

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.016

紫外激活过硫酸盐技术去除水中金霉素

李 硕,高乃云,邢美燕,张艳森,王帅锋,孙子为

(污染控制与资源化研究国家重点实验室(同济大学),上海 200092)

摘 要:为解决传统工艺难以有效去除水中有机微污染物的问题,采用紫外激活过硫酸盐技术(UV/PS联用工艺)降解水中残留的金霉素(chlortetracycline, CTC),对比UV/PS联用工艺与单独UV工艺、单独PS工艺对金霉素的去除效果,考察底物初始浓度、氧化剂投加量、pH对金霉素降解的影响,鉴定反应系统中的活性自由基并求出其反应速率.结果表明:单独UV工艺、单独PS工艺和UV/PS联用工艺对金霉素的降解均符合表观一级反应动力学模型,并且UV工艺与PS工艺联用可以大大提高金霉素的去除率;较低的底物初始浓度和较高的氧化剂投加量可以提高金霉素的降解速率;pH对表观速率常数有一定影响, k_{obs} 在pH为3和7处分别达到最大值和最小值;UV/PS系统中参与氧化金霉素的主要活性自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,其与金霉素的反应速率为 $8.8\times 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

关键词:金霉素;UV/PS;降解;反应动力学

中图分类号:TU991

文献标志码:A

文章编号:0367-6234(2016)08-0096-06

Study on the removal of chlortetracycline in water through UV-activated persulfate process

LI Shuo, GAO Naiyun, XING Meiyun, ZHANG Yansen, WANG Shuaifeng, SUN Ziwei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse(Tongji University), Shanghai 200092, China)

Abstract: To solve the deficiency of organic micro-pollutants removal in traditional technologies, the degradation study of chlortetracycline (CTC) in aqueous solution using UV activated persulfate technology (UV/PS combined process) was carried out. The removal effectiveness of CTC with UV process, PS process and UV/PS process was compared. Then the effects of initial CTC concentration, persulfate dose, as well as pH on the degradation rate of CTC were discussed. The active free radical in the reaction system was identified, and the reaction rate between the radical and CTC was determined. The results showed that CTC degradation with these three processes followed pseudo-first-order kinetic, and CTC removal efficiency can be significantly improved through the combination of UV process with PS process. The CTC degradation rate increased considerably as the persulfate dose increased, but decreased as the initial CTC concentration increased. The observed oxidation kinetic constant was influenced by pH values, and reached its highest and lowest level at pH 3 and 7 respectively. The active radical in the UV/PS process was $\text{SO}_4^{\cdot -}$, and the reaction rate between CTC and $\text{SO}_4^{\cdot -}$ was $8.8\times 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Keywords: chlortetracycline; UV/PS; degradation; reaction kinetics

抗生素对细菌等致病微生物有良好的抑制和杀灭作用,广泛应用于人体疾病防治和畜牧养殖业领域.但是,人体、动物对其吸收能力有限,30%~90%的抗生素未经吸收随粪便、尿液等排入周围环境^[1].据报道,不同种类抗生素已在中国不同水体^[2-4]、土

壤^[5-6]中频繁检出,自然环境中残留抗生素的命运及其带来的风险引起广泛关注.由于传统水处理工艺难以去除水中有机污染物,发展高效的抗生素降解新技术已成为环境工作者的迫切任务之一.其中,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)的高级氧化技术由于其特有的优势开始受到关注:一方面, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 氧化还原势较高($E_0=2.6\text{ V}$),具有很高的降解有机污染物的潜能^[7];另一方面,硫酸自由基及其反应产物硫酸根对于微生物影响较小^[8],且过硫酸盐对水体产生的附加污染小^[9]. $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可以由系统中过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS)在紫外激活、热激活、碱激活、金属激活等条件下生成^[10].紫外工艺在部分水厂中已得到应

收稿日期:2016-01-19

基金项目:国家自然科学基金(51178321);国家科技重大专项(2012ZX07403-001, 2012ZX07403-002, 2008ZX07421-002);住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4);高校博士点基金(20120072110050)

作者简介:李 硕(1993—),男,硕士研究生;

高乃云(1950—),女,教授,博士生导师

通信作者:高乃云,gaonaiyun@sina.com

用,因而对于紫外激活过硫酸盐技术(UV/PS 工艺)的研究更有实际意义。目前,已有研究证明,UV/PS 工艺可有效降解多种有机污染物。Gao 等^[11]在 UV/PS 工艺降解磺胺甲嘧啶(SMT)的研究中发现,选定初始底物浓度 0.02 mmol/L,PS 投加量 0.2 mmol/L,45 min 内 SMT 的去除率高达 97%。Deng 等^[12]发现,PS 投加量为 1 mmol/L 时,UV/PS 工艺对卡马西平(21.26 $\mu\text{mol/L}$)的去除效率高达 99%。

金霉素(chlortetracycline, CTC),又称氯四环素,是一种广谱四环素类抗生素^[13],主要用于防治动物肠道感染和促进动物生长。在中国,每年用于动物饲料添加剂的金霉素高达 750~1 000 t^[14],并且已在不同水体中不同程度地检测到其残留。Jiang 等^[15]在黄浦江中检测到其最大质量浓度为 84.54 ng/L。作为一类难降解有机物,金霉素对环境的污染及生态毒性已引起重视^[16]。国内外已有学者研究采用超声波^[17]、二氧化锰^[13,18]、光电催化氧化(PECO)^[19]、UV/H₂O₂ 氧化^[20]等方法降解水中金霉素,但缺少基于硫酸根自由基的高级氧化法去除金霉素的相关研究。本文首次采用紫外激活过硫酸盐方法降解金霉素,考察金霉素初始浓度、过硫酸盐投加量、pH 对金霉素降解效果的影响,鉴定了参与反应的自由基,为 UV/PS 工艺降解水中金霉素提供理论参考。

1 实 验

1.1 实验材料

盐酸金霉素(纯度>99.9%)、苯甲酸(纯度>99.5%)分别购自阿拉丁(Aladdin)试剂集团有限公司和上海国药集团化学试剂有限公司,用超纯水配制质量浓度为 100 mg/L 的储备液,使用时根据需要进行稀释。流动相甲醇、乙腈(色谱纯)购自美国西格玛试剂公司。其他所用试剂均为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司。所用溶液均采用 Milli-Q 超纯水配置。

1.2 实验方法与装置

实验对比了 UV/PS 工艺、单独 UV 工艺、单独 PS 工艺对溶液中金霉素的去除效果,并采用 UV/PS 工艺进行不同金霉素初始浓度、不同 PS 投加量、不同反应 pH 的对照实验。实验装置如图 1 所示^[21],所用紫外灯管为 Philips 公司生产,功率为 75 W,额定工作电压为 220 V,紫外灯主波长为 254 nm,光强度为 142 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 。在反应前 30 min 制备 50 mmol/L 的过硫酸钠溶液,反应开始时按比例将 PS 投加至盛有金霉素原液(200 mL)的光照培养皿中并将光照培养皿移至紫外灯筒的中央,开启磁力搅拌器,在不同反应时间取 0.8 mL 的样品加入到预先投加了

0.2 mL 甲醇的液相小瓶中,震荡 5 s,保证活性自由基淬灭,之后利用高效液相色谱仪对水样中金霉素浓度进行测定。

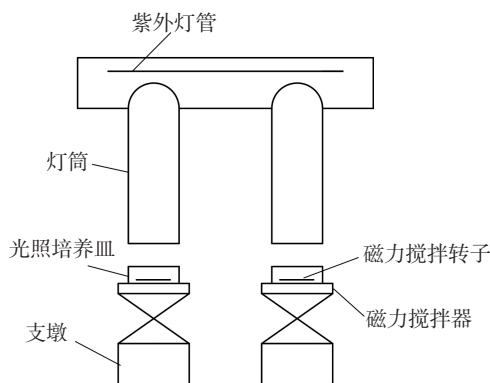


图 1 实验装置示意

Fig.1 Experimental schematic

1.3 分析方法

有机物浓度采用高效液相色谱仪(Agilent 1200)测定,采用 Symmetry C18 柱(250 mm×4.6 mm×5 μm , 岛津),UV 检测器(VWD-FLD)。金霉素检测波长为 360 nm,流动相乙腈与水(水中含 0.1% 甲酸)体积比为 60:40,流速为 1 mL/min,柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。苯甲酸检测波长为 230 nm,流动相甲醇与 0.02 mol/L 的磷酸二氢钠溶液体积比为 60:40,流速为 1 mL/min,柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。溶液 pH 通过梅特勒-托利多(Mettler Toledo) pH 计测定。

2 结果与分析

2.1 UV、PS 及 UV/PS 联用降解金霉素

考察 UV/PS 联用工艺与单独 UV 工艺和单独 PS 工艺对金霉素的降解效果。实验条件为:金霉素初始浓度为 0.019 mmol/L (10 mg/L),过硫酸钠投加量为 0.97 mmol/L,实验温度为 (25±2) $^{\circ}\text{C}$,初始 pH 7.0。3 种工艺对金霉素的去除率如图 2 所示。各工艺对金霉素的去除率为

$$E/\% = \frac{[\text{CTC}]_0 - [\text{CTC}]}{[\text{CTC}]_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:[CTC]₀为金霉素的初始浓度,[CTC]为任意反应时间系统中金霉素的浓度。E 值越高,表示此工艺对金霉素的去除效率越高。由图 2 可以看出,单独 UV 工艺或者单独 PS 工艺下,仅有少部分金霉素分子直接光降解或者被过硫酸钠直接氧化,反应 60 min 时金霉素的去除率分别为 11% 和 18%;而 UV 与 PS 联用工艺对金霉素有很好的去除效果,反应 60 min 时去除率高达 90%。一方面,过硫酸钠氧化还原电位较低($E_0 = 2.1 \text{ V}$),不能直接破坏金霉素的分子结构;另一方面,UV 与 PS 工艺产生了协同作用,过硫酸盐经紫外激活产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ (见式(2))具

有较强的氧化能力,从而使得金霉素快速降解.

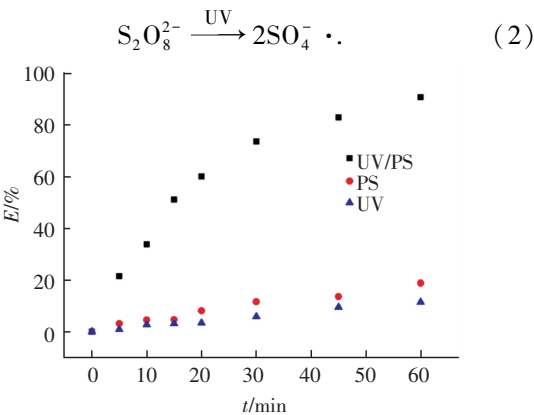


图 2 UV、PS 及 UV/PS 工艺对金霉素的去除率
Fig.2 Degradation rates of CTC in different systems

不同工艺下 $\ln([CTC]/[CTC]_0)$ 与反应时间的关系如图 3 所示.可以看出,金霉素的 UV 降解、PS 降解和 UV/PS 降解均符合表观一级反应动力学模型($r^2>0.95$),可由式(3)表示:

$$\ln\left(\frac{[CTC]}{[CTC]_0}\right) = -k_{\text{obs}} \cdot t \text{ 或 } \frac{d[CTC]}{dt} = -k_{\text{obs}} \cdot t. \quad (3)$$

式中: k_{obs} 为表观速率常数,表示金霉素的降解速率.实验得出,UV/PS 联用工艺对金霉素的降解速率为 $0.039\text{ }1\text{ min}^{-1}$,远远高于单独 UV 工艺($0.002\text{ }1\text{ min}^{-1}$)、PS 工艺($0.003\text{ }3\text{ min}^{-1}$)的降解速率,UV/PS 系统中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 大大提高了金霉素的降解速率.高乃云等^[22]在研究这 3 种工艺降解卡马西林的实验中也得到了相同的规律,在卡马西林初始浓度为 $21.16\text{ }\mu\text{mol/L}$,过硫酸钠投加量为 1.00 mmol/L 时,UV/PS 联用工艺的降解速率为 0.048 min^{-1} ,而单独 UV、PS 工艺的降解速率分别为 0.001 、 0.002 min^{-1} .

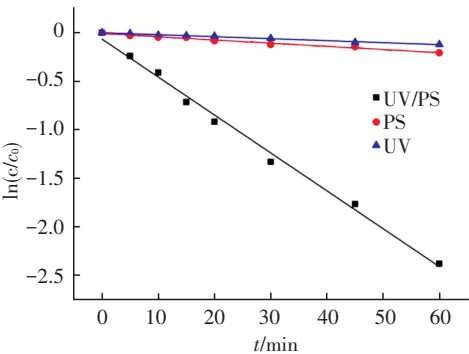


图 3 UV、PS 以及 UV/PS 工艺下金霉素降解一级反应拟合曲线
Fig.3 First-order kinetics of CTC degradation in different systems

2.2 金霉素初始浓度的影响

实验中控制过硫酸钠投加量 0.5 mmol/L ,通过改变金霉素初始浓度在 $0.005\sim0.019\text{ mmol/L}$ ($2.5\sim10\text{ mg/L}$)考察其对降解效果的影响.图 4 表示了不同金霉素初始浓度下金霉素去除率与反应时间的关

系,随着金霉素初始浓度由 0.005 mmol/L 增加至 0.010 、 0.015 和 0.019 mmol/L ,其 60 min 内去除率由 100% 下降至 94% 、 79% 和 76% .虽然金霉素初始浓度不断升高,UV/PS 系统中没有足够的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与之反应,因而,金霉素的初始浓度会对其降解效果表现出明显的抑制作用.

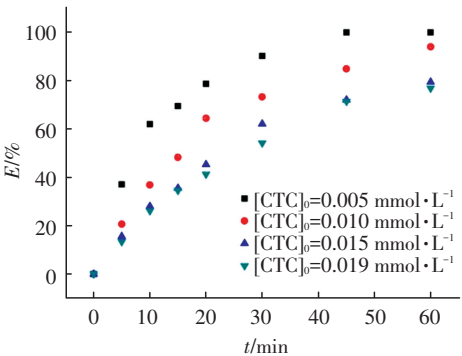


图 4 不同初始浓度下 UV/PS 工艺对金霉素的去除率
Fig.4 CTC degradation rates for different initial CTC concentrations

用准一级反应动力学拟合实验数据结果,所得拟合直线的方程、速率常数 k_{obs} 、半衰期 $\theta^{1/2}$ 及相关系数 r^2 如表 1 所示.随着金霉素初始浓度的增高,其降解速率也明显受到抑制,经过拟合,其降解速率和初始摩尔浓度呈指数下降关系($k_{\text{obs}} = 0.106\text{ }8\text{ e}^{-82.47[CTC]_0}$, $r^2=0.95$).UV/PS 工艺降解金霉素的本质是,系统中激活生成的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与金霉素分子发生有效碰撞,将金霉素分子氧化成其他物质进而达到去除金霉素的目的.而当系统中过硫酸盐投加量和紫外照射强度恒定时,激活生成的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 数量相同,增加反应底物的初始浓度实质上提高了溶液中单位体积内的金霉素分子数量,降低了其与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 有效碰撞的几率,因而导致了金霉素降解速率的降低.同时,溶液中金霉素分子在单位时间内受到紫外光裂解的机会也会减少,影响了其降解速率.

表 1 不同初始浓度下金霉素的一级动力学参数

Tab.1 Effect of initial CTC concentration on first-order kinetic parameters of CTC degradation

$[CTC]_0/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	一级动力学方程	$k_{\text{obs}}/$ min^{-1}	r^2	$\theta^{1/2}/$ min
0.005	$y = -0.075\text{ }4x - 0.076\text{ }7$	0.075 4	0.991 9	9.2
0.010	$y = -0.045\text{ }3x - 0.005\text{ }2$	0.045 3	0.991 7	15.3
0.015	$y = -0.026\text{ }7x - 0.053\text{ }1$	0.026 7	0.989 4	26.0
0.019	$y = -0.025\text{ }1x - 0.033\text{ }4$	0.025 1	0.991 8	27.6

2.3 氧化剂投加量的影响

在 UV/PS 工艺中,过硫酸钠作为提供 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的载体,其投加量是一个重要参数.实验中,控制金霉素初始浓度为 0.019 mmol/L ,通过改变过硫酸钠的投加量 ($0.09\sim4.85\text{ mmol/L}$)考察其对金霉素降解的影响,结果如图 5 所示.可以看出,随着过硫酸钠初始浓度由 0.09 mmol/L 增加到 4.85 mmol/L 时,

在 60 min 时金霉素的去除率也由 66.4% 增加到 99.7%, 表明在一定范围内, 增加过硫酸钠的投加量会提高金霉素的去除效果.

图 6 表示了金霉素降解的表观速率常数同过硫酸钠投加量的关系. 当过硫酸钠投加量为 0.19 ~ 2.91 mmol/L 时, 金霉素降解速率与过硫酸钠投加量呈现较好的线性关系, 但当过硫酸钠投加量高于 2.91 mmol/L 时, 继续增加过硫酸盐的投加量, 金霉素的降解速率仅会缓慢增加. 这是由于在过硫酸钠低浓度时, 随着过硫酸钠投加量的增加, 溶液中活性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 也相应成比例增加, 从而提高了金霉素的降解速率. 但当过硫酸钠过量时, 系统中过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 又会成为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的清除剂 (式 (4)), 并且过量 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 也会出现自淬灭现象 (式 (5)), 使得系统中硫酸根自由基减少, 其氧化效应减弱, 导致有机底物降解速率减慢^[23]. Lin 等^[24] 在 UV/PS 降解聚乙烯醇的研究中也有相同的结论, 并发现了酸性条件下过硫酸盐的抑制作用越明显.

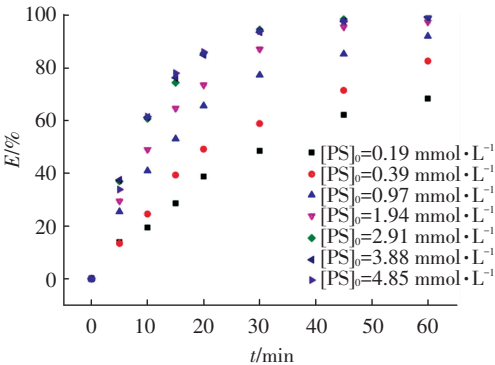
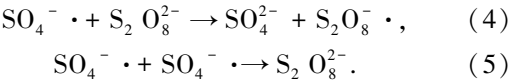


图 5 不同氧化剂投加量下 UV/PS 工艺对金霉素的去除率

Fig.5 CTC degradation rates for different PS dosages

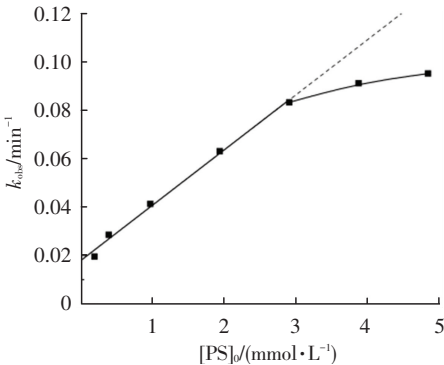


图 6 金霉素降解速率常数与氧化剂投加量的关系

Fig.6 Relationship between k_{obs} with PS dosage

2.4 pH 的影响

对于基于 UV 的高级氧化法, 溶液的 pH 会对系统中活性自由基的生成和目标污染物的降解产生明显的影响. 实验中控制过硫酸钠投加量 0.5 mmol/L、

金霉素初始浓度 0.019 mmol/L, 通过改变溶液的 pH 考察其对金霉素降解效果的影响. 图 7 表示了不同 pH 下金霉素去除率与反应时间的关系. 可以看出, 在酸性和碱性条件下金霉素的去除率均略高于中性条件下金霉素的去除率, 但是反应 60 min 后金霉素去除率均在 90% 以上, 表明在不同 pH 下 UV/PS 工艺对金霉素都有很好的降解效果. 拟合所得的金霉素降解速率 k_{obs} 及相关参数如表 2 所示, 其与去除率表现出相同的趋势, 在 $3 < \text{pH} < 7$ 范围内, 随着 pH 的升高而降低至最小值 (0.041 min^{-1}), 之后在碱性条件下略微增加. 这可能是由于在酸性条件下, 系统中存在的 H^+ 会与过硫酸盐反应生成更多的硫酸根自由基 (式 (6)、(7))^[24], 加快了金霉素的降解. 但是, 在 UV/PS 反应系统中, 不仅存在 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 也会伴随着 $\cdot\text{OH}$ 的生成 (式 (8)). 据 Lee 等^[23] 报道, 在碱性条件下, 随着 pH 的升高, 溶液中 OH^- 会促进 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 转化生成 $\cdot\text{OH}$ (式 (9))^[25], 当 $\text{pH} > 7$ 时, $\cdot\text{OH}$ 成为了反应系统中主导的自由基. 而 $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2.80 \text{ V}$) 是氧化能力更强的活性自由基, 一定程度上可以提高金霉素的降解速率. $\text{pH} > 9$ 时, 金霉素分子在反应溶液中已不稳定存在, 可能已经转化为其差向异构体 iso-CTC^[26], 故没有考察 $\text{pH} > 9$ 时金霉素的降解效率.

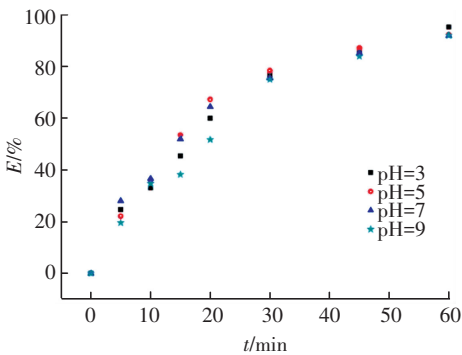
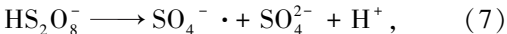


图 7 不同 pH 下 UV/PS 工艺对金霉素的去除率

Fig.7 CTC degradation rates for different pH values

表 2 不同 pH 下金霉素的一级动力学参数

Tab.2 Effect of pH on first-order kinetic parameters of CTC degradation

pH	一级动力学方程	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$	r^2	$\theta^{1/2} / \text{min}$
3	$y = -0.049 \ 0x + 0.051 \ 6$	0.049 \ 0	0.987 \ 7	14.1
5	$y = -0.043 \ 5x - 0.087 \ 4$	0.043 \ 5	0.986 \ 6	15.9
7	$y = -0.041 \ 1x - 0.097 \ 4$	0.041 \ 1	0.993 \ 0	16.9
9	$y = -0.0425x + 0.014 \ 7$	0.042 \ 5	0.991 \ 0	16.3

2.5 自由基的鉴定及金霉素与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 二级动力学常数的测定

在紫外激活过硫酸盐的过程中,系统中同时生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 和 $\cdot\text{OH}$ 两种自由基,共同参与有机污染物的氧化过程,见式 (10)、(11).通常, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 主要参与电子转移反应,而 $\cdot\text{OH}$ 主要参与氢转移反应.为了鉴别 UV/PS 系统中主要存在的自由基,在反应原液中分别加入乙醇(EtOH)和叔丁醇(TBA),比较两种自由基掩蔽剂对金霉素降解效果的抑制作用.EtOH 和 TBA 与两种自由基的反应速率不同:TBA 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 ($3.8\times 10^8\sim 7.6\times 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 是其与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · ($k=4.0\times 10^5\sim 9.1\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 反应速率的 418~1 900 倍,而 EtOH 与 $\cdot\text{OH}$ ($1.2\times 10^9\sim 2.9\times 10^9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 是其与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · ($1.6\times 10^7\sim 7.7\times 10^7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 反应速率的 16~175 倍^[27].采用准一级动力学曲线拟合投加 TBA 和 EtOH 时金霉素浓度随时间的变化规律,其结果如表 3 所示.较空白实验,投加 EtOH 或 TBA 时金霉素的降解速率常数分别降低了 92.3% 或 68.3%,EtOH 表现出更明显的抑制作用,间接说明 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 是参与 UV/PS 氧化金霉素反应的主要活性自由基.

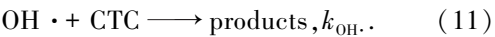
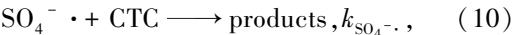


表 3 TBA 和 EtOH 存在条件下金霉素的一级动力学参数
Tab.3 First-order kinetic parameters of CTC degradation in the existence of TBA or EtOH

反应条件	一级动力学方程	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	r^2	$\theta^{1/2}/\text{min}$
空白实验	$y=-0.041\ 6x-0.047\ 0$	0.041 6	0.990 9	16.7
投加 EtOH	$y=-0.003\ 2x+0.003\ 2$	0.003 2	0.989 4	216.6
投加 TBA	$y=-0.013\ 2x+0.013\ 0$	0.013 2	0.996 5	52.5

为了计算金霉素与主要活性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 的二级动力学常数,选取苯甲酸(BA)为参照物质,在光照培养皿中同时加入摩尔浓度皆为 0.019 mmol/L 的苯甲酸和金霉素,过硫酸钠投加量为 0.5 mmol/L,考察 UV/PS 工艺对两种有机污染物的去除效率,结果见图 8.其中, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 与苯甲酸二级动力学常数 k_{BA} 为 $1.2\times 10^9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[28],其与金霉素的二级动力学常数可利用 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 与两种有机物的反应动力学关系(式(12))间接求得.由图 8 可得, $k_{\text{CTC}}/k_{\text{BA}}=0.731$,故能得到 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 与金霉素的反应速率为 $8.8\times 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.Xie 等^[28]也采用相同方法,得到 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 与 2-甲基异冰片和土臭素的反应速率分别为 $(4.6\pm 0.6)\times 10^8$ 、 $(7.6\pm 0.6)\times 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

$$\ln(c_{0,\text{CTC}}/c_{t,\text{CTC}}) = \frac{k_{\text{CTC}}}{k_{\text{BA}}} \ln(c_{0,\text{BA}}/c_{t,\text{BA}}) \quad (12)$$

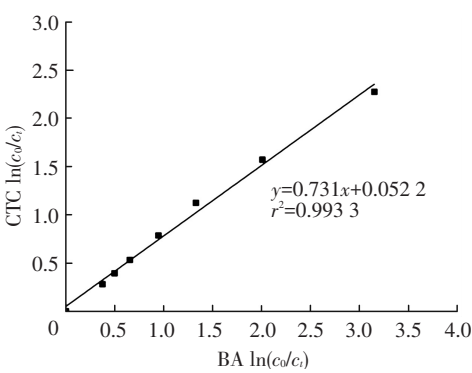


图 8 金霉素与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 反应速率的测定

Fig.8 Determination of reaction rate between CTC with $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ·

3 结 论

1)单独 UV、单独 PS 和 UV/PS 联用工艺对金霉素的降解均符合准一级反应动力学模型,并且 UV 工艺与 PS 工艺联用可大大提高金霉素的降解效果.

2)底物初始浓度对金霉素的降解表现出明显的抑制作用.在过硫酸钠投加量为 0.5 mmol/L 时,随着金霉素初始浓度由 0.005 mmol/L 提高至 0.019 mmol/L,其表观速率常数由 0.075 4 min⁻¹下降至 0.025 1 min⁻¹.

3)过硫酸钠低浓度时(投加量<2.91 mmol/L),金霉素降解的表观速率常数 k_{obs} 随着过硫酸盐投加量的增加而线性升高;但当其投加量超过 2.91 mmol/L 时, k_{obs} 仅仅缓慢增加.

4)溶液中 pH 对金霉素降解有一定影响.在酸性和碱性条件下金霉素的氧化反应相对较快,而在偏中性的条件下反应相对较慢.

5)UV/PS 系统中参与金霉素氧化反应的主要活性自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ·.金霉素初始浓度为 0.019 mmol/L、过硫酸钠投加量为 0.5 mmol/L 时, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ · 与金霉素的二级动力学常数为 $8.8\times 10^8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

参考文献

[1] CHEE J C, MACKIE R I, KOIKE S, et al. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste[J]. Journal of Environmental Quality, 2009, 38:1086-1108.
[2] YANG Jifeng, YING Guangguo, ZHAO Jianliang, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2011, 46(3):272-280.
[3] AI Jia, HU Jianying, WU Xiaoqin, et al. Occurrence and source apportionment of sulfonamides and their metabolites in Liaodong Bay and the adjacent Liao River Basin, North China[J]. Environmental

- Toxicology and Chemistry, 2011, 30(6):1252-1260.
- [4] 那广水,陈彤,张月梅,等.中国北方地区水体中四环素类抗生素残留现状分析[J].中国环境监测,2009,25(6):78-80.
- NA Guangshui, CHEN Tong, ZHANG Yuemei, et al. Analysis tetracyclines antibiotics residues status in water of North China[J]. Environmental Monitoring in China, 2009,25(6):1252-1260.
- [5] 尹春艳,骆永明,滕应,等.典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J].环境科学,2012,33(8):2810-2816.
- YIN Chunyan, LU Yongming, TENG Ying, et al. Pollution characteristics and accumulation of antibiotics in typical protected vegetable soils [J]. Environmental Science, 2012, 33 (8): 2810-2816.
- [6] 张慧敏,章明奎,顾国平.浙北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留[J].生态与农村环境学报,2008,24(3):69-73.
- ZHANG Huimin, ZHANG Mingkui, GU Guoping. Residues of tetracyclines in livestock and poultry Manures and agricultural soils from north Zhejiang Province [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2008, 24(3):69-73.
- [7] 王兵,李娟,莫正平,等.基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展[J].环境工程,2012,30(4):53-57.
- WANG Bing, LI Juan, MO Zhengping, et al. Progress in advanced oxidation processes based on sulfate radical [J]. Environmental Engineering, 2012,30(4):53-57.
- [8] TSITONAKI A, SMETS B, BJERG P. The effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms [J]. Water Research, 2008, 42(4/5):1013-1022.
- [9] JOHNSON R L, TRATNYEK P G, BERIENJON R O. Persulfate persistence under thermal activation conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42:9350-9346.
- [10] 杨世迎,陈友媛,胥慧,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,20:1433-1438.
- YANG Shiyong, CHEN youyuan, XU Hui, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20:1433-1438.
- [11] GAO Yuqiong, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195/196:248-253.
- [12] DENG Jing, SHAO Yisheng, GAO Naiyun, et al. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222:150-158.
- [13] 陈高,赵玲,董元华.二氧化锰氧化降解金霉素的动力学研究 [J].环境科学,2009,30(9):2773-2778.
- CHEN Gao, ZHAO Ling, DONG Yuanhua. Oxidative kinetics of chlortetracycline by manganese dioxide [J]. Environmental Science, 2009, 30(9):2773-2778.
- [14] 王辉,姚宏,田盛,等.不同环境条件下 Fe^{3+} 对金霉素降解机制的影响 [J].北京工业大学学报,2013,39(6):1499-1505.
- WANG Hui, YAO Hong, TIAN Sheng, et al. Effect of Fe^{3+} on the degradation mechanism of chlortetracycline under different environmental conditions [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2013,39(6):1499-1505.
- [15] JIANG Lei, HU Xialin, YIN Daqiang, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2011, 82 (S6): 822-828.
- [16] 罗义,周启星.抗生素抗性基因 (ARGs) ——一种新型环境污染物 [J].环境科学学报,2008,28(8):954-960.
- LUO Yi, ZHOU Qixing. Antibiotic resistance genes (ARGs) as emerging pollutant [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28 (8):954-960.
- [17] 郭喜丰,肖广全,马丽莉,等.超声波降解四环素类抗生素废水 [J].环境工程学报,2014,8(4):1503-1509.
- GUO Xifeng, XIAO Guangquan, MA Lili, et al. Ultrasonic degradation of tetracyclines in aqueous solution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014,8(4):1503-1509.
- [18] GAO Chen, ZHAO Ling, YUAN Huadong. Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by manganese dioxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193:128-138.
- [19] DAGHRIR R, DROGUI P, KA I, et al. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199/200:15-24.
- [20] LOPES P J, SANCHEZ P M, GOMEZ P C, et al. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(10):1325-1333.
- [21] BOLTON J R, LINDEN K G. Standardization of methods for fluence UV dose determination in bench-scale UV experiments [J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129 (3):209-215.
- [22] 高乃云,胡栩豪,邓靖,等.紫外激活过硫酸盐降解水中卡马西平研究 [J].华中科技大学学报,2013,41(12):117-122.
- GAO Naiyun, HU Xuhao, DENG Jing, et al. Study on UV-activated persulfate oxidation of carbamazepine in water [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2013,41(12):117-122.
- [23] LEE Y C, LO S L, KUO J, et al. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20-40 °C [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198/199:27-32.
- [24] LIN C C, LEE L T, HSU L J. Performance of UV/S₂O₈²⁻ process in degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 252:1-7.
- [25] TAN Chaoqun, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203:294-300.
- [26] SEBORG T, INGERSLEV F, HALLING B. Chemical stability of chlortetracycline and chlortetracycline degradation products and epimers in soil interstitial water [J]. Chemosphere, 2004, 57(10):1515-1524.
- [27] TAN Chaoqun, GAO Naiyun, ZHOU Shiqing, et al. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253:229-236.
- [28] XIE Pengchao, MA Jun, LIU Wei, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 69 :223-233.