

# 亚临界水热反应中氯霉素的去除效果及降解机理

魏煜航<sup>1</sup>, 朱向东<sup>2</sup>, 张占恩<sup>1\*</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215000;

2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438)

**摘要:**采用亚临界水热反应去除高浓度制药废水中的氯霉素(CAP),探讨了不同温度和时间下亚临界水热反应中CAP的去除效果和降解机理。研究表明,CAP在亚临界水热反应中可被有效降解,CAP的去除率随着温度升高和时间延长而增大。在240℃下反应30 min后,CAP的去除率可达到96%。TOC只在一定程度上降低,说明CAP被部分矿化,以其他有机物形式存在于反应液中。根据产物鉴定结果推测,CAP在亚临界水热反应中,C—Cl键会发生断裂转化为Cl<sup>-</sup>;氨基上的2个C—N键相继断裂生成NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;位于苯环外的C—C键会发生断裂最终形成硝基苯。

**关键词:**亚临界水热反应;氯霉素;去除效果;降解机理

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0128-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.027

## Removal effect and degradation mechanism of chloramphenicol by subcritical hydrothermal reaction

WEI Yu-hang<sup>1</sup>, ZHU Xiang-dong<sup>2</sup>, ZHANG Zhan-en<sup>1\*</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology,

Suzhou 215000, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University,

Shanghai 200438, China)

**Abstract:** Subcritical hydrothermal reaction is utilized to remove chloramphenicol (CAP) in high-concentration pharmaceutical wastewater. The removal effect and degradation mechanism of CAP in subcritical hydrothermal reaction at different temperature and time are explored. Studies show that CAP can be effectively degraded in a subcritical hydrothermal reaction, and the removal rate of CAP increases with higher temperature and longer time. The removal rate of CAP can reach 96% after the reaction has performed at 240℃ for 30 min. TOC has only been reduced to a certain extent, indicating that CAP has been partially mineralized and exists in the reaction liquid in the form of other organic matters. According to the product identification results, it is speculated that during the subcritical hydrothermal reaction, C—Cl bond of CAP will be broken to convert into Cl<sup>-</sup>; two C—N bonds on the imino group of CAP will be broken successively to generate NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; the C—C located outside the benzene ring of CAP bond will break to form nitrobenzene eventually.

**Key words:** subcritical hydrothermal reaction; chloramphenicol; removal effect; degradation mechanism

广谱抗生素、氯霉素(CAP)以高效低廉、可利用性高等特点,至今仍然被广泛应用于家禽和渔业养殖中<sup>[1]</sup>,用于提高产量和控制疾病传染<sup>[2]</sup>。在生产过程中,CAP不可避免地残留于制药厂废水中。在使用过程中由于无法被生物体完全吸收,生物体摄入的30%~90% CAP排到了自然水环境中<sup>[3-4]</sup>。

目前,降解水相中抗生素的方法主要有臭氧化<sup>[5]</sup>、光芬顿<sup>[6]</sup>和亚临界水热反应(HT)<sup>[7]</sup>,另外,超声技术也被用于减少毒性<sup>[8]</sup>。但是,这些方法大多数集中消除低浓度的污染物。与其相比,HT通常被认为是消除高浓度抗生素的一种有效方法。在

亚临界状态下,水会生成水合氢离子和水合氢氧根离子<sup>[9]</sup>。在该系统中,发生水解和氧化反应导致聚合物解聚和化学键断裂。此外,可以消灭诸如抗生素抗性细菌之类的病原体,从而避免抗生素抗性基因的传播<sup>[10]</sup>。

Miclle等<sup>[11]</sup>研究了亚临界水热反应中红霉素的转化。Pham等<sup>[12]</sup>调查了雌酮、氟苯尼考和头孢噻吩在亚临界水热反应中(250~300℃)的归宿。Wang等<sup>[13]</sup>研究了亚临界水热反应中林可霉素的降解途径并对其降解中间体进行了毒性评估。尽管HT广泛用于去除抗生素和其他有机污染物<sup>[14-15]</sup>,

收稿日期:2020-12-29;修回日期:2021-09-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21876030);上海自然科学基金项目(19ZR1403800)

作者简介:魏煜航(1995-),男,硕士研究生,研究方向为环境监测,549567877@qq.com;张占恩(1963-),男,博士,教授,研究方向为电化学分析及其在环境监测中的应用研究,通讯联系人,zhanenzhang@126.com。

但有关高浓度氯霉素在亚临界水热反应中的降解还从未见报道。

为了探究 CAP 在亚临界水热反应中的去除效果和降解机理,笔者以 CAP 为研究对象进行亚临界水热反应实验,考察了不同温度和时间下 CAP 的降解情况,并从 CAP 中氮元素的转化、氯元素的转化、总有机碳以及反应后的产物的变化,揭示了 CAP 在亚临界水热反应的降解转化规律。

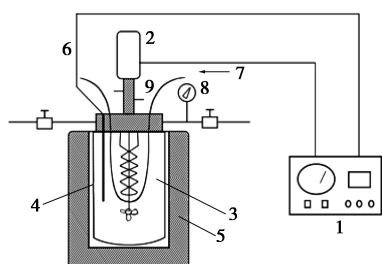
## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

CAP (纯度  $\geq 98\%$ )、甲醇 (HPLC 级)、乙腈 (HPLC 级)、二氯甲烷 (GC 级),上海阿拉丁试剂有限公司生产;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验中溶液均使用去离子水配制。

### 1.2 实验装置

亚临界水热反应实验在北京世纪森朗公司研制的 500 mL 多功能反应釜中进行。多功能反应釜系统如图 1 所示。



1—控制器;2—传动装置;3—电磁搅拌器;4—釜体;  
5—加热炉;6—温度传感器;7—釜体冷却系统;  
8—压力表;9—搅拌器冷却系统

图 1 多功能反应釜系统

### 1.3 实验方法

将 200 mL 质量浓度为 800 mg/L 的 CAP 溶液加入 500 mL 反应釜中,然后密封反应釜并置于加热炉中,开启磁力搅拌器并调好温度和时间参数进行水热反应。亚临界水热反应在对应温度下水的自生压力下进行,反应开始时间默认为传感器温度达到预设温度时的时间。反应达到预设时间后,迅速将反应釜移出加热区并打开冷却水快速降温以结束反应。反应结束后打开反应釜并收集水热液供后续分析使用。

为探究温度和时间对反应的影响,以温度和时间为单一变量进行实验。反应的温度和时间参数如表 1 所示。

表 1 亚临界水热反应的温度和时间参数

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
温度/ $^{\circ}\text{C}$	140	160	180	200	220	240	160	160	160	160	160
时间/min	30	30	30	30	30	30	0	60	90	120	150

### 1.4 分析方法

CAP 质量浓度采用高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent 1260 Infinity II, USA) 进行测定<sup>[16]</sup>,色谱柱为 EC-C<sub>18</sub>(4  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm $\times$ 150 mm),柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ ,流动相为 V(甲醇):V(水)=40:60,流速为 1 mL/min,进样体积为 10  $\mu\text{L}$ ,检测波长为 278 nm。Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度采用离子色谱仪(IC, Thermo ICS-900, USA)进行测定<sup>[17]</sup>,碳酸盐淋洗液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4.5 \text{ mmol/L}$ , $c(\text{NaHCO}_3) = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,流速为 1.0 mL/min,进样量为 10  $\mu\text{L}$ ,抑制电流为 30 mA。总氮和氨氮浓度采用流动注射分析仪(FIA, SEAL AA3, Germany)进行测定<sup>[18]</sup>。测定总氮时,蠕动泵泵速为 12 r/min,检测波长为 540 nm,加热温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ ,采样时间为 70 s,清洗时间为 90 s;测定氨氮时,蠕动泵泵速为 12 r/min,检测波长为 660 nm,加热温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ,采样时间为 90 s,清洗时间为 140 s。总有机碳(TOC)利用有机碳分析仪(TOC, Jena multi Nc3100, Germany)进行测定。

CAP 的降解产物采用气相色谱/质谱联用仪(GC-MS, Agilent7890B-5977, USA)和液相色谱/质谱联用仪(LC-MS, Thermo TSQ U3000, USA)进行分析<sup>[19]</sup>。使用气相色谱/质谱联用仪进行分析时,将 10 mL 水热液与二氯甲烷按体积比 1:1 混合放入恒温振荡箱中液液萃取 24 h,静置分层后取 2 mL 二氯甲烷上机测试。每组实验重复 3 次。气相色谱/质谱联用仪使用 HP-5 MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )石英毛细管柱,载气 He,流速为 1.0 mL/min,进样体积为 1.0  $\mu\text{L}$ ,进样方式为不分流进样,进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。柱温为 60 $^{\circ}\text{C}$ ,恒温 2 min 后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$ 。传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ ,EI 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ ,电子能量为 70 eV,扫描范围  $m/z = 29 \sim 400$ ,扫描方式为 Scan。液相色谱/质谱联用仪色谱柱为 XDB-C<sub>18</sub>(1.8  $\mu\text{m}$ , 3 mm $\times$ 50 mm),柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ ,流动相包括乙腈(A)和 0.1% 甲酸的超纯水(B),洗脱梯度(min, % A)如下:(0, 10), (1, 10), (5, 90), (6, 90), (6.5, 10)和(12, 10),流速为 0.3 mL/min,进样体积为 20  $\mu\text{L}$ 。负模式下的离子喷雾电压为 4 500 V,扫描范围  $m/z = 60 \sim 350$ ,扫描

方式为 Scan。

### 1.5 计算方法

CAP 的去除率  $r$  计算式为:

$$r = [(C_0 - C_1) \times V / (C_0 \times V)] \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C_0$  为初始时刻 CAP 质量浓度, mg/L;  $C_1$  为反应后 CAP 质量浓度, mg/L;  $V$  为 CAP 溶液体积, L。

氮元素主要有无机氮和有机氮之分。无机氮中又包含了氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ )、硝态氮 ( $\text{NO}_3^-$ ) 和亚硝态氮 ( $\text{NO}_2^-$ )。硝态氮 ( $\text{NO}_3^-$ ) 和亚硝态氮 ( $\text{NO}_2^-$ ) 均未检测出, 说明无机氮仅以氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ ) 的形式存在。CAP 的有机氮质量浓度  $C_{\text{ON}}$  计算式为:

$$C_{\text{ON}} = [(C_{\text{TN}} - C_{\text{NH}_3\text{-N}}) \times V] / V \quad (2)$$

式中:  $C_{\text{TN}}$  为总氮质量浓度, mg/L;  $C_{\text{NH}_3\text{-N}}$  为氨氮浓度, mg/L;  $V$  为 CAP 溶液体积, L。

## 2 结果及讨论

### 2.1 不同温度下 CAP 在亚临界水热反应中的降解

温度是亚临界水热反应降解有机污染物的重要参数<sup>[19]</sup>。亚临界水热反应中 CAP 的降解在 140~240℃ 的温度范围进行评估, 结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 当反应时间一定时, 温度从 140℃ 升高到 240℃, CAP 的去除率也从 31% 升高到 97%, 升高温度能大大增高 CAP 的去除率。随着温度的升高, TOC 浓度如逐渐减小。值得注意的是, 即使温度升高到 240℃, CAP 的去除率达到 97%, TOC 也只能降至反应前的 88.3%。CAP 的矿化程度不高意味着在亚临界水热反应中 CAP 转化为其他有机中间产物。

表 2 不同温度下反应 30 min 后各项指标数据

	140℃	160℃	180℃	200℃	220℃	240℃
CAP 去除率/%	30.96	57.94	87.98	92.88	94.48	96.57
TOC <sub>1</sub> /TOC <sub>0</sub> /%	99.09	98.02	97.10	95.99	94.88	88.30
氯离子浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	26.57	73.8	151.81	173.6	174.89	175.69
氨氮浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	4	11.05	14.95	16.85	19.25	22.7
总氮浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	69.3	66.5	65.75	68.7	68.2	67.4

为探究 CAP 在亚临界水热反应中的转化过程, 以 CAP 结构中的氯元素和氮元素为研究对象。反应后水热液中出现  $\text{Cl}^-$ , 说明 CAP 在亚临界水热反应中会发生水解脱氯反应。由表 2 中还可以看出, 当反应时间一定时, 随着温度的升高,  $\text{Cl}^-$  的质量浓度也逐渐增大。理论上, 当 CAP 中的 C—Cl 键完全断裂, 有机氯完全转化为  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  的质量浓度将达到

175.9 mg/L; 而温度升高到 200℃ 以后,  $\text{Cl}^-$  的质量浓度达到了 173.6 mg/L, 表明亚临界水热反应中, CAP 结构中的 2 个 C—Cl 键都会发生断裂, 最终完全转化为  $\text{Cl}^-$ 。反应后水热液中出现氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ ), 说明在亚临界水热反应中, CAP 中的有机氮能转化为氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ )。根据 CAP 的结构式可知, CAP 中的氮以硝基官能团和亚氨基官能团 2 种形式存在。反应后的水热液中均未检测出硝态氮 ( $\text{NO}_3^-$ ) 和亚硝态氮 ( $\text{NO}_2^-$ ), 说明转化为氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ ) 的有机氮来源于 CAP 中的亚氨基而非硝基。当反应时间一定时, 随着温度的升高, 氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ ) 的质量浓度逐渐升高, 有机氮的质量浓度逐渐降低。说明 CAP 在亚临界水热反应中亚氨基上的 2 个 C—N 键会相继断裂转化为  $\text{NH}_4^+$ , 硝基不易被脱去, 反应后仍以硝基官能团形式存在。

### 2.2 不同时间下 CAP 在亚临界水热反应中的降解

为考察时间对亚临界水热反应中 CAP 降解的影响, 选取 160℃ 下反应 0~150 min 对 CAP 的降解进行研究, 结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 当温度为 160℃ 时, 反应时间从 0 min 增长到 150 min, CAP 的去除率也从 40.08% 升高到 93.29%。增长反应时间可大大提高 CAP 的去除率。随着反应时间的增长, TOC 浓度逐渐降低。即使将时间延长至 150 min, TOC 也只能降至初始的 89.06%。这一结果与不同温度下的结果类似, 表明亚临界水热反应虽然可以很好地去除 CAP, 但 CAP 只是转化为其他有机中间产物, 并不能真正意义上做到无害化。

表 3 160℃ 下反应不同时间后各项指标数据

	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
CAP 去除率/%	40.08	57.94	75.36	84.67	91.53	93.29
TOC <sub>1</sub> /TOC <sub>0</sub> /%	98.75	97.91	97.11	94.23	89.89	89.06
氯离子浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	52.35	73.8	103.85	114.36	133.49	140.08
氨氮浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	9	11.05	13.1	13.8	18.2	21.5
总氮浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	68.6	66.55	70.3	67.5	69.25	72.1

CAP 在亚临界水热反应中发生水解脱氯反应, 与不同反应温度有所差异, 不同反应时间后  $\text{Cl}^-$  质量浓度呈稳步增长的趋势。理论上, 当 CAP 中的 C—Cl 键完全断裂, 有机氯完全转化为  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  的质量浓度将达到 175.9 mg/L。而反应时间增长到 150 min 后,  $\text{Cl}^-$  质量浓度只达到 140.08 mg/L。说明比起延长反应时间, 升高温度是促进亚临界水热反应中 CAP 发生水解脱氯反应更加有效的方法。

随着反应时间增长,氨氮( $\text{NH}_4^+$ )的质量浓度也随之升高,CAP 中的亚氨基转化为  $\text{NH}_4^+$ ,CAP 中的硝基不易被脱去,反应后仍以硝基官能团形式存在。

### 2.3 CAP 的降解途径与机理探讨

CAP 在亚临界水热反应中的降解过程主要为:  
①CAP 中的 C—Cl 键断裂,有机氯转化为了  $\text{Cl}^-$ ;  
②CAP 中与亚氨基相连的 C—N 键相继断裂,亚氨基转化为  $\text{NH}_4^+$ ;  
③CAP 中位于苯环外的 C—C 键会发生断裂生成小分子中间产物。通过 GC-MS 和 LC-MS 对 CAP 在亚临界水中的反应中间产物进行定性分析,得到 6 种中间产物,CAP 及其中间产物的质谱参数和推测的分子信息如表 4 所示。由表 4 中可以看出,产物 a 来源于 CAP 在亚临界水热反应中发生的水解脱氯反应<sup>[20]</sup>,有机氯转化为  $\text{Cl}^-$ 。产物 b 和产物 f 是在亚氨基转化为  $\text{NH}_4^+$ 的过程中产生。产物 c 和产物 d 为在亚临界水热反应的作用下,CAP 位于苯环外的 C—C 键会发生断裂<sup>[21]</sup>,生成了一系列硝基苯形式的中间产物。亚临界水热反应无法使 CAP 中的苯环开环。产物 e 是 CAP 在亚临界水热反应降解的最终形态。这些中间产物也说明了亚临界水热反应中 CAP 的矿化程度不高的原因。亚临界水中 CAP 的降解途径如图 2 所示。

表 4 CAP 及其中间产物的质谱参数和推测的分子信息

编号	分子式	荷质比	可能的结构式
CAP	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$	323	
产物 a	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$	282	
产物 b	$\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_5$	207	
产物 c	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$	151	
产物 d	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$	153	
产物 e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	122	
产物 f	CHOCOOH	74	

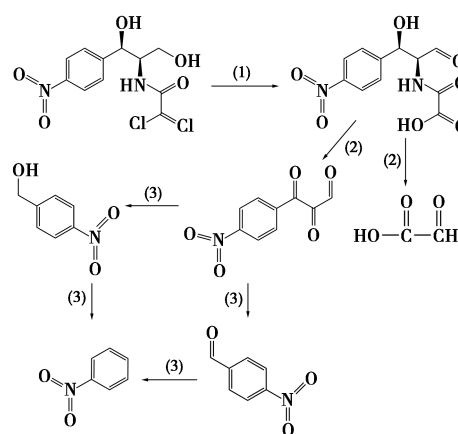


图 2 亚临界水热反应中 CAP 的可能降解途径

### 3 结论

(1)随着亚临界水热反应温度的升高和反应时间的延长,CAP 的去除率也逐渐升高,240℃下反应 30 min 后的去除率可达到 97%,说明 CAP 在亚临界水热反应中有着很好的去除效果。

(2)CAP 在亚临界水热反应中会发生水解脱氯反应, $\text{Cl}^-$ 的质量浓度随着反应温度的升高与时间的延长而增高。在亚临界水热反应中,CAP 亚氨基上的 2 个 C—N 键相继断裂转化为  $\text{NH}_4^+$ ,反应温度的升高和反应时间的延长均能促进亚氨基转化为  $\text{NH}_4^+$ 。

(3)体系中检测到 6 种中间产物,推测出 CAP 在亚临界水热反应中,C—Cl 键会发生断裂转化为  $\text{Cl}^-$ ;亚氨基上的 2 个 C—N 键相继断裂生成  $\text{NH}_4^+$ ;位于苯环外的 C—C 键会发生断裂最终形成硝基苯。TOC 在一定程度上降低,说明 CAP 被部分矿化,但仍以其他有机中间产物存在于反应液中,这些产物的潜在风险有待被进一步揭示。

### 参考文献

- [1] 陈敬雄,岳建群.养殖业抗生素使用现状及其对策[J].中国畜牧兽医文摘,2013,29(5):15-16.
- [2] Heberer Thomas. Occurrence, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data[J]. Toxicology Letters, 2002, 131(1-2):5-17.
- [3] Cao X, Ro K S, Chappell M, et al. Chemical structures of swine-mannure chars produced under different carbonization conditions investigated by advanced solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(1-2):388-397.
- [4] Heuer H, Schmitt H, Smalla K. Antibiotic resistance gene spread due to manure application on agricultural fields [J]. Current Opinion in Microbiology, 2011, 14(3):236-243.
- [5] Pocostales J P, Alvarez P M, Beltrán F J. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164(1):70-76.

(下转第 137 页)

- threne contaminated soil by coupling soil washing T with Tween 80, oxidation using the UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process and recycling of the surfactant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1014–1023.
- [8] Wang C, Kang J, Liang P, *et al.* Ferric carbide nanocrystals encapsulated in nitrogen doped carbon nanotubes as an outstanding environmental catalyst [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 170–179.
- [9] Wang Zenan, Sun Tiantai, Luo Tian, *et al.* Selective removal of phenanthrene for the recovery of sodium dodecyl T sulfate by UV-C and UV-C/PDS processes: Performance, mechanism and soil washing recycling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123–141.
- [10] Wang Y, Le Roux J, Zhang T, *et al.* Formation of brominated disinfection byproducts from natural organic matter isolates and model compounds in a sulfate radical-based oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24): 14534–14542.
- [11] Lu J, Wu J, Ji Y, *et al.* Transformation of bromide in thermo activated persulfate oxidation processes [J]. *Water Research*, 2015, 78: 1–8.
- [12] Wang Jing, Yue Min, Han Yuze, *et al.* Highly-efficient degradation of triclosan attributed to peroxymonosulfate T activation by heterogeneous catalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123554.
- [13] Guo Furong, Lu Jiahua, Liu Qing, *et al.* Degradation of Acid Orange 7 by peroxymonosulfate activated with the recyclable nanocomposites of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified magnetic carbon [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 297–307.
- [14] Dua Jiangkun, Bao Jianguo, Liu Ying, *et al.* Facile preparation of porous Mn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 119–193.
- [15] Shafaq Sahar, Akif Zeb, Yanan Liu, *et al.* Enhanced Fenton, photo-Fenton and peroxidase-like activity and stability over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38: 2110–2119.
- [16] Mark C Biesinger, Brad P Payne, Leo W M Lau, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems [J]. *Surf Interface Anal*, 2009, 41: 324–332.
- [17] Zhu Shishu, Li Xiaojie, Kang Jian, *et al.* Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 307–315.
- [18] Fang G D, Dionysiou D D, Al-Abed S R, *et al.* Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs [J]. *Appl Catal, B*, 2013, 129: 325–332.
- [19] Liu Lindong, Wang Ying, Liu Qian, *et al.* Activating peroxydisulfate by morphology-dependent NiO catalysts: T Structural origin of different catalytic properties [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117806.
- [20] 王芙蓉. 基于非自由基途径的氮掺杂生物炭活化过硫酸盐去除四环素的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2019. ■
- (上接第 131 页)
- [6] Sergi Garcia-Segura, Garrido J A, Rodriguez R M, *et al.* Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2067–2076.
- [7] Ma Dachao, Zhang Guangyi, Chinnathan Areprasert, *et al.* Characterization of NO emission in combustion of hydrothermally treated antibiotic mycelial residue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284(1): 708–715.
- [8] 史雅慧. 超声空化降解水中头孢克圪的研究 [J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(10): 157–158.
- [9] 王荣春, 卢卫红, 马莺. 亚临界水的特性及其技术应用 [J]. *食品工业科技*, 2013, 34(8): 373–377.
- [10] 蔡辰, 杨婉, 杨东海, 等. 水热处理高含固污泥的无害化效能和资源属性影响 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(10): 3719–3725.
- [11] Butler Michelle N, Weber Walter J. Accelerated transformation and deactivation of erythromycin in superheated water. 1. Temperature effects, transformation rates, and the impacts of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2294–2300.
- [12] Mai Pham, Lance Schideman, Brajendra K Sharma, *et al.* Effects of hydrothermal liquefaction on the fate of bioactive contaminants in manure and algal feedstocks [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149(12): 126–135.
- [13] Wang Mengmeng, Zhang Bo, Wang Jing, *et al.* Degradation of lincomycin in aqueous solution with hydrothermal treatment: Kinetics, pathway, and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343(3): 138–145.
- [14] 孙晓红, 汪群慧, 孟令辉, 等. 超(亚)临界水氧化法在固体废物资源化中的应用 [J]. *现代化工*, 2003, (5): 48–51.
- [15] 张晓林, 邹道安, 池涌. 十氯联苯的超(亚)临界水降解特性 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2099–2106.
- [16] 曹宁芳, 刘鹏鸣. 高效液相色谱法测定氯霉素注射液的含量 [J]. *西北药学杂志*, 2007, (4): 167–168.
- [17] 罗国兵. 离子色谱法测定污水中 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47(6): 741–742, 744.
- [18] 刘倩. 连续流动分析法同时测定污水中总氮、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮 [J]. *工业水处理*, 2009, 29(8): 72–74.
- [19] 王宇峰, 李晓东, 金剑, 等. 水热法降解医疗废物焚烧飞灰中二噁英的研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(26): 56–61.
- [20] 李峥. 废弃电容器油中多氯联苯的亚临界水还原脱氯 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(8): 170–174.
- [21] 韦朝海, 晏波, 胡成生. PCBs 的超(亚)临界水催化氧化及还原裂解 [J]. *化学进展*, 2007, (9): 1275–1281. ■