

UV/H₂O₂ 对海水养殖废水中磺胺甲恶唑去除条件优化与降解机制分析*

胡钰博¹, 马冬雪¹, 张亚男¹, 赵阳国^{1,2**}

(1.中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2.中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMX)是海水养殖过程中常用的抗生素,其在养殖废水中频繁检出,因此废水排放前需要进行有效处理。本研究应用紫外/过氧化氢(UV/H₂O₂)高级氧化工艺,以含 SMX 的海水养殖废水为处理对象,系统探究工艺处理 SMX 过程中的影响因素、降解动力学,分析 SMX 降解规律和途径。结果表明,在 SMX 初始浓度为 10 mg·L⁻¹时,UV 强度为 1.1 mW·cm⁻²、H₂O₂ 浓度为 2 mmol·L⁻¹、pH 为 5 时,20 min 后 SMX 去除率可达 99%以上。UV 光解和·OH 氧化在降解 SMX 过程占主导作用,降解过程遵循准一级动力学模型($R^2 \geq 0.99$)。氯离子和碳酸根离子能够竞争·OH 并导致 pH 变化,进而抑制 SMX 去除效率,硝酸根离子在 UV 照射下形成内滤膜,减弱光照从而抑制 SMX 去除速率。SMX 降解过程中产生的中间产物使得处理体系生物毒性上升,随着处理时间的延长,生物毒性下降;工艺中的·OH 可有效提高 SMX 的矿化度。SMX 降解途径主要包含磺酰胺键断裂、羟基取代和氨基的氧化作用。可见,UV/H₂O₂ 工艺可有效去除和矿化海水养殖废水中的磺胺甲恶唑,降低扩散风险,在养殖污染控制中具有很好的应用潜力。

关键词: 海水养殖废水; 磺胺甲恶唑; UV/H₂O₂; 矿化度; 生物毒性; 降解路径

中图法分类号: X55

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2022)11-105-12

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20210477

引用格式: 胡钰博, 马冬雪, 张亚男, 等. UV/H₂O₂ 对海水养殖废水中磺胺甲恶唑去除条件优化与降解机制分析[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2022, 52(11): 105-116.

Hu Yubo, Ma Dongxue, Zhang Yanan, et al. Optimization of removal conditions and degradation mechanism of sulfamethoxazole in mariculture wastewater by UV/H₂O₂[J]. Periodical of Ocean University of China, 2022, 52(11): 105-116.

根据《2020 年中国渔业统计年鉴》,2019 年中国海水养殖面积 1.992×10^6 hm²,产量 3.28×10^7 t,海水养殖产值达 3 575.29 亿元^[1]。为了预防细菌性疾病、提高养殖产量,在养殖过程中普遍投加抗生素^[2-3]。研究表明,投加的抗生素只有 20%~30% 可被养殖生物吸收利用,其余大部分均进入养殖环境^[4];近年来,海水养殖区、附近水域甚至水产品中已经检出多种抗生素残留,引起人们的广泛关注^[5-8]。残留的抗生素会富集抗性基因及抗性菌,对生态系统造成破坏,并进一步对人类和动物健康形成潜在风险^[9]。

磺胺甲恶唑(SMX)作为广谱抗菌剂,抗菌作用强,常用于海水养殖中的细菌病害防治,集约化的养殖模式导致 SMX 成为高频率检出抗生素之一。受取样地点、取样季节等因素影响,SMX 检出浓度差异较大,从 ng·L⁻¹~mg·L⁻¹ 均有报道^[7],其在养殖水体环境中

的检出浓度甚至可达 5.57 mg·L⁻¹^[8]。目前针对海水养殖废水处理通常采用生物处理工艺,然而,活性污泥法或生物膜法对 SMX 的去除效率极低^[10],SMX 不能通过传统的废水处理工艺有效去除^[11],这也是其在地表水中经常被检测出的主要原因,对人类健康和生态系统构成长期威胁。Lu 等^[12]采集了中国近 1.8 万公里海岸线附近的水样,发现 SMX 的短期和长期生态风险均处于较高水平。更值得注意的是,由于生物处理工艺中微生物长期接触低浓度抗生素,这些生物处理工艺被认为是富集细菌抗生素抗性基因的理想环境^[13]。因此,迫切需要应用有效的处理措施提高 SMX 的降解效率。

以 UV、Fenton、O₃ 以及过硫酸盐(PDS)等为基础的高级氧化工艺(AOP),由于强氧化能力和非选择性,已广泛应用于废水中降解有机污染物,如城市和工业

* 基金项目:国家自然科学基金项目(41977315);中央高校基本科研业务费专项(201964004)资助

Supported by the National Natural Science Foundation of China(41977315); the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China(201964004)

收稿日期:2021-12-24; 修订日期:2022-03-01

作者简介:胡钰博(1996—),男,硕士生,从事废水污染控制与资源化利用研究。E-mail: huyubo@stu.ouc.edu.cn

** 通讯作者: E-mail: ygzhaoh@ouc.edu.cn

废水中抗生素等的去除^[14-15]。UV/H₂O₂除了在去除废水中的微污染物效果显著外,还可降低毒性副产物的形成^[16]。Lee等^[17]发现相比于O₃,UV/H₂O₂可以实现优异的微污染物减排,降低能耗,减少氧化副产物(如二甲基亚硝胺、溴酸盐)的生成。由于SMX的吸收光谱图在UV-C段有较强的吸收峰,且在水处理过程中,相比于其他高级氧化处理工艺,UV/H₂O₂不会引入新的污染物,且运行稳定。因此,考虑到SMX的紫外敏感性和H₂O₂的促进作用^[18],UV/H₂O₂在去除SMX有很强的应用价值和实际意义。Borowska等^[19]研究pH为4.8时SMX的降解情况,发现波长在255~579 nm的UV光源可有效降解SMX;Zhu等^[20]研究了UV/H₂O₂对SMX在含有多种磺胺类抗生素混合溶液中的光化学氧化作用,发现磺胺类化合物在UV/H₂O₂体系中可完全去除,并提出了相应的降解途径。

然而,海水体系复杂,影响因素较多,有关SMX在海水体系中的降解过程还需要深入研究。此外,现有研究往往只关注了SMX的去除效率,而忽略了在去除过程中抗生素的矿化度以及体系生物毒性的变化。因此本研究通过UV/H₂O₂对海水养殖废水中SMX的去除实验,解析UV和H₂O₂的作用,优化UV/H₂O₂去除SMX的工艺条件,评估处理过程中SMX矿化程度以及毒性变化,通过测定SMX降解过程主要中间产物推测可能降解路径,研究可为含抗生素的海水养殖废水高效处理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

SMX(纯度>98%)购自中国阿拉丁公司,HPLC级甲醇、乙腈购自德国Merck公司,HPLC级甲酸和甲酸铵购自美国Sigma公司,其他化学品均为分析纯,购自中国国药。色谱柱型号:Waters Xterra MS C18(100 mm×4.6 mm,3.5 μm)。发光细菌冻干粉购自青岛顺禾公司。

1.2 UV/H₂O₂反应装置

本研究的紫外处理实验在平行光仪(新大陆环境,中国)中进行。该系统配备了一根40 W低压汞灯,提供波长为254 nm的紫外平行光源。下方放置一个直径为10 cm,高度为5 cm,顶口无盖的圆柱形玻璃反应装置,反应器下面配置转速为100 r·min⁻¹的磁力搅拌器以确保溶液充分混合。通过改变紫外灯管与玻璃反应器的距离来调整紫外强度,光强通过紫外辐照计(LS125,林上中国)进行测量。反应装置四周安装黑色遮光板,以减弱其他光源的干扰,并确保操作人员的安全。除特殊说明,反应条件为:灯管距离液面25 cm,

平均光强为1.1 mW·cm⁻²,每次实验反应器中样品溶液为200 mL,深度约为2.5 cm。

1.3 UV/H₂O₂实验设计

为阐明UV/H₂O₂在处理SMX过程中的协同作用以及各工艺条件的影响,通过预实验确定实验基本反应条件:SMX初始浓度10 mg·L⁻¹,H₂O₂初始浓度0.2 mmol·L⁻¹,pH为5.0,在此基础上开展批次实验。单独UV/H₂O₂以及UV/H₂O₂耦合处理SMX以验证其协同作用。分别改变紫外强度(0.056、0.083、0.35、1.1 mW·cm⁻²),SMX初始投加量(1、2、5、8、10 mg·L⁻¹),H₂O₂浓度(0.1、0.2、0.5、0.8、1、5、10 mmol·L⁻¹),pH(3.0、5.0、7.0、9.0、11.0),探究不同工艺条件对SMX降解的影响,获得SMX去除效率最优的工艺条件。条件优化的实验均在超纯水进行,以排除其他水质因素的干扰。

为探究UV/H₂O₂在处理海水养殖废水中SMX时水质因素的影响,以海水为反应基质,按照条件优化后的基本反应条件,选择海水养殖废水中典型阴离子Cl⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻为变量,以实际环境中的浓度范围设置梯度,分别改变Cl⁻(5、10、16 mg·L⁻¹),CO₃²⁻(1、2.5、5、7.5、10 mmol·L⁻¹),NO₃⁻(0.01、0.02、0.05、0.08、0.1 mol·L⁻¹),探究海水中典型阴离子对SMX降解的影响。为探究海水养殖废水处理过程中SMX降解机制并评估体系矿化度、急性毒性变化,同样以海水为反应基质,按照上述基本反应条件比较UV与UV/H₂O₂在SMX处理过程中的差异。海水养殖废水按照逢文慧等^[21]的方法配制,在超纯水中加入浓缩海水晶使盐度达到30±0.5,模拟海水养殖废水样品的水质参数为:[Cl⁻]=15 g·L⁻¹:[CO₃²⁻]=8.47 mg·L⁻¹:[HCO₃⁻]=2.879 mg·L⁻¹:[NO₃⁻]=0.26 mg·L⁻¹:[SO₄²⁻]=1.976 1 g·L⁻¹;COD=0.82 mg·L⁻¹。

上述批次实验过程为:实验前先将紫外灯管预热10 min以保持紫外强度稳定。打开平行光仪反应即开始并开始计时,反应一段时间后,在固定的取样时间点(0、0.33、1、2.5、5、7.5、10 min)取出5 mL水样,添加0.5 mL 10 mmol·L⁻¹硫代硫酸钠来淬灭残余H₂O₂并用0.22 μm滤膜过滤,在4℃保存待下一步处理。整个反应在室温进行。

1.4 化学指标检测方法

SMX及中间产物在检测前的处理采用固相萃取法。具体过程为:取0.5 mL待测水样用超纯水稀释至5 mL。取5 mL甲醇和10 mL超纯水对HLB萃取柱(OASIS,美国)进行活化,活化后加入5 mL样品进行上样,之后用10 mL超纯水进行冲洗,将柱子内壁残余样品过柱并冲洗HLB柱中的盐离子,最后用5 mL甲

醇洗脱。全程萃取流速控制在每秒1滴左右。取1 mL洗脱液经0.22 μm滤膜过滤后装入色谱瓶并在4℃保存待测。参照文献[22]采用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)(赛默飞,美国)测定SMX。将SMX母液(100 mg·L⁻¹)分别稀释到1000、500、200、100、50、20、10 μg·L⁻¹作为标准溶液进样检测,根据峰面积拟合得到线性关系良好的标准曲线($R^2 \geq 0.99$)。对于SMX降解过程中间产物的检测,采用超高压液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS)在80~500的质荷比范围(m/z)对样品进行全质谱扫描采集,配备Q-TOF高分辨率质谱仪(maXis, Bruker)的Ultimate 3000液相色谱系统用于鉴定SMX降解过程中的中间产物。

pH采用PHS-3C(雷磁,中国)测定,反应溶液的pH用HCl(1 mol·L⁻¹)和NaOH(1 mol·L⁻¹)进行调节。TOC采用总有机碳分析仪TOC-V_{pcn}(岛津,日本)测定。生物毒性采用生物毒性检测仪Lumi-Fox2000(朗石,中国)测定。使用前先用复苏稀释液将发光细菌冻干粉复苏15 min,之后加入渗透压调节液500 μL,再将超纯水(校准)或待测样品加入到发光细菌中反应15 min,最后在生物毒性检测仪进行读数,发光细菌存活率越低说明毒性越大。

1.5 降解动力学研究

·OH是一种活性很强的自由基,其寿命极短,为纳秒级^[23],当实验过程中UV强度保持不变时,·OH浓度通常被认为是恒定的^[24]。所以SMX降解过程符合准一级动力学模型,见方程式(1)。构建模型用于评估反应条件下的SMX降解动力学。

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中: C_t 和 C_0 分别为反应时间为 t 和0的SMX浓度(μg·L⁻¹); t 为反应时间(min); k 是反应速率常数(min⁻¹)。通过线性回归得到 k 值并用于反映SMX处理效率。

2 结果与分析

2.1 工艺条件对SMX的去除效率的影响

2.1.1 UV和H₂O₂的协同作用 为探究UV、H₂O₂对SMX的作用,比较了UV、H₂O₂、UV/H₂O₂以及添加了·OH淬灭剂叔丁醇之后各体系中SMX的去除率,结果如图1。

在整个处理过程中,SMX在0.2 mmol·L⁻¹ H₂O₂的作用下浓度一直保持在10 mg·L⁻¹左右,这表明SMX水解、自然光降解和H₂O₂诱导的自降解影响可以忽略不计。单独UV降解10 min后,SMX的去除率达到71.17%,降解速率常数 k 为0.125 4 min⁻¹,而UV/H₂O₂处理SMX的效率在相同时间内为83.50%降解速率常数为0.180 0 min⁻¹。加入·OH

的淬灭剂叔丁醇后,10 min后SMX去除率下降到72.08%,接近UV处理条件下的去除效率。加入叔丁醇淬灭·OH后SMX去除反应速率高于UV处理的原因可能是叔丁醇淬灭效率小于·OH产生速率,仍有一小部分·OH参与降解SMX。可见,UV光解对SMX降解起主要作用,由H₂O₂在紫外线辐射后产生的·OH(·OH氧化电位为2.8 V)也在一定程度内加快SMX降解效率,Skodic等^[25]在UV/H₂O₂、H₂O₂/UV/Fe²⁺等多种高级氧化工艺(AOPs)处理活性染料RB4的实验也得到了类似的结果。

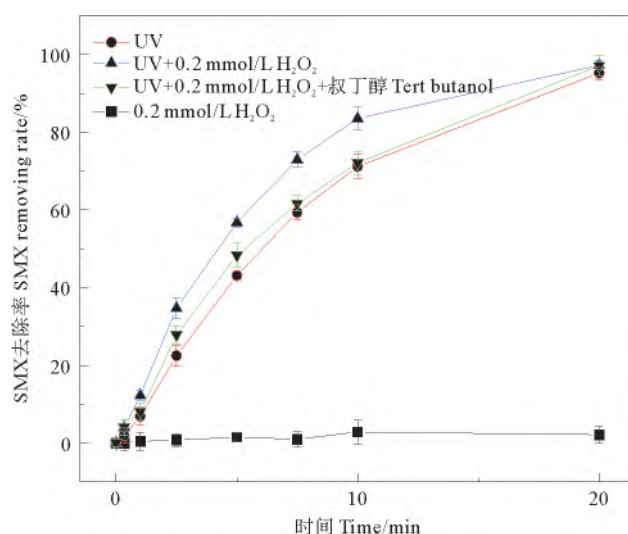


图1 SMX在UV、0.2 mmol·L⁻¹ H₂O₂、UV/H₂O₂以及加入·OH淬灭剂的去除率

Fig.1 Removing rate of SMX in UV, 0.2 mmol·L⁻¹ H₂O₂, UV/H₂O₂ and with addition of ·OH quencher

2.1.2 H₂O₂浓度影响 H₂O₂经UV照射后产生·OH,其剂量会影响处理效率和运营成本^[26]。因此采用浓度为0.1、0.2、0.5、0.8、1.5、10 mmol·L⁻¹的H₂O₂剂量探究其对SMX去除的影响。图2中(a、b)显示,在不同H₂O₂浓度下,SMX去除率在10 min内的整体趋势基本一致。反应速率常数从0.146 8 min⁻¹上升到0.180 0 min⁻¹,之后持续下降。最优投加量为0.2 mmol·L⁻¹。随着H₂O₂投加量增加,体系中的·OH也会逐步增加,进而有利于整个氧化体系对于目标污染物的去除,而当体系中H₂O₂浓度继续升高,达到了H₂O₂与目标污染物最优摩尔比时,高浓度的H₂O₂条件下,H₂O₂会和反应体系中的·OH结合,生成氧化还原电位较低的HO₂·,产生淬灭效果。HO₂·和·OH均会发生自淬灭反应生成H₂O₂,当·OH的生成量小于淬灭量时,整个反应体系的氧化能力就会减弱^[19],如反应式(2~5)所示。此外,过量的H₂O₂会与SMX竞争UV,进一步降低SMX去除效

率。当 H_2O_2 浓度达到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应速率显著降低,甚至低于单独 UV 处理 SMX 的效率。

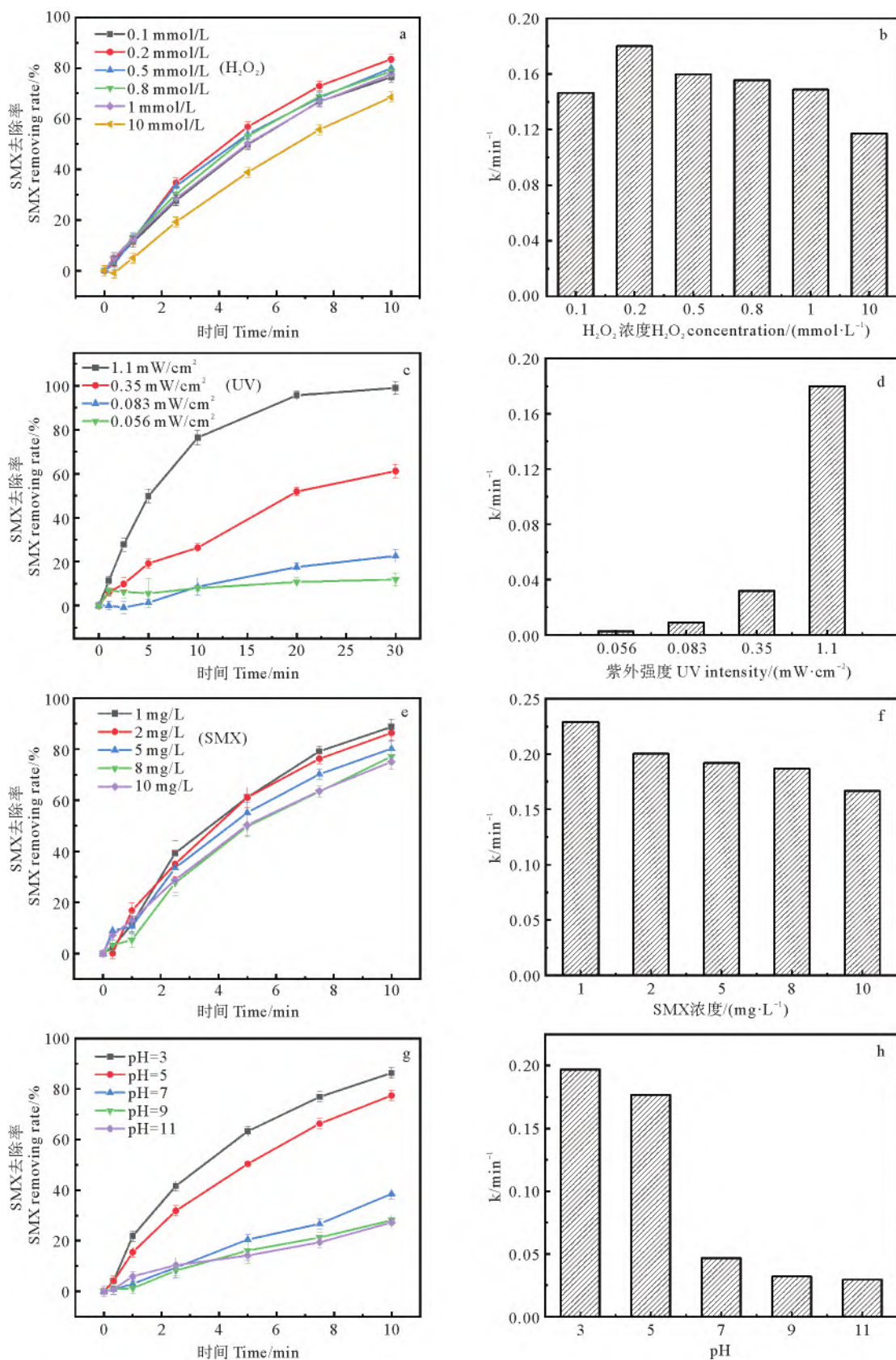
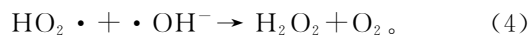
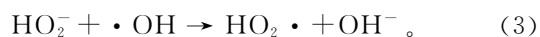
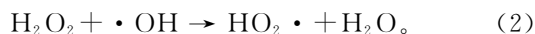


图2 不同 H_2O_2 浓度(a,b)、紫外辐照强度(c,d)、SMX 初始浓度(e,f)、pH(g,h)对 SMX 在 UV/ H_2O_2 体系中去除效率的影响

Fig.2 Effects of H_2O_2 concentration (a,b), UV irradiation intensity (c,d), SMX concentration (e,f) and pH (g,h) on SMX removal efficiency in UV/ H_2O_2 system

2.1.3 紫外强度影响 在UV/H₂O₂体系中,UV既可以直接光解SMX,也可以激发H₂O₂产生·OH作用于SMX,直接决定了降解所需时间,因此是工艺中重要的条件。因SMX降解速率随着光强的减弱下降很快,取样时间延长至20 min。不同光强变化时对SMX去除效能的影响如图2(c,d)所示。由图可得,不同紫外光强对SMX去除率的影响差异明显。保持其他条件一致,在紫外光强为0.056、0.083、0.35、1.1 mW·cm⁻²时,反应10 min后SMX的去除率分别为7.97%、8.63%、26.35%、76.37%。降低紫外光强的造成SMX去除效率明显下降,由此可见紫外光强度是影响去除效率的主要因素。与之类似,Beretsou等^[27]在研究UV/H₂O₂处理含有难降解抗生素(氯苄西林、克拉霉素、红霉素、氧氟沙星、磺胺甲恶唑、四环素和甲氧苄啶)混合物时,也证实为了达到充分降解的目的,需要比污水厂通常用于消毒的UV强度高得多。因此在实际应用去除水中SMX的时候,需要注意适当提高紫外灯光源的强度。

2.1.4 SMX投加量影响 不同初始浓度的SMX在UV/H₂O₂体系中去除情况如图2(e)、(f)。当SMX浓度从1 mg·L⁻¹上升到10 mg·L⁻¹,去除率从88.7%下降到77.1%,反应速率从0.229 0 min⁻¹下降到0.166 8 min⁻¹。这是因为随着SMX初始浓度的增加,由于紫外线强度不变,更多的SMX分子参与竞争利用UV,从而降低了单位SMX利用UV的效率。并且相应的也会与H₂O₂竞争UV,从而影响·OH的生成。此外,在较高初始SMX浓度下产生的更多中间产物与SMX竞争UV和·OH,这也导致SMX去除率降低。Li等^[28]同样发现,在UV/H₂O₂体系去除SMX时,SMX的降解速率随着SMX初始浓度的升高而降低。

2.1.5 pH影响 通过改变pH探究pH对SMX去除效率的影响。由图2(g)、(h)可得,在酸性条件下,SMX的反应速率显著高于中性和碱性条件。在中性条件下,反应10 min后,SMX的去除率只有38.6%。在pH为11时,反应10 min SMX去除率只有28.1%。

出现这样结果的原因首先是pH对SMX自身性质的影响。SMX有两个解离常数:pK_{a1}=1.85,pK_{a2}=5.6^[29]。当pH<1.85时,SMX主要以阳离子形态存在;当1.85<pH<5.60时,SMX主要以中性分子形态存在;pH>5.60时,SMX主要以阴离子形态存在。中性和弱碱性条件促进了SMX从中性形态向阴离子形态的转化。不同形态的SMX其对光的摩尔吸收系数也不同^[19]。较高摩尔吸收系数有助于通过UV加速自身光解。有研究表明^[29],SMX对光的摩尔吸收系数规律为,阳离子>中性状态>阴离子状态。如图3所示,波长在240~260 nm范围的紫外光下,pH为7、9

时,吸收光谱特征几乎一致,这是因为在这两种pH下,溶液中SMX都是以阴离子形态为主;随着pH不断减弱,最大吸收波长明显发生了红移,两种不同形态的SMX吸收光谱也不同,且在250~290 nm间吸收峰增大。类似地,Baeza等^[30]发现磺胺类抗生素(磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺嘧啶)在阳离子和中性分子表现出比其阴离子形式更好的紫外吸收作用。因为紫外光解是SMX主要降解机制,所以pH对SMX形态的影响是降解速率变化的主要原因。

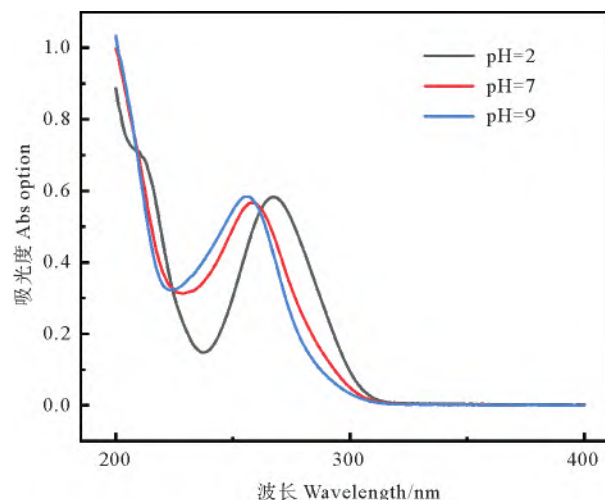


图3 SMX在pH为2、7、9时的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of SMX at pH 2, 7 and 9

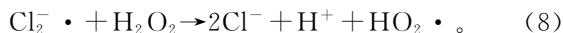
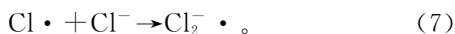
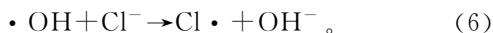
此外pH会影响·OH的生成。因为H₂O₂呈弱酸性,反应溶液为碱性时会促进H₂O₂发生电离生成HO₂⁻,而HO₂⁻会与·OH反应^[31]从而消耗·OH。这也是导致SMX降解速率降低的原因。

2.2 海水中阴离子对SMX去除率的影响

高含氮量和高盐度是海水养殖废水的典型特征^[32],因此根据条件优化确定的基本反应条件(紫外强度1.1 mW·cm⁻²、0.2 mmol·L⁻¹ H₂O₂、SMX投加量10 mg·L⁻¹、pH=5),分别改变海水中特定阴离子浓度探究阴离子对SMX去除的影响。

2.2.1 Cl⁻对SMX去除率的影响 不同Cl⁻浓度条件下的SMX去除情况如图4(a)、(b)。当Cl⁻浓度分别为5、10和16 mg·L⁻¹时,10 min时去除率分别为82.0%、73.1%、64.5%,反应速率从0.228 7 min⁻¹下降到0.101 2 min⁻¹。对SMX降解有明显的抑制。这是因为氯离子会与水中的·OH结合生成氧化还原电位较低的氯自由基(Cl·)和二氯自由基(Cl₂⁻·),二氯自由基(Cl₂⁻·)也能和H₂O₂反应导致反应体系的H₂O₂和·OH减少,从而降低了整个反应体系的氧化能力,使得SMX去除受到影响;此外生成的OH⁻导致反应体系pH变化,也会抑制SMX去除效率,见方程

式(6~8)。



2.2.2 CO_3^{2-} 对 SMX 去除率的影响 图 4(c)、(d) 显示,向反应体系中投加 CO_3^{2-} 时,反应速率相比于未投加时显著降低。 CO_3^{2-} 的引入导致反应速率显著降低的原因是一方面 CO_3^{2-} 会水解生成 HCO_3^- (方程式 9),

水解过程产生的氢氧根离子使得体系 pH 升高,降低反应速率;另一方面是 CO_3^{2-} 以及 HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应活性高于 SMX^[32],会直接与 $\cdot\text{OH}$ 反应(方程式 10~11),降低氧化能力。此外,在较高的 pH 值下, $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位降低也是反应速率降低的原因^[33]。

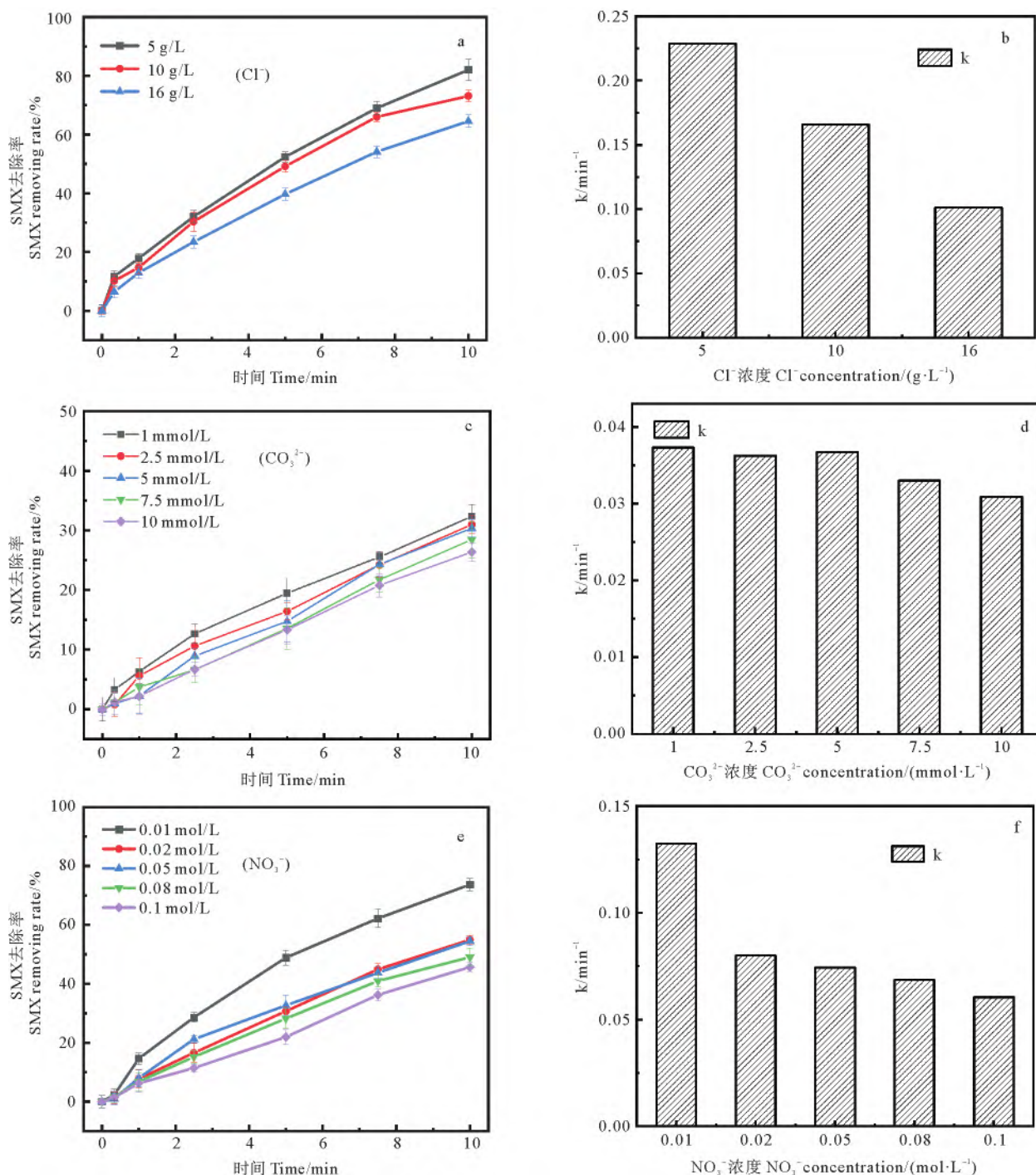
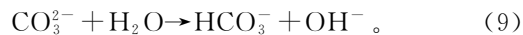
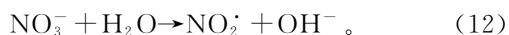


图 4 不同 Cl^- 浓度(a,b)、 CO_3^{2-} 浓度(c,d)和 NO_3^- 浓度(e,f)对 SMX 在 UV/ H_2O_2 体系中去除效率的影响

Fig.4 Effects of Cl^- concentrations (a, b), CO_3^{2-} concentrations (c, d) and NO_3^- concentrations (e, f) on removal efficiency of SMX in UV/ H_2O_2 system

随着 CO₃²⁻ 浓度从 1 mmol · L⁻¹ 上升到 10 mmol · L⁻¹, 10 min 时 SMX 去除率从 32.4% 下降到 26.4%。反应速率从 0.037 3 min⁻¹ 下降到 0.030 9 min⁻¹, 原因可能在于水解反应增多导致的 pH 不断升高。因此 CO₃²⁻ 的抑制作用主要表现在对 ·OH 的清除作用和 pH 升高的诱导作用。Baeza 等^[30] 同样发现, CO₃²⁻ 浓度的升高抑制了 ·OH 与抗生素之间的反应。

2.2.3 NO₃⁻ 对 SMX 去除率的影响 NO₃⁻ 对 UV/H₂O₂ 体系中 SMX 的去除影响如图 4(e, f)。随着 NO₃⁻ 的引入, SMX 在 UV/H₂O₂ 中反应速率呈下降趋势, 由 0.132 5 min⁻¹ 下降至 0.060 5 min⁻¹。NO₃⁻ 在 UV 照射下的反应方程式见(12)^[34]。



根据报道 NO₃⁻ 可以吸收 UV 发生反应, 并形成一层内滤膜, 以阻挡 UV 透过水溶液^[32], 这是反应速率下降的主要原因。但同时, 一些研究发现该过程会产生更多的 ·OH, 反应体系的氧化能力被加强从而促进抗生素的氧化。Martijn 等^[35] 在对富硝酸盐地表水进行 UV/H₂O₂ 处理研究时发现, 硝酸盐加强了反应活性以及有毒副产物的生成, 本研究未表现出去除速率增强的原因可能是硝酸盐浓度较低, 且 UV 光强对 SMX 去除速率的影响更强。

2.3 矿化度

根据基本反应条件(紫外强度 1.1 mW · cm⁻²、0.2 mmol · L⁻¹ H₂O₂、SMX 投加量 10 mg · L⁻¹、pH=5), 对 UV、UV/H₂O₂ 处理(纯水体系)、UV/H₂O₂ 处理(海水体系)的 TOC 进行测定, 探究体系中 SMX 的矿化情况。溶液中 SMX 和 TOC 在经 UV/H₂O₂ 处理后的去除率对比见图 5(a)、(b), 纯水中 20 min 后 SMX 去除率达到 99% 以上, TOC 仅去除了 43.4%; 海水中 20 min 后 SMX 去除率同样达到 99% 以上, TOC 去除率为 37.4%。可见 UV/H₂O₂ 体系虽然可以有效去除 SMX, 但并未完全转化为二氧化碳和水, 很大一部分转化为中间产物残留在体系中。由图 5(c)可见, 虽然 UV 对 SMX 的去除占主要比重, 但 UV 单独处理 10 min 后, TOC 去除率仅有 16.27%, 而 UV 和 H₂O₂ 的组合显著提高了 SMX 的矿化度, 纯水基质中 TOC 去除率升高到 43.37%, 海水基质中 TOC 去除率为 37.4%。说明在 ·OH 的作用下, SMX 被矿化的程度更高。Yang 等^[14] 和 Borowska 等^[19] 的研究也发现 ·OH 增强了 SMX 的矿化。在海水体系中, SMX 经 UV/H₂O₂ 处理后虽然也可以基本去除, 但 TOC 去除效率明显低于纯水基质。这是由于海水基质相对复杂, 存在大量无机阴离子(Cl⁻、HCO₃⁻ 等)以及有机物, 这些物质会与 SMX 竞争对 TOC 起主要作用的 ·OH, 从而影响 SMX 矿化度^[36]。另一方面, 溶液中的

HCO₃⁻ 能够淬灭水中自由基, 和 ·OH 结合生成 ·CO₃⁻。

在 5 min 后, 矿化度提高速率明显下降, 这可能是随着 H₂O₂ 消耗, 体系中 ·OH 含量降低, 氧化能力下降。但值得注意的是, 虽然 H₂O₂ 被完全消耗, 但从图中看矿化度仍在不断提高。据 Lam 研究^[37], 在没有其他化学源的情况下, UV 光解过程中也会产生 ·OH, 这也是 UV 光解矿化度依旧会不断提高的原因。

2.4 反应过程毒性变化

发光细菌法是一种用于评价水质综合毒性的新型生物毒性监测技术, 利用发光细菌毒性试验可以检测环境污染物的急性毒性^[38]。通过测定溶液发光细菌急性毒性评估经 UV/H₂O₂ 处理的溶液毒性, 随着环境污染毒性的增加, 发光抑制率也会更加。

SMX 经 UV 光解和 UV/H₂O₂ 处理后中间产物的毒性变化如图 5(d) 所示。在初始状态, 只含有 SMX 的超纯水体系中发光细菌存活率为 100%, 因此认为 SMX 母体化合物毒性可忽略不计; 添加了 H₂O₂ 的超纯水体系中发光细菌存活率为 95%, 说明 H₂O₂ 对生物具有一定的氧化剂毒性; 海水中复杂的成分抑制了发光细菌的存活率, 在初始状态存活率为 86%。反应开始后 5 min 内, 三种体系中毒性水平均显著升高, 对比图 5(c) 发现 SMX 主要被矿化的时间也在前 5 min, 因此认为毒性的升高与中间产物的生成直接相关^[20]。在之后的 20 min 反应时间内, 随着处理时间的延长毒性逐渐下降并恢复至初始水平。这说明在处理过程中产生了毒性更高的中间产物。但随着处理时间的延长, 中间产物逐渐矿化, 毒性又恢复到原始溶液。光解是产生毒性最低的过程, 可能与 SMX 矿化度不高, 生成的中间产物较少有关^[39]。值得注意的是, 经过 20 min 处理, 添加了 H₂O₂ 的海水和超纯水体系毒性均下降到低于原始溶液的水平, 说明虽然降解过程会导致 SMX 产生有毒性降解产物, 但延长处理时间可以有效地将它们进一步转化为毒性较低的降解产物。

综上, SMX 母体化合物并未表现出毒性, 但在 UV/H₂O₂ 处理 SMX 的过程中, 处理后的溶液均出现毒性增强的现象。UV 光解是毒性产生最低的过程, 可能是由于矿化缓慢, 中间产物生成较少或者生成的中间产物毒性较小。在实际应用中, 应注意延长处理时间以减弱毒性。SMX 的降解产物相比于母体化合物在化学结构和性质方面存在差异, 而毒性的强弱也与中间产物直接相关。因此在毒性评估的基础上, 对 SMX 处理过程中生成的降解产物测定尤为重要。

2.5 SMX 降解路径

了解 UV/H₂O₂ 降解 SMX 的途径有助于对反应过程进行控制和风险评估。分别在第 0、5、10、20 min

对经 UV、UV/H₂O₂ 处理的溶液取样,固相萃取提纯后通过 LC-MS 对碎片进行检测。将在不同辐照时间获得的样品的 LC-MS 色谱图与初始样品进行比较,新峰的出现以及响应值的变化表明了中间产物的出现,由此确定了 8 种最主要的中间产物如表 1 所示。根

据这些中间产物和已知文献报道,提出了 SMX 降解路径,包括磺酰胺键(S-N)断裂、羟基的取代、氨基的氧化以及 SMX 的同分异构体的形成。此外通过对比 UV/H₂O₂ 与单独 UV 处理过程碎片的不同,推出 UV 和 ·OH 在 SMX 降解过程中发挥的不同作用。

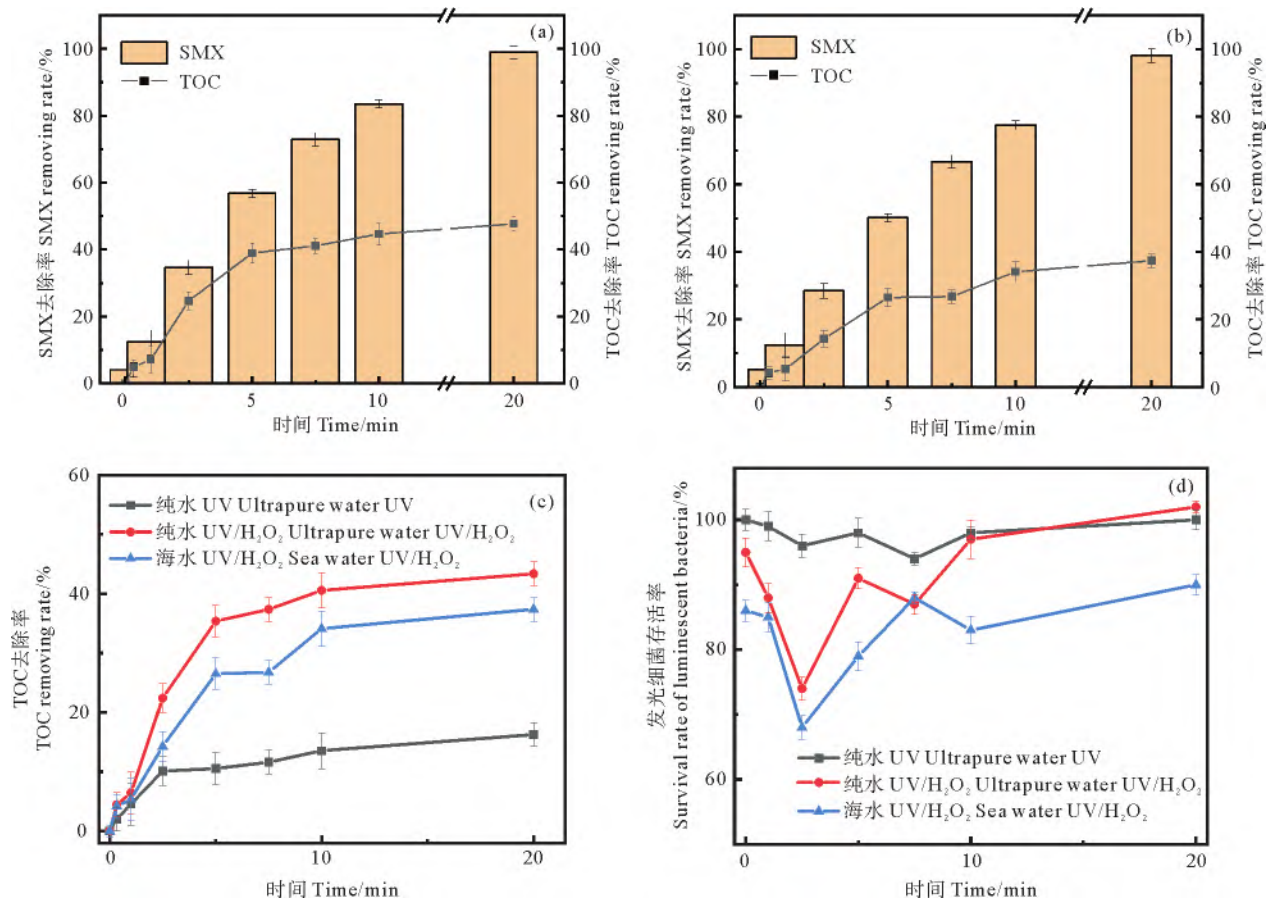


图 5 SMX 和 TOC 在纯水(a)和海水养殖废水(b)中经 UV/H₂O₂ 处理的去除率变化及 UV、UV/H₂O₂ 处理体系种矿化度的变化(c)和发光细菌急性毒性变化(d)

Fig.5 Changes of removing rates of SMX and TOC in pure water (a), mariculture wastewater (b) treated by UV/H₂O₂, changes of TOC in UV and UV/H₂O₂ treatment systems (c) and acute toxicity of luminescent bacteria (d)

表 1 SMX 降解过程中产生的中间产物

Table 1 The analytical information LC-MS during the degradation of SMX

化合物种类 Compound	保留时间 Retention time/min	分子式 Formula	质谱参数 Experimental mass
C1	1.7	C ₄ H ₄ N ₂ O ₃	129.051 7
C2	1.7	C ₆ H ₈ NO ₄ S	190.097 2
C3	5.2	C ₄ H ₇ N ₂ O	99.055 2
C4	9.3	C ₁₀ H ₁₄ N ₃ O ₄ S	272.041 6
C5	9.3	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₄ S	270.053 8
C6	11.7	C ₆ H ₈ NO ₃ S	174.117 2
C7	13.5	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ S	254.059 5
C8	16.2	C ₆ H ₆ NO ₂ S	156.011 1
SMX	14.5	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ S	254.059 2

在单独 UV 处理中,检测出的碎片仅有 C2、C3、C6 和 C7,降解过程包括磺酰胺基断裂,基团光异构化以及一部分羟基化,而在 UV/H₂O₂ 处理过程中,检测出的碎片种类包含 C1~C8。

SMX 的磺酰胺键极不稳定,在 UV 照射和 ·OH 的作用下易发生断裂生成 C3(异恶唑)和 C6(磺胺酸)碎片,这也是前人研究中发现的 SMX 最常见的降解路径^[41],之后的反应有些是在磺酰胺键断裂的基础上发生。

C7 化合物与母体化合物 SMX 具有相同的质荷比,但出峰时间不同,因此认为是 SMX 的同分异构体。Zhou 等^[40]也发现了这一结果,并提出是 UV 导致异恶唑环产生光异构化反应。所以体系处理后生成的中间产物可能仍然具有与母体化合物相同或近似的结构。C4 可能是异恶唑环上的烯烃双键被 ·OH 攻击的结

果,加成反应导致双键断裂,之后氢离子被—OH取代。C5比C4质荷比接近,推测是—OH取代—H的位置不同。Liu等^[41]通过LC-TOF-MS技术证实,SMX在降解过程中苯环上的—H也会被—OH取代,这也解释了C5的生成。C5中·OH取代的位置可能为苯胺的邻位或对位,Solar等^[42]研究了苯胺自由基·OH攻击后的吸光度特性,他们发现54%的一级产物是·OH与苯胺的邻位反应产生的,而36%的·OH与—NH₂基团直接反应,其余10%的·OH可能攻击对位,这解释了C5产生的机理。

C1是C3的氨基被氧化形成的,由于磺胺酸苯环上的氨基相比于异恶唑环的氨基稳定,因此并未被氧化,只发生了取代反应,生成C2。此外,由生成的光转化产物仍能有一部分与母体化合物SMX相同的结构这一推论^[43],判断C8是·OH攻击C6的结果,破坏了苯环结构但保留了一部分氨基苯基磺的产物。

综上所述,基于中间产物的鉴定以及文献报道,SMX在UV/H₂O₂下的降解路径如图6所示。虽然UV对SMX降解起主要作用,但·OH的参与显著影响中间产物。UV/H₂O₂与直接光解的主要区别在于

羟基化产物的形成^[44]。在没有·OH存在的条件下,UV导致的磺酰胺键断裂(路径(1))是SMX基础的降解路径,还有异恶唑环在UV作用下产生的光异构化反应(路径(4))。随着·OH的引入,体系氧化性变强,中间产物进一步被氧化,羟基的取代反应(路径(2))和氧化反应(路径(3))增多,甚至破坏苯环结构(路径(5)),这也论证了引入·OH后体系矿化度相比于单独UV处理有所提高。

3 结论

本研究考察了UV/H₂O₂去除海水养殖废水中SMX的效率以及SMX的可能降解机制。

(1)SMX在UV/H₂O₂体系中的降解遵循准一级动力学模型($R^2 \geq 0.99$)。

(2)通过不同工艺条件对比,发现紫外强度与pH对SMX去除率影响显著,且较高的UV辐照强度、浓度为2 mmol·L⁻¹的H₂O₂、SMX为阳离子或中性分子的pH条件有利于SMX降解。

(3)氯离子和碳酸根离子可竞争·OH并导致pH化,从而抑制SMX去除效率,硝酸根离子在UV照射下形成内滤膜,减弱光照从而抑制SMX去除速率。

(4)相比于单独UV,UV/H₂O₂体系中的·OH可有效提高体系的矿化度。

(5)SMX降解过程产生的中间产物使得处理体系发光细菌急性毒性上升,延长处理时间可有效降低发光细菌急性毒性。

(6)在UV/H₂O₂体系中,SMX主要通过磺酰胺键断裂、羟基取代和氨基的氧化作用被去除,鉴定出八种主要中间产物并推测了主要降解路径。除了磺胺类典型抗生素SMX外,还需要对存在于实际废水中的其他抗生素进行研究,以获得有效处理抗生素问题方案,彻底解决抗生素问题。

参考文献:

- [1] 中国水产学会. 2020中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社, 2020.
Chinese Fisheries Association. 2020 Chinese Fishery Statistics Yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020.
- [2] Chen H, Liu S, Xu X R, et al. Antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding Hailing Island, South China: Occurrence, bioaccumulation and human dietary exposure[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 90: 181–187.
- [3] Chen H, Liu S, Xu X R, et al. Antibiotics in the coastal environment of the Hailing Bay region, South China Sea: Spatial distribution, source analysis and ecological risks[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 95: 365–373.
- [4] 王彦斌. 抗生素在畜禽养殖业中的应用、潜在危害及去除[J]. 农业开发与装备, 2015, 12: 1–6.

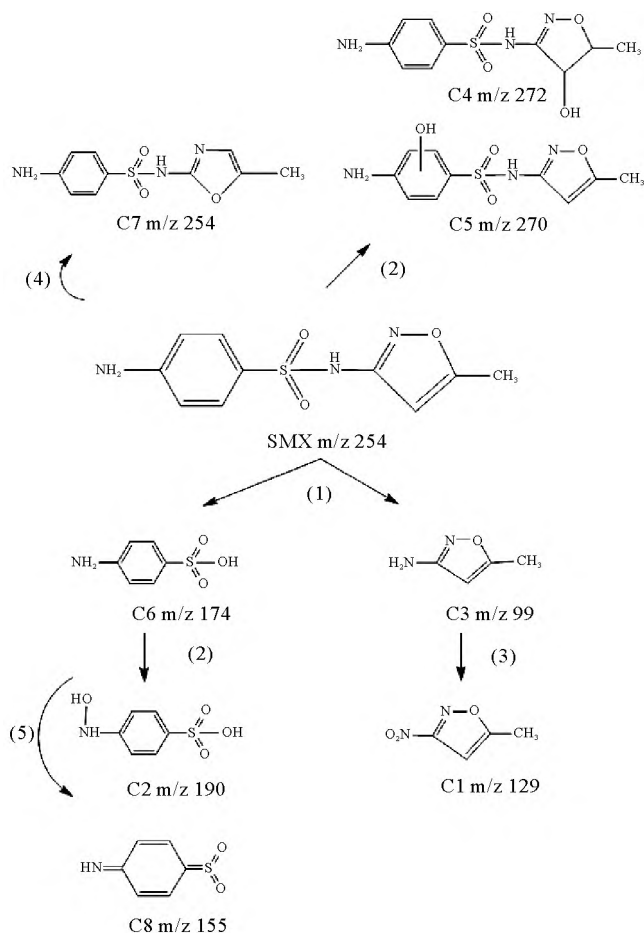


图6 SMX降解路径

Fig.6 SMX degradation path

- Wang Y B. Application, potential harm and removal of antibiotics in livestock and poultry breeding[J]. *Agricultural Development and Equipment*, 2015, 12: 1–6.
- [5] He X, Deng M, Wang Q, et al. Residues and health risk assessment of quinolones and sulfonamides in cultured fish from Pearl River Delta, China[J]. *Aquaculture*, 2016, 458: 38–46.
- [6] Sun J T, Zeng Q T, et al. Antibiotics in the agricultural soils from the Yangtze River Delta, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 740: 140001.
- [7] Le T X, Muneke Y. Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Viet Nam[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 49(11–12): 922–929.
- [8] Zhao M, Ma X H, Liao X R, et al. Characteristics of algae-derived biochars and their sorption and remediation performance for sulfamethoxazole in marine environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(4): 133092.
- [9] Prasannamedha G, Kumar P S. A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119553.
- [10] Wang S, Liu Y, Wang J. Iron and sulfur co-doped graphite carbon nitride ($\text{FeO}_x/\text{S}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$) for activating peroxymonosulfate to enhance sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122836.
- [11] Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 620–640.
- [12] Lu J, Wu J, Zhang C, et al. Occurrence, distribution, and ecological-health risks of selected antibiotics in coastal waters along the coastline of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 644: 1469–1476.
- [13] Merlin C, Bonot S, Courtois S, et al. Persistence and dissemination of the multiple-antibiotic-resistance plasmid pB10 in the microbial communities of wastewater sludge microcosms[J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2897–2905.
- [14] Yang L, X Liang, Han Y, et al. The coupling use of advanced oxidation processes and sequencing batch reactor to reduce nitrification inhibition of industry wastewater: Characterization and optimization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1577–1586.
- [15] Rodriguez-Chueca J, Varella Della Giustina S, Rocha J, et al. Assessment of full-scale tertiary wastewater treatment by UV-C based-AOPs: Removal or persistence of antibiotics and antibiotic resistance genes? [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 652: 1051–1061.
- [16] Yu H, Anumol T, Park M, et al. On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/ H_2O_2 advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2015, 81: 250–260.
- [17] Lee Y, Gerrity D, Lee M, et al. Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/ H_2O_2 and a combined process consisting of $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ followed by UV/ H_2O_2 : Prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3809–3819.
- [18] Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Performance of UV and UV/ H_2O_2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2–3): 1134–1140.
- [19] Borowska E, Felis E, Miksch K. Degradation of Sulfamethoxazole Using UV and UV/ H_2O_2 Processes[J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2016, 18: 69–77.
- [20] Zhu G, Sun Q, Wang C, et al. Removal of sulfamethoxazole, sulfathiazole and sulfamethazine in their mixed solution by UV/ H_2O_2 process[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(10): 1797.
- [21] 逢文慧, 赵阳国, 郑冰冰, 等. 不同污染负荷对移动床生物膜反应器处理海水养殖废水的性能及微生物群落的影响[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2018, 48(S1): 137–145.
- Pang W H, Zhao Y G, Zheng B B, et al. Effects of different pollution loads on the performance and microbial community of mariculture wastewater treatment by moving bed biofilm reactor[J]. *Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition)*, 2018, 48(S1): 137–145.
- [22] Chen C Q, Zheng L, Zhou J L, et al. Persistence and risk of antibiotic residues and antibiotic resistance genes in major mariculture sites in Southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 1175–1184.
- [23] Liu D, Liu J, Wen J. Elevation of hydrogen peroxide after spinal cord injury detected by using the Fenton reaction[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 1999, 27(3–4): 478–482.
- [24] Wu Y, Zhou S, Qin F, et al. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1–3): 533–539.
- [25] Skodic L, Vajnhandl S, Valh J V, et al. Comparative study of reactive anthraquinone dyes oxidation by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}$ processes[J]. *Ozone Science and Engineering*, 2016, 39(1): 14–23.
- [26] Qiu W, Zheng M, Sun J, et al. Photolysis of enrofloxacin, pefloxacin and sulfaquinoxaline in aqueous solution by UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{Fe}(\text{II})$, and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ and the toxicity of the final reaction solutions on zebrafish embryos[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 1457–1468.
- [27] Beretsou V G, Michael-Kordatou I, Michael C, et al. A chemical, microbiological and (eco)toxicological scheme to understand the efficiency of UV-C/ H_2O_2 oxidation on antibiotic-related microcontaminants in treated urban wastewater[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 744: 140835.
- [28] Liu F, Zhou H, Pan Z, et al. Degradation of sulfamethoxazole by cobalt-nickel powder composite catalyst coupled with peroxymonosulfate: Performance, degradation pathways and mechanistic consideration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123322.
- [29] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 150–159.
- [30] Baeza C, Knappe D. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/ H_2O_2 advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4531–4543.
- [31] 杨海燕, 贾九敏, 郭金鹏. UV/ H_2O_2 降解磺胺甲恶唑和环丙沙

- 星的对比研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(13): 82—86.
- Yang H Y, Jia J M, Guo J P. Comparison of sulfamethoxazole and ciprofloxacin degradation by UV/H₂O₂ [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(13): 82—86.
- [32] Ao X, Liu W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 629—637.
- [33] Qian M, Yang L, Chen X, et al. The treatment of veterinary antibiotics in swine wastewater by biodegradation and Fenton-like oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 136299.
- [34] Bossmann S H, Oliveros E, Göb S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(28): 5542—5550.
- [35] Martijn A J, Boersma M G, Vervoort J M, et al. Formation of genotoxic compounds by medium pressure ultraviolet treatment of nitrate-rich water[J]. Desalination & Water Treatment, 2014, 52(34—36): 6275—6281.
- [36] Han Y, Yang L, Chen X, et al. Removal of veterinary antibiotics from swine wastewater using anaerobic and aerobic biodegradation [J]. Science of the Total Environment, 2019, 709: 136094.
- [37] Lam M W, Mabury S A. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters[J]. Aquatic Sciences, 2005, 67(2): 177—188.
- [38] Ji Q, He H, Gao Z, et al. UV/H₂O₂ oxidation of tri(2-chloro-ethyl) phosphate: Intermediate products, degradation pathway and toxicity evaluation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 98(12): 57—63.
- [39] Alharbi S K, Kang J, Nghiem L D, et al. Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI-LC-MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 112: 222—234.
- [40] Zhou W, Moore D E. Photochemical decomposition of sulfamethoxazole[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1994, 110(1): 55—63.
- [41] Liu S, Fu Y, Wang G, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV/sulfite in presence of oxygen: Efficiency, influence factors and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 268(1): 118709.
- [42] Solar S, Solar W, Getoff N. Resolved multisite OH— attack on aqueous aniline studied by pulse radiolysis. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation[J]. Part C Radiation Physics and Chemistry, 1986, 28(2): 229—234.
- [43] Trovo A G, Nogueira R, Agueera A, et al. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment[J]. Chemosphere, 2009, 77(10): 1292—1298.
- [44] Yang Y, Lu X, Jiang J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate[J]. Water Research, 2017, 118: 196—207.

Optimization of Removal Conditions and Degradation Mechanism of Sulfamethoxazole in Mariculture Wastewater by UV/H₂O₂

Hu Yubo¹, Ma Dongxue¹, Zhang Yanan¹, Zhao Yangguo^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. The Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Sulfamethoxazole (SMX) is a commonly used antibiotic in mariculture and is frequently detected in aquaculture wastewater. Thus, wastewater required to be effectively treated before discharge. In this study, the advanced oxidation process of ultraviolet/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) was applied to treat the mariculture wastewater containing SMX. The influencing factors and degradation kinetics in the process of SMX treatment were systematically explored, and the degradation patterns and pathways of SMX were analyzed. The results showed that the removal rate of SMX could reach 99% after 20 min when the initial concentration of SMX was 10 mg · L⁻¹, UV intensity was 1.1 mW · cm⁻², H₂O₂ concentration was 2 mmol · L⁻¹ and pH was 5. UV photolysis and ·OH oxidation played a dominant role in the degradation of SMX, and the degradation process followed a quasi—first—order kinetic model ($R^2 \geq 0.99$). The presence of chloride ion and carbonate ion can compete with OH and cause pH changes, thus inhibiting the removal efficiency of SMX. Nitrate ion forms an internal filtration membrane under UV irradiation and weakens light, thus inhibiting the removal rate of SMX. The intermediates produced during the degradation of SMX increased the biotoxicity of the treatment system, and decreased with the extension of treatment time. ·OH in the process can effectively improve the mineralization of SMX. SMX degradation pathway mainly includes sulfamide bond breaking, hydroxyl substitution and amino oxidation. Therefore, UV/H₂O₂ process can effectively remove and mineralize antibiotics in mariculture wastewater, reduce the risk of diffusion, and has a good application potential in aquaculture pollution control.

Key words: mariculture wastewater; sulfamethoxazole; UV/H₂O₂; mineralization; biotoxicity; degradation pathway

责任编辑 徐 环