第55卷 第2期
2023年2月

哈尔滨工业大学学报
JOURNAL OF HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Vol. 55 No. 2
Feb. 2023

DOI:10.11918/202205015

UV 和 UV/过氧化物降解甲氧苄啶和恩诺沙星动力学

关英红[1],陈丽君[1],王盼盼[2],杨松愉[1],陈 金[1]

(1.东北农业大学 水利与土木工程学院,哈尔滨 150030;2.哈尔滨工业大学 环境学院,哈尔滨 150090)

摘 要: 针对地表水中磺胺类抗生素和喹诺酮类抗菌药物被频繁检出这一问题,以磺胺类抗生素甲氧苄啶(TMP)和喹诺酮类抗菌药物恩诺沙星(EFX)为目标物,对比分析了单独紫外(UV)、紫外/过氧单硫酸盐(UV/PMS)、紫外/过氧二硫酸盐(UV/PDS)和紫外/过氧化氢(UV/H_2O_2)在不同水体背景条件下的除污染效率与降解动力学,进一步计算不同 pH 条件下 TMP 和 EFX 的光分解量子产率。结果表明:TMP 和 EFX 紫外光分解的假一级速率常数 k_0 随 pH 增加而增加,且 EFX 光分解的 k_0 显著大于 TMP。在 pH 3.0、7.0 和 11.0 条件下,计算得到 TMP 和 EFX 的量子产率 $\phi(\lambda = 254\ \text{nm})$ 分别为 0.001 0、0.001 3、0.003 6 和 0.005 3、0.051 1、0.064 5。过氧化物的加入增加了 TMP 和 EFX 的降解速率,且对自身光分解慢的 TMP 影响更为显著。超纯水背景条件下,在 pH 3.0 和 7.0 时,UV/PDS 对 TMP 和 EFX 降解的 k_0 最大,而在 pH 11.0 时,UV/PMS 体系的 k_0 最大。自来水背景条件下,UV/PMS 和 UV/PDS 对 TMP 的降解速率相近,大于 UV/H_2O_2;对于 EFX 的降解,UV/PDS 效果最好。地表水背景条件下,3 种氧化体系对 TMP 降解效率相差不大,UV/H_2O_2 去除最佳;而对 EFX 的降解,UV/PDS 的降解速率最快。

关键词: 紫外/过氧单硫酸盐;紫外/过氧二硫酸盐;紫外/过氧化氢;甲氧苄啶;恩诺沙星

中图分类号: X523 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2023)02-0027-09

Kinetics of trimethoprim and enrofloxacin degradation by UV and UV/peroxides

GUAN Yinghong[1], CHEN Lijun[1], WANG Panpan[2], YANG Songyu[1], CHEN Jin[1]

(1. School of Water Conservancy and Civil Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;
2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Due to the frequent detection of sulfonamides and quinolones in surface water, trimethoprim (TMP) and enrofloxacin (EFX) were selected as target compounds to compare the degradation efficiency and kinetics of TMP and RFX in UV, UV/peroxymonosulfate (UV/PMS), UV/persulfate (UV/PDS), and UV/hydrogen peroxide (UV/H_2O_2) under different water matrix backgrounds. The quantum yields of TMP and EFX photodegradation were calculated at different pH values. Results show that the pseudo first-order rate constant k_0 of TMP and EFX increased with the increase in pH, and the k_0 of EFX photodegradation was significantly greater than that of TMP. At pH 3.0, 7.0, and 11.0, the quantum yields ϕ of TMP and EFX photodegradation ($\lambda = 254$ nm) were calculated as 0.001 0, 0.001 3, 0.003 6, and 0.005 3, 0.051 1, 0.064 5, respectively. The coupling of peroxides with UV increased the degradation rate of TMP and EFX, and an obvious enhancement was observed for TMP degradation, which had a small k_0 of photodegradation. Under the background of ultrapure water, the k_0 of TMP and EFX degradation by UV/PDS was the largest at pH 3.0 and 7.0, while the k_0 of UV/PMS system was the largest at pH 11.0. In tap water, the degradation rates of TMP by UV/PMS and UV/PDS were close, which were greater than that of UV/H_2O_2 system, while for EFX degradation, the degradation efficiency of UV/PDS was the largest. In surface water, the efficiencies of TMP degradation by the three systems were close, among which UV/H_2O_2 was the best, while the degradation rate of UV/PDS for EFX was the highest.

Keywords: UV/peroxymonosulfate; UV/persulfate; UV/hydrogen peroxide; trimethoprim; enrofloxacin

磺胺类抗生素和喹诺酮类抗生素近年来被广泛使用,尤其是甲氧苄啶(TMP)和恩诺沙星(EFX),已被频繁报道检出于水体、土壤和农作物中[1]。在水环境中,即使抗生素的浓度很低,仍然可能会破坏本土微生物群体,促进耐药菌或病原体的生长,甚至可能导致人类畸形、诱发癌症等恶性影响发生[2-4]。生物法[5]由于成本低以及实用性强等优势成为去除水中抗生素的常用方法,但抗生素的去除主要是

收稿日期: 2022-05-05;**录用日期:** 2022-05-20;**网络首发日期:** 2022-07-06
网络首发地址: https://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20220705.1632.008.html
基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LH2019E013);国家自然科学基金(51408107);博士后研究人员落户黑龙江科研启动资助金(LBH-Q19072)
作者简介: 关英红(1983—),女,博士,副教授,硕士生导师
通信作者: 关英红,guanyinghong@neau.edu.cn

依靠活性污泥的吸附作用,后续的泥水混合液还需要进一步降解处理。化学氧化法基于氧化剂的直接氧化作用可以有效降解水中的抗生素,常用的氧化剂有次氯酸[6]、高锰酸钾[7]和高铁酸盐[8]等。这些氧化剂在其工艺的最优条件下都能够氧化去除甲氧苄啶和恩诺沙星,但是存在氧化剂利用率低、反应时间长等问题。

紫外辐射(UV)是一种新型高效、清洁的杀菌工艺,其与过氧化氢(H_2O_2)耦合使用可以产生具有强氧化能力的羟基自由基(HO·),将有机污染物氧化成 H_2O 和CO_2[9],UV/H_2O_2可以有效降解水中的TMP[10]。而过氧二硫酸盐(PDS)和过氧单硫酸盐(PMS)与 H_2O_2 结构相似,都具有 O—O 键[11-12]。在紫外辐射条件下,PDS 和 PMS 发生 O—O 键断裂产生 HO·和/或硫酸根自由基(SO_4^-·),而 SO_4^-·也是一种强氧化性自由基。故而,UV/H_2O_2 和 UV/PDS常被作为 HO·和 SO_4^-·的典型工艺来研究基于 HO·和 SO_4^-·的高级氧化工艺的除污染性能。肖子捷等[13]对比研究了 UV/PDS 和 UV/H_2O_2 降解 TMP 的效果,发现 UV/PDS 对 TMP 的去除效果略优于 UV/H_2O_2。而关于 UV 辐射和 UV/过氧化物工艺对 EFX 降解的对比研究并不多。在 UV/过氧化物去除药物的对比研究中,以喹诺酮类抗生素诺氟沙星(NOR)为目标污染物时,UV/PDS 对 NOR 的降解效率高于 UV/PMS[14]。类似地,对吡虫啉降解的对比研究中也发现 UV/PDS 的降解效率高于 UV/PMS[15]。对于四环素类抗生素四环素(TET)的去除,UV/PMS 的降解效率却高于 UV/PDS[16]。在对磺胺类抗生素磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺甲氧基哒嗪(SMP)和磺胺二甲氧基嘧啶(SDM)的降解研究中发现,UV/PDS 对 SDZ 和 SMP 的降解效果好于 UV/H_2O_2,而在去除 SDM 时,UV/H_2O_2 的降解效率更高[17]。同时,Shad 等[18]也对 SDM 的去除进行对比研究,结果表明,UV/PMS 比 UV/H_2O_2的降解效果好。

综上,对于不同的目标污染物或者在不同的反应条件下,UV/H_2O_2、UV/PMS 和 UV/PDS 3 种氧化工艺的除污染效能对比顺序可能也不尽相同。基于此,以磺胺类抗生素甲氧苄啶(TMP)和喹诺酮类抗菌药物恩诺沙星(EFX)为目标物,研究单独紫外、紫外/过氧单硫酸盐(UV/PMS)、紫外/过氧二硫酸盐(UV/PDS)和紫外/过氧化氢(UV/H_2O_2)的除污染效率与降解速率随 pH 的变化规律;其次,计算在酸性(pH 3.0)、中性(pH 7.0)和碱性(pH 11.0)条件下 TMP 和 EFX 的光分解量子产率;最后,对比分析了 UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2在自来水和地表水背景条件下对混合污染物中 TMP 和 EFX 的降解动力学。为应用 UV 和 UV/过氧化物工艺降解水体中的磺胺类抗生素和喹诺酮类抗菌药物提供理论参考。

1 实 验

1.1 试剂与材料

过氧单硫酸钾(PMS)、过氧二硫酸钾(PDS)、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠均为 ACS 试剂级,购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。过氧化氢溶液(质量分数 35%)购自阿法埃莎公司,液相色谱纯磷酸和甲醇分别购自天津迪马科技有限公司和赛默飞世尔科技公司,甲氧苄啶(TMP,98%)和恩诺沙星(EFX,98+%)购自北京伊诺凯有限公司。其他试剂均为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司。所有溶液均用 Milli-QBiocel 水系统生产的 18.2 MΩ·cm Milli-Q 水配制。自来水水体采自哈尔滨市居民供水管网。地表水水体采自哈尔滨市区内的松花江流段。

1.2 实验方法

所有的光化学实验在圆柱形硼硅酸盐玻璃容器中进行,反应容器体积为 0.55 L,光程为 2.63 cm。低压汞灯(Heraeus,GPH135t5l/4,6 W,λ = 254 nm)的入射辐射强度(I_0)为 0.905 J/s(1.92×10^{-6} Einstein/s)[19]。纯水背景实验中,通过投加一定量的 $HClO_4$、磷酸氢二钠/磷酸二氢钠缓冲液、KOH 调节加入氧化剂之后的反应液至 pH(3.0±0.1)、pH(7.0±0.1)和 pH(11.0±0.1)(后分别表达为 pH 3.0、pH 7.0 和 pH 11.0)。开始实验前,将目标物和氧化剂依次加入超纯水或实际水体中,混合均匀。将上述反应液放置到反应装置内,取零号样,即刻开始计时。在预设的反应时间节点取样,用过量的盐酸羟胺和甲醇终止反应。反应温度为(25±1) ℃,所有实验均重复两次以上。图中的误差线代表实验数据的标准差。假一级速率常数基于污染物降解率≤90%的实验数据进行拟合所得。

1.3 分析方法

BA、TMP 和 EFX 的浓度采用液相色谱(Waters Acquity UPLC H-Class)测定。色谱柱型号为 Waters Acquity UPLC Ⓡ BEH C18 column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm 颗粒),PDA 检测器检测波长依次为 226、270 和 270 nm,流动相采用乙腈和 0.1% 的甲酸水溶液,两者体积比为20∶80,流动速率为0.1 mL/min,柱温为 25 ℃,进样体积为 10 μL。溶液的 pH 使用上海雷磁精密酸度计(PHS-3C)pH 计测定,溶液的温度使用水银温度计测量。PMS、PDS 和 H_2O_2的浓度分

别采用酸性碘量法[20]、$NaHCO_3$缓冲碘量法[21]和邻苯二甲酸氢钾缓冲碘量法[22]测定。

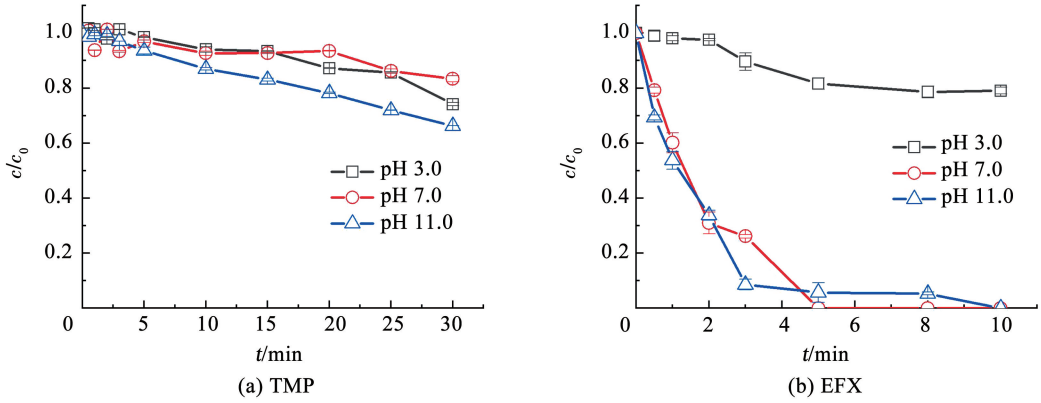
2　结果与讨论

2.1　TMP 和 EFX 的紫外光分解速率与量子产率

图 1 为单独紫外光辐射下，TMP 和 EFX 在酸性(pH 3.0)、中性(pH 7.0)和碱性(pH 11.0)条件下的降解规律。由图 1(a)可知，在 pH 3.0 条件下，反应 10 min 时，单独紫外光辐射对 TMP 的降解率为 6%；当反应时间为 30 min 时，TMP 的降解率达 25.9%。随着 pH 的增加，TMP 的降解效率呈现增加的趋势，当 pH 增加到 11.0 时，单独紫外辐射 30 min，TMP 的降解率达 33.7%。由图 1(b)可知，当以 EFX 为目标污染物，在 pH 3.0、反应 10 min 时，紫外辐射对 EFX 的降解率为 20.9%。当 pH 增加至 7.0 和 11.0 时，EFX 的降解效率显著增加，在反应 5 min 时，EFX 的降解率分别达 100% 和 94.3%。TMP 和 EFX 的降解符合假一级反应动力学，通过式(1)拟合 TMP 和 EFX 的浓度随时间的变化曲线，可以得出 TMP 和 EFX 光分解的假一级速率常数(k_0)，见表 1。在 pH 3.0、7.0 和 11.0 条件下，TMP 光分解的 k_0 分别为 0.000 1、0.000 1 和 0.000 2 s^{-1}；EFX 光分解的 k_0 分别为 0.000 6、0.008 2 和 0.010 5 s^{-1}。

$$\ln(c/c_0) = -k_0 t \tag{1}$$

式中：c_0 为初始浓度，mol/L；c 为剩余浓度，mol/L；k_0 为假一级速率常数，s^{-1}；t 为反应时间，s。



c(TMP) = 2 μmol/L，c(EFX) = 2 μmol/L。

图 1　单独紫外辐射对 TMP 和 EFX 的降解规律

Fig. 1　Degradation efficiencies of TMP and EFX by UV

污染物直接光分解速率的计算公式如式(2)所示[23-24]。当溶液的吸光度 A 较小时，式(2)可以简化为式(3)。此时，污染物的直接光分解符合假一级动力学，如式(4)所示。根据表 1 中 TMP 和 EFX 光分解的 k_0 和 ε，可以计算出相应条件下的表观量子产率(ϕ)，见表 1。TMP 和 EFX 在 pH 3.0、7.0 和 11.0 条件下直接光分解的 ϕ 分别为 0.001 0、0.001 3、0.003 6 和 0.005 3、0.051 1、0.064 5。TMP 和 EFX 的 ϕ 随 pH 发生显著变化，这可能是由于 TMP 和 EFX 在溶液中存在的型体随 pH 的变化发生了转变，而分子的质子化或者去质子化会影响其存在型体的共轭程度，从而影响电子跃迁的能级大小和量子产率。

$$-\frac{dc}{dt} = \phi\varepsilon c L \times \frac{I_0}{b} \times \frac{1-10^{-A}}{A \times V} \tag{2}$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2.3\phi\varepsilon c L}{V} \times \frac{I_0}{b} \tag{3}$$

$$\ln(c/c_0) = -\frac{2.3\phi I_0 \varepsilon L}{b \times V} t = -k_0 t \tag{4}$$

式中：A 为溶液的吸光度值；ε 为摩尔吸光系数，L/(mol·cm)；c 为吸光物质的浓度，mol/L；I_0 为入射辐射强度，J/s；ϕ 为量子产率；b 为 λ = 254 nm 处的能量换算系数，4.714 1 × 10^5 J/Einstein。

表 1　不同 pH 条件下 TMP 和 EFX 光分解的 k_0、ε 和 ϕ

Tab. 1　Values of k_0, ε, and ϕ of TMP and EFX photodegradation under different pH

目标物	pH 3.0				pH 7.0				pH 11.0			
	k_0/s^{-1}	R^2	ε/(L·mol^{-1}·cm^{-1})	ϕ	k_0/s^{-1}	R^2	ε/(L·mol^{-1}·cm^{-1})	ϕ	k_0/s^{-1}	R^2	ε/(L·mol^{-1}·cm^{-1})	ϕ
TMP	0.000 1	0.911 5	4 890	0.001 0	0.000 1	0.919 6	3 729	0.001 3	0.000 2	0.996 6	2 635[24]	0.003 6
EFX	0.000 6	0.969 3	5 345	0.005 3	0.008 2	0.984 6	7 595	0.051 1	0.010 5	0.998 8	7 709	0.064 5

TMP 的酸解离常数分别是 $pK_{a,1}=3.2$ 和 $pK_{a,2}=7.1$[13]，EFX 的酸解离常数为 $pK_{a,1}=6.2$ 和 $pK_{a,2}=7.9$[25]。根据 TMP 和 EFX 的酸解离平衡常数，计算出 TMP 和 EFX 在不同 pH 条件下的型体分布系数，如图 2。可以看出，当 pH < 10.0 时，随着 pH 的降低，TMP 发生质子化分别形成一价阳离子和二价阳离子形态。在 pH 3.0 时，TMP 主要以一价阳离子和二价阳离子的型体存在，在 pH 7.0 时，TMP 主要以一价阳离子和中性分子型体存在，在 pH 11.0 时，TMP 以中性分子的型体存在。EFX 在 pH 3.0 和 pH 11.0 条件下，分别发生质子化与去质子化，主要以其一价阳离子和负一价阴离子型体存在，而在 pH 7.0 时，大部分以两性离子型体存在。

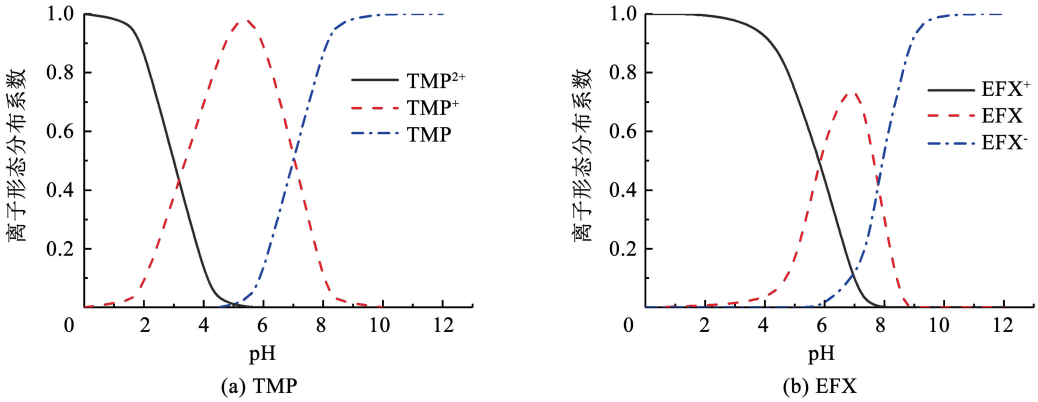


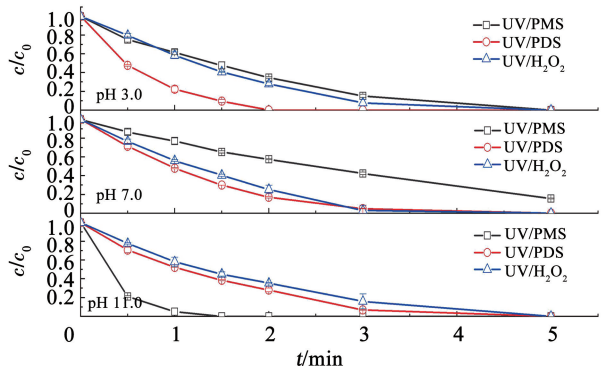
图 2　TMP 和 EFX 的型体分布随 pH 的变化

Fig. 2　Species distribution of TMP and EFX under different pH

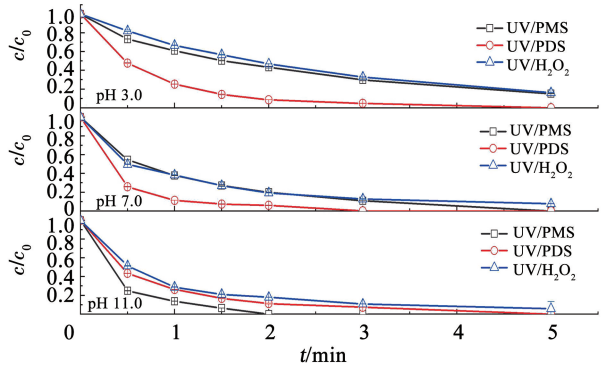
由表 1 可以看出，TMP 的 ε 随着 pH 的增加而降低，根据图 2(a)所示的 TMP 在不同 pH 条件下的型体分布规律，可以计算出 TMP 的二价阳离子型体、一价阳离子型体和分子型体的 ε 分别为 5 074、4 598和 2 635 L/(mol · cm)，依次降低，但其在 $\lambda=254$ nm 的直接光分解的 ϕ 依次增加(表 1)，这与 Baeza 和 Knappe[10]报道的 TMP 在 $\lambda=254$ nm 处的 ε 和 ϕ 随 pH 的变化规律一致。虽然本研究与文献[10]中研究的 pH 条件不同，但是在中性 pH 条件下本研究计算得到的 ϕ($\phi=0.001\ 3$，pH 7.0)与文献[10]报道的数值($\phi=0.001\ 2$，pH 7.9)接近。基于式(4)和图 2(a)可以进一步计算出 TMP 的二价阳离子型体、一价阳离子型体和分子型体的 ϕ 依次为 0.001 4、0.000 2 和 0.003 6。EFX 的 ε 随着 pH 的增加而增加(表 1)。基于图 2(b)所示的 EFX 的型体分布随 pH 的变化，可以计算出 EFX 的阳离子型体、两性离子型体、阴离子型体的 ε 分别为 5 343、7 938 和 7 709 L/(mol · cm)，依次增加。进一步计算 3 种型体的 ϕ 为 0.005 3、0.054 4 和 0.064 5，也依次增加。且 EFX 的两性离子型体、阴离子型体的 ϕ 显著大于阳离子型体，相差一个数量级，这一变化趋势与 Wammer 等[26]报道的在模拟太阳光($\lambda=296\sim450$ nm)条件下 EFX 的 ϕ 随 pH 的变化规律相似，EFX 的两性离子型体和阴离子型体的 ϕ($\phi=0.051\ 0$ 和 $0.022\ 0$)远远大于阳离子型体($\phi=0.001\ 5$)。

2.2　紫外/过氧化物体系对 TMP 和 EFX 的降解速率

图 3 为紫外/过氧化物体系中，PMS、PDS 和 H_2O_2 的初始浓度均为 50 μmol/L 时，TMP 和 EFX 在酸性(pH 3.0)、中性(pH 7.0)和碱性(pH 11.0)条件下的降解规律。k_0通过拟合 TMP 和 EFX 在不同紫外/过氧化物体系中的降解数据得出，见表 2。由图 3(a)可知，以 TMP 为目标物时，在 pH 3.0 条件下，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2反应体系在2 min 内的降解率分别达 65.3%、100% 和 72%，TMP 降解的 k_0依次为 0.009 6、0.025 6 和 0.012 4 s^{-1}；在 pH 7.0 条件下，3 种氧化体系在 2 min 时的降解率分别达 42.4%、82.7% 和 74.6%，k_0 依次为 0.005 6、0.015 5和 0.010 7 s^{-1}；在 pH 11.0 条件下，反应 1 min时，降解率分别达 95.1%、47.7% 和 41.9%，k_0 依次为 0.050 6、0.013 0 和 0.009 6 s^{-1}。由图 3(b)可知，以 EFX 为目标物时，在 pH 3.0 条件下，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2反应体系在 5 min 内的降解率分别达 84.9%、100% 和 83.8%，k_0 依次为 0.006 5、0.018 9 和 0.005 6 s^{-1}；在 pH 7.0 条件下反应 3 min 时，降解率分别达 89.1%、100% 和 87.2%，k_0依次为 0.013 2、0.027 6 和 0.010 0 s^{-1}；在 pH 11.0 条件下，反应 2 min 时，降解率分别达 100%、88.7% 和 82.0%，k_0依次为 0.032 4、0.018 9 和 0.011 2 s^{-1}。



(a) TMP



(b) EFX

c(TMP) = 2 μmol/L，c(EFX) = 2 μmol/L，c(PMS) = 50 μmol/L，c(PDS) = 50 μmol/L，c(H_2O_2) = 50 μmol/L。

图 3　不同 pH 条件下 UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 TMP 和 EFX 的降解效率

Fig. 3　Degradation efficiencies of TMP and EFX by UV/PMS, UV/PDS, and UV/ H_2O_2 under different pH

实验结果表明，以 TMP 为目标污染物时，在 pH 为 3.0 和 7.0 的条件下，3 种氧化体系的除污染效率按照 UV/PMS、UV/H_2O_2、UV/PDS 的顺序依次升高，但在 pH 11.0 时，TMP 的降解效率按 UV/H_2O_2、UV/PDS、UV/PMS 的顺序依次增加。以 EFX 为目标污染物，在 pH 为 3.0 和 7.0 时，各体系的除污染效果按照 UV/H_2O_2、UV/PMS、UV/PDS 的顺序依次增强。而在 pH 11.0 时，UV/PMS 对 EFX 降解速率最快，这与 TMP 的降解规律极为相似。推测在不同的 pH 条件下，3 种紫外/过氧化物体系对 TMP 和 EFX降解速率的差别可能主要取决于体系中活性自由基（HO·和/或 SO_4^-·）的产生速率。PMS 的一价阴离子 HSO_5^- 和二价阴离子 SO_5^{2-} 的 ε 分别为 13.8 和 149.5 L/(mol·cm)，其在 λ = 254 nm 光解产生 HO·/SO_4^-·的量子产率为 ϕ = 0.52[27]。PDS 在 λ = 254 nm 处的 ε 和光解产生 SO_4^-·的量子产率 ϕ 分别为 20.07 L/(mol·cm) 和 1.4[28]。H_2O_2 及阴离子 HO_2^- 的 ε 分别为 19.6 和 229 L/(mol·cm)[29]，H_2O_2 在 λ = 254 nm 处光解产生 HO·的量子产率为 ϕ = 1.0[24]。根据式(2)可以看出，在 pH 为 3.0 和 7.0 时，UV/PDS 体系中的活性自由基产生速率最大，UV/H_2O_2 体系次之，UV/PMS 体系最小。而在 pH 11.0 时，PMS(pK_a = 9.4)主要以 SO_5^{2-} 的形式存在，与中性 pH 条件下相比，PMS 的 ε 增加，导致 HO·和 SO_4^-·的总产生速率显著增加。由此可以看出，紫外/过氧化物体系对 TMP 和 EFX 降解的 k_0 对比结果与 3 种体系中的 HO·和/或 SO_4^-·总产生速率基本一致。

以 TMP 为目标污染物时，UV/PDS 和 UV/H_2O_2 体系的 k_0 随着 pH 的增加呈现下降的趋势，而以 EFX 为目标污染物时，UV/PDS 和 UV/H_2O_2 体系在 pH 7.0 和 11.0 条件下的 k_0 显著大于 pH 3.0（表 2）。这可能是由于 TMP 在 pH 3.0、7.0 和 11.0 条件下单独紫外辐射的直接光分解速率均比较慢，对其在 UV/过氧化物体系中的分解速率贡献不大。UV/过氧化物体系中 TMP 的降解主要取决于与 HO·和/或 SO_4^-·的反应。而随着 pH 的增加，UV/PDS 体系中的 SO_4^-·会转化为 HO·，而 HO·与 PDS 的二级反应速率常数要大于SO_4^-·[28]。根据自由基的分配比(RPR)[23]，SO_4^-·转化为 HO·会导致自由基的有效利用率降低，从而降低了 TMP 的去除速率。而以 EFX 为目标污染物时，在 pH7.0 和 11.0 时，EFX 的直接光分解速率大，对其在 UV/过氧化物体系中的分解速率贡献显著。从而 EFX 的直接光解速率随 pH 的变化规律，主导了 UV/PDS 和 UV/H_2O_2体系中 EFX 的降解速率随 pH 的变化。

表 2　不同 pH 条件下紫外/过氧化物对 TMP 和 EFX 降解的 k_0

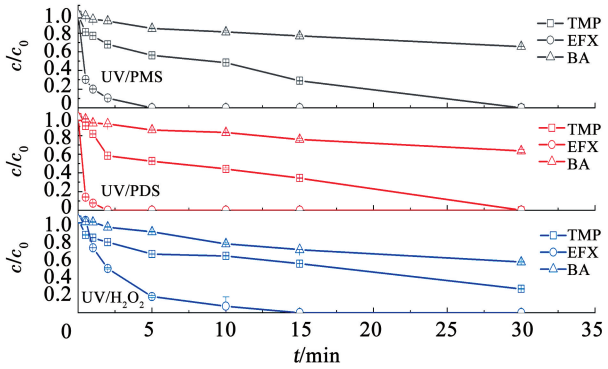
Tab. 2　k_0 of TMP and EFX degradation in UV/peroxide processes under different pH

目标物	UV/AOPs	pH 3.0		pH 7.0		pH 11.0	
		k_0/s^{-1}	R^2	k_0/s^{-1}	R^2	k_0/s^{-1}	R^2
TMP	UV/PMS	0.009 6	0.989 6	0.005 6	0.983 1	0.050 6	0.999 8
	UV/PDS	0.025 6	0.999 6	0.015 5	0.989 8	0.013 0	0.973 9
	UV/H_2O_2	0.012 4	0.971 3	0.010 7	0.993 9	0.009 6	0.994 2
EFX	UV/PMS	0.006 5	0.996 6	0.013 2	0.989 8	0.032 4	0.984 6
	UV/PDS	0.018 9	0.985 5	0.027 6	0.961 6	0.018 9	0.985 5
	UV/H_2O_2	0.005 6	0.990 6	0.010 0	0.958 0	0.011 2	0.957 2

2.3　实际水体背景对紫外/过氧化物体系降解 TMP 和 EFX 速率的影响

2.3.1　自来水水体背景的影响

图 4 为自来水水体背景条件下，紫外/过氧化物体系对混合污染物溶液中 TMP、EFX 和 BA 的降解规律。自来水的水质指标见表 3。由图 4 可知，在反应 30 min 时，对于自身不发生光分解的 BA，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对其的降解率分别为 34.1%、36.3% 和 45.7%。3 种氧化体系对 TMP 的降解率分别为 >99%、>99% 和 74.4%。3 种氧化体系对 EFX 的降解速率明显比 TMP 快，在反应 2 min时，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 EFX 的降解率分别为 89.6%、100% 和 52.5%。采用假一级反应动力学模型拟合各体系中 TMP、EFX 和 BA 的降解，拟合所得 k_0 见表 4。UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对参考目标物 BA 降解的 k_0 依次为 0.000 3、0.000 3 和 0.000 4 s^{-1}，TMP 降解的 k_0 依次为 0.001 4、0.001 3 和 0.000 8 s^{-1}，EFX 降解的 k_0 依次为 0.021 3、0.047 4 和 0.004 8 s^{-1}。



c(TMP) = 2 μmol/L, c(EFX) = 2 μmol/L, c(BA) = 3.5 μmol/L, c(PMS) = 200 μmol/L, c(PDS) = 200 μmol/L, c(H_2O_2) = 200 μmol/L。

图 4　自来水背景条件下 UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 BA、TMP 和 EFX 混合污染物的降解

Fig. 4　Degradation of BA, TMP, and EFX by UV/PMS, UV/PDS, and UV/H_2O_2 in tap water

表 3　自来水水质参数

Tab. 3　Water quality index of tap water

水体种类	pH	TOC/(mg·L^{-1})	碱度(以 $CaCO_3$ 计)/(mg·L^{-1})	UV_{254}	$\rho(Cl^-)$/(mg·L^{-1})	$\rho(NO_3^-)$/(mg·L^{-1})	$\rho(SO_4^{2-})$/(mg·L^{-1})
自来水	7.3	3.52	19.82	0.025	9.70	4.03	10.91

表 4　自来水水体背景下不同紫外/过氧化物体系中 TMP 和 EFX 降解的 k_0

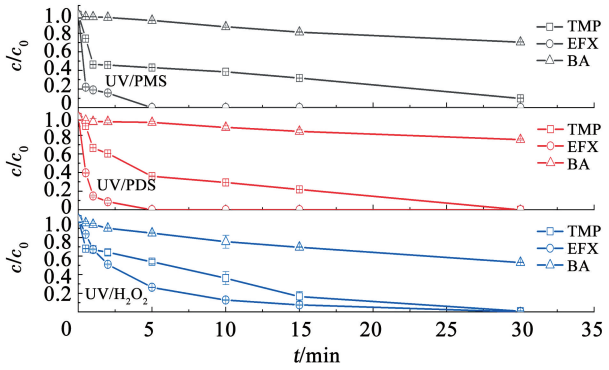
Tab. 4　k_0 of TMP and EFX degradation in UV/peroxide processes in tap water

目标物	UV/PMS		UV/PDS		UV/H_2O_2	
	k_0/s^{-1}	R^2	k_0/s^{-1}	R^2	k_0/s^{-1}	R^2
TMP	0.001 4	0.946 6	0.001 3	0.907 0	0.000 8	0.949 5
EFX	0.021 3	0.945 2	0.047 4	0.966 0	0.004 8	0.982 0
BA	0.000 3	0.952 0	0.000 3	0.967 3	0.000 4	0.976 2

实验结果表明，自来水水体背景下 3 种氧化体系对 EFX 的降解效果按照 UV/H_2O_2、UV/PMS、UV/PDS 的顺序依次增强，与纯水背景条件下结论一致。对于 TMP 的降解，UV/PMS 和 UV/PDS 的降解速率相近，大于 UV/H_2O_2。可以看出，自来水水体背景成分对 UV/PMS 除污染效率的抑制程度明显小于 UV/H_2O_2 和 UV/PDS。这可能是由于 PMS 具有不对称的—O—O—键结构，更容易被自来水体中的背景成分活化(如苯醌类有机物和氯离子等)产生 HO·、SO_4^-·、O_2^1 或 HClO，加速 TMP 的降解[30-31]。而 UV/H_2O_2 对 TMP、EFX 和 BA 降解的 k_0 均显著小于其他两种体系，与纯水背景条件下相比，自来水水体背景成分对 UV/H_2O_2 体系的除污染效果抑制作用显著。UV/H_2O_2 体系的活性物种主要是 HO·，说明自来水背景成分可能对 HO·的捕获作用更强。

2.3.2　地表水水体背景的影响

图 5 为地表水水体背景条件下，紫外/过氧化物体系对混合污染物溶液中 TMP、EFX 和 BA 降解规律。地表水水质指标见表 5。由图 5 可知，反应 30 min时，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 BA 的降解率分别为 29.4%、24.4% 和 46.7%，对 TMP 的降解率分别为 90.0%、>99% 和 99%。反应 2 min 时，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 EFX 的降解率分别为 84.3%、91.4% 和 48.9%。地表水水体背景条件下，TMP、EFX 和 BA 的降解 k_0 见表 6。UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 BA 降解的 k_0 分别为 0.000 2、0.000 2 和 0.000 4 s^{-1}，TMP 降解的 k_0 依次为 0.001 4、0.002 0 和 0.002 4 s^{-1}，EFX 降解的 k_0 依次为 0.019 4、0.023 1 和 0.003 2 s^{-1}。



c(TMP) = 2 μmol/L, c(EFX) = 2 μmol/L, c(BA) = 3.5 μmol/L, c(PMS) = 200 μmol/L, c(PDS) = 200 μmol/L, c(H_2O_2) = 200 μmol/L。

图 5　地表水背景条件下 UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 BA、TMP 和 EFX 混合污染物的降解

Fig. 5　Degradation of BA, TMP, and EFX by UV/PMS, UV/PDS, and UV/H_2O_2 in surface water

实验结果表明，地表水背景条件下，UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 TMP 降解效率相差不大，UV/H_2O_2 去除最佳；而 UV/PMS 和 UV/PDS 对 EFX 的降解速率明显大于 UV/H_2O_2，UV/PDS 降解速率最快。与自来水水体背景相比，地表水水体背景下 UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 BA 降解的 k_0 均有所降低。而 BA 自身不发生光分解，这说明地表水条件下各体系活性自由基的稳态浓度要低于自来水水体背景条件。地表水的水质指标 UV_{254}、TOC、碱度(HCO_3^-)、NO_3^- 和 Cl^- 质量浓度等显著大于自来水的相应指标，UV_{254} 反应了地表水成分对紫外光的屏蔽作用。根据式(2)，地表水由于光屏蔽作用会导致各氧化体系中自由基的产生速率降低约 13%。NO_3^- 在紫外辐射下能够产生 HO·[23]，促进污染物的降解。然而，在 λ = 254 nm 处 NO_3^- 的 ε 和 ϕ 分别为 3.6 L/(mol·cm) 和 0.052 6[23]，经计算本文中地表水条件下 NO_3^- 光解产生 HO· 的速率相对 UV/过氧化物体系中 HO· 和/或 SO_4^-· 的产生速率可以忽略。Cl^- 的存在也会使得 HO· 和 SO_4^-· 部分转化为具有选择性的 Cl_2^-·[23,28]，可能导致污染物去除效率的降低。而有机物(TOC)和 HCO_3^- 是天然水体中主要的自由基捕获剂[25]，有机物和 HCO_3^- 浓度的增加，将明显降低污染物的去除速率。在地表水和自来水背景条件下，混合污染物中 TMP 降解的 k_0 远远小于 EFX，这可能是由于 TMP 与自由基的反应活性小于 EFX。

表 5　地表水水质参数

Tab. 5　Water quality index of surface water

水体种类	pH	TOC/(mg·L^{-1})	碱度(以 $CaCO_3$ 计)/(mg·L^{-1})	UV_{254}	$\rho(Cl^-)$/(mg·L^{-1})	$\rho(NO_3^-)$/(mg·L^{-1})	$\rho(SO_4^{2-})$/(mg·L^{-1})
地表水	7.2	6.80	142.04	0.123	21.10	7.82	29.38

表 6　地表水体背景下不同紫外/过氧化物体系中 TMP 和 EFX 降解的 k_0

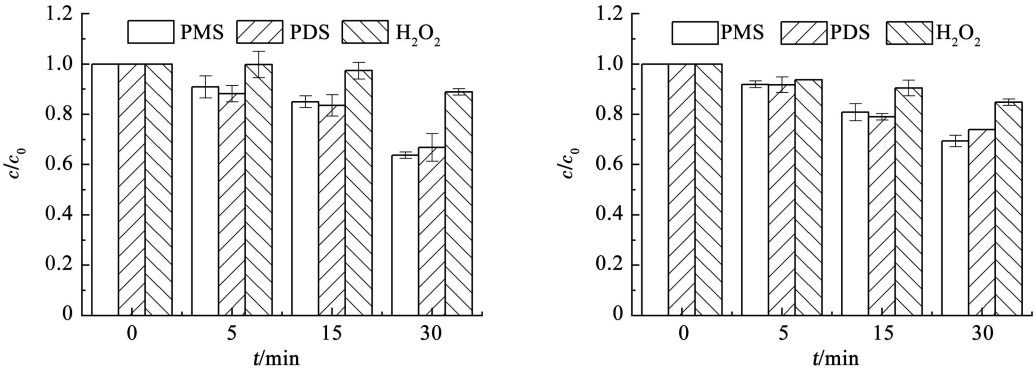
Tab. 6　k_0 of TMP and EFX degradation in UV/peroxide processes in surface water

目标物	UV/PMS		UV/PDS		UV/H_2O_2	
	k_0/s^{-1}	R^2	k_0/s^{-1}	R^2	k_0/s^{-1}	R^2
TMP	0.001 4	0.878 9	0.002 0	0.923 9	0.002 4	0.948 7
EFX	0.019 4	0.842 5	0.023 1	0.953 8	0.003 2	0.972 0
BA	0.000 2	0.992 0	0.000 2	0.960 7	0.000 4	0.978 4

2.3.3　实际水体背景下过氧化物的分解速率

自来水和地表水背景条件下的过氧化物分解规律如图 6 所示。在反应 30 min 时，自来水中的 PMS、PDS 和 H_2O_2 的消耗率分别为 36%、33% 和 11%，地表水中的各过氧化物的消耗率分别为 31%、26% 和 15%。

地表水中的各过氧化物均比自来水中分解慢，这可能是由于地表水的 UV_{254} 高于自来水，地表水组分对紫外光的屏蔽作用降低了过氧化物的光分解速率。在两种实际水体背景下，PMS 的消耗最快，PDS 次之，H_2O_2 最慢。据报道，PDS 在 λ = 254 nm 处的 ε 和光分解的 ϕ 分别为 20.07 L/(mol·cm) 和 0.7[28]。H_2O_2 的 ε 和光分解的 ϕ 分别为 19.6 L/(mol·cm)[29] 和 0.5[24]。PDS 的 ε 和 ϕ 均大于 H_2O_2，导致 PDS 的光分解速率大于 H_2O_2。同时，在污染物的降解过程中可能会形成 O_2^-·，而 O_2^-· 的结合也会生成 H_2O_2[24]，导致 H_2O_2 的消耗速率减慢。HSO_5^- 在 λ = 254 nm 处的 ε 和 ϕ 分别为 13.8 L/(mol·cm) 和 0.52[27]。理论上，PMS 的光分解速率应该低于 PDS 和 H_2O_2，然而 PMS 具有不对称性结构，更容易被活化，且能够与 Cl^-[31]、HCO_3^-[32] 和醌类有机物[33] 等发生反应，继而加速其分解。



(a) 自来水水体 (b) 地表水水体

c(TMP) = 2 μmol/L, c(EFX) = 2 μmol/L, c(BA) = 3.5 μmol/L, c(PMS) = 200 μmol/L, c(PDS) = 200 μmol/L, c(H_2O_2) = 200 μmol/L。

图 6 实际水体背景条件下 UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 体系中各过氧化物浓度变化

Fig. 6 Variation of peroxide concentrations with time in UV/PMS, UV/PDS, and UV/H_2O_2 in real water

3 结 论

1)单独紫外辐射时,在 pH 3.0、7.0 和 11.0 条件下,TMP 和 EFX 光分解的 k_0 分别为 0.000 1、0.000 1、0.000 2 s^{-1} 和 0.000 6、0.008 2、0.010 5 s^{-1}。TMP 和 EFX 光分解的 k_0 随 pH 增加而增加,并且在相同的 pH 条件下,EFX 的光分解速率明显比 TMP 快。在 pH 3.0、7.0 和 11.0 条件下,TMP 和 EFX 光分解的 $\phi(\lambda = 254$ nm$)$ 分别为 0.001 0、0.001 3、0.003 6 和 0.005 3、0.051 1、0.064 5。

2)超纯水背景条件下,在 pH 3.0 和 7.0 时,UV/PDS 对 TMP 和 EFX 降解的 k_0 最大,而在 pH 11.0 时,UV/PMS 体系的 k_0 最大。以 TMP 为目标污染物时,UV/PDS 和 UV/H_2O_2 体系的 k_0 随着 pH 的增加呈现下降的趋势;而以 EFX 为目标污染物时,UV/PDS 和 UV/H_2O_2 体系在 pH 7.0 和 11.0 条件下的 k_0 显著大于 pH 3.0 时。这主要是由于 EFX 的直接光分解速率远大于 TMP,EFX 的光分解速率对其在 UV/过氧化物体系中的分解速率贡献显著,从而 EFX 的直接光解速率随 pH 的变化规律,主导了 UV/PDS 和 UV/H_2O_2 体系中 EFX 的降解速率随 pH 的变化。

3)自来水背景条件下,对于混合污染物溶液中 TMP 的降解,UV/PMS 和 UV/PDS 的降解速率相近,大于 UV/H_2O_2;对于 EFX 的降解,UV/PDS 效果最好。地表水背景条件下,UV/PMS、UV/PDS 和 UV/H_2O_2 对 TMP 降解效率相差不大,UV/H_2O_2 去除最佳;而 UV/PMS 和 UV/PDS 对 EFX 的降解速率明显大于 UV/H_2O_2,UV/PDS 降解速率最快。

参考文献

[1]高俊红. 抗生素磺胺噻唑和恩诺沙星在水环境中的吸附和光解行为研究[D]. 兰州:兰州大学, 2016
GAO Junhong. Adsorption and photodegradation of sulfathiazole and enrofloxacin in aquatic environment [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016

[2]CHEN Qiuwen, DONG Jianwei, ZHANG Tao, et al. A method to study antibiotic emission and fate for data-scarce rural catchments [J]. Environment International, 2019, 127: 514. DOI: 10.1016/j.envint.2019.04.014

[3]INYINBOR A A, BELLO O S, FADIJI A E, et al. Threats from antibiotics: a serious environmental concern [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 784. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.056

[4]INYINBOR A A, TSOPMO A, UDENIGWE C C. Antibiotics threats on vegetables and the perils of low income nations practices[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2021, 21:100448. DOI: 10.1016/j.scp.2021.100448

[5]NIELSEN L, BANDOSZ T J. Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 220: 58. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.08.025

[6]DODD M C, HUANG C H. Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: reaction kinetics and pathways [J]. Water Research, 2007, 41(3): 647. DOI: 10.1016/j.watres.2006.10.029

[7]HU Lanhua, MARTIN H M, STRATHMANN T J. Oxidation kinetics of antibiotics during water treatment with potassium permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6416. DOI: 10.1021/es101331j

[8]ANQUANDAH G A K, SHARMA V K, KNIGHT D A, et al. Oxidation of trimethoprim by ferrate (VI): kinetics, products, and antibacterial activity [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(24): 10575. DOI: 10.1021/es202237g

[9]王炜亮, 王玉番, 卢少勇, 等. US/UV-Fenton 体系处理高浓度罗丹明 B 特性研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2329
WANG Weiliang, WANG Yufan, LU Shaoyong, et al. Characteristic studies on treatment of high concentration rhodamine B with US/UV-Fenton system[J]. China Environmental Science, 2016, 36(8): 2329

[10]BAEZA C, KNAPPE D R U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H_2O_2 advanced oxidation processes [J]. Water Research, 2011, 45(15): 4535. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.039

[11] CHEN Juliang, BRUELL C J, MARLEY C M, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil Sediment Contamination, 2003, 12(2): 210. DOI: 10.1080/1058833031878816

[12] BETTERTON E A, HOFFIMANN M R. Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate[J]. Environmental Science and Technology, 1990, 24(12): 1822. DOI: 10.1021/es00082a005

[13] 肖子捷，刘祖文，高乃云，等. UV/PS 和 UV/H_2O_2 工艺对水中甲氧苄氨嘧啶降解效果的对比研究[J]. 四川环境，2015，34(5): 2
XIAO Zijie, LIU Zuwen, GAO Naiyun, et al. Comparison study on trimethoprim degradation efficiency by UV/H_2O_2 and UV/PS processes in the water[J]. Sichuan Environment, 2015, 34(5): 2

[14] 温学. 紫外/过硫酸盐降解水中抗生素的研究[D]. 吉林：吉林建筑大学，2018
WEN Xue. Study on degradation of antibiotics in water by UV/persulfate[D]. Jilin: Jilin Jianzhu University, 2018

[15] WANG Qiongfang, RAO Pinhua, LI Guanghui, et al. Degradation of imidacloprid by UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes: kinetics, impact of key factors and degradation pathway [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 187: 109779. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109779

[16] HU Jiamin, ZHANG Jing, WANG Qingguo, et al. Efficient degradation of tetracycline by ultraviolet-based activation of peroxymonosulfate and persulfate[J]. Water Science & Technology, 2019, 79(5): 911. DOI: 10.2166/wst.2019.034

[17] ZHANG Ruochun, YANG Yongkui, HUANG Chinghua, et al. Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/H_2O_2 and UV/PDS[J]. Water Research, 2016, 103: 283. DOI: 10.1016/j.watres.2016.07.037

[18] SHADA A, CHEN Jing, QUA Ruijuan, et al. Degradation of sulfadimethoxine in phosphate buffer solution by UV alone, UV/PMS and UV/H_2O_2: kinetics, degradation products, and reaction pathways[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125357. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125357

[19] RAHN R O, STEFAN M I, BOLTON J R, et al. Quantum yield of the iodide-iodate chemical actinometer: dependence on wavelength and concentration[J]. Photochemistry and Photobiology, 2007, 78(2): 150. DOI: 10.1562/0031-8655(2003)0780146QYOTIC2.0.CO2

[20] BALL R E, EDWARDS J O, HAGGETT M L, et al. A kinetic and isotopic study of the decomposition of monoperoxyphthalic acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 1967, 89(10): 2331. DOI: 10.1021/ja00986a015

[21] LIANG Chenju, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.043

[22] KLASSEN N, MARCHINGTON D, MCGOWAN H C E. H_2O_2 determination by the I_3^- method and by $KMnO_4$ titration[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66: 2921. DOI: 10.1021/AC00090A020

[23] GUAN Yinghong, MA Jun, LIU Dengke, et al. Insight into chloride effect on the UV/peroxymonosulfate process[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 484. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.027

[24] CRITTENDEN J C, HU Shumin, HAND D W. A kinetic model for H_2O_2/UV process in a completely mixed batch reactor[J]. Water Research, 1999, 33(10): 2323. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00448-5

[25] 相元泉. 基于紫外光的高级氧化降解水中恩诺沙星机理研究[D]. 上海：上海海洋大学，2021
XIANG Yuanquan. Study on the degradation mechanism of enofloxacin from water with UV based oxidation technology[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021

[26] WAMMER K H, KORTE A R, LUNDEEN R A, et al. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin[J]. Water Research, 2013, 47: 443. DOI: 10.1016/j.watres.2012.10.025

[27] GUAN Yinghong, MA Jun, LI Xuchun, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9308. DOI: 10.1021/es2017363

[28] ZHANG Weiqiu, ZHOU Shiqing, SUN Julong, et al. Impact of chloride ions on UV/H_2O_2 and UV/persulfate advanced oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13): 7380. DOI: 10.1021/acs.est.8b01662

[29] BAXENDALE J H, WILSON J A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities[J]. Transactions of the Faraday Society, 1957, 53: 347. DOI: 10.1039/TF9575300344

[30] GUAN Yinghong, CHEN Jin, CHEN Lijun, et al. Comparison of UV/H_2O_2, UV/PMS, and UV/PDS in destruction of different reactivity compounds and formation of bromate and chlorate[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 581198. DOI: 10.3389/fchem.2020.581198

[31] ZHOU Yang, JIANG Jin, GAO Yuan, et al. Oxidation of steroid estrogens by peroxymonosulfate (PMS) and effect of bromide and chloride ions: kinetics, products, and modeling[J]. Water Research, 2018, 138: 56. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.045

[32] YANG Shiying, WANG Ping, YANG Xin, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 552. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.039

[33] ZHOU Yang, JIANG Jin, GAO Yuan, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(21): 12941. DOI: 10.1021/acs.est.5b03595

（编辑　刘　彤）