

Radiation-Induced Degradation of Selected Chlorinated Emerging Organic Pollutants In Aqueous Solution Under Electron Beam Irradiation

ABSTRACT

Emerging organic pollutants pose a substantial risk to the environment and living things owing to their high production volumes, consumption, recalcitrance, toxicity, mutagenic, and carcinogenic properties, and limited knowledge of their fate in the environment. These pollutants are infrequently regulated in wastewater and water treatment, especially in domestic wastewater discharge, and therefore are released into the aquatic ecosystem. Conventional water and wastewater treatment are inadequate in the removal of these pollutants leading to their detection in treated water. Additionally, water and wastewater treatment that utilize phase transfer such as adsorption and filtration lead to secondary pollution from adsorbent and filtration byproducts that necessitate costly post-treatment of adsorbents. Similarly, other processes utilizing chemical additives are of concern due to the quantities of chemicals used and their effects on the environment. Radiation technologies are versatile in the removal of many pollutants in the aqueous phase without additional chemical additives or post-treatment processing. Additionally, radiation technologies are proposed as promising alternatives for pre and post-treatment of polluted water.

In this study, the radiation-induced degradation of chloroquine (CQ) and hydroxychloroquine (HCQ) was investigated as model halogenated emerging organic pollutants. CQ and HCQ are quinoline derivatives prominently used as antimalarials with further applications in rheumatoid arthritis treatment, cancer therapy, inflammatory arthritis, systemic lupus erythematosus (quinacrine), rheumatoid arthritis, dermatological, immunological, infectious diseases, and most recently proposed for treatment of SARS-Covid 19. However, their use is

associated with retinal retinopathy, cardiac arrhythmia, and as well toxicity. The therapeutic administration of these pharmaceuticals leads to the release of CQ, HCQ, and their metabolites into wastewater, wastewater treatment plants, and eventually the aquatic systems. Varying concentrations of CQ and HCQ were irradiated under an electron beam at absorbed doses ranging from 0.5 kGy to 7 kGy. The initial concentrations of CQ and HCQ decreased with increasing absorbed dose and the removal efficiency decreased with increasing concentration of CQ and HCQ synonymous with pseudo-first-order degradation kinetics. The degradation of CQ and HCQ was further studied under conditions that promote the selective generation of $\bullet\text{OH}$, e_{aq}^- , and $\text{H}\bullet$, in addition to aerated and Ar purged solutions. The degradation of CQ and HCQ was higher under $\bullet\text{OH}$ compared to $\text{H}\bullet$ and e_{aq}^- . The lower removal efficiency for CQ and HCQ under e_{aq}^- was attributed to the limited reactions involving e_{aq}^- compared to $\bullet\text{OH}$. However, the reactions of e_{aq}^- contributed to a greater extent to the degradation of CQ compared to HCQ. This was attributed to the significantly higher reaction rate constants of the e_{aq}^- with CQ. Aerated solutions (DO between 5-10mg/L) had a higher removal efficiency for CQ and HCQ compared to the Ar purged solution (DO<1mg/L). In aerated solutions, the formation of $\text{HO}_2\bullet$ could positively influence the degradation of CQ and HCQ. The initial pH of the solutions was not found to significantly affect the removal efficiency. However, acidic pH between 2 to 4 favored the removal of CQ and HCQ and the removal efficiency decreased with increasing pH

The degradation of CQ and HCQ was further studied in the presence of selected inorganic ions, and humic acid commonly found in natural water as well as in the presence of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ that promote the production of $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4\bullet^-$, respectively. The presence of CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Fe^{2+} , humic acid, and H_2O_2 had a deleterious effect on the degradation of CQ and HCQ under EB processing. These components competitively scavenge the $\bullet\text{OH}$ in addition to the e_{aq}^- and reduce the removal efficiency of the target pollutant. Additionally,

higher concentrations of Fe^{2+} , and humic acid cause turbidity. The presence of NO_3^- greatly influenced the degradation of CQ compared to HCQ where the CO_3^{2-} influence was more prominent. The NO_3^- scavenges e_{aq}^- which contribute more to the degradation of CQ than HCQ in addition to the scavenging of the $\bullet\text{OH}$ radicals by NO_2^- formed in the reduction of NO_3^- . However, the presence of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ increased the removal efficiency of CQ and HCQ with increasing concentrations of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and absorbed dose. Under EB irradiation, the $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ was converted to the strongly oxidizing $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Additionally, $\bullet\text{OH}$ radicals are formed that further enhance the efficiency. In tert-BuOH/ $\text{SO}_4^{\bullet-}$ solutions, the improvement in efficiency was attributed to the $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Several physical-chemical properties were utilized to assess the degradation of CQ and HCQ under the EB process. Chloride ions were released with increasing absorbed doses which is consistent with dechlorination of chlorinated organic compounds under EB processing. Additionally, nitrification an important process in the treatment of nitrogen-containing organic compounds was achieved evidenced by the decreasing concentration of total Kjeldahl nitrogen and increasing concentrations of NO_3^- , and NH_4^+ with increasing irradiation dose. The reduced removal efficiency for CQ and HCQ at higher doses was attributed to the formation of NO_3^- that scavenges the e_{aq}^- and $\bullet\text{OH}$ by resultant NO_2^- . However, total mineralization of CQ and HCQ was not achieved according to the results of total organic carbon and chemical oxygen demand obtained in this study. However, the degradation of CQ and HCQ led to the production of lower molecular weight organic compounds. The changes in pH from a slightly acidic pH of 5.5 to a pH of 3.5 were attributed to the formation of organic acids. Results showed increasing concentrations of organic acids with increasing absorbed dose during the EB treatment of CQ and HCQ. Similar changes in pH have been reported in the degradation of CQ and HCQ under electro Fenton oxidation which was

attributed to the formation of oxalic and oxamic acids. Other studies also allude to the formation of aldehydes and ketones in the degradation of organic compounds.

Fenton-assisted EB process (EB-F) was investigated to improve the removal efficiency of CQ and HCQ. Preliminary Fenton experiments attained a higher removal of CQ and HCQ when the H_2O_2 concentration was five times ($5\times$) the Fe^{2+} and increased with increasing H_2O_2 concentration from 0.1 to 2 mM. However, when the ratio of H_2O_2 was further increased ($10\times$ to $20\times$) the removal efficiency decreased owing to the scavenging of $\bullet\text{OH}$ radicals. Similar reductions in removal efficiency due to scavenging were observed when the proportions of Fe^{2+} were higher ($0.5\times$ and $0.2\times$). Therefore, the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ significantly influences the Fenton processes. The molar ratios further influenced the Fenton-assisted EB (EB-F) process. The removal efficiency for CQ and HCQ increased with increasing H_2O_2 concentration from 0.1 to 2 mM. However, contrary to the Fenton process, the removal efficiency for CQ and HCQ was high in excess H_2O_2 ($20\times$). This was attributed to sustained reactions of the H_2O_2 with the reconstituted Fe^{2+} during the synergistic Fenton-assisted EB (EB-F) process. The removal efficiency under EB-F was observed to improve by $\approx 10\%$ at 7 kGy applied irradiation dose with 2mM H_2O_2 and 20 times the Fe^{2+} volume compared to the EB process. However, the improved removal efficiency was higher at lower doses between 0.5 kGy and 2kGy. Additionally, dechlorination and nitrification were higher under the EB-F compared to the EB process. Similar observations were made for the total organic carbon and chemical oxygen demand reduction. Therefore, the EB-F process improves the overall removal efficiency of CQ and HCQ.

Mathematical simulations using CHEMSIMUL software were performed to further investigate the degradation of CQ and HCQ under EB and EB-F processes. Using available information from pulse radiolysis studies of CQ and HCQ in addition to water radiolysis studies the degradation of CQ and HCQ was investigated and compared to the experimental

results. The degradation of CQ and HCQ was faster in simulated conditions compared to the experimental conditions. This was attributed to the inability to simulate the effects of the degradation products on the removal efficiency. Complete removal of CQ and HCQ was achieved at less than 2 kGy under simulations. However, similar to the experimental conditions, the removal efficiency of CQ and HCQ decreased with increasing concentration under different absorbed doses. Additionally, the contribution of the $\bullet\text{OH}$ radicals was higher than e_{aq}^- to the degradation of CQ and HCQ. Furthermore, e_{aq}^- contributed more to the degradation of CQ than HCQ which is attributed to the higher rate constants of e_{aq}^- with CQ. However, though the rate constant for e_{aq}^- with CQ was higher than $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OH}$ contribution to CQ degradation was still higher. Similar observations were made in the laboratory experiments. This was attributed to the $\bullet\text{OH}$ radicals having more sites for attack compared to the e_{aq}^- . Additionally, in the experimental conditions, the e_{aq}^- is scavenged by the products of degradation such as NO_3^- . The rate constants for e_{aq}^- scavenging by NO_3^- are much higher and this will reduce the contribution of the e_{aq}^- to CQ degradation. The contribution of e_{aq}^- and $\bullet\text{OH}$ to the degradation of CQ and HCQ was influenced by the initial pH. The contribution of $\bullet\text{OH}$ decreased with increasing pH whereas those of the e_{aq}^- increased with increasing pH. The pH influences the generation of $\bullet\text{OH}$ and e_{aq}^- under EB and therefore affects the removal efficiency. These observations in simulations explain the observation made in experimental results. Similarly, both experiments and simulations show agreement in the diminished removal efficiency of CQ and HCQ in strongly alkaline conditions ($\text{pH} > 10$). In these conditions, reactions of $\bullet\text{OH}$ with OH^- lead to a reduction in available $\bullet\text{OH}$, additionally the increased concentration in e_{aq}^- causes the recombination reactions of the e_{aq}^- to dominate and lead to reduced degradation.

The degradation products of CQ and HCQ were further determined using LCMS and this information was used to propose a degradation mechanism for CQ and HCQ. The results

indicated that the degradation of CQ and HCQ is mediated by reactions with $\bullet\text{OH}$ radicals and e_{aq}^- . Reactions of $\bullet\text{OH}$ radicals were prominent through the addition to the aromatic and pyridine rings. Additionally, N-dealkylation reactions and dechlorination contributed to the degradation of CQ and HCQ. Several degradation intermediates have been proposed. Furthermore, the formation of NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , and organic acids, and the reduction in TOC and COD attest to the mineralization of CQ and HCQ. However, from the results of TOC and COD, complete mineralization was not achieved. From the experiments and simulation results, EB treatment initiates the degradation of CQ and HCQ in aqueous solutions and the efficiency of the process is affected by the absorbed dose, the initial concentration of the target pollutants, the initial pH of the solutions, irradiation conditions that selectively generate radicals, the presence of inorganic ions, and organic acids. The EB-F process has a higher removal efficiency for both CQ and HCQ with higher release of Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , and reduction of TOC and COD. Overall, the removal efficiency for CQ was improved by up to 37% at 0.5 kGy, and 10% at 2kGy for both CQ and HCQ. The Ecological Structure Activity Relationship (ECOSAR) analysis of CQ, HCQ, and their degradation products showed that the degradation of CQ and HCQ resulted in less toxic products.

Radiacyjna degradacja wybranych nowo odkrytych zanieczyszczeń chloroorganicznych w roztworze wodnym pod wpływem wiązki przyspieszonych elektronów

STRESZCZENIE

Zanieczyszczenia związkami organicznymi stanowi poważne zagrożenie dla środowiska i organizmów żywych ze względu na dużą skalę produkcji tych związków a także ich znaczne zużycie, trwałość, toksyczność, właściwości mutagenne i rakotwórcze oraz ograniczoną wiedzę na temat ich losów w środowisku. Obecność tych zanieczyszczeń w ściekach i oczyszczaniu wody, zwłaszcza w ściekach bytowych jest rzadko uwzględniana a zatem są one uwalniane do ekosystemu wodnego. Konwencjonalne metody oczyszczania wody i ścieków są niewystarczające w usuwaniu tych zanieczyszczeń, co prowadzi do ich obecności w uzdatnionej wodzie. Ponadto uzdatnianie wody i ścieków, które wykorzystują metody takie jak adsorpcja i filtracja, prowadzą do wtórnego zanieczyszczenia z adsorbentu i produktów ubocznych filtracji, które wymagają kosztownej obróbki końcowej adsorbentów. Podobnie inne procesy wykorzystujące dodatki chemiczne budzą obawy ze względu na ilość stosowanych chemikaliów i ich wpływ na środowisko. Technologie radiacyjne są wszechstronnie wykorzystywane w usuwaniu wielu zanieczyszczeń w fazie wodnej bez dodatkowych dodatków chemicznych lub obróbki końcowej. Ponadto technologie te są proponowane jako obiecujące alternatywy dla wstępnego i końcowego procesu uzdatniania zanieczyszczonej wody.

W prezentowanych badaniach zbadano wywołaną promieniowaniem jonizującym degradację chlorochiny (CQ) i hydroksychlorochiny (HCQ) jako modelowych halogenowanych związków organicznych stanowiących zanieczyszczenia. CQ i HCQ to pochodne chinoliny, które są powszechnie stosowane jako leki przeciwmalaryczne z dalszymi zastosowaniami w leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów, raka, zapalnego zapalenia stawów, toczenia

rumieniowatego układowego (chinakryna), reumatoidalnego zapalenia stawów, chorób dermatologicznych, immunologicznych, zakaźnych, a ostatnio zaproponowane w leczeniu SARS-Covid 19. Jednak ich stosowanie wiąże się z retinopatią siatkówki i arytmia serca, a także toksycznością. Terapeutyczne podawanie tych farmaceutyków prowadzi do uwolnienia CQ, HCQ i ich metabolitów do ścieków, oczyszczalni ścieków i ostatecznie do wód powierzchniowych.

Roztwory CQ i HCQ o różnych stężeniach napromieniowywano wiązką przyspieszonych elektronów (EB) wykorzystując dawki w zakresie od 0,5 kGy do 7 kGy. Początkowe stężenia CQ i HCQ zmniejszały się wraz ze wzrostem dawki, a skuteczność usuwania zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia CQ i HCQ, zgodnie z kinetyką reakcji pseudo pierwszorzędowych. Degradację radiacyjną CQ i HCQ badano następnie w warunkach, które sprzyjają selektywnemu wytwarzaniu rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$, solwatowanych elektronów e_{aq}^- i rodników wodorowych $\text{H}\bullet$, oraz dodatkowo w roztworach napowietrzanych i płukanych Ar. Degradacja CQ i HCQ była większa w warunkach faworyzujących powstawanie $\bullet\text{OH}$ w porównaniu z degradacją uzyskaną w roztworach zawierających $\text{H}\bullet$ i e_{aq}^- . Niższą skuteczność usuwania CQ i HCQ w roztworach z e_{aq}^- przypisano ograniczoną ilością reakcji z ich udziałem w porównaniu z ilością reakcji $\bullet\text{OH}$. Jednak reakcje z e_{aq}^- przyczyniły się w większym stopniu do degradacji CQ w porównaniu z HCQ. Przypisano to znacznie wyższym stałym szybkości reakcji e_{aq}^- z CQ. Roztwory napowietrzane (ilość tlenu między 5-10 mg / l) miały wyższą skuteczność usuwania dla CQ i HCQ w porównaniu z roztworem płukanym Ar (ilość tlenu <1 mg / l). W roztworach napowietrzonych tworzenie się $\text{HO}_2\bullet$ może pozytywnie wpływać na degradację CQ i HCQ. Nie stwierdzono, aby początkowe pH roztworów miało istotny wpływ na skuteczność degradacji. Jednak pH między 2 a 4 sprzyjało usuwaniu CQ i HCQ, a skuteczność usuwania zmniejszała się wraz ze wzrostem pH

Degradację CQ i HCQ badano w obecności wybranych jonów nieorganicznych i kwasu humusowego powszechnie występującego w wodzie naturalnej, a także w obecności H_2O_2 i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, które promują wytwarzanie odpowiednio $\bullet\text{OH}$ i $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Obecność CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Fe^{2+} , kwasu humusowego i H_2O_2 miała szkodliwy wpływ na degradację CQ i HCQ z użyciem EB. Składniki te konkurencyjnie wychwytyją $\bullet\text{OH}$ oprócz e_{aq}^- i zmniejszają skuteczność usuwania badanych zanieczyszczeń. Dodatkowo wyższe stężenia Fe^{2+} i kwasu humusowego powodują zmętnienie. Obecność NO_3^- znacznie wpłynęła na degradację CQ w porównaniu z HCQ. Z kolei obecność CO_3^{2-} pozytywnie wpływało na degradację HCQ. NO_3^- zmiata e_{aq}^- , które bardziej przyczyniają się do degradacji CQ niż HCQ. Zmiotane są także rodniki $\bullet\text{OH}$ przez NO_2^- powstające podczas redukcji NO_3^- . Obecność $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zwiększała skuteczność usuwania CQ i HCQ wraz ze wzrostem stężenia $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i dawki. Pod wpływem EB $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zostaje przekształcany w silnie utleniający $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Dodatkowo powstają rodniki $\bullet\text{OH}$, które dodatkowo zwiększają wydajność. W roztworach alkoholu tert-butyłowego zwiększenie stopnia degradacji przypisano $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Do oceny degradacji CQ i HCQ w procesie EB wykorzystano kilka właściwości fizykochemicznych. Stężenie jonów chlorkowych zwiększało się wraz ze wzrostem dawek, co wynikało z odrywania atomów chloru z chlorowanych związków organicznych obróbki z wykorzystaniem EB. Dodatkowo wystąpiła nityfikacja, ważny proces w uzdatnianiu związków organicznych zawierających azot, o czym świadczy zmniejszające się stężenie całkowitego azotu Kjeldahla i rosnące stężenia NO_3^- i NH_4^+ wraz ze wzrostem dawki napromieniowania. Zmniejszoną skuteczność usuwania CQ i HCQ przy wyższych dawkach przypisano tworzeniu NO_3^- , który wymiata e_{aq}^- i $\bullet\text{OH}$ przez powstający NO_2^- . Całkowita mineralizacja CQ i HCQ nie została osiągnięta, co stwierdzono po analizie całkowitego węgla organicznego i chemicznego zapotrzebowania na tlen uzyskanymi. Jednak degradacja CQ i HCQ doprowadziła do wytworzenia związków organicznych o niższej masie

cząsteczkowej. Zmiany odczynu z lekko kwaśnego przy pH 5,5 na pH 3,5 przypisano tworzeniu się kwasów organicznych. Wyniki wykazały wzrost stężenia kwasów organicznych wraz ze wzrostem dawki podczas napromieniowywania CQ i HCQ. Podobne zmiany pH odnotowano w degradacji CQ i HCQ pod wpływem utleniania w procesie elektro-fentona, co przypisuje się tworzeniu kwasów szczawiowego i oksamowego. Inne badania również nawiązują do powstawania aldehydów i ketonów w degradacji związków organicznych.

Zbadano wpływ zastosowania wiązki elektronów wspomagany przez roztwór Fentona (EB-F) na skuteczność usuwania CQ i HCQ. Wstępne eksperymenty z wykorzystaniem tego roztworu wykazały zwiększoną skuteczność usuwania CQ i HCQ, gdy stężenie H_2O_2 było pięciokrotnie większe niż Fe^{2+} . Skuteczność ta wzrastała wraz ze wzrostem stężenia H_2O_2 z 0,1 do 2 mM z zachowaniem stosunku H_2O_2 do Fe^{2+} . Jednak po dalszym zwiększeniu zawartości H_2O_2 w stosunku do Fe^{2+} (od 10-krotnego do 20-krotnego) skuteczność usuwania zmniejszyła się z powodu zmiatania rodników $\bullet OH$. Podobny efekt zaobserwowano dla wyższych stężeń Fe^{2+} (2-krotnie i 5-krotnie wyższych w stosunku do H_2O_2). Zatem stosunek molowy H_2O_2 do Fe^{2+} znacząco wpływa na procesy zachodzące z wykorzystaniem roztworu Fentona. Stosunki molowe dodatkowo wpłynęły na proces z wykorzystaniem EB-F. Jednak w przeciwieństwie do procesu z wykorzystaniem roztworu Fentona, skuteczność usuwania CQ i HCQ była wysoka w nadmiarze H_2O_2 (20-krotnie więcej niż Fe^{2+}). Przypisano to utrzymującym się reakcjom H_2O_2 z odtworzonym Fe^{2+} dającym efekt synergistyczny podczas zastosowania wiązki elektronów (EB-F) wspomaganej przez roztwór Fentona. Zaobserwowano, że skuteczność usuwania przy zastosowaniu EB-F poprawiła się o $\approx 10\%$ dla dawki napromieniowania wynoszącej 7 kGy i z zastosowaniem roztworu H_2O_2 stężeniu 2 mM i stosunku $H_2O_2: Fe^{2+}$ wynoszącym 20:1 w porównaniu ze skutecznością usuwania przy zastosowaniu jedynie wiązki elektronów i dawki 7 kGy. Jednak lepsza skuteczność usuwania była wyższa przy niższych dawkach od 0,5 kGy do 2 kGy. Odchlorowanie i nitryfikacja z

kolei zachodziły bardziej intensywnie w przy zastosowaniu EB-F niż przy wykorzystaniu samej tylko wiązki elektronów. Również całkowity węgiel organiczny oraz chemiczne zapotrzebowanie na tlen uległy zmniejszeniu w większym stopniu po wykorzystaniu EB-F. Dlatego proces EB-F poprawia ogólną wydajność usuwania CQ i HCQ.

Przeprowadzono symulacje matematyczne z wykorzystaniem oprogramowania CHEMSIMUL w celu dalszego zbadania degradacji CQ i HCQ w procesach EB i EB-F. Korzystając z dostępnych informacji z badań radiolizy impulsowej CQ i HCQ, a także badań radiolizy wody, zbadano degradację CQ i HCQ i porównano je z wynikami eksperymentalnymi. Degradacja CQ i HCQ była szybsza w warunkach symulowanych w porównaniu z warunkami eksperymentalnymi. Przypisano to niemożności symulacji wpływu produktów degradacji na skuteczność usuwania. Całkowite usunięcie CQ i HCQ osiągnięto przy mniej niż 2 kGy w symulacjach. Jednakże, podobnie jak w warunkach eksperymentalnych, skuteczność usuwania CQ i HCQ zmniejszała się wraz ze wzrostem ich stężenia, co zaobserwowano przy różnych dawkach promieniowania. Ponadto udział rodników $\bullet\text{OH}$ był wyższy niż e_{aq}^- w degradacji CQ i HCQ. Co więcej, e_{aq}^- w większym stopniu przyczyniło się do degradacji CQ niż HCQ, co przypisuje się wyższym stałym szybkości e_{aq}^- z CQ. Jednakże, chociaż stała szybkości dla e_{aq}^- z CQ była wyższa niż $\bullet\text{OH}$, udział rodników $\bullet\text{OH}$ w degradacji CQ był nadal wyższy. Podobne obserwacje poczyniono w eksperymentach laboratoryjnych. Przypisano to temu, że rodniki $\bullet\text{OH}$ mogły atakować cząsteczki CQ i HCQ częściej w porównaniu z e_{aq}^- . Dodatkowo w warunkach eksperymentalnych e_{aq}^- jest wychwytywany przez produkty degradacji, takie jak NO_3^- . Stałe szybkości wymiatania e_{aq}^- przez NO_3^- są znacznie wyższe, co zmniejszy udział e_{aq}^- w degradacji CQ. Na udział e_{aq}^- i $\bullet\text{OH}$ w degradacji CQ i HCQ miało wpływ początkowe pH. Udział $\bullet\text{OH}$ zmniejszał się wraz ze wzrostem pH, podczas gdy udział e_{aq}^- wzrastał wraz ze wzrostem pH. pH wpływa na wytwarzanie $\bullet\text{OH}$ i e_{aq}^- w warunkach napromieniowywania

środowiska wodnego, a tym samym wpływa na skuteczność usuwania omawianych związków organicznych. Te wnioski uzyskane dzięki symulacjom pozwalają wyjaśnić obserwacje poczynione na podstawie wyników eksperymentalnych. Podobnie, zarówno eksperymenty, jak i symulacja wykazują zgodność w zmniejszonej skuteczności usuwania CQ i HCQ w warunkach silnie zasadowych ($\text{pH} > 10$). W tych warunkach reakcje $\bullet\text{OH}$ z OH^- prowadzą do zmniejszenia stężenia rodników $\bullet\text{OH}$, dodatkowo zwiększone stężenie e_{aq}^- powoduje częste występowanie reakcji rekombinacji e_{aq}^- i prowadzi do zmniejszenia stopnia degradacji.

Produkty degradacji CQ i HCQ zostały następnie określone za pomocą LCMS, a informacje te wykorzystano do zaproponowania mechanizmu degradacji dla CQ i HCQ. Wyniki wskazują, że degradacja CQ i HCQ odbywa się za pośrednictwem reakcji z rodnikami $\bullet\text{OH}$ i e_{aq}^- . Najczęściej zachodzą reakcje przyłączania rodników $\bullet\text{OH}$ do pierścieni aromatycznych i pirydynowych. Ponadto reakcje N-dealkilacji i odchlorowania przyczyniły się do degradacji CQ i HCQ. Zaproponowano kilka półproduktów degradacji. Ponadto tworzenie NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , kwasów organicznych oraz redukcja TOC i ChZT świadczy o mineralizacji CQ i HCQ. Jednak z pomiarów TOC i ChZT wynika, że nie uzyskano pełnej mineralizacji. Z eksperymentów i wyników symulacji wynika, że obróbka wiązką elektronów inicjuje degradację CQ i HCQ w roztworach wodnych, a na wydajność procesu wpływa dawka promieniowania, początkowe stężenie zanieczyszczeń, początkowe pH roztworów, warunki napromieniania, które selektywnie generują rodniki, obecność jonów nieorganicznych i kwasów organicznych. Obróbka z wykorzystaniem EB-F charakteryzuje się wyższą wydajnością usuwania zarówno dla CQ, jak i HCQ z wyższym uwalnianiem Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ oraz redukcją TOC i ChZT. Ogólnie rzecz biorąc, skuteczność usuwania CQ poprawiła się nawet o 37% przy 0,5 kGy i o 10% przy 2 kGy zarówno dla CQ, jak i HCQ. Analiza zależności struktury ekologicznej i aktywności (ECOSAR) CQ, HCQ i produktów ich

degradacji wykazała, że degradacja CQ i HCQ skutkuje powstaniem mniej toksycznych produktów