

## 4种表面活性剂对水中土霉素光解的影响

肖杰, 李静, 郑晓冬, 乔显亮\*

(大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**为研究表面活性剂对抗生素光解的影响, 采用模拟日光(氙灯,  $\lambda > 290$  nm)光解实验考察了土霉素在 CTAB、SDS、SDBS 和 Tween80 4 种表面活性剂溶液中的光解。在模拟日光下, 土霉素在 pH=7.5 的纯水和 4 种表面活性剂溶液中的光解遵循一级反应动力学, 4 种表面活性剂均促进了土霉素的光解, 其中 CTAB 的促进作用最明显。CTAB 的作用受 pH 值和浓度影响, pH=5.5 时抑制土霉素的光解; pH=7.5 和 pH=9.0 时促进土霉素的光解, 促进作用与 CTAB 浓度呈正相关。CTAB 可以降低土霉素的 pKa, 增大其阴离子形态比例, 这可能是 CTAB 促进土霉素光解的重要原因。在自然光照下, 纯水和地表水中 CTAB 的存在分别使土霉素的光解加快了 1.62 和 4.96 倍。

**关键词:**土霉素; 表面活性剂; pKa; 光解

**中图分类号:**X592   **文献标志码:**A   **文章编号:**1672-2043(2013)07-1451-05   doi:10.11654/jaes.2013.07.024

### Effects of Surfactants on Photodegradation of Oxytetracycline in Water

XIAO Jie, LI Jing, ZHENG Xiao-dong, QIAO Xian-liang\*

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Effects of surfactants on photodegradation of oxytetracycline (OTC) in aqueous solution was investigated with Xe lamp ( $>290$  nm) as simulated sunlight. The photodegradation of OTC at pH=7.5 followed pseudo-first-order kinetics and can be promoted by CTAB, SDS, SDBS and Tween80, in which CTAB exerted the most significant enhancement. The effects of CTAB on the photodegradation of OTC demonstrated pH and concentration-dependent. Photolysis of OTC was inhibited at pH=5.5, whereas it was promoted at pH=7.5 and pH=9.0 by CTAB. A positive correlation between the photolysis rate constants of OTC and the CTAB concentration was observed at pH=7.5. CTAB can decrease the pKa of OTC and thus increase the proportion of anion forms of OTC, which is proposed as an important reason for the promotion effect of CTAB on the photolysis of OTC. In addition, photolysis rate constants of OTC coexisted with CTAB in pure water and surface water were 1.62 and 4.96 times higher than those of OTC alone respectively under natural sunlight.

**Keywords:** oxytetracycline; surfactants; pKa; photodegradation

近年来,随着集约化养殖业的迅速发展,兽用抗生素的使用量逐年增加。土霉素(OTC)属于四环素类抗生素的一种,由于价格低廉而被广泛使用,是我国畜禽养殖中最常用的抗生素之一。抗生素在畜禽、水产养殖中的使用和排放是抗生素进入环境的主要方式和途径。魏瑞成等调查了江苏省 27 个规模化养殖

场排水口和周围环境水体样品 53 个,发现土霉素的检出率为 60.4%<sup>[1]</sup>。环境中的抗生素会诱导产生抗性细菌和抗性基因<sup>[2]</sup>,威胁人类的公共健康和生态安全。因此,抗生素的环境归趋受到了广泛关注。

光解是抗生素在表层水体的重要转化途径之一。前人研究表明,水中溶解性物质如可溶性有机质<sup>[3]</sup>、金属离子<sup>[4]</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[5]</sup>等能够影响抗生素的光解。表面活性剂由于其在家居洗涤剂、个人护理品、纺织、食品和制药等领域的大量使用,会随废水排放进入环境中。研究发现,表面活性剂会影响多种污染物如 PBDEs<sup>[6]</sup>、PCBs<sup>[7]</sup>、PAHs<sup>[8]</sup>、农药<sup>[9]</sup>等的光解,以上污染物多为疏水

收稿日期:2013-01-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21137001, 21077016, 21277018)

作者简介:肖杰(1987—),男,山西大同人,硕士研究生,主要从事环境污染化学研究。E-mail: xiaojie@mail.dlut.edu.cn

\*通信作者:乔显亮 E-mail: xlqiao@dlut.edu.cn

性有机物, 抗生素多为可电离的亲水性化合物, 表面活性剂对抗生素光解的影响可能与以上化合物存在差异。目前, 关于表面活性剂对抗生素在水中光解影响的研究鲜有报道。

本研究选取土霉素为研究对象, 考察了4种常用表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)及聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween 80)对其光解的影响, 探讨了表面活性剂对抗生素光解的影响机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与试剂

XPA-1 型光化学反应仪(南京胥江机电厂); L2000 型日立反相高效液相色谱; U-2900 紫外可见分光光度计(日本 Hitachi High-Technologies 公司); S40K 型 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

土霉素(美国 New Jersey 公司); CTAB、SDBS、SDS 和 Tween80(美国 Sigma-Aldrich 公司)结构和理化性质见表1; 对硝基苯甲醚(PNA, 美国 Alfa-Aesar 公司); 吡啶(Pyridine, Pyr)、NaOH 和 HCl 为分析纯, 甲醇、乙腈为色谱纯(美国 TEDIA 公司); 超纯水由超纯水器(上海涑科仪器有限公司)制备; 地表水取自辽宁省大连市西山水库, 水样过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, 以去除颗粒物 and 浮游生物等, pH 为 8.0。

### 1.2 光解实验

模拟日光光解实验在 XPA-1 型旋转光化学反应器中进行。光源为 500 W 氙灯, 采用 290 nm 滤光片滤去 290 nm 以下的紫外光。将装有土霉素和表面活性剂的石英试管放置在反应器中接受光照, 定时取样。每组实验均设有暗对照。

自然光照实验在大连理工大学环境楼顶楼露天阳台上(121°31'40"E, 38°53'9"N), 光解液置于石英试管中接受日光照射, 定时取样。

### 1.3 分析测试

用日立反相高效液相色谱(紫外检测器)进行土霉素和露光剂(PNA)的定量分析。

土霉素检测条件: 色谱柱为 Phenomenex ODS-C18(150 mm×4.6 mm, 5.0  $\mu\text{m}$ ), 柱温 25  $^{\circ}\text{C}$ , 流动相由 30% 甲醇、20% 乙腈和 50% 草酸(20 mM)组成, 流速为 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 检测波长 355 nm。

露光剂(PNA)检测条件: 色谱柱为 Zorbax XDB-C18(3.0 mm×150 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ ), 柱温 25  $^{\circ}\text{C}$ , 流动相由 50% 乙腈和 50% 水组成, 流动相流速为 0.4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 检测波长 300 nm。

### 1.4 光屏蔽系数计算

$$S_{\lambda} = \frac{1 - [10^{-(\alpha_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda} C_{\text{OTC}})l}]}{2.303[(\alpha_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda} C_{\text{OTC}})l]} \quad (1)$$

式中:  $\alpha_{\lambda}$  为一定浓度表面活性剂的消光系数, 单位为  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_{\lambda}$  为 OTC 摩尔吸光系数, 单位为  $\text{L}\cdot(\text{cm}\cdot\text{mol})^{-1}$ ;  $C_{\text{OTC}}$  为 OTC 的浓度, 单位为  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $l$  为光程, 单位为 cm。

### 1.5 土霉素 pKa 的测定

采用紫外滴定法测定了土霉素的 pKa 值。用紫外分光光度计测定土霉素在不同 pH 值(pH=2~13, 间隔 0.3)下的紫外可见吸收光谱, 选择吸光度随 pH 变化最明显的波长进行曲线拟合, 采用二阶导数法( $\Delta^2 A/\Delta \text{pH}^2$ ), 用 Sigmaplot 10.0 软件对数据进行分析, 得到土霉素的 pKa 值。

### 1.6 统计方法

土霉素在表面活性剂水溶液中的光解遵循一级反应动力学, 计算公式如下:

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (2)$$

式中:  $t$  为时间;  $C_t$  为  $t$  时刻光解溶液中土霉素的浓度;  $C_0$  的为初始时刻光解液中土霉素的浓度;  $k$  为土霉素的表观光解速率常数。

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k \quad (3)$$

式中  $t_{1/2}$  为光解半衰期。

## 2 结果与讨论

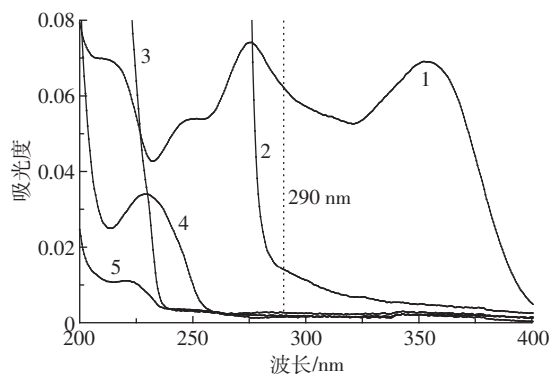
### 2.1 土霉素与表面活性剂的紫外可见吸收光谱

水中溶解性物质与污染物共存时, 可能会通过

表1 4种表面活性剂的临界胶束浓度

Table 1 Critical micelle concentration(CMC) of four surfactants

| 类型   | 化合物名称                   | CAS        | 临界胶束浓度 <sup>[10]</sup> / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|------|-------------------------|------------|----------------------------------------------------------|
| 阳离子型 | 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)        | 57-09-0    | 0.850                                                    |
| 阴离子型 | 十二烷基硫酸钠(SDS)            | 151-21-3   | 7.590                                                    |
|      | 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)          | 25155-30-0 | 1.500                                                    |
| 中性   | 聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween 80) | 9005-65-6  | 0.012                                                    |



1-OTC, 2-SDBS, 3-CTAB, 4-Tween80, 5-SDS

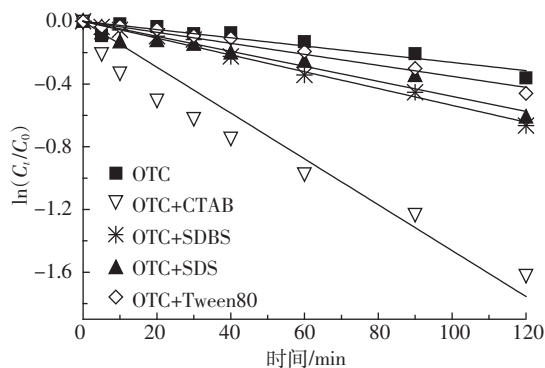
图 1 土霉素和表面活性剂的紫外可见吸收光谱

Figure 1 UV-vis spectra of OTC and surfactants

光屏蔽作用抑制污染物的光解。从土霉素和 4 种表面活性剂的紫外可见吸收光谱(OTC 浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 表面活性剂浓度为其临界胶束浓度)可以看出(图 1), 波长  $>290 \text{ nm}$ , 除了 SDBS 有微弱吸收( $<0.01$ )之外, 其他 3 种表面活性剂基本无光吸收。此外计算得到 CTAB、SDBS、SDS、Tween80 对土霉素的光屏蔽系数  $S_A$  分别为 0.954 0、0.949 5、0.953 6 和 0.953 1。 $S_A$  越接近 1, 说明光屏蔽作用越弱。可见 4 种表面活性剂的光屏蔽作用较弱, 不会对土霉素光解造成显著影响。

## 2.2 表面活性剂类型对土霉素光解的影响

为了考察表面活性剂对土霉素光解的影响, 选取 CTAB、SDBS、SDS 和 Tween80 为临界胶束浓度 ( $0.900$ 、 $8.000$ 、 $1.800$ 、 $0.012 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行光解实验。暗对照实验中土霉素单独及与 4 种表面活性剂共存时均没有显著变化, 表明在光解实验周期内, 其他降解过程(如水解和生物降解等)可以忽略。在模拟日光照射下, 土霉素在不同表面活性剂溶液中的降解如图 2 所示。相比在纯水中, 4 种表面活性剂均促进了土霉素的光解。土霉素在 CTAB、SDBS、SDS、Tween 80 中的表观光解速率常数分别为  $0.877 5$ 、 $0.321 5$ 、 $0.281 4$ 、 $0.210 7 \text{ h}^{-1}$ , 分别是其在纯水中表观光解速率常数

图 2 OTC 在纯水和 4 种表面活性剂中的光解( $\text{pH}=7.5$ )Figure 2 Photodegradation of OTC in pure water and 4 surfactants ( $\text{pH}=7.5$ )

( $0.157 1 \text{ h}^{-1}$ ) 的 5.62、2.08、1.85、1.35 倍。另外, 采用化学露光剂(PNA/Pyr 体系)测定了土霉素在纯水和 4 种表面活性剂溶液中光解的表观量子产率, 其值分别为  $0.284 3 \times 10^{-3}$ 、 $1.808 3 \times 10^{-3}$ 、 $0.581 2 \times 10^{-3}$ 、 $0.566 9 \times 10^{-3}$ 、 $0.538 1 \times 10^{-3}$ , 可见土霉素在表面活性剂中的量子产率增大是其光解加快的原因。

从以上结果可以看出, 表面活性剂对土霉素光解的影响与表面活性剂类型有关。中性表面活性剂 Tween80 的作用最弱, 阴离子型的 SDS、SDBS 次之, 阳离子型的 CTAB 促进效果最为显著。土霉素是离子型化合物, 在水中会以带不同电荷的解离形态存在, 据此推断表面活性剂对土霉素光解的影响除了胶束效应外, 可能与表面活性剂与土霉素分子之间的相互作用有关。鉴于 CTAB 的显著促进效应, 后续的研究工作主要围绕 CTAB 对 OTC 的光解的影响展开。

## 2.3 CTAB 对土霉素光解的影响机制

### 2.3.1 不同 pH 下 CTAB 对土霉素光解的影响

pH 值是影响抗生素光解的一个重要因素。土霉素具有 3.57、7.49 和 9.88 三个  $\text{pK}_a$  值, 因此在不同 pH 的水溶液中可以有 3 种解离形态: 阳离子态( $\text{OTC}^+$ )、两性离子态( $\text{OTC}^0$ )、阴离子态( $\text{OTC}^-$ 、 $\text{OTC}^{2-}$ )<sup>[11]</sup>。由表

表 2 不同 pH 条件下 OTC 在纯水及 CTAB 中的光解

Table 2 Photodegradation of OTC in pure water and CTAB at different pH

| pH  | 化合物      | 离子形态 |       |       | $k/\text{h}^{-1}$ | $t_{1/2}/\text{h}$ | $R^2$   |
|-----|----------|------|-------|-------|-------------------|--------------------|---------|
|     |          | 阳离子态 | 两性离子态 | 阴离子态  |                   |                    |         |
| 5.5 | OTC      | 1.1% | 97.8% | 1.1%  | 0.223 3           | 3.099              | 0.901 9 |
|     | OTC+CTAB | —    | —     | —     | 0.119 2           | 5.805              | 0.949 7 |
| 7.5 | OTC      | 0%   | 49.3% | 50.7% | 0.330 7           | 2.093              | 0.971 9 |
|     | OTC+CTAB | —    | —     | —     | 3.953 1           | 0.175              | 0.950 1 |
| 9.0 | OTC      | 0%   | 2.7%  | 97.3% | 0.614 8           | 1.126              | 0.924 1 |
|     | OTC+CTAB | —    | —     | —     | 9.684 7           | 0.072              | 0.891 6 |

2 可以看出,随着 pH 逐渐升高,土霉素双性离子态比例减少,阴离子态比例增加,表观光解速率常数  $k$  随之增大,土霉素的光解快慢与其解离形态表现出很好的一致性。Jiao 等的研究也发现,对于土霉素,阴离子态相比中性分子态具有更高的光化学活性<sup>[12]</sup>。

CTAB 对土霉素光解的影响也随 pH 变化而不同。暗对照实验中,在考察的 3 个 pH 值下土霉素单独及与 CTAB 共存均没有显著变化。模拟日光下,在酸性环境中(pH=5.5)CTAB 抑制了土霉素的光解,其光解半衰期增加了近 1 倍;而在中性及碱性环境下,CTAB 显著促进了土霉素的光解,并且随 pH 增大,促进效果增强。当 pH 值为 7.5 和 9.0 时,CTAB 存在,土霉素的光解分别加快了约 11.9 和 15.8 倍。整体上看,土霉素阴离子态的比例越高,阳离子型的 CTAB 对其光解的促进作用越强。因此,推测阴、阳离子的电荷作用很可能是 CTAB 影响土霉素光解的重要机制。

### 2.3.2 CTAB 对土霉素 pKa 的影响

Minch 等研究发现表面活性剂可以改变化合物的 pKa<sup>[13]</sup>,从而影响化合物在特定 pH 下的存在形态。本研究采用紫外滴定法分别测定了土霉素在水和 CTAB 中的 pKa 值,图 3 为土霉素在 295 nm, pH=2~13 范围内吸光度的变化。拟合计算结果表明,CTAB 的存在使土霉素的 pKa<sub>2</sub> 值减小了 0.63, pKa<sub>2</sub> 值为土霉素由两性离子态进一步解离为阴离子态的 pH 值。pKa<sub>2</sub> 值的减小可以使土霉素的各解离形态比例发生显著的改变。根据本研究测得的 pKa 值计算可得:当 pH=7.5 时,土霉素在纯水中有 85% 以两性离子态存在,只有 15% 以阴离子态存在;加入 CTAB 后,土霉素的 pKa 减小,45% 以阴离子态存在,阴离子形式存在比例增加了 3 倍。Jiao 等和 Werner 等在土霉素和四环素光解研究中都发现,阴离子态比例增

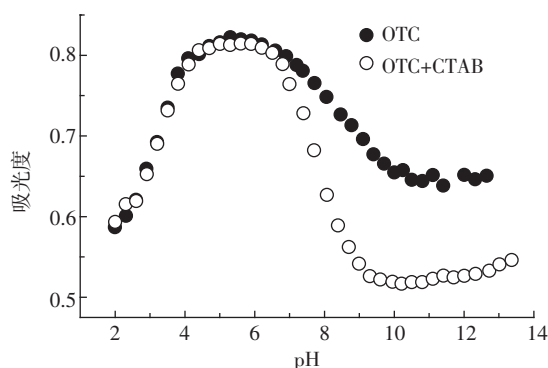


图3 CTAB 对土霉素在不同 pH 下的吸光度(295 nm)的影响  
Figure 3 Absorption values(295 nm) of OTC in different pH with and without CTAB

加,光解量子产率与速率常数增大<sup>[4,11]</sup>。这一趋势在本研究中也得到进一步证实。因此,CTAB 降低土霉素的 pKa,增加其阴离子态存在比例是其促进土霉素光解的重要机制。至于是否还同时存在其他机制,有待进一步研究。

### 2.3.3 不同浓度 CTAB 对土霉素光解的影响

土霉素在不同浓度的 CTAB 溶液中的光解如图 4。随着 CTAB 的浓度从 0.2 cmc 增加到 5.0 cmc,土霉素的光解速率也随之增大。可见,不同浓度的 CTAB 均能促进土霉素的光解,且促进作用与 CTAB 浓度呈正相关。

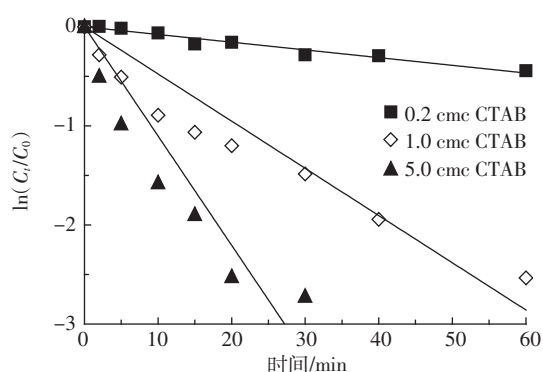


图4 OTC 在不同浓度 CTAB 溶液中的光解(pH=7.5)  
Figure 4 Photodegradation of OTC in CTAB solutions at different concentrations(pH=7.5)

### 2.4 自然光下有无 CTAB 时土霉素的光解

为验证在自然环境中 CTAB 对土霉素光解的影响是否与实验结果一致,研究了在自然光照射下,纯水和地表水中有无 CTAB 时土霉素的光解(图 5)。结果表明,在纯水和地表水中加入 CTAB 均能显著加快土霉素的光解。在纯水中加入 CTAB 前后,土霉素的光解速率常数分别为 0.008 4 min<sup>-1</sup> 和 0.022 0 min<sup>-1</sup>,增加了 1.62 倍;同样,在地表水中加入 CTAB 后土霉素的光解速率常数从 0.061 3 min<sup>-1</sup> 增加到 0.365 5 min<sup>-1</sup>,其光解加快了 4.96 倍。可以推断,自然环境中阳离子表面活性剂 CTAB 的存在可以促进土霉素的光解。

## 3 结论

(1)模拟日光下,CTAB、SDS、SDBS 和 Tween80 均能够促进土霉素的光解,且 CTAB 的促进效果最为明显。

(2)CTAB 对土霉素光解的影响受 pH 值和浓度影响,在酸性条件下,CTAB 抑制土霉素的光解,而在

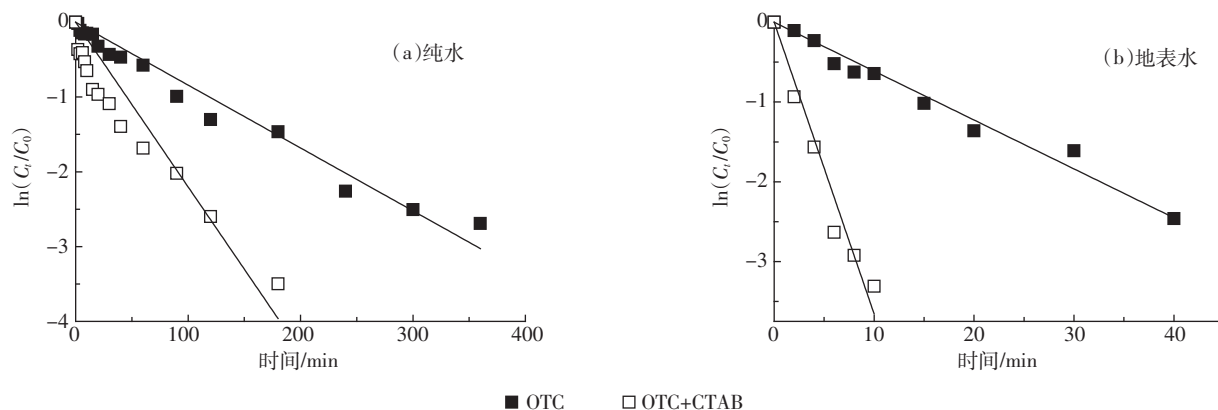


图5 自然光照下,有无CTAB时,OTC在纯水(pH=7.5)(a)和地表水(pH=8.0)(b)中的光解

Figure 5 Photodegradation of OTC in pure water(pH=7.5)(a) and surface water(pH=8.0)(b) with and without CTAB under sunlight

中性和碱性条件下,CTAB促进土霉素的光解,促进作用随CTAB浓度的增加而增大。

(3)CTAB存在会降低土霉素的 $pK_a$ ,增加其阴离子存在形态并促进其光解。这种促进效应在自然环境中也会发生。

#### 参考文献:

- [1] 魏瑞成,葛峰,陈明,等.江苏省畜禽养殖场水环境中四环类抗生素污染研究[J].农业环境科学学报,2010,29(6):1205-1210.  
WEI Rui-cheng, GE Feng, CHEN Ming, et al. Pollution of tetracyclines from livestock and poultry farms in aquatic environment in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6):1205-1210.
- [2] Liu M M, Zhang Y, Yang M, et al. Abundance and distribution of tetracycline resistance genes and mobile elements in an oxytetracycline production wastewater treatment system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46:7551-7557.
- [3] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups; Identification of an  $SO_2$  extrusion photoproduct[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:3630-3638.
- [4] Werner J J, Arnold W A, McNeill K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40:7236-7241.
- [5] Andreozzi R, Canterino M, Lo Giudice R, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation[J]. *Water Research*, 2006, 40:630-638.
- [6] Li X, Huang J, Fang L, et al. Photodegradation of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether in nonionic surfactant solutions[J]. *Chemosphere*, 2008, 73:1594-1601.
- [7] Chu W, Kwan C Y. The direct and indirect photolysis of 4, 4'-dichlorobiphenyl in various surfactant/solvent-aided systems[J]. *Water Research*, 2002, 36:2187-2194.
- [8] Sigman M E, Schuler P F, Ghosh M M, et al. Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32:3980-3985.
- [9] 吴祥为,花日茂,唐俊.表面活性剂对毒死蜱在水溶液中的光解影响[J].农业环境科学学报,2009,28(8):1705-1711.  
WU Xiang-wei, HUA Ri-mao, TANG Jun. Effect of surfactants on photolysis of chlorpyrifos in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8):1705-1711.
- [10] 李静.表面活性剂对水中土霉素光解的影响[D].大连:大连理工大学,2012.  
LI Jing. Effects of surfactants on photodegradation of oxytetracycline in water[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [11] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38:476-483.
- [12] Jiao S J, Meng S R, Yin D Q, et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2008, 20:806-813.
- [13] Minch M J, Giaccio M, Wolff R. Effects of cationic micelles on the acidity of carbon acids and phenols, Electronic and proton nuclear magnetic resonance spectral studies of nitro carbanions in micelles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97:3766-3772.