

水中四环素的超声辐照降解*

郭照冰^{1,2,**} 周 飞^{1,2} 张超智^{1,2} 林明月^{1,2} 吴梦龙^{1,2} 包春晓^{1,2}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044;

2. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京, 210044)

摘 要 以四环素(TC)为研究对象,探讨了超声功率、初始浓度、pH值以及超声协同 H_2O_2 、 TiO_2 、 Na_2CO_3 等组合工艺对超声降解TC效率的影响.实验结果表明,超声可有效降解水中低浓度的TC,尤其在碱性条件下,超声降解更为显著.加入 H_2O_2 、 TiO_2 和 Na_2CO_3 在一定程度上都可以促进水中TC的降解.依据量化计算以及LC-MS测定结果,探讨了TC的超声降解机理,揭示超声降解水中TC主要是基于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化过程.

关键词 四环素,超声,降解,Gaussian软件.

随着我国畜牧业的繁荣和发展,抗生素的使用日益广泛,但是抗生素的不合理应用及不遵守正确的休药期导致大部分抗生素不能完全被机体吸收,抗生素及其衍生物作为微量污染物所造成的污染及由此产生的环境效应已引起人们的关注^[1-3].四环素(Tetracycline, TC)是抗生素类药物中较典型的一种,被广泛用于农业生产与牲畜饲养中^[4].四环素类药物残留毒性作用表现为降解产物的溶血或肝毒作用,对胃肠、肝脏的损害及使牙齿染色等,长期低浓度的药物残留还会诱发病菌的耐药性,因此水产品中四环素类抗生素残留的危害已引起世界范围的广泛关注^[5].

目前,国内外用于四环素类药物降解技术主要包括高锰酸钾氧化法^[6]、 TiO_2 光催化降解法^[7]、臭氧氧化法^[8]和电化学法^[9]等.近年来,采用超声空化技术处理难降解的有毒有机废水开始引起了人们的注意^[10-13].由于具有便于操作控制、无二次污染、反应条件温和等特点,超声空化技术是极具产业前景的深度氧化技术^[14-15].

本文研究了超声波对水中不同浓度、不同pH值的四环素的降解效果,并联合 H_2O_2 、 TiO_2 、 Na_2CO_3 等组合工艺考察了超声处理性能,利用Gaussian软件,依据密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)在B3LYP/6-31G(d)水平下,对TC的几何结构进行优化计算^[16],通过计算出的电荷分布对TC的超声降解机理进行剖析,以期对废水处理工程提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 药品与仪器

四环素(TC)、30% H_2O_2 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、碳酸钠、磷酸二氢钠、 H_2SO_4 、NaOH均为分析纯,乙腈、甲醇为色谱纯,实验用水为超纯水.

高压液相色谱仪(Agilent 1100),配有紫外检测器(G1314A, VWD)与Agilent ZORBAX SB C₁₈反相色谱柱;BS110S电子分析天平;磁力搅拌器;PHS-3精密酸度计;JY92-II D超声波细胞粉碎机(宁波新芝公司),其中,变幅杆配置直径为6 mm的钛探头,超声频率为20 kHz.

1.2 实验方法

将50 mL浓度为50 mg·L⁻¹、20 mg·L⁻¹、10 mg·L⁻¹、5 mg·L⁻¹、2 mg·L⁻¹的TC溶液分别置于反应器中进行超声,探讨TC初始浓度对其降解效果的影响.取50 mL 20 mg·L⁻¹的TC溶液,使用 H_2SO_4 或

2011年10月13日收稿.

* 江苏省科技项目(BK2009414);江苏省“青蓝工程”人才项目;江苏省环保科研课题(201017);江苏省“六大人才高峰”资助项目;江苏省大学生实践创新计划项目(11CX006)资助.

** 通讯联系人, Tel:025-58731531, E-mail:guocumt@nuist.edu.cn

NaOH 调节其 pH 值分别为 3、5、7、9 与 11 后进行超声,以研究溶液酸碱性对 TC 降解的影响. 根据实验需要,向 TC 溶液中分别加入一定浓度的 H_2O_2 、 TiO_2 、 Na_2CO_3 以研究不同添加剂对 TC 超声降解的影响,并剖析超声降解 TC 的机理. 每组实验都进行平行实验以考察其稳定性.

1.3 分析方法

TC 浓度采用高压液相色谱进行分析. 流动相:A 为乙腈,B 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钠 ($\text{pH}=2.5$), A:B=20:80,流量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 30°C ,检测波长 355 nm ,进样量为 $20 \mu\text{L}$.

TC 超声降解后的产物采用液质联用仪进行测定. 色谱条件:流动相:A 为乙腈,B 为 0.5% 甲酸, A:B=50:50 (V:V),流量为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温: 30°C ,进样量为 $10 \mu\text{L}$;质谱条件:电喷雾离子源 (ESI),负离子模式,全扫描,鞘气、吹扫气均为氮气,鞘气流速为 35 arb ,吹扫气流速为 5 arb ,碰撞气体为氦气,毛细管电压 -41 V ,离子源温度 300°C ,离子源电压 4.5 kV ,电流 $80 \mu\text{A}$,扫描范围 m/z 50—800.

2 结果与讨论

2.1 超声功率的 TC 降解效果的影响

在超声波作用下,超声场中产生的空化泡在爆炸瞬间能产生上千度的高温 (高于 5000 K) 与几百个大气压的高压 (高压 $5 \times 10^7 \text{ Pa}$). 进入空化泡中的水分子在极度的高温高压微环境中发生分裂及链式反应,产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 H_2O_2 (见反应式(1)—(4)). 同时空化泡爆炸产生的冲击波和高速射流可使自由基与 H_2O_2 进入到空化泡外的主体溶液中,通过未配对的电子继续氧化降解水中的有机物^[17].



图 1 所示是不同超声功率下, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TC 超声 150 min 后的降解效果. 从图 1 可见,随着功率的增加,去除率先增大后减小,在超声功率为 100 W 、 200 W 条件下超声 150 min 后 TC 去除率分别为 33.13%、35.16%,这是由于超声功率的增大,在单位时间内产生了更多的空化泡,超声的空化效应以及自由基效应增强,溶液中 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度增大,促进了 TC 的氧化降解过程. 但是随着超声功率的继续增加,TC 去除率反而减小,在超声功率为 300 W 、 400 W 、 500 W 、 600 W 条件下超声 150 min 后,TC 去除率降为 33.51%、31.87%、29.84%、24.13%,这是由于超过一定功率后,空化泡会在声波负压相阶段长得过大而形成声屏障,在随后的声波压缩阶段不能瞬间完全崩溃,致使系统利用超声能量效率降低,降解速度反而下降^[18]. 因此,可以得知,超声波降解 TC 的最佳超声功率为 200 W ,本实验其余部分均在 200 W 功率条件下进行超声降解.

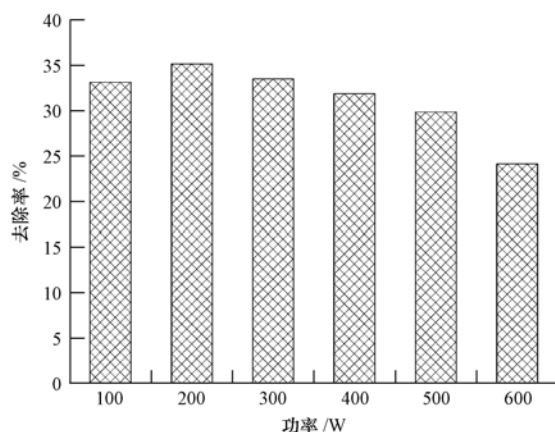


图 1 超声功率对 TC 降解的影响

Fig. 1 Effect of ultrasonic power on Tetracycline (TC) degradation by ultrasound

2.2 TC 初始浓度对超声降解的影响

不同初始浓度的 TC 溶液在超声下的去除率如图 2 所示. 可以看出, 初始浓度对 TC 的超声降解影响较大, TC 初始浓度为 2、5、10、20 与 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其在超声 150 min 后的去除率分别为 98.04%、73.47%、60.40%、43.17% 和 31.33%, 由此可见, TC 初始浓度越低, 在相同超声时间下的 TC 去除率越高, 这可能是由于当超声频率一定时, 产生的氧化活性物总量是一定的, 因此当初始浓度增加时, 去除率势必下降; 而在同一初始浓度下, TC 的超声降解速率随时间逐渐降低, 这主要是因为随着时间的增加, 超声对 TC 的降解逐渐达到饱和所致.

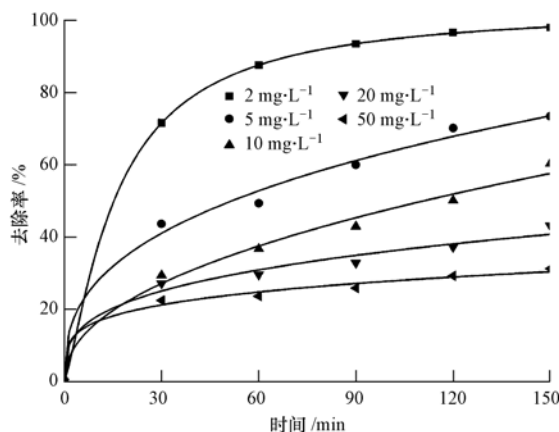


图 2 初始浓度对 TC 超声降解的影响

Fig. 2 Effect of initial TC concentration on the degradation of TC by ultrasound

2.3 pH 对 TC 超声降解的影响

图 3 是 pH 值对 TC 超声降解的影响, 由图 3 可见, 溶液 pH 值的改变对 TC 的超声降解有较大影响, 在超声时间为 150 min, 溶液 pH 值为 3、5、7、9、11 时, TC 去除率分别为 62.31%、50.39%、50.17%、57.73%、97.06%. 在酸性和碱性条件下, TC 降解效果均有明显提高, 而且碱性条件下 TC 的去除率高于酸性条件下, 在 pH 值为 11 时的去除率约为不经 pH 调节的 TC 溶液的 2 倍. 下文中讨论了酸碱性条件下 TC 超声降解的机理.

2.4 超声联合 H_2O_2 工艺对 TC 的降解

在初始质量浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液中加入不同浓度的 H_2O_2 , 降解效果见图 4. 由图 4 可以看出, H_2O_2 的加入在一定程度上促进 TC 的超声降解, 随着 H_2O_2 浓度增加, 对 TC 降解促进的程度增大. 在超声时间为 150 min、 H_2O_2 的添加量为 0、5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TC 的去除率分别为 43.17%、51.79%、54.05%、67.21%. 超声组合 H_2O_2 对 TC 表现出来的促进效应主要归因于添加 H_2O_2 可增加溶液中的 $\cdot\text{OH}$, 从而促进 TC 的氧化降解.

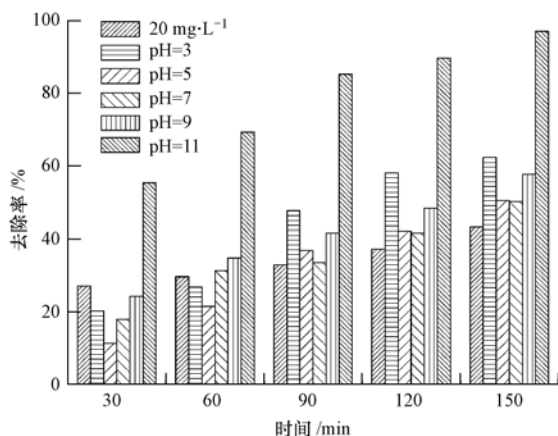


图 3 pH 值对 TC 超声降解的影响

Fig. 3 Effect of pH on the degradation of TC by ultrasound

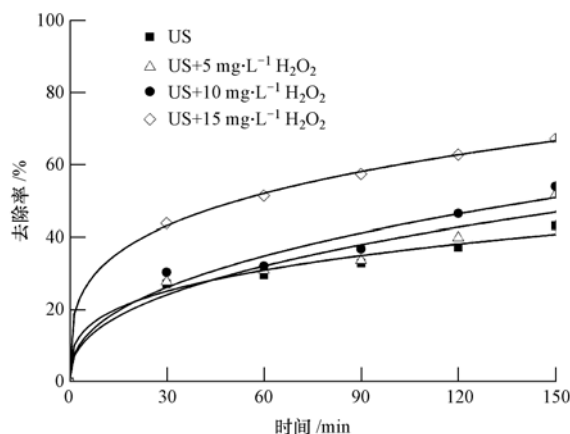


图 4 超声组合 H_2O_2 工艺对 TC 的降解

Fig. 4 TC degradation by the combined process of ultrasound and H_2O_2

2.5 超声联合 TiO_2 对 TC 的降解

在初始质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液中加入不同质量的 TiO_2 , 降解效果见图 5. 从图 5 中可见, TiO_2 的加入对 TC 的去除具有明显的促进效果, 并且随着 TiO_2 投加量的增多, 去除率也随之提高. 当投加量分别为 $0, 0.5, 1.0, 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 超声 150 min 后 TC 的去除率分别为 43.17%、55.74%、71.17%、85.72%. TiO_2 催化超声降解有机物的机理虽然仍有待深入研究, 但是目前大致存在两种观点: 一种是声致发光机理, 即超声波在水溶液中可以产生波长范围相当大的光, 其中紫外光部分可以使 TiO_2 晶体发挥光催化剂的作用. 另一种是高热激发机理, 即超声波在水中产生的“热点”温度高达几千 K 甚至上万 K 本身就可以使水分子产生氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$, 但效率较低. 而当存在于水相中的 TiO_2 晶体获得这部分能量后同样可以将电子激发, 产生空穴进而导致 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 最终降解有机污染物^[19].

2.6 超声联合 Na_2CO_3 对 TC 的降解

在初始质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液中加入不同浓度的 Na_2CO_3 溶液, 降解效果见图 6. 从图 6 中可见, Na_2CO_3 的加入对 TC 的去除亦具有明显的促进效果, 并且随着 Na_2CO_3 浓度的增加, 对 TC 降解促进的程度增大. 在超声时间为 150 min、 Na_2CO_3 的添加量为 $0, 5, 10, 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TC 的去除率分别为 43.17%、54.80%、73.89%、90.50%. 这可能是因为随着 Na_2CO_3 的加入, 由于弱酸离子在水溶液中水解, 为溶液提供了碱性条件, 促进了溶液中 TC 的降解, 同时也说明了 pH 值对 TC 的降解有很大的影响.

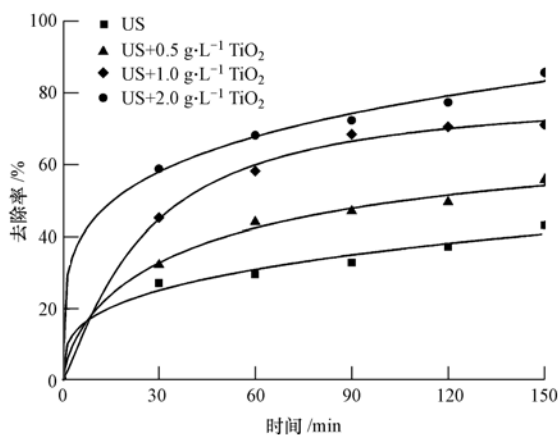


图 5 超声联合 TiO_2 对 TC 的降解效果

Fig. 5 TC degradation by the combined process of ultrasound and TiO_2

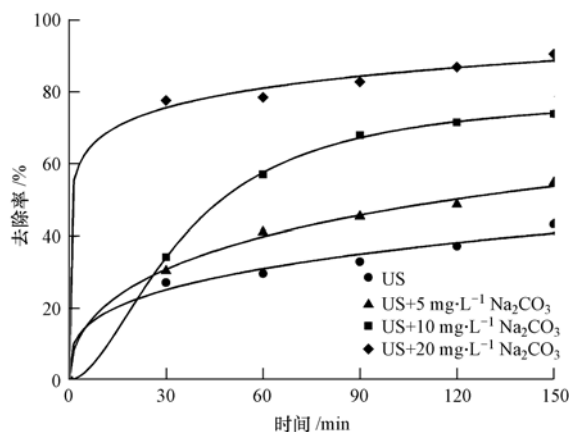


图 6 超声联合 Na_2CO_3 对 TC 的降解效果

Fig. 6 TC degradation by the combined process of ultrasound and Na_2CO_3

2.7 超声降解 TC 的机理研究

2.7.1 Gaussian 软件测定

使用 Gaussian 03 软件 DFT 理论在 B3LYP/6-31G(d) 水平下, 优化 TC 的几何构型. 如图 7 所示, N51 带有最大的负电荷, 因此, 在 $\cdot\text{OH}$ 自由基的亲电进攻下, N51-H53 最容易断裂, 生成羟氨基-NHOH (图 8-I). 当溶液呈酸性时 (图 8-II), O50 容易与氢离子形成羟基 $\cdot\text{OH}$, 同时, 生成碳正离子⁺C49, ⁺C49 接受 H_2O 分子中 O 原子上的孤电子对, 然后脱去一个质子, 生成反应中间体 C, 中间体 C 中的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的 O—H 键打开, O50 上的电子进攻 C49 使 C49—N51 键断开, O50 与 C49 形成双键, 生成羧基—COOH, 从而得到 R—COOH (E), N51 接受 $\text{H} \cdot$ 生成 D; 当溶液呈碱性时 (图 8-III), C49 容易接受 OH^- 形成 C—OH, 同时 C49—N51 键打开, 与 OH^- 的负电子形成电子对, 生成 R—COOH (E) 及带负电的羟氨基—NHOH (F), 羟氨基中的 N 从 H_2O 分子得到一个 H 生成羟氨 (D) 与 OH^- , 从而形成循环反应, 这也与碱性条件下降解率高于酸性条件下降解率的事实相符. 具体的降解机理过程如图 8 所示, 因此, 从反应过程可以推断, TC 的超声降解主要是以 $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化为主.

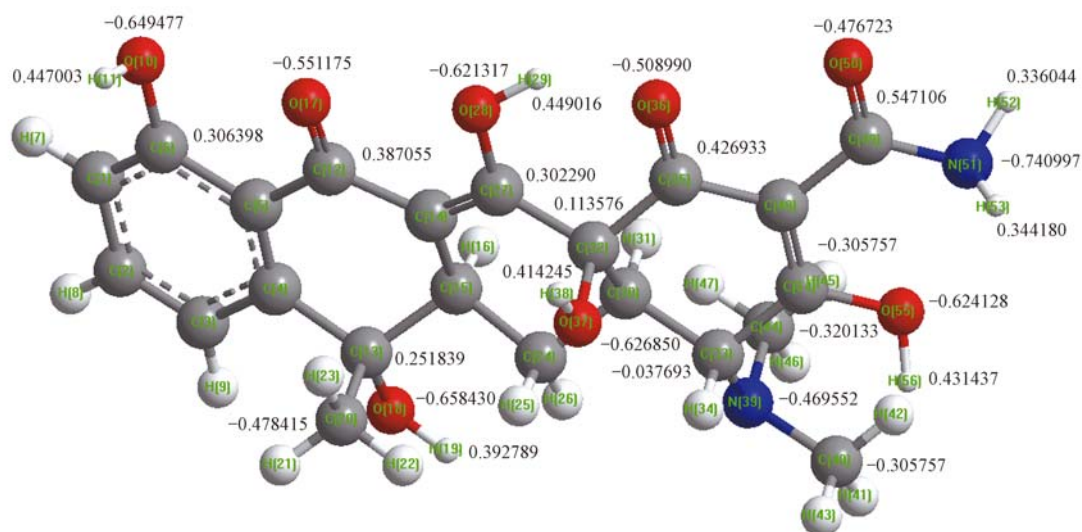
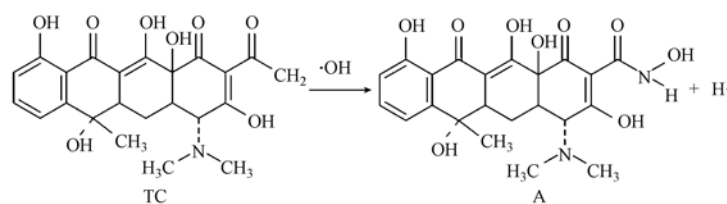


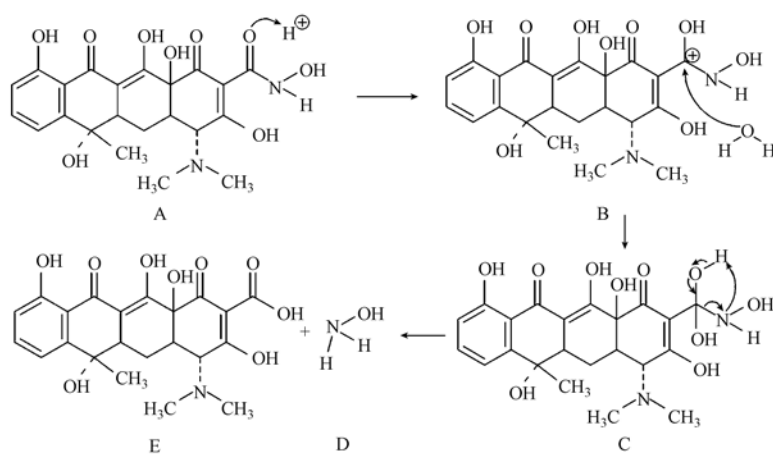
图7 四环素结构图及电荷分布

Fig.7 Computer-modelled TC structure and its charge distribution

I. 四环素 (TC) 受 $\cdot\text{OH}$ 自由基攻击, N51—H53 断裂, 生成羟氨基 -NHOH(A)



II. 当溶液呈酸性时的降解过程



III. 当溶液呈碱性时的降解过程

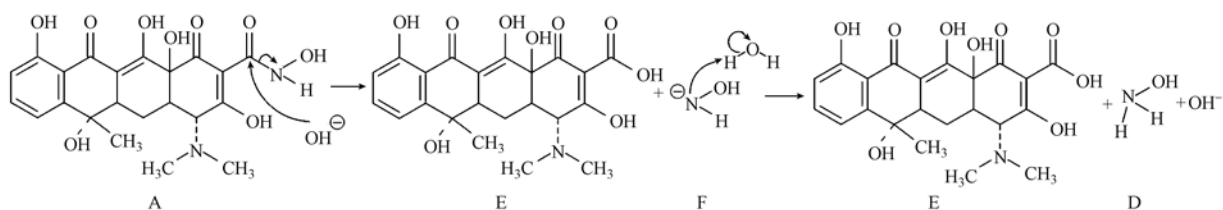


图8 TC 的超声降解机理过程

Fig.8 Proposed degradation mechanisms of TC by ultrasound

2.7.2 LC-MS 测定结果

图 9 是 TC 超声后的 LC-MS 质谱图,从图 9 中可以发现, m/z 为 462.6 代表图 8 中受到 $\cdot\text{OH}$ 自由基进攻后生成的中间产物 A, m/z 为 445.8 代表图 8 中的降解产物 E,因此 LC-MS 的结果验证了降解反应主要是基于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化,同时也说明了 Gaussian 软件可以很好地预测降解反应机理。

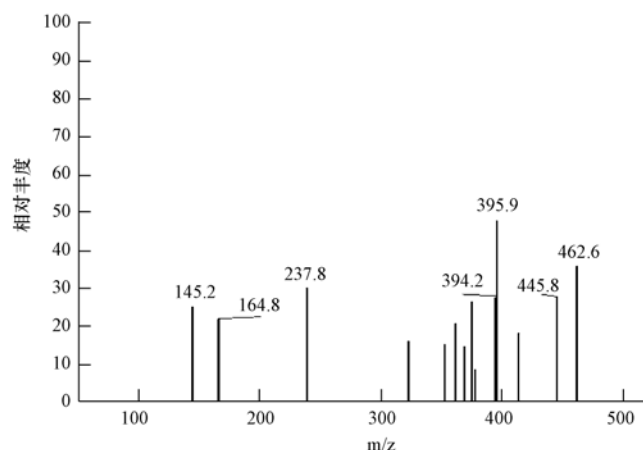


图 9 TC 超声后的 LC-MS 质谱图

Fig. 9 LC-MS spectrum of TC after ultrasound degradation

3 结论

(1) 超声辐照可有效降解水中 TC,低浓度 TC 有利于其超声辐照降解,这为水中微量 TC 的去除提供思路。

(2) 溶液 pH 值的改变对 TC 降解有较大影响,在酸性和碱性条件下,TC 降解效果均有明显提高,而且碱性条件下 TC 的降解率高于酸性条件下。

(3) 相对于单独超声,超声/ H_2O_2 、超声/ TiO_2 以及超声/ Na_2CO_3 工艺在一定程度上都可以促进水中 TC 的降解。

(4) 超声降解 TC 是以 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化为主,Gaussian 计算结果及 LC-MS 测定结果均支持了对 TC 降解机理的假设。

参 考 文 献

- [1] 徐维海,张干,邹世春,等.典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J].环境科学,2007,28(8):1779-1783
- [2] 李彦文,莫测辉,赵娜,等.菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究[J].环境科学,2009,30(6):1762-1766
- [3] Bruce J R, Paul K S L, Michael M. Emerging chemicals of concern: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(9): 913-920
- [4] Brij V, John V H, Richard D R. Behaviour and fate of tetracycline in river and wet land waters on the Canadian Northern Great Plains [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2007, 42:109-117
- [5] 程雪梅,苏青云,胡炎明.液相色谱-串联质谱法分析海产品中四环素类药物残留[J].质谱学报,2009,30(2):74-77
- [6] 李国亭,郭宇杰,汪宁改.高锰酸钾降解四环素的过程研究[J].华北水利水电学院学报,2009,30(5):77-79
- [7] 穆容心,李丽媛,邵芸,等. TiO_2 纳米棒对四环素的光催化降解[J].环境化学,2010,29(3):476-480
- [8] Ilza D, Mariana O A, Rodinei A, et al. Monitoring the degradation of tetracycline by qzone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. American Society for Mass Spectrometry, 2007, 18: 679-687
- [9] Vedenyapina M D, Erenicheva Y N, Pavlov V A, et al. Electrochemical degradation of tetracycline [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, 81(5): 800-802
- [10] 张凌,楚红英,常志显,等.超声波光催化协同降解对甲基苯磺酸水溶液的机理研究[J].环境工程学报,2011,5(4):819-824
- [11] 张萍,季彩宏,韩萍芳,等.超声协同 TiO_2 光催化降解 4,4'-二溴联苯[J].环境工程学报,2010,4(8):1823-1827
- [12] 郭照冰,郑正,胡文勇,等.2,4-二硝基酚的超声波及协同降解研究[J].环境科学学报,2004,24(2):237-241

- [13] Guo Z B, Feng R. Ultrasonic irradiation-induced degradation of low-concentration bisphenol A in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163: 855-860
- [14] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 高级氧化技术在抗生素废水处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2006, 26(8): 13-17
- [15] 魏瑞霞, 陈菊香. 超声技术处理难降解有机物的影响因素[J]. *环境科技*, 2009, 22(1): 64-66
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.04 [CP]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- [17] 马艳, 高乃云, 姚娟娟, 等. 水中盐酸四环素的超声辐照降解[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8): 147-152
- [18] 张光明, 常爱敏, 张盼月. 超声波水处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006: 62
- [19] 任百祥, 孙淑波. Fe_2O_3 掺杂 TiO_2 催化超声降解染料工业废水的研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(8): 36-39

Degradation of tetracycline in aqueous solution by ultrasonic irradiation

GUO Zhaobing^{1,2,*} ZHOU Fei^{1,2} ZHANG Chaozhi^{1,2} LIN Mingyue^{1,2}
WU Menglong^{1,2} BAO Chunxiao^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing, 210044, China)

ABSTRACT

The effects of ultrasonic power, initial concentrations, solution pH values and additives (H_2O_2 , TiO_2 and Na_2CO_3) on the degradation efficiencies of TC by ultrasound (US) were studied. Experimental results show that low-concentration TC was effectively removed by ultrasonic irradiation in aqueous solution. The presence of OH^- remarkably enhanced TC removal efficiencies. In addition, H_2O_2 , TiO_2 and Na_2CO_3 also promoted ultrasonic induced degradation of TC to some extent. TC ultrasonic degradation mechanism was mainly ascribed to $\cdot\text{OH}$ oxidation, which was supported by the results of quantum chemical calculations and LC-MS measurement.

Keywords: tetracycline, ultrasonic, degradation, Gaussian.