

舒小华, 张倩, 杨琛, 等. 泰乐菌素的超声波降解效果及机制[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 323–331.

SHU Xiao-hua, ZHANG Qian, YANG Chen, et al. The efficiency and mechanism of ultrasonic tylosin degradation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 323–331.

泰乐菌素的超声波降解效果及机制

舒小华¹, 张倩^{2*}, 杨琛³, 许子夫², 韦惠华², 梁英², 莫德清²

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006; 2. 桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 广西 桂林 541006; 3. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006)

摘要:为研究超声波对水体中大环内酯类抗生素的去除效果,以典型的专用兽药抗生素泰乐菌素(TYL)为研究对象,考察初始浓度、溶液 pH 值、超声波功率、超声波处理时间对超声波降解效果的影响。在此基础上进一步考察 H₂O₂ 和蒙脱石分别与超声波联合降解 TYL 的效果,并对 TYL 的超声波降解机制进行了探讨。结果表明:超声波对 TYL 有一定的降解效果,在初始浓度 10 mg·L⁻¹、pH 值 11、超声波功率 280 W、超声波处理时间 90 min 的条件下, TYL 的降解率为 72%。自由基清除剂正丁醇的添加显著抑制了 TYL 的降解,而且不同超声波功率、超声波处理时间和不同初始浓度及 pH 值条件下羟基自由基的浓度变化与 TYL 降解率呈正相关,表明 TYL 超声波的降解机制可能主要是羟基自由基的氧化。溶液中添加 H₂O₂ 或蒙脱石均对 TYL 超声波降解产生协同作用, TYL 的去除率可分别提高至 80.9% 和 93.9%。H₂O₂ 可直接氧化 TYL、促进·OH 生成;蒙脱石的吸附性能及其中少量的铁均可影响溶液中·OH 含量。H₂O₂ 或蒙脱石联合超声波降解 TYL 的降解效果和降解机制与添加物质的性质密切相关,不能简单归因于羟基自由基的氧化。研究表明,合适的超声波处理方法对大环内酯类抗生素有很好的去除效果,可以考虑将超声波法用于含抗生素废水处理的工艺中。

关键词: 抗生素; 泰乐菌素; 超声降解; 高级氧化; 矿物

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)02-0323-09 doi:10.11654/jaes.2017-1098

The efficiency and mechanism of ultrasonic tylosin degradation

SHU Xiao-hua¹, ZHANG Qian^{2*}, YANG Chen³, XU Zi-fu², WEI Hui-hua², LIANG Ying², MO De-qing²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. School of Life and Environmental Science, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541006, China; 3. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to study the effect of ultrasonic waves on the removal of macrolide antibiotics from a water body, the influences of the initial concentration, pH value of the solution, ultrasonic power, and ultrasonic treatment time on ultrasonic degradation were investigated using the common veterinary antibiotic, tylosin (TYL). Moreover, combining H₂O₂ or montmorillonite with ultrasonic treatment was carried out in order to investigate the combined function of TYL degradation. On this basis, an ultrasonic degradation mechanism of TYL was also proposed in this paper. The results showed that ultrasonic treatment could degrade TYL effectively. The TYL degradation rate was 72% with an initial concentration of 10 mg·L⁻¹ TYL, pH of 11, ultrasonic power of 280 W, and ultrasonic treatment time of 90 min. The ultrasonic degradation of TYL was noticeably inhibited by the addition of the free radical scavenger. Moreover, the concentration of free radicals was positively correlated with the degradation rate of TYL under experimental conditions. These results indicated that the free radical played an important role

收稿日期: 2017-08-13 录用日期: 2017-11-06

作者简介: 舒小华(1984—),男,博士研究生,研究方向:水污染控制和矿山环境修复。E-mail: sxh-9911@163.com

*通信作者: 张倩 E-mail: qzhang0613@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41501342); 广西自然科学基金项目(2016GXNSFBA380116)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41501342); The Natural Science Foundation of Guangxi Province, China(2016GXNSFBA380116)

in the ultrasonic degradation of TYL, and the oxidation of a hydroxyl radical may be the main mechanism of ultrasonic degradation. A synergistic phenomenon for the ultrasonic degradation of TYL was observed after an appropriate amount of H_2O_2 /montmorillonite was added to the solution. The degradation efficiency of TYL was enhanced under both conditions. The ultrasonic degradation rate of TYL reached 80.9% and 93.9% when H_2O_2 or montmorillonite were combined with ultrasonic treatment, respectively. Direct oxidation and promotion of $\cdot\text{OH}$ occurred in the process of combining H_2O_2 with ultrasonic treatment. For montmorillonite, the synergism mechanism might be due to the effect on $\cdot\text{OH}$ concentration by adsorption characteristics and Fe_2O_3 in montmorillonite. The synergy of combined ultrasound degradation for antibiotics cannot be attributed solely to the oxidation of hydroxyl radicals, and it is closely related to the characteristics of any added substances. The results indicated that macrolide antibiotics could be removed efficiently by an appropriate ultrasound method. The application of ultrasound in the treatment of antibiotics wastewater should be considered.

Keywords: antibiotic; tylosin (TYL); ultrasonic degradation; advanced oxidation; mineral

细菌对抗生素的耐药性及超级细菌的出现危害了生态环境的平衡、威胁人体的健康^[1-2]。高达 60%~90% 的兽药抗生素会以母体或代谢产物的形式随粪尿和冲洗栏舍废水一起排入水体中,导致水体、土壤,甚至自来水中都检测到了抗生素的存在^[3]。为了减少抗生素对生态环境和人体健康的威胁,必须对含抗生素污水进行处理。

常见的传统生化污水处理技术(厌氧折流板、SBR、MBR 等)被尝试用于处理抗生素污水^[4-6]。尽管生化法对抗生素污水的处理有一定的效果,但由于抗生素对微生物产生的抑制作用,去除效果并不理想。为了改进传统生化法存在的缺陷和不足,一系列新的污水处理技术被研究并应用于抗生素污水的处理。其中超声空化技术因降解条件温和、无二次污染而被广泛关注^[7-8]。目前国内外主要研究该技术对卤代烃、酚类、芳香烃、农药、染料、焦化废水等有损性、难降解的有机废水的处理^[9]。鉴于其显著的去除效果,一些研究也开始将超声空化技术用于抗生素废水的处理。Naddeo 等^[10]利用超声波工艺处理了水中包括阿莫西林在内的 3 种抗生素,发现超声波对抗生素的降解具有很好的潜力,它可以提高抗生素废水的可生化性,降低废水的生物毒性。郭喜峰等^[11]报道了超声波降解四环素类抗生素的最佳条件;银仁莉^[12]报道了超声波联合臭氧氧化降解磺胺类抗生素的效果和机制;喹诺酮类抗生素(左旋氧氟沙星、环丙沙星等)的超声波降解也有相关报道^[13-14]。

尽管国内外对抗生素污水的超声空化降解研究取得了一定的成果,但是国内对该技术的研究尚处在摸索阶段。研究对象主要集中在四环素、磺胺类和喹诺酮类抗生素,而对大环内酯类抗生素超声波降解的相关研究报道比较少。大环内酯类兽药抗生素,因为良好的治疗和促生长作用被广泛用于畜牧养殖业。它

们通过动物粪便等途径进入环境中,对微生物及其周边生态环境产生重要影响,甚至威胁人类健康。和四环素、磺胺类及喹诺酮类抗生素相比,大环内酯类抗生素分子量大,具有典型的内酯环结构。因此此类抗生素的超声波降解效果、降解机理可能不同。超声空化降解有机物的主要理论有 3 种:自由基氧化、热点理论和超临界水氧化理论。相关文献对四环素类抗生素、磺胺类抗生素及喹诺酮类抗生素的超声波降解研究显示,基于 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基的氧化是去除抗生素的主要机制^[11-12,14-16]。由于超声空化是一个极其复杂的物理化学过程,抗生素的超声空化降解过程中自由基氧化和热解效应可能同时进行,如何通过有效的手段对不同的超声空化机制进行定性或定量分析,是抗生素超声波降解机制研究的重要内容。

此外,目前超声空化降解抗生素研究内容主要集中在超声波对单一抗生素的降解及其影响因素的研究^[11,14-15]、超声波联合其他高级氧化技术处理模拟抗生素废水的研究等^[12-13,17-18]。其中联合超声波降解抗生素主要思路是将超声波与有利于提高自由基氧化的物质或技术联合,如超声波/双氧水(H_2O_2)^[17]、超声波/臭氧^[19]、超声波/硫酸根自由基^[13]、超声波/氯代甲烷等^[20]。 H_2O_2 是最常见的氧化剂。除了自身具有的氧化作用之外,其在超声波作用下能迅速分解为羟基自由基,有效提高有机污染物的降解效果^[21]。但 H_2O_2 与超声波协同降解大环内酯类抗生素效果的相关文献不多。

粘土矿物在自然介质中广泛存在。这类矿物不仅能吸附有机物,而且还具有稳定有机自由基、抑制电荷复合的作用^[22]。因此粘土矿物在一定条件下会促进有机污染物的自由基氧化过程,一些文献也报道了富铁粘土矿物对有机污染物光降解的促进作用^[23-24]。然而对抗生素环境行为有明显影响的粘土矿物在超声波降解抗生素过程中所产生的影响却鲜见报道。

在前人研究的基础上,本实验以使用量较大的典型大环内酯类兽药抗生素泰乐菌素(TYL)为研究对象,考察了超声波功率、超声波处理时间、初始浓度及溶液 pH 值等对 TYL 超声波降解效果的影响,在此基础上通过联合超声波法(添加 H_2O_2 或蒙脱石)提高超声波降解效果,并探讨 TYL 超声波降解机制,从而为超声波处理城市供水和养殖废水中的抗生素提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

BILON92-IIID 超声波细胞破碎仪(频率范围是 20~25 kHz;具有频率自动跟踪功能;功率 20~900 W 连续可调),上海比朗仪器有限公司;Water HPLC 515 高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;RF-5301PC 荧光分光光度计,日本岛津公司。

TYL(纯度>95%),购自 Sigma 试剂公司;甲醇、乙腈为色谱纯,购自 Fisher 试剂公司;双氧水、蒙脱土-K10、正丁醇、磷酸二氢钾、氢氧化钠等试剂为分析纯,购自国药集团试剂有限公司。分析纯试剂对苯二甲酸和二羟基对苯二甲酸购自阿拉丁试剂有限公司。蒙脱土-K10 化学组成如下:73.0% SiO_2 、14.0% Al_2O_3 、2.2% Fe_2O_3 、0.5% CaO 、1.3% MgO 、0.6% Na_2O 和 1.9% K_2O 。

1.2 实验方法

1.2.1 超声波处理 TYL 水溶液

取 30 mL 一定浓度的 TYL 水溶液,置于 50 mL 烧杯中,超声过程中变幅杆(超声探头)入水深度约为 1.5 cm 左右,超声波处理时间和超声波间隙时间设为超声 1 s、间隙 1 s。开启冷却水,控制温度为 $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。设置超声功率及作用时间。打开超声波反应器,超声结束后,取样测定反应液中 TYL 的浓度。实验中所有的样品均设置 3 个平行样。

1.2.2 TYL 超声波降解效率的影响因素

取 30 mL 的 TYL 水溶液在设定的超声波功率(280 W)、超声波处理时间(90 min)、溶液 pH 值($\text{pH}=7$)和初始浓度($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下进行超声,超声结束后取样待测。实验在考察一个影响因素时,均固定其他 3 个影响因素不变。不同影响因素的梯度设置如下:超声波功率分别为 100、150、200、250、300、330、400 W;处理时间分别为 0、5、15、30、60、120、180、240 min;溶液 pH 值分别为 3、5、7、8.36、9、11;初始浓度分别为 0.5、1、5、10、30、50、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.3 正丁醇添加量对 TYL 降解效果影响

取 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、30 mL 的 TYL 溶液($\text{pH}=7$)分别加

入一定量的正丁醇,使其浓度分别为 0、0.5、1、2.5、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在超声波功率为 280 W 的条件下超声 90 min,超声结束后取样分析溶液的 TYL 浓度。

1.2.4 H_2O_2 /蒙脱石联合超声降解 TYL 效果

在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、30 mL 的 TYL 溶液($\text{pH}=7$)中添加一定浓度的 H_2O_2 或蒙脱石后,280 W 功率下超声。然后在不同超声时间取样分析。 H_2O_2 浓度设为 0.1、1、10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;蒙脱石的质量浓度设为 33.3、166.7、333.3、1 666.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.5 羟基自由基含量测定

采用荧光分光光度法测定羟基自由基含量,具体方法参考文献[12]:用超纯水配制对苯二甲酸(TA)与 NaOH 混合溶液(混合液中 TA 浓度为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、NaOH 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、150 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-羟基对苯二甲酸(HTA)溶液(逐级稀释配成浓度为 0~1.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HTA 标准溶液)。在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、30 mL 的 TYL 溶液中加入 0.5 mL、 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TA 溶液。分别在不同超声波条件下超声,设置未超声样品为对照样,超声结束后测定样品的荧光强度。超声波条件考虑因素包括超声波功率、超声波处理时间和溶液 pH 值,实验在考察一个影响因素时,均固定其他 2 个影响因素不变。

1.3 检测方法

1.3.1 TYL 浓度的检测

高效液相色谱条件:Luna, C_{18} (2)色谱柱($250 \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$);流动相 $\text{pH}=2$ 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 ;乙腈=65:35;流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量为 100 μL ;检测波长为 290 nm。

1.3.2 羟基自由基浓度检测

用 RF-5301PC 荧光分光光度计测定 HTA 的浓度。固定激发波长为 310 nm,测定样品在 426 nm 处的荧光强度。

1.4 数据处理

1.4.1 TYL 降解率

TYL 的降解率根据超声前后溶液中的 TYL 浓度差进行计算,计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别指初始和 t 时刻的 TYL 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4.2 羟基自由基含量

TA 是一种自由基捕获剂,可以与羟基自由基反应生成稳定的 HTA。



TA 本身不具有荧光或者无法检测出荧光,但是 HTA 却能发出强度较大的荧光。由于超声过程中产生的羟基自由基可以与 TA 反应生成 HTA。故可用超声过程中 HTA 的浓度反映羟基自由基的含量,即:

$$C_{\cdot\text{OH}} = C_{\text{HTA}} \quad (2)$$

式中: $C_{\cdot\text{OH}}$ 和 C_{HTA} 分别为羟基自由基和 HTA 的摩尔浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 超声波降解效果影响因素探讨

2.1.1 超声波功率和时间对 TYL 降解的影响

不同超声波功率和超声波处理时间下 TYL 的降解率见图 1。结果显示 TYL 的降解率随着超声波功率和超声波处理时间的增加而增加,表明提高超声波功率、增加超声波处理时间有利于 TYL 的降解。

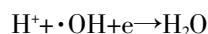
超声过程形成空化气泡是有机物降解的重要阶段。当超声波功率和时间增加时会形成更多空化泡。空化泡在破裂瞬间产生的高温和高压使得进入空化泡中的水和氧分子发生分裂及链式反应^[5,8],从而产生更多的自由基。相关研究认为,超声过程中亲水非挥

发性有机物的降解很大程度上取决于羟基自由基的氧化^[11,16]。作为两性物质的 TYL,其辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}=3.5$,溶解度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[25]。可见溶液中自由基浓度的增加可能是 TYL 降解率增大的重要原因。当超声功率大于 280 W 时, TYL 的降解率增加并不显著。田凯勋等^[26]研究发现,在溶液 pH=3、实验温度为 30℃、实验时间为 30 min 条件下,将超声波功率从总功率的 60% 上升到 100% 时,对氯硝基苯的降解率从 91.52% 上升到 94.47%,降解率增加幅度不大。郭照冰等^[15]对四环素的超声波降解研究也发现随着超声功率(100~500 W)的增加,四环素的去除率先增大后缓慢减小。这可能是由于超声波功率达到一定程度时,空化泡会在声波负压相阶段长得过大而形成声屏障^[7],这种声屏障使得空化泡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的效率降低,不能明显促进 TYL 的超声波降解。

2.1.2 pH 值对 TYL 降解的影响

pH 值对 TYL 降解效果的影响结果见图 2。在溶液 pH 值显酸性或碱性时其降解率明显增高,而在溶液呈中性时降解效果较差。碱性条件和酸性条件有利于水中 TYL 的降解。pH 值对超声波降解有机物的影响比较复杂。有些研究发现酸性溶液有利于超声波降解^[27],另外也有学者认为 pH 值增大有利于超声波降解^[16-17]。

在酸性或中性条件时,溶液中有大量 H^+ 与羟基自由基反应,消耗掉一定量的自由基^[28],其反应如下:



上述反应会使羟基自由基的浓度降低,使得 TYL 的降解率减小。魏红等^[17]研究左氧氟沙星的超声波降解时也认为 H^+ 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获作用是 pH 值为 3.00 时左氧氟沙星降解率低的原因。而在碱性条件下羟基自

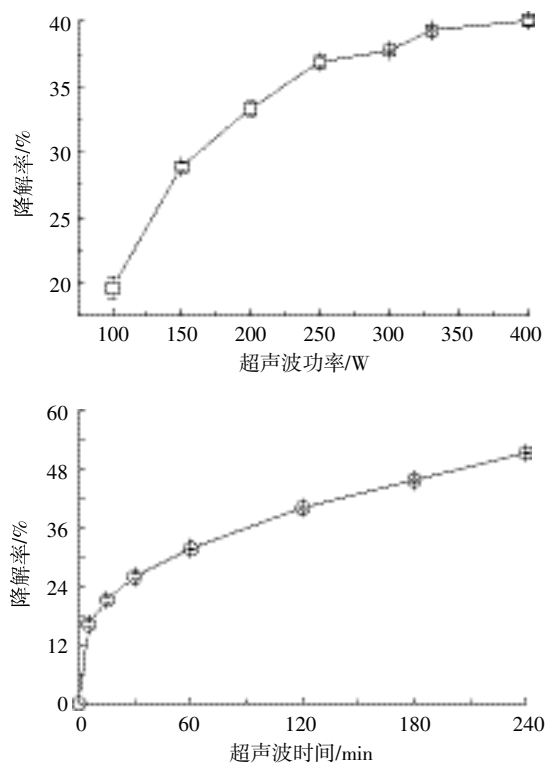


图 1 TYL 超声波降解率随超声波功率和时间的变化曲线

Figure 1 The effect of ultrasonic power and time on the degradation rate of TYL

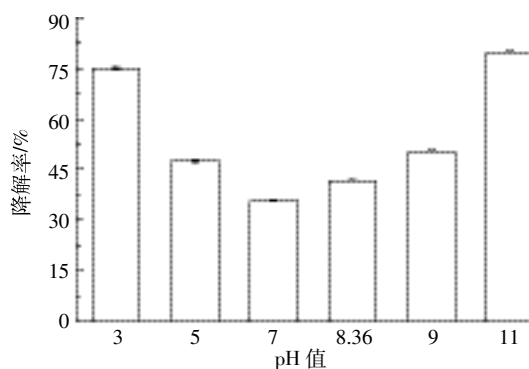


图 2 TYL 超声波降解率随 pH 值的变化

Figure 2 The effect of pH on the degradation rate of TYL

由基的量比中性或酸性条件下多,因此碱性条件下 TYL 的超声波降解效果较好。

然而实验结果显示酸性条件($\text{pH}=3$)时, TYL 的超声降解效果也比较好,这可能与 TYL 在此 pH 值下的存在形态相关。有研究表明离子态的有机物很难进入空化泡内部,反应只能发生在空化泡的气液界面区^[29]。尽管空化泡的气液界面温度不如其内部高,但这一区域存在高浓度的 $\cdot\text{OH}$ ^[30]。TYL 在酸性条件下带正电, TYL^+ 进入空化气泡气液界面,更容易受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击,因此酸性条件下 TYL 的降解效果较好。随着 pH 值的增加,进入空化气泡气液界面的 TYL^+ 逐渐减少,其竞争羟基自由基的能力减弱,故在酸性范围内, TYL 的降解率随 pH 值增加而减小。

2.1.3 TYL 初始浓度对 TYL 降解的影响

图 3 结果显示, TYL 的降解率在初始浓度较低时表现出增加的趋势。当初始浓度大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TYL 的降解率随着初始浓度的增加而降低。大量研究结果显示超声波降解有机物的效率随有机物浓度的增加而减小,相关研究者认为,当超声频率一定时,反应体系中产生氧化性物质(如羟基自由基)的量是一定的,因此当初始浓度增加时,去除率势必下降^[14-17]。TYL 降解率在初始浓度小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时表现出的增加趋势,可能是因为初始浓度较低时产生的氧化性物质足以氧化所有能被氧化的 TYL。此外,溶液的浓度影响黏度,黏度通过影响空化阈、吸收声能两方面来影响空化效果^[27],浓度越高,空化越困难,空化效果随之减弱。而且高浓度 TYL 降解过程会产生更多的中间产物,这些中间产物相互碰撞可能会消耗一部分超声能量,弱化空化效应,从而使 TYL 降解率减小。

2.2 超声波降解机理初探

一般来说,超声波降解有机物的机理有以下两种^[21]:

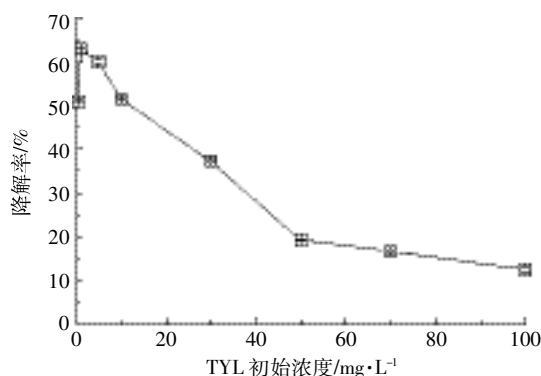


图 3 TYL 超声波降解率随 TYL 初始浓度的变化曲线

Figure 3 The effect of initial concentration of TYL on the ultrasonic degradation rate

一种是热解,即超声波产生的极高温度使有机物降解;另一种是羟基自由基的氧化,即由超声波产生的羟基自由基氧化有机物使其降解。为了排除热解的影响,实验中设置了冷凝水装置,控制实验温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。而且 TYL 作为亲水性物质其降解可能主要是羟基自由基的氧化作用^[16]。为了验证这一说法,实验将正丁醇加入到 TYL 溶液中同时进行超声。由于正丁醇是一种自由基清除剂,可以有效地消除溶液中的羟基自由基,如果 TYL 的降解率随着正丁醇的加入量而减小,则可间接证明 TYL 的降解主要是由羟基自由基的氧化引起的。其他学者也采用该方法研究抗生素的超声波降解机理^[11,17]。

如图 4 所示,随着正丁醇加入量的增多, TYL 的降解率急剧减小后缓慢下降。这表明当正丁醇的浓度增多时,确实对 TYL 的降解有较大影响。正丁醇浓度越高,消耗溶液中羟基自由基越多,剩余能氧化 TYL 的羟基自由基的浓度就越少。当正丁醇浓度过高,即羟基自由基浓度过低时, TYL 的降解率变化幅度减小,逐渐趋于稳定。因此可以推测 TYL 的降解主要通过自由基氧化途径进行。值得提出的是,当正丁醇的浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在消耗掉溶液超声过程中产生的自由基后, TYL 的降解率仍可达到 23%。因此在确定自由基在 TYL 超声降解过程中的重要作用之后,如何定量地分析自由基氧化对超声降解的贡献率,以及可能存在的其他降解机制还需要进一步深入研究。

此外,实验测定了超声过程中羟基自由基的浓度(表 1)。从表 1 中可见,在超声波功率从 100 W 增加到 400 W 时,羟基自由基的浓度从 $0.294 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.801 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,表明超声波强度的增加确实使得水中羟基自由基的浓度升高,而正是由于羟基自由基量的增加,导致 TYL 在超声波强度增加时更容易

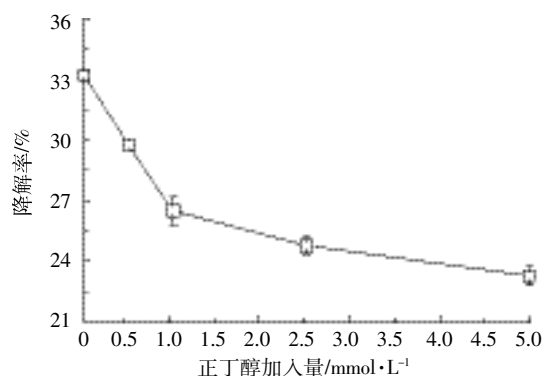


图 4 TYL 超声波降解率随正丁醇加入量的变化曲线

Figure 4 The effect of concentration of butyl alcohol on the degradation rate of TYL

表 1 不同超声波条件下溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度
Table 1 The concentration of $\cdot\text{OH}$ in solution at different ultrasonic conditions

超声条件	$\cdot\text{OH}$ 浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$P=100\text{ W}$, $\text{pH}=7$, $T=60\text{ min}$	0.294 ± 0.002
$P=250\text{ W}$, $\text{pH}=7$, $T=60\text{ min}$	0.613 ± 0.003
$P=400\text{ W}$, $\text{pH}=7$, $T=60\text{ min}$	0.801 ± 0.001
$P=280\text{ W}$, $\text{pH}=7$, $T=30\text{ min}$	0.255 ± 0.002
$P=280\text{ W}$, $\text{pH}=7$, $T=90\text{ min}$	0.576 ± 0.001
$P=280\text{ W}$, $\text{pH}=7$, $T=180\text{ min}$	1.114 ± 0.001
$P=280\text{ W}$, $T=60\text{ min}$, $\text{pH}=3.04$	0.409 ± 0.002
$P=280\text{ W}$, $T=60\text{ min}$, $\text{pH}=7$	0.650 ± 0.002
$P=280\text{ W}$, $T=60\text{ min}$, $\text{pH}=10.96$	0.901 ± 0.001

注: P 为超声波功率, W ; T 为超声波处理时间, min 。

被降解。在超声波功率和溶液 pH 值不变条件下, 水中羟基自由基的量与超声时间呈正相关, 因此适当延长超声波处理时间有利于 TYL 的降解。

在相同超声波功率和超声波处理时间下, 羟基自由基的浓度随着 pH 的增高而逐渐增大(表 1), 且在酸性条件下羟基自由基的浓度最低。这也说明在酸性条件下 H^+ 的存在会消耗溶液中的羟基自由基。当溶液中存在 TYL 时, TYL^+ 进入空化气泡气液界面, 更容易受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击^[29-30], 因此该条件下超声对 TYL 仍然有较好的降解效果。碱性条件下 TYL 降解效率的增加是由于碱性条件下能生成更多的羟基自由基。

从以上分析可见, 羟基自由基的浓度变化能较好地说明 TYL 在不同超声波条件下的降解规律。

2.3 超声联合降解效果探讨

研究表明, 超声波对疏水性的难降解有机污染物的降解效果明显^[31], 但对亲水性、难挥发的有机污染物的降解效率却不高^[32]。通过以上超声波降解条件的探讨可以得出, TYL 在最佳超声条件(初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 11, 超声波功率 280 W , 超声波处理时间 90 min)下降解率为 72% 。为了进一步提高 TYL (两性物质) 的降解效果, 实验选取了常见的氧化剂 H_2O_2 和粘土矿物蒙脱石与超声波结合, 分别考察两种不同物质的联合超声波降解效果。

2.3.1 H_2O_2 联合超声波降解

图 5 是不同浓度 H_2O_2 联合超声波的降解效果对比图。从图 5 中可以看出, 超声前 120 min , TYL 的降解率随着 H_2O_2 浓度的增加而逐渐升高。 H_2O_2 浓度为 0.1 和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其降解率提高幅度不大; 而 H_2O_2 浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TYL 的超声波降解率与

不添加 H_2O_2 相比, 从 51.4% 升高至 72.5% 。超声 120 min 后, H_2O_2 浓度为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TYL 降解率仍缓慢增加, 到 240 min 时, 提高至 80.9% ($0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$); 而 H_2O_2 浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TYL 的降解率开始下降。添加 H_2O_2 后, TYL 降解率增加的原因可能是超声促进 H_2O_2 的分解, 增加溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 的产生量, 从而提高 TYL 超声波降解效果。但是 H_2O_2 作为强氧化剂, 也可能与 TYL 直接发生氧化反应而使其降解。魏红等^[17] 也认为 H_2O_2 能够直接引起左氧氟沙星的降解, 但受到反应条件的影响, H_2O_2 对左氧氟沙星的氧化分解有限。

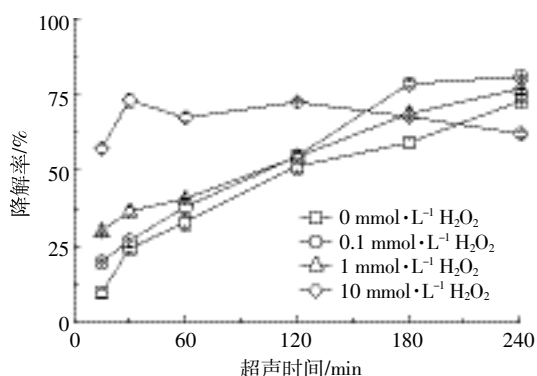


图 5 H_2O_2 添加浓度对 TYL 超声波降解效果的影响
Figure 5 The effect of H_2O_2 adding concentration on TYL ultrasonic degradation rate

为了查找 TYL 超声波降解率增加原因, 实验考察了 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 在不超声条件下对 TYL 降解效果的影响, 实验结果见图 6。从图 6 可以看出, 添加 H_2O_2 后, 即使不超声, TYL 的降解率在 60 min 到达平衡, 240 min 的降解率为 41.5% , 此时 TYL 的降解可能是由 H_2O_2 直接氧化 TYL 引起的。和不添加 H_2O_2 直接超声效果相比, 直接超声的降解率随时间增加而缓慢增加, 240 min 时的降解率为 72.8% , 显然超声波可以促进 H_2O_2 的分解, 增加溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的产生量, 提高 TYL 超声波降解效果。添加 H_2O_2 在超声条件下, TYL 的降解率在 15 min 迅速达到 57.2% , 120 min 时达到 72.5% , 之后开始出现下降趋势, 这可能是由于 H_2O_2 本身捕获了溶液中的 $\cdot\text{OH}$ ^[33]。

由此可见, H_2O_2 直接氧化降解 TYL 的效果不及超声波处理, 超声波/ H_2O_2 联合后可加快 TYL 的降解。直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化均参与降解 TYL 的过程, 但直接氧化对 TYL 的分解有限, 超声促进 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 可能是超声波/ H_2O_2 协同降解 TYL 的控制步骤。

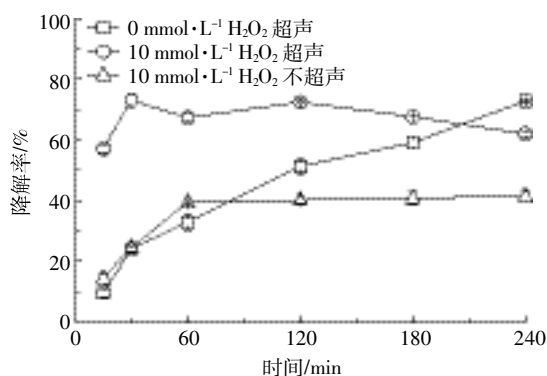


图 6 不同实验条件下 TYL 降解效果

Figure 6 The degradation of TYL at different experiment conditions

2.3.2 蒙脱石联合超声波降解

图 7 是蒙脱石添加量对 TYL 超声降解效果的影响,从图 7 中可以看出,TYL 超声降解率随着超声溶液中蒙脱石浓度的增加而增大。蒙脱石浓度在 33.3~333.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TYL 降解率与直接超声效果相比增加幅度不大。然而蒙脱石浓度增加至 1 666.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,TYL 降解率 15 min 时迅速增加至 54.9%,120 min 时增大到 93.1%,之后降解率基本达到平衡,240 min 时降解率为 93.3%。可见添加适量的蒙脱石,可以显著提高 TYL 的超声降解效果。

由于蒙脱石是典型的粘土矿物,对 TYL 具有很好的吸附效果^[34],因此不超声情况下直接添加蒙脱石(质量浓度 1 666.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),TYL 的降解率在 60 min 就基本达到平衡,240 min 时为 75.4%(图 8)。直接对 TYL 溶液进行超声,TYL 降解率随超声时间增加而增大,240 min 达到 72.8%。两者相比,添加蒙脱石不超声能迅速降低溶液中 TYL 的浓度。蒙脱石/超声波联合处理 TYL 的效果比单独处理效果好,TYL 的去除

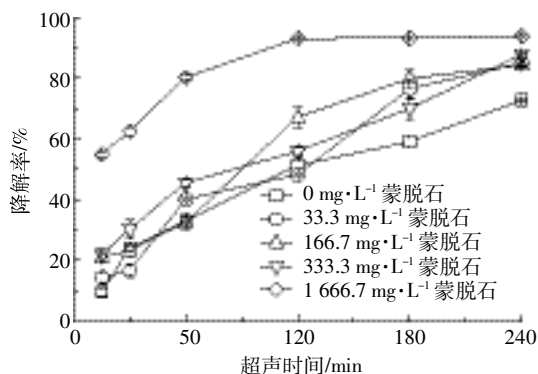


图 7 蒙脱石添加浓度对 TYL 超声降解效果的影响

Figure 7 The effect of montmorillonite adding concentration on TYL ultrasonic degradation rate

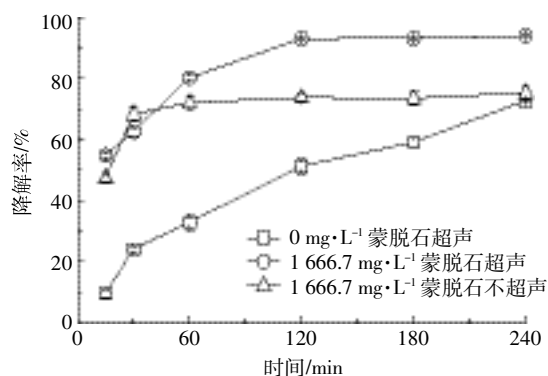


图 8 添加蒙脱石超声与不超声对 TYL 降解效果的影响

Figure 8 The effect of montmorillonite adding on TYL ultrasonic/no-ultrasonic degradation rate

率可达到 93.9%,蒙脱石对 TYL 超声降解具有协同作用。这种协同作用产生的原因可能有两种:第一,添加蒙脱石超声,促进溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的产生。理论上,蒙脱石中含有的少量铁,尤其是表面的自由铁,在一定的条件下会部分进入反应液中^[35]。这些进入溶液中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 可能发生芬顿反应或类芬顿反应,促进溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的产生;第二,蒙脱石对 TYL 的吸附作用。

实验检测了不同浓度蒙脱石在超声 240 min 后溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度,结果见表 2。从表 2 中可以看出,添加少量的蒙脱石(33.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)进行超声,溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度不变。但随着蒙脱石加入量的增加, $\cdot\text{OH}$ 浓度降低。溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度并没有因为含铁蒙脱石(含 2.2% Fe_2O_3)浓度的增加而增大。芬顿体系需要在 pH 值 2.5~6.0 范围内进行,而类芬顿体系的反应 pH 值是 2.8~3.8^[36]。实验中不同浓度蒙脱石超声波处理溶液的初始 pH 值为 7,该 pH 值条件可能限制了芬顿或类芬顿反应的发生。可见蒙脱石/超声协同降解 TYL 的过程中, $\cdot\text{OH}$ 的氧化起了一部分作用,但主要原因可能是蒙脱石对 TYL 的吸附。超声过程中,溶液中 $\cdot\text{OH}$ 含量随蒙脱石浓度增加而减少可能也是因为蒙脱石对 $\cdot\text{OH}$ 产生了吸附。

表 2 超声条件下不同浓度蒙脱石水溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度Table 2 The concentration of $\cdot\text{OH}$ in solution added different concentration montmorillonite after ultrasonic treatment

蒙脱石浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\cdot\text{OH}$ 浓度/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	1.107±0.001
33.3	1.107±0.002
166.7	0.634±0.002
333.3	0.075±0.003
1 666.7	0.032±0.001

3 结论

(1) 超声能有效降解水溶液中的 TYL, 不同超声条件及环境条件会影响水溶液中 TYL 的降解效果。TYL 超声降解机理主要是超声过程产生的羟基自由基的氧化作用。

(2) 超声联合 H_2O_2 及蒙脱石处理 TYL 水溶液, 能加快 TYL 的降解并提高其降解效果, 尤其是蒙脱石联合超声可使 TYL 的去除率达到 93.9%。

(3) 添加 H_2O_2 或蒙脱石对超声波降解 TYL 的降解效果和降解机制与其性质密切相关。不能简单归因于羟基自由基的氧化。 H_2O_2 可以直接氧化 TYL, 促进 $\cdot OH$ 生成甚至捕获溶液中的 $\cdot OH$; 蒙脱石的吸附性能及含有的少量铁均可能影响溶液中 $\cdot OH$ 含量。含铁蒙脱石对超声波降解 TYL 的影响还需要进一步深入研究。

(4) 在含抗生素废水的处理过程中, 可以考虑用超声法对其进行预处理减少抗生素的浓度, 从而有利于含抗生素废水进一步的生化处理。

参考文献:

- [1] Ma Y J, Wilson C A, Novak J T, et al. Effect of various sludge digestion conditions on sulfonamide, macrolide, and tetracycline resistance genes and class I integrons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(18):7855-7861.
- [2] Gao P P, Mao D Q, Luo Y, et al. Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment[J]. *Water Research*, 2012, 46(7):2355-2364.
- [3] 梁惜梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(2):304-310.
LIANG Xi-mei, SHI Zhen, HUANG Xiao-ping. Occurrence of antibiotics in typical aquaculture of the Pearl River Estuary[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(2):304-310.
- [4] Yin X W, Qian Z M, Ben W W, et al. Biodegradation of sulfamethazine by activated sludge: Lab-scale study[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 140(7):3769-3774.
- [5] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(15):3769-3774.
- [6] Yang S F, Lin C F, Wu C J, et al. Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge sorption and biodegradation[J]. *Water Research*, 2012, 46(4):1301-1308.
- [7] 张军, 曾新吾, 陈聃, 等. 水下强声脉冲负压的产生和空化气泡运动[J]. *物理学报*, 2012, 61(18):268-278.
ZHANG Jun, ZENG Xin-wu, CHEN Dan, et al. Generation of negative pressure of underwater intensive acoustic pulse and cavitation bubble dynamics[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(18):268-278.
- [8] Bremner D H, Burgess A E, Chand R. The chemistry of ultrasonic degradation of organic compounds[J]. *Current Organic Chemistry*, 2011, 15(2):168-177.
- [9] Chowdhury P, Viraraghavan T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8):2474-2492.
- [10] Naddeo V, Meric S, Kassinos D, et al. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation[J]. *Water Research*, 2009, 43(16):4019-4027.
- [11] 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 Xi-feng, XIAO Guang-quan, MAO Li-li, et al. Ultrasonic degradation of tetracyclines in aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(4):1503-1509.
- [12] 银仁莉. 超声联合臭氧技术降解磺胺甲恶唑的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
YIN Ren-li. Study on sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [13] 魏红, 杨虹, 高扬, 等. 超声/ $K_2S_2O_8$ 体系降解水中左氧氟沙星的研究[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(3):169-174.
WEI Hong, YANG Hong, GAO Yang, et al. Degradation of levofloxacin in aqueous solution using $US/K_2S_2O_8$ [J]. *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)*, 2015, 43(3):169-174.
- [14] 葛鑫, 郭照冰, 祝胜男, 等. 水中盐酸环丙沙星的超声降解[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12):5745-5749.
GE Xin, GUO Zhao-bing, ZHU Sheng-nan, et al. Ultrasonic degradation of ciprofloxacin hydrochloride in aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12):5745-5749.
- [15] 郭照冰, 周飞, 张超智, 等. 水中四环素的超声辐照降解[J]. *环境化学*, 2012, 31(8):1215-1221.
GUO Zhao-bing, ZHOU Fei, ZHANG Chao-zhi, et al. Degradation of tetracyclines in aqueous solution by ultrasonic irradiation[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(8):1215-1221.
- [16] 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.
MAO Yan, GAO Nai-yun, YAO Juan-juan, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride in aqueous solution by ultrasonic irradiation[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)*, 2010, 38(8):147-152.
- [17] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. 左氧氟沙星的超声/ H_2O_2 联合降解研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(2):257-262.
WEI Hong, LI Juan, LI Ke-bin, et al. Degradation of levofloxacin by sonolysis-assisted H_2O_2 in aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2):257-262.
- [18] Ji G D, Zhang B L, Wu Y C. Combined ultrasound/ozone degradation of carbazole in APG₁₂₁₄ surfactant solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 225/226:1-7.
- [19] Guo W Q, Yin R L, Zhou X J, et al. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22:182-187.

- [20] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. CCl_4 对左旋氧氟沙星超声降解的影响[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(7): 1438–1443.
WEI Hong, LI Juan, LI Ke-bin, et al. Effect of CCl_4 on antibiotics levofloxacin's ultrasonic degradation[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2012, 33(7): 1438–1443.
- [21] 乔冠磊. 环丙沙星的超声波辐照降解研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
QIAO Guan-lei. The study on ultrasonic degradation of ciprofloxacin [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [22] 田浩廷. 蒙脱石促进下水合电子对有机污染物的降解研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
TIAN Hao-ting. Enhanced degradation of organic contaminants by hydrated electrons on montmorillonite [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.
- [23] Tong M, Yuan S H, Ma S C, et al. Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 214–221.
- [24] Liu X X, Yuan S H, Tong M, et al. Oxidation of trichloroethylene by the hydroxyl radicals produced from oxygenation of reduced nontronite[J]. *Water Research*, 2017, 113: 72–79.
- [25] 张倩, 杨琛, 莫德清, 等. 水溶液性质对泰乐菌素光降解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 32(12): 2444–2449.
ZHANG Qian, YANG Chen, MO De-qing, et al. Effect of aqueous solution properties on tylosin photolysis[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(12): 2444–2449.
- [26] 田凯勋, 戴友芝, 张良长. 超声波/零价铁降解对氯苯胺性能及机理研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(2): 166–169.
TIAN Kai-xun, DAI You-zhi, ZHANG Liang-chang. Research on properties and mechanism of pchloroaniline degraded by ultrasound/ Fe^0 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(2): 166–169.
- [27] 孙仁超, 田凯勋, 杨广超, 等. 超声波-空气体系对溶液中五氯酚的降解[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3682–3686.
SUN Ren-chao, TIAN Kai-xun, YANG Guang-chao, et al. Degradation of pentachlorophenol in aqueous solutions by ultrasonic-air system[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7): 3682–3686.
- [28] Huang Y H, Huang Y F, Huang C I, et al. Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+} /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co^{2+} -catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1110–1118.
- [29] Iida Y, Yasui K, Tuziuti T, et al. Sonochemistry and its dosimetry[J]. *Microchemical Journal*, 2005, 80(2): 159–164.
- [30] Adewuyi Y G. Sonochemistry in environmental remediation. I. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3409–3420.
- [31] Song W H, Delacruz A A, Rein K, et al. Ultrasonically induced degradation of microcystin-LR and -RR: Identification of products, effect of pH, formation and destruction of peroxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3941–3946.
- [32] Mahamuni N N, Pandit A B. Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(2): 165–174.
- [33] Shriwas A K, Gogate P R. Ultrasonic degradation of methyl parathion in aqueous solutions; Intensification using additives and scale up aspects [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(1): 1–7.
- [34] Zhang Q, Yang C, Huang W L, et al. Sorption of tylosin on clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 2180–2186.
- [35] Liang L Y, Hofmann A, Gu B H. Ligand-induced dissolution and release of ferrihydrite colloids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(12): 2027–2037.
- [36] Jiang C C, Pang S Y, Ouyang F, et al. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 813–817.