

过硫酸盐辅助改性TiO₂光催化剂处理不同水体中抗生素的降解速率和降解机理研究

赵海涛¹, 赵丹^{2*}, 李万里², 高鹏¹, 苏鹏程¹, 欧玉静², 王俊峰³

¹中国水利水电第六工程局有限公司, 辽宁 沈阳

²兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州

³中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年12月3日; 录用日期: 2021年12月31日; 发布日期: 2022年1月7日

摘要

本文制备的过硫酸盐(PMS)辅助改性TiO₂光催化剂(FIF/FTA-PMS)体系对不同水体环境下的不同抗生素有降解作用, 通过对降解速率和一级动力学图像进行分析, 可知体系中存在自由基活化活性物质和非自由基活化活性物质协同作用, 可以抵消复杂水体中复杂组分对光催化剂的负面影响。最后利用TOC (有机碳总量测定)和GC-MS (气相色谱-质谱联用仪)对CIP (环丙沙星)和RhB (罗丹明B)降解机理进行了分析。

关键词

过硫酸盐, TiO₂, 抗生素, 降解速率

Study on Degradation Rate and Degradation Mechanism of Antibiotics in Different Waters Treated by Persulfate-Assisted Modified TiO₂ Photocatalyst

Haitao Zhao¹, Dan Zhao^{2*}, Wanli Li², Peng Gao¹, Pengcheng Su¹, Yujing Ou², Junfeng Wang³

¹SinoHydro Bureau 6 Co., Ltd., Shenyang Liaoning

²Petroleum Chemical Industry Engineering College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

³Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu

Received: Dec. 3rd, 2021; accepted: Dec. 31st, 2021; published: Jan. 7th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 赵海涛, 赵丹, 李万里, 高鹏, 苏鹏程, 欧玉静, 王俊峰. 过硫酸盐辅助改性 TiO₂ 光催化剂处理不同水体中抗生素的降解速率和降解机理研究[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(1): 24-31. DOI: 10.12677/hjct.2022.121004

Abstract

The persulfate-assisted modified TiO₂ photocatalyst (FIF/FTA-PMS) system prepared in this paper has degradation effect on different antibiotics in different water environments. By analyzing the degradation rate and first-order kinetic image, it can be seen that there exists synergistic action of free radical activator and non-free radical activator in the system. The negative effects of complex components in complex water bodies on photocatalysts can be offset. Finally, the degradation processes of CIP (ciprofloxacin) and Rhb (rhodamine B) were analyzed by TOC (total organic carbon determination) and GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry).

Keywords

Persulfate, TiO₂, Antibiotics, Degradation Rate

Copyright © 2022 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

随着抗生素的应用发展,各个区广泛的投入使用抗生素药品,用于治疗各种疾病。据调查,全球每年抗生素的使用量大约在 10~20 万吨[1]。从而大量的抗生素被排入水中。水体中存在的抗生素对人体会产生很大的危害,对除去水体中抗生素的能力有限,水体中的抗生素甚至经过很长一段时间都无法自然降解,它会随着污水厂的尾水排放,水循环系统渗透到自然水圈中[2] [3]。抗生素会导致人体产生相应的抗生素耐药性,对生态和人类健康都有一定的影响,因此寻求高效降解抗生素的方法显得尤为重要[4] [5]。

抗生素废水的传统处理技术有物化法和生化法。物化法成本高,处理效率低;生化法如活性污泥法处理抗生素废水时,处理效率低[6]。自 1972 年 Fujishima 等利用二氧化钛通过光电催化的方式首次实现分解水产氢以来[7],TiO₂被广泛应用于光催化研究,且处理水中的抗生素具有经济、高效、绿色等优点,该技术具有良好的应用前景[8]。本文通过在过硫酸盐环境下使用改性 TiO₂光催化剂降解抗生素和染料,并对其降解机理进行分析与研究,为工业污废水处理的应用提供理论基础。

2. 实验部分

2.1. 实验药品与仪器

主要试剂: PMS (过硫酸盐)、CIP (环丙沙星)、ENR (恩诺沙星)、DIF (盐酸二氟沙星)、RhB (罗丹明 B)、MB (亚甲基蓝)、MET (甲醇)、TBA (叔丁醇)、BQ (对苯醌)、VC (抗坏血酸)、L-His (L-组氨酸)、超纯水、钛酸四丁酯、硝酸铁、硝酸银、硝酸银、氢氟酸、硫酸钡、无水乙醇。

主要仪器: 电热鼓风干燥箱、Xe 灯光源、强光光功率计、紫外可见分光光度计、气质联用仪。

2.2. 改性 TiO₂ 催化剂制备

使用水热法将氢氟酸,钛酸四丁酯,Fe(NO₃)₃·9H₂O 制备 FTF (Fe doped TiO₂ ultra-thin nanosheets)光催化剂样品。其中 Fe³⁺/Ti⁴⁺的摩尔百分比为 5%。得到的产品简称为 5% FTF。

使用水热法将氢氟酸,钛酸四丁酯,AgNO₃ 制备合成掺杂 Ag 单质的 TiO₂ 光催化剂且钛银的摩尔比

为 1:5%，即可得到 FTA (Fe/Ag doped TiO₂ ultra-thin nanosheets) 复合光催化材料。

将前两步分别制备的 FTF 复合光催化样品和 FTA 复合光催化样品按以 1:1 的质量比进行混合，并置于超纯水中进行搅拌，离心处理，后置于干燥箱中以 80℃ 的温度过夜干燥后进行研磨，得到 FTF/FTA 复合样品。

2.3. 目标降解液配置

实验采取当地自来水(TW, 兰州市七里河区自来水), 黄河水(YW, 黄河水)和城市废水(MW, 兰州市安宁污水处理厂的进水口水样), 超纯水(UW, 实验室自制超纯水)四种水质作为基体水质进行实验。先将四种样品水质进行预处理, 除去水中所含的大颗粒杂质, 再分别将四种水质分成 5 份, 分别加入 RhB, MB, DIF, ENR, CIP 配置成 25 mg/L 的目标降解液, 用于后续实验。

2.4. 光催化性能测试

本文采用 Xe 灯光源(300 W)作为实验光源。分别将上文制备的 30 mg 的光催化样品(FT, FTF, FTA, FTF/FTA)加入到 100 mL 的目标降解液中, 超声处理 2 分钟后在黑暗中搅拌 30 分钟。再加入 1 g/L 的 PMS 并加入光源, 光源与溶液的距离为 10 cm, 每隔一段时间取出样品加入甲醇淬灭剂, 进行离心处理。最后通过比色法观察降解过程中的污染物降解浓度变化过程。降解率 α (%) 计算公式如下:

$$\alpha = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) * 100\%$$

式中, C_0 为初始浓度, C 为任意时刻浓度。

2.5. 自由基捕获实验

使用 VC, MET, TBA, BQ 和 L-His 等作为活性氧自由基捕获剂, 观察加入 PMS 过程中抗生素降解起主要作用的活性自由基种类。实验将 20 分钟 CIP 的降解率作为基准, 在室温下使用紫外分光光度计测量加入不同活性氧自由基捕获剂后 CIP 的降解速率。

3. 结果与讨论

图 1 为在城市污水环境下进行测定 FTF/FTA-PMS 体系的降解效果与一级动力学曲线。水环境中存在的抗生素种类较多, 实验采用 30 mg 的 FTF/FTA 催化剂和 0.7 mg/L 的 PMS 作为基础体系对不同水体进行实验, 抗生素种类包含 ENR (属于广谱抗菌药物)、CIP (常用抗生素)和 DIF (属于广谱抗菌药物)。由图 1(a)可发现, 在各种不同抗生素环境下 FTF/FTA-PMS 体系均有良好的降解效果, 在 60 分钟时, 三种抗生素几乎全部被降解。说明该体系具有良好的适应性。通过图 1(b)一级动力学曲线图, 可以发现 FTF/FTA-PMS 体系均有较好的反应动力常数。

印染废水成分复杂, 且具有水量大、降解难、色度高、毒性大等特点, 是水污染治理领域公认的水处理难题。图 2 是在 MW (城市废水)中进行不同染料的降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)。由图 2(a)可以发现, PMS-FTF/FTA 体系在废水环境下对 RhB 和 MB 均具有良好的降解效果, 在 20 分钟时, RhB 和 MB 几乎全部被降解。由图 2(b)可以发现, FTF/FTA-PMS 体系均比单纯的 FTF/FTA 体系的反应速率常数高, 说明 FTF/FTA-PMS 体系均具有广泛的使用范围。

图 3 为不同水环境下 CIP 的降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)。当今社会抗生素的污染范围不仅仅局限于城市生活废水, 还存在于自然环境的水循环中, 本研究加入黄河水(YW)作为其他水环境, 图 3(a)为 MW 和 YW 在光照环境下, FTF/FTA 和 FTF/FTA-PMS 体系降解 CIP 的对比。可以发现 FTF/FTA-PMS

光照体系均具有较好的降解效果, 在 60 分钟时 CIP 基本完全降解。由图 3(b)可以发现, 在 MW 和 YW 水环境下 FTF/FTA-PMS 光照体系其降解速率最高, 表明光催化矿化污染物在不同水环境均会受到影响, 但是加入 PMS 会降低这种影响, 说明 FTF/FTA-PMS 光照体系具有较大的兼容性。

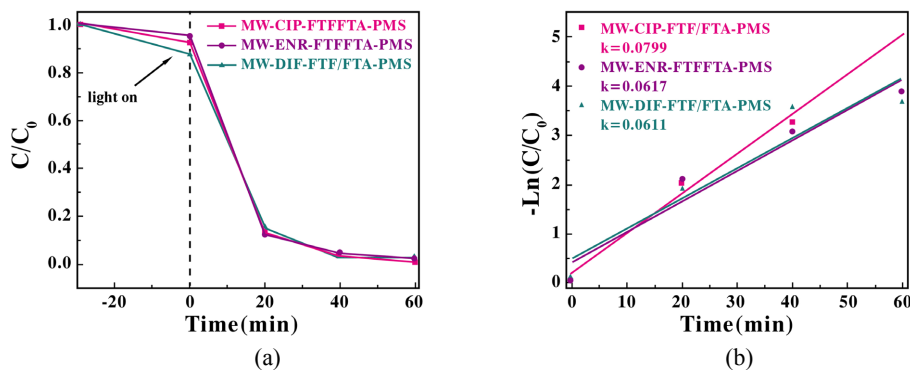


Figure 1. Degradation curve (a) and first-order kinetic curve (b) of different antibiotics in MW environment

图 1. MW 环境下不同抗生素降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)

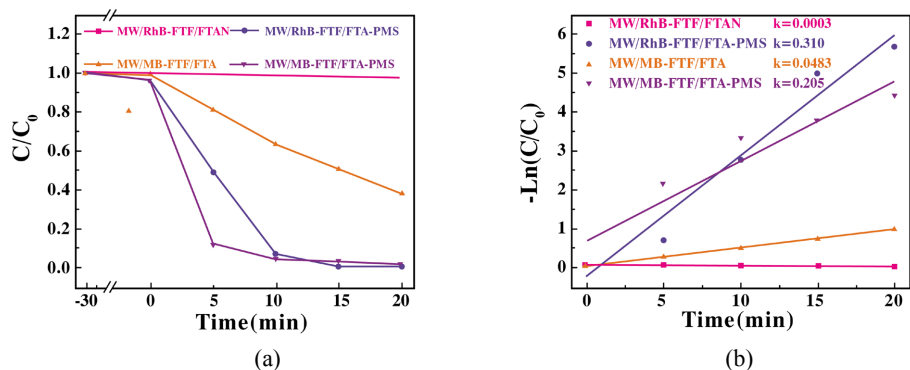


Figure 2. CIP degradation curve (a) and first-order kinetic curve (b) in different water environments

图 2. 不同水环境下 CIP 的降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)

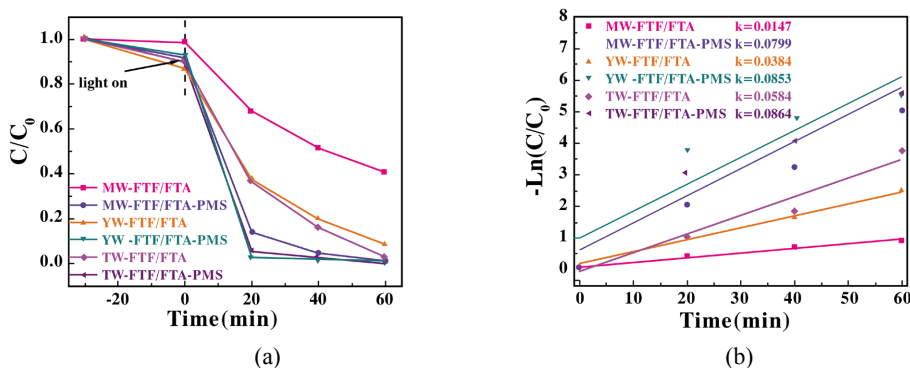


Figure 3. Different dye degradation curves (a) and first-order kinetic curves (b) under MW environment

图 3. MW 环境下不同染料降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)

图 4 是 FTF/FTA-PMS 体系的自由基捕获实验图。因 PMS 有自由基氧化和非自由基氧化两种方式对

目标物的降解起关键作用。而 SO_4^- 自由基和 $\cdot\text{OH}$ 自由基等活性自由基起主要的作用的活性自由基。 e^- 是非自由基氧化过程中的主要影响因素，该过程中会产生活性较高的单线态氧($^1\text{O}_2$)影响降解过程。为此加入 VC 作为活性氧自由基(ROS)淬灭剂，MET 作为 SO_4^- 自由基和 $\cdot\text{OH}$ 自由基淬灭剂，TBA $\cdot\text{OH}$ 自由基淬灭剂，BQ 作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的淬灭剂，L-His 作为 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂进行自由基捕获实验，验证降解过程中起主要作用的自由基。由图 4，在 FTF/FTA-PMS 光照条件下 VC 捕获量最小，可知该降解过程中其主要作用的是 ROS。这说明对 UW-CIP 体系的降解过程中存在自由基活化活性物质和非自由基活化活性物质两种作用机理来提高对 CIP 的降解。

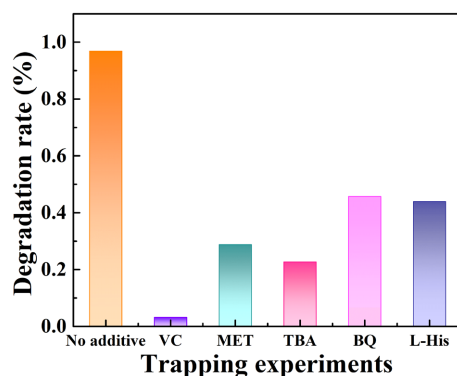


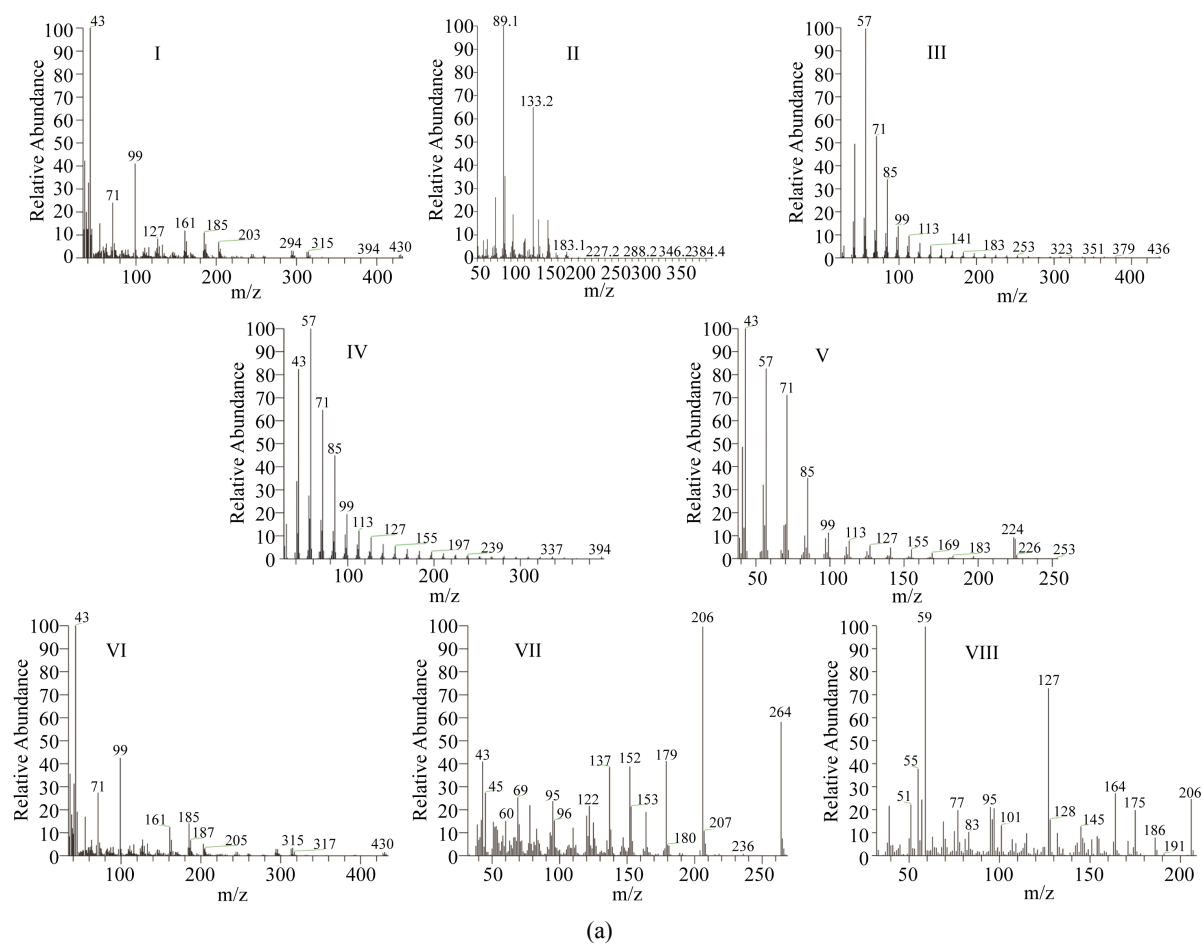
Figure 4. Free radical capture experiment
图 4. 自由基捕获实验

表 1 为不同环境和污染物光分解前后的 TOC (总有机碳含量)的测量，目的是评估不同水体环境下不同种类的抗生素的矿化效果。从表 1 可得，各种抗生素体系在光分解前后 TOC 数值均出现了明显的下降，且处在原污水 TOC 值范围内。但 MW-MB 和 MW-Rhb 体系下 TOC 含量变化不大，表明光分解后仅仅是将其分解成无毒的小分子有机物。

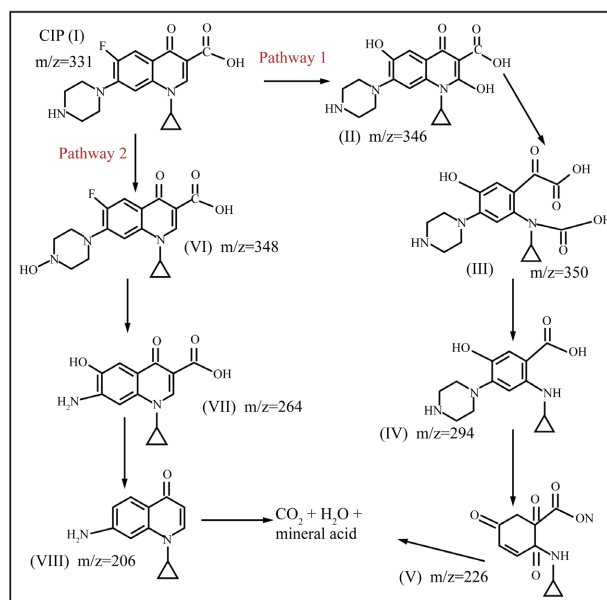
Table 1. TOC values of different environments and pollutants before and after photodecomposition
表 1. 不同环境和污染物光分解前后 TOC 数值

| 名称 | 光分解前 TOC (mg/L) | 光分解后 TOC (mg/L) |
|----------|-----------------|-----------------|
| TW | 2.042 | - |
| YW | 2.376 | - |
| MW | 10.390 | - |
| TW + CIP | 17.900 | 3.766 |
| YW + CIP | 12.290 | 3.920 |
| MW + CIP | 19.550 | 8.538 |
| MW + ENR | 26.580 | 9.310 |
| MW + DIP | 23.150 | 8.281 |
| MW + MB | 15.340 | 15.325 |
| MW + RhB | 24.520 | 22.740 |

利用 GC-MS 对降解产物进行表征检测验证上述结果。图 5(a)为 MW 体系下光处理后 CIP 的 GC-MS 检测结果。 $m/z = 331$ 处的质谱峰属于 CIP 结构信号峰，途径 1 主要包括 CIP 的脱氟、脱羧、吡啶啉嗪破



(a)



(b)

Figure 5. The mass spectrum of CIP photodegradation intermediates detected by GC-MS (a) and possible degradation pathway (b)

图 5. 用 GC-MS 检测 CIP 光降解中间产物的质谱图(a)和可能降解途径(b)

坏和苯环开环的过程, 首先经过、水解, 推测 CIP (I) 上的氟原子被羟基取代, 吡啶环上只有一个氢被羟基取代。随后羟基攻击吡啶上的双键, 导致开环从而形成 III ($m/z = 350$), 随着降解的进行喹诺酮环进一步断裂, 从而达到矿化 CIP 的效果。途径 2 该反应被认为是羟基化过程。物质 VI ($m/z = 348$) 可能是由活性氧自由基(1O_2 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$) 攻击形成的。作为给电子部分, 哌嗪环上的胺基显示出对选择性氧化物质的高反应性。因此, 活性氧自由基, 可能通过电子转移机制攻击胺基, 导致物质 VI 的形成。随后经过氟原子被羟基取代和哌嗪环的断裂形成物质 VII ($m/z = 264$), 经过随后途径 1、2 的光降解形成物质 V 和 VIII, 进一步将 CIP 矿化为小分子酸以及二氧化碳和水, 降低对环境的危害, 具体过程如图 5(b) 描述[9]。

同样通过 GC-MS 来确定 RhB 可能的分解途径。如图 6(a) 所示, 为光催化途径中可能存在物质的检测结果。在光降解过程中, 通过 RhB 脱乙基获得降解产物 I ($m/z = 338$)。随后从测试质谱图中得到的数据, 推断出 RhB 分解过程中可能的键断裂位置和中间产物。结果发现, 进行发色团的裂解产生甲酸和丙烯醛, 来降低 RhB 的生理毒性, 将其分解成易于矿化的小的无毒物质。可能的裂解方案如图 6(b) 所示[9][10]。

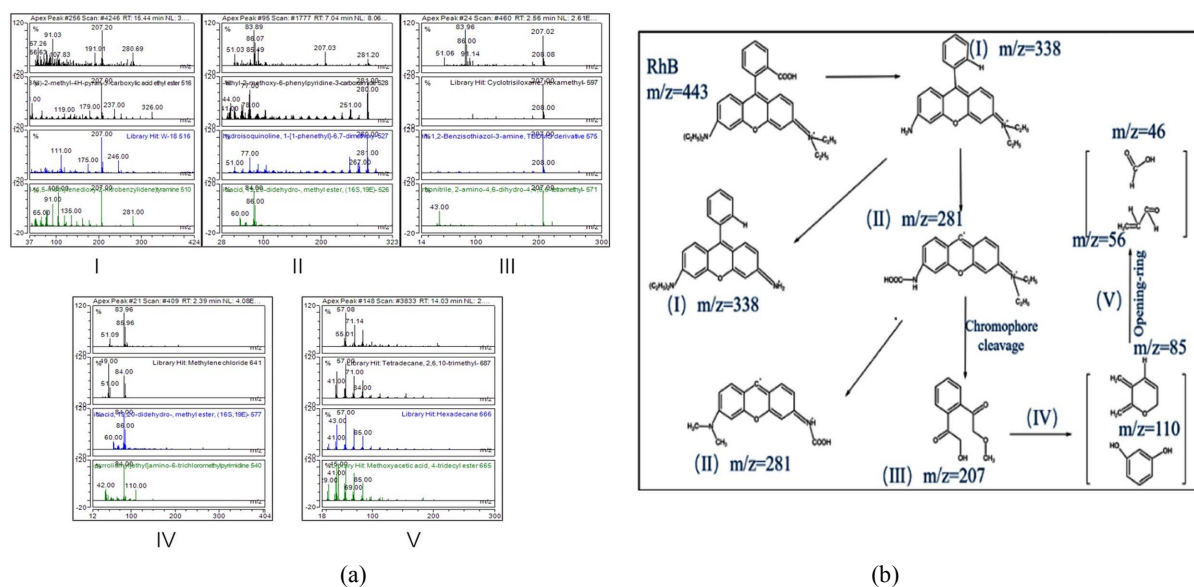


Figure 6. The mass spectrum of RhB photodegradation intermediates detected by GC-MS (a) and possible degradation pathway (b)

图 6. 用 GC-MS 检测 RhB 光降解中间产物的质谱图(a)和可能降解途径(b)

4. 结论

本文制备的过硫酸盐(PMS)辅助改性 TiO_2 光催化剂(FIF/FTA-PMS)体系对不同水体环境下的不同抗生素有降解作用, 通过对降解速率和一级动力学图像进行分析, 可知该体系中对不同结构的抗生素及染料都有优异的降解速率。且 PMS 可以抵消复杂水体中复杂组分对光催化剂的负面影响, 增强 FTF/FTA 催化剂的降解效果。TOC 及 GC-MS 结果表明, FTF/FTA-PMS 体系在不同的水体下可以有效降解水环境内的抗生素将其矿化, 而对于染料, 可使其降解为无毒小分子。本文为水体环境的净化与修复提供了理论数据支撑。

参考文献

- [1] 熊若晗, 汤题. 光催化技术处理抗生素废水研究进展[J]. 环境与可持续发展, 2017(2): 114-117.

-
- [2] 李士俊, 谢文明. 污水处理厂中抗生素除去规律研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(3): 17-29.
- [3] 杨俊, 王汉欣, 吴韵斐, 等. 苏州市水环境中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 生态环境学报, 2019, 28(2): 359-368.
- [4] 杨俊杰. 抗生素水体污染的处理方法研究[J]. 化工管理, 2018(33): 161-162.
- [5] Miari Alipour, S., Friedmann, D., Scott, J., *et al.* (2018) TiO₂/Porous Adsorbents: Recent Advances and Novel Applications. *Journal of Hazardous Materials*, **341**, 404-423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.070>
- [6] 吕静, 张滨, 齐广辉, 等. TiO₂ 光催化氧化法处理抗生素废水[J]. 上海化工, 2014, 39(1): 7-10.
- [7] Fujishima, A. and Honda, K. (238) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [8] Kushwaha, H.S., Halder, A., Jain, D., *et al.* (2015) Visible Light-Induced Photocatalytic and Antibacterial Activity of Li-Doped Bi_{0.5}Na_{0.45}K_{0.5}TiO₃-BaTiO₃, Ferroelectric Ceramics. *Journal of Electronic Materials*, **44**, 4334-4342. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4007-y>
- [9] Liang, L., Cheng, L., Zhang, Y., *et al.* (2020) Efficiency and Mechanisms of Rhodamine B Degradation in Fenton-Like Systems Based on Zero-Valent Iron. *RSC Advances*, **10**, 28509-28515. <https://doi.org/10.1039/D0RA03125A>
- [10] Mahendran, N., Udayakumar, S. and Praveen, K. (2019) pH-Controlled Photocatalytic Abatement of RhB by an Fe-WO₄/BiPO₄ p-n Heterojunction under Visible Light Irradiation. *New Journal of Chemistry*, **43**, 17241-17250. <https://doi.org/10.1039/C9NJ04263F>