

碳纤维阴极电化学还原氯霉素的效能与机理

唐玉霖¹, 张超洋¹, 高丛浩¹, 徐 斌¹, 张天阳¹, 孙东晓², 陈 月³

(1. 同济大学水利部长三角城镇供水节水及水环境治理重点实验室, 上海 200092; 2. 中铁上海工程局集团市政环保工程有限公司, 上海 201906; 3. 河北建设集团安装工程有限公司, 河北 保定 071000)

摘要: 以CAP为对象, 利用碳纤维阴极研究电化学还原氯霉素的效能与机制。重点探究电流密度、pH、CAP初始浓度、电解质浓度和种类对CAP降解效果、TOC去除率和脱氯效果等影响, 研究表明电流密度和电解质种类对CAP的降解效果影响较大, 阴极还原的最佳反应条件为: 电流密度 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、CAP初始质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Na_2SO_4 浓度 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过循环伏安法研究发现CAP在电极表面发生直接还原与间接还原, 三维荧光测试结果表明反应后水中有机物含量仍较高。利用超高效液相—四极杆飞行时间质谱对中间产物进行检测并分析CAP在阴极降解的机理, 还原后的产物主要为毒性较低的芳香胺物质。电化学处理CAP主要通过脱氯还原得到毒性较低的物质, 从而降低了后续处理过程产生有毒物质的风险, 研究结果为电化学还原去除水中抗生素的应用提供了相关探索和技术支撑。

关键词: 电化学还原; 脱氯; 氯霉素; 抗生素; 副产物

中图分类号: TU991

文献标志码: A

Efficacy and Mechanism on Cathodic Reduction of Chloramphenicol by Carbon Fiber Electrode

TANG Yulin¹, ZHANG Chaoyang¹, GAO Conghao¹, XU Bin¹, ZHANG Tianyang¹, SUN Dongxiao², CHEN Yue³

(1. Key Laboratory of Urban Water supply, Water Saving and Water Environment Governance in the Yangtze River Delta of Ministry of Water Resources, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Municipal Environmental Protection Engineering Co. Ltd. of CREC Shanghai Group, Shanghai 201906, China; 3. Hebei Construction Group Installation Engineering Co. Ltd., Baoding 071000, China)

Abstract: Chloramphenicol (CAP) is a typical broad-spectrum antibiotic with stable physical and chemical properties. In this study, the efficacy and mechanism of electrochemical reduction of chloramphenicol were

investigated using a carbon fiber cathode with CAP as the target. Focusing on the effects of current density, pH, initial concentration of CAP, electrolyte concentration and species on the degradation effect of CAP, TOC removal rate and dechlorination effect, the study showed that the current density and electrolyte species had a greater effect on the degradation effect of CAP, and the optimal reaction conditions for cathodic reduction were current density of $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, initial concentration of CAP of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Na_2SO_4 CAP at an initial concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and Na_2SO_4 at a concentration of $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Direct and indirect reduction of CAP occurred on the electrode surface by cyclic voltammetry, and the results of three-dimensional fluorescence tests showed that the organic content in the water was still high after the reaction. The intermediate products were detected by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-TOF MS) and the mechanism of CAP degradation at the cathode was analyzed, and the reduced products were mainly aromatic amines with low toxicity. The electrochemical treatment of CAP mainly obtained less toxic substances through dechlorination and reduction, thus reducing the risk of toxic substances produced in the subsequent treatment process, and the results of the study provide relevant exploration and technical support for the application of electrochemical reduction in the removal of antibiotics in water.

Key words: electrochemical reduction; dechlorination; chloramphenicol; antibiotics; by-products

氯霉素(CAP)是一种被大规模应用于医药、畜牧和水产行业的广谱抗生素, 其物化性质稳定, 能够

收稿日期: 2023-07-29

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC3203603)

第一作者: 唐玉霖(1977—), 男, 教授, 工学博士, 博士生导师, 主要研究方向: 城镇供水节水理论与技术。

E-mail: tangtongji@126.com

通信作者: 高丛浩(1997—), 女, 硕士生, 主要研究方向为水处理理论与技术。E-mail: gaoconghao17@126.com.



论文
拓展
介绍

在环境中长期存在^[1]。目前,在常规污水处理厂的进出水及地表水中均监测到 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别的CAP,在制药废水中更是检测到 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的CAP^[2]。有研究者从污水处理AAO系统中检测出CAP的耐药菌,这些细菌还会影响生物处理系统对氮和磷的处理效果^[3]。当原水中含有CAP时,在氯化消毒过程中极易产生具有“三致”效应的消毒副产物,如CAP结构中的二氯乙酰胺侧链会在含氯氧化剂的作用下形成二氯乙酰胺(DCAcAm),其细胞毒性是卤乙酸的142倍^[4],严重威胁人体健康^[5]。另外CAP具有含氮的硝基,可与活性氯物质结合,产生卤代硝基甲烷(HNMs)等毒性极高的含氮消毒副产物^[6]。因此,水环境中抗生素的去除研究一直受到广泛关注。

在水处理领域中,电化学还原技术常被用于卤代有机物的脱卤处理^[7-8]。 Cl^- 是水介质中最常见的电解质,在对水进行物理、化学或生物处理的过程中, Cl^- 易与有机物结合生成氯代有机物^[9]。氯代有机物在环境中持久性强,对人体有致畸、致癌、致突变作用,而常规水处理工艺难以去除,会造成较大的饮用水安全及环境风险^[10]。阴极还原脱氯指的是含氯有机物在适当外加电压下发生电化学还原反应,使有机物上的C-Cl键断裂,被活性氢或水分子取代^[11]。有研究表明,部分有机物,如氯代芳香族有机物的毒性主要来自于氯,因此脱氯能有效降低有机物的毒性^[12]。通过电化学还原研究氯霉素降解过程,有利于研究电化学还原技术对抗生素的去除机制。

本文以碳纤维电极为阴极对CAP进行电化学还原实验。通过改变电流密度、溶液pH、CAP初始质量浓度、电解质摩尔浓度,探究不同因素对阴极还原CAP的速率、TOC去除率、脱卤效果和反应电流效率的影响。并通过循环伏安法、三维荧光检测和中间产物测试,分析CAP在阴极的降解方式和机理,研究结果为水中抗生素类有机污染物的去除提供了新的途径。

1 材料与方法

1.1 实验方法和装置

实验利用稳压恒流直流电源提供恒定电流密度,以 $\text{Sm}-\text{PEG}-\text{PbO}_2$ 电极为阳极,碳纤维为阴极,电极尺寸为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 0.1\text{ cm}$ 。在不同的溶液中进行电解,每隔一定时间进行取样,电解完成

后,对样品进行分析,降解实验装置如图1所示。

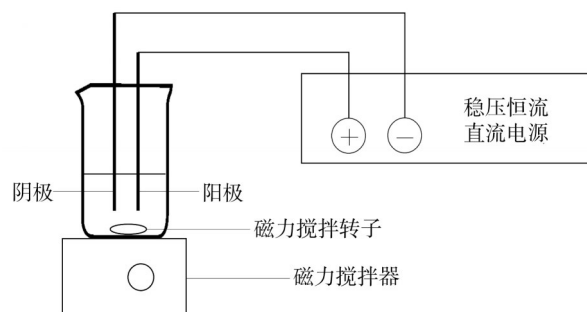


图1 电解反应装置示意图

Fig.1 Image of the electrolytic reaction device

1.2 分析方法

1.2.1 氯霉素分析

采用液相色谱仪(LC-2030)检测氯霉素浓度,配备岛津C18反相色谱柱($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}\times 5\mu\text{m}$, VP-ODS)。流动相为甲醇和水(甲醇与水的体积比为55:45),流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 25°C ,检测器波长 278 nm ,进样体积 $10\mu\text{L}$ 。

1.2.2 Cl^- 浓度测定

采用离子色谱法对 Cl^- 进行定量分析,使用离子色谱仪(Dionex ISC300, 美国戴安)检测 Cl^- 浓度,使用AS11-HC $4\times 250\text{ mm}$ 阴离子交换柱。

1.2.3 降解产物的测定

(1) 总有机碳测定

通过TOC测定仪(TOC-VCPH, 日本岛津)测定电解前后总有机碳量(TOC)的变化来反映氯霉素的矿化程度,建立标准曲线。

(2) 三维荧光

三维荧光光谱(EEM)利用有机物的荧光特性对水中溶解性有机物进行定性表征,该方法检测简便直观。实验检测条件如下:扫描的激发波长(E_x)范围为 $220\sim 450\text{ nm}$,发射波长(E_m)范围为 $220\sim 550\text{ nm}$,扫描步长为 5 nm ,扫描速度为 $12\,000\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,检测电压为 700 V ,响应时间为 0.04 s 。

(3) 降解产物分析

为探究CAP氧化反应机理,采用超高效液相色谱—四级杆—飞行时间质谱联用仪(UPLC-TOF-MS)对CAP降解产物进行定性分析和定量测定。选择水和乙腈为流动相,柱温 45°C 。质谱分析条件为:采用正负离子全扫对CAP降解产物进行分析,电离源ESI,毛细管压力 2.0 kV ,温度 115°C 。

(4) 副产物测定

CAP降解过程中可能生成不同产物,因此采用

气相色谱—质谱联用仪(QP2010,日本岛津)对反应体系产生的副产物进行检测分析。同时,使用吹扫捕集样品浓缩仪(Eclipse 4 660,美国OI)对消毒副产物进行富集,再进入GC—MS进行分析。

2 结果与讨论

2.1 阴极还原主要影响因素研究

2.1.1 电流密度

实验探究了电流密度对电催化还原CAP效果的影响。在原始 pH=5.89, CAP 初始浓度 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解质 Na_2SO_4 浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下电解, 结果如图2所示。

由图2a可知, 电流密度小于 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时 CAP 去除速率随着电流密度增大而升高。电流密度增大至 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 去除速率略有下降。电流密度为 $10, 20, 40, 60, 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电解 20 min 后 CAP 去除率分别达到 75.40%、83.54%、95.11%、95.85%、94.93%。

不同电流密度下的 TOC 去除率及平均电流效率如图3a所示。与对CAP的去除速率规律一致, 两者随电流密度的增大有明显的提升。当电流密度从 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大至 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, TOC 去除率由 17.07% 升高到 27.78%, 电流效率由 2.27% 增大至 3.63%。阴极反应能有效还原有机物结构中的卤素和硝基, 但很难破坏苯环结构和 C—C 键, 无法将有机物完全矿化, 反应体系中少量溶解氧还原生成对有机物有氧化性的 $\text{H}_2\text{O}_2^{[13]}$, 故 TOC 去除率较低。图3b为反应后体系内 Cl^- 的摩尔浓度及有机物的脱氯率。通过脱氯率可以看出, 脱氯效果随电流密度的增大先提高, 电流密度增大至 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后脱氯率有所下降。在电化学还原的过程中, 阴极表面会发生 Volmer 反应如式(1)和 Heyrovsky 反应如式(2), Volmer 反应能生成有利于有机物脱卤的还原性 H_{ads}^* , 对体系的电流密度有很大依赖性^[14], 适当增大电流密度可以促进 H_{ads}^* 的生成, 从而增大CAP的降解速率和脱氯率, 且电流密度也会影响阴极的电位, 对直接还原过程产生影响。但当电流密度继续增大

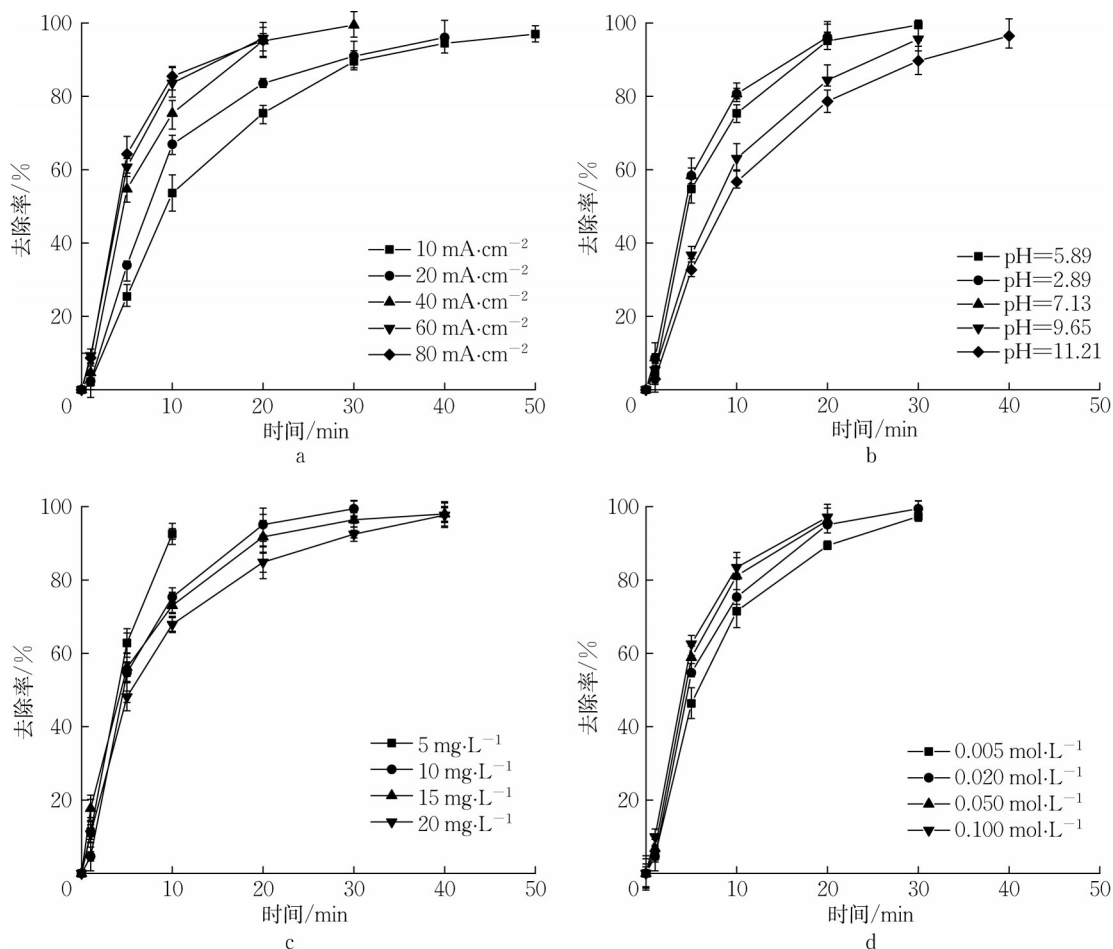


图2 CAP去除率的不同影响因素

Fig. 2 CAP removal rate at different effect factors

时, H_{ads}^* 聚集无法及时与有机物反应, 会增强 Heyrovsky 反应过程^[15], 从而消耗能量, 产生的氢气在电极表面生成大量气泡, 不利于 CAP 的降解^[16]。

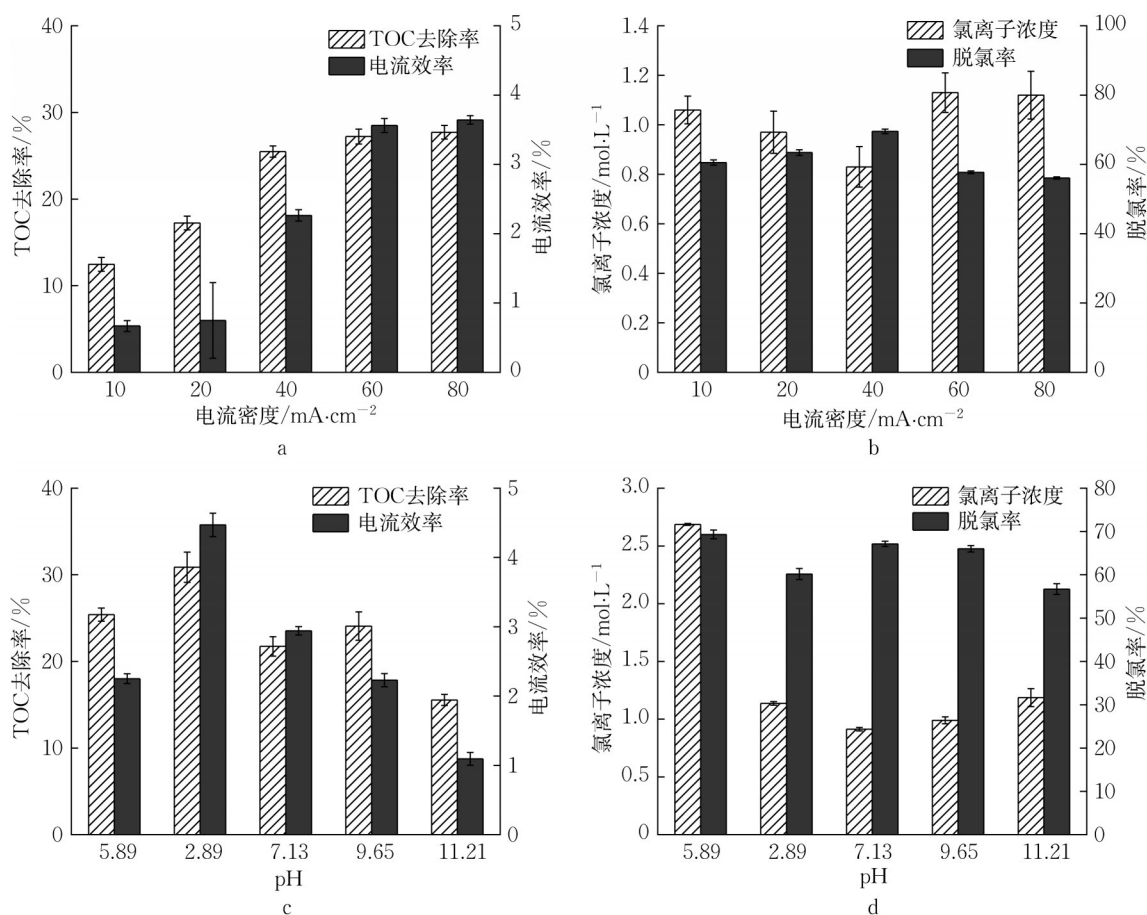
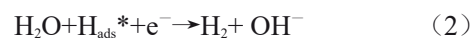


图3 不同电流密度和pH对降解效果的影响

Fig. 3 Effect of different densities of currents and pH on degradation performance

2.1.2 溶液pH值

阴极反应过程中不同pH对降解CAP的影响。反应20 min后, 在pH为2.99、5.89、7.13、9.65和11.21的条件下, 去除率分别为97.29%、95.10%、94.91%、84.41%和78.63%如图2b所示, 在酸性条件下的降解效果整体优于碱性环境。

不同pH条件下电解后的TOC去除率以及平均电流效率如图3c所示。pH为2.99时TOC去除率为30.81%, 其他pH条件下的TOC的去除率均低于30%, 且随pH的增大而降低, 平均电流效率也呈现相同的规律。图3d为反应后体系中 Cl^- 浓度及脱氯率, 由图可见pH对脱氯的效果影响不大, 在未调节pH时脱氯率最高, 为69.84%。弱酸、中性及弱碱环境中的脱氯率略高, 而强酸强碱环境中的脱氯效果较差。由于反应过程中加氢反应及析氢副反应的发生, 两者均会消耗 H^+ , 故酸性环境下的CAP去除速

率及反应平均电流效率均高于碱性环境。中性、酸性及弱碱环境下均能产生足量的 H_{ads}^* 与有机物反应脱氯, 而强酸环境下CAP发生水解产生2,2-二氯乙酸, 2,2-二氯乙酸相较于CAP分子小且极性大^[17], 脱氯难度更大, 故强酸性环境不利于脱氯。强碱性环境中 OH^- 浓度高, 不利于 H_{ads}^* 生成, 也不利于CAP脱氯还原。

2.1.3 CAP初始浓度

实验研究了CAP初始浓度对阴极还原反应的影响。分别选取CAP初始浓度为5.0、10.0、15.0、20.0 $mg \cdot L^{-1}$, 电解质 Na_2SO_4 浓度为0.02 $mol \cdot L^{-1}$, 未调节pH, 降解曲线如图2c所示。降解10 min后, 初始浓度为5.0、10.0、15.0、20.0 $mg \cdot L^{-1}$ 的去除率分别为92.58%、75.35%、73.02%、67.91%。

图4a为不同CAP初始浓度下, 电解后的TOC去除率以及平均电流效率。由图可知, 随CAP初始

浓度的增大,TOC去除率几乎没有变化,但去除的TOC总量逐渐增大。CAP初始质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电流效率最低,为 2.27% ,初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电流效率最高,为 3.69% 。图4b为反应后体系中的 Cl^- 浓度及脱氯率,两者均随CAP初始浓度的增大而增大。当初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应后体系 Cl^- 质量浓度为 $3.92\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,脱

氯率为 70.02% 。推测在各初始浓度的反应体系中,都产生了足量的 H_{ads}^* ,故CAP浓度越高,就有越多的有机物分子能与 H_{ads}^* 反应,有效的抑制了析氢副反应,体系中的氯离子浓度也随之升高。然而高浓度的反应底物在电极表面的扩散竞争较为激烈,反应过程中会产生更多的中间产物。

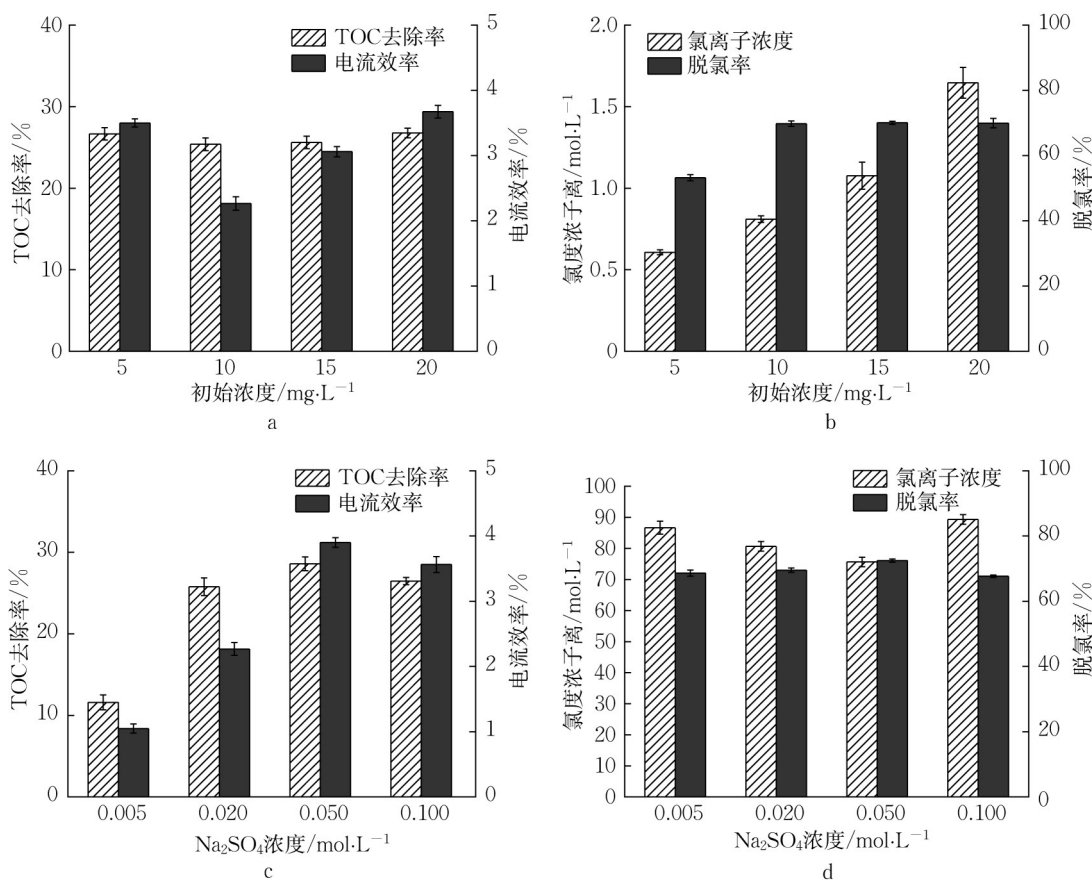


图4 不同CAP和 Na_2SO_4 浓度对降解效果的影响

Fig. 4 Effect of different concentrations of CAP and Na_2SO_4 on degradation performance

2.1.4 电解质浓度

实验探究了电解质浓度对阴极还原降解CAP效果的影响。降解曲线如图2d所示。由图可知,电解质浓度对CAP的降解速率影响较小。随 Na_2SO_4 浓度的增大降解速率略有提升,降解20 min后电解质浓度为 0.005 、 0.020 、 0.050 、 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液CAP的去除率分别为 89.38% 、 95.10% 、 96.26% 、 97.13% 。

图4c为不同电解质浓度下电解后的TOC去除率及平均电流效率,两者随电解质浓度的变化一致,当 Na_2SO_4 浓度从 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TOC去除率和平均电流效率均随 Na_2SO_4 浓度的增大而提升,分别为 28.05% 和 3.82% 。

Na_2SO_4 浓度继续提高至 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,两者均略微下降。图4d为反应后体系中的 Cl^- 浓度及脱氯率, Na_2SO_4 浓度对CAP的还原脱卤过程影响不大。

2.2 阴极电催化还原机理研究

2.2.1 循环伏安特性

图5为碳纤维电极在含有 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CAP的 $0.020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中的CV曲线,扫速为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 $-1.4\sim 0.0\text{ V (vs. SCE)}$ 。由图可知,碳纤维电极的循环伏安曲线中加入CAP后在电位为产生了两处较为明显的还原峰,表示电极表面发生了电子转移,CAP可以被直接还原。第一处峰的电位为 -0.37 V (vs. SCE) ,峰电流为 -0.11 mA 。根据相关研究表明,此处CAP中的硝

基发生羟基化^[18]。第二处峰的电位为 -1.09 V (vs. SCE) ,峰电流为 -0.39 mA ,推测该处是溶液中生成 H_{ads}^* 产生的还原峰。说明CAP在碳纤维电极表面的还原是直接还原和间接还原的共同结果。

2.2.2 三维荧光

三维荧光光谱技术常被用来检测水中有荧光特性的可溶性有机物。为了探究CAP电催化过程中可溶性有机物种类及总量的变化,使用碳纤维电极在电流密度为 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下电解 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CAP水溶液 30 min ,取反应 0 min 、 15 min 及 30 min 时的样品进行扫描。扫描结果如图6所示。随着阴极还原的进行,a峰和b峰有所减弱,c峰的强度变化不大,反应结束后产生了新的杂峰。与阳极氧化的反应相比,反应结束后有机物总量明显更多,这与TOC测试的结果一致。

2.2.3 降解产物及路径

利用超高效液相色谱—四级杆—飞行时间质谱联用仪(UPLC-QTOF—MS)对CAP在阴极降解的

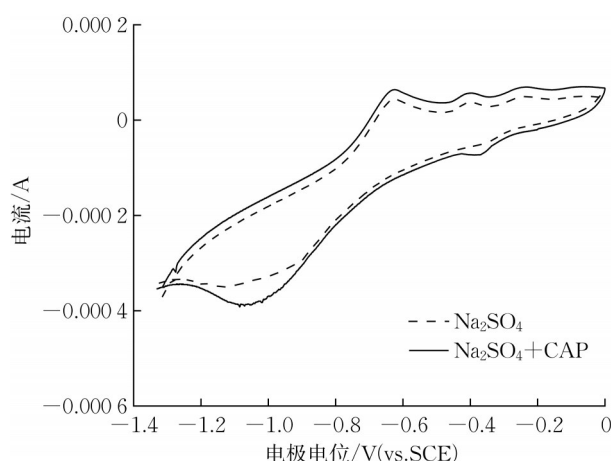


图5 碳纤维电极在不同体系中的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms obtained in different systems on carbon fiber electrode

中间产物进行检测,检测到的中间产物列于表1,基于检测结果与质谱图库对比,对CAP可能的降解路径进行了推导,如图7所示。

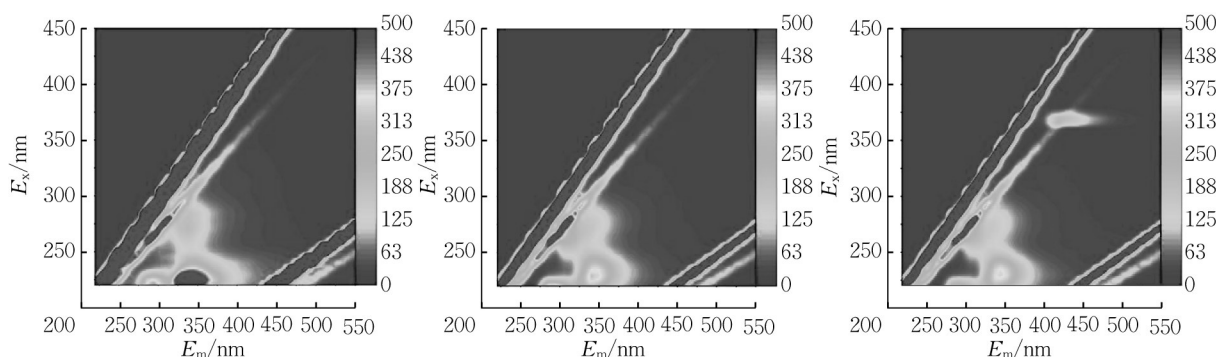


图6 反应过程中有机物的三维荧光图谱

Fig.6 EEM of organic matter during the reaction

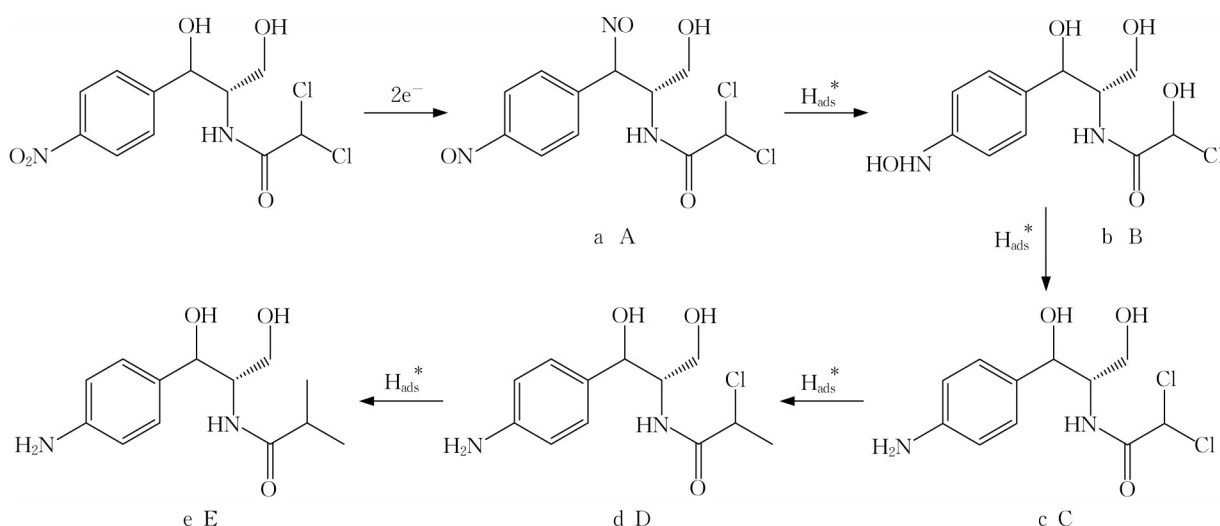


图7 CAP可能的降解路径

Fig.7 The proposed pathway of CAP pathway

表1 CAP主要降解产物

Tab. 1 By-products of CAP degradation

编号	名称	结构式	m/z
	CAP		323.004
A	2,2-二氯-N-((2S)-1,3-基-1-(4-基苯)丙-2-基)乙酰胺		306.100
B	2,2-二氯-N-((2S)-1,3-基-1-(4-基苯)丙-2-基)乙酰胺		308.186
C	N-((2S)-1-(4-氨基苯)-3-二羟基丙-2-基)-2,2-二氯乙酰胺		292.042
D	N-((2S)-1-(4-氨基苯)-3-二羟基丙-2-基)-2-氯乙酰胺		257.865
E	N-((2S)-1-(4-氨基苯)-3-二羟基丙-2-基)异丁酰胺		221.157

由图7可知,CAP在阴极的还原主要为两部分,分别为硝基的还原与 Cl^- 的还原。CAP在电极表面可直接得电子,硝基还原为亚硝基,生成2,2-二氯-N-((2S)-1,3-二羟基-1-(4-亚硝基苯)丙-2-基)乙酰胺(A),随后与溶液中的 H_{ads}^* 反应,生成羟氨基化合物2,2-二氯-N-((2S)-1,3-二羟基-1-(4-(羟氨基)苯)丙-2-基)乙酰胺(B),继续发生加氢反应生成N-((2S)-1-(4-氨基

苯)-1,3-二羟基丙-2-基)-2,2-二氯乙酰胺(C),至此硝基的还原反应完成,随后发生脱卤反应,先通过加氢脱去一个Cl,生成N-((2S)-1-(4-氨基苯)-1,3-二羟基丙烷-2-基)-2-氯丙酰胺(D),脱去两个Cl后生成N-((2S)-1-(4-氨基苯)-1,3-二羟基丙-2-基)异丁酰胺(E)。

3 结论

本文使用碳纤维电极对CAP进行电化学还原处理。探究了降解过程中各种工况条件对降解率、矿化率及脱氯效果的影响。同时利用循环伏安法研究CAP在电极表面的还原方式,通过分析反应过程中有机物的变化并检测降解过程中的中间产物,推测出CAP的降解路径及还原的机理,得到以下结论。

(1)以碳纤维为阴极的还原体系能有效降解CAP,最佳反应条件下30 min降解率可达99.13%,脱氯率可达76.14%。电流密度增大有利于提高TOC去除率和电流效率,但对脱氯效果的影响较小;CAP在酸性环境中降解速率最大,脱氯效果最好;电解受扩散过程控制的影响,CAP的初始浓度对电催化降解效果有一定的影响,当CAP初始质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,降解速率最高;降解速率受电解质浓度的影响较小。

(2)CAP在碳纤维电极上发生了直接电子转移,CV曲线在 -0.37 V (vs. SCE)处有微弱的还原峰,峰电流为 -0.11 mA ,推测为硝基被还原为了亚硝基。说明CAP的在碳纤维上的降解是直接还原和间接还原的共同反应。三维荧光图谱分析和超高效液相四极杆飞行时间质谱对降解的中间产物的检测结果推测出CAP在碳纤维电极上可能的降解路径和还原机制,CAP的还原过程主要为硝基还原为氨基的过程和C-Cl键断裂,Cl被H取代的过程。

作者贡献声明:

唐玉霖:方案设计,反应器制备;
高丛浩:论文撰写,数据整理;
张超洋:试验操作,数据收集;
徐斌:论文指导;
张天阳:机理分析,论文修改;
孙东晓:数据收集;数据处理;
陈月:试验操作,试验指导。

参考文献:

- [1] QIAO M, YING G G, SINGER A C, *et al.* Review of antibiotic resistance in China and its environment [J]. *Environment International*, 2018, 110: 160.
- [2] ZHOU Y L, SHA Q Z, WU M H, *et al.* Risk assessment of antibiotic residues and selective drug resistance in wastewater from antibiotic pharmaceutical enterprises in Sichuan [J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2021, 46(4): 346.
- [3] ZHAO R, FENG J, HUANG J, *et al.* Responses of microbial community and antibiotic resistance genes to the selection pressures of ampicillin, cephalexin and chloramphenicol in activated sludge reactors [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142632.
- [4] CHU W H, KRASNER S W, GAO N Y, *et al.* Contribution of the antibiotic chloramphenicol and its analogues as precursors of dichloroacetamide and other disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 388.
- [5] LI C, LUO F, DUAN H J, *et al.* Degradation of chloramphenicol by chlorine and chlorine dioxide in a pilot-scale water distribution system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 564.
- [6] DONG H Y, QIANG Z M, HU J, *et al.* Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes [J]. *Water Research*, 2017, 121: 178.
- [7] YE L, YOU H, YAO J, *et al.* Water treatment technologies for perchlorate: a review [J]. *Desalination*, 2012, 298: 1.
- [8] WANG D M, LIN H Y, SHAH S I, *et al.* Indirect electrochemical reduction of perchlorate and nitrate in dilute aqueous solutions at the Ti - water interface [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 67: 127.
- [9] MU Y B, WILLIAMS P T. Recent advances in the abatement of volatile organic compounds (VOCs) and chlorinated-VOCs by non-thermal plasma technology: a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136481.
- [10] SUN C. Electrocatalytic dechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by nanosized titanium nitride doped palladium/nickel foam electrodes [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [11] CHI Y H, XU S P, LI M X, *et al.* Effective blockage of chloride ion quenching and chlorinated by-product generation in photocatalytic wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122670.
- [12] CHEN G, WANG Z Y, XIA D G. Electrochemically codeposited palladium/molybdenum oxide electrode for electrocatalytic reductive dechlorination of 4-chlorophenol [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(3): 268.
- [13] DU Y J, WANG C, LIU J, *et al.* Role of oxygen and superoxide radicals in promoting H₂O₂ production during VUV/UV radiation of water [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 241: 116683.
- [14] DU D D. Preparation of RuO₂-based integ electrocatalyst and the study of performance of her [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [15] ZHANG Y. Reaction properties of Ni-Fe-Sn electrodes Research on electrodeposited and hydrogen evolution [D]. zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2022.
- [16] XIANG S, WANG L, WANG H, *et al.* Occurrence of disinfection by-products in tap water and the relevant health risk evaluation affected by water source switching in Hangzhou City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(2): 195.
- [17] LIN J, ZHANG K T, YE C S, *et al.* Removal of chloramphenicol antibiotics in natural and engineered water systems: review of reaction mechanisms and product toxicity [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 850: 158059.
- [18] WU D, SUN F Q, ZHOU Y. Degradation of chloramphenicol with novel metal foam electrodes in bioelectrochemical systems [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 136.