



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202009162

中图分类号 X703

文献标识码 A

袁晨曦, 傅敏, 陈正波. 超声强化 H_2O_2 处理废水中的盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1219-1226.
YUAN Chenxi, FU Min, CHEN Zhengbo. Treatment of tetracycline hydrochloride in wastewater by ultrasonic enhanced H_2O_2 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1219-1226.

超声强化 H_2O_2 处理废水中的盐酸四环素

袁晨曦¹, 傅敏^{1,2,*}, 陈正波¹

1. 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067

2. 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067

第一作者: 袁晨曦(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: 793215186@qq.com

*通信作者: 傅敏(1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境功能材料等。E-mail: fumin1022@126.com

摘要 采用超声波强化 H_2O_2 处理盐酸四环素(tetracycline, TC)模拟废水, 研究了不同处理方式、 H_2O_2 投加量、超声功率、TC 初始浓度和 pH 对 TC 去除率的影响。结果表明, 超声协同 H_2O_2 技术能有效处理含 TC 的废水, 且其降解符合拟一级反应动力学模型。当 TC 溶液浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 的投加量为 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、超声功率为 120 W 、初始 pH 为 11 时, TC 的去除率可达到 90.4%。电子顺磁共振(EPR)的实验结果表明, 在超声/ H_2O_2 体系中的主要活性自由基是 $\cdot\text{OH}$, 通过液相-质谱联用仪(LC-MS)检测出 10 种中间产物, 并由此推测了 TC 可能的降解路径。

关键词 四环素; 超声波; H_2O_2 ; LC-MS; EPR

盐酸四环素(tetracycline, TC)是抗生素中比较典型的一种^[1], 四环素类药物在经生物代谢后, 大部分的四环素随排泄物仍以原始形式排出, 导致四环素在环境中大量蓄积残留^[2-4]。长期低浓度的药物残留会危害人类健康, 对胃肠、肝肠都有损害。因此, 如何有效去除废水中的四环素至关重要^[5-6]。目前, 在对抗生素的处理方法中, 主要有离子交换法^[7]、吸附法^[8]、絮凝^[9]、活性污泥法^[10-11]、光催化氧化^[12-13], 但这些传统的处理方法存在处理周期长、降解不彻底、容易造成二次污染的问题^[14]。

近年来, 超声波技术在水处理领域中取得了较大的进展^[15]。超声波处理水是基于水分子分解产生的羟基自由基的氧化过程。超声波产生的声空化泡溃灭后可在极短时间内生成高温高压, 这种极端环境会伴随放电、发光及射流等, 从而使水中污染物得以去除^[16-17]。有研究^[18]表明, 在利用超声波处理三氯乙烯和四氯化碳的过程中, 发现三氯乙烯是由于超声空化技术产生的 $\cdot\text{OH}$ 被四氯化碳捕获而降解的。超声波与臭氧的协同作用主要归因于超声波的机械效应, 机械效应增强了溶液中臭氧的质量传递^[19]。 H_2O_2 是一种易获得、成本低的强氧化剂, 能有效去除生物毒素等有机污染物^[20]。在超声波处理偶氮染料废水的研究^[21]中, 将超声波与 H_2O_2 耦合, 结果表明, 酸性黑 210 去除率有了显著提高。然而, 将超声协同 H_2O_2 降解抗生素的研究却少有报道, 2 种方法的结合既能发挥超声波技术的优势, 又能利用 H_2O_2 的强氧化性, 从而使得抗生素得以完全降解和矿化。

收稿日期: 2020-09-23; 录用日期: 2020-12-30

基金项目: 重庆市教委科学技术研究计划重大项目(KJZD-M201800801); 催化与环境新材料重庆市重点实验室项目(KFJJ2018051)

本研究将超声波和 H_2O_2 相结合, 分别考察了 H_2O_2 投加量、超声功率、TC 初始浓度和 pH 对盐酸四环素去除率的影响; 在此基础上, 通过液相色谱质谱联用 (LC-MS) 以及电子顺磁共振 (electron spin-resonance spectroscopy, ESR) 分析了盐酸四环素在超声波/ H_2O_2 体系下可能的降解途径, 以期为制药废水的处理方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验药品

盐酸四环素 ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 30% H_2O_2 购自重庆市川东化工有限公司; 浓盐酸 (HCl) 购自成都市科龙化工试剂厂; 氢氧化钠 (NaOH) 购自重庆市川东化工有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 购自阿达玛斯试剂有限公司。实验室用水为超纯水。

1.2 实验装置与方法

TC 降解实验。实验装置如图 1 所示, 所用的仪器为超声波清洗器 (HS-3120, 天津市恒奥科技发展有限公司)。配制 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TC 溶液 80 mL, 用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 溶液调节 pH, 加入一定量的 H_2O_2 , 调节超声波清洗器的功率, 每隔 30 min 取样置于紫外分光光度计 (UV1102 II, 上海天美科学仪器有限公司), 在特征吸收波长 358 nm 处测定 TC 的吸光度。

EPR 实验。采用德国 Bruker 公司生产的 EMX nano 台式波谱仪 (EPR) 测定自由基。样品加入 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMPO 作为电子捕获剂, 置于石英毛细管中。EPR 测试参数为: 微波衰减为 19 dB、扫描时间为 30.0 s、扫描次数为 8、g 因子为 2.000 0。

1.3 分析方法

根据式 (1) 计算 TC 的去除率。液体产生空化的最低声强或声压幅值——空化阈 P_c ^[22] 由式 (2) 表示。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为 TC 的去除率; C_0 为 TC 溶液的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为反应 t 时刻 TC 溶液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$P_c = P_0 - P_v + \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{2\sigma}{R_0}\right)^3 / \left(P_0 - P_v + \frac{2\sigma}{R_0}\right)} \quad (2)$$

式中: P_c 为空化阈, Pa; R_0 为气泡核的半径, m; P_0 为液体的静压力, Pa; P_v 为气泡内的蒸汽压, Pa; σ 为液体的表面张力, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

LC-MS 测定实验。采用液相色谱-质谱联用仪 (Afilent1260-6240) 对 TC 降解过程中 120 min 的产物进行分析测定。液质联用色谱条件: 流动相为 35% 去离子水和 65% 甲醇的混合物, 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 进样量为 $10 \mu\text{L}$, 使用电喷雾离子源 (ESI), 在负离子模式下检测, 毛细管温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 碰撞电压为 135.0 V , 全扫描范围为 200~500。

2 结果与讨论

2.1 不同体系下 TC 的降解效果

如图 2 所示, 控制 TC 溶液 pH 为 5, 反应 3 h 后, 单独采用超声处理 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TC 溶液, 其去

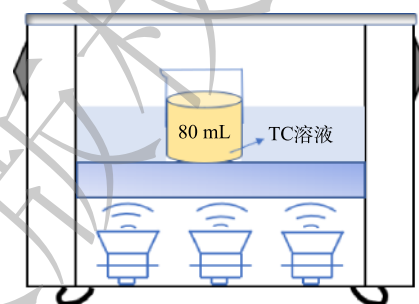


图 1 超声/ H_2O_2 处理 TC 溶液实验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram of ultrasonic/ H_2O_2 treating TC solution

除率仅为 1.72%；单独使用 50 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 时 TC 去除率也仅为 17.85%；而在超声/H₂O₂ 体系中，30 min 后 TC 去除率快速增加，3 h 后去除率可达到 49.56%。由此可见，单独采用超声或 H₂O₂ 对 TC 的去除效果远低于超声波协同 H₂O₂ 体系处理的效果，这说明超声波对 H₂O₂ 降解 TC 有明显的强化作用。

2.2 H₂O₂ 投加量对 TC 降解的影响

如图 3(a) 所示，当溶液 TC 浓度为 10 mg·L⁻¹、pH=5、超声功率为 120 W 时，在超声 3 h 后，在体系中投加 10、30、50、70 mmol·L⁻¹ 的 H₂O₂ 后 TC 的去除率分别为 10.42%、19.48%、48.33%、42.27%，TC 去除率随 H₂O₂ 浓度的增加先增大后减小，当 H₂O₂ 为 50 mmol·L⁻¹ 时 TC 的去除率最高，达到 48.33%。由图 3(b) 可知，ln(C/C₀) 与 t 基本呈线性关系。在一定的 H₂O₂ 投加量内，TC 去除率随 H₂O₂ 的增加而升高，但 H₂O₂ 投加量过多时，TC 去除率反而下降，K 先由 0.000 52 min⁻¹ 上升到 0.003 77 min⁻¹，再降到 0.003 16 min⁻¹。这是由于在超声波作用下，加入适量的 H₂O₂ 可激发·OH 的生成，使废水中·OH 浓度升高，从而提高四环素的去除率。但是，过量的 H₂O₂ 会与·OH 发生反应生成氧化能力弱于·OH 的氢过氧自由基 HO₂·^[23](式 (3))。因此，H₂O₂ 反而变成了·OH 清除剂，导致·OH 自由基浓度降低，故导致 TC 去除率有所下降。

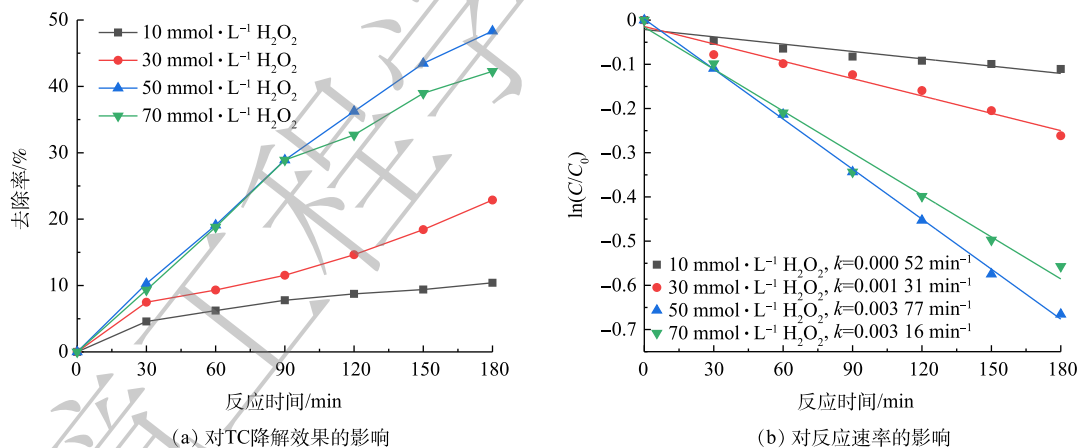
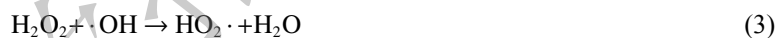


图 3 H₂O₂ 投加量对 TC 降解效果和反应速率的影响

Fig. 3 Effect of H₂O₂ dosages on TC degradation and reaction rate

2.3 超声功率对 TC 降解的影响

如图 4 所示，在溶液 TC 浓度为 10 mg·L⁻¹、pH 为 5、投加 50 mmol·L⁻¹ H₂O₂、超声辐照 3 h 后，TC 去除率分别为 18.21%、32.79%、49.68%，可见，去除率随超声功率的增大而提高，在 120 W 时去除率最高，达到 50%。超声空化阈值(式 (2))与液体的温度、压力状态、含气量和气泡核的大小、分布有关。对于同一液体，影响空化阈值的主要因素是超声的强度。在超声功率较高的情况下，相应的声强度也较高，可以突破空化阈值，发生超声空化^[22]。当超声空化发生时，通常伴随着声化学效应和机械效应。增加声功率可以提高输入到体系中的能量，提高声化学效应，从而产生更多的·OH。此外，超声波在高功率下会带来更强烈的机械效应，推动涡流效应产生的传质和传

热过程,从而提高TC的去除率^[24-25]。有研究^[26]表明,当超过一定功率后,因为超声波强度太高,空化泡过多,声波向容器壁散射或反射回发射器,造成气屏效应,从而减弱去除效果。爱本研究中,TC的去除率随超声功率的增大而增大,这说明声功率在60~120 W内没有产生负面影响。

2.4 TC初始浓度对TC降解的影响

由图5可知,在投加 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{pH}=5$ 、超声功率为120 W反应3 h后,TC的去除率按TC初始浓度5、10、15、20、25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 由低到高分别为60.51%、49.52%、42.05%、37.08%、31.89%,可见TC去除率随溶液浓度的增大反而降低。当TC浓度由 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, k 由 0.00437 min^{-1} 降为 0.00177 min^{-1} ,速率常数随溶液浓度的升高而减小,可见初始浓度高的盐酸四环素溶液降解速率最慢。这是由于在超声功率和 H_2O_2 投加量一定时,反应产生的自由基总量是一定的,在初始浓度较低时,TC可充分与 $\cdot\text{OH}$ 反应;但在高浓度下,一方面液体的黏度增加,空化点随着溶液浓度升高而趋向于饱和,使得反应程度降低^[27]。另一方面,降解过程中会产生更多的中间产物,这些中间产物会吸收或碰撞一部分超声能量,使得声空化泡崩溃时的能量不足,从而弱化声空化效应。由于 $\cdot\text{OH}$ 没有选择性,这些中间产物还会与TC争夺 $\cdot\text{OH}$,导致TC与自由基反应的概率降低,致使TC降解效果变差^[28]。

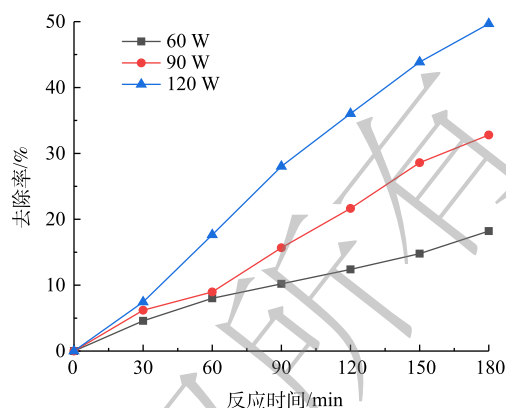


图4 超声功率对TC降解的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic power on TC degradation

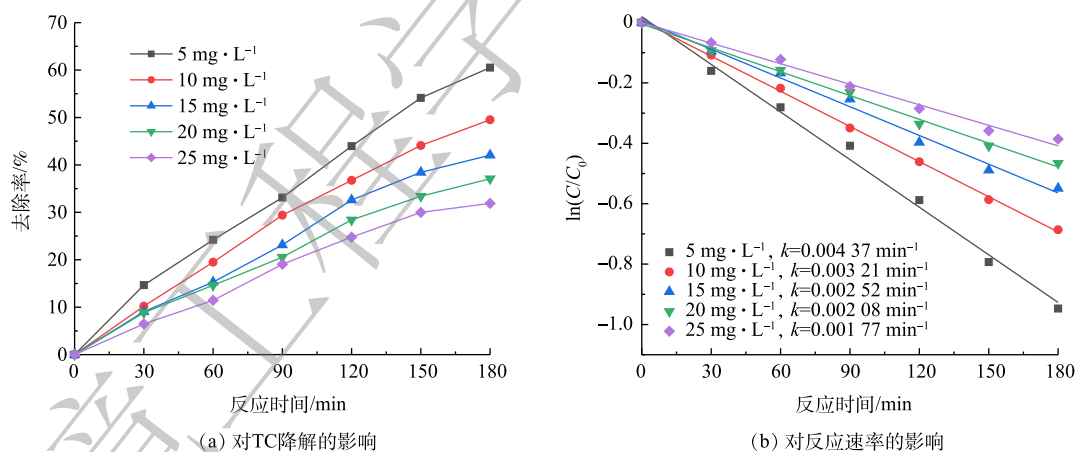


图5 不同初始浓度对TC降解效果和反应速率的影响

Fig. 5 Effect of initial concentrations on TC degradation and reaction rate

2.5 pH对TC降解的影响

由图6(a)可知,pH对超声降解TC有很大的影响,碱性条件下的TC去除率明显高于酸性条件。在初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、投加 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 、超声功率120 W、溶液pH为11的条件下,反应30 min后TC去除率达到82.97%,这说明TC溶液在前30 min已基本降解完成。由图6(b)可以看出,反应过程中溶液的pH都呈下降的趋势,这是由于 $\cdot\text{OH}$ 的生成会消耗溶液中的 OH^- ,从而使pH降低^[29],溶液初始pH接近碱性时反应前后pH的变化最大。盐酸四环素的水溶液pH在5左右,反应3 h后的pH降为4,TC去除率为49.18%,而pH为11时的TC去除率高达90.4%,为不调节pH的1.8倍。这是因为在碱性条件下,TC离解程度高^[29],以离子形式存在的TC溶液经去质子

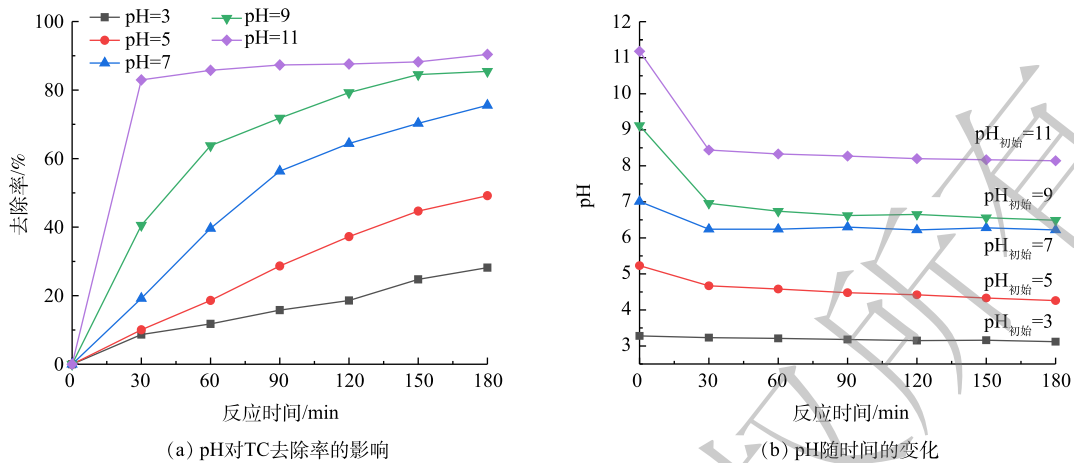


图 6 pH 对 TC 降解的影响
Fig. 6 Effect of pH on TC degradation

化后主要带负电荷, 更容易被 $\cdot OH$ 氧化降解^[30-31]。在碱性条件下, TC 在环结构中表现出较高的电子密度, 有利于 $\cdot OH$ 的进攻^[32]。

2.6 超声降解 TC 的可能机理

1) 活性自由基的测定。本研究采用 EPR 对单独超声、单独加 H_2O_2 和超声/ H_2O_2 3 个体系中的活性物质进行了检测。由图 7 可以看出, 单独超声无明显信号峰, 这说明单独超声几乎不产生 $\cdot OH$; 在单独 H_2O_2 和超声/ H_2O_2 体系中, 均检测到了强度比为 1:2:2:1 的 4 重峰, 该特征峰为 DMPO 捕获 $\cdot OH$ 形成的加合产物 DMPO-OH 的信号, 说明这 2 个体系中产生了 $\cdot OH$, 且 $\cdot OH$ 为主要的反应活性物质。超声/ H_2O_2 体系中 DMPO-OH 的 4 重信号峰更为明显清晰, 说明相比于单独 H_2O_2 , 超声/ H_2O_2 体系中 $\cdot OH$ 的浓度明显增加。

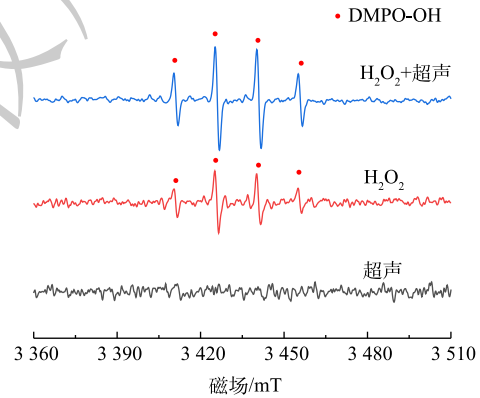


图 7 $\cdot OH$ 的特征 EPR 信号
Fig. 7 Characteristic EPR signal of $\cdot OH$

2) 降解产物和可能的降解路径。通过 LC-MS 检测到超声/ H_2O_2 体系中 TC 的主要降解产物, 结果如图 8 所示, TC 可能的降解途径如图 9 所示。由图 9 可见, TC 对应的 $a(m/z=445)$ 在降解后首先分解成 $b(m/z=417)$, 通过去甲基化和碳-碳单键断裂分解生成 $d(m/z=250)$, 最后分解为 $k(m/z=149)$ 、 $i(m/z=159)$ 和 $g(m/z=136)$ 。适量投加的 H_2O_2 可加速在空化泡溃灭时 $\cdot OH$ 的大量生成, $\cdot OH$ 与 $[H]$ 、 O 等活性物质相结合可以破坏 TC 的碳链, 加上 H_2O_2 的强氧化作用可导致 TC 的结构发生变化, 被氧化分解为小的中间体和副产物, 最后分解为 CO_2 和 H_2O 。

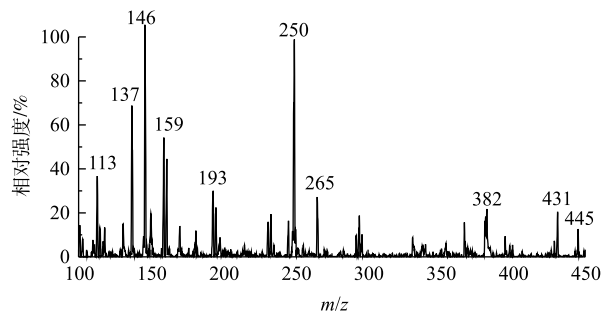


图 8 TC LC-MS 色谱图
Fig. 8 LC-MS chromatogram of TC

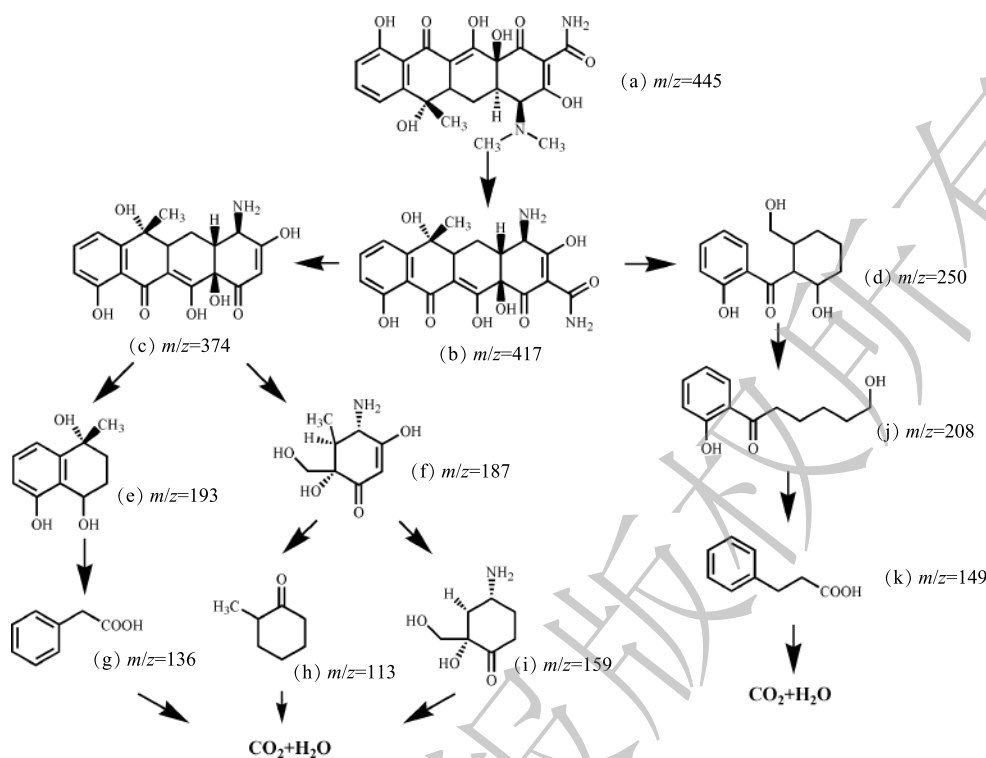


图9 TC的降解机理

Fig. 9 Pathway of TC degradation

3 结论

1) 超声波协同 H_2O_2 对四环素去除率远远高于采用超声波或 H_2O_2 单独作用的去除率, 且超声/ H_2O_2 对四环素的降解符合拟一级反应动力学模型。

2) H_2O_2 投加量、超声功率、TC 初始浓度和溶液 pH 对 TC 的降解有较大影响。当 H_2O_2 投加量为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TC 为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、超声功率为 120 W 、溶液 pH 为 11、超声时间为 3 h 时, 超声波/ H_2O_2 对四环素的去除率能够达到 90.4%。

3) 采用 EPR 检测到超声/ H_2O_2 体系产生的主要活性自由基是 $\cdot\text{OH}$, LC-MS 测定分析结果显示, TC 经过脱烷基、脱胺和开环等方式转化降解为 $m/z=250$ 、 $m/z=159$ 、 $m/z=136$ 等 10 种中间产物, 最后氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。

参考文献

- [1] BHATIA V, RAY A K, DHIR A. Enhanced photocatalytic degradation of ofloxacin by co-doped titanium dioxide under solar irradiation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 161: 1-7.
- [2] ZHAO X D, LI X J, ZHANG X L, et al. Bioelectrochemical removal of tetracycline from four typical soils in China: A performance assessment[J]. *Bioelectrochemistry*, 2019, 129: 26-33.
- [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] 安小英. g- C_3N_4 基复合光催化材料的制备及其降解盐酸四环素研究[D]. 西安: 长安大学, 2016.
- [5] LI S, HU J. Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: Effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 134-144.

- [6] ZHANG N Q, CHEN J Y, FANG Z Q, et al. Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 588-599.
- [7] CHOI K J, SON H J, KIM S H. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 387(1/2/3): 247-256.
- [8] SELMI T, SANCHEZ S A, GADONNEIX P, et al. Tetracycline removal with activated carbons produced by hydrothermal carbonisation of Agave americana fibres and mimosa tannin[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 115: 146-157.
- [9] QI N, WANG P, WANG C, et al. Effect of a typical antibiotic (tetracycline) on the aggregation of TiO₂ nanoparticles in an aquatic environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 341: 187-197.
- [10] ZHANG F L, YUE Q Y, GAO Y, et al. Application for oxytetracycline wastewater pretreatment by Fe-C-Ni catalytic cathodic-anodic-electrolysis granular fillers from rare-earth tailings[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164: 641-647.
- [11] WANG Y, LI B, LI G, et al. A modified Z-scheme Er³⁺: YAlO₃@(PdS/BiPO₄)/(Au/rGO)/CdS photocatalyst for enhanced solar-light photocatalytic conversion of nitrite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 556-570.
- [12] WU F, ZHOU F, ZHU Z Y, et al. Enhanced photocatalytic activities of Ag₃PO₄/GO in tetracycline degradation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 724: 90-95.
- [13] HU J Y, YANG R, LI Z H, et al. In-situ growth zinc oxide globular on the graphitic carbon nitride to fabrication binary heterojunctions and their photocatalytic degradation performance for the tetracycline[J]. *Solid State Sciences*, 2019, 92: 60-67.
- [14] QIAO J, ZHANG H, LI G, et al. Fabrication of a novel Z-scheme SrTiO₃/Ag₂S/CoWO₄ composite and its application in sonocatalytic degradation of tetracyclines[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 211: 843-856.
- [15] 蔡春芳. 超声波技术在降解水体污染物中的应用研究[J]. *环境科学与管理*, 2018, 43(5): 64-68.
- [16] CHU K H, AL-HAMADANI Y A J, PARK C M, et al. Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 629-647.
- [17] JONGHUN H, BYUNG-MOON J, JIYONG H, et al. Heterogeneous sonocatalytic degradation of an anionic dye in aqueous solution using a magnetic lanthanum dioxide carbonate-doped zinc ferrite-reduced graphene oxide nanostructure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109396.1-109396.9.
- [18] LEE M, OH J. Sonolysis of trichloroethylene and carbon tetrachloride in aqueous solution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(1): 207-212.
- [19] NILSUN H I, GÖKÇE T. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation[J]. *Dyes and Pigments*, 2001, 16(49): 149-153.
- [20] ORR P T, JONES G J, HAMILTON G R. Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide: Implications for compliance with the Australian drinking water guidelines[J]. *Water Research*, 2004, 38(20): 4455-4461.
- [21] 岳冬梅, 杜霞, 李娟. 超声波结合膨胀石墨及类芬顿试剂降解偶氮染料[J]. *化工管理*, 2020(4): 21-22.
- [22] 傅敏, 蒋永生, 周莉, 等. 超声合成二苯基羟乙酮的研究[J]. *包装工程*, 2004, 25(6): 66-67.
- [23] REZA R, AFSHIN M, ALI J, et al. Application of response surface methodology for optimization of natural organic matter degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2014, 12(1): 67.
- [24] DÜKKANCI M, GÜNDÜZ G. Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(6): 517-522.
- [25] ZHANG Y, XIAO Z, CHEN F, et al. Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by

- ultrasonic treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17: 72-77.
- [26] GOGATE P R, PANDIT A B. Engineering design methods for cavitation reactors II hydrodynamic cavitation reactors[J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(8): 1641-1654.
- [27] FINDIK S, GÜNDÜZ G. Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(2): 157-162.
- [28] 郑怀礼, 张占梅. 低频超声协同Fe-Ni-Mn/Al₂O₃催化降解酸性绿B的研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(2): 193-198.
- [29] 马艳, 高乃云, 姚娟娟, 等. 水中盐酸四环素的超声辐照降解[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8): 147-152.
- [30] QIANG Z, ADAMS C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics[J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2874-2890.
- [31] KHAN M H, BAE H, JUNG J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 659-665.
- [32] SONG C, LIU H Y, GUO S, et al. Photolysis mechanisms of tetracycline under UV irradiation in simulated aquatic environment surrounding limestone[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 1255-1282.

(责任编辑: 曲娜)

Treatment of tetracycline hydrochloride in wastewater by ultrasonic enhanced H₂O₂

YUAN Chenxi¹, FU Min^{1,2,*}, CHEN Zhengbo¹

1. College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

2. Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Environmental Materials, Chongqing 400067, China

*Corresponding author, E-mail: fumin1022@126.com

Abstract Ultrasonic enhanced H₂O₂ was used to treat tetracycline hydrochloride (TC) simulated wastewater. The effects of different treatment methods, H₂O₂ dosage, ultrasonic power, initial concentration of TC and pH on the TC removal rate were studied. The results showed that ultrasonic combined H₂O₂ technology could effectively treat TC wastewater, and its degradation conformed to the pseudo-first-order reaction kinetic model. When the concentration of wastewater solution was 10 mg·L⁻¹, the dosage of H₂O₂ was 50 mmol·L⁻¹, the ultrasonic power was 120 W, and the initial pH was 11, the TC removal rate could reach 90.4%. Electronic paramagnetic resonance(EPR) experimental results confirmed that the main active free radical in ultrasonic/H₂O₂ system was ·OH. Ten intermediate products were detected by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), and their possible degradation pathways were inferred.

Keywords tetracycline; ultrasonic; H₂O₂; LC-MS; EPR