

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解诺氟沙星

张娣^{1,2}, 王懿萱^{1,2}, 牛红云², 孟昭福^{1*}

(1. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用纳米 Fe_3O_4 催化 H_2O_2 氧化降解水环境中的诺氟沙星. 考察了溶液酸度、温度、催化剂和 H_2O_2 浓度对诺氟沙星降解的影响, 对比不同底物在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的降解情况, 并进一步探讨了其反应机制. 结果表明, 溶液酸度显著影响诺氟沙星的降解率, 在酸性条件下 ($\text{pH} = 3.5$) 诺氟沙星的降解效率最高. 诺氟沙星的降解率随纳米 Fe_3O_4 的用量、 H_2O_2 浓度和反应温度的增加而提高. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对诺氟沙星的降解效率远高于其对磺胺噻唑、苯酚和苯胺等污染物的降解效率. 当 H_2O_2 浓度为 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 纳米 Fe_3O_4 用量为 $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 303 \text{ K}$ 时, 5 min 内诺氟沙星的降解率可达到 100%, 同时诺氟沙星中的氟元素完全矿化成氟离子; 反应 1 h 后, 诺氟沙星的矿化率为 57%. 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中检测到强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 信号, 当反应溶液中加入 $\cdot\text{OH}$ 清除剂叔丁醇后, $\cdot\text{OH}$ 的信号降低了约 95%, 1 h 内诺氟沙星的降解率仅为 10%. 该结果证实了纳米 Fe_3O_4 催化 H_2O_2 氧化降解诺氟沙星的反应为类 Fenton 反应, 降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 起主要作用.

关键词: 纳米 Fe_3O_4 颗粒; 降解; 诺氟沙星; 矿化; 羟基自由基; 类 Fenton 反应

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2943-06

Degradation of Norfloxacin by Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

ZHANG Di^{1,2}, WANG Yi-xuan^{1,2}, NIU Hong-yun², MENG Zhao-fu¹

(1. College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The degradation of norfloxacin in aquatic environment was studied in the presence of Fe_3O_4 nanoparticles and H_2O_2 . The effects of solution pH, temperature, dose of catalysts and concentration of H_2O_2 on norfloxacin degradation were surveyed. The degradation behaviors of different substrates by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ were investigated and the reaction mechanism of norfloxacin was discussed. The results showed that the reaction was strongly pH-dependent and favored in acidic solution ($\text{pH} = 3.5$). The removal efficiency of norfloxacin was enhanced with the increase of temperature, catalysts dosage and H_2O_2 concentration. The degradation efficiency of norfloxacin by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ was significantly higher than those of sulfathiazole, phenolic and aniline compounds. In the presence of $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 , $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of Fe_3O_4 and $T = 303 \text{ K}$, norfloxacin was degraded completely in 5 min. The F element in norfloxacin molecule existed totally as F^- in solution within 5 min, and the removal efficiency of total organic carbon was 57% in 1 h. In the ESR spectrum of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ system, the characteristic peaks of BMPO- $\cdot\text{OH}$ adduct was detected, however, the intensity of the peaks was reduced to 5% with the addition of tert-butanol, a strong $\cdot\text{OH}$ scavenger, and the degradation efficiency of norfloxacin was correspondingly decreased to 10% in 1 h. These results indicated that $\cdot\text{OH}$ played an important role on norfloxacin degradation, and the reaction proceeded based on a heterogeneous Fenton-like system.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles; degradation; norfloxacin; mineralization; $\cdot\text{OH}$ radical; Fenton-like system

抗生素类药物主要应用于人和动物的疾病治疗, 同时以亚治疗剂量长期添加于动物饲料中以预防疾病和促进生长^[1,2]. 其中, 喹诺酮类抗生素因其组织穿透力强、低毒、药物耐受性高和半衰期长而被大量使用^[2]. 这类化合物在人和动物体内的代谢和吸收率低, 大约 75% 的喹诺酮类抗生素使用后直接排放到环境中^[1], 喹诺酮类抗生素在环境各介质中都有检出^[3-12], 残存在环境中的喹诺酮类抗生素可诱发超强耐药菌的产生, 对人体健康和整个生态系统构成潜在的危害^[13-17]. 因此, 喹诺酮类抗生素在环境中的去除引起人们的广泛关注.

目前, 喹诺酮类抗生素的去除方法主要包括传

统生化方法 (活性污泥)^[16]、物理吸附法 (土壤)^[18]、光降解法等^[19-21]. 这些方法存在一些不足, 如喹诺酮类抗生素的去除效率低, 光催化降解耗能高, 催化剂/吸附剂难以从水环境中收集、易引起二次污染等. 近年来研究表明, 纳米 Fe_3O_4 颗粒具有辣根过氧化物酶的性质^[22], 可以催化双氧水分解, 产生 $\cdot\text{OH}$, 从而降解水环境中的苯酚/苯胺和染料等有

收稿日期: 2011-01-17; 修订日期: 2011-04-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20837003); 国家自然科学基金重大项目 (20890111); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2011CB936001)

作者简介: 张娣 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境中抗生素的去除, E-mail: zhangdi329243538@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangdi329243538@163.com

机污染物^[23, 24]. 但是, 目前采用纳米 Fe_3O_4 和双氧水体系降解抗生素有机污染物的研究还鲜见报道. 相对于抗生素去除的其他体系, 纳米 Fe_3O_4 与双氧水体系具有明显的优势, 如纳米 Fe_3O_4 热稳定性好、成本低廉、制备方法简单; 更重要的是, Fe_3O_4 颗粒具有强顺磁性, 使用后可以在外加磁场的作用下从水体中去除而没有 Fe 离子溶出, 从而避免二次污染. 因此, 本研究考察纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对诺氟沙星的降解能力, 以期为水环境中喹诺酮类抗生素的降解提供一种高效、绿色的技术.

1 材料与方 法

1.1 试剂

六水合三氯化铁、四水合氯化亚铁、盐酸、氢氧化钠、 H_2O_2 、氨水、叔丁醇等由北京化学试剂公司提供, 均为分析纯. 5-叔丁基甲酰基-5-甲基-1-吡咯啉-氮氧化合物 (5-tertiary butyl-formyl-5-methyl-1-pyrroline-oxynitride, BMPO) 由中国科学院化学研究所合成; 诺氟沙星由 Sigma-Aldrich 公司提供 (纯度 > 98%); 实验用水为高纯水.

称取 0.10 g 诺氟沙星, 溶解在 100 mL 去离子水中, 配制成 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的诺氟沙星储备液. 由于诺氟沙星易溶于酸性或碱性溶液中, 储备液配制过程中加入少量的盐酸.

1.2 催化剂的制备与表征

1.2.1 纳米 Fe_3O_4 的制备

采用共沉淀方法制备纳米 Fe_3O_4 . 首先将 5.2 g 六水三氯化铁和 2.0 g 四水合氯化亚铁溶于 200 mL 预先脱氧的去离子水中, 加入 0.85 mL 浓盐酸; 在氮气保护下水浴加热至 358 K 后, 加入 20 mL 氨水 (25%), 边加边机械搅拌并通氮气保护; 老化 30 min 后, 冰水浴冷却. 生成的纳米 Fe_3O_4 颗粒用去离子水清洗至中性, 最后将 Fe_3O_4 颗粒分散在 110 mL 水中保存备用.

1.2.2 纳米 Fe_3O_4 的表征

利用透射电子显微镜 (TEM, H-7500, Hitachi, 日本) 观察制得的纳米 Fe_3O_4 颗粒的形貌和粒径, 其工作电压为 80 kV. 纳米 Fe_3O_4 颗粒的磁性能采用振动磁强计 (VSM, LDJ9600) 室温下测得. 利用 X 射线衍射分析 (XRD) 测定纳米颗粒的晶体结构. 比表面积采用 N_2 吸附 BET 法测定 (ASAP2000V3.01A; Micromeritics, Norcross, GA).

1.3 实验方法

诺氟沙星的降解在 50 mL 聚乙烯塑料瓶中进

行, 反应溶液为 20 mL, 诺氟沙星的初始浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 溶液中加入一定剂量的纳米 Fe_3O_4 , 超声处理 1 min, 溶液 pH 值用 $0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠和盐酸溶液调整到设定值. 反应溶液在可控温度摇床中以 $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度平衡 60 min, 取 1 mL 反应溶液测定降解 0 min 时诺氟沙星的浓度, 然后在溶液中加入特定剂量的 H_2O_2 (30%), 开始反应, 每隔 5 min 取样 1 mL. 将取出的样品经磁分离后, 取上清液测定诺氟沙星的浓度.

1.4 分析方法

上清液中诺氟沙星的浓度采用高效液相色谱仪/紫外检测器 (Dionex, Sunyvale, CA) 测定. 色谱条件为: 分析柱为 C18 柱 ($5\ \mu\text{m}$, $4.6\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$) (Diamonsil, Dikama Technologies); 流动相由 67% 的草酸溶液 ($10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、22% 乙腈、11% 甲醇组成, 流速为 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测波长为 268 nm.

无机氟离子由氟离子选择电极 (K2, Mettler-toledo) 测定. 总有机碳 (TOC) 采用 liquic TOC II 总有机碳分析仪测定. 首先利用标准曲线测定溶液中总碳和无机碳的含量, 两者含量之差即为有机碳含量. $\cdot\text{OH}$ 用电子顺磁共振仪 (EPS 300, 德国) 测定, 捕获剂为 BMPO. 测定参数为: 中心磁场 0.348 T, 扫场范围 0.01 T, 微波功率 20.4 mW, 微波频率 9.75 GHz. 采用电感耦合等离子发射光谱仪检测溶液中溶出 Fe 元素的浓度, 其检测限为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

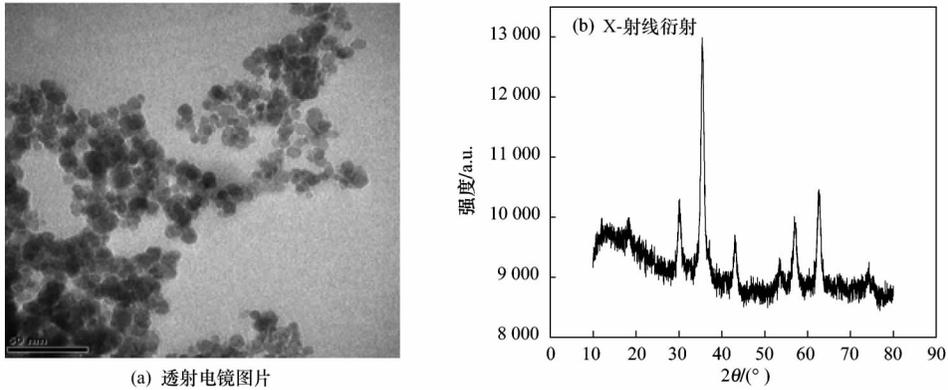
2.1 催化剂的特性

Fe_3O_4 颗粒的比表面积为 $127\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 电镜结果表明 [图 1(a)], 共沉淀方法制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒大小分布比较均匀, 颗粒平均直径主要集中在 10 nm 左右. 磁滞回线曲线中纳米 Fe_3O_4 颗粒的磁滞和矫顽力均为 0, 表明纳米 Fe_3O_4 具有很强的顺磁性. 饱和磁强度为 $65.5\ \text{Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 有报道表明当磁性纳米颗粒的最大饱和磁强度为 $16.3\ \text{Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 用一个普通磁铁即可将其从溶液中分离出来^[22]. 因此, 本实验中制备的纳米颗粒可以满足磁分离的要求. 经 X-射线衍射测得纳米 Fe_3O_4 颗粒的特征峰为 30.2° 、 35.6° 、 42.3° 、 53.6° 、 57.1° 和 62.6° [图 1(b)], 符合立方磁铁矿晶体的结构, 说明纳米 Fe_3O_4 颗粒具有良好的结晶形态.

2.2 纳米 Fe_3O_4 催化降解诺氟沙星的影响因素

2.2.1 催化剂用量

溶液 pH = 3.5, $T = 303\ \text{K}$, H_2O_2 浓度为 4.4

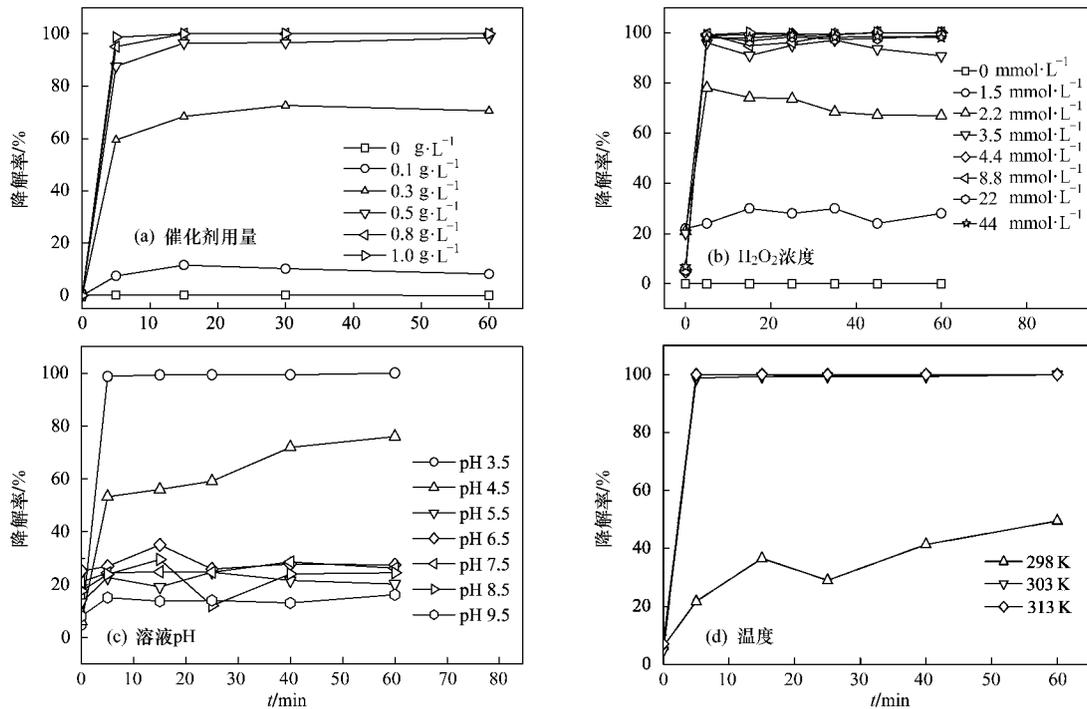
图1 纳米- Fe_3O_4 的透射电镜图片和 X-射线衍射Fig. 1 Image of transmission electron microscopy and X-ray diffraction of nano- Fe_3O_4

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 考察了催化剂用量对诺氟沙星降解率的影响, 结果见图 2(a). 通过对照试验可得, 未加催化剂时, 诺氟沙星未降解. 当催化剂浓度为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 1 h 内诺氟沙星的降解率仅为 10%; 当催化剂的浓度为 $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 1 h 内降解率急剧增加至 70%; 催化剂浓度为 $0.50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 5 min 内, 诺氟沙星的降解率为 90%. 而当催化剂浓度增至 $0.80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 诺氟沙星的降解率在 5 min 内即可达到 100%. 因此, 5 min 内, 完全降解诺

氟沙星时, 所需最佳催化剂的浓度为 $0.80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 增加催化剂的浓度, 提高了颗粒表面 $\text{Fe}(\text{II})$ 与底物的接触几率, 从而加快反应速率.

2.2.2 H_2O_2 浓度

催化剂用量为 $0.80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 $\text{pH} = 3.5$, $T = 303\text{ K}$ 时, 考察了 H_2O_2 浓度对诺氟沙星降解的影响. 如图 2(b) 所示, 未加 H_2O_2 时, 诺氟沙星未发生降解. 随着 H_2O_2 浓度的增加, 诺氟沙星的降解率显著升高. H_2O_2 的浓度为 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解率为

图2 催化剂用量、 H_2O_2 浓度、溶液 pH 以及温度对诺氟沙星的降解率的影响Fig. 2 Effect of dose of catalyst, concentration of H_2O_2 , solution pH and temperature on the degradation of norfloxacin

30%左右;当 H_2O_2 浓度增加到 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 5 min 内降解率达到 100%;继续增加 H_2O_2 的浓度, 诺氟沙星的降解速率几乎保持不变. H_2O_2 的浓度越高, 与纳米 Fe_3O_4 接触的几率越高, 从而产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 并促进诺氟沙星的降解. 但是过量的 H_2O_2 也可以捕获、消除 $\cdot\text{OH}$, 进而降低底物的降解效率. 本实验中, 由于加入的 H_2O_2 浓度较低, 所以由 H_2O_2 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获而产生影响可忽略.

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解诺氟沙星时, H_2O_2 的消耗量大大降低, 仅是光助 Fenton 反应降解诺氟沙星时 H_2O_2 用量的 $1/5$ ^[19]. Navalon 等^[25] 发现黏附在钻石颗粒上的纳米金可以与 H_2O_2 发生类 Fenton 反应, 其催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的活性远远高于均相 Fenton 反应. 而本体系中 H_2O_2 用量是纳米金类 Fenton 反应中的 $3/4$, 表明纳米 Fe_3O_4 对 H_2O_2 具有极高的催化活性. 由于纳米 Fe_3O_4 具有很强的顺磁性, 反应完成后在磁场作用可以快速从水溶液中去, 从而有利于催化剂的处置和回收利用, 因此纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 是去除水环境中诺氟沙星的优良催化体系.

2.2.3 溶液酸度

H_2O_2 浓度为 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=303 \text{ K}$ 时, 考察了溶液酸度 (pH 3.5 ~ 9.5) 对诺氟沙星的降解的影响. 结果如图 2(c) 所示, 溶液酸度显著影响诺氟沙星的降解率. 在酸性介质 (pH = 3.5) 中诺氟沙星的降解率最高, 5 min 内, 诺氟沙星的降解率达到 100%; 当 pH = 4 时, 诺氟沙星的降解率明显下降, 反应 1 h 时降解率为 76%; 继续增加溶液 pH 5.5 ~ 9.5, 降解率下降为 20% 左右. 该现象与 Zhang^[23] 和 Wang^[24] 等报道的纳米 Fe_3O_4 对苯胺和苯酚类污染物和罗丹明染料的降解规律相似. 溶液 pH 对诺氟沙星降解的影响主要有 2 个原因: 首先, 由于纳米 Fe_3O_4 的等电点为 7, 在酸性条件下, 纳米 Fe_3O_4 表面容易质子化, 有助于催化剂与诺氟沙星结合形成 Fe_3O_4 -诺氟沙星复合物, 从而加快反应速率; 当纳米 Fe_3O_4 处于碱性环境中时, 羟基与催化剂表面的 Fe(II) 或 Fe(III) 结合导致诺氟沙星与内层的铁离子分离而降低其降解速率; 其次, H_2O_2 在弱碱性或碱性环境中不稳定, 快速分解为水和氧气 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), H_2O_2 的利用率降低, 从而降低诺氟沙星的降解率^[23].

在酸性溶液中, 纳米 Fe_3O_4 可能会被腐蚀, 进而有 Fe(II)/Fe(III) 释放到溶液中, 因此本研究采用电感耦合等离子发射光谱仪对反应过程中溶出的铁

离子进行了检测. 结果表明整个降解过程中 (1 h) Fe 离子的浓度低于仪器的检测限 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 说明该体系不会对环境造成二次污染. 为了考察溶出的 Fe(II)/Fe(III) 对诺氟沙星降解的影响, 将 Fe_3O_4 纳米颗粒在 pH = 3.5 的酸性溶液中浸泡 1 h. 经磁分离去除 Fe_3O_4 颗粒, 收集上清液. 以上清液为反应溶液, 加入 H_2O_2 和诺氟沙星, 来检验该上清液中所浸出的 Fe 是否会与双氧水发生 Fenton 反应, 进而引起诺氟沙星的降解. 结果发现, 在该反应溶液中诺氟沙星未发生降解. 表明该降解反应发生在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面, 是由 Fe_3O_4 颗粒表面的 Fe(II)/Fe(III) 与 H_2O_2 发生的界面上的类 Fenton 反应.

2.2.4 温度

H_2O_2 浓度为 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.5 时, 考察了温度对诺氟沙星降解的影响. 结果如图 2(d) 所示, 当温度为 298 K, 反应 1 h 时, 诺氟沙星的降解率达到 50%. 随着温度的升高, 诺氟沙星的降解率明显提高, 但当 $T = 303 \text{ K}$ 和 $T = 313 \text{ K}$ 时降解效率没有显著差异, 5 min 之内, 降解率均为 100%. 上述结果表明, 随着温度的升高, 催化剂的活性增加, 诺氟沙星的去除效率相应地增加, 但当温度升高到一定程度时, 温度变化对纳米 Fe_3O_4 的活性影响不大. 该结果与纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系去除水环境中的苯酚和苯胺的研究一致^[23].

3 诺氟沙星的矿化度

诺氟沙星的矿化度主要通过测定反应过程中总有机碳的降低以及溶液中 F^- 的生成浓度来评价. 结果如图 3 所示, 5 min 之内, 诺氟沙星中的氟元素完全矿化为 F^- ; 1 h 之内, 诺氟沙星的矿化度为 57% 左右, 该结果与光催化降解诺氟沙星时的矿化度相

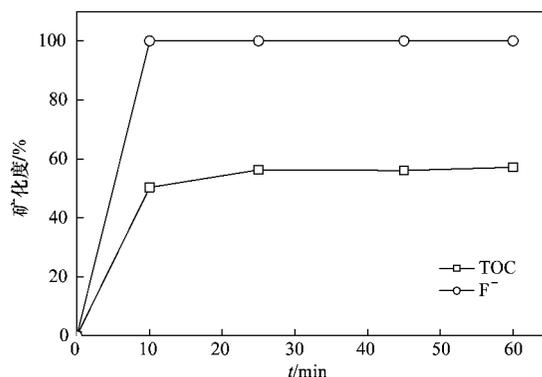


图 3 诺氟沙星总有机碳与有机氟的矿化度

Fig. 3 Mineralization of total organic carbon and organic F of norfloxacin

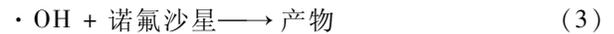
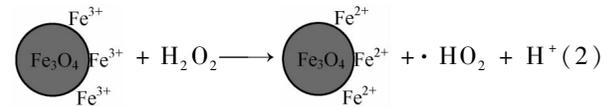
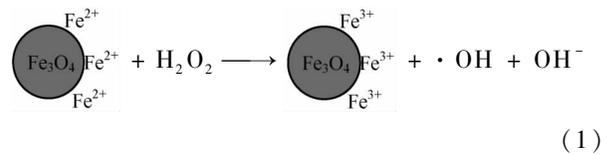
当^[20]. 但高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对苯酚和苯胺的矿化效率(6 h, 40%)^[23].

4 降解底物的影响

目前国内外仅有少量采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解有机污染物的报道. Zhang 等^[23] 使用高用量的 Fe_3O_4 ($5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 H_2O_2 ($1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 才能有效降解苯酚和苯胺污染物, 而且目标物的降解速率(需要 8 h 才能完全降解苯酚和苯胺污染物)和矿化度(40%)均较低. Wang 等^[24] 用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解罗丹明染料时, H_2O_2 用量是诺氟沙星降解时的 9.1 倍. 本研究还考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对磺胺噻唑的降解. 结果表明, 当 H_2O_2 浓度和催化剂用量分别为 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磺胺噻唑未发生降解; 当 H_2O_2 浓度和催化剂用量分别增加到 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 6 h 才能完全去除磺胺噻唑. 由此可见, 纳米 Fe_3O_4 的催化活性与被降解底物有关. 诺氟沙星中的氟元素具有很强的电负性, 可以与 Fe_3O_4 的表面羟基形成氢键或者与 Fe 原子络合, 进而使得诺氟沙星易于接近 Fe_3O_4 颗粒表面, 增加了其与 $\cdot\text{OH}$ 的接触几率, 导致其降解速率大大提高.

5 机制探讨

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系催化降解诺氟沙星的反应机制属于类 Fenton 反应, 如方程(1)、(2)所示, 当溶液中加入一定量的 H_2O_2 时, 纳米 Fe_3O_4 表面的 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 与双氧水之间发生氧化还原反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 等自由基. 这些自由基是强氧化剂, 可以氧化降解有机污染物[方程(3)]. 但是, $\cdot\text{HO}_2$ 的氧化活性较 $\cdot\text{OH}$ 活性弱, 且在水溶液中留存时间很短, 因此在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中诺氟沙星的氧化降解主要是由 $\cdot\text{OH}$ 引起的.



为了证实该反应机制, 采用顺磁共振仪测定 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的 $\cdot\text{OH}$, 用 BMPO 作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂. 结果见图 4(b), 可以观察到 $\cdot\text{OH}$ 的 4 个特征峰(信号强度比为 1:2:2:1), 证明了反应过程中大量 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 为了进一步证明 $\cdot\text{OH}$ 起主要的氧化作用, 在反应溶液中加入 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂叔丁醇, 其浓度为诺氟沙星的 2.5 倍. 在其他反应条件相同的前提下(H_2O_2 浓度和催化剂用量分别为 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 303 \text{ K}$, $\text{pH} = 3.5$), 加入叔丁醇后, 诺氟沙星的降解受到明显的抑制, 5 min 之内, 诺氟沙星的降解率只有 5%; 1 h 内降解效率为 10% [图 4(a)], 同时 $\cdot\text{OH}$ 的信号降低了 95% 左右 [图 4(b)]. 这些结果表明在诺氟沙星的降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 起主要氧化作用. 本研究结果与 Wang 等^[24] 的研究结果一致, 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系催化降解有机物时的反应机制为类 Fenton 反应, 其中主要氧化剂为反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$.

6 结论

(1) 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系可以快速高效地降解水中的诺氟沙星, 溶液酸度对诺氟沙星的降解有显著影响. 当 $\text{pH} = 3.5$ 时, 反应 5 min 后, 诺氟沙星的降解率达到 100%, 氟元素完全被矿化为无机氟离子; 1 h 之内, 有机碳的矿化率为 57%.

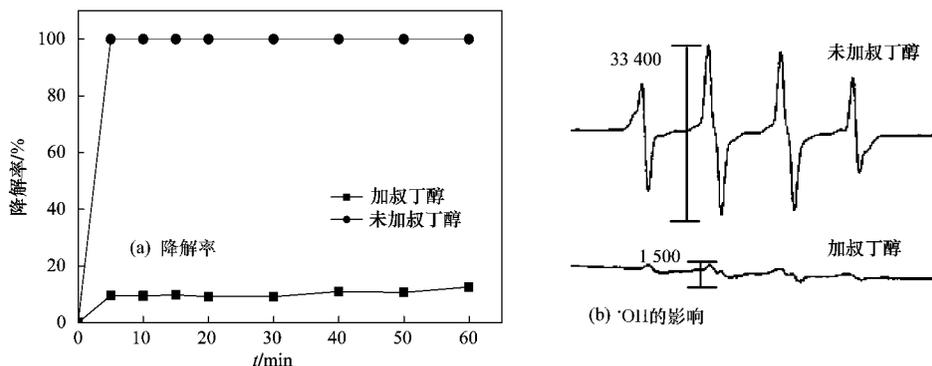


图 4 叔丁醇对诺氟沙星的降解率和 $\cdot\text{OH}$ 的影响

Fig. 4 Effect of tertiary butyl alcohol on degradation of norfloxacin and $\cdot\text{OH}$

(2) 温度、催化剂浓度和 H_2O_2 浓度对诺氟沙星的降解也有影响, 当 H_2O_2 和催化剂浓度分别高于 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度高于 298 K 时, 5 min 之内, 诺氟沙星被完全降解。

(3) 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对诺氟沙星的降解机制属于类 Fenton 反应, 降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 起主要的氧化作用。

(4) 反应完成后纳米 Fe_3O_4 可通过磁分离将其完全从环境中去除而没有铁离子溶出。因此, 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系属于环境友好型的化学氧化体系。

参考文献:

- [1] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(4): 417-434.
- [2] Lee H B, Peart T E, Svoboda L M. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1139**(1): 45-52.
- [3] Golet E M, Alder A C, Hartmann A, *et al.* Traces determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, **73**(15): 3632-3638.
- [4] Kümmerer K, Henninger A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluents [J]. *Clinical Microbiology and Infection*, 2003, **9**(12): 1203-1214.
- [5] Calamari D, Zuccato E, Castiglioni S R, *et al.* Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(2): 1241-1248.
- [6] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(3): 672-679.
- [7] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1202-1211.
- [8] Duong H A, Pham N H, Nguyen H T, *et al.* Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(6): 968-973.
- [9] Yi R H, Wang Q J, Mo C H, *et al.* Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(7): 2350-2358.
- [10] 聂湘平, 何秀婷, 杨永涛, 等. 珠江三角洲养殖水体中喹诺酮类药物残留分析 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 266-270.
- [11] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在省市污水处理厂中的含量水平及其行为特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1779-1783.
- [12] 李彦文, 张艳, 莫测辉, 等. 广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(10): 2445-2449.
- [13] Pomati F, Castiglioni S, Zuccato E, *et al.* Effects of a complex mixture of therapeutic frugs at environmental levels on human embryonic cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(7): 2442-2447.
- [14] Ferber D. From pigs to people: the emergence of a new superbug [J]. *Science*, 2010, **329**(5995): 1010-1011.
- [15] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(17): 3645-3651.
- [16] Gros M, Petrovič M, Ginebreda A, *et al.* Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. *Environment International*, 2010, **36**(1): 15-26.
- [17] Martinez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments [J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 365-367.
- [18] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(9): 2134-2140.
- [19] 吴健, 熊振湖. UV/Fenton 法对诺氟沙星的降解与矿化 [J]. *天津城市建设学院学报*, 2008, **14**(4): 259-262.
- [20] Haque M M, Muneer M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **145**(1-2): 51-57.
- [21] Knapp C W, Cardoza L A, Hawes J N, *et al.* Fate and effects of enrofloxacin in aquatic systems under different light conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(23): 9140-9146.
- [22] Gao L Z, Zhuang J, Nie L, *et al.* Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, **2**: 577-583.
- [23] Zhang S X, Zhao X L, Niu H Y, *et al.* Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 560-566.
- [24] Wang N, Zhu L H, Wang D L, *et al.* Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2 [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, **17**(3): 526-533.
- [25] Navalon S, Martin R, Alvaro M, *et al.* Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient fenton catalyst [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, **122**(45): 8581-8585.