doi：10. 12068/j. issn. 1005－3026. 2026. 20240195

单过硫酸氢钾对柔红霉素的降解效果及机理

吴明松[1,2,3]，陈 瑜[1,2,3]，周美萱[1,2,3]，刘 阳[1,2,3]

（1. 东北大学 资源与土木工程学院，辽宁 沈阳 110819；2. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院，河北 秦皇岛 066004；3. 秦皇岛市节水治污与生态修复重点实验室，河北 秦皇岛 066004）

摘 要：为了消减抗生素对环境的污染及对人类健康的威胁，本文系统考察了单过硫酸氢钾（PMPS）降解柔红霉素（DAU）的影响因素及反应动力学，并采用超高效液相色谱–质谱联用技术及化学计算方法分析了降解机理. 结果表明：在40 ℃，pH=9和PMPS投加量20 mg/L条件下，对5 mg/L DAU的降解率可达85%；碱性条件下降解率是酸性条件下的4倍；温度每升高10 ℃，反应速率常数约变为原来的1. 6倍，反应符合一级动力学. 降解路径为：DAU中醚键发生断裂，一侧加成去烷基化，另一侧经水解去甲基化脱羧，均生成$C_{19}H_{14}O_5$；随后蒽环的二羟基取代苯环水解，生成二元环芳香烃类物质，最终矿化为CO_2和H_2O. 研究结果对消减抗生素耐药性具有重要的理论意义和应用价值.

关 键 词：柔红霉素；单过硫酸氢钾；医疗废水；化学计算；降解机理

中图分类号：X 703.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-3026(2026)03-0088-08

Degradation Effect and Mechanism of Potassium Hydrogen Peroxymonosulfate on Daunorubicin

WU Ming-song[1,2,3], *CHEN Yu*[1,2,3], *ZHOU Mei-xuan*[1,2,3], *LIU Yang*[1,2,3]

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 3. Key Laboratory of Water-Saving, Pollution Control and Ecological Restoration of Qinhuangdao City, Qinhuangdao 066004, China. Corresponding author: WU Ming-song, E-mail: 2629309385@qq.com)

Abstract: To mitigate the environmental pollution and health risks posed by antibiotics, the influential factors and reaction kinetics of daunorubicin (DAU) degradation by potassium hydrogen peroxymonosulfate (PMPS) were systematically investigated. The degradation mechanism was analyzed by using ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry technology and chemical calculation method. The results show that at 40 ℃, pH=9, and a PMPS dosage of 20 mg/L, the degradation rate of 5 mg/L DAU reaches 85%. The degradation rate under alkaline conditions is four times higher than that under acidic conditions. For every 10 ℃ increase in temperature, the reaction rate increases approximately to 1. 6 times the original value, and the reaction conforms to first-order kinetics. The degradation pathway of DAU involves cleavage of the ether bond, with one side undergoing dealkylation via addition and the other side undergoing hydrolytic demethylation and decarboxylation, both leading to the formation of $C_{19}H_{14}O_5$. Subsequently, the dihydroxy on the anthracene ring further substitutes the benzene ring to undergo hydrolysis, resulting in the formation of bicyclic aromatic hydrocarbons, which are ultimately mineralized into CO_2 and H_2O. These findings have significant theoretical implications and practical value for mitigating antibiotic resistance.

Key words: daunorubicin; potassium hydrogen peroxymonosulfate; medical wastewater; chemical calculation; degradation mechanism

收稿日期：2024-10-28

基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金资助项目（N2023031）；河北省教育厅科学技术研究项目（ZC2021209）.

作者简介：吴明松（1982—），男，黑龙江哈尔滨人，东北大学讲师，硕士生导师.

通信作者：吴明松，E-mail：2629309385@qq.com.

癌症是世界卫生组织（WHO）统计的全球第二大死因，导致2020年全球约1/6的死亡[1]. 世界卫生组织国际癌症研究机构（IARC）预测，2050年的新增癌症病例数将超过3 500万例，比2022年增加了77%. 这将使抗肿瘤类抗生素药物用量大幅增加. 这些抗生素将随医院废水汇入污水处理厂[2-3]或直接进入自然水体[4-5]. 蒽环类药物近年被广泛应用于抗肿瘤治疗中，其结构中的蒽环可以嵌合于DNA碱基对之间，从而抑制癌细胞增殖[6]. 但该类污染物在环境中比较稳定，如柔红霉素（daunorubicin，DAU）在水环境中的半衰期约为180天[7-8]，属于“伪持久性有机物”，对环境生态安全和人类健康构成较大威胁. 长期接触此类抗生素会导致骨髓抑制（白细胞和血小板浓度下降）[9-10]、引发肝功能障碍、损害心脏和胃肠道等[11-12]. 其在环境中可能诱导产生抗生素耐药基因（antibiotic-resistant genes，ARGs），并转移到患者体内. 肿瘤药物的耐药性是癌症治疗失败的主要原因之一，因此减少环境中抗生素残留势在必行.

对蒽环类抗生素去除方法的研究主要集中于光催化、紫外和O_3等高级氧化法. 仅用紫外光（UV）光解对DAU并无降解效果，但UV–H_2O_2联用4 min后降解率可达100%[13]. 加入合成的$BiFeO_3$光催化剂后，UV对蒽环类抗生素的降解率从41%提高到79%，符合拟一级动力学[9,14]. O_3降解效能优于紫外，10 mg/L的DAU在1.5 g/h臭氧处理20 min后降解率达99.0%[15]. DAU经连续氧化和开环被完全降解，该过程仍遵循一级反应动力学且为减毒过程[16]. 但上述工艺在水处理中成本较高，难以工程化应用.

单过硫酸氢钾（potassium hydrogen peroxymonosulfate，PMPS）复合盐（$2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$）是一种常用的医疗废水消毒剂. $KHSO_5$分子间存在过氧键，在水中可以激发出·OH和SO_4^{-}·等自由基[17]. PMPS标准氧化还原电位为2.5~3.1 V[18]，具有氧化能力强[19]、pH适应范围广、成本较低、操作简便、安全性高等优点[20-21]. 市售的单过硫酸氢钾复合粉中还复配了Cl^-，溶于水生成次氯酸，提高了处理效果. 在医院污水处理中，PMPS一般使用剂量为5~10 mg/L，可有效杀灭多种致病微生物，淄博市采用PMPS消毒污水的医疗机构合格率达91.35%[22]. PMPS也可以与膜联用，投加0.9 mg/L即可达到《医疗污染物排放标准》（DB 37/596）的要求.

目前关于PMPS在医院污水中的研究主要关注消毒效果，对于抗生素药品的降解反应过程研究较少. 本研究将系统探究PMPS降解DAU的反应动力学过程及机理，进一步明确PMPS在医疗污水处理中的作用，其结果可为消减抗生素耐药菌、开发医院新型污水处理工艺提供理论基础.

1　实验材料及方法

1.1　实验材料

单过硫酸氢钾复合盐（>98%），购自内蒙古凯旋消毒制品有限公司；盐酸柔红霉素（色谱纯，≥98%），购自上海源叶生物科技有限公司；甲醇（色谱纯）、乙腈（色谱纯），均购自美国Fisher Scientific公司；乙酸、硫代硫酸钠、无水乙醇、三乙胺等试剂均为分析纯，购自天津市凯通化学试剂有限公司.

1.2　实验方法

准确量取一定浓度的DAU溶液移入100 mL用锡箔纸包裹的棕色玻璃瓶，调节pH后，加入PMPS，在设定的温度下，于恒温磁力搅拌器中以200 r/min搅拌反应，到达设定时间时，加入过量0.1 mg/L硫代硫酸钠溶液终止反应. 取出样品过滤、进样检测，重复3次取平均值代入标准曲线得到待测浓度. 各影响因素设定为：DAU初始质量浓度5 mg/L；PMPS初始质量浓度分别为5，10，15，20 mg/L；pH=5，7，9；温度20，30，40 ℃. 动力学参数采用控制变量法确定：准确量取60 mL质量浓度为5 mg/L的DAU溶液和足量的PMPS溶液加入100 mL棕色玻璃瓶中，确保PMPS初始质量浓度至少是DAU初始质量浓度的10倍，按照影响因素组实验条件进行反应并在不同时间取样检测残留DAU质量浓度. 在研究降解机理时，参考医疗污水处理中PMPS通常使用的质量浓度（10 mg/L）进行降解实验，然后通过超高效液相色谱–质谱（HPLC–MS）和化学计算联合分析产物结构及降解路径.

1.3　分析方法

1.3.1　柔红霉素的分析方法

岛津LC–2050高效液相色谱仪分析DAU浓度的色谱条件：色谱柱，ACQUITY UPLC BEH C18；流动相：φ（乙腈）：φ（0.02 mol/L NaH_2PO_4）：φ（三乙胺）=34∶66∶0.3；用85%磷酸调节至pH=4；检测波长233 nm，柱温25 ℃，进样量20 μL，流速1 mL/min；标准曲

线质量浓度序列为0.2,0.5,1.0,3.0,5.0 mg/L.

1.3.2 降解产物分析

Waters ACQUITY UPLC I-Class超高效液相色谱仪与SCIEX X500B高分辨质谱联用仪.色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18(1.7 μm,2.1 mm×100 mm).流动相A:乙腈;流动相B:0.1%甲酸水溶液;φ(A):φ(B)=9:1.检测波长254 nm和220 nm,流速0.3 mL/min.根据降解产物的一级质谱图和二级质谱图分析降解路径及机理.

1.4 理论化学计算方法

采用密度泛函理论(DFT)方法,利用自然原子电荷分布(NPA)、前线分子轨道理论、静电势分布(ESP)、福井(Fukui)函数的计算结果寻找DAU的反应活性位点.首先利用Gaussian16软件,使用B3LYP/6-311++G(2d,p)基组对PubChem数据库中获取的DAU分子进行结构优化,选择极化连续介质模型(PCM)中的水溶剂模型进行相关化学计算.采用Multiwfn软件计算福井函数[23].通过Gaussian16软件计算静电势和前线分子轨道,计算口令为"b3lyp/6-311++g(2d,p) scrf=(iefpcm,solvent=water)em=gd3bj int=fine",得到最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的轨道图和ESP图,分析DAU的反应特性.自然键轨道(NBO)计算口令为"opt freq b3lyp/6-311++g(2d,p)scrf=(iefpcm,solvent=water)pop=nbo".运用Multiwfn软件,采用基于Hirshfeld电荷计算的简缩双描述符(CDD)方法计算福井函数[24].根据电荷分布判断活性反应位点.为进一步推断反应路径的分析提供基础.

2 结果与讨论

2.1 PMPS降解影响因素及动力学

2.1.1 pH对DAU降解效果及动力学影响

当DAU和PMPS初始质量浓度(c_0)分别为5和10 mg/L时,由图1可见在碱性条件下DAU降解率更高.反应75 min,pH=9时DAU降解率达到了87.7%,而pH=5时仅为30.7%.这可能是因为PMPS在碱性条件下更容易被活化产生·OH[17].动力学分析表明,$\ln(c_0/c)$与t呈现出良好的线性关系,在不同pH条件下降解过程均符合拟一级反应动力学模型.随着pH的增加,反应速率常数K_{obs}逐渐增大,半衰期$T_{1/2}$显著缩短.由表1可见,当pH为5,7和9时,反应半衰期分别为159,61和22 d.

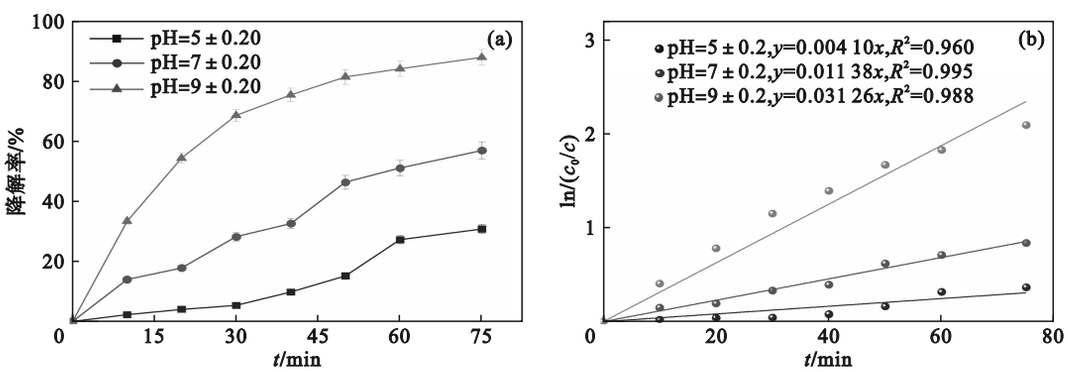


图1 不同pH下PMPS对DAU的降解效果

Fig. 1 Effect of PMPS on DAU degradation at different pH values

(a)—降解效果;(b)—动力学拟合曲线.

表1 不同pH下PMPS降解DAU的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of DAU degradation by PMPS at different pH values

pH	K_{obs}/s^{-1}	$T_{1/2}$/d	R^2
5±0.2	0.004 35	159.34	0.960
7±0.2	0.011 38	60.91	0.995
9±0.2	0.031 26	22.17	0.988

2.1.2 PMPS初始质量浓度对DAU降解效果及动力学的影响

由图2可知,在DAU初始质量浓度5 mg/L、中性常温条件下,DAU降解率随PMPS质量浓度增加而上升,当PMPS初始质量浓度为20 mg/L时,DAU降解率达81.2%,这是由于高质量浓度的PMPS可以释放更多的·OH和·SO_4^{2-}自由基.降解反应过程同样符合拟一级反应动力学模型.反应速率常数(K_{obs}值详见表2)随PMPS初始质量浓度的增加而相应增大,且质量浓度每增加5 mg/L,反应速率常数约增加1.6倍.

2.1.3 温度对降解效果及动力学影响

实验在PMPS初始质量浓度为10 mg/L,DAU初始质量浓度为5 mg/L,pH=7±0.5,温度分别为20,30,40 ℃条件下进行.图3a表明,DAU

降解率随温度升高逐渐增加,前40 min降解效果明显,60 min后降解率变化减小,直至逐渐降解完全.40 ℃时降解率高达87.6%.另外,如图3b和表3所示,在20,30,40 ℃下,PMPS降解DAU反应的拟一级反应动力学速率常数分别为0.011 38,0.019 10,0.031 23 s^{-1}.温度每升高10 ℃,反应速率常数约变为原来的1.6倍.不同温度下测定的反应速率常数$\ln K_\theta$与$1/\theta$的关系见图4,根据阿伦尼乌斯公式该降解反应的活化能E_a=12.55 kJ/mol,这说明该反应在通常条件下容易进行.

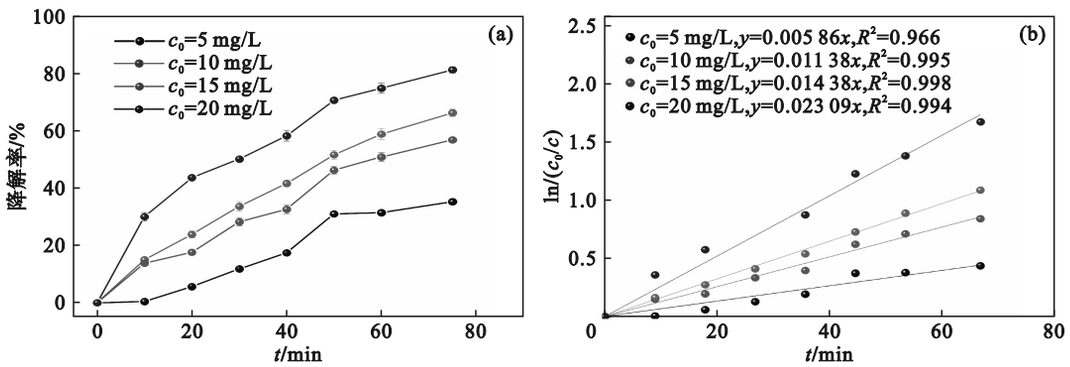


图2　不同PMPS初始质量浓度下DAU降解效果

Fig. 2　DAU degradation effect at different initial mass concentrations of PMPS

(a)—降解效果;(b)—动力学拟合曲线.

表2　不同PMPS质量浓度下降解DAU动力学参数

Table 2　Kinetic parameters of DAU degradation at different PMPS mass concentrations

c_0/(mg·L^{-1})	K_{obs}/s^{-1}	$T_{1/2}$/d	R^2
5	0. 005 86	118. 26	0. 966
10	0. 011 38	60. 91	0. 995
15	0. 014 38	48. 19	0. 998
20	0. 023 09	30. 01	0. 994

表3　不同温度下降解DAU动力学参数

Table 3　Kinetic parameters of DAU degradation at different temperatures

θ/℃	K_{obs}/s^{-1}	$T_{1/2}$/d	R^2
20	0. 011 38	60. 89	0. 994
30	0. 019 10	36. 28	0. 995
40	0. 031 23	22. 19	0. 988

2.2　基于化学计算的反应机理分析

对DAU结构优化后,使用B3LYP/6−311++G**基组计算自然键轨道(NBO)和自然原子电荷分布(NPA),结果见图5和表4.其中,带负电的原子易受亲电攻击,带正电的原子易受亲核攻击.在DAU分子中,C12,C14,C15,C38的电荷分别为−0.131,−1.214,−0.891,−0.213 a.u.(原子单位),这些C原子易发生亲电反应,尤其是C14和C15所在的环结构,其位置更易被氧化打开.所有氢原子均带正电.DAU中的氧原子均呈现负电性(O1~O10电荷分别为−0.215,−0.377,−0.486,−0.414,−0.682,−0.672,−0.511,−0.652,−0.641,−0.436 a.u.),这些氧原子易受亲电攻击而被氧化,因此这些部位可能是DAU降解的主要断键部位.

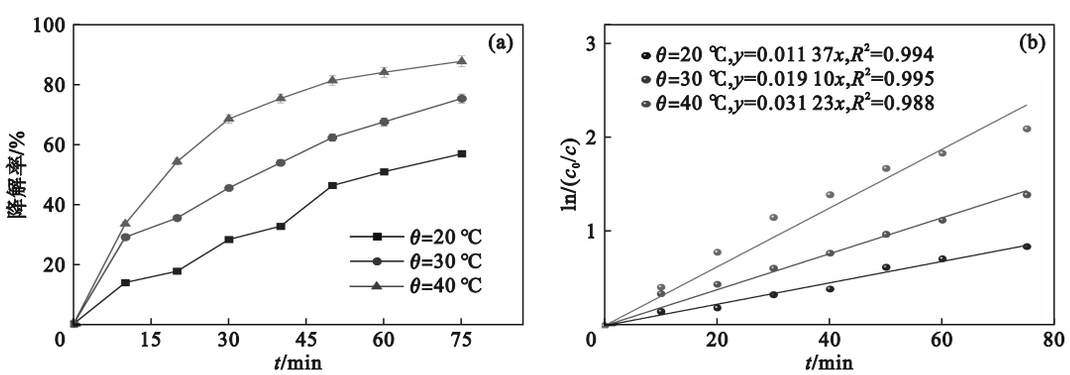


图3　不同温度下DAU降解效果

Fig. 3　DAU degradation effect at different temperatures

(a)—降解效果;(b)—动力学拟合曲线.

ESP的正值和负值分别表征亲核反应和亲电反应的活性强弱.图5的ESP分布显示:正电势主要集中在C,H原子附近,这些区域具有较高的亲核反应活性;负电势主要集中在氧原子附近,O7

附近尤其明显,这表明该氧原子易于发生亲电反应,该处甲基酮键可能发生氧化反应而被降解.

HOMO和LUMO可以分别用来分析体系的亲电和亲核反应活性位点,亲核反应活性位点用LUMO来分析.采用分子轨道等值图对DAU进行前线分子轨道理论分析,结果表明,DAU的HOMO轨道能量为-6.336 a.u.,LUMO轨道能量为-3.423 a.u.,能隙为2.913 a.u..LUMO轨道分布主要集中在蒽醌环和碳氧双键周围,该区域易受到亲核攻击.HOMO轨道主要集中在二羟基取代的苯环上,表明该区域易受到亲电攻击,DAU降解时该部分蒽醌环容易开环.此外,在O1位置也发现了HOMO轨道的集中分布,表明该处化学键易断裂,这与NPA分析结果一致.

采用Multiwfn软件计算DAU福井函数f^-,f^+,f^0的值.根据表5中结果定量比较分析可知,亲电反应活性的f^-最大值位置及顺序为N11>O6>O7>O5>C26,表明这些位点易被亲电试剂攻击;亲核反应活性的f^+最大值位置及顺序为O9>O8>C31>C30>C29>C17>C16,表明分子中这些位点易被亲核试剂攻击.

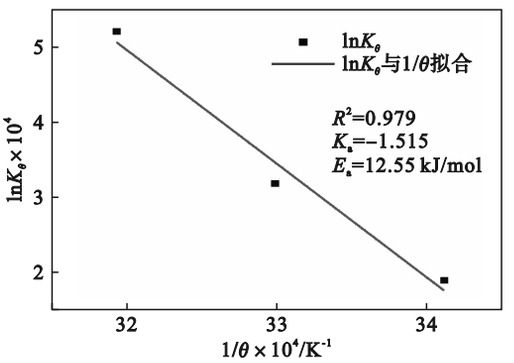


图4 DAU降解表观二级反应速率常数与温度的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve between apparent second-order reaction rate constant of DAU degradation and temperature

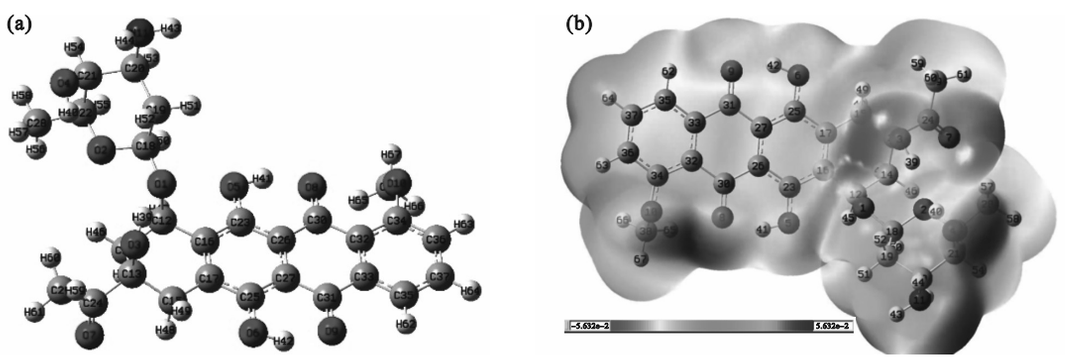


图5 DAU分子结构式和静电势图

Fig. 5 DAU molecular structural formula and electrostatic potential diagram

(a)—DAU结构式;(b)—静电势图.

表4 DAU分子结构式的部分NPA电荷分布

Table 4 NPA charge distribution of DAU molecular structural formula

原子	电荷/a. u.	原子	电荷/a. u.
1(O)	-0. 215	10(O)	-0. 436
2(O)	-0. 377	11(N)	0. 426
3(O)	-0. 486	12(C)	-0. 131
4(O)	-0. 414	13(C)	1. 015
5(O)	-0. 682	14(C)	-1. 214
6(O)	-0. 672	15(C)	-0. 891
7(O)	-0. 511	18(C)	0. 038
8(O)	-0. 652	35(C)	-0. 198
9(O)	-0. 641	38(C)	-0. 213

2.3 降解产物及反应过程分析

在DAU初始质量浓度为5 mg/L,PMPS初始质量浓度为10 mg/L条件下,将酸性、碱性、中性空白样品和DAU降解反应液通过HPLC-MS进行扫描分析.不同pH条件下6组样品所含主要物质的质荷比列于表6.

基于密度泛函理论的计算和波函数分析,预测DAU化学反应活性位点可能在蒽醌环外连接的醚键O1、蒽环外甲基酮O7位点和蒽醌环上的二羟基取代苯环位点发生水解.这些计算结果与HPLC-MS扫描结果相契合.通过Analyst TF 1.6 Software Peakview计算结合PubChem数据库分析得到的产物见图6.虽然根据量子化学计算,蒽醌环周边的氧原子是反应活性位点,但质谱结果并没有相关的质荷比产物,这可能是由于相邻基团占据了较大的空间位置,阻碍了对蒽醌环上羧基和羟基碳原子的进攻.

表5　DAU的非Higuchi福井函数值表

Table 5　Non-Higuchi Fukui function value table of DAU

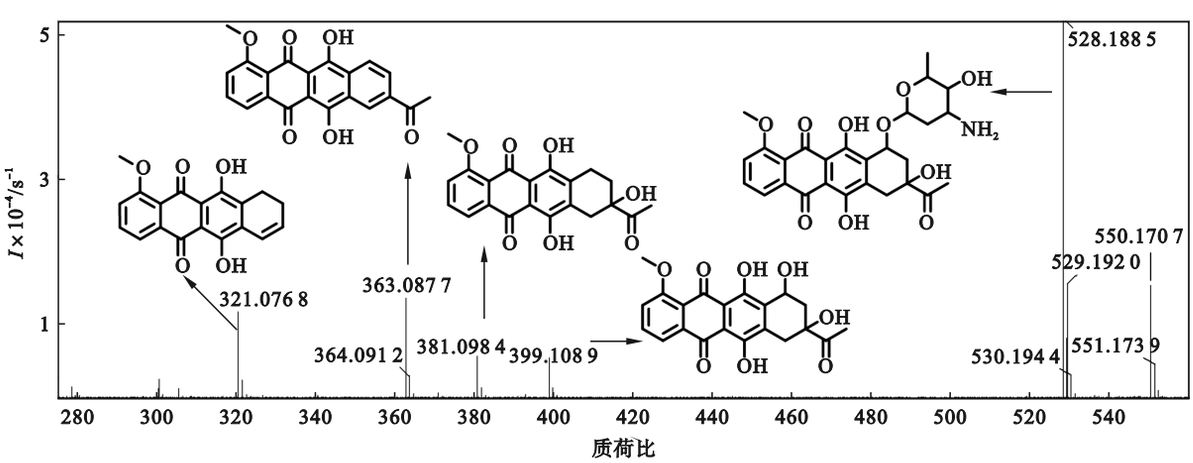
原子	f^-	f^+	f^0	原子	f^-	f^+	f^0
1(O)	0. 001 8	0. 001 1	0. 001 5	20(C)	0. 008 2	0. 001 1	0. 004 7
2(O)	0. 002 2	0. 000 3	0. 001 0	21(C)	0. 003 2	0. 001 8	0. 002 5
3(O)	0. 020 3	0. 007 8	0. 014 1	22(C)	0. 002 5	0. 001 5	0. 002 0
4(O)	0. 010 0	0. 006 2	0. 008 1	23(C)	0. 035 9	0. 030 4	0. 033 2
5(O)	0. 054 1	0. 039 4	0. 046 7	24(C)	0. 016 2	0. 002 7	0. 009 5
6(O)	0. 061 2	0. 042 6	0. 051 9	25(C)	0. 037 7	0. 033 9	0. 035 8
7(O)	0. 053 1	0. 011 4	0. 032 2	26(C)	0. 042 3	0. 009 0	0. 025 6
8(O)	0. 033 8	0. 070 9	0. 052 4	27(C)	0. 036 8	0. 009 2	0. 023 0
9(O)	0. 035 8	0. 074 8	0. 055 3	28(C)	0. 004 1	0. 002 4	0. 003 2
10(O)	0. 009 6	0. 012 1	0. 010 8	29(C)	0. 014 3	0. 005 4	0. 009 8
11(N)	0. 072 5	0. 006 6	0. 039 5	30(C)	0. 014 2	0. 055 0	0. 034 6
12(C)	0. 003 4	0. 005 1	0. 004 3	31(C)	0. 014 7	0. 058 1	0. 036 4
13(C)	0. 007 4	0. 001 4	0. 004 4	32(C)	−0. 001 2	0. 021 6	0. 010 2
14(C)	0. 004 4	0. 003 5	0. 004 0	33(C)	−0. 001 0	0. 022 7	0. 010 8
15(C)	0. 007 5	0. 006 7	0. 007 1	34(C)	0. 015 1	0. 023 4	0. 019 3
16(C)	0. 014 2	0. 041 2	0. 027 7	35(C)	0. 019 1	0. 027 7	0. 023 4
17(C)	0. 018 0	0. 043 0	0. 030 5	36(C)	0. 022 9	0. 044 2	0. 033 5
18(C)	0. 002 6	0. 000 4	0. 001 5	37(C)	0. 023 6	0. 046 1	0. 034 8
19(C)	0. 007 1	−0. 000 5	0. 003 3	38(C)	0. 005 9	0. 009 2	0. 007 5

表6　不同pH下DAU的质谱图中主要物质的质荷比

Table 6　Mass-to-charge ratios of major substances in mass spectrum of DAU at different pH values

酸碱性	产物质荷比	
	空白样品	降解反应液
酸性	149. 023 5,321. 076 9,363. 087 7,381. 098 4,399. 110 9,528. 188 5(DAU)	149. 023 5,279. 160 1,301. 141 9
中性	321. 076 8,363. 092 4,381. 098 4,399. 108 9,528. 188 5(DAU)	205. 086 5,239. 162 4,301. 142 0
碱性	149. 023 5,301. 142 0,321. 076 9,363. 087 5,399. 109 0,528. 188 5(DAU)	149. 023 5,205. 086 5,233. 064 3,301. 142 0,393. 298 7

结合理论化学计算与质谱解析结果,推断出DAU的两条可能的降解路径,如图7所示.DAU的O1醚键发生水解反应,在C12—O1和O1—C18键断裂分别产生两条路径Ⅰ,Ⅱ.酸性及中性条件下反应如路径Ⅰ所示,醚键水解生成质荷比为399.11的$C_{21}H_{18}O_8$,随后O1羟基加成生成质荷比为364.09的$C_{21}H_{14}O_6$,进一步去烷基化生成质荷比为321.08的$C_{19}H_{14}O_5$.在碱性条件下反应如路径Ⅱ所示,O1—C18键断裂水解生成质荷比为381.10的$C_{21}H_8O_7$,然后发生类氯仿反应使甲基酮键氧化为羧基后断键生成质荷比为321.08的$C_{19}H_{14}O_5$.随后蒽醌环右侧芳香环水解断裂生成质荷比为301.14的物质.在碱性及中性条件下,右侧苯环裂解生成二元环芳烃类物质$C_{11}H_{10}O_4$.最后均矿化成CO_2,H_2O等无机物.



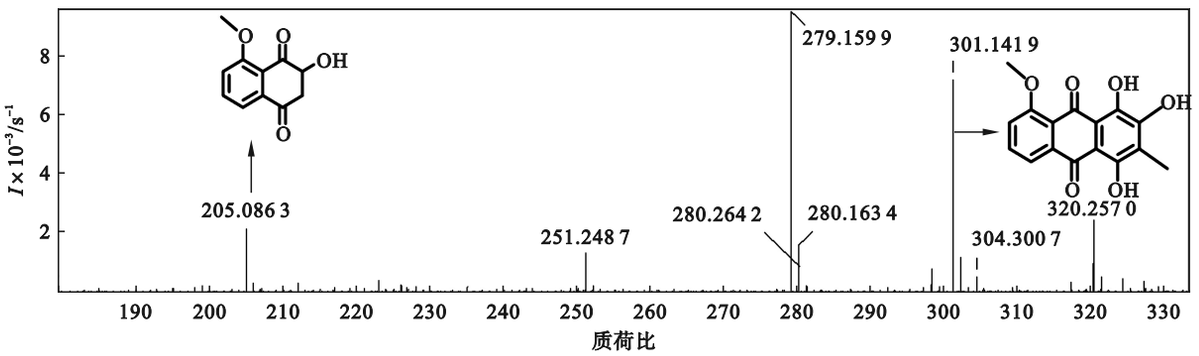


图6 DAU的降解中间产物一级质谱图

Fig. 6 Primary mass spectrum of DAU degradation intermediates

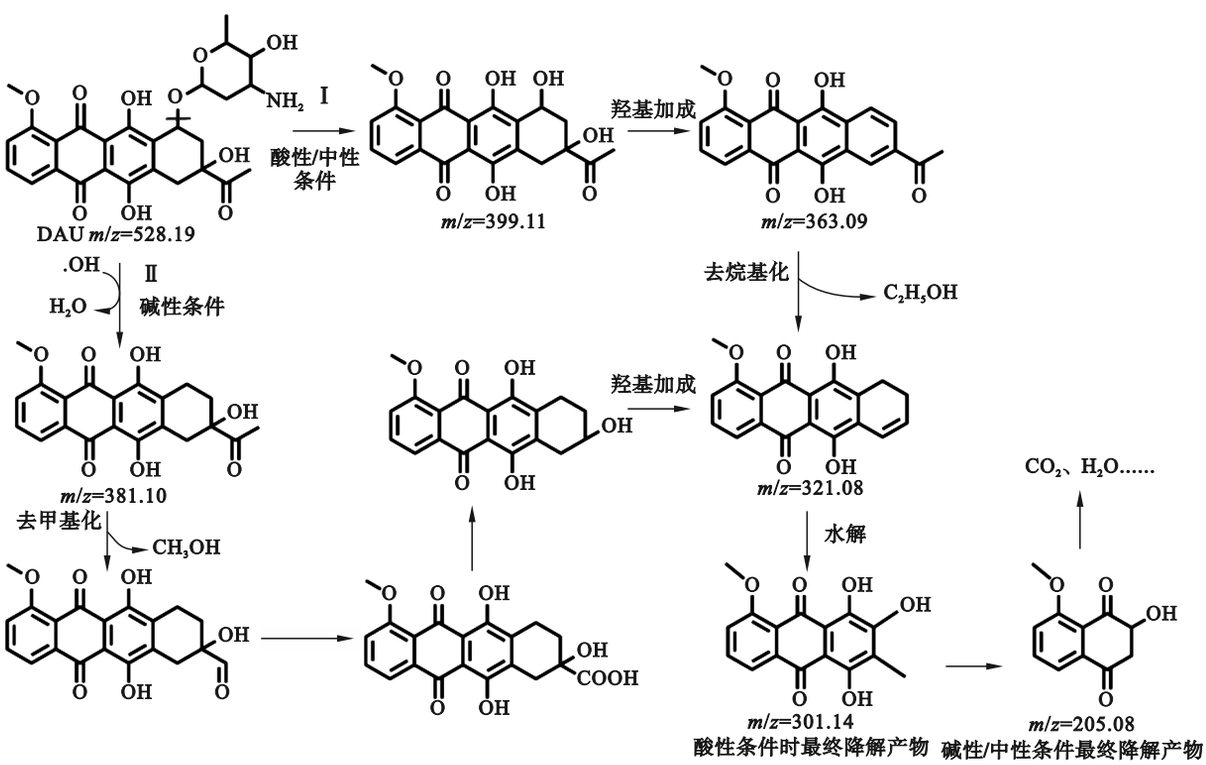


图7 DAU降解路径分析

Fig. 7 DAU degradation pathway analysis

3 结 论

1）在DAU降解实验中，随着pH增加，反应速率逐渐加快，半衰期显著缩短，pH=10时降解率达87.60%；温度每升高10 ℃，反应速率约变为原来的1.6倍，活化能E_a=12.55 kJ/mol；增大单过硫酸氢钾复合盐浓度，可为反应提供更多自由基，从而提升降解率.

2）理论化学计算结果表明，反应活性位点主要集中在3个区域.负电势区域主要聚集在O7原子附近，易于发生亲电反应导致甲基酮键的降解.蒽醌环上右侧O1醚键两侧是较为活跃的反应位点，C12—O1键易断裂.C16和C17周围会发生蒽醌环的裂解.

3）根据UPLC-MS检测结果，质谱得到蒽醌环降解的主要产物质荷比分别为399.11，381.09，363.09，321.08，301.14和205.08.碱性条件下的降解较酸性条件下更为彻底.结合理论化学计算，DAU分子的降解路径分为两条：在O1的醚键两侧发生断裂，酸性条件下一侧经加成、去烷基化反应；碱性条件下另一侧经水解、去甲基化、脱羧反应.两侧反应均生成质荷比为321.08的产物，该产物再经蒽醌环断裂、苯环开环变为二元芳香环，最终被氧化为CO_2和H_2O等.

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]. Lyon: World Health Organization, 2020.

[2] Lenz K, Koellensperger G, Hann S, et al. Fate of cancerostatic platinum compounds in biological wastewater treatment of hospital effluents[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(11): 1765-1774.

[3] Zhang J F, Chang V W C, Giannis A, et al. Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 445/446: 281-298.

[4] Giebułtowicz J, Nałęcz-Jawecki G. Occurrence of immunosuppressive drugs and their metabolites in the sewage-impacted Vistula and Utrata Rivers and in tap water from the Warsaw region (Poland)[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 137-147.

[5] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, et al. Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China[J]. *Water Research*, 2017, 123: 655-667.

[6] González-González R B, Sharma P, Singh S P, et al. Persistence, environmental hazards, and mitigation of pharmaceutically active residual contaminants from water matrices[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 821: 153329.

[7] Li D, Chen H X, Liu H S, et al. Anticancer drugs in the aquatic ecosystem: environmental occurrence, ecotoxicological effect and risk assessment[J]. *Environment International*, 2021, 153: 106543.

[8] Thorn C F, Oshiro C, Marsh S, et al. Doxorubicin pathways: pharmacodynamics and adverse effects[J]. *Pharmacogenetics and Genomics*, 2011, 21(7): 440-446.

[9] Janssens R, Mandal M K, Dubey K K, et al. Slurry photocatalytic membrane reactor technology for removal of pharmaceutical compounds from wastewater: towards cytostatic drug elimination[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 612-626.

[10] 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.

[11] 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.

[12] Ciesielska E, Studzian K, Wąsowska M, et al. Cytotoxicity, cellular uptake and DNA damage by daunorubicin and its new analogues with modified daunosamine moiety[J]. *Cell Biology and Toxicology*, 2005, 21(3): 139-147.

[13] 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.

[14] Dumitru R, Ianculescu A, Păcurariu C, et al. $BiFeO_3$-synthesis, characterization and its photocatalytic activity towards doxorubicin degradation from water[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 2789-2802.

[15] Mello-Souza D, Reichert J F, Nascimento V F D, et al. Ozonation and UV photolysis for removing anticancer drug residues from hospital wastewater[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2022, 57(8): 635-644.

[16] 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.

[17] 王欣舒, 吴明松, 刘宇鹤, 等. 单过硫酸氢钾复合盐的消毒研究与应用进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(4): 32-37.
(Wang Xin-shu, Wu Ming-song, Liu Yu-he, et al. Research and application progress of potassium monopersulfate compound for disinfection[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(4): 32-37.)

[18] Jing B H, Li J, Nie C Y, et al. Flow line of density functional theory in heterogeneous persulfate-based advanced oxidation processes for pollutant degradation: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(4): 483-503.

[19] Kim C, Chin Y P, Son H, et al. Activation of persulfate by humic substances: stoichiometry and changes in the optical properties of the humic substances[J]. *Water Research*, 2022, 212: 118107.

[20] Liu Z B, Ren X, Duan X Y, et al. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 863: 160818.

[21] Xiong Q, Xia J, Wu X, et al. Influence of persulfate on transformation of phosphorus and heavy metals for improving sewage sludge dewaterability by hydrothermal treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(22): 33252-33262.

[22] 刘芳盈, 王淑田, 郑加玉, 等. 淄博市医疗机构污水消毒处理的卫生学调查[J]. 中国消毒学杂志, 2017, 34(11): 1039-1041.
(Liu Fang-ying, Wang Shu-tian, Zheng Jia-yu, et al. Hygienic investigation on sewage disinfection treatment of medical institutions in Zibo city[J]. *Chinese Journal of Disinfection*, 2017, 34(11): 1039-1041.)

[23] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.

[24] 付蓉, 卢天, 陈飞武. 亲电取代反应中活性位点预测方法的比较[J]. 物理化学学报, 2014, 30(4): 628-639.
(Fu Rong, Lu Tian, Chen Fei-wu. Comparing methods for predicting the reactive site of electrophilic substitution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(4): 628-639.)