

胡 虹,潘承欢,刘义青.Fe(III)联合过氧乙酸降解水中土霉素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1272-1279.

HU H, PAN C H, LIU Y Q. Degradation of oxytetracycline by Fe(III) combined with peracetic acid [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1272-1279.

Fe(III)联合过氧乙酸降解水中土霉素

胡 虹,潘承欢,刘义青* (西南交通大学环境科学与工程学院,四川 成都 611756)

摘要: 考察了 Fe(III)/过氧乙酸(PAA)体系对土霉素(OTC)的降解效能与机理,以及初始 pH 值、药剂投加量、水体基质对 OTC 降解的影响.结果表明:Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 过程中,Fe(III)与 OTC 发生络合形成 Fe(III)-OTC 络合物,该络合物通过内部电子转移使 Fe(III)还原为 Fe(II),生成的 Fe(II)催化 PAA 产生活性物种,从而加快了 OTC 的降解.化学探针和自由基淬灭实验结果表明,有机自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$)、 HO^\bullet 和 Fe(IV)为该体系的主要活性物种.酸性条件有利于该体系对 OTC 的降解,在中性及弱碱性条件下,OTC 在该体系中的去除主要是由于 PAA 氧化作用.随着 PAA、Fe(III)投加量的提高,OTC 的去除效率逐渐增加,但是其过量则会抑制 OTC 降解.水中 Cl^- 和天然有机物的存在会抑制 OTC 的降解,而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对 OTC 的降解几乎没有影响.Fe(III)/PAA 体系对其他四环素类污染物也有较好的处理效果.

关键词: 土霉素; 过氧乙酸; Fe(III); 高级氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1272-08

Degradation of oxytetracycline by Fe(III) combined with peracetic acid. HU Hong, PAN Cheng-huan, LIU Yi-qing* (School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1272-1279

Abstract: In this study, the degradation efficiency and mechanism of oxytetracycline (OTC) in the Fe(III)/peracetic acid (PAA) system were investigated, and the effects of initial pH, reagents dosage and water components on OTC degradation were also explored. The results suggested that in the degradation of OTC by Fe(III)/PAA system, Fe(III) complexed with OTC to form Fe(III)-OTC complex, which reduced Fe(III) to Fe(II) through internal electron transfer. Subsequently, the generated Fe(II) catalyzed PAA to produce reactive species, thus accelerating the degradation of OTC. The results of chemical probe and radical quenching experiments showed that organic radicals ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$), HO^\bullet and Fe(IV) played major roles for the degradation of OTC in Fe(III)/PAA system. Acidic conditions were beneficial to the degradation of OTC in this system, while the removal of OTC under neutral and weakly alkaline conditions was mainly due to the PAA oxidation. The removal efficiency of OTC increased gradually with the increase of PAA or Fe(III) dosage, but their excess concentration would inhibit OTC degradation. The presence of Cl^- and natural organic matter in Fe(III)/PAA system inhibited the degradation of OTC, while NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- had little effect on OTC removal. The Fe(III)/PAA system also had a good treatment effect on the other tetracycline pollutants.

Key words: oxytetracycline; peracetic acid; Fe(III); advanced oxidation

地表水、地下水、饮用水和土壤等环境中频频检测出土霉素(OTC),这是由于传统污水处理厂对抗生素去除效果不理想以及抗生素的过度使用引起的;OTC 在水环境中的长期暴露可能会诱发抗药性细菌的出现,从而对人类健康和水生态系统造成不利影响^[1-3].目前,高级氧化技术(AOPs)已广泛用于此类污染物的降解研究.相比于其他氧化剂(如过氧化氢、过硫酸盐等),过氧乙酸(PAA)具有较高的氧化还原电位以及较低过氧键(O-O)键能,其在 AOPs 中逐渐得到关注和应用^[4-6].

通常,PAA 能够被紫外光(UV)、热、超声、过渡金属、碳基材料等活化产生高活性物种^[7-16].不管是 UV、热还是超声活化都需要消耗大量能量,运行成

本偏高;碳基材料通常催化效率较低;过渡金属由于其高催化活性且不需消耗能量,成为一类较优的 PAA 活化剂.其中 Co 和 Fe 是 PAA 活化效率较高的两种过渡金属,但由于 Co 可能会引发二次污染,故铁基催化剂成为首选.在铁基催化剂中,Fe(II)通常能够有效活化 PAA,但 Fe(III)催化效率较差,可能是由于其较慢的 Fe(II)转化效率.为了提高 Fe(III)活化效率,现有研究发现添加络合剂或还原剂能够提高 Fe(III)对 PAA 的活化.例如,通过在 Fe(III)/PAA 体系中加入

收稿日期: 2024-08-26

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB2390100);西南交通大学新型交叉学科培育基金项目(2682024QZ007)

* 责任作者,副教授, liuyq@swjtu.edu.cn

天然还原剂抗坏血酸(AA)可加速 Fe(III)/Fe(II)的氧化还原循环,强化 Fe(III)/PAA 工艺对双氯芬酸的降解^[17].Kim 等^[18]利用螯合剂吡啶甲酸(PICA),不仅拓宽 Fe(III)/PAA 体系的初始 pH 值应用范围,还促进 Fe(II)的生成,从而增强随后的 PAA 活化,提高该体系对微污染物的降解率.Liu 等^[19]发现向 Fe(III)/PAA 体系中加入柠檬酸(CA)不仅可以增加 Fe(III)/Fe(II)在中碱性条件下的溶解度,拓宽该体系的反应 pH 值,还加速 Fe(III)/Fe(II)循环,显著提高其对污染物的去除率.

基于现有报道,Fe(III)/PAA 体系不能有效处理有机污染物,但实验发现,该体系能够高效降解 OTC,无需辅助 Fe(III)转化,具体原因未见相关报道.为此,本文在文献阅读分析的基础上,辅以实验证实,分析探讨 Fe(III)/PAA 体系对 OTC 的降解动力学及反应机理,揭示 OTC 的去除机制,以期为废水中 OTC 的去除提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 试剂

盐酸土霉素、金霉素、盐酸四环素、腐殖酸、苯甲磺、甲基苯基亚磺均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.九水合硝酸铁、过氧乙酸、氯化钠、硝酸钾、硫酸钠、碳酸氢钠、五水硫酸铜、硝酸镁、硝酸钙、甲醇、叔丁醇、硝基苯、硫代硫酸钠、乙腈、冰乙酸、氢氧化钠、硫酸、邻菲罗啉盐酸盐一水合物均购自成都市科龙化工试剂厂.

1.2 实验方法

所有实验均在 250mL 烧杯中进行,在其中分别加入一定浓度的有机污染物和 PAA 溶液,使用 0.5mol/L 氢氧化钠和 0.5mol/L 硫酸调节溶液 pH 值,再加入 0.1mL 10mmol/L Fe(III)开启反应,反应溶液总体积为 100mL.在实验过程中,用恒温水浴磁力搅拌器将反应温度控制在 25℃,转速控制在 400r/min,以确保溶液充分混合反应.在 0,1,3,5,10 和 20min 时分别取 3.5mL 样品放入装有 0.5mL 0.1mol/L 硫代硫酸钠的离心管中,以去除多余的氧化剂.所有实验至少重复两次,取平均值作图.

1.3 分析方法

OTC、金霉素(CTC)、四环素(TC)的浓度采用紫外可见分光光度计(UV-4802,Unico)测定,测试波长分别为 354,357 和 358nm.甲基苯基亚磺(PMSO)

与苯甲磺(PMSO₂)的浓度选用岛津 LC-2030 高效液相色谱仪测定,固定相选用 Waters BEH C18 色谱柱(2.1×50mm,1.7μm),流动相为乙腈和水,体积比为 20:80,流速 1mL/min,进样体积 20μL,柱温 40℃,波长分别为 230 和 215nm.采用邻菲罗啉分光光度法测定体系中的总铁和 Fe(II)浓度,浓度差则为 Fe(III)浓度. Fe(III)/PAA 体系中 OTC 的降解效果采用 C_t/C_0 来表示, C_t 和 C_0 分别表示 t 时刻和初始时刻对应 OTC 的物质的量浓度(μmol/L).

2 结果与讨论

2.1 不同体系对 OTC 的降解

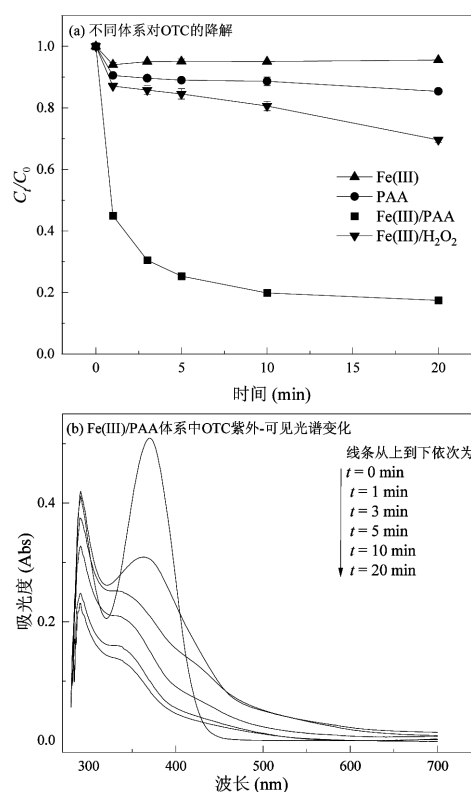


图 1 不同体系下 OTC 降解及 Fe(III)/PAA 体系中 OTC 紫外-可见光谱变化

Fig.1 Degradation of OTC in different systems, and change of UV-vis spectrum of OTC in Fe(III)/PAA system

实验条件: $[\text{Fe(III)}]_0 = 10\mu\text{mol/L}$, $[\text{PAA}]_0 = 0.3\text{mmol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.42\text{mmol/L}$, $[\text{OTC}]_0 = 40\mu\text{mol/L}$, $\text{pH}_0 = 4.0$, $T = 25^\circ\text{C}$

如图 1(a)所示,pH=4.0 时,OTC 在单独 Fe(III) 体系中基本不发生降解;单独 PAA 体系 20min 内也仅氧化 15% 的 OTC;但在 PAA 中引入 Fe(III) 后,10min 内对 OTC 的去除率达到 80%左右,说明 Fe(III)/PAA 体系可能产生了大量活性物种,迅速分

解 OTC.此外,OTC 在 Fe(III)/PAA 体系中紫外可见光谱的变化也证明了这一点,如图 1(b)所示,OTC 的特征吸收峰(354nm)随反应时间的推移而逐步降低.由于实验所用 PAA 溶液是 H₂O₂ 和 PAA 的混合物,为了辨别 H₂O₂ 的作用,设置了 Fe(III)/H₂O₂ 对照组.由图 1(a)可知,Fe(III)/H₂O₂ 体系降解 OTC 的速率很低,前 20min 内仅有 30%左右降解,效率远低于 Fe(III)/PAA 体系,说明 H₂O₂ 在 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的过程中作用较小.如前言所述,PAA 比 H₂O₂ 具有更低的 O-O 键能,因此相同条件下,前者更易被活化.据此初步判定,Fe(III)/PAA 体系中导致 OTC 快速降解的原因主要是 PAA 的有效活化,而 H₂O₂ 贡献度较小.

2.2 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的反应机理

2.2.1 Fe(III)与 OTC 的络合作用

OTC 是一种四环素类抗生素,其分子结构包含伯胺、叔胺等官能团,能够与 Fe(III) 配位形成络合物^[19-22].因此,在

Fe(III)/PAA 体系中,OTC 结构中 C2 上的酰胺和 C3 上的羟基官能团(图 2(a))可能与 Fe(III) 结合形成 Fe(III)-OTC 络合物,结合点位为 N 和 O 原子^[21].该络合物通过内部电子转移(即 OTC 作为电子供体,Fe(III)作为电子受体),使 Fe(III)还原为 Fe(II)^[21-22].为了验证上述推测,本文监测了反应溶液中 Fe(II) 的浓度变化.由图 2(b)可知,在 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 过程中,Fe(II) 迅速生成,在反应 1min 后其浓度超过 4μmol/L,随后其浓度缓慢上升,到 20min Fe(II) 浓度达到 5μmol/L.该结果较好地证明了上述的猜想,即 OTC 与 Fe(III) 结合形成了 Fe(III)-OTC 络合物,加速了 Fe(III)还原为 Fe(II).此外,本文对比了单独 PAA 和 Fe(III)/PAA 两个体系中 PAA 浓度的变化.如图 2(c)所示,单独 PAA 体系中,PAA 浓度仅轻微波动;而在 Fe(III)/PAA 体系中,其浓度不断下降,20min 后基本消耗近零,这主要是由于该体系中生成的 Fe(II)加速了 PAA 分解.

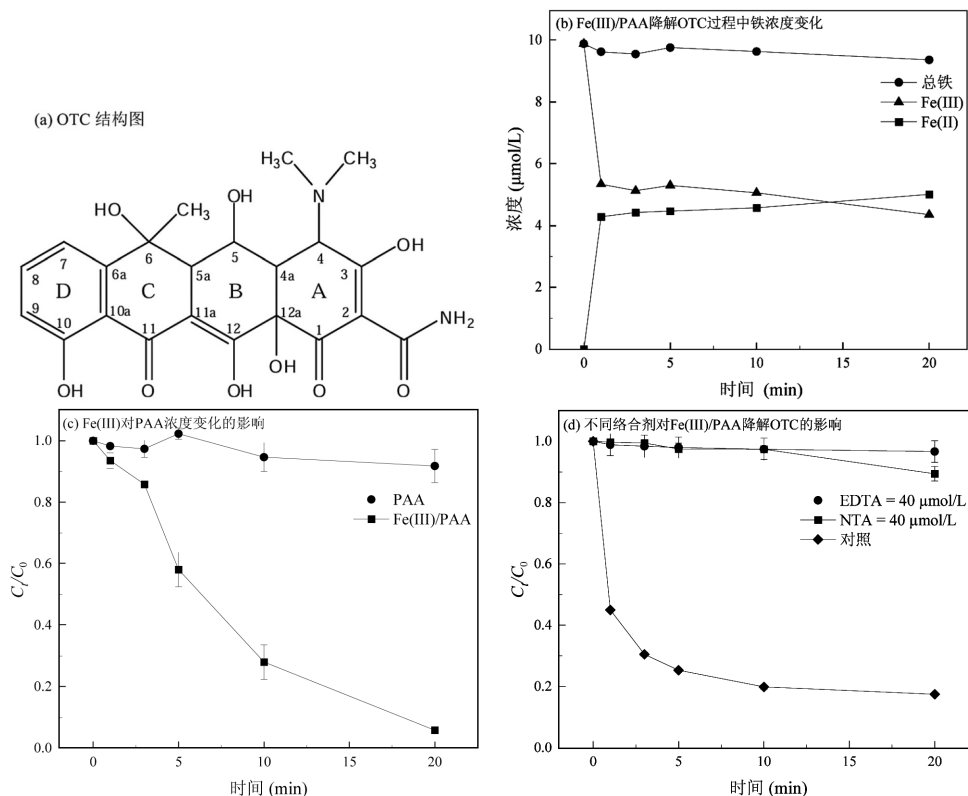


图 2 Fe(III)/PAA 降解 OTC 过程中铁和 PAA 浓度的变化及不同络合剂对 Fe(III)/PAA 降解 OTC 的影响

Fig.2 Changes of Fe and PAA concentrations during OTC degradation in Fe(III)/PAA system, and effects of different chelating agents on OTC degradation in Fe(III)/PAA system

实验条件:[Fe(III)]₀ = 10μmol/L, [PAA]₀ = 0.3mmol/L, [OTC]₀ = [EDTA]₀ = [NTA]₀ = 40μmol/L, pH₀ = 4.0, T = 25℃

为了进一步验证 OTC 与 Fe(III)的络合作用,本文在 Fe(III)/PAA 体系中分别投加了另外两种常用

的金属络合剂 EDTA 和 NTA,结果如图 2(d)所示. EDTA 或 NTA 的投加显著抑制了 OTC 的降解,这是

由于两者会与 OTC 竞争络合体系中的 Fe(III),减少 Fe(III)-OTC 络合物的形成^[23-24].由此可见,在 Fe(III)/PAA 降解 OTC 过程中,Fe(III)-OTC 络合物的形成至关重要,其能加速 Fe(III)的还原,促进 Fe(II)的生成和 PAA 的活化分解.

2.2.2 活性物种的鉴定 Fe(II)活化 PAA 可产生多种活性物种,包括 HO^\bullet 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ 、 CH_3^\bullet 、 $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ 等自由基以及 Fe(IV).其中, CH_3^\bullet 和 $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ 的氧化性较低,可忽略不计,故在该体系起作用的活性物种可能有 HO^\bullet 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ 和 Fe(IV).为了鉴定 Fe(IV)的作用,本文通过化学探针实验,即在 Fe(III)/PAA 体系中投加 PMSO,因为 PMSO 能够被高价金属氧化为 PMSO_2 ^[25].如图 3(a)所示,PMSO 浓度逐渐下降,而 PMSO_2 浓度逐渐增加,表明该体系中 Fe(IV)的生成.为了进一步识别活性自由基,分别在 Fe(III)/PAA 体系中投加了甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)和硝基苯(NB).TBA 和 NB 是 HO^\bullet 的淬灭剂,MeOH 不仅可以淬灭 HO^\bullet 还可以与有机自由基(RO^\bullet 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$)反应^[26].如图 3(b)所示,NB 和 TBA 轻微抑制 OTC 的去除,而 MeOH 则使 OTC 降解率大幅下降,该结果表明 HO^\bullet 和 RO^\bullet 均参与了 OTC 降解反应,但 RO^\bullet 是主要活性物种.综上所述,在 Fe(III)/PAA 体系中, HO^\bullet 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ 和 Fe(IV)均为反应物种,其中 RO^\bullet 和 Fe(IV)对 OTC 去除的贡献较大.

2.2.3 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的机理 酸性条件下,Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的反应机理见图 4 所示.首先,Fe(III)与 OTC 通过络合作用形成 Fe(III)-OTC 络合物,其内的 OTC 通过内部电子转移使 Fe(III)还原成 Fe(II),如式(1)和(2)所示.接着,生成的 Fe(II)活化 PAA 产生 HO^\bullet 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ 和 Fe(IV)等活性物种,见式(3)~(9)^[19].最后,这些活性物种与 OTC 反应,导致 OTC 的去除.

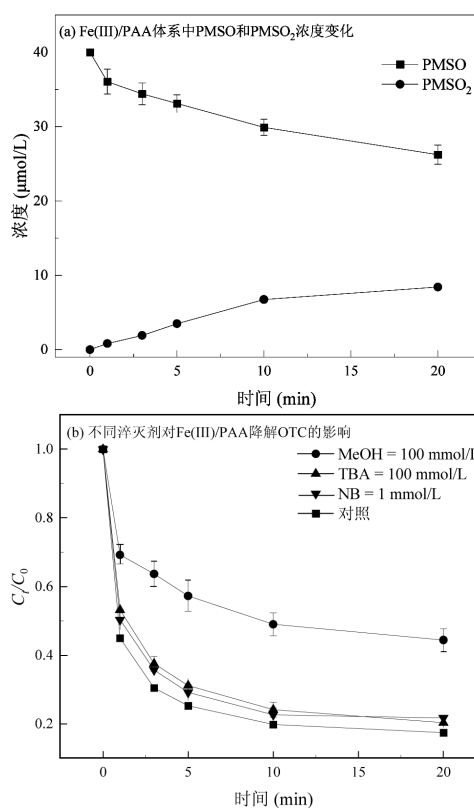
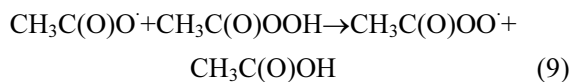
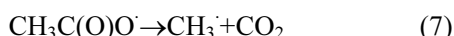
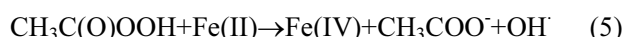
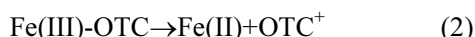
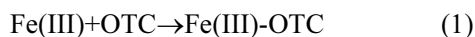


图 3 Fe(III)/PAA 体系中 PMSO 和 PMSO_2 浓度变化及不同淬灭剂对 Fe(III)/PAA 降解 OTC 的影响

Fig.3 Changes of PMSO and PMSO_2 concentrations in Fe(III)/PAA system, and effects of different scavengers on OTC degradation in Fe(III)/PAA system

实验条件: $[\text{Fe(III)}]_0 = 10 \mu\text{mol/L}$, $[\text{PAA}]_0 = 0.3 \text{mmol/L}$, $[\text{OTC}]_0 = [\text{PMSO}]_0 = 40 \mu\text{mol/L}$, $[\text{MeOH}]_0 = [\text{TBA}]_0 = 100 \text{mmol/L}$, $\text{NB} = 1 \text{mmol/L}$, $\text{pH}_0 = 4.0$, $T = 25^\circ\text{C}$

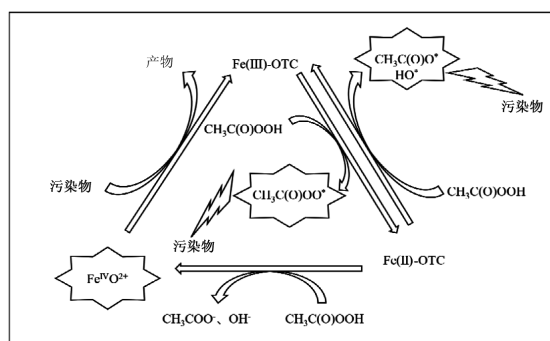


图 4 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的机理

Fig.4 Degradation mechanism of OTC in Fe(III)/PAA system

2.3 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的影响因素

2.3.1 初始 pH 值的影响 由图 5(a)可知,Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 过程中, pH 值从 3.0 升至 4.0,

OTC降解率随之提高,于pH 4.0时达到最佳;继续增高pH值,OTC降解率大幅下降.这可能是由于体系在中性及碱性条件下,Fe(III)-OTC络合物较难形成,导致Fe(II)生成量减少,进而阻碍了活性物种的形成和OTC的降解.但研究发现,即使pH值提高至9.0,该体系对OTC的降解率仍能保持50%左右,与pH值在5.0和7.0下的OTC去除率类似.在pH 9.0时,OTC主要以去质子化形态存在,故其更易被氧化分解^[26].在该pH值下,OTC有可能能够直接被PAA氧化分解.为此,本文研究了不同pH值条件下PAA对OTC的氧化降解,结果如图5(b)所示.酸性条件下PAA几乎无法氧化分解OTC,但中性及碱性条件下,PAA可以显著氧化降解OTC.综上所述,在Fe(III)/PAA体系中,酸性条件下OTC主要是通过产生的Fe(II)活化PAA生成的活性物种氧化去除,中性和碱性条件下OTC主要依赖于PAA氧化分解.

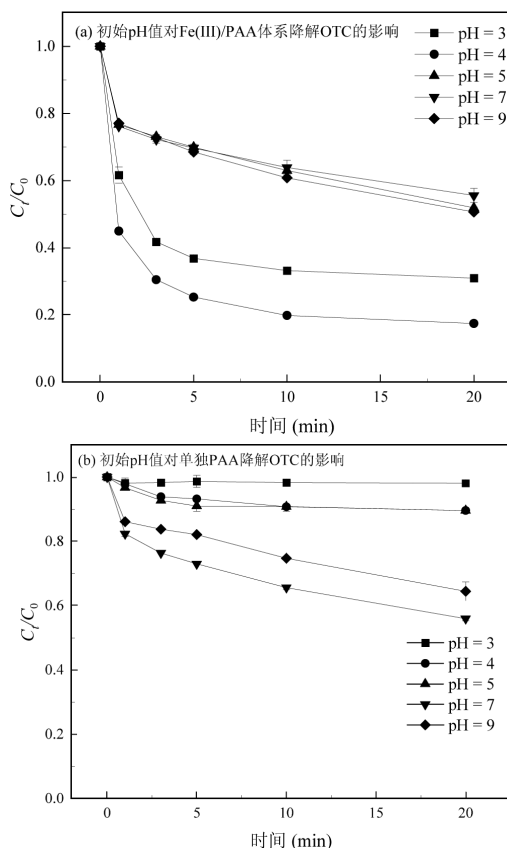


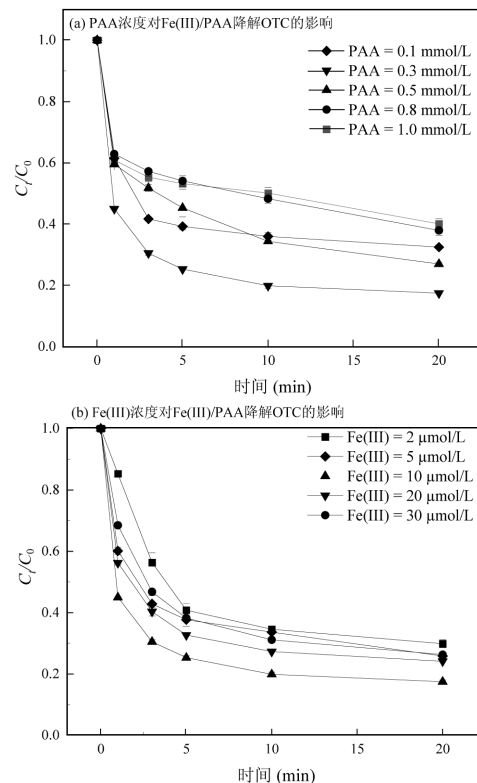
图5 初始pH值对Fe(III)/PAA与单独PAA降解OTC的影响
Fig.5 Effect of initial pH on OTC degradation in Fe(III)/PAA and PAA alone systems

实验条件:[Fe(III)]₀ = 10 μmol/L, [PAA]₀ = 0.3 mmol/L, [OTC]₀ = 40 μmol/L,

T = 25 °C

2.3.2 PAA浓度的影响 PAA作为Fe(III)/PAA体系中活性物种的前驱体,其浓度高低直接影响到活性物种的生成量,因此有必要研究PAA浓度对该体系降解OTC的影响.如图6(a)所示,PAA浓度由0.1 mmol/L升至0.3 mmol/L,OTC的降解率随之提高;但继续升高其浓度时却抑制了OTC的降解.这是由于初始PAA投加量的增加可以导致Fe(III)/PAA体系中形成更多的活性物种,从而加速OTC的去除.抑制现象可能是由于过量的PAA与OTC竞争体系中的活性物种导致.类似的现象在之前的研究也有报道,如Lai等^[27]在UV/PAA降解苯并三唑和苯并噁唑的过程中发现了过量PAA的抑制作用.

2.3.3 Fe(III)浓度的影响 Fe(III)作为络合物的形成基础,以及Fe(II)的重要来源,其浓度的高低十分重要.为此,采用不同Fe(III)剂量研究Fe(III)/PAA体系对OTC降解的影响.如图6(b)所示,Fe(III)浓度从2 μmol/L升至10 μmol/L,OTC降解率持续升高;继续增加其浓度,反而出现了抑制作用.随着Fe(III)浓度的增加,体系中生成的Fe(II)浓度也会逐渐提高,但是过量的Fe(II)则会与OTC竞争活性物种,故导致Fe(III)浓度过高时OTC降解反而受到抑制.因此,在当前反应条件下,Fe(III)/PAA体系中Fe(III)的最佳浓度为10 μmol/L.



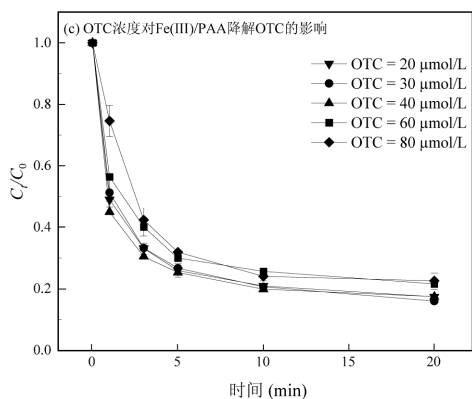


图 6 不同浓度的 PAA, Fe(III)和 OTC 对 Fe(III)/PAA 降解 OTC 的影响

Fig.6 Effects of PAA, Fe(III) and OTC dosages on OTC degradation in Fe(III)/PAA system

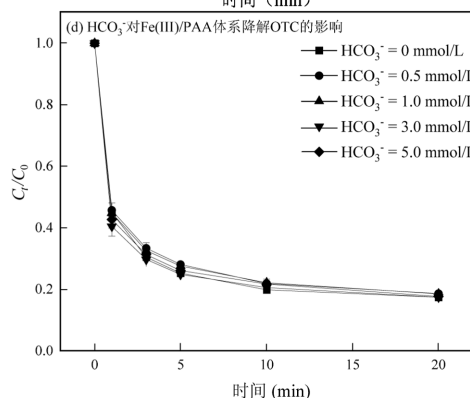
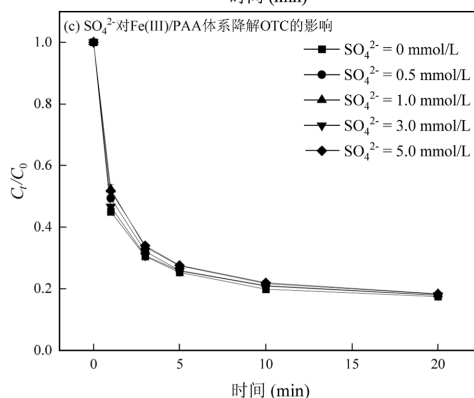
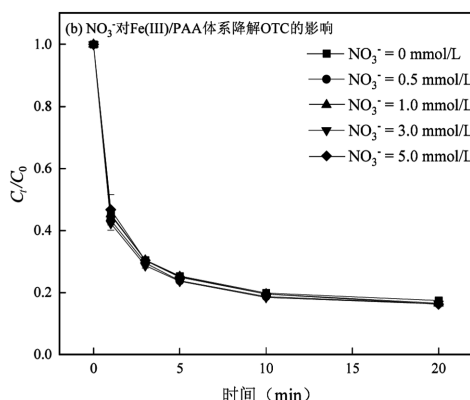
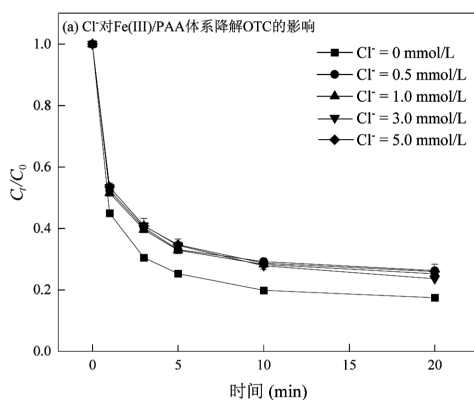
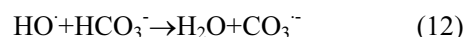
实验条件: $[\text{Fe(III)}]_0 = 10 \mu\text{mol/L}$ (图 b 除外), $[\text{PAA}]_0 = 0.3 \text{ mmol/L}$ (图 a 除外), $[\text{OTC}]_0 = 40 \mu\text{mol/L}$ (图 c 除外), $\text{pH}_0 = 4.0$, $T = 25^\circ\text{C}$

2.3.4 OTC 浓度的影响 由图 6(c)可知,OTC 初始浓度在 $20\sim 40 \mu\text{mol/L}$,其去除效率基本相同,约 80% 的 OTC 能在 20min 内降解;继续提高 OTC 浓度,其降解率有所降低.这主要是因为在该反应条件下,Fe(III)浓度固定为 $10 \mu\text{mol/L}$,受限于其浓度,生成的 Fe(III)-OTC 络合物有限,故产生的活性物种数量有限,从而 OTC 降解情况相差不大.该结果表明,Fe(III)/PAA 体系能够有效去除较宽浓度范围的

OTC,适用性较强,易于推广应用.

2.4 常见水体成分的影响

考察了 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 过程中,不同浓度 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和腐殖酸(HA)的影响.如图 7(a)所示,所有浓度的 Cl^- 均表现出抑制作用,因为 Cl^- 可以消耗体系中的活性物种,见式(10)和(11)^[28].由于 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 几乎很难与反应活性物种发生反应,所以它们对 OTC 的降解没有影响,如图 7(b)和 7(c)所示.虽然 HCO_3^- 能够与 OTC 竞争体系中的活性自由基(式(12)),但是生成的碳酸根自由基($\text{CO}_3^{\cdot-}$)也能够氧化降解 OTC^[26,29],故抑制作用和促进作用相互抵消,表现出无影响,见图 7(d).HA 对 Fe(III)/PAA 降解 OTC 表现出抑制作用,其浓度越高抑制作用越强,如图 7(e)所示.HA 分子结构通常由芳环和脂环组成,环上连着多种活性官能团,如羟基、羧基、胺基、醌基等,其可能也会与 Fe(III)发生络合^[30],进而导致 Fe(III)-OTC 络合物和随后活性物种生成量的减少.此外,HA 能够与 OTC 竞争体系中的活性物种,从而进一步抑制了 OTC 的去除.



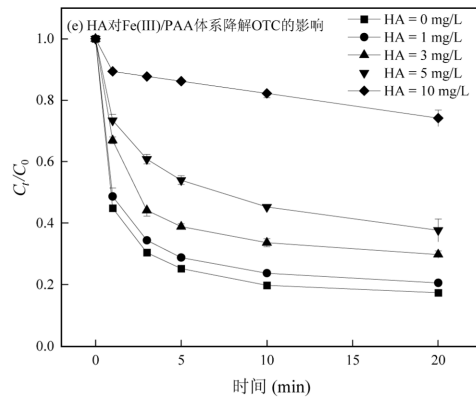


图7 水体成分对 Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 的影响

Fig.7 Effect of water matrix on OTC degradation in Fe(III)/PAA system

实验条件:[Fe(III)]₀ = 10 μmol/L, [PAA]₀ = 0.3 mmol/L, [OTC]₀ = 40 μmol/L, pH₀ = 4.0, T = 25 °C

2.5 Fe(III)/PAA 体系对其他四环素类污染物的降解

选用了另外两种常见的四环素类抗生素(TC 和 CTC)作为代表,研究其在 Fe(III)/PAA 体系中的去除情况.由图 8 可知,反应 20min 后,TC 和 CTC 的去除率分别为 84.6%和 57.9%,表明在该体系中,Fe(III)能够与 TC 和 CTC 分别形成络合物^[31],该络合物通过内部电子转移使 Fe(III)还原为 Fe(II),生成的 Fe(II)活化 PAA 产生了多种活性物种,进而导致 TC 和 CTC 氧化分解.上述结果说明 Fe(III)/PAA 体系适用于去除水环境中的四环素类污染物.

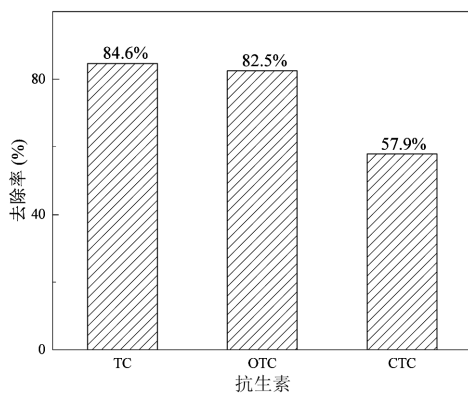


图8 Fe(III)/PAA 体系对其他四环素类抗生素的降解

Fig.8 Degradation of other tetracycline antibiotics by Fe(III)/PAA system

实验条件:[Fe(III)]₀ = 10 μmol/L, [PAA]₀ = 0.3 mmol/L, [TC]₀ = [OTC]₀ = [CTC]₀ = 40 μmol/L, pH₀ = 4.0, T = 25 °C

3 结论

3.1 pH 4.0 时,Fe(III)/PAA 体系能够有效降解 OTC, 因为 Fe(III)和 OTC 之间发生络合形成 Fe(III)-OTC 络合物,其通过内部电子转移促进 Fe(III)还原为

Fe(II),生成的 Fe(II)活化 PAA 产生 RO[•]、HO[•]和 Fe(IV) 等活性物种,进而导致 OTC 氧化分解.

3.2 酸性条件下,Fe(III)/PAA 体系降解 OTC 效率更高,其主要通过活性物种氧化降解;而中性和碱性条件下,OTC 主要依靠 PAA 的氧化分解.

3.3 在 Fe(III)/PAA 体系中,PAA 和 Fe(III)浓度增大能够提高 OTC 的降解率,但其过量反而会导致抑制作用;SO₄²⁻、NO₃⁻和 HCO₃⁻对 OTC 去除几乎无影响,但 Cl⁻和 HA 均会抑制 OTC 的降解.

3.4 Fe(III)/PAA 体系能够有效降解 TC(84.6%)和 CTC(57.9%)等其它四环素类抗生素,说明该体系具有一定的应用性和推广性.

参考文献:

- [1] Pei R, Cha J, Carlson K, et al. Response of antibiotic resistance genes (ARG) to biological treatment in dairy lagoon water [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(14):5108-5113.
- [2] Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—Part II [J]. Chemosphere, 2009,75(4):435-441.
- [3] Martinez J. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants [J]. Environmental Pollution, 2009,157(11): 2893-2902.
- [4] Ji Y, Lu J, Wang L, et al. Non-activated peroxymonosulfate oxidation of sulfonamide antibiotics in water: kinetics, mechanisms, and implications for water treatment [J]. Water research, 2018,147:82-90.
- [5] Du P, Liu W, Cao H, et al. Oxidation of amino acids by peracetic acid: reaction kinetics, pathways and theoretical calculations [J]. Water Research, 2018,1:100002.
- [6] Guo X, Li R, Zhang Y, et al. Systematic investigation of peracetic acid activation by UV/Fe(III) hydrate oxide for efficient degradation of norfloxacin: mechanisms and applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,481:148468.
- [7] 史鸿乐,汪诗翔,付永胜,等.亚铁改性沸石活化过氧乙酸降解水中双

- 氯芬酸的研究 [J]. 中国环境科学, 2020,40(5):2116-2123.
- Shi H L, Wang S X, Liu Y Q, et al. Enhanced degradation of diclofenac by catalytic peracetic acid using Fe²⁺ modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2020,40(5):2116-23.
- [8] Fan G, Li Y, Du B, et al. Peracetic acid combined with ultraviolet for ibuprofen degradation: activation mechanism and reactive species contribution [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 179:157-167.
- [9] Chen S, Cai M, Liu Y, et al. Effects of water matrices on the degradation of naproxen by reactive radicals in the UV/peracetic acid process [J]. Water Research, 2019,150:153-161.
- [10] Meng L, Dong J, Chen J, et al. Degradation of tetracyclines by peracetic acid and UV/peracetic acid: Reactive species and theoretical computations [J]. Chemosphere, 2023,320:137969.
- [11] 张 李,付永胜,刘义青.Cu²⁺强化UV活化过氧乙酸降解水中的双氯芬酸 [J]. 中国环境科学, 2020,40(12):5260-5269.
- Zhang L, Fu Y S, Liu Y Q. Degradation of diclofenac in water by Cu²⁺ enhanced UV activation of peracetic acid [J]. China Environmental Science, 2020,40(12):5260-5269.
- [12] Johnson R, Tratnyek P, Johnson R. Persulfate persistence under thermal activation conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(24):9350-9356.
- [13] Yao K, Fang L, Liao P, et al. Ultrasound-activated peracetic acid to degrade tetracycline hydrochloride: Efficiency and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2023,306:122635.
- [14] Kong D, Zhao Y, Guo H, et al. Unveiling the direct electron transfer regime of peracetic acid activation: Quantitative structure-activity relationship analysis of carbon nanotube catalysis [J]. ACS ES&T Engineering, 2023,3(7):1030-1041.
- [15] Gao Y, Wang Q, Ji G, et al. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,429:132387.
- [16] Dai C, Li S, Duan Y, et al. Mechanisms and product toxicity of activated carbon/peracetic acid for degradation of sulfamethoxazole: implications for groundwater remediation [J]. Water Research, 2022, 216:118347.
- [17] Wu J, Zou J, Li S, et al. Ascorbic acid-enhanced Fe(III)/peracetic acid process for the degradation of diclofenac: treatment efficiency, mechanism and influencing factors [J]. Separation and Purification Technology, 2024,330:125382.
- [18] Kim J, Wang J, Daniel C, et al. Enhanced degradation of micropollutants in a peracetic acid-Fe(III) system with picolinic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56:4437-4446.
- [19] Liu Y, Tian L, Wang Z, et al. Citric acid enhanced oxytetracycline degradation by Fe(III)/peracetic acid: performance, mechanism and influence factors [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,11:110723.
- [20] Zhang P, Zhang X, Zhao X, et al. Activation of peracetic acid with zero-valent iron for tetracycline abatement: the role of Fe(II) complexation with tetracycline [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127653.
- [21] Tong Y, Wang X, Wang X, et al. Oxytetracycline induced the redox of iron and promoted the oxidation of As(III) [J]. Science of The Total Environment, 2022,828:154381.
- [22] Wang H, Yao H, Sun P, et al. Oxidation of tetracycline antibiotics induced by Fe(III) ions without light irradiation [J]. Chemosphere, 2015,119:1255-1261.
- [23] Dong J, Lv J, Yang G. Dielectric barrier discharge combined with Fe(III)-NTA activated persulfate for efficient degradation of enrofloxacin in water [J]. Environmental Pollutants and Bioavailability, 2024,36(1):2319250.
- [24] Wang Y, Chen Y, Li Y, et al. Application of Fe-ethylene diamine tetracetic acid complex to enhance the electrocatalytic activation of peroxymonosulfate under neutral pH condition for removal of refractory naphthenic acids [J]. Separation and Purification Technology, 2024,341:126862.
- [25] Luo M, Zhang H, Zhao J, et al. Understanding two variation patterns of organic contaminant degradation with pH in the Fe^{VI} system under acidic conditions [J]. ACS ES&T Engineering, 2022,3(1):64-72.
- [26] Liu Y, He X, Duan X, et al. Photochemical degradation of oxytetracycline: influence of pH and role of carbonate radical [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,276:113-121.
- [27] Lai W, Gu F, Tai W, et al. Degradation of benzotriazole and benzothiazole with the UV-activated peracetic acid process: Performance, mechanism and transformation pathway [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2024,10(4):982-994.
- [28] 陈 卓,刘义青,付永胜.紫外-过氧乙酸光化学降解水中的三氯生 [J]. 水处理技术, 2021,47(9):36-40,45.
- Chen Z, Liu Y Q, Fu Y S. Photochemical degradation of triclosan by ultraviolet-peracetic acid [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(9):36-40,45.
- [29] Liu Y, He X, Duan X, et al. Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: kinetics and mechanism [J]. Water Research, 2016,95(15):195-204.
- [30] 于春艳,赵慧敏,陈 硕,等.水中腐殖酸与 Fe(III)的络合物对 2,4-D 光降解的作用 [J]. 环境科学, 2020,2:379-384.
- Yu C Y, Zhao H M, Chen S, et al. Effects of HAs-Fe(III) Complex on the Photodegradation of 2,4-D in Aqueous Environment [J]. Environmental Science, 2020,2:379-384.
- [31] 王 辉.Fe(II/III)对四环素类抗生素降解的影响及机制研究 [D]. 北京:北京交通大学, 2016.
- Wang H. Effect of Fe(II/III) on the degradation of tetracycline antibiotics and its mechanism [J]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016.

作者简介: 胡 虹(1996-),女,四川自贡人,西南交通大学硕士研究生,研究方向为水污染控制.huh@my.swjtu.edu.cn.