响应面法优化盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系降解氯霉素的效果研究

包　坤[a,b]，马艺文[a]

（唐山学院 a. 新材料与化学工程学院；b. 唐山市水环境治理与水生态修复重点实验室，河北 唐山 063000）

摘要：通过单因素实验研究了盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系中 pH 值、盐酸羟胺投加量、Fe^{2+}投加量、$S_2O_8{}^{2-}$投加量对氯霉素处理效果的影响，确定的最佳条件为：pH 值为 3.0，盐酸羟胺投加量为 7.0 mg/L 和 Fe^{2+}投加量为 60.0 mg/L，$S_2O_8{}^{2-}$投加量为 61.2 mg/L。基于单因素实验，利用响应面优化模型得到的氯霉素降解率影响因素显著性大小的顺序为：盐酸羟胺投加量＞Fe^{2+}投加量＞pH 值＞$S_2O_8{}^{2-}$投加量。利用模型得到的优化条件为：pH 值为 4.0，盐酸羟胺投加量为 6.0 mg/L，Fe^{2+}投加量为 62.0 mg/L 和 $S_2O_8{}^{2-}$投加量为 61.0 mg/L。在此优化条件下，氯霉素降解率的模型预测值（87.41%）与实验值（84.61%）相对误差较小，由此证明了模型的合理性。

关键词：氯霉素；pH 值；盐酸羟胺；Fe^{2+}；过硫酸盐；响应面法；单因素实验

中图分类号：X703　**文献标志码**：A　**文章编号**：1672－349X(2025)06－0053－10

DOI：10.16160/j.cnki.tsxyxb.2025.06.009

Study on the Optimization of Chloramphenicol Degradation in Hydroxylamine Hydrochloride/Fe^{2+}/Persulfate System with Response Surface Methodology

BAO Kun[a,b], MA Yiwen[a]

(a. School of New Materials and Chemical Engineering; b. Tangshan Key Laboratory of Water Environment Treatment and Water Ecological Restoration, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: Single-factor experiments were conducted to investigate the effects of pH, hydroxylamine hydrochloride dosage, Fe^{2+} dosage, and $S_2O_8{}^{2-}$ dosage on chloramphenicol degradation in a hydroxylamine hydrochloride/Fe^{2+}/persulfate system. The optimal conditions were determined as follows: pH＝3.0, hydroxylamine hydrochloride dosage＝7.0 mg/L, Fe^{2+} dosage＝60.0 mg/L, and $S_2O_8{}^{2-}$ dosage＝61.2 mg/L. Based on the single-factor experiments, response surface optimization modeling reveals that the order of significance of influencing factors on chloramphenicol degradation rate is: hydroxylamine hydrochloride dosage ＞ Fe^{2+} dosage＞pH＞$S_2O_8{}^{-2}$ dosage. The optimized conditions derived from the model are: pH＝4.0,

收稿日期：2024－06－27

基金项目：唐山学院博士创新项目（BC202111）

作者简介：包坤（1984－），男，内蒙古通辽人，讲师，博士，研究方向为污染物环境行为与效应；
马艺文（2001－），女，河北石家庄人，本科生。

hydroxylamine hydrochloride dosage = 6.0 mg/L, Fe^{2+} dosage = 62.0 mg/L, and $S_2O_8^{2-}$ dosage = 61.0 mg/L. Under these conditions, the model-predicted chloramphenicol degradation rate (87.41%) closely matches the experimental value (84.61%), with a small relative error, which confirms the model's validity.

Key Words: chloramphenicol; pH; hydroxylamine hydrochloride; Fe^{2+}; persulfate; response surface methodology; single-factor experiment

0 引言

氯霉素($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$)为白色或微黄带绿色针状结晶[1],熔点为 150.5～151.5 ℃,微溶于水(2.5 mg/mL,25 ℃),略溶于丙二醇(150.8 mg/mL),易溶于甲醇、乙醇、丙酮,不溶于乙醚、苯、石油醚等[2]。作为强抗菌性广谱抗生素,氯霉素被广泛用于抑制和治愈由多种细菌感染所引起的疾病,特别是对革兰氏阳性菌与阴性菌有很强的抑制作用[3]。氯霉素化学性质较稳定,其抗菌活性高达 5 年[4],被排放到水体中,会对水体中的微生物群落产生影响,并通过食物链的传递作用危害人类健康[5]。同时,氯霉素的过度使用会导致病原微生物产生耐药性,使氯霉素杀死细菌的有效剂量增加[6]。而且这种耐药性细菌也会通过动物病原体的潜在耐药性转移对人类构成威胁,故而抗生素耐药性已被世界卫生组织列为 21 世纪人类健康面临的重大挑战之一[7]。一般的水处理方法不能完全消除耐药细菌及其基因[8],因此,如何创新水体中抗生素的降解方法、提高其降解率一直是一项值得研究的课题。

高级氧化法(AOPs)是指利用具有强氧化能力的物质降解有机污染物的方法[9]。此方法只需在恒定的温度和压力下通过电、光和其他方法形成的强氧化性的自由基,如羟基自由基(·OH)、硫酸根自由基(SO_4^-·)、过氧自由基(·O)[10],与有机污染物接触,就会将其矿化成 H_2O 和 CO_2 等小分子物质[11-12],从而达到降解的目的。一些学者利用高级氧化法对氯霉素的降解进行了研究,比如,周舟等[13]研究了 SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} 对层状 Mo_2C 活化过氧单硫酸盐(PMS)氧化降解氯霉素类抗生素的影响,结果表明,5 种无机阴离子对氯霉素的降解反应均具有促进作用,降解影响表现为 $CO_3^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^- \approx SO_4^{2-}$;唐玉霖等[14]利用碳纤维阴极研究了电化学还原氯霉素的效能与机制,结果表明,电流密度和电解质种类对氯霉素的降解效果影响较大,最佳反应条件为电流密度 40 mA/cm^2,氯霉素初始质量浓度 10 mg/L,Na_2SO_4 浓度 0.02 mol/L;刘星鑫等[15]以 Ti_4O_7 电极为基础电极且对其进行了 Zr 元素掺杂改性,获得的改性电极具有很高的析氧电位和很好的电催化活性,在电流密度为 30 mA/cm^2,初始 pH 值为 6.1,电解质为 100 mmol/L Na_2SO_4 和 10 mmol/L NaCl 的最优条件下,氯霉素的去除率为 97.4%。

响应面法(Response Surface Methodology)为多变量系统寻优策略,是通过数学模型分析研究对象与响应值之间的函数关系,其目的在于优化响应值[16]。最常用的响应面设计有两种:Box-Behnken Design(BBD)和 Central Composite Design(CCD)。其中,BBD 是一种三水平的因素分析方法(编码为:−1,0,+1),要优于一般的传统实验方案。采用 Design-Expert 软件对响应面实验进行设计与分析,可先建立预测模型,获得直观的等高线图和三维立体图,然后对模型适应性、模型系数显著性以及失拟项进行检验,并进一步进行方差分析、模型诊断以及优化求解,提出实验优化方案[17]。大多数污水处理工艺其本质是解决以污染物去除率为目标函数的多变量问题,因此工艺参数的优化在污水处理中起着至关重要的作用。响应面法正是一种基于实用数学和分析学原理分析不同独立变量对处理工艺影响的方法,而且其

作为一种有效且广泛使用的试验设计和优化技术，可适应不同废水处理过程的参数优化[18]。

基于以上分析，本研究利用响应面法对盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系降解氯霉素的效果进行优化。首先，制备盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系，利用高级氧化法对氯霉素进行降解；其次，通过单因素实验考察体系中的初始 pH 值、盐酸羟胺投加量、Fe^{2+} 投加量、$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量对降解氯霉素效果的影响；再次，在单因素实验基础上，采用 Design-Expert 软件对响应面实验进行设计和分析，即通过响应面法优化盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系的降解条件，验证优化模型是否合理。

1　实验材料和方法

1.1　试剂与仪器

试剂：氯霉素(GM)、硫酸亚铁(AR)、盐酸羟胺(AR)、浓盐酸(AR)、氢氧化钠(AR)、过硫酸钾(AR)。实验用水为去离子水。

仪器：紫外-可见分光光度计(TU-1810，北京普析)、电热恒温干燥箱(101-1AB，天津泰斯特)、气浴恒温振荡器(SHZ-82，常州金坛良友)、磁力搅拌器(85-2，金坛中大)、电子分析天平(FA2204B，上海精科天美)、离心机(LC-LX-H165A，上海力辰科技)、pH 计(PHSJ-3F，上海精密科学)。

1.2　实验方法

1.2.1　单因素实验

取一定量的氯霉素溶液(500 mg/L)于 250 mL锥形瓶中，加入一定浓度的盐酸羟胺(4.0，7.0，10.0，13.0，16.0)、Fe^{2+}(50.0，55.0，60.0，65.0，70.0)和 $S_2O_8{}^{2-}$(50.0，55.0，61.2，65.6，70.0)(以上数值单位均为 mg/L)，调节 pH 值(2.0，3.0，4.0，5.0，7.0，9.0，11.0)，反应 30 min，即制备成盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系对氯霉素进行降解。实验结束后冷却至室温，离心分离，上清液稀释 10 倍，以去离子水为空白对照，紫外－可见分光光度计测量剩余氯霉素含量，并重复 3 次。降解率公式如下：

$$R=\frac{C_0-C}{C_0}\times 100\%。\tag{1}$$

式中，R 为氯霉素的降解率，%；C_0 为氯霉素的初始浓度，mg/L；C 为氯霉素处理后的浓度，mg/L。

1.2.2　响应面实验

基于单因素实验，设定 4 个变量：pH 值(A)、盐酸羟胺投加量(B)、Fe^{2+} 投加量(C)和 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量(D)。根据 BBD 的设计原理，将氯霉素的降解率作为响应值，利用 Design-Expert软件设计 4 因素 3 水平的响应面实验。响应面实验因素与水平见表 1。

表 1　响应面实验因素与水平

影响因素	编码	水平		
		−1	0	1
pH 值	A	2.0	3.0	4.0
盐酸羟胺投加量/(mg·L^{-1})	B	4.0	7.0	10.0
Fe^{2+} 投加量/(mg·L^{-1})	C	60.0	65.0	70.0
$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量/(mg·L^{-1})	D	61.2	65.6	70.0

对实验数据进行拟合，可获得独立因素和两两因素交互作用对氯霉素降解率影响的二次多元回归模型[19]，模型如下：

$$Y=\beta_0+\sum_{i=1}^{n}\beta_i X_i+\sum_{i=1}^{n}\beta_{ii}X_i^2+\sum_{i=1,j=1}^{n}\beta_{ij}X_iX_j+e。\tag{2}$$

式中，Y 为氯霉素的降解率，响应值；X_i 为各考察因素，自变量；β_0 为常数项，截距；β_i 为线性系数；β_{ii} 为二次项系数；β_{ij} 为交互项系数；e 为误差。

2　结果与分析

2.1　单因素实验结果与分析

2.1.1　初始 pH 值对氯霉素降解率的影响

在盐酸羟胺投加量为 7.0 mg/L，Fe^{2+} 投加量为 60.0 mg/L，$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量为 61.2 mg/L 的条件下，考察初始 pH 值(2.0，3.0，4.0，5.0，7.0，9.0，11.0)对氯霉素降解率的影响。结果如图 1 所示。

由图 1 可知，由 $S_2O_8{}^{2-}$ 生成的自由基 $SO_4^{-}\cdot$ 具有很强的氧化能力和广泛的 pH 值适用范围(pH ＝ 2.0 ～ 11.0)。pH 值由 2.0 升到 3.0 时，氯霉素的降解率从 83.83% 升高到 87.09%，达到最高；当 pH 值由 3.0 升高到 11.0 时，氯霉素的降解率从 87.09% 降至 71.20%。可见 pH 值

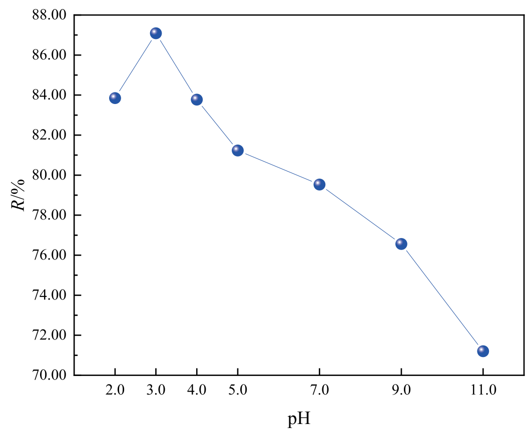

图 1　初始 pH 值对氯霉素降解率的影响

过高和过低都会影响氯霉素的降解率，这是因为 pH 值过低时，大量的 H^+ 会捕获 $SO_4^-\cdot$，使起作用的 $SO_4^-\cdot$ 减少[20]，氯霉素的降解率降低；pH 值过高时，一方面会使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物形式沉淀而降低催化能力，另一方面会抑制 $SO_4^-\cdot$ 的产生[21]，使氯霉素的降解率降低。

2.1.2　盐酸羟胺投加量对氯霉素降解率的影响

在 pH＝3.0，Fe^{2+} 投加量为 60.0 mg/L，$S_2O_8^{2-}$ 投加量为 61.2 mg/L 的条件下，考察不同盐酸羟胺投加量(4.0，7.0，10.0，13.0，16.0)(单位为 mg/L) 对氯霉素降解率的影响。结果如图 2 所示。

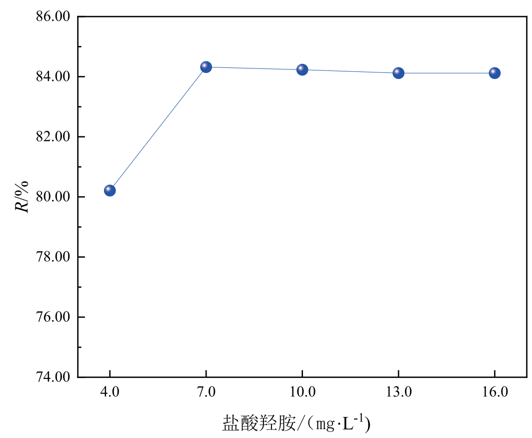

图 2　盐酸羟胺投加量对氯霉素降解率的影响

由图 2 可知，当盐酸羟胺投加量为 7.0 mg/L 时，对氯霉素的降解率最高(84.32%)。盐酸羟胺作为还原剂，当投加量过低时，Fe^{2+} 易转化成 Fe^{3+}，降低了将 $S_2O_8^{2-}$ 催化成 $SO_4^-\cdot$ 的量，从而使氯霉素的降解率降低；随着投加量的升高，其使 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 的速率加快，Fe^{2+} 有效地促使 $S_2O_8^{2-}$ 生成 $SO_4^-\cdot$，故氯霉素的降解率逐渐增大，达到最大值后逐渐平缓。

2.1.3　Fe^{2+} 投加量对氯霉素降解率的影响

在 pH＝3.0，盐酸羟胺投加量为 7.0 mg/L，$S_2O_8^{2-}$ 投加量为 61.2 mg/L 的条件下，考察不同 Fe^{2+} 投加量(50.0，55.0，60.0，65.0，70.0)(单位为 mg/L) 对氯霉素降解率的影响。结果如图 3 所示。

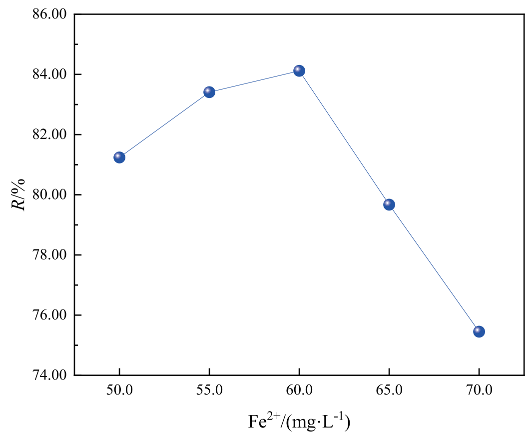

图 3　Fe^{2+} 投加量对氯霉素降解率的影响

由图 3 可知，当 Fe^{2+} 投加量在 50.0 ～ 60.0 mg/L 时，氯霉素的降解率随 Fe^{2+} 浓度的升高而升高，因为 Fe^{2+} 浓度处于未过量的水平，其升高能够催化 $S_2O_8^{2-}$ 产生更多的 $SO_4^-\cdot$，从而提高氯霉素的降解率[22]。当 Fe^{2+} 投加量在 60.0 ～ 70.0 mg/L 时，氯霉素的降解率随 Fe^{2+} 浓度的升高而降低，因为过量的 Fe^{2+} 无法被盐酸羟胺还原，而易被氧化为 Fe^{3+}，导致氯霉素的降解率降低。

2.1.4　$S_2O_8^{2-}$ 投加量对氯霉素降解率的影响

在 pH＝3.0，盐酸羟胺投加量为 7.0 mg/L，Fe^{2+} 投加量 60.0 mg/L 的条件下，考察不同 $S_2O_8^{2-}$ 投加量(50.0，55.0，61.2，65.6，70.0)(单位为 mg/L) 对氯霉素降解率的影响。结果如图 4 所示。

由图 4 可知，当 $S_2O_8^{2-}$ 投加量由 50.0 mg/L 升到 61.2 mg/L 时，氯霉素的降解率从 79.24% 升高到 81.35%，达到最高；当 $S_2O_8^{2-}$ 投加量由 61.2 mg/L 升高到 70.0 mg/L 时，氯

霉素的降解率则从 81.35% 降至 79.88%。这是因为随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的增加,Fe^{2+} 催化 $S_2O_8^{2-}$ 产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 不断增多,使得氯霉素的降解率逐渐升高;而当降解率达到最大值后,随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的增加,产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 也逐渐增多,但其一部分用于降解氯霉素,另一部分与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应,导致 Fe^{2+} 浓度降低[23],最终造成氯霉素的降解率降低。

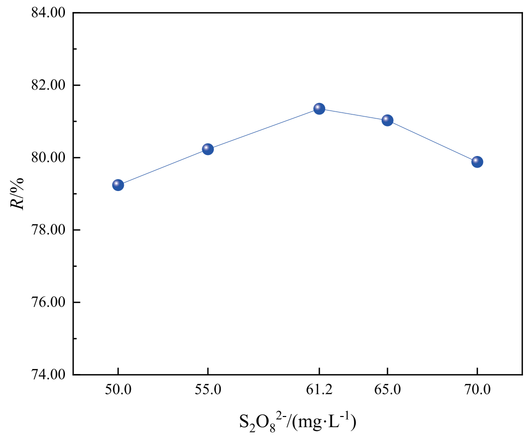

图 4 $S_2O_8^{2-}$ 投加量对氯霉素降解率的影响

2.2 响应面实验结果与分析

2.2.1 响应面实验设计结果

选择表 1 中的数据作为实验设计优化条件,实验设计方案和响应值结果如表 2 所示。

表 2 实验设计方案及响应值结果

实验号	A	B	C	D	R/%
1	0	0	0	0	84.61
2	0	−1	0	−1	84.43
3	1	0	0	−1	84.02
4	1	0	−1	0	84.30
5	0	1	0	1	81.20
6	0	0	1	1	83.85
7	0	0	0	0	83.48
8	1	−1	0	0	79.89
9	0	0	1	−1	80.10
10	−1	0	0	−1	83.35
11	0	0	0	0	82.86
12	0	0	−1	1	82.79
13	0	1	0	−1	72.40
14	−1	0	−1	0	82.49
15	1	1	0	0	82.07
16	0	−1	1	0	74.00
17	−1	−1	0	0	81.53

续表 2

实验号	A	B	C	D	R/%
18	0	−1	0	1	81.38
19	0	0	−1	−1	81.26
20	−1	1	0	0	71.20
21	−1	0	0	1	81.44
22	0	1	−1	0	71.87
23	0	0	0	0	79.45
24	1	0	0	1	81.16
25	−1	0	1	0	81.14
26	0	1	1	0	68.72
27	0	−1	−1	0	81.40
28	0	0	0	0	81.42
29	1	0	1	0	81.28

注:R 为氯霉素的降解率。

2.2.2 方差分析及模型建立

利用 Design-Expert 软件对表 2 中的数据进行二次多元回归拟合及方差分析,得到的二次多元回归模型为:

$$R = 82.36 + 0.96A - 2.94B - 1.25C + 0.52D + 3.13AB - 0.42AC - 0.24AD + 1.06BC + 2.96BD + 0.56CD + 0.67A^2 - 4.81B^2 - 1.92C^2 + 1.10D^2 。 \quad (3)$$

表 3 为模型的方差分析结果,表 4 为模型的可信度分析结果。

表 3 模型的方差分析结果

变异来源	自由度	平方和	均方和	F 值	P 值	显著性
模型	14	421.08	30.08	4.27	0.005	极显著
A	1	11.16	11.16	1.58	0.229	
B	1	103.08	103.08	14.63	0.002	极显著
C	1	18.80	18.80	2.67	0.125	
D	1	3.27	3.27	0.46	0.507	
AB	1	39.13	39.13	5.55	0.034	显著
AC	1	0.70	0.70	0.10	0.758	
AD	1	0.23	0.23	0.03	0.861	
BC	1	4.52	4.52	0.64	0.437	
BD	1	35.11	35.11	4.98	0.043	显著
CD	1	1.23	1.23	0.17	0.682	
A^2	1	2.87	2.87	0.41	0.534	
B^2	1	149.88	149.88	21.27	0.001	极显著
C^2	1	23.87	23.87	3.39	0.087	
D^2	1	7.91	7.91	1.12	0.307	
残差	14	98.67	7.05			
失拟项	10	82.75	8.27	2.08	0.250	不显著
纯误差	4	19.92	3.98			
总变差	28	519.75				

表 4　模型的可信度分析结果

参数	数值
平均值	80.31
相关系数(R^2)	0.940
校正系数($R_{adj}{}^2$)	0.915
标准偏差	2.65
信噪比	7.43
变异系数(CV)/%	3.31

从表3和表4可以看出,模型中失拟项的P值并不显著($P=0.250>0.05$),但模型的P值为0.005(<0.05),这表明模型是显著的。因素B的P值,交互项AB和BD以及二次项B^2的P值均低于0.05,对实验结果产生了明显的影响,这表明实验中因素与响应值之间的关系并不是简单的线性关系。根据P值的大小,可以判断各因素对氯霉素降解率的影响程度。P值越小,表示该因素对结果的影响越显著。因此,氯霉素降解率的影响因素显著性大小的顺序为:盐酸羟胺投加量>Fe^{2+}投加量>pH值>$S_2O_8{}^{2-}$投加量。多元相关系数$R^2=0.940$,校正系数$R_{adj}{}^2=0.915$,变异系数(CV)$=3.31\%$($<10\%$),信噪比$=7.43$(>4),说明模型的拟合精度较高。

2.2.3　双因子交互效应分析

为考察4个因素及其交互作用对氯霉素降解率的影响,固定其他因素条件不变,获得任意2个因素交互作用对氯霉素降解率影响的响应面及其等高线,结果见图5－10。

由图5可知,pH值和盐酸羟胺投加量存在显著的交互作用($P=0.034<0.05$)。当pH值不变时,随着盐酸羟胺投加量的逐渐升高,氯霉素的降解率先升高后降低。其原因是:盐酸羟胺投加量逐渐升高,还原剂逐渐增加,Fe^{2+}无法被氧化为Fe^{3+},从而保持了良好的催化环境,使氯霉素的降解率逐渐升高;但当达到最大值后,随着盐酸羟胺投加量的升高,氯霉素的降解率会逐渐降低,这是因为盐酸羟胺浓度的升高可能会与$SO_4{}^{-}\cdot$发生强烈反应,消耗体系中的$SO_4{}^{-}\cdot$,致使强氧化性降低,氯霉素的降解率降低。当盐酸羟胺投加量在4.0～6.0 mg/L内保持不变时,氯霉素的降解率随着pH值的升高逐渐降低,这是因为在此范围内盐酸羟胺投加量较低,还原性较弱,H^+浓度逐渐降低,会影响Fe^{3+}/Fe^{2+}的循环效率,过多的Fe^{2+}转化为氢氧化铁沉淀,导致催化产生的$SO_4{}^{-}\cdot$减少,氯霉素的降解率逐渐降低;当盐酸羟胺投加量在6.0～10.0 mg/L内保持不变时,氯霉素的降解率随着pH值的升高而升高,这是因为随着pH值的升高,会降低H^+对$SO_4{}^{-}\cdot$的捕获能力,使起作用的$SO_4{}^{-}\cdot$增多,故氯霉素的降解率逐渐升高。

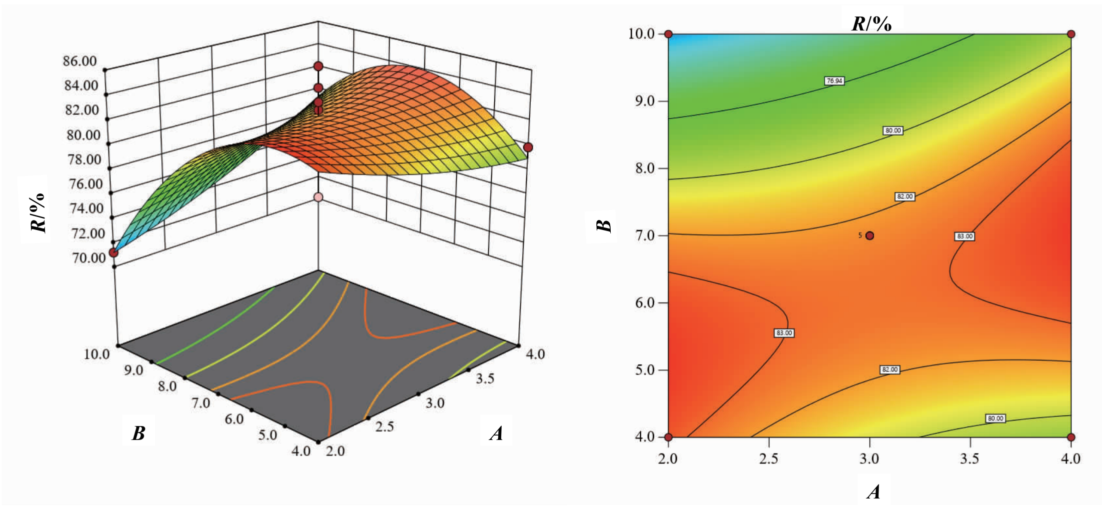

图5　pH值与盐酸羟胺投加量交互作用的响应面(左)和等高线图(右)

由图6可知,pH值与Fe^{2+}投加量存在一定的交互作用($P=0.758>0.05$)。当pH值保持不变时,随着Fe^{2+}投加量的逐渐升高,氯霉素的降解率先升高后降低。这是因为在初始阶段,

Fe^{2+} 的增加促进了催化反应，使得产生的$SO_4^{-}\cdot$逐渐增多，从而提高了氯霉素的降解率；然而当 Fe^{2+} 投加量过高时，$SO_4^{-}\cdot$ 会与过量的 Fe^{2+} 发生反应，减少了与氯霉素发生反应的机会，从而导致氯霉素的降解率降低。当 Fe^{2+} 投加量保持不变时，随着 pH 值的增加，氯霉素的降解率逐渐升高。这是因为高 H^{+} 浓度会抑制 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的循环效率，在较低的 pH 值环境下，Fe^{3+} 更容易被还原为 Fe^{2+}，可能导致 Fe^{2+} 被过快地消耗，从而抑制了 $SO_4^{-}\cdot$ 的生成和氯霉素的降解；而随着 pH 值的增加，H^{+} 浓度降低，Fe^{3+}/Fe^{2+} 的循环效率提高，从而促进了 $SO_4^{-}\cdot$ 的生成和氯霉素的降解。

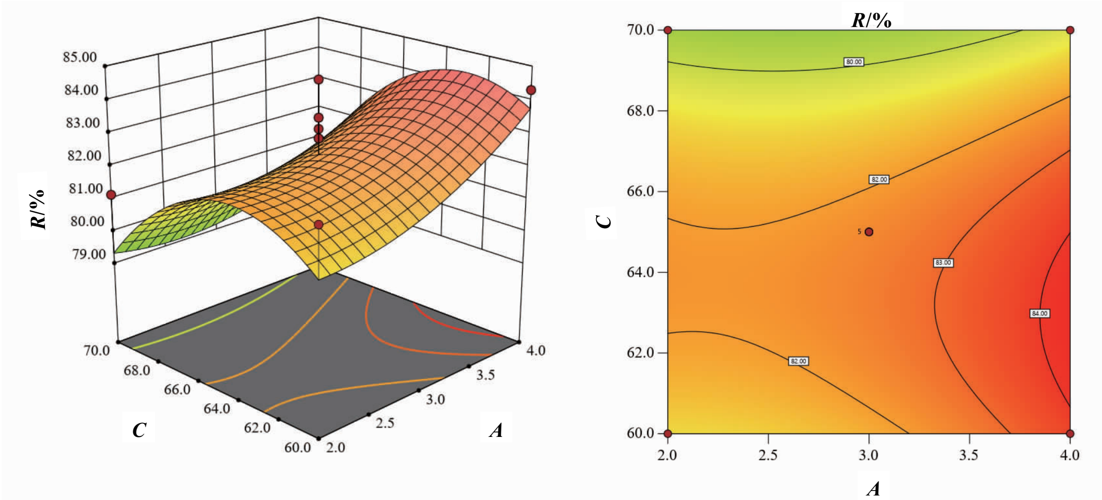

图 6　pH 值与 Fe^{2+} 投加量交互作用的响应面(左)和等高线图(右)

由图 7 可知，pH 值与 $S_2O_8^{2-}$ 投加量存在一定的交互作用($P = 0.861 > 0.05$)。当 pH 值保持不变时，随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的升高，氯霉素的降解率出现逐渐升高的趋势。这是因为 $S_2O_8^{2-}$ 是产生 $SO_4^{-}\cdot$ 的前体，在酸性条件下，$S_2O_8^{2-}$ 可以被活化，产生大量的 $SO_4^{-}\cdot$，能够有效地降解氯霉素。当 $S_2O_8^{2-}$ 的投加量保持不变时，随着 pH 值的升高，氯霉素的降解率也逐渐升高。这是因为在较低的 pH 值环境下，溶液中 H^{+} 浓度较高，H^{+} 可能会成为 $SO_4^{-}\cdot$ 的抑制剂，高浓度的 H^{+} 会与氯霉素竞争 $SO_4^{-}\cdot$，导致 $SO_4^{-}\cdot$ 与氯霉素的反应机会减少，从而降低了氯霉素的降解率；但随着 pH 值的升高，H^{+} 浓度降低，减少了 H^{+} 与 $SO_4^{-}\cdot$ 的竞争，使得 $SO_4^{-}\cdot$ 更有效地与氯霉素发生反应，从而提高了氯霉素的降解率。

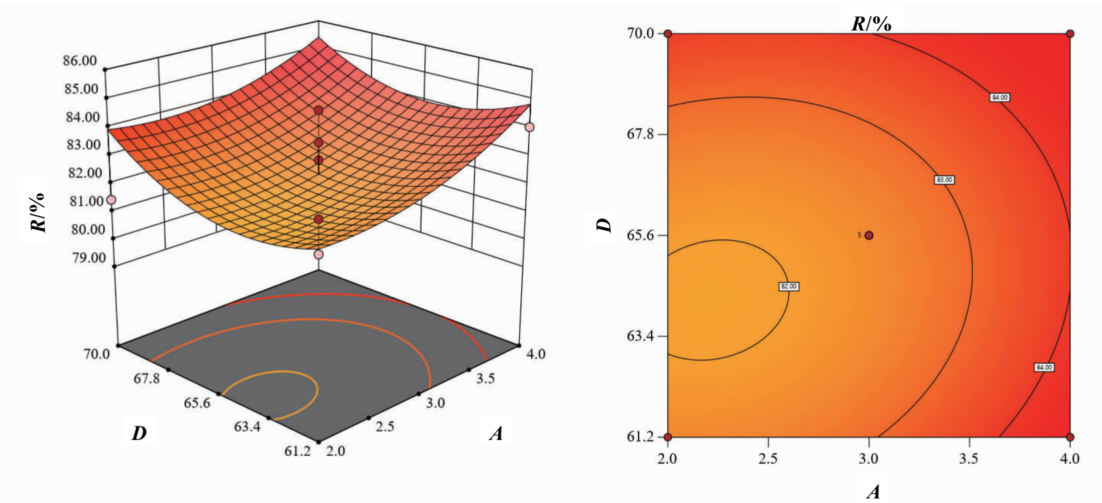

图 7　pH 值与 $S_2O_8^{2-}$ 投加量交互作用的响应面(左)和等高线图(右)

由图 8 可知，盐酸羟胺投加量与 Fe^{2+} 投加量存在一定的交互作用（$P = 0.437 > 0.05$）。当盐酸羟胺投加量保持不变时，随着 Fe^{2+} 投加量的升高，氯霉素的降解率逐渐降低。这主要是因为：①$SO_4^{-}\cdot$ 会与 Fe^{2+} 发生反应，减少了与氯霉素发生反应的机会；② 过量的 Fe^{2+} 无法被盐酸羟胺完全还原，导致部分 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+}，由于 Fe^{3+} 在反应体系中不参与氯霉素的降解，因此氯霉素的降解率降低。当 Fe^{2+} 投加量保持不变时，随着盐酸羟胺浓度的逐渐升高，氯霉素的降解率先升高后降低。这是因为盐酸羟胺投加量的升高可以维持一个良好的还原环境，防止 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+}，这有助于保持催化产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 的量，从而提高氯霉素的降解率；然而，当盐酸羟胺投加量过高时，会影响 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的循环效率，进而影响到 $S_2O_8^{2-}$ 产生 $SO_4^{-}\cdot$ 的效率，这可能是盐酸羟胺与 $S_2O_8^{2-}$ 或产生的中间产物发生了竞争反应，导致 $SO_4^{-}\cdot$ 的生成量减少，从而降低了氯霉素的降解率。

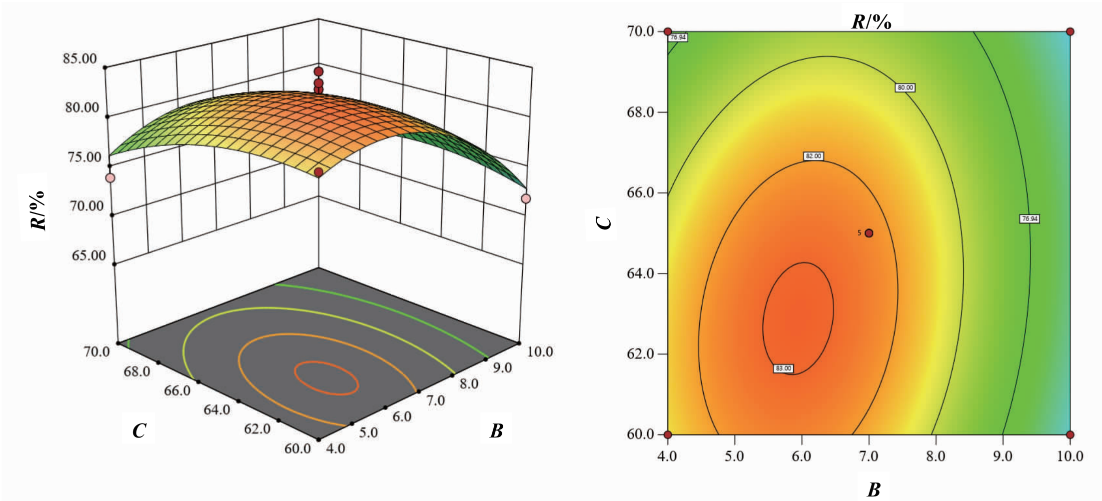

图 8　盐酸羟胺投加量与 Fe^{2+} 投加量交互作用的响应面（左）和等高线图（右）

由图 9 可知，盐酸羟胺投加量与 $S_2O_8^{2-}$ 投加量存在显著的交互作用（$P = 0.043 < 0.05$）。当盐酸羟胺投加量在 4.0 ～ 7.0 mg/L 内保持不变时，随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的升高，氯霉素的降解率逐渐降低，这是因为随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的升高，其产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 也逐渐增多，一部分 $SO_4^{-}\cdot$ 降解氯霉素，另一部分 $SO_4^{-}\cdot$ 与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应导致 Fe^{2+} 浓度降低，从而造成氯霉素的降解率降低；当盐酸羟胺投加量在 7.0 ～ 10.0 mg/L 内保持不变时，随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的升高，降解率也逐渐升高，这是因为 $S_2O_8^{2-}$ 浓度越高，其产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 越多，从而造成氯霉素的降解率升高。当 $S_2O_8^{2-}$ 投加量保持不变时，随着盐酸羟胺投加量的逐渐升高，氯霉素的降解率先上升后下降，这主要是因为盐酸羟胺投加量升高，可保持 Fe^{2+} 不被氧化为 Fe^{3+}，使 Fe^{2+} 催化 $S_2O_8^{2-}$ 产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 增多，从而使氯霉素的降解率升高；但当盐酸羟胺浓度过高时，Fe^{2+} 会和氯霉素抢占 $SO_4^{-}\cdot$，从而导致氯霉素的降解率降低。

由图 10 可知，Fe^{2+} 投加量与 $S_2O_8^{2-}$ 投加量存在一定的交互作用（$P = 0.682 > 0.05$）。当 Fe^{2+} 投加量在 60.0 ～ 66.0 mg/L 内保持不变时，随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的逐渐升高，氯霉素的降解率先降低后升高，这是因为随着 $S_2O_8^{2-}$ 浓度升高，产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 也逐渐增多，但其一部分用于降解氯霉素，另一部分与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应，导致 Fe^{2+} 浓度降低，从而使氯霉素的降解率降低；但随着 $S_2O_8^{2-}$ 浓度再次升高，Fe^{2+} 催化 $S_2O_8^{2-}$ 产生的 $SO_4^{-}\cdot$ 增多，氯霉素的降解率则会逐渐升高；当 Fe^{2+} 投加量在 66.0 ～ 70.0 mg/L 内保持不变时，随着 $S_2O_8^{2-}$ 投加量的升

高，Fe^{2+} 催化 $S_2O_8{}^{2-}$ 产生的 $SO_4{}^{-}\cdot$ 增多，氯霉素的降解率随之升高。当 $S_2O_8{}^{2-}$ 的投加量不变时，随着 Fe^{2+} 的增加，氯霉素的降解率先升高后降低，这是因为 Fe^{2+} 浓度增加，其催化产生的 $SO_4{}^{-}\cdot$ 增多，氯霉素的降解率随之升高；但当 Fe^{2+} 浓度过高时，$S_2O_8{}^{2-}$ 被大量激活而产生过量的 $SO_4{}^{-}\cdot$，其一部分用于降解氯霉素，另一部分与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应，使 Fe^{2+} 浓度下降，从而引起氯霉素的降解率降低。

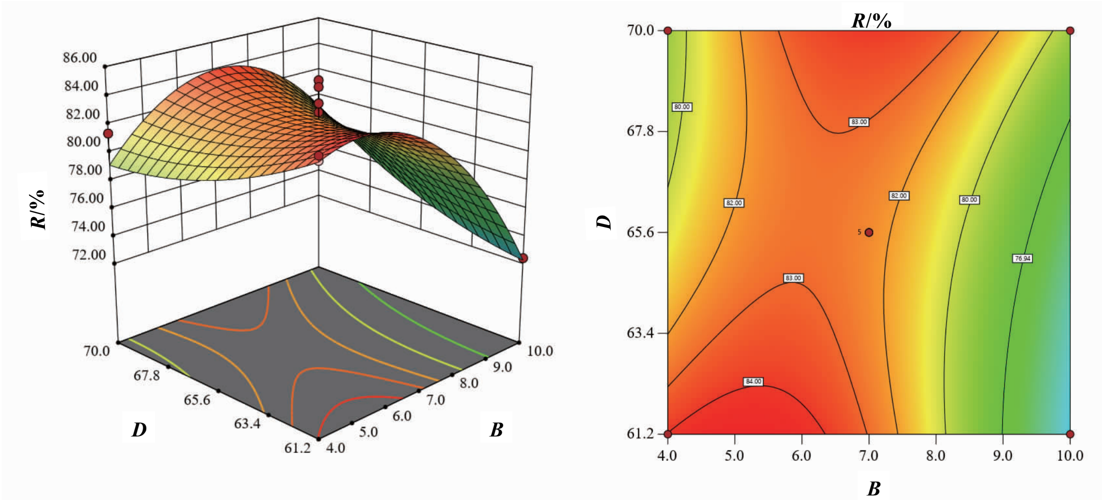

图 9　盐酸羟胺投加量与 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量交互作用的响应面(左)和等高线图(右)

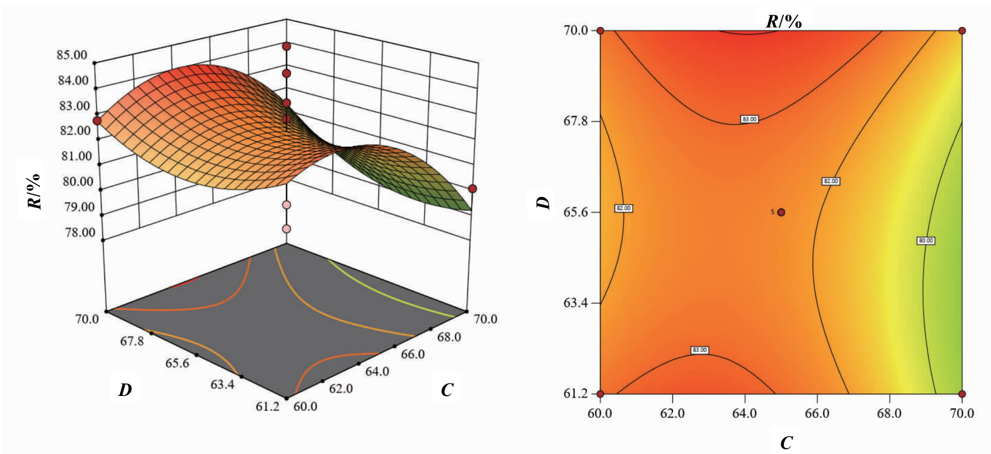

图 10　Fe^{2+} 投加量与 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量交互作用的响应面(左)和等高线图(右)

2.2.4　条件优化与模型验证

通过模型模拟和预测，可以确定最优实验的边界条件如表 5 所示，同时优化条件下的预测值与实验值如表 6 所示。

表 5　最优实验的边界条件

参数	目标	低值	高值	权重	重要性
pH 值	in range	2.0	4.0	1	3
盐酸羟胺投加量 /(mg·L^{-1})	in range	4.0	10.0	1	3
Fe^{2+} 投加量 /(mg·L^{-1})	in range	60.0	70.0	1	3
$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量 /(mg·L^{-1})	in range	61.2	70.0	1	3
R/%	maximize	68.72	100.00	1	3

表 6 优化条件下的预测值与实验值

pH 值	盐酸羟胺投加量/($mg \cdot L^{-1}$)	Fe^{2+} 投加量/($mg \cdot L^{-1}$)	$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量/($mg \cdot L^{-1}$)	R/%		相对误差/%
				预测值	验证值	
4.0	6.0	62.0	61.0	87.41	84.61	2.80

由图 5－10 可以很直观地得到 4 个因素与氯霉素降解率的关系。通过模型分析得到的盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系降解氯霉素(500 mg/L)的优化条件为：pH 值为 4.0，盐酸羟胺投加量为 6.0 mg/L，Fe^{2+} 投加量为 62.0 mg/L和 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量为 61.0 mg/L。采用二次多元回归模型拟合公式，预测的氯霉素降解率为 87.41％，而在此优化条件下通过实验得到的氯霉素降解率为 84.61％，与预测值的偏差仅为 2.80％(表 6)，这充分证明了模型的合理性。

3 结论

(1)当分别考察 pH 值、盐酸羟胺投加量、Fe^{2+} 投加量和 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量对氯霉素的降解效果时，达到最大降解率(81.35％)的条件为：pH 值为 3.0，盐酸羟胺投加量为 7.0 mg/L，Fe^{2+} 投加量为 60.0 mg/L，$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量为 61.2 mg/L。

(2)基于单因素实验，使用 Design-Expert 软件进行响应面实验设计，建立氯霉素降解率与初始 pH 值、盐酸羟胺投加量、Fe^{2+} 投加量和 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量之间关系的回归模型，得到的 4 个因素对氯霉素降解率影响显著性大小的排序为：盐酸羟胺投加量＞Fe^{2+} 投加量＞pH 值＞$S_2O_8{}^{2-}$ 投加量；最后得到的优化条件为：pH 值为 4.0，盐酸羟胺投加量为 6.0 mg/L，Fe^{2+} 投加量为 62.0 mg/L 和 $S_2O_8{}^{2-}$ 投加量为 61.0 mg/L。在此优化条件下，模型预测的氯霉素降解率为 87.41％，验证实验得到的氯霉素降解率为 84.61％，相对误差仅为 2.80％，这说明模型能够有效预测盐酸羟胺/Fe^{2+}/过硫酸盐体系对氯霉素的降解率。

参考文献：

[1] 吴贤格，陈京成，姚锐洪，等. 氯霉素电化学传感器检测技术的研究进展[J]. 化学试剂，2023，45(3)：89－97.

[2] 张倩玉，王磊，于盟盟，等. 养殖水产品中氯霉素残留量的测定[J]. 水产养殖，2022(2)：40－42.

[3] 赵昌会，陈华海，胡云霏，等. 氯霉素对体外模拟人体肠道菌群的影响[J]. 应用与环境生物学报，2023，29(4)：1026－1034.

[4] 朱阵，曹明泽，张吉丽，等. 细菌耐药性研究进展[J]. 中国畜牧兽医，2015，42(12)：3371－3376.

[5] AL-BAHRY S N, AL-HINAL J A, MAHMOUD I Y, et al. Opportunistic and microbial pathogens in municipal water distribution systems[J]. APCBEE procedia, 2013，5：339－343.

[6] CHATZITAKIS A, BERBERIDOU C, PASPALTSIS I, et al. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol[J]. Water research, 2008, 42 (1－2)：386－394.

[7] BAQUERO F, MARTINEZ J L, CANTON R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments[J]. Current opinion in biotechnology, 2008，19(3)：260－265.

[8] CHU W H, CHU T F, DU E D, et al. Increased formation of halomethanes during chlorination of chloramphenicol in drinking water by UV irradiation, persulfate oxidation, and combined UV/persulfate pre-treatments[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2016，124：147－154.

[9] STASINAKIS A S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment: a mini review[J]. Global nest journal, 2008，10(3)：376－385.

[10] 孙慧超，林宏薇，陈舒婷. 水中过氧自由基氧化有机物速率常数的 QSAR 研究[J]. 化学工程与装备，2015(11)：9－11. (下转第 90 页)

了显著成效，积累了宝贵经验。这些成功经验能够为其他院校在推进产教融合发展方面提供有益的参考与启示。展望未来，智能学院将继续探索产教融合的新路径，为社会输送更多富有创新创造精神和实践能力的杰出人才。

参考文献：

[1] 易小斌，常芳芳. 基于产教融合发展的陶瓷类专业创新创业人才培养模式构建研究：以湖南工业大学醴陵陶瓷学院为例[J]. 陶瓷科学与艺术，2022，56(7)：4－7.

[2] 赵展，陈丽. 产教融合背景下设施农业与装备专业实训基地建设探索：以开封大学为例[J]. 开封大学学报，2023，37(4)：39－43.

[3] 马会媚. 应用型本科院校产教融合实践教学研究[D]. 桂林：广西师范大学，2023.

[4] 姚昊. 高校创新创业教育与专业教育的耦合研究[D]. 徐州：中国矿业大学，2023.

[5] 严军花，张彩红. 三全育人视阈下高职院校课程思政建设研究[J]. 邯郸职业技术学院学报，2023，36(4)：51－53.

[6] 于洋. 陶瓷工艺传承与地方师范院校应用型人才培养的融合[J]. 陶瓷科学与艺术，2024，58(1)：18－19.

（责任编校：于博艺）

（上接第 62 页）

[11] 赵霞，ISMOILOV B，李亚斌，等. 污水高级氧化技术的研究现状及其新进展[J]. 水处理技术，2018，44(4)：7－10.

[12] 马龙，王雅洁，杨成. 废水高级氧化技术研究现状与发展[J]. 环境工程，2016，34(6)：52－55.

[13] 周舟，汤磊，赵旭强，等. 阴离子对 Mo_2C/过氧单硫酸盐降解抗生素的影响[J]. 中国环境科学，2024，44(3)：1648－1656.

[14] 唐玉霖，张超洋，高丛浩，等. 碳纤维阴极电化学还原氯霉素的效能与机理[J]. 同济大学学报(自然科学版)，2023，51(10)：1535－1541.

[15] 刘星鑫，王安祺，卓琼芳，等. 改性 Ti_4O_7 阳极对氯霉素的高效电氧化降解[J]. 环境工程学报，2023，17(8)：2534－2543.

[16] KASIRI M B, ALEBOYEH H, ALEBOYEH A. Modeling and optimization of heterogeneous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks [J]. Environmental science & technology, 2008, 42(21): 7970－7975.

[17] 刘下国，周安益，吴事典，等. 响应面法优化硅藻土负载纳米零价铁去除水中 Cr(Ⅵ)[J]. 离子交换与吸附，2024，40(1)：91－98.

[18] 周鑫，孙海龙，张泽乾. 响应面法在污水处理工艺优化中的应用[J]. 化学研究与应用，2017，29(6)：753－760.

[19] 高爱舫，李爱国，焦珍，等. UV/Fenton 处理头孢美唑酸废水的响应曲面优化研究[J]. 环境科学与技术，2015，38(2)：158－161.

[20] DENG Y, ENGLEHARDT J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process [J]. Water research, 2006, 40(20): 3683－3694.

[21] MAEZONO T, TOKUMURA M, SEKINE M, et al. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye orange Ⅱ[J]. Chemosphere, 2011, 82(10): 1422－1430.

[22] 刘伟建，朱玲，包思琪，等. $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 法去除水中四环素的实验研究[J]. 科学技术与工程，2018，18(10)：295－298.

[23] WEN D, LI W, LV J, et al. Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation[J]. Journal of hazardous materials, 2020, 391(5): 121855.

（责任编校：李秀荣）