



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202001111

中图分类号 X703

文献标识码 A

颜鸣扬, 颜智勇, 蔡意祥, 等. O_3/H_2O_2 体系降解水中青霉素 G 的效能及其降解机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2485-2493.

YAN Mingyang, YAN Zhiyong, CAI Yixiang, et al. Efficiency and mechanism of penicillin G degradation in water by O_3/H_2O_2 method [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2485-2493.

O_3/H_2O_2 体系降解水中青霉素 G 的效能及其降解机理

颜鸣扬, 颜智勇*, 蔡意祥, 彭博尚, 李斐

湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128

第一作者: 颜鸣扬(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 1597736269@qq.com

*通信作者: 颜智勇(1971—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水环境与水处理技术。E-mail: zhyyan111@163.com

摘要 为探讨 O_3/H_2O_2 体系降解水中青霉素 G(PCN) 的效能及其降解机理, 分别考察了在降解过程中 pH、 O_3 投加量和 H_2O_2 投加量对 PCN 和 COD 去除效果的影响, 通过实验数据得出了 PCN 降解动力学方程; 并采用傅里叶红外光谱和液相色谱-质谱联用分析探讨了 PCN 在 O_3 氧化过程中的中间产物变化及其降解规律。结果表明: 在初始 $\rho(\text{PCN})$ 为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=10$ 、 O_3 投加量为 $1.48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 投加量为 $7.84 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 反应 10 min 后 PCN 可全部被降解, 反应 3 h 后 COD 的去除率达到 71.9%; O_3 的反应级数为 0.697 3, 在降解过程中, O_3 初始浓度对反应速率的影响最大; 反应活化能为 $E_a=27.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该反应活化能较低, 说明此反应容易发生; 经氧化降解后, PCN 的抑菌结构被破坏, 并且产物中可能含有羧酸类和胺类化合物。以上研究结果对解决水体中 PCN 污染问题具有参考价值。

关键词 O_3/H_2O_2 ; 青霉素 G; 降解机理; 反应动力学; 中间产物

抗生素应用于多个领域, 主要涉及医药和畜牧饲料行业。由于抗生素的滥用, 导致环境中抗生素污染问题普遍存在^[1-3], 目前, 在水环境^[4-6]、土壤^[7-9]、水产动物^[10]和植物^[11]中均检测到了多种抗生素。青霉素 G(PCN) 是由青霉菌产生的一种 β -内酰胺类水溶性抗生素^[12], 其可阻止肽聚糖的产生从而破坏细菌细胞壁的合成^[13], 是最具抗菌活性的抗生素, 现已被广泛用于治疗人类和动物的疾病中^[14]。PCN 具有难以降解且含有生物毒性的特性, 传统水处理方法难以完全对其产生作用, 如果直接将其排放到水环境中, 将会对生态环境以及人类构成较大威胁^[15-16], 因此, 探索去除水环境中 PCN 的新方法十分必要。

O_3 氧化是一种清洁的水处理技术, 且具有无二次污染和经济可行等特点^[17], 可作为强氧化剂, 对污水中的难降解有机物进行降解^[18]。有学者用 O_3 氧化降解垃圾渗滤液^[19]、有机氯农药^[20]和布洛芬^[21]等难降解有机物, 结果表明, 降解效果均十分明显。有研究^[22-24]表明, 将 H_2O_2 与 O_3 联合时, H_2O_2 会促进 $HO\cdot$ 的产生, 从而使 O_3 的利用率以及降解效果均可得到显著提升。陈炜鸣等^[23]在采用 O_3 降解垃圾渗滤液浓缩液的过程中, 发现添加 $0.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} H_2O_2$ 能显著提升有机物的去除

收稿日期: 2020-01-15; 录用日期: 2020-03-19

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07206001); 湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ5015)

效果,且 O_3 利用率提升了22.29%,同时废水可生化性得到了明显改善, BOD_5/COD 值由0.01提高到0.43。LI等^[25]采用 O_3 预处理氢化可的松制药废水,在 H_2O_2/O_3 的摩尔比为0.3的条件下,反应15 min后,COD去除率可达67%,COD去除率相对于单一 O_3 氧化体系提升了23%,证明添加适量 H_2O_2 可显著提高降解效果。虽然众多研究已经证明了 O_3 和 O_3/H_2O_2 法对难降解有机物的降解效果显著,但目前许多研究倾向于对工艺条件的优化,而对降解过程中的中间产物分析和降解规律的研究却相对较少。

基于此,本研究以难降解有机物PCN为目标,对其在 O_3/H_2O_2 体系中的降解规律及其相关的机理进行研究,对降解过程中的中间产物及可能的降解路径进行探讨,并根据实验数据对降解动力学过程进行分析,为利用该方法处理水中PCN的工程应用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

实验试剂包括PCN($1\ 650\ U\cdot mg^{-1}$,阿拉丁)、 H_2O_2 (分析纯)、淀粉(分析纯)、甲酸(色谱级)、乙腈(色谱级)、NaOH(分析纯)、 $Na_2S_2O_3$ (分析纯)、KI(分析纯)。

1.2 实验设备与仪器

自制反应器、微波快速消解COD测定仪(GZ-WXJ-III)、pH计(pHS-3C)、液相色谱仪(Agilent-1200,美国Agilent公司)、液质联用色谱仪(WATERS TQD,美国waters公司)、精密分析天平(FA1004)、傅里叶红外光谱仪器(Nicolet Nexus 410,美国Nicolet公司)、真空冷冻干燥机(LFD-56D10S)等。

自制有机玻璃材质反应器高度为200 mm,内径为90 mm, O_3 由臭氧发生器(JZ110B-SJG)供给,采用微孔石英砂芯底层曝气,通过转子流量计控制流量,同时 O_3 产量使用碘量法进行测量。利用2个串联的吸收瓶组成尾气收集装置,对溢出尾气进行收集,定时在反应器中部取样。

1.3 实验方法

将PCN溶液加入反应器中均匀混合,在通入 O_3 前,加入适量 H_2O_2 并控制反应温度和pH,待臭氧发生器稳定工作后,调节气体流量为 $1.2\ L\cdot min^{-1}$ (臭氧产量为 $492\ mg\cdot h^{-1}$),反应开始后按时取样,然后用 $Na_2S_2O_3$ 终止反应。样品经 $0.22\ \mu m$ 滤膜过滤后,测定其COD和 $\rho(PCN)$ 。每次均设计重复实验,每个样品都进行平行测定,然后取其均值。

1.4 分析方法

使用HPLC对PCN的降解产物进行检测。具体实验条件为:Hypersil BDS C18色谱柱;流动相为超纯水(含0.1%甲酸):乙腈=50:50(体积比);流速为 $1.0\ mL\cdot min^{-1}$;柱温为 $30\ ^\circ C$;进样量为 $20\ \mu L$ ^[26]。质谱检测采用电喷雾电离源,在负离子模式下进行检测,扫描的质荷比 m/z 为100~700。 O_3 气相浓度采用碘量法(CJ/T 3028.2-1994)测定,COD采用重铬酸钾快速消解法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 pH对PCN和COD去除率的影响

在温度为 $20\ ^\circ C$ 、 $\rho(PCN)$ 为 $25\ mg\cdot L^{-1}$ 、 O_3 气体流量为 $1.2\ L\cdot min^{-1}$ 、 H_2O_2 投加量为 $7.84\ mmol\cdot L^{-1}$ 的反应条件下,考察pH对PCN和COD去除效果的影响,结果如图1所示。由图1可知,在不同pH下,COD和PCN的去除效果差异明显,在酸性和中性条件下,COD去除效果相对较差,PCN去除速率缓慢,当pH升高时,反应去除速率也相应加快;在碱性反应环境下,去除效果显著提升,在反应5 min后,PCN去除率为92.5%,在反应3 h后,COD去除率为71.9%。这是因为pH会影响 O_3/H_2O_2 体系中 $HO\cdot$ 的产生效率,在酸性条件下,主要是 O_3 分子的氧化,而在碱性情况下,溶液中 OH^- 会促进 $HO\cdot$ 的生成,此时主要以 $HO\cdot$ 氧化为主,反应速率得到了提升,具体反应如

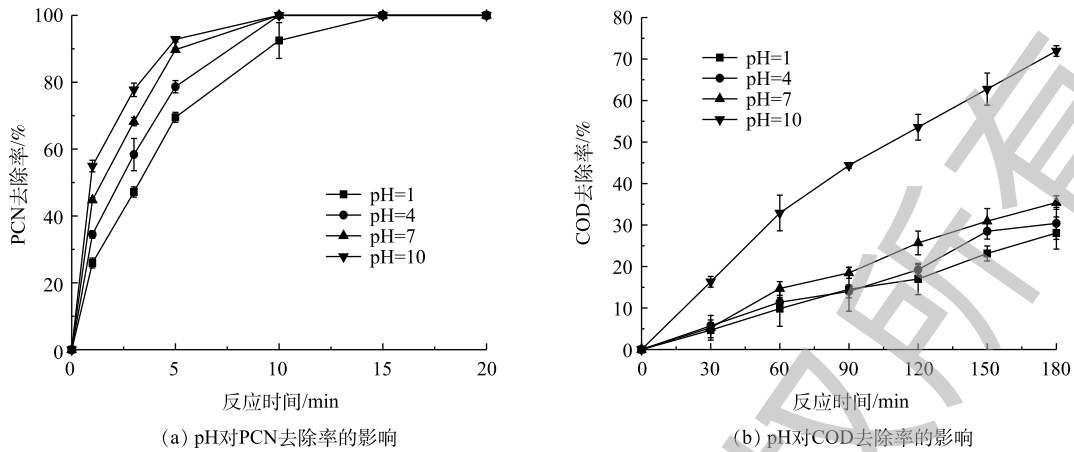


图 1 pH 对 PCN、COD 去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on the removal rates of PCN and COD

式 (1)~式 (3) 所示。



此外，在碱性环境中，H₂O₂更容易离解生成HO₂⁻，而HO₂⁻又是HO·的诱发剂，所以可促进HO·的生成，进而加快氧化速率^[23]。

2.2 O₃投加量对PCN和COD去除率的影响

在温度为 20 ℃、ρ(PCN)为 25 mg·L⁻¹、pH=10、H₂O₂投加量为 7.84 mmol·L⁻¹的反应条件下，考察 O₃投加量对PCN和COD去除效果的影响，结果如图 2 所示。由图 2 可知，O₃投加量对去除PCN和COD的影响较大，当流量由 0.3 L·min⁻¹(O₃产量为 123 mg·h⁻¹)升至 1.5 L·min⁻¹(O₃产量为 615 mg·h⁻¹)时，随着 O₃投加量的不断增加，PCN和COD的去除率也不断提升，当 O₃流量为 1.5 L·min⁻¹时，PCN和COD去除效果达到最佳。在反应 5 min后，PCN去除率为 95.83%，在反应 3 h后，COD去除率为 72.8%。由图 2 还可看出，在 1.2 L·min⁻¹(O₃产量为 492 mg·h⁻¹)和 1.5 L·min⁻¹反应条件下，PCN和COD的去除效果无明显差异，PCN和COD的去除率增幅明显降低，原因可能是，当水中 O₃溶解度达到最大时，O₃的利用率将会降低，未参加反应的 O₃分子将会直接从液相转移至气相

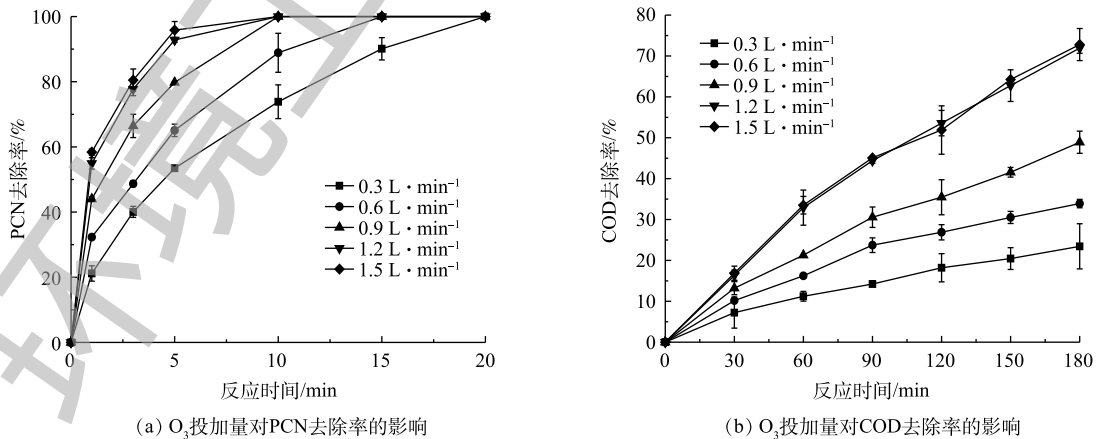


图 2 O₃ 投加量对 PCN、COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of O₃ on the removal rates of PCN and COD

中, 故导致无法继续提高降解效能。所以本实验最佳 O_3 流量设定为 $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 以避免造成 O_3 的浪费。

2.3 H_2O_2 投加量对 PCN 和 COD 去除率的影响

在温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\rho(\text{PCN})$ 为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=10$ 、 O_3 气体流量为 $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 考察 H_2O_2 投加量对 PCN 和 COD 去除效果的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在 O_3/H_2O_2 体系氧化 PCN 的过程中, PCN 能在较短时间内快速被氧化成中间产物, 而中间产物的氧化速率则较为缓慢, 但 H_2O_2 的促进效果明显。当 H_2O_2 的投加量由 0 升至 $7.84 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PCN 和 COD 的去除率也相应随之升高。在反应 5 min 后, PCN 去除率为 100% , 增幅为 37.4% ; 在反应 3 h 后, COD 去除率为 71.9% , 增幅为 26.3% 。相比于单独的 O_3 体系, 添加双氧水能显著提升 COD 和 PCN 的去除率, 这是由于 O_3 和 H_2O_2 之间存在协同机制, 适量双氧水可促进氧化过程中 $HO\cdot$ 的生成, 从而提升反应效果^[3]。具体反应如式 (4) 所示。



由图 3 看出, 当 H_2O_2 投加量大于 $7.84 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率略微下降。这可能是由于反应体系中多余的 H_2O_2 成为了 $HO\cdot$ 的捕获剂, 从而降低了 $HO\cdot$ 氧化有机物的效率^[22-23]。具体反应机理如式 (5) 所示。

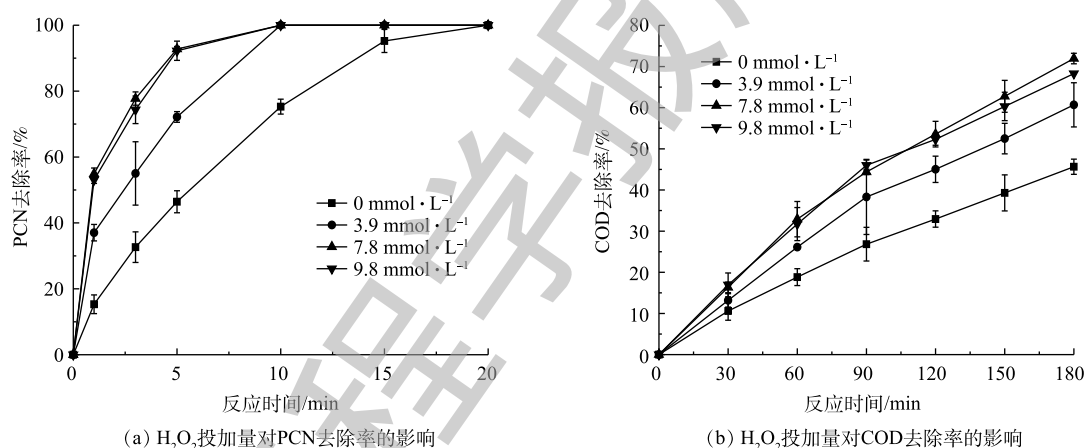


图 3 H_2O_2 投加量对 PCN、COD 去除率的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosage on the removal rates of PCN and COD

2.4 温度对 PCN 去除率的影响

在 $\rho(\text{PCN})$ 为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 pH 为 10 、 H_2O_2 投加量为 $7.84 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 O_3 气体流量为 $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 考察温度对 PCN 去除效果的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知: 在 $10\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着温度的上升, PCN 去除速率也逐渐加快, 去除速率由 $8.11 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 增至 $17.34 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$; 但当温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PCN 去除速率明显降低。原因可能是: 当反应温度升高时, 加快了分子之间的运动, 加速了 $HO\cdot$ 的生成和 O_3 在水中的扩散速率, 从而提升了 PCN 去除速率。但当温度继续升高时, H_2O_2 的自分

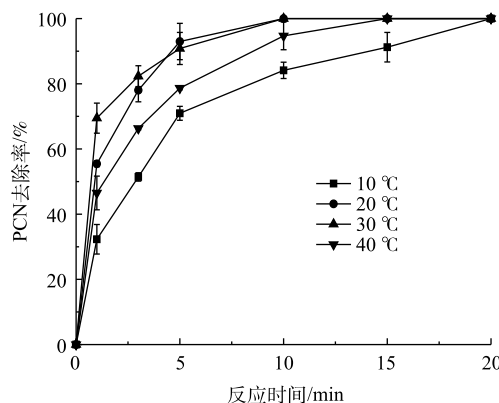


图 4 不同温度对 PCN 去除率的影响

Fig. 4 Effect of different temperature on the removal rate of PCN

解效果加剧,且O₃在溶液中的溶解度也有所降低,导致去除速率明显减缓。

2.5 反应体系中pH的变化

在温度为20℃、 $\rho(\text{PCN})$ 为25 mg·L⁻¹、pH为10, O₃气体流量为1.2 L·min⁻¹、H₂O₂投加量为7.84 mmol·L⁻¹的条件下,考察O₃/H₂O₂反应体系中pH的变化趋势,结果如图5所示。由图5可知,在O₃氧化PCN的过程中,反应体系pH随反应时间的延长呈下降趋势,在反应3 h后,pH由10下降至6.8,最终反应溶液呈弱酸性,这可能是由于在降解过程中产生了酸性中间产物,从而导致pH的下降。这与红外光谱和LC-MS的分析结论相一致。体系pH的降低不利于反应的进行,这可能也是反应过程中反应速率均呈先快后慢的变化趋势的原因。

2.6 表观动力学方程的建立

通过大量的实验得出最优pH和温度,研究O₃、H₂O₂和PCN初始浓度对氧化过程中PCN浓度衰减的影响,结果如表1所示,降解动力学方程见式(6)。

$$-dC_{\text{PCN}}/dt = k_0 \exp(-E_a/RT) \cdot C_{\text{PCN}}^\alpha \cdot C_{\text{O}_3}^\beta \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^\gamma \quad (6)$$

式中: α 、 β 、 γ 分别为PCN、O₃、H₂O₂的反应级数; C_{PCN} 、 C_{O_3} 、 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 分别为PCN、O₃、H₂O₂的初始浓度, mol·L⁻¹; E_a 为反应活化能, kJ·mol⁻¹; k_0 为指前因子, mol·(L·s)⁻¹; R 为气体常数,取值8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为热力学温度, K。

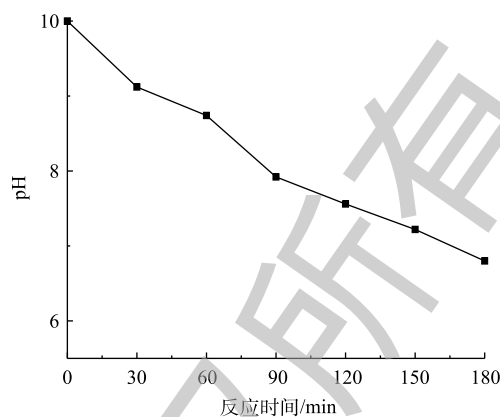


图5 反应体系中pH的变化

Fig. 5 Changes of pH in the reaction system

表1 不同反应物的初始浓度对反应速率的影响

Table 1 Effect of initial concentration of different reactants on reaction rate

序号	反应物初始浓度/(mg·L ⁻¹)			T/K	初始速率/(mg·(L·min) ⁻¹)	拟合方程
	PCN	O ₃	H ₂ O ₂			
1	25	8.2	266.4	303.15	13.87	
2	50	8.2	266.4	303.15	17.76	y=0.358 9x-2.901 9 R ² =0.996 1
3	75	8.2	266.4	303.15	20.22	
4	100	8.2	266.4	303.15	23.29	
5	25	2.05	266.4	303.15	5.31	
6	25	4.1	266.4	303.15	8.25	y=0.697 9x-1.756 4 R ² =0.997 6
7	25	6.15	266.4	303.15	11.4	
8	25	8.2	266.4	303.15	13.87	
9	25	8.2	66.6	303.15	8.84	
10	25	8.2	133.2	303.15	11.12	y=0.323 3x-3.701 1 R ² =0.999 8
11	25	8.2	199.8	303.15	12.6	
12	25	8.2	266.4	303.15	13.87	
13	25	8.2	266.4	283.15	8.11	
14	25	8.2	266.4	293.15	13.87	—
15	25	8.2	266.4	303.15	17.34	

根据表1的数据并结合表观动力学计算原理,可计算出PCN、O₃和H₂O₂反应物的反应级数,其数值分别为 $\alpha=0.367$ 、 $\beta=0.6973$ 、 $\gamma=0.3233$ 。

由于总反应速率常数 $k=k_0\exp(-E_a/RT)$,两侧一起取对数可得式(7)。据 T 和 k 相应值可得图6。计算得到 $E_a=27.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $k_0=0.052\text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$,因此,得出总动力学方程,见式(8)。

$$\ln k = -(E_a/R)(1/T) + \ln k_0 \quad (7)$$

$$-dC_{\text{PCN}}/dt = 0.052\exp(-27594.9/RT) \cdot C_{\text{PCN}}^{0.367} \cdot C_{\text{O}_3}^{0.6973} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{0.3233} \quad (8)$$

本动力学模型是依据反应物初始浓度对降解速率的影响而建立的,对于整个降解过程而言,模型可能会高估反应速率。由式(8)可知,O₃的反应级数为0.6979,高于PCN(0.3589)和H₂O₂(0.3354)的反应级数,说明降解过程中O₃初始浓度对反应速率的影响最大。原因可能是,在O₃氧化降解PCN的过程中,存在O₃分子直接氧化和HO·氧化2种氧化方式,反应过程中只要有O₃就能氧化有机物,而H₂O₂与O₃反应只能加快HO·的生成。此外,反应活化能($E_a=27.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)较低,说明该反应容易发生。

2.7 PCN降解前后红外光谱分析

将PCN溶液及其氧化降解的最终产物进行冷冻干燥后进行红外光谱检测,结果如图7所示。在PCN红外光谱图中,1773.7 cm⁻¹为—COOH中的C=O的伸缩振动峰,3353.6 cm⁻¹为—COOH中的O—H的伸缩振动峰;1495.5、1617.9和2959.7 cm⁻¹为苯环结构对应的吸收峰,650~1000 cm⁻¹为苯环上的C—H取代伸缩振动峰;而1697.5 cm⁻¹为酰胺结构的C=O的伸缩振动;1307 cm⁻¹处为—(CH₃)₂的吸收峰。

由图7可知,PCN在氧化前后的谱图有着明显差异,在1450~1620 cm⁻¹和3000 cm⁻¹处苯环骨架吸收峰消失,这说明氧化破坏了PCN的苯环结构。在2421 cm⁻¹处出现了新的吸收峰,这说明在氧化过程中可能有含叁键或者累积双键的物质产生。在1697.5 cm⁻¹处的酰胺结构吸收峰消失不见,说明氧化反应破坏了PCN的抑菌结构β-内酰胺环,从而使PCN的抑菌性减弱^[27-28]。在1385.7 cm⁻¹处的峰强度有明显增大,这说明原—(CH₃)₂结构仍存在,吸收峰在3449.5 cm⁻¹处出现,有可能是伯胺官能团的不对称伸缩振动与—COOH上O—H的伸缩振动,说明最终产物中可能含有胺类化合物。在1789.5 cm⁻¹和833.2 cm⁻¹处分别出现羧酸的C=O的伸缩振动和O—H的弯曲振动,这表明最终产物中可能含有酸类化合物,这是导致反应中pH下降的原因。

2.8 PCN降解产物分析

对PCN的降解产物进行LC-MS检测,PCN及其降解产物的总离子流图如图8和图9所示。结

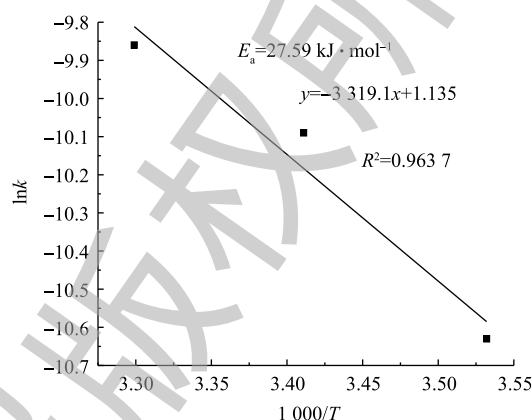


图6 反应速率常数与温度的关系

Fig. 6 Relationship between the rate constant and temperature

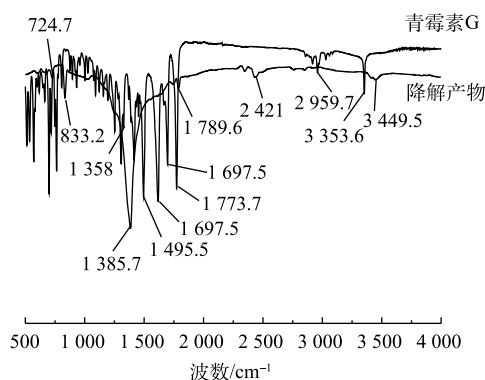


图7 PCN及其降解产物的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of PCN and its degradation products

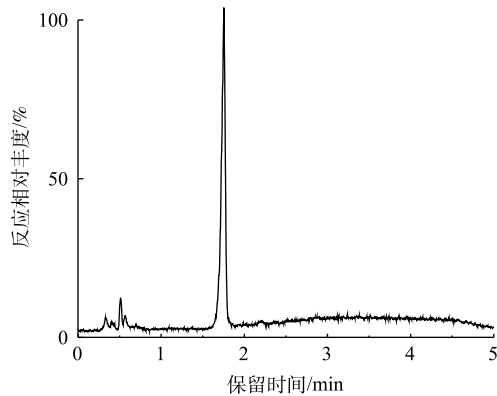


图 8 PCN 的离子流图

Fig. 8 PCN ion flow diagram

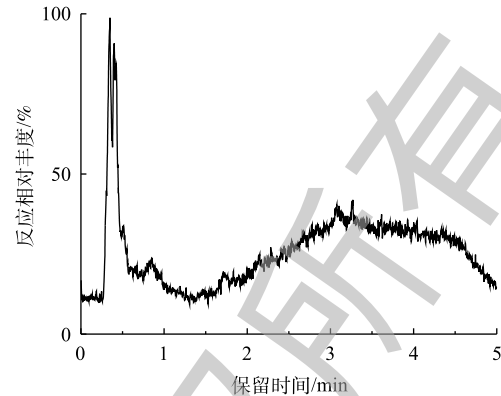


图 9 PCN 降解产物离子流图

Fig. 9 Ion flow diagram of PCN degradation products

果表明, PCN 及其降解产物得到了较好的分离, 降解后没有检测到 PCN 的出峰, 说明 PCN 已被完全降解, 离子流图显示了 PCN 降解产物的变化; 综合 FT-IR 的表征结果, 对降解产物进行了质谱分析, 推测出 PCN 降解产物可能的分子结构 (表 2)。

在 O₃ 降解 PCN 的过程中, 可能有 HO· 氧化以及水解等非常复杂的反应存在。在碱性条件下, PCN 的 β-内酰胺环容易水解打开生成青霉噻唑酸; 经脱羧反应后, 可能生成去羧青霉噻唑酸; 同时在 HO· 的强氧化能力下, 青霉噻唑酸可能进一步被氧化降解成 6-氨基青霉噻唑酸、青霉胺和其他未知产物; 中间产物也可能最终矿化成为 CO₂ 和 H₂O。根据中间产物分析, 推测 PCN 可能的降解路径如图 10 所示。

根据 LC-MS 对产物的分析结果, 并结合红外光谱表征结果可知, PCN 降解前后的官能团结构发生了较大的变化, 氧化使 PCN 的 β-酰胺环被破坏, 这也解释了 PCN 及其降解产物的抑菌性消失或者减弱的原因。

3 结论

1) O₃ 和 H₂O₂ 有显著的协同作用, 能明显加快反应速率, 显著提升 COD 和 PCN 的去除率。在初始 ρ(PCN) 为 25 mg·L⁻¹、pH=10、O₃ 投加量为 1.48 g·L⁻¹、H₂O₂ 投加量为 7.84 mmol·L⁻¹、温度为 20 °C 的条件下, 反应 10 min 后, PCN 被完全去除, 反应 3 h 后, COD 去除率为 71.9%。这说明 O₃/H₂O₂ 体系能有效氧化降解 PCN 和降解过程中产生的中间产物。

表 2 PCN 及其降解产物的质谱数据

Table 2 Mass spectrometry data of PCN and its degradation products

物质	分子式	保留时间/min	离子质荷比
青霉噻唑酸	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₅ S	0.841	352
青霉素钠	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	1.753	334
去羧青霉噻唑酸	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	0.505	308
6-氨基青霉噻唑酸	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	0.407	234
青霉胺	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	0.488	149
化合物1	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃	0.515	193
化合物2	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₆ S	0.488	267
化合物3	C ₇ H ₁₅ NO ₅ S	0.339	225

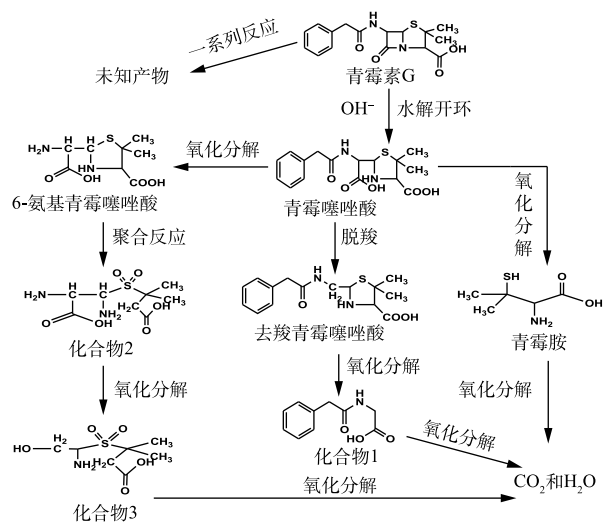


图 10 PCN 可能的降解路径图

Fig. 10 Possible degradation path of PCN

这说明 O₃/H₂O₂ 体系能有效氧化降解 PCN 和降解过程中产生的中间产物。

2) 通过数据的拟合, 得到了 O_3/H_2O_2 降解 PCN 的反应动力学方程, O_3 的反应级数为 0.697 3, 高于 PCN(0.367) 和 H_2O_2 (0.323 3) 的反应级数, 说明在降解过程中, O_3 初始浓度对反应速率的影响最大; 此反应的活化能 ($E_a=27.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 较低, 说明此反应容易发生。

3) 根据 LC-MS 和红外光谱检测结果得出, PCN 分子结构在降解前后发生了明显变化, PCN 的抑菌结构 β -内酰胺环被破坏。此外, 降解产物中含有酸性物质, 这会导致反应体系 pH 下降, 从而不利于 O_3 反应的进行。

参 考 文 献

- [1] ALDEEK F, CANZANI D, STANDLAND M, et al. Identification of penicillin G metabolites under various environmental conditions using UHPLC-MS/MS[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(31): 6100-6107.
- [2] KAMRANIFAR M, ALLAHRESANI A, NAGHIZADEH A. Synthesis and characterizations of a novel $CoFe_2O_4@CuS$ magnetic nanocomposite and investigation of its efficiency for photocatalytic degradation of penicillin G antibiotic in simulated wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 545-555.
- [3] 任珂君, 刘玉, 徐建荣, 等. 广东一饮用水源地河流沉积物及鱼体中氟喹诺酮类(FQs)抗生素残留特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(3): 760-766.
- [4] 姚宏, 王辉, 苏佳亮, 等. 某饮用水处理厂中5种抗生素的去除[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 801-809.
- [5] 张兰河, 丘晓春, 薛成, 等. SPE和LC-MS/MS联用同时检测水体中的15种抗生素[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(11): 4326-4332.
- [6] MIRZAEI R, MESDAGHINIA A, HOSEINI S S, et al. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk[J]. *Chemosphere*, 2019, 221(5): 55-66.
- [7] 曹胜男, 梁玉婷, 易良银, 等. 施粪肥土壤中抗生素的提取条件优化及残留特征[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 6169-6176.
- [8] 孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 等. 农用地土壤抗生素组成特征与积累规律[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1981-1989.
- [9] 裴孟, 梁玉婷, 易良银, 等. 黑麦草对土壤中残留抗生素的降解及其对微生物活性的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3179-3186.
- [10] 郝勤伟, 徐向荣, 陈辉, 等. 广州市南沙水产养殖区抗生素的残留特性[J]. *热带海洋学报*, 2017, 36(1): 106-113.
- [11] 成玉婷, 吴小莲, 向垒, 等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1154-1161.
- [12] MOHAMMADI A S, SARDAR M. The removal of penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H_2SO_4 : Isotherm and kinetic study[J]. *Iranian Journal of Health and Environment*, 2013, 5(4): 497-508.
- [13] DEGHANI M, NASSERI S, AHMADI M, et al. Removal of penicillin G from aqueous phase by Fe^{3+} - TiO_2 /UV: A process[J]. *Iranian Journal of Health and Environment*, 2014, 12(5): 56-63.
- [14] PETERSON J W, PETRASKY L J, SEYMOUR M D, et al. Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(8): 911-917.
- [15] 张昱, 唐妹, 田哲, 等. 制药废水中抗生素的去除技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 1-14.
- [16] WANG H, MUSTAFA M, YU G, et al. Oxidation of emerging biocides and antibiotics in wastewater by ozonation and the electro-peroxone process[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 575-585.
- [17] KATSOYIANNIS I A, CANONICA S, GUNTEN U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 [J]. *Water Research*, 2011, 45(13): 3811-3822.

- [18] CHEN H, WANG J. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 14-24.
- [19] 郑可, 周少奇, 沙爽, 等. 臭氧氧化反渗透浓缩垃圾渗滤液动力学[J]. *环境科学*, 2011, 32(10): 2966-2970.
- [20] 兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 等. 臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5541-5549.
- [21] 王红娟, 齐飞, 封莉, 等. 污泥基活性炭催化臭氧氧化降解水中微量布洛芬的效能研究[J]. *环境科学*, 2018, 33(5): 1591-1596.
- [22] CHELME-AYALA P, EL-DIN M G, SMITH D W, et al. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 2011, 45(8): 2517-2526.
- [23] 陈伟鸣, 张爱平, 李民, 等. O₃/H₂O₂降解垃圾渗滤液浓缩液的氧化特性及光谱解析[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(6): 2160-2172.
- [24] OH B T, SEO Y S, SUDHAKAR D, et al. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 105-110.
- [25] LI G, HE J, WANG D, et al. Optimization and interpretation of O₃ and O₃/H₂O₂ oxidation processes to pretreat hydrocortisone pharmaceutical wastewater[J]. *Environment Technology*, 2015, 36(5): 1026-1034.
- [26] 马珊珊, 刘燕, 余冉, 等. 加速溶剂萃取(ASE)-固相萃取(SPE)-高效液相色谱法(HPLC)测定土壤中青霉素钠[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1978-1985.
- [27] 陈文彬. β-内酰胺酶的挑战与对策[J]. *临床内科杂志*, 2000, 17(5): 314-315.
- [28] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 电-Fenton法预处理青霉素废水的降解规律研究[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(8): 20-25.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Efficiency and mechanism of penicillin G degradation in water by O₃/H₂O₂ method

YAN Mingyang, YAN Zhiyong*, CAI Yixiang, PENG Boshang, LI Fei

College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

*Corresponding author, E-mail: zhyyan111@163.com

Abstract In order to investigate the efficiency and degradation mechanism of penicillin G (PCN) in water by O₃/H₂O₂ system, the effects of pH, O₃ and H₂O₂ doses on the removal of PCN and COD during the degradation process were analyzed. The kinetic equation of PCN degradation was obtained by fitting the experimental data. Infrared spectroscopy (FTIR) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) were used to analyze the changes of the intermediates and the degradation rules during PCN ozonation. The results showed that PCN could be degraded completely after 10 minutes reaction, and COD removal rate could reach 71.9% after 3 hours reaction under the conditions of initial ρ (PCN) of 25 mg·L⁻¹, pH 10, O₃ dosage of 1.48 g·L⁻¹, H₂O₂ dosage of 7.84 mmol·L⁻¹ and 20 °C. The O₃ reaction order was 0.697 3, and the initial concentration of O₃ had the greatest influence on the reaction rate during the degradation process. The activation energy of the reaction was $E_a = 27.59$ kJ·mol⁻¹, which was a relatively low value and indicated an easy-occurred reaction. After oxidative degradation, the bacteriostatic structure of PCN was destroyed, and the products may contain carboxylic acids and amine compounds. The research results provide reference for solving PCN pollution in water bodies.

Keywords O₃/H₂O₂; penicillin G; degradation mechanism; reaction kinetics; intermediate product