

# 生物电芬顿系统强化 HMX 废水的降解研究

蔡镛圯, 李萌阳, 张翱然, 卢静, 侯彬\*  
(中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051)

**摘要:**针对奥克托今(HMX)废水毒性强、难降解的问题,构建基于 Fe@Co 层状双氢氧化物修饰石墨毡(CoFe-LDH/GF)阴极的生物电芬顿系统(BEF)用于高效降解 HMX 模拟废水。通过水热法制备复合阴极并表征其形貌与化学态,以双室微生物燃料电池耦合电芬顿单元,考察曝气速率、pH 及 HMX 初始浓度的影响,采用串联质谱法(LC-MS/MS)分析降解中间体并提出可能途径。结果表明,复合阴极具有多孔结构与均匀纳米活性位点,系统最大功率密度达 457.72 mW/m<sup>2</sup>;最优条件下(pH=3、HMX=5 mg/L、曝气速率=0.3 L/min),24 h 后 HMX 降解率 95.1%、总有机碳去除率 67.07%,HMX 被有效降解并部分矿化。该耦合系统实现了对 HMX 的高效去除,为 HMX 废水的绿色处理提供了可行途径。

**关键词:**HMX;生物电芬顿系统;CoFe-LDH/石墨毡复合阴极;炸药废水降解;降解性能

中图分类号:TQ560.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0116-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.020

## Study on enhanced degradation of HMX wastewater by bio electro Fenton system

CAI Liu-yi, LI Meng-yang, ZHANG Ao-ran, LU Jing, HOU Bin\*

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:**To address the high toxicity and recalcitrant nature of HMX wastewater, a bioelectrochemical Fenton system (BEF) based on a Fe@Co layered double hydroxide-modified graphite felt (CoFe-LDH/GF) cathode was developed for efficient degradation of HMX simulated wastewater. The composite cathode was prepared via hydrothermal synthesis, and its morphology and chemical state were characterized. A dual-chamber microbial fuel cell coupled with an electro-Fenton unit was employed to investigate the effects of aeration rate, pH, and initial HMX concentration. Degradation intermediates were analyzed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), and potential degradation pathways were proposed. Results indicate the composite cathode exhibits a porous structure with uniform nano-active sites, achieving a maximum power density of 457.72 mW·m<sup>-2</sup>. Under optimal conditions (pH=3, HMX=5 mg/L, aeration rate=0.3 L/min), HMX degradation reached 95.1% and total organic carbon removal reached 67.07% after 24 hours, demonstrating effective degradation and partial mineralization of HMX. This coupled system achieves efficient HMX removal, providing a viable approach for the environmentally sound treatment of HMX-contaminated wastewater.

**Key words:**HMX; bio-electro-fenton system; CoFe-LDH/graphite felt cathode; explosive wastewater degradation; degradation performance

由于炸药废水具有较高的生物毒性和较好的化学稳定性,导致其对生态环境及生物体构成极大的危害,受到世界范围内的广泛重视<sup>[1]</sup>。从 1950 年开始,奥克托今(HMX)是一种具有高爆速、高爆热以及优良的化学稳定性能的军事爆炸物<sup>[2-4]</sup>。HMX 是一种毒性很强的含能化合物,它的广泛使用导致环境的污染,并且其生物毒性问题十分突出<sup>[5]</sup>。部分含能物质对工人的身体造成极大的危害,这些典型含能材料能够对人体的肝脏、肾脏、血液和神经系统产生一定的毒害作用,同时还具有致癌、致畸和致突变的危险<sup>[6-7]</sup>。HMX 的环境转化产物如偶氮和偶氮化合物具有与 HMX 相似或更严重的环境毒

性<sup>[8]</sup>,如今 HMX 已被欧洲和美国列为关键控制污染物。

目前,在我国炸药废水治理方面,主要有光催化法、超临界水氧化法、三维电解法和纳米零价铁法<sup>[9]</sup>以及生物处理等。物理吸附等传统方法存在转移而非转化污染物的局限<sup>[2,10]</sup>;生物修复受制于降解速率与环境适应性,上述原因制约了其在实际中的推广。而在处理爆炸物污水方面,化学法中的高级氧化工艺具有明显的优越性。以芬顿(Fenton)为代表的高级氧化技术通过产生·OH 自由基可高效降解含能污染物<sup>[11]</sup>。Cao 等<sup>[12]</sup>报道了 Fenton 试剂浓度对反应速率的影响,研究结果表明,Fenton 试

收稿日期:2026-01-28;修回日期:2026-04-02

基金项目:山西省自然科学基金(2023030212211113);毁伤技术重点学科实验室开放研究基金(DXMBJJ2024-01)

作者简介:蔡镛圯(2002-),男,硕士生,研究方向为新型水处理技术,1253442897@qq.com;侯彬(1983-),男,博士,副教授,研究方向为新型水处理技术,通讯联系人,houbin566@163.com。

剂可以有效地矿化 HMX, 从而形成硝酸盐作为 HMX 氧化的副产物, 在温度 25℃、过氧化氢质量分数 1% 且投加量 0.2 mL、七水合硫酸亚铁质量分数 0.01% 且投加量 8.3 mL、pH 为 3、反应时间 80 min、HMX 初始质量浓度 4 mg/L 时, HMX 的去除率可达 81.4%。Chai 等<sup>[13]</sup>采用 Fenton 氧化体系对 HMX 的降解性能进行了优化及机理研究, 发现在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 30.0 mmol/L、Fe<sup>2+</sup> 浓度为 0.7 mmol/L、pH = 3.0 时, Fenton 氧化体系对污染物的处理效率最佳, 去除率为 90.84%。动力学研究结果表明, HMX 的 Fenton 降解过程遵循准一级动力学。Anotai 等<sup>[14]</sup>以芬顿工艺为基础, 利用电解法实现对硝铵爆炸物生产的污水的高效净化。但目前该技术存在能耗高、pH 受限、阴极材料性能差且寿命短、难处理复杂水质、反应器设计困难及运行费用昂贵等问题, 限制了其规模化的推广。

Zhu 等<sup>[15]</sup>和 Sun 等<sup>[16]</sup>率先将微生物燃料电池 (MFC) 和 Fenton 技术相结合, 提出了一种新型的基于电芬顿反应的微生物燃料电池体系, 被称作生物电芬顿系统 (Bio-Electro-Fenton system, BEF)。该系统利用微生物代谢产能驱动 Fenton 反应, 实现阴极原位产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Fe<sup>2+</sup> 循环, 具备能量自供给、无需外加药剂及适应复杂水质等优势, 在降解 HMX 废水方面展现出巨大优势, 近年来, 微生物燃料电池耦合电 Fenton 系统展现出良好应用前景, 然而, 目前未见关于电芬顿和微生物燃料电池耦合系统中降解 HMX 废水的相关研究。

本实验拟从阴极材料制备及性能表征、微生物培养与驯化及双室生物电芬顿反应系统的建立等方面进行研究, 并采用此反应系统处理奥克托今 (HMX) 废水, 考察并优化耦合系统的处理效能, 讨论曝气速率、pH、HMX 初始浓度对 HMX 的降解效果, 并采用串联质谱法 (LC-MS/MS) 分析降解中间体并提出可能途径, 以期 HMX 降解技术的发展提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 CoFe-LDH/GF 阴极的制备

CoFe 层状双氢氧化物 (CoFe-LDH) 阴极是以水热法制备而成的<sup>[17-19]</sup>。将 1 mmol 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、1 mmol 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、8 mmol 的 NH<sub>4</sub>F 和 20 mmol 的尿素溶解在 60 mL 水中。剧烈搅拌以获得粉红色的均匀溶液。然后, 该溶液被转移到带有聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 120℃ 保温 6 h。

反应完成后, 使反应器降温到室温, 用去离子水洗几次, 然后在真空烘箱中进行干燥, 得到 CoFe-LDH。

合成的催化剂负载在预处理过的 (4×4) cm<sup>2</sup> 的石墨毡 (GF) 上, 用作工作电极。为了制备测试样品, 将 20 mg 催化剂分散在 450 μL 无水乙醇和 100 μL 全氟磺酸树脂 (Nafion) 溶液中, 超声处理 2 h。吸取 100 μL 催化剂浆液, 均匀涂覆在石墨毡的两面, 然后在 60℃ 下干燥。即制得了 CoFe 层状双氢氧化物修饰的石墨毡 (CoFe-LDH/GF)。

### 1.2 BEF 的启动和运行

实验装置是一种典型的双室 MFC, 由高硼硅材料玻璃瓶制作而成, 如图 1 所示。由质子交换膜 (PEM, Nafion-117, DuPont, USA) 分离由 2 个相等的室 (有效体积为 70 mL) 组成的双室 MFC。采用高纯石墨毡 (GF) (40 mm×40 mm×2 mm) 作为阴、阳极的电极, 用直径 1 mm 的高纯度钛导线与 1 000 Ω 的外部电阻构成闭环; 在封闭厌氧的阳极室和阴极室的曝气有氧条件下, 以含葡萄糖 (1.5 g/L) 的混合废水为碳源, 富集阳极生物膜。阴极室充入 0.1 mol/L 含 5 mg/L HMX 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 以 0.5 L/min 的流速吹扫。经过几次循环, MFC 的输出电压达到一个高而稳定的值, 然后用 CoFe-LDH/GF 取代原来的 GF 阴极, 外接电阻更换为 10 Ω 开发出生物电芬顿系统 (BEF)。在整个操作过程中, 用 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 NaOH 溶液调节阴极 pH。所有实验均在 35℃ 下进行。

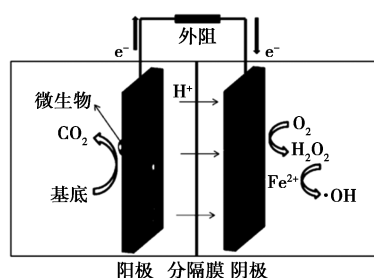


图1 生物电芬顿体系结构示意图

### 1.3 阴极的表征与电化学测量

用扫描电子显微镜 (SEM, 德国 ZEISS Sigma 360) 和 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALA 250, 美国) 对所制备的阴极进行了表面形貌和化学分析。用透射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL JEM-2100F) 对 CoFe-LDH 催化剂进行了表征。根据电极的表面积 (16.0 cm<sup>2</sup>) 计算出电流密度 ( $I = U/RA$ ) 和功率密度 ( $P = UI$ )。在开路状态下电压输出趋于稳定数小时后, 通过将外阻从 50 Ω 调整到 10 000 Ω

来确定极化和功率密度曲线。线性扫描伏安法 (LSV) 用电化学工作站 (PGSTAT 302N, Metrohm) 以三电极模式进行测定, 扫描速度 10 mV/s, 在 -1.2~0 V 的电位范围内分析 LSV 值。

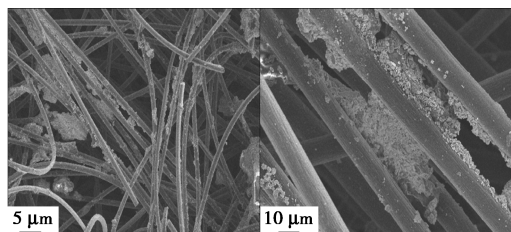
### 1.4 分析方法

采用高效液相色谱法 (Agilent 1260LC, USA)、YMC-TriArt C18 色谱柱 (35℃)、G1314F 紫外-可变检测器 (253 nm) 测定 HMX 模拟废水的含量。以 1.0 mL/min 的速率, 用乙腈-超纯水作为流动相。进样量为 10 μL, 阴极液中总有机碳浓度采用日本岛津总有机碳分析仪进行分析。采用碘化物分光光度法在 352 nm 处测定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度<sup>[20]</sup>。采用液相色谱-质谱/质谱 (Agilent, 1290) 对体系降解 HMX 的中间体进行分析。

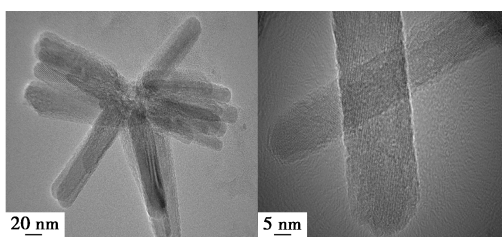
## 2 结果与讨论

### 2.1 阴极的结构表征

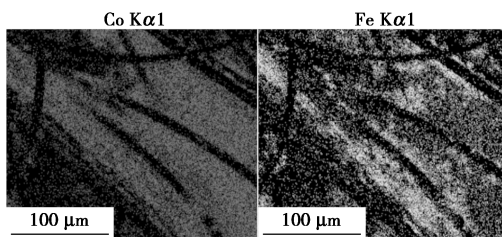
用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了 CoFe-LDH/GF 的形貌, 并给出了 CoFe-LDH 粉末的透射电子显微镜照片。溶剂热法合成的碳纤维表面出现了大量各向异性生长的 CoFe-LDH, 从图 2(a) 可见, CoFe-LDH 以纳米级颗粒或晶簇形式包覆在石墨毡纤维表面, 且呈现纳米晶聚集体结构, 这种结构极大地暴露了 Fe、Co 活性位点。纳米级的负载形式缩短了电子从石墨毡到 CoFe-LDH 活性位点的传输距离, 减少了电子损耗, 使 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 的氧化还原循环更高效; 复合阴极的 tem 如图 2(b) 所示, CoFe-LDH 自身是棒状/片状的低维纳米晶聚集体, 棒状/片状的形貌进一步提升了 CoFe-LDH 的比表面积, 单位质量下可提供更多的 Fe/Co 活性位点, 直接提升 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的活化效率; 图中可见清晰的晶格条纹, 这种有序的层状双氢氧化物 (LDH) 结构使得 Fe、Co 离子可在层板中稳定存在且价态可调, 是其能持续参与芬顿催化循环的结构基础<sup>[17]</sup>。先通过石墨毡的传质优势保障 O<sub>2</sub> 和污染物的供应, 高效生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 再通过 CoFe-LDH 的纳米活性位点, 快速活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成 ·OH; 同时利用电子的高效传输, 维



(a) CoFe-LDH/GF 的 SEM 图



(b) CoFe-LDH 的 TEM 图



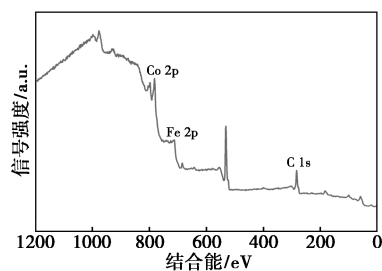
(c) CoFe-LDH/GF 的 EDX 面分布图

图 2 复合阴极 CoFe-LDH/GF 表征效果图

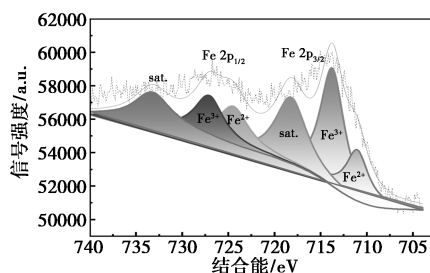
持金属价态循环, 最终实现高效反应。能量色散 X 射线光谱法 (EDX) 光谱结果显示 [图 2(c)], Fe 和 Co 元素在 FeCo-LDH/GF 上分布较为均匀。

### 2.2 阴极的电化学和催化性能

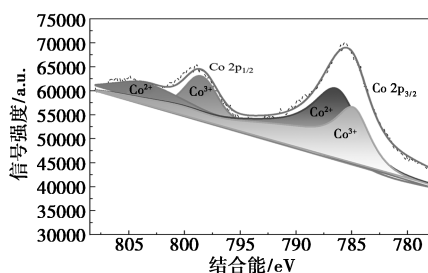
采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品的元素组成和化学价态进行分析, 结果如图 3(a) 所示。CoFe-LDH 的 XPS 全谱证明了 Co、Fe 元素的存在。利用 XPS 技术研究 CoFe-LDH 材料的微观形貌及元素的赋存状态, 阐明其电子结构与电催化性能的构效关系。图 3(b) 揭示了 Fe 离子的两种价态共存, CoFe-LDH 中在 727.33、714.03 eV 的特征峰对应 Fe<sup>3+</sup> 的 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub>; 在 724.03、711.43 eV 存在与 Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 相对应的特征峰。如图 3(c) 所示,



(a) 全谱图



(b) Fe 2p XPS 高分辨光谱

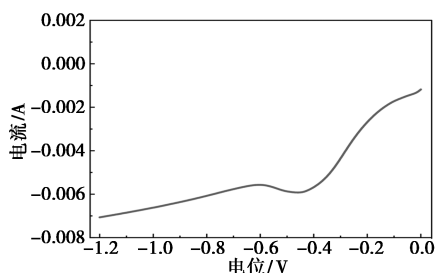


(c) Co 2p XPS 高分辨光谱

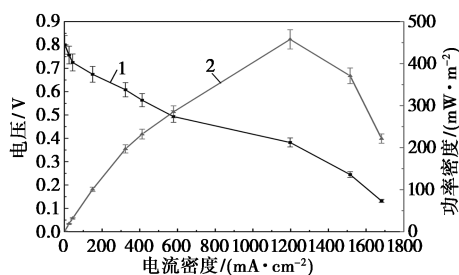
图3 CoFe-LDH 的 XPS 图谱

在 Co 2p 的 XPS 图谱中, CoFe-LDH 的  $\text{Co}^{2+}$  的结合能为 803.38 eV ( $\text{Co } 2p_{1/2}$ ) 和 786.68 eV ( $\text{Co } 2p_{3/2}$ ), 798.48 eV ( $\text{Co } 2p_{1/2}$ ) 和 786.48 eV ( $\text{Co } 2p_{3/2}$ ) 对应着  $\text{Co}^{3+}$  的结合能。综上所述, 成功制备了 CoFe-LDH/GF。

如图 4(a) 所示, CoFe-LDH/GF 阴极在 -0.45 V (5.96 mA) 时表现出更强的电流响应。如图 4(b) 所示, 复合阴极获得的最大功率密度为 457.72  $\text{mW}/\text{m}^2$ 。同时, 在配备 CoFe-LDH/GF 阴极的 BEF 体系中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累量最高达 136.57  $\mu\text{mol}/\text{L}$  [图 4(c)]。



(a) LSV 曲线



1—电压; 2—功率密度

(b) 极化与功率密度曲线

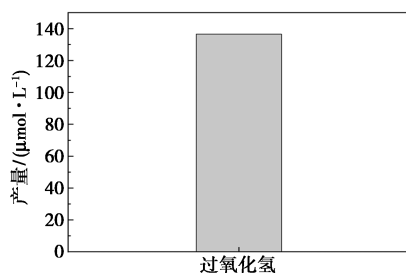
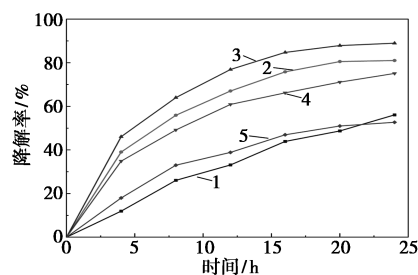
(c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  积累量

图4 CoFe-LDH/GF 的电化学性能

综上所述, Fe 位点作为传统芬顿反应的核心, Co 位点不仅可辅助加速  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  的还原, 同时自身也能活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 实现双金属协同催化, 其共同作用使 CoFe-LDH/GF 阴极中电子转移增强与催化性能提升。

### 2.3 BEF 体系中 HMX 废水的降解效率

溶解氧 (DO) 是电芬顿反应中最主要的反应物质, 它的含量对  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生的速度有很大的影响, 溶解氧主要来源于曝气或空气扩散过程, 由于空气扩散过程产生速度缓慢, 无法提供足够的氧气, 所以 BEF 一般都要外加加氧设备。Li 等<sup>[21]</sup> 综合研究了芬顿反应过程中曝气速率的影响程度, 通气量过小会造成水体中溶解氧偏少, 从而降低污染物的降解效率; 而过量曝气又会使污染物与阴极界面发生断裂, 从而降低了污染物的脱除效率。此外, 曝气还具有搅拌、混合功能, 促使污染物与活性物质发生更多的接触, 因此加快了实验的反应速率。本实验讨论了不同曝气速率下耦合系统对 HMX 的降解, 结果如图 5 所示, 24 h 后, 以 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5  $\text{L}/\text{min}$  的曝气速率, HMX 去除率分别为 56.1%、81%、88.97%、75.09%、52.69%。显然, 最佳曝气速率为 0.3  $\text{L}/\text{min}$ 。在曝气速率低于 0.3  $\text{L}/\text{min}$  条件下, 氧在耦联体系内传质缓慢,  $\text{H}_2\text{O}_2$  产量不足, 相反, 过高的空气流量会减少  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累, 占据活性位点, 减小  $\cdot\text{OH}$  与 HMX 分子的接触概率, 在此过程中, 阴极与电解质间的传质被干扰, 电解液阻力增加, 阴极负电势下降, 使反应速度下降。另外, 高空气流量也会增大泵送的能量消耗。所以, 选择合适的曝气速率不但关系到 HMX 在耦联体系中的处理效果, 还关系到整个耦联工艺的操作成本。



1—曝气速率=0.1  $\text{L}/\text{min}$ ; 2—曝气速率=0.2  $\text{L}/\text{min}$ ;  
3—曝气速率=0.3  $\text{L}/\text{min}$ ; 4—曝气速率=0.4  $\text{L}/\text{min}$ ;  
5—曝气速率=0.5  $\text{L}/\text{min}$

图5 不同曝气速率下 HMX 降解图

一般而言, 为防止  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  生成, 电芬顿适宜的 pH 在 2.5~3.5 之间<sup>[22]</sup>。由于电 Fenton 反应对 pH 变化的敏感性, 本实验讨论了阴极室不同初始

pH(3、5、7)下耦合系统对 HMX 的去除。由图 6 可知,pH 分别为 3、5、7 时,24 h 后,去除率分别为 89.57%、79.95%、74.5%。结果显示,该耦合体系在 pH 为 3 的条件下 HMX 的降解率最高,这是由于酸性条件下 Fe 和 Co 离子的浸出,溶液中的均相反应与非均相表面反应共同作用所致<sup>[23]</sup>。当 pH 增加时,HMX 的降解速率稍有降低,这是由于缺乏质子而形成了一个较低的酸性环境,但负载 CoFe-LDH 的石墨毡将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的原位生成与活化、Co/Fe 双金属的快速氧化还原循环,以及非均相表面反应三者耦合在一起,成功克服了传统电芬顿对低 pH 的依赖,实现了在中性环境下较高效、稳定地降解污染物。

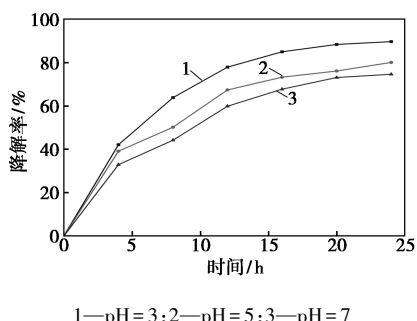


图 6 不同 pH 下 HMX 降解图

由于 HMX 的起始浓度会直接影响到它自身的降解性能,因此在此基础上,本实验拟以 1、3、5 mg/L 为起始浓度,研究了该耦合体系对 HMX 的脱除效果。从图 7 可以看出,对 HMX 的降解速率随起始浓度的增大而增大。将 HMX 起始浓度从 1 mg/L 增至 5 mg/L,24 h 后,HMX 降解速率从 68.5% 上升至 87%,主要原因是随起始浓度的增大而生成的 ·OH 增多。

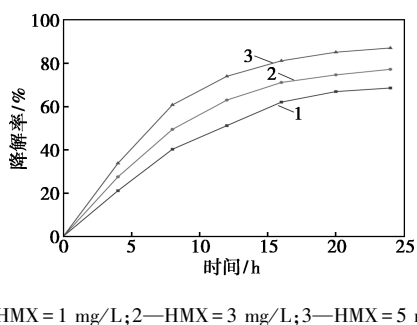


图 7 不同初始浓度下 HMX 降解图

通过在阴极室内测量总有机碳 (TOC) 的浓度,将阴极室反应条件控制在最优的状态,以判断 HMX 是否完全降解或转变成小分子的有机物,即当 pH 为 3、HMX 浓度 5 mg/L、外部电阻 10 Ω、曝气速率 0.3 L/min,观察阴极室中 TOC 的去除效果,由图 8

可以看出,24 h 后,HMX 的降解率为 95.1%,TOC 的降解率为 67.07%,相较 Chai 等<sup>[13]</sup>的研究降解率略有提高。

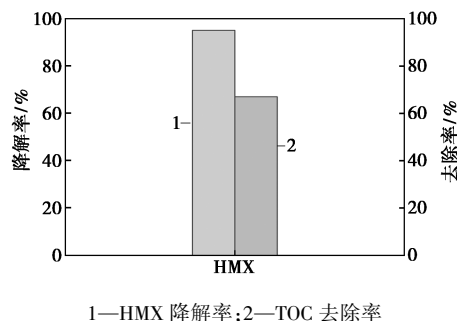
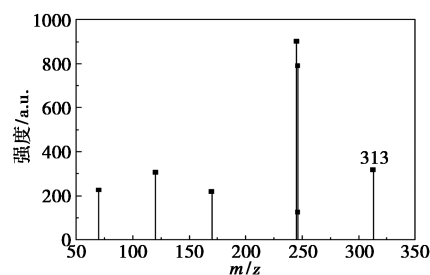


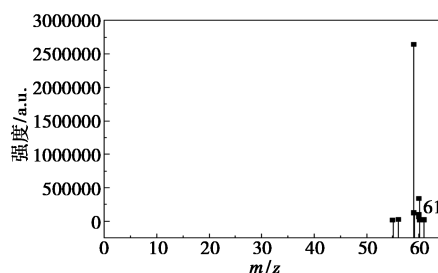
图 8 最适条件下 HMX 降解率与 TOC 去除率

### 2.4 BEF 系统降解 HMX 的中间产物及途径分析

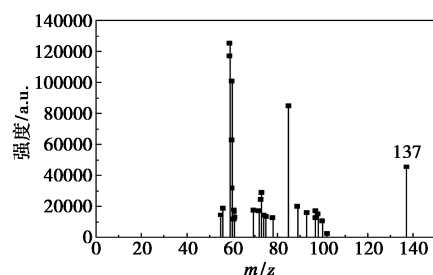
采用液相质谱法 (LC-MS/MS) 分析该体系降解 HMX 的中间体。图 9 给出了该体系降解过程中产生的 HMX 中间体的质谱结果。基于这些结果,确定了一个潜在的 HMX 降解途径(图 10)。质子化分子离子在  $m/z = 313$ 、61 和 137 处检测到较高丰度。在氧化过程中,·OH 取代 HMX 中碳链上的 H,生成



(a) 正离子模式下中间体 II 的离子谱



(b) 正离子模式下尿素的离子谱



(c) 正离子模式下亚甲基二硝胺的离子谱

图 9 中间产物的二级质谱图

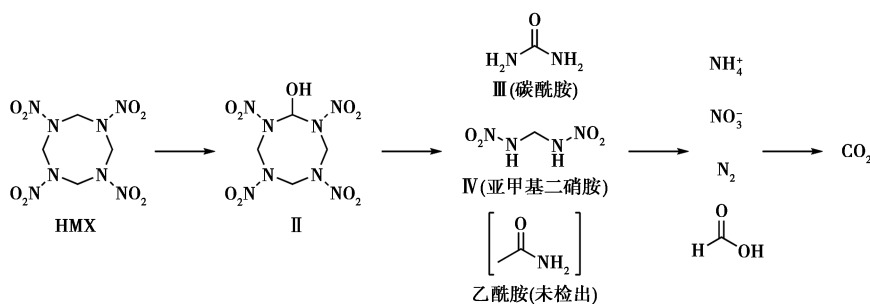


图 10 HMX 的可能降解途径

含羟基的中间产物 II ( $m/z = 313$ )。随后中间体 II 发生环分裂生成其他中间体,如亚甲基二硝酸(MDNA,  $m/z = 137$ )和尿素( $m/z = 61$ )<sup>[14]</sup>。这两种副产物都可以被氧化成乙酰胺和甲酸,并继续矿化,可能伴随着  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的形成。叔丁醇(TBA)通常用于区分直接氧化和  $\cdot\text{OH}$  自由基降解途径<sup>[24]</sup>。加入过量 50 mg/L TBA 时, HMX 的去除率降至 13.6%。该结果表明,  $\cdot\text{OH}$  自由基降解在 HMX 降解中起着重要作用。

### 3 结论

CoFe-LDH/GF 复合阴极通过多孔结构促进传质、纳米负载增强活性位点暴露、双金属协同加速催化循环,实现了高效、稳定的电芬顿反应。耦合系统的最大功率密度达 457.72 mW/m<sup>2</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  最大积累量达 136.57  $\mu\text{mol/L}$ ,体现了其良好的电催化活性与能量转换效率。并且相较于之前对 HMX 废水的降解方法,该体系具备能量自供给的优势,且在较宽 pH 范围内保持活性,大幅降低了药剂成本,并通过优化曝气速率与污染物浓度,提升了 HMX 的降解与矿化效率,在最佳条件(pH = 3、HMX = 5 mg/L、曝气速率 = 0.3 L/min、外电阻 = 10  $\Omega$ )下,反应 24 h 后 HMX 降解率达 95.1%, TOC 去除率为 67.07%,证明 HMX 不仅被降解,且部分被矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等小分子无机物,为 HMX 废水的处理提供了一种绿色可行的途径。

### 参考文献

- [1] 尚海茹,刘霞,冯长根.TNT,RDX 及 HMX 炸药废水处理技术综述[J].安全与环境学报,2013,13(6):9-14.
- [2] Anchita K, Mary C S, Satyawati S, et al. Bioaugmentation for remediation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) contaminated soil using a clay based bioformulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126575.
- [3] Chatterjee S, Deb U, Datta S, et al. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing biore-

mediation[J]. Chemosphere, 2017, 184: 438-451.

- [4] Tauqeer H M, Karczewska A, Lewińska K, et al. Chapter 36-Environmental concerns associated with explosives (HMX, TNT, and RDX), heavy metals and metalloids from shooting range soils: Prevaling issues, leading management practices, and future perspectives[M]. Handbook of Bioremediation, New Jersey: Elsevier Inc, 2021: 569-590.
- [5] An C J, Shi Y R, He Y L, et al. Effect of different carbon substrates on the removal of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) by anaerobic mesophilic granular sludge[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2014, 225(11): 1-14.
- [6] Meda A, Sangwan P, Bala K. Optimization of process parameters for degradation of HMX with Bacillus toyonensis using response surface methodology[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(11): 1-10.
- [7] 严川信,程先升,张延巍,等.奥克托今对作业工人周围神经传导速度的影响[J].工业卫生与职业病,2003,(1):4-7.
- [8] Mdllovu N V, Lin K S, Hsien M J, et al. Synthesis, characterization, and application of zero-valent iron nanoparticles for TNT, RDX, and HMX explosives decontamination in wastewater[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 114: 186-198.
- [9] Guan X H, Sun Y K, Qin H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014)[J]. Water Research, 2015, 75: 224-248.
- [10] Parette R, Cannon F S, Weeks K. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon[J]. Water Research, 2005, 39(19): 4683-4692.
- [11] Zhang M H, Dong H, Zhao L, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 110-121.
- [12] Cao T T, Li J. Experimental study on the treatment of HMX explosive wastewater by Fenton process[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 170(3): 32115.
- [13] Chai G D, Xi H P, Qian Y S, et al. Performance optimization and mechanism of HMX degradation by Fenton oxidation method[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2025, 22(5): 1-10.
- [14] Anotai J, Tanvanit P, Garcia-Segura S, et al. Electro-assisted Fenton treatment of ammunition wastewater containing nitramine explosives[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 109: 429-436.
- [15] Zhu X P, Ni J R. Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(2): 274-277.

(下转第 129 页)

- 中国中药杂志, 2025, 50(11): 2954-2968.
- [2] Hu Z, Chen D, Yan P, *et al.* Puerarin suppresses macrophage M1 polarization to alleviate renal inflammatory injury through antagonizing TLR4/MyD88-mediated NF- $\kappa$ B p65 and JNK/FoxO1 activation [J]. *Phytomedicine: International Journal of Phytotherapy and Phytopharmacology*, 2024, 132: 155813.
- [3] Manikanta M, Vikas S, Pramila C, *et al.* A critical review on anti-cancer mechanisms of natural flavonoid puerarin [J]. *Anti-Cancer Agents In Medicinal Chemistry*, 2020, 20(6): 678-686.
- [4] Bashir A, Suliman K, Yang L, *et al.* Molecular mechanisms of anti-cancer activities of puerarin [J]. *Cancer Management and Research*, 2020, 12: 79-90.
- [5] Hu Y, Hu C, Lei H, *et al.* Puerarin inhibits the progression of hepatic carcinoma by suppressing NLRP3 inflammasome-mediated pyroptosis [J]. *Asian Journal of Surgery*, 2024, 47(9): 4102-4103.
- [6] Zhou Y, Xue R, Wang J, *et al.* Puerarin inhibits hepatocellular carcinoma invasion and metastasis through miR-21-mediated PTEN/AKT signaling to suppress the epithelial-mesenchymal transition [J]. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 2020, 53(4): 8882.
- [7] Salimi M, Shokrgozar M A, Hamid D H, *et al.* Photothermal properties of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) with nanoflower and nanosheet morphology [J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 152: 111837.
- [8] Cao M, Cai R, Zhao L, *et al.* Molybdenum derived from nanomaterials incorporates into molybdenum enzymes and affects their activities in vivo [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(6): 708-716.
- [9] Santra S, Ali S M, Karmakar S, *et al.* Molybdenum disulfide: A nanomaterial that is paving the way toward a sustainable future [J]. *Materials Today Sustainability*, 2024, 25: 100659.
- [10] Zhang X, Wu J, Williams G R, *et al.* Functionalized MoS<sub>2</sub>-nanosheets for targeted drug delivery and chemo-photothermal therapy [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 173: 101-108.
- [11] Li Q D, Zhao Y, Ling C, *et al.* Towards a comprehensive understanding of the reaction mechanisms between defective MoS<sub>2</sub> and thiol molecules [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(35): 10637-10641.
- [12] 李伟杰, 刘剑桥, 郭坤, 等. 普朗尼克胶束用于抗癌药物阿霉素的负载和释放 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(4): 151-157.
- [13] Narayan H, Jangid K A, Sharma R J, *et al.* Amphiphilic pluronic F68 biomaterial augmented oral bioavailability and anticancer activity of genistein in lung cancer treatment [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(8): e6553.
- [14] Yi D, Yazdani Y. Mitochondria targeting based of paclitaxel loaded triphenylphosphine pluronic F127-hyaluronic acid nanomicelles in multi-drug resistant hepatocellular carcinoma [J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2022, 18(5): 1325-1333.
- [15] Lee S J, Jeon H, Oh H, *et al.* Pluronic-coated hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin nanoparticle potentiated chemotherapy on multidrug resistance cancer cells via improved docetaxel loading and P-glycoprotein inhibition [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2024, 94: 105511.
- [16] 杨峥, 郭占林, 王宇飞. 整合素  $\alpha_v\beta_3$  与肿瘤关系的研究进展 [J]. *内蒙古医科大学学报*, 2022, 44(6): 660-663.
- [17] Kottmann V, Kolpeja E, Baumkötter G, *et al.* Bone sialoprotein stimulates cancer cell adhesion through the RGD motif and the  $\alpha_v\beta_3$  and  $\alpha_5\beta_1$  integrin receptors [J]. *Oncology Letters*, 2024, 28(5): 542.
- [18] 刘玉鑫, 黎桦, 刘磊, 等. 整合素在肝癌中的作用机制 [J]. *医学信息*, 2023, 36(15): 183-187.
- [19] Wei M, Lu T, Nong Z, *et al.* Reductive response and RGD targeting nano-graphene oxide drug delivery system [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, 53: 101202.
- [20] Guo L, Fayan M, Taicheng L, *et al.* Functionalised molybdenum disulfide nanosheets for co-delivery of doxorubicin and siRNA for combined chemo/gene/photothermal therapy on multidrug-resistant cancer [J]. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2021, 73(8): 1128-1135.
- [21] 汪河滨, 李洋, 刘馨刚, 等. 普朗尼克-聚亚胺胺纳米胶束的制备及其细胞生物学特性 [J]. *浙江大学学报(医学版)*, 2017, 46(2): 125-134.
- [22] 路诗佳, 李国飞. 基于微环境特点构建的纳米递药系统在肝癌治疗中的研究进展 [J]. *中国药理学杂志*, 2023, 58(16): 1447-1456.
- [23] Paolo T. Drug carriers: A review on the most used mathematical models for drug release [J]. *Processes*, 2022, 10(6): 1094. ■
- [20] Wang A M, Qu J H, Ru J, *et al.* Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 65(3): 227-233.
- [21] Li X H, Jin X D, Zhao N N, *et al.* Efficient treatment of aniline containing wastewater in bipolar membrane microbial electrolysis cell-Fenton system [J]. *Water Research*, 2017, 119: 67-72.
- [22] Wang Y T, Wang Y K. Investigation of the lamination of electrospun graphene-poly(vinyl alcohol) composite onto an electrode of bio-electro-Fenton microbial fuel cell [J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2017, 7(7): 147-158.
- [23] Yu D H, He J G, Wang Z Y, *et al.* Mineralization of norfloxacin in a CoFe-LDH/CF cathode-based heterogeneous electro-fenton system: Preparation parameter optimization of the cathode and conversion mechanisms of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to  $\cdot$ OH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129240.
- [24] Dugandžić M A, Tomašević V A, Radišić M M, *et al.* Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2017, 336: 146-155. ■

(上接第 121 页)