

185 nm 真空紫外线照射下水中抗生素的光解

陈 钰^{1,2}, 张连峰¹, 秦 雄³, 袁 振³, 黄苑强³, 赵剑强², 谢益佳⁴

(1. 深圳清华大学研究院 生态与环境保护实验室, 广东 深圳 518057; 2. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710061; 3. 深圳市水务科技有限公司, 广东 深圳 518030;

4. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430010)

摘 要: 185 nm 真空紫外线光子具有很高的能量,不但自身具有分解有机污染物的能力,还可诱发水分子光解产生羟基自由基,氧化分解水中难降解污染物。对6种抗生素进行了185 nm 真空紫外线光解,发现不但抗生素被有效降解,TOC 浓度亦明显降低。重点考察了四环素的降解机理。通过对试验数据的线性回归分析,确认了四环素的降解效率是降解系数和照射时间的函数,且初始浓度越低,降解系数越高。根据静态试验数据得到,处理 1 mg/L 的四环素溶液时(去除率为97%)耗电量 $<1.833 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。185 nm 真空紫外线在介质中穿透率很低,水体的混合扰动对抗生素降解效果有正面影响。此外,抗生素被光解的难易程度和分子结构内的环状结构有关。

关键词: 185 nm 真空紫外线; 抗生素; 高级氧化技术; 新兴污染物; 光解

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0045-05

Photolytic Decomposition of Antibiotics in Water under 185 nm Vacuum Ultraviolet

CHEN Yu^{1,2}, ZHANG Lian-feng¹, QIN Xiong³, YUAN Zhen³, HUANG Yuan-qiang³,
ZHAO Jian-qiang², XIE Yi-jia⁴

(1. Laboratory of Ecological and Environmental Protection, Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 3. Shenzhen Kiteway Automation Engineering Co. Ltd., Shenzhen 518030, China; 4. Central and Southern China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430010, China)

Abstract: The photon of 185 nm vacuum ultraviolet has high energy, which directly decomposes organic chemicals and induces the formation of hydroxyl radical to oxidize refractory organic chemicals in water. Six antibiotics were tested using 185 nm vacuum ultraviolet, it was found that all of antibiotics were decomposed, and TOC was also decreased. Tetracycline was studied in detail. Through a linear regression analysis of the experimental data, it was confirmed that the decomposition efficiency of tetracycline was a function of decomposition coefficient and irradiation time. The lower the initial concentration was, the higher the decomposition coefficient was. According to the batch experiment, when removing 1 mg/L tetracycline at 97% removal rate, the electricity consumption was less than 1.833

$\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$. Transmittance of 185 nm vacuum ultraviolet in media was low, and mixing/disturbing had positive impact on the photolytic decomposition of antibiotics in water. The level of photolytic decomposition of antibiotics was related to the fabrication of ring structure inside the molecular.

Key words: 185 nm vacuum ultraviolet; antibiotics; advanced oxidation technology; incidental contaminants; photolytic decomposition

抗生素属于新兴污染物的一类,传统水处理方法对其仅有一定的去除能力,尚缺乏针对性、有效的抗生素污染治理技术。随着环境分析检测技术不断发展,越来越多的新兴污染物被检出,为有效去除这些难降解污染物,新技术的开发与应用是必然趋势。根据国际标准化组织的定义,185 nm 紫外线位于真空紫外线的范围,其光子能量大,会诱发周围介质产生强氧化性自由基,分解难降解有机物,甚至直接矿化^[1]。常见的低压汞紫外灯可同时释放 185 nm 和 254 nm 两种紫外线,因细菌 DNA 吸收紫外线的波峰在 260 nm 附近,一般杀菌紫外灯是利用灯管的材质或表面涂层将 185 nm 紫外线阻挡。另一方面,可使用高纯度合成石英材质做灯管来最大限度地释放 185 nm 真空紫外线。笔者采用低压汞紫外灯作为 185 nm 真空紫外线的来源,旨在探索 185/254 nm 紫外灯中 185 nm 真空紫外线高级氧化技术对水中残留抗生素的去除特性。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

抗生素药片:四环素药片,土霉素药片;纯抗生素试剂:四环素,土霉素,吡嗪酰胺,阿莫西林,替硝唑,氯霉素;分光光度计:50 Conc, VARIAN, GE; TOC 仪:Sievers 5310C Laboratory TOC Analyzer, GE; 紫外灯:185/254 nm 紫外灯,254 nm 紫外灯。抗生素药片在使用前需预处理:将药片研碎,悬于去离子水中 (pH 值=7.64) 充分搅拌,于 3 000 r/min 下离心 10 min,取上清液备用。

1.2 抗生素分析方法

采用紫外分光光度法测定抗生素浓度。根据相关文献以及紫外分光光度计全波段扫描,确定了表 1 中各种抗生素对应的特征吸收波长。绘制浓度/吸光度的标准曲线,线性相关系数 (R^2) 均在 0.999 以上 (见表 1)。除阿莫西林和替硝唑外,其他抗生素的标准曲线均达到原点,即理论上标准曲线的浓度可至零。实际测量受分光光度计吸光度测量下限影响,通过试验确定采用的分光光度计吸光度测量

下限为 0.003 (光程为 1 cm)。分光光度计测量分析操作简单、迅速且成本低,但无法区分溶剂是原始抗生素还是在抗生素对应特征波长处也有吸收的抗生素降解产物,因此所测得降解率数值可能偏于保守,即相对真实值,抗生素浓度的测量值偏大。

表 1 各抗生素和亚甲基蓝的特征波长及测得的标准曲线相关系数

Tab. 1 Characteristic absorption wavelengths and the measured calibration coefficients of antibiotics and methylene blue

项 目	特征吸收 波长/nm	测定浓度 范围/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得吸光度范围	R^2
四环素	267	0.2 ~ 10	0.014 7 ~ 0.306 4	0.999 2
土霉素	268	0.2 ~ 9	0.007 9 ~ 0.251 9	0.999 7
吡嗪酰胺	268	0.2 ~ 10	0.021 1 ~ 0.683 9	0.999 8
阿莫西林	272	0.2 ~ 9	0.003 5 ~ 0.028 2	0.996 7
替硝唑	317	1 ~ 9	0.035 7 ~ 0.301 7	0.999 6
氯霉素	278	1 ~ 9	0.029 6 ~ 0.241 6	0.999 1
亚甲基蓝	650	0.2 ~ 3	0.034 6 ~ 0.486 9	0.999 1

1.3 试验装置

试验装置如图 1 所示。为不计量水面上紫外线部分,用铝箔纸包裹遮挡一半的灯弧长,即为一半功率的紫外线灯。采用刻度为 400 mL 的烧杯,所使用溶液体积为 250 mL。

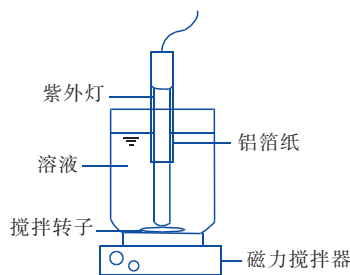


图 1 真空紫外线分解抗生素静态试验装置

Fig. 1 Batch experiment set-up to decompose antibiotics under vacuum ultraviolet

2 结果与讨论

2.1 抗生素药片中抗生素的降解

将土霉素药片和四环素药片进行预处理后,测得溶液中的抗生素浓度和 TOC 浓度,采用图 1 所示

装置,进行紫外线对抗生素药片中抗生素的降解试验,结果见图 2、3。可知,四环素与土霉素溶液在不同紫外线灯的照射下降解趋势类似。254 nm 紫外线照射下,抗生素浓度下降趋势缓慢,TOC 浓度几乎无变化。185 nm 真空紫外线照射下,抗生素浓度急速下降,在 10 min 时均能降至 10% 以下,后期几乎降至零;TOC 浓度亦大幅降低,在 40 min 时土霉素和四环素溶液的 TOC 浓度分别降至 24.6% 和 17.5%。可以认为,185 nm 真空紫外线能将溶液中有机物无机化,而 254 nm 紫外线无明显效果。这与两个波长紫外线的能量有关,185 nm 真空紫外线能量很高,会诱发光分子均裂和离子化^[2]:

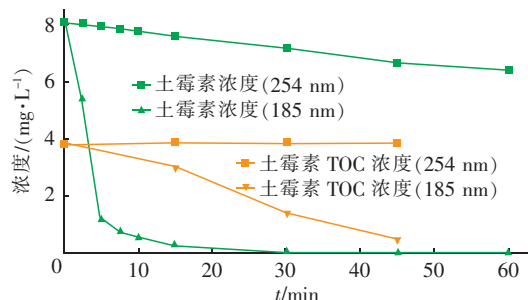
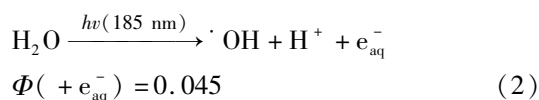
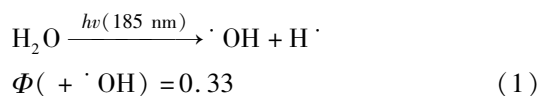


图 2 不同波长紫外线照射下土霉素和 TOC 浓度随时间的变化

Fig. 2 Changes of oxytetracycline and TOC with time under UV irradiation with different wavelengths

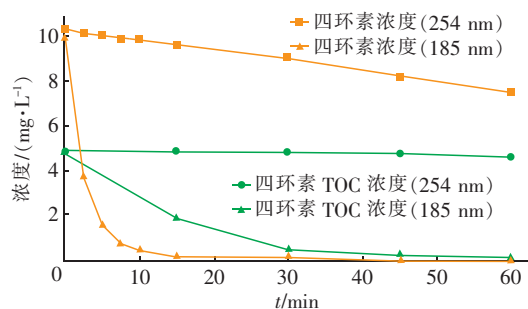


图 3 不同波长紫外线照射下四环素和 TOC 浓度随时间的变化

Fig. 3 Changes of tetracycline and TOC with time under UV irradiation with different wavelengths

根据量子产率,主要是发生了均裂反应,一般认为水中 $\text{H}\cdot$ 会和 O_2 发生如下反应^[2-3]:



羟基自由基和过氧化羟基自由基是高级氧化技术中重要的中间游离基,其强氧化性可氧化分解污染物,进行自由基链式反应。此外,185 nm 真空紫外线自身的高能量光子还可直接作用于有机物的化学键。185 nm 光子所具有的能量是 647 kJ/mol,高于有机化合物中常见/主要的化学单键键能,甚至高于 $\text{C}=\text{C}$ 双键键能(614 kJ/mol)。理论上 185 nm 光子具备了打开有机物化学键的能力,即羟基自由基、过氧化羟基自由基和自身光子的高能量使得 185 nm 真空紫外线能够将溶液中有机物分解,甚至无机化。254 nm 光子的能量是 472 kJ/mol,低于 $\text{O}=\text{O}$ 双键的键能(498 kJ/mol),无法使水分子均裂和离子化,照射时只有光子自身能量发挥作用,有可能打开一些键能 < 472 kJ/mol 的化学键,即可断开抗生素中部分化学键,改变它们的化学结构,但这种能力较弱,即使增大辐射剂量,254 nm 紫外线也无法彻底将抗生素无机化。

2.2 液体内部混合对抗生素光解的影响

水对 185 nm 紫外线的吸收系数为 1.8 cm^{-1} ,即在水中很短的距离内能量将迅速消耗衰减。诱发的光解反应主要发生在近灯处。为了考察液体内部混合对抗生素光解的影响效果,采用四环素纯试剂进行了有搅拌和无搅拌的 185 nm 紫外线降解试验。不搅拌试验静止照射后需搅拌均匀再进行测样。试验结果显示,水体对流混合对降解作用有促进效果,20 min 时四环素浓度降解了 75% 左右,而不对流混合情况下只降解了 50% 左右,40 min 时则分别降解了约 90% 和 70%。说明传质成了提高只能在近灯处发挥作用的 185 nm 真空紫外线降解效果的关键因素,若远灯处的水中有有机物能很快地和近灯处已发生光解的有机物进行位置交换,则可提高反应速度。对水体进行搅拌能够加强传质,对抗生素的降解有促进作用。

2.3 完全混合条件下的抗生素降解动力学

通过对试验数据进行统计分析,归纳出在 1 ~ 15 mg/L 的浓度范围内,185 nm 真空紫外线降解四环素的过程遵循以下数学关系:

$$C = \frac{1.1C_0}{1 + 0.1e^{kt}} \quad (4)$$

$$k = 0.9976C_0^{-0.816} \quad (5)$$

式中: C 为四环素浓度, mg/L; C_0 为四环素初始

浓度, mg/L; t 为时间, min; k 为降解系数, 与初始浓度有关, min^{-1} 。

图4是试验结果与公式(4)计算结果的对照, 为不同初始浓度下四环素的降解过程。公式(5)的线性回归相关系数为0.9869, 且初始浓度越低, 降解系数越大。一般环境中的抗生素非常微量, 在 $\mu\text{g/L}$ 的浓度级别, 即185 nm真空紫外线对其降解系数大, 可有效光解抗生素。

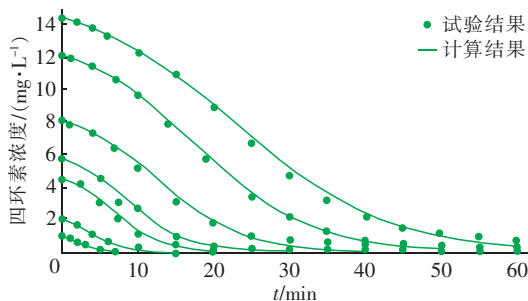


图4 185 nm 真空紫外线照射下各种初始浓度四环素的降解过程

Fig. 4 Decomposition processes of tetracycline with various initial concentrations under 185 nm VUV irradiation

有文献研究了185 nm真空紫外线光解磺胺类抗生素^[4]。用公式(4)和(5)计算与该文献中磺胺类抗生素相同浓度和相同停留时间的四环素降解, 去除率分别为80.1% (初始浓度为0.02 mg/L) 和14.0% (初始浓度为0.1 mg/L)。文献[4]中磺胺类抗生素的去除率大约为100% (初始浓度为0.02 mg/L) 和80%~95% (初始浓度为0.1 mg/L)。这说明, 公式(4)和(5)虽是经验公式, 但外延到低浓度时, 四环素降解回归公式的计算值和磺胺类抗生素试验值在相同数量级, 显示了计算公式的合理性。

2.4 能耗分析

试验中实际应用的紫外线功率为5.5 W, 在紫外线照射5 min后, 对初始浓度为1 mg/L的四环素的降解率约为97%, 受处理溶液总体积为250 mL, 计算得到单位耗电量为 $1.833 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。此处计算是以四环素浓度为1 mg/L进行的, 而浓度更低时降解系数更大, 耗电量会远低于 $1.833 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

2.5 共存有机物对抗生素浓度的影响

当水中共存有其他有机物时, 会和抗生素竞争185 nm真空紫外线光子和游离基。此种条件下, 可将有机物分为同抗生素发生化学反应与不发生反应两大类。本研究聚焦于后者, 即研究共存有机物遮

挡和竞争自由基对抗生素光解的影响特性。经实测, 在1 mg/L四环素溶液内添加8 mg/L葡萄糖, 在267 nm紫外线(分光光度法检测四环素所用波长)处的吸光度无变化, 故采用葡萄糖作为共存有机物。

在纯试剂配制的约4 mg/L的四环素溶液中添加不同浓度的葡萄糖进行光解试验, 结果见图5。作为共存有机物, 葡萄糖的浓度越大, 其降解系数越低(回归方程: $y = -0.0179x + 0.328$, 线性相关系数为0.9995)。结合公式(5), 可归纳出:

$$k = -0.0179C_1 + 0.9976C_0^{-0.816} \quad (6)$$

式中: C_1 为葡萄糖初始浓度, mg/L。

这仅是在一定的四环素浓度和葡萄糖浓度范围内的归纳分析, 对于其他的浓度范围, 参数虽会存在不同, 揭示的规律性应该是一致的。

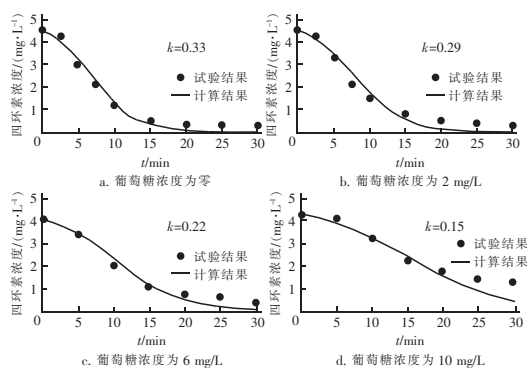


图5 不同浓度葡萄糖对抗生素光解的影响

Fig. 5 Influence of various concentrations of glucose on photolytic decomposition of antibiotics

2.6 抗生素光解和分子结构的关系

进行了6种抗生素纯试剂溶液(初始浓度约为4 mg/L)的185 nm真空紫外线光降解试验。抗生素降解是指抗生素结构发生变化, 产物在相应波长下没有吸收(见表1); 当中间产物被进一步氧化分解成二氧化碳和水, 即彻底无机化后, 水中的TOC浓度才会降低。图6选取了反应10 min后抗生素浓度数据和反应60 min后TOC浓度数据。

各抗生素的降解速率有所不同, 应该与它们分子结构的稳定性有关。替硝唑和吡嗪酰胺的分子结构内都有包含氮原子的环形构造。环内的碳和氮原子的原子轨道是在 sp^2 杂化状态, 杂化轨道形成 δ 键, 没有参与杂化的 p 轨道在与 δ 键垂直的方向形成一个环形 π 键。环形结构的化学性质相对稳定, 不易被分解。在 sp^2 杂化后, 环上碳原子在形成环形结构后还有一个未配对电子, 所以碳原子上还可

以连接脂肪烃取代基等。而氮原子比碳原子多一个电子,不存在碳原子那样的多余未配对电子。在环状结构被打开时,一般不是环形的化学键被直接破坏,而是先破坏碳原子上环形化学键以外的化学键,从而影响环形的化学键稳定性^[5-6]。含氮原子的环状构造可看成“—CH= ”被“—N= ”取代,从而具有较稳定的化学结构,因此本研究中对替硝唑和吡嗪酰胺的 TOC 去除率最低。土霉素、四环素拥有多环,各环 δ 键共轭,分子结构也较为稳定,但稳定性仍低于含氮单环的替硝唑和吡嗪酰胺。而含多环分子结构的多环芳烃的稳定性高于单环芳烃结构,所以对氯霉素和阿莫西林的 TOC 去除率最高。

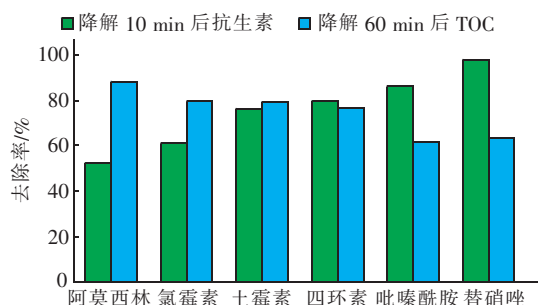


图 6 185 nm 真空紫外线对 6 种抗生素及其 TOC 的去除率

Fig. 6 Degradation rates of 6 antibiotics and their TOC by 185 nm VUV illumination

抗生素光解难易顺序和 TOC 去除率大小排序正好相反。这种规律性应该也与分子结构内的环有关。由于环结构构建了稳定共轭的大型化学键,导致支链上电子云向环结构迁移,支链自身电子云分布不均,易和外来的活性种发生化学反应,改变抗生素自身的性质。很明显,支链的这种特性和环结构的稳定呈正相关。

3 结论

① 真空紫外线可对四环素、土霉素、阿莫西林、氯霉素、替硝唑和吡嗪酰胺 6 种抗生素进行有效降解,且可矿化有机物。经动力学分析,185 nm 真空紫外线在抗生素浓度越低时,对抗生素的降解系数越高,适合用于处理残留微量抗生素及其他难降解有机物的水体,如饮用水。

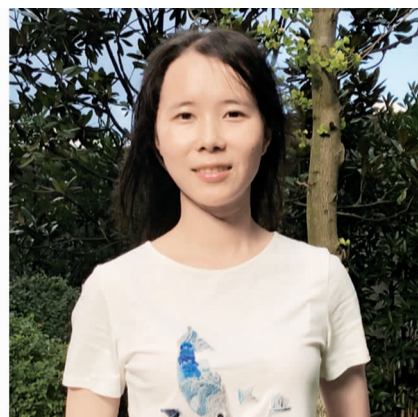
② 水中存在其他共存有机物时会和抗生素竞争光子,对抗生素的光解有负面影响。这说明:在水体经过净化后水质较为清洁时,使用 185 nm 真空紫外线光解抗生素更有效;如共存有机物是新兴污染物,185 nm 真空紫外线会发挥高级氧化的特性,将

抗生素和其他新兴污染物同时去除。

③ 通过分析抗生素的分子结构,发现含氮单环的抗生素化学性质最稳定(最难降解),其次是多环芳烃,单环芳烃最不稳定,这和试验中抗生素的 TOC 去除率排序吻合。

参考文献:

- [1] Zoschke K, Börnick H, Worch E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment—A review [J]. *Water Res*, 2014, 52: 131–145.
- [2] Gonzalez M G, Oliveros E, Wörner M, *et al.* Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems [J]. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 2004, 5 (3): 225–246.
- [3] Zhang L F, Anderson W A. Effect of ozone and sulfur dioxide on the photolytic degradation of chlorobenzene in air [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(9): 3315–3319.
- [4] 王琛, 李梦凯, 阎荣雷, 等. 紫外/真空紫外反应器对磺胺类抗生素的去除研究 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(9): 53–57.
Wang Chen, Li Mengkai, Yan Ronglei, *et al.* Removal of sulfonamide antibiotics from drinking water with UV/VUV reactor [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(9): 53–57 (in Chinese).
- [5] Zhang L F, Sawell S, Moralejo C, *et al.* Heterogeneous photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 71(3/4): 135–142.
- [6] Zhang L F, Kanki T, Sano N, *et al.* Pathways and kinetics on photocatalytic destruction of aqueous phenol [J]. *Environ Monit Assess*, 2006, 115(1/3): 395–403.



作者简介:陈钰(1993—),女,贵州贵阳人,硕士研究生,研究方向为紫外线在水净化领域的应用。

E-mail: goover-cy@163.com

收稿日期: 2019-05-19