

不同环境条件下 Fe^{3+} 对金霉素降解机制的影响

王辉¹, 姚宏¹, 田盛², 马友千², 于晓华¹

(1. 北京交通大学 市政环境工程系, 北京 100044; 2. 哈尔滨辰能工大环科技股份有限公司, 哈尔滨 150078)

摘要: 金霉素(chlortetracycline, CTC)是一种广泛应用于人类和动植物疾病防治的广谱抗生素,作为一类难降解有机物存在于水环境中. 通过对 Fe^{3+} 与 CTC 的络合反应机制以及不同条件(Fe^{3+} 与 CTC 的摩尔比、温度、pH)下 CTC 降解规律的研究,探讨了 Fe^{3+} 的存在对 CTC 降解规律的影响. 结果表明:1 mol CTC 分子最多络合 2 mol Fe^{3+} , 且 Fe^{3+} 与 CTC 的结合部位在 CTC 分子的 A 环; Fe^{3+} 的浓度会对 CTC 降解产生影响,当 Fe^{3+} 与 CTC 的摩尔比为 1:1 时,CTC 的降解速率最大; CTC 的降解速率随着温度和 pH 的升高而增大;投入与 CTC 等浓度的 Fe^{3+} 时,10 和 20 °C 条件下 CTC 的降解速率分别提高了 271% 和 322% (30 °C 时, Fe^{3+} 的效果不是很显著), pH = 3、5 和 7 时 CTC 的降解速率分别提高 400%、141% 和 179%. 由于 Fe^{3+} 大量存在于金霉素制药废水中,通过研究不同环境条件下 Fe^{3+} 对金霉素降解机制的影响规律,可为实际工程环境条件的确定及制药废水中 CTC 降解模型的建立提供科学依据.

关键词: 金霉素(CTC); Fe^{3+} ; 降解规律

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)06-0954-07

Effect of Fe^{3+} on the Degradation Mechanism of Chlortetracycline Under Different Environmental Conditions

WANG Hui¹, YAO Hong¹, TIAN Sheng², MA You-qian², YU Xiao-hua¹

(1. Department of Municipal and Environmental Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. HIT Environmental Technology, CO., LTD, Harbin 150078, China)

Abstract: Chlortetracycline is a kind of broad-spectrum antibiotics which is used for treating human diseases and animal diseases, and as a kind of persistent organic pollutants (POPs) remained in the aquatic environment. The degradation of CTC with the influence of Fe^{3+} was discussed via complexation reaction mechanism and under different conditions (ratio of $n(\text{Fe}^{3+})$ to $n(\text{CTC})$, temperature and pH). Results show that the CTC- Fe^{3+} complex is likely formed with the A-ring and that a single unit of CTC can complex with a maximum of two units of Fe^{3+} . The degradation rates are different with different concentrations of Fe^{3+} . When the ratio of $n(\text{Fe}^{3+})$ to $n(\text{CTC})$ reaches 1:1, the degradation rate attains the maximum value. In the presence of $\text{Fe}(\text{III})$ with the same concentration to CTC, the degradation rate of CTC is significantly enhanced 271% and 322% at 10 °C and 20 °C, respectively (however, the effect of Fe^{3+} was not significant at 30 °C), and by 400%, 141% and 179% at pH 3, 5 and 7, respectively. Because of the abundant appearance of Fe^{3+} , the results can provide a scientific basis for the determination of actual engineering environment condition and the modeling of CTC's degradation in pharmaceutical wastewater treatment.

Key words: chlortetracycline; Fe^{3+} ; degradation kinetics

收稿日期: 2012-08-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078023);北京市自然科学基金资助项目(8122033).

作者简介: 王辉(1989—)男,博士研究生,主要从事制药废水处理技术方面的研究, E-mail: wanghui.1020@yahoo.com.cn.

四环素类抗生素(tetracyclines, TCs)是一类广谱抗生素,包括四环素(tetracycline, TC)、金霉素(chlortetracycline, CTC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)等。TCs不仅用于人类疾病的防治,而且广泛地用作畜牧业中动物预防疾病和促生长的添加剂^[1-2]及水产养殖业的抗菌剂^[3]。四环素类抗生素是世界上应用最广泛的抗生素之一。据文献报道,欧盟每年消耗抗生素5 000 t,其中四环素类抗生素的用量占2 300~2 500 t^[4-5];在泰国的农业抗生素使用中,四环素类抗生素的使用量居第2^[6];肯尼亚动物食品生产行业1995—1999年抗生素的总使用量约为14.6 t,其中四环素类抗生素就占了总量的56%^[7];而在中国,据统计每年有750~1 000 t的金霉素、500~700 t的土霉素用于动物的饲料添加剂^[8],四环素类抗生素已成为畜禽饲养业中生产量和临床使用量最大的抗生素。

由于四环素类抗生素不能被禽畜完全吸收,有很大一部分以原形或其代谢产物的形式随粪便和尿液进入环境中,再加上此类抗生素的大量使用,造成了药物在动物粪便、土壤环境、水环境中的大量残留^[9-14],而且环境中存在的大量金属离子会影响四环素类抗生素的降解;因此,四环素类抗生素的降解行为及规律引起了学者的广泛关注。

本文以四环素类抗生素中使用较多且检出频率高的CTC及该类抗生素废水中检出频率和浓度高的 Fe^{3+} 作为研究对象,重点研究CTC与 Fe^{3+} 的反应机制及不同条件(Fe^{3+} 与CTC的摩尔比、温度、pH)下CTC的降解规律,讨论 Fe^{3+} 的存在对CTC降解规律的影响,并确定CTC达最佳降解效果时 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 的值;通过最优比例的确定以及不同条件下CTC降解规律的探究,为实际废水中控制铁盐含量、改变运行环境条件,从而为快速去除水中CTC提供一定的参考,并且为将来建立制药废水中CTC的降解模型提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 水样来源

本实验采用的水样为去离子水,加入CTC标准品以制备与某金霉素制药厂出水药物浓度相等的待测水样,同时配制不同浓度梯度的 Fe^{3+} 溶液用于研究不同 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 下CTC的降解规律。

1.2 实验试剂

实验所用的金霉素为美国Sigma生产的97%纯度的标准品;乙腈为色谱纯,购自Fisher公司;草酸

为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司; FeCl_3 为分析纯,购自天津市福晨化学试剂厂;其余无机试剂(无机酸、缓冲溶剂)均为分析纯,购自北京化工厂。所有溶液都使用北京交通大学市政与环境工程系实验室制备的去离子水进行配制,其中CTC储备液的浓度为0.16 mmol/L,保存在4℃无光环境下,供1周内使用; FeCl_3 溶液的浓度为0.02~0.16 mmol/L。

1.3 实验方法

1.3.1 Fe^{3+} 与CTC的络合反应机制研究

本文在研究 Fe^{3+} 与CTC的络合反应机制过程中引入了吸光度变化值(ΔAbs)^[15]的概念。

$$\Delta\text{Abs} = \text{Abs}^{(\text{Fe}^{3+}\text{ only})} + \text{Abs}^{(\text{CTC only})} - \text{Abs}^{(\text{Fe}^{3+} + \text{CTC})}$$

(1)

式中: $\text{Abs}^{(\text{Fe}^{3+}\text{ only})}$ 表示某固定波长下待测溶液中只有 Fe^{3+} 时的吸光度值; $\text{Abs}^{(\text{CTC only})}$ 表示某固定波长下待测溶液只有CTC时的吸光度值; $\text{Abs}^{(\text{Fe}^{3+} + \text{CTC})}$ 表示 Fe^{3+} 与CTC混合之后在某固定波长下待测溶液的吸光度值。即 ΔAbs 可表示某一固定波长下, Fe^{3+} 与CTC的吸光度数学加和值与实际混合溶液吸光度值之差,同时可根据不同波长下 ΔAbs 的变化曲线判断 Fe^{3+} 与CTC的络合反应机制。

CTC的初始浓度确定为0.04 mmol/L,控制 Fe^{3+} 的浓度来改变二者混合液 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 的值,再使用紫外分光光度计测量和计算,得出不同比例下的 ΔAbs 。其中 $n(\text{Fe}^{3+})$ 为0.03~0.16 mmol/L,即 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 为0.75:1~4:1。

1.3.2 不同浓度 Fe^{3+} 对CTC降解规律的影响

由于CTC在酸性条件下结构较为稳定^[16],因此实验条件控制为室温、pH=4,研究在其自身的降解相对较弱时 Fe^{3+} 的影响。该批量实验的反应容器均为40 mL带聚四氟乙烯螺旋盖的棕色玻璃瓶。CTC的初始浓度为0.04 mmol/L,将不同浓度的 FeCl_3 溶液(0.01~0.08 mmol/L)添加至CTC溶液中,通过LC浓度测定反映CTC浓度随时间的变化情况,研究不同 $n(\text{Fe}^{3+})$ 对CTC降解规律的影响,确定CTC降解效率达最佳时的 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 值。

1.3.3 不同环境条件(温度、pH)对CTC的降解规律的影响

在上述实验的基础上,保持 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 为最优值,改变反应的温度和pH,通过LC浓度测定反映CTC浓度随时间的变化情况,研究各自对CTC降解规律的影响。通过恒温振荡箱来实现温度的调节,其控制值为10、20、30℃;配置磷酸缓冲溶液调节反应的pH,其控制值为3、5、7(为避免碱性

条件下沉淀的生成 pH 选择为酸性-中性)。

1.3.4 色谱检测条件

使用高效液相色谱/HPLC(Dionex P680)测定样品中 CTC 的浓度. 色谱柱规格: Diamonsil C18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相: 0.01 mol/L 草酸(A): 乙腈(B) 的体积比为 75:25, 流速 1.0 mL/min, 进样量 150 μL, 紫外检测器检测波长为 369 nm, 柱温 25 °C.

2 结果与讨论

2.1 Fe³⁺ 与 CTC 的络合反应机制研究

图 1 所示为四环素类抗生素中常见 CTC 分子的结构式, 1 个 CTC 分子是由 4 个环系以及各自连接的多种官能团(C1-C3 三羧基酰胺, C4 二甲氨基, C10-C12 酚醛双酮) 构建而成, 正是由于 CTC 的结构中含有多个 O—和 N—官能团, 导致 CTC 分子与金属离子间存在有强烈的络合趋势^[17-18], 而一旦金属离子与 CTC 分子结合引起其结构变化, CTC 的降解规律就会受到影响.

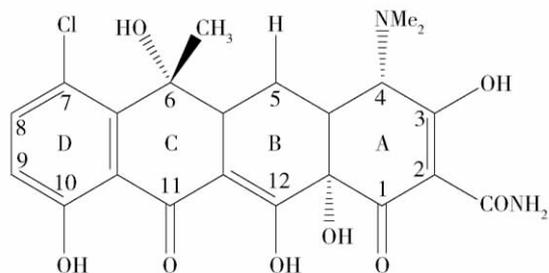


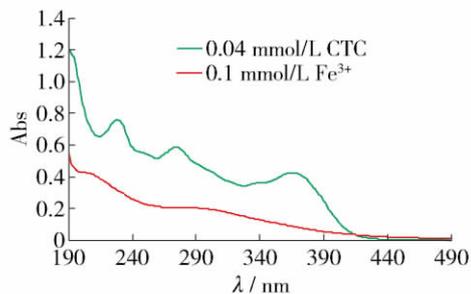
图 1 CTC 分子结构式

Fig. 1 Chemical structure of chlortetracycline

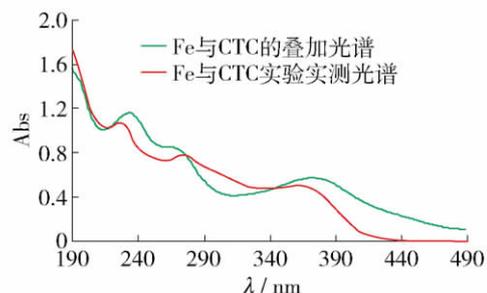
Fe³⁺ 和 CTC 在紫外分光光度计下表现出不同的吸光图谱, 如图 2(a) 所示. 将二者混合均匀后再次测定该混合溶液的吸光图谱, 如图 2(b) 所示. 可假设, 如果 Fe³⁺ 和 CTC 不发生络合反应, 那么二者混合物的吸光图谱应该是各自的吸光图谱的叠加; 但是, 从图 2(b) 看出, 两者混合物实测的吸光图谱和叠加图谱有很大差别, 说明 Fe³⁺ 和 CTC 混合之后两者发生了络合反应. 为了方便研究 Fe³⁺ 和 CTC 的络合反应机制, 将以上 2 种吸光图谱进行求差, 得出 ΔAbs 随波长的变化图谱, 见图 2(c).

为了进一步确定 Fe³⁺ 与 CTC 络合反应的机制, 研究了不同 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CTC})$ 下 ΔAbs 的图谱变化规律, 如图 3 所示.

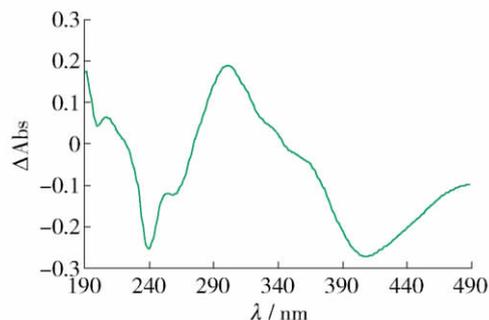
从图 3 可看出: 随着 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CTC})$ 的增大, ΔAbs 图谱中相应的吸光度值也增加, 但是当



(a) 0.04 mmol/L CTC 与 0.1 mmol/L Fe³⁺ 的吸光图谱



(b) 二者叠加光谱与实测光谱



(c) ΔAbs 随波长的变化图谱

图 2 Fe³⁺ 与 CTC 吸光图谱、叠加图谱及变化图谱

Fig. 2 UV absorption spectra, addition spectra and ΔAbs of Fe³⁺ and CTC

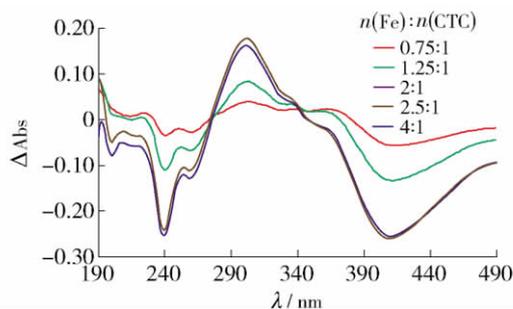


图 3 不同 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CTC})$ 下 ΔAbs 的光谱

Fig. 3 Change of ΔAbs with different ratios of $n(\text{Fe}^{3+})$ to $n(\text{CTC})$

$n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CTC}) > 2$ 时, ΔAbs 的图谱基本保持不变, 说明此时 Fe³⁺ 与 CTC 达到了饱和的络合状态, 无论 $n(\text{Fe}^{3+})$ 增加多少, 1 个 CTC 分子不能再接纳多余的 Fe³⁺; 换言之, 1 个 CTC 分子最多只能络合 2

个 Fe^{3+} ;在波长250~300 nm下 ΔAbs 的波动很大,而在波长340~380 nm下 ΔAbs 的波动很小且接近0.从CTC的分子结构来看,250~300 nm下的吸光度是由A环和BCD环共同提供的,而340~380 nm下的吸光度仅由BCD环提供^[15].结合图3分析,可理解为 Fe^{3+} 与CTC络合之后,BCD环所表征吸光度基本不变,而A环的吸光度发生了很大的变化,即

Fe^{3+} 与CTC的络合反应位置为A环.

2.2 不同浓度 Fe^{3+} 对CTC降解规律的影响

当 $n(\text{Fe}^{3+})$ 由0.01 mmol/L增加到0.08 mmol/L,即 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 由1:4增加到8:4时,分别测定不同时间的 $n(\text{CTC})$,研究不同 $n(\text{Fe}^{3+})$ 对CTC降解规律的影响.表1所示为不同 $n(\text{Fe}^{3+})$ 下CTC的降解方程参数.

表1 不同 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 条件下CTC的降解方程及参数

Table 1 Linear equation and parameters of the degradation of CTC with different concentrations of Fe^{3+}

| $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ | 曲线方程 | K | $t_{1/2}/\text{h}$ | R^2 |
|-----------------------------------|-------------------------|--------|--------------------|--------|
| 1:4 | $Y = -0.0023X + 0.0089$ | 0.0023 | 301.3 | 0.9836 |
| 3:4 | $Y = -0.0028X - 0.0021$ | 0.0028 | 247.6 | 0.9853 |
| 4:4 | $Y = -0.0029X + 0.0066$ | 0.0029 | 239.0 | 0.9945 |
| 5:4 | $Y = -0.0028X + 0.0114$ | 0.0028 | 247.6 | 0.9814 |
| 6:4 | $Y = -0.0027X + 0.0185$ | 0.0027 | 256.7 | 0.9418 |
| 8:4 | $Y = -0.0019X + 0.0194$ | 0.0019 | 364.8 | 0.9393 |

图4为各比例下CTC的降解速率常数示意图.可看出,在室温、pH=4条件下,当 $n(\text{Fe}^{3+})=0.04$ mmol/L,即 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})=1:1$ 时,CTC的降解速率常数达最大值.可推断, $n(\text{Fe}^{3+})$ 确实影响了CTC的降解行为,并且CTC的降解速率并不是随着 $n(\text{Fe}^{3+})$ 的增加一直增加,而是存在一个最优的 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$,即1:1,使得CTC降解速率达最大值.

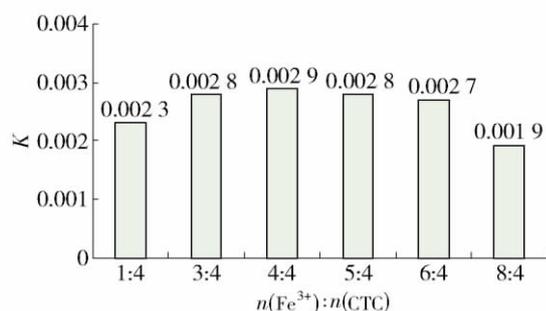


图4 不同 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 下降解速率常数 K 的变化

Fig. 4 Pseudo first-order rate constants of CTC at different ratios of $n(\text{Fe}^{3+})$ to $n(\text{CTC})$

李华^[19]在对水体中四环素类抗生素的光化学行为进行研究时,也考虑了 Fe^{3+} 的影响,该环境下的 Fe^{3+} 作为无机金属光敏离子,能在弱酸性水溶液中经自然照射产生 $\cdot\text{OH}$,而光解产生的 $\cdot\text{OH}$ 对四环素类抗生素的降解产生促进作用.该研究发现 Fe^{3+}

对TC、CTC的降解有明显的促进作用,但是实验结果发现光解对 Fe^{3+} 产生的 $\cdot\text{OH}$ 对TCs降解的促进作用较小,主要促进TCs降解的原因可能为在光的作用下, Fe^{3+} -TC配合物发生了配位键到金属的电荷迁移跃迁,导致TC的光降解;或者本身因为配位化合物的形成,影响了TC的键能、键角,从而促进TC的降解.

根据文献结论及上述实验结果发现:不仅 Fe^{3+} 的存在会影响CTC的降解,而且不同比例的 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 表现出不同的降解规律.当 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})=1:1$ 时,CTC的降解速率达最大值;然而CTC的降解速率并不会随着 $n(\text{Fe}^{3+})$ 的增加而提高,当 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})>1$ 时,CTC的降解速率反而下降.分析其可能的原因, Fe^{3+} 与CTC混合后发生络合反应,当 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})=1:1$ 时,即1单位CTC分子络合1单位的 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与CTC的络合位置发生了氧化还原反应,促进了CTC分子的断键,从而促进降解;而当 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})>1$ 时,会有多余的 Fe^{3+} 与同一个CTC分子络合,由于1个CTC分子最多结合2个 Fe^{3+} ,此时形成的饱和状态的CTC-Fe络合物具有比较稳定的空间结构,从而抑制了CTC的降解.

在此基础上,本文将进一步讨论在最优 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})$ 下,不同环境条件(温度、pH)对CTC的降解规律的影响.

2.3 不同环境条件(温度、pH)对 CTC 降解规律的影响

2.3.1 不同温度下,有无 Fe^{3+} 存在时 CTC 降解规律的研究

$n(\text{Fe}^{3+})$ 和 $n(\text{CTC})$ 均为 0.04 mmol/L , 即 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CTC}) = 1 : 1$, $\text{pH} = 4$, 研究该基础上温

度的变化对 CTC 降解的影响, 温度控制值为 10 、 20 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 2 为各温度下, 有无 Fe^{3+} 存在时 CTC 的降解方程; 图 5 为不同温度有无 Fe^{3+} 时 CTC 的降解速率常数.

表 2 不同温度有无 Fe^{3+} 时 CTC 的降解方程及参数

Table 2 Linear equation and parameters of the degradation of CTC at different temperatures with or without Fe^{3+}

| $\theta/^\circ\text{C}$ | Fe^{3+} | 曲线方程 | K | $t_{1/2}/\text{h}$ | R^2 |
|-------------------------|------------------|-------------------------|--------|--------------------|--------|
| 10 | 无 | $Y = -0.0007X + 0.0001$ | 0.0007 | 990.21 | 0.9937 |
| | 有 | $Y = -0.0019X + 0.0022$ | 0.0019 | 364.81 | 0.995 |
| 20 | 无 | $Y = -0.0009X + 0.0015$ | 0.0009 | 770.16 | 0.9953 |
| | 有 | $Y = -0.0029X - 0.0051$ | 0.0029 | 239.01 | 0.9936 |
| 30 | 无 | $Y = -0.0070X + 0.0004$ | 0.007 | 99.02 | 0.9997 |
| | 有 | $Y = -0.0069X - 0.0164$ | 0.0069 | 100.46 | 0.9959 |

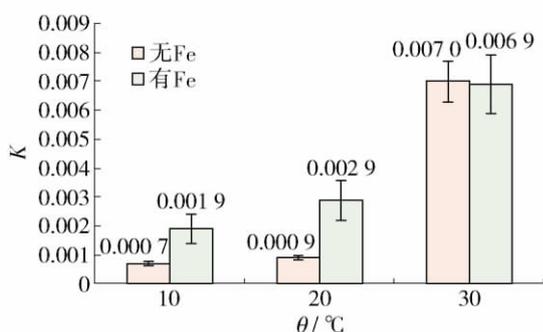


图 5 不同温度有无 Fe^{3+} 时 CTC 的降解速率常数

Fig. 5 Degradation rate constant of CTC at different temperatures with or without Fe^{3+}

从图 5 和表 2 可看出: 随着温度的升高, CTC 的降解速率逐渐增加, 这一结论与 Loftin 等^[20]所得结论比较吻合. 投加与 CTC 等量的 Fe^{3+} , 不同温度条件下 Fe^{3+} 的作用表现出不同的效果: $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,

有 Fe^{3+} 存在时 CTC 的降解速率比无 Fe^{3+} 时分别提高了 271% 和 322%; 但是当温度提高到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe^{3+} 的存在与否对其降解速率的影响并不明显. 分析其可能原因, 当温度上升至 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 相对于 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的降解速率已经提升了近 8 倍, CTC 自身的降解速率已经很高, 并且此时 CTC 自身的降解途径可能已经包括了 Fe^{3+} 存在时的降解途径, 故 Fe^{3+} 的作用不显著.

2.3.2 不同 pH 下, 有无 Fe^{3+} 存在时 CTC 的降解规律研究

$n(\text{Fe}^{3+})$ 和 $n(\text{CTC})$ 均为 0.04 mmol/L , 即 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{CTC}) = 1 : 1$, 温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 研究该基础上 pH 的变化对 CTC 降解的影响, pH 分别为 3、5、7.

表 3 为各 pH 下, 有无 Fe^{3+} 存在时 CTC 的降解方程; 图 6 为不同 pH 有无 Fe^{3+} 时 CTC 的降解速率常数.

表 3 不同 pH 有无 Fe^{3+} 时 CTC 的降解方程及参数

Table 3 Linear equation and parameters of the degradation of CTC at different pH values with or without Fe^{3+}

| pH | Fe^{3+} | 曲线方程 | K | $t_{1/2}/\text{h}$ | R^2 |
|----|------------------|-------------------------|--------|--------------------|--------|
| 3 | 无 | $Y = -0.0007X - 0.0001$ | 0.0007 | 990.21 | 0.9873 |
| | 有 | $Y = -0.0028X - 0.0018$ | 0.0028 | 247.56 | 0.9716 |
| 5 | 无 | $Y = -0.0155X - 0.0030$ | 0.0155 | 44.72 | 0.9891 |
| | 有 | $Y = -0.0219X + 0.0018$ | 0.0219 | 31.65 | 0.9944 |
| 7 | 无 | $Y = -0.0317X - 0.0043$ | 0.0317 | 21.87 | 0.9968 |
| | 有 | $Y = -0.0566X - 0.0001$ | 0.0566 | 12.25 | 0.9873 |

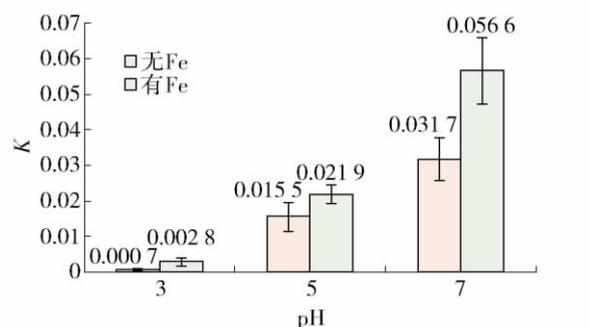


图6 不同pH有无 Fe^{3+} 时CTC的降解速率常数

Fig. 6 Degradation rate constant of CTC at different pH values with or without Fe^{3+}

从图6和表3可看出:不管 Fe^{3+} 是否存在,随着pH的增加,CTC的降解速率明显加快,原因在于CTC分子本身是一种两性分子:pH<7时,CTC呈中性和正电性状态;pH>7时,CTC呈负电性状态。pH逐渐增加,CTC表现为由 CTC^0 或 CTC^+ 向 CTC^- 的转变,而 CTC^- 分子有吸引环境中活性自由基的趋势和能力,从而促进了CTC自身的降解^[21],Loftin等^[20]在研究pH对TCs的降解影响中得出了相同的结论。

投入与CTC等量的 Fe^{3+} 时,不同pH条件下 Fe^{3+} 的作用效果不尽相同:当pH分别为3、5、7时,CTC的降解速率分别提高了400%、141%和179%,造成这种差异的原因可能是低pH条件下,CTC自身降解极慢,而 Fe^{3+} 的作用占主导;但当pH逐渐升高,CTC自身的降解速率逐渐增加,此时 Fe^{3+} 的促进作用就相对减弱。

3 结论

1) Fe^{3+} 与CTC结合会发生络合反应,且1个CTC分子饱和络合2个 Fe^{3+} ,并且推断 Fe^{3+} 与CTC的结合部位在CTC分子的A环上。

2) 不同浓度 Fe^{3+} 的存在对CTC降解的影响不同,当 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{CTC})=1:1$ 时,CTC的降解速率最大。

3) CTC的降解速率随着温度和pH的升高而增大,投入与CTC等浓度的 Fe^{3+} 时,不同温度(10、20℃)下CTC的降解速率分别提高了271%和322%,但30℃条件下 Fe^{3+} 的作用不显著;不同pH(3、5、7)下CTC的降解速率分别提高400%、141%和179%。

4) CTC是水环境中残留的抗生素类难降解有机物,而 Fe^{3+} 同样在抗生素废水中的检出频率和检

出浓度处于较高水平,通过研究不同环境条件下 Fe^{3+} 对金霉素降解机制的影响规律,可为实际废水中控制铁盐含量、改变运行环境条件,从而实现快速去除水中CTC提供一定的参考,同时为制药废水中CTC降解模型的建立提供科学依据。

参考文献:

- [1] WOLLENBERGER L, HALLING-SORENSEN B, KUSK K O. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to daphnia magna [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 723-730.
- [2] MARTINEZ J L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157: 2893-2902.
- [3] GRASLUND S, BENGTSSON B E. Chemicals and biological products used in south-east Asian shrimp farming, and their potential impact on the environment—a review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280: 93-131.
- [4] HIRSH R, TERNES T, HABERER K, et al. Occurrence of antibiotic in the aquatic environment [J]. *Sci Total Environ*, 1999, 225: 109-118.
- [5] AJIT K S, MICHAEL T, MEYER, et al. 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.
- [6] GRASLUND S, HOLMSTROM K, WAHLSTROM A. A field survey of chemicals and biological products used in shrimp farming [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46 (1): 81-90.
- [7] MITEMA E S, KIKUVI G M, WEGENER H C, et al. An assessment of antimicrobial consumption in food producing animals in Kenya [J]. *J Vet Pharmacol Therap*, 2001, 24: 385-390.
- [8] 苏仲毅. 环境水样中24种抗生素残留的同时分析方法及其应用研究[D]. 厦门: 厦门大学海环学院, 2008. SU Zhong-yi. Simultaneous detection method and application research for 24 antibiotics residue in aquatic environment [D]. Xiamen: College of Ocean & Earth Science, Xiamen University, 2008. (in Chinese)
- [9] DE LIGUORO M, CIBIN V, CAPOLONGO F, et al. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 203-212.
- [10] CAMPAGNOLO E R, JOHNSON K R, KARPATI A, et al. Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations [J]. *Science of the Total Environment*,

- 2002, 299: 89-95.
- [11] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6): 822-829.
ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(6): 822-829. (in Chinese)
- [12] HAMSCHER G, SCZENSNY S, HOPER H, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74: 1509-1518.
- [13] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和田间土壤中四环素类抗生素残留[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(3): 69-73.
ZHANG Hui-min, ZHANG Ming-kui, GU Guo-ping. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang province [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2008, 24(3): 69-73. (in Chinese)
- [14] 唐礼庆, 何成达, 罗亚红, 等. 四环素类抗生素生产废水处理技术进展[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(7): 99-102.
TANG Li-qing, HE Cheng-da, LUO Ya-hong, et al. Progresses of treatment technologies for pharmaceutical wastewater containing tetracycline antibiotics [J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(7): 99-102. (in Chinese)
- [15] CHEN W R, HUANG C H. Transformation of tetracyclines mediated by Mn(II) and Cu(II) ions in the presence of oxygen [J]. Environ Sci Technol, 2008, 43: 401-407.
- [16] SOEBORG T, INGERSLEV F, HALLING-SORENSEN B. Chemical stability of chlortetracycline and chlortetracycline degradation products and epimers in soil interstitial water [J]. Chemosphere, 2004, 57: 1515-1524.
- [17] JEZOWSKA-BOJCZUK M, LAMBS L, KOZLOWSKI H, et al. Metal ion-tetracycline interactions in biological fluids. 10. Structural investigations on copper(II) complexes of tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline, 4-(dedimethylamino) tetracycline, and 6-desoxy-6-demethyltetracycline and discussion of their binding modes [J]. Inorg Chem, 1993, 32: 428-437.
- [18] TONGAREE S, FLANAGAN D R, POUST R I. The effects of pH and mixed solvent systems on the solubility of oxytetracycline [J]. Pharmaceutical Development and Technology, 1999, 4(4): 571-580.
- [19] 李华. 水体中四环素类抗生素的光化学行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学环境科学与工程学院, 2011.
LI Hua. Photochemical behavior of tetracyclines in aquatic system [D]. Wuhan: School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, 2011. (in Chinese)
- [20] LOFTIN K A, ADAMS C D, MEYER M T, et al. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics [J]. Journal of Environmental Quality, 2008, 37: 378-386.
- [21] JIAO S, ZHENG S, YIN D, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. Chemosphere, 2008, 73: 377-382.

(责任编辑 吕小红)