

赵震,李王蕊,杨淼,等.头孢废水模型的辐照降解特性及干扰效应[J].中国环境科学,2025,45(6):3135-3142.

Zhao Z, Li W R, Yang M, et al. Study on the ionizing radiation-induced degradation and the interference effect of the multi-pollutants model of cephalosporin wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3135-3142.

头孢废水模型的辐照降解特性及干扰效应

赵震,李王蕊,杨淼,其布日* (武汉理工大学化学化工与生命科学学院,湖北 武汉 430070)

摘要: 为了阐明复杂组成废水的辐照处理过程中多种共存污染物同时存在对目标污染物降解产生的干扰作用,根据典型抗生素废水的组成,构建了一种多元污染模型,并设计了不同条件下辐照降解实验.结果表明,电离辐照可以有效地改善头孢抗生素废水的水质,经过 5kGy 辐照后污染模型的 COD 和 TOC 分别降低了 15.4%和 13.9%.目标污染物头孢噻肟钠(CTX)纯水溶液经过 5kGy 辐照后降解率可达到 93%以上.污染模型中的共存物质均会对 CTX 的辐照降解产生某种程度的干扰作用,且干扰效应的强弱与相对浓度并无明显相关性.5kGy 剂量下,CTX 在污染模型中的降解率比在纯水中降低了 11.8%.各共存物单独存在时(二元模型)和同时存在时(多元模型)对 CTX 降解的干扰方式存在差异.共存物单独存在时对 CTX 降解影响最大的化合物是苯并噻唑、硫脲和 MIBK,其干扰效应 Δk_p 分别为 0.18、0.14 和 0.12;而同时存在时对 CTX 降解干扰效应最大的化合物是硫脲、苯并噻唑和二甲苯,其去干扰效应 Δk_n 分别为 0.22、0.17 和 0.03.不同化合物与自由基反应的先后顺序以及各共存物间的交互作用会对 CTX 的降解产生显著的影响.

关键词: 高级氧化; 实际废水; 竞争反应; 苯并噻唑; 硫脲

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3135-08

Study on the ionizing radiation-induced degradation and the interference effect of the multi-pollutants model of cephalosporin wastewater. ZHAO Zhen, LI Wang-rui, YANG Miao, QI Bu-ri* (School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3135-3142

Abstract: In order to clarify the interference effect of multiple coexisting pollutants on the degradation of target pollutants during the irradiation treatment process of complex wastewater, a multivariate pollution model was constructed according to the composition of typical antibiotic wastewater, and radiolytic degradation experiments under different conditions were designed. The results showed that ionizing irradiation could effectively improve the water quality of cephalosporin antibiotic wastewater. After irradiation at 5kGy, the COD and TOC of the pollution model decreased by 15.4% and 13.9%, respectively. The degradation percentage of the target pollutant cefotaxime sodium (CTX) in pure aqueous solution reached more than 93%. The coexisting compounds in the pollution model all have a certain degree of interference effect on the radiolytic degradation of CTX, and there is no significant correlation between the intensity of the interference effect and the relative concentration. After irradiation at 5kGy, the degradation percentage of CTX in the pollution model was 11.8% lower than that in pure water. There were differences in the interference modes of CTX degradation when the coexisting substances existed alone (binary model) and at the same time (multivariate model). Benzothiazole, thiourea and MIBK had the greatest influence on the degradation of CTX when existing alone, of which the interference effects Δk_p were 0.18, 0.14 and 0.12, respectively; while thiourea, benzothiazole and xylene had the greatest interference effect on the degradation of CTX when existing simultaneously, the de-interference effect Δk_n were 0.22, 0.17 and 0.03, respectively. The sequence of the reaction between different compounds and free radicals and the interaction between the coexisting substances have a significant effect on the degradation of CTX.

Key words: advanced oxidation processes (AOPs); real wastewater; competitive reaction; benzothiazole; thiourea

基于电离辐照(IR)的废水处理技术(包括 γ 射线和电子束辐照)因其不需要加入任何化学试剂、不易造成二次污染且经济高效而受到了广泛关注^[1-3].近年来,世界各国已将 IR 技术大规模应用于印染、医药及冶金等各类废水.研究证实,IR 技术对水中的多种抗生素(如四环素、青霉素、头孢类以及磺胺类等)有显著的降解效果,不仅能够达到较高的降解率,且抗菌活性以及生物毒性均可得到较大的改善^[4-8].作

为高级氧化技术(AOPs)的一种,IR 主要通过产生高活性的自由基(如 $\cdot\text{OH}$)对污染物分子进行破坏并去除^[9].但这些活性自由基没有选择性,会对水中存在的所有组分进行无差别的氧化.而实际污水组成复

收稿日期: 2024-11-06

基金项目: 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费资助项目(24K26ESPCT)

* 责任作者, 副教授, qbr_6022@126.com

杂,除目标污染物分子外,还含有多种非目标组分,引发许多非目标反应,造成活性自由基的大量消耗^[10-11].不仅使目标物质的降解效果远低于预期,还浪费能量,从而大大降低了处理性价比.这已成为了制约 IR 技术进一步推广应用的主要瓶颈.

目前已知能够干扰目标污染物辐照降解反应的组分主要包括水体中广泛存在的一些无机阴离子、金属离子、O₂、溶解性有机质等^[12-14].然而这些基于单因子实验的结果与真实场景中多种共存物同时作用下污染物的实际降解行为存在着较大差异^[15].另一方面,如果直接使用实际废水作为实验对象,则组成过于复杂,未知信息过多,样品的均质性和稳定性也难以保证.因此,为了厘清目标污染物与各类共存物质之间的关系,确定多种共存组分同时存在对目标物质降解产生的实际干扰作用,本研究拟通过遴选实际废水(以头孢抗生素生产废水为代表)中的典型化合物,并参照实际污染浓度比例配制混合溶液构建一种多元污染模型,对模型的辐照降解特性进行考察,分析不同组分对抗生素辐照降解的干扰效应及共存组分间的交互作用,旨在为阐明复杂组成污染水体的降解行为与机理以及开发针对性的处理工艺提供参考.

1 材料与amp;方法

1.1 水质调查及污染模型构建

为了客观、全面地掌握头孢抗生素生产废水的实际组成,首先对国内多家制药厂的污水检测报告、药厂周边水质及制药厂废水中的各类污染物指标进行了综合调研.根据调研数据,基于实际废水中主要污染物的浓度水平,建立了由一种目标污染物 CTX(头孢噻肟钠)和多种共存污染物组成的多元污染模型^[16-18].其中的共存有机污染物主要来源于制药生产过程中的有机溶剂以及化工原料,例如苯并噻唑衍生物作为一种上游原料,是药物分子骨架的组成部分,因而常存在于生产废水中^[19-21].此外,模型中以腐殖酸(50mg/L)作为实际废水中所含的天然有机物质(NOM)的代表,并加入天然石英砂(150mg/L)以模拟废水中的 SS(悬浮颗粒物).本研究构建的多元污染模型中目标污染物与各共存物浓度如表 1 所示.

表 1 污染模型组分及含量

Table 1 The components and their contents of the contamination model

项目	组分	质量浓度 (mg/L)	物质的量浓度 (mmol/L)
目标污染物	头孢噻肟钠(CTX)	20	0.033
	乙酸乙酯	150	1.7
共存污染物	甲基异丁基酮(MIBK)	100	1.0
	硫脲	76	1.0
	二甲苯	30	0.33
	丙酮	10	0.17
	苯并噻唑	20	0.15

1.2 试剂与样品

头孢噻肟钠(CTX,CAS 号:79350-37-1)(纯度>98%)、硫脲(CAS 号:62-56-6)(分析纯)、苯并噻唑(CAS 号:95-16-9)(纯度>98%)、腐殖酸(CAS 号:1415-93-6)(纯度>90%)购自阿拉丁化学试剂有限公司,分析级乙酸乙酯、甲基异丁基甲酮(MIBK)、二甲苯、丙酮、硫酸钠、氯化钠购自国药集团化学试剂有限公司.用于配制高效液相色谱流动相的色谱级甲醇、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠均购自上海麦克林生化科技股份有限公司.将 CTX 溶于去离子水中配制成不同初始浓度(10,20,50,100 及 200mg/L)的 CTX 纯水溶液(一元体系)进行辐照降解动力学研究.将不同的共存物分别与 CTX 混合溶于去离子水中(浓度按照表 1 中的比例同时提高 5 倍,例如 CTX 初始浓度为 5×20=100mg/L)配制成二元混合体系,用于考察每一种共存物的单独作用.将 CTX 与所有共存物同时混合,按表 1 中的浓度配制成完整的多元污染模型.从上述完整的污染模型(即 n 元模型)中去除掉某一共存污染物配制成 $n-1$ 元混合体系(例如由 CTX、MIBK、硫脲、二甲苯、丙酮、苯并噻唑、NOM 和 SS 组成“除去乙酸乙酯的 $n-1$ 元模型”),用于干扰效应的研究.以上溶液均避光冷藏保存.

1.3 辐照实验

本辐照实验采用华中科技大学应用电磁研究所的 0.4MeV 电子加速器完成,高压设定为 400kV,电子束电流设定为 2.5mA(吸收剂量 1kGy/pass),传送带速度设定为 10m/min,使用 FWT-60-00 薄膜显色剂量片确定吸收剂量.辐照实验在室温下重复进行,样品累计吸收剂量为单次通过吸收剂量与通过次数之乘积.用注射器取 5mL 废水模型溶液注入真

空的 8cm×12cm 聚乙烯样品袋中,每组实验设置 2 个平行样。

1.4 分析方法

采用高效液相色谱(HPLC)法测定 CTX 的浓度,紫外可见检测器波长设为 312nm,色谱柱为 Agilent 5TC-C18 反向柱(250mm×4.6mm),流动相为磷酸缓冲盐溶液(磷酸二氢钠 60mg/L、磷酸氢二钠 1.2g/L)和甲醇(体积比为 50:50),进样量为 15 μL,流动相流速为 0.8mL/min,柱温保持在 40℃.COD 测定采用 HJ 828-2017 重铬酸盐法,BOD₅ 测定采用 HJ 505-2009 稀释与接种法,使用紫外可见分光光度计(UV-1800PC,上海翱艺仪器)测定样品的紫外吸光度.总有机碳(TOC)含量采用 TOC 分析仪(TOC-L CPN,Shimadzu)进行测定。

1.5 辐射化学参数计算

有机污染物的电离辐照降解可以利用拟一级动力学模型来描述(式 1)。

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kD \quad (1)$$

式中: C (mg/L)为辐照后的剩余浓度; C_0 (mg/L)为辐照前的初始浓度(即在 0kGy 剂量下的浓度); k 为剂量常数,kGy⁻¹,能够反映辐照降解速率的快慢; D 为吸收剂量,kGy.根据剂量常数可以利用式(2)和式(3)进一步算出污染物降解 50%和 90%所需要的吸收剂量 $D_{0.5}$ (kGy)和 $D_{0.9}$ (kGy)。

$$D_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

$$D_{0.9} = \frac{\ln 10}{k} \quad (3)$$

在辐射化学中,通常以化合物的 G 表征其辐照降解效率.某一吸收剂量下 CTX 的 G (μmol/J)可利用式 4 进行计算^[22]。

$$G = \frac{(C_0 - C) \times 10^3}{D} \quad (4)$$

式中: D 为吸收剂量, kGy; C_0 为辐照前污染物的初始浓度,mol/L; C 为在 D 剂量下辐照后的剩余浓度,mol/L。

1.6 干扰效应评价

以 CTX 纯水溶液(无共存组分)作为对照进行 IR 处理,将对照组去除率(R_p)、辐射化学产额(G_p)或剂量常数(k_p)与含某共存组分的二元(或多元)污染模型 IR 处理后的 CTX 去除率(R_m)、辐射化学产额

(G_m)或剂量常数(k_m)的差值 ΔR_p 、 ΔG_p 或 Δk_p 作为该共存物单独干扰效应的度量(式 5~7).若差值大于 0,则表示该共存组分对 CTX 的辐照降解有抑制作用,小于 0 则有促进作用。

$$\Delta R_p = R_p - R_m \quad (5)$$

$$\Delta G_p = G_p - G_m \quad (6)$$

$$\Delta k_p = k_p - k_m \quad (7)$$

为了考察多种共存物交互作用影响下每一种组分的作用,本研究从完整污染模型(n 元模型)中去掉某种组分,配制了 $n-1$ 元污染模型,并进行了 IR 处理.将完整污染模型的 CTX 去除率 R_n 、辐射化学产额 G_n 或剂量常数 k_n 与每个 $n-1$ 元污染模型的 CTX 去除率 R_{n-1} 、辐射化学产额 G_{n-1} 或剂量常数 k_{n-1} 相减,其差值 ΔR_n 、 ΔG_n 或 Δk_n 定义为该组分的去干扰效应(de-interference effect),用来反映多种共存组分同时存在条件下的干扰效应(式 8-10)。

$$\Delta R_n = R_{n-1} - R_n \quad (8)$$

$$\Delta G_n = G_{n-1} - G_n \quad (9)$$

$$\Delta k_n = k_{n-1} - k_n \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 污染模型综合性水质指标的变化

0~5kGy 辐照过程中,由图 1(a)可以看到,随着吸收剂量的增加,溶液的 pH 值从最初的 5.6 逐渐降低,3kGy 后趋于稳定,最终达到 4 左右.这通常是由于模型中的污染物发生降解,生成了小分子羧酸等物质,导致溶液呈现了酸性^[6].如图 1(b)所示,随着吸收剂量的增加,污染模型的 COD 由最初的 1300mg/L 逐渐降低到 5kGy 剂量下的 1100mg/L,降低了 15.4%,而 BOD₅ 在 0~4kGy 剂量范围内出现了明显的上升趋势.因此 B/C 由初始的 0.15 提升到了 0.45,可生化性有了较大改善.但在 5kGy 下 BOD₅ 突然下降,导致 B/C 下降到了 0.14.这表明在低于 4kGy 剂量条件下,溶液中的有机物辐解能够转化成更容易被微生物利用的产物,而在 5kGy 下,则生成了某种毒性较强的产物.在头孢菌素的光催化降解^[23]、电化学降解^[24]、 γ 辐射降解^[6]以及其他抗生素如诺氟沙星^[25]的降解相关文献中也报道了类似现象.由图 1(c)可见.污染模型中 CTX 和苯并噻唑的特征吸收波长分别在 230nm 左右和 215nm 左右,与吸收光谱中的两

处吸收峰基本吻合.经过 5kGy 辐照处理后,污染模型的紫外吸光度在整体上有减弱,特别是 215 和 230nm 处的吸收峰分别降低了 22.5%和 18.3%.这表明辐照可以有效地破坏模型中有机分子的结构,促进其降解.污染模型经过 5kGy 辐照后 TOC 降低了 13.9%(由初始的 2262.0mg/L 降低至 1947.0mg/L),说明辐照处理可以起到一定程度的矿化作用^[26].综上,适当剂量(1~4kGy)的辐照处理能够实现污染模型水质指标的提升,但过高的吸收剂量反而会导致溶液毒性的增加.

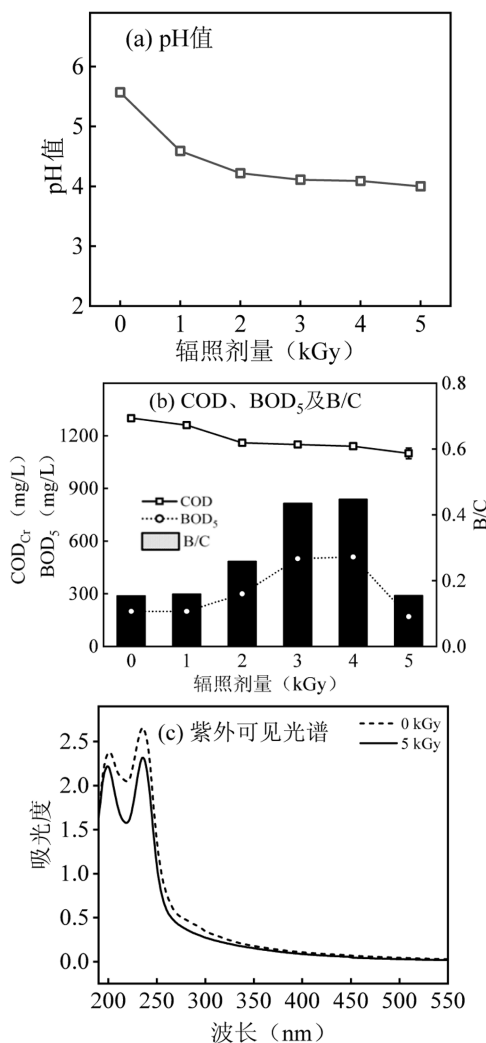


图1 辐照处理过程中污染模型的水质变化情况

Fig.1 The water quality change of the pollution model during the irradiation treatment process

2.2 CTX 的电离辐照降解动力学

如图 2(a)所示,随着吸收剂量的增加,CTX 浓度呈指数下降.在吸收剂量为 5kGy 下,不同初始浓度 CTX 的去除率达到了 92.8%~99.8%,表明电子束辐

照能够有效地去除水中的 CTX.Niu 等^[27]使用电化学法来对 CTX 进行降解,一定条件下降解率为 86.33%;而 Wang 等^[28]使用光催化的方法在 60min 对 CTX 的降解率为 82.7%.无论是在降解率还是在效率方面,电离辐照技术对 CTX 的降解应用都有着巨大的潜力.CTX 的 $\ln(C/C_0)$ 与吸收剂量的关系表明,CTX 的降解符合一级动力学.随着污染物初始浓度从 10mg/L 增加到 200mg/L, k 由 1.15kGy^{-1} 降低到了 0.49kGy^{-1} (图 2(c)). $D_{0.5}$ 和 $D_{0.9}$ 也相应地从 10mg/L 浓度时的 0.6kGy 和 2.0kGy 分别提升至 200mg/L 浓度时的 1.4kGy 和 4.7kGy.可见,污染物初始浓度与其辐照降解速率呈明显负相关关系.这是由于污染物初始浓度越高,在相同吸收剂量下发生反应的分子比例越小,从而导致了 k 的降低^[29].

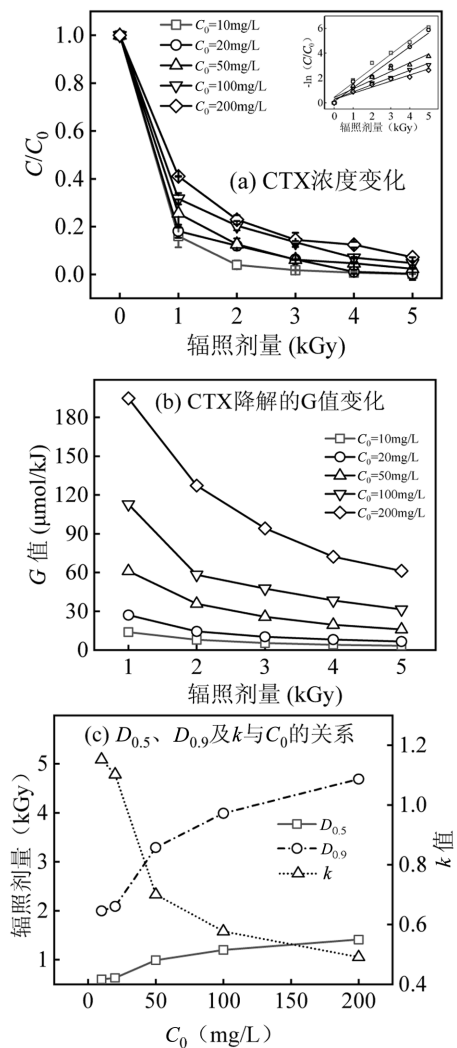


图2 不同初始浓度 CTX 纯水溶液的辐照降解情况

Fig.2 The irradiation degradation of CTX pure aqueous solution with different initial concentrations

同时, G 随着初始浓度的增高而增高, 但随着吸收剂量的增加而降低(图 2(b)), 这是因为初始浓度越高, 污染物与自由基反应的机会越多. 而吸收剂量增加则会导致溶液中产生更多的降解中间产物, 这些中间产物会与原污染物分子竞争活性自由基, 导致单位能量去除的分子数降低^[29-31].

2.3 各共存物单独存在时对 CTX 辐照降解的干扰效应

如图 3(a)所示, 辐照实验结果表明, 在不同共存物存在时, CTX 均能够被有效降解, 其浓度随吸收剂量的增加而快速降低. 经 5kGy 剂量辐照后, 各混合溶液中 CTX 的降解率均达到 75%以上. 同时, 几种共存物均会对 CTX 的辐照降解产生不同程度的干扰作用. 无论从 CTX 去除率(图 3(b))、降解速率常数 k (图 3(c))或是 G (图 3(d))来看, 对 CTX 降解影响最大的共存化合物均是苯并噻唑, 其次为硫脲和 MIBK. 而其余 3 种有机污染物, 即丙酮、二甲苯和乙酸乙酯, 在各自的二元体系中影响较弱.

乙酸乙酯作为模型中浓度最高的共存组分, 其干扰效应却不是最强的; 相反, 浓度最小的苯并噻唑却表现出了最强的干扰效应. 这表明, 在本研究构建的废水模型中, 干扰效应的强弱主要由共存物本身的性质, 即对自由基的亲合力或消耗自由基的能力决定, 而受化合物相对浓度的影响不显著. 同时, 由图 3(b)可知, 对任意一种共存物质而言, 其对 CTX 去除率的影响程度与吸收剂量之间并无明显的相关性. 但从 G 的改变来看, 大部分共存物质(除二甲苯外)在 1kGy 下的干扰效应远高于其他辐照剂量下的干扰效应. 当吸收剂量超过 2kGy 时, 共存物对 CTX 辐射化学产额的变化并不显著. 这可能是由于, 当吸收剂量增加时, 纯 CTX 溶液辐照降解的 G 本来就比较小(图 2(b)), 因此共存物作用下其改变量 ΔG_p 也相应地比较小. 换言之, 吸收剂量增加本身会导致 CTX 降解中间产物对活性自由基的竞争作用增强, 此时由共存化合物造成的干扰效应就会相对变弱.

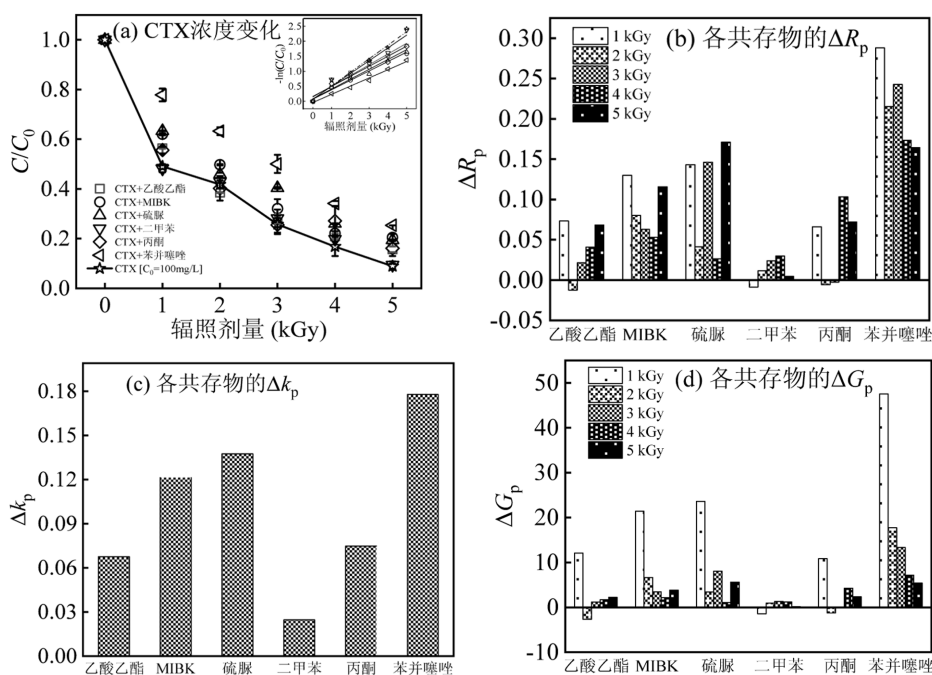


图 3 不同共存物单独存在时对 CTX 降解的干扰效应

Fig.3 Individual interference effect of different coexisting compounds on CTX degradation

2.4 各共存物同时存在时对 CTX 辐照降解的干扰效应

尽管利用上述二元混合体系可以较为简单地表明某一共存物对 CTX 降解的影响, 但无法反

映真实污水中多种共存物质的复杂关系. 为了阐明各种共存物在复杂组成污水中对 CTX 降解的影响, 本研究进行了多元污染模型的辐照处理实验, 并在此基础上设计了 $n-1$ 组分辐照实验. 可以合理地推

想,当某个 $n-1$ 元模型曲线越接近空白组,则表明该组去掉的污染物在复杂体系中对于 CTX 的辐照降解干扰越强;相反,越接近完整模型则表明其对 CTX 降解的影响越弱。

由图 4(a)可以观察到,与空白组相比,在完整的污染模型中,CTX 的辐照降解受到了明显的抑制,降解率下降了 11.8%。而 6 条 $n-1$ 组分模型中,去硫脲组、去苯并噻唑组和去二甲苯组的一级动力学拟合曲线基本上位于空白组(即仅含 CTX 的纯水溶液, $k=0.91\text{kGy}^{-1}$)与完整的多元污染模型(k

$=0.39\text{kGy}^{-1}$)之间,其余 3 条曲线与完整模型曲线差异较小。这表明,从污染模型中去掉硫脲、苯并噻唑或二甲苯后,CTX 受到的干扰作用会明显变弱。根据 1.6 节中的定义,亦即硫脲、苯并噻唑和二甲苯的去干扰效应较为显著。其中,去掉硫脲组的曲线($k=0.61\text{kGy}^{-1}$)最接近空白组,而与完整模型的曲线距离最远,其次是去掉苯并噻唑组($k=0.56\text{kGy}^{-1}$)。在 5kGy 吸收剂量下,完整模型中 CTX 的降解率为 88.1%,而在去硫脲组和去苯并噻唑组中 CTX 降解率均提升至 94%。

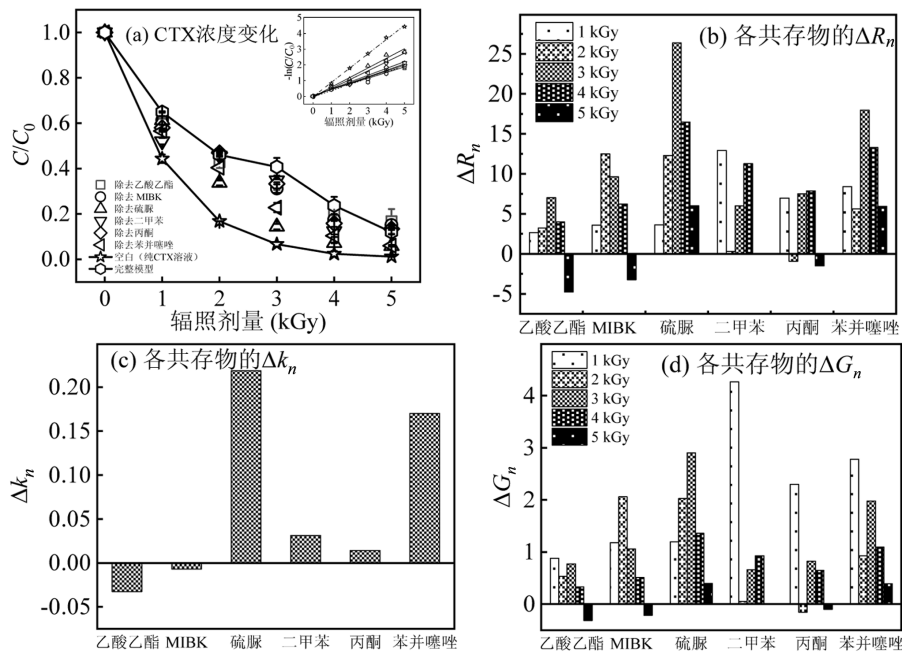


图 4 多种共存物同时存在时对 CTX 辐照降解的干扰效应

Fig.4 Joint interference effect of coexisting compounds on CTX degradation

由图 4(b)可知,与二元体系实验结果类似,在 $n-1$ 元混合体系中,同一物质的去干扰效应与吸收剂量的大小并无明显的相关性,不同共存物间的差异则较为显著,表明化合物种类对去干扰效应的强弱起决定作用。从剂量常数方面来看(图 4(c)),硫脲和苯并噻唑为去干扰效应最强的两个化合物。对比图 4(b)和图(c)还可以发现,去二甲苯组在 1kGy 剂量下的 ΔR_n 高于其他几组,但在更大剂量条件下 ΔR_n 有所减小,因此整体上来看,其 Δk_n 值并不高,也即二甲苯对 CTX 的去干扰效应并不大。类似地,对于去 MIBK 组而言,在 $1\sim 2\text{kGy}$ 下的 ΔR_n 与去硫脲组基本持平,但 3kGy 以后开始减小,导致其在剂量常数 Δk_n 上反映出的去干扰效应非常微弱。上述现象的发生可能与

多元混合体系中的各个共存物质的降解顺序有关。在较低吸收剂量下,部分物质(如二甲苯和 MIBK)优先与自由基反应并发生降解,导致其在较高剂量下对 CTX 的去干扰效应减弱。

值得注意的是,某些化合物在多元体系辐照实验中表现出的去干扰效应与二元体系中表现出的干扰效应规律并不完全一致。例如,MIBK 虽然在与 CTX 组成的二元混合体系中产生了较强的干扰作用(图 3(c)),但在多元体系下的干扰效应远小于其他共存化合物。这表明多个组分共存时对 CTX 降解的干扰方式与单一组分对 CTX 干扰方式不同。在多元体系中,各共存化合物的交互作用(包括各个物质的降解产物间的交互作用)会对 CTX 的降解产生显著

的影响.从图 4(d)来看,以 G 值表达的去干扰效应与剂量的关系与二元体系中的规律有所不同.乙酸乙酯、MIBK 和硫脲在 1kGy 下的去干扰效应并没有明显强于其他剂量,而二甲苯却在 1kGy 下表现出了比其他剂量强得多的去干扰效应.这可能与各共存组分间的交互作用以及干扰作用产生的先后顺序有关.

3 结论

3.1 电子束辐照可以有效地降解头孢抗生素废水中的有机污染物.适当剂量的辐照能够提高抗生素废水的可生化性,4kGy 辐照后 B/C 提高了 200%,但过高的吸收剂量反而会使其毒性显著增加.

3.2 目标污染物 CTX 的降解满足一级动力学,且随着污染物浓度的增加, k 值降低, G 值升高.同时,污染模型中的大多数共存物质由于对活性自由基的竞争反应,均会对 CTX 的辐照降解产生某种程度的干扰作用.干扰效应的强弱与相对浓度并无明显相关性.

3.3 在 5kGy 辐照剂量下,CTX 在污染模型中的降解率比在纯水中降低了 11.8%.各共存化合物单独存在时(二元混合体系)和同时存在时(多元污染模型)对 CTX 降解的干扰方式存在差异.共存物单独存在时对 CTX 降解影响最大的化合物是苯并噻唑、硫脲和 MIBK,其干扰效应 Δk_p 分别为 0.18、0.14 和 0.12.而在多元污染模型中对 CTX 降解干扰效应最大的化合物是硫脲、苯并噻唑和二甲苯,其去干扰效应 Δk_n 分别为 0.22、0.17 和 0.03.

3.4 同一种物质的干扰效应和去干扰效应并没有随吸收剂量的增大而呈现规律性的增强或减弱,但在多元混合体系中,一些化合物(如二甲苯和 MIBK)在较低剂量下对干扰效应的贡献显著高于其他化合物,而当剂量升高时,其优势逐渐消失.这可能与不同化合物与自由基反应并发生降解的先后顺序有关.各共存化合物的交互作用(包括各个物质的降解产物间的交互作用)会对 CTX 的降解产生显著的影响.

参考文献:

[1] Cantwell R E, Hofmann R. Ultraviolet absorption properties of suspended particulate matter in untreated surface waters [J]. *Water*

- Research, 2011,45(3):1322-1328.
- [2] Paul J, Naik D B, Bhardwaj Y K, et al. Studies on oxidative radiolysis of ibuprofen in presence of potassium persulfate [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014,100:38-44.
- [3] Khan J A, Shah N S, Khan H M. Decomposition of atrazine by ionizing radiation: Kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156:140-147.
- [4] Changotra R, Rajput H, Guin J P, et al. Comparative assessment of application of ionizing radiations in degradation of amoxicillin trihydrate (AMT) in aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,421:127847.
- [5] Chu L, Wang J. Degradation of antibiotics in activated sludge by ionizing radiation: Effect of adsorption affinity of antibiotics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,468.
- [6] Chen D, Chu L, Wang J, et al. Degradation of antibiotic cephalosporin C in aqueous solution and elimination of antimicrobial activity by gamma irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,374: 1102-1108.
- [7] Tegze A, Sági G, Kovács K, et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics during ionizing radiation treatment and assessment of antibacterial activity, toxicity and biodegradability of the products [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018,147:101-105.
- [8] Sági G, Bezsenyi A, Kovács K, et al. Radiolysis of sulfonamide antibiotics in aqueous solution: Degradation efficiency and assessment of antibacterial activity, toxicity and biodegradability of products [J]. *Science of The Total Environment*, 2018,622-623:1009-1015.
- [9] Basfar A A, Khan H M, Al-Shahrani A A, et al. Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform: Kinetic modelling [J]. *Water Research*, 2005,39(10): 2085-2095.
- [10] Wang X S, Liu Y L, Li M, et al. Occurrence of Iodophenols in aquatic environments and the deiodination of organic iodine with Ferrate(VI) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(22):16104-16114.
- [11] Bao Q, Dong J, Dong Z, et al. A review on ionizing radiation-based technologies for the remediation of contaminated groundwaters and soils [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,446:136964.
- [12] Nie J, Zou J, Yan S, et al. Photosensitized Transformation of Peroxymonosulfate in Dissolved Organic Matter Solutions under Simulated Solar Irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(3):1963-1972.
- [13] Song W, Yan S, Cooper W J, et al. Hydroxyl radical oxidation of cylindrospermopsin (cyanobacterial toxin) and its role in the photochemical transformation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(22):12608-12615.
- [14] 王建龙,初里冰.电离辐照技术在废水处理中的研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2017,11(2):653-672.
- Wang Jianlong, Chu Libing. Research progress of ionizing irradiation technology on wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017,11(2):653-672.
- [15] Wang S, Wang J. Oxidative removal of carbamazepine by peroxymonosulfate (PMS) combined to ionizing radiation: Degradation, mineralization and biological toxicity [J]. *Science of The*

- Total Environment, 2019,658:1367-1374.
- [16] 王在峰,张水燕,张厚勇,等. 头孢菌素制药行业水污染物特征成分谱解析 [J]. 环境污染与防治, 2015,37(4):30-34,41.
Wang Zaifeng, Zhang Shuiyan, Zhang Houyong, et al. Characteristic water pollutants composition analysis for cephalosporin pharmaceutical industry [J]. Environmental Pollution & control, 2015,37(4):30-34,41.
- [17] 白 辉. 抗生素制药生产废水中特征有机污染物的分层同步检测方法 & 处理工艺去除效率研究 [D]. 济南:山东大学, 2012.
Bai Hui. Study on the layered synchronous detection method and treatment process removal efficiency of characteristic organic pollutants in antibiotic pharmaceutical production wastewater [D]. Jinan: ShanDong University, 2012.
- [18] Xue J, Lei D, Zhao X, et al. Antibiotic residue and toxicity assessment of wastewater during the pharmaceutical production processes [J]. Chemosphere, 2022,291:132837.
- [19] Islam M K, Baek A R, Sung B, et al. Synthesis, Characterization, and Anticancer Activity of Benzothiazole Aniline Derivatives and Their Platinum (II) Complexes as New Chemotherapy Agents [J]. 2021, 14(8):832.
- [20] Negru G, Ghinet A, Bîcu E. 7-Chloroquinolinehydrazones as First-in-Class Anticancer Experimental Drugs in the NCI-60Screen among Different Investigated Series of Aryl, Quinoline, Pyridine, Benzothiazole and Imidazolehydrazones [J]. 2023,16(5):691.
- [21] Moodley R, Mashaba C, Rakodi G H, et al. New quinoline-urea-benzothiazole hybrids as promising antitubercular agents: synthesis, in vitro antitubercular activity, cytotoxicity studies, and in silico ADME profiling [J]. 2022,15(5):576.
- [22] Burton M. An introduction to radiation chemistry [J]. Journal of Chemical Education, 1951,28(8):404.
- [23] Wang X H, Lin A Y C. Phototransformation of cephalosporin antibiotics in an aqueous environment results in higher toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(22):12417-12426.
- [24] Yang B, Zuo J, Li P, et al. Effective ultrasound electrochemical degradation of biological toxicity and refractory cephalosporin pharmaceutical wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287:30-37.
- [25] Shah N S, Khan J A, Sayed M, et al. Solar light driven degradation of norfloxacin using as-synthesized Bi³⁺ and Fe²⁺ co-doped ZnO with the addition of HSO⁵⁻: Toxicities and degradation pathways investigation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,351:841-855.
- [26] Wang S, Wang J. Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,321:639-646.
- [27] Niu Y, Yin Y, Xu R, et al. Electrocatalytic oxidation of low concentration cefotaxime sodium wastewater using Ti/SnO₂-RuO₂ electrode: Feasibility analysis and degradation mechanism [J]. Chemosphere, 2022,297:134146.
- [28] Wang X, Li Z, Zhang Y, et al. Enhanced photocatalytic antibacterial and degradation performance by p-n-p type CoFe₂O₄/CoFe₂S₄/MgBi₂O₆ photocatalyst under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,429:132270.
- [29] Changotra R, Guin J P, Khader S A, et al. Electron beam induced degradation of ofloxacin in aqueous solution: Kinetics, removal mechanism and cytotoxicity assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,356:973-984.
- [30] Changotra R, Guin J P, Varshney L, et al. Assessment of reaction intermediates of gamma radiation-induced degradation of ofloxacin in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2018,208:606-613.
- [31] Huang D, Wang Z, Zhang J, et al. Gamma radiolytic degradation of 3,4-dichloroaniline in aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology, 2016,170:264-271.

作者简介: 赵 震(2000-),男,山西晋城人,武汉理工大学硕士研究生,主要研究方向为废水的电离辐照处理技术.zhaozhen332512@whut.edu.cn.