



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912120

中图分类号 X511

文献标识码 A

陈湘铃, 黄振山, 明嵩, 等. 臭氧-过硫酸钠高级氧化降解土霉素废气[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3102-3110.

CHEN Xiangling, HUANG Zhenshan, MING Song, et al. Degradation of oxytetracycline-containing waste gas by advanced oxidation of ozone/persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3102-3110.

## 臭氧-过硫酸钠高级氧化降解土霉素废气

陈湘铃<sup>1,2</sup>, 黄振山<sup>1,2</sup>, 明嵩<sup>1,2</sup>, 焦怀勇<sup>1,2</sup>, 张再利<sup>1,2</sup>, 樊青娟<sup>1,2</sup>, 魏在山<sup>1,2,\*</sup>

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275

2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275

第一作者: 陈湘铃(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 废气治理技术。E-mail: 627534712@qq.com

\*通信作者: 魏在山(1968—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气污染控制。E-mail: wzs89@126.com

**摘要** 为去除禽畜养殖粪便高温堆肥过程产生的土霉素(OTC)废气, 采用臭氧-过硫酸钠(O<sub>3</sub>/PS)高级氧化方法, 在喷淋装置中降解土霉素(OTC)废气。通过对比不同条件下装置对 OTC 废气的去除率, 考察了 O<sub>3</sub> 及 PS 对 OTC 废气去除率及耦合作用。结果表明: O<sub>3</sub>/PS 喷淋塔对 OTC 去除率可达 94.7%, O<sub>3</sub> 直接氧化作用的加入使 OTC 的去除率提高了 6.2%~15.9%; 加入 PS 后, OTC 的去除率增加了 13.9%~23.2%, 这是由 8.6%~13.7% 的·OH 氧化作用和 4.5%~7.5% 的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 氧化作用引起的。结合高分辨液质联用仪(LC-TOF-MS/MS)分析 OTC 的降解产物, 可以看出, OTC 在 O<sub>3</sub>/PS 喷淋塔中经过 O<sub>3</sub>、·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的氧化后, 生成了 4 种主要中间产物, 即 C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 和 C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>。由此可知, OTC 废气能被喷淋装置有效去除, 并被 O<sub>3</sub>/PS 氧化降解。以上研究结果为含 OTC 废气的产生、检测和处理提供了参考。

**关键词** 土霉素; 臭氧; 过硫酸钠; 自由基; 高级氧化; 耦合作用

作为新兴药类污染物的抗生素, 被大量用作兽药投加到禽畜养殖中, 这些抗生素在动物肠道中无法被完全吸收, 多达 30%~90% 的母体化合物会通过粪便或尿液排出<sup>[1]</sup>。四环素类抗生素的广泛使用使得动物粪便中残留大量的四环素<sup>[2]</sup>。动物粪便中的抗生素可利用高温堆肥处理技术来降解, 堆肥温度可达 70 °C<sup>[3]</sup>, 甚至 90 °C<sup>[4]</sup>。土霉素(OTC)经过堆肥后的降解产物仍是大分子物质 EOTC ( $m/z=461$ )、 $\alpha$ -apo-OTC ( $m/z=443$ ) 和  $\beta$ -apo-OTC ( $m/z=443$ )<sup>[5]</sup>。堆肥中混合的抗生素、ARGs 及菌体可被释放到大气环境中, 人体长期暴露在这种环境中会导致传染病、毒性影响、过敏和癌症等风险<sup>[6]</sup>, 并且 ARGs 会降低抗生素治疗的功效<sup>[4]</sup>。

近年来, 处理 OTC 的方法多种多样, 包括高级氧化、吸收法、化学氧化、电化学和生物法等<sup>[7]</sup>。KARPOV 等<sup>[8]</sup>用 Fe(III) 和 Mn(IV) 来降解 OTC; ÇELIK 等<sup>[9]</sup>在膜生物反应器中用硝化菌降解 OTC; HARRABI 等<sup>[10]</sup>用河口沉积物中原生的细菌来降解 OTC; LI 等<sup>[11]</sup>和 USLU 等<sup>[12]</sup>用臭氧氧化来降解 OTC。臭氧能快速与有害有机物反应并将其分解, 将有机物降解成更简单的产物<sup>[11, 13]</sup>。为提高 O<sub>3</sub> 对有机污染物的降解效率, 常将 O<sub>3</sub> 氧化与其他氧化过程结合起来, 如 UV/O<sub>3</sub> 预处理 PAHs、VOCs、CPs、APs 和 DBPs<sup>[14-15]</sup>, O<sub>3</sub>/微波降解活性污泥<sup>[16]</sup>, 臭氧-过硫酸钠(O<sub>3</sub>/PS)降解布洛芬<sup>[17]</sup>、硝

收稿日期: 2019-12-19; 录用日期: 2020-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21677178)

基苯<sup>[18]</sup>、渗滤液<sup>[19]</sup>和氯苯甲酸<sup>[20]</sup>。在这些与臭氧结合的方法中, PS 具有强氧化性、宽的酸碱度范围、高溶解性<sup>[21]</sup>, 且 PS 产生的 $\text{SO}_4^-$ 自由基会选择性地与土霉素的富含电子的芳香族或共轭双键部分反应<sup>[22]</sup>。因此, 以 $\text{O}_3/\text{PS}$ 技术降解 OTC 具有较好的适用性。目前, 关于 OTC 的研究主要集中在水体和土壤, 含 OTC 的废气处理在国内外却鲜见报道。本研究采用 $\text{O}_3/\text{PS}$ 协同降解废气中的 OTC, 在雾化喷淋装置中探究 $\text{O}_3$ 及 PS 对废气中 OTC 的去除率, 并解析各去除作用的贡献率, 通过 LC-TOF-MS/MS 对 OTC 的降解产物进行分析鉴定, 推测降解机理与途径, 以为含 OTC 废气处理产业化应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置与步骤

$\text{O}_3/\text{PS}$ 协同降解 OTC 废气的实验装置如图 1 所示。喷淋塔由 $D \times H = 3 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ 的透明玻璃柱构成, 玻璃柱外包覆锡纸避光。喷淋液由雾化喷嘴(孔径 $0.8 \text{ mm}$ )形成喷雾后, 均匀喷入。模拟 OTC 废气采用动态法配制, 通过加热和鼓吹 OTC 浓溶液制得, 将装有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  OTC 溶液的孟氏洗瓶(500 mL)放入恒温水浴锅(BHS-2)中加热( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 同时用空气压缩机泵入空气, 鼓泡吹出含 OTC 的混合气体。由台式臭氧发生器(CH-ZTW6G)产生的臭氧和 OTC 废气混合后, 一起从底部进入喷淋塔, 混合气在上升过程中与喷淋液接触、反应, 经过 $\text{O}_3/\text{PS}$ 降解后的废气从喷淋塔顶部排出; 反应后的喷淋液流入循环槽中, 在潜水泵的作用下重新进入喷淋塔, 每运行 $0.5 \text{ h}$ , 更换新鲜喷淋液。实验所涉及的溶液均由超纯水配制。

$\text{O}_3/\text{PS}$ 喷淋塔对 OTC 的去除性能实验在 OTC 进气流量为 $2.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{O}_3$ 进气流量为 $0.9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 雾状喷淋液流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下进行。实验包括 4 个步骤。

1) 控制进气 OTC 浓度为 $(0.7 \pm 0.1) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 通过改变进气中 $\text{O}_3$ 的浓度和喷淋液中 PS 的浓度, 研究 $\text{O}_3$ 和 PS 剂量对 OTC 去除率的影响。喷淋液中 PS 的投加量分别为 $0, 0.5, 1, 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 以超纯水作为空白组(投加量为 $0$ )。 $\text{O}_3$ 浓度梯度设为 $0, 128.58, 385.74, 514.32, 771.48 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 以空气作为空白组(浓度为 $0$ )。

2) 通过控制 $\text{O}_3$ 和 PS 来探究 $\text{O}_3$ 和 PS 对 OTC 的去除作用及贡献率。实验分为 4 组: 空白组(超纯水和空气)、单独 $\text{O}_3$ 、单独 PS 和 $\text{O}_3/\text{PS}$ 协同, 其中 PS 的浓度均为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{O}_3$ 的浓度均为 $514.32 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3) 通过控制 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 来区分 2 种自由基分别对 OTC 的去除作用及贡献率。实验分为 4 组: 无自由基、 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 、淬灭 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 、淬灭 $\cdot\text{OH}$ 。空气和超纯水作为运行条件时无自由基产生,  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  PS 和 $514.32 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{O}_3$ 结合时能同时产生 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ , 加入乙醇(EtOH)可以同时淬灭 $\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ , 加入叔丁醇(TBA)就只淬灭 $\cdot\text{OH}$ 。2 种淬灭剂以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的剂量加投到 $2 \text{ L}$ 的 PS 喷淋液中。

4) 验证自由基的存在, 并定量观察自由基的产生量。OTC 废气发生装置中的 OTC 溶液换成超纯水, 在 PS 喷淋液中加 $50 \text{ mL}$ 对苯二甲酸( $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。实验分为 3 组:  $514.32 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{O}_3$ ,  $514.32$

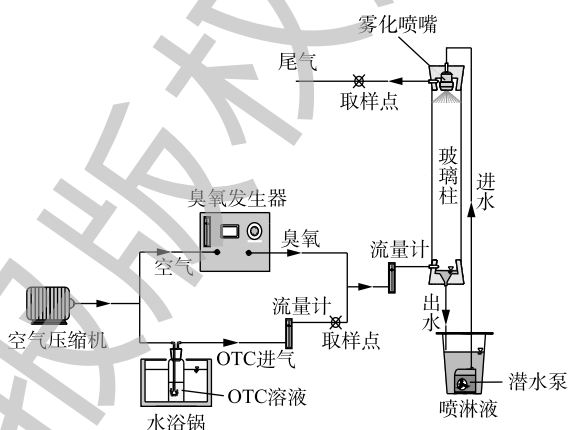


图 1 臭氧-过硫酸钠协同处理土霉素废气装置

Fig. 1 Coordinated treatment device of OTC-containing waste gas with ozone-sodium persulfate

$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3+2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}$ ,  $514.32\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3+2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}+\text{EtOH}$ 。在装置运行 2、5、8 min 后, 取反应后的喷淋液 2 mL, 再用超纯水稀释 4 倍后, 检测对苯二甲酸被  $\cdot\text{OH}$  氧化后的荧光产物强度。

## 1.2 分析与计算方法

臭氧浓度用臭氧检测仪 (ZCP- $\text{O}_3$ ) 检测, 测量范围为  $0\sim 2143\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 强度用荧光分光光度计 (SHIMADZU RF-6000) 间接检测, 激发光波长为 315 nm, 发射波长为 370~520 nm。气体和液体流量采用玻璃转子流量计 (LZB-3) 控制, 量程分别为  $0\sim 1.5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $0\sim 100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

OTC 进出气浓度检测方法: 用 1 mL 甲醇在采样点吸收含 OTC 的混合气 5 min 后, 再用紫外可见分光光度计在 354 nm 波长处测量吸收液的吸光度, 根据标准曲线换算出吸收液中 OTC 浓度, 再以式 (1) 换算出 OTC 在进气和出气中的浓度。

$$C_g = (C_1 V_1) / (t Q_g) \quad (1)$$

式中:  $C_g$  为空气中 OTC 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_1$  为吸收液中 OTC 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V_1$  为吸收液体积, mL;  $t$  为吸收时间, min;  $Q_g$  为取样口的气体流量,  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (进气口为 OTC 进气流量, 出气口为进气 OTC 流量和  $\text{O}_3$  进气流量之和)。由于气体发生温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 高温 OTC 废气携带了水蒸气, 1 mL 的甲醇吸收液同时起到冷凝和吸收的作用, 因此, 吸收后的溶液为甲醇、水和 OTC 的混合液, 即  $V_1$  为混合液的总体积。

OTC 中间产物的鉴定采用高分辨液质联用仪 (Ultimate3000-timsTOF) 和 Hypersil GOLD C18 柱 ( $1.9\text{ }\mu\text{m}$ ,  $2.1\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ ), 样品注射体积为  $3\text{ }\mu\text{L}$ , 柱温为  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 流速为  $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。流动相为 0.1% 甲酸 (A) 和乙腈 (B), 洗脱过程为梯度洗脱:  $0\sim 2\text{ min}$ ,  $5\%\sim 60\%\text{ B}$ ;  $2\sim 8\text{ min}$ ,  $60\%\sim 100\%\text{ B}$ ;  $8\sim 10\text{ min}$ ,  $100\%\text{ B}$ ;  $10\sim 12\text{ min}$ ,  $5\%\text{ B}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{O}_3$ /PS 喷淋塔对 OTC 的去除性能

臭氧-过硫酸钠喷淋协同降解 OTC 的去除性能如图 2 所示。空气和超纯水代替  $\text{O}_3$  和 PS 的空白组 ( $0\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3+0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}$ ) 对 OTC 的去除率为 64.5%。当空气 ( $0\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3$ ) 和  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}$  喷淋液协同作用时, 喷淋塔对 OTC 的去除率为 65.5%, 说明单独的 PS 达到的去除率和空白组相差甚微。当  $514.32\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3$  和超纯水 ( $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}$ ) 协同作用时, 喷淋塔对 OTC 的去除率为 79.9%, 比空白组高了 15.4%, 说明单独的  $\text{O}_3$  可以去除部分 OTC。当  $514.32\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3$  和  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}$  喷淋液协同作用时, OTC 去除率为 94.7%, 较单独的 PS 对 OTC 的去除率增加了 29.1%, 较单独的  $\text{O}_3$  对 OTC 的去除率增加了 14.9%。因此, 在相同 OTC 进气浓度下,  $\text{O}_3$  和 PS 协同降解 OTC 的去除率比单独的  $\text{O}_3$  或单独的 PS 高。此外, OTC 的去除率与  $\text{O}_3$  和 PS 的剂量呈正相关。以  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PS}$  作为喷淋液, 通入的  $\text{O}_3$  浓度从  $514.32\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  降到  $128.58\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时, OTC 去除率由 94.7% 降至 89.1%; 通入  $514.32\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\text{O}_3$  时, 在 PS 浓度由  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的过程中, OTC 去除率由 94.7% 降至 85.5%。

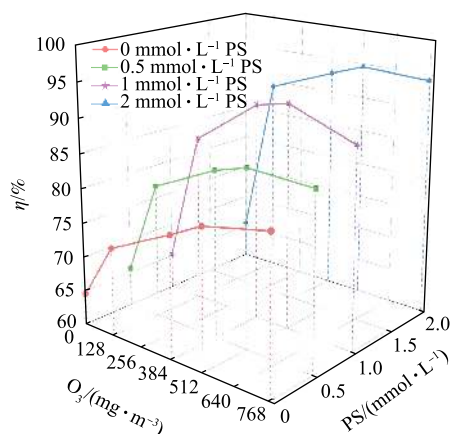


图 2  $\text{O}_3$  和 PS 剂量对 OTC 去除率的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{O}_3$  and PS doses on OTC removal efficiency

## 2.2 O<sub>3</sub> 和 PS 对 OTC 去除率的贡献

如图 3 所示, 根据 4 种条件下 OTC 的去除率的差异, 探究了 PS 和 O<sub>3</sub> 对 OTC 去除作用的贡献率。当 OTC 进气浓度为 0~1.2 mg·m<sup>-3</sup> 时, 单独 PS 喷淋所达到的去除率和空白组相差无几, 为 50%~65%; 单独 O<sub>3</sub> 作用时, OTC 去除率为 58%~80%, 较空白组高 6.2%~15.9%; 同时存在 O<sub>3</sub> 和 PS 时, OTC 去除率为 81%~95%, 较空白组高 25.6%~31.5%, 较单独 O<sub>3</sub> 时高 13.9%~23.2%。PS 需要 O<sub>3</sub>、催化剂等活化剂活化后才能产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 自由基, 因此, 单独的 PS 缺乏激活因子, 无 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 氧化剂的产生, OTC 的去除率很难得到提升<sup>[18, 23]</sup>。由于 O<sub>3</sub> 对有机物有氧化作用, 能降解土霉素<sup>[18]</sup>, 故单独臭氧时, OTC 的去除率较空白组高。

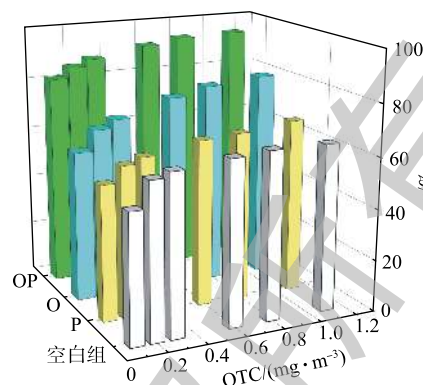
当 O<sub>3</sub> 和 PS 协同时, O<sub>3</sub> 活化产生的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 对含不饱和键和芳香环的污染物有较高的去除率, 可选择性地高效去除具有不饱和键和芳香环等结构的 OTC; 同时 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 也会促进臭氧分解产生 ·OH<sup>[18]</sup>, 两者的链式反应加快了 OTC 的降解。在没有氧化剂的条件下, 抗生素在水溶液中的降解方式为光解和水解<sup>[24]</sup>。本实验中喷淋塔外包覆了锡纸避光, 避免了光解对 OTC 去除的影响。实验条件下 (25 °C, pH=7, 避光), 土霉素在纯水中水解速率为 (0.101±0.002) d<sup>-1</sup><sup>[25]</sup>。因此, 空白组对 OTC 的去除主要是超纯水的吸收作用, 土霉素仍以母体形式转移到了水相中, 装置运行 20 min, 循环液中吸收的 OTC 浓度为 0.487 mg·L<sup>-1</sup>。而 O<sub>3</sub>/PS 的加入带来了臭氧及自由基的氧化作用, 氧化作用使土霉素降解为较小分子质量的产物, 也降低了吸收在循环液中的土霉素的浓度。装置运行 20 min 后, 循环液中吸收的 OTC 浓度为 0.039 mg·L<sup>-1</sup>。因此, 在 O<sub>3</sub>/PS 协同降解 OTC 废气的体系中, 雾化喷淋液吸收了 50.0%~65.1% 的 OTC, O<sub>3</sub> 的氧化作用增加了 6.2%~15.9% 的去除率, 加入 PS 后, 因为生成了 ·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 加速了 OTC 的氧化, 去除率提高了 13.9%~23.2%。

随着进气 OTC 浓度的增大, OTC 的去除率随之升高。在 O<sub>3</sub> 和自由基氧化降解 OTC 的过程中, 发生电子转移, 产生以 C 为中心的自由基中间体。OTC 在 ·OH 自由基的攻击下, 电子转移到 —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的 N 原子上, 产生胺基阳离子。α-C 进一步去质子化, 产生了以 C 为中心的自由基。另外, 在 OTC 的仲醇氧化过程中, ·OH 自由基攻击 OTC 的 C5 后, 转化为以碳为中心的碳自由基, 反应中产生的有机物自由基可以继续参与 ·OH 自由基生成的链式反应<sup>[26]</sup>, 增加了体系中 ·OH 的量, 并且这些有机物自由基也可能会对 OTC 有直接降解作用。随着进气 OTC 的增加, 喷淋塔中的中间产物自由基也在增加, 加速了 OTC 的降解进程。

## 2.3 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 对 OTC 的去除作用

O<sub>3</sub>/PS 较单独 O<sub>3</sub> 有更高效降解率的原因是, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 2 种自由基促进了有机物的氧化进程<sup>[18]</sup>。因此, 须加入自由基淬灭剂到喷淋液中, 以探究喷淋塔中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 2 种自由基对 OTC 去除的贡献率。乙醇 (EtOH) 能够高效淬灭 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH, 叔丁醇 (TBA) 能高效淬灭 ·OH, 对 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的淬灭效率较差<sup>[27]</sup>。为了排除淬灭剂对 OTC 去除的干扰作用, 在空白组 (空气+超纯水) 中, 分别加入 EtOH 和 TBA 2 种淬灭剂, 对比淬灭剂加入后装置对 OTC 去除率的变化。结果表明, 进气 OTC 浓度控制为 (0.67±0.03) mg·m<sup>-3</sup> 时, 3 种条件下装置对 OTC 的去除率均在 (65.6±1.0)%, 表明淬灭剂的加入对 OTC 的去除无影响。

SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 2 种自由基对 OTC 去除作用的贡献率如图 4 所示。比较 OPE、OPT、OP 3 组数据,



注: 空白组为 0 mmol·L<sup>-1</sup> PS+0 mg·m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub>; P 为 PS 组, 2 mmol·L<sup>-1</sup> PS+0 mg·m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub>; O 为 O<sub>3</sub> 组, 0 mmol·L<sup>-1</sup> PS+514.32 mg·m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub>; OP 为协同组, 514.32 mg·m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub>+2 mmol·L<sup>-1</sup> PS。

图 3 O<sub>3</sub> 和 PS 对 OTC 去除作用的贡献率

Fig. 3 Contribution rates of O<sub>3</sub> and PS on OTC removal

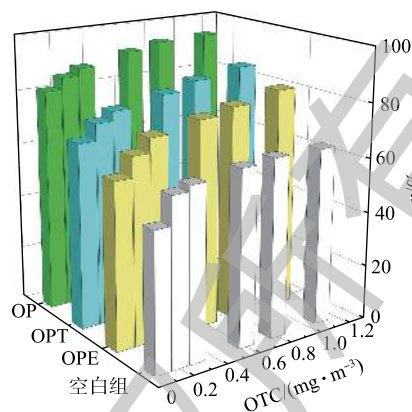
加入 EtOH 淬灭  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^-$  2 种自由基后, OTC 的去除率降低了 13.1%~21.2%; 加入 TBA 淬灭  $\cdot\text{OH}$  后, 喷淋塔对 OTC 废气的去除率降低了 8.6%~13.7%。这表明体系中  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^-$  同时存在并且都对 OTC 的去除起作用。 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^-$  对 OTC 的去除率分别占 8.6%~13.7% 和 4.5%~7.5%,  $\cdot\text{OH}$  氧化占有更高的贡献率。对比 OPE 和空白组的数据, 加入 EtOH 淬灭  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^-$  后, OTC 的去除率仍比空白组高 10%~16%, 说明仍有能降解 OTC 的氧化作用存在。CHEN 等<sup>[28]</sup>用乙醇和 XIE 等<sup>[29]</sup>用甲醇作为自由基淬灭剂时也出现与本实验相一致的结果。臭氧除了具有  $\cdot\text{OH}$  间接氧化作用外还有直接氧化作用<sup>[18]</sup>, 因此, 加入 EtOH 淬灭  $\cdot\text{OH}$  后, 仍有臭氧的直接氧化作用在降解 OTC 废气, 还可能存在未被淬灭的残余自由基在氧化降解 OTC 废气。

为了说明单独的  $\text{O}_3$  是否存在间接氧化作用以及被 EtOH 淬灭后是否存在残余自由基, 对  $\cdot\text{OH}$  产量进行了测定实验。 $\cdot\text{OH}$  会被对苯二甲酸捕获并生成强荧光物质 2-羟基对苯二甲酸, 产物的荧光强度和  $\cdot\text{OH}$  浓度成正比<sup>[30]</sup>。由图 5 可知, 2-羟基对苯二甲酸的荧光峰值出现在 425 nm 处, 因此, 本实验以 425 nm 处的荧光强度来表征  $\cdot\text{OH}$  的最大生成量。荧光强度随时间的延长而增强, 说明在反应器内  $\cdot\text{OH}$  一直在生成, 荧光产物得以累积。喷淋塔在只有  $\text{O}_3$  的条件下, 运行 5 min 后, 喷淋液中 2-羟基对苯二甲酸的荧光强度为 173.3。这说明在  $\text{O}_3$  单独存在时, 2-羟基对苯二甲酸的荧光强度相对微弱, 即  $\cdot\text{OH}$  的产生量相对稀少。因此,  $\text{O}_3$  对 OTC 废气 6.2%~15.9% 的去除率主要是由臭氧直接氧化产生的, 靠臭氧产生  $\cdot\text{OH}$  的间接氧化作用可以忽略。喷淋塔在  $\text{O}_3$  和 PS 同时存在的条件下, 运行 5 min 后, 喷淋液中 2-羟基对苯二甲酸的荧光强度为 10 899。这说明有 PS 协同作用时, 激发的  $\text{SO}_4^-$  会促进  $\text{O}_3$  分解并产生大量的  $\cdot\text{OH}$ , 亦验证了  $\text{O}_3/\text{PS}$  协同降解 OTC 废气时效率最高。加入淬灭剂 EtOH 后, 荧光强度明显下降, 但仍然还有 2 055.9 的荧光强度, 说明 EtOH 的加入并没有完全淬灭自由基, 还有残留的自由基在氧化降解 OTC。因此, 加入 EtOH 淬灭剂后, OTC 仍有较高去除率的原因在于  $\text{O}_3$  的直接氧化作用和残余自由基的共同氧化作用。

综上所述: OTC 总去除率为 81.5%~94.7%, 喷淋液吸收的 OTC 占 50.0%~65.1%,  $\text{O}_3$  直接氧化作用占 6.2%~15.9%; 加入 PS 后, OTC 的去除率增加了 13.9%~23.2%, 增加的这部分由 8.6%~13.7% 的  $\cdot\text{OH}$  氧化作用和 4.5%~7.5% 的  $\text{SO}_4^-$  氧化作用组成, 此外, 还有 0~3.4% 未被检测到的残余自由基。

#### 2.4 中间产物与反应过程机理探讨

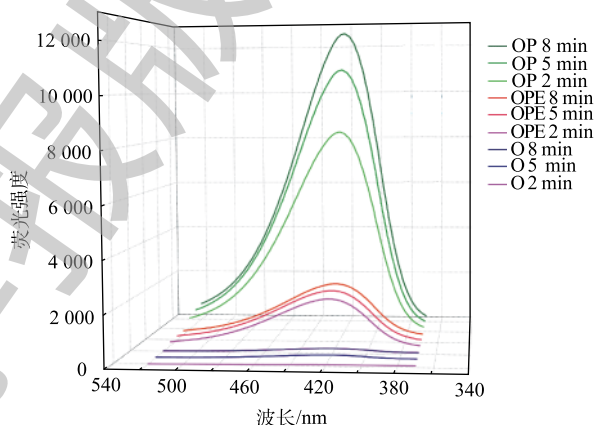
OTC 经过  $\text{O}_3/\text{PS}$  的氧化作用, 主要生成了  $\text{TP5C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8(m/z=415.15)$ 、 $\text{TP8C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8(m/z=441.13)$ 、



注:空白组为空气+超纯水; OPE为 $\text{O}_3$ +PS+EtOH, 淬灭  $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^-$ ; OPT为 $\text{O}_3$ +PS+TBA, 淬灭  $\cdot\text{OH}$ ; OP为 $\text{O}_3$ +PS, 协同组。

图 4 自由基对 OTC 去除的影响

Fig. 4 Effect of the radical species on OTC removal



注:O为 $\text{O}_3$ 组; OPE为 $\text{O}_3$ +PS+EtOH, 加淬灭剂组; OP为 $\text{O}_3$ +PS, 协同组; 取样时间为2, 5, 8 min。

图 5 羟基自由基氧化对苯二甲酸荧光光谱图

Fig. 5 Fluorescence spectra of terephthalic acid oxidized by hydroxyl radical

TP12C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>( $m/z=192.13$ )、TP13C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>( $m/z=225.19$ ) 4 种中间产物, 结合 OTC 中间产物的分子离子和二级碎片的质谱信息, 可推测出这 4 种主要中间产物的降解路径。

O<sub>3</sub>/PS 协同降解 OTC 的机理及途径如图 6 所示。SO<sub>4</sub><sup>-</sup>选择性地与富含电子的芳香族或共轭双键部分反应<sup>[22]</sup>, 同时 O<sub>3</sub> 作为亲电试剂, 也容易攻击分子结构中的富电子区域<sup>[31]</sup>。OTC 的氧化还原反应容易在二甲基胺、三羰基酰胺及苯酚二酮基团这几个易电离的部位发生<sup>[8, 32]</sup>。OTC 主要经过 3 种路径降解。

第 1 种途径是 OTC C4 所连接的二甲基胺 [—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 在 ·OH 自由基的攻击下, 电子转移到 —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的 N 原子上, 产生胺基阳离子。α-C 进一步去质子化, 产生了以 C 为中心的自由基, 该自由基随后可以与氧化剂快速反应, 然后生成亚胺。亚胺不稳定, 快速水解生成  $m/z=433$  的中间产物<sup>[33]</sup>。在此基础上, C6 所连羟基脱水得到 TP5( $m/z=415$ ), 再降解为 TP13( $m/z=225$ ) 和 TP12( $m/z=192$ )。

第 2 种路径是 OTC 的 C6 先脱水生成  $m/z=443$  的中间产物, ·OH 自由基攻击 C5 后转化为以碳为中心的碳自由基<sup>[26]</sup>, 随后加入氧生成过氧化物基团, 氢过氧基团被消除后, 再产生产物 TP8( $m/z=441$ )<sup>[32]</sup>, 再进一步降解为 TP13( $m/z=225$ ) 和 TP12( $m/z=192$ )。

第 3 种路径是 O<sub>3</sub> 攻击 OTC 的 C11a 和 C12 之间的双键, 发生 1, 3-偶极环加成反应<sup>[34]</sup>, 加入氧原子, 生成  $m/z=477$  的产物, 通过去甲基作用得到  $m/z=449$  的中间产物, 再进一步降解为 TP13( $m/z=225$ ) 和 TP12( $m/z=192$ )。

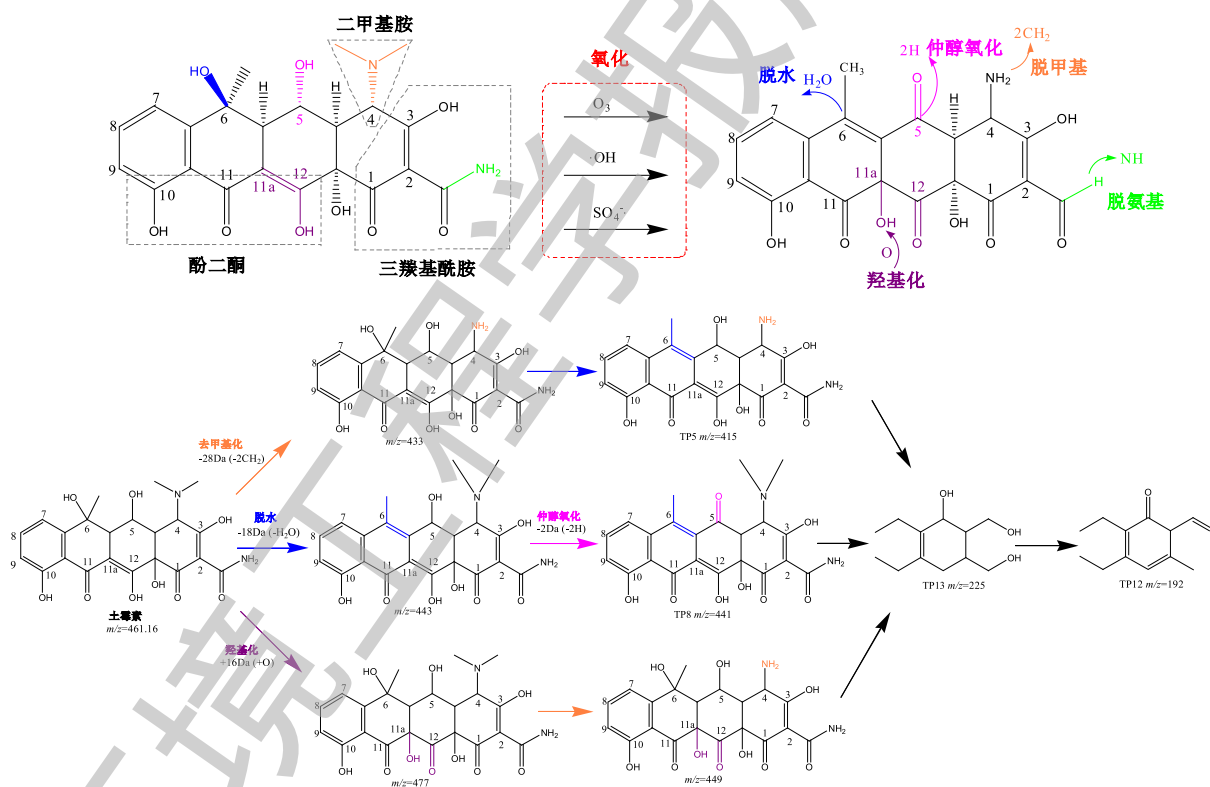


图 6 O<sub>3</sub>/PS 协同降解 OTC 的机理及途径

Fig. 6 OTC degradation mechanisms and pathways by O<sub>3</sub> and PS

### 3 结论

- 1) 采用臭氧-过硫酸钠 (O<sub>3</sub>/PS) 协同降解 OTC 废气, OTC 去除率可达 94.7%。
- 2) O<sub>3</sub>/PS 协同降解 OTC 废气的机制为: O<sub>3</sub> 和 PS 协同产生 ·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 在 O<sub>3</sub> 直接氧化的基础

上, 进一步提高了 OTC 废气的氧化效率。O<sub>3</sub> 和 PS 协同氧化作用主要包括 6.2%~15.9% 的 O<sub>3</sub> 直接氧化, 8.7%~11.9% 的 ·OH 氧化和 4.3%~7.5% 的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 氧化。

3) LC-TOF-MS/MS 分析结果表明, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub> 为 OTC 降解的主要中间产物。

## 参考文献

- [1] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [2] ZHANG M, HE L Y, LIU Y S, et al. Fate of veterinary antibiotics during animal manure composting[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 1363-1370.
- [3] YU Y S, CHEN L J, FANG Y, et al. High temperatures can effectively degrade residual tetracyclines in chicken manure through composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120862.
- [4] LIAO H P, LU X M, RENSING C, et al. Hyperthermophilic composting accelerates the removal of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 52(1): 266-276.
- [5] WU X F, WEI Y S, ZHENG J X, et al. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5924-5931.
- [6] MBARECHE H, VEILLETTE M, BONIFAIT L, et al. A next generation sequencing approach with a suitable bioinformatics workflow to study fungal diversity in bioaerosols released from two different types of composting plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601-602: 1306-1314.
- [7] QI Y F, WU S Q, XI F, et al. Performance of a coupled micro-electrolysis, anaerobic and aerobic system for oxytetracycline (OTC) production wastewater treatment[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(5): 1290-1298.
- [8] KARPOV M, SEIWERT B, MORDEHAY V, et al. Transformation of oxytetracycline by redox-active Fe(III) and Mn(IV) containing minerals: Processes and mechanisms[J]. *Water Research*, 2018, 145: 136-145.
- [9] ÇELİK A, CASEY E, HASAR H. Degradation of oxytetracycline under autotrophic nitrifying conditions in a membrane aerated biofilm reactor and community fingerprinting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 356: 26-33.
- [10] HARRABI M, ALEXANDRINO D A M, ALOULOU F, et al. Biodegradation of oxytetracycline and enrofloxacin by autochthonous microbial communities from estuarine sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 962-972.
- [11] LI K X, YEDILER A, YANG M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 473-478.
- [12] USLU M O, BALCIOGLU I A. Ozonation of animal wastes containing oxytetracycline[J]. *Ozone*, 2008, 30(4): 290-299.
- [13] WANG Y, ZHANG H, ZHANG J H, et al. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 35-43.
- [14] ZENG Z, ZOU H, LI X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed[J].

- [Chemical Engineering Journal](#), 2013, 229: 404-411.
- [15] CHEEMA W A, ANDERSEN H R, KAARSHOLM K M S. Improved DBP elimination from swimming pool water by continuous combined UV and ozone treatment[J]. [Water Research](#), 2018, 147: 214-222.
- [16] COSGUN S, SEMERCI N. Combined and individual applications of ozonation and microwave treatment for waste activated sludge solubilization and nutrient release[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2019, 241: 76-83.
- [17] ZHEN Y, SUI M H, YUAN B J, et al. Degradation of ibuprofen using ozone combined with peroxymonosulfate[J]. [Environmental Science Water Research & Technology](#), 2017, 3(5): 960-969.
- [18] QIAO J J, LUO S, YANG P Z, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed[J]. [Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers](#), 2019, 99: 1-8.
- [19] ABU AMR S S, AZIZ H A, ADLAN M N, et al. Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2013, 221: 492-499.
- [20] CONG J, WEN G, HUANG T L, et al. Study on enhanced ozonation degradation of para-chlorobenzoic acid by peroxymonosulfate in aqueous solution[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2015, 264: 399-403.
- [21] ZHONG Q F, LIN Q T, HUANG R L, et al. Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 380: 122608.
- [22] ZHANG S, ROUGE V, GUTIERREZ L, et al. Reactivity of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) to sulfate radicals: Reaction kinetics and structural transformation[J]. [Water Research](#), 2019, 163: 114846.
- [23] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2018, 334: 1502-1517.
- [24] XUAN R, ARISI L, WANG Q, et al. Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution[J]. [Journal of Environmental Science and Health Part B](#), 2010, 45(1): 73-81.
- [25] JIN X, XU H Z, QIU S S, et al. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration, pH and temperature[J]. [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#), 2017, 332: 224-231.
- [26] LI Z J, QI W L, FENG Y, et al. Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment[J]. [Journal of Integrative Agriculture](#), 2019, 18(9): 1953-1960.
- [27] ZHANG B T, ZHANG Y, TENG Y G, et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies[J]. [Critical Reviews in Environmental Science and Technology](#), 2015, 45(16): 1756-1800.
- [28] CHEN Y Q, DENG P Y, XIE P C, et al. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism[J]. [Chemosphere](#), 2017, 168: 1628-1636.
- [29] XIE P C, MA J, LIU W, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. [Water Research](#), 2015, 69: 223-233.



- [30] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(17): 11302-11336.
- [31] KHAN M H, BAE H, JUNG J. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 659-665.
- [32] WANG X C, SHEN J M, KANG J, et al. Mechanism of oxytetracycline removal by aerobic granular sludge in SBR[J]. *Water Research*, 2019, 161: 308-318.
- [33] ZHANG Y H, SHI J, XU Z W, et al. Degradation of tetracycline in a schorl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Proposed mechanism and intermediates[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 661-668.
- [34] DALMÁZIO I, ALMEIDA M O, AUGUSTI R, et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18(4): 679-687.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Degradation of oxytetracycline-containing waste gas by advanced oxidation of ozone/persulfate

CHEN Xiangling<sup>1,2</sup>, HUANG Zhenshan<sup>1,2</sup>, MING Song<sup>1,2</sup>, JIAO Huaiyong<sup>1,2</sup>, ZHANG Zaili<sup>1,2</sup>, FAN Qingjuan<sup>1,2</sup>, WEI Zaishan<sup>1,2,\*</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China

\*Corresponding author, E-mail: wzs89@126.com

**Abstract** In order to remove oxytetracycline (OTC)-containing waste gas generated from the process of high temperature composting of livestock manure, an advanced oxidation method of ozone and sodium persulfate (O<sub>3</sub>/PS) was used to degrade OTC-containing waste gas in the spray tower. The performance and the coupling role of ozone and sodium persulfate on OTC removal in spray tower were evaluated through comparing the OTC removal efficiencies by the device under different conditions. The result showed the OTC removal efficiency in spray tower with O<sub>3</sub>/PS could reach 94.7%. The 6.2%~15.9% increase of OTC removal efficiency was attributed to the direct oxidation of ozone. After PS addition, the OTC removal efficiency increased by 13.9%~23.2%, including 8.7%~11.9% by ·OH oxidation and 4.3%~7.5% by SO<sub>4</sub><sup>-</sup> oxidation. The intermediate products from OTC degradation were detected by LC-TOF-MS/MS, which indicated that OTC was mainly degraded to C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> and C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub> by direct oxidation of ozone and oxidation of ·OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. The analysis showed that the OTC-containing waste gas could be effectively removed by spray tower, and be degraded by O<sub>3</sub>/PS advanced oxidation. The above research provides reference for the generation, detection, treatment and application of OTC-containing waste gas.

**Keywords** oxytetracycline; ozone; persulfate; radicals; advanced oxidation; coupling mechanism