

黄博凡,施周,周石庆,等. UV/ClO₂与UV/Cl₂高级氧化降解水中的卡马西平[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2025,40(2):117-124.doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.02.014

HUANG B F, SHI Z, ZHOU S Q, et al. On Degradation of Carbamazepine by Advanced Oxidation Process of UV/Cl₂ and UV/ClO₂[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2025, 40(2): 117-124. doi: 10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.02.014

UV/ClO₂与UV/Cl₂高级氧化降解水中的卡马西平

黄博凡^{1,2}, 施周^{1*}, 周石庆¹, 吴慧英¹

(1.湖南大学 土木工程学院,湖南 长沙 410082;2.湖南省建筑设计院集团股份有限公司,湖南 长沙 410208)

摘要:比较UV/ClO₂和UV/Cl₂这2种新型高级氧化技术降解水中卡马西平(CBZ)的效果与作用机理,深入探讨氧化剂投加量、溶液pH值和共存离子(Cl⁻离子和HCO₃⁻离子)等因素对CBZ降解效果的影响.结果表明:当氧化剂投加量从30 μmol/L增加到80 μmol/L,CBZ的降解效率可分别提高27.3%和51.5%,达到81.6%和62.9%;较低的pH值(pH=6)有利于UV/Cl₂降解CBZ,而UV/ClO₂降解CBZ受pH值的影响较小;共存HCO₃⁻离子对2种体系降解CBZ均有较大的抑制作用,而共存Cl⁻离子仅对UV/ClO₂体系有明显的抑制作用.高级氧化的关键是自由基氧化,文章探讨2种体系降解CBZ时各种自由基的降解贡献率.结果表明:2种体系下降解CBZ贡献率最高的都是氯自由基(RCS),其次是UV/Cl₂体系中的·OH,UV的贡献率最低;而UV/ClO₂体系中·OH的贡献率最低.最后,对这2种体系下CBZ的降解产物与降解路径进行分析.

关键词:紫外-二氧化氯氧化;紫外-氯氧化;卡马西平;自由基贡献率;氯自由基;降解产物

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2025)02-0117-08

On Degradation of Carbamazepine by Advanced Oxidation Process of UV/Cl₂ and UV/ClO₂

HUANG Bofan^{1,2}, SHI Zhou¹, ZHOU Shiqing¹, WU Huiying¹

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hunan Provincial Architectural Design Institute Group Co., Ltd., Changsha 410208, China)

Abstract: The degradation of carbamazepine (CBZ) by UV/Cl₂ and UV/ClO₂ system is investigated. The effect of oxidant dosage, pH, inorganic anions (Cl⁻ and HCO₃⁻) are also evaluated in two system. When the dosage of oxidant from 30 μmol/L increases to 80 μmol/L, CBZ degradation percent increases 27.3% and 51.5%, reaching 81.6% and 62.9% respectively in UV/Cl₂ and UV/ClO₂ system. Lower pH value (pH=6) is beneficial to CBZ degradation in UV/Cl₂ systems, while there is no obvious effect in UV/ClO₂ system. The presence of HCO₃⁻ in different concentrations has negative effect on CBZ removal in both systems, while Cl⁻ only affects UV/ClO₂ system. The calculation of free radical contribution is investigated in both systems. Reactive chlorine species (RCS) has the highest contribution to the degradation of CBZ in both systems, the second is ·OH in UV/Cl₂ system and UV-light in UV/ClO₂ system. The degradation products and path of CBZ is analyzed in both systems.

Keywords: UV/ClO₂; UV/Cl₂; CBZ; contribution rate of free radical; chlorine radical; degradation product

卡马西平(CBZ)是一种广泛使用的药品及个人护理品(PPCPs)^[1],已在环境中被频繁检出,并成为水中有机药品微污染的指标性污染物^[2-3].CBZ 具有可生化性差、环境残留周期长、潜在的生物毒性和难以去除等特性.因此,CBZ 等 PPCPs 大量使用产生的环境残留及其在人体及生物体内的富集,会对人体器官和生态环境造成潜在的危害,已经引起了国内外研究者的广泛关注^[4-5].

目前,去除 CBZ 的主要方法有吸附法^[6-7]、生化法^[8]、混凝沉淀法^[9-10]、膜分离法^[11]和氧化法^[12].除了氧化法特别是高级氧化法(AOPs)外,其他方法去除 CBZ 的效果不佳.然而,传统的 AOPs 产生的羟基自由基在实际应用中存在 $\cdot\text{OH}$ 寿命短和过氧化氢生成 $\cdot\text{OH}$ 的效率低等问题,对于含较高浓度的 CBZ 及其他 PPCPs 的去除效果有限^[13].UV/ ClO_2 和UV/ Cl_2 是一种将UV与化学氧化联用的新型AOPs技术,它借助氧化剂前体物(如氯和二氧化氯)的光活化能,形成一系列具有极强氧化性的活性基团(如 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{Cl}$ 和 $\cdot\text{ClO}$ 等),可以有效降解多种微污染物^[4-5].因而,基于 $\cdot\text{OH}$ 自由基与氯自由基(RCS)的UV/ ClO_2 与UV/ Cl_2 新型AOPs技术逐渐被用于饮用水和污水的处理中,对PPCPs的去除效果较显著^[14-15].目前有关UV/ ClO_2 反应体系的研究还较少,而用其降解CBZ也鲜有报道.因此,本文对UV/ ClO_2 和UV/ Cl_2 高级氧化技术降解CBZ进行深入研究,比较这2种AOPs技术降解CBZ的效果与机理,以探索一种在较宽pH值条件下具备较强氧化能力的新型AOPs技术,为今后去除水环境中CBZ等PPCPs的实际应用提供一定的技术参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验材料:甲醇为色谱纯,其余均为分析纯.甲醇、CBZ和盐酸购自Sigma-Aldrich有限公司,其余药剂均购自国药集团医药控股上海有限公司.主要仪器:高效液相色谱仪(1260 Infinity型,美国Agilent公司)、液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪(Agilent 1290-6460 Triple Quad型,美国Agilent公司)、紫外-可见分光光度计(DR3900型,美国HACH公司)和pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司)等.

1.2 试验方法

1.2.1 ClO_2 溶液的制备

采用亚氯酸钠/盐酸体系生成 ClO_2 气体,采用收集气体吸收法制备 ClO_2 溶液,用超纯水收集 ClO_2 气体形成 ClO_2 制备液,并采用紫外分光光度法对 ClO_2 制备液进行浓度测定. ClO_2 制备的反应式为 $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} = 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.其他溶液均采用常规方法配制.

1.2.2 试验步骤

试验装置为石英管和紫外灯组合构建的反应装置(图1).石英管内反应液体的总体积为50 mL,管中心距紫外灯中心3 cm,室温下($(20 \pm 3)^\circ\text{C}$)反应.反应开始前,将一定量的CBZ溶液、pH缓冲液和共存离子溶液加入石英管,并加磁子和氧化剂,快速定容至50 mL,放入反应装置中进行反应.每隔一定时间(分别为0, 30, 60, 120, 180, 300, 600 s)取样,并用等容量的质量浓度为2 g/L的硫代硫酸钠溶液进行淬灭,收集淬灭后的溶液进行相关检测.紫外灯采用低压汞灯(10 W,波长为254 nm)作为UV光的发射光源.整个反应过程中,UV灯保持开启状态,每次试验开始前30 min打开UV灯预热,以获得稳定的254 nm波长的UV光线.

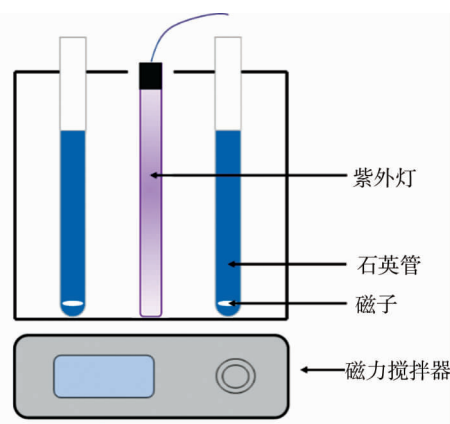


图1 试验装置

1.2.3 分析方法

1) CBZ 的测定

采用高效液相色谱搭配紫外可变波长检测器(VWD)测定CBZ的浓度.检测条件:CNW Athena C18-WP柱($4.6\text{ mm} \times 150.0\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$),检测波长为254 nm,柱温为 30°C ,流动相由60%的甲醇和40%的超纯水组成,流速为 1 mL/min ,进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$,分析时间为7 min,出峰时间为5.2 min.

2) CBZ 降解产物的测定

CBZ降解产物采用Agilent 1290-6460 Triple Quad液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪测定.使用

正电荷喷雾离子源(ESI),柱温为30℃,进样量2μL,流动相A相为0.1%甲酸水,流动相B相为乙腈,流速为0.2 mL/min.采用梯度洗脱:0~18 min,5%B~70%B;18~20 min,70%B~95%B;20~23 min,95%B~5%B;23~25 min,5%B.全程使用正离子模式,离子荷质比扫描范围为50~500.

3) ClO₂ 浓度的测定

在波长λ=360 nm下采用紫外-可见分光光度计测定ClO₂的浓度,并加入二甲基亚砷作为掩蔽剂以消除产物中可能存在的少量Cl₂气体对测定结果的干扰.

1.2.4 自由基贡献度计算方法

本研究中降解CBZ的主要自由基包括·OH、氯自由基(RCS)和UV,测定并计算其相应的降解贡献度有利于深入了解2种体系降解CBZ的机理.各自由基贡献度的计算方法参考WU等^[16]研究中利用自由基掩蔽剂的方式.选用硝基苯(NB)作为·OH的掩蔽剂,因NB与·OH具有极高的反应系数,而与其他自由基及HClO, ClO₂和UV的光解反应程度极低.在此基础上,可以按照式(1)计算相关自由基贡献度.

基于稳态假设理论^[16],推导出CBZ在UV/Cl₂或UV/ClO₂体系中的变化公式如式(1)所示.由式(1)可知:CBZ的总降解能力由式(1)右边的3部分贡献.

$$-\int_0^t d[\text{CBZ}] = \int_0^t k'_{\text{UV/CBZ}} [\text{CBZ}] dt + k_{\text{HO}^\bullet/\text{CBZ}} [\overline{\text{CBZ}}] \frac{\ln [\text{NB}]_0 / [\text{NB}]_t}{k_{\text{HO}^\bullet/\text{NB}}} + \int_0^t k'_{\text{RCS/CBZ}} [\text{CBZ}] dt. \quad (1)$$

式中: $\int_0^t k'_{\text{UV/CBZ}} [\text{CBZ}] dt$ 为UV的贡献率,可由CBZ直接UV降解测定; $k_{\text{HO}^\bullet/\text{CBZ}} [\overline{\text{CBZ}}] \frac{\ln [\text{NB}]_0 / [\text{NB}]_t}{k_{\text{HO}^\bullet/\text{NB}}}$

为·OH贡献率,可通过测定投加掩蔽剂后不同反应时间的NB及CBZ浓度计算·OH贡献率;

$\int_0^t k'_{\text{RCS/CBZ}} [\text{CBZ}] dt$ 为RCS的贡献率,可通过测定任意反应时间t的CBZ降解量(即总贡献率)减去式(1)右边第1项和第2项后得到; $k'_{\text{UV/CBZ}}$, $k'_{\text{RCS/CBZ}}$ 为UV与RCS降解CBZ的伪一级反应速率常数; $k_{\text{HO}^\bullet/\text{CBZ}}$ 为·OH

的二阶反应速率常数,根据VOGAN等^[17]通过H₂O₂降解CBZ的研究,这个值为2.05×10⁹ mol/(L·s); $k_{\text{HO}^\bullet/\text{NB}}$ 为硝基苯与羟基自由基反应的一阶反应速率常数,为3.9×10⁹ mol/(L·s)^[18];[NB]₀为硝基苯起始浓度;[NB]_t为反应t时间后的硝基苯浓度;[CBZ]为溶液中CBZ的浓度;[$\overline{\text{CBZ}}$]为CBZ浓度的平均值.

2 结果与讨论

2.1 UV/Cl₂与UV/ClO₂体系降解CBZ的效果与影响因素

2.1.1 氧化剂投加量对CBZ降解的影响

HClO与ClO₂等氧化剂的投加量对于CBZ的降解效果起重要作用,主要影响体系的降解反应速率,同时也是衡量药量经济性的一个重要指标.

试验中控制初始的CBZ浓度C₀为5 μmol/L,并加入2 mL, pH=7的Na₂HPO₄与NaH₂PO₄的缓冲溶液以保持反应过程中溶液pH的稳定.氧化剂投加量分别为30, 40, 50, 60, 80 μmol/L,按照1.2.2节的步骤进行反应,反应t时间后CBZ浓度C_t和初始浓度C₀的百分比ln(C_t/C₀)与时间的变化关系如图2所示.

由图2可知:随着氧化剂投加量的增加,CBZ的降解率成正比例增加.当氧化剂投加量为30, 40, 50, 60, 80 μmol/L时,UV/Cl₂体系中CBZ的降解率分别为53.8%, 59.3%, 69.8%, 75.1%, 81.6%;UV/ClO₂体系中CBZ的降解率分别为11.4%, 20.7%, 29.2%, 41.4%, 62.9%.即氧化剂浓度从30 μmol/L提高到80 μmol/L时,对UV/Cl₂体系而言,其反应速率常数增加119%,CBZ的降解率提高27.3%;对UV/ClO₂体系而言,其反应速率常数增加688%,CBZ的降解率提高51.5%.高晓亚^[19]用卤化氧铋半导体材料对CBZ进行了光催化降解的研究,在相同的反应时间内,其对CBZ的降解率低于40%.图2还表明,在相同的氧化剂投加量下,UV/Cl₂的降解率比UV/ClO₂高,这是因为UV/Cl₂体系会生成大量的·Cl和·Cl₂⁻自由基,其标准氧化还原电位分别为2.4 V和2.0 V,它们对CBZ苯环上不饱和C-C键具有较强的氧化能力,从而可以高效降解CBZ;而UV/ClO₂体系大量生成的自由基是·ClO,其标准氧化还原电位为1.39 V,氧化能力不如UV/Cl₂体系生成的自由基.后续2.3节的研究也表明UV/Cl₂体系降解CBZ会产生氯代降解

产物,而 UV/ClO₂ 体系则不会产生.

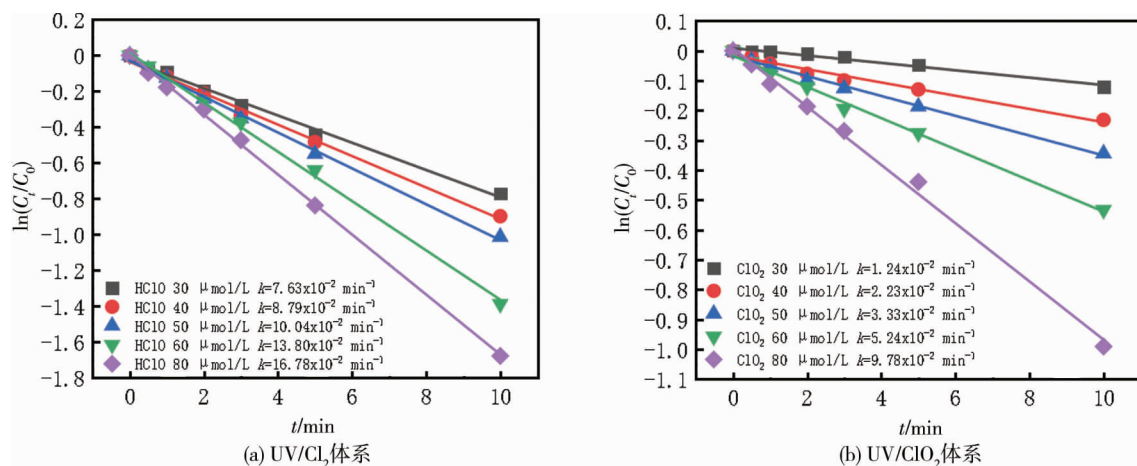


图 2 氧化剂初始浓度对 CBZ 的降解效果的影响

2.1.2 溶液初始 pH 值对 CBZ 降解的影响

分别考察初始 pH 值为 6, 7, 8 时,2 种体系对 CBZ 降解效果的影响.2 种体系的氧化剂浓度均为 50 μmol/L,加入 2 mL 相应 pH 值的 Na₂HPO₄与 NaH₂PO₄的缓冲溶液调节 pH,其他试验条件同 2.1.1 节,反应后 CBZ 的降解随时间的变化关系如图 3 所示.

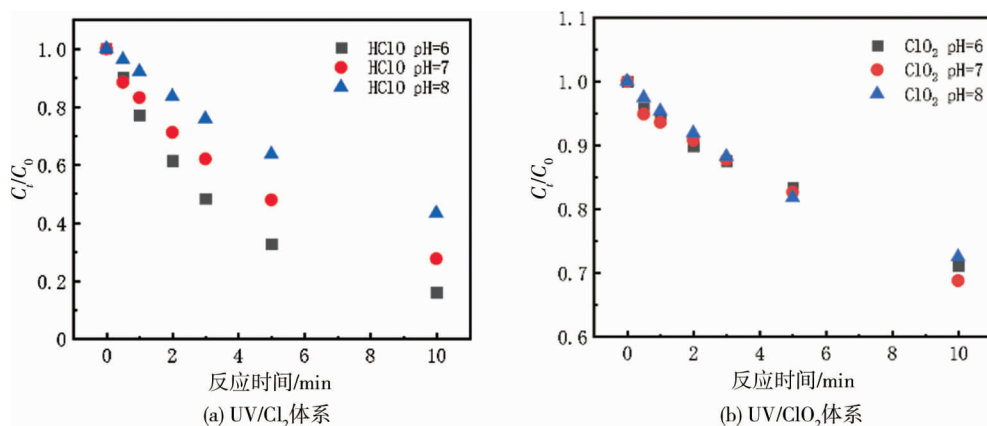
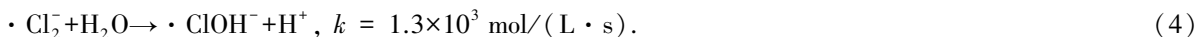
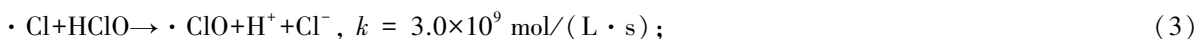


图 3 反应初始 pH 值对 CBZ 降解的影响

由图 3 可知:UV/ClO₂ 体系中,CBZ 的降解率受 pH 值的影响较小;而 UV/Cl₂ 体系中,CBZ 的降解率随 pH 值的逐渐升高而降低,其降解率由 84.0% (pH=6) 下降至 56.8% (pH=8).究其原因,主要是在 UV/Cl₂ 体系中,式(2)~式(4)中的反应趋势会随着 pH 值的上升而向右移动,生成 $\cdot\text{ClOH}^-$, $\cdot\text{O}^-$ 等二级自由基,降低了 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{Cl}$ 等强氧化性自由基的浓度.而在 UV/ClO₂ 体系中, $\cdot\text{OH}$ 自由基的降解贡献率最小(约为 17%),因此,pH 值的变化对 CBZ 降解率的整体影响不大.



2.1.3 共存离子对 CBZ 降解的影响

由于含 CBZ 的水中往往存在其他共存离子,因此,考察氯离子(Cl⁻)与碳酸氢根(HCO₃⁻)离子存在时,UV/Cl₂ 与 UV/ClO₂ 体系降解 CBZ 的效果.选取 Cl⁻离子的质量浓度范围为 0~50 mg/L,HCO₃⁻离子的质量浓度范围为 0~8 mg/L,其他试验条件同 2.1.1 节,各体系氧化剂浓度均为 50 μmol/L.无机阴离子对 CBZ 降解的影响如图 4 所示.

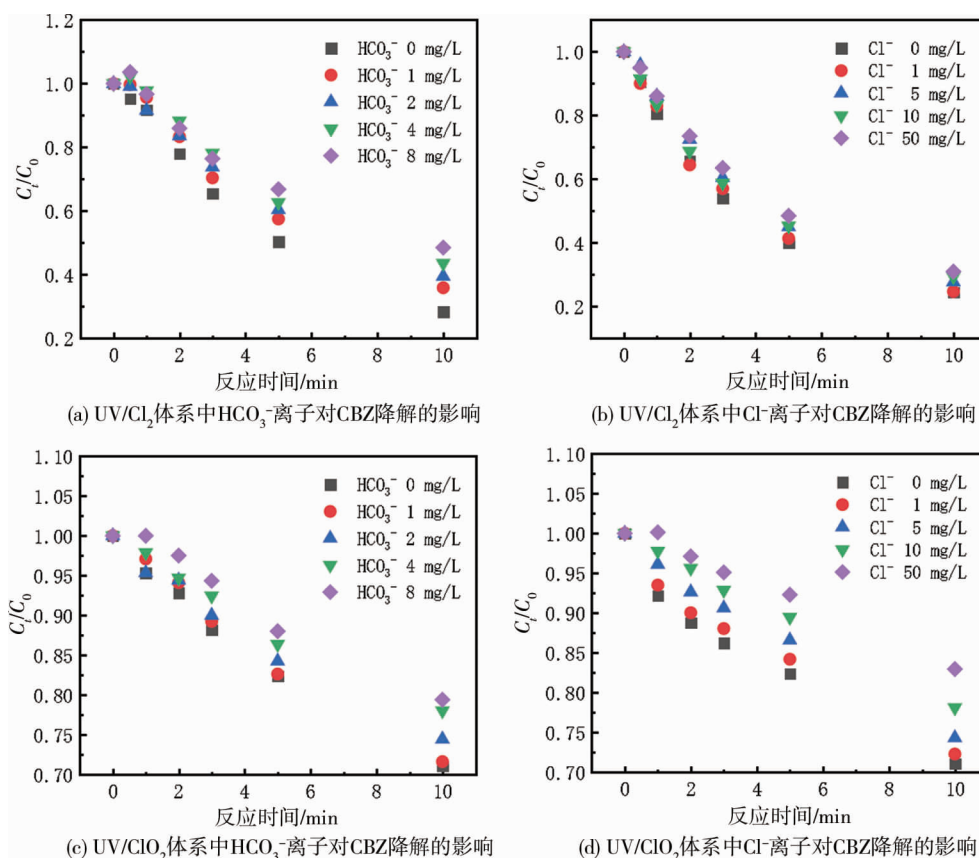


图4 无机阴离子对CBZ降解的影响

由图4(a)和图4(c)可知:HCO₃⁻离子对UV/Cl₂与UV/ClO₂体系降解CBZ均存在抑制作用,随着HCO₃⁻离子质量浓度的增加,CBZ的降解率逐渐减小.当HCO₃⁻离子的质量浓度由0 mg/L增加到8 mg/L时,CBZ的降解率在UV/Cl₂体系中由70.7%减小到51.6%,减小19.1个百分点;CBZ的降解率在UV/ClO₂体系中由29.0%减小到20.6%,减小8.4个百分点.这是因为HCO₃⁻离子可作为自由基捕获剂与·Cl或·OH反应生成碳酸根自由基,其反应系数分别高达 $5.0 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 和 $3.9 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ^[20],且反应生成的·HCO₃自由基的氧化能力远低于·Cl或·OH,因而降低了体系氧化分解CBZ的能力.

由图4(b)和图4(d)可知:Cl⁻离子对UV/Cl₂体系降解CBZ的抑制作用很小,而对UV/ClO₂体系的抑制效果较明显,当Cl⁻离子的质量浓度由0 mg/L增加到50 mg/L时,CBZ的降解率由29.0%减小到17.1%,减小11.9个百分点.这是因为在UV/Cl₂体系中,氧化剂HClO光解后直接生成·Cl并经过自由基链转移反应可生成Cl⁻离子,即反应体系本身就是含Cl⁻离子的共存体系,因而再加入Cl⁻离子对其影响较小.而在UV/ClO₂体系中,ClO₂在UV光解下生成的是·ClO,·ClO₂等自由基而非·Cl自由基,这些自由基可与Cl⁻离子反应进而消耗用于降解CBZ的自由基数量,从而抑制CBZ的降解.

2.2 UV/Cl₂与UV/ClO₂体系中CBZ降解路径分析

UV/Cl₂和UV/ClO₂体系下CBZ可能的降解路径如图5和图6所示.在UV/Cl₂体系中,检测到的CBZ降解产物有14种,其中的羟基化产物(如P1和P2)和氯化产物(P4, P5和P9)可能来自UV/Cl₂体系中·OH和·Cl与CBZ发生的取代反应.在体系中自由基的进攻下,P2中的杂环被进一步氧化,生成P3和P6. P10可以通过分子内环化生成P11和P12. P13和P14为分子量较小的CBZ降解产物,可能来自杂环的断裂氧化.在UV/ClO₂体系中,检测到的CBZ降解产物有10种,如图6所示.与UV/Cl₂体系类似,CBZ同样受到·OH进攻生成羟基化产物(如P1和P2),并且自由基的进攻也使其进一步发生氧化生成P3和P4^[21].氨基上发生的分子内环化生成P7和P8^[22].与UV/Cl₂体系相比,UV/ClO₂体系中的CBZ降解路径的复杂程度较低,且未检出氯代有机降解副产物(如图5中的P4, P5和P9).

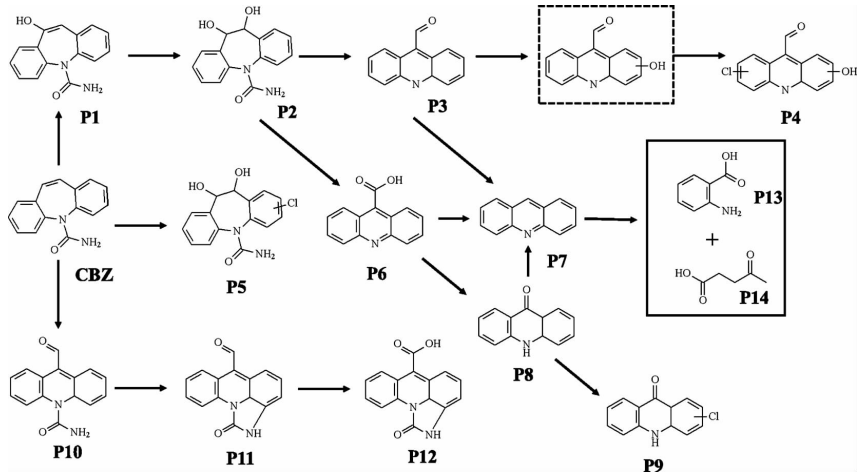


图 5 UV/Cl₂ 体系下 CBZ 可能的降解路径

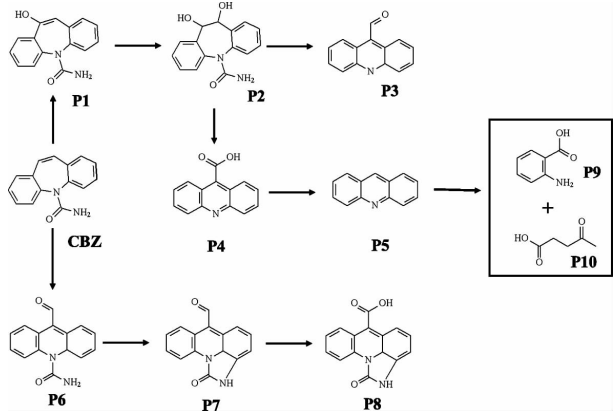


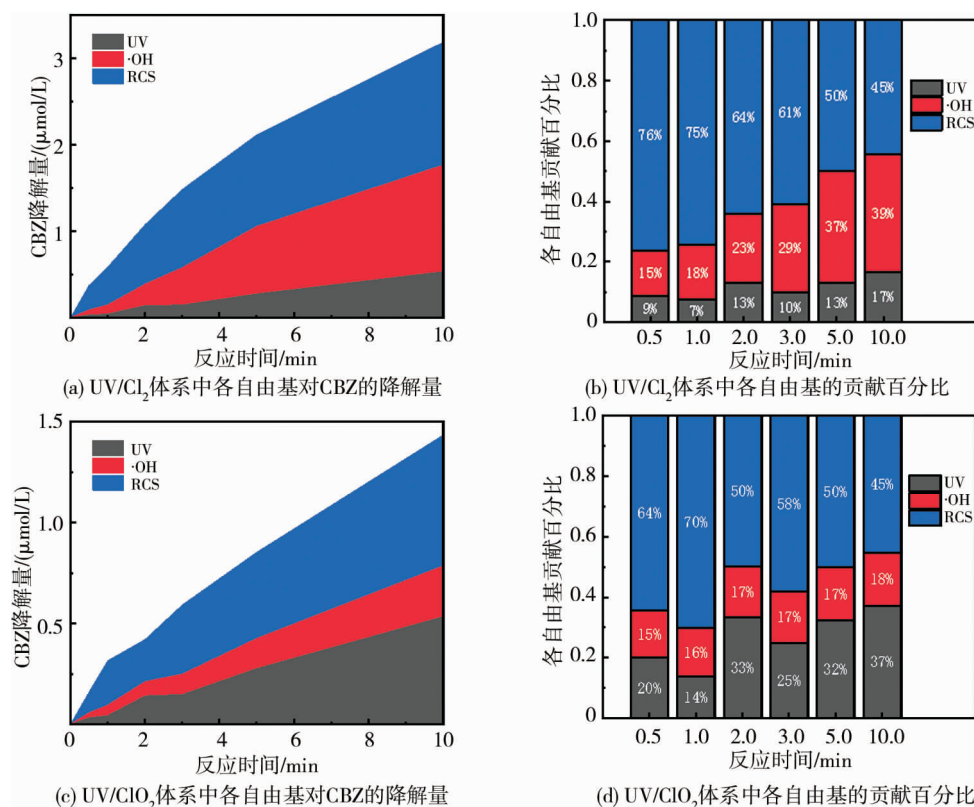
图 6 UV/ClO₂ 体系下 CBZ 可能的降解路径

2.3 UV/Cl₂ 与 UV/ClO₂ 体系降解 CBZ 的自由基贡献率计算

试验探讨 UV/Cl₂ 与 UV/ClO₂ 体系中 UV, ·OH 与 RCS 对 CBZ 降解的贡献率,选择硝基苯(NB)作为 ·OH 的掩蔽剂.试验中氧化剂的投加量为 50 μmol/L,检测 ·OH 贡献率时加入 2 μmol/L 的 NB,其他试验条件同 2.1.1 节.根据 1.2.4 节的计算方法,分别测定 UV 体系、UV/Cl₂ 体系和 UV/ClO₂ 体系反应过程中的 CBZ 浓度以及投加掩蔽剂后的 NB 浓度,求得 UV, ·OH 与 RCS 自由基贡献率如表 1 所示.将表 1 中各自由基组分对 CBZ 的贡献率进行加和,可得到各体系中 UV, ·OH 与 RCS 对 CBZ 降解的贡献率及其所占百分比如图 7 所示.

表 1 UV/Cl₂ 与 UV/ClO₂ 体系降解 CBZ 中 UV, ·OH 与 RCS 贡献率计算

体系	时间/ min	CBZ/ (μmol/L)	NB/ (μmol/L)	$\int_0^t k'_{UV/CBZ} [CBZ] dt$	$k_{HO^{\cdot}/CBZ} [CBZ]$	$\frac{\ln [NB]_0 / [NB]_t}{k_{HO^{\cdot}/NB}}$	$\int_0^t k'_{RCS/CBZ} [CBZ] dt$
UV/Cl ₂ 体系	0	5.00	2.00	0	0	0	0
	0.5	4.62	1.96	0.032 2	0.057 6	0.287 9	
	1.0	4.41	1.93	0.043 3	0.106 1	0.437 7	
	2.0	3.92	1.83	0.140 5	0.248 0	0.689 2	
	3.0	3.51	1.69	0.147 6	0.431 6	0.906 5	
	5.0	2.88	1.43	0.276 7	0.780 4	1.060 5	
	10.0	1.81	1.06	0.533 6	1.232 8	1.421 5	
UV/ClO ₂ 体系	0	5.00	2.00	0	0	0	0
	0.5	4.84	1.98	0.032 2	0.024 9	0.103 6	
	1.0	4.68	1.97	0.043 3	0.051 1	0.221 3	
	2.0	4.58	1.95	0.140 5	0.070 8	0.209 4	
	3.0	4.41	1.93	0.147 6	0.100 7	0.343 6	
	5.0	4.15	1.90	0.276 7	0.149 1	0.428 1	
	10.0	3.57	1.82	0.533 6	0.252 1	0.648 5	

图7 体系中UV, $\cdot\text{OH}$ 与RCS对CBZ降解贡献率及其所占百分比

由图7可知:在UV/Cl₂和UV/ClO₂这2种体系降解CBZ时,发挥最主要的降解作用的都是氯自由基RCS,其贡献率为45%~76%。这是因为2种体系中的氧化剂均是含氯氧化剂(Cl₂和ClO₂),在反应中生成的自由基以RCS为主。在UV/Cl₂体系中, $\cdot\text{OH}$ 的降解贡献率排第二,UV直接光解的贡献率最低,为9%~17%,而在UV/ClO₂体系中,UV直接光解的贡献率排第二, $\cdot\text{OH}$ 的贡献率最低,为15%~18%。这说明UV/Cl₂体系能产生较多的 $\cdot\text{OH}$,且随着反应时间的延长, $\cdot\text{OH}$ 的生成量逐渐增加,因而其自由基的贡献率也逐渐增大,由反应开始时的15%增加到反应结束时的39%。而UV/ClO₂体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 较少,且随着反应时间的延长,其生成量的变化不大,因而其自由基的贡献率小且变化不大。由表1可知:当CBZ的初始浓度为5 $\mu\text{mol/L}$ 时,降解10 min后,UV/Cl₂体系中, $\cdot\text{OH}$ 可降解1.232 8 $\mu\text{mol/L}$ 的CBZ,而UV/ClO₂体系中, $\cdot\text{OH}$ 仅降解0.252 1 $\mu\text{mol/L}$ 的CBZ,其降解量仅为前者的20%。进一步说明UV/Cl₂体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 比UV/ClO₂体系多。这也是UV/Cl₂体系降解CBZ的效率比UV/ClO₂体系高的主要原因。

此外,由表1还可看出:经10 min降解后,UV/Cl₂体系中产生的RCS可降解1.421 5 $\mu\text{mol/L}$ 的CBZ,而UV/ClO₂体系中产生RCS只降解了0.648 5 $\mu\text{mol/L}$ 的CBZ。这是因为2种体系中产生的RCS的成分不同,降解CBZ的能力也不同。UV/Cl₂体系大量生成的RCS是 $\cdot\text{Cl}$ 和 $\cdot\text{Cl}_2^-$ 自由基,其标准氧化还原电位高(分别为2.4 V和2.0 V),而UV/ClO₂体系大量生成的RCS是 $\cdot\text{ClO}$ 自由基,其标准氧化还原电位较低,仅为1.39 V。

3 结论

- 1) CBZ的降解效果随氧化剂投量的增加而提高,当氧化剂投加浓度为80 $\mu\text{mol/L}$ 时,UV/Cl₂体系和UV/ClO₂体系降解CBZ的效率可分别达到81.6%和62.9%。
- 2) pH值对UV/Cl₂体系降解CBZ的影响较大,而对UV/ClO₂体系降解CBZ的影响较小。
- 3) 共存HCO₃⁻离子对2种体系降解CBZ均有较大的抑制作用,而共存Cl⁻离子仅对UV/ClO₂体系降解CBZ具有明显的抑制作用,对UV/Cl₂体系的影响较小。
- 4) 2种体系中RCS的降解贡献率均最高。在UV/Cl₂体系中,贡献率第二的是 $\cdot\text{OH}$,UV直接降解的贡献率最低;而在UV/ClO₂体系中,贡献率第二的是UV, $\cdot\text{OH}$ 的贡献率最低。说明UV/Cl₂体系生成的 $\cdot\text{OH}$ 比UV/ClO₂体系多,这是其降解率比UV/ClO₂体系高的主要原因。

5) UV/Cl₂ 降解 CBZ 过程中共检测到 14 种羟基化产物和氯化产物,而 UV/ClO₂ 降解 CBZ 过程中仅检测到 10 种羟基化产物,且降解产物与降解路径均比 UV/Cl₂ 体系简单。

参考文献:

- [1] YOON Y, RYU J, OH J, et al. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea)[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(3): 636–643.
- [2] 陈怡璇. Mn(Ⅲ)和晶型结构在 MnO₂ 氧化卡马西平反应中的作用研究[D]. 重庆:重庆大学, 2020.
- [3] 郭倩, 唐光贝, 彭稳, 等. 卡马西平及其衍生物的环境行为及其去除研究进展[J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1708–1715.
- [4] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [5] YIN R, BLATCHLEY E R, SHANG C. UV photolysis of mono- and dichloramine using UV-LEDs as radiation sources: photodecay rates and radical concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(13): 8420–8429.
- [6] NCIBI M C, SILLANPÄÄ M. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 238: 379–388.
- [7] 陈爱侠, 田铮, 卫潇, 等. 一步法制备磁性多孔碳及高效吸附卡马西平[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(4): 1714–1725.
- [8] JI C, HOU J W, WANG K, et al. Biocatalytic degradation of carbamazepine with immobilized laccase-mediator membrane hybrid reactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 502: 11–20.
- [9] MATAMOROS V, SALVADÓ V. Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 117: 96–102.
- [10] 卜龙利, 赵佩, 高宁, 等. 混凝-沉淀-砂滤工艺对污水中典型医药类物质的去除特性研究[J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 47(1): 120–124.
- [11] RÖHRICHT M, KRISAM J, WEISE U, et al. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2009, 37(8): 638–641.
- [12] YANG B, KOOKANA R S, WILLIAMS M, et al. Removal of carbamazepine in aqueous solutions through solar photolysis of free available chlorine[J]. *Water Research*, 2016, 100: 413–420.
- [13] TCHOBANOGLOUS G, BURTON F L, STENSEL H, et al. *Wastewater engineering: treatment and reuse*[M]. Boston: McGraw-Hill, 2002.
- [14] WATTS M J, LINDEN K G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water[J]. *Water Research*, 2007, 41(13): 2871–2878.
- [15] SICHEL C, GARCIA C, ANDRE K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants[J]. *Water Research*, 2011, 45(19): 6371–6380.
- [16] WU Z H, GUO K H, FANG J Y, et al. Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process[J]. *Water Research*, 2017, 126: 351–360.
- [17] VOGNA D, MAROTTA R, ANDREZZI R, et al. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(4): 497–505.
- [18] 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.
- [19] 高晓亚. BiOX 对水中卡马西平的光催化降解及其对人类皮肤角质细胞的生物效应评价[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [20] GREBEL J E, PIGNATELLO J J, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6822–6828.
- [21] MARTÍNEZ C, CANLE L M, FERNÁNDEZ M I, et al. Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3/4): 563–571.
- [22] GOLAN-ROZEN N, SEIWERT B, RIEMENSCHNEIDER C, et al. Transformation pathways of the recalcitrant pharmaceutical compound carbamazepine by the white-rot fungus *pleurotus ostreatus*: effects of growth conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12351–12362.