

高铁酸钾去除饮用水源中盐酸四环素试验研究

马 艳,高乃云,李 聪

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要:利用提纯后的次氯酸钠溶液、硝酸铁、氢氧化钾制备高铁酸钾。并采用高铁酸钾氧化去除水中盐酸四环素(TC),初步探讨了高铁酸钾去除 TC 的效果,研究了高铁酸钾投加量、pH 值、氧化时间等对去除效率的影响。结果表明,高铁酸钾可以有效快速地去去除水中的 TC,在一定范围内,高铁酸钾投加越多,TC 去除率越高,反应越快。pH 值对反应影响较大,最优 pH 值范围为 9~10。降解反应主要发生在前 60 s,在之后的 10~20 min 内高铁酸钾与 TC 持续反应,TC 得到进一步的降解。当高铁酸钾与 TC 摩尔比为 1:1 和 1:5 时,反应 60 s 后的 TC 去除率约为 100%。但反应液 TOC 下降幅度不大,说明大部分的 TC 仅转化为中间产物,未得到彻底矿化。

关键词:高铁酸钾;盐酸四环素;pH 值;矿化

中图分类号:X703.1;TU991.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2010)04-0108-05

Removal of Tetracycline Hydrochloride from Drinking Water Source by Potassium Ferrate

MA Yan, GAO Nai-yun, LI Cong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: Potassium ferrate (Fe(VI)) was prepared by using purified sodium hypochlorite solution, iron (III) nitrate, potassium hydroxide. The removal performance of the tetracycline hydrochloride (TC) in water by using potassium ferrate was investigated. The effects of dosage of ferrate, pH value, oxidizing time on the removal rate of TC were studied. It is found that the optimal pH value range for TC degradation is 9~10, and TC could be removed by ferrate efficiently and quickly. The removal efficiency of TC and reaction rate were increased with larger dose of ferrate. The major degradation of TC occurred during the first 60s, followed by further degradation over next 10~20 min. At Fe(VI) : TC molar ratios of 1 : 1 and 1 : 5, approximately 100 % of the TC was removed after 60 s. Only a small reduction of TC occurred in spite of quick conversion of TC, implicating that a majority of TC transformed into intermediate products without complete mineralization.

Key words: potassium ferrate; tetracycline hydrochloride; pH; mineralization

盐酸四环素(tetracycline hydrochloride, TC)是一种广谱四环素类抗生素,长期广泛地应用于临床

医学及养殖业。该化合物溶解度大,在环境中不易被生物降解,易在水环境中储存和蓄积,且具有较显

收稿日期:2009-11-13

基金项目:国家科技重大专项基金资助项目(2008ZX07421-002、2008ZX07421-004);国家高技术研究发展计划“863”项目(2008AA06A412);住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)

作者简介:马艳(1986-),女,博士生,主要从事水处理理论与技术研究,(E-mail)my041203@126.com。

高乃云(联系人),女,教授,博士生导师,(E-mail)gaonaiyun@sina.com。

著的致突变、致畸作用和胚胎毒性^[1],能产生巨大的生态毒理效应,对人类健康造成严重威胁,因此其环境行为受到了广泛关注。由于四环素类抗生素对生物过程具有强烈抑制作用,常规的水处理方法往往很难达到理想的效果,目前高级氧化法是去除四环素类抗生素的主要方法之一,其中臭氧降解、光催化氧化等技术均对四环素有良好的去除效果,但由于反应成本与设备要求高、产物毒性增加等问题^[2-5],还未在实际工程中得到广泛应用。

高铁酸钾是一种集氧化、絮凝、助凝、杀菌、除臭为一体的新型绿色高效多功能水处理剂,它具有极强的氧化性,在酸性和碱性溶液中,Fe(VI)的标准电极电势分别为+2.20 V和+0.72 V^[6],能快速杀灭水中的细菌和病毒,且不会生成三氯甲烷、氯酚、溴酸盐等有害人体健康的副产物,自身的还原产物为传统的无机絮凝剂Fe(OH)₃^[7]。并且高铁酸钾可工业化生产制成成品,无需现场制备,设备要求低,在水处理领域具有良好的发展前景。

高铁酸钾对微生物、无机物及有机物,特别是难

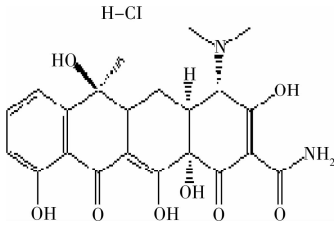
降解有机物具有良好的去除效果,如内分泌干扰物^[8]、藻毒素^[9]、氯酚^[10]等。目前有关高铁酸钾去除抗生素的研究还不多,该试验利用高铁酸钾氧化去除水中盐酸四环素(TC),研究不同高铁酸钾投加量和不同pH条件下,高铁酸钾对TC的降解效果,并对其矿化程度进行了分析,以期对实际TC去除提供一定的理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验药剂 高铁酸钾制备原料氢氧化钾、氢氧化钠、硝酸铁为分析纯,次氯酸钠为化学纯;标准物质盐酸四环素(含量97.5%)由中国药品生物制品检定所生产,其物理化学性质见表1;调节反应液pH值所用缓冲溶液由分析纯的磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、氢氧化钾配制而成。流动相甲醇、乙腈为HPLC级(Sigma),草酸为优级纯,草酸溶液由超纯水配制。试验用水均采用去离子水。

表1 TC的物理化学性质

名称	结构式	分子式	分子量	pKa	溶解度/(g·L ⁻¹)
盐酸四环素 Tetracycline Hydrochloride		C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ ·HCl	480.90	3.3 7.7 9.7	50

1.1.2 试验配水 将标准物质TC溶于去离子水中配制成1 mmol/L的母液,用去离子水稀释TC母液,反应液TC初始浓度为0.1 mmol/L。

1.2 试验和分析方法

1.2.1 高铁酸钾的制备 高铁酸钾制备方法主要有3种:电解法、干法(熔融法)和湿法(次氯酸盐氧化法)^[11]。试验采用最具实践性的湿法氧化法制备高铁酸钾,并在传统制备方法^[8]上简化制备步骤和制备成本。利用提纯后的次氯酸钠溶液(NaClO)在低温条件下氧化硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O],将Fe(III)氧化成Fe(VI),制得高铁酸钠。然后加入KOH强碱溶液,由于高铁酸钾在KOH强碱溶液中的溶解度极低,抽滤即可得到高铁酸钾固体颗粒。分别用正己烷、正戊烷、乙醇、乙醚清洗干燥固体,之后将干燥的高铁酸钾装入玻璃瓶中,置于干燥器中

保存,以备之后试验使用。

1.2.2 TC分析方法 TC的浓度变化采用高效液相色谱仪(岛津LC-2010AHT)测定;使用shim-pack VP-ODS色谱柱(250 mm×4.6 mm);流动相为甲醇:乙腈:10 mg/L的草酸溶液=6:18:76(体积比);流动相流速0.8 mL/min;分析时间11 min;柱温35℃;检测波长355 nm。

1.2.3 TOC分析方法 TC矿化程度采用水样TOC值来表征,其浓度变化采用TOC-VCPH仪(岛津)来测定。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾投加量对去除水中TC的影响

高铁酸钾降解TC的摩尔比范围采用Fe(VI):TC=1:1~1:25,TC初始浓度为0.1 mmol/L。不

同摩尔比条件下,TC 相对浓度变化曲线及去除率见图 1 和表 2。结果显示,高铁酸钾可以快速去除水中的 TC,反应速率随着高铁酸钾投量的增加而迅速提高。Fe(VI) : TC = 1 : 1 和 1 : 5 时,60 s 后 HPLC 检测不出 TC 含量,说明少量高铁酸钾即可很好地去除 TC。摩尔比 Fe(VI) : TC = 1 : 10、1 : 15、1 : 20、1 : 25 时,反应 60 s 后的 TC 去除率分别为 98.57%、83.96%、70.69%、65.40%,说明随着高铁酸钾投加量增加,TC 的去除率增加。

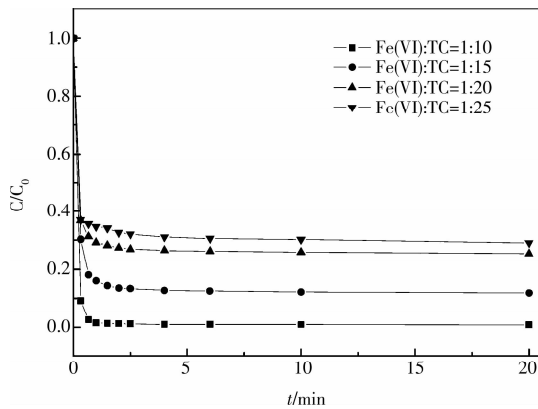


图 1 不同 TC : Fe(VI) 摩尔比的 TC 降解曲线

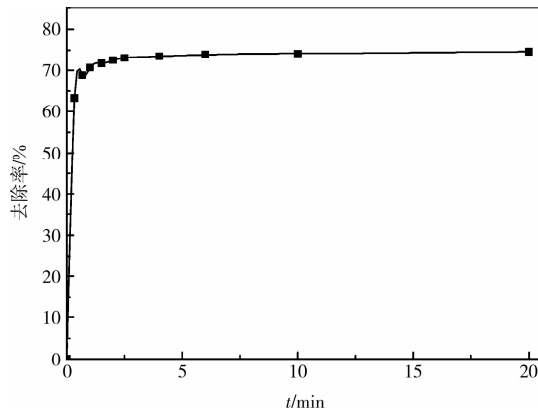


图 2 反应时间对 TC 降解的影响

2.2 反应时间对去除水中 TC 的影响

在 TC 初始浓度为 0.1 mmol/L、Fe(VI) : TC = 1 : 20 条件下,考察反应时间对 TC 降解的影响。从图 2 可以看出,高铁酸钾与 TC 反应中,前 60 s 反应最为剧烈,随后的 20 min 内持续反应,但去除率增加不大。表 2 数据也显示,反应 20 min 后 TC 去除率与反应 60 s 后的去除率相差不大,体现了高铁酸钾的氧化性强,可以在短时间内快速将 TC 去除。理论研究表明^[6],高铁酸钾与有机污染物的反应半衰期大部分为数秒到数分钟,该试验结果符合此观点。

表 2 不同摩尔比下反应 60 s 与 20 min 后的 TC 去除率

Fe(VI) : TC	60 s 时 TC 去除率/%	20 min 时 TC 去除率/%
1 : 1	N ^a	N ^a
1 : 5	N ^a	N ^a
1 : 10	98.57	99.20
1 : 15	83.96	88.17
1 : 20	70.69	74.65
1 : 25	65.40	70.87

注:Na 表示 HPLC 不能检出 TC 含量,即去除率接近 100%。

2.3 pH 值对去除水中 TC 的影响

投加高铁酸钾 0.01 mmol/L,Fe(VI) : TC = 1 : 10,考察不同 pH 条件下高铁酸钾对 TC 的降解效果。利用磷酸缓冲溶液控制反应液的 pH 值,pH 值范围为 8~11,在 10 min 内跟踪 TC 的浓度变化,结果如图 3 所示。由图可知,溶液 pH 值对高铁酸钾氧化 TC 影响很大。这主要是因为反应液 pH 值的变化会同时影响高铁酸钾的氧化能力和稳定性。高铁酸钾在酸性条件下的氧化能力高于碱性条件,其氧化还原方程及电位^[7]如式(1)和(2)所示:

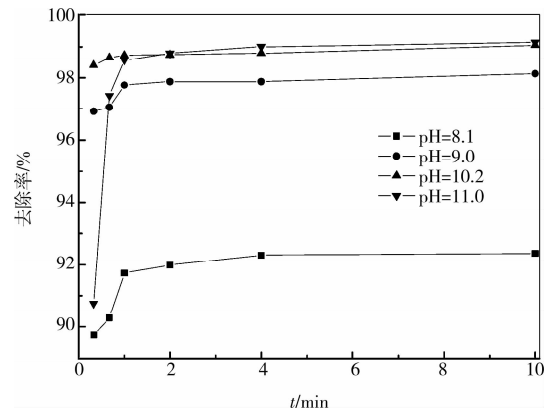
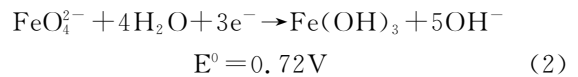
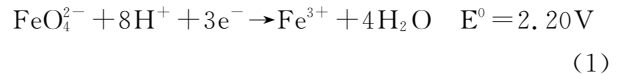


图 3 不同 pH 值条件下盐酸四环素随反应时间的去除率变化(Fe(VI) : TC = 1 : 10)

高铁酸钾溶液稳定性受 pH 值影响主要是因为 Fe(VI) 在溶液中存在形式随溶液 pH 值变化而改变,具体过程见式(3)~(5)。Delaude 和 Laszlo^[12]对 Fe(VI) 在不同 pH 值下的存在形式进行了研究,结果见图 4。



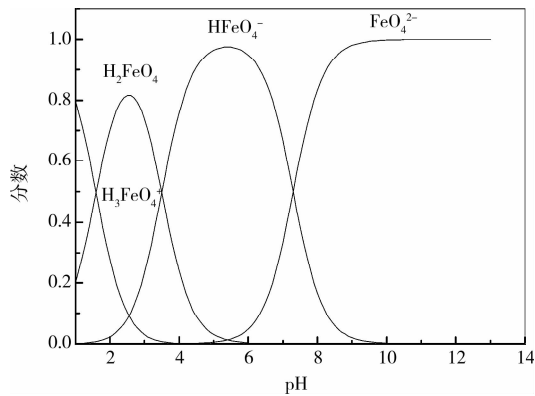


图 4 Fe(VI)在不同 pH 值下的存在形式

由 Fe(VI)化学形态分析可以看出,强碱条件下 Fe(VI)主要以 FeO_4^{2-} 存在,轻度酸性条件下则主要为 HFeO_4^- ,强酸条件下主要为 H_2FeO_4 和 H_3FeO_4^+ ,由此说明 FeO_4^{2-} 在酸性溶液中不稳定,强碱性条件下稳定。

该试验中,反应 pH 值在 9~11 范围内时,由于高铁酸钾的氧化能力随着 pH 的降低而增加,反应液 pH 值降低,60 s 内 TC 反应速率加快。其中,当 pH=10.2 时,TC 在 60 s 内的去除率最高,这可能是由于在该 pH 条件下,TC 离解程度高(TC 的 pKa 值见表 1)。有研究表明,化合物的离解程度越大,越易被氧化降解^[13],之前的研究也表明,高铁酸钾氧化苯酚和氯酚的最优 pH 值与该种化合物的 pKa 值相近^[10],因此在 pH=10.2 条件下,TC 大部分以离解状态存在于溶液中,更容易被高铁酸钾降解去除。当反应液 pH 值降至 8 左右时,TC 降解速率和效率均明显降低。该 pH 值条件下,虽然高铁酸钾氧化能力高,但稳定性低,自身分解较多,真正参与氧化 TC 的高铁酸钾量变少,从而使去除效率降低。因此,当 TC 处于离解状态且高铁酸钾稳定时,反应降解效果最好,试验中高铁酸钾氧化去除 TC 的最优 pH 为 9~10。

2.4 高铁酸钾降解 TC 时溶液 TOC 的变化

试验检测了相同 pH 条件下(pH=9),摩尔比 Fe(VI) : TC 分别为 1 : 5、1 : 10 和 1 : 20 时,10 min 内水样 TOC 的变化,TC 初始浓度均为 0.1 mmol/L,试验结果如图 5 所示。随着高铁酸钾投加量增加,TOC 下降的越多,从而说明 TC 降解程度随高铁酸钾投加量增加而提高。反应 0~20 s 内,水样 TOC 变化不大,但由图 1 可知,大部分的 TC 在 20 s 内被去除。其原因可能是由于高铁酸钾先将大分子有机物部分分解,分解后的 TC 并未得到矿化。之后的 10 min 内反应液 TOC 有所降低,但下降幅度不大。这可能是由于 TC 为四环结构,结

构十分稳定,不易彻底矿化。曾有研究表明,对于大部分的抗生素,由于分子结构稳定性高,因而很难得到完全矿化^[14]。有研究在土霉素光降解过程中也发现,该有机物质去除率达到 90%,但 TOC 仅减少了 13.5%^[5]。土霉素在光解过程中四环结构未被打开,矿化程度低。

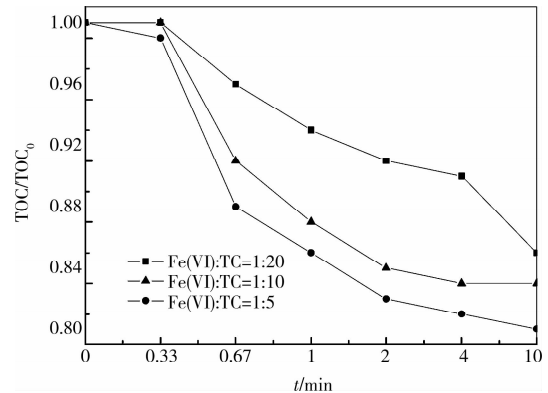


图 5 pH=9 时 TC 溶液的 TOC 变化曲线

2.5 高铁酸钾降解 TC 的主要途径推断

高铁酸钾在氧化 TC 过程中,Fe(VI)并不是一步反应生成 Fe(III),而是通过单电子转移步骤顺次生成 Fe(V)、Fe(IV)和 Fe(III)^[7-8]。TC 是一种两性化合物,含有酸性的酚羟基和烯醇羟基与碱性的二甲氨基,见图 6,pKa 值为 3.3、7.7、9.7。TC 溶于水于水中电离,形成离解化合物,溶液 pH 值越高,离解程度越大,去质子化程度越高。单电子氧化过程中,单电子从去质子化的 TC 基团向 Fe(VI)上转移,从而 TC 被氧化,因此 pH 值越大于 TC 的 pKa 值,TC 越易被氧化。反应过程中,能量较低的 N-C 键和 TC·HCl 离解后呈负电的 -OH 键易断裂^[5,15]。同时,由于酰胺基(-CONH₂)不稳定,容易被氧化,因此推断 TC·HCl 可能先通过脱水、丢失 -CH₃、-NH₂ 和 -CONH₂ 而得到降解(见图 6),但由于环状结构未打开,未彻底矿化,因此 TOC 下降幅度不大。

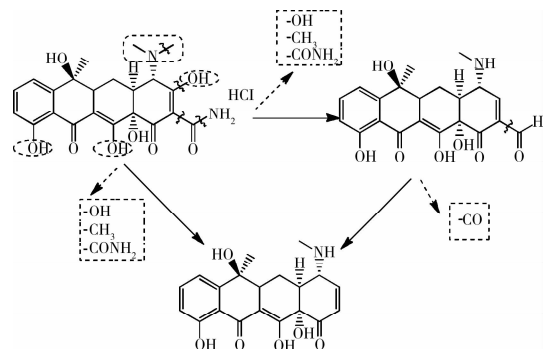


图 6 高铁酸钾氧化 TC 的途径推断

3 结论

1) 高铁酸钾可以快速有效地去除水中的 TC, 去除效率与反应速率随高铁酸钾的投加量增大而提高。主要的降解反应发生在前 60 s, 在之后的 10~20 min 内 TC 得到进一步的去除。摩尔比 Fe(VI): TC 为 1:1 和 1:5 时, 60 s 后 TC 去除率即可达到 100%。

2) 反应液 pH 值对高铁酸钾去除 TC 有较大影响, pH 降低有利于高铁酸钾发挥其强氧化性, 提高其对 TC 的降解效果, 但也导致高铁酸钾稳定性降低, 使得降解效率下降, 因此存在一个最优 pH 值。同时反应 pH 值也会影响 TC 在水溶液中的离解程度, TC 离解程度高, 更易被高铁酸钾降解。当 TC 处于离解状态且高铁酸钾稳定时, 反应降解效果最好, 该试验最优 pH 值范围为 9~10。

3) TOC 的测定结果表明, 随着反应时间增长, TOC 会降低, 但下降幅度不高。高铁酸钾与 TC 通过单电子转移过程进行反应, 大部分 TC 的四环结构未被打开, 仅氧化为中间产物, 未得到彻底矿化。

参考文献:

- [1] KUMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment—A review: Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-434.
- [2] LI KX, YEDILER A, YANG M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 473-478.
- [3] DALMAZIO I, ALMEIDA M O, AUGYSTI 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.
- [4] JIAO S J, ZHENG S R, YIN D Q, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(3): 377-382.
- [5] JIAO S J, ZHENG S R, YIN D Q, et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(7): 806-813.
- [6] JIANG J Q. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 617-623.
- [7] SHARMA V K. Potassium ferrate (VI): An environmentally friendly oxidant [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(2): 143-156.
- [8] LI C, LI X Z, GRAHAM N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 537-543.
- [9] YUAN B L, LI Y B, HUANG X D, et al. Fe(VI)-assisted photocatalytic degrading of microcystin-LR using titanium dioxide [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 178(1): 106-111.
- [10] GRAHAM N, JIANG C C. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(10): 949-956.
- [11] JIANG J Q, STANFORD C, ALSHEYAB M. The online generation and application of ferrate (VI) for sewage treatment—A pilot scale trial [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 68(2): 227-231.
- [12] DELAUDE L, LASZLO P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI). *The Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(18): 6360-6370.
- [13] HOIGNE J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 185-194.
- [14] WESTERHOFF P, YOON Y, SNYDER S, et al. Fate of endocrine disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(17): 6649-6663.
- [15] RAPHAEL D, MAUME D, LE BIZE B, et al. Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments, determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography - fast atom bombardment mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2000, 748(2): 369-381.

(编辑 王秀玲)