

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0166

徐秀娟,吕宝玲,许婷婷,等.2017.UV/H₂O₂ 氧化降解克拉霉素的反应动力学及影响因素[J].环境科学学报, 37(9): 3419–3426

Xu X J, Lü B L, Xu T T, et al. 2017. Degradation of clarithromycin by UV/H₂O₂ process: reaction kinetics and impact factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(9): 3419–3426

UV/H₂O₂ 氧化降解克拉霉素的反应动力学及影响因素

徐秀娟,吕宝玲,许婷婷,王潇晓,李威*,张银龙

南京林业大学南方现代林业协同创新中心,生物与环境学院,南京 210037

收稿日期: 2017-02-16 修回日期: 2017-04-17 录用日期: 2017-05-02

摘要: 克拉霉素用量大、检出频率高、生态风险大,已被欧盟列为优先监测污染物。针对传统污水处理厂难以完全去除克拉霉素的问题,主要研究了 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的效果和反应动力学。探讨了 pH、天然有机质(NOM)和水中共存阴、阳离子对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响。结果表明:单一 UV 对克拉霉素的光降解符合准一级反应动力学模型,其反应速率常数为 0.0016 min⁻¹。UV/H₂O₂ 对克拉霉素的降解符合准一级反应动力学模型,且克拉霉素的降解速率随 H₂O₂ 浓度的增大而增大。在 H₂O₂ 浓度为 40 mmol·L⁻¹ 时,克拉霉素降解的反应速率常数为 0.0284 min⁻¹。克拉霉素与 ·OH 的二级反应速率常数为 (2.36±0.20) × 10¹⁰ L·mol⁻¹·s⁻¹。碱性条件有利于克拉霉素的降解; NOM (2~10 mg·L⁻¹) 会抑制克拉霉素的降解,且随 NOM 浓度增大而增大;共存阴离子 CO₃²⁻ 对克拉霉素降解无影响, HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 会抑制克拉霉素的降解,抑制程度的大小顺序为 NO₃⁻>HCO₃⁻>Cl⁻;共存阳离子 Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺ 会抑制克拉霉素的降解,抑制程度的大小顺序为 Fe³⁺>Cu²⁺>Mg²⁺>Ca²⁺。

关键词: 抗生素;克拉霉素;UV/H₂O₂;反应动力学;影响因素

文章编号: 0253-2468(2017)09-3419-08

中图分类号: X703

文献标识码: A

Degradation of clarithromycin by UV/H₂O₂ process: reaction kinetics and impact factors

XU Xiujuan, LÜ Baoling, XU Tingting, WANG Xiaoxiao, LI Wei*, ZHANG Yinlong

Co-Innovation Center for Sustainable Forestry in Southern China, College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037

Received 16 February 2017;

received in revised form 17 April 2017;

accepted 2 May 2017

Abstract: European Union (EU) has listed clarithromycin (CLA) in the priority pollutants due to its high usage, frequently detection in environment and high ecosystem risk. As conventional wastewater treatment plant cannot remove CLA completely, the degradation efficiency and reaction kinetics of CLA by UV/H₂O₂ were studied, the effects of pH, natural organic matter (NOM), cations and anions on the degradation of CLA were also investigated. The results show that the degradation of CLA by UV follows pseudo-first-order kinetics, and the reaction rate constant was 0.0016 min⁻¹. The degradation of CLA by UV/H₂O₂ also follows pseudo-first-order kinetics, and the removal efficiency increased with the H₂O₂ concentration. The degradation rate constant of CLA can reach up to 0.0284 min⁻¹ with H₂O₂ concentration of 40 mmol·L⁻¹. The second reaction rate constant between CLA and ·OH was (2.36±0.20) × 10¹⁰ L·mol⁻¹·s⁻¹. alkaline pH is favorable for the degradation of CLA. The presence of NOM (2~10 mg·L⁻¹) inhibited the degradation of CLA, and the inhibition effect is enhanced with the increasing of NOM concentration. Anion CO₃²⁻ showed no effect on the degradation of CLA, while HCO₃⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ inhibited the degradation of CLA following the order of NO₃⁻>HCO₃⁻>Cl⁻. Cation Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ inhibited the degradation of CLA in the order of Fe³⁺>Cu²⁺>Mg²⁺>Ca²⁺.

Keywords: antibiotics; clarithromycin; UV/H₂O₂; reaction kinetics; impact factors

基金项目: 江苏省高校自然科学基金面上项目(No.15KJB610006); 江苏省自然科学基金项目(No.BK20160930)

Supported by the Natural Science Fund for Colleges and Universities in Jiangsu Province(No.15KJB610006) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province(No.BK20160930)

作者简介: 徐秀娟(1992—),女,E-mail: 1363627965@qq.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: uwliwei@163.com

Biography: XU Xiujuan (1992—), female, E-mail: 1363627965@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: uwliwei@163.com

1 引言(Introduction)

近年来, 抗生素在环境中的污染特征、环境归趋和生态风险已引起了广泛关注(Kummerer, 2009). 克拉霉素(Clarithromycin, CLA) 是一种典型的大环内酯类抗生素, 主要通过阻断转肽作用和 mRNA 位移而抑制细菌蛋白质合成, 从而预防和治疗组织感染(于守汎, 2001). 克拉霉素是最常用的一种大环内酯类抗生素. 1999 年, 瑞士的克拉霉素的个人消费量为 1.74 t(Mcardell *et al.*, 2003); 2004 年, 法国的克拉霉素消耗量可达 15.02 t(Vione *et al.*, 2009). 由于其大量使用, 克拉霉素已经在污水处理厂、河流、海洋、沉积物等环境介质中频繁检出(Michael *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013; 伍婷婷等, 2013). 尽管环境水体中克拉霉素的检出浓度较低($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 但却对敏感生物具有较大的生态毒性效应. 如 Baumann 等(2015) 发现克拉霉素对水华鱼腥藻的生长率的半数抑制浓度为 $12.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 对其生长量的半数抑制浓度为 $5.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Zhang 等(2013) 也发现克拉霉素对水生藻类具有较高的生态风险. 2015 年, 欧盟已将克拉霉素列为水体中的优先监测污染物(Barbosa *et al.*, 2016).

传统污水处理厂不能有效去除克拉霉素等大环内酯类抗生素(Mcardell *et al.*, 2003; Dong *et al.*, 2016), 而高级氧化技术则被认为是一种去除水中抗生素等微量污染物的有效方法(李文君等, 2011; Ikehata *et al.*, 2006). UV/ H_2O_2 是一种典型的高级氧化技术, 它能产生氧化性极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 攻击有机物从而使其完全矿化或部分分解(邓靖等, 2013). 研究表明, UV/ H_2O_2 可有效去除卡马西平、羟苯甲酮等新型污染物(邓靖等, 2013; 冯欣欣等, 2015; Lin *et al.*, 2016; Afonso-Olivares, *et al.*, 2016; Miralles-Cuevas *et al.*, 2017). Kim 等(2009) 研究了 UV 和 UV/ H_2O_2 对多种药品与个人护理用品的降解, 发现 UV/ H_2O_2 能够氧化降解克拉霉素. 在纯水和污水处理厂出水中的一级反应速率常数分别为 0.0017 s^{-1} 和 0.0011 s^{-1} . 但 UV/ H_2O_2 对克拉霉素降解的影响因素及反应动力学尚未阐述透彻. 因此, 本文主要考察 UV/ H_2O_2 氧化降解克拉霉素的反应动力学, 以及水质特征(pH、天然有机质、水中共存阴离子和阳离子) 对 UV/ H_2O_2 降解克拉霉素效果的影响, 以期水环境中克拉霉素的去除提供一定的数据和理论依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

克拉霉素(纯度 >95%) 购于 TCI(上海) 化成工业发展有限公司. 称取一定量的克拉霉素溶于乙腈中, 配成 $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的克拉霉素储备液, 使用时稀释至所需浓度; 天然有机质(NOM, 2R101N) 购于国际腐殖酸协会; 过氧化氢酶(Catalase, 来源于牛肝脏 $\geq 3000 \text{ U}$) 和乙酸铵购于阿拉丁生化科技股份有限公司; 过氧化氢(质量浓度 30%)、高锰酸钾、冰乙酸(色谱纯)、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、硝酸钠、氯化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、三氯化铁、氯化镁、氯化铜、氯化钙购于国药集团化学试剂有限公司; 对氯苯甲酸(pCBA) 购于 Sigma-Aldrich 化学试剂公司; 乙腈(色谱纯) 和甲醇(色谱纯) 购于美国天地有限公司. 除特别说明外, 所用的化学试剂纯度为分析纯. 实验用水为 Millipore 超纯水.

2.2 实验装置

光降解实验均在 XPA-7 型旋转式光化学反应仪中进行(南京霄江机电厂), 其剖面图见图 1. 光化学反应仪主体为圆柱形, 12 支石英试管环绕一周, 均匀分布在光源周围, 反应过程中试管可绕光源旋转. 光源为 500 W 中压汞灯+紫外滤光片, 实验溶液置于 50 mL 石英试管中, 试管反应中心处的光强为 $4.05 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (采用 UV-A 辐照计测定, 北京师范大学光电仪器厂).

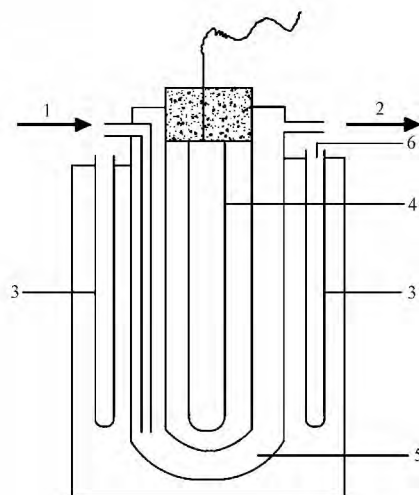


图 1 光化学反应仪实验装置剖面图(1. 进水口, 2. 出水口, 3. 反应试管, 4. 光源, 5. 冷凝套, 6. 取样口)

Fig.1 Schematic diagram of the photo-chemical reactor (1. water inlet, 2. water outlet, 3. reaction tubes, 4. UV light source, 5. condenser jacket, 6. sampling place)

2.3 实验方法

UV/H₂O₂ 氧化降解克拉霉素的反应动力学试验在 10 mmol·L⁻¹ 的磷酸盐缓冲溶液中进行 (pH 为 7). 加入一定量的克拉霉素缓冲溶液, 使其初始浓度为 20 mg·L⁻¹ (26.7 μmol·L⁻¹). 之后加入一定浓度的 H₂O₂, 将试管置于光化学反应仪开始反应, 一段时间后 (0、15、30、45、60、90、120、180 和 360 min) 取样测定克拉霉素的浓度. 每个样品两个平行, 同时设置单一 UV 和单独 H₂O₂ 作为 UV/H₂O₂ 的对照组.

为评估 UV/H₂O₂ 对实际污水中克拉霉素的去除效果, 研究了水质特征, 包括 pH、NOM、阴离子和阳离子对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响. 研究 pH 的影响时, 水样的 pH 设置为 4、5、6、7、7.5、8 和 9, 通过 10 mmol·L⁻¹ 的磷酸盐配制得到. NOM 的浓度为 2、5 和 10 mg·L⁻¹. 阴离子 (NO₃⁻、Cl⁻、CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻) 和阳离子 (Cu²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Fe³⁺) 的浓度设置为 1 mmol·L⁻¹. 克拉霉素的初始浓度为 20 mg·L⁻¹, H₂O₂ 的初始浓度为 40 mmol·L⁻¹. 反应溶液配好后, 置于光化学反应仪开始反应, 一段时间后取样测定克拉霉素的浓度.

2.4 克拉霉素测定方法

克拉霉素浓度采用高效液相色谱 (Ultimate 3000, Dionex) 进行测定. 色谱柱为安捷伦 Eclipse Plus C₁₈ 柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈和 20 mmol·L⁻¹ 的乙酸铵溶液 (pH 6), 两者的体积比为 45 : 55, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 35 °C, 紫外检测波长 210 nm, 进样量 100 μL.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 单一 UV 和 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的反应动力学

实验首先比较了单一 UV、投加 H₂O₂ 和 UV/H₂O₂ 氧化降解克拉霉素的效果. H₂O₂ 的氧化能力 (1.77 V) 较低, 因此, 在实验时间内 (180 min), 单独投加 H₂O₂ 并未引起克拉霉素的明显降解 (数据未列出). 单一 UV 和 UV/H₂O₂ 对克拉霉素的去除效果见图 2a. 由图 2a 可知, 单一 UV 照射可导致克拉霉素的光降解, 且其降解效率随时间的延长而增大, UV 照射 360 min 后, 克拉霉素的去除率可达到 46.2%. 这可能是由于克拉霉素吸收紫外光后跃迁至其三重态 (式 (1)), 并转化为降解产物. UV/H₂O₂ 工艺可以大大提高克拉霉素的降解率. 在 H₂O₂ 浓度为 5 mmol·L⁻¹ 时, UV/H₂O₂ 氧化处理 360 min 后, 克拉

霉素的去除率可提高到 92.1%. 这是由于在 H₂O₂ 在 UV 照射下, 产生了具有强氧化能力的活性物质羟自由基 (·OH), 攻击克拉霉素使其降解, 反应过程如式 (2) 和 (3) 所示.

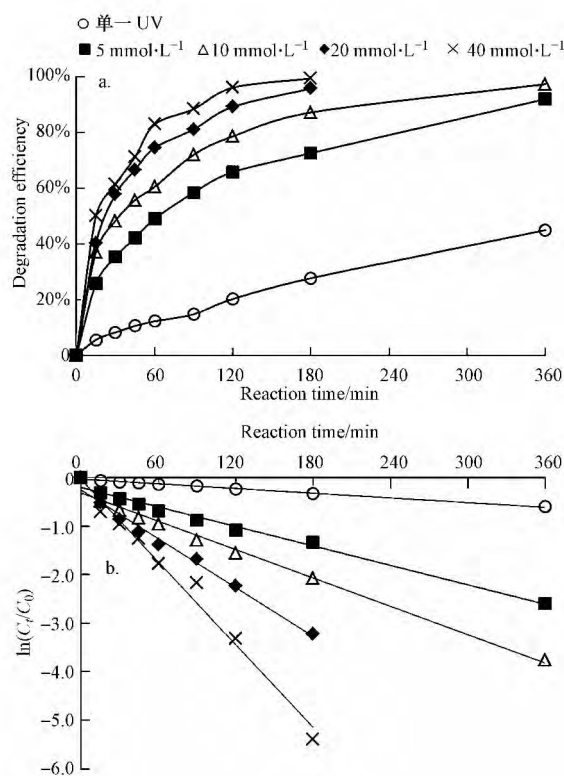
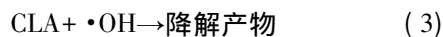
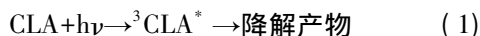


图2 单独 UV 和 UV/H₂O₂ 对克拉霉素的降解效率 (a) 和反应动力学 (b)

Fig.2 Degradation efficiency (a) and reaction kinetics (b) of clarithromycin by UV and UV/H₂O₂

H₂O₂ 的投加量直接决定了 UV/H₂O₂ 反应体系中 ·OH 的量, 进而决定了克拉霉素的降解效果. 图 2a 表明了不同浓度的 H₂O₂ 对克拉霉素降解率的影响. 随着 H₂O₂ 浓度的增加, 克拉霉素的去除率也逐渐增加. 当 H₂O₂ 的初始浓度为 5 mmol·L⁻¹ 时, 反应 180 min 后克拉霉素的去除率为 72.7%; 而当 H₂O₂ 的初始浓度增加到 40 mmol·L⁻¹ 时, 180 min 后克拉霉素的去除率即可达到 99.5%.

另一方面, 克拉霉素的降解率随反应时间的增加而增加. 如在 H₂O₂ 浓度为 20 mmol·L⁻¹ 时, 反应 30 min 和 360 min 后, 克拉霉素的去除率分别为 48.4% 和 97.5%. 采用一级动力学模型 (式 (4)) 对不

同 H_2O_2 浓度下克拉霉素随时间的降解数据进行拟合,并根据式(5)计算克拉霉素的半衰期,结果如图2b和表1所示.由图2b和表1可见,可决系数 $R^2 > 0.98$,说明克拉霉素的降解符合准一级反应动力学,而且反应速率常数随 H_2O_2 浓度增大而增大.这主要是因为投加的 H_2O_2 越多,产生的 $\cdot\text{OH}$ 也越多,从而反应速率也越快.在 H_2O_2 浓度为 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,克拉霉素降解的一级反应速率常数可达到 0.0284 min^{-1} .而Kim等(2009)研究发现 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对纯水中克拉霉素降解的一级反应速率常数为 0.0017 s^{-1} .两者的差异可能是因为克拉霉素的初始浓度和所采用的光源能量的不同.另一方面,许多研究发现过量的 H_2O_2 对 $\cdot\text{OH}$ 具有捕获作用,从而导致高浓度时反应速率常数反而降低的现象(冯欣欣等,2015;何勇等,2016).在本实验中,并未出现此种情况,这可能是由于 H_2O_2 的投加量未过量.在实际工艺中,应根据克拉霉素的浓度通过实验确定最佳的 H_2O_2 投加量.

$$\ln \frac{C_{(\text{CLA})_t}}{C_{(\text{CLA})_0}} = -k_{\text{app}} t \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_{\text{app}}} \quad (5)$$

式中, $C_{(\text{CLA})_t}$ 表示反应时间 t 时克拉霉素的浓度; $C_{(\text{CLA})_0}$ 表示克拉霉素的初始浓度; k_{app} 为表观反应速率常数; t 为反应时间.

表1 不同 H_2O_2 浓度下 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解克拉霉素的一级动力学拟合参数

Table 1 Degradation parameters of pseudo-first-order kinetics model under different H_2O_2 dosages

$C_{(\text{H}_2\text{O}_2)} /$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$K_{\text{app}} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$	R^2
0	0.0016	433.1	0.9944
5	0.0067	103.4	0.9850
10	0.0098	70.7	0.9867
20	0.0168	41.3	0.9848
40	0.0284	24.4	0.9845

克拉霉素与 $\cdot\text{OH}$ 的二次反应速率常数 $k_{\text{CLA}\cdot\text{OH}}$ 通过竞争动力学模型来计算.竞争动力学模型的方法原理为克拉霉素和参照化合物同时被 $\cdot\text{OH}$ 氧化.在本研究中,参照化合物为对氯苯甲酸($p\text{CBA}$),其与 $\cdot\text{OH}$ 的二次反应速率常数 $k_{p\text{CBA}\cdot\text{OH}}$ 为 $5 \times 10^9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.克拉霉素和对氯苯甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 的反应均可用二级反应动力学方程来表示,见式(6)和(7).

$$\frac{d[\text{CLA}]}{dt} = -k_{\text{CLA}\cdot\text{OH}} [\cdot\text{OH}] [\text{CLA}] \quad (6)$$

$$\frac{d[p\text{CBA}]}{dt} = -k_{p\text{CBA}\cdot\text{OH}} [\cdot\text{OH}] [p\text{CBA}] \quad (7)$$

将式(6)与(7)相除,求积分可得到方程(8).

$$\ln \left(\frac{[\text{CLA}]_0}{[\text{CLA}]_t} \right) = \frac{k_{\text{CLA}\cdot\text{OH}}}{k_{p\text{CBA}\cdot\text{OH}}} \ln \left(\frac{[p\text{CBA}]_0}{[p\text{CBA}]_t} \right) \quad (8)$$

式中, $[\text{CLA}]_0$ 为克拉霉素在反应时间为0时的浓度; $[\text{CLA}]_t$ 为反应时间 t 由 $\cdot\text{OH}$ 氧化作用造成的克拉霉素的剩余浓度; $[p\text{CBA}]_0$ 和 $[p\text{CBA}]_t$ 分别为对氯苯甲酸在反应时间为0和 t 时的浓度; $k_{p\text{CBA}\cdot\text{OH}}$ 为对氯苯甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 的二次反应速率常数; $k_{\text{CLA}\cdot\text{OH}}$ 为克拉霉素与 $\cdot\text{OH}$ 的二次反应速率常数.

在 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理中,克拉霉素的总的降解速率常数(k_{app})可用式(9)表示(Giannakis *et al.*, 2017):

$$k_{\text{app}} = k_{\text{UV}} + k_{\cdot\text{OH}} \quad (9)$$

式中, k_{app} 为 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解克拉霉素的总的一级反应速率常数,见表1; k_{UV} 为单一UV照射下克拉霉素的反应速率常数,在本研究中为 0.0016 min^{-1} . $k_{\cdot\text{OH}}$ 为 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解克拉霉素的反应速率常数. $\cdot\text{OH}$ 氧化造成克拉霉素降解的 $\ln([\text{CLA}]_0/[\text{CLA}]_t)$ 可根据 $k_{\cdot\text{OH}}$ 乘以反应时间计算得到. $\ln([\text{CLA}]_0/[\text{CLA}]_t)$ 与 $\ln([p\text{CBA}]_0/[p\text{CBA}]_t)$ 的关系见图3,其斜率即为 $k_{\text{CLA}\cdot\text{OH}}/k_{p\text{CBA}\cdot\text{OH}}$, $k_{p\text{CBA}\cdot\text{OH}}$ 为已知值,因此,可计算得到 $k_{\text{CLA}\cdot\text{OH}}$ 为 $(2.36 \pm 0.20) \times 10^{10}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

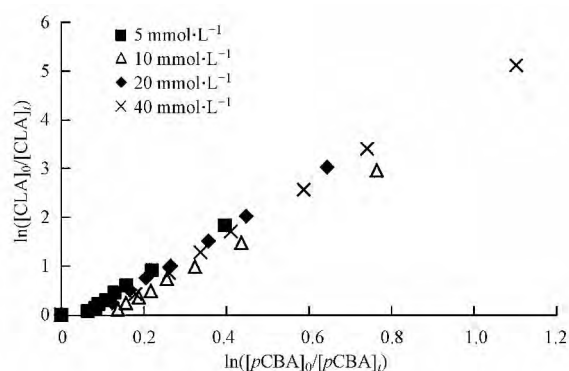


图3 不同浓度 H_2O_2 条件下 $\ln([\text{CLA}]_0/[\text{CLA}]_t)$ 与 $\ln([p\text{CBA}]_0/[p\text{CBA}]_t)$ 的关系

Fig.3 Correlation between $\ln([\text{CLA}]_0/[\text{CLA}]_t)$ and $\ln([p\text{CBA}]_0/[p\text{CBA}]_t)$ with varying H_2O_2 concentrations

3.2 水质特征对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解克拉霉素的影响

3.2.1 pH对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解克拉霉素的影响 在克

拉霉素的初始浓度为 20 mg·L⁻¹、H₂O₂ 的投加量为 40 mmol·L⁻¹、反应时间为 360 min 的条件下,考察了 pH 对克拉霉素降解的影响.采用准一级动力学拟合不同 pH 条件下克拉霉素浓度随时间的变化规律见图 4,拟合参数见表 2.由图 4 和表 2 可知,pH 4 和 pH 5 的条件下,UV/H₂O₂ 氧化降解克拉霉素的反应速率常数无明显差别.当 pH 从 6 增加到 9 时,克拉霉素的降解效率也随之增加.如在 pH 为 6 时,反应 360 min 时克拉霉素的去除效率可达到 95.5%,其反应速率常数为 0.0084 min⁻¹;当 pH 增加到 7.5 时,反应 60 min 后克拉霉素的去除率就可达到 97.1%,其反应速率常数可达到 0.0584 min⁻¹.这说明碱性条件更有利于克拉霉素的氧化降解.这可能跟不同 pH 条件下克拉霉素的解离情况有关系.克拉霉素的 pK_a 为 8.9(Sibley and Pedersen , 2008),在酸性条件下多以质子化形式存在.研究表明,与内酯环相连的红霉支糖的 O 键是·OH 的主要攻击点位之一(Radjenović *et al.* , 2009; Liu *et al.* , 2014),而在酸性条件下,H⁺ 也会加成在该点位,阻碍·OH 对克拉霉素的降

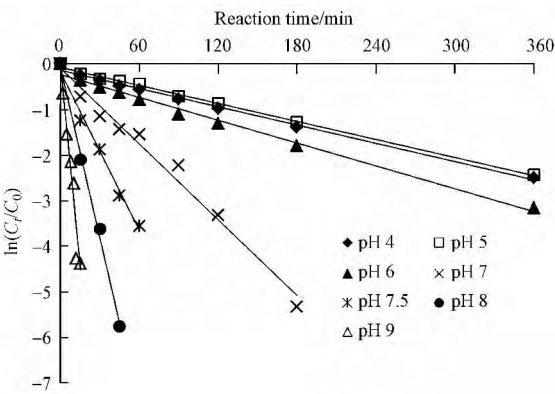


图 4 pH 对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响
Fig.4 Effect of pH on the degradation of clarithromycin by UV/ H₂O₂

表 2 不同 pH 条件下克拉霉素降解的准一级动力学模型的拟合参数
Table 2 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics model under different pH

pH	<i>k</i> _{app} /min ⁻¹	<i>t</i> _{1/2} /min	<i>R</i> ²
4	0.0067	103.4	0.9935
5	0.0066	105.0	0.9969
6	0.0084	82.5	0.9880
7	0.0277	25.0	0.9817
7.5	0.0584	11.9	0.9883
8	0.1251	5.5	0.9960
9	0.3035	2.3	0.9659

解.而在碱性条件下,克拉霉素多以分子形式存在,易于被·OH氧化降解.

3.2.2 NOM 对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响
NOM 是自然水体中普遍存在的天然高分子有机物,其成分复杂,官能团种类较多,对有机物的迁移转化具有重要影响.实验在克拉霉素浓度为 20 mg·L⁻¹、H₂O₂ 的投加量为 40 mmol·L⁻¹、pH 为 7,反应时间为 180 min 的条件下,研究了不同浓度 NOM 对 UV/ H₂O₂ 降解克拉霉素的影响,其结果见图 5 和表 3.水中的 NOM 抑制了克拉霉素的降解,且 NOM 浓度越大,其抑制效应越大.在 NOM 浓度为 2 mg·L⁻¹和 10 mg·L⁻¹时,克拉霉素光降解的反应速率常数分别为 0.0234 min⁻¹和 0.0149 min⁻¹.这可能是有两个原因造成的,①NOM 能够吸收光能,可能减少 H₂O₂ 对光能的吸收,降低·OH 的产率从而降低克拉霉素的降解效率;②NOM 又能够和·OH 反应,降低反应体系中·OH 的量,从而降低克拉霉素的反应速率.

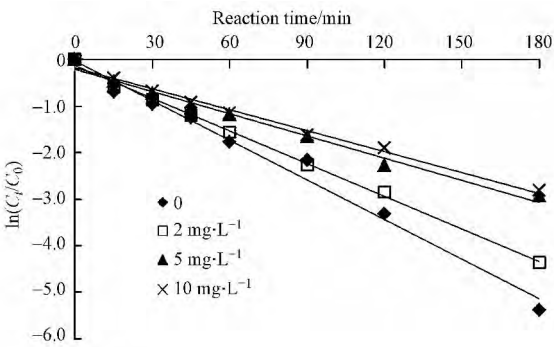


图 5 NOM 对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响
Fig.5 Effect of NOM on the degradation of clarithromycin by UV/ H₂O₂

表 3 天然有机质存在条件下克拉霉素降解的准一级动力学模型的拟合参数
Table 3 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics model in the presence of natural organic matter

天然有机质 NOM/ (mg·L ⁻¹)	<i>k</i> _{app} /min ⁻¹	<i>t</i> _{1/2} /min	<i>R</i> ²
0	0.0284	24.4	0.9845
2	0.0234	29.6	0.9970
5	0.0160	43.3	0.9836
10	0.0149	46.5	0.9884

3.2.3 共存阴离子对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响
天然水体中普遍存在着 NO₃⁻ 等阴离子,它们可能对有机污染物的光降解具有不同的影响.实验考

察了常见阴离子(NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-) 对 UV/ H_2O_2 降解克拉霉素的影响.采用准一级动力学拟合阴离子存在条件下克拉霉素浓度随时间的变化规律(图 6) 拟合参数见表 4.

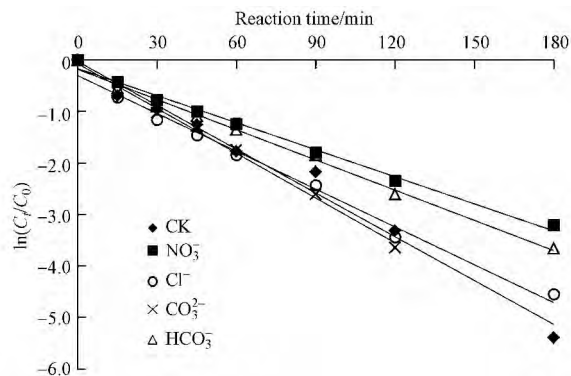


图 6 水中阴离子对 UV/ H_2O_2 降解克拉霉素的影响

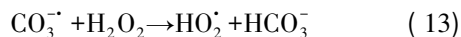
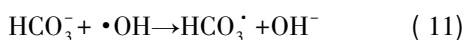
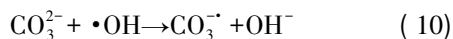
Fig.6 Effect of anions on the degradation of clarithromycin by UV/ H_2O_2

表 4 不同阴离子条件下克拉霉素降解的准一级动力学模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics model in the presence of different anions

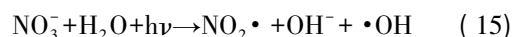
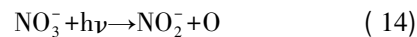
阴离子	$k_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
CK(phosphate buffer)	0.0284	24.4	0.9845
NO_3^-	0.0175	39.6	0.9923
Cl^-	0.0245	28.3	0.9880
CO_3^{2-}	0.0290	23.9	0.9941
HCO_3^-	0.0195	35.5	0.9926

由图 6 和表 4 可见,在 4 种考察阴离子中, CO_3^{2-} 对克拉霉素的降解未产生影响,其余 3 种阴离子均抑制了克拉霉素的降解。 CO_3^{2-} 是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,其反应方程式见式(10),但是由于加入 CO_3^{2-} 会增加反应体系的碱度(pH 增加到了 7.17),而碱性的 pH 有利于克拉霉素的降解,因此,加入 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CO_3^{2-} 对克拉霉素降解的综合效应表现为无显著性影响。 HCO_3^- 也是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,而且 HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 也会消耗 H_2O_2 ,反应过程见方程式(10)~(13),因此, HCO_3^- 对克拉霉素的降解表现为抑制作用.

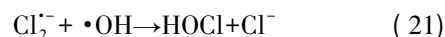
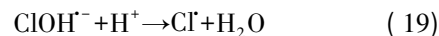
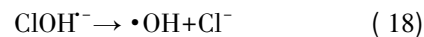


NO_3^- 对有机物的降解具有双重作用,一方面, NO_3^- 在紫外光的照射下,可产生 $\cdot\text{OH}$ (方程式

(14)~(16)),促进有机物的降解;另一方面, NO_3^- 对紫外光具有较强的吸收作用,阻碍紫外光通过溶液,从而使 UV/ H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率降低,抑制有机物的降解.由于 NO_3^- 产生 $\cdot\text{OH}$ 的作用没有它的吸收作用强(邓靖等,2013),因此 NO_3^- 抑制了克拉霉素的降解.



Cl^- 可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\text{ClOH}^{\cdot-}$, Cl^{\cdot} 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 等(方程式(17)~(21)),这些自由基可选择性的跟某些有机污染物反应,如 Cl^{\cdot} 可以与富电子化合物乙醇等发生反应(Wang *et al.*, 2013).而克拉霉素的分子结构决定了其与 Cl^{\cdot} 的反应活性较低.因此, Cl^- 对 $\cdot\text{OH}$ 的消耗抑制了克拉霉素的降解.



3.2.4 共存阳离子对 UV/ H_2O_2 降解克拉霉素的影响 实验考察了常见阳离子(Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+}) 对 UV/ H_2O_2 降解克拉霉素的影响.由于阳离子的加入引入了 Cl^- ,本实验以 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 共存时克拉霉素的光降解作为对照.采用准一级动力学拟合阳离子存在条件下克拉霉素浓度随时间的变化规律见图 7,拟合参数见表 5.由图 7 和表 5 可知,共存的阳离子抑制了克拉霉素的降解,抑制强度的大小顺序为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.反应 120 min 后,对照组中克拉霉素的去除率为 96.5%;而在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 共存条件下反应 120 min 后,克拉霉素的去除率降为 95.3%、93.7%、63.8%和 36.3%.阳离子对克拉霉素降解的抑制作用可能是由于克拉霉素与阳离子之间的络合作用(Vione *et al.*, 2009; Hamdan, 2003),而且,其抑制效果可能跟络合强度成正比. Ca^{2+} 的金属性比 Mg^{2+} 强,其配位体更容易水化,因此, Ca^{2+} 对克拉霉素光降解的抑制程度要小于 Mg^{2+} 的影响;过渡金属 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 具有多个不饱和电子轨道,可能与多个克拉霉素分子形成了稳定且复杂的络合结构(郭洪光等,2011),因此 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 对克拉霉素降解的抑制效果更强.由于克拉霉素的分子结构较复杂,很难预测具体的络合位点,但是根据之前研究(Vione

et al., 2009; Hamdan, 2003) 络合位点很可能是在内酯环的氧原子上.

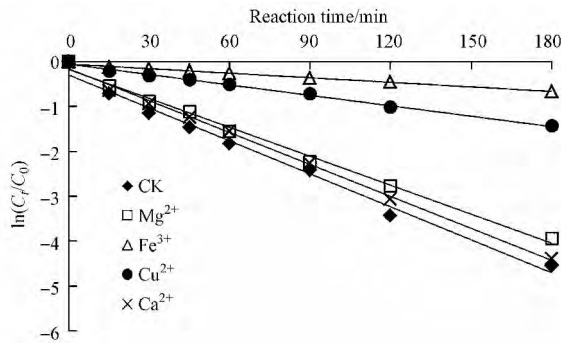


图 7 水中阳离子对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素的影响

Fig.7 Effect of cations on the degradation of clarithromycin by UV/H₂O₂

表 5 不同阳离子条件下克拉霉素降解的准一级动力学模型的拟合参数

Table 5 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics model in the presence of different cations

阳离子	k_{app}/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
CK(NaCl)	0.0245	28.3	0.9880
Ca ²⁺	0.0237	29.2	0.9961
Mg ²⁺	0.0214	32.4	0.9938
Fe ³⁺	0.0034	203.8	0.9860
Cu ²⁺	0.0077	90.0	0.9940

4 结论(Conclusions)

1) 单一 UV 对克拉霉素的光降解符合准一级反应动力学模型,其反应速率常数为 0.0016 min⁻¹.

2) UV/H₂O₂ 对克拉霉素的降解符合准一级反应动力学模型,且克拉霉素的降解速率随 H₂O₂ 浓度的增大而增大.克拉霉素与 ·OH 的二级反应速率常数为(2.36±0.20) ×10¹⁰ L·mol⁻¹·s⁻¹.

3) 水质特征对 UV/H₂O₂ 降解克拉霉素具有重要影响: 碱性条件更有利于克拉霉素的降解; NOM 会抑制克拉霉素的降解,且随 NOM 浓度增大而增大; 共存的阴离子 CO₃²⁻ 对克拉霉素降解无影响, HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 则抑制了克拉霉素的降解,其抑制程度从大到小为 NO₃⁻>HCO₃⁻>Cl⁻; 共存阳离子 Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 也会抑制克拉霉素的降解,其抑制程度从大到小为 Fe³⁺>Cu²⁺>Mg²⁺>Ca²⁺.

参考文献(References) :

Afonso-Olivares C , Fernandez-Rodriguez C , Ojeda-Gonzalez R J , *et al.*

2016. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂ [J]. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* ,329: 130-138

Barbosa M O , Moreira N F F , Ribeiro A R , *et al.* 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495 [J]. *Water Research* , 94: 257-279

Baumann M , Weiss K , Maletzki D , *et al.* 2015. Aquatic toxicity of the macrolide antibiotic clarithromycin and its metabolites [J]. *Chemosphere* ,120: 192-198

邓靖,邵益生,高乃云,等. 2013. UV/H₂O₂ 工艺对水中典型药物卡马西平的光化学降解研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)* ,44(9) : 3933-3939

Dong H , Yuan X , Wang W , *et al.* 2016. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study [J]. *Journal of Environmental Management* ,178: 11-19

冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,等. 2015. UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素[J]. *环境科学* ,36(6) : 2129-2137

Giannakis S , Hendaoui I , Milica J , *et al.* 2017. Solar photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes against the antidepressant venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment [J]. *Chemical Engineering Journal* , 308: 492-504

郭洪光,高乃云,张永吉,等. 2011. 水中环丙沙星的 UV 及 UV/H₂O₂ 光化学降解[J]. *沈阳工业大学学报* ,33(4) : 468-475

Hamdan I I. 2003. Comparative in vitro investigations of the interaction between some macrolides and Cu(II) , Zn(II) and Fe(II) [J]. *Pharmazie* ,58(3) : 223-224

何勇,陈瑛,卢丽娟,等. 2016. 基于 UV/H₂O₂ 和 UV/PS 工艺降解水体中磺胺吡啶研究[J]. *应用化工* ,45(5) : 815-819

Ikehata K , Naghashkar N J , Ei-Din M G. 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review [J]. *Ozone Science and Engineering* ,28(6) : 353-414

Kummerer K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment-A review-part I [J]. *Chemosphere* ,75(4) : 417-434

李文君,蓝梅,彭先佳. 2011. UV/H₂O₂ 联合氧化法去除畜禽养殖废水中抗生素[J]. *环境污染与防治* ,33(4) : 25-28

Lin C , Lin H , Hsu L. 2016. Degradation of ofloxacin using UV/H₂O₂ process in a large photoreactor [J]. *Separation and Purification Technology* ,168: 57-71

Liu P , Zhang H , Feng Y , *et al.* 2014. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes [J]. *Chemical Engineering Journal* ,240(6) : 211-220

Mcardell C S , Molnar E , Suter M J F , *et al.* 2003. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed , Switzerland [J]. *Environmental Science and Technology* ,37(24) : 5479-5486

Michael I , Rizzo L , Mcardell C S , *et al.* 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review [J]. *Water Research* ,47(3) : 957-995

- Miralles-Cuevas S , Darowna D , Wanag A , *et al.* 2017. Comparison of UV/H₂O₂ , UV/S₂O₈²⁻ , solar/Fe(II) /H₂O₂ and solar/Fe(II) / S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment [J]. Chemical Engineering Journal , 310: 514-524
- Radjenovic J , GodehardT M , Petrovic M , *et al.* 2009. Evidencing generation of persistent ozonation products of antibiotics roxithromycin and trimethoprim [J]. Environmental Science and Technology , 43(17) : 6808-6815
- Sibley S D , Pedersen J A. 2008. Interaction of the macrolide antimicrobial clarithromycin with dissolved humic acid [J]. Environmental Science and Technology , 42(2) : 422-428
- Vione D , Feitosa-Felizzola J , Minero C , *et al.* 2009. Photo-transformation of selected human-used macrolides in surface water: kinetics , model predictions and degradation pathways [J]. Water Research , 43(7) : 1959-1967
- Wang D , Duan X , He X , *et al.* 2016. Degradation of dibutyl phthalate (DBP) by UV-254 nm/H₂O₂ photochemical oxidation: kinetics and influence of various process parameters [J]. Environmental Science Pollution Research , 23(23) : 23772-23780
- 伍婷婷, 张瑞杰, 王英辉, 等. 2013. 邕江南宁市区段表层沉积物典型抗生素污染特征[J]. 中国环境科学, 33(2) : 336-344
- 于守汎. 2001. 克拉霉素的特点和临床应用[J]. 国外医药(抗生素分册) , 22(3) : 113-115 , 127
- Zhang R , Tang J , Li J , *et al.* 2013. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea , North China [J]. Science of the Total Environment , 450-451(2) : 197-204