

单宁酸修饰的铁酸锰@UiO-66 活化过硫酸盐降解水中四环素的研究

聂发辉¹, 王励卿¹, 刘占孟^{2*}, 崔培涛¹, 杨昱清¹, 吴富强¹, 刘曦¹

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013;

2. 江西水利电力大学土木与建筑工程学院, 江西 南昌 330099)

摘要:使用单宁酸(TA)对磁性铁酸锰($MnFe_2O_4$)进行修饰,通过水热反应制备了一系列 $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ 复合材料,探究 $MnFe_2O_4@TA@UiO-66/PMS$ 氧化体系对四环素(TC)的降解效能。结果表明,该复合材料具有比单独 $MnFe_2O_4$ 更优异的催化特性。采用 SEM、BET、VSM、FT-IR、XPS 对复合材料进行表征。结果发现, $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ (MFTAU-0.4) 与 $MnFe_2O_4$ 、UiO-66 的官能团及晶面衍射峰相一致, $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ 被成功制备。考察了不同配比制备的复合材料、PMS 浓度、复合材料投加量、初始 pH、共存阴离子和有机质对 $MnFe_2O_4@TA@UiO-66/PMS$ 氧化体系降解四环素效能的影响;通过淬灭实验、EPR 表征和 XPS 分析探索该体系对 TC 的降解机理,发现 1O_2 和 $O_2^{\cdot-}$ 是参与 TC 降解的主导活性物质。稳定性和重复利用性评估表明,所制备复合材料相较于单独的 $MnFe_2O_4$ 降低了金属离子的浸出且稳定性较好,经过 5 次循环利用实验,TC 去除率仍有 74%。

关键词:铁酸锰;UiO-66;过硫酸盐;四环素

中图分类号:X703;TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0124-10

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.021

Tannic acid-modified manganese ferrite@UiO-66 activated persulfate for degradation of tetracycline in water

NIE Fa-hui¹, WANG Li-qing¹, LIU Zhan-meng^{2*}, CUI Pei-tao¹, YANG Yu-qing¹,
WU Fu-qiang¹, LIU Xi¹

(1.School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2.School of Civil and Architectural Engineering, Jiangxi University of Water Resources and Electric Power, Nanchang 330099, China)

Abstract: A series of $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ composites are prepared through using tannic acid (TA) to modify magnetic manganese ferrite ($MnFe_2O_4$), followed by a hydrothermal reaction. The degradation efficiency of tetracycline (TC) by $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ /peroxymonosulfate (PMS) oxidation system is systematically studied. Results demonstrate that $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ composites exhibit superior catalytic performance compared to pristine $MnFe_2O_4$. The composites prepared are characterized by means of SEM, BET, VSM, FT-IR, and XPS. Characterization results confirm the successful synthesis of $MnFe_2O_4@TA@UiO-66$ (denoted as MFTAU-0.4), as evidenced by the consistent functional groups and crystal plane diffraction peaks with those of $MnFe_2O_4$ and UiO-66. Key operational parameters are evaluated, including the composites prepared under different ratios, PMS concentration, composite dosage, initial pH, coexisting anions, and natural organic matters. The influences of these parameters on TC degradation efficiency in $MnFe_2O_4@TA@UiO-66/PMS$ system are examined. The degradation mechanism of TC by this system is analyzed and explored through quenching experiments, EPR analysis, and XPS characterization, revealing that 1O_2 and $O_2^{\cdot-}$ serve as the dominant reactive species responsible for TC degradation. Stability and reusability assessments indicate that the prepared composite reduces metal ion leaching significantly while maintaining structural integrity. After experiencing five consecutive reaction cycles, TC removal efficiency by the composite retains 74%.

Key words: manganese ferrite; UiO-66; peroxymonosulfate; tetracycline

近年来,四环素类抗生素被广泛应用于医疗和水产养殖中,常通过药品废水、农业径流以及不当处置等途径进入水体,造成土壤和水源污染。由于四环素具有较高的环境持久性,其在环境中的存在带来潜在风险,特别是抗药性细菌的传播,这已成为全球公共卫生日益关注的问题^[1]。而传统的常规工

艺在处理废水中四环素时具有非常大的局限性,因此迫切需要新技术来有效地去除环境中残留的四环素^[2]。

高级氧化技术被认为是降解有机污染物的有效方法。其中,基于活化过硫酸盐(PMS、PDS)的类芬顿技术,由于氧化能力强、pH 适用范围广、选择性高

收稿日期:2025-01-13;修回日期:2025-08-19

基金项目:国家自然科学基金项目(52260005);江西省自然科学基金项目(20242BAB25323);江西省交通运输厅科技项目(2022C001)

作者简介:聂发辉(1977-),男,博士,副教授,研究方向为污水处理理论与技术,50124165@qq.com;刘占孟(1977-),男,博士,教授,研究方向为城市水环境保护与修复,通讯联系人,981335757@qq.com。

等优点受到广泛关注。过硫酸盐能够在光、热、电及过渡金属离子等的作用下产生自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$)和非自由基($^1\text{O}_2$),这些活性氧物质可将有机污染物降解或矿化为二氧化碳和水。磁性铁酸锰作为一种尖晶石材料,由于其过渡金属活性中心价态可变,被认为是一种良好的非均相催化剂,但是作为过渡金属材料,其在活化PMS过程中常面临团聚和二次污染的风险^[3]。因此,寻找载体与铁酸锰合成复合材料,提高催化性能的同时减少金属离子浸出风险,成为近年来的研究趋势。

金属有机骨架材料(MOFs)是金属簇或者金属离子与有机配体桥接在二维或者三维空间中通过重复的配位实体延伸而形成的一类具有无限拓扑结构的杂化多孔材料。在MOFs合成前驱溶液中引入客体单元在多个应用中(催化、气体分离等)表现出巨大的潜力,因为封装的客体材料可以引入母体材料所不具备的新特性^[4]。MOFs作为多孔材料,用来包覆无机纳米粒子构建金属氧化物@MOFs核壳结构,可以增强材料的稳定性而减少金属离子的浸出风险^[5],同时MOFs壳与金属氧化物核之间可以产生多活性中心,通过协同效应使得复合材料的催化性能超过单一的材料。Yue等^[6]利用水热法合成 Fe_3O_4 @MIL-101(Fe)核壳结构,通过活化过硫酸盐降解酸性橙7,在降解过程中发现MIL-101(Fe)与 Fe_3O_4 之间存在一定的协同作用。Tripathy等^[7]将柠檬酸修饰的 Fe_3O_4 与Zr基MOFs复合,获得 Fe_3O_4 @UiO-66- NH_2 复合材料,在光催化体系中该材料对Cr(VI)有吸附、还原双功能,大大提升了对水中Cr(VI)的去除效率。

UiO-66是由氧化锆簇和对苯二甲酸配体组成的典型锆基金属有机框架化合物。其特殊的物理化学性质赋予UiO-66在环境应用中的多种能力,包括环境催化、吸附、膜过滤和荧光传感检测^[8]。由于UiO-66优良的热稳定性与结构可调控性^[9],近年来以其为载体的复合材料受到广泛研究。

单宁酸作为一种低成本且环境友好的多酚,不仅与Zr之间有着良好的配位作用可以作为铁酸锰的表面修饰剂,在引导UiO-66壳层的形成并调控其形貌的同时可以作为封端剂在壳层表面形成复杂的络合结构提高核壳结构材料的稳定性和可控性^[10-11]。

本研究用TA对自制的铁酸锰进行修饰和功能化得到 MnFe_2O_4 @TA,然后利用“瓶环船”方法将 MnFe_2O_4 @TA放置在UiO-66的前驱溶液中,通过

水热反应使得UiO-66在 MnFe_2O_4 @TA表面生长,其中丰富的羟基与锆离子配位并进一步与有机配体进行反应^[12],从而制得 MnFe_2O_4 @TA@UiO-66复合材料。通过构建 MnFe_2O_4 @TA@UiO-66/PMS氧化体系降解四环素,评价其吸附催化性能,对其形貌、晶体结构和催化机理进行表征分析,以期为解决四环素废水高级氧化处理提供一种可行方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:四氯化锆、对苯二甲酸、四水合氯化锰、六水合氯化铁、乙二醇、乙酸钠、乙二胺、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸、乙醇、甲醇、氯化钠、硝酸钠、磷酸钠、碳酸钠、四环素,均为分析纯,购于麦克林股份有限公司。实验用水均为去离子水。

实验仪器:紫外-可见分光光度计(UV-1801)、恒温水浴振荡器(SHZ-82)、电子自旋共振光谱仪(ESR,德国布鲁克公司)、场发射扫描电镜(SEM,美国赛默飞世尔公司)、X射线衍射仪(XRD,美国赛默飞世尔公司)、X射线光电子能谱(XPS,日本理学株式会社)、全自动物理吸附仪(BET,美国麦克默瑞提克仪器公司)。

1.2 制备方法

1.2.1 MnFe_2O_4 的制备

将5.406 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mol)和1.979 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol)按 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Mn}^{2+})=2:1$ 溶于100 mL乙二醇中,然后加入15.0 g乙酸钠和60 mL乙二胺。将混合溶液剧烈搅拌30 min后,将均匀混合物密封在特氟龙内衬的不锈钢高压反应釜(200 mL)中。然后将釜加热到200°C,在此温度下保持8 h,并冷却到室温。在磁铁的帮助下收集磁性产物,然后用乙醇和水洗涤数次,随后将产物在60°C下真空干燥8 h,研磨收集,获得 MnFe_2O_4 。

1.2.2 MnFe_2O_4 @TA@UiO-66的制备

取100 mg MnFe_2O_4 与100 mg TA在30 mL去离子水中室温下持续搅拌24 h,使用永磁体收集产物,然后洗涤和干燥,得到 MnFe_2O_4 @TA。将 ZrCl_4 (0.4、0.7、1 mmol)溶于25 mL DMF中,向该溶液加入0.1 g研磨好的 MnFe_2O_4 @TA,室温下搅拌1 h。将对苯二甲酸(与 ZrCl_4 量相对应,分别为0.4、0.7、1 mmol)溶于25 mL DMF中,随后将该溶液与5 mL乙酸一起倒入上步所得 MnFe_2O_4 @TA混合溶液中,超声10 min后室温机械搅拌1 h。然后将混合物转移至不锈钢反应器中,加热至140°C并反应18 h。

冷却至室温后,使用永磁体回收沉淀,用 DMF 和乙醇洗涤后干燥,得到 $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{TA@ UiO-66}$, 记为 MFTAU-X, 其中 $X=0.4, 0.7, 1$, 代表锆的摩尔添加量。

1.3 测试实验及分析方法

在 50 mL 锥形瓶中加入 50 mL 一定浓度的 TC 溶液, 随后加入一定质量的 MFTAU-X, 将锥形瓶放入 220 r/min、25°C 的恒温摇床中, 让 MFTAU-X 先对 TC 吸附 2 h, 饱和后迅速加入一定浓度的 PMS 对 TC 进行氧化降解。按设置好的时间间隔取样, 每次取瓶中溶液的上清液 1 mL 并通过 0.22 μm 的水系滤膜过滤, 在催化氧化阶段向滤液加入硫代硫酸钠溶液进行淬灭, 使用 UV-1801 紫外-可见分光光度计在 357 nm 处测定溶液的吸光度, 根据测定的 TC 质量浓度 (x , mg/L) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程: $y = 31.312x + 0.1192$ ($R^2 = 0.9994$)。根据式 (1) 计算 TC 的降解率:

$$\eta/\% = [1 - (C_t/C_0)] \times 100 \quad (1)$$

式中, C_t 为 t 降解时刻 TC 的质量浓度, mg/L; C_0 为 TC 的初始质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 和 EDS 分析

利用扫描电镜对 MFTAU-0.4 的具体结构和表面形貌进行了研究, 结果如图 1。图 1(a) 显示 MFTAU-0.4 颗粒呈统一的球形, 形状规则, 大部分细颗粒聚集, 颗粒的表面相对光滑。图 1(b)、(c) 显示, UiO-66 包覆于 MnFe_2O_4 的周围生长。

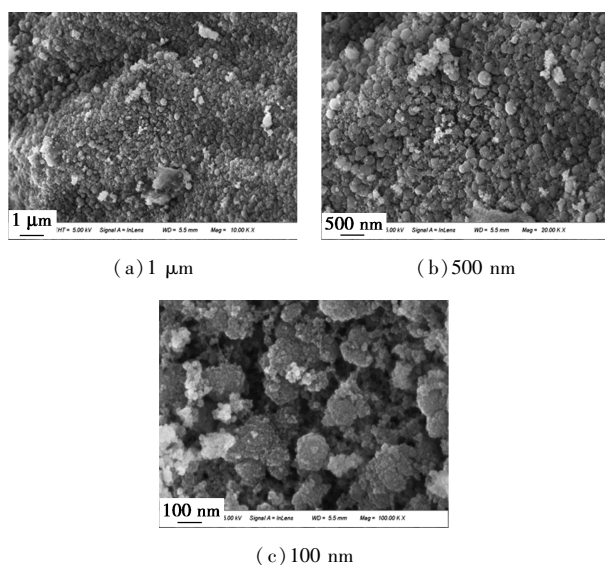
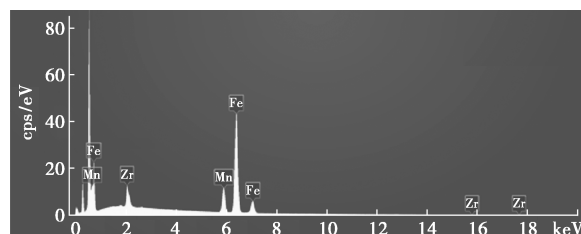


图 1 MFTAU-0.4 的扫描电镜图

图 2 为 MFTAU-0.4 的 EDS 表征图。可以发现, Mn、Fe 和 Zr 元素均匀分布, 说明 $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{TA@ UiO-66}$ 材料制备成功。



(a) 元素分布总图

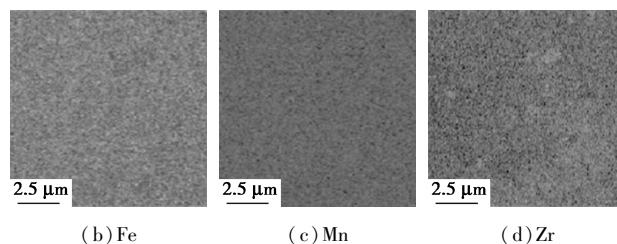


图 2 MFTAU-0.4 的能谱图

2.1.2 FT-IR 和 XRD 分析

通过 FT-IR 对铁酸锰、MFTAU-0.4、UiO-66 表征, 如图 3(a) 所示。MFTAU-0.4 检测到归属于 C=O 伸缩振动 (1655 cm^{-1})、C=O 不对称振动 (1564 cm^{-1})、芳香 C=C 振动 (1400 cm^{-1}) 和芳香 C-H 弯曲振动 (745 cm^{-1}) 的谱带, 其中 1655 cm^{-1} 和 1564 cm^{-1} 的峰可归因于有机配体中羧基的对称和不对称拉伸振动^[13], 1400 cm^{-1} 峰可归因于 sp² 碳骨架苯环中 C=C 键的拉伸振动。 1025 cm^{-1} 附近的峰与骨架中 Zr—O 单键的伸缩振动有关^[14]。 3400 cm^{-1} 处的峰是由 O—H 键伸缩振动引起的。此外, 与 UiO-66 相比 MFTAU-0.4 在 576.62 cm^{-1} 处出现的峰对应于 MnFe_2O_4 的金属—O (Fe/Mn)^[15]。因此, 该表征结果提供了 MnFe_2O_4 被 UiO-66 成功修饰的证明。

用 XRD 分析复合材料的物相结构, 如图 3(b)。可以看出, MFTAU-0.4 在 7.41° 、 8.5° 、 14.8° 、 17.1° 、 25.76° 处有明显的衍射峰, 分别对应于 (111)、(200)、(222)、(400) 和 (600) 晶面, 对应于 UiO-66 的特征晶面^[16]。在 18.21° 、 30.4° 、 35.21° 、 42.58° 、 56.58° 和 61.4° 处出现特征峰, 分别与 MnFe_2O_4 的 PDF#110-0319 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面对应。MFTAU-0.4 在 8.5° 处对应于 UiO-66 的峰并不明显, 这是由于制备过程中 UiO-66 相对配比比较少造成的, 与 Li 等^[17] 研究结果一致。图中显示 UiO-66 和 MFTAU-0.4 的特征峰较为契合, 表明材料的成功制备。

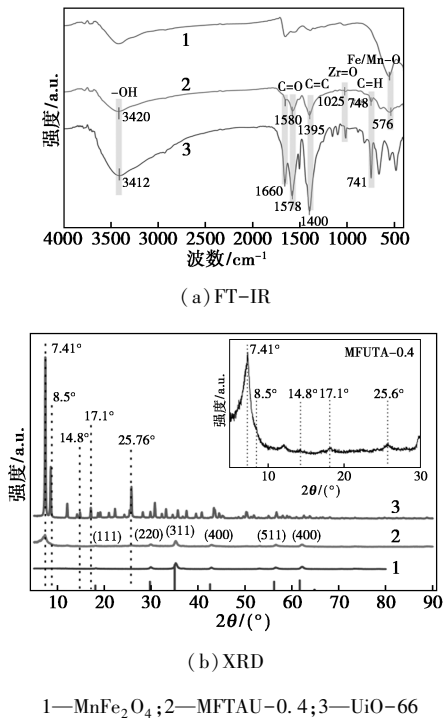
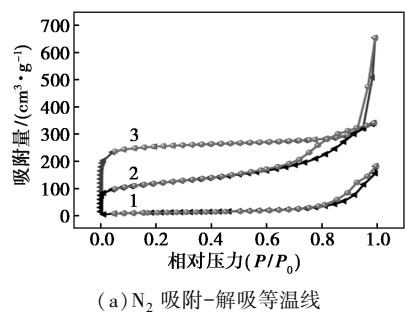


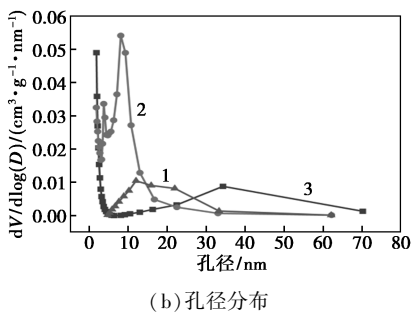
图 3 3 种材料的 FT-IR 和 XRD 图谱

2.1.3 BET 分析

通过 BET 测试 UiO-66、MFTAU-0.4、和 Mn-Fe₂O₄ 样品的孔隙性质和 N₂ 吸附-解吸等温线,结果如图 4 和表 1 所示。根据 IUPAC 分类,MFTAU-0.4 的 N₂ 等温线为 IV 型,滞回环为 H2。P/P₀<0.1 时,MFTAU-0.4 吸附-脱附曲线急剧上升,说明存在微孔;P/P₀>0.9 时上升趋于平缓,说明存在一定



(a) N₂ 吸附-解吸等温线



(b) 孔径分布

1—MnFe₂O₄;2—MFTAU-0.4;3—UiO-66

图 4 3 种材料的吸附解吸等温线和孔径分布

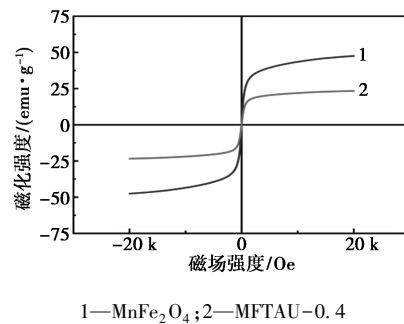
表 1 3 种材料的孔隙结构参数

材料	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
UiO-66	987.109 4	0.671 270	21.841 0
MnFe ₂ O ₄ @UiO-66	423.200 7	0.448 495	6.962 3
MnFe ₂ O ₄	41.195 3	0.281 518	19.480 3

的大孔结构数量。MFTAU-0.4 的 BJH 孔径分布主要集中在 1~2 nm 的微孔和 2~30 nm 的中孔范围,而大于 50 nm 的大孔分布较少。MFTAU-0.4 的比表面积为 423.200 7 m²/g,孔体积为 0.448 495 cm³/g;MnFe₂O₄ 的比表面积为 41.195 3 m²/g,孔体积为 0.281 518 cm³/g。但是 MFTAU-0.4 的孔径比 Mn-Fe₂O₄ 有所减小,这是因为 UiO-66 在 MnFe₂O₄ 表面生长使得孔隙变得紧凑,而微孔的形成和表面复杂度的增加导致比表面积和孔容增加。

2.1.4 VSM 表征

采用 VSM 技术测量了 MnFe₂O₄ 和 MFTAU-0.4 的磁性,如图 5 所示。MnFe₂O₄ 的饱和磁强度为 47.45 emu/g,MFTAU-0.4 的饱和磁强度为 23.17 emu/g。这是由于 UiO-66 为非磁性锆氧化物,导致 MFTAU-0.4 饱和磁强度降低,说明复合材料在满足利用外加磁场进行分离回收条件的同时,比 MnFe₂O₄ 减少了在反应体系中团聚现象的发生。



1—MnFe₂O₄;2—MFTAU-0.4

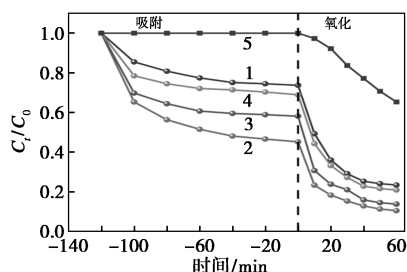
图 5 MnFe₂O₄ 和 MFTAU-0.4 磁滞回线和磁分离

2.2 MFTAU-0.4 吸附催化协同去除 TC 的研究

2.2.1 不同氧化体系下 TC 的降解

如图 6 所示,单独使用 PMS 对 TC 的去除率仅为 35%,这是由于 PMS 自身较稳定,对 TC 的降解十分有限。MnFe₂O₄/PMS 氧化体系对 TC 的去除率为 76%。而 MFTAU-1/PMS、MFTAU-0.7/PMS、MFTAU-0.4/PMS 氧化体系对 TC 的去除率分别为 79%、86%、90%,说明所制备复合材料较 MnFe₂O₄ 有更为优异的催化性能。随着复合材料中 UiO-66

外壳比例的增大,相应氧化体系对 TC 的去除率下降,这可能是因为过多的 UiO-66 在 MnFe_2O_4 表面生长会覆盖主要的活性位点,导致催化性能下降。后续实验采用 MFTAU-0.4 作为实验材料。



1— MnFe_2O_4 ; 2—MFTAU-0.4; 3—MFTAU-0.7;
4—MFTAU-1; 5—单独 PMS

图 6 TC 在不同氧化体系下的降解

2.2.2 吸附催化协同作用

根据前期试验研究及结果,提出 MFTAU-0.4/PMS 体系中吸附与催化协同作用机理。在降解 TC 的过程中,TC 预先吸附在 MFTAU-0.4 表面。然后,通过 MFTAU-0.4/PMS 体系活化产生的主要活性氧物种(ROS)将预吸附的 TC 原位降解为小分子物质、 CO_2 和 H_2O 。接着 MFTAU-0.4 释放了预先被占据的位点,重新开始吸附-降解循环。为更直观了解吸附催化协同作用,设计实验在不同时间间隔内,加入 PMS 和催化剂,研究氧化体系对 TC 的降解情况。如图 7 所示,在 MFTAU-0.4 预吸附 0、40 min 和 120 min 后加入 PMS 的情况下,TC 的降解率分别为 82%、87%、90%。由此可知,MFTAU-0.4 吸附饱和后(120 min)再加入 PMS 对 TC 的去除效果优于同时加入 MFTAU-0.4 和 PMS。这是因为在催化过程产生的 ROS 为 $^1\text{O}_2$,而 $^1\text{O}_2$ 在半衰期内的迁移距离为 80 nm,吸附饱和后可以缩短 TC 受自由基攻击的迁移距离,从而提高 ROS 的利用效率,提高降解速率。同时吸附饱和后催化剂、氧化剂与污染物之间的距离缩短,有利于电子转移^[18]。

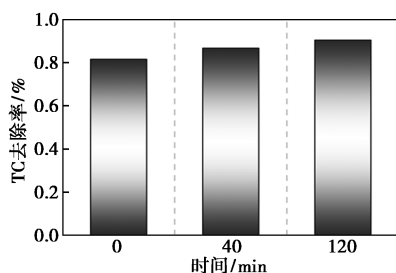


图 7 MFTAU-0.4 为催化剂时不同时间间隔
投加 PMS 对降解 TC 的影响

2.2.3 初始 pH、PMS 浓度、TC 初始浓度、催化剂投加量的影响

(1) 初始 pH 的影响

为了更适合实际应用,拓宽 pH 适用范围是研究的主要目标之一。在 25 mg/L TC、0.2 g/L 催化剂、0.2 g/L PMS 条件下,测试了反应体系在初始 pH 分别为 3、5、7、9、11 时对 TC 的去除效果,结果如图 8(a)。在酸性和碱性条件下,TC 的去除率均在 80% 以上,表明 MFTAU-0.4 在较宽的 pH 范围内对 PMS 有较高的催化活性,与很多以 $^1\text{O}_2$ 为主要 ROS 的氧化体系结论相似^[19]。但不同的 pH 之间仍有一定的差异。pH=7 时,TC 去除率为 90%,当 pH=3 和 pH=5 时 TC 去除率下降至 83% 和 87%,这是因为溶液中存在大量的 H^+ 会与 HSO_5^- 中的 O—O 键结合形成氢键阻碍 MFTAU-0.4 与 PMS 的相互作用^[20]。当 pH=11 时,TC 的去除率略微上升到 91%,这可能是因为强碱条件下会强化 SO_5^{2-} 对 HSO_5^- 中 O—O 键的亲核攻击,使得 PMS 更容易分解并产生具有氧化性的 $^1\text{O}_2$ ^[21]。因此在后续的实验中采用 pH=7 的最佳条件下进行。

(2) PMS 浓度的影响

如图 8(b) 所示,在 pH=7、TC 初始浓度为 25 mg/L、MFTAU-0.4 投加量为 0.2 g/L 的条件下,探究了不同浓度的 PMS 对 TC 的降解作用。当 PMS 浓度由 0.1 g/L 增加到 0.2 g/L 时,TC 的去除率由 82% 增长到 90%,这是因为 PMS 是 ROS 的主要来源,其浓度升高会引起 ROS 的浓度升高;继续增加 PMS 浓度时 TC 的去除率逐渐减小,可能是过多的 PMS 会导致 MFTAU-0.4/PMS 体系产生过量的 ROS,活性氧物质之间发生竞争,发生的副反应不利于 TC 的降解^[22]。因此,选择 0.2 g/L 作为 PMS 的最佳浓度。

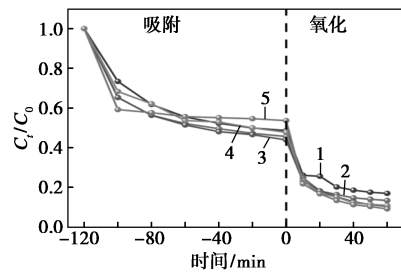
(3) TC 初始浓度的影响

如图 8(c) 所示,在 pH=7、PMS 浓度为 0.2 g/L、MFTAU-0.4 投加量为 0.2 g/L 的条件下,探究了不同的 TC 初始浓度对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 的影响。由图可知,随着 TC 初始浓度升高,降解率逐渐下降。这是因为 MFTAU-0.4/PMS 体系中产生的自由基和非自由基的量是一定的,同时伴随越来越多的有机中间体产生,与体系中活性物质发生反应也会阻碍对 TC 的降解。

(4) 催化剂投加量的影响

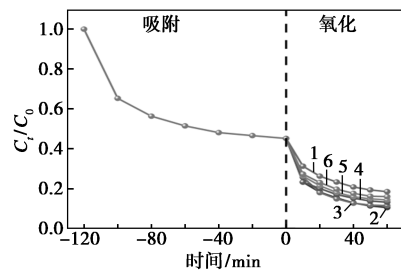
为探究 MFTAU-0.4 投加量对 TC 去除率的影响,在 PMS 浓度为 0.2 g/L、pH=7、TC 初始浓度为

25 mg/L 的条件下进行了实验研究,结果如图 8 (d)。可以看出,MFTAU-0.4 投加量由 0.05 g/L 提高到 0.4 g/L 时,TC 去除率由 77% 提高到 94%。这是因为增大 MFTAU-0.4 的投加量可增大吸附表面积,让更多的目标污染物分子与 MFTAU-0.4 表面的活性吸附位点结合,在随后的氧化过程中,PMS、TC 和 MFTAU-0.4 之间的有效接触机率也得到了增加,促使 PMS 产生足够的活性自由基和活性氧化物



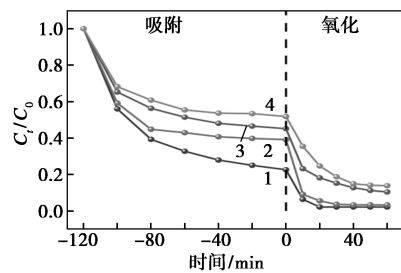
1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

(a) 初始 pH



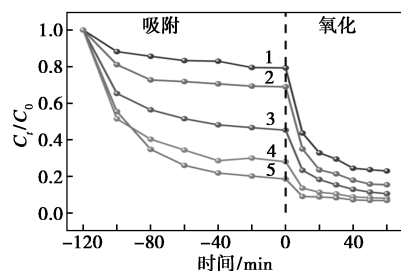
1—0.1 g/L;2—0.2 g/L;3—0.4 g/L;4—0.6 g/L;
5—0.8 g/L;6—1.0 g/L

(b) PMS 浓度



1—15 mg/L;2—20 mg/L;3—25 mg/L;4—30 mg/L

(c) TC 浓度



1—0.05 g/L;2—0.1 g/L;3—0.2 g/L;4—0.3 g/L;5—0.4 g/L

(d) 催化剂投加量

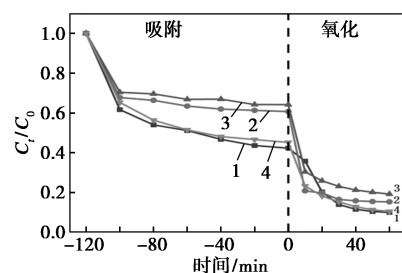
图 8 4 个因素对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 的影响

催化降解 TC,从而提高反应体系的降解效能。当 MFTAU-0.4 投加量由 0.2 g/L 提高到 0.3 g/L 和 0.4 g/L 时,催化速率随之增加,但在催化阶段到 60 min 时,对 TC 的去除率只有较小的提升,因此,综合考虑成本和降解效果,选择 0.2 g/L 作为催化剂最佳投加量。

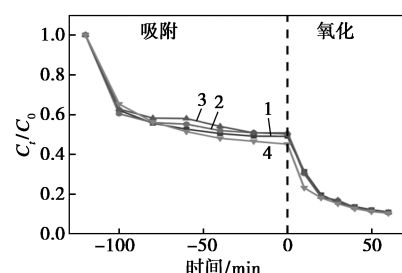
2.2.4 共存阴离子、有机质的影响

引入不同浓度的无机阴离子和大分子有机物质探究 MFTAU-0.4/PMS 体系在实际应用中的潜力。

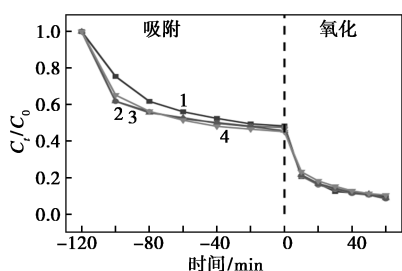
如图 9(a) 所示,碳酸根离子对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 存在一定的抑制作用,这是因为碳酸根离子发生水解产生碳酸氢根离子,后者会消耗单线态氧,从而导致降解效率的降低^[23]。如图 9(b) 所示,不同浓度的 Cl^- 对 TC 降解仅有微弱的影响,表明以 $^1\text{O}_2$ 为主导 ROS 的 MFTAU-0.4/PMS 体系有良好的抗 Cl^- 抑制作用。如图 9(c) 所示, NO_3^- 对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 有轻微促进作用,这是由于 NO_3^- 对活性氧化物产生有促进作用,与许多类似研究的结论一致^[24]。如图 9(d) 所示, PO_4^{3-} 对 TC 的降解存在抑制作用,当加入 1 mmol/L PO_4^{3-} 时,TC 降解率由 90% 下降至 80%,其原因是 PO_4^{3-} 水解生成的 H_2PO_4^- 作为金属络合剂可以与催化剂表面的过渡金属配位^[25],减少催化剂表面反应活性位点的数量。当 PO_4^{3-} 浓度由 1 mmol/L 增加到 10 mmol/L 时,抑制作用有所减弱,这可能是因为高浓度 PO_4^{3-} 由于水解使得溶液 pH 升高,碱性条件会强化 SO_5^- 对 HSO_5^- 中 O—O 键的亲核攻击,使得 PMS 更容易分解并产生具有氧化性的 $^1\text{O}_2$,从而减弱 PO_4^{3-} 的抑制作用。



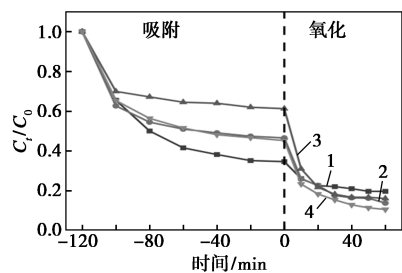
(a) CO_3^{2-}



(b) Cl^-



(c) NO_3^-

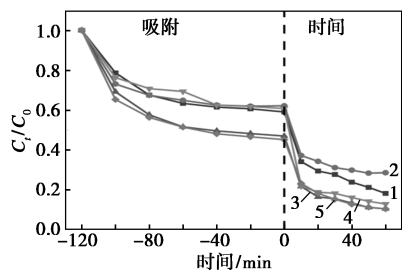


(d) PO_4^{3-}

1—1 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—空白

图 9 无机阴离子对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 的影响

如图 10 所示,探究了大分子有机物腐殖酸和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 对 TC 降解效果的影响。随着腐殖酸和 EDTA 浓度升高,对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 的阻碍作用也不断加强,而 EDTA 的阻碍作用显然高于腐殖酸。这是因为 EDTA 通常被作为螯合剂用于吸附金属离子,加入的 EDTA 与催化剂表面金属离子发生螯合反应,降低了催化剂表面的活性位点;同时 EDTA 也会淬灭自由基而降低 TC 降解效率。



1—5 mg/L EDTA; 2—10 mg/L EDTA; 3—5 mg/L 腐殖酸; 4—10 mg/L 腐殖酸; 5—空白

图 10 不同浓度有机质对 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 的影响

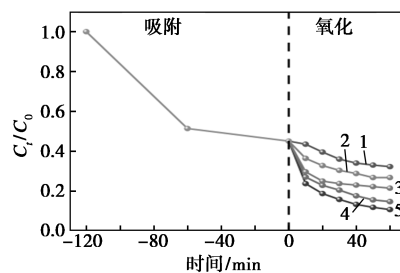
2.2.5 催化机理

(1) MFTAU-0.4/PMS 体系活性物种的鉴别

采用自由基淬灭试验来鉴别 MFTAU-0.4/PMS 体系降解 TC 过程中的主要活性因子。利用乙醇和叔丁醇来淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 糠醇作为 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂, 对

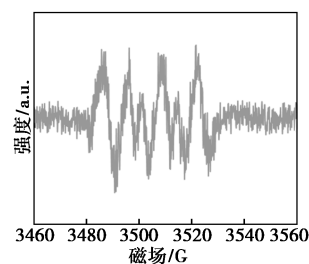
苯醌用于淬灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 实验结果如图 11(a) 所示。可以看出, 体系中引入乙醇和叔丁醇时, TC 降解率分别下降了 10% 和 4%, 说明溶液中产生了少量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 但二者都不是主要的 ROS; 而当引入糠醇和对苯醌时, TC 降解率分别下降了 23% 和 17%, 表明在体系氧化过程主要依靠 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

为进一步确定 MFTAU-0.4/PMS 体系可能产生的 ROS, 使用 DMPO 和 TEMP 作为自旋捕获剂, 分别捕获 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 进行 EPR 分析, 结果如图 11(b)、(c)。根据 EPR 结果, 在 MFTAU-0.4/PMS 体系中没有检测到明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH} + \text{SO}_4^{\cdot-}$ 特征峰, 而捕获到较强的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号; 当向氧化体系加入 TEMP 后, 明显能够观察到典型的 1:1:1 的 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ 特征峰, 如图 11(c) 所示。因此, 结合淬灭试验和 EPR 测试表明, MFTAU-0.4/PMS 体系中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是主导的活性物种。

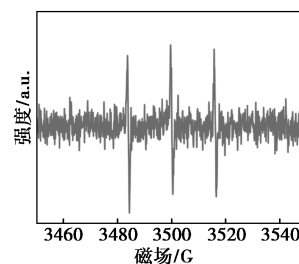


1—糠醇; 2—对苯醌; 3—乙醇; 4—叔丁醇; 5—空白

(a) 自由基淬灭实验



(b) $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的 EPR 检测



(c) $^1\text{O}_2$ 的 EPR 检测

图 11 自由基淬灭实验以及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的 EPR 检测

(2) XPS 机理分析

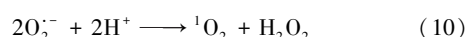
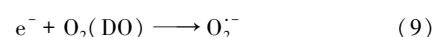
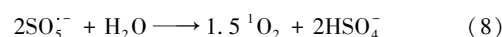
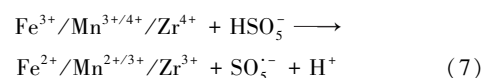
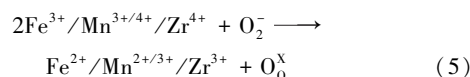
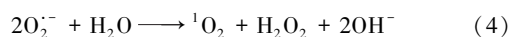
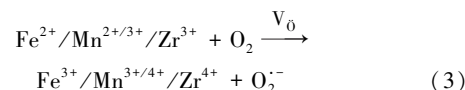
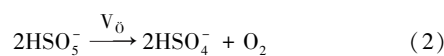
为进一步研究 PMS 的活化机理, 利用 XPS 光谱对反应前后 MFTAU-0.4 复合材料的表面化学性质进行表征 (图 12)。在图 12(b) 中, C 1s 的 3 个峰在反应前后的变化是由于对 TC 的吸附作用所引起的。在图 12(c) 中 710.78、719.05、723.88 eV 处拟合峰, 分别对应于 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 、卫星峰 $2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 等峰。710.78 eV 和 714.19 eV 峰对应 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 与总 Fe 强度的相对比值分别为 53.09% 和 46.91%, 反

应之后 Fe^{3+} 含量上升为 54.48%, Fe^{2+} 的含量下降为 45.52%。Mn 2p 谱图如图 12(d), 反应前的 Mn 2p 在结合能为 640.95 eV 和 652.39 eV 处可分为 2 个峰, 分别代表 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 。Mn $2p_{3/2}$ 的卫星峰位于 646.52 eV。Mn $2p_{3/2}$ 在 639.34、641.08、643.46 eV 处的 3 个峰分别对应于 Mn^{2+} (33.5%)、 Mn^{3+} (31.91%) 和 Mn^{4+} (34.59%)。反应后 Mn^{3+} 含量上升至 45.94%, Mn^{2+} 含量略有下降至 29.85%, Mn^{4+} 含量下降为 24.21%。在图 12(e) 中, 位于 182.70 eV 和 185.08 eV 的 Zr 3d 峰对应于 Zr $3d_{5/2}$ 和 Zr $3d_{3/2}$ 。催化反应后 Zr $3d_{5/2}$ 的结合能从 182.70 eV 移动到 182.93 eV, 说明 Zr 也参与了催化反应。这些结果表明在 MFTAU-0.4/PMS 体系中涉及 $\text{Zr}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应。

催化剂表面氧的 XPS 谱图如图 12(f) 所示, 在 530.17、531.26、532.04、532.98 eV 拟合的 4 个峰, 分别归属于晶格氧 (Olatt)、氧空位 (OVs)、表面羟基氧 ($\cdot\text{OH}$) 和物理吸附的 H_2O (Osurf) [26]。反应后催化剂表面的 Olatt 相对含量降低, 这与催化剂表面的

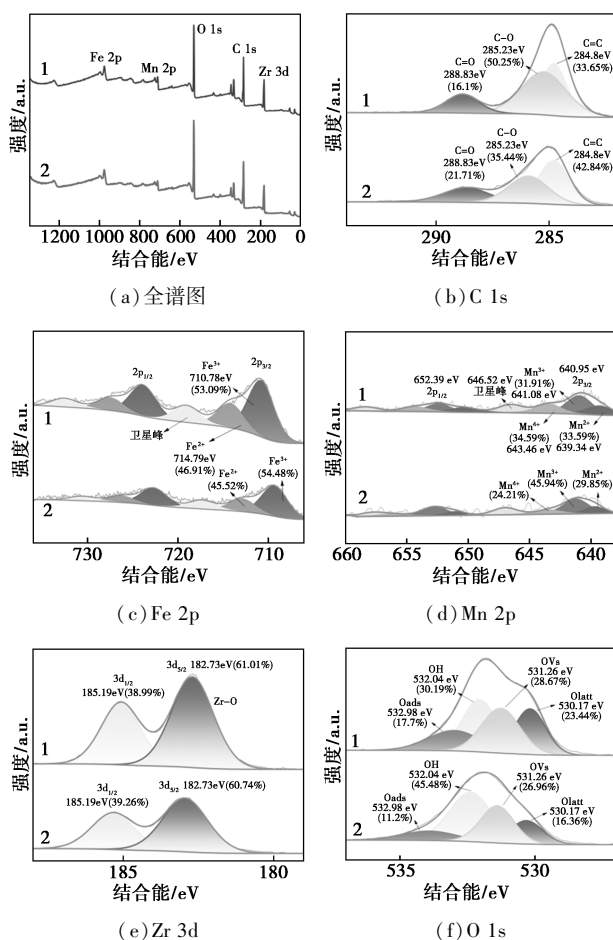
金属离子 (如 Fe^{2+} 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$) 被氧化以及晶格中的氧被还原或脱附有关。氧空位 (OVs) 相对含量在反应后降低, 这是因为 PMS 在催化剂表面发生的吸附和氧化还原反应导致氧空位数量发生变化 [27]。表面羟基氧 ($\cdot\text{OH}$) 的相对含量由反应前的 38.38% 上升至反应后的 65.52%, 表明 MFTAU-0.4 活化 PMS 降解 TC 的过程中, MFTAU-0.4 表面发生了羟基化。催化剂材料的羟基化有利于氧化反应, 因为 O—H 位点可以作为生成 ROS 的活性位点, 最终促进降解反应的进行 [28]。

基于上述分析和自由基鉴别试验提出 MFTAU-0.4 活化 PMS 降解 TC 的机理。作为反应的主要活性物种 $^1\text{O}_2$ 和 O_2^- 有 2 种产生途径: ①由 OVs 介导的氧化机制。首先, 由于 OVs 具有较强的 Lewis 酸性, PMS 分子 (HSO_5^-) 被吸附到催化剂表面并优先分解生成 O_2 (式 2), $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+/3+}/\text{Zr}^{3+}$ 与活性氧物种反应, 包括生成的 O_2 , 溶解氧 (DO) 或表面吸附的 O_2 , 通过单电子转移反应形成 O_2^- (式 3)。为了保持催化剂表面的电荷平衡, 生成的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+/4+}/\text{Zr}^{4+}$ 可以接受来自晶格氧的电子, 变为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+/3+}/\text{Zr}^{3+}$ (式 4)。 $^1\text{O}_2$ 也可以由活性氧 (O_0^x) 与 HSO_5^- 通过等式耦合产生 (式 6)。②催化剂中的金属离子直接参与 PMS 的活化后生成大量的 SO_5^- (式 7), 活性的 SO_5^- 能够与 H_2O 反应产生和 $^1\text{O}_2$, 上述氧化还原反应产生的部分电子可以直接将 DO 还原为 O_2^- (式 9), 而部分 O_2^- 与 H^+ 反应生成 $^1\text{O}_2$ 和 H_2O_2 (式 10)。MFTAU-0.4/PMS 体系提供丰富的活性位点, 通过上述 2 种途径产诱导一系列电子转移, 产生活性物种 $^1\text{O}_2$ 和 O_2^- 降解 TC。



2.2.6 循环重复实验与稳定性

催化剂的重复利用性是评估其实际应用潜力的

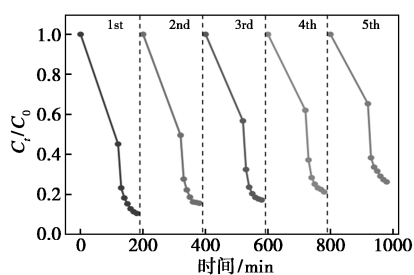


1—反应前; 2—反应后

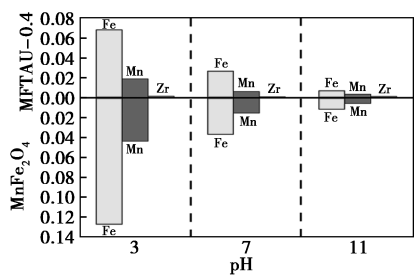
图 12 反应前后 MFTAU-0.4 的 XPS 图谱

重要指标。在相同实验条件下,对回收的 MFTAU-0.4 进行循环降解测试,结果如图 13(a) 所示。随着催化剂使用次数的增加,TC 去除率逐渐下降。第五次重复利用时,TC 去除率降至 74%,较首次降解下降了 16%。这主要是因为催化剂循环使用后,表面活性成分逐步流失,导致活性位点减少。此外,在有机物降解过程中生成的小分子中间产物可能在催化剂表面积聚,影响催化剂与 PMS 及 TC 的有效接触,进而降低降解效率。

实验使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量从材料中析出的金属离子(Fe/Mn/Zr)的量,以评估催化剂的稳定性。如图 13(b) 所示,在 pH=3、7、11 的条件下,与 MnFe_2O_4 相比,MFTAU-0.4 复合材料的铁离子和锰离子浸出浓度均有所减少,表明 MFTAU-0.4 复合材料具有更高的稳定性,对环境造成的二次污染更少。



(a) MFTAU-0.4 对 TC 的降解效果



(b) MFTAU-0.4 和 MnFe_2O_4 金属离子浸出情况

图 13 重复利用下 MFTAU-0.4 对 TC 的降解效果以及金属离子浸出情况

3 结论

(1) 用单宁酸修饰铁酸锰,利用“瓶环船”方法使得 UiO-66 在 MnFe_2O_4 表面生长,通过水热反应制备 $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{TA} @ \text{UiO}-66$ (MFTAU-X) 核壳复合材料。对材料进行 SEM、BET、XRD 等表征,结果证明材料制备成功。MFTAU-0.4 优越的比表面积和孔隙结构,以及在 Fe、Mn、Zr 多金属协同的作用下使其同时具有优异的吸附与催化性能。

(2) 将制备好的 MFTAU-0.4 用于活化 PMS 降

解 TC。在 TC 初始浓度为 25 mg/L、初始 pH 为 7、MFTAU-0.4 投加量为 0.2 g/L、PMS 浓度为 0.2 g/L、反应温度为 25℃、摇床转速为 220 r/min、水样体积为 50 mL 的条件下,在吸附催化协同作用下反应 180 min 后,TC 去除率达到 90%,相比于单独使用 MnFe_2O_4 有不错的提升效果。此外,MFTAU-0.4/PMS 氧化体系具有较宽的 pH 应用范围(3~11)。碳酸根离子和磷酸根离子对 MFTAU-0.4/PMS 氧化体系降解 TC 有抑制作用,天然有机质腐殖酸影响较小。金属离子浸出的结果说明 MFTAU-0.4 具有良好的稳定性,经过 5 次重复循环试验,MFTAU-0.4 对 TC 仍给出 74% 的去除率。

(3) 通过淬灭实验和 EPR 分析, $^1\text{O}_2$ 和 O_2^- 在降解过程中是主要的活性物质,对 TC 降解起着主要的氧化作用。对反应前后材料的表面元素价态与含量进行 XPS 表征和分析,提出两种主要的催化机理路径,分别是在氧空位介导下 Fe、Mn、Zr 金属离子与空气或水中产生的 O_2 反应产生 ROS;金属离子与 SO_5^- 反应产生 ROS。

研究结果对调控类芬顿体系的降解路径,即由传统自由基路径向非自由基路径转换,实现目标污染物的选择性高效降解具有一定启发意义。

参考文献

- [1] Zhang X, Cai T, Zhang S, *et al.* Contamination distribution and non-biological removal pathways of typical tetracycline antibiotics in the environment: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 463: 132862.
- [2] Wang C, Cao T, Lv Z, *et al.* Fabrication of Ce-doped macroporous carbon fibers for efficient degradation of tetracycline by activating persulfate [J]. *Journal of Rare Earths*, 2025, 43(3): 480-489.
- [3] Ding W, Zheng H, Sun Y, *et al.* Activation of MnFe_2O_4 by sulfite for fast and efficient removal of arsenic(III) at circumneutral pH: Involvement of Mn(III) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123623.
- [4] Dai S, Tissot A, Serre C. Recent progresses in metal-organic frameworks based core-shell composites [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(4).
- [5] Gu A, Wang P, Chen K, *et al.* Core-shell bimetallic Fe-Co MOFs to activated peroxymonosulfate for efficient degradation of 2-chlorophenol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121461.
- [6] Yue X, Guo W, Li X, *et al.* Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MIL}-101(\text{Fe})$ composites as heterogeneous catalysts of persulfate activation for the removal of Acid Orange 7 [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(15): 15218-15226.
- [7] Tripathy S P, Subudhi S, Das S, *et al.* Hydrolytically stable citrate capped $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$ MOF: A hetero-structure composite with enhanced activity towards Cr(VI) adsorption and photocatalytic H_2 evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 606: 353-366.

- [8] Gan T, Zhang X, Qin G, *et al.* A calcein-modified Zr(IV)-based metal-organic framework as a visualized sensor for calcium ions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(4): 1517–1525.
- [9] Winarta J, Shan B, McIntyre S M, *et al.* A decade of UiO-66 research: A historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(2): 1347–1362.
- [10] Guo J L, Ping Y, Ejima H, *et al.* Engineering multifunctional capsules through the assembly of metal-phenolic networks[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(22): 5546–5551.
- [11] Qi P F, Luo R, Pichler T, *et al.* Development of a magnetic core-shell Fe₃O₄@TA@UiO-66 microsphere for removal of arsenic(III) and antimony(III) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120721.
- [12] Guo R, Cai X, Liu H, *et al.* In situ growth of metal-organic frameworks in three-dimensional aligned lumen arrays of wood for rapid and highly efficient organic pollutant removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2705–2712.
- [13] Zheng W, Sun Y, Gu Y. Assembly of UiO-66 onto Co-doped Fe₃O₄ nanoparticles to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of fenitrothion and simultaneous in-situ adsorption of released phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129058.
- [14] Fu L, Li J, Wang G, *et al.* Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 217: 112207.
- [15] Liu Z, Gao Z, Wu Q. Activation of persulfate by magnetic zirconium-doped manganese ferrite for efficient degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130283.
- [16] Guan Z, Zhu S, Ding S, *et al.* Fe-O-Zr in MOF for effective photo-Fenton bisphenol A degradation: Boosting mechanism of electronic transmission[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134481.
- [17] Li D, Qu W, Han B, *et al.* S-doped core-shell heterojunction Fenton catalyst [Fe₃O₄-S@PVP@UiO-66-(SH)₂] for enhanced activation of hydroxyl radicals: Synergistic enrichment and degradation mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144962.
- [18] Tan J, Li Z, Li J, *et al.* Visible-light-assisted peroxymonosulfate activation by metal-free bifunctional oxygen-doped graphitic carbon nitride for enhanced degradation of imidacloprid: Role of non-photochemical and photocatalytic activation pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127048.
- [19] Zhao Y, Zhan X, Sun Y, *et al.* MnOx@N-doped carbon nanosheets derived from Mn-MOFs and g-C₃N₄ for peroxymonosulfate activation: Electron-rich Mn center induced by N doping[J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136937.
- [20] Asif A H, Rafique N, Hirani R A K, *et al.* MIL-53(Fe) derived magnetic CuFe₂O₄/Fe₂O₃ composite for catalytic oxidation of sulfamethoxazole via peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143915.
- [21] Qi C, Liu X, Ma J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280–288.
- [22] Shi Y, Li J, Wan D, *et al.* Peroxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified g-C₃N₄ for effective degradation of the tetracycline hydrochloride[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142313.
- [23] Zhao J, Li F, Wei H, *et al.* Superior performance of ZnCoOx/peroxymonosulfate system for organic pollutants removal by enhancing singlet oxygen generation: The effect of oxygen vacancies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128150.
- [24] Lei X, You M, Pan F, *et al.* CuFe₂O₄@GO nanocomposite as an effective and recoverable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of aqueous dye pollutants[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2216–2220.
- [25] Li J, Liu Q, Gou G, *et al.* New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by Fe₃S₄: Radical and non-radical oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120471.
- [26] Li J, Gou G, Zhao H, *et al.* Efficient peroxymonosulfate activation by CoFe₂O₄-CeO₂ composite: Performance and catalytic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134840.
- [27] Li M, He Z, Zhong H, *et al.* Oxygen vacancy enhances the catalytic activity of trimetallic oxide catalysts for efficient peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(3): 1037–1051.
- [28] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe₂O₄/peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 87–96. ■

(上接第 123 页)

- [8] Chung B H, Kim J D, Kim C K, *et al.* Icarin stimulates angiogenesis by activating the MEK/ERK- and PI3K/Akt/eNOS-dependent signal pathways in human endothelial cells[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008, 376(2): 404–408.
- [9] 杜雨蒙, 杨思敏, 秦小桐, 等. 淫羊藿苷对神经元细胞氧化应激损伤的保护作用及机制研究[J]. *中国临床药理学杂志*, 2024, 40(13): 1869–1873.
- [10] 王皓田, 李娜, 陈文芳. 淫羊藿苷对原代星形胶质细胞炎症反应的抑制作用[J]. *青岛大学学报(医学版)*, 2020, 56(2): 181–184.
- [11] 刘东芳, 王毅, 韩森吉, 等. 高良姜素调节 IL-6/STAT3 信号通路对子痫前期大鼠免疫炎症反应的影响[J]. *中国免疫学杂志*, 2024, 40(12): 2513–2517, 2524.
- [12] 曹利华, 高松, 王笑雨, 等. 淫羊藿苷对抑郁症模型小胶质细胞表型转化的调控作用[J]. *天然产物研究与开发*, 2024, 36(2): 187–195.
- [13] Rebekka W, Christopher G, Samantha L, *et al.* IL-6 as a major regulator of MDSC activity and possible target for cancer immunotherapy[J]. *Cellular & Molecular Immunology*, 2021, 359: 104254.
- [14] 陶绪长, 蔡风, 曹玲, 等. 全身骨显像联合血清 PSA 及 IL-6 在前列腺癌骨转移及其疗效评估中的作用[J]. *实用癌症杂志*, 2023, 38(1): 62–65.
- [15] Ma D, Zhang L, Li L. Anti-inflammatory effects and underlying mechanisms of epimedium extracts[J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 2020, 47(8): 685–699. ■