

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.19.009

紫外活化过硫酸盐降解水中阿莫西林的特性

张国珍^{1,2,3}, 王宏伟^{1,2}, 李晓燕^{1,2}, 武福平^{1,2}, 闵芮^{1,2}, 严婉钰^{1,2},
周添红^{1,2}

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 为解决传统工艺难以有效去除水中难降解抗生素类污染物的问题,采用紫外活化过硫酸钾(UV/PPS)氧化降解水中典型抗生素类物质阿莫西林(AMX)。对比了UV/PPS联用工艺与单独UV、单独PPS工艺对AMX的降解效果,考察底物初始浓度、PPS投加量、溶液pH值、碳酸氢根离子浓度、氯离子浓度5种因素对AMX降解动力学的影响,并鉴定了反应系统的主导活性自由基。结果表明,UV/PPS联用工艺与单独UV、单独PPS工艺对AMX的降解均与准一级动力学模型相符($R^2 \geq 0.95$),且UV/PPS联用工艺大大提高了AMX的降解率;底物初始浓度较低有助于AMX的降解;过硫酸盐投加量为0.5 mmol/L时,对AMX的降解率达到最大值;溶液pH值较高时UV活化PPS的反应速率更快;碳酸氢根离子和氯离子的存在均会降低反应速率,且两者对该反应的抑制作用为碳酸氢根离子>氯离子。UV/PPS工艺中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 活性自由基主导AMX的氧化降解。

关键词: 紫外; 过硫酸钾; 阿莫西林; 反应动力学; 自由基

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)19-0053-07

Characteristics of Ultraviolet Activated Persulfate for Degradation of Amoxicillin in Water

ZHANG Guo-zhen^{1,2,3}, WANG Hong-wei^{1,2}, LI Xiao-yan^{1,2}, WU Fu-ping^{1,2}, MIN Rui^{1,2},
YAN Wan-er^{1,2}, ZHOU Tian-hong^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China; 3. Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Water Resource in Cold and Arid Regions <Ministry of Education>, Lanzhou 730070, China)

Abstract: As the traditional process was difficult to effectively remove the refractory antibiotic pollutants in water, the ultraviolet activated potassium persulfate (UV/PPS) was thus applied to oxidize and degrade the typical antibiotic substance amoxicillin (AMX) in the water. The performances of the combined UV/PPS process, single UV and single PPS for the removal of AMX were compared. The effects of five factors including initial substrate concentration, PPS dosage, pH of the solution, bicarbonate ion concentration and chloride ion concentration on the degradation kinetics of the AMX were

基金项目: 国家重大研发计划项目(2019YFD1100103); 国家自然科学基金资助项目(51768031)
通信作者: 周添红 E-mail: zhouth@163.com

investigated, and the dominant active free radical in the reaction system was identified. The degradation of the AMX by the combined UV/PPS process, single UV process and single PPS process were all consistent with the quasi-first-order kinetic model ($R^2 \geq 0.95$), and the combined UV/PPS process greatly improved the removal efficiency of the AMX. The lower initial concentration of the substrate was conducive to the degradation of the AMX, and the maximum removal efficiency of the AMX was obtained when the persulfate dosage was 0.5 mmol/L. The reaction rate of the PPS activated by UV was faster when the pH of the solution was higher. The presence of HCO_3^- or Cl^- both decreased the reaction rate, and the inhibition of HCO_3^- on the reaction was greater than that of Cl^- . In the UV/PPS process, $\cdot\text{SO}_4^-$ active free radical dominated the oxidative degradation of the AMX.

Key words: ultraviolet; potassium persulfate; amoxicillin; reaction kinetics; free radical

抗生素广泛应用于人类和兽类医药、农业及水产养殖业中,约有60%的抗生素在使用过程中无法被利用而排放到环境中,对人畜健康和生态环境产生潜在危害^[1]。阿莫西林(AMX)是一种常用的青霉素广谱 β -内酰胺类抗生素,由于其作用范围广、抑制细菌生长和杀灭细菌能力强,被广泛应用于各种疾病的治疗,尽管毒性微弱,但能够在生物体内长期留存而破坏生物群落的正常生长,通过食物链传播危害人类健康。据报道,污水厂、地表水、地下水甚至饮用水中均检测到低浓度阿莫西林的存在,如Mutiyar等^[2]发现印度Vasantkunj污水处理厂出水中阿莫西林浓度高达62.5 ng/L;Praveena等^[3]检测到马来西亚的Gombak河流中阿莫西林浓度在7.51 ng/L左右。AMX具有很强的生物毒性及较低的生物降解率,传统污水厂及饮用水厂常规处理工艺均难以有效去除,无法满足实际需求,因此如何去除水体中AMX已引起国内外学者的广泛关注^[4-6]。

近年来,基于过硫酸盐(PS)的高级氧化技术(AOPs)应用于难降解有机物成为研究热点,其生成的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 具有强氧化性、高稳定性、对微生物影响较小等特点,越来越多应用于饮用水处理、土壤修复和垃圾渗滤液处理中^[4,7]。其中过硫酸钾(PPS)价格低廉、性质稳定、易保存、氧化能力强,经活化产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 以发挥其强氧化性。通常采用热活化、过渡金属离子、臭氧、紫外(UV)等活化方式,但不同的方法各有优缺点,例如热活化不易产生二次污染,但会消耗大量能量,不适合实际废水的处理;过渡金属离子活化可在常温下进行,但受溶液pH值影响较大且不易分离。紫外辐照是一种高效且绿色的饮用水消毒技术,在杀菌消毒的同时又能激活过硫酸盐去除难降解有机物^[8]。因此,研究UV活化过硫酸盐

去除AMX更具有现实意义。

笔者采用UV激活过硫酸钾降解水中AMX,对比单独UV、单独PPS与UV/PPS三种工艺的降解效果,通过单因素实验考察了底物初始浓度、过硫酸钾投加量、溶液pH值、碳酸氢根离子、氯离子5种因素对UV/PPS降解目标物AMX效果的影响,鉴定了参与反应的主导活性自由基,旨在为实际应用中UV/PPS降解水中AMX提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

过硫酸钾(纯度 $\geq 98\%$)、乙醇(EtOH)、叔丁醇(TBA)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、碳酸氢钠、氯化钠、苯甲酸(BA)均为分析纯,AMX纯度 $\geq 99\%$,所用溶液均使用Milli-Q超纯水(电阻率为 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。

1.2 实验方法

实验温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,溶液pH值使用0.10 mg/L硫酸和0.10 mg/L氢氧化钠溶液调节。本研究除特别说明外,均不调节溶液初始pH值。反应容器为100 mL的烧杯,以HSX-UV300低压紫外灯(发光输出总功率为50 W、工作电流为18 A、主波长为254 nm、光强为 $65\text{ mW}/\text{cm}^2$)为光源。

称取一定量的AMX标准品,用超纯水制备250 mg/L的储备溶液。每次实验时取一定量的AMX储备溶液进行稀释,采用磁力搅拌器搅拌反应液。为保证光照强度稳定,每次实验开始前开启紫外装置预热至少30 min。反应液初始体积均为100 mL,反应一定时间后取样,并在每次取样前加入甲醇溶液进行淬灭反应。

采用UV-2800型紫外分光光度计测定AMX吸光度^[9],检测波长为230 nm。采用PHS-3C型

pH 计测定溶液 pH 值和温度。

2 结果与讨论

2.1 不同处理工艺降解 AMX 的效果

在 AMX 初始浓度为 10 mg/L、PPS 投加量为 1.0 mmol/L 条件下,分析不同处理工艺对 AMX 的降解效果,结果见图 1。可知,UV/PPS 联用工艺降解 AMX 的效果显著,反应 60 min 后对 AMX 的降解率为 89.21%,而采用单独 UV 工艺和单独 PPS 工艺时,只有少部分 AMX 分子通过光降解或 PPS 直接氧化,相同时间内对 AMX 的降解率仅为 14.43% 和 2.91%。这是由于 PPS 氧化还原电位较低,不能直接破坏 AMX 的分子结构,在 UV 与 PPS 的协同作用下,过硫酸盐经紫外激活产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的氧化能力,从而使得 AMX 快速降解。

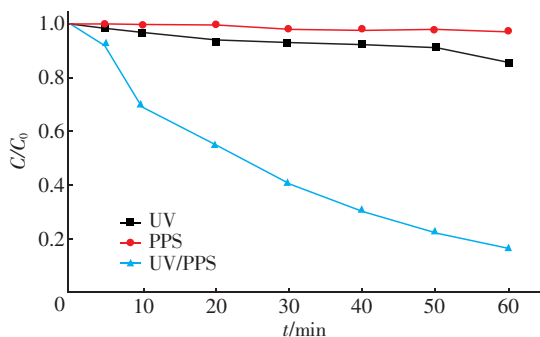


图 1 不同处理工艺对 AMX 的降解效果

Fig. 1 Effect of AMX degradation by different treatment processes

单独 UV、单独 PPS 和 UV/PPS 联用工艺降解 AMX 均符合准一级反应动力学模型 ($R^2 \geq 0.95$),相应的一级反应速率常数 k_{obs} 分别为 0.002 6、0.000 6、0.037 1 min^{-1} ,可见 UV/PPS 联用工艺的 k_{obs} 远高于单独 UV 和单独 PPS 工艺,说明 UV/PPS 联用工艺生成的氧化自由基显著提高了 AMX 的降解速率。李硕等人^[10]发现,当金霉素初始浓度为 0.019 mmol/L、过硫酸钠投加量为 0.97 mmol/L 时,UV/PS 联用工艺以及单独 UV、单独 PS 工艺的反应速率常数分别为 0.039 1、0.001 1、0.003 3 min^{-1} ,均表明紫外活化过硫酸盐能提高底物的降解速率。因此,后续实验均采用 UV/PPS 联用工艺降解 AMX。

2.2 AMX 初始浓度的影响

在 PPS 投加量为 0.5 mmol/L 条件下,当 AMX 初始浓度为 2.5、5、10、20 mg/L 时,所有反应均符合准一级动力学模型,相关系数 R^2 均在 0.98 以上。

同时考察了 AMX 初始浓度对 UV 活化 PPS 降解 AMX 效果的影响,结果如图 2 所示。可以看出,当 AMX 初始浓度为 2.5、5、10、20 mg/L 时,反应 60 min 后 AMX 降解率分别为 89.21%、85.95%、84.13%、83.76%。随着 AMX 初始浓度的增加,降解率逐渐降低,但降低幅度很小,相应的反应速率常数也逐渐减小,从 0.037 1 min^{-1} 减小到 0.030 1 min^{-1} 。这是因为 PPS 投加量和 UV 辐照强度相同,溶液中产生了几近等量的 $\cdot\text{SO}_4^-$,但 AMX 初始浓度升高使得单位体积内 AMX 分子数量增多,单个 AMX 分子接触到的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 数量减少;底物浓度越高被活性中间体完全降解所需时间越长,60 min 内被降解的部分占比越小。反应形成的中间产物会随着 AMX 浓度的增加而增多,会与 AMX 发生竞争反应,消耗活性物质。Tan 等^[11-12]研究 UV/PS 工艺降解安替比林和扑热息痛时获得了类似的结果。

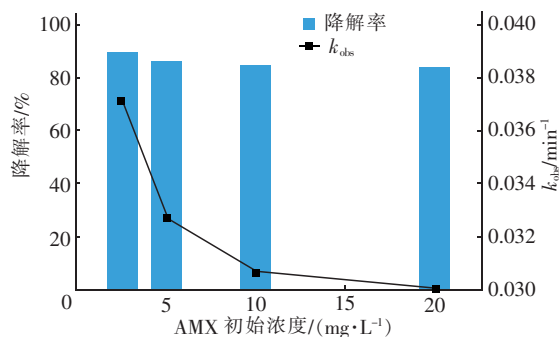


图 2 AMX 初始浓度对 UV/PPS 联用工艺降解 AMX 效果的影响

Fig. 2 Effect of AMX initial concentration on AMX degradation by UV/PPS

2.3 过硫酸盐投加量的影响

在 AMX 为 10 mg/L 条件下,当硫酸盐投加量分别为 0.25、0.5、1.0、2.0、4.0 mmol/L 时,所有反应均符合准一级动力学模型。PPS 投加量对 UV 活化 PPS 降解 AMX 效果的影响如图 3 所示。可以看出,随着 PPS 投加量的增加,反应速率常数及降解率均呈先增后减的趋势。当 PPS 投加量由 0.25 mmol/L 增加到 0.5 mmol/L 时,反应的速率常数由 0.026 4 min^{-1} 增加到 0.037 1 min^{-1} ,AMX 降解率由 79.54% 增加到 89.21%;PPS 投加量继续增加至 4 mmol/L 时,反应速率常数反而减小至 0.024 3 min^{-1} ,AMX 降解率随之降至 76.75%。这是由于当过硫酸钾投加量较低时,增加投加量使反应系统产生了更多的硫酸根自由基氧化降解了目标污染物。有研究发

现^[13],过硫酸盐浓度过高会降低对底物的去除效果。在本实验中也观察到类似现象,这可能是由于过硫酸盐自身作为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 清除剂会与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应,消耗一定量的 $\cdot\text{SO}_4^-$,导致降解目标污染物的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 变少,降解效率降低,1.0 mmol/L的PPS投加量已经达到抑制AMX降解的临界值。

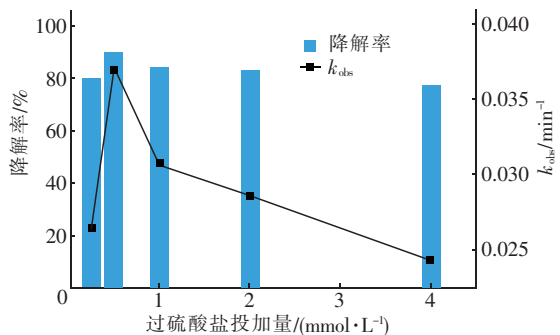


图3 过硫酸盐投加量对UV/PPS联用工艺降解AMX效果的影响

Fig. 3 Effect of persulfate dosage on AMX degradation by UV/PPS

2.4 溶液pH值的影响

在AMX初始浓度为10 mg/L、过硫酸盐投加量为0.5 mmol/L条件下,调节pH值为3、5、7、9、11,UV活化PPS降解AMX的反应均符合准一级动力学模型($R^2 \geq 0.97$),pH值对UV活化PPS降解AMX效果的影响如图4所示。

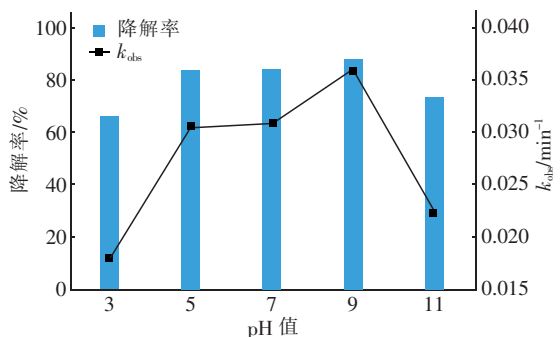


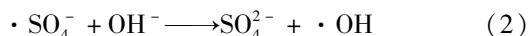
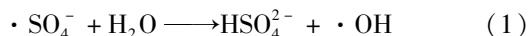
图4 pH值对UV/PPS联用工艺降解AMX效果的影响

Fig. 4 Effect of pH on AMX degradation by UV/PPS

从图4可以看出,在弱碱性条件下AMX的降解率明显高于酸性和中性条件下的。另外,随着pH值的升高,AMX降解率及 k_{obs} 的变化趋势总体上可以分为两部分,其中当pH值从3增加到9时, k_{obs} 从 0.0187 min^{-1} 增加至 0.0361 min^{-1} ,降解率从66.27%增加至88.54%;当pH值从9增加至11时, k_{obs} 从 0.0361 min^{-1} 减小到 0.0223 min^{-1} ,AMX

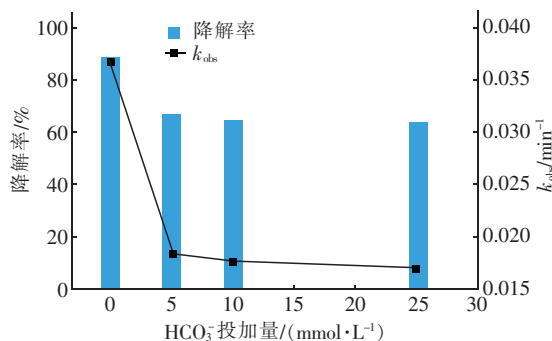
降解率进一步降至73.70%。

pH值对UV/PPS降解AMX的影响主要归因于过硫酸盐在紫外光激活下发生的反应。在较强的酸性条件下,过硫酸盐生成硫酸根自由基的过程会受到水中某些离子的干扰,过硫酸盐会与水中硫酸根离子、氢离子等发生反应,导致反应速率降低。随着pH值的升高,溶液碱性增强,AMX降解率增大,这是因为在UV/PPS反应系统中,高pH值条件下溶液中 OH^- 的数量不断增加,过硫酸盐发生碱激活反应生成更多的 $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{SO}_4^-$ 会与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$,见式(1)和式(2), $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力也较强($E_0 = 2.8 \text{ V}$),因而溶液中强氧化自由基的数量增加,降解AMX的效果较好。当pH值继续增加至11时,AMX的反应速率常数相比于pH值为9时降低了40%,说明当pH值较大时可明显抑制AMX的降解。分析认为,当溶液pH值升高时,AMX分子通过电离反应会失去质子,最高可以带三个负电荷,与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的作用力下降,反应速率降低;也可能是因为随着溶液中 OH^- 不断增加, $\cdot\text{OH}$ 数量也不断增加, $\cdot\text{SO}_4^-$ 数量减少,结合式(1)和式(2)可知, $\cdot\text{SO}_4^-$ 与溶液中 OH^- 反应导致活性物质淬灭^[14]。此外,由于AMX分子结构中含有 β -内酰胺环,该环在水溶液中呈酸性,在强碱性条件下不稳定,易发生水解,据报道AMX分子在强碱条件下水解生成青霉噻唑酸^[15-16]。

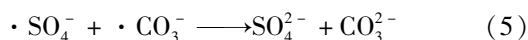
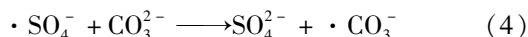
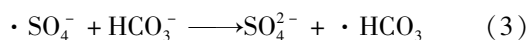


2.5 碳酸氢根离子的影响

在AMX初始浓度为10 mg/L、PPS投加量为0.5 mmol/L条件下,投加5、10、25、50 mmol/L的碳酸氢钠,对UV活化PPS降解AMX效果的影响如图5所示。从图5可以看出,投加 HCO_3^- 后, k_{obs} 与AMX降解率都呈现比较明显的变化。与未投加 HCO_3^- 相比,添加阴离子后明显降低了AMX的降解效果,说明 HCO_3^- 对该系统降解AMX起抑制作用。当 HCO_3^- 投加量为5 mmol/L时, k_{obs} 和AMX降解率分别下降至 0.0186 min^{-1} 和67.30%。当 HCO_3^- 投加量在5~25 mmol/L之间时,反应速率常数变化不大;当投加量达到50 mmol/L时,高离子强度导致溶液中过硫酸盐和其他活性物质的活性降低,该浓度已经达到抑制AMX降解的极限值。

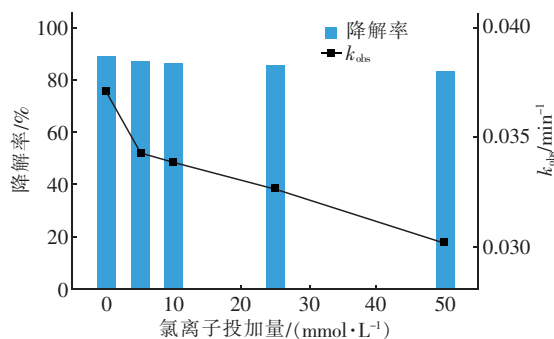
图5 HCO₃⁻浓度对UV/PPS联用工艺降解AMX效果的影响Fig.5 Effect of HCO₃⁻ concentration on AMX degradation by UV/PPS

由此可见,投加阴离子对UV/PPS工艺降解AMX的抑制作用明显。一方面,HCO₃⁻会与AMX产生竞争,溶液中部分HCO₃⁻快速转化为CO₃²⁻,HCO₃⁻和CO₃²⁻进一步与·SO₄⁻、·OH反应生成·HCO₃和·CO₃⁻,见式(3)~(5),这些自由基氧化活性很弱、电位更低,不足以降解AMX;另一方面,随着阴离子浓度的增加,逐渐占据了系统中过硫酸钾的存在空间,降低了溶液中自由基的活性。郭佑罗等^[17]也发现,随着溶液中离子浓度的升高,PS活性降低,目标物的降解速率也随之降低。

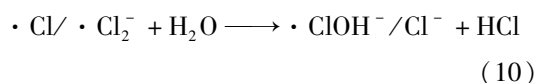
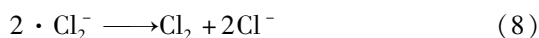
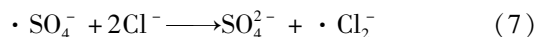
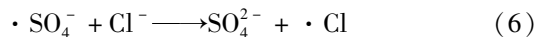


2.6 氯离子的影响

Cl⁻也是一种广泛存在于水体中的阴离子,有研究发现^[18]氯离子对·SO₄⁻降解有机物有一定的影响,因此考察水体中Cl⁻对紫外活化过硫酸盐降解AMX的影响具有一定的实际意义。在AMX初始浓度为10 mg/L、PPS投加量为0.5 mmol/L条件下,向溶液中加入一定量的氯化钠调整Cl⁻浓度分别为5、10、25、50 mmol/L,各反应均符合准一级动力学模型,相关系数R²≥0.97。Cl⁻浓度对UV活化PPS降解AMX效果的影响如图6所示。可知,添加Cl⁻后均在一定程度上降低了系统对污染物的去除效果,说明Cl⁻对该系统降解AMX起抑制作用。当溶液中Cl⁻投加量增加到50 mmol/L时,AMX降解率降低至83.70%。相比HCO₃⁻的影响,Cl⁻对UV/PPS工艺降解AMX的抑制作用明显较低,反应速率常数也由未加入Cl⁻的0.037 1 min⁻¹降低至0.030 2 min⁻¹。

图6 Cl⁻浓度对UV/PPS联用工艺降解AMX效果的影响Fig.6 Effect of Cl⁻ concentration on AMX degradation by UV/PPS

分析原因,Cl⁻捕获·SO₄⁻发生一系列链式反应生成·Cl(E₀=2.4 V)、·Cl₂⁻^[19],见式(6)和式(7),·Cl、·Cl₂⁻经过一系列反应生成Cl₂和·ClOH⁻(E₀=2.0 V),见式(8)~(10),增加了体系中的自由基种类,·Cl也能激发S₂O₈²⁻产生·SO₄⁻^[20],见式(11),但本实验中Cl⁻的捕获作用更加突出,这使得与AMX反应的·SO₄⁻数量减少,抑制·SO₄⁻对AMX的降解。同时,反应体系中HOCl/OCl⁻的比例降低,而在230 nm下HOCl的量子产率是OCl⁻的1.2倍,OCl⁻捕获·OH和·Cl的速率是HOCl的4.4倍和2.7倍^[21];当pH值≥11时,OCl⁻更容易形成氧化能力较弱的·O⁻而不是·OH^[22],且·OH的解离系数为11.9,所以当pH值过高时,·OH还会解离成·O⁻,导致·OH浓度降低,故投加Cl⁻后一定程度上减弱了AMX的降解。Gu等^[23]认为,Cl⁻的存在会降低紫外活化过硫酸盐降解1,1,1-三氯乙烷(TCA)的效率。



2.7 自由基的鉴定

研究表明^[10,21],紫外活化过硫酸盐工艺中均可能生成·SO₄⁻和·OH,二者对污染物的降解效果均有贡献。为验证UV/PPS工艺中的主导自由基,在AMX初始浓度为10 mg/L、PPS投量为0.5 mmol/L条件下,向溶液中分别加入乙醇(EtOH)和叔丁醇

(TBA),考察这两种物质对自由基的淬灭效果(二级自由基的影响忽略不计),结果如图7所示。

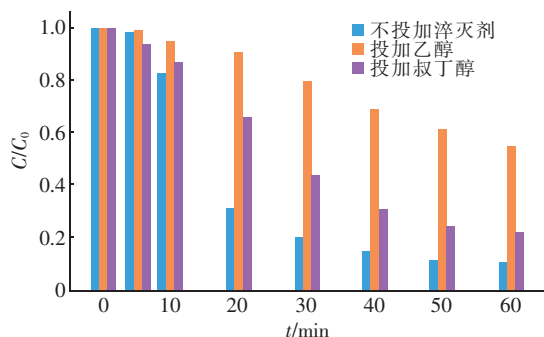


图7 投加不同淬灭剂时 AMX 浓度的变化

Fig.7 Change of AMX concentration when adding different quenching agents

Tan^[12]等研究发现,TBA与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的 k_{obs} 相差较大,分别为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.7 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$;EtOH与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的 k_{obs} 相差较小,分别为 $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,说明TBA主要捕获大量的 $\cdot\text{OH}$ 和较少的 $\cdot\text{SO}_4^-$;而EtOH捕获的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 相差不大。在不投加淬灭剂、投加EtOH和TBA条件下,AMX的降解率分别为89.21%、44.80%、77.45%, k_{obs} 分别为0.037 1、0.010 0、0.024 8 min^{-1} 。可见,相比不投加淬灭剂,加入TBA和EtOH后,对AMX的降解率分别降低了11.76%、44.41%。添加淬灭剂对AMX的降解都有不同程度的抑制作用,而且EtOH对反应的淬灭作用更大,抑制效果更显著,间接证明 $\cdot\text{SO}_4^-$ 是系统中的主导自由基。Luo等人^[8]在研究UV/PPS降解2,4,6-三氯苯甲醚(TCA)时也发现, $\cdot\text{SO}_4^-$ 是参与反应的主要活性自由基。Michael-Kordatou等^[24]也得到过类似结论。

3 结论

UV/PPS联用工艺与单独UV、单独PPS工艺对AMX的降解均符合准一级反应动力学模型,且UV/PPS联用工艺大大提高了对AMX的降解效果。AMX初始浓度对氧化降解呈现出一定的抑制作用。在PPS投加量为1 mmol/L条件下,当AMX由2.5 mg/L提高到20 mg/L时,反应速率常数从0.035 1 min^{-1} 减小到0.030 3 min^{-1} 。当PPS的投加量为0.5 mmol/L时, k_{obs} 达到最大值0.037 1 min^{-1} ,过低或过高的投加量均会抑制AMX的降解。不同pH

值对系统降解AMX有一定的影响,弱碱性条件下AMX的降解效果最佳,反应速率常数达到0.036 1 min^{-1} ,强酸强碱均抑制目标物的降解速率。碳酸氢根离子和氯离子的存在均会抑制UV/PPS对AMX的降解作用,且同等条件下碳酸氢根离子的抑制作用更显著。通过投加淬灭剂EtOH和TBA,间接证明了 $\cdot\text{SO}_4^-$ 是参与反应的主导自由基。

参考文献:

- [1] WENG X L, CAI W L, LIN S, *et al.* Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 147: 137 – 142.
- [2] MUTIYAR P K, MITTAL A K. Occurrences and fate of an antibiotic amoxicillin in extended aeration-based sewage treatment plant in Delhi, India: a case study of emerging pollutant [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51 (31/33): 6158 – 6164.
- [3] PRAVEENA S M, SHAIKUDDIN S N M, SUKIMAN S, *et al.* Pharmaceuticals residues in selected tropical surface water bodies from Selangor (Malaysia): occurrence and potential risk assessments [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 230 – 240.
- [4] PADILLA-ROBLES B G, ALONSO A, MARTINEZ-DELGADILLO S A, *et al.* Electrochemical degradation of amoxicillin in aqueous media [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2015, 94: 93 – 98.
- [5] HOMAYOONFAL M, MEHRNIA M R. Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 130: 74 – 83.
- [6] AY F, KARGI F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2010, 179 (1/3): 622 – 627.
- [7] DENG Y, EZYSKE C M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate [J]. *Water Research*, 2011, 45 (18): 6189 – 6194.
- [8] LUO C W, JIANG J 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.
- [9] 翁秀兰, 林深, 陈征贤, 等. 天然膨润土负载纳米铁的制备及其对阿莫西林的降解性能 [J]. *中国科学: 化*

- 学,2012,42(1):17-23.
- WENG Xiulan, LIN Shen, CHEN Zhengxian, *et al.* Preparation of nanoscale zero-valent iron loaded bentonite and degradation of amoxicillin[J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*,2012,42(1):17-23(in Chinese).
- [10] 李硕,高乃云,邢美燕,等. 紫外激活过硫酸盐技术去除水中金霉素[J]. 哈尔滨工业大学学报,2016,48(8):96-101.
- LI Shuo, GAO Naiyun, XING Meiyun, *et al.* Study on the removal of chlortetracycline in water through UV-activated persulfate process [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(8): 96-101 (in Chinese).
- [11] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, *et al.* Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 1008-1016.
- [12] TAN C Q, GAO N Y, ZHOU S Q, *et al.* Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 229-236.
- [13] SALARI D, NIAEI A, ABER S, *et al.* The photooxidative destruction of C. I. basic yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 61-66.
- [14] 郭鑫,马邕文,万金泉,等. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术深度处理造纸废水的研究[J]. 中国造纸, 2012, 31(9): 32-37.
- GUO Xin, MA Yongwen, WAN Jinqian, *et al.* Advanced treatment of papermaking wastewater by sulfate radical-based advanced oxidation process [J]. *China Pulp & Paper*, 2012, 31(9): 32-37 (in Chinese).
- [15] YANG C Y, YOU X, CHENG J H, *et al.* A novel visible-light-driven in-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 673-680.
- [16] 何光瑞. 超声零价铁活化过硫酸盐去除水中阿莫西林和卡马西平的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- HE Guangrui. Study on the Removal of Amoxicillin and Carbamazepine by Sono-Fe⁰-Activated Persulfate System [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2017 (in Chinese).
- [17] 郭佑罗,关小红,高乃云,等. 紫外/过硫酸盐工艺降解氯贝酸的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 2014-2019.
- GUO Youluo, GUAN Xiaohong, GAO Naiyun, *et al.* Kinetics of clofibric acid degradation by UV/persulfate system in aqueous solution [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(7): 2014-2019 (in Chinese).
- [18] LIANG C J, WANG Z S, MOHANTY N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(2/3): 271-277.
- [19] DENG J, SHAO Y S, GAO N Y, *et al.* Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222(2): 150-158.
- [20] XU Y, LIN Z Y, ZHANG H. Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation processes: UV/PDS versus UV/H₂O₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 392-401.
- [21] FANG J Y, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [22] XIANG Y Y, FANG J Y, SHANG C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process [J]. *Water Research*, 2016, 90: 301-308.
- [23] GU X G, LU S G, QIU Z F, *et al.* Photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution: in the presence and absence of persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216(3): 29-35.
- [24] MICHAEL-KORDATO I, IACOVU M, FRONTISTIS Z, *et al.* Erythromycin oxidation and ERY-resistant *Escherichia coli* inactivation in urban wastewater by sulfate radical-based oxidation process under UV-C irradiation [J]. *Water Research*, 2015, 85: 346-358.
-
- 作者简介: 张国珍(1969-), 男, 甘肃靖远人, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为水处理技术与水环境综合整治。
- E-mail: guozhenzhang126@126.com
- 收稿日期: 2020-06-10
- 修回日期: 2020-07-10

(编辑:任莹莹)