

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源 梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 马永亮, 程远, 杜祯宇, 贺克斌 (3935)

北京大气 PM_{2.5} 与惰性 SiO₂ 的生物毒性比较 刘梦娇, 黄艺, 文航, 邱国玉 (3943)

APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析 高庆先, 刘俊蓉, 王宁, 李文涛, 高文康, 苏布达 (3952)

2000 ~ 2014 年北京市 SO₂ 时空分布及一次污染过程分析 程念亮, 张大伟, 李云婷, 陈添, 李金香, 董欣, 孙瑞雯, 孟凡 (3961)

利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因 周静博, 任毅斌, 洪纲, 路娜, 李治国, 李雷, 李会来, 靳伟 (3972)

长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟 张亮, 朱彬, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平 (3981)

珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征 刘建, 吴兑, 范绍佳 (3989)

春季黄渤海海水中尿素分布特征及溶解态氮的组成 李志林, 石晓勇, 张传松 (3999)

洱海流域农业用地与入湖河流水质的关系研究 庞燕, 项颂, 储昭升, 薛力强, 叶碧碧 (4005)

大辽河主要污染源营养盐输入特征 马迎群, 张雷, 赵艳民, 秦延文, 潘晓雪, 曹伟, 刘志超, 杨晨晨 (4013)

三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析 张永生, 李海英, 任家盈, 卢佳 (4021)

不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 袁道先, 刘文, 张陶, 莫雪 (4032)

周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联 王逢武, 刘玮, 万娟娟, 杨嘉利, 刘雪梅, 向速林, 吴永红 (4043)

华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例 孔晓乐, 王仕琴, 赵焱, 袁瑞强 (4051)

某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征 崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 杨蕾, 乔肖刚 (4060)

乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征 贺惠, 甄毓, 米铁柱, 张玉, 付璐璐, 于志刚 (4068)

青木关地下河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特征 梁作兵, 沈立成, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 张媚, 廖昱, 谢正兰, 张远瞩 (4074)

多环芳烃在岩溶地下河表层沉积物-水相的分配 蓝家程, 孙玉川, 肖时珍 (4081)

降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析 江泽利, 孙玉川, 王尊波, 梁作兵, 任坤, 谢正兰, 张媚, 廖昱 (4088)

重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力 任坤, 梁作兵, 于正良, 张宇, 王蓉, 袁道先 (4095)

三峡水库消落带植物汞的分布特征 梁丽, 王永敏, 李先源, 唐振亚, 张翔, 张成, 王定勇 (4103)

物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响 王忍, 李大鹏, 黄勇, 刘焱见, 陈俊 (4112)

超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果 魏红, 史京转, 李佳霖, 李克斌, 赵琳, 韩凯 (4121)

载银活性炭活化过硫酸钠降解酸性橙 7 王忠明, 黄天寅, 陈家斌, 李文卫, 张黎明 (4127)

TiO₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析 陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 黄俊, 高丽红, 李明洁 (4135)

单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究 张瑞娜, 李琳, 刘俊新 (4141)

间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性 丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 宋小燕, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (4148)

单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究 杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军 (4154)

水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响 王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国 (4161)

氨氮对 AOB 抑制的形态及规律 崔剑虹, 李祥, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵 (4168)

厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷 (4174)

同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征 冷璐, 信欣, 鲁航, 唐雅男, 万利华, 郭俊元, 程庆锋 (4180)

HCO₃⁻ 对部分亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮效能的影响 李祥, 陈宗姮, 黄勇, 袁怡, 刘忻, 张大林 (4189)

ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥亚硝化性能调控及稳态研究 巫恺澄, 吴鹏, 沈耀良, 李月寒, 王建芳, 徐乐中 (4195)

活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响 徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 虞文波, 张诗楠, 宋健, 张昊, 何姝, 杨昌柱, 杨家宽 (4202)

温度分化对 APBR 反应器性能及产甲烷菌群落的影响 谢海迎, 汪鑫, 李牧原, 阎叙酉, 五十岚泰夫, 罗锋 (4208)

污染场地修复技术筛选方法及应用 白利平, 罗云, 刘俐, 周友亚, 颜增光, 李发生 (4218)

基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属综合风险评价与案例分析 杨阳, 代丹, 蔡怡敏, 陈卫平, 侯瑜, 杨锋 (4225)

大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价 张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 李发生, 谷庆宝 (4232)

缙云山不同土地利用方式对土壤团聚体微生物量碳氮的影响 李增全, 江长胜, 郝庆菊 (4241)

不同秸秆翻埋还田对旱地和水田土壤微生物群落结构的影响 兰木岭, 高明 (4252)

生草果园土壤微生物群落的碳源利用特征 杜毅飞, 方凯凯, 王志康, 李会科, 毛鹏娟, 张向旭, 王婧 (4260)

不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响 姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 马嘉伟, 柳丹, 叶正钱 (4268)

组配改良剂对土壤-蔬菜系统铅镉转运调控的场地研究 朱维, 刘丽, 吴燕明, 周航, 邓贵友, 杨文毅, 彭佩钦, 曾敏, 廖柏寒 (4277)

水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (4283)

大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估 王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 王凡, 杨兴, 左一龙 (4291)

覆盖层甲烷氧化动力学和甲烷氧化菌群落结构 邢志林, 赵天涛, 高艳辉, 何芝, 杨旭, 彭绪亚 (4302)

阳极内添加阳离子交换树脂提升钼压“三合一”膜电极 MFC 性能 梅卓, 张哲, 王鑫 (4311)

应用基于单克隆抗体的免疫传感器检测环境中的萘和苯并芘 李鑫, 乔琰, 钟国祯 (4319)

《环境科学》征订启事 (4224) 《环境科学》征稿简则 (4318) 信息 (4080, 4173, 4290, 4301)

TiO₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析

陈冬梅¹, 喻泽斌^{1*}, 孙蕾¹, 黄俊², 高丽红³, 李明洁¹

(1. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 2. 华蓝设计(集团)有限公司, 南宁 530011; 3. 钦州市科学技术局, 钦州 535000)

摘要: 兽类抗生素迪美唑是一种新兴的污染物质, 对环境和人类健康具有潜在危害. 以紫外光为光源, 以 TiO₂ 为催化剂, 对其进行光催化降解, 考察了溶液 pH 值、TiO₂ 投加量、溶液的初始浓度等影响因素对迪美唑降解效果的影响. 结果表明, 在 TiO₂ 投加量为 1 g·L⁻¹, 迪美唑初始浓度为 40 mg·L⁻¹, 溶液 pH 为 11 的最优条件下反应 90 min 后, 迪美唑的去除率为 90%, 反应速率为 0.025 7 min⁻¹. 反应符合伪一级动力学模型. 光催化降解迪美唑有两个途径: 一是·OH 氧化过程, 二是 e⁻ 还原过程.

关键词: 迪美唑; 抗生素; 动力学; 光催化; 活性物质

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4135-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.11.025

Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO₂

CHEN Dong-mei¹, YU Ze-bin^{1*}, SUN Lei¹, HUANG Jun², GAO Li-hong³, LI Ming-jie¹

(1. School of the Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Hualan Design and Consulting Group Co., Ltd., Nanning 530011, China; 3. Qinzhou Bureau of Science and Technology, Qinzhou 535000, China)

Abstract: Dimetridazole is considered as an emerging pollutant in waterbodies, which can potentially impact ecosystem and human health. Heterogeneous photocatalytic decomposition of dimetridazole by TiO₂ was investigated under 365 nm UV light and effects of initial pH, TiO₂ content and dimetridazole concentration on photocatalytic process were discussed. The results indicated that the optimized experiment condition is that the TiO₂ content of 1 g·L⁻¹, dimetridazole concentration of 40 mg·L⁻¹, pH of 11, dimetridazole can be removed 90%. The photocatalytic degradation kinetics of dimetridazole could be fitted to the quasi-first-order equation. Photocatalytic degradation of dimetridazole can take place via two pathways: oxidation by ·OH and reduction by e⁻.

Key words: dimetridazole; antibiotics; kinetics; photocatalytic; reactive species

抗生素是一类能有选择性地抑制或影响其他种生物功能的有机物质, 常用于预防和治疗细菌感染疾病^[1, 2]. 据估计, 全球每年的抗生素生产总量为 10~20 万 t, 美国和欧盟每年仅用于兽类的抗生素就分别高达 9 000 t 和 5 000 t^[3], 中国更是其中的生产和消费大国. 且许多抗生素对环境具有毒性, Sanderson 等^[4]于 2004 年对 226 种抗生素对环境的危害进行了定量和定性分析, 结果表明, 20% 的抗生素对藻类有剧毒; 16% 的抗生素对水蚤有剧毒, 44% 具有毒性; 约 33% 的抗生素都对鱼类有剧毒, 超过 50% 以上的抗生素对鱼类具有毒性.

迪美唑(1,2-二甲基-5-硝基咪唑, DMZ)是一类在禽畜养殖业大量使用的兽用抗生素, 主要用于预防和治疗受到细菌和原生动物的家禽和猪^[5]. 由于迪美唑及其代谢产物具有环状结构, 且具有基因毒性、致癌和致突变的副作用, 故包括中国在内的许多国家已禁止其作为饲料添加剂, 也不允许在食品中有残留^[6, 7]. 迪美唑是一种难降解有机物, 传统的生物降解方法对其几乎没有降解效果^[8, 9], 导致其最终进入水体. Leung 等^[10]对中国 13 个城市的自来水管的 113 个样品进行了药物的浓度检测

和风险评估, 结果表明, 89% 的样品中都检测到了迪美唑的存在, 浓度为 6.9~14.7 ng·L⁻¹, 对婴幼儿健康造成了极大的威胁. 目前处理迪美唑的方法主要为活性炭吸附, 但这只是将其与环境分离, 并未进行降解^[11].

TiO₂ 光催化是一种极具潜力的高级氧化技术, 其反应条件温和, 操作简单, 无二次污染, 在难降解有机物方面具有极大的应用潜力^[12, 13]. 一系列的研究表明, TiO₂ 光催化技术对含氮杂环结构的抗生素有着良好的处理效果, 如有研究表明 TiO₂ 可有效地降解莫西沙星^[14]; 高乃云等^[15]用 TiO₂ 去除水中的磺胺甲恶唑, ·OH 氧化在其中占主导地位. 然而, 在多相光催化反应中, 光生电子亦具有很强的还原电位 (0.5 ~ -1.5V)^[16], Sánchezd-Polo 等^[17]用 Gamma 射线对迪美唑进行降解, e⁻ 在其中起到了重要作用, 其去除率约为 70%. 且目前, 国内外对于迪

收稿日期: 2015-03-18; 修订日期: 2015-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21367002, 51368004); 广西自然科学基金项目(2014GXNSFB118058)

作者简介: 陈冬梅(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: dmchen1991@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xxz7514@hotmail.com

美唑处理研究关注还比较少。

本实验以商品 TiO_2 (P25) 为催化剂,考察了溶液 pH 值、 TiO_2 的投加量、迪美唑初始浓度等影响因素对 TiO_2 光降解迪美唑效果的影响,投加了叔丁醇、草酸钠和硫代硫酸钠等俘获剂对不同的活性物质进行分析,探讨其降解机制,以期为进一步的实际应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试剂

迪美唑(99.56%)购于武汉欣欣佳丽生物科技有限公司; TiO_2 (P25, 80% 锐钛矿, 20% 金红石, 比表面积为 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径 20 nm) 购于德固赛公司。氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 均为分析纯; 工业氮气 (N_2)。

1.2 实验装置与实验方法

实验装置为自制的光催化反应器(图1),反应器外部为冷却夹套,反应过程中通入冷凝水,使温度保持稳定。光源为中心波长为 365 nm 的高压汞灯。

将一定浓度的迪美唑反应溶液置于反应器中,用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH,加入一定量的 TiO_2 ,通过磁力搅拌器进行混合,暗吸附 30 min,即达到吸附平衡,打开紫外灯进行反应。每隔一段时间取出 5 mL 溶液,用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后进行检测。

1.3 分析方法

采用紫外可见分光光度计[UV2450, 岛津国际贸易(上海)有限公司]对迪美唑的浓度进行测定,测定波长为 309 nm。采用 $\text{PNH}_3\text{-1-01}$ 氨气敏电极(上海仪电科学仪器股份有限公司)对溶液中 NH_4^+ 离子的浓度进行测定。

NO_3^- 和 NO_2^- 浓度采用离子色谱(DIONEX ICS-

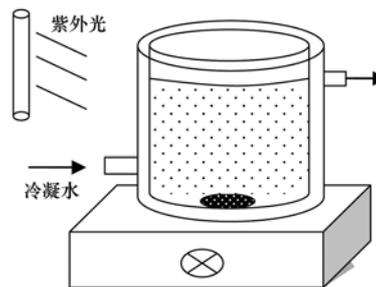


图1 反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic reactor

90) 进行分析。检测条件: 色谱柱, AS9-HC; 抑制器, DS5 DETECTION STABILIZER; 抑制器电流, 49 mA; 柱子, AS9-HC; 淋洗液, $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液; 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样体积: 1 mL。

2 结果与讨论

2.1 动力学分析

迪美唑的光催化降解动力学曲线如图2所示。从中可以看出,当迪美唑的浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 的投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 11 时,光催化降解 90 min, 其去除率为 90%, 而在相同的条件下,直接光降解迪美唑的去除率仅为 29%。

由于实验过程中迪美唑的浓度只在 mg 水平,故 TiO_2 光催化降解迪美唑可用伪一级动力学模型进行描述^[15], 如式(1)所示。

$$\ln(c_0/c) = k_1 t + \text{constant} \quad (1)$$

式中, k_1 为伪一级动力学常数, min^{-1} 。

如图2所示,利用 $\ln(c_0/c)$ 对 t 作图,得迪美唑光催化的伪一级动力学方程 $y = 0.0257x + 0.0398$, 相关系数 $R^2 = 0.998$, 其反应速率常数为 0.0257 min^{-1} 。

2.2 pH 的影响

用 HCl 和 NaOH 溶液调节反应液 pH, 使溶液

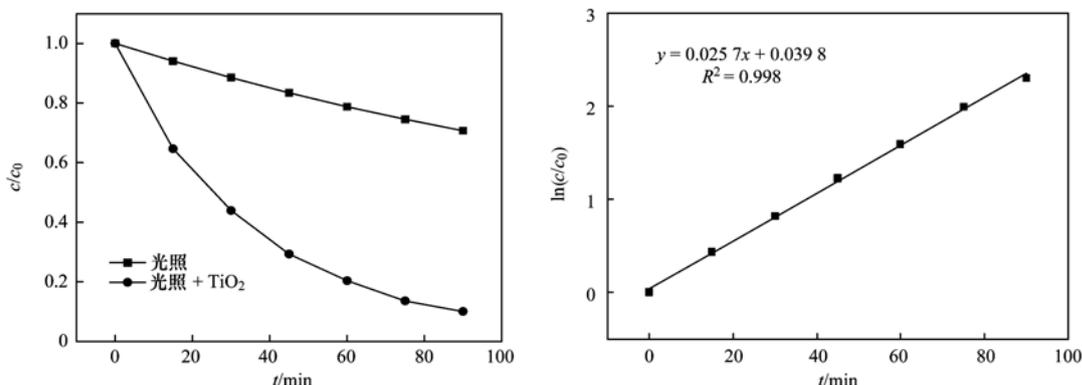
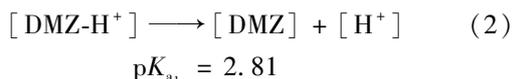


图2 迪美唑光催化降解动力学曲线

Fig. 2 Photocatalytic degradation kinetics of dimetridazole

pH 分别为 2、3、5、6、7、8 和 11, 迪美唑的初始浓度为 40 mg·L⁻¹, TiO₂ 投加量为 1 g·L⁻¹, 考察迪美唑在不同 pH 条件下的反应速率常数 k_1 . 由图 3 可知, 随着 pH 值的升高, 迪美唑的反应速率迅速升高, 而在一定范围内保持稳定. 迪美唑的电离常数为 2.81^[18], 当 pH > 2.81 时, 迪美唑主要以中性分子的形态存在^[11], 故实验范围内, pH 值不影响 TiO₂ 和迪美唑之间原有的吸附作用.



·OH 是光催化过程中主要的活性物质, 其具有很强的氧化性, 可以氧化各种难降解有机物^[19]. 然而在强酸性条件下不利于 TiO₂ 产生 ·OH^[20], 如方程 (3) ~ (5) 所示, 致使反应速率下降. 因此随着 pH 值的升高, 生成的 ·OH 增多, 反应速率亦随之升高. ·OH 在光催化降解迪美唑过程中的重要作用将在后面进一步说明.

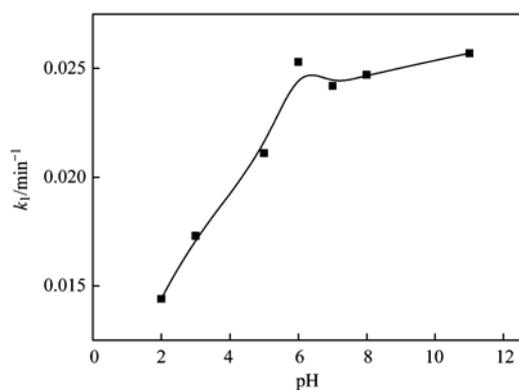
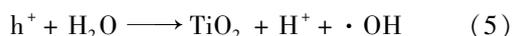
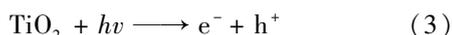


图 3 pH 对光催化降解迪美唑的影响
Fig. 3 Influence of initial pH value on the photocatalytic degradation of DMZ

2.3 TiO₂ 投加量的影响

TiO₂ 投加量对迪美唑光催化降解率以及反应速率的影响如图 4 所示. 从中可以看出, 当迪美唑的浓度为 40 mg·L⁻¹, pH 为 11 时, 随着 TiO₂ 投加量的不断升高, 反应速率逐渐升高, 在投加量为 1 g·L⁻¹ 时达到最大值, 而后慢慢降低.

在迪美唑浓度一定的情况下, 催化剂投加量越多, 在紫外光的照射下, 可以产生更多 e⁻ 和 ·OH 等活性物质, 使得反应速率不断升高, 然而当催化剂的投加量持续增加时, 大量的 TiO₂ 会发生团聚, 且由

于 TiO₂ 对紫外光的散射作用, 致使透光性变差, 故会导致反应速率下降^[21, 22].

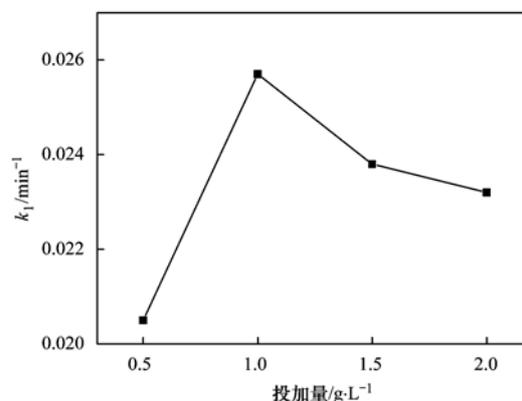


图 4 TiO₂ 投加量对光催化降解迪美唑的影响
Fig. 4 Influence of TiO₂ concentrations on the photocatalytic degradation of DMZ

2.4 初始浓度的影响

溶液的初始浓度对迪美唑降解率和降解量的影响如图 5 所示. 由图 5(a) 可以看出, 在 TiO₂ 投加量为 1 g·L⁻¹, 溶液 pH 值为 11 时, 随着迪美唑浓度的不断升高, TiO₂ 对迪美唑的降解量不断增加, 降解率不断下降. 不断增加溶液的初始浓度, 迪美唑的降解量几乎呈直线上升. 迪美唑的浓度越高, 溶液中产生的活性物质越容易与迪美唑分子发生反应, 故降解量不断升高. 降解率逐渐下降主要是因为 TiO₂ 投加量一定的条件下, 催化剂的表面积和活性位点总量是一定的, 初始浓度增大, 吸附在 TiO₂ 表面的迪美唑所占总量的比例减少, 且增大浓度会生成更多的中间产物, 其吸附在 TiO₂ 表面, 导致迪美唑的吸附量减小. 此外, 随着迪美唑浓度的升高, 吸附了部分的紫外光, 导致到达 TiO₂ 表面的光子减少, 因此, 浓度增加反而使迪美唑的降解率下降^[15, 21, 23].

迪美唑初始浓度对反应速率常数的影响如图 5(b) 和 5(c) 所示. 当初始浓度增加时, 反应速率常数迅速降低. 在初始浓度为 20、40、60、100 mg·L⁻¹ 时, 反应速率常数分别为 0.027 1、0.025 7、0.017 9、0.013 5 min⁻¹. 采用线性 L-H 模型进行描述^[20, 24]:

$$1/k_1 = c/k + 1/kK \quad (6)$$

式中, k_1 为伪一级反应动力学常数 (min⁻¹); k 为内在的反应速率常数 [mg·(L·min)⁻¹]; K 为 TiO₂ 表面对迪美唑的 L-H 吸附常数 (L·mg⁻¹).

根据公式 (6) 对 $1/k_1$ 和 c 进行数据拟合, 相关

系数为 $R^2 = 0.937$, 计算得到 k 为 $2.016 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$, K 为 $0.02 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$. 有机物的吸附是空穴直接氧化的必要条件^[21], 但较低的吸附常数表明, 空穴直接氧化在其中所起的作用有限, 故推测 $\cdot\text{OH}$ 在其中起到重要作用.

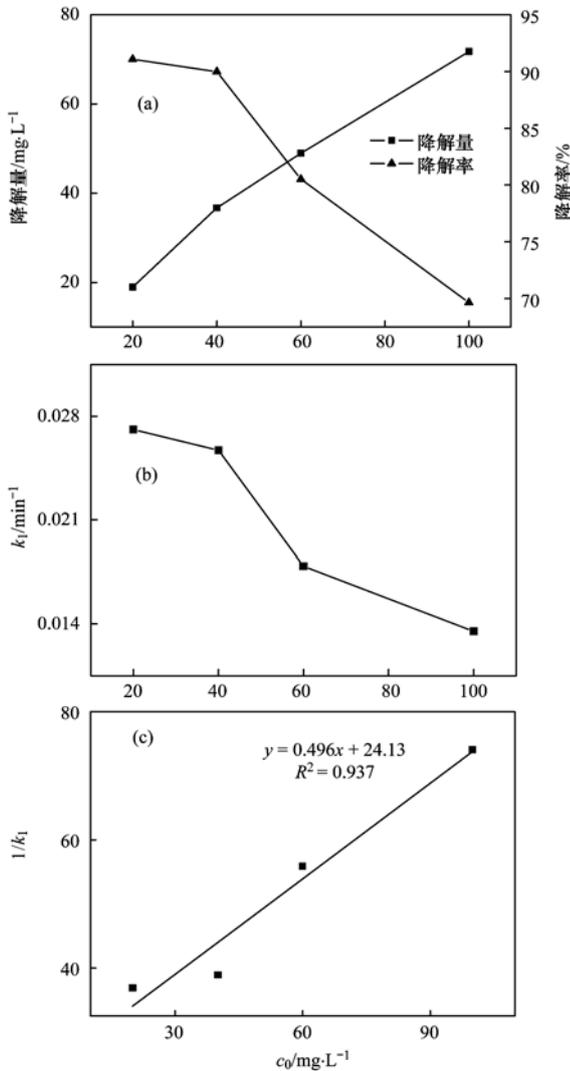


图5 初始浓度对光催化降解迪美唑的影响

Fig. 5 Influence of initial concentration on the photocatalytic degradation of DMZ

2.5 活性物质分析

在光催化降解有机物的过程中, 光生电子可以捕获氧气从而生成 $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2$ 和 H_2O_2 , 另一方面光生空穴亦可以捕获 OH^- 或者水从而生成 $\cdot\text{OH}$ ^[25]. 为了考察不同的活性物质对迪美唑降解的作用, 投加了不同的俘获剂来研究它们的影响. 叔丁醇为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂^[17], 草酸钠为空穴捕获剂^[26], 硫代硫酸钠为电子俘获剂. 表1为投加不同俘获剂后对光催化反应速率的影响.

在不投加俘获剂的条件下(图6), 反应90 min后, 迪美唑基本上完全降解, 反应速率常数为 0.0257 min^{-1} . 草酸钠俘获空穴, 降解率下降了23.43%, 反应速率常数由 0.0257 min^{-1} 下降至 0.0130 min^{-1} , 但由于吸附常数较低, 空穴直接氧化作用有限, 故这主要是因为草酸的加入, 抑制了空穴氧化 OH^- 或者 H_2O 产生 $\cdot\text{OH}$, 致使光催化迪美唑的反应速率下降, 但是由于 e^- 能以 O_2 为受体, 经过一系列的反应生成 $\cdot\text{OH}$, 参与药物的降解, 故反应速率并没有出现大幅下降.

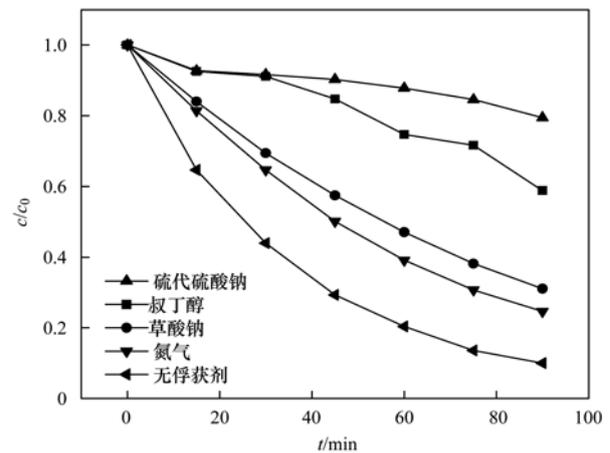
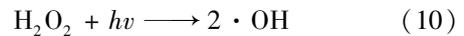
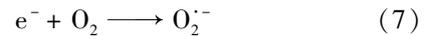


图6 不同俘获剂对光催化降解迪美唑的影响

Fig. 6 Photocatalytic degradation of DMZ with different scavengers

在溶液中投加叔丁醇, 俘获 $\cdot\text{OH}$ 后导致迪美唑降解的反应速率大幅下降, 说明 $\cdot\text{OH}$ 在反应中起到重要作用. 硫代硫酸钠的加入致使迪美唑降解反应几乎被完全抑制, 反应速率由 0.0257 min^{-1} 下降至 0.0022 min^{-1} , 证明电子在反应中起着关键性作用, 此外, 氮气的通入致使反应速率下降也证明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在反应中起到了一定的作用.

由于迪美唑的结构中含有3个氮原子, 故对光催化过程中的 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度进行了检测. 如图7所示, 随着光催化反应的进行, 溶液中的 NO_3^- 浓度几乎没有变化, 而 NH_4^+ 、 NO_2^- 浓度均随着反应的进行而不断增大.

综上所述, 光催化降解迪美唑有两个途径: 一是 $\cdot\text{OH}$ 氧化过程生成 NO_2^- , 二是 e^- 还原过程生成 NH_4^+ . 迪美唑的这种降解机制有待于进一步研究.

表 1 不同的活性物质对迪美唑降解的影响

活性物质	俘获剂	反应速率/min ⁻¹
	无俘获剂	0.025 7
·OH	叔丁醇	0.004 7
h ⁺	草酸钠	0.013 0
e ⁻	硫代硫酸钠	0.002 2
	氮气	0.015 8

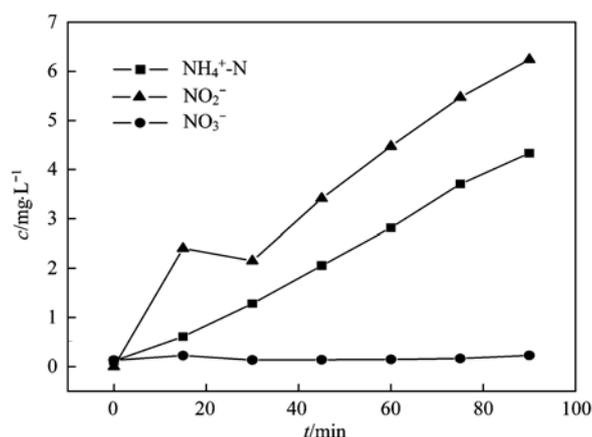
图 7 光催化过程中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的浓度变化

Fig. 7 Time profile of concentration of NH₄⁺, NO₃⁻ and NO₂⁻ ions for the photocatalytic solutions of DMZ

2.6 紫外光谱分析

本实验对光催化降解后的迪美唑进行紫外全波长扫描以考察溶液中迪美唑的去除率,波长的扫描范围为 200~800 nm. 图 8 为不同反应时间下光催化降解迪美唑样品的紫外光谱. 曲线从上至下对应的处理时间分别为 0、15、30、45、60、75、90 min. 如图 8 所示,随着反应时间的增加,在波长为 309 nm 处的特征峰不断下降,即杂环化合物在不断减

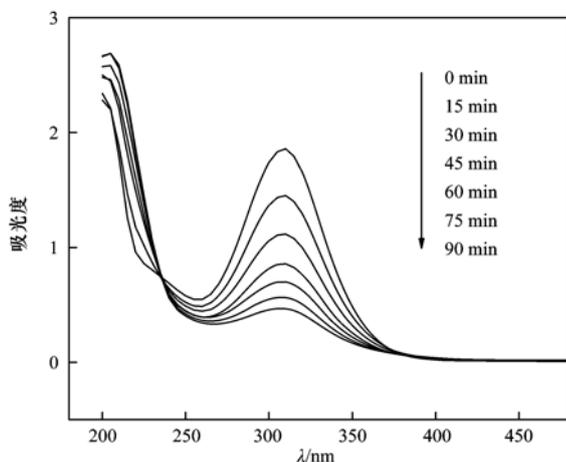


图 8 不同反应时间下迪美唑的紫外光谱

Fig. 8 UV-spectra of DMZ at different reacting time

少. 在整个光催化的过程中,光谱中并没有出现新的吸收峰,这可能是由于中间体浓度太低的缘故^[27]. 波长约为 200 nm 的特征峰为紫外光谱的末端吸收. 迪美唑不同反应时间的样品液在可见光区都没有明显的吸收,表明没有新的生色团物质生成. 故紫外光谱表明,光催化技术可以有效地去除水中的迪美唑.

3 结论

(1) TiO₂ 光催化技术能有效地降解水中的迪美唑,反应符合伪一级动力学方程. TiO₂ 投加量为 1 g·L⁻¹,迪美唑初始浓度为 40 mg·L⁻¹,溶液 pH 为 11 的最优条件下反应 90 min 后,迪美唑的去除率为 90%,反应速率为 0.025 7 min⁻¹.

(2) 不同的 pH、TiO₂ 的投加量、迪美唑的初始浓度均对降解率以及反应速率有不同的影响. 在中性和碱性条件下,迪美唑的降解速率保持稳定,酸性条件不利于迪美唑的降解.

(3) 光催化过程中投加了不同的俘获剂以探讨迪美唑的降解机制. 结果表明, TiO₂ 降解迪美唑有两个途径: 一是·OH 氧化过程,二是 e⁻ 还原过程. 紫外光谱分析表明,光催化技术可有效地降解水中的迪美唑,为降解水中的抗生素提供了一个新的选择.

参考文献:

- [1] 贺德春. 曾用四环素类抗生素在循环农业中的迁移累积及阻断技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2011.
- [2] 高品. 典型抗生素和抗药性基因在污水处理系统中的归趋及迁移分布规律[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [3] 张学政, 李唯, 李艳霞, 等. 抗生素环境行为及特征研究进展 [A]. 见: 持久性有机污染物论坛 2008 暨第三届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集 [C]. 北京, 2008. 107-109.
- [4] Sanderson H, Brain R A, Johnson D J, et al. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceutical classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones [J]. Toxicology, 2004, 203(1-3): 27-40.
- [5] Thompson C S, Traynor I M, Fodey T L, et al. Improved screening method for the detection of a range of nitroimidazoles in various matrices by optical biosensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 637(1-2): 259-264.
- [6] Hu C H, Deng J, Zhao Y B, et al. A novel core-shell magnetic nano-sorbent with surface molecularly imprinted polymer coating for the selective solid phase extraction of dimetridazole [J]. Food Chemistry, 2014, 158: 366-373.
- [7] 高新, 张小燕, 白海涛, 等. 鸡蛋中罗硝唑、甲硝哒唑、迪美

- 唑的分析[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2006, **36**(1): 73-76.
- [8] Liu J L, Wong M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China [J]. *Environment International*, 2013, **59**: 208-224.
- [9] Alexy R, Kumpel T, Kümmerer K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(6): 505-512.
- [10] Leung H W, Jin L, Wei S, *et al.* Pharmaceuticals in tap water: Human health risk assessment and proposed monitoring framework in China [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, **121**(7): 839-846.
- [11] Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, *et al.* Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(1): 298-305.
- [12] 杨世迎. TiO₂ 光催化降解有机污染物的初始步骤机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [13] Iliev V, Tomova D, Bilyarska L, *et al.* Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **263**(1-2): 32-38.
- [14] Van Doorslaer X, Haylamicheal I D, Dewulf J, *et al.* Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in water: Chemical transformation and ecotoxicity [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**(S): S75-S80.
- [15] 高乃云, 张晏晏, 马艳. UV/TiO₂ 去除水中磺胺甲噁唑的动力学及影响因素分析[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(11): 1958-1964.
- [16] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69-96.
- [17] Sánchez-Polo M, López-Peñalver J, Prados-Joya G, *et al.* Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(16): 4028-4036.
- [18] Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, *et al.* Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation [J]. *Water Research*, 2011, **45**(1): 393-403.
- [19] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**(1): 51-59.
- [20] Yang H, Liu H J, Hu Z B, *et al.* Consideration on degradation kinetics and mechanism of thiamethoxam by reactive oxidative species (ROSs) during photocatalytic process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **245**: 24-33.
- [21] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2612-2619.
- [22] Mahalakshmi A, Arabindoo B, Palanichamy M, *et al.* Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **143**(1): 240-245.
- [23] Farzadkia M, Bazrafshan E, Esrafil A, *et al.* Photocatalytic degradation of metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2015, **13**(1): 35.
- [24] 周文常, 阳海, 胡志斌, 等. 啉虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4678-4685.
- [25] An T C, An J B, Yang H, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of antiviral drug-lamivudine in TiO₂ dispersion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **197**: 229-236.
- [26] Jin R C, Gao W L, Chen J X, *et al.* Photocatalytic reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loaded MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **162**(2-3): 585-590.
- [27] Chen D W, Ray A K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension [J]. *Water Research*, 1998, **32**(11): 3223-3234.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Si-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitrification-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人