

日光辐照草酸铁盐体系降解水中低浓度混合药物及产物的生物毒性评价

熊振湖^{1,2}, 于万禄¹, 胡品¹

(1. 天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384; 2. 水质科学与技术天津市重点实验室, 天津 300384)

摘要:在太阳光辐照下以三草酸合铁酸钾为催化剂, 分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 对水中的甲硝唑、双氯芬酸钠、磺胺甲基异噁唑和布洛芬 4 种常见的痕量药物污染物间歇降解与矿化, 并且对降解前后水溶液的毒性进行了评价. 以体系的总有机碳为指标, 探讨了 H_2O_2 的初始浓度、三草酸合铁酸钾的投加量、体系的 pH 值等因素对水溶液中 TOC 去除率的影响, 确定了最佳操作条件, 根据 4 种药物的化学结构解释了它们在水中的降解速度. 以药物水溶液对小球藻的 EC_{50} 值为指标, 对 4 种药物的联合毒性, 以及降解中间产物的生物毒性做出了评价. 结果表明, 当 4 种药物的初始浓度都为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解过程适宜条件是 pH 值为 3, H_2O_2 的初始浓度为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 三草酸合铁酸钾的投加量为 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 4 种药物的降解速度为: 甲硝唑 > 布洛芬 > 磺胺甲基异噁唑 > 双氯芬酸钠. 随着中间产物的生成与降解, 药物水溶液的生物毒性有先增大后迅速减小的趋势. 最后给出了 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解水中低浓度药物的表达式.

关键词:太阳光辐照; 草酸铁钾; 痕量药物污染物; 降解与矿化; 生物毒性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2336-08

Degradation of the Mixed Pharmaceuticals with Low Concentration in Aqueous by Solar/Ferrioxalate System and Process Evaluation Through Toxicity Bioassay

XIONG Zhen-hu^{1,2}, YU Wan-lu¹, HU Pin¹

(1. Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: Under the sunlight irradiation, the four common trace pollutants such as metronidazole, diclofenac, sulfamethoxazole and ibuprofen were degraded and mineralized by the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) generated from decomposition of H_2O_2 catalyzed by ferrioxalate (FeOx), and the toxicity of the water solution containing degraded products and intermediates were evaluated. The factors affecting the removal of the TOC, such as the initial concentration of H_2O_2 , FeOx , and the pH, were investigated through an indicator of total organic carbon. The disappearing rate of pollutants in aqueous solution was explained according to the chemical structure of the pharmaceuticals; the biotoxicity of the pharmaceuticals and the intermediates were evaluated by EC_{50} value of pharmaceutical solution to the *Chlorella*. The appropriate operating conditions were achieved at pH 3 with initial concentrations of $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 and $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ FeOx at the conditions such as the initial concentration of four drugs were $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The order of the degradation rate for the pharmaceuticals is metronidazole > ibuprofen > sulfamethoxazole > diclofenac. During the reaction, the biological toxicity increases with time and then decreases rapidly, along with appearance and disappearance of intermediates. Finally, a model on reaction mechanism was proposed, where Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ system was used for the degradation of the pharmaceuticals with low concentration in aqueous solution.

Key words: solar irradiations; potassium ferrioxalate; trace pharmaceuticals; degradation and mineralization; biological toxicity

近年来,环境水体与污水处理厂出水中存在的药物与个人护理用品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs) 引起了人们的广泛注意^[1]. 研究证实,许多种类的药物在水环境中长期存在,污水处理厂的活性污泥工艺很难将它们去除,导致了在表面水体与地下水的累积,并通过摄入、代谢等各种途径对生物和人类的内分泌系统,特别是生殖系统造成严重的影响^[2]. 一些高级氧化法 (AOPs) 可产生具有高氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 被广泛用于降解水中有机污染物^[3]. 然而,无论 UV/ TiO_2 或 UV/Fenton 方法

都需要耗费大量的电能产生 UV 光,而且 Fenton 法在反应终点还生成大量铁泥,给后续处理带来麻烦^[4]. 所以,在污水深度处理方面,人们在不断探寻利用太阳光辐照的类芬顿体系对水中 PPCPs 进行光催化降解.

三草酸合铁酸钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$], 简称为

收稿日期: 2009-12-17; 修订日期: 2010-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50878138); 天津市自然科学基金重点项目 (07JCZDJC01700)

作者简介: 熊振湖 (1956 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水中有机污染物的化学控制, E-mail: zhenhu.xiong@126.com

FeOx]是一种水溶性均相 Fenton-like 催化剂,可吸收 250 ~ 500 nm 波长的太阳光,从而以高量子效率(300 nm 波长的 $\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1.24$)产生 Fe^{2+} [5]. 虽然一些研究组已采用 $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化体系,在太阳光或无光照下降解水中药物与染料污染物 [6],但对水中多种药物的降解还少有报道. 另外,在自然条件下水中共存的药物势必发生降解,产生的中间体对水生生物的毒性作用与单一药物有所不同,尚需要对水中共存药物及其降解产物的生物毒性进行评估 [7].

本研究以太阳光为光源,FeOx 为催化剂降解 4 种水环境中常见的痕量药物(双氯芬酸,甲硝唑,磺胺甲基异噁唑和布洛芬),探讨了催化剂与氧化剂(H_2O_2)的浓度、溶液 pH 等因素对降解过程的影响;讨论了药物混合物在水中的降解动力学,并通过处理前后水溶液对普通小球藻的生物毒性评价了 Solar/FeOx/ H_2O_2 体系降解水中低浓度药物污染物的可行性.

1 材料与方法

1.1 反应器与药品

主体为石英玻璃的太阳光降解反应器按文献 [8] 方法,并加以改进制成(图 1),其构成如下:内径 5 cm,长度 50 cm,容积 1 000 mL,安置在水银玻璃反射面上方,与反射面的垂直距离为 3 cm,且与水平面成 22° 的夹角.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化剂按通用方法自行制备,置暗处储存. H_2SO_4 、NaOH、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30% H_2O_2 ,以及 HPLC 级的乙腈和甲醇均为分析纯,购

自天津市江天化工技术有限公司. 降解实验使用的双氯芬酸、甲硝唑、磺胺甲基异噁唑和布洛芬(图 2)按处方从药店购买,经甲醇提取后使用,实验中使用的普通小球藻由中国科学院水生生物研究所淡水藻种库提取.

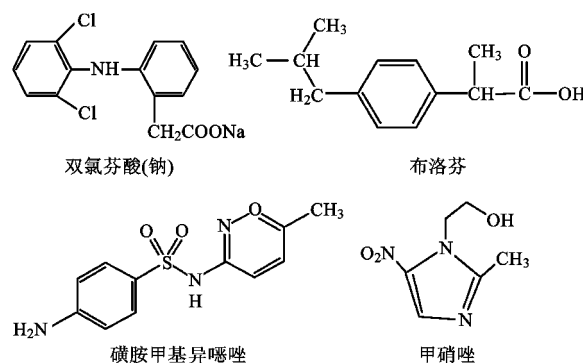


图 2 4 种药物的化学结构式

Fig. 2 Chemical structure of four drugs

1.2 实验方法

实验场所位于天津城市建设学院内(北纬 39° 13', 东经 117° 2'), 于 2009 年 5 ~ 10 月期间的晴日 09:00 ~ 15:00 进行. 经测定,当地太阳光的最大照度为 $1.1 \times 10^5 \text{ lx}$ (图 3). 典型实验过程如下:首先配制 2 L 反应液,其中每种药物浓度为 10 mg/L. 反应前用黑布遮住石英玻璃反应器,并在定量加入 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 与 H_2O_2 的同时,开启蠕动泵,将反应液泵入反应器中循环,流速控制在 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 一旦溶液充满石英管,立即去掉黑布开始日光照射与定时,并在规定的间隔时间取样. 当反应结束时加入 NaOH 溶液调节样品 pH 至 10 以上终止反应,取上清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤,用 HPLC 测定药物的含量,同时用 TOC 仪检测总有机碳的变化. 每个实验均设平行 2 组.

生物毒性实验按文献 [9] 方法进行. 典型过程

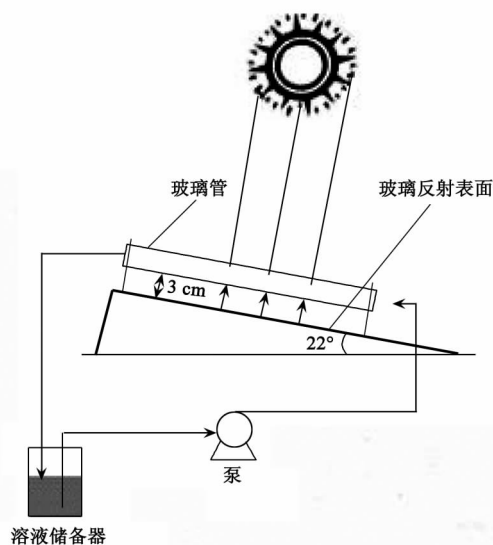


图 1 太阳光催化降解装置示意

Fig. 1 Installation diagram of solar photocatalytic degradation

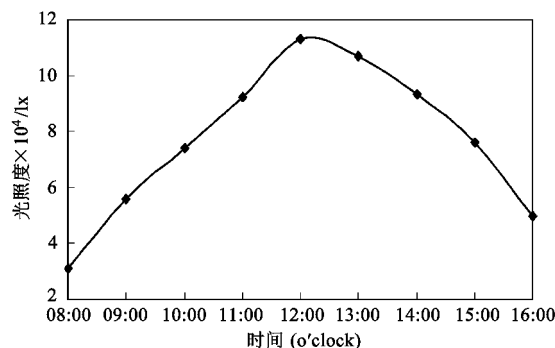


图 3 太阳光强度随时间变化关系

Fig. 3 Relationship between intensity of local sunlight and time

如下:首先用 Quantofix® 测试条测定未降解或降解后水溶液样品中的 H_2O_2 浓度,必要时以质量分数 40% 的 NaHSO_3 对溶液残余的 H_2O_2 进行猝灭,调节溶液 pH 至中性,取待测溶液加入原藻液中,培养 96 h,于 $\lambda = 680 \text{ nm}$ 处测定藻液的透光率,计算溶液中的藻细胞密度,得出以 EC_{50} (体积分数) 值表示的藻类生长抑制状况。

1.3 分析方法

水溶液中双氯芬酸、甲硝唑、磺胺甲基异噁唑和布洛芬的浓度采用 1100 型高压液相色谱仪 (Agilent, 美国) 测定,色谱条件分别为:双氯芬酸,波长 276 nm,流动相 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}} = 70:30$;甲硝唑,波长 318 nm,流动相 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 50:50$;磺胺甲基异噁唑,波长 254 nm;流动相 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}} = 40:60$;布洛芬,波长 220 nm,流动相 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 75:25$;pH 调节采用 PHS-3C pH 计(上海雷磁仪器厂);总有机碳 (TOC) 采用 TOC-VPCH 总有机碳分析仪 (Shimadzu, 日本) 检测;吸光度采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司) 测定。

2 结果与讨论

对于混合药物的水溶液,用单一药物的降解来表征溶液中有机物的去除是不全面的^[10],比较来说,水溶液的总有机碳 (TOC) 浓度能客观地反映水中混合药物及降解产物的存在状况^[11],所以本研究采用混合药物水溶液的 TOC 值表征药物的降解过程。

2.1 Solar/ FeOx 体系与 Solar/ Fe^{2+} 体系降解能力的比较

为验证 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解药物混合物的效果,分别以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,在有或无太阳光辐照下降解水中的混合药物:① Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系;② Solar/ $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系;③ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 。为便于比较, $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的铁源催化剂的投加量都固定为 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而 H_2O_2 的浓度也保持相同为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验结果如图 4 所示。

对于图 4 中的 3 种催化剂体系,以 180min 反应时间为例,太阳光辐照下的 $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的降解效果最好,相应的混合药物水溶液 TOC 去除率为 86.33%。其次为 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系,TOC 去除率为 55.56%,而无光照的 $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解效果较差,所对应的 TOC 去除率仅为 13.60%。表明对于低浓度的混合药物水溶液, $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系完全能够

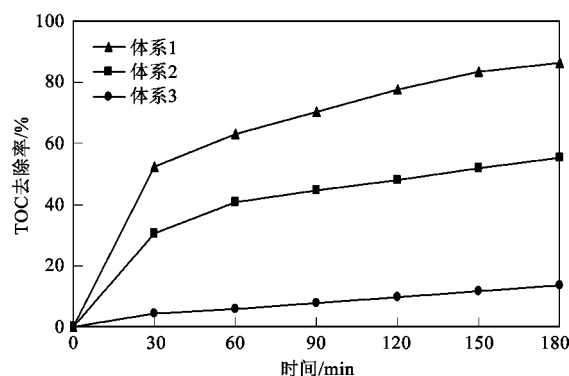


图 4 草酸铁盐与二价铁离子降解能力的比较

Fig. 4 Comparison of FeOx and Fe^{2+} on degradation of the mixed pharmaceuticals

达到 UV/Fenton 的高降解率与矿化效果,而且 FeOx 可利用太阳光为光源,这在能源节约方面比 UV/Fenton 体系具有更好的应用前景。

2.2 太阳光辐照下 $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 H_2O_2 体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度

根据文献[12]报道,在光照下,在单独存在的 H_2O_2 体系也可以产生一定量的 $\cdot\text{OH}$ 。为了比较 $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$,和单独存在的 H_2O_2 体系在太阳光辐照下产生 $\cdot\text{OH}$ 的浓度大小,综合文献[13,14]的方法与参考降解过程的优化条件,采用甲基紫为捕捉剂,以分光光度法检测 3 种体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 。图 5 给出了 3 种催化体系产生 $\cdot\text{OH}$ 的量。

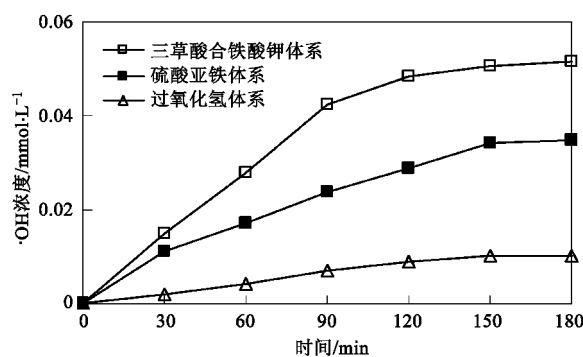


图 5 太阳光辐照下 $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 H_2O_2 催化体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度

Fig. 5 $\cdot\text{OH}$ concentration that produced by the $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ and H_2O_2 catalytic system

由图 5 可知,太阳光辐照下 3 种体系均能产生 $\cdot\text{OH}$,但是在相同时间内, $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系产生了最多的 $\cdot\text{OH}$,其次是 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系,而单独的 H_2O_2 体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 最少,这证实了本实验条件下 FeOx 可催化产生最多的 $\cdot\text{OH}$ 。

2.3 H_2O_2 浓度对药物水溶液 TOC 去除率的影响

由于 Fenton-like 反应是在铁源催化下依靠 H_2O_2 分解产生的强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 降解有机物. 因此, H_2O_2 的投加量可影响水中污染物的去除效果. 图 6 给出了 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对混合药物 TOC 的去除率与 H_2O_2 初始浓度之间的关系.

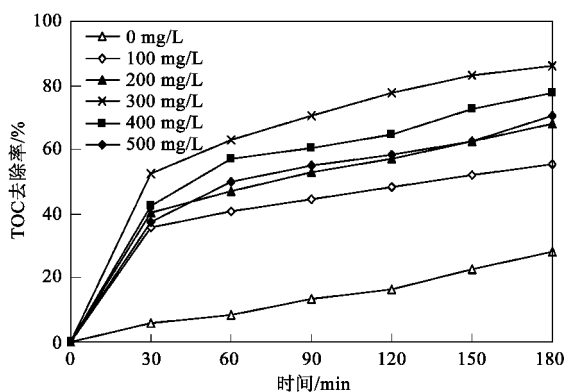
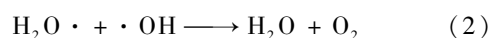
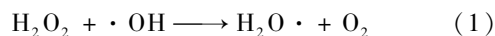


图 6 H_2O_2 投加量对 4 种药物降解的影响

Fig. 6 Influence of the initial concentration of H_2O_2 on the degradation of four PPCPs pollutants

由图 6 可以看出,在 180min 的反应时间条件下,随着 H_2O_2 浓度的增加,混合药物水溶液 TOC 的去除率都随之增大. 当 H_2O_2 投加量达到 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水溶液中药物 TOC 去除率达到最大值,此后去除效果并没有随着 H_2O_2 投加量增加而继续改善,反而略有下降. 这些结果与文献[15]的报道一致,表明在低浓度 H_2O_2 条件下 $\cdot\text{OH}$ 的生成量不足,水溶液中有有机物的降解不完全,从而随 H_2O_2 投加量的增大(产生更多的 $\cdot\text{OH}$)药物的降解程度而有较大的增加. 但在过高的 H_2O_2 浓度下,TOC 去除率反而下降,原因可能是 $\cdot\text{OH}$ 被过量的 H_2O_2 优先作用而生成氧化能力较差的 $\text{H}_2\text{O}\cdot$ [式(1)],进而继续与 $\cdot\text{OH}$ 反应使其湮灭为 H_2O 和 O_2 [式(2)]. 这种 H_2O_2 的无效分解降低了 $\cdot\text{OH}$ 进攻有机分子的可能性,导致混合药物水溶液 TOC 的去除率降低.



2.4 FeOx 浓度对药物水溶液 TOC 去除率的影响

FeOx 降解药物的高效率归功于它在太阳光辐照下以高量子产率产生 Fe^{2+} . 因此,体系中 FeOx 的量与药物的降解速度存在着一定的关系. 图 7 给出了太阳光照射下 Fenton-like 体系对混合药物的 TOC 去除率与 FeOx 初始浓度之间的关系.

由图 7 可以看出,随着 FeOx 浓度的增加,在同

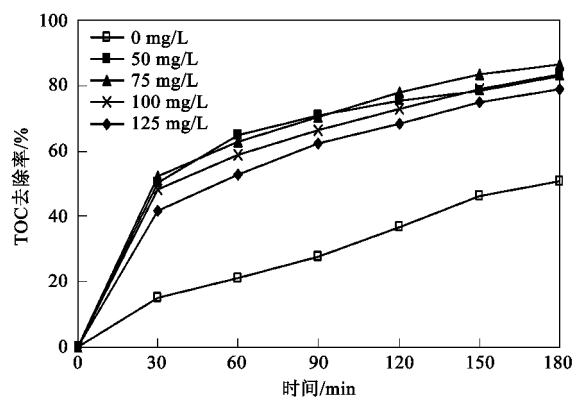
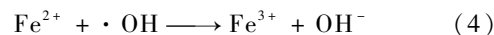
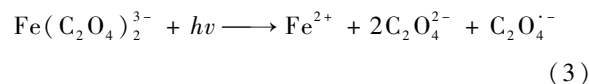


图 7 FeOx 投加量对 4 种药物降解的影响

Fig. 7 Influence of the initial concentration of FeOx on the degradation of four PPCPs pollutants

一时间点不同浓度的水中药物,其 TOC 去除率不断增大. 当 FeOx 投加量达到 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,水中药物的 TOC 去除率开始下降. 因此,确定 FeOx 的适宜投加量为 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

不存在 FeOx (0 mg/L) 时,在长时间太阳光辐照下,体系的 TOC 也有一定程度的降低,一旦加入 FeOx ,体系的 TOC 去除率迅速提高,说明在太阳光辐照下 FeOx 确实能够产生 Fe^{2+} ,进而催化药物的降解. 当 FeOx 浓度由 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TOC 去除率在提高,证实有更多的 FeOx 光解成 Fe^{2+} 离子[式(3)],从而与 H_2O_2 反应生成更多的 $\cdot\text{OH}$,使 O 体系对有机物的氧化作用增强. 但是,当 FeOx 超过 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 TOC 去除率反而有小幅度的下降,原因是 FeOx 饱和之后,光解产生的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 二者都可能过量,使得 Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应产生 Fe^{3+} [式(4)],导致溶液中有效氧化剂(Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$)的浓度降低. 另外,过量 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 分解产生 CO_2 易形成对 $\cdot\text{OH}$ 具有清扫作用的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- [式(5)、(6)]^[16].



2.5 pH 值对药物水溶液 TOC 去除率的影响

在 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系催化的反应中,pH 值影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成,进而影响氧化效率^[17]. 为此,通过实验在图 8 中给出了 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系初始 pH 值对水中药物 TOC 去除率的影响.

由图 8 可知,在初始 H_2O_2 与 FeOx 浓度分别为

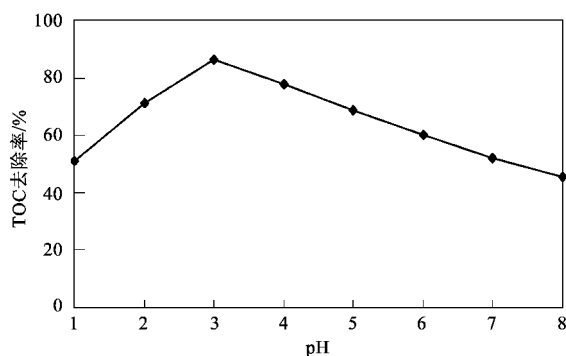


图 8 pH 值对药物污染物降解的影响

Fig. 8 Influence of pH on the degradation of four pharmaceuticals pollutants

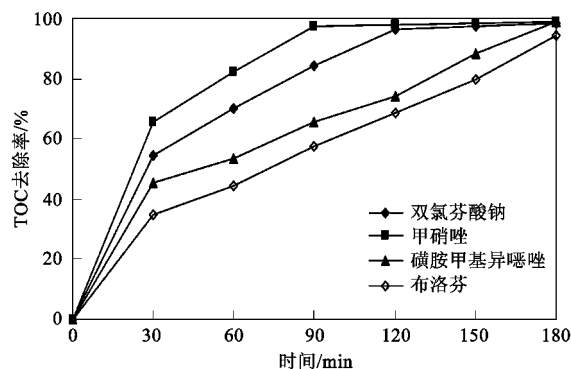


图 9 最佳条件下 4 种药物污染物降解情况

Fig. 9 Degradation conditions of four pharmaceuticals under the optimized conditions

300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 180 min 的条件下, 当溶液的 pH 值从 1 增大到 3 时, 药物的 TOC 去除率从 50.30% 增加到 86.33%; 当 pH 值继续增大, 药物的 TOC 去除率开始下降, 到 pH = 8, TOC 去除率降低到 45.23%。这个结果符合文献中 Fenton-like 体系降解有机污染物的 H⁺ [18]。原因是 pH 过高时, 铁的氢氧化物开始生成并沉淀, 溶液颜色变黄, 对太阳光产生了遮蔽作用, 体系的氧化能力随着 pH 值的增加而下降, 使药物的 TOC 去除率降低。但过低的 pH 值对降解也不利, 原因是过低的 pH 下, 体系中的 H⁺ 过量, 有可能与 H₂O₂ 作用产生水合质子 (H₃O⁺), 而 H₃O⁺ 可增强 H₂O₂ 的稳定性, 实际上降低了 Fe²⁺ 参与降解过程的反应活性。

2.6 药物的化学结构对降解速度的影响

污染物的降解速度是评价催化体系是否具有应用潜力的重要参数。实验在初始 H₂O₂ 与 FeOx 浓度分别为 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 3, 反应 180 min 的条件下对 4 种母体化合物的降解速度进行了比较。图 9 给出了 4 种药物随时间的降解情况。

从图 9 可以看到, 在相同条件下 4 种药物的降解速度有一定的差别, 按如下的顺序排列: 甲硝唑 > 布洛芬 > 磺胺甲基异噁唑 > 双氯芬酸。对比 4 种化合物的结构可以发现 (图 2), 甲硝唑分子中含一个芳香性较差的咪唑环, 此种结构易开环破裂, 降解速度最快。其次是布洛芬, 其结构与苯环相连的 α -碳原子具有供电子效应, 容易受到亲电试剂的进攻被氧化成羰基或发生碳链的断裂而降解。磺胺甲基异噁唑结构中含一个具有孤电子对的氮原子, 该结构一般容易与氧化剂发生反应, 但由于氮原子的孤电子对与结构中磺酰基共轭, 磺酰基吸电子效应使得氮原子电子云密度降低, 导致磺胺甲基异噁唑比

较稳定而难以被降解。双氯芬酸以钠盐的负离子形式存在, 这种结构一般比较相对稳定, 所以它的降解速度最慢。

2.7 水中药物混合物及其降解产物的生物毒性

对于水中的痕量药物污染物, 光 photo-Fenton 在内的各种处理方式在很大程度上是去除它们在水中的生物毒性。所以, 对降解前后水溶液进行生物毒性的评价关系到 Fenton-like 法降解水中药物污染物是否具有可行性。在实验中, 以培养 96h 的普通小球藻为测试对象, 检测了降解前后混合药物水溶液的 EC₅₀ 值。图 10 给出了在最佳反应条件下混合药物水溶液的生物毒性。

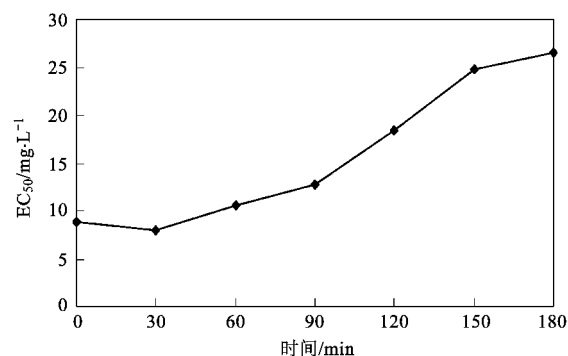


图 10 最佳条件下药物降解前后的生物毒性

Fig. 10 Bio-toxicity of the drugs before and after degradation under the optimized conditions

由图 10 发现, 降解前后的水溶液都有生物毒性, 降解前的 EC₅₀ 值为 8.87 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在反应开始的 30 min 内水溶液的生物毒性没有降低反而有所增大 (30 min 时 EC₅₀ 为 7.90 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 原因可能是反应初期产生了数量与浓度相对较大而又具有毒性的降解产物, 导致水溶液的生物毒性比未降解的母体化

合物还高. 但随降解过程的进行, 水溶液的生物毒性逐渐减小, 即 EC_{50} 值逐渐增大. 这个现象与文献 [19] 中关于有机污染物降解反应的研究结果一致. 在 150 min 后, 由于溶液的 TOC 值已经很低, EC_{50} 值增加的幅度放慢. 在 180 min 时 EC_{50} 值为 $26.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明体系中混合药物的毒性降低.

3 、 动力学模型

3.1 动力学模型的提出

基于 Fenton-like 反应一般是一级反应^[20,21]. 本实验选取动力学反应时间为 1 h, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{FeOx}]_0 = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 建立了 TOC 与时间 t 所遵循的一级反应式:

$$-\frac{d(\text{TOC}/\text{TOC}_0)}{dt} = K(\text{TOC}/\text{TOC}_0) \quad (7)$$

式中, K 为反应速率常数 (min^{-1}); TOC 为 t 时刻水溶液的总有机碳浓度 (mg/L); TOC_0 为反应前水溶液的总有机碳浓度 (mg/L); t 为反应时间 (min).

对于速率常数 K , 温度是重要的影响因素. 在一定温度下, K 与 FeOx 、 H_2O_2 的浓度应该有以下关系成立:

$$K = k[\text{FeOx}]^m[\text{H}_2\text{O}_2]^n \quad (8)$$

式中, k 为初始反应速率常数 (min^{-1}); m 为 FeOx 的反应级数; n 为 H_2O_2 的反应级数.

根据 Arrhenius 方程, 有下式成立:

$$k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

式中, E_a 为表观活化能 (J/mol); k^0 为指前因子; R 为气体常数 [$8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]; T 为温度 (K).

将式(8)、(9)代入方程式(7)中, 得到式(10), 即为 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解水中药物的反应动力学方程:

$$-\frac{d(\text{TOC}/\text{TOC}_0)}{dt} = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{FeOx}]^m [\text{H}_2\text{O}_2]^n (\text{TOC}/\text{TOC}_0) \quad (10)$$

将 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 的实验数据对时间 t 作图, 发现二者有良好的线性关系 (图形未给出), 证实式(7)的正确, 说明 Solar/ $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解水中药物的反应符合一级反应动力学.

3.2 反应级数 m 和 n 的确定

在 $\text{FeOx} = 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, 30°C 条件下, 使 H_2O_2 投加量分别为 100、200、300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定不同反应时间水样的 TOC 值, 以 TOC/TOC_0 值对时间 t 作图, 得图 11.

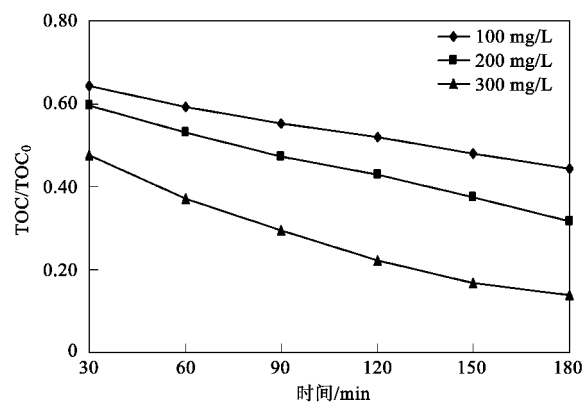


图 11 H_2O_2 投加量对 TOC/TOC_0 的影响

Fig. 11 Influence of the initial concentration of H_2O_2 on the TOC/TOC_0

图 11 中的 3 条曲线均具有较好的线性. 对图 10 的曲线进行拟合可得代表直线方程的 3 组数据, 列于表 1 中. 根据表 1 给出的 $\ln(-\Delta[\text{TOC}/\text{TOC}_0]/\Delta t)$ 与 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的数据作图 12, 该曲线近似于一条直线, 其斜率为 0.514, 由微分插值法可知即为 m 值. m 值为正, 说明在给定的反应条件下, H_2O_2 用量越多 TOC 去除得越大.

表 1 $\ln(-\Delta[\text{TOC}/\text{TOC}_0]/\Delta t)$ 与 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的对应关系

H_2O_2 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(-\Delta[\text{TOC}/\text{TOC}_0]/\Delta t)$	$\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$
100	-6.65	4.61
200	-6.32	5.30
300	-6.07	5.70

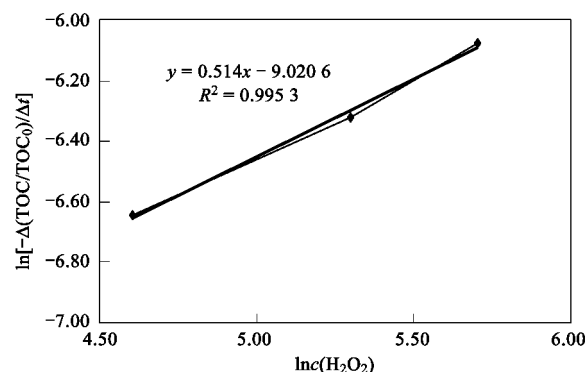


图 12 $\ln(-\Delta[\text{TOC}/\text{TOC}_0]/\Delta t)$ 对 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 作图

Fig. 12 Construction by $\ln(-\Delta[\text{TOC}/\text{TOC}_0]/\Delta t)$ and $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$

为确定反应级数 n , 将 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 固定为 300 mg/L , 选取不同的 $[\text{FeOx}]_0$ 投加量, 分别为 75、100、125 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 设定反应温度 30°C . 按照推导 m 值相同的方法, 得出与 $[\text{FeOx}]$ 相关的反应级数 $n =$

-0.434 6. n 值为负数,说明在实验条件下增加 $[\text{FeOx}]_0$ 的投加量促使反应速率常数减小,暗示着 FeOx 的投加量超过一个定值时,过量的 Fe^{2+} 或与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应而产生 Fe^{3+} ,降低了污染物的降解速度.

3.3 反应活化能 E_a 和指前因子 k_0 的确定

在 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{FeOx}]_0 = 75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ 的反应条件下,改变反应温度分别为 20、25、30℃,在不同反应时间取样测其 TOC 值,并计算出 TOC/TOC_0 ,利用 $\ln(1/[\text{TOC}/\text{TOC}_0])$ 与 t 的关系得出不同温度下的速率常数 K (表 2).

表 2 温度 (T) 与速率常数 (K) 的关系

Table 2 Relationship between temperature (T) and rate constant (K)			
温度 (T)/K	293 (20℃)	298 (25℃)	303 (30℃)
速率常数 (K)	0.006 6	0.007 3	0.008 5

由 $\ln K$ 对 $1/RT$ 作图,见图 13,为一条直线方程,其斜率的负值就是 E_a .

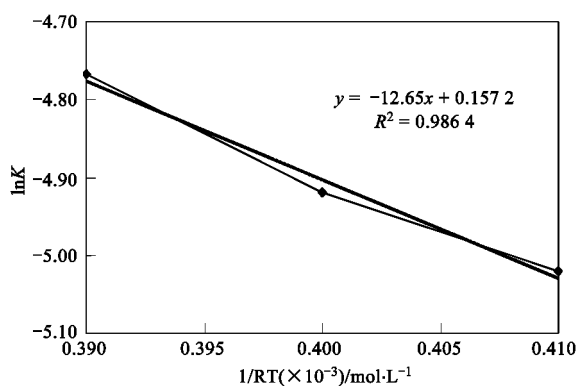


图 13 $\ln K$ 对 $1/RT$ 的关系

Fig. 13 Relations of $\ln K$ and $1/RT$

因此,表观活化能 $E_a = 12.65 \text{ kJ/mol}$;指前因子 $k^0 = 1.284$.

将上述参数代入方程 (10),得 $\text{Solar}/\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 组成的 Fenton-like 体系降解水中低浓度药物的动力学模型:

$$-\frac{[\text{TOC}/\text{TOC}_0]}{dt} = 1.284 \exp\left(-\frac{12.65}{RT}\right) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.514} [\text{FeOx}]^{-0.4346} [\text{TOC}/\text{TOC}_0]$$

4 结论

(1) $\text{Solar}/\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系适用于对水中 4 种药物的降解,在太阳光辐照下对选定药物的水溶液具有良好的降解效果.在初始 H_2O_2 浓度为 300

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, FeOx 投加量为 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,及 pH 值 = 3 的条件下,降解反应 3 h 后, $\text{Solar}/\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 4 种药物混合物的降解率达到 98% 以上,而矿化率也达到了 86.33%,表明药物的降解和矿化基本完全.

(2) 由于 4 种药物的化学结构不同,它们在水溶液中的降解速度有一定的差异.在实验条件下,药物的降解速度有如下顺序:甲硝唑 > 布洛芬 > 磺胺甲异噁唑 > 双氯芬酸钠.

(3) 混合药物水溶液与降解产物水溶液都具有生物毒性.采用降解前后的药物水溶液培养小球藻 96 h 后,小球藻的 EC_{50} 值由原水的 $7.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $31.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表示混合药物水溶液的生物毒性降低. $\text{Solar}/\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解低浓度的药物水溶液符合一级动力学.水中药物被 $\text{Solar}/\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解后,其生物毒性大大降低,表明 $\text{Solar}/\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系适用于污水处理厂二级出水中低浓度 PPCPs 的去除过程.

参考文献:

- [1] 周海东,黄霞,文湘华. 城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 1-9.
- [2] Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water[J]. Environment International, 2009, 35(5): 803-814.
- [3] Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2354-2366.
- [4] Liu Z H, Kanjo Y, Mizutani S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(2): 731-748.
- [5] Monteagudo J M, Durán A, López-Almodóvar C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1-2): 46-55.
- [6] Prato-Garcia D, Vasquez-Medrano R, Hernandez-Esparza M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes[J]. Solar Energy, 2009, 83(3): 306-315.
- [7] Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation[J]. Water Research, 2009, 43(16): 3922-3931.
- [8] Trovó A G, Melo S A S, Nogueira R F P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - application to sewage treatment plant

- effluent [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **198**(2-3): 215-220.
- [9] 于万禄, 熊振湖, 马华继. photo-Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(10): 2070-2075.
- [10] Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, *et al.* Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment [J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(10): 1292-1298.
- [11] Maldonado M I, Passarinho P C, Oller I, *et al.* Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO_2 and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **185**(26): 354-363.
- [12] Saritha P, Aparna C, Himabindu V, *et al.* Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(3): 609-614.
- [13] 朱兴松. 甲基紫光度法测定 Fenton 体系中产生的羟自由基 [J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2003, **19**(5): 592-594.
- [14] 刘立明, 刘丽虹, 宋功武, 等. 分光光度法测定 Fenton 反应产生的羟自由基 [J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2002, **24**(4): 326-328.
- [15] González O, Sans C, Esplugas S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(3): 459-464.
- [16] Salem M A, Abdel-Halim S T, El-Sawy A E H M, *et al.* Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H_2O_2 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **193**(1): 50-55.
- [17] Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/ H_2O_2 treatments [J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(4): 518-525.
- [18] Avisar D, Lester Y, Mamane H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175**(1-3): 1068-1074.
- [19] Gómez M J, Sirtori C, Mezcuá M, *et al.* Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products [J]. *Water Research*, 2008, **42**(10-11): 2698-2706.
- [20] Behnajady M A, Modirshahla N, Ghanbary F. A kinetic model for the decolorization of C. I. Acid Yellow 23 by Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(1-2): 98-102.
- [21] Li C, Li X Z, Graham N, *et al.* The aqueous degradation of bisphenol A and steroid estrogens by ferrate [J]. *Water Research*, 2008, **42**(1-2): 109-120.