

常涛,鲁仙,吴文芳,等.紫外/O₃/过硫酸盐降解氯霉素的性能研究[J].中国环境科学,2025,45(5):2849-2856.

Chang T, Lu X, Wu W F, et al. Performance study of chloramphenicol degradation by UV/O₃/peroxysulfate process [J]. Performance study of chloramphenicol degradation by UV/O₃/peroxysulfate process [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2849-2856.

紫外/O₃/过硫酸盐降解氯霉素的性能研究

常涛¹,鲁仙^{1,2*},吴文芳¹,丁磊³,赵志淼¹,张饮江¹(1.上海海洋大学海洋科学与生态环境学院,上海 201306;2.同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092;3.安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心,安徽 马鞍山 243032)

摘要: 采用 UV/O₃/PS 工艺对氯霉素进行降解实验,研究了 UV/O₃/PS 联合工艺、UV/PS、O₃/PS 及 UV/O₃ 工艺对 CAP 的降解特性,分析了反应体系中主要活性自由基对氯霉素降解的贡献,分别考察了 PS 浓度、O₃ 浓度、pH 值以及常见无机阴离子和天然有机物对降解的影响,探究了 CAP 的降解路径及消毒副产物的生成潜能,并计算了 UV/O₃/PS 工艺的能耗大小.结果表明,UV/O₃/PS 联合工艺在 60min 时对氯霉素的去除率为 90.41%;¹O₂、HO· 和 SO₄⁻ 为反应体系中 3 种主要的活性物种,其对氯霉素降解的贡献率依次为 53.85%、25.64% 和 12.82%;PS 和 O₃ 浓度的增加有利于 CAP 的降解,碱性条件可促进 CAP 的降解,共存的 Cl⁻、HCO₃⁻ 及腐殖酸对 CAP 降解存在抑制作用;氯霉素在 UV/O₃/PS 反应体系中降解机理主要包括羟基化、氨基氧化、C-N 键断裂等步骤;CAP 预氧化处理后其三氯甲烷和三氯乙腈的生成潜能显著增加,三氯甲烷生成潜能由 30.35μg/L 增加至 48.08μg/L 三氯乙腈生成潜能由 12.31μg/L 增长至 20.97μg/L,能耗分析结果表明 UV/O₃/PS 工艺具有较好的综合效益.

关键词: 氯霉素; 紫外; 过硫酸盐; 臭氧; 降解机理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)05-2849-08

Performance study of chloramphenicol degradation by UV/O₃/peroxysulfate process. CHANG Tao¹, LU Xian^{1,2*}, WU Wen-fang¹, DING Lei³, ZHAO Zhi-miao¹, ZHANG Yin-jiang¹ (1.College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3.Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2849~2856

Abstract: The UV/O₃/PS process was used for the degradation experiments of chloramphenicol, the degradation performance of the combined UV/O₃/PS process, UV/PS, O₃/PS and UV/O₃ processes was investigated, the contribution of major active free radicals to CAP degradation was analyzed for the reaction system, the effects of PS concentration, O₃ concentration, pH, and the common inorganic anions and natural organics on the degradation were examined respectively, the degradation pathway of CAP and the formation potential of disinfection by-products were clarified, also the calculation of energy consumption for the UV/O₃/PS process was discussed. The results showed that the CAP removal by the combined UV/O₃/PS process was 90.41% at 60min. ¹O₂, HO· and SO₄⁻ were the three main active species in the reaction system, and their contributions to CAP degradation were 53.85%, 25.64% and 12.82% in turn. the increase of PS and O₃ concentrations favored the degradation of CAP, and alkaline conditions could promote the degradation of CAP, co-existing Cl⁻, HCO₃⁻ and humic acid inhibited the degradation of CAP. the degradation mechanism of CAP by the UV/O₃/PS system mainly involved the hydroxylation, amino oxidation and C-N bond breaking or something. The formation potential of trichloromethane and trichloroacetonitrile was significantly increased through CAP pre-oxidation treatment, the formation potential for trichloromethane increased from 30.35μg/L to 48.08μg/L and that of trichloroacetonitrile from 12.31μg/L to 20.97μg/L. Energy consumption evaluation showed that the UV/O₃/PS process has a better overall efficiency.

Key words: chloramphenicol; ultraviolet; persulfate; ozone; degradation mechanism

氯霉素作为一种广谱类抗生素,因其价格相对低廉、药效较好,被广泛应用于生物、医学等各个领域,产生了积极影响^[1-2].然而,氯霉素的大量摄入可造成不可逆的再生障碍性贫血、肝肾损害、视神经萎缩、骨髓造血功能障碍等严重问题^[3].与此同时,部分氯霉素在代谢过程中会通过尿液或粪便等形

式排放到自然水环境中^[4].目前,传统的水处理工艺难以将其有效去除^[5].因此,开展水环境中氯霉素高

收稿日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(52000128);上海市青年科技英才扬帆计划(2019YF1990);生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心项目(BWPU2021KF04)

* 责任作者, 副教授, xlu@shou.edu.cn

效去除研究具有重要意义。

近些年来,高级氧化工艺在去除水中微污染物方面展现出较好的前景,其通过产生活性自由基来去除难降解污染物(如药物)^[6]。羟基($\text{HO}\cdot$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)作为两种主要活性自由基,表现出较强的氧化能力^[7],尤其是强氧化性、较长半衰期的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对多种有机物都具有较高的反应活性,因此更加受到人们的关注^[8]。此外,在目前众多方法中,臭氧化及与其他工艺结合被认为是最有效的高级氧化工艺之一,可有效地去除水环境中多数顽固类污染物^[9-10]。同时,紫外也作为一种工艺常与过硫酸盐或臭氧化结合产生具有强氧化能力的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{HO}\cdot$ 。研究表明,UV 和臭氧联合(UV/ O_3)来激活过硫酸盐(PDS)可同时产生上述两种自由基^[11]。Dong 等^[12]在研究时也同样发现 UV/ O_3 /PS 工艺处理海洋含油废水的效能优于其它工艺(UV/PS、UV/ O_3 和 O_3 /PS)。Tan 等^[13]利用 UV/PS 工艺降解氯霉素,120min 时降解率为 66%。闫霄珂等^[1]利用紫外亚硫酸盐降解氯霉素,50min 时对 CAP 的去除率为 88.5%。迄今为止,研究 UV/ O_3 /PS 联合工艺降解水环境中 PPCPs 报道较少,特别是系统研究氯霉素在 UV/ O_3 /PS 工艺中的降解特性与机理尚不明确。值得注意的是,水环境中的氯霉素在水处理过程中会与消毒剂反应形成存在健康风险的消毒副产物^[14-15],深入探究 UV/ O_3 /PS 氧化降解 CAP 对其消毒副产物生成的影响具有实践价值。

因此,在本次实验中采用紫外联合臭氧激活过硫酸盐降解氯霉素,比较了 UV/ O_3 /PS、UV/PS、 O_3 /PS 及 UV/ O_3 工艺对氯霉素的降解效能,分别研究了过硫酸盐浓度、臭氧浓度、pH 值、无机阴离子及天然有机物对工艺降解 CAP 的影响。基于自由基淬灭实验计算并讨论了反应体系中主要自由基贡献,分析并推测了氯霉素的降解路径,深入探究了 CAP 预氧化对其消毒副产物的生成潜能的影响,评估了 UV/ O_3 /PS 工艺的能耗,研究结果可为基于过硫酸盐高级氧化工艺应用于处理水中有机污染物提供理论支撑。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂与装置

(氯霉素,纯度 $\geq 98\%$)、甲醇(纯度 $\geq 99.9\%$)、糠醇

(FFA, 纯度 $\geq 99.9\%$)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 纯度 $\geq 99.5\%$)、氯化钠(NaCl , 纯度 $\geq 99.5\%$)、碳酸氢钠(NaHCO_3 , 纯度 $\geq 99.8\%$)、腐殖酸(Humic acid, 纯度 $\geq 99.5\%$)、次氯酸钠(NaClO)和甲基叔丁基醚(MTBE, 纯度 $\geq 99.9\%$)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。(乙醇(EtOH , 纯度 $\geq 97\%$)、叔丁醇(TBA, 纯度 $\geq 99.5\%$)、氢氧化钠(NaOH , 纯度 $\geq 90\%$)和抗坏血酸(纯度 $\geq 99.7\%$)均购自上海国药化学试剂有限公司。三卤甲烷(THMs)和卤乙腈(HANs)标准品购自上海百灵威化学技术有限公司,实验过程中所使用的均为超纯水。

UV 检测器(LS125-UVA-X1Probe)、低压汞灯(TUV G36TB, 8W, PHILIPS)、臭氧发生器(JZ-K10G, 上海诺乔科学仪器有限公司)。

1.2 实验步骤

氯霉素降解实验:反应前先将紫外灯预热 30min,将含有 100mL 反应液的培养皿于磁力搅拌器上置于紫外灯下进行 CAP 降解实验,紫外光经灯筒垂直照射到培养皿上,指定时间取 1mL 反应液并加入 50 μL 乙醇淬灭终止反应,随后立即进行液相色谱检测分析,氧化降解实验重复三次取平均值。

消毒副产物生成潜能:取预氧化后的水样 20mL 于 TOC 瓶中,加 20mg/L NaClO 溶液并进行消毒培养,恒温遮光反应 24h 后,加入一定剂量抗坏血酸淬灭余氯,随后加入 4mL 甲基叔丁基醚,震荡 5min 并静置 30min 后,取其上层于进样瓶中在气相色谱仪中检测。

1.3 分析方法

氯霉素和臭氧浓度检测:氯霉素检测采用高效液相色谱法(HPLC)和二极管阵列检测器(DAD)(1290Infinity II LC 系统,美国安捷伦公司),检测波长为 280nm,检测在 C18 色谱柱(5 μm , 4.6mm \times 250mm)上进行,进样量为 25 μL ,色谱柱柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相为甲醇和水,比例为 70:30(V/V),流速为 1mL/min。臭氧浓度检测采用碘量法测定。

消毒副产物检测:采用气相色谱法 GC 7890A,柱子:HP-5MS UI,升温程序:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 0min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 70 $^{\circ}\text{C}$,保持 0min;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 0min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 0min;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 0min,进样体积 1 μL 。

2 结果与讨论

2.1 氯霉素在 UV/O₃/PS 工艺中的降解性能

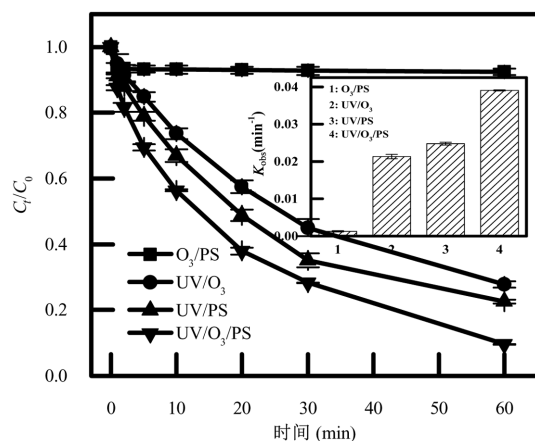


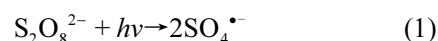
图 1 CAP 在不同体系中的降解

Fig.1 Degradation of CAP in different systems

实验条件:CAP 初始浓度为 10mg/L、PS 浓度为

1mmol/L、臭氧浓度为 0.6mg/L、紫外光强度为 40μW/cm²,pH 值为 7、温度为 25℃.

设置了不同体系的对照实验,60min 时单独 UV、单独 PS 和单独 O₃ 对氯霉素的降解效率分别为 11.09%、6.32%和 4.21%,这也表明,单独工艺难以有效去除氯霉素.如图 1 所示,在组合工艺中,经 60min 降解,O₃/PS 体系对氯霉素的降解率仅为 7.55%,表明 PDS 难以被臭氧激活^[16],而 UV/O₃、UV/PS 和 UV/O₃/PS 三种体系的降解率分别为 72.18%、77.41%、90.41%.不难看出紫外光可以较好的激活过硫酸盐(式(1)),对比反应速率常数可以发现,UV/O₃/PS 的速率常数为 0.039min⁻¹,远高于其他工艺.Qin 等^[17]在阿特拉津的研究中也得到了类似的结论,这也进一步说明了紫外联合臭氧激活过硫酸盐的优越性.



2.2 活性自由基的贡献分析

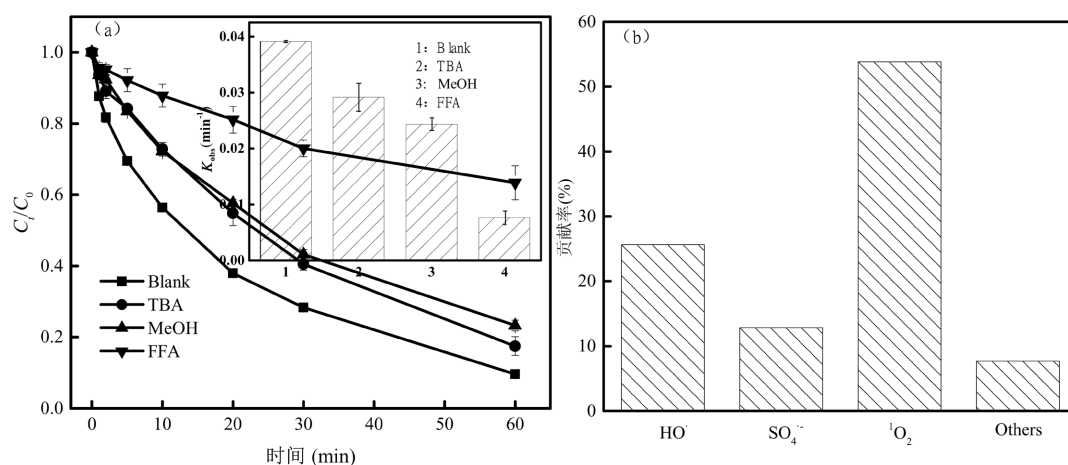


图 2 淬灭剂对 UV/O₃/PS 工艺降解 CAP 的影响

Fig.2 Effect of quenching agent on the degradation of CAP by the UV/O₃/PS process

UV/O₃/PS 工艺中可能产生 SO₄^{•-}、HO·和 ¹O₂ 等活性自由基,为了确认各活性物种在 CAP 降解中的贡献,进行自由基淬灭实验.分别采用叔丁醇淬灭 SO₄^{•-},甲醇淬灭 HO·和 SO₄^{•-},糠醇(FAA)淬灭 HO·和 ¹O₂^[18].如图 2(a),经 3 种淬灭剂淬灭后,CAP 降解速率 K_{obs} 分别降至 0.029,0.024 和 0.008min⁻¹.其中,相比甲醇和叔丁醇,糠醇对 CAP 的降解影响显著,间接表明反应体系中主要存在三种自由基,分别为 ¹O₂、HO·和 SO₄^{•-}.根据公式(2)~(5),可以计算出各主要自由基的贡献^[19].如图 2(b)所

示,HO·、SO₄^{•-}和 ¹O₂ 的贡献分别为 25.64%、12.82% 和 53.85%.可以看出,¹O₂ 对氯霉素的降解贡献率最大.这可能是因为 ¹O₂ 通过电子转移与含氮原子化合物发生反应,氯霉素分子结构存在的氮原子有利于该电子转移过程.此外,在磺胺甲硝唑的研究中也表明,根据密度泛函理论^[20],磺胺甲硝唑的福井函数 *f* 值最高的原子位于氨基氮原子上,表明该原子最容易失去电子受到亲电性 ¹O₂ 的攻击^[21],而氯霉素中的氨基氮原子与之类似,因此,容易失去电子而受到亲电性 ¹O₂ 的攻击.不仅如此,¹O₂ 对富电

子的双键化合物、苯胺、酚类和硫化物具有更高的反应活性,同样是一种选择性较高的活性物质.氯霉素因具备酮基(C=O),因此会更容易受到 $^1\text{O}_2$ 的攻击^[22].Liu等^[23]在氧氟沙星的降解中也发现了 $^1\text{O}_2$ 对降解的贡献占大多数这一现象.总的来说,自由基与非自由基在降解过程中都发挥着重要作用,而其中非自由基 $^1\text{O}_2$ 起主要作用.

$$\text{HO}\cdot(\%) = \frac{K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS}} - K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS+TBA}}}{K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS}}} \quad (2)$$

$$\text{SO}_4^{\cdot-}(\%) = \frac{K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS+TBA}} - K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS+MeOH}}}{K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS}}} \quad (3)$$

$$^1\text{O}_2(\%) = \frac{K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS+TBA}} - K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS+FFA}}}{K_{\text{obs-UV/O}_3/\text{PS}}} \quad (4)$$

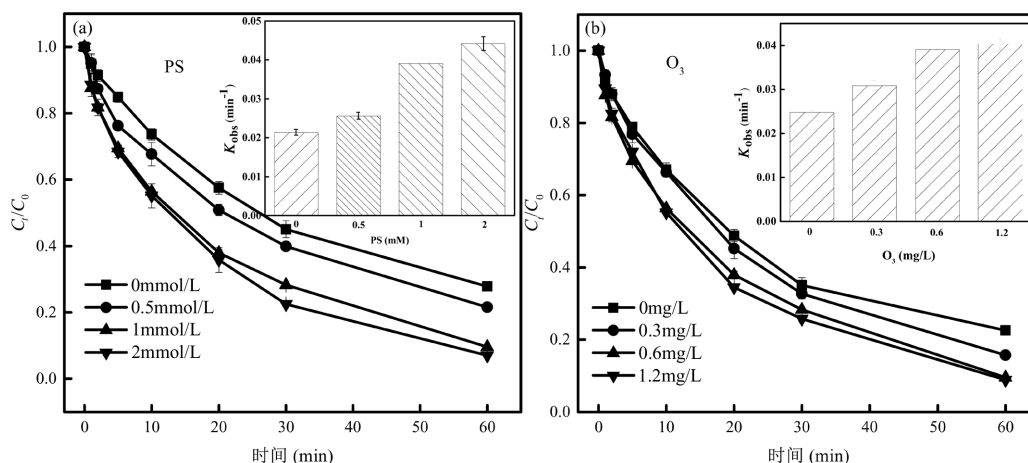
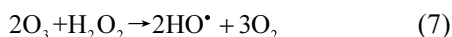
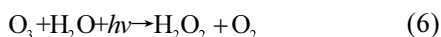


图3 不同PS(a)和 O_3 (b)浓度对CAP降解的影响

Fig.3 Effect of different PS (a) and O_3 (b) concentrations on CAP degradation

2.3.2 O_3 剂量的影响 图3(b)所示,随着 O_3 剂量增加,体系中可利用的 O_3 含量增加,在紫外的作用下,活性氧物种(ROS)含量的增加促进了氯霉素的降解.随之生成的 $\text{HO}\cdot$ 含量增加(式(6)~(8)),氯霉素的降解效率也随之上升^[26].研究报道,过量的臭氧会对 $\text{HO}\cdot$ 起清除作用^[27].因此,随着臭氧浓度的持续增加(>0.6mg/L),氯霉素的降解速率并不显著增加.



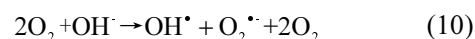
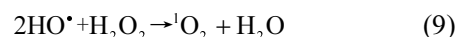
2.3.3 pH值的影响 pH值作为影响降解的关键因素,如图4(a)所示,当pH值由酸性变为碱性时,氯霉素的降解效率随之上升.这是因为体系中的 $\text{HO}\cdot$ 会与 H_2O_2 反应生成起主要降解贡献的 $^1\text{O}_2$ (式(9)),并且

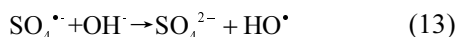
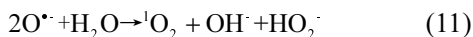
$$\text{Others}(\%) = 100 - \text{HO}\cdot(\%) - \text{SO}_4^{\cdot-}(\%) - ^1\text{O}_2(\%) \quad (5)$$

2.3 降解动力学

2.3.1 PS剂量的影响 图3(a)所示,当PS浓度由0.5mmol/L增加至1mmol/L时,反应速率常数 K_{obs} 由 0.0256min^{-1} 上升至 0.0391min^{-1} 和 0.0442min^{-1} .随着PS浓度升高,体系中产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而加速了氯霉素的降解^[24].值得注意的是,当PS浓度继续升至2mmol/L时,降解效率增长缓慢,这可能是由于较高含量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对自身会起到自由基清除作用,生成氧化能力较差的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,因此降解效率增加不显著,这与相关的研究报道一致^[25].总的来说,PS浓度的增加促进了CAP的氧化降解,然而,过高剂量的氧化剂从某种程度上来说也可能不利于其降解.

当反应体系为酸性时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主要优势自由基,在氯霉素的降解中起主导作用,而当体系变为碱性时, OH^- 促进 O_3 分解产生更多 $\text{HO}\cdot$ (式(10)),此外,生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 也会与 H_2O 反应生成 $^1\text{O}_2$ 和 HO_2^{\cdot} (式(11)),而 HO_2^{\cdot} 也会与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应继续生成 $^1\text{O}_2$ (式(12)),同时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通过与 OH^- 电子转移促进 $\text{HO}\cdot$ 的生成(式(13)),因此在碱性条件下 $\text{HO}\cdot$ 作为主要自由基.此外,在碱性条件下, H^+ 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的清除作用减弱^[28].总的来说,酸性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 占主导地位,碱性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 同时存在于体系中,其中 $\text{HO}\cdot$ 占主导地位,而 $\text{HO}\cdot$ 对氯霉素的反应活性高于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,因此,碱性条件更有利于目标物的降解.





2.3.4 水基质的影响 复杂的水基质对 CAP 的降解有着重要影响.本文采用 Cl⁻、HCO₃⁻ 及腐殖酸来探究其对氯霉素降解的影响.图 4(b)~(d)所示,随着氯离子浓度升高,降解逐渐被抑制.这是因为随着 Cl⁻ 的加入,Cl⁻ 开始对 SO₄^{•-} 和 OH[•] 起清除作用(式 14~15),而 Cl⁻ 浓度的不断升高也使得清除作用更加显著.碳酸氢根和氯离子类似,HCO₃⁻ 对 SO₄^{•-} 和 HO[•] 同样存在自由基清除机制(式 16~17).相较于两种离子,HA 对降解的抑制效果更加显著,当 HA 浓度增加至 1、5、10mg/L 时,氯霉素降解效率分别由 90.41% 下降至 82.3%、75.88% 和 71.25%.

这是因为 HA 会吸收紫外光子,从而减少 SO₄^{•-} 和 HO[•] 接收光子的数量,间接产生抑制作用^[29],并且 HA 还会与氯霉素竞争 SO₄^{•-} 和 HO[•].^[30] 因此,以腐殖酸为代表的天然有机物往往会抑制目标物的降解.总的来说,复杂的水基质一定程度上抑制了 CAP 的降解,但整体来看,该工艺受影响程度较小,始终保持 60% 以上的去除效率,这可能和 ¹O₂ 较强的抗背景物干扰能力有关^[31],而经 2.2 讨论证明 ¹O₂ 是该工艺对氯霉素起降解作用的主要物质,因此也进一步说明该工艺具有较好的稳定性.

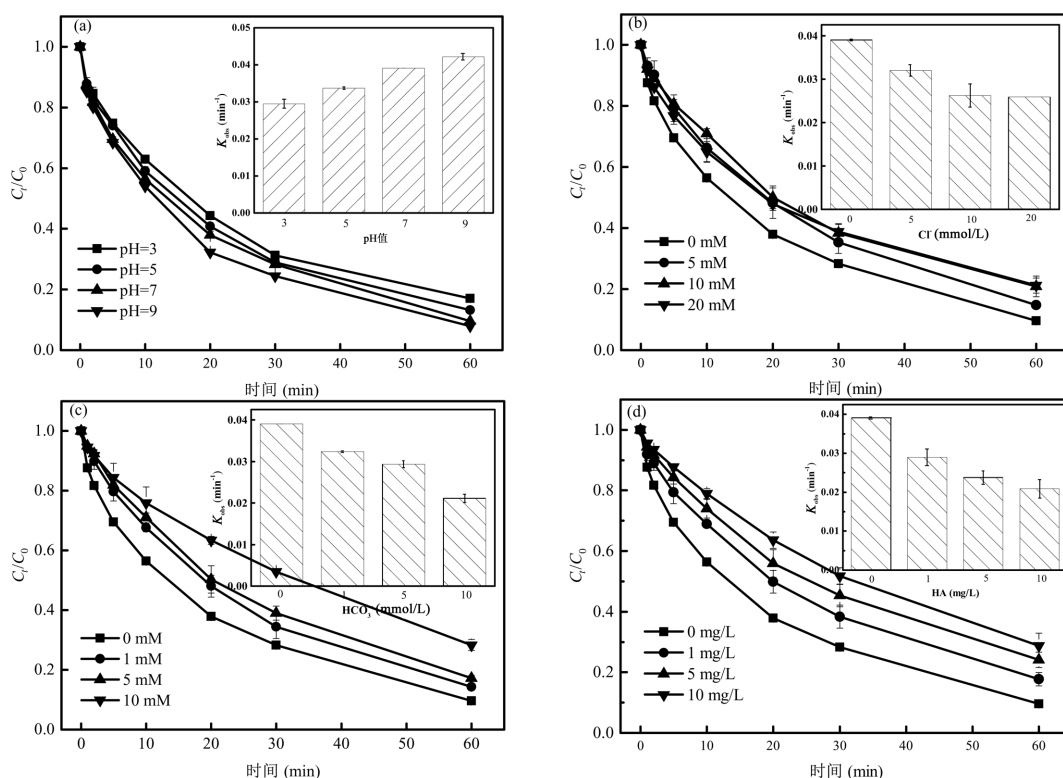
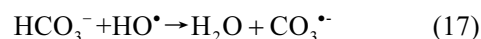
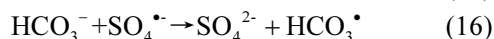
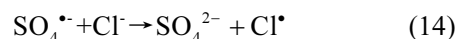


图 4 不同 pH 值(a)、Cl⁻(b)、HCO₃⁻(c)和 HA(d)浓度对 CAP 降解的影响

Fig.4 Effect of different pH (a), Cl⁻(b), HCO₃⁻(c) and HA (d) concentrations on CAP degradation

2.4 降解路径分析

实验采用 LC-MS/MS 对反应过程中生成的中间产物进行质谱扫描分析.根据文献调研结果,氯霉素主要分为硝基苯环、丙二醇和二氯乙酰胺三部分^[32].化学键能量越低,化学键越活跃,即更容易失电子以及被活性物种攻击^[33].如图 5 所示,氯霉素在

UV/O₃/PS 中的降解涉及多个反应步骤:两个 Cl 被 H 取代生成 P1;随后其羟基被氧化成醛基,侧链上 C-N 键断裂,氨基被氧化生成硝基后转化为 P2;之后进一步氧化断键生成 P3;最后 C-C 键断裂生成 P7(对硝基苯酚).对硝基苯酚的生成似乎是主要的光降解途径之一^[34].此外,氯霉素在羟基作用下生成 P4,之后

C-N键断开产生P5,之后生成P6,随后进一步氧化生成P8,最终羟基化生成P7.氯霉素还可通过羟基化生成P9,随后氢化生成P10.最终,转化为CO₂、H₂O、Cl等小分子物质.

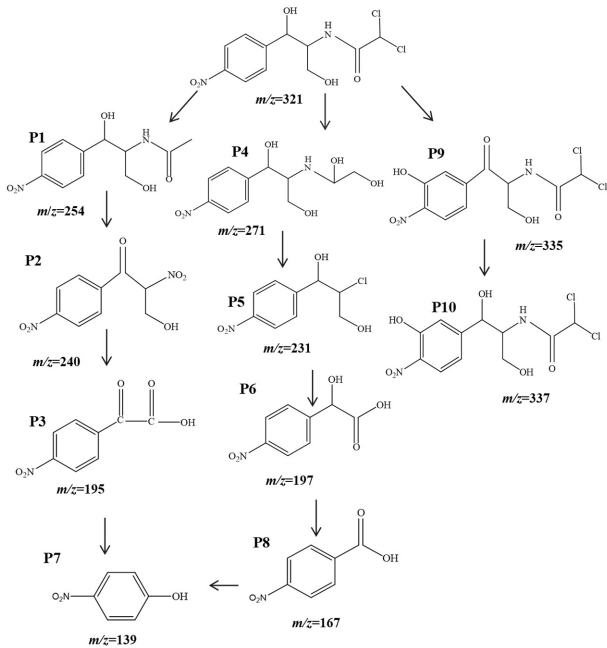


图5 氯霉素降解路径

Fig.5 Degradation pathways of chloramphenicol

2.5 消毒副产物的生成潜能

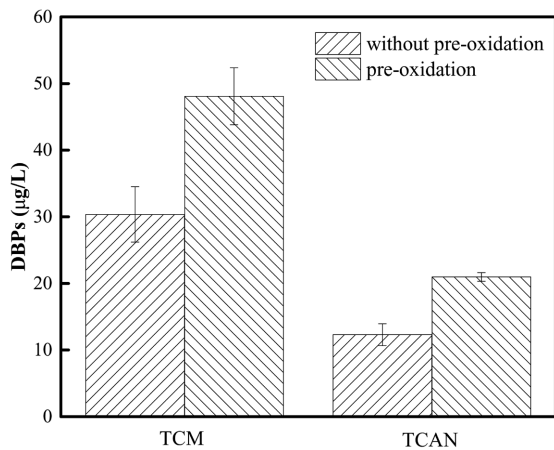


图6 经UV/O₃/PS预处理的CAP氯化后TCM和TCAN的形成潜能

Fig.6 TCM and TCAN formation potential from chlorination of CAP pretreated with UV/O₃/PS

研究测定了UV/O₃/PS预氧化对氯霉素在后续氯化过程中THM和HAN两大类消毒副产物的生成

潜能.结果如图6所示,氯霉素单独氯化过程中生成了TCM和TCAN消毒副产物.经过预氧化处理,TCM和TCAN的浓度都有所上升,这说明了CAP在降解过程中产生了较多的中间产物,这些中间产物作为消毒副产物前体物,大大提高了消毒副产物的生成潜力^[35].经预氧化后,TCM生成潜能由35.26µg/L增加至48.08µg/L,这也和多数研究报道的结果一致^[36-37].TCAN的生成可归结为氯霉素分子结构中含有的N元素,经UV/O₃/PS工艺预处理后,由于多种降解产物(图5)中含有N原子,TCAN前体物的种类大大增加,使得TCAN的生成潜能得到增加,然而各CAP降解产物对TCM和TCAN生成的贡献大小值得进一步深入研究.

2.6 工艺能耗评价

采用每单位电能能耗(EE/O)对工艺进行能耗评价.EE/O_{UV}、EE/O_{PS}和EE/O_{O₃}分别由公式(18-20)计算得到.经计算,单独UV、单独PS和单独O₃的单位能耗依次是534.9,20.34,0.16kW·h/m³.组合工艺中,UV/O₃、UV/PS、O₃/PS的单位能耗分别为2.42,4.60,48.36kW·h/m³(图7).图中可以看出,UV/PS、O₃/PS的单位能耗均高于UV/O₃/PS,上述单独UV和单独PS的单位能耗也高于UV/O₃/PS.单独O₃和UV/O₃的能耗虽然较小,但其降解率分别为4.21%和72.81%,而UV/O₃/PS对氯霉素的降解率为90.41%,其显著高于上述工艺.综合来看,UV/O₃/PS具有更好的综合效益.

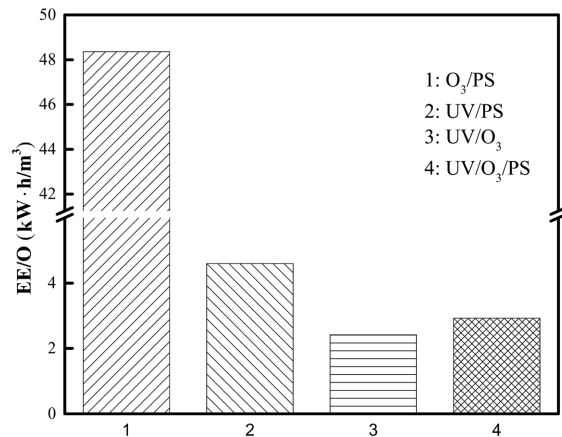


图7 不同处理工艺对CAP降解的能耗评价

Fig.7 Evaluation of energy consumption for CAP degradation by different processes

$$EE/O = EE/O_{UV} + EE/O_{Oxidant} \quad (18)$$

$$EE/O_{UV} = \frac{P \times t}{V \times \log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (19)$$

$$EE/O_{Oxidant} = Eq_{Oxidant} \times \frac{[Oxidant]}{\log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (20)$$

式中:EE/O_{UV} 为 UV 的电能;EE/O_{Oxidant} 为氧化剂消耗的电能,包括 EE/O_{PS} 和 EE/O_{O₃};P 为灯的电能消耗功率,W;t 为反应时间,h;V 为反应体积,L;C₀ 为 CAP 的初始浓度;C_t 为反应 t 时间后的浓度;Eq_{oxidant} 单位转换器将氧化剂量转化为电能单位 (Eq_{O₃} = 0.015kW·h/g 和 Eq_{PS} = 1.64×10⁻³ kW·h/(mmol·L)^[38-39]; [oxidant]是 O₃ 和 PS 的浓度。

3 结论

3.1 与 UV/O₃,UV/PS 和 O₃/PS 工艺相比,UV/O₃/PS 联合工艺可以有效地降解氯霉素,60min 时对氯霉素的降解效率为 90.41%。

3.2 甲醇、叔丁醇、糠醇的自由基淬灭试验结果表明反应体系中 3 个主要活性物种 ¹O₂、HO·和 SO₄^{•-} 对氯霉素降解的贡献分别为 53.85%、25.64% 和 12.82%。

3.3 降解动力学研究表明,氯霉素降解率随 PS 和 O₃ 浓度的升高而升高,同时,有着较宽的 pH 值适应范围且碱性能促进 CAP 降解,而共存的 Cl⁻、HCO₃⁻ 和天然有机物会抑制氯霉素的降解,并且浓度越高抑制越显著。

3.4 通过 LC-MS-MS 检测氯霉素降解产物,路径分析表明氯霉素降解的机理主要包括羟基化、氨基氧化、C-N 键断裂等步骤。

3.5 氯霉素经预氧化处理,TCM 和 TCAN 的生成潜能显著增加;综合能耗分析表明 UV/O₃/PS 工艺具有更好的综合效益。

参考文献:

- [1] 闫霄珂. 紫外活化亚硫酸盐降解水中氯霉素的机理研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
Yan X K. Mechanistic study on the degradation of chloramphenicol in water by UV-activated sulfite [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022.
- [2] 孙子为,高乃云,王奕岚. 紫外激活过硫酸盐降解水中氯霉素的研究 [J]. 中国给水排水, 2015,31(21):124-128.
Sun Z W, Gao N Y, Wang Y L, et al. Study on UV-activated Persulfate Oxidation of Chloramphenicol in Water [J]. China Water & Wastewater, 2015,31(21):124-128.
- [3] Deng W D, Zhang D Q, Zheng X X, et al. Removal of chloramphenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate: Performance, salt resistance, and reaction mechanisms [J]. Chemosphere, 2022,286:131876.
- [4] W. G. Kramer, E. R. Rensimer, C. D. Ericsson, et al. Comparative bioavailability of intravenous and oral chloramphenicol in adults [J]. Journal of Clinical Pharmacology, 1984,24:181-186.
- [5] Bu Q W, Wang B, Huang J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,262:189-211.
- [6] Miklos D B, Wang W L, Linden K G, et al. Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,363:537-547.
- [7] Zhong Y W, Shin K M, Diao Z H, et al. Peroxymonosulfate activation through LED-induced ZnFe₂O₄ for levofloxacin degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,417:129225.
- [8] Liu B Z, Huang B R, Wang Z Z, et al. Homogeneous/heterogeneous metal-catalyzed persulfate oxidation technology for organic pollutants elimination: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(3):109586.
- [9] Dong G H, Chen B, Liu B, et al. Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities [J]. Water Research, 2022,211:118047.
- [10] Jing L, Chen B, Zheng J S, et al. Ozonation of offshore produced water: kinetic study and fuzzy inference system modeling [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018,190(11):132.
- [11] Dong G H, Chen B, Liu B, et al. UV stimulated manganese dioxide for the persulfate catalytic degradation of bisphenol A [J]. Catalysts, 2021,11(4):502.
- [12] Dong G H, Chen B, Liu B, et al. Comparison of O₃, UV/O₃, and UV/O₃/PS processes for marine oily wastewater treatment: Degradation performance, toxicity evaluation, and flocs analysis [J]. Water Research, 2022,226:119234.
- [13] Tan C Q, Fu D F, Gao N Y, et al. Kinetic degradation of chloramphenicol in water by UV/persulfate system [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry, 2017,332:406-412.
- [14] Lu X, Shao Y S, Gao N Y, et al. Investigation of clobfibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,331:364-371.
- [15] Zhang Y M, Chu W H, Xu T, et al. Impact of pre-oxidation using H₂O₂ and ultraviolet/H₂O₂ on disinfection byproducts generated from chlor(am)ination of chloramphenicol [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,317:112-118.
- [16] Yuan Z, Sui M H, Yuan B J, et al. Degradation of ibuprofen using ozone combined withperoxymonosulfate [J]. Environmental Science-water Research & Technology, 2017,3(5):960-969.
- [17] Qin W L, Lin Z, Sun L, et al. A preliminary study on the integrated UV/ozone/persulfate Process for efficient abatement of atrazine [J]. Ozone-science & Engineering, 2020,42(6):558-564.

- [18] Wang C, Zhao Z W, Deng X Y, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/Fe²⁺/PS process at wide pH range: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,426:131921.
- [19] 相元泉.基于紫外光的高级氧化降解水中恩诺沙星机理研究 [D]. 上海:上海海洋大学, 2022.
Xiang Y Q. Study on the degradation mechanism of enrofloxacin from water with UV based oxidation technology [D]. Shanghai: Shanghai ocean University, 2022.
- [20] Yan Y Q, Wei Z S, Duan X G, et al. Merits and limitations of radical vs. nonradical pathways in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*. 2023,57(33):12153-12179.
- [21] Wang Y S, Song Y J, Li N, et al. Tunable active sites on biogas digestate derived biochar for sulfanilamide degradation by peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,421:126794.
- [22] 曾萍,刘诗月,张俊珂,等.芬顿法深度处理生物处理排水中的四环素抗性基因 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(9):3315-3323.
Zeng P, Liu S Y, Zhang J K, et al. advanced Fenton oxidation treatment of tetracycline resistance genes in effluent discharged from biological wastewater treatment [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(9): 3315-3323.
- [23] Liu X H, Liu Y, Lu S Y, et al. Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/H₂O₂ and UV/PS (persulfate): Efficiency, factors and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,385:123987.
- [24] 孙鹏,张凯凯,张玉.向日葵秸秆生物炭强化 Fe(III)/S₂O₈²⁻体系降解苯甲酸 [J]. *环境科学*, 2020,41(5):2301-2309.
Zhang P, Zhang K K, Zhang Y, et al. Sunflower-straw-derived biochar-enhanced Fe(III)/S₂O₈²⁻ system for degradation of benzoic acid [J]. *Environmental Science*, 2020,41(5):2301-2309.
- [25] Wang Z Y, Shao Y S, Gao N Y, et al. Degradation kinetic of dibutyl phthalate (DBP) by sulfate radical- and hydroxyl radical-based advanced oxidation process in UV/persulfate system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018,195:92-100.
- [26] Du J Y, Wang C, Sun M L, et al. Novel vacuum UV/ozone/ peroxymonosulfate process for efficient degradation of levofloxacin: Performance evaluation and mechanism insight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,463:132916.
- [27] Yu X B, Kamali M, Van Aken P, et al. Advanced oxidation of benzalkonium chloride in aqueous media under ozone and ozone/UV systems—Degradation kinetics and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,413:127431.
- [28] Zhang B, Han Z W, Xin Y J, et al. Peroxymonosulfate activation by vacuum ultraviolet and trace copper ions: a new way to boost Cu(II)/Cu(I) redox cycle [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450: 138097.
- [29] Byung-Taek O, Young-Suk S, Dega S, et al. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014,279:105-110.
- [30] Luo C W, Jiang J, Ma J, et al. Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetics, products, and pathways [J]. *Water Research*, 2016,96:12-21.
- [31] Li H C, Zhang X Y, Yang S, et al. Discerning the relevance of singlet oxygen in pollutant degradation in peroxymonosulfate activation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024,58(31): 14005-14012.
- [32] 曹影.过一硫酸盐催化臭氧降解氯霉素效能及机理研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
Cao Y. Efficiency and mechanism of chloramphenicol degradation by ozone/peroxymonosulfate [D]. Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [33] Xue J, Chen L, Wang H L, et al. Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas-liquid phase dielectric barrier discharge plasmas: Experimental and theoretical examination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008,138:120-127.
- [34] Zhang Y S, Shao Y S, Gao N Y, et al. Kinetics and by-products formation of chloramphenicol (CAP) using chlorination and photocatalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,333: 85-91.
- [35] Chu W H, Chu T F, Bond T, et al. Impact of persulfate and ultraviolet light activated persulfate pre-oxidation on the formation of trihalomethanes, haloacetonitriles and halonitromethanes from the chlor(am)ination of three antibiotic chloramphenicols [J]. *Water Research*, 2016,93:48-55.
- [36] Xie P C, Ma J, Liu W, et al. Impact of UV/persulfate pretreatment on the formation of disinfection byproducts during subsequent chlorination of natural organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,269:203-211.
- [37] 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.
- [38] Yu X P, Qin W L, Yuan X J, et al. Synergistic mechanism and degradation kinetics for atenolol elimination via integrated UV/ozone/ peroxymonosulfate process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407:9.
- [39] Sun P Z, Tyree C, Huang C H. Inactivation of *Escherichia coli*, bacteriophage MS2, and *Bacillus* spores under UV/H₂O₂ and UV/peroxydisulfate advanced disinfection conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(8):4448-4458.

致谢: 本实验部分指标测定于水域环境生态上海高校工程研究中心平台完成,对此表示感谢。

作者简介: 常涛(2000-),男,山东威海人,硕士研究生,主要研究方向为微污染水的深度处理技术.changtao1213@163.com。