

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.009

热活化过硫酸盐降解四环素及其中间产物毒性研究

丁文川^{1,2}, 杨 梅^{1,2}, 曾晓岚^{1,2}, 徐晓棠^{1,2}, 陈昶文³, 曾衍铨³

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆大学 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045; 3. 广东广雅中学, 广东 广州 510000)

摘 要: 以四环素(TC)为目标污染物,研究了热活化过硫酸盐(PS)体系对 TC 的降解动力学、降解机理及中间产物的生物毒性。结果表明,TC 的降解过程符合准一级反应动力学,TC 降解主要集中在反应前 20 min;提高体系温度或 PS/TC(物质的量浓度比)都可以显著提高 TC 的降解速率;酸性条件下 TC 的降解效果最好。TC 的降解途径主要包括:脱甲基、脱氨基、脱羟基、开环、加氧和水解。在反应前 40~60 min 的 TC 降解中间产物显示出较原 TC 更高的脱氢酶活性抑制率,其后反应时间越长,TC 的矿化程度越高,产物的脱氢酶活性抑制率越低。

关键词: 四环素; 过硫酸盐; 热活化; 降解途径; 中间产物; 生物毒性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0056-08

Degradation of Tetracyclines and Toxicity of Intermediate Products in a Thermal-activated Persulfate System

DING Wen-chuan^{1,2}, YANG Mei^{1,2}, ZENG Xiao-lan^{1,2}, XU Xiao-tang^{1,2},
CHEN Chang-wen³, ZENG Yan-quan³

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Low Carbon Green Building International Joint Research Center, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 3. Guangdong Guangya High School, Guangzhou 510000, China)

Abstract: A thermal-activated persulfate system was applied to degrade tetracyclines (TC), and the degradation kinetics, degradation mechanism and biotoxicity of the intermediate products were investigated. The degradation process of the TC was in accordance with quasi first-order kinetics, and the TC degradation mainly occurred in the former 20 min of the reaction. Increasing the temperature of the system or the molar concentration ratio of PS to TC could significantly improve the degradation rate of the TC. The degradation performance of the TC was the best under acidic condition. The speculative degradation pathways of the TC mainly included demethylation, deamination, dehydroxylation, ring opening, oxygenation and hydrolysis. In the former 40-60 min, the dehydrogenase activity inhibition rate of the intermediate products was higher than that of the original TC. Then, longer reaction time would result in a higher degree of the TC mineralization and a lower dehydrogenase activity inhibition rate

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展项目(CSTC2019jcsx-msxmX0158); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助项目(202103150106)

通信作者: 丁文川 E-mail: dingwenchuan@cqu.edu.cn

of the products.

Key words: tetracyclines (TC); persulfate; thermal activation; degradation pathway; intermediate product; biotoxicity

四环素(TC)作为一类广谱性抗生素,是世界上生产量和使用量最大的抗生素之一^[1]。TC进入动物体内后70%以原样形式随粪便及尿液排出^[2]。研究表明,四环素对微生物和动植物存在一定的毒性效应,且其代谢、降解中间产物的生物毒性可能比母体大^[3]。因此,采用常规生物处理方法处理含四环素废水很难达到理想效果。近年来,将高级氧化技术如芬顿氧化、过硫酸盐氧化、光催化氧化、电化学氧化等用于去除废水中有毒和难生物降解有机污染物引起了研究者的关注^[4]。其中,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)的过硫酸盐(PS)高级氧化技术,以其氧化能力强、稳定性高、选择性好、更广的pH值适应范围等优点,在抗生素废水处理中具有一定优势^[5-6]。目前采用过硫酸盐体系降解水中四环素的研究主要集中于四环素降解率及过硫酸盐的活化方式,对四环素降解途径及其降解中间产物的生物毒性仍缺乏了解。

通常PS技术中硫酸根自由基可通过热活化、紫外活化、过渡金属活化等方式产生^[7]。热活化过硫酸盐反应条件温和、受pH值影响小、无二次污染,且无其他物质引入,同时适于揭示污染物降解机制^[8]。为此,笔者采用热活化的方法,探究了过硫酸盐降解四环素的最优反应参数、过硫酸盐体系降解四环素的反应途径以及降解中间产物的生物毒性变化,以期过硫酸盐高级氧化技术应用于四环素废水处理提供依据。

1 材料和方法

1.1 药品和试剂

2,3,5-三苯基氯化四氮唑(TTC)、四环素(TC)、甲酸(色谱纯)和乙腈(色谱纯)均购自上海Aladdin公司。过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)购自成都市科隆化学品有限公司。实验中所用试剂均为分析纯。溶液采用Milli-Q超纯水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。

实验用四环素的CAS号为64-75-5,相对分子质量为480.9, $\text{pK}_{\text{a}1}$ 、 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 、 $\text{pK}_{\text{a}3}$ 分别为3.30、7.68、9.69,沸点为554.44℃。当 $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$ 时,TC

主要以 TCH_3^+ 形态存在; $\text{pK}_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$ 时,TC主要以 TCH_2 形态出现; $\text{pK}_{\text{a}2} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}3}$ 时,TC主要以 TCH^- 的形态出现; $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}3}$ 时,TC主要以 TC^{2-} 形态存在^[9]。

评估四环素中间产物毒性的脱氢酶指标所用微生物取自重庆市唐家沱污水处理厂曝气池的活性污泥,污泥浓度(MLSS)约为5 500 mg/L,沉降比(SV_{30})约为45%,容积指数(SVI)在65~105 mL/g之间。该污水厂接纳的污水全部为生活污水。

1.2 TC降解与毒性实验

① 降解动力学实验。将初始浓度为20 $\mu\text{mol/L}$ 的TC溶液用NaOH或 H_2SO_4 调节至设定pH值,然后加入到250 mL棕色锥形瓶中,置于带恒温搅拌装置上预热10~20 min;待升温至设定温度时,加入过硫酸钠溶液并开始计时,每隔20 min取出5.0 mL样品,用过量的硫代硫酸钠终止氧化反应,然后测定溶液中残留的TC浓度。由于TC在高温下会有一定程度的降解,为消除温度的影响,每组实验设置不加过硫酸盐的空白对照。每个参数设3个重复实验,结果取平均值。

② 脱氢酶毒性实验。采用2,3,5-三苯基氯化四氮唑显色法测定脱氢酶活性。先将活性污泥曝气24 h后,用蒸馏水洗涤,并加水稀释,使MLSS控制在2 000 mg/L左右;用磷酸盐缓冲溶液保持溶液pH值在7.2,取不同反应时间的TC溶液加入到上述活性污泥中并混匀,于37℃水浴恒温振荡器振荡2 h后测定活性污泥的脱氢酶活性。

1.3 分析方法

TC浓度采用752紫外分光光度计测定。四环素吸光度值在一定浓度范围内符合朗伯-比耳定律^[10],测定的最佳波长为356 nm;测定浓度为0~50 mg/L,得到工作曲线 $y = 27.24x - 0.2016$ ($R^2 = 0.9998$)。

采用TOC-L总有机碳分析仪测定TC的矿化程度。采用SQ Detector液相质谱仪测定TC的降解产物,色谱分离柱为C18反向柱(100 mm \times 2.1 mm, 3.5 μm , Agilent Extend),流动相为80%的甲酸溶液(0.1%)、20%的乙腈,流速为0.20 mL/min,等

梯度洗脱,进样量为 5 μL ,检测波长为 356、254 nm。质谱采用电喷雾解离源、正离子模式,数据采集使用 m/z 为 200 ~ 600 下的全扫描模式。

TC 降解动力学采用准一级动力学模型方程拟合,如式(1)所示。

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (1)$$

式中: C_0 为 TC 初始浓度,mg/L; C_t 为反应 t 时刻溶液中剩余 TC 浓度,mg/L; k 为表观一级反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间,min。

阿伦尼乌斯方程如式(2)所示。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: A 为指前因子; E_a 表示反应的表观活化能,J/mol; R 为通用气体常数,值为 8.314 J/(mol · K); T 为热力学温度,K。

活性污泥的脱氢酶活性采用 752 紫外分光光度计测定,波长为 485 nm。相对脱氢酶活性抑制率的计算如式(3)所示。

$$\text{RI} = \frac{\text{RI}_{\text{ref}} - \text{RI}_s}{\text{RI}_{\text{ref}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:RI 为相对脱氢酶活性抑制率,%; RI_{ref} 为参考的脱氢酶活性; RI_s 为样品的脱氢酶活性。

实验结果的数据分析和作图采用 Excel 2016、Origin 2020、D-expert 和 InDraw 完成。

2 结果与讨论

2.1 体系温度对 TC 降解的影响

在 TC 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 、PS 与 TC 初始物质的量浓度比值(PS/TC 值)为 200、溶液初始 pH 值为 4.0、活化温度为 30 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ 的反应条件下,TC 降解率随反应时间的变化如图 1 所示。

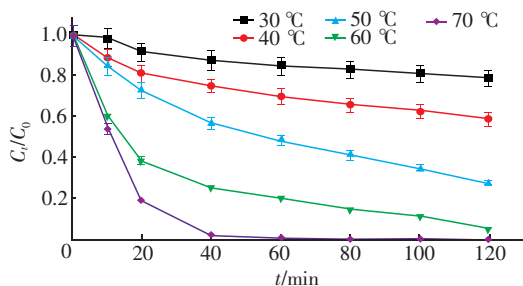


图 1 不同活化温度对 TC 降解的影响

Fig. 1 Effect of solution temperatures on TC degradation

由图 1 可以看出,TC 的降解率随温度上升而提高。在 120 min 反应时间内,当体系温度为 30 $^{\circ}\text{C}$

时,TC 的最终降解率仅为 21.11%。当温度升高至 70 $^{\circ}\text{C}$ 后,TC 最终几乎完全去除(溶液中残余 TC 浓度接近 0)。体系温度高,可使更多的 PS 活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,从而大量降解 TC^[11]。

值得注意的是,随着体系温度的上升,对 TC 的降解更加集中在反应前 20 min,如体系温度为 30 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,相应前 20 min 的 TC 去除量占 120 min 总去除量的比例为 38.56% ~ 80.62%,随后反应时间内 TC 降解率的增加逐渐减缓。推测原因可能是,在反应初期溶液中 TC 和 PS 浓度均较高,PS 活化产生的大量 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可以直接将 TC 氧化降解,破坏 TC 分子结构,TC 浓度下降显著;20 min 后,一方面大部分 TC 已经被降解或转化,导致溶液中残留 TC 浓度下降,另一方面体系中开始积累的中间产物可以与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 反应而形成竞争,降低了自由基与 TC 的反应几率,TC 去除速率下降。当体系温度升高后,反应初期 TC 降解以及形成的中间产物较多,这种效应更加显著。

此外,不同温度下 PS 对 TC 的降解均符合一级动力学,反应速率常数 k 值从 30 $^{\circ}\text{C}$ 时的 0.001 8 min^{-1} 增加到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时的 0.096 min^{-1} 。将 $\ln k$ 和 $1/T$ 进行线性拟合,得到拟合方程为 $\ln k = 9\,981.3T^{-1} + 26.424$ ($R^2 = 0.973\,9$),说明表观一级反应速率常数 k 与体系反应温度 T 之间的关系遵循阿伦尼乌斯方程,得到热活化过硫酸盐的 E_a 为 82.98 kJ/mol。这与李永涛等^[12]热活化过硫酸盐降解柴油的表观活化能(80.73 kJ/mol)接近。

2.2 PS/TC 值对 TC 降解的影响

在 TC 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 、溶液初始 pH 值为 4.0、活化温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、PS/TC 值分别为 10、20、50、100、200 及 500 的反应条件下,TC 降解率随反应时间的变化如图 2 所示。

由图 2(a)可知,随着 PS/TC 值逐渐增大,TC 降解率也相应提高,如当 PS/TC 值从 10 提高至 500 时,TC 降解率由 3.44% 提高至 83.41%。由于 PS 初始浓度增加,相应活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 也增加,TC 的准一级动力学常数 k 值从 0.000 3 min^{-1} 增加到 0.012 8 min^{-1} ,表明 TC 的降解速率与热活化 PS 体系产生的自由基呈明显的正相关关系。但是,这种正相关却非完全的线性关系。从图 2(b)可以看出,PS/TC 值从 10 提高至 50 时,TC 降解速率 k 值上升趋势线的斜率明显高于 PS/TC 值从 50 提高至 500

时的 k 值趋势线斜率,这与马京帅等^[11]热活化 PS 降解吉非罗齐(GEM)呈现的良好线性关系不同。其原因可能在于文献中 PS/GEM 值在 12.5 ~ 75 之间,而本研究最高达到 500,即 PS 存在过量,因此体系中产生高浓度的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会发生相互淬灭或与其他物质反应生成弱氧化物种^[5-6] [见式(4)、(5)],反而降低了对 TC 的降解效率。因此,对于 PS 氧化处理 TC 废水而言,应考虑采用适当的 PS/TC 值,在满足处理目标的同时提高经济性。

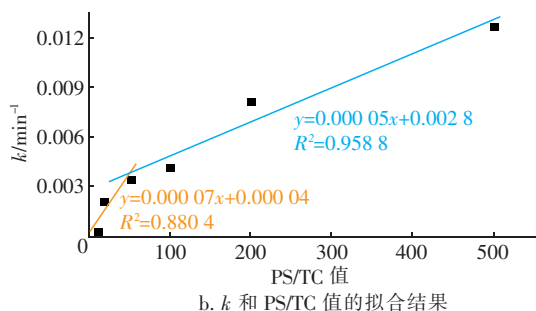
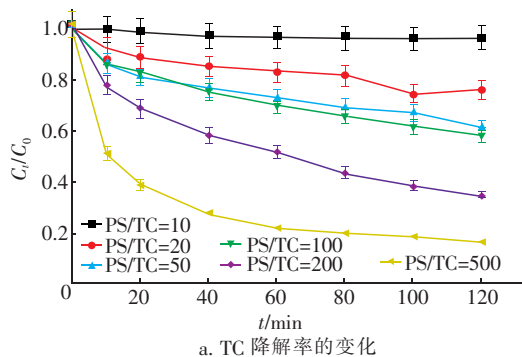
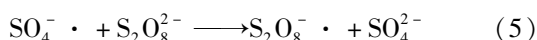


图2 PS/TC 物质的量浓度比对 TC 降解的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of PS to TC on TC degradation

2.3 溶液初始 pH 值对 TC 降解的影响

在 PS/TC 值为 200, TC 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, 反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 溶液初始 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 的反应条件下, TC 降解情况随反应时间的变化如图 3 所示。可以看出, 至 120 min 反应结束时, TC 最终降解率整体上随着溶液初始 pH 值的上升而下降, 这与已有报道基本一致^[13]。研究表明, 在过硫酸盐氧化体系中, 当 $\text{pH} < 7.0$ 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的反应性物质, 所以 TC 的降解主要来自于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献; 但随着 pH 值的增加, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 以及溶液中的 OH^- 生成 $\cdot\text{OH}$, 如式(6)和(7)所示;

当 $\text{pH} > 9.0$ 时, $\cdot\text{OH}$ 成为反应体系中主要存在的自由基^[14-15]。虽然两种自由基都能降解 TC, 但 $\cdot\text{OH}$ 半衰期为 10^{-9} s, 比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的半衰期 4×10^{-5} s^[4,15] 小近 4 个数量级, 从反应动力学来说, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成 $\cdot\text{OH}$ 之后不利于 TC 的降解。随着 pH 值的增加, 不断生成的 $\cdot\text{OH}$ 还会淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 如式(8)所示, 从而使 TC 降解率降低^[4]。

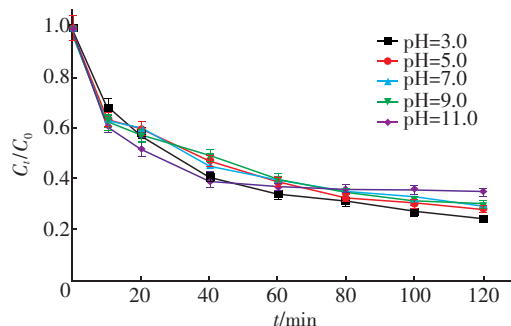
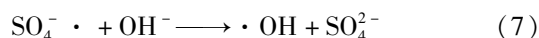


图3 溶液初始 pH 值对 TC 降解的影响

Fig. 3 Effect of initial pH of solution on TC degradation

不过, 从图 3 也可以看出, 在反应前 40 min, 溶液初始 pH 值为 11.0 时 TC 降解率反而最高。有报道认为, pH 值大于 TC 的 pK_a 值有利于 TC 氧化^[16], 这是因为与两性分子相比, TC^{2-} 和 TCH_3^+ 更容易被自由基降解^[17]。对整个反应过程中溶液 pH 值的变化进行测定发现, 当溶液初始 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0 时, 反应 10 min 后的溶液 pH 值基本上降低到 2.8 ~ 3.6, 并保持到反应结束; 而初始 pH 值为 11.0 时, 反应 10 min 后溶液 pH 值在 10.3 左右, 这也与刘国强等^[18]的研究中 pH 值的变化规律相似。

当溶液 pH 值大于 TC 的 pK_a 时, 溶液中的 TC 大量以 TC^{2-} 形态存在, 更容易被自由基氧化。但是随着反应时间的延长, 最终降解率则更多受体系中氧化物种的组成影响。如前所述, 酸性条件有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成, 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期长于 $\cdot\text{OH}$, 故反应后期当 TC 浓度普遍降低后, 半衰期长的自由基有更大几率接触到溶液中残留的 TC 进行氧化反应。由此可见, 溶液 pH 值对热活化 PS 降解 TC 过程的影响, 其实是受 TC 存在形态和主导氧化物种综合作用的影响。

2.4 响应面分析

根据 Box - Behnken 中心组合设计原理,综合前述单因素实验结果,选取对 TC 去除影响显著的 3 个因素(温度、PS/TC 值及 pH 值),设计 3 因素 3 水平实验,以重复 3 次实验所得 TC 的降解率平均值作为响应值(Y)。实验设计与结果见表 1。

表 1 响应面实验设计方案及数据

Tab. 1 Design and data of response surface test

实验次数	温度(A)/ ℃	PS/TC 值 (B)	pH 值 (C)	TC 降解 率/%
1	45	500	3.0	80.65
2	45	100	5.0	33.14
3	45	300	4.0	70.58
4	60	100	4.0	79.95
5	30	100	4.0	19.60
6	30	300	3.0	26.19
7	60	500	4.0	99.94
8	45	300	4.0	70.98
9	30	500	4.0	48.53
10	60	300	3.0	99.93
11	45	300	4.0	71.23
12	45	300	4.0	69.26
13	45	100	3.0	59.13
14	60	300	5.0	98.19
15	45	300	4.0	70.56
16	30	300	5.0	38.48
17	45	500	5.0	77.01

对响应值与因素进行回归拟合后得到如下回归方程:

$$Y = 70.52 + 30.65A + 14.29B - 2.39C - 2.24AB - 3.51AC + 5.59BC - 2.65A^2 - 5.87B^2 - 2.17C^2 \quad (9)$$

二次回归模型的方差分析及显著性检验如表 2 所示,模型的 F 值为 25.16, p 值为 0.000 2 < 0.01, 显示各因子与响应值之间的非线性关系是显著的,其中反应温度的影响最为显著($p < 0.000 1$)。模型的相关系数 R^2 为 0.97,调整决定系数 R_{adj}^2 为 0.93,变异系数 CV 为 0.52% (< 10%),说明模型可信度和精密度较高,预测值与实测值之间存在较好的相关性。

根据回归方程得到热活化 PS 降解 TC 的最佳反应条件如下:反应温度为 60 ℃、PS/TC 值为 500,溶液初始 pH 值为 4.0,此时 TC 降解率达到 99.94%。为了验证模型的可靠性,在该最佳反应参数下进行了 3 组平行实验,平均降解率达到 99.70%,十分接

近模型模拟值,说明采用响应面法优化反应参数是可行的。

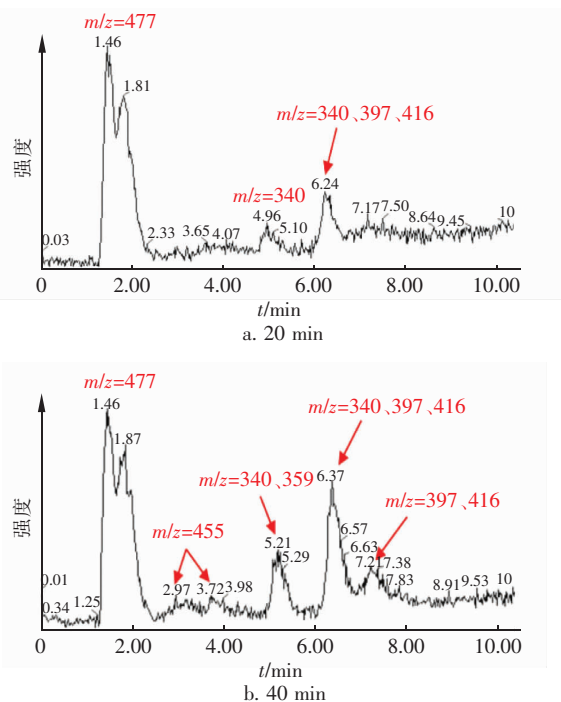
表 2 二次回归模型的方差分析及显著性检验

Tab. 2 Variance analysis and significance test of quadratic regression model

项目	平方和	自由度	均方和	F 值	p 值	备注
模型	9 600.46	9	1 066.72	25.16	0.000 2	显著
A	7 515.99	1	7 515.99	177.25	<0.000 1	
B	1 633.35	1	1 633.35	38.52	0.000 4	
C	45.51	1	45.51	1.07	0.334 7	
AB	19.98	1	19.98	0.47	0.514 5	
AC	49.21	1	49.21	1.161	0.317 1	
BC	124.88	1	124.88	2.95	0.129 9	
A^2	29.59	1	29.59	0.70	0.431 1	
B^2	144.88	1	144.88	3.42	0.107 0	
C^2	19.89	1	19.89	0.47	0.515 4	
残差	296.83	7	42.40			
失真检验	294.52	3	98.17	170.11	0.000 1	显著
纯误差	2.31	4	0.58			
总变异	9 897.28	16				

2.5 热活化 PS 降解 TC 的途径

在前述最佳反应条件下,分别对反应 20、40、80 min 的产物进行分析,在正离子检测模式下,TC 在对应保留时间下的 LC - MS 总离子流图测定结果如图 4 所示,共得到 6 种主要中间产物($m/z = 340$ 、 $m/z = 359$ 、 $m/z = 397$ 、 $m/z = 416$ 、 $m/z = 455$ 、 $m/z = 477$)。



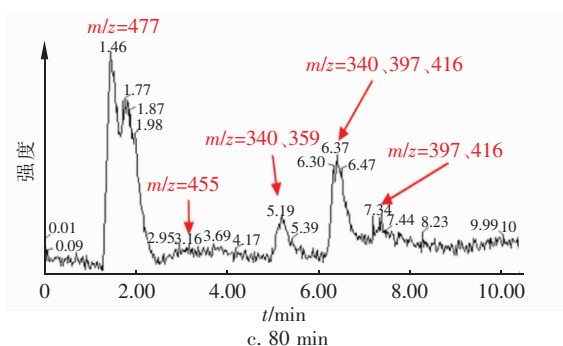


图4 TC在不同反应时间的降解产物总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram (TIC) of TC solution versus reaction time

从图4可以看出,3个时间段都出现了 $m/z = 477$ 。由于 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是一种亲电子试剂,容易与污染物中富含电子的部分发生反应^[19], $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 以及少量 $\cdot\text{OH}$ 也会直接进攻 TC 分子,使 TC 分子结构中 C11a 位上加氧发生羟基化得到 $m/z = 461$,在 C2—C3 的活性点位上进一步加成氧化得到 $m/z = 477$ ^[20]。在高温及低 pH 值的情况下,TC 的 C6 位上醇羟基和 C5 位上的 H 容易发生消除反应,而 C4 上的二甲基容易发生差向异构化反应以及脱甲基作用^[21]。TC 在 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的攻击下,C4 位进行脱甲基作用,C2 位进行脱氨基作用以及 C6 位进行脱羟基作用,从而形成产物 $m/z = 397$,其中脱甲基和氨基的中间产物为 $m/z = 416$ 。

40 min 和 80 min 时检测出了 $m/z = 359$,推测应是 C4 的二甲基氨基受到 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 攻击生成酮得到的中间产物。马艳等人^[16]用高铁酸钾去除饮用水源水中盐酸四环素的研究表明,反应过程中,能量较低的 N—C 键、TC 解离后呈负电的—OH 以及不稳定的—CONH₂ 易被氧化。即 TC 通过脱水、脱甲基、脱氨基、脱—CONH₂ 以及脱—NHCH₃ 得到降解物 $m/z = 359$ 和 $m/z = 340$ 。两个时间段也都检出了 $m/z = 455$ 的峰族,但强度不大,是由 TC 经水解作用得到。Kang 等^[22]的研究也表明,水解反应是四环素类抗生素降解的主要方式之一。

随反应时间的延长,中间产物可能在 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的作用下,进一步降解为二甲胺、氨和水杨酸^[20],最后进一步矿化为 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 CO_2 和 H_2O 。

TC 溶液的 TOC 降解率随反应时间的变化情况也说明 TC 不断被矿化降解为小分子物质。TC 在反应的前 20 min,TOC 降解率已经达到 44.59%,40

min 时矿化效率增幅明显,TC 降解率达到 60.55%,随着时间的推移,溶液中 TOC 矿化率不断增加,在反应 120 min 时,TOC 降解率已经达到 73.05%,说明热活化过硫酸盐体系对四环素具有良好的矿化效果。LC—MS 检测结果与 TOC 降解率结果都表明,反应时间越久,TC 降解效果越好。

根据测定结果推测 TC 在热活化过硫酸盐体系中的降解途径主要包括:脱甲基、脱氨基、脱羟基、开环、加氧和水解。

2.6 PS 降解 TC 中间产物的生物毒性

生物体的脱氢酶活性在很大程度上反映了生物体新陈代谢能力,对生物的生命活动产生重要影响,因此可以通过观察污染物对微生物脱氢酶活性的抑制程度,评估环境物质的生物毒性^[23]。在前述最佳反应条件下,测定不同反应时间的 TC 溶液对活性污泥脱氢酶活性的影响。

结果表明,脱氢酶抑制率在反应初期 20 min 较未反应前略有降低,其后开始上升,脱氢酶抑制率最大值出现在反应 40 ~ 60 min 之间,较未反应前的 30% 升高到 45% 以上,说明 TC 刚开始降解形成的中间产物有较显著的生物毒性。随后脱氢酶抑制率呈下降趋势,在 80 ~ 120 min,对活性污泥脱氢酶活性的抑制率降低至 9.99% ~ 22.34%,属于低毒性级别^[24]。说明这些中间产物被氧化物种进一步破坏和矿化。

Gitte 等^[3]在臭氧氧化降解 TC 的过程中,使用 *D. magna* 进行 48 h 固定化测试,评估了 TC 中间产物的急性毒性,发现急性毒性呈先升高后降低趋势,在反应 25 min 时抑制率最高,达到 95%,随着臭氧氧化的进行,中间体进一步被氧化,其毒性急剧降低。Jiao 等^[25]的研究也显示,TC 光解中间产物的存在可能增强对发光细菌的毒性。

本研究中,根据 LC—MS 测试结果,在降解时间为 40 ~ 80 min 时,中间产物的种类增加, $m/z = 359$ 、 $m/z = 455$ 的峰强度增加,属于 TC 去羟基的化合物。有研究证实,羟基化的化合物比母体具有更高的毒性^[26]。TC 去甲基衍生物毒性少见报道,但 C 环的打开会形成无活性的异构化合物,对环境中的耐药菌和土壤细菌的毒性增强^[27]。在反应 40 ~ 60 min 时,虽然 TC 矿化率已超过 50%,但脱氢酶抑制率却处于高位,说明 PS 降解 TC 生成了一些较母体毒性更高的有机中间产物。因此,在利用 PS 技术处

理 TC 废水时,在关注 TC 降解率的同时,对产物毒性效应进行研究也是必要的。

3 结论

① 热活化 PS 体系可有效降解水中的 TC,其降解过程符合准一级反应动力学。升高温度和提高 PS/TC 值都可显著提高 TC 的降解速率;溶液 pH 值对 TC 降解的影响是 TC 存在形态和主导氧化物种综合作用的结果,酸性条件更有利于 TC 的降解。

② 热活化 PS 体系内,在酸性条件下,TC 主要的降解途径为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进攻 TC 上相应基团发生脱甲基、脱氨基、脱羟基、加氧、开环和水解等反应。

③ 在热活化 PS 降解 TC 反应的前 60 min,生成的中间产物较 TC 母体具有更高的生物毒性,因此在采用 PS 技术处理 TC 废水时,应该注意其中间产物可能的毒性增强效应。

参考文献:

- [1] GAJDA A, POSYNIK A, ZMUDZKI J, *et al.* Occurrence of tetracyclines in tissues and food of animal origin: causes and consequences [J]. *Medycyna Weterynaryjna*, 2012, 68(11): 650 – 655.
- [2] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209 – 227.
- [3] GITTE S, BENT H S, AARESTRUP F M. Susceptibility of *Escherichia coli* and *Enterococcus faecium* isolated from pigs and broiler chickens to tetracycline degradation products and distribution of tetracycline resistance determinants in *E. coli* from food animals [J]. *Veterinary Microbiology*, 2003, 95(1/2): 91 – 101.
- [4] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178 – 188.
- [5] 邓靖,冯善方,马晓雁,等. 热活化过硫酸盐降解水中卡马西平[J]. *化工学报*, 2015, 66(1): 410 – 418.
DENG Jing, FENG Shanfang, MA Xiaoyan, *et al.* Degradation of carbamazepine in water by thermally activated persulfate [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(1): 410 – 418 (in Chinese).
- [6] SONG H R, YAN L X, JIANG J, *et al.* Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 12 – 20.
- [7] 黄智辉,纪志永,陈希,等. 过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(5): 2461 – 2470.
HUANG Zhihui, JI Zhiyong, CHEN Xi, *et al.* Degradation of organic pollutants in water by persulfate advanced oxidation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(5): 2461 – 2470 (in Chinese).
- [8] 马京帅,吕文英,刘国光,等. 热活化过硫酸盐降解水中的普萘洛尔 [J]. *环境化学*, 2017, 36(2): 221 – 228.
MA Jingshuai, LÜ Wenying, LIU Guoguang, *et al.* Degradation of propranolol in aqueous solution by heat-activated persulfate [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(2): 221 – 228 (in Chinese).
- [9] XU M Y, DENG J, CAI A H, *et al.* Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123320.
- [10] 连会,彭奇均. 紫外分光光度法测定蜂蜜中四环素和羟甲基糠醛 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2008, 44(6): 570 – 571.
LIAN Hui, PENG Qijun. UV – spectrophotometric determination of tetracycline and hydroxymethyl furfural in honey [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2008, 44(6): 570 – 571 (in Chinese).
- [11] 马京帅,吕文英,刘国光,等. 吉非罗齐在热活化过硫酸盐体系中的降解机制研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3774 – 3783.
MA Jingshuai, LÜ Wenying, LIU Guoguang, *et al.* Degradation mechanism of gemfibrozil in heat-activated persulfate oxidation process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(10): 3774 – 3783 (in Chinese).
- [12] 李永涛,罗进,岳东. 热活化过硫酸盐氧化修复柴油污染土壤 [J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(10): 1143 – 1146.
LI Yongtao, LUO Jin, YUE Dong. Thermo activated persulfate oxidation for remediation of diesel oil contaminated soil [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(10): 1143 – 1146 (in Chinese).
- [13] 孙子为,高乃云,王奕岚,等. 紫外激活过硫酸盐降解水中氯霉素的研究 [J]. *中国给水排水*, 2015, 31(21): 124 – 128.
SUN Ziwei, GAO Naiyun, WANG Yilan, *et al.* Study on UV-activated persulfate oxidation of chloramphenicol in

- water[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(21): 124–128 (in Chinese).
- [14] LIANG C J, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(11): 5558–5562.
- [15] GAO H P, CHEN J B, ZHANG Y L, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of triclosan in thermally activated persulfate system[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 522–530.
- [16] 马艳, 高乃云, 李聪. 高铁酸钾去除饮用水源中盐酸四环素实验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2010, 32(4): 108–112.
MA Yan, GAO Naiyun, LI Cong. Removal of tetracycline hydrochloride from drinking water source by potassium ferrate [J]. Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering, 2010, 32(4): 108–112 (in Chinese).
- [17] 张祺. 超声强化电活化过硫酸盐去除水中抗生素的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
ZHANG Qi. Removal of Antibiotics in Aqueous Solution Using Sono-electro-activated Persulfate System [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016 (in Chinese).
- [18] 刘国强, 王斌楠, 廖云燕, 等. 热活化过硫酸盐降解水中的2-氯苯酚[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1396–1403.
LIU Guoqiang, WANG Binnan, LIAO Yunyan, *et al.* Degradation of *o*-chlorophenol by heat activated persulfate[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1396–1403 (in Chinese).
- [19] QIAN Y J, XUE G, CHEN J B, *et al.* Oxidation of cefalexin by thermally activated persulfate: kinetics, products, and antibacterial activity change[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 153–160.
- [20] CHEN W R, HUANG C H. Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(5): 1092–1100.
- [21] 马琳, 李雪晴. 四环素的降解产物分析及分子机制研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(20): 24–25, 28.
MA Lin, LI Xueqing. Analysis of degradation products of tetracycline and its molecular mechanism [J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2017, 37(20): 24–25, 28 (in Chinese).
- [22] KANG H J, LIM M Y, KWON J H. Effects of adsorption onto silica sand particles on the hydrolysis of tetracycline antibiotics[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(7): 1853–1859.
- [23] 王立世, 张宝贵, 陈叙龙, 等. 基于细菌脱氢酶活性法的水质综合毒性快速测定仪[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1998, 31(1): 100–104.
WANG Lishi, ZHANG Baogui, CHEN Xulong, *et al.* A new instrumental method for toxicity monitoring [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 1998, 31(1): 100–104 (in Chinese).
- [24] 金晓玲. 头孢类抗生素超声/芬顿降解过程产物鉴定及生物毒性分析[D]. 保定: 河北大学, 2018.
JIN Xiaoling. Degradation Products Identification and Biototoxicity Analysis of Cephalosporins by the Ultrasonic/Fenton Process [D]. Baoding: Hebei University, 2018 (in Chinese).
- [25] JIAO S J, ZHENG S R, YIN D Q, *et al.* Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. Chemosphere, 2008, 73(3): 377–382.
- [26] DOS SANTOS H F, DE ALMEIDA W B, ZERNER M C. Conformational analysis of the anhydrotetracycline molecule: a toxic decomposition product of tetracycline [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1998, 87(2): 190–195.
- [27] HALLING-SØRENSEN B, SENGELØV G, TJØRNELUND J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 42(3): 263–271.

作者简介: 丁文川(1969–), 男, 江苏淮安人, 博士, 教授, 主要研究方向为废水和固体废弃物处理与资源化、电化学高级氧化技术。

E-mail: dingwenchuan@cqu.edu.cn

收稿日期: 2020–03–16

修回日期: 2020–06–08

(编辑: 刘贵春)