



第 19卷第2期2025年2月 Vol. 19, No.2 Feb. 2025

(www) http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074

DOI 10.12030/j.cjee.202410039 中图分类号 X513 文献标识码 A

# 二氧化氯降解废水中多柔比星的反应动力学与降 解机理

周美萱<sup>1,2</sup>, 吴明松<sup>1,2,∞</sup>, 刘阳<sup>1,2</sup>, 刘天雨<sup>1,2</sup>, 苗玉颖<sup>3</sup>

1. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819; 2. 秦皇岛市节水治污与生态修复重点实验室, 秦皇岛 066004; 3. 仁合益康集团, 石家庄 050035

摘 要 近年来,多柔比星等蔥环类抗生素被广泛应用于医疗、畜牧业等,其在水中的半衰期较大,对人类健康和环 境产生了较大威胁。二氧化氯 (ClO<sub>2</sub>) 因氧化性强且不产生卤代消毒副产物等优点,具有降解抗生素的潜在能力。因 此,该研究使用 ClO<sub>2</sub>降解盐酸多柔比星 (DOX),探究了影响降解的因素以及反应动力学,此外,利用高相液相色谱。质谱联用分析了降解产物,使用量子化学计算揭示其反应活性位点,通过将实验结果与理论计算结合阐述其降解机 理。结果表明,当 ClO<sub>2</sub> 质量浓度为 0.8 mg·L<sup>-1</sup>、温度为 25 ℃、pH 为 7.5 时,ClO<sub>2</sub>降解 DOX 效果最好,降解率为 94.07%;ClO<sub>2</sub>降解 DOX 符合二级反应动力学模型,反应速率常数为 2.41×10<sup>-2</sup> mmol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>;反应活化能为 *E*<sub>a</sub>=25.46 kJ·mol<sup>-1</sup>;DOX 在碱性条件下比酸性条件下更容易被降解。量子化学计算结果表明,DOX 的 C—C 单键容易受到亲核 攻击,O—H 键容易受到亲电攻击;O26、O39、C20 为亲电反应位点。质谱解析结果发现,DOX 被 ClO<sub>2</sub> 氧化后发生 了自由基的抽氢及加成反应,反应降解产物分别为 M+16、M+32、M-157、M-241、M-396,与计算结果基本一致。通 过分析 DOX 降解过程中毒性的变化发现,存在毒性较强的中间产物。 关键词 多柔比星;二氧化氯;降解动力学;反应历程;量子化学计算

世界卫生组织 (world health organization, WHO)称,癌症是全球第二大死亡原因。2020年全球有 1 930×10<sup>4</sup> 新癌症病例、1 000×10<sup>4</sup> 癌症死亡,预计到 2032年,每年新增癌症病例将上升到 2 200×10<sup>4</sup>,这意味着抗癌类抗生素的消费量将急剧增加<sup>[1]</sup>。但抗生素使用后不会被生物体完全吸收,其以原药或代谢物的形式通过粪便或者尿液排出体外<sup>[2]</sup>,导致环境中存在大量残留抗生素及其衍生物,并迁移至地表水、地下水并进入饮用水处理及输送系统中<sup>[3-4]</sup>。在市政污水、污水处理厂、地表水和地下水中,经常可以检测到 µg·L<sup>-1</sup>级的环丙沙星、磺胺类药物、罗红霉素、脱水红霉素等药物<sup>[5-7]</sup>。抗生素类药物一般都是非特异性的、缺乏选择性,一方面在任何真核生物体中都会引起细胞毒性、基因毒性、诱变、致畸和内分泌干扰作<sup>[8-13]</sup>,改变水环境中的微生物群落,并且导致耐药基因的产生<sup>[14-16]</sup>;另一方面抗生素通过食物链在人体内富集,对人体的肠道疾病产生过敏影响,甚至有些还会产生"三致效应"<sup>[17]</sup>,长期富集抗生素会损害人体的免疫系统,甚至严重的影响各项生理功能<sup>[18]</sup>。

蒽环类抗生素是一种新型污染物,其代表物柔红霉素、多柔比星、表柔比星等在水环境中的半衰期时间 较长,属于难以降解的有机物。目前利用生物降解<sup>[19]</sup>、吸附<sup>[20-21]</sup>、光催化氧化<sup>[21]</sup>、电化学氧化<sup>[23-24]</sup>等高级氧 化技术对该类抗生素进行氧化降解的相关研究较多。FRANQUET等<sup>[19]</sup>利用序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR)对废水中的柔红霉素、多柔比星进行降解实验发现,柔红霉素的降解速率要比多柔比星快很 多,反应 15 min 内,柔红霉素被降解致检测下限,多柔比星仅降解了 60%。但生物降解技术在利用微生物 处理高浓度抗生素废水的过程时,会对微生物产生毒性作用并且诱导一些致病菌产生耐药性的风险。 GHODRATI等<sup>[20]</sup>使用氧化石墨烯、活性炭和多壁碳纳米管作为吸附材料对柔红霉素进行吸附动力学的比较 研究,发现石墨烯具有较短的吸附平衡时间及较高的吸附率,其吸附平衡时间为 30 min,能够吸附 88% 的

收稿日期: 2024-10-11 录用日期: 2025-01-08

基金项目: 安徽省教育厅重大项目 (2024AH040184); 驻冀高校成果转化项目 (241200074A)

**第一作者:**周美萱(2001—),女,硕士研究生,研究方向为二氧化氯水消毒,zhoumeixuan2001ok@163.com **⊠通信作者:**吴明松(1982—),男,博士,讲师,研究方向为环境安全消毒理论与应用,wumingsong@qhd.neu.edu.cn

柔红霉素,而活性炭和多壁碳纳米管材料的吸附平衡时间长达 300 min 和 1 400 min,吸附率仅达到 51% 和 68%。但吸附过程只是将污染物富集,并没有实质性的将污染物进行降解矿化,因此,会存在二次污染的风险。DUMITRU等<sup>[22]</sup>通过热解草酸铋铁配合物制得 BiFeO<sub>3</sub>,探究其在光催化与单纯的紫外照射对多柔比星的降解差异。结果表明,BiFeO<sub>3</sub>的光催化在 150 min 后可去除 79% 的多柔比星,而单纯紫外照射仅可去除 33%。但由于光催化技术对于透光度要求较高,如果水体中的悬浮物较多、色度较高就会影响光催化效果,进而会影响处理效果。

二氧化氯 (ClO<sub>2</sub>) 是一种环境友好型的强氧化剂和消毒剂,在水处理工艺中作为氯消毒的替代产品可以有效降解水中有机污染物,去除还原态铁、锰及硫化物等无机污染物,同时不会产生具有三致作用的有机卤代物<sup>[25]</sup>;也可在防疫灭疫、水产畜牧养殖和造纸制浆漂泊等领域中广泛应用。ClO<sub>2</sub> 通过单电子转移的形式与有机物发生氧化还原反应,能够有效降解吡唑酮<sup>[26]</sup>、氟喹诺酮<sup>[27]</sup>、磺胺类<sup>[28]</sup>等药物,因此具有降解抗生素的潜在能力。侯智昊等<sup>[29]</sup>利用 ClO<sub>2</sub> 降解磺胺甲基噁唑和磺胺脒,初始浓度为 0.5~2.5 μmol·L<sup>-1</sup>的磺胺甲基噁唑与初始浓度大于 20 μmol·L<sup>-1</sup> 的 ClO<sub>2</sub> 反应 30 s 后,去除率可达到 83% 以上;而磺胺脒在 ClO<sub>2</sub> 初始浓度大于 50 μmol·L<sup>-1</sup> 时,反应 120 s 去除率达到 95%;并且酸性条件下会抑制 ClO<sub>2</sub> 对磺胺类抗生素的降解,而在碱性条件下反应 120 s 后几乎都能够完全被降解。

为了充分利用优良消毒剂 CIO<sub>2</sub> 的氧化效果,减轻抗生素对环境污染,本研究通过考察 CIO<sub>2</sub> 对盐酸多柔 比星 (DOX) 的去除效果、影响因素、反应动力学以及降解机理,可供同类有机污染物的反应参考,也可为 进一步确定工程应用参数提供科学依据。对控制环境中的新型抗生素的污染、生物毒性等潜在的环境威胁具 有重要的理论意义和应用价值。

# 1 材料和方法

#### 1.1 CIO, 的制备和 DOX 来源

采用 GB26366-2021《二氧化氯消毒剂卫生要求》A1.4.2 的方法制备高纯二氧化氯。二氧化氯母液质量 浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup>,使用前进行标定。DOX 购买于上海阿拉丁生化科技有限公司,色谱纯,纯度为 98%。制备 DOX 标准溶液时,称取 0.05 g DOX,用少量超纯水溶解后转至 50 mL 的容量瓶中,将制得质量浓度 为 1.0 g·L<sup>-1</sup> 的标准溶液放在 4 ℃ 的冰箱中避光存储。

#### 1.2 CIO, 对 DOX 降解效果及影响因素实验

1) ClO<sub>2</sub> 初始浓度对降解效果的影响实验。反应容器采用体积为 100 mL 的聚四氟乙烯玻璃瓶,用锡纸包 裹住避光。量取 60 mL 质量浓度 5 mg·L<sup>-1</sup> 的 DOX 于聚四氟乙烯玻璃瓶中,调节 pH 为 7.5±0.1,放在恒温 水浴磁力搅拌器中,设定温度为 (25±1) ℃。加入质量浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 ClO<sub>2</sub> 对 DOX 进行降解。开启磁力搅拌器,控制转速为 200 r·min<sup>-1</sup>,用移液枪分别在 0、5、10、20、30 min 吸取 5 mL 的反应溶液于已经盛有 20 µL 的 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的硫代硫酸钠溶液的棕色小瓶中终止反应。

2) 温度对降解效果的影响实验。ClO<sub>2</sub> 质量浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup>,溶液 pH 控制在 7.5±0.1。对于实验过程 中低温条件,利用恒温磁力搅拌器进行加热控制;对于高温条件,利用冰块水浴降温。

3) pH 对降解效果的影响实验。实验过程基本与上述方法基本相同, ClO<sub>2</sub> 质量浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup>, 用 HCl 和 NaOH 对 DOX 溶液进行调节所需 pH 条件,同时控制溶液温度为 (25±1) ℃。

4) 抗生素浓度对降解效果的影响实验。ClO<sub>2</sub> 质量浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup>,量取 60 mL 质量浓度为 2、5、 10、15、20 mg·L<sup>-1</sup> 的 DOX 于聚四氟乙烯玻璃瓶中,控制 pH 为 7.5±0.1、温度为 (25±1) ℃,放在恒温水浴 磁力搅拌器中,使用移液枪分别在 0、5、10、20、30 min 吸取 5 mL 的反应溶液,用硫代硫酸钠进行淬灭。

# **1.3** CIO<sub>2</sub> 降解 DOX 反应动力学实验

1) ClO<sub>2</sub>降解 DOX 反应速率常数及反应级数实验。取 60 mL 质量浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup> 的 DOX 浓度于 100 mL 聚四氟乙烯玻璃瓶中,再加入高浓度的 ClO<sub>2</sub>溶液,使其混合后溶液中 ClO<sub>2</sub>质量浓度大于 50 mg·L<sup>-1</sup>,即超过 DOX 初始浓度的 10 倍以上,在水浴中保持反应温度为 (25±1) ℃,开启磁力搅拌器,控制 转速为 200 r·min<sup>-1</sup>。使用移液枪分别在 0、20、40、60、120 s 时吸取 5 mL 反应 DOX 后的溶液,用硫代硫 酸钠进行淬灭。

2) pH 对 DOX 的反应速率常数影响实验。DOX 质量浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, ClO<sub>2</sub> 质量浓度为 6.5 mg·L<sup>-1</sup>, 控 制反应温度为 (25±1) ℃, 溶液 pH 分别为 5.2、7.5、8.2、9.0。

3) 温度对 DOX 的反应速率常数影响实验。DOX 初始质量浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, ClO<sub>2</sub> 质量浓度为 6.5 mg·L<sup>-1</sup> 条件下,溶液 pH 为 7.5±0.1,控制反应温度为 7、14、20、30 ℃。

本文中各参数采用孤立变量法确定,使 ClO<sub>2</sub> 浓度大于 DOX 的 10 倍以上,可视为 ClO<sub>2</sub> 在反应的整个 过程中浓度几乎不变,因此 ClO<sub>2</sub> 降解 DOX 的反应动力学方程根据式 (1) 和式 (2) 计算。

$$\nu = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{DOX}}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{DOX}]^{n^2} \tag{1}$$

$$k_{\rm obs} = k_{\rm app} [\rm ClO_2] \tag{2}$$

式中:  $\frac{dc_{DOX}}{dt}$ 为 DOX 浓度随时间的变化速率;  $k_{obs}$ 为准一级反应速率常数;  $k_{app}$ 为表观二级反应速率常数; [CIO<sub>2</sub>] 和 [DOX] 分别为 CIO<sub>2</sub> 和 DOX 的浓度。

#### 1.4 DOX 分析方法

本研究利用高效液相色谱 (HPLC, LC-10AT) 对 DOX 的标准样品和降解后样品的残留含量进行检测, 根据峰面积的进行定量分析,所用色谱柱型号为 ZORBAX SB-C18。每次做 3 组平行实验,取平均值。

检测 DOX 的色谱条件如下。流动相为甲醇: 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 磷酸二氢铵 (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>):乙酸=30:20:0.1。 色谱条件:检测波长为 254 nm,进样量为 20 μL,柱温为 25 ℃,流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, DOX 的保留时间 为 4.5 min。

#### 1.5 降解产物的分析方法

DOX 降解产物采用高效液相色谱-质谱联用仪,仪器型号为赛默飞世尔公司静电场轨道阱质谱联用仪 (HPLC—MS),色谱柱为 Themo Scientific TM Hypersil GOLD C18 Column(50×2.1 mm, 1.9 µm)。DOX 采 用梯度洗脱,流动相 A 为水, B 为乙腈, 0~1 min 5% B, 1~8 min 5%~70% B, 8~9 min 70%~100% B, 9~14 min 100% B, 14~14.1 min 100%~50% B, 14.1~17 min 5% B, 流速为 0.3 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 10 µL, 柱温为 30 ℃。质谱方法为 ESI+正离子模式;气帘气,35 Pa; Gas 1, 45 psi; Gas 2, 45 psi; 温度为 500 ℃;离子化压力为 5 000 V,去簇电压为 70 V;全扫描范围, *m*/*z* 150~1800;裂解电压为 5 V; CE Spread, 0 V。

#### 1.6 量子化学计算

本研究利用 Gaussian 16 软件的 B3LYP/6-31G(d, p) 方法对 DOX 分子进行结构优化,再利用更精密的 基组 6-311++G(2d, p) 进一步分析,选用高级别基组的目的是在研究化学反应的机理,特别是过渡态和反应 路径时,高级别的基组可以提供更可靠的能量梯度和几何结构;使用 DFT 方法,经 B3LYP 密度泛函的 6-311++G(2d, p) 基组进行结构优化;再利用 Gaussian View 以三维形式查看分子轨道,找到分子中能量最高 的占据轨道 (HOMO) 和能量最低的未占据轨道 (LUMO)。选用极化连续介质模型,所选溶剂为水进行相关 的化学计算。本文所用到的量子化学计算描述符有最高占据分子轨道 (HOMO)、最低未占据分子轨道 (LUMO)、前线轨道能隙 (Δ*E*)(式 (3))、化学势 (μ)(式 (4))、硬度 (η)(式 (5))、亲电指数 (ω)(式 (6)),利用这 些参数分析 DOX 的相关反应特性。

$$\Delta E = |E_{\rm HOMO} - E_{\rm LUMO}| \tag{3}$$

$$\mu = \frac{I+A}{2} \tag{4}$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \tag{5}$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \tag{6}$$

式中:  $\Delta E$  为前线轨道能隙, eV;  $E_{HOMO}$  为最高占据分子轨道的能量, eV;  $E_{LUMO}$  为最低未占据分子轨道的能量, eV;  $\mu$  为化学势, eV;  $\eta$  为硬度, eV;  $\omega$  为亲电指数, eV; I 为电离势, eV; A 为电子亲和能, eV。

1.7 福井函数

为了探究不同分子中不同位点的反应活性,FUKUI等<sup>[30]</sup>引入了福井函数 (Fukui) 这一理论。分子中每

个原子的亲电攻击、亲核攻击、自由基攻击的 Fukui 函数分别根据式 (7)、式 (8) 和式 (9) 计算。

$$f^{-}(r) = q_i(N) - q_i(N-1)$$
(7)

$$f^{+}(r) = q_{i}(N+1) - q_{i}(N)$$
(8)

$$f^{0}(r) = \frac{f^{-}(r) + f^{+}(r)}{2} \tag{9}$$

式中: $q_i(N)$ 、 $q_i(N-1)$ 、 $q_i(N+1)$ 表示中性分子、失去1个电子、得到1个电子的带电分布状态; $f^+(r)$ 表示 原子的亲核反应活性的大小、 $f^-(r)$ 表示原子的亲电反应活性的大小、 $f^0(r)$ 表示自由基攻击的活性大小。

## 1.8 分配系数的计算

本文通过计算每种降解产物的分配系数 (log*P*) 来判断产物的脂溶性,进而推断 ClO<sub>2</sub> 对 DOX 降解后的 产物潜在的健康风险。log*P* 数值越大,说明该物质具有亲脂性越强,数值越小说明亲水性越强。一般情况 下,当 log*P*≤5 时,对生物的致死性和慢性毒性随着数值的增大而增大<sup>[31]</sup>。本文采用中国科学院上海有机化 学研究所开发的 XLOGP3 工具<sup>[32]</sup>,对优化后蒽环类抗生素分子本身、以及被 ClO<sub>2</sub> 降解后产物的 log*P* 进行 计算,通过分析降解前后毒性变化来评估潜在的风险。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 CIO, 对 DOX 的降解效果及影响因素

1) ClO<sub>2</sub> 初始浓度对降解效果的影响。当温度为 (25±1) ℃、pH 为 7.5±0.1、DOX 初始质量浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>时, ClO<sub>2</sub> 初始浓度对降解效果的影响情况如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可以看出,随着 ClO<sub>2</sub> 的浓度



Fig. 1 Effects of initial concentration of ClO<sub>2</sub>, temperature, pH, and initial concentration of DOX on DOX degradation

增加,DOX的去除率均有上升,当 ClO<sub>2</sub>质量浓度高于 0.6 mg·L<sup>-1</sup> 后,DOX 去除率上升趋势减缓。这是由于 ClO<sub>2</sub> 的氧化能力随其浓度的增加而显著提升,从而有效地攻击和破坏 DOX 分子中的化学键,但当 ClO<sub>2</sub> 质量浓度超过 0.6 mg·L<sup>-1</sup> 后,几乎所有的 DOX 分子均已与 ClO<sub>2</sub> 充分反应,导致反应体系趋近于饱和 状态,因此,进一步增加 ClO<sub>2</sub> 浓度并不会显著提高去除率。此外反应时间在 5 min 内去除效果显著,5 min 后反应几乎达到平衡状态。DOX 在接触 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 ClO<sub>2</sub> 30 min 后,降解率分 别为 35.31%、40.95%、66.97%、93.09%、94.07%,增加 ClO<sub>2</sub> 浓度能够有效地去除 DOX。

2) 温度对降解效果的影响。当 pH 为 7.5±0.1、DOX 初始质量浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>、ClO<sub>2</sub> 初始质量浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup> 时,温度对降解效果的影响结果如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可看出,随着温度的升高,ClO<sub>2</sub> 对 DOX 的去除率没有显著变化,30 min 后去除率分别达到 48.32%、50.65%、63.22%、60.45%、60.33%,这 表明 ClO<sub>2</sub> 去除 DOX 的能力受温度影响很小。

3) pH 对降解效果的影响。当温度为 (25±1) ℃, DOX 初始质量浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, ClO<sub>2</sub> 初始质量浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup> 时, pH 对降解效果的影响结果如图 1(c) 所示。由图 1(c) 可以看出,随着溶液 pH 的增加 ClO<sub>2</sub> 对 DOX 的降解效果显著增加。DOX 溶液在 pH 为 4.8、5.2、7.5、8.5、9.5 接触 30 min 后去除率分别 达到 54.02%、62.25%、66.18%、64.22%、67.80%。酸性条件下对 DOX 的降解率要弱于碱性,这是因为 ClO<sub>2</sub> 的氧化还原电位与 pH 呈线性关系,当 pH 每增加 1,其氧化还原电位增加 0.062 V<sup>[33]</sup>,因此 ClO<sub>2</sub> 氧化 能力也随之增加。

4) DOX 浓度对降解效果的影响。当温度为 (25±1) ℃、pH 为 7.5±0.1、ClO<sub>2</sub> 初始质量浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup> 时, DOX 浓度对降解效果的影响结果如图 1(d) 所示。由图 1(d) 可以看出, DOX 的去除率随着其初始浓度 的增加而明显降低, DOX 初始质量浓度为 2、5、10、15、20 mg·L<sup>-1</sup> 时, 与 ClO<sub>2</sub> 反应 30 min 后去除率分 别达到 93.41%、78.28%、49.5%、40.16%、28.43%。因为 ClO<sub>2</sub> 初始质量浓度较低仅为 0.6 mg·L<sup>-1</sup>, 去除率 过低有可能是由于 ClO<sub>2</sub> 添加量过低, 大量 DOX 未能与 ClO<sub>2</sub> 反应而残留导致降解效率低。

#### 2.2 CIO, 降解 DOX 的反应动力学

1) ClO<sub>2</sub> 降解 DOX 反应速率常数及反应级数。不同 ClO<sub>2</sub> 浓度下 ln( $c_0/c_1$ ) 对反应时间 *t* 作图,结果如 图 2(a) 所示。由图 2(a) 可以看出, ln( $c_0/c_1$ ) 与时间呈良好的线性关系 ( $R^2$ >0.98), 该反应同样符合拟一级动力 学模型,因此 DOX 的反应级数为 1。将图 2(a) 中的每条拟合直线斜率 (即  $k_{obs}$ ) 与 ClO<sub>2</sub> 浓度进行拟合得到一 条直线,如图 2(b) 所示。可以看出  $k_{obs}$  与 ClO<sub>2</sub> 浓度呈良好的线性关系 ( $R^2$ =0.992),反应速率随着 ClO<sub>2</sub> 浓度 的增加而加快,所以 ClO<sub>2</sub> 反应级数为 1,因此该回归直线的斜率为反应的二级反应速率常数, $k_{app}$ =2.41× 10<sup>2</sup> M<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,因此 ClO<sub>2</sub> 降解 DOX 符合二级反应动力学模型。不同 ClO<sub>2</sub> 浓度与 DOX 反应动力学参数如 表 1 所示。





Fig. 2 Kinetic fitting curves of DOX degradation by  $ClO_2$  at different concentrations; (b) Fitting curves of  $k_{obs}$  and  $ClO_2$  initial concentrations

2) pH 对 DOX 的反应速率常数影响。在不同 pH 下 将 ln(*c*<sub>0</sub>/*c*<sub>*t*</sub>) 对反应时间 *t* 作图 (图 3(a)); pH 与 *k*<sub>obs</sub> 关系如图 3(b) 所示。由图 3(a) 和图 3(b) 可看出,当 pH=5.2~9.0 时,ClO<sub>2</sub> 对 DOX 降 解速率逐渐升高,反应速率常数由 2.00×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> 上 升到 4.03×10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>。表明酸性条件下抑制 ClO<sub>2</sub> 对 DOX 的降解,而碱性条件下能够促进降解。 表 1 不同  $ClO_2$  浓度下降解 DOX 动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of DOX degradation by  $ClO_2$  at different concentrations

$[ClO_2]_0 / (mg \cdot L^{-1})$	$k_{\rm obs}/{ m s}^{-1}$	$T_{1/2}/s$	$R^2$
6.5	0.024 98	27.45	0.998
7.0	0.026 22	26.44	0.994
8.0	0.028 34	24.46	0.987
9.0	0.031 59	21.94	0.988

3) 温度对 DOX 的反应速率常数影响。不同 温度下 ln(*c*<sub>0</sub>/*c*<sub>*i*</sub>) 与反应时间 *t* 关系如图 4(a) 所示,

 $E_a$ 可以通过  $k_{app}$ 与温度拟合得到,拟合结果见图 4(b),不同温度下各反应的动力学参数见表 2。由图 4(a)~(b)可看出: $k_{app}$ 与温度之间有良好的线性关系 ( $R^2$ =0.995);根据拟合曲线斜率可以计算出 ClO<sub>2</sub> 与 DOX 反应活化能为 25.46 kJ·mol<sup>-1</sup>。由表 2 可以得到,温度每升高 10 °C, $k_{app}$ 会增加 1.41 倍。因此,当温度升高,DOX 的反应速率上升。这是因为温度升高,反应体系中分子平均动能增大,活化分子增多,反应体系中各分子有效碰撞次数增加,使反应速率加快。



图 3 不同 pH 下降解 DOX 的动力学拟合曲线;不同 pH 下 DOX 的反应速率常数

Fig. 3 Kinetic fitting curves of DOX degradation at different pH levels; The reaction rate constant of DOX at different pH



图 4 不同温度下 ClO<sub>2</sub> 降解 DOX 的拟合曲线;  $k_{app}$  与温度的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves of ClO<sub>2</sub> degradation DOX at different temperatures; Fitting curve of  $k_{app}$  and temperature

#### 2.3 CIO<sub>2</sub> 降解 DOX 的机理

1) DOX 分子结构与反应活性位点分析。分子的结构能够反映出分子的反应活性,对 DOX 进行结构优

化后的图形见图 5,分子主要键长的信息见表 3。 从表 3 可以看出,从整体上看 DOX 分子上的 C--C、C=C、C--O、C=O、C--H、O--H、C--N、 N--H的键长平均值分别为 1.516 2、1.401 1、 1.408 4、1.226 4、1.089 1、0.975 8、1.464 8、 1.017 0 Å。与苯环上的 C---C 单键的键长相比, 支链上的 C5--C7 单键以及含氧六元环上的 C--C 单键的键长较大。键长顺序为 C--C>C--N> C--O>C=O>C--H>N--H>O--H。从上述结果可以 看出,DOX 分子中支链上和含氧六元环上的 C--C 单键在降解过程中很容易受到亲核攻击<sup>[34]</sup>, 且 O---H 键相较于其他类型的化学键的键长均小, 说明该化学键容易受到亲电攻击。

DOX 的静电势和前线分子轨道能量等信息预示着其具有不同的反应特性,但具体的反应活性位点仍不明确。而亲电自由基的反应活性对于有机分子反应途径的研究及为重要。利用福井函数对DOX 的亲核反应位点、亲电反应位点及自由基反应位点进行分析。表 4 列出 DOX 的亲核攻击(f<sup>+</sup>)和亲电攻击(f<sup>-</sup>)。一般情况下,福井函数值越大,说明该原子为主要攻击位点。由表 4 可以看出,DOX 的f<sup>-</sup>最大值在蒽醌环上的 O26、O39 原子上,说明 O26 和 O39 容易受到亲电攻击。

表 2 不同温度下 CIO<sub>2</sub> 降解 DOX 的反应动力学参数 Table 2 Kinetic parameters of DOX degradation by CIO<sub>2</sub> at

different temperatures

温度/℃	$k_{\rm obs}/{ m s}^{-1}$	$k_{app}/(\text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1})$	$R^2$	
7	0.012 82	133.04	0.982	
14	0.019 99	207.45	0.989	
20	0.030 13	312.68	0.988	
30	0.042 53	441.37	0.994	



图 5 DOX 优化后分子结构图

Fig. 5 Molecular structure of DOX

2) NPA(natural population analysis) 电荷分布分析。CIO<sub>2</sub> 降解 DOX 的过程会发生电子的得失,而分子的电荷分布影响其反应特性。DOX 分子的静电荷分布,其中 C1、C2、C4、C6、C8、C14、C15、C20、C23、C24、C28、C29、C34、C35、C37 所带电荷为-0.035、-0.123、-0.404、-0.437、-0.110、-0.426、-0.045、-0.584、-0.213、-0.139、-0.074、-0.172、-0.158、-0.180、-0.199 a.u.,其余的碳原子均带正电,所有的氧原子均带负电,其中 O26 和 O39 所带电荷为-0.698 和-0.720 a.u.,所有氢原子均带正电,反应过程中 C20、O39、O26 容易受到亲电攻击。DOX 在发生降解的过程中蒽醌环上的羟基取代基中的氧原子以及个别碳原子容易发生亲电攻击。图 6 为 DOX 的静电势图,其中蓝色到红色区域表示电子云由稀疏到密集部分。可以看到 DOX 的电子云密度较大的区域主要集中在氧原子周围,电子云密度较小的区域主要集中在载原子局围。

3) 前线分子轨道分析。HOMO 和 LUMO 轨道图形能够直观地看到分子容易得失电子的区域。若分子中 的某部分被 HOMO 轨道所覆盖区域较大,说明该区域容易发生失去电子的情况;若分子中的某部分被 LUMO 轨道所覆盖区域大,说明该区域容易发生得电子的情况。图 7显示了 DOX 前线分子轨道图,其中绿 色区域代表正相位、红色区域代表负相位。从图 7 中可以看到,对于 DOX 的 HOMO 轨道主要聚集在二羟 基取代苯环上的氧原子与碳原子周围,说明该区域容易受到亲电试剂攻击,其 LUMO 轨道分布主要集中在 蒽醌环上的碳原子周围和苯环上的含氧双键周围,则该区域容易发生亲核试剂攻击。DOX 的最高占据分子轨 道能量为-5.95 eV,最低未占据分子轨道能量为-2.88 eV,前线轨道能隙为 3.069 eV,化学势为 4.42 eV, 硬度为 1.54 eV,亲电指数为 6.34 eV,电离势为 5.95 eV,电子亲合能为 2.88 eV。

综上所述,通过分子结构与反应活性位点分析可知 DOX 分子中支链上和含氧六元环上的 C-C 单键相对 较长,这使它们在降解过程中更容易受到亲核攻击。O—H 键的键长数值较小,表明这个化学键容易受到亲 电攻击。福井函数的  $f^+$ 和  $f^-$ 指数表明,DOX 的  $f^-$ 最大值在蒽醌环上的 O26、O39 原子上,这表明这些原子 容易受到亲电攻击。在 ClO<sub>2</sub> 降解 DOX 的过程中,分子中电子密度较高的区域,特别是蒽醌环上的羟基和个 别碳原子,更容易受到亲电攻击。静电势图进一步确认了氧原子周围的电子云密度较大,表明这些区域在化

349

表 3 DOX 的键长 Table 3 Bond length of DOX

# 表4 DOX 中每个原子福井函数值

Table 4 Fukui function values per atom for DOX

化学键	键长 /Å	化学键	键长 /Å	化学键	键长 /Å	原子	$f^{-}$	$f^+$	原子	$f^{-}$	$f^{\scriptscriptstyle +}$	原子	$f^{-}$	$f^+$
C1—C2	1.384 4	C7—C8	1.530 3	C15—H52	1.093 16	1C	0.024 6	0.043 6	24C	0.034 5	0.018 5	47H	0.003 8	0.002 2
C2—C3	1.513 2	C5—O11	1.427 68	C16—H53	1.092 45	2C	0.024 7	0.041 5	25C	0.048 7	0.025 2	48H	0.005 2	0.007 5
C3—C4	1.526 73	C8—O9	1.438 1	C18—H55	1.093 86	3C	0.002 9	0.005 8	260	0.066 8	0.022 4	49H	0.002 1	0.005 6
C4—C5	1.541 98	C25—O26	1.357 34	C20—H56	1.090 61	4C	0 004	0 004 1	27C	0 008 7	0.052.4	50H	0 004 3	0 001 1
C5—C6	1.551 78	C22—O39	1.342 57	С20—Н57	1.090 88	50	0.002.6	0.003	280	0.001.3	0.024.9	51H	0.006.9	0.004.5
C1—C25	1.406 806	C32—O36	1.344 38	C20—H58	1.091 67	60	0.002.0	0.005	200	0.001 5	0.024 )	5211	0.000 /	0.004 5
C22—C23	1.410 19	C37—O36	1.431 35	С35—Н64	1.080 07	0C	0.004 3	0.000 8	290	0.004 /	0.0172	5211	0.008 1	0
C23—C24	1.417 93	C3—O12	1.441 54	C24—H63	1.082 75	/0	0.000 2	0.000 3	30C	0.008 4	0.063 6	53H	0.011 /	0.006 /
C24—C25	1.402 01	O12—C13	1.412 31	C33—H62	1.078 81	8C	0.005 1	0.004 5	310	0.023 5	0.079 5	54H	0.005 9	0.000 1
C23—C30	1.471 68	C13—O19	1.420 48	С37—Н66	1.091 54	90	0.001 5	0.000 2	32C	0.018	0.023 2	55H	0.003 4	0.000 3
C29—C30	1.469 62	C18—O19	1.444 57	С37—Н67	1.091 51	100	0.010 6	0.007 4	33C	0.024 3	0.040 6	56H	0.006	0.003 6
C28—C29	1.408 09	C16—O17	1.432 25	С37—Н65	1.086 36	110	0.014 7	0.014 7	34C	0.025 7	0.049 1	57H	0.005 1	0.000 7
C27—C28	1.493 56	C30—O31	1.245 67	C15—N21	1.464 81	120	0.006 2	0.007 3	35C	0.025 6	0.025 2	58H	0.009 2	0.007
C24—C27	1.475 73	C27—O38	1.223 91	N21—H59	1.016 56	13C	0.000 3	0.000 9	360	0.019 1	0.010 8	59H	0.022 5	0.006 4
С29—С32	1.421 08	C7—O10	1.209 52	N21—H60	1.017 5	14C	0.003 3	0.000 3	37C	0.008 8	0.011 2	60H	0.019 9	0.003 9
C32—C33	1.399 35	C3—H40	1.088 06	O9—H41	0.966 93	15C	0.009 4	0.000 8	380	0.033 3	0.083 5	61H	0.017 5	0.011 6
C33—C34	1.385 47	C4—H41	1.089 86	O11—H48	0.966 04	16C	0 010 4	0 001 6	390	0 072 4	0 035 3	62H	0 014 8	0.023.2
C34—C35	1.386 5	C4—H42	1.089 7	017—H54	0.966 76	170	0.010.5	0.006.8	40H	0.005.8	0.007.8	63H	0.017.1	0.028
C28—C35	1.388 76	С6—Н44	1.091 73	O39—H68	1.000 57	100	0.0195	0.000 8	4011	0.005 8	0.007 8	6411	0.017 1	0.028
C13—C14	1.521 01	C6—H43	1.085 42	O26—H61	0.978 63	180	0.004 6	0.000 8	41H	0.0116	0.014 4	04H	0.013 1	0.018 3
C14—C15	1.529 72	C8—H45	1.084 75	C1—C6	1.503 36	190	0.004 1	0.001 5	42H	0.005 4	0.004 2	65H	0.009 7	0.014
C15—C16	1.540 17	C8—H46	1.091 07			20C	0.005 8	0.002 1	43H	0.007 5	0.008 9	66H	0.009 7	0.011 5
C16—C18	1.528 21	С13—Н49	1.092 06			21N	0.033 6	0.003 9	44H	0.009 3	0.013 2	67H	0.010 1	0.011 8
C18—C20	1.514 04	C14—H51	1.093 32			22C	0.042 5	0.022	45H	0.011 8	0.011 1	68H	0.015 3	0.012
C5—C7	1.535 75	C14—H50	1.090 1			23C	0.038 2	0.013	46H	0.005	0.005 2			

学反应中可能更活跃。在 DOX 分子中, HOMO 轨道的高电子密度区域,特别是二羟基取代苯环上 的氧原子和碳原子,倾向于吸引亲电试剂的攻击。 相反,LUMO 轨道覆盖的区域,即蒽醌环上的碳 原子和苯环上的含氧双键附近,更可能遭遇亲核试 剂的攻击。

2.4 CIO, 降解 DOX 的降解产物分析及降解途径

1) ClO<sub>2</sub> 降解 DOX 的产物分析。不同 pH下 降解前后的 6 组样品所含主要物质的质核比列于 表 5。根据目标化合物的结构和反应原理,共推测 出 5 种降解产物,HPLC-MS 扫描后的质荷比分别 为:560、576、387、303、148,所对应氧化产物 表示为 M+16、M+32、M-157、M-241、M-396(M 表示 DOX 母体质荷比,+或-分别表示产物 相较于 DOX 相对分子质量的损失或者增加,数字 表示损失或增加的量)。从表 5 可以看出,ClO<sub>2</sub> 不









Fig. 7 HOMO and LUMO orbitals of DOX

#### 表5 CIO2 降解 DOX 前后 m/z 的质谱扫描结果

Table 5 The mass spectrometry scan results of m/z before and after DOX degradation by ClO<sub>2</sub>

反应条件	降解前	降解后
未调节 pH	544.17、149.02、344.22、470.36、388.25、475.32、518.88、 158.15、158.15	474.78、406.79、544.17、303.12、576.16、459.27、503.31、 576.17、387.18、158.15、149.02
酸性条件	544.17、425.21、453.34、396.80、405.81、149.02、154.99、 149.02、432.28、388.25、432.28、476.31、566.43、588.41、 158.15	562.66、412.77、544.17、149.02、388.25、520.33、503.31、 547.33、407.79、303.12、509.88、560.17、158.15、576.17、 387.18、158.15
碱性条件	544.17、344.23、415.25、476.31、453.34、520.33、564.35、 340.25、158.15	560.17、149.02、544.17、303.12、458.80、562.66、548.70、 592.15、594.16、476.30、158.15、576.17、560.18、387.18、 158.15

能将 DOX 完全矿化,并且该化合物被 ClO,完全降解后中间产物仍然存在,需要对降解的中间产物进一步进 行分析。此外,各 pH 范围下的空白和降解后的样品同样都检测到了 m/z=158.15 的物质,这是由于在降解后 加入硫代硫酸钠进行了猝灭,确定该物质是硫代硫酸钠。m/z 544.17 在 3 组不同 pH 的降解实验中均被检测 到,因此推测可能是该反应物自身。CIO,在降解酸性、碱性、中性条件的 DOX 下,其产物中都出现了 M+16、M+32、M-157、M-241 四种产物,产物 M-396 的质谱峰虽然存在,但非常小,该产物可能立刻被 矿化成其他小分子产物。且该产物在 ZHAO 等<sup>[35]</sup> 研究中也同样出现,因此将该种产物考虑进产物分析中。

2) ClO, 降解 DOX 的反应途径。HPLC-MS 扫描出可能产物结果如图 8 所示。共推测出 8 种结构式不同 的降解产物,其对应的质荷比分别为 560(a)、560(b)、560(c)、576(a)、576(b)、387、303、148,所对应的 氧化产物表示为 M+16(a)、M+16(b)、M+16(b)、M+32(a)、M+32(b)、M-157、M-241、M-396,其中 a、 b 表示相同的 m/z 下结构不同的产物。

根据福井函数以及电荷分布计算结果可知 DOX 分子上的 C20、O26、O29 容易受到亲电反应攻击。推 测的反应路径如图 8 所示。

反应路径包括以下 3 个方面: 1)反应路径 1, 含羟基的 39 号氧原子被 CIO,氧化过程产生的自由基攻击 后,首先发生自由基的抽氢反应,使氧原子和碳原子处于缺电子状态,氧原子处进一步发生加成反应,得到 中间产物Ⅱ; 2)反应路径 2,含羟基的 26 号氧原子在 ClO,氧化过程产生的自由基攻击后,发生一系列的抽 氢和·OH 加成反应,得到中间产物Ⅲ,反应中间产物Ⅱ和Ⅲ进一步在 ClO,的氧化下生成中间产物V,随后 12 号氧原子与支链上的含氧六元环的 13 号碳原子发生断裂,与此同时 5 号碳原子与 7 号碳原子相连处发生 断裂,最终生成产物 VI和 VII; 3)反应路径 3,C20被 CIO,氧化过程产生的自由基攻击后,同样发生自由基 的抽氢反应和加成反应得到产物 I,进一步含羟基的 26 或 39 号氧原子与 OH 自由基发生反应最终生成产物 Ⅳ。产物Ⅶ和Ⅳ通过发生一系列的开环反应生成最终产物Ⅷ。



图 8 CIO<sub>2</sub> 降解 DOX 的反应路径图

Fig. 8 Reaction path diagram of DOX degradation by ClO<sub>2</sub>

#### 2.5 产物的分配系数

DOX 中间产物 I 的 logP 值为 0.77,产物 II 的 logP 值为 0.8,产物 III 的 logP 值为 0.8,产物 IV 的 logP 值为 0.3,产物 V 的 logP 值为-0.16,产物 VI 的 logP 值为-1.37,产物 VII 的 logP 值为 0.85,产物 VII 的 logP 值为 2.28,DOX 的产物的名称与产物分析结果保持一致。从上文可以看出,DOX 的 logP 值均小于 5。对于 DOX 而言,其本身分配系数为 1.27,而中间产物 VII 的分配系数为 2.28,该产物比 DOX 本身的毒性 要大。表明 ClO<sub>2</sub> 在 DOX 的过程中,有毒性更强的产物出现,但部分的中间产物可以继续被降解成毒性较弱 的终产物。

## 3 结论

1) ClO<sub>2</sub> 浓度、DOX 的浓度、溶液的 pH 对去除 DOX 效果有很大的影响,低浓度 ClO<sub>2</sub> 对于在不同温度 下 DOX 降解效果的差异不显著;碱性条件下 DOX 相较于酸性条件下的去除率及反应速率都快,说明碱性 条件下能够加速反应的进行。

2) ClO<sub>2</sub> 对于 DOX 的降解符合二级反应,反应速率常数为  $2.41 \times 10^{-2}$  mmol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>;温度越高,DOX 的反应速率常数也随之增加。DOX 的反应活化能为  $25.46 \text{ kJ·mol}^{-1}$ 。

3) 根据 NPA 电荷分布及福井函数综合分析, DOX 的主要亲电反应位点分别为 O26、O39、C20;通过 HPLC-MS 检测出的产物结果与量子化学计算所确定的反应位点,推测 DOX 在被降解过程中经历了抽氢反 应、自由基的加成反应。

4) 通过计算 DOX 降解前后的 logP 值,发现 DOX 降解过程中产物 III的 logP 值大于 DOX 说明中间产物毒性较强,但部分中间产物可以进一步被 CIO<sub>2</sub> 降解为毒性更小的产物。

#### 参 考 文 献

[1] International Agency for Research on Cancer. Latest global cancer data: Cancer burden rises to 19.3 million new cases and 10.0 million cancer deaths in

2020[R]. World Health Organization, 2020.

- [2] QIN K, ZHAO Q, YU H, et al. A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: Insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms [J]. Environmental Research, 2021, 199: 111360.
- [3] KÜMMERER K. Significance of antibiotics in the environment [J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2003, 52(1): 5-7.
- [4] WANG J, ZHUAN R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview [J]. Science of The Total Environment, 2020, 701: 135023.
- [5] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [6] ZUCCATO E, CALAMARI D, NATANGELO M, et al. Presence of therapeutic drugs in the environment [J]. The Lancet, 2000, 355(9217): 1789-1790.
- [7] GOLET E M, ALDER A C, HARTMANN A, et al. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(15): 3632-3638.
- [8] KÜMMERER K, AL AHMAD A, BERTRAM B, et al. Biodegradability of antineoplastic compounds in screening tests: Influence of glucosidation and of stereochemistry [J]. Chemosphere, 2000, 40(7): 767-773.
- [9] JOHNSON A C, JÜRGENS M D, WILLIAMS R J, et al. Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study [J]. Journal of Hydrology, 2008, 348(1-2): 167-175.
- [10] LIANG X, WANG L, OU R, et al. Effects of norfloxacin on hepatic genes expression of P450 isoforms (CYP1A and CYP3A), GST and P-glycoprotein (P-gp) in Swordtail fish (Xiphophorus Helleri)[J]. Ecotoxicology, 2015, 24(7-8): 1566-1573.
- [11] YAN Z, YANG Q, JIANG W, et al. Integrated toxic evaluation of sulfamethazine on zebrafish: Including two lifespan stages (embryo-larval and adult) and three exposure periods (exposure, post-exposure and re-exposure)[J]. Chemosphere, 2018, 195: 784-792.
- [12] ZHANG S, DING J, RAZANAJATOVO R M, et al. Interactive effects of polystyrene microplastics and roxithromycin on bioaccumulation and biochemical status in the freshwater fish red tilapia (Oreochromis niloticus)[J]. Science of The Total Environment, 2019, 648: 1431-1439.
- [13] RODRIGUES S, ANTUNES S C, CORREIA A T, et al. Oxytetracycline effects in specific biochemical pathways of detoxification, neurotransmission and energy production in oncorhynchus mykiss[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 164: 100-108.
- [14] LUOY, MAO D, RYSZ M, et al. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the haihe river, China [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7220-7225.
- [15] CHATURVEDI P, CHOWDHARY P, SINGH A, et al. Dissemination of antibiotic resistance genes, mobile genetic elements, and efflux genes in anthropogenically impacted riverine environments [J]. Chemosphere, 2021, 273: 129693.
- [16] OLUYEGE J O, DADA A C, ODEYEMI A T. Incidence of multiple antibiotic resistant gram-negative bacteria isolated from surface and underground water sources in south western region of Nigeria [J]. Water Science and Technology, 2009, 59(10): 1929-1936.
- [17] MUKHERJEE S, Mehta D, DHANGAR K, et al. Environmental fate, distribution and state-of-the-art removal of antineoplastic drugs: a comprehensive insight[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127184.
- [18] 马驿, 孙永学, 陈进军, 等. 兽药残留对生态环境影响的研究进展[J]. 中国兽医科学, 2010, 40(6): 650-654.
- [19] FRANQUET-GRIELL H, MEDINA A, SANS C, et al. Biological and photochemical degradation of cytostatic drugs under laboratory conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 319-328.
- [20] GHODRATI A, SHAHROUZI J R, NEMATI R, et al. Adsorptive removal of daunorubicin from water by graphene oxide, activated carbon, and multiwalled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic studies [J]. Chemical Engineering & Technology, 2022, 45(12): 2203-2210.
- [21] FU H, LI M, XU Q, et al. Nitrogen doped carbon-distributed and nitrogen-stabilized ultrafine FeM (M = Pd, Pt, Au) nanoclusters for doxorubicin detoxification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 316: 121646.
- [22] DUMITRU R, IANCULESCU A, PĂCURARIU C, et al. BiFeO<sub>3</sub>-synthesis, characterization and its photocatalytic activity towards doxorubicin degradation from water[J]. Ceramics International, 2019, 45(2): 2789-2802.
- [23] MORENO E K G, GARCIA L F, LOBÓN G S, et al. Ecotoxicological assessment and electrochemical remediation of doxorubicin[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 179: 143-150.
- [24] FERREIRA GARCIA L, GONÇALVES MORENO E K, BARROSO BRITO L, et al. Effective degradation of the antineoplastic doxorubicin by electrochemical oxidation on boron doped diamond [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 870: 114252.
- [25] 刘字鹤, 吴明松, 周秀艳, 等. 二氧化氯水消毒副产物的生成与消减研究进展[J]. 中国消毒学杂志, 2019, 36(5): 380-383.
- [26] JIA X H, FENG L, LIU Y Z, et al. Oxidation of antipyrine by chlorine dioxide: Reaction kinetics and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 646-654.
- [27] WANG P, HE Y L, HUANG C H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation [J]. Water Research, 2010, 44(20): 5989-5998.
- [28] SANTOS L H, ARAÚJO A N, FACHINI A, et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1-3): 45-95.
- [29] 侯智昊. 二氧化氯降解磺胺类抗生素反应动力学及机理研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
- [30] FUKUI K, PULLMAN B. Horizons of quantum chemistry: proceedings of the third international congress of quantum chemistry[C]. Held at Kyoto, Japan, 1979. Springer Netherlands.
- [31] 胡常伟,李贤均编著.绿色化学原理和应用 [M].北京:中国石化出版社,2002.
- [32] CHENG T, ZHAO Y, LI X, et al. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge [J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2007, 47(6): 2140-2148.
- [33] 黄君礼编著.水消毒剂和处理剂 二氧化氯[M].北京:化学工业出版社,2010.

[34] 丁朋飞. 氯消毒工艺中抗生素磺胺二甲氧嗪降解动力学及机理研究[D]. 常州: 常州大学, 2022.

(责任编辑:曲娜)

# Degradation kinetics and mechanism of doxorubicin in wastewater by chlorine dioxide

ZHOU Meixuan<sup>1,2</sup>, WU Mingsong<sup>1,2,\*</sup>, LIU Yang<sup>1,2</sup>, LIU Tianyu<sup>1,2</sup>, MIAO Yuying<sup>3</sup>

1. Northeastern University Resources and Civil Engineering Institute, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory of Water Conservation, Pollution Control and Ecological Restoration of Qinhuangdao City, Qinhuangdao 066004, China; 3. Renhe Yikang Group, Shijiazhuang 050035, China

\*Corresponding author, E-mail: wumingsong@qhd.neu.edu.cn

Abstract In recent years, anthracyclines antibiotics including doxorubicin have been widely used in medical treatment and animal husbandry, and their half-life in water is relatively long, which poses a great threat to human health and the environment. Chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) has the potential to degrade antibiotics because of its strong oxidation and free of halogenated disinfection byproducts. Therefore, ClO<sub>2</sub> was used to degrade Doxorubicin hydrochloride (DOX), and the influencing factors and the reaction kinetics were explored; meanwhile, high performance liquid chromatography-mass spectrometry was used to identify its degradation products; quantum chemical calculations were used to reveal its reactive sites; and the degradation mechanism was illustrated through the combination of experimental results and theoretical calculations. The results showed that the best DOX degradation effect of ClO<sub>2</sub> occurred when the concentration of ClO<sub>2</sub> was  $0.8 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the temperature was 25 °C, and pH was 7.5, and the degradation rate reached 94.07%. DOX degradation by ClO<sub>2</sub> conformed to the second-order reaction kinetic model, and the reaction rate constant was  $2.41 \times 10^{-2}$  mmol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. The activation energy was 25.46kJ·mol<sup>-1</sup>. DOX was more easily degraded under alkaline conditions than under acidic conditions. The quantum chemical calculation results showed that the C-C single bond of DOX is vulnerable to nucleophilic attack, and the O-H bond is vulnerable to electrophilic attack. O26, O39 and C20 are electrophilic reaction sites. The results of mass spectrometry showed that free radical hydrogen extraction and addition reactions occurred after DOX was oxidized by ClO<sub>2</sub>, and the reaction degradation products were M+16, M+32, M-157, M-241, and M-396, respectively, which were basically consistent with the calculated results. It is found that there were more toxic intermediate products by analyzing the changes in toxicity during the degradation of DOX.

**Keywords** doxorubicin; chlorine dioxide; degration kinetics; reaction pathway; quantum chemical calculation

<sup>[35]</sup> ZHAO C, LI C, CHEN M, et al. Effective removal of antineoplastic doxorubicin by 0D Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quantum dots embed 3D porous C-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: degradation mechanism, pathway and toxicity assessment[J]. Applied Surface Science, 2023, 612: 155861.