

Experimental Study on Chloramphenicol Degradation in Ultrasonic Enhanced Sponge Iron/Potassium Persulfate System

Jingwen He¹, Xin Ling¹, Lin Xu², Yinguo Fang¹, Guiwei Rao^{1*}

¹College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

²Suzhou Hybiome Biomedical Engineering Co., Ltd., Suzhou Jiangsu

Email: *1728972073@qq.com

Received: Jun. 28th, 2020; accepted: Jul. 13th, 2020; published: Jul. 20th, 2020

Abstract

The degradation of Chloramphenicol (CPA) in the ultrasound/sponge iron/potassium persulfate (US/SI/PS) system was studied. The influencing factors such as adding amount of potassium persulfate and sponge iron, sulfadiazine initial pH value and ultrasonic time were investigated. Single factor experiment was used to optimize the sample pretreatment conditions, and the best sample pretreatment conditions were determined. When the initial concentration of chloramphenicol was 0.1 g/L, the ultrasonic power was 200 W, the initial pH was 3.0 ± 0.1 , the addition of potassium persulfate and iron sponge was 6.0 g/L and 8.0 g/L, respectively, and the ultrasonic time was 20 min. The degradation effect of chloramphenicol reached the best 89.70%. Ultrasound-enhanced sponge iron-catalyzed potassium persulfate degradation system can effectively remove chloramphenicol from water, and the removal rate is relatively high.

Keywords

Ultrasound, Sponge Iron, Potassium Persulfate, Chloramphenicol

超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解氯霉素研究

何静雯¹, 凌鑫¹, 许林², 方应国¹, 饶桂维^{1*}

¹浙江树人大学, 生物与环境工程学院, 浙江 杭州

²苏州长光华医生物医学工程有限公司, 江苏 苏州

Email: *1728972073@qq.com

收稿日期: 2020年6月28日; 录用日期: 2020年7月13日; 发布日期: 2020年7月20日

*通讯作者。

文章引用: 何静雯, 凌鑫, 许林, 方应国, 饶桂维. 超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解氯霉素研究[J]. 水污染及处理, 2020, 8(3): 77-87. DOI: 10.12677/wpt.2020.83011

摘要

研究超声强化对海绵铁催化过硫酸钾降解氯霉素的效果,考察过硫酸钾和海绵铁添加量,氯霉素初始pH,超声功率,超声时间等因素的影响。用单因素实验对样品前处理条件进行优化,确定最佳样品前处理条件。氯霉素的初始浓度为0.1 g/L时,超声功率200 W,初始pH = 3.0 ± 0.1,过硫酸钾和海绵铁添加量分别为6.0 g/L和8.0 g/L,超声时间20 min,氯霉素的降解效果达到最佳89.70%。超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解体系可以有效地去除水中的氯霉素,且去除率比较高。

关键词

超声, 海绵铁, 过硫酸钾, 氯霉素

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氯霉素($C_{11}H_{12}C_{12}N_2O_5$, 分子量 323.13)是一种抑菌性广谱抗生素,易溶于醇中,微溶于水;在干燥、弱酸性和中性环境下较稳定。对其敏感的菌有革兰氏阴性和阳性细菌,螺旋体、原虫、立克次体、大型病毒等也都对氯霉素敏感。1947年 Ehrlich 等人,首次从南美土壤的委内瑞拉链丝菌的代谢物中分离得到该抗生素,目前完全可用人工方法合成[1]。所以其成本较低,能被广泛使用于家畜疾病的预防和治疗。但后来研究发现氯霉素对人体的造血系统有严重不良反应,还可能发生不可逆性骨髓抑制,并且如果长期食用使用氯霉素治疗过的家畜等可诱发致病菌的耐药性,导致机体正常菌群失调,使人们易感染各种疾病。由于以上原因,很多国家和地区开始禁止或者严格限制使用氯霉素[2]。可是不可避免的,当氯霉素通过各种途径进入水环境,成为水体中的持久性污染物时,就会给水体生态以及人体健康带来潜在危害,而且氯霉素在自然水体环境中很难被降解,因此对水体中氯霉素的降解成为现今的研究热点[3]。

为了提高氯霉素的降解效率,各种物理化学方法被用于含氯霉素废水的处理,如 Fenton 法、光催化降解法、竹炭吸附法、微波辐射法等[4]。硫酸根自由基的高级氧化技术被认为是有机废水处理的一种有效治理技术,因为从过硫酸盐活化产生的硫酸根自由基的氧化还原电位接近于羟基自由基,能够快速降解有机污染物;另外,过硫酸盐能被多种方式活化,如热活化和紫外光活化,超声和过渡金属等[5]。在各种活化方式中,过渡金属活化是主要的活化方式,而亚铁离子的来源相对廉价,并且活化效率较高,一直被广泛应用于过硫酸盐活化。超声波可以作为一种辅助活化方法同样也能促进反应的进行,并且,超声波能有效加强零价铁和水之间的腐蚀作用,促进体系持续产生更多的亚铁离子[6]。但是亚铁离子容易氧化、pH 适用范围较窄、污染物的降解周期长,限制了其在实际中的广泛应用[7]。本实验在各种亚铁离子的选择上,选择了易于回收利用,并且价格低廉的海绵铁作为催化剂,而过硫酸钾作为氧化剂。本实验研究海绵铁催化过硫酸钾降解氯霉素,并利用超声波的清洗作用,去除铁表面的氢氧化物沉淀物,从而使海绵铁能持续催化过硫酸盐,提高体系的降解氯霉素的效率,以期能为氯霉素类抗生素水污染处理提供一定的科学依据。

本文以氯霉素作为目标污染物,利用海绵铁催化过硫酸钾产生具有强氧化性的硫酸根自由基,去氧化降解含一定量氯霉素的模拟水样。在超声强化海绵铁催化过硫酸钾的体系中考察了水样的 pH 值、超

声功率、超声时间、过硫酸钾用量和海绵铁投加量等因素对降解效果的影响；通过单因素实验法，初步探究了超声强化作用下海绵铁催化过硫酸钾体系降解氯霉素的能力，并对其降解的机理作了初步分析。

2. 实验部分

2.1. 材料和试剂

过硫酸钾，分析纯， $K_2S_2O_8$ 含量不小于 99.5%，宜兴市第二化学试剂厂；海绵铁，铁含量大于 95%；氯霉素，纯度大于 99%，分子式： $C_{11}H_{12}C_{12}N_2O_5$ ，购至阿拉丁；甲醇(CH_3OH)，色谱纯；磷酸，西陇化学股份有限公司；氢氧化钠($NaOH$)，纯度大于 99.5%，上海式四赫维化工有限公司；硫酸(H_2SO_4)，上海凌峰化学试剂有限公司，含量在 95.0%~95.8%；pH 缓冲剂：硼砂、混合磷酸盐、邻苯二甲酸氢钾，优耐德引发剂上海有限公司。

2.2. 仪器与设备

P230II 高效液相色谱仪，大连依利特分析仪器有限公司；UV230II 紫外可见检测器，LU230II 低压梯度混合器，P230II 高压恒流泵，大连依利特分析仪器有限公司；C 型 30 玻璃仪器快速烘干机，长城科工贸有限公司；KQ-300GVDV 型三频恒温数控超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；UPWS 超纯水器，杭州永洁达净化科技有限公司；PH211C 型酸度计；ME204E 电子分析天平，梅特勒托利多仪器上海有限公司；一次性使用无菌注射器带针，上海米沙瓦医科工业有限公司；NY 针头式过滤器，岛津技迩上海商贸有限公司。

2.3. 实验方法

2.3.1. 氯霉素模拟水样的超声降解

因为氯霉素难溶于水，所以配置 100 mg/L 的氯霉素溶液，需要首先将氯霉素准确称取 0.3 g，加入到 40 mL 的甲醇(色谱纯)中溶解，确保其充分均匀的溶解，接着将溶液转移至容量瓶中，定容到 3 L，装配于棕色瓶中，混合均匀，作为模拟水样保存在室温下，使用时，取出部分水样，用 1.0 mol/L 的氢氧化钠或硫酸调节 pH 值，加入一定量海绵铁和过硫酸钾，定容后在一定功率和标准大气压下超声一段时间。最后取部分溶液并通过 0.22 μm NY 针头式过滤器过滤后进行液相色谱分析。其降解率的计算公式为：

$$\text{降解率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

式中： C_0 和 C 分别为 0 和 t 时刻氯霉素的浓度(mg/L)。

2.3.2. 标准溶液配置

准确称取 0.1 g 氯霉素，加少量甲醇(色谱纯)使之溶解，再用甲醇将其定容至 50 mL 容量瓶中，标记为“原始标准储备液”使用。制作标准曲线时，将配制好的母液用甲醇稀释成所需浓度的标准溶液，再用 0.22 μm 针头式过滤器过滤后进行液相色谱分析即可。

2.3.3. 色谱条件

色谱柱：Hypervail Carbohydrate ES 柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm)，大连依利特分析仪器有限公司；柱温为室温；流动相为甲醇-1%磷酸(60:40)；流速为 1.0 mL/min；进样量为 10 μL 。

在该色谱条件下，氯霉素的色谱峰出峰时间适宜，峰形对称均匀，无干扰峰。表明色谱条件适合。

2.3.4. 影响因素分析

在相同反应条件下，控制变量探究模拟水样的 pH 值、海绵铁的投加量、过硫酸钾的投加量、不同的超声时间、不同的超声功率等因素对氯霉素降解效果的影响。

研究不同因素下超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解氯霉素的效果；探究在氯霉素的降解过程中，发

生的化学反应，影响因素之间的相互作用；分析改变影响因素，氯霉素降解效果变化的原因。

3. 结果与讨论

3.1. 标准曲线绘制

用甲醇溶液配置了标准溶液的不同浓度，分别为 100 mg/L、50 mg/L、25 mg/L、10 mg/L、5 mg/L、0 mg/L。其色谱图效果如图 1 所示。

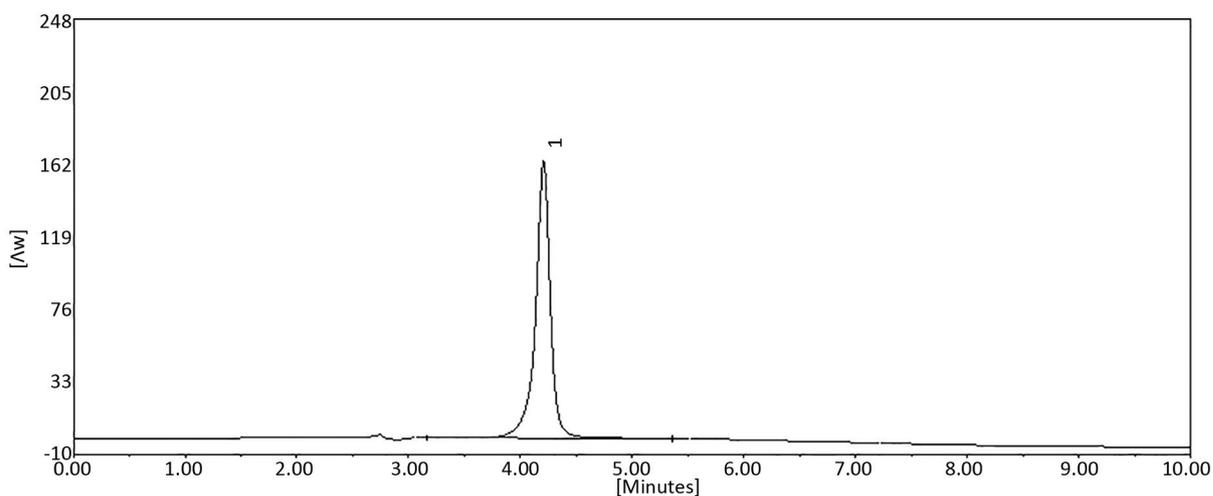


Figure 1. Chromatogram of methanol standard solution

图 1. 甲醇标准溶液色谱图

将标样从低到高浓度依次进样，以氯霉素浓度为横坐标，峰面积为纵坐标作图，得出氯霉素的标准曲线为 $y = 17.595x + 6.7888$ ， $R = 0.9999$ 。线性二元回归图如图 2 所示。

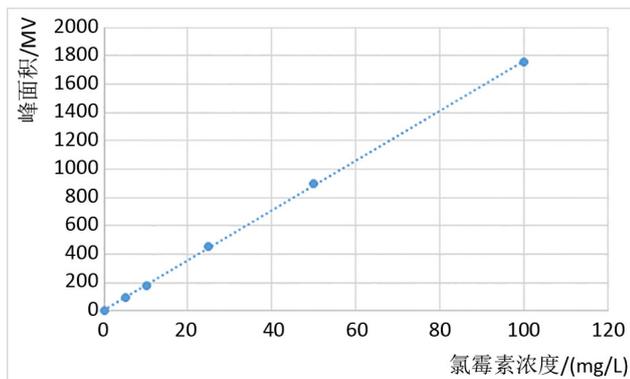


Figure 2. Chloramphenicol standard curve

图 2. 氯霉素标准曲线

3.2. 反应条件对降解的影响

3.2.1. 海绵铁投加量对氯霉素降解效果的影响

分别考察不同投加量的海绵铁对氯霉素的降解效果的影响，确定过硫酸钾的浓度为 2.0 g/L，超声功率为 100 W，超声时间为 20 min，pH 值为 7，分别改变海绵铁浓度为 1.0 g/L，2.0 g/L，3.0 g/L，4.0 g/L，5.0 g/L，6.0 g/L，7.0 g/L，7.5 g/L，8.0 g/L，8.5 g/L，9.0 g/L，对氯霉素的降解效果进行检测，其降解色

谱图如图 3 所示。

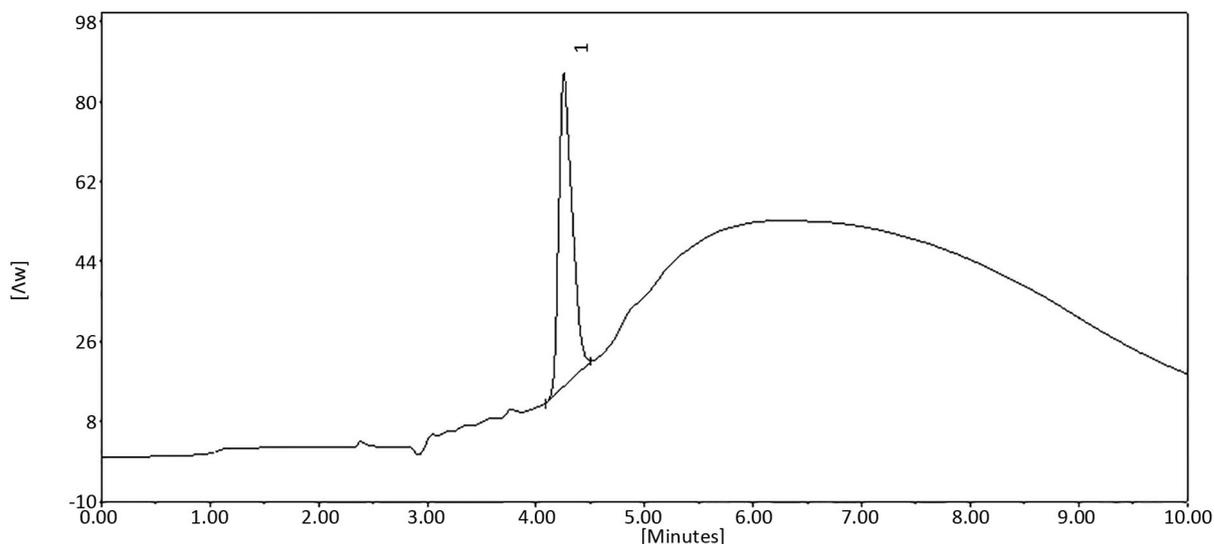


Figure 3. Chromatogram of sponge iron

图 3. 投加海绵铁的色谱图

如图 4 所示, 从图可知海绵铁对过硫酸钾有很强的活化效果, 当改变海绵铁的投加量, 测定不同海绵铁浓度下的氯霉素的降解率时, 实验发现, 将海绵铁的投加量增加至 8.0 g/L 时, 体系中氯霉素的降解率呈增大趋势, 这是因为增加海绵铁的投加量, 使体系中产生更多亚铁离子, 亚铁离子催化过硫酸钾, 产生更多硫酸根自由基, 氯霉素的降解率增加。其中当海绵铁浓度增至 8.0 g/L 之后, 氯霉素的降解率呈缓慢下降的趋势, 这是因为过量的亚铁离子和硫酸根自由基便会发生竞争性反应, 消耗部分硫酸根自由基, 使氯霉素的降解效果降低, 如下化学反应式(1)所示[8]。由于反应体系是综合体系, 氯霉素的降解率与海绵铁和过硫酸钾浓度都有关系, 当过硫酸钾浓度一定时, 氯霉素的降解率会有限。实验选取海绵铁的最优投加量为 8.0 g/L。

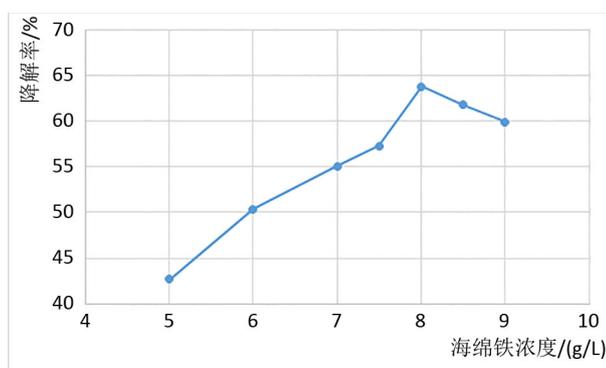


Figure 4. Degradation rates of chloramphenicol at different concentrations of spongy iron

图 4. 不同海绵铁浓度下的氯霉素降解率

3.2.2. 过硫酸钾浓度对氯霉素降解效果的影响

分别考察不同的过硫酸钾投加量对氯霉素的降解效果的影响, 确定海绵铁的浓度为 8.0 g/L, 超声功

率为 100 W, 超声时间为 20 min, pH 值为 7, 分别改变过硫酸钾浓度为 2.0 g/L, 3.0 g/L, 5.0 g/L, 6.0 g/L, 6.5 g/L, 7.0 g/L, 对氯霉素的降解效果进行检测, 其色谱图效果如图 5 所示。

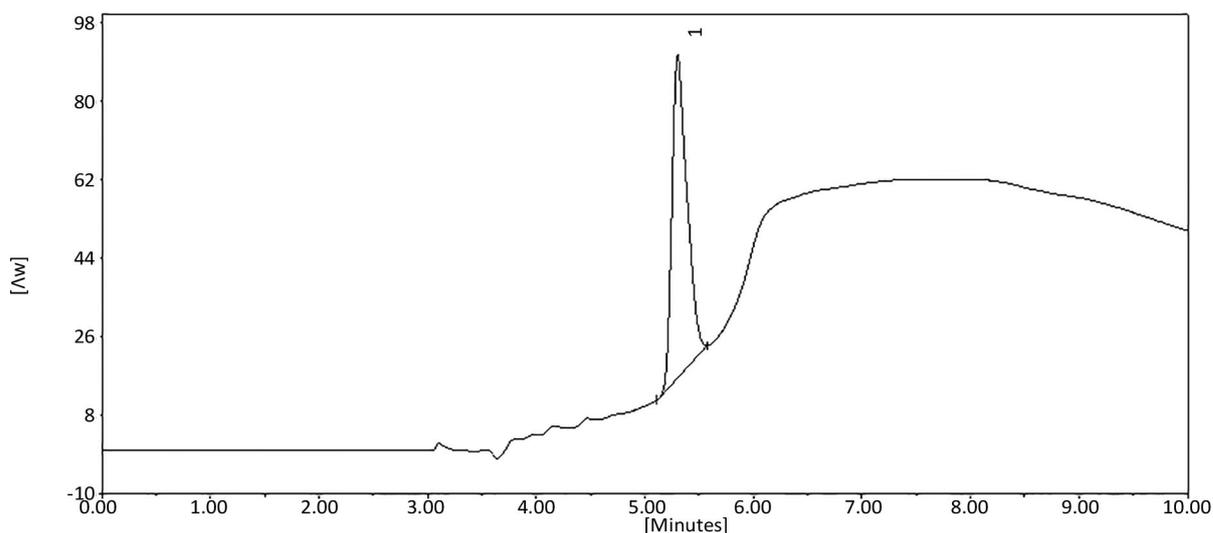


Figure 5. Chromatogram of potassium persulfate
图 5. 投加过硫酸钾的色谱图

实验探究了 6 个不同浓度的过硫酸钾对氯霉素降解效果的影响, 由图 6 可知, 在过硫酸钾浓度小于 6.0 g/L 时, 氯霉素的降解率随着过硫酸钾浓度的升高而增大, 而当浓度为 6.0 g/L 时, 氯霉素的降解效果达到最佳, 降解率在 6.0 g/L 之后呈下降趋势, 这是因为过硫酸钾是硫酸根自由基的直接来源, 增大过硫酸钾的添加量, 在超声和海绵铁的活化作用下会产生更多硫酸根自由基, 氯霉素的降解效果显著增加。继续增加过硫酸钾的投加量, 水样产生的硫酸根自由基通过化学反应消耗, 使氯霉素的降解率减小, 如下化学反应式(2) (3)所示[9]。所以将最优过硫酸钾浓度定为 6.0 g/L。

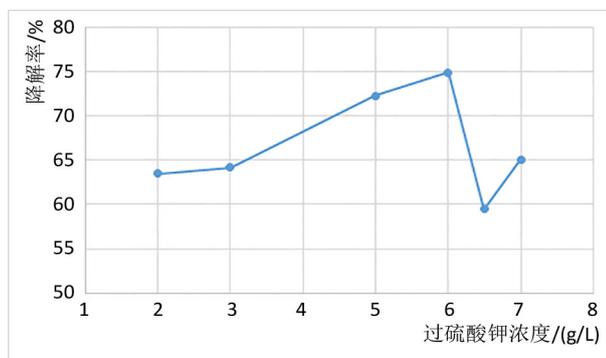


Figure 6. Degradation rate of chloramphenicol at different concentrations of potassium persulfate
图 6. 不同过硫酸钾浓度下的氯霉素降解率

3.2.3. 超声时间对氯霉素降解效果的影响

分别考察不同的超声时间对氯霉素的降解效果的影响, 确定海绵铁的浓度为 8.0 g/L, 过硫酸钾浓度

为 6.0 g/L, 超声功率为 100 W, pH 值为 7, 分别改变超声时间为 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 对氯霉素的降解效果进行检测, 其色谱图效果如图 7 所示。

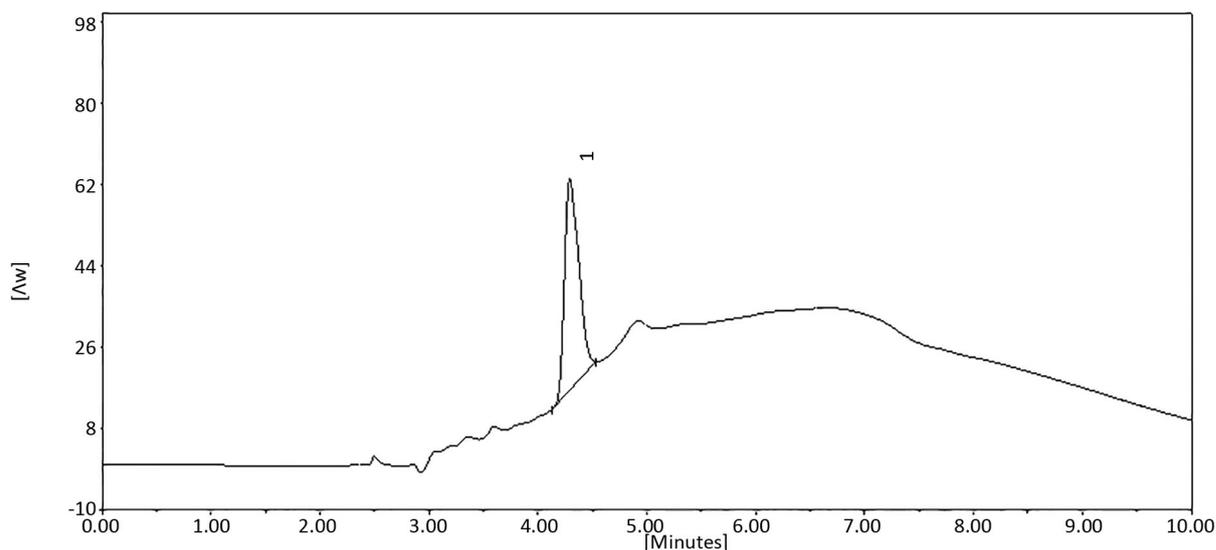


Figure 7. Chromatogram changing ultrasonic time

图 7. 改变超声时间的色谱图

如图 8 所示, 随着时间的增加, 氯霉素的降解率呈现先升高后降低的趋势, 因为长时间下更有利于物质进行充分的反应。当反应时间小于等于 20 min 时, 氯霉素的降解率随时间的增加逐渐升高; 在反应时间为 20 min 时, 氯霉素的降解率最高, 为 86.08%, 降解效果最佳; 当反应时间大于 20 min 时, 氯霉素的降解率略有下降。这主要由于具有较高的氧化性, 使氯霉素在反应前 20 min 内迅速被氧化降解, 但随着反应时间的增加, 氯霉素含量逐渐减少, 使得在 20 min 后, 氯霉素的降解效果略有下降, 所以将最优的超声时间定为 20 min。

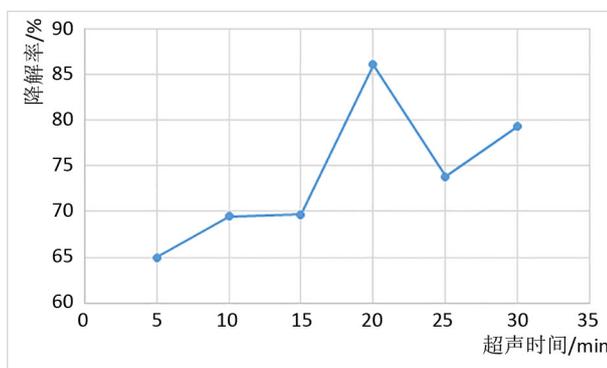


Figure 8. Degradation rate of chloramphenicol under different ultrasonic time

图 8. 不同超声时间下的氯霉素降解率

3.2.4. 超声功率对氯霉素降解效果的影响

分别考察不同的超声功率对氯霉素的降解效果的影响, 确定海绵铁的浓度为 8.0 g/L, 过硫酸钾浓度为 6.0 g/L, 超声时间为 20 min, pH 值为 7, 分别改变超声功率为 80 W, 100 W, 120 W, 140 W, 160 W, 180 W, 200 W, 对氯霉素的降解效果进行检测, 其色谱图效果如图 9 所示。

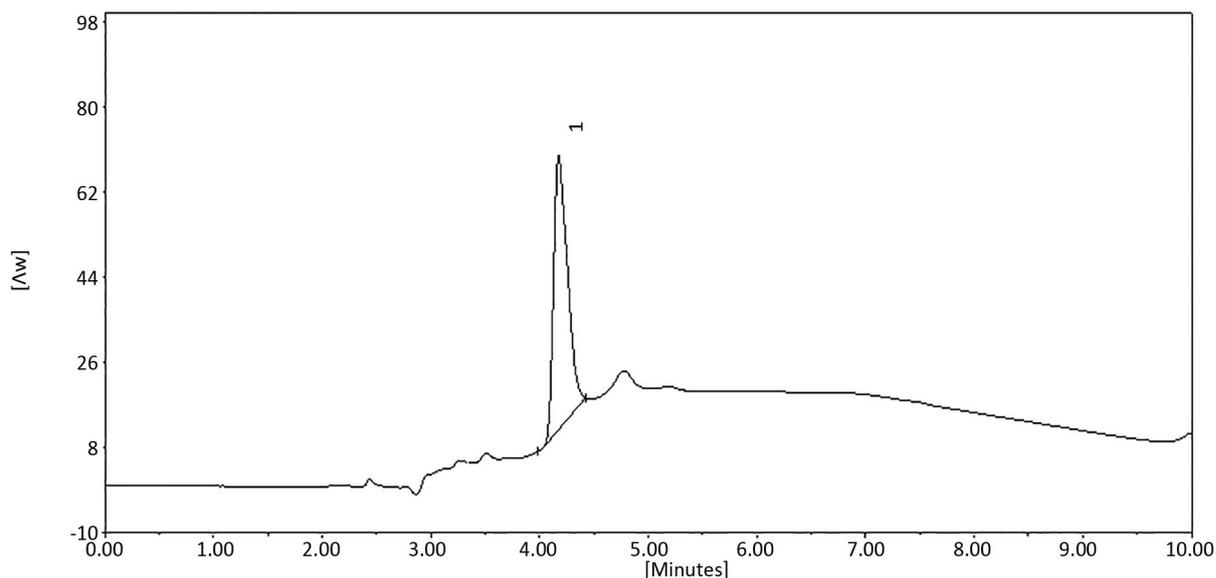


Figure 9. Chromatogram of changing ultrasonic power

图 9. 改变超声功率的色谱图

如图 10 所示, 显示了不同超声功率中氯霉素的降解规律, 超声功率 200 W 之前皆成缓慢上升趋势, 说明超声不是降解氯霉素的主要因素。降解效率不高, 表明单纯的超声活化过硫酸钾的效果较差, 而海绵铁能很好的活化过硫酸钾, 超声的加入能更好地促进降解反应的进行, 这是因为超声波能使液体流动而产生数以万计的微小气泡, 存在于液体中的微小气泡在声场的作用下振动, 产生冲击波, 破坏海绵铁表面的覆盖物, 使其产生更多的亚铁离子活化过硫酸钾, 另一方面, 超声波还可以通过空化作用来产生一定量具有强氧化性的羟基自由团, 这些羟基自由团既能直接降解水体中的有机污染物, 同时也能刺激硫酸根离子产生更多的硫酸根自由基, 从而达到加速氧化降解氯霉素的效果, 如下列化学反应式(4) (5) (6) 所示[10]。所以将最优超声功率定为 200 W。

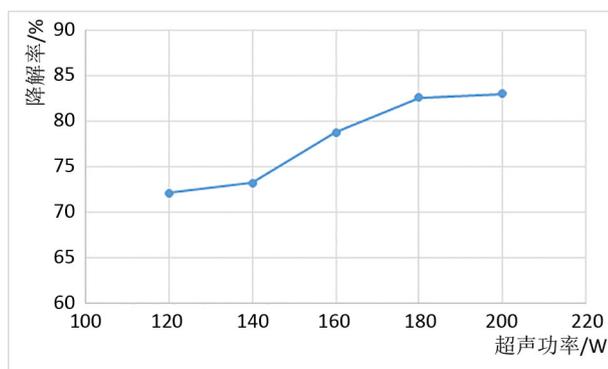
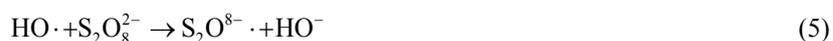


Figure 10. Degradation rate of chloramphenicol under different ultrasonic power

图 10. 不同超声功率下的氯霉素降解率

3.2.5. pH 值对氯霉素降解效果的影响

分别考察不同的 pH 值对氯霉素的降解效果的影响, 确定海绵铁的浓度为 8.0 g/L, 过硫酸钾浓度为 6.0 g/L, 超声时间为 20 min, 超声功率为 200 W, 用 1.0 mol/L 硫酸或 1.0 mol/L 氢氧化钠调节水样的 pH 值, 在参考了大量文献后, 发现超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解体系在酸性条件下效果更好, 所以分别在 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 (误差 ± 0.1) 时, 对氯霉素的降解效果进行检测, 其色谱图效果如图 11 所示。

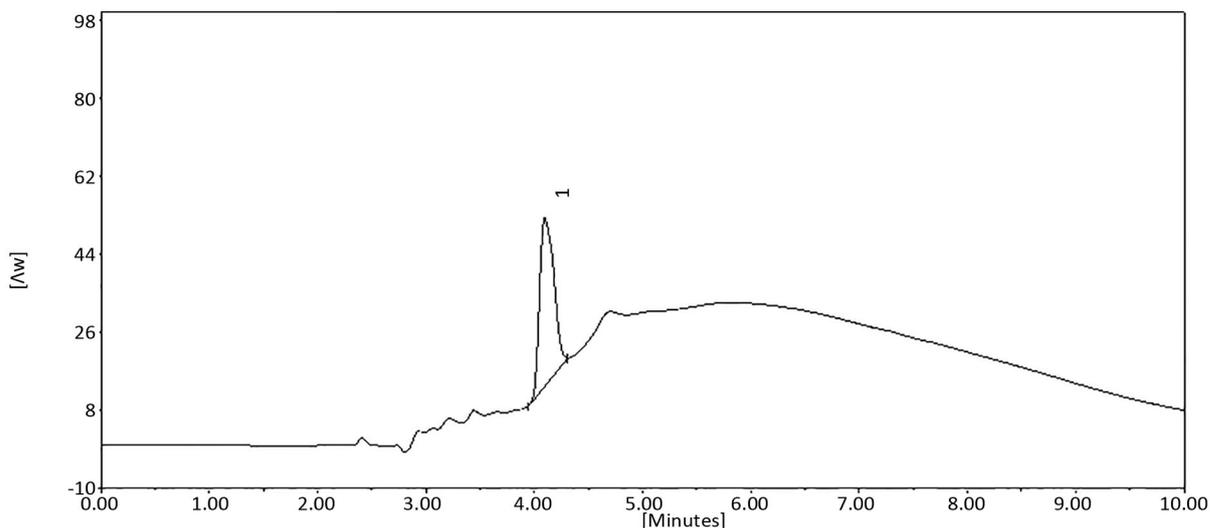


Figure 11. Chromatogram of changing pH
图 11. 改变 PH 值的色谱图

氯霉素的降解效果趋势见图 12。氯霉素的降解效果随 pH 降低而升高, 表明氯霉素在酸性条件下更容易被降解。因为在 pH 值小于 7 的条件下, 反应中氢离子与氢氧根离子优先结合, 氢氧化亚铁沉淀物的生成就会降低, 使更多过硫酸钾能被亚铁离子活化; 这是因为用亚铁离子活化过硫酸钾时, 存在 pH 大于 5 时, 亚铁离子、铁离子的氢氧化物沉淀会覆盖在海绵铁表面, 使海绵铁钝化, 阻碍了催化反应的进行, 导致海绵铁不能持续催化过硫酸钾。当用 1.0 mol/L 硫酸溶液配制氯霉素模拟水样的 pH 值为 3.0 ± 0.1 时, 氯霉素的降解效果达到最佳, 为 89.70%, 因此将最优 pH 值定为 3.0。

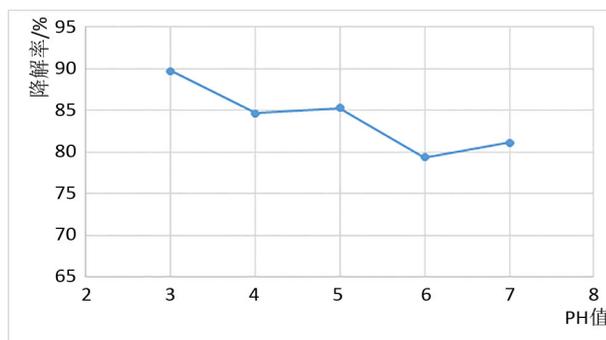


Figure 12. Degradation rates of chloramphenicol at different pH values

图 12. 不同 pH 值下的氯霉素降解率

4. 结论

- 1) 本实验通过单因素试验确定了氯霉素的最佳降解条件是 pH 为 3.0 ± 0.1 , 超声功率 200 W, 超声

时间 20 min, 过硫酸钾的添加量为 6.0 g/L 和海绵铁添加量为 8.0 g/L。在该降解条件下, 氯霉素的降解效果达到最佳, 为 89.70%, 说明此方法具有溶剂消耗量少、操作简便快速、效率高等优点。

2) 超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解体系中 pH 值, 过硫酸钾和海绵铁添加量, 超声功率, 超声时间等因素对氯霉素的降解效果具有一定影响。

3) 超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解体系可以有效地去除水中的氯霉素, 氯霉素的降解率比较高。且在溶液初始 pH = 3~5 范围内都有很高的去除率, 超声波的加入还能防止较高 pH 条件下铁表面的钝化。

4) 超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解的体系中, 起氧化作用不是单独的海绵铁, 也不是单独的过硫酸钾, 而是两种物质的联合作用。体系中起降解作用的强氧化性自由基不仅有硫酸根自由基还有羟基自由基, 但起主要作用的是硫酸根自由基。

5. 展望

本研究采用了以硫酸根自由基氧化技术为基础, 海绵铁为催化剂对氯霉素进行降解, 其中海绵铁易于回收利用, 并且价格低廉, 活化效率高; 过硫酸钾活化产生的硫酸根自由基的氧化还原电位高, 能够快速降解氯霉素; 超声的加入能更好地促进降解反应的进行。本实验研究模拟实际水处理中, 水样中的 pH 值, 过硫酸钾和海绵铁添加量, 超声功率, 超声时间等因素均对降解有着较为显著的影响, 并发现了较好的降解结果。

但试验过程中仍存在以下不足: 在超声过程中, 超声会导致溶液温度的变化, 且反应温度、溶液中气泡数目等因素对超声的处理效果影响较大, 本文没有考察以上对超声效果的影响。限于检测仪器和方法, 本文中的硫酸根自由基未进行定性测量或间接测量, 来反应自由基浓度的变化情况。本实验使用的零价铁为海绵铁粉末, 颗粒比表面积较小, 可考虑使用比表面积更大的零价铁, 来提高过硫酸钾的活化效率。

基金项目

浙江省科技厅分析测试项目(LGC19B050010)资助, 浙江树人大学省属高校基本科研业务费专项资金项目(2020XZ011)资助。

参考文献

- [1] 赵永富, 刘春泉, 冯敏, 等. γ 辐照降解氯霉素的研究[J]. 江苏农业学报, 2006, 22(3): 289-292.
- [2] Murray, T.R., Downay, K.M. and Yunis, A.A. (1983) Chloramphenicol-Mediated DNA Damage and its Possible Role in the Inhibitory Effects of Chloramphenicol on DNA Synthesis. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, **102**, 926-932.
- [3] 史雅慧. 抗生素废水的超声空化效应降解研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2010.
- [4] 孙飞, 王爱杰, 严群, 等. 生物电化学系统还原降解氯霉素[J]. 生物工程学报, 2013, 29(2): 161-168.
- [5] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [6] 杨超, 肖泉, 付显婷, 等. 超声强化零价铁/过硫酸钾体系降解 2,4,6-三氯苯酚废水[J]. 中国环境科学, 2017, 37(10): 3729-3734.
- [7] 李文英, 魏红, 张佳桐, 等. 超声强化海绵铁催化过硫酸钾降解磺胺嘧啶研究[J]. 西安理工大学学报, 2019, 35(3): 314-319, 360.
- [8] Hou, L.W., Zhang, H. and Xue, X.F. (2012) Ultrasound Enhanced Heterogeneous Activation of Peroxydisulfate by Magnetite Catalyst for the Degradation of Tetracycline in Water. *Separation and Purification Technology*, **84**, 147-152. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.023>
- [9] Wang, X., Wang, L.G., Li, J.B., et al. (2014) Degradation of Acid Orange 7 by Persulfate Activated with Zero Valent

Iron in the Presence of Ultrasonic Irradiation. *Separation and Purification Technology*, **122**, 41-46.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.037>

- [10] Wang, C.H. and Tsai, K.L. (2016) Ultrasound and Heat Enhanced Persulfate Oxidation Activated with Fe₀ Aggregate for the Decolorization of CI Direct Red 23. *Ultrasonics Sonochemistry*, **29**, 11-18.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.012>