黄国庆, 侯英娜, 费霞丽, 等. UV/H_2O_2 高级氧化工艺降解水溶液中的四环素[J]. 净水技术, 2026, 45(10): 49-59.
Huang G Q, Hou Y N, Fei X L, et al. Degradation of tetracycline in aqueous solution by UV/H_2O_2 advanced oxidation process[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(10): 49-59.

UV/H_2O_2 高级氧化工艺降解水溶液中的四环素

黄国庆[1],侯英娜[1,*],费霞丽[1],许咏穗[2,*],史 俊[2]
(1. 厦门市政水务集团有限公司,福建厦门 361000;2. 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘 要 **【目的】** 针对四环素类抗生素(TCs)在水环境中广泛检出带来的生态风险和健康威胁,本文系统研究了紫外(UV)/过氧化氢(H_2O_2)体系对四环素(TC)的降解效能与作用机制,为水环境中抗生素污染控制提供了理论依据。**【方法】** 通过UV准直光束反应装置开展批次试验,考察反应时间、H_2O_2 投加量、pH、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 及水基质对降解过程的影响,结合动力学分析和产物表征揭示反应机理。**【结果】** 结果表明,TC降解遵循准一级动力学模型,UV/H_2O_2 体系表观速率常数(0.094 min^{-1})较单独UV体系提升27.6倍;H_2O_2 最佳投加量为15 mg/L,中性及碱性条件(pH值为7~9)更利于降解;Cl^-呈现先促进后抑制的双重效应,SO_4^{2-} 对降解的影响较小,HCO_3^- 在前期加速反应但最终降低了降解率;在实际水体中,天然有机物(NOM)的竞争消耗作用抑制了TC的降解,使降解率由纯水体系中的94%降至61%;·OH主导的降解路径涉及羟基化、脱羟基、脱甲基化、开环和脱氨基反应,最终矿化为CO_2、H_2O 和 NH_4^+。**【结论】** 该试验表明,UV/H_2O_2 工艺能有效降解TC,水质参数对反应效能具有显著调控作用,为抗生素污染控制工艺优化提供了参考。

关键词 高级氧化工艺; 紫外; 过氧化氢; 四环素; 动力学
中图分类号: X703.1 **文献标志码**: A **文章编号**: 1009-0177(2026)10-0049-11
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.10.006

Degradation of Tetracycline in Aqueous Solution by UV/H_2O_2 Advanced Oxidation Process

Huang Guoqing[1], Hou Yingna[1,*], Fei Xiali[1], Xu Yongsui[2,*], Shi Jun[2]
(1. *Xiamen Municipal Water Group Co., Ltd., Xiamen* 361000, *China*;
2. *College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai* 200092, *China*)

Abstract [**Objective**] In view of the ecological risks and health threats brought by the widespread detection of tetracycline antibiotics (TCs) in the aquatic environment, this paper systematically investigates the degradation efficacy and mechanism of the ultraviolet (UV)/hydrogen peroxide (H_2O_2) system on tetracycline (TC) to provide a theoretical basis for the control of antibiotic pollution in the aquatic environment. [**Methods**] Batch tests were carried out with a collimated beam reaction device to investigate the effects of reaction time, H_2O_2 dosage, pH, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- and aqueous substrate on the degradation process, and the reaction mechanism was revealed by combining kinetic analysis and product characterization. [**Results**] The results showed that the TC degradation followed a pseudo-first-order kinetic model, and the apparent rate constant of the UV/H_2O_2 system (0.094 min^{-1}) was 27.6 times higher than that of the UV system alone; the optimal dosage of H_2O_2 was 15 mg/L, and the neutral and alkaline conditions (pH value of 7~9) were more favorable for the degradation; the Cl^- showed a dual effect of promotion followed by inhibition, the SO_4^{2-} had a weak effect, and HCO_3^- exhibited a dual regulatory effect: it accelerated the reaction in the early stage but eventually reduced the removal rate; the presence of natural organic matter (NOM) in real water matrices exerted a competitive scavenging effect on reactive species, resulting in a reduction in TC degradation efficiency from 94% to 61% compared with that in pure water; the hydroxyl radical-dominated degradation pathway involves hydroxylation, dehydroxylation, demethylation, ring-opening, with final mineralization into

[收稿日期] 2025-02-25
[基金项目] 上海市"科技创新行动计划"社会发展科技攻关项目(20DZ1204102)
[作者简介] 黄国庆(1986—),男,高级工程师,主要从事给排水和水利工程规划、研究及建设等工作,E-mail: 18659207725@139.com。
[通信作者] 侯英娜(1983—),女,高级工程师,主要从事给排水和水利工程规划、研究及建设等工作,E-mail: 18559039296@163.com。
许咏穗(1999—),女,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术,E-mail: 2132833@tongji.edu.cn。

CO_2, H_2O, and NH_4^+. [**Conclusion**] The UV/H_2O_2 process can effectively degrade TC, and the water quality parameters have a significant regulatory effect on the reaction efficacy. The experiment provides a reference for the optimization of antibiotic pollution control process.

Keywords advanced oxidation process(AOP); ultraviolet (UV); hydrogen peroxide (H_2O_2); tetracycline (TC); kinetics

四环素类抗生素(TCs)被广泛用于人类健康防护、动物疾病控制和农业饲料添加剂,具有抗菌效果强,生产成本低廉,致敏性低等特点[1]。近年来,它们还被认为是潜在的抗癌药物,引起了医学界的广泛关注[2]。四环素(TC)的分子结构式如图 1 所示。在生物代谢过程中,17%~80%的 TC 未被吸收,而是通过尿液和粪便的形式排出,因此在自然水体中也频繁地被检出[3]。研究表明,东洞庭湖表层水中 TCs 平均质量浓度为 14.08 ng/L[4],江苏省地表水中曾检出 20 ng/L 以上的 TCs,天津曾检出 42.5 ng/L 的 TCs[5]。成都市报道了 5 条主要河流的 TC 检出率约为 80%[6]。北京温榆河流域水体中 TCs 质量浓度最高可达 296.6 ng/L,而排放口可达 704.9 ng/L[7]。TC 类药物可在骨骼和牙齿等钙化组织中沉积,导致牙齿黄染、牙釉质发育异常,并可能对肝肾功能造成损害[8];另有文献表明,长期接触 TC 可能致癌[9];此外,含有抗生素的废水经过氯化处理后会产生致癌的消毒副产物,严重影响饮用水安全[10]。

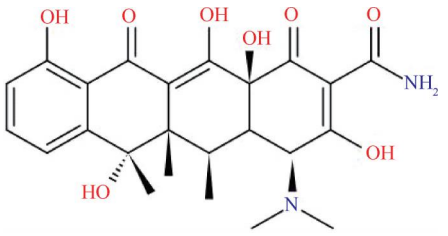


图 1 TC 分子结构式

Fig. 1 Molecular Structure Formula of Tetracycline

许多水处理方法被用于 TC 的降解,包括生物降解[11-12]、物理吸附[13-15]、高级氧化[16-21]等。例如广受关注的吸附材料降解 TC,有研究通过在纳米粒子 Fe_3O_4 中掺杂共价有机框架(COF)和 MIL-125(Ti),合成了一种新型吸附剂,对 TC 的最大吸附量可达 138.1 mg/g,主要机理涉及 π-π 堆叠作用、氢键作用、静电作用和络合作用[22]。可见,光催化材料降解 TC 是一个研究热点,例如 TiO_2 光催化[23]、Z 型 $LaCoO_3$/ZnO(LCZ)异质结光催化[24]等。紫外光(UV)耦合氧化剂、复合材料的催化氧化降解 TC 也有不少研究。Yang 等[25]开发了 UV/臭氧/过氧二硫酸盐工艺,在很宽的底物浓度、pH 及阴离子浓度范围内都可以很好地降解 TC,其产生作用的活性物质包括·OH、$SO_4^{\cdot-}$、$O_2^{\cdot-}$、$^1O_2$。过碳酸钠(SPC)被称为固体过氧化氢(H_2O_2),化学式为 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$,被认为是 H_2O_2 的替代物。Zhao 等[26]发现 UV/SPC 工艺对 TC 有良好的降解效能,在反应过程中检测到 3 种自由基:·OH、$\cdot CO_3^-$、$\cdot O_2^-$,其中,对 TC 降解起到最大作用的是·OH。这些研究表明产生·OH 的 UV/H_2O_2 工艺对于降解 TC 有良好的应用前景,但关于 UV/H_2O_2 体系对 TC 的降解效能与作用机制研究较少,缺乏实际水体作为水基质的试验结果,本文探究反应时间、H_2O_2 投加量、pH、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 对降解过程的影响,同时选择自来水厂砂滤后水作为水基质进行试验,为 UV/H_2O_2 高级氧化工艺降解饮用水处理过程中的 TC 提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:高锰酸钾、硫酸、草酸钛钾、氯化钠、硫酸钠和碳酸氢钠均为分析纯,H_2O_2 溶液质量分数大于 30%,TC 为色谱纯(99.5%),上述试剂购自上海国药集团有限公司。仪器:紫外-可见分光光度计(L9,上海仪电分析仪器有限公司),pH 计(PHS-3C pH,雷磁),电子天平(Sartorius,BSA124S),超纯水仪(Advantage A10, Milli-Q),反应器中 UV 灯(254 nm,10 W,GPH212T5L/4,Heraeus)。

1.2 试验方法

所有试验均在间歇式反应器中进行,反应条件:TC 初始质量浓度为 10 mg/L,光强为 4 mJ/($cm^2 \cdot s$),反应时间为 60 min;每隔 10 min 依次取样测定 TC 质量浓度。UV 准直光束反应装置如图 2 所示。该反应器的灯室核心构造由 1~5 支垂直排列的低压 UV 灯组成,这些 UV 灯发出的光线透过直径为 10 cm 的不锈钢准直管灯罩投射至下方的反应室中。灯棒下方设置了抽拉式挡光板,以实现对 UV 光强的精准调节与控制,确保试验条件的精确性。反应室中央设有 1 个 5 联旋转式反应平台,该平台水平放置于不锈钢管准直管下方 20 cm 处,可同时

容纳 5 组 50 mL 的玻璃烧杯作为反应容器。这种布局不仅提高了试验效率,更确保了各组反应体系在反应过程中能够均匀地吸收 UV,从而消除了因光照不均可能导致的试验误差。为确保反应体系内的物质分布均匀,每个反应器内放置了 1 枚转子。通过磁力搅拌器的驱动,这些转子在反应过程中持续旋转,有效维持了反应体系的均匀性。

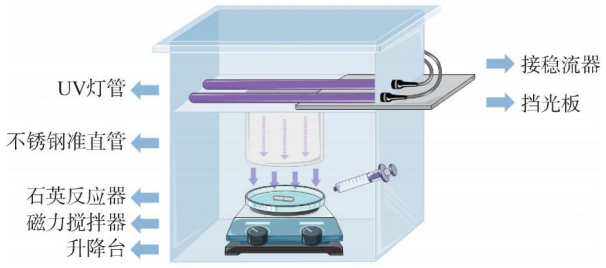


图 2 UV/H_2O_2 装置

Fig. 2 UV/H_2O_2 Reactor

1.3 分析方法

采用钛盐光度法检测体系中的低质量浓度 H_2O_2。其原理是 Ti^{4+} 与 H_2O_2 络合生成橙色物质,可在 400 nm 波长下进行测定。用高锰酸钾滴定法,将 H_2O_2 配制成 0、0.2、0.5、1、2、5、10、15、20、50 mg/L 的梯度溶液,加入 50 mL 比色管中,再向其中加入 2 mL(1+3)硫酸溶液和 2 mL 0.02 mol/L 草酸钛钾溶液,摇匀,等待 10 min 后,采用紫外-可见分光光度计于 400 nm 处测定其吸光度,绘制成标准曲线。建立的 H_2O_2 标准曲线如图 3 所示。随后,根据拟合曲线计算 H_2O_2 质量浓度。

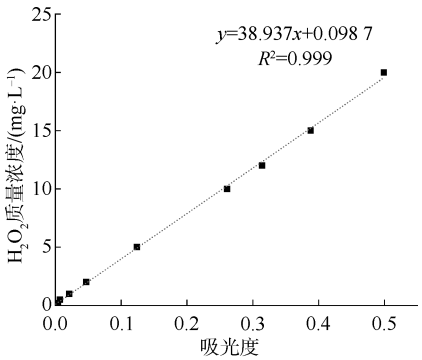
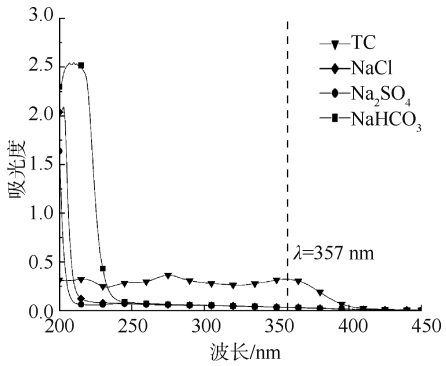


图 3 H_2O_2 质量浓度-吸光度拟合曲线

Fig. 3 Fitting Curve of H_2O_2 Concentration-Absorbance

利用 357 nm 波长处的吸光度表征 TC 质量浓度,该方法简单易行,为了确定在试验过程中添加的无机盐离子浓度对 TC 质量浓度检测产生明显影响,测定了质量浓度为 10 mg/L 的 TC、50 倍最大投加量的 NaCl、Na_2SO_4、$NaHCO_3$ 溶液在 200~500 nm 波长区间的吸光度曲线,如图 4 所示。当波长为 357 nm 时,3 种盐溶液对 TC 吸光度的影响很小,故 357 nm 处的吸光度可以用作表征 TC 质量浓度变化的指标。



注:λ—波长。

图 4 NaCl、Na_2SO_4、$NaHCO_3$、TC 溶液在 200~500 nm 波段的吸光度曲线

Fig. 4 Absorbance Curve of NaCl, Na_2SO_4, $NaHCO_3$, and TC Solutions in 200-500 nm Band

2 结果与讨论

2.1 动力学分析

为明确 UV/H_2O_2 对 TC 的降解特性,本文对 TC 的降解进行了动力学分析,试验结果如图 5 所示。

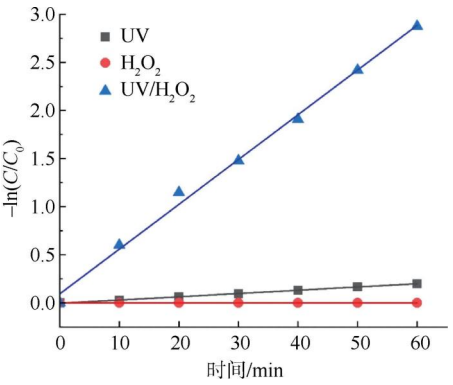


图 5 TC 在 UV、H_2O_2 和 UV/H_2O_2 下的降解情况

Fig. 5 Degradation of TC under UV, H_2O_2, and UV/H_2O_2

根据线性拟合结果,R^2>0.99,UV/H_2O_2 下 TC 的降解过程可视为拟一级反应。由式(1)和式(2)可知,拟合曲线斜率的绝对值即为降解的表观速率常数 k_{obs},由此可以计算得到在上述反应条件下,单独 UV 和 UV/H_2O_2 体系中 TC 降解的 k_{obs} 分别为 0.003 4 min^{-1} 和 0.094 min^{-1},即在 UV 耦合

的情况下,H_2O_2 体系中 TC 降解的 k_{obs} 提升了 27.6 倍,说明了 UV/H_2O_2 工艺对 TC 具有很强的降解能力。

$$-\frac{dC}{dt}=k_{obs}C \tag{1}$$

$$\ln\frac{C}{C_0}=-k_{obs}t \tag{2}$$

$$k_{obs}=k_{UV}+k_{H_2O_2}+k_{reactive\ species} \tag{3}$$

其中:C——反应时刻为 t 的 TC 质量浓度,mg/L;

C_0——反应体系的初始 TC 质量浓度,mg/L;

t——反应时间,min;

k_{UV}——由 UV 导致的 TC 直接光解的速率常数,min^{-1};

$k_{H_2O_2}$——由 H_2O_2 导致的 TC 直接分解的速率常数,min^{-1};

$k_{reactive\ species}$——由活性物种导致的 TC 降解的速率常数,min^{-1}。

由于光化学反应的表观降解速率并非 H_2O_2 的固有属性,而是受 H_2O_2 质量浓度、光源和 pH 等反应条件以及水中各类共存物质共同制约,因此需要探究各项工艺参数和水体共存物质对 UV/H_2O_2 体系降解效能的影响。由式(3)可知,TC 的 k_{obs} 由 k_{UV}、$k_{H_2O_2}$ 和 $k_{reactive\ species}$ 共同组成,而由 UV 导致 TC 直接光解的速率常数为 0.003 4 min^{-1},由 H_2O_2 导致的 TC 直接分解可以忽略不计,因此决定 TC 在 UV/H_2O_2 工艺中降解效能的关键在于体系中的活性物种,故需进一步对体系中存在的自由基情况进行分析。

2.2 UV/H_2O_2 降解 TC 的影响因素分析

2.2.1 H_2O_2 质量浓度的影响

H_2O_2 经 UV 激活后的光解是反应中初级自由基的直接来源,因此 H_2O_2 对体系中活性自由基浓度有着重要影响,从而间接决定了 TC 的表观降解速率。为了研究 H_2O_2 质量浓度对 TC 降解效果的影响,分别按梯度配制了质量浓度为 0、5、10、15、20 mg/L 的 H_2O_2 反应体系,并在初始 pH 值为 7.0,UV 波长为 254 nm,光强为 4.0 mJ/(cm^2·s)的条件下,同时反应 60 min,并每隔 10 min 依次取样测定 TC 含量,分析不同 H_2O_2 质量浓度下 TC 的降解行为和降解率,结果如图 6 所示。

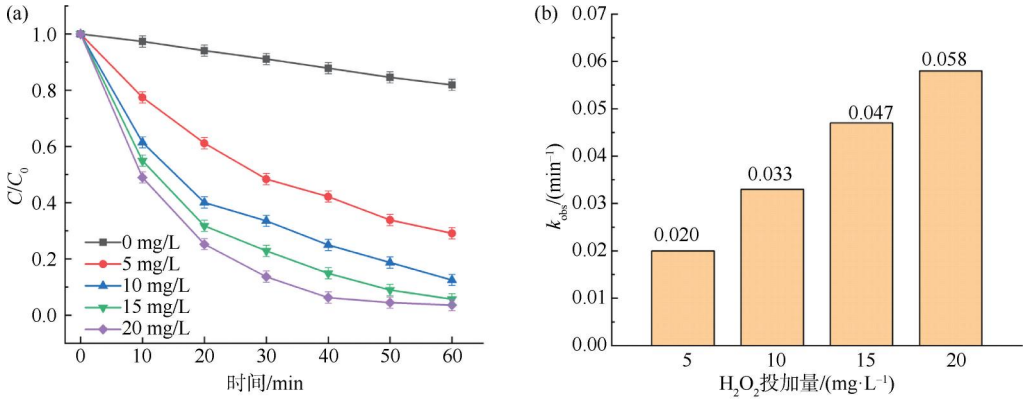


图 6 (a)H_2O_2 质量浓度对 TC 降解效果的影响;(b)UV/H_2O_2 体系中 TC 的 k_{obs} 与 H_2O_2 投加量的关系

Fig. 6 (a) Effect of H_2O_2 Mass Concentration on TC Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of TC in UV/H_2O_2 System and H_2O_2 Dosage

结果表明,随着 H_2O_2 质量浓度的增加,TC 的降解率呈显著上升趋势,最终的降解率依次为 18.10%、70.92%、87.54%、94.36%、96.44%。对降解过程进行动力学分析可知,TC 的降解速率随 H_2O_2 投加量的增加而逐步提升,质量浓度分别为 5、10、15、20 mg/L 的 H_2O_2 反应体系中,TC 降解的 k_{obs} 分别为 0.020、0.033、0.047、0.058 min^{-1}。这说明经 UV 活化后,H_2O_2 产生的·OH 能够大大提高 TC 的降解速率。此外,随着 H_2O_2 质量浓度的升高,反应速率的提升逐步趋于缓和。20 mg/L 和 15 mg/L 的 H_2O_2 曲线在反应后期趋近一致。这说明在低质量浓度下,H_2O_2 的促进作用更加明显。而在高质量浓度下,由于体系中·OH 已达到饱和状态,反应速率不再出现显著变化。综合考虑 TC 降

解率和 H_2O_2 利用率，选取 15 mg/L 作为最佳反应条件。

2.2.2 pH 的影响

pH 影响着 H_2O_2 在 UV 下的转化路径，也影响着污染物的存在形态。本试验分别使用 1.0 mol/L 的 NaOH 和 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液调整碱度和酸度，设计了 3 个 pH 值梯度，分别为 5、7、9，分析不同 pH 值下 TC 的降解效果。结果如图 7 所示。

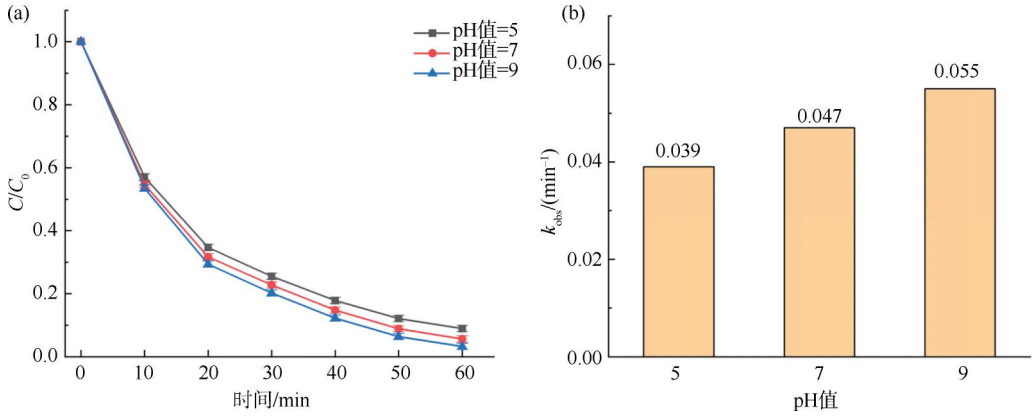


图 7 （a）pH 值对 TC 降解效果的影响；（b）UV/H_2O_2 体系中 TC 的 k_{obs} 与 pH 值的关系

Fig. 7 （a）Effect of pH Value on TC Degradation；（b）Relationship between k_{obs} of TC in UV/H_2O_2 System and pH Value

由图 7 可知，pH 值=5、7、9 时，TC 最终降解率分别为 91.07%、94.38%、96.72%。动力学分析证实了 TC 的降解速率将随着 pH 值的升高而升高，pH 值=5、7、9 时的 TC 降解 k_{obs} 分别为 0.039、0.047、0.055 min^{-1}，说明碱性条件对 TC 的降解更有利[27-28]。

在不同 pH 条件下，TC 有许多解离形式（TCH_3^+、TCH_2^0、TCH^-、TC^{2-}），表现出不同的理化特性，如图 8 所示。在 pH 值<3.1 时，TC 被质子化为 TCH_3^+，成为低活性分子，不易受到·OH 的攻击[10]。随着 pH 值的升高，TCH_2^0、TCH^- 和 TC^{2-} 的去质子化程度加深，从而使得光解率增加。Ge 等[29]发现 TC^{2-} 是光解速度最快的降解形式，其次是 TCH^- 和 TCH_2^0；与 TCH_2^0 相比，TCH^- 和 TC^{2-} 对·OH 的反应活性更高。

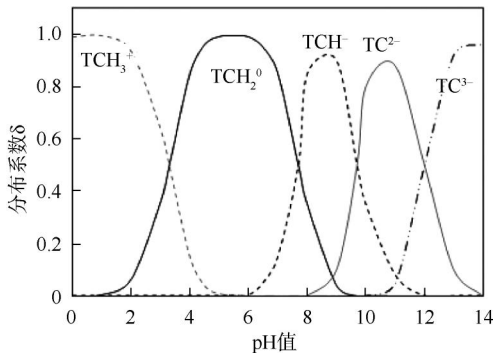


图 8 不同 pH 值条件下 TC 的存在形态变化[30]

Fig. 8 Changes of the Existence Form of TC with pH Value Variation[30]

2.2.3 Cl^- 的影响

Cl^- 在水环境中广泛存在。为分析不同 Cl^- 浓度下 TC 的降解行为，本试验使用 NaCl 晶体分别配制 1、10、50 mmol/L 的 Cl^- 浓度梯度，结果如图 9 所示。

总体而言，Cl^- 对降解率的影响并不显著。在 60 min 内，含 0~50 mmol/L Cl^- 的 TC 溶液的降解率分别为 94.38%、92.60%、92.60% 和 90.53%，显示出 Cl^- 浓度与降解率的负相关性，表明 Cl^- 具有一定的降解抑制作用。然而，在反应的前 10 min，4 种 TC 溶液中含 50 mmol/L Cl^- 的 TC 溶液降解率最高，达到 59.47%，又表现出 Cl^- 对降解反应的促进作用。由此可见，Cl^- 在高级氧化工艺降解有机物的过程中具有 2 种不同的效果。一方面，Cl^- 在反应前期加快了 TC 的降解速率；另一方面，Cl^- 最终降低了降解效率。而这种抑制作用在反应进行的 10~40 min 内被印证，含 1 mmol/L Cl^- 的 TC 溶液率先表现出一定的降解抑制，其他浓度下的 TC 溶液也呈现出类似的规律，并随着反应的推进和 H_2O_2 的消耗，4 种 TC 溶液的降解率逐步达到峰值。

Cl^- 的具体影响取决于 Cl^- 浓度和目标污染物的类型[31]。反应前期，Cl^- 与溶液中过量的 H_2O_2 反应生成 OCl^-［式(4)］。在水溶液中，次氯酸盐和次氯酸（HOCl）处于平衡状态[32-33]［式(5)］。在 UV 的照射下，HOCl 分解成·OH 和 Cl·［式(6)］，这些自

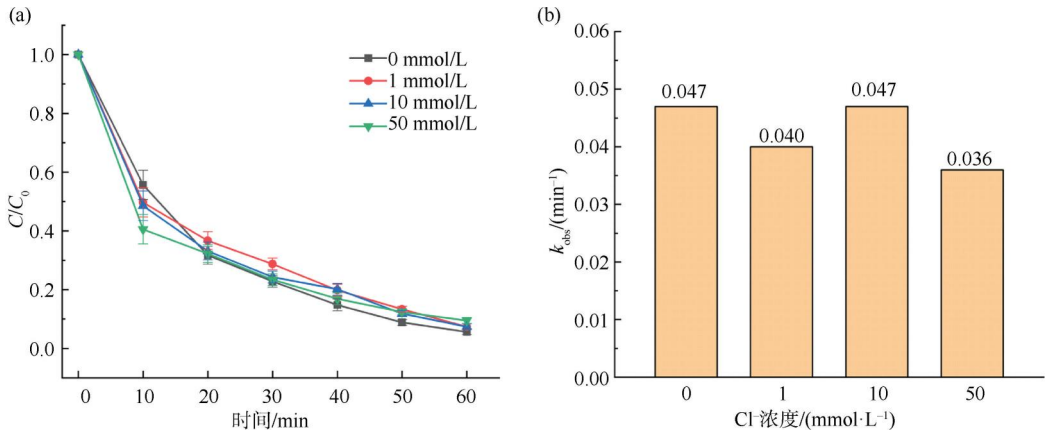


图 9 (a)Cl^-浓度对 TC 降解效果的影响;(b)UV/H_2O_2 体系中 TC 的 k_{obs} 与 Cl^-浓度的关系

Fig. 9 (a) Effect of Cl^- Concentration on TC Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of TC in UV/H_2O_2 System and Cl^- Concentration

由基可以将目标污染物的有机化学键分解成更小的化合物[34]。

$$Cl^- + H_2O_2 \rightarrow OCl^- + H_2O \quad (4)$$

$$H^+ + OCl^- \leftrightarrow HOCl \quad (5)$$

$$HOCl \xrightarrow{UV} \cdot OH + Cl\cdot \quad (6)$$

此外,Cl^-与·OH 反应生成 Cl·[式(7)~式(8)]。Cl·是具有高标准氧化还原电位的强氧化剂,可选择性地与富电子化合物发生反应。Cl·也可与氯化物反应生成 $Cl_2^{\cdot-}$[式(9)]。Cl·和 $Cl_2^{\cdot-}$与某些有机物的反应速率值与·OH 大致相似。

$$Cl^- + \cdot OH \rightarrow HOCl^{\cdot-} \quad (7)$$

$$HOCl^{\cdot-} + H^+ \rightarrow Cl\cdot + H_2O \quad (8)$$

$$Cl\cdot + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot-} \quad (9)$$

而反应后期,随着 H_2O_2 的消耗,Cl^-对自由基的清除作用逐渐体现出来[式(7)],降低了最终的降解率。

2.2.4 SO_4^{2-} 的影响

SO_4^{2-} 广泛存在于自然水体中,常被作为自由基的猝灭剂。此外,SO_4^{2-} 还可通过竞争吸附、络合或与其他离子形成沉淀,进而对降解过程的动力学产生影响。为进一步研究 SO_4^{2-} 在不同浓度下对 TC 降解的作用,本试验使用 Na_2SO_4 作为 SO_4^{2-} 来源,配制了 1、10 mmol/L 和 50 mmol/L 3 种浓度梯度溶液。试验结果如图 10 所示,揭示了 SO_4^{2-} 浓度对 TC 降解效率的影响。

由图 10 可知,在前 30 min 内,TC 的降解速率差别并不显著。前 10 min 内的降解速率由高到低为:含 1 mmol/L SO_4^{2-} 溶液>含 50 mmol/L SO_4^{2-} 溶液>含 10 mmol/L SO_4^{2-} 溶液>不含 SO_4^{2-} 溶液。含 1 mmol/L SO_4^{2-} 溶液的 TC 降解率在前 40 min 内最高。40 min 以后,4 种溶液的降解率由高到低为:不含 SO_4^{2-} 溶液>含 1 mmol/L SO_4^{2-} 溶液>含 10 mmol/L SO_4^{2-} 溶液>含 50 mmol/L SO_4^{2-} 溶液,降解率的值分别为 94.38%、92.60%、89.94%、86.39%。由此可见,SO_4^{2-} 在高级氧化工艺降解有机物的过程中存在一定的抑制作用[式(10)],但影响总体相对较小,不是·OH 的强清除剂[35-36]。

$$\cdot OH + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + OH^- \quad (10)$$

2.2.5 HCO_3^- 的影响

HCO_3^- 是水环境中常见的阴离子,对水体 pH 缓冲及氧化降解过程有着重要影响。本试验使用 $NaHCO_3$ 晶体分别配制 1、10、50 mmol/L 的浓度梯度溶液,以探究不同 HCO_3^- 浓度下 TC 的降解行为。结果如图 11 所示。

结果显示,在前 20 min 内,TC 的降解速率由高到低为:含 50 mmol/L HCO_3^- 溶液>含 10 mmol/L HCO_3^- 溶液>含 1 mmol/L HCO_3^- 溶液>不含 HCO_3^- 溶液。在前 10 min 内,4 种溶液降解率的对比尤为明显,分别为 70.12%、66.86%、60.06%、45.27%。这表明反应前期,HCO_3^- 对 TC 的降解有促进作用。20 min 之后,不含 HCO_3^- 的 TC 溶液降解率超过含 1 mmol/L HCO_3^- 溶液的 TC 溶液,HCO_3^- 的抑制作用

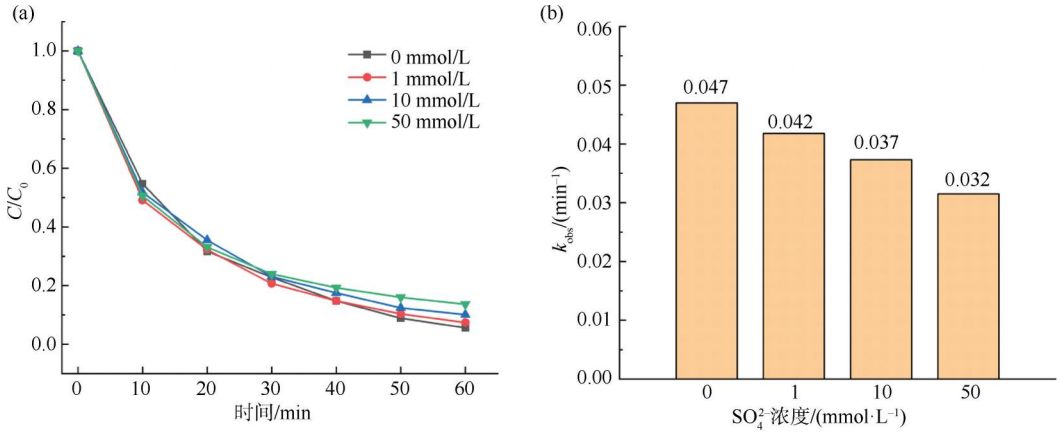


图 10 （a）SO_4^{2-} 浓度对 TC 降解效果的影响；（b）UV/H_2O_2 体系中 TC 的 k_{obs} 与 SO_4^{2-} 浓度的关系

Fig. 10 （a）Effect of SO_4^{2-} Concentration on TC Degradation；（b）Relationship between k_{obs} of TC in UV/H_2O_2 System and SO_4^{2-} Concentration

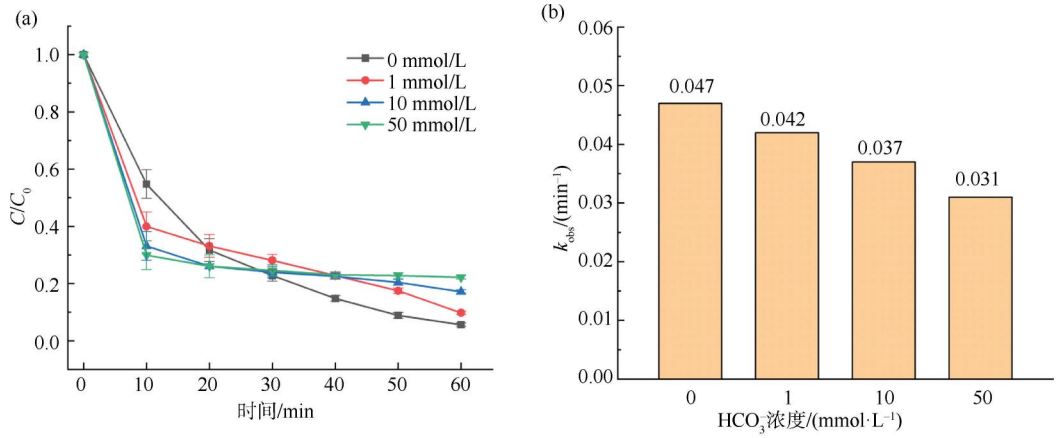


图 11 （a）HCO_3^- 浓度对 TC 降解效果的影响；（b）UV/H_2O_2 体系中 TC 的 k_{obs} 与 HCO_3^- 浓度的关系

Fig. 11 （a）Effect of HCO_3^- Concentration on TC Degradation；（b）Relationship between k_{obs} of TC in UV/H_2O_2 System and HCO_3^- Concentration

开始体现出来。40 min 以后，降解率由高到低的排序与前期完全相反：不含 HCO_3^- 溶液>含 1 mmol/L HCO_3^- 溶液>含 10 mmol/L HCO_3^- 溶液>含 50 mmol/L HCO_3^- 溶液，降解率的值分别为 94.38%、90.24%、82.84%、77.81%。由此可见，HCO_3^- 在高级氧化工艺降解有机物的过程中显示出 2 种不同的效果。一方面，HCO_3^- 的存在于前期加快了 TC 的降解速率；另一方面，HCO_3^- 最终降低了降解效率，且 HCO_3^- 浓度越高，TC 降解率越低。

HCO_3^- 是·OH 的强清除剂[37]，与·OH 反应可以生成 $CO_3^{\cdot-}$［式（11）］。在含 HCO_3^- 的水溶液中，HCO_3^-/CO_3^{2-} 之间存在酸碱平衡，而 CO_3^{2-} 同样能够与·OH 反应生成 $CO_3^{\cdot-}$［式（12）］。由于 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对·OH 具有较强的清除作用，体系中·OH 稳态浓度降低，污染物的降解过程受到抑制。因此，HCO_3^- 的存在导致了最终氧化降解效率的下降。然而在本试验中，HCO_3^- 在反应前期体现出了促进作用，很多研究也报道了这一现象[38-41]。其原因可能在于 TC 分子中含有多种富电子基团，如酚基和二甲基氨基。由 HCO_3^-/CO_3^{2-} 与·OH 反应生成的 $CO_3^{\cdot-}$ 能够快速地攻击这些富电子基团，促进 TC 的初始降解过程[38,42]。

$$HCO_3^- + \cdot OH \rightarrow CO_3^{\cdot-} + H_2O \quad (11)$$

$$CO_3^{2-} + \cdot OH \rightarrow CO_3^{\cdot-} + OH^- \quad (12)$$

2.3 实际水体中 TC 的降解

为了研究实际水体中 TC 降解情况，拟采用 B

水厂砂滤后水作为背景水质,配制 10 mg/L 的 TC 溶液。试验首先对 B 水厂砂滤后水的水质进行了检测,同时开展全波长扫描,水质参数如表 1 所示,扫描结果如图 12 所示。

表 1　B 水厂砂滤后水水质

Tab. 1　Water Quality after Sand Filtration in WTP B

项目	浑浊度/NTU	pH 值	高锰酸盐指数/(mg·L^{-1})	254 nm 处紫外吸收系数(UV_{254})/(cm^{-1})	溶解氧质量浓度/(mg·L^{-1})
值	0.121	7.34	1.42	0.024	9.83

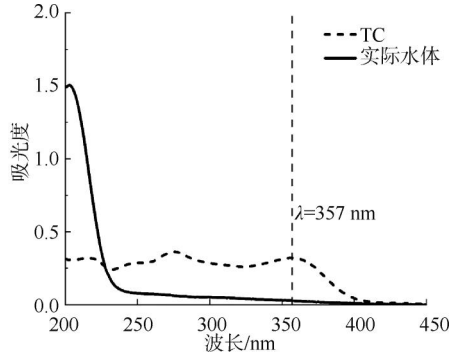


图 12　B 水厂砂滤后水、TC 溶液在 200~450 nm 波段的吸光度曲线

Fig. 12　Absorbance Curve of Water after Filtration in WTP B and TC Solution in 200-450 nm Band

当波长为 357 nm 时,实际水体对 TC 吸光度的影响很小,故 357 nm 的吸光度可以用作表征 TC 含量变化的指标。试验保持在初始 pH 值为 7.0、光强为 4 mJ/(cm^2·s)、H_2O_2 质量浓度为 15 mg/L 的条件下进行,每隔 10 min 依次取样测定 TC 质量浓度和 UV_{254},探究实际水体背景下 TC 的降解行为。结果如图 13 所示。

研究[43]表明,水中的天然有机物(NOM)可以刺激·OH 的生成;然而,NOM 本身作为自由基的受体可以消耗·OH,与 TC 产生了竞争关系。由图 13 可知,实际水体中所含的有机污染物对 TC 的降解存在很强的抑制作用。60 min 后,由超纯水(RO)配制的 TC 溶液(TC-RO)降解率为 94%,而以实际水体作为背景配制的 TC 溶液(TC-NOM)降解率为 61%。通过动力学分析,TC-RO 溶液 k_{obs} 是 TC-NOM 溶液的 2.47 倍。结果表明,含有 NOM 的 TC 溶液到反应后期降解率逐渐趋于平缓,这可能是由于溶液中 H_2O_2 已被消耗殆尽。

2.4　降解产物分析

由前述可知,UV/H_2O_2 工艺对 TC 的降解十分迅速,但 TC 的降解大多并非矿化,而是分解成小分子有机物。研究[44]表明,TC 本身在三维荧光扫描时会猝灭荧光,降低响应值。但在与·OH 反应后,在类腐殖酸区域会出现荧光峰。随着反应时间的延长,荧光峰强度减弱[45]。这说明 TC 经过·OH 降解后可能先生成类腐殖酸类小分子物质,再随着反应进一步降解。

许多研究对·OH 引导的 TC 降解机理进行了分析,主要包括羟基化反应、脱水反应、去甲基化反应、开环反应、脱氨基反应等[46],先形成小分子化合物,

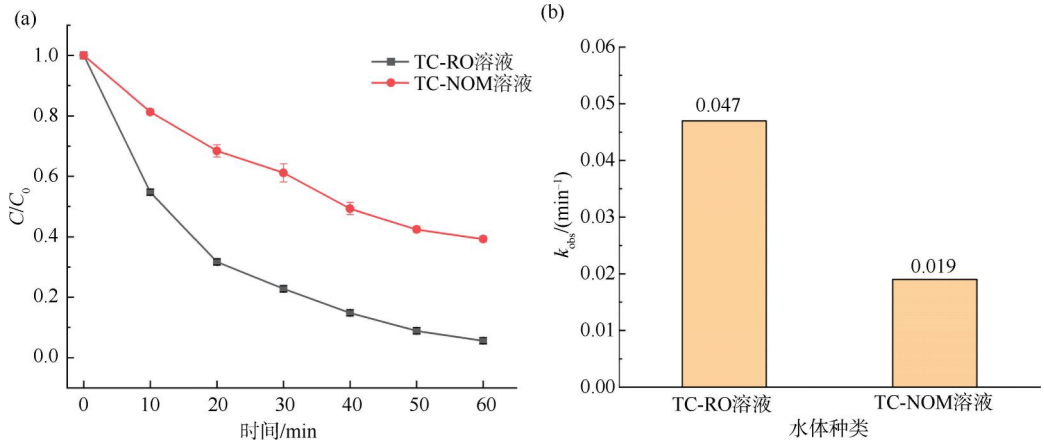


图 13　(a)不同水体对 TC 降解效果的影响;(b)UV/H_2O_2 体系中 TC 的 k_{obs} 与不同水体的关系

Fig. 13　(a) Effect of Different Water Bodies on TC Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of TC in UV/H_2O_2 System and Different Water Bodies

再随着反应的进行矿化为 CO_2、H_2O 和 NH_4^+[47-48]。 可能的初步降解产物和路径如图 14 所示。

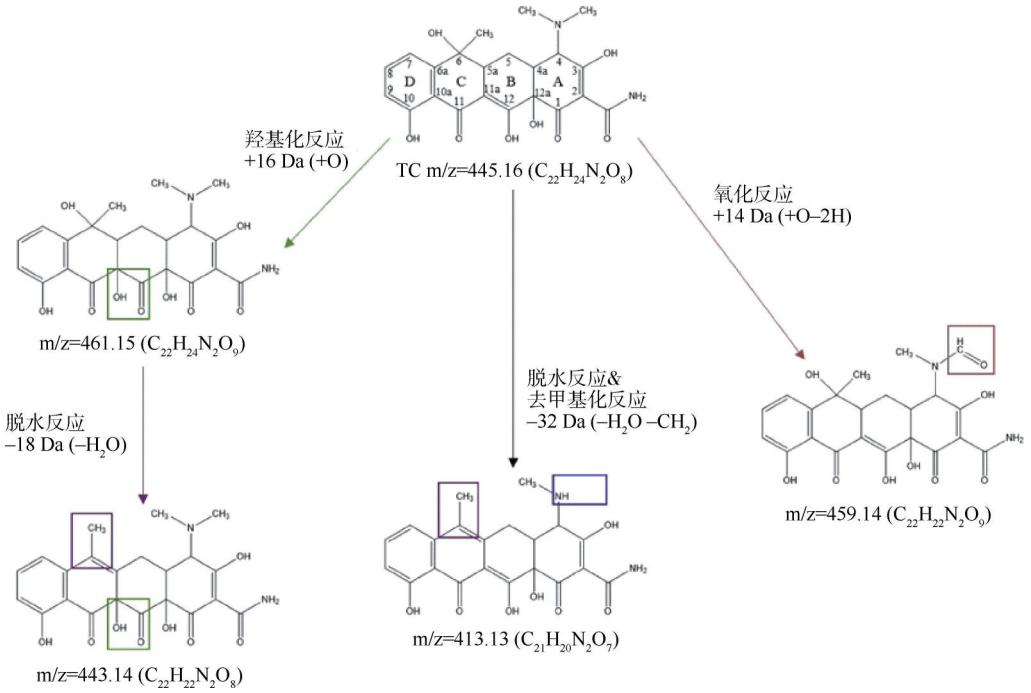


图 14 ·OH 攻击下 TC 可能的初步降解产物和路径[30]

Fig. 14 Possible Initial Degradation Products and Pathway of TC under ·OH Attack[30]

3 结论

(1)TC 在 UV/H_2O_2 工艺处理下的降解符合一级动力学模型。TC 具有一定的光敏性,在 UV 光照射下本身也可以发生分解,但速率较低。TC 在 H_2O_2 下几乎不降解。UV 光耦合了 H_2O_2 后,TC 的表观降解速率提升了 27.6 倍。

(2)H_2O_2 质量浓度越高,TC 降解速率越高。这一点在低质量浓度 H_2O_2 条件下体现得尤为明显。pH 值上升有利于 TC 的降解,碱性条件下的降解速率更快。这与 TC 的存在形态有关。Cl^-对 TC 的降解呈现两面性:前 10 min 为促进,而后表现为抑制。最终降解率均达到 90%以上,各组间只有轻微差异。故 Cl^-整体对 TC 的降解影响较小。SO_4^{2-} 对 TC 的降解呈现了一定的抑制作用,但影响总体较小。HCO_3^- 对 TC 的降解呈现了两方面的作用。HCO_3^- 的存在于前期加快了 TC 的降解速率,但最终降低了降解效率,且 HCO_3^- 浓度越高,降解率越低。实际水体中存在着 NOM 和各种离子,它们的存在大多与 TC 产生了竞争关系,抑制了 TC 和·OH 的反应。

(3)TC 在·OH 引导下的降解路径主要包括羟基化反应、脱羟基反应、去甲基化反应、开环反应、脱氨基反应。先形成小分子化合物,再随着反应矿化为 CO_2、H_2O 和 NH_4^+。

参考文献

[1] 王超越, 李超. 四环素类抗生素处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(6): 1807-1812.
Wang C Y, Li C. Research progress on the distribution and treatment technology of tetracycline antibiotics [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(6): 1807-1812.

[2] Li J Y, Qin Y, Zhao C H, et al. Tetracycline antibiotics: Potential anticancer drugs [J]. European Journal of Pharmacology, 2023, 956: 175949. DOI: 10.1016/j. ejphar. 2023. 175949.

[3] Harrower J, Mcnaughtan M, Hunter C, et al. Chemical fate and partitioning behavior of antibiotics in the aquatic environment—A review[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2021, 40(12): 3275-3298.

[4] 宋冉冉, 国晓春, 卢少勇, 等. 东洞庭湖表层水体中抗生素及抗性基因的赋存特征与源分析[J]. 环境科学研究, 2021, 34(9): 2143-2153.
Song R R, Guo X C, Lu S Y, et al. Occurrence and source analysis of antibiotics and antibiotic resistance genes in surface water of east Dongting Lake Basin [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(9): 2143-2153.

[5] 张国栋, 董文平, 刘晓晖, 等. 我国水环境中抗生素赋存、归趋及风险评估研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(7):

1491-1500.
Zhang G D, Dong W P, Liu X H, et al. Occurrence, fate and risk assessment of antibiotics in water environment of China[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1491-1500.

[6] 韩迁, 张玉娇, 赖承钺, 等. 成都市河流中四环素、喹诺酮类抗生素污染特征及生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2023, 32(11): 1922-1932.
Han Q, Zhang Y J, Lai C Y, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of tetracycline and quinolone antibiotics in rivers of Chengdu[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2023, 32(11): 1922-1932.

[7] Zhang Q Q, Jia A, Wan Y, et al. Occurrences of three classes of antibiotics in a natural river basin: Association with antibiotic-resistant *Escherichia coli* [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14317-14325.

[8] 临床常用四环素类药物合理应用多学科专家共识编写组, 中华预防医学会医院感染控制分会, 中国药理学会临床药理分会. 临床常用四环素类药物合理应用多学科专家共识[J]. 中华医学杂志, 2023, 103(30): 2281-2296.
Editing Group for Multidisciplinary Expert Consensus on the Rational Use of Tetracyclines Commonly Used in Clinical Practice, Hospital Infection Control Branch of Chinese Preventive Medicine Association, Clinical Pharmacology Branch of Chinese Pharmacological Society. Multidisciplinary expert consensus on the rational use of tetracyclines commonly used in clinical practice [J]. Chinese Medical Journal, 2023, 103(30): 2281-2296.

[9] Chen T W, Luo L, Deng S H, et al. Sorption of tetracycline on H_3PO_4 modified biochar derived from rice straw and swine manure[J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 431-437. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.074.

[10] Mohammed A A, Al-Musawi T J, Kareem S L, et al. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(3): 4629-4643.

[11] Chen J F, Yang Y W, Liu Y Y, et al. Bacterial community shift and antibiotics resistant genes analysis in response to biodegradation of oxytetracycline in dual graphene modified bioelectrode microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2019, 276: 236-243. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.01.006.

[12] De Cazes M, Belleville M P, Petit E, et al. Design and optimization of an enzymatic membrane reactor for tetracycline degradation[J]. Catalysis Today, 2014, 236: 146-152. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.02.051.

[13] Dai J W, Meng X F, Zhang Y H, et al. Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water[J]. Bioresource Technology, 2020, 311: 123455. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123455.

[14] Liu H D, Xu G R, Li G B. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 587: 271-278. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.12.014.

[15] Masrura S U, Abbas T, Heidari H, et al. Density functional theory for selecting modifiers for enhanced adsorption of tetracycline in water by biochar [J]. Waste Disposal & Sustainable Energy, 2023, 5(1): 25-35.

[16] Shan Y X, Liu Y Y, Feng L, et al. Magnetic Fe_3O_4-C@ MoS_2 composites coordinated with peroxymonosulfate catalysis for enhanced tetracycline degradation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 989: 174318. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174318.

[17] Shkir M, Aldirham S H, Alfaify S, et al. A novel BiOBr/rGO photocatalysts for degradation of organic and antibiotic pollutants under visible light irradiation: Tetracycline degradation pathways, kinetics, and mechanism insight[J]. Chemosphere, 2024, 357: 141934. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141934.

[18] Sun H, Xie Z G, Yang J, et al. Preparation of NiO/BiOCl composite by impregnation for photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 164: 112431. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112431.

[19] Ji L Y, Li K, Gao M, et al. Elucidating tetracycline degradation in a coupled system of photocatalysis combined with Bacillus cereus[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 57: 104616. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104616.

[20] Chi C B, Huo B Q, Liang Z D, et al. Study on tetracycline degradation in wastewater based on zero-valent nano iron assisted micro-nano bubbles[J]. Alexandria Engineering Journal, 2024, 86: 577-583. DOI: 10.1016/j.aej.2023.12.004.

[21] Zou X Y, Wang J Z, Lv G J, et al. Fe-MFI zeolite-encapsulated copper oxide with excellent re-usability for efficient tetracycline degradation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 360: 112735. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112735.

[22] Zeng Z Y, Zhou D D, Yang S T, et al. A novel Ti-based magnetic MOFs combined with COF for tetracycline and tebuconazole removal from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111336. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111336.

[23] Huang Z, Liu H C. Insights into the pathways, intermediates, influence factors and toxicological properties in the degradation of tetracycline by TiO_2-based photocatalysts [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110587. DOI: 10.1016/j.jece.2023.110587.

[24] Zhang Y, Zhang Q Y, Xing K C, et al. Construction of Z-scheme heterojunction $LaCoO_3$ modified ZnO for photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. Catalysis Communications, 2024, 186: 106815. DOI: 10.1016/j.catcom.2023.106815.

[25] Yang F R, Wang D B, Zhang X Y, et al. Synergistic effects of peroxydisulfate on UV/O_3 process for tetracycline degradation:

Mechanism and pathways[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(10): 109599. DOI: 10.1016/j.cclet.2024.109599.

[26] Zhao L Y, Zhao Y G, Jin C J, et al. Removal of tetracycline by ultraviolet/sodium percarbonate (UV/SPC) advanced oxidation process in water[J]. Environmental Research, 2024, 247: 118260. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118260.

[27] Wu P H, Li Y, Wu P H, et al. Microbial fuel cell-driven alkaline thermal hydrolysis for pretreatment of wastewater containing high concentrations of tetracycline in the cathode chamber[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104659. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104659.

[28] Gao L H, Yang J H, Cai J, et al. Visible light driven degradation of tetracycline hydrochloride in the presence of ruthenium photosensitizer [J]. Environmental Engineering Science, 2023, 40(1): 29-37.

[29] Ge L K, Dong Q Q, Halsall C, et al. Aqueous multivariate phototransformation kinetics of dissociated tetracycline: Implications for the photochemical fate in surface waters[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(16): 15726-15732.

[30] Han C H, Park H D, Kim S B, et al. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment [J]. Water Research, 2020, 172: 115514. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115514.

[31] Varank G, Can-Güven E, Yazici Guvenc S, et al. Oxidative removal of oxytetracycline by UV-C/hydrogen peroxide and UV-C/peroxymonosulfate: Process optimization, kinetics, influence of co-existing ions, and quenching experiments[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103327. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103327.

[32] Miao J, Sunarso J, Duan X G, et al. Nanostructured Co-Mn containing perovskites for degradation of pollutants: Insight into the activity and stability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 349: 177-185. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.054.

[33] Eslami A, Mehdipour F, Lin K A, et al. Sono-photo activation of percarbonate for the degradation of organic dye: The effect of water matrix and identification of by-products[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 100998. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100998.

[34] Xiang Y Y, Fang J Y, Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process[J]. Water Research, 2016, 90: 301-308. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.069.

[35] Shah N S, He X X, Khan H M, et al. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 584-592. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.019.

[36] Ao X W, Liu W J. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 629-637. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.089.

[37] Senobari S, Nezamzadeh-Ejhieh A. A p-n junction NiO-CdS nanoparticles with enhanced photocatalytic activity: A response surface methodology study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 257: 173-183. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.096.

[38] Zhang R C, Sun P Z, Boyer T H, et al. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H_2O_2, and UV/PDS [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(5): 3056-3066.

[39] Liu Y Q, He X X, Fu Y S, et al. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254nm activation of persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 305: 229-239. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.043.

[40] Chen L W, Cai T M, Cheng C, et al. Degradation of acetamiprid in UV/H_2O_2 and UV/persulfate systems: A comparative study [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 1137-1146. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.107.

[41] Zhang Y Q, Zhang J F, Xiao Y J, et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H_2O_2 and UV/persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 526-534. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.085.

[42] Hoang N T, Mwazighe F M. The various effects of hydrogen phosphate and bicarbonate in the degradation of some pollutants in the UV/chlorine and the UV/H_2O_2 processes[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 57: 104646. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104646.

[43] Luo J Y, Li X Y, Li Q, et al. Degradation of triclocarban aqueous solution through UV irradiation-activated sodium persulfate process [J]. Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science, 2017, 37(9): 3324-3331.

[44] Shi Y J, Xing S F, Wang X H, et al. Changes of the reactor performance and the properties of granular sludge under tetracycline (TC) stress[J]. Bioresource Technology, 2013, 139: 170-175. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.037.

[45] 臧纪, 陈正杰, 叶钦, 等. 水合氧化铁催化类 Fenton 反应降解水中四环素[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3579-3589.
Zang J, Chen Z J, Ye Q, et al. Degradation of tetracycline in aqueous solution via a Fenton-like reaction catalyzed by hydrous ferric oxide[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(10): 3579-3589.

[46] Yu X D, Lin X C, Li W G, et al. Effective removal of tetracycline by using biochar supported Fe_3O_4 as a UV-Fenton catalyst[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2019, 35(1): 79-84.

[47] Zhu X D, Wang Y J, Sun R J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO_2 [J]. Chemosphere, 2013, 92(8): 925-932.

[48] Wang X N, Jia J P, Wang Y L. Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 274-282. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.011.