

DOI: 10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2017.03.014

UV/H₂O₂ 降解水体中左旋氧氟沙星的研究

孟 婷¹, 万 甜¹, 张程成², 程 文¹

(1. 西安理工大学 西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地, 陕西 西安 710048;

2. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 随着环境中抗生素的排入量增加,产生了各种环境问题,使得水环境中抗生素的降解研究成为众多学者的研究热点。本文采用反应条件温和、不引入新污染物的紫外/H₂O₂ 联合技术(UV/H₂O₂)对水体中的左旋氧氟沙星进行降解,通过控制 H₂O₂ 投加量、初始 pH 值对降解过程进行研究,并探讨了其降解动力学过程。结果表明:①H₂O₂ 的投加有助于紫外光辐射下左旋氧氟沙星的降解,在实验条件下反应 150 min,投加量为 30 mmol/L 时,反应速率最快,降解效率可达 97.61%;②pH 值的变化对降解效果的影响不大,但初始溶液偏弱酸性,有利于左旋氧氟沙星的降解;③UV/H₂O₂ 联合作用降解左旋氧氟沙星的过程满足一级反应动力学方程。

关键词: UV/H₂O₂; 抗生素降解; 左旋氧氟沙星

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2017)03-0333-05

Degradation of levofloxacin by UV/H₂O₂ in aqueous environment

MENG Ting¹, WAN Tian¹, ZHANG Chengcheng², CHENG Wen¹

(1. State Key Laboratory Base of Eco-hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. State Key Laboratory of Flow in Power Engineering,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The increase of antibiotics discharged into the environment results in a variety of environmental problems, with the antibiotic degradation being the focus of many scholars. This paper makes a summarization that the levofloxacin is removed by using UV/H₂O₂, which is of mild reaction condition without bringing secondary contamination to surroundings. And by controlling the dosage of hydrogen peroxide and the initial pH value of the degradation process are to explore the kinetic process of degradation. Results showed that: ① Adding hydrogen peroxide can help remove the levofloxacin under the UV radiation, and the hydrogen peroxide of 30 mmol/L and the reaction time of 150 min, with the levofloxacin removed about 97.61%, and the degradation rate was the fastest; ② there is little effect on the removal of levofloxacin in the different pH values; the change of pH value has little effect on the degradation, but the initial solution of weak acid is beneficial to the degradation of Levofloxacin; ③ the process of UV/H₂O₂ degradation of levofloxacin could be well described by the first-order reaction rate model.

Key words: UV/H₂O₂; degradation of Antibiotics; levofloxacin

抗生素是一类由微生物代谢产生,在低浓度下能够抑制或杀死其他微生物的化学物质,被广泛应用于医学、药学领域^[1,2]。近年来,人们大量生产和使用抗生素,致使大量抗生素排入土壤和水体环境

中,环境中的抗生素会沿着食物链进入人体,影响人体免疫系统,降低免疫力,进而危害人体的健康;抗生素还会诱导微生物产生耐药性,使得环境中对抗生素较敏感的微生物受到威胁,从而破坏生态系统

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 广东省水利科技创新项目(2015-06)

作者简介: 孟婷,女,硕士生,研究方向为水污染控制。E-mail:1570954140@qq.com

通讯作者: 程文,女,教授,博导,博士,研究方向为水污染控制技术、环境水力学与生态水力学。E-mail:Wencheng@xaut.edu.cn

平衡,影响生态的稳定、持续发展^[3]。近年来,环境中抗生素残留量的增加,使抗生素降解成为环境领域中新的热点问题^[4,5]。喹诺酮类药物是一种广谱性抗生素,被广泛应用于治疗各种细菌感染^[6,7],在诸多水域(珠江、流溪河等)都有喹诺酮类药物的检出^[8-10]。一些水环境中抗生素的存在会严重威胁到水生生物的安全^[11],而水源地中抗生素的存在会影响人类身体的健康^[9]。据报道,左旋氧氟沙星在喹诺酮类药物中的使用量占35.29%,是目前使用最多的喹诺酮类抗生素^[12]。因此,对左旋氧氟沙星的降解进行研究是十分必要的。

常用抗生素的降解方法包括吸附法、生物法、膜法、高级氧化法^[11,13]。研究发现,高级氧化技术中UV/H₂O₂仅需要H₂O₂的投加和UV灯的能量^[14],在降解过程中不会引入新元素,同时反应条件温和,对温度和压力无要求,具有较好的降解效果^[13],是一种被广泛应用于有机污染物降解的方法^[15-20]。然而,H₂O₂在常温常压下难以分解为·OH,UV降解难降解有机物的时间较长,利用UV/H₂O₂对左旋氧氟沙星进行降解的研究并不多见^[14]。本文采用UV/H₂O₂对左旋氧氟沙星进行降解,探讨了H₂O₂投加量、初始pH值对左旋氧氟沙星降解反应的影响,以期对水体中抗生素的降解提供理论支持,为水环境中抗生素的去除与控制提供技术指导。

1 实验方法和材料

1.1 实验装置

实验采用自行设计的紫外装置进行,紫外灯采用的是220V/14W一体化紫外灯,通过冷凝装置进行温控,保证反应在常温下进行。反应容器采用300 mL烧杯。紫外实验装置如图1所示。

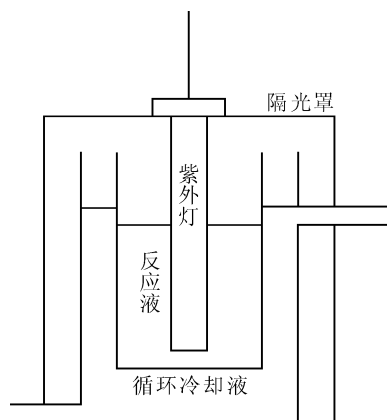


图1 紫外反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of UV reaction device

1.2 实验材料

实验采用的左旋氧氟沙星(分析纯,纯度大于99%,新昌制药厂),其化学结构式如图2所示。实验时用超纯水将1 g/L左旋氧氟沙星标准溶液进行稀释。

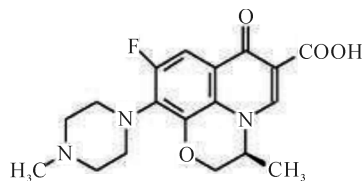


图2 左旋氧氟沙星分子结构式

Fig. 2 Chemical structure of levofloxacin

1.3 测定方法

采用紫外分光光度法进行测定:准确移取一定量1 g/L的左旋氧氟沙星标准溶液,稀释至所需要的浓度,调节其pH=3.2,以试剂空白作参比,用1 cm比色皿在紫外光波长 $\lambda=293$ nm处测量吸光度(Abs),以 $\lambda=293$ nm处的吸光度为纵坐标,对应左旋氧氟沙星浓度为横坐标做标准曲线,其标准曲线如图3所示。

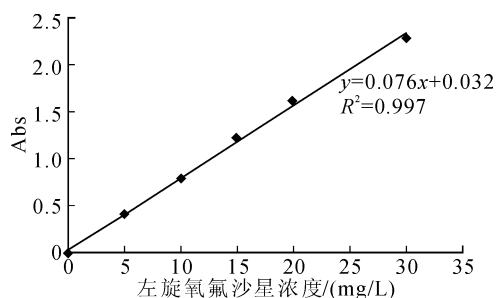


图3 左旋氧氟沙星标准曲线图

Fig. 3 Levofloxacin standard solution standard curve

由图3可知,左旋氧氟沙星的浓度在0.2~30 mg/L的范围内与吸光度线性关系良好,服从朗伯比尔定律,其回归方程为: $y=0.076x+0.032$,相关系数 $R^2=0.997$,结合测定的吸光度可得其浓度。这种检测方法已有学者验证^[21]。

2 实验结果及分析

2.1 H₂O₂投加量对左旋氧氟沙星降解效果的影响

图4为不同H₂O₂投加量对UV/H₂O₂降解左旋氧氟沙星的过程的影响,其中,初始溶液浓度为20 mg/L,pH值为7。从图中可以看出,实验条件下反应150 min,左旋氧氟沙星在紫外光的辐射下有明显的降解,投加H₂O₂后,会进一步加强左旋氧氟沙星的降解效果。即H₂O₂的投加量依次为0 mmol/L、10 mmol/L、20 mmol/L、30 mmol/L,反应150 min后,左旋氧氟沙星的浓度分别为3.53 mg/L、

2.60 mg/L、0.40 mg/L、0.03 mg/L,对应降解率分别为 82.35%、87.00%、93.48%、97.61%,分别增加了 5.64%、7.44%、4.42%。实验表明,左旋氧氟沙星在紫外光的辐射下已经具有明显的降解效果。投加 H₂O₂ 后,左旋氧氟沙星的降解率增大,且左旋氧氟沙星在 150 min 后的降解率随着 H₂O₂ 投加量的增加而增加,分析其原因为 H₂O₂ 可以在紫外光的作用下裂解为强氧化性自由基·OH(见式(1)),从而促进了左旋氧氟沙星的降解^[19,20]。

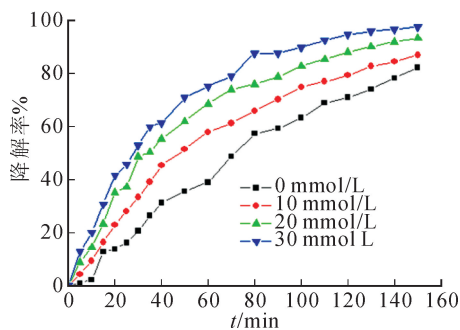


图4 不同 H₂O₂ 投加量对降解过程的影响

Fig. 4 Effect of H₂O₂ adding amount on levofloxacin degradation efficiency

实验研究还表明,左旋氧氟沙星的反应速率与其浓度有一定关系。经过一级反应动力学方程 $-\ln(c/c_0) = Kt$ 拟合(见图 5),其中 t 为反应时间, c 为 t 时刻残余的左旋氧氟沙星浓度, c_0 表示左旋氧氟沙星初始浓度, K 表示左旋氧氟沙星的反应速率常数。结果发现,左旋氧氟沙星的降解过程遵循一级反应动力学过程,相应的拟合结果如表 1 所示。

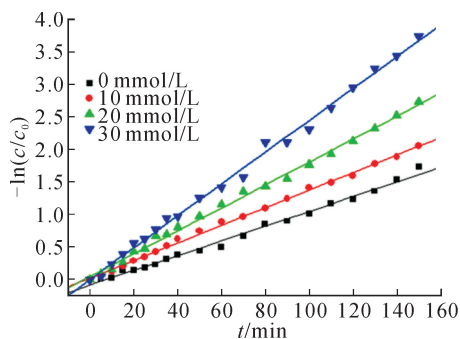


图5 不同 H₂O₂ 投加量下的一级反应动力学曲线

Fig. 5 Pseudo-first-order kinetics plot of H₂O₂ adding amount

表 1 表明,在实验条件范围内,H₂O₂ 投加量为 30 mmol/L 时,左旋氧氟沙星反应速率(K)达到最大, $K = 2.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。同时,随着 H₂O₂ 投加量的增加, K 值会不断增加,从不投加 H₂O₂ 到投加量为 30 mmol/L,其 K 值由 $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 增加到

$2.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,反应速率较未投加 H₂O₂ 提升一倍。这一发现表明,H₂O₂ 的投加有助于左旋氧氟沙星的降解,且投加量越多,其反应速率越快。这是由于 H₂O₂ 在紫外光的辐射下,能够促进自身的分解,产生强氧化性的·OH^[18,22],有助于左旋氧氟沙星的降解。H₂O₂ 在紫外光的作用下分解为强氧化性的·OH,从而促进抗生素的降解^[23]。

表 1 左旋氧氟沙星在不同 H₂O₂ 投加量下的动力学参数
Tab. 1 Kinetic parameters of levofloxacin degradation under different conditions of H₂O₂ adding amount

H ₂ O ₂ 投加量/(mmol/L)	$K/(10^{-2} \text{ min}^{-1})$	R^2
0	1.1	0.991
10	1.3	0.997
20	1.7	0.996
30	2.4	0.996

2.2 pH 值对左旋氧氟沙星降解效果的影响

图 6 为不同 pH 值对 UV/H₂O₂ 降解左旋氧氟沙星的过程的影响。其中,初始溶液浓度为 20 mg/L, H₂O₂ 的投加量为 30.0 mmol/L。从图中可以看出,实验条件下反应 150 min,不同初始 pH 值的作用下,左旋氧氟沙星均有明显的减少,但初始 pH 值的变化对左旋氧氟沙星降解率的影响不大。即在初始 pH 值分别为 5.0、7.1、9.0 的条件下反应 150 min,左旋氧氟沙星的浓度分别为 0.13 mg/L、0.48 mg/L、1.06 mg/L,对应的降解率分别为 99.36%、97.61%、94.69%,变化率为 -1.76%、-2.99%。整体而言,随着初始 pH 值的增加,左旋氧氟沙星的降解率有所下降,分析其原因为弱酸性的条件有助于 H₂O₂ 在紫外光辐射下裂解为·OH。

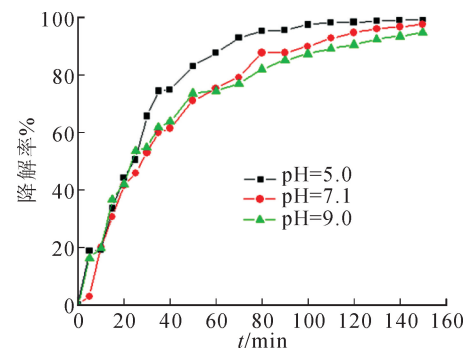


图6 不同初始 pH 值对降解过程的影响

Fig. 6 Effect of different pH values on levofloxacin degradation efficiency

实验研究还表明,不同的 pH 值条件下,左旋氧氟沙星的降解过程遵循一级反应动力学过程(见图 7),相应的拟合结果如表 2 所示。

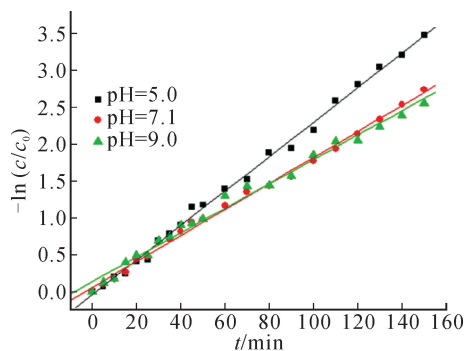
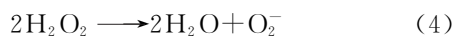
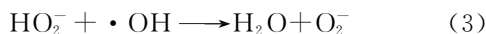


图7 不同初始 pH 值下的一级反应动力学曲线
Fig.7 Pseudo-first-order kinetics plot of different pH values

表2 左旋氧氟沙星在不同初始 pH 值下的动力学参数
Tab.2 Kinetic parameters of levofloxacin degradation under different pH values

pH 值	$K/(10^{-2} \text{ min}^{-1})$	R^2
5.00	3.46	0.992
7.14	2.45	0.996
9.06	1.86	0.989

表2表明,在实验条件范围内,pH为5.00时,其反应速率达到最大,此时 $K=2.3 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$;同时,当溶液为中性或弱碱性时,其反应速率相当。这一发现表明,弱酸性的条件有利于促进 H_2O_2 在紫外光下的分解。这是由于:①碱性条件能够消耗 H_2O_2 并且使其失活(见式(1)、式(2)、式(3))^[14],而酸性条件能够促进 H_2O_2 在紫外光下的分解反应正向进行,有利于左旋氧氟沙星的降解;② H_2O_2 在碱性条件下的自分解速率比酸性条件下的自分解速率快,且生成的 $\cdot\text{OH}$ 更容易失活,则参与降解左旋氧氟沙星的 $\cdot\text{OH}$ 就相应减少(见式(4))^[24],故左旋氧氟沙星反应速率也随之减缓。在之前的一些研究中也发现有类似的发现^[14,24]。



3 结 论

文章通过研究 H_2O_2 投加量、初始 pH 值对 UV/ H_2O_2 降解水体中左旋氧氟沙星的影响,并对其降解过程的动力学进行分析,得到了几点结论:

1) 紫外光的辐射可以降解左旋氧氟沙星; H_2O_2 的投加有助于紫外光辐射下左旋氧氟沙星的降解,在实验条件下反应 150 min, H_2O_2 投加量为 30 mmol/L 时,反应速率最快,降解率可达为 97.61%;

2) pH 值的变化对降解效果的影响不大,但初始溶液偏弱酸性有利于左旋氧氟沙星的降解;

3) UV/ H_2O_2 降解左旋氧氟沙星的过程满足一级反应动力学方程。

参考文献:

- [1] RASOULIFARD M H, MAJIDZADEH H, DEMNEH F T, et al. Photocatalytic degradation of tylosin via ultraviolet-activated persulfate in aqueous solution [J]. International Journal of Industrial Chemistry, 2012, 3 (1): 1-5.
- [2] ESNER M, GRAIFER D, LLEONART M, et al. Targeting cancer cells through antibiotics-induced mitochondrial dysfunction requires autophagy inhibition [J]. Cancer Letters, 2017, 384: 60-69.
- [3] GUO H G, GAO N Y, CHU W H, et al. Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/ H_2O_2 process: kinetics, parameters, and products [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20 (5): 3202-3213.
- [4] 杨飞, 喻泽斌, 黄俊. 水体中典型环境激素处理技术比较 [J]. 水处理技术, 2011, 37(1): 33-37.
YANG Fei, YU Zebin, HUANG Jun. Comparison of the treatment technologies to typical environmental hormones in water body [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(1): 33-37.
- [5] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展 [J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308.
LI Weiming, BAO Yanyu, ZHOU Qixing. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: research progress [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(8): 2300-2308.
- [6] YAO L L, WANG Y X, TONG L, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: a case study at Jiangnan Plain, central China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 135: 236-242.
- [7] DOORSLARE X V, DEWULF J, LANGENHOVE H V, et al. Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants [J]. Science of the Total Environment, 2014, 500-501: 250-269.
- [8] QUOC T D, ELODIE M G, PIERRE L, et al. Occurrence of antibiotics in rural catchments [J]. Chemosphere, 2017, 168: 483-490.
- [9] XU W H, YAN W, LI X D, et al. Antibiotics in riverine runoff of the Pearl River Delta and Pearl River Estuary, China: concentrations, mass loading and ecological risks [J]. Environmental Pollution, 2013, 182(6): 402-

- 407.
- [10] GUO X, LI G L, LIU X L. Spatial distribution, transportation and transformation of tetracyclines antibiotics in Meijiang River catchment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10): 3202-3208.
- [11] 郭隽, 张亚雷, 周雪飞, 等. 城市污水中氟喹诺酮类抗生素药物的来源与去除研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(2): 75-80.
- GUO Jun, ZHANG Yalei, ZHOU Xuefei, et al. Occurrence and removal of fluoroquinolones in municipal sewage: a review [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, 38(2): 75-80.
- [12] 徐春燕. 2009—2011 年喹诺酮类药物应用分析 [J]. *中国药物经济学*, 2013, (4): 39-41.
- XU Chunyan. Utilization of quinolones in our hospital from 2009 to 2011 [J]. *China Journal of Pharmaceutical Economics*, 2013, (4): 39-41.
- [13] 何芳, 胡晓东, 邝博文. 抗生素生产废水的处理技术研究 [J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(2): 36-40.
- HE Fang, HU Xiaodong, KUANG Bowen. New progress in treatment techniques of antibiotic pharmaceutical wastewater [J]. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(2): 36-40.
- [14] LIN C C, LIN H Y, HSU L J. Degradation of ofloxacin using UV/H₂O₂ process in a large photoreactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 168: 57-61.
- [15] 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 等. UV/H₂O₂ 法对印染废水生化出水不同种类有机物的去除效果 [J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2728-2733.
- LI Xin, LIU Yongdi, SUN Xianbo, et al. Study on removal effect of different organic fractions from bio-treated effluent of dye wastewater by UV/H₂O₂ process [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2728-2733.
- [16] 李文君, 蓝梅, 彭先佳. UV/H₂O₂ 联合氧化法去除畜禽养殖废水中的抗生素 [J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(4): 25-28.
- LI Wenjun, LAN Mei, PENG Xianjia. Removal of antibiotics from swine wastewater by UV/H₂O₂ combined oxidation [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2011, 33(4): 25-28.
- [17] PRADHAN S, FAN L H, RODDICK F, et al. Impact of salinity on organic matter and nitrogen removal from a municipal wastewater RO concentrate using biologically activated carbon coupled with UV/H₂O₂ [J]. *Water Research*, 2016, 94: 103-110.
- [18] 张奎山, 董文艺, 辛峰, 等. 过氧化氢高级氧化工艺在饮用水深度处理中的应用 [J]. *西南给排水*, 2005, 27(4): 1-4.
- ZHANG Kuishan, DONG Wenyi, XIN Feng, et al. Application of advanced oxidation technological process of H₂O₂ in drinking water advanced treatment [J]. *Southwest Water and Wastewater*, 2005, 27(4): 1-4.
- [19] 郭洪光, 高乃云, 张永吉, 等. 水中环丙沙星的 UV 及 UV/H₂O₂ 光化学降解 [J]. *沈阳工业大学学报*, 2011, 33(4): 468-475.
- GUO Hongguang, GAO Naiyun, ZHANG Yongji, et al. UV and UV/H₂O₂ photochemical degradation of ciprofloxacin in aqueous solution [J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2011, 33(4): 468-475.
- [20] 袁芳, 胡春, 李礼, 等. UV/H₂O₂ 工艺降解环丙沙星的研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(9): 1968-1972.
- YUAN Fang, HU Chun, LI Li, et al. Degradation of ciprofloxacin by UV/H₂O₂ process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(9): 1968-1972.
- [21] 景士云, 张君颖. 紫外分光光度法测定盐酸左氧氟沙星片的含量 [J]. *药学进展*, 2008, 32(7): 323-325.
- JING Shiyun, ZHANG Junying. Determination of levofloxacin in hydrochloride tablets by UV spectrophotometry [J]. *Progress in Pharmaceutical Sciences*, 2008, 32(7): 323-325.
- [22] HE X X, PELAEZ M, WESTRICK J, et al. Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H₂O₂ in synthetic and natural water samples [J]. *Water Research*, 2012, 46(5): 1501-1510.
- [23] JUNG Y J, KIM W G, YOON Y. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 420(6): 160-167.
- [24] ZHOU C, GAO N Y, DENG Y, et al. Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231(18): 43-48.

(责任编辑 周 蓓)