

纳米铁氧化物催化类 Fenton 反应降解抗生素磺胺

裴欢, 毛飞, 司友斌*

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要:采用纳米铁矿物(赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、磁赤铁矿 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、磁铁矿 Fe_3O_4 、水铁矿 $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为催化剂与 H_2O_2 构成类 Fenton 反应, 进行抗生素磺胺的氧化降解研究, 并考察磺胺初始浓度、铁氧化物投加量、 H_2O_2 浓度、溶液 pH 等对磺胺氧化降解过程的影响。结果表明, 磺胺初始浓度 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、赤铁矿投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液 pH 3.6 和温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 反应 72 h 后磺胺的降解率为 99.27%。利用 LC-MS 进行产物分析, 表明铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺主要是催化氧化反应, 磺胺分子结构中的对位氨基被氧化成硝基。

关键词:铁氧化物; 类 Fenton 反应; 磺胺; 降解

中图分类号: X503 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)07-1356-07 doi:10.11654/jaes.2015.07.018

Degradation of Antibiotic Sulfanilamide in Aqueous Solution via a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Nano-Iron Oxides

PEI Huan, MAO Fei, SI You-bin*

(School of Resources and Environment Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Degradation of antibiotic sulfanilamide by a heterogeneous Fenton-like reaction was investigated using different nano-iron oxides (hematite, maghemite, magnetite, and ferrihydrite) as catalyst and hydrogen peroxide as oxidizing agent. The influences of initial sulfanilamide concentration, catalyst amount, H_2O_2 dose, and initial pH value on Fenton-like reaction were assessed. The optimal reaction conditions were $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of initial sulfanilamide concentration, $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst, $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 , and 3.6 of initial pH, and the degradation rate of sulfanilamide could reach 99.27% within 72 h. The degradation process of sulfanilamide by the Fenton-like reaction was mainly oxidation of $-\text{NH}_2$ group to the $-\text{NO}_2$ via catalytic oxidation reaction.

Keywords: nano-iron oxides; heterogeneous Fenton-like reaction; sulfanilamide; degradation

磺胺类抗生素是我国生产和使用最多的抗生素之一, 是人工合成的一类抗菌药物, 包括磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺二甲基嘧啶等, 其分子结构包含对氨基苯磺酰胺^[1]。磺胺类药物被广泛应用于临床、畜牧业及水产养殖业等^[2]。该类药物使用后, 大部分以原形或者代谢物的形式进入到环境, 使水体中能够检测到它们的残留^[3-5]。水体中残留水平最高可达 $0.1\sim 5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中磺胺甲恶唑、磺胺二甲基嘧啶等检出频率较高^[6]。Yang 等^[7]研究了 15 种抗生素在珠江中的存在情况,

结果表明磺胺甲恶唑的检出率高达 100%, 枯水期浓度 $1.4\sim 157\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 类似的, 辽河和海河流域分别检测到浓度高达 173 、 $211\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲恶唑^[8-9]。残留药物易对环境生态系统产生破坏, 并且会使耐药病原菌出现, 还可以通过食物链富集, 对人体健康产生危害^[6]。因此, 近年来寻找一种高效方法去除环境中残留的抗生素成为研究的热点。

目前国内外采用高级氧化技术处理抗生素废水的研究成为热点, 其中, Fenton 技术应用较多^[10], 它适合于去除难降解的有机污染物。但传统的 Fenton 反应, pH 值在 2~4 之间, 含铁污泥多, 后处理复杂^[11]。为解决这些问题, 类 Fenton 反应被提出: 将铁离子固定在载体上成为固相催化剂, 构成类 Fenton 反应, 以拓宽反应的 pH 值范围, 实现催化剂的重复利用, 改善

收稿日期: 2015-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(41171254, 41471405)

作者简介: 裴欢(1988—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学。E-mail: peihuan1989@163.com

* 通信作者: 司友斌 E-mail: youbinsi@ahau.edu.cn

传统 Fenton 反应的不足^[12]。目前,以铁氧化物作为催化剂,与双氧水构成类 Fenton 反应降解抗生素废水的研究还鲜见报道。但与去除抗生素的其他体系相比较,铁氧化物作为催化剂具有明显的优势,如铁氧化物热稳定性好、成本低廉、制备方法简单^[13],且催化过程中由于 Fe(Ⅲ)多以氧化物的形式存在,不易形成铁氢氧化物沉淀,同时有限的溶铁使催化剂更易回收重复利用并保持良好的活性^[14]。

本实验拟采用纳米铁氧化物为催化剂与 H₂O₂ 构成类 Fenton 反应,进行抗生素磺胺的氧化降解研究,并考察磺胺初始浓度、催化剂投加量、H₂O₂ 浓度、溶液 pH 等对磺胺氧化降解过程的影响,确定降解动力学的最佳参数,明确降解产物,为治理抗生素的环境污染提供理论和技术支持。

1 材料和方法

1.1 实验试剂

磺胺(SA,纯度 99%以上,阿拉丁试剂公司);30% H₂O₂;甲醇、乙腈均为色谱纯;醋酸钠、醋酸、硼酸均为分析纯;纳米铁氧化物(α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、Fe₃HO₈·4H₂O;粒径 20 nm,纯度 99%;南京埃普瑞纳米材料有限公司)。实验室用水均为超纯水。

1.2 实验仪器

高效液相色谱(HPLC-1220,美国安捷伦公司);卧式恒温振荡器(IS-RDH2,美国精骐有限公司);电子分析天平(CP64,奥豪斯仪器有限公司);数字式酸度计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂);离子阱液-质联用仪(LC-MS,美国 Thermo Fisher;型号 LCQ Flect);H-1650 型高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司);电感耦合等离子光谱发生仪(ICP,美国 Thermo Fisher;型号 iCAP 6300 Series)。

1.3 实验方法

以 50 mL 的玻璃离心管为反应容器,每个反应容器中分别加入浓度为 2 mg·L⁻¹ 的磺胺溶液。反应体系的 pH 值由醋酸-醋酸钠缓冲液调节。然后分别向每个反应容器中加入一定量的纳米铁氧化物,超声处理 10 min 后向反应溶液中加入一定量的 30% H₂O₂,放入卧式恒温振荡器中反应,振荡速率为 150 r·min⁻¹,温度为 25 ℃。每个处理设置 3 个平行重复。分别在实验开始后 0、6、12、24、48、72 h 取样,在 8000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min 后取上清液测定。

1.4 分析方法

磺胺浓度采用高效液相色谱(HPLC-1220)测定。

色谱柱 Agilent 5 TC-C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m)。流动相为乙腈与乙酸混和溶液,乙腈:0.4%(体积分数)乙酸溶液=25:75(体积比);柱温 30 ℃,流速 1 mL·min⁻¹,检测波长 268 nm,进样量 20 μ L。

利用离子阱液-质联用仪(Thermo Fisher LCQ Flect)对铁矿物催化类 Fenton 体系氧化磺胺所生成的产物进行分析。质谱电离源为加热型电喷雾电离负源(-ESI)。电喷雾电压为 4.5 kV,鞘气压为 20 arb,离子传输毛细管温度为 270 ℃,离子传输毛细管电压为 -100 V。

溶液中的总铁离子含量用电感耦合等离子光谱发生仪(Thermo Fisher iCAP 6300 Series)测定。溶液中羟基自由基($\cdot$ OH)的测定方法参照文献[15]。

1.5 数据处理

磺胺降解率的计算公式为:

$$\text{磺胺降解率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

磺胺残留率的计算公式为:

$$\text{磺胺残留率}(\%) = C_t / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: C₀ 和 C_t 分别为磺胺在反应开始时和 t 时刻的实测浓度值。

2 结果与讨论

2.1 不同纳米铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺的动力学

为了考察不同纳米铁氧化物催化的类 Fenton 体系对磺胺的降解作用,实验在磺胺初始质量浓度 2 mg·L⁻¹、H₂O₂ 浓度 30 mL·L⁻¹ 和反应温度 25 ℃、pH 3.6 的醋酸-醋酸钠缓冲液的实验条件下,投加 5 g·L⁻¹ 不同纳米铁氧化物,结果如图 1 所示。当纳米铁氧化物与 H₂O₂ 同时存在条件下,体系对磺胺具有很好的降解作用,且不同纳米铁氧化物具有不同的催化活性,

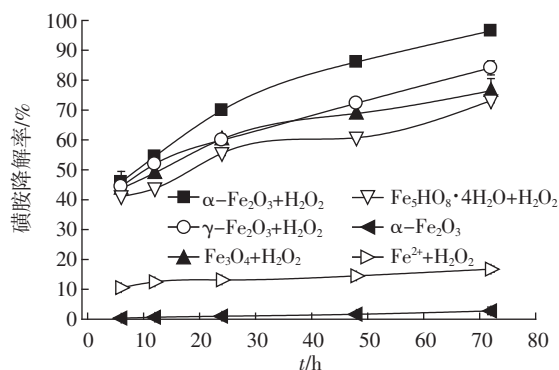


图 1 不同铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺的动力学

Figure 1 Dynamics of sulfanilamide degradation in Fenton-like reaction catalyzed by different iron oxides

反应 72 h 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对磺胺的降解率分别为 76.47%、96.52%、84.12% 和 73.15%。分析比较发现, 同等投加量下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为催化剂构成类 Fenton 体系降解磺胺的效果最好。但 $5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米铁氧化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单独存在时, 反应 72 h 后体系对磺胺基本无降解作用, 说明磺胺浓度的降低不是纳米铁氧化物的吸附作用, 而是纳米铁氧化物与双氧水构成的类 Fenton 体系对磺胺的氧化降解^[16-17]。

2.2 铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺的影响因素

2.2.1 磺胺初始反应物浓度

在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $30\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 3.6 的醋酸-醋酸钠缓冲液和反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 随着磺胺初始浓度增加, 磺胺的降解率下降, 结果如图 2 所示。磺胺的初始浓度为 $2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 72 h 时磺胺的降解率为 99.27%; 磺胺的初始浓度增大到 $4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 72 h 时磺胺的降解率分别为 96.96% 和 95.35%; 磺胺的初始浓度为 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 72 h 时磺胺的降解率仅为 75.16%。这是由于当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 H_2O_2 的投加量一定时, 仅能产生一定数量的 $\cdot\text{OH}$ 。若磺胺的初始浓度增大, 体系中 $\cdot\text{OH}$ 的量没有增加, 会造成 $\cdot\text{OH}$ 数量相对不足, 则磺胺分子与 $\cdot\text{OH}$ 结合的机率减少; 同时增加磺胺的初始浓度还会导致更多的降解中间产物生成, 致使被中间产物竞争消耗的 $\cdot\text{OH}$ 数量相应增加^[18], 导致磺胺的降解率随之下降。从图 2 可以看出, 本实验确定的催化剂投加量条件下对低浓度磺胺能达到很好的降解效果。

2.2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量

在磺胺初始浓度 $2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 3.6 醋酸-醋酸钠缓冲液、 H_2O_2 浓度 $30\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 和反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量下磺胺降解率随时间的变化

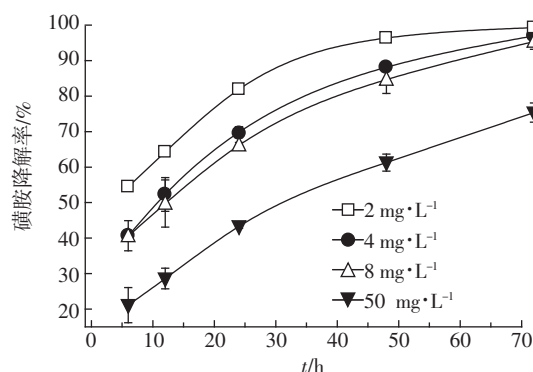


图2 磺胺初始浓度对磺胺降解率的影响

Figure 2 Effects of initial sulfanilamide concentrations on degradation rates of sulfanilamide

情况如图 3 所示。体系中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量从 $0.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磺胺的降解率增大, 72 h 时降解率为 99.27%; 继续增加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量, 磺胺的降解率出现下降, 当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量达到 $5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 72 h 时磺胺的降解率为 96.52%。在一定浓度范围内增加催化剂的投加量, 催化活性位增加, 可以为 H_2O_2 提供足够的活性位^[19], 提高 H_2O_2 的利用率, 促进 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 提高磺胺的降解率, 当赤铁矿投加量超过最佳投加量时却会使磺胺降解率下降^[20]。这主要是由于赤铁矿的投加量增加, 催化活性位也相应增加, 产生大量的 $\cdot\text{OH}$, 而羟自由基的寿命不足 1 ns, 来不及与溶液中的磺胺作用, $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 间会很快发生反应而淬灭, 减少了溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 这样反而降低了磺胺的降解率^[21]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 只有达到合适的投加量时, 磺胺的降解率才能达到最高^[22]。本实验中, 当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的投加量为 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磺胺的降解率最高。

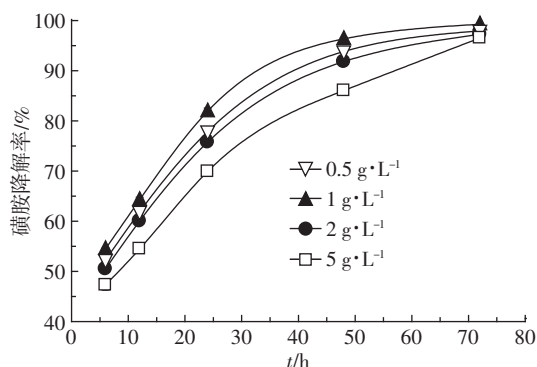
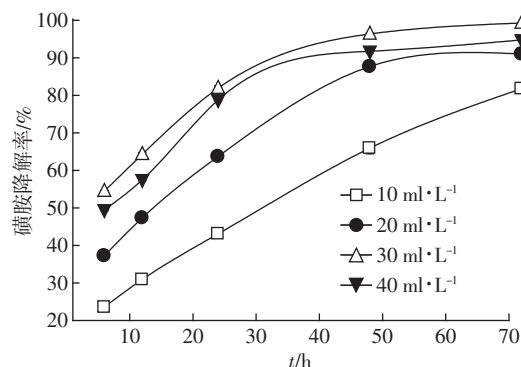


图3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量对磺胺降解率的影响

Figure 3 Effects of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ doses on degradation rates of sulfanilamide

2.2.3 H_2O_2 浓度

体系中 H_2O_2 浓度对磺胺降解率影响结果如图 4 所示。 H_2O_2 浓度增加磺胺的降解率随着反应进行而增大, 当体系中 H_2O_2 浓度由 $1\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $30\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 72 h 的磺胺降解速率由 0.0026 h^{-1} 增加到 0.0659 h^{-1} , 降解率达到 99.27%。这是因为随着 H_2O_2 浓度的增大, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 增多, 磺胺的降解率提高。但 H_2O_2 过量时会与产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应而消耗一部分 $\cdot\text{OH}$ 。虽然该反应中产生 $\text{HO}_2\cdot$, 但它的氧化能力没有 $\cdot\text{OH}$ 强^[23]。实验结果表明增加体系中 H_2O_2 浓度有利于磺胺的降解以及 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 但是存在一个最佳的量, 当 H_2O_2 浓度高于这个量时, 对于磺胺降解的促进作用就不明显了。因此, 本研究中 $30\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 被认为是最佳的适用浓度。

图 4 H₂O₂ 浓度对磺胺降解率的影响Figure 4 Effects of H₂O₂ concentrations on degradation rates of sulfanilamide

2.2.4 初始 pH 值

设定 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 和反应温度 25°C , 分别调节体系的 pH 值为 3.6、4.6、6.0、7.0、9.18, 反应 72 h 时磺胺的降解率如图 5 所示。当体系的初始 pH 值从 3.6 增加到 9.18 时, 反应 72 h 时磺胺的降解率从 99.27% 下降到 64.75%。这是因为酸性条件下, 催化剂铁氧化物表面的铁离子容易溶出, 催化剂活性较高, 而提高反应体系的 pH 后, 催化剂铁氧化物的活性降低^[24], 随着 pH 值升高, H_2O_2 在催化剂表面容易分解生成氧气和水^[25]。Claudio 等^[26]认为随着反应体系 pH 值的升高, 铁氧化物的表面吸附活性位 FeOH^{2+} 是减少的, 因此铁氧化物表面对于 H_2O_2 吸附量也会减少, 最终使得体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量减少^[27]。另一方面, 由于 pH 过高时会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 阻止了 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的反应, 同时减少了 $\cdot\text{OH}$ 的生成量^[28-29]。

2.3 机理探讨

对于铁氧化物催化类 Fenton 反应降解有机污染物的机理尚不清楚, 但目前提出的反应机理主要有两

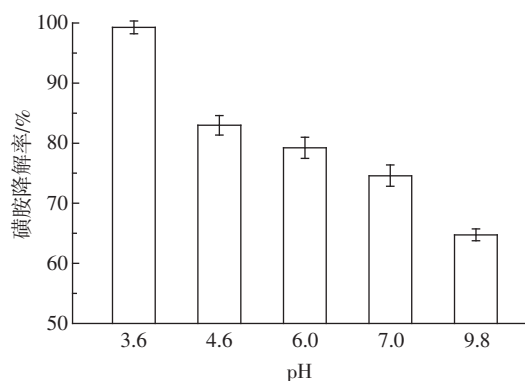


图 5 初始 pH 值对磺胺降解率的影响

Figure 5 Effects of initial pH on degradation rates of sulfanilamide

种: 一是铁氧化物在酸性条件下溶解生成铁离子, 然后催化分解过氧化氢产生 $\cdot\text{OH}$; 二是过氧化氢吸附至铁氧化物表面, 使 $\text{Fe}(\text{III})$ 转变为 $\text{Fe}(\text{II})$, 铁氧化物表面形成的 $\text{Fe}(\text{II})$ 进而和双氧水反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 游离至溶液中氧化降解有机污染物^[30]。

有报道指出酸性条件下铁氧化物的溶解度增大^[31], 并且其表面能够快速吸附多种有机分子并形成有机配体, 从而加速催化氧化降解反应。本论文对 pH 3.6 条件下不同反应时间的溶液中总铁含量进行了检测, 结果如图 6 所示。反应 72 h 时, 反应液中总铁离子量为 $10.38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而单一 Fe^{2+} (浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 H_2O_2 构成的传统 Fenton 体系对磺胺的降解如图 1 所示, 反应 72 h 时磺胺的降解率为 16.75%。从图 1 中结果对比可以看出, 本实验条件下铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺的效率比传统 Fenton 体系降解磺胺的效率。这主要因为铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺包含两方面的过程^[14]: 一方面是催化剂表面 $\text{Fe}(\text{III})$ 构成的类 Fenton 反应降解; 另一方面是铁氧化物溶解生成铁离子构成的 Fenton 反应降解。在磺胺初始浓度 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、赤铁矿投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 3.6、温度 25°C 条件下, 对不同反应时间的溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的含量进行了测定, 结果如图 7 所示。随着反应的进行, 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的含量增多, 磺胺的残留率随之降低。这说明铁氧化物催化的类 Fenton 体系下能催化双氧水产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 氧化降解磺胺。

本实验中铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺产生 $\cdot\text{OH}$ 的过程, 主要是发生了下列反应^[32-33]:

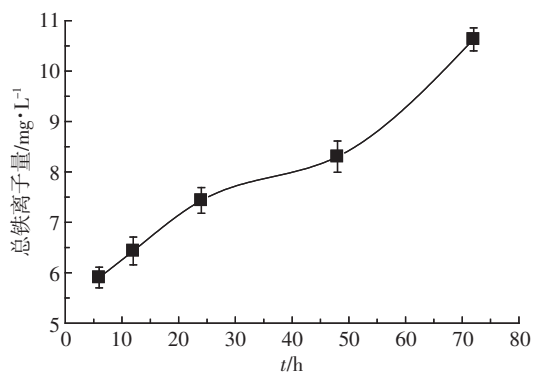
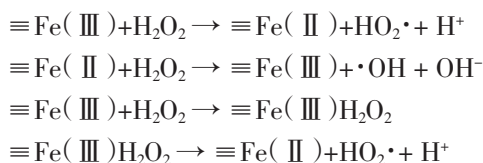


图 6 反应体系中溶铁量

Figure 6 Amount of iron dissolved in solution

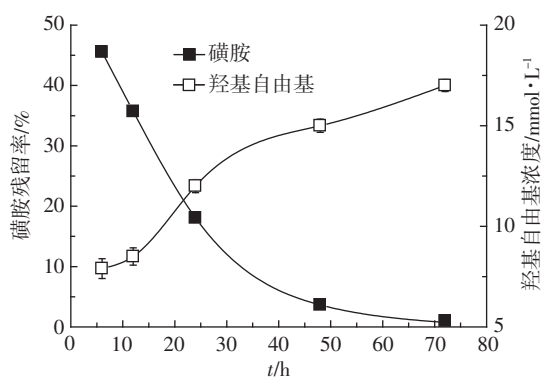


图7 磺胺的残留率与溶液中羟基自由基浓度

Figure 7 Sulfanilamide residual rates and hydroxyl radical concentrations in solution

2.4 降解产物与途径

利用 LC-MS 对铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺的产物进行分析,并由此推测其可能的氧化途径。图 8 为铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺后产物的高效液相色谱图,图 9 为磺胺及其降解产物的 LC/MS/MS 质谱图。

从图 9 中可以看出,铁氧化物催化类 Fenton 反应降解磺胺的产物主要是核质比(m/z)为 201 的物质。Zhou 等^[34]研究利用磁铁矿和草酸作为催化剂的类 Fenton 反应降解磺胺甲恶唑,结果表明 $\cdot\text{OH}$ 可以攻击磺胺甲恶唑的五个位点。本实验研究表明铁氧化物催化类 Fenton 反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 主要攻击磺胺分子上的对位氨基($-\text{NH}_2$),夺取对位氨基上的电子,氨基所带的电荷以单电子形式逐步转移,在强氧化剂作用下生成亚硝基;由于亚硝基不稳定,最终被氧化成硝基。而磺胺分子结构中的苯环未被打开,磺酰氨基也未被氧化。铁氧化物催化类 Fenton 体系降解磺胺的反应途径如图 10 所示。

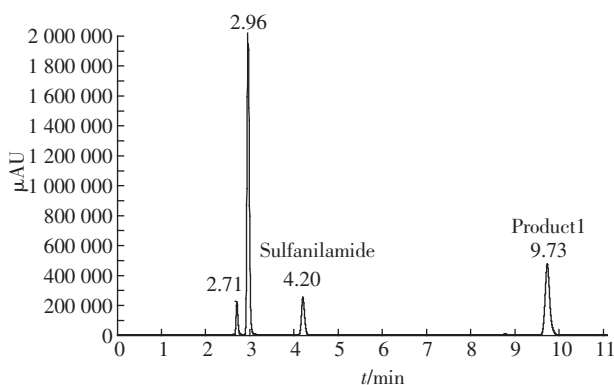


图8 磺胺及其降解产物高效液相色谱图

Figure 8 HPLC chromatogram of sulfanilamide and its degradation products

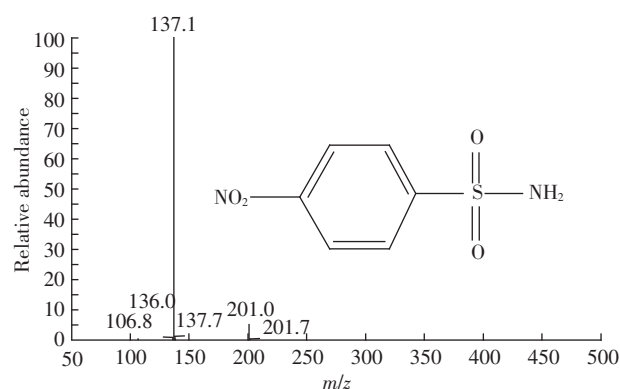
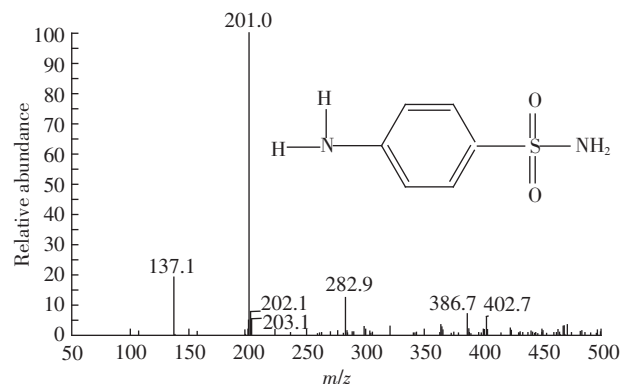


图9 磺胺及其降解产物质谱图

Figure 9 LC-MS/MS spectrogram of sulfanilamide and its degradation products

该反应过程与皮运清等^[35]提出的利用 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解磺胺间甲氧基嘧啶的反应机理类似。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要攻击磺胺间甲氧基嘧啶苯环上的对位氨基,夺取对位氨基上的电子,使带正电荷的对位氨基在强氧化剂作用下被氧化成亚硝基。Virender 等^[36]研究利用高铁酸盐氧化磺胺类抗生素,结果表明对于含有苯胺基的磺胺类抗生素, Fe(VI) 主要氧化它们的氨基,并不能将具有稳定结构的苯环打开,因而矿化不彻底。

3 结论

(1)采用纳米铁氧化物($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为催化剂与 H_2O_2 构成类 Fenton 反应对磺胺有很好的降解效果,其最佳反应条件是:磺胺初始浓度 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、赤铁矿投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 3.6、温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,反应 72 h 时磺胺的降解率为 99.27%。

(2)初始反应物浓度、纳米铁氧化物投加量、 H_2O_2 浓度和反应液 pH 均对磺胺的降解效果产生影响。随着初始浓度的增大,磺胺的降解率下降。当 pH 从 3.6 升高到 9.18 时,磺胺的降解率逐渐下降。

(3)利用 LC-MS 分析磺胺降解产物,表明铁氧化

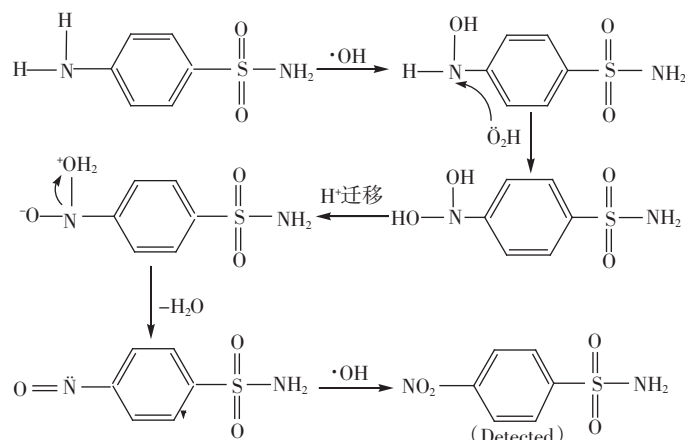


图 10 铁氧化物催化类 Fenton 体系降解磺胺的反应途径

Figure 10 A proposed pathway of sulfanilamide degradation by Fenton-like reaction catalyzed by iron oxides

物催化类 Fenton 反应降解磺胺主要是催化氧化反应,磺胺分子结构中的对位氨基被氧化成硝基。

参考文献:

- [1] Tamtam F, Mercier F, Eurin J, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine river in various hydrological conditions[J]. *The Science of the Total Environment*, 2008, 393(1):84-95.
- [2] 吴南村, 伊平河, 赵玲, 等. 水体中微污染磺胺嘧啶药物的氧化降解[J]. *生态环境*, 2008, 17(6):2183-2186.
- WU Nan-cun, YIN Ping-he, ZHAO Ling, et al. Oxidative degradation of slightly polluted drug sulfadiazine in water[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2008, 17(6):2183-2186.
- [3] 叶赛, 张奎文, 姚子伟, 等. 环渤海海域磺胺类药物含量特征[J]. *大连海事大学学报(自然科学版)*, 2007, 33(2):71-74.
- YE Sai, ZHANG Kui-wen, YAO Zi-wei, et al. The content of bohai sea waters sulfa drugs characteristics[J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 2007, 3(2):71-74.
- [4] Radka A, Tina K, Klaus K. Assessment of degradation of antibiotics in the closed bottle test[J]. *Chemosphere*, 2004, 72(3):505-512.
- [5] Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling[J]. *Water Research*, 2007, 41(18):4164-4176.
- [6] 符荷花, 陈猛, 熊小京. Fenton 氧化法对磺胺类抗生素的降解动力学[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(3):972-976.
- FU He-hua, CHEN Meng, XIONG Xiao-jing. Kinetics of degradation of sulfonamides by Fenton process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(3):972-976.
- [7] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China[J]. *Environmental Science Health*, 2011, 46(3):272-280.
- [8] Jia A, Hu J Y, Wu X Q, et al. Occurrence and source apportionment of sulfonamides and their metabolites in Liaodong Bay and the adjacent Liao River Basin, North China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(6):1252-1260.
- [9] Gao L, Shi Y, Li W, et al. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(4):1248-1255.
- [10] Bianco B, Demichelis I. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2-3):1733-1738.
- [11] 何纯, 徐科峰, 奚红霞, 等. 均相和非均相 Fenton 型催化剂氧化含酚废水[J]. *华南理工大学学报*, 2003, 31(5):51-55.
- HE Chun, XU Ke-feng, XI Hong-xia, et al. Degradation of waste water containing phenol via a heterogeneous Fenton and Fenton-like reaction[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)*, 2003, 31(5):51-55.
- [12] Luo W, Zhu L H, Wang N, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(5):1786-1791.
- [13] 张娣, 王懿萱, 牛红云, 等. 纳米 Fe₃O₄/H₂O₂ 降解诺氟沙星[J]. *环境科学*, 2011, 32(10):23-25.
- ZHANG Di, WANG Yi-xuan, NIU Hong-yun, et al. Degradation of norfloxacin by nano-Fe₃O₄/H₂O₂[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10):23-25.
- [14] 张钰, 顾彦, 杨慧, 等. 赤铁矿光助 Fenton 降解有毒有机污染物[J]. *环境科学*, 2012, 33(4):63-65.
- ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, et al. Degradation of organic pollutants by photo-Fenton-like system with hematite[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4):63-65.
- [15] Czili H, Horvath A. Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2008, 81(3):295-302.
- [16] Li X Y, Huang Y, Li C, et al. Degradation of pCNB by Fenton like process using α-FeOOH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260(3):28-36.
- [17] 张娣. 磁性纳米 Fe₃O₄ 去除水环境中抗生素类物质的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2011:35-36.

- ZHANG Di. Removal of antibiotics from aqueous environment by magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2011:35–36.
- [18] 王磊, 王海霞, 吕效平, 等. Fenton 法处理水中 4, 4'-二溴联苯及动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(12):69–72.
- WANG Lei, WANG Hai-xia, LÜ Xiao-ping, et al. Kinetics of degradation of 4, 4'-dibromobiphenyl by Fenton process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(12):69–72.
- [19] Plata G B, Alfano O M, Cassano A E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst: Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions[J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2010, 95(1):14–25.
- [20] 林志荣. 铁矿物类 Fenton 体系降解多氯联苯的研究[D]. 南京: 中科院南京土壤研究所, 2014:29–30.
- LIN Zhi-rong. Degradation of PCBs by the iron oxides catalyzed Fenton-like reaction[D]. Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2014:29–30.
- [21] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜, 等. 碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6):1436–1442.
- DENG Jing-heng, WEN Xiang-hua, LI Jia-xi, et al. Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe_3O_4 /carbon nanotube composites[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6):1436–1442.
- [22] Pignatello J J, Oliveros E, Mackay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science Technology*, 2006, 36(1):1–84.
- [23] Wu H H, Dou X X, Deng D Y, et al. Decolorization of the azo dye orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 33(14):1545–1552.
- [24] Sun S P, Lemley A T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical*, 2011, 349(1–2):71–79.
- [25] 孙峰, 谢传欣, 张帆, 等. pH 值对双氧水绝热分解特性的影响[J]. 化学工程, 2012, 40(2):42–45.
- SUN Feng, XIE Chuan-xin, ZHANG Fang, et al. Effect of pH value on adiabatic decomposition characteristics of hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering*, 2012, 40(2):42–45.
- [26] Claudio M L, Johansson A J, Brinck T, et al. Mechanism of H_2O_2 decomposition on transition metal oxide surfaces[J]. *Physical Chemical*, 2012, 116(2):9533–9543.
- [27] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses[M]. Second ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003:200–203.
- [28] Benitz F J, Acero J L, Real F J, et al. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyl phenylacetic acid in aqueous solutions[J]. *Water Research*, 2001, 35(5):1338–1343.
- [29] Lcas M S, Peres J A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation[J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 71(3):236–244.
- [30] Kwan W P, Voelker B M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(6):1150–1158.
- [31] Lu M C, Chen J N, Huang H H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(1):131–136.
- [32] Kwan W P, Voelker B M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7):1467–1476.
- [33] Lei L, Hao X, Zhang X, et al. Wastewater treatment using a heterogeneous magnetite non-thermal plasma process[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(2):455–462.
- [34] Zhou T, Wu X H, Mao J. Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotocatalytic magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/ Fe_3O_4 /oxalate) system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 32(5):160–161.
- [35] 皮运清. 高级氧化技术对典型 PPCPs 降解效果及降解机理的研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2013:58–59.
- PI Yun-qing. Research on the degradation mechanism and treatment of typical PPCPs in water by advanced oxidation processes[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2013:58–59.
- [36] Virende K, Sharma V K, Mishra S K. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by Ferrate(VI) [$\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$] [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(23):7222–7227.