

# 几种敏化剂对微波降解土壤中氯霉素的影 响

林 莉 陈 静 王玲丽 周海燕 陆晓华\*

(华中科技大学环境科学研究所, 武汉, 430074)

**摘 要** 选用氯霉素 (CAP) 作为抗生素的代表, 采用微波辐射技术对 CAP 污染土壤进行修复研究, 考察了几种敏化剂 (活性炭、铁粉、二氧化锰和水) 对 CAP 处理效果的影响, 结果表明, 四种敏化剂对微波降解的催化效果依次为: 活性炭 > 铁粉 > 水 > 二氧化锰. 微波修复时可利用土壤中本身存在的矿物质 (如铁) 作为微波吸收剂, 降低修复成本. 对于抗生素污染土壤, 微波辐射技术是一种可行的修复技术.

**关键词** 微波, 抗生素, 微波吸收剂, 土壤修复.

近年来, 抗生素已被视为一类重要的新型污染物成为国际研究的前沿课题<sup>[1]</sup>. 尽管能较好地防治疾病和促进动物生长, 但抗生素进入体内并不能被完全吸收, 大部分最终都会进入环境. 目前在环境中已检测到多种抗生素<sup>[2-4]</sup>. 抗生素持续不断地进入, 造成了土壤的污染及生态系统的破坏, 危及农产品和人类健康安全<sup>[5]</sup>. 氯霉素 (Chlramphenicol, CAP) 是一种广谱性抗生素, 由于其对人体存在严重的毒副作用, 现已被各国禁用. 但长期广泛的使用已使得相当数量的 CAP 进入土壤<sup>[6]</sup>. 因此, 研究土壤环境中的 CAP 的处理方法十分必要.

微波 (Microwave, MW) 技术在环境领域目前已有较广泛的研究和应用, 在土壤修复方面也有一定研究. 微波用于污染土壤修复, 可以处理挥发性和半挥发性有机物 (如多环芳香烃 PAHs, 多氯联苯 PCBs 等)<sup>[7-10]</sup>, 还能处理重金属等非挥发性物质<sup>[11-12]</sup>. 由于土壤特别是干燥土壤的介电损耗系数小, 不易吸收微波, 故在微波修复研究中通常需向土壤中添加吸波介质如水、炭颗粒、磁性纳米颗粒等增强体系对微波的吸收和传热能力, 而污染物在受热后就会挥发、分解或被固定, 从而使污染土壤被修复.

本文选用 CAP 作为抗生素的代表, 采用微波技术对 CAP 污染土壤进行修复研究, 重点考察了水、活性炭、铁粉和二氧化锰几种敏化剂对微波修复 CAP 污染土壤的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

颗粒活性炭 (Granular activated carbon, GAC) (上海实验试剂有限公司, 分析纯) 的处理方法: 于 10% 的盐酸中浸泡 24h, 弃去盐酸加入蒸馏水, 电炉上煮沸 30min, 最后用去离子水将活性炭洗至 pH 为中性, 105℃ 烘干 5h 后研磨过筛, 取颗粒尺寸为 0.35—1.2mm 部分备用, 活性炭的 BET 表面积为  $324.98\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径宽度为 2.19nm.

CAP 污染土壤制备. 取 200g 干燥的硅藻土 (天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯), 加入 200ml CAP ( $\geq 98\%$ , Acros organics 比利时) 的甲醇溶液 ( $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 混合搅拌均匀后, 放置在阴凉通风处风干 24h 使甲醇自然挥发除去. 所配置的土壤中 CAP 浓度为  $100\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  干土. 制备好的模拟污染土壤含水率为 0.65%, 有机质含量为 0.39%. 实际土壤采自华中科技大学校园内, 取回后拣去大块植物根茎及石块, 自然风干并磨细过 50 目筛, 该土壤有机质含量为 2.75%, pH 值为 6.5. CAP 污染实际土壤配置制备方法与模拟土壤相同.

将 0.500g CAP 污染土壤放入直径 22mm 的石英管中, 然后加入不同种类和不同量的微波吸收剂, 混合均匀后将石英管放入微波炉中, 微波 700W 辐射一定时间, 待土壤冷却后加入 5ml 甲醇超声 1h 萃取土壤中残余的 CAP<sup>[13]</sup>, 然后将样品离心过滤, 采用高效液相色谱分析滤液中残余的 CAP 浓度.

2009 年 7 月 13 日收稿.

\* 通讯联系人, E-mail: kl@hust-esri.com, Tel: 027-87792159.

1.2 分析方法

高效液相色谱 (HPLC) (日立, 日本), 采用紫外检测器, 色谱柱: A kasil C<sub>18</sub> 4.6mm × 250mm; 流动相: 甲醇:水 = 55: 45(V/V), 流速: 1.0ml • min<sup>-1</sup>, 检测波长: 278nm, 进样量: 20μl

2 结果与讨论

2.1 CAP在土壤上的吸附

采用不同浓度的 CAP溶液与新鲜的硅藻土混合, 在 20℃下振荡吸附 20h, 吸附结束后离心过滤, 测定土壤水相中 CAP的浓度, 分析结果表明水相中 CAP浓度基本无变化, 证明 CAP在硅藻土上基本不吸附. 采用同样的方法考察 CAP在实际土壤上的吸附, 发现 CAP在实际土壤上有一定的吸附, 吸附量可达 300mg • kg<sup>-1</sup>左右. 由此说明, CAP在土壤中一部分以吸附态吸附于土壤上, 另一部分以固体颗粒的形态独立存在于土壤水相中.

2.2 土壤水分对模拟土壤修复效果的影响

土壤中都含有一定量的水分. 水对微波有着较强的吸收, 水量的微小差异可导致微波场下最终温度的显著不同<sup>[14]</sup>. 土壤水分对 CAP污染硅藻土修复效果的影响见图 1, 从图 1可以看出, 相同处理条件下, CAP的降解率随着水分含量和微波辐射时间的增加而增加. 当土壤中不加水时, 硅藻土本身的含水率仅为 0.63%, 此时微波辐射 20min后 CAP降解率仅为 10%; 当加入 0.5ml水时, 微波辐射 20min后降解率提高到 37%, 继续提高水分添加量至 1ml时 CAP的降解率无显著提高. 总体而言, 土壤水分的存在对微波修复土壤中 CAP有一定的促进作用.

2.3 活性炭作为敏化剂对模拟土壤修复效果的影响

活性炭作为敏化剂时对 CAP污染硅藻土修复效果的影响见图 2. 对于加活性炭的土壤, 随着微波辐射时间和活性炭剂量的增大, 微波处理效果越来越好. 当活性炭的剂量较小时 (0.02g), 微波辐射 20min时 CAP的降解率仅为 40%; 当活性炭剂量增加到 0.1g时, 微波辐射 20min时 CAP降解率达到 80% 以上. 需要说明的是, 图中 0min时的去除率是由分析方法的回收率造成的, 当土壤中存在活性炭时, 活性炭本身对 CAP存在少量吸附. 本萃取方法的回收率可达到 80% 以上, 能够满足分析方法的要求.

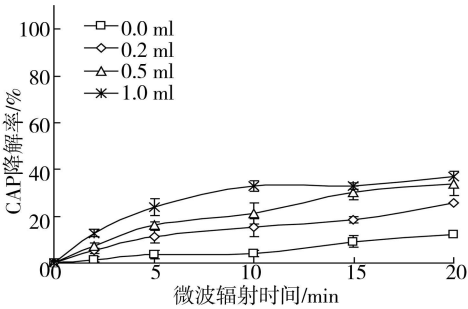


图 1 水作为敏化剂对修复效果的影响

Fig 1 The effect of water asMW absorbent on the remediation efficiencies

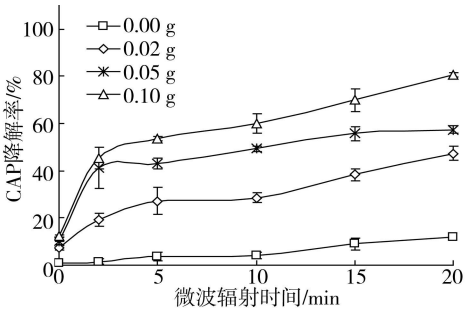


图 2 活性炭作为敏化剂对修复效果的影响

Fig 2 The effect of GAC asMW absorbent on the remediation efficiencies

活性炭是典型的微波吸收剂, 当活性炭暴露于微波场中时, 其温度能在几分钟内迅速升至 1000℃<sup>[15]</sup>. 活性炭对微波的吸收可用空间电荷极化来解释<sup>[15]</sup>, 活性炭有着较多的自由电子, 这些自由电子的运移平时受晶界层的限制. 当活性炭被置于微波场中时, 其自由电子发生空间电荷极化. 宏观上整个材料变成一端带正电一端带负电的极化介质, 随着高频率的微波场发生取向变化, 分子运动发生巨变, 分子排列起来并高速运动, 互相碰撞、摩擦、挤压, 从而使动能-微波能转化为热能. 刘希涛等<sup>[16]</sup>采用活性炭与微波联用技术对 PCB污染土壤进行了修复, 其研究表明, 添加活性炭到土壤中能够有效地提高土壤对微波的吸收能力, 同时能使土壤层达到很高的温度 (最高达 800℃), 有

效促进 PCB 的高温降解。因此，当活性炭存在时，推测土壤中的 CAP 在高温下发生了分解，导致 CAP 的去除率随活性炭剂量的增加而迅速提高。

2.4 铁粉作为敏化剂对模拟土壤修复效果的影响

图 3 考察了铁粉作为敏化剂时对氯霉素污染硅藻土微波修复效果的影响。由图 3 可见，当土壤中铁粉含量较少 (0.05 g) 时，CAP 的降解率较低 (小于 40%)；当铁粉含量增至 0.1 g 时，CAP 降解率迅速提高，微波处理 2 min 时降解率已接近 60%，随着辐射时间的延长，降解率继续上升，直至接近 80%。铁粉在有空气存在时经微波辐射会迅速被氧化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  吸收微波的能力比铁粉更强<sup>[10]</sup>。因此，铁粉作为敏化剂时对 CAP 的降解效果较好。鉴于铁是地壳中常见的一种矿物质，对土壤没有危害和破坏作用。在对污染土壤进行微波修复时，可以利用土壤里本身存在的铁作为微波吸收剂，而不需要额外添加敏化剂，达到降低修复成本的目的，因而在污染土壤修复领域具有潜在的应用前景。

2.5  $\text{MnO}_2$  作为敏化剂对模拟土壤修复效果的影响

图 4 的结果表明，当不使用任何敏化剂时，微波辐射对硅藻土中 CAP 的去除率不超过 10%。当微波辐射功率达到 700 W， $\text{MnO}_2$  的用量达到 0.2 g 时，土壤中 CAP 的降解率也不足 20%。可见， $\text{MnO}_2$  作为敏化剂时对土壤中 CAP 的微波降解几乎没有作用。有文献报道  $\text{MnO}_2$  在微波辐射下会发生化学反应分解为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>。虽然  $\text{MnO}_2$  是强微波吸收剂，但  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  对微波是透明的，它本身并不吸收微波，因此在较高的微波功率和较大的  $\text{MnO}_2$  用量时，微波对 CAP 的降解效果也仍然不理想。

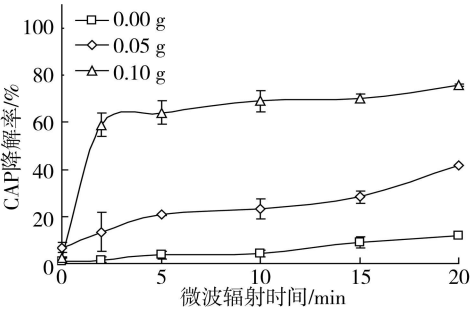


图 3 铁粉为敏化剂对修复效果的影响

Fig 3 The effect of Fe as MW absorbent on the remediation efficiencies

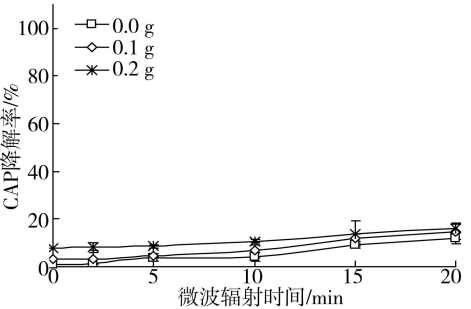


图 4  $\text{MnO}_2$  为敏化剂对修复效果的影响

Fig 4 The effect of  $\text{MnO}_2$  as MW absorbent on the remediation efficiencies

2.6 实际污染土壤的微波修复效果

几种敏化剂中活性炭和铁粉对微波降解模拟土壤中 CAP 的催化效果较好。同时采用活性炭和铁粉作为敏化剂，考察了微波技术对实际 CAP 污染土壤的修复效果。研究结果表明，采用活性炭和铁粉作为敏化剂，当敏化剂含量较高及微波辐射时间较长时，微波技术对实际 CAP 污染土壤同样有着较显著的修复效果。由此可见，在实际应用中微波辐射技术可以用来对抗生素污染土壤进行修复治理。

3 结论

本文选用水、活性炭、还原铁粉和  $\text{MnO}_2$  四种微波吸收剂，考察了在各种微波吸收剂存在时微波辐射对 CAP 污染土壤的修复效果。四种敏化剂对微波降解的催化效果依次为：活性炭 > 铁粉 > 水 >  $\text{MnO}_2$ 。其中活性炭和铁粉的催化效果都比较好，适合做微波修复土壤的敏化剂。另外，当敏化剂含量较高及微波辐射时间较长时修复效果较好。

采用微波技术对 CAP 污染土壤进行修复时，添加合适的微波吸收剂能取得较好的修复效果。同时还可以利用土壤中本身存在的矿物质 (如铁粉) 作为微波吸收剂，降低修复成本。对于抗生素污染的实际土壤，微波辐射技术是一种可行的修复技术。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Löffler D, Rombke J, Meller M et al., Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39** ( 14 ) : 5209—5218
- [ 2 ] Kummerer K, Drugs in the Environment: Emission of Drugs, Diagnostic Aids and Disinfectants into Wastewater by Hospitals in Relation to Other Sources—a Review. *Chemosphere*, 2001, **45** ( 6—7 ) : 957—969
- [ 3 ] Temes T A, Meisenheimer M, McDowell D et al., Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36** ( 17 ) : 3855—3863
- [ 4 ] Hanscher G, Szesny S, Hoper H et al., Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-performance liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 2002, **74** ( 7 ) : 1509—1518
- [ 5 ] 张浩, 罗义, 周启星, 四环素类抗生素生态毒性研究进展. 农业环境科学学报, 2008, **27** ( 2 ) : 407—413
- [ 6 ] Bjorklund H V, Rabergh C M I, Bylund G, Residues of Oxolinic Acid and Oxytetracycline in Fish and Sediments from Fish Farms *Aquaculture*, 1991, **97** ( 1 ) : 85—96
- [ 7 ] Abramovitch R A, Huang B Z, Abramovitch D A et al., In Situ Decomposition of PAHs in Soil and Desorption of Organic Solvents Using Microwave Energy. *Chemosphere*, 1999, **39** ( 1 ) : 81—87
- [ 8 ] Abramovitch R A, Huang B Z, Davis M et al., Decomposition of PCBs and other Polychlorinated Aromatics in Soil Using Microwave Energy. *Chemosphere*, 1998, **37** ( 8 ) : 1427—1436
- [ 9 ] Abramovitch R A, Huang B Z, Abramovitch D A et al., In Situ Decomposition of PCBs in Soil Using Microwave Energy. *Chemosphere*, 1999, **38** ( 10 ) : 2227—2236
- [ 10 ] Yuan S H, Tian M, Lu X H, Microwave Remediation of Soil Contaminated with Hexachlorobenzene. *J. Hazard. Mater.*, 2006, **137** ( 2 ) : 878—885
- [ 11 ] Tai H S, Jou C J G, Immobilization of Chromium-Contaminated Soil by Means of Microwave Energy. *J. Hazard. Mater.*, 1999, **65** ( 3 ) : 267—275
- [ 12 ] Abramovitch R A, Lu C, Hicks E et al., In Situ Remediation of Soils Contaminated with Toxic Metal Ions Using Microwave Energy. *Chemosphere*, 2003, **53** ( 9 ) : 1077—1085
- [ 13 ] Rabolt M, Spliid N H, Sorption and Mobility of Metronidazole, Oloquinolox, Oxytetracycline and Tylosin in Soil *Chemosphere*, 2000, **40** ( 7 ) : 715—722
- [ 14 ] Liu X T, Quan X, Bo L L et al., Simultaneous Pentachlorophenol Decomposition and Granular Activated Carbon Regeneration Assisted by Microwave Irradiation. *Carbon*, 2004, **42** ( 2 ) : 415—422
- [ 15 ] Liu X T, Quan X, Bo L L et al., Temperature Measurement of GAC and Decomposition of PCP Loaded on GAC and GAC-supported Copper Catalyst in Microwave Irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **264** ( 1 ) : 53—58
- [ 16 ] Liu X T, Yu G, Combined Effect of Microwave and Activated Carbon on the Remediation of Polychlorinated Biphenyl-Contaminated Soil *Chemosphere*, 2006, **63** ( 2 ) : 228—235

## STUDIES ON THE DEGRADATION OF CHLORAMPHENICOL IN SOIL BY MICROWAVE WITH DIFFERENT MICROWAVE ABSORBENTS

LIN Li    CHEN Jing    WANG Ling-li    ZHOU Hai-yan    LU Xiao-hua

(Environmental Science Research Institution, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

### ABSTRACT

This paper describes the microwave (MW) treatment of soil contaminated by chloramphenicol (CAP). Four MW absorbents including granular activated carbon (GAC), powdered Fe, MnO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, were used. The catalytic effect of the four MW absorbents follow the order of GAC > Fe > H<sub>2</sub>O > MnO<sub>2</sub>. The mineral substance in the soil (such as Fe) can be used as MW absorbent to reduce the remediation cost. It is suggested that MW radiation is an alternative technology for the treatment of antibiotics-contaminated soils.

**Keywords** microwave; antibiotics; microwave absorbent; soil remediation