

紫外联用高级氧化技术降解氯霉素试验研究

唐玉霖^{1,2}, 曲鑫璐^{1,2}, 刘倩宏^{1,2}, 张天阳^{1,2}, 徐斌^{1,2}

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 为了实现紫外高级氧化技术在实际水处理中去除抗生素的应用,以氯霉素(CAP)为研究对象,对比了静态试验中紫外技术,连续流下单独紫外技术、紫外高级氧化技术(UV/H₂O₂、UV/PS)对氯霉素的去除效能。进一步分析了连续流下紫外光强、紫外光波长、停留时间、氧化剂投加量、氯霉素初始浓度和原水水质等因素对去除效果的影响。研究发现静态流单独紫外对于氯霉素120 min照射后,降解率大于80%,降解速率符合一阶动力学。实际连续流应用情况受停留时间限制,单独紫外氧化技术对氯霉素去除率较低。相同停留时间下,基于紫外UV/H₂O₂和UV/PS高级氧化技术对氯霉素的去除率大幅提高,分别达到58%和43%,紫外光激活氧化剂产生强氧化自由基(OH·, SO₄²⁻·),起到主要作用。同时增大紫外光强、氧化剂投加量及降低氯霉素的初始浓度会增加氯霉素的降解效能。研究发现原水中存在的无机和有机污染物会降低紫外高级氧化技术对氯霉素的去除效率,但能同步去除原水中常规污染物,为基于紫外高级氧化技术的实际水处理推广应用提供了可能。

关键词: 紫外;高级氧化技术;抗生素;氯霉素

中图分类号: TU991

文献标志码: A

Degradation of Chloramphenicol by Ultraviolet Advanced Oxidation Technology

TANG Yulin^{1,2}, QU Xinlu^{1,2}, LIU Qianhong^{1,2}, ZHANG Tianyang^{1,2}, XU Bin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To realize the application of ultraviolet advanced oxidation technology on removing antibiotics in actual water treatment, this study took chloramphenicol (CAP) as the research object, and compared its removal efficiency by ultraviolet technology, ultraviolet advanced

oxidation technology (UV/ H₂O₂, UV/PS) under static and continuous flow respectively. The influence of factors such as ultraviolet light intensity, ultraviolet light wavelength, residence time, oxidant dosage, initial concentration of chloramphenicol and raw water quality on the removal effect was further analyzed. The study results show that the ultraviolet technology under static flow can degrade more than 80% chloramphenicol after an irradiation of 120 min, and the degradation conforms to the first-order kinetics. Chloramphenicol removal rate by ultraviolet technology under continuous flow is limited due to the short irradiation time, but UV/H₂O₂ and UV/PS processes can enhance the removal rate of chloramphenicol to 58% and 43%, owing to the oxidation effect of oxidizing free radicals activated by ultraviolet. Increasing the intensity of ultraviolet light, the dosage of oxidant and reducing the initial concentration of chloramphenicol will increase the degradation of chloramphenicol. The presence of inorganic and organic pollutants in raw water will reduce the removal efficiency of UV advanced oxidation technology for chloramphenicol, but the inorganic and organic pollutants can also be removed during the oxidation, which provides the possibility for the promotion and application of UV advanced oxidation technology on the actual water treatment.

Key words: ultraviolet; advanced oxidation process; antibiotics; chloramphenicol

近些年来,抗生素作为一种新兴有机污染物,通过复杂的生物化学转化在水环境中出现并累积,引起了人们越来越多的关注^[1]。水体中抗生素的存在会对水环境中生物的生长繁殖产生不良影响,并最终影响人类健康^[2]。污水的处理主要基于生物处理,对具有复杂的高分子结构和抗菌特性的抗生素

收稿日期: 2021-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(21776224)

第一作者: 唐玉霖(1977—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为水处理理论与技术。Email: tangtongji@126.com

通信作者: 曲鑫璐(1995—),女,硕士生,主要研究方向为水处理理论与技术。Email: xinluqu@163.com



论文
拓展
介绍

类物质难以去除^[3], 抗生素反而会抑制微生物的活性, 导致污水或废水的处理效率降低^[4]。与此同时, 抗生素在污水中的存在会提高微生物的抗药性, 进一步增加对人类健康的威胁^[5]。在后续氯化消毒过程中, 抗生素残留会导致具有“三致”效应的消毒副产物的生成, 其毒性远远超过母体物质, 严重影响饮用水安全^[6]。因此, 有效地去除水体中抗生素仍是目前水处理领域急需解决的问题之一, 而氯霉素作为一种常见抗生素, 在珠江、黄浦江和地下水中均有检出, 在我国珠江广州河段, 枯季和洪季河水中氯霉素含量分别达到 $54\sim 187\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11\sim 266\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 黄浦江中检测出氯霉素浓度为 $4\sim 28\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7-8]。过量氯霉素可引发障碍性贫血和骨髓抑制等致命性疾病^[9], 去除氯霉素对于控制水环境污染风险具有重要意义。

高级氧化技术通过强氧化羟基自由基的作用, 将有机物分子降解成小分子物质或直接矿化^[10], 是目前处理水体中难降解有机物常用方法, 对于有机污染物有较强的去除效果^[11]。其中, 紫外高级氧化技术具有氧化能力强、副产物少、反应条件温和等优点, 得到了越来越多的关注^[12]。为进一步提高高级氧化的效果, 紫外与臭氧(UV/O₃)、过氧化氢(UV/H₂O₂)、过硫酸盐(UV/PS)、氯(UV/NaClO)等物质联用的高级氧化技术也逐步得以开展^[13-16]。已有实验表明, 紫外联用高级氧化技术对于水体中抗生素有较好的去除效果^[14, 16], 然而针对实际原水开展基

于紫外联用高级氧化的研究仍然比较少, 原水水质、紫外光强和停留时间等技术参数对紫外降解效能的影响仍不明确。

本研究选取了典型抗生素氯霉素作为研究对象, 对比静态紫外照射试验, 重点研究连续流设备在紫外照射下的氧化降解试验。探究了两种典型的紫外联用高级氧化技术(UV/H₂O₂、UV/PS)在连续流情况下对于氯霉素的去除效能, 并重点分析了紫外光强、紫外光波长、氧化剂投加量、抗生素初始浓度和停留时间等因素影响。结合紫外高级氧化技术在实际原水中去除抗生素污染物的应用与优化研究, 为基于紫外联用高级氧化技术在抗生素的控制中的应用提供了技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

实验装置主要由静态反应装置(图1a)和动态反应装置(图1b)组成。如图1a所示, 汞灯紫外静态辐照反应装置由紫外光源(185 nm, 254 nm, 胥江科技, 中国)、石英套管、冷却水循环装置、反应容器、磁力搅拌装置等组成。汞灯紫外连续流降解试验采用了可以通过流体的汞灯紫外灯筒装置, 如图1b所示, 其中紫外反应器为不锈钢圆筒, 直径10 cm, 高65 cm, 总容积5.11 L, 有效容积4.71 L。

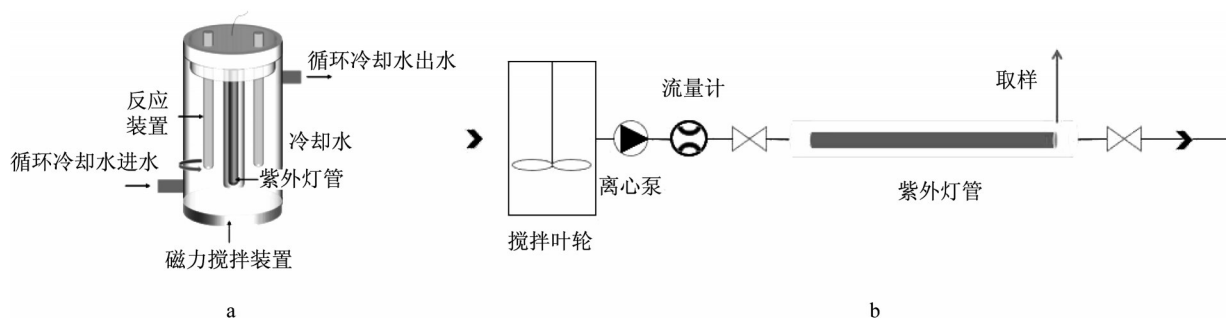


图1 汞灯紫外辐照反应装置与汞灯紫外连续流反应装置

Fig.1 Image of the UV lamp irradiation reactor and mercury lamp ultraviolet continuous flow reaction device

1.2 试验方法

静态流实验: 配取100 mL特定浓度的氯霉素溶液(99%纯, 阿拉丁, 上海), 置于石英试管中, 磁力搅拌使溶液完全混合。开启紫外汞灯(254 nm, 22 w), 预热稳定10-20 min后开始照射, 间隔一定时间取样2 mL待分析。

连续流试验: 配制特定浓度的氯霉素溶液于储

液桶中, 调整初始pH为7, 控制试验温度为25℃, 反应开始前投加已知浓度的氧化剂, 开启叶轮搅拌装置使溶液完全混合。开启不同光强的紫外汞灯待其稳定20 min后, 开启离心泵, 调节流量计, 使溶液以设计流速连续稳定通过紫外灯筒, 待流量稳定后取样2 mL, 迅速加入醇类淬灭后分析抗生素的浓度。

1.3 分析方法

1.3.1 抗生素分析

采用液相色谱仪(LC-2030)检测氯霉素浓度,配备岛津C18反相色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm, VP-ODS)。流动相为甲醇和水(甲醇与水的体积比为55:45),流速1.0 mL·min⁻¹,柱温25℃,检测器波长278 nm,进样体积10 μL。

1.3.2 紫外辐照光强测定

紫外辐照强度是影响紫外高级氧化效能的重要指标。紫外辐照强度采用采用北京师范大学光电仪器厂生产的紫外辐照计和KI/KIO₃法进行补充测定。KI/KIO₃法主要依据体系中产生的I₃⁻的量来表征紫外辐照强度,具体操作为配制0.6 M KI及0.1 M KIO₃混合液,控制体系pH值在9.0以内。取经紫外辐照后样品通过紫外可见分光光度计(UV-2 550, 岛津, 日本)于352 nm处测定吸光度,紫外光强计算如下:

$$I_0 = C \times V \times \frac{1}{\phi} \times \frac{1}{t} \quad (1)$$

式中: I_0 为紫外辐照强度(E·s⁻¹); C 为I₃⁻浓度

(mol·L⁻¹); V 为反应体系容积(L); ϕ 为I₃⁻量子产率, 0.74 mol·E⁻¹; t 为紫外辐照时间(s)。

2 结果与讨论

2.1 紫外静态降解氯霉素

针对静态流情况下单独紫外工艺对于氯霉素的去除效果情况,采用波长254 nm,功率22 w,紫外辐照强度为2.11 mW·cm⁻²的汞灯作为紫外光源对溶液进行紫外照射,经过120 min反应后,考察了不同目标污染物初始浓度对降解反应的影响。结果发现汞灯紫外辐照对于静态流中氯霉素有很好的降解效果,去除率受到氯霉素溶液初始浓度和光照时间影响。

经过120 min照射后,3个初始质量浓度下氯霉素的降解率均可达到80%以上,且氯霉素的降解速率随着初始质量浓度的增加而降低。当反应体系中氯霉素的初始质量浓度由1 mg·L⁻¹升至5 mg·L⁻¹时,氯霉素的去除率由89.9%降低至79.9%,降低了约10%。由图2可知,氯霉素在汞灯紫外体系中的光

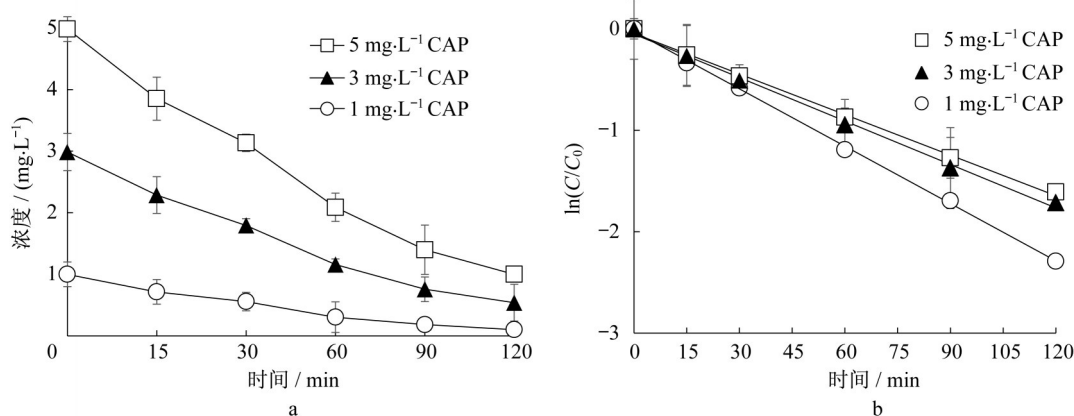


图2 静态流下单独紫外工艺对氯霉素的降解

Fig.2 Degradation of chloramphenicol by UV photodegradation under static flow

解符合准一级反应动力学模型,当反应体系中氯霉素初始质量浓度由1 mg·L⁻¹升高至5 mg·L⁻¹,氯霉素的降解速率常数由0.019 min⁻¹降低至0.014 min⁻¹。因此,单独汞灯紫外照射在静态条件下长时间对氯霉素照射有好的降解效果。

2.2 紫外连续流降解氯霉素

开展了单独紫外工艺、紫外协同高级氧化工艺在连续流情况下对水中氯霉素去除效果试验并优化试验条件。首先,配置初始质量浓度为5 mg·L⁻¹的氯霉素溶液,均匀流过紫外照射装置,测试出水中氯霉素的剩余质量浓度,通过改变流量控制紫外灯管

对溶液的照射时间。然后分别加入了1 mM的H₂O₂、PS作为氧化剂进行试验,测试紫外协同高级氧化工艺的降解效果。在图3中, C 为氧化处理系统中CAP质量浓度, C_0 代表CAP初始质量浓度,单独紫外照射在低流量范围内对CAP仅有10%去除率。

单独紫外工艺对于5 mg·L⁻¹氯霉素溶液的降解在120 min后可以达到80%。图4显示了在相同的紫外照射时间下,静态UV、连续流单独UV、连续流UV+H₂O₂、连续流UV+PS的四种不同工艺情况下氯霉素的降解情况。试验表明溶液的流态并没有影

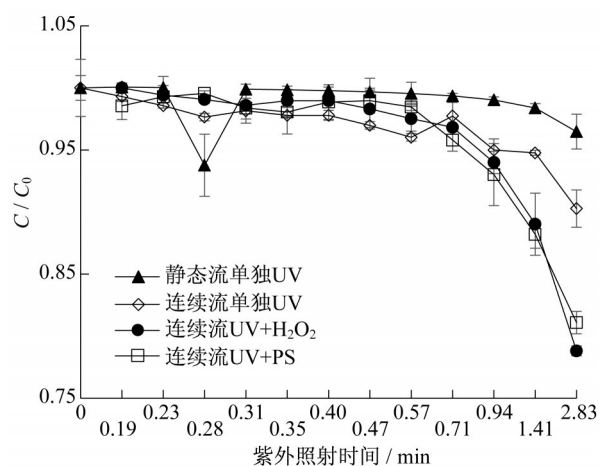


图3 不同工艺对氯霉素的去除率

Fig.3 Removal efficiency of CAP using different methods

响紫外照射对于溶液中氯霉素的降解效果,在连续流情况下紫外光照射溶液时间大大缩减,其氯霉素的去除率仅能达到10%,有必要加入其他氧化剂提高连续流紫外降解的效率。

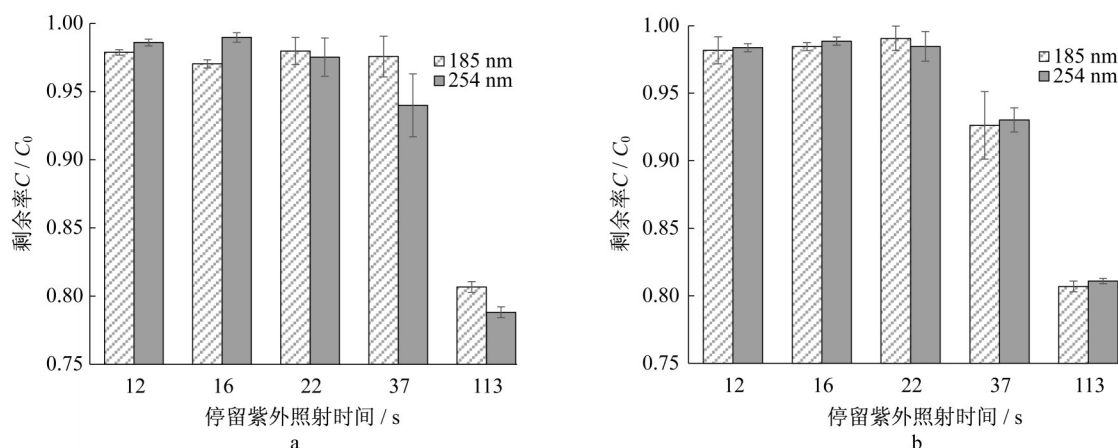
保持体系的紫外辐照条件不变,当体系中加入

两种氧化剂后,对CAP去除效果均有大幅度提升。UV/H₂O₂、UV/PS两个体系对氯霉素的去除率分别提升至21.2%、18.9%。各体系中紫外光波长为254 nm时,均与氧化剂发生了化学反应,产生强氧化性自由基,与CAP发生反应达到降解污染物的目的,加入氧化剂提高连续流中紫外照射去除氯霉素的效率。

2.3 不同因素对紫外连续流氯霉素降解影响

2.3.1 紫外波长

试验对于不同紫外波长的降解效果进行了探究。研究中采用185 nm和254 nm两种波长的汞灯作为紫外激发光源,比较连续流紫外联用高级氧化体系中氯霉素的降解情况。CAP初始质量浓度为5 mg·L⁻¹,氧化剂投加量为1 mM,保持紫外光强为1.84 mW·cm⁻²。结果如图4所示,185 nm体系和254 nm体系在流量0.1~1.0 m³·h⁻¹变化范围内去除效能没有显著变化。之前静态试验发现紫外波长对氯霉素的光解有较大影响^[17-18],连续流试验中不同紫外波长的降解效果需要进一步优化。

图4 UV/H₂O₂和UV/PS体系中不同紫外波长下氯霉素去除率Fig.4 Removal efficiency of CAP under different UV wavelength in UV/H₂O₂ and UV/PS system

2.3.2 停留时间

为了解不同紫外照射时间对于氯霉素的降解,改变不同的紫外照射时间进行了试验。在本试验中固定CAP初始质量浓度为5 mg·L⁻¹,以17 w主波长

254 nm的汞灯作为紫外光源,逐渐将溶液流量从0.1 m³·h⁻¹提高到1.5 m³·h⁻¹,考察溶液在紫外灯筒内不同停留时间对氯霉素降解的影响。不同流量对应的理论停留时间见表1。

表1 不同流量对应停留时间

Tab.1 Residence time at different flow rates

流量/(m ³ ·h ⁻¹)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.25	1.5
停留时间/s	169.56	56.52	33.91	24.22	18.84	13.56	11.30

从图5中可以看出停留时间对CAP的去除有较大的影响,随着流量的增大,反应溶液停留时间缩

短,CAP的去除率降低,在两种氧化剂体系均表现出相同的规律。在UV/H₂O₂体系中,当流量由0.1

$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 提高至 $0.7\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 时,CAP去除率由21.2%降低至2%,在UV/PS体系中,当流量由 $0.1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 提高至 $0.6\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 时,CAP去除率由18.9%降低至1%。

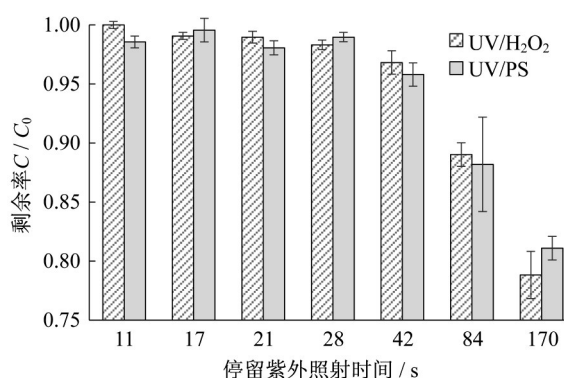
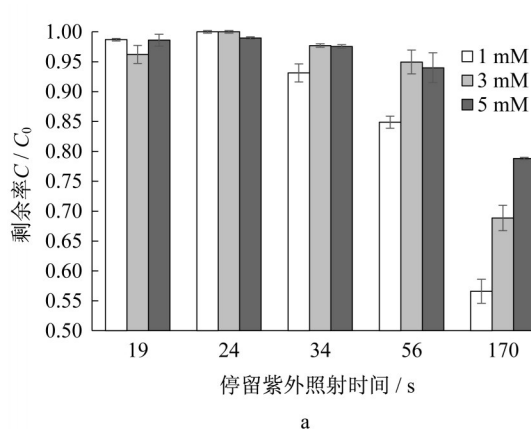


图5 UV/H₂O₂和UV/PS体系中不同停留时间下氯霉素去除率
Fig.5 Removal efficiency of CAP at different residence time in UV/H₂O₂ and UV/PS system



提高停留时间意味着为反应体系中自由基的产生、与目标污染物结合、反应等过程提供充足的时间,因此停留时间越长,CAP去除效果越好。

2.3.3 氯霉素初始质量浓度

配制一系列不同初始质量浓度的CAP溶液,探究目标污染物初始质量浓度对降解体系的影响。试验中加入了1 mM的氧化剂,采用17 w,254 nm的紫外灯进行光照。试验结果如图6所示,在UV/H₂O₂、UV/PS两个体系中,当CAP初始质量浓度由 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CAP去除率分别由43.4%、37.1%降低至21.2%、19.9%。当氯霉素初始质量浓度增加时,相同紫外辐照及相同氧化剂量下,其降解率随之降低。当紫外辐照强度和外加氧化剂量保持不变时,反应体系中的氧化能力近似相同,随着CAP初始浓度的提高,CAP分解产生了可消耗自由基的中间产物,影响了目标物CAP的去除,使CAP去除率降低。

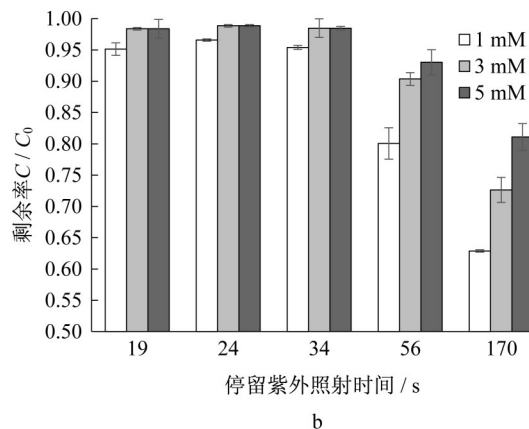


图6 UV/H₂O₂和UV/PS体系中不同氯霉素初始浓度下氯霉素去除率

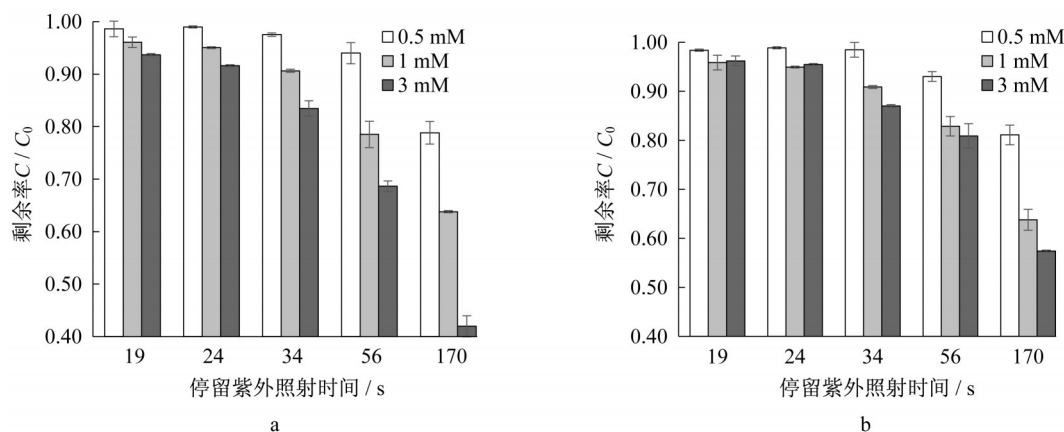
Fig.6 Removal efficiency of CAP under different initial concentration in UV/H₂O₂ and UV/PS system

2.3.4 氧化剂投加量

氧化剂可以被紫外光激活产生大量自由基,是衡量高级氧化体系氧化能力的重要指标。探究氧化剂投加量对降解反应的影响规律有助于确定氧化剂最适剂量,提高处理效率,降低运行成本。固定CAP初始质量浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,采用17 w、254 nm汞灯作为紫外光源,分别投加0.5 mM、1 mM、3 mM浓度的氧化剂,调节流量计,使溶液以不同的流量通过紫外装置,检测氯霉素在连续流降解体系中的降解情况,试验结果如图7所示。

由图7可知,在两个体系中随着氧化剂浓度由0.5 mM增加至3 mM时,氯霉素去除率在一定程度上提升。在UV/H₂O₂体系中,当氧化剂浓度由0.5

mM增加至3 mM时,CAP去除率由21.2%增加至58%。这是由于H₂O₂可以吸收紫外辐射迅速产生大量强氧化性羟基自由基及氯自由基,能够迅速与CAP发生反应。在UV/PS体系中发现,当氧化剂浓度由0.5 mM提升至1 mM时,CAP去除率有明显提升,但是继续增加氧化剂浓度至3 mM,CAP去除效能增加幅度降低,即降解效能增速逐步减慢。结果与之前文献报道一致^[19],这是因为过硫酸盐既是自由基的生成剂也是消除剂,可以与SO₄⁻·发生反应生成氧化能力更弱的S₂O₈²⁻,也可以自身结合降低体系氧化能力。当反应体系中PS质量浓度较低时,过硫酸盐与CAP竞争OH·及SO₄⁻·的能力较弱,抑制作用不明显;提高过硫酸盐浓度,自由基总量与产生

图7 UV/H₂O₂和UV/PS氧化剂初始浓度对氯霉素去除率影响Fig.7 Removal efficiency of CAP with different initial concentration in UV/H₂O₂ and UV/PS system

速率提高,过量过硫酸盐会与CAP竞争自由基,部分自由基被清除使得氧化能力下降。

2.3.5 紫外光强

紫外光强是影响反应体系氧化能力的重要因素,紫外光强度越大,辐射入反应体系中的有效光子就越多,溶液中受激发产生的自由基数目也就越多,污染物降解速率也加快。因此,紫外氧化连续流体系中研究三种不同功率(17、22和25 w)254 nm汞灯作为紫外光源,测得对应紫外辐照强度分别为1.84、2.11和2.53 mW·cm⁻²,溶液初始质量浓度5 mg·L⁻¹,氧化剂投加量为1 mM。试验结果如图8所示。

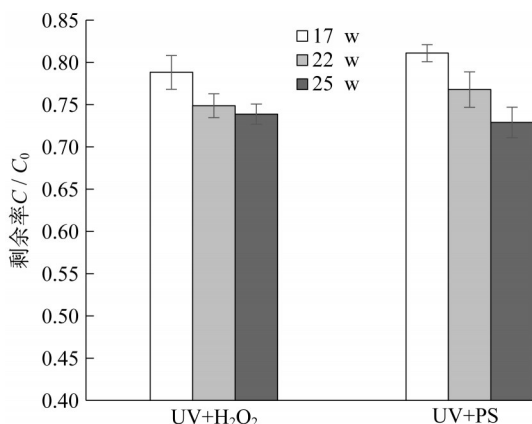


图8 紫外光强对氯霉素紫外连续流光解的影响

Fig.8 The effect of UV light intensity on chloramphenicol photodegradation

由此可知,氯霉素的降解效率随着紫外灯功率的增加而增加,紫外汞灯功率从17 w增加至25 w时,在UV/H₂O₂、UV/PS中,氯霉素去除率分别由21.2%、18.9%提升至26.1%、27.1%。而当反应体系中氧化剂量保持不变时,辐射入体系的紫外光

强度增加,溶液中有效光子数目也随之增多,体系中受紫外光激发产生的自由基数目增加,产生速率也提高,使得自由基与CAP接触反应几率增加,降解速度加快。因此通过增强紫外辐射强度可以在某种程度上提升对污染物的去除效果。

2.4 连续流紫外高级氧化去除原水中氯霉素

进一步探索了紫外高级氧化对于去除实际原水中氯霉素的效果。取某水厂的进水添加一定量的氯霉素配制成5 mg·L⁻¹的氯霉素溶液,研究实际原水中存在的有机及无机干扰对连续流紫外高级氧化去除氯霉素的影响。试验使用254 nm,17 w的紫外灯进行照射,并加入氧化剂1 mM。表2显示了实际原水处理前后的水质情况,经过UV/H₂O₂、UV/PS两种氧化体系处理后水体中COD值分别由23 mg·L⁻¹、19 mg·L⁻¹降低至17 mg·L⁻¹、12 mg·L⁻¹,氨氮质量浓度分别从0.44 mg·L⁻¹、0.37 mg·L⁻¹降低至0.25 mg·L⁻¹、0.21 mg·L⁻¹。紫外高级氧化处理去除水中高浓度抗生素的同时,对水中有机物和氨氮等污染物也有一定的去除效果。

图9中显示了原水与纯水配置的CAP溶液中CAP去除效果,在两个氧化体系中,原水水体中CAP降解效果均低于配水,主要是由于原水中存在大量的有机及无机污染物干扰,这些污染物能吸收紫外光,消耗自由基,与CAP产生竞争关系^[20]。但与此同时,基于紫外高级氧化技术能去除水中的其它常规污染物(总氮、总磷、氨氮、有机物),降低常规污染物指标。

3 结论

(1)基于紫外高级氧化技术处理氯霉素抗生素

表 2 某原水厂进水水质监测
Tab.2 Quality of influent in certain water
treatment plant

水质指标	UV — H ₂ O ₂		UV — PS	
	进水	出水	进水	出水
pH	8.43	8.49	8.30	8.44
TN/(mg·L ⁻¹)	1.326	1.314	1.117	1.115
TP/(mg·L ⁻¹)	0.25	0.24	0.39	0.39
NH ₃ —N/(mg·L ⁻¹)	0.44	0.25	0.37	0.21
COD/(mg·L ⁻¹)	23	17	19	12
UV ₂₅₄	0.257	0.214	0.211	0.169

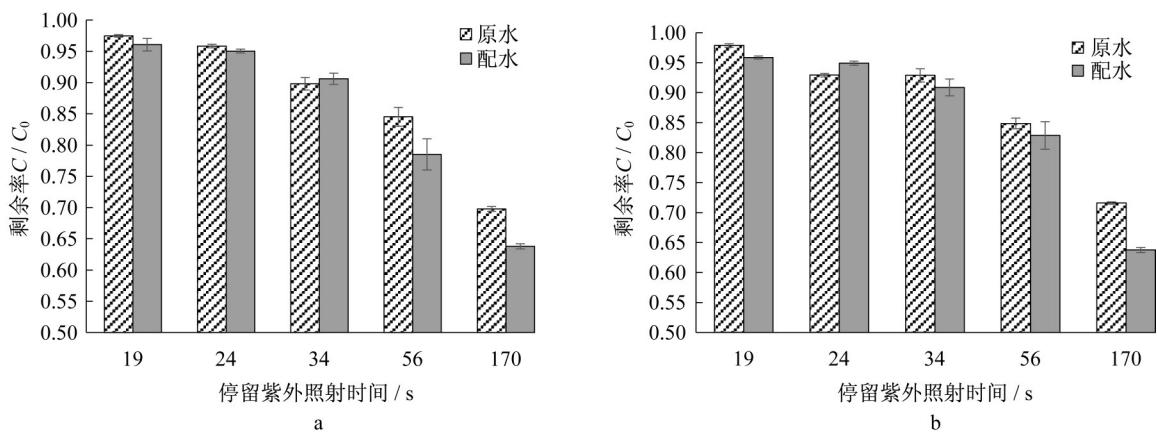


图 9 UV/H₂O₂和UV/PS原水中氯霉素去除效果
Fig.9 Removal efficiency of CAP in raw water in H₂O₂ and PS system

是可行的。汞灯紫外体系照射 120 min 之后,氯霉素去除率达到 80% 以上,其光解符合准一级反应动力学模型,降解速率常数为 0.014 min⁻¹。但受到实际设备和接触时间限制,实际连续流试验去除效率远低于静态处理。

(2)单独紫外连续流去除抗生素的效能有限,添加氧化剂采用 UV/H₂O₂、UV/PS 联用工艺对氯霉素的去除率分别提升至 58%、43%。紫外可以激活氧化剂,产生强氧化性自由基,与 CAP 发生反应达到降解污染物的目的。

(3)连续流中紫外联用高级氧化体系对氯霉素的去除效果受紫外辐照强度、停留时间、抗生素的初始质量浓度等因素影响。原水中有机和无机污染物也会降低氯霉素的去除效率,但基于紫外高级氧化技术在去除抗生素的同时能去除原水中常规污染物,为该技术的实际水处理推广应用提供了可能。

作者贡献说明:

唐玉霖:方案设计,反应器制备;

曲鑫璐:论文撰写,数据整理;
刘倩宏:试验操作,数据收集;
张天阳:机理分析,论文修改;
徐斌:论文指导。

参考文献:

[1] CARVALHO I T, SANTOS L. Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario [J]. Environment International, 2016, 94: 736.

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

[3] ISLAM G M, GILBRIDE K A. The effect of tetracycline on the structure of the bacterial community in a wastewater treatment system and its effects on nitrogen removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 130.

[4] KRAIGHER B, KOSJEK T, HEATH E, et al. Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors [J]. Water Research, 2008, 42(17): 4578.

[5] AL-BAHRY S N, AL-HINAI J A, MAHMOUD I Y, et al.

- Opportunistic and microbial pathogens in municipal water distribution systems [J]. APCBEE Procedia, 2013(5): 339.
- [6] CHU W H, CHU T F, DU E, *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.
- [7] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. 生态环境, 2007(2): 384.
- YE J P, ZOU S C, ZHANG G, *et al.* Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, south China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2007(2): 384.
- [8] HU X, ZHOU Q, LUO Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(9): 2992.
- [9] PONGS O. Chloramphenicol [C]// Mechanism of Action of Antibacterial Agents. Berlin: Springer, 1979: 26-42.
- [10] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constant for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, American Institute of Physics, 1988, 17(3): 1027.
- [11] SHUKLA P R, WANG S, ANG H M, *et al.* Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 70(3): 338.
- [12] GMUREK M, OLAK-KUCHARCZYK M, LEDAKOWICZ S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds — a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 437.
- [13] GÓMEZ M, MURCIA M D, GÓMEZ E, *et al.* Degradation of phenolic pollutants using KrCl and XeBr excilamps in the presence of dye: a comparative study [J]. Desalination, 2011, 274(1): 156.
- [14] KRALIK P, KUSIC H, KOPRIVANAC N, *et al.* Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H₂O₂: the application of experimental design and kinetic modeling approach [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(2): 154.
- [15] KIM I Y, KIM M K, YOON Y, *et al.* Kinetics and degradation mechanism of clofibric acid and diclofenac in UV photolysis and UV/H₂O₂ reaction [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52: 31.
- [16] TAN C, FU D, GAO N, *et al.* Kinetic degradation of chloramphenicol in water by UV/persulfate system [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 332: 406.
- [17] 李博强. UV-LED/NaClO 高级氧化工艺对典型 PPCPs 类污染物的降解[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- LI B Q. Degradation of typical PPCPs by UV-LED/NaClO advanced oxidation process [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [18] 杨生治. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术对甲基橙的降解研究[D]. 晋中: 山西农业大学, 2019.
- YANG S H. Degradation of methyl orange by advanced oxidation technology based on sulfate radical [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2019.
- [19] YU X Y, BAO Z C, BARKER J R. Free radical reactions involving Cl[•], Cl₂[•], and SO₄²⁻ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing S₂O₈²⁻ and Cl⁻ [J]. The Journal of Physical Chemistry A, American Chemical Society, 2004, 108(2): 295.
- [20] 雷晨, 许路, 张琼华, 等. 紫外活化过硫酸盐技术用于污水厂二级出水深度处理[J]. 中国给水排水, 2020, 36(15): 86.
- LEI C, XU L, ZHANG Q H, *et al.* Advanced treatment of secondary effluent from a wastewater treatment plant by ultraviolet activated persulfate [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(15): 86.