

污水处理与回用

武玮, 郑伟杰, 许荣刚, 等. HA/H₂O₂ 体系对磺胺噻唑降解的机理与效能[J]. 净水技术, 2024, 43(6): 95-105.

WU W, ZHENG W J, XU R G, et al. Mechanism and efficiency of HA/H₂O₂ system for sulfathiazole degradation[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(6): 95-105.

HA/H₂O₂ 体系对磺胺噻唑降解的机理与效能

武 玮¹, 郑伟杰², 许荣刚³, 罗从伟^{1,*}, 任会学¹, 陈飞勇¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 资源与环境创新研究院, 山东济南 250101; 2. 济南市市政工程设计研究院<集团>有限责任公司, 山东济南 250101; 3. 同圆设计集团股份有限公司, 山东济南 250101)

摘 要 以盐酸羟胺/过氧化氢(HA/H₂O₂)作为研究体系, 考察其对于磺胺噻唑(STZ)的降解效能。文章考察了 HA 初始浓度、H₂O₂ 初始浓度、STZ 初始浓度、pH、天然有机物(NOM)、阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻)对 STZ 降解的影响。结果表明: 在 pH 值=3.0 的条件下, HA/H₂O₂ 体系对 STZ 具有高效的降解效果, 当 HA 的物质的量浓度由 2 mmol/L 增加到 10 mmol/L 时, 对 STZ 的去除率从 56.06% 增加到 85.26%; 当 H₂O₂ 的物质的量浓度从 2 mmol/L 增加到 10 mmol/L 时, 对 STZ 的去除率从 58.96% 增加到 85.26%, 当 STZ 的物质的量浓度从 2 μmol/L 增加到 10 μmol/L 时, 对 STZ 的去除率从 98.72% 降低到 71.86%。随着 pH 的增大, STZ 的去除率逐渐降低, 在 pH 值>7 的条件下对 STZ 的去除率可以忽略不计。向反应体系中分别投加 5 mmol/L 的 SO₄²⁻ 和 5 mmol/L 的 NO₃⁻ 都可以有效促进 STZ 的降解, 而 5 mmol/L 的 Cl⁻ 则会抑制 STZ 的降解。当向体系中投加小于 5 mg/L 的 NOM 则对 STZ 的降解的影响可以忽略不计。测定了体系中共有 17 种降解产物, 并推测 STZ 通过取代反应、羟基化反应等方式逐步被降解。通过明亮发光杆菌发光值变化分析降解过程中溶液毒性的变化, 测定发现 STZ 降解过程中急性毒性不高。实际水体试验结果表明, HA/H₂O₂ 系统对二级出水中的荧光类物质具有较好的降解效果。

关键词 盐酸羟胺/过氧化氢(HA/H₂O₂) 磺胺噻唑(STZ) 氧化降解 产物分析 急性毒性

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)06-0095-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.06.011

Mechanism and Efficiency of HA/H₂O₂ System for Sulfathiazole Degradation

WU Wei¹, ZHENG Weijie², XU Ronggang³, LUO Congwei^{1,*}, RENG Huixue¹, CHEN Feiyong¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Institute of Resources and Environment Innovation, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Jinan Municipal Engineering Design Research Institute <Group> Co., Ltd., Jinan 250101, China;

3. Tong Yuan Design Group Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract Hydroxylamine hydrochloride/peroxide (HA/H₂O₂) was employed as the research system to examine the mechanism and efficiency of sulfathiazole (STZ). The effects of initial concentrations of HA, H₂O₂, STZ, pH, natural organic matter (NOM), and anions (SO₄²⁻, Cl⁻ and NO₃⁻) on degradation of STZ were examined. The results indicated that under pH value=3.0 conditions, the HA/H₂O₂ system exhibited efficient degradation of STZ. When the concentration of HA increased from 2 mmol/L to 10 mmol/L, the removal efficiency of STZ increased from 56.06% to 85.26%. Similarly, increasing the concentration of H₂O₂ from 2 mmol/L to 10 mmol/L resulted in an increase in STZ removal efficiency from 58.96% to 85.26%. However, when the concentration of STZ increased

[收稿日期] 2024-01-23

[基金项目] 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2023CXGC010904);国家自然科学基金面上项目(52270200);山东省引进顶尖人才“一事一议”项目(0031504);济南市市校融合发展战略工程项目(JNSX2021048)

[作者简介] 武玮(1998—),女,硕士,研究方向为水处理理论与技术,E-mail:1640772143@qq.com。

[通信作者] 罗从伟(1988—),男,博士,研究方向为水处理理论与技术,E-mail:luocongwei2009@163.com。

from 2 $\mu\text{mol/L}$ to 10 $\mu\text{mol/L}$, the removal efficiency decreased from 98.72% to 71.86%. With increasing pH, the removal rate of STZ gradually decreased, and the removal rate of STZ could be neglected under conditions of $\text{pH}>7$. The addition of 5 mmol/L of SO_4^{2-} and 5 mmol/L of NO_3^- to the reaction system effectively promoted the degradation of STZ, while 5 mmol/L of Cl^- inhibited STZ degradation. The impact of NOM at concentrations less than 5 mg/L on STZ degradation could be ignored. Seventeen degradation products were identified in the system, suggesting that STZ was gradually degraded through substitution reactions, hydroxylation reactions, and other pathways. Analysis of changes in solution toxicity during the degradation process using bioluminescent bacteria luminescence values showed that the acute toxicity during STZ degradation was not high. Actual water body experiments demonstrated that the HA/H₂O₂ system has a good degradation effect on fluorescent substances in secondary effluent.

Keywords hydroxylamine hydrochloride/peroxide (HA/H₂O₂) sulfathiazole (STZ) oxidative degradation product analysis acute toxicity

抗生素帮助人类解决了许多问题,在人类、动物和植物疾病等许多领域发挥着至关重要的作用^[1-2]。磺胺噻唑(STZ)是一类广谱抗生素^[3],它被广泛应用在医疗、水产和畜牧养殖等方面^[4]。但是由于STZ在自然环境水体中不易被生物降解,在地表水体中的检出率较高,部分地区地表水其质量浓度可达1 $\mu\text{g/L}$ 以上^[5-6]。水体中STZ能够摧毁细菌和真核细胞的DNA,导致水体中的微生物对其产生抗性^[7],进而危及人类的用水安全。此外STZ具有复杂的结构和较高的抗菌性能,传统的水处理工艺难以对其进行有效去除^[2]。目前主要的处理方法包括光催化、膜分离、化学氧化和吸附法^[8-10]。 $\cdot\text{OH}$ 具有非选择性的高氧化能力($E_0 = 2.8\text{ V}$),可以有效氧化顽固性污染物,成本低廉,得到了广泛的应用^[11-13]。盐酸羟胺(HA)是一种广泛使用的还原剂和抗氧化剂^[14],它有一个可电离的羟基片段,可以进行电子转移或氢原子提取。之前的研究^[15-16]结果表明,它可以加速 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 氧化还原循环,从而在Fenton系统或 $\text{Fe(II)}/$ 过氧硫酸盐系统中显著增加活性自由基的稳态浓度。此外,HA还可以在有过渡金属的情况下激活 H_2O_2 形成 $\cdot\text{OH}$ ^[17-18],与传统的Fenton技术相比,试验所构建的HA/H₂O₂高级氧化体系对抗生素STZ的降解效率更高,避免了由污泥引起的二次污染及污泥难处理的问题,具有较强的适用性。

本文采用HA/H₂O₂高级氧化体系^[19],研究了该体系对STZ的降解效果,考察HA浓度、H₂O₂浓度、STZ初始浓度、pH、天然有机物(NOM)和阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-)浓度对STZ去除的影响。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

试验所用药剂均为分析纯级别,其中HA

(HONH_2Cl)和氯化钾(KCl)从大茂化学试剂有限公司购买。硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、高氯酸(HClO_4)购买自北京国药集团化学试剂有限公司。NOM从美国Sigma-Aldrich公司购买。硝酸钠(NaNO_3)、氯化钠(NaCl)、氯化镁(MgCl_2)和氯化钙(CaCl_2)购自天津市科密欧化学试剂有限公司。KCl从天津市富宇精细化工有限公司购买。过氧化氢(H_2O_2 , 30.00%)从康德化工股份有限公司购买,STZ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$)、乙酸(CH_3COOH)、氢氧化钠(NaOH)和硫酸钠(Na_2SO_4)从上海麦克林生化科技有限公司购买。甲醇(CH_3OH , 色谱纯)由TEDIA公司(美国)生产。配制溶液和试验中所使用的水溶液都是美国Millipore公司Mili-Q系统制备的超纯水。实际水体取自山东济南市某污水处理厂二级出水,水体的pH值在6.8~7.1,溶解性有机碳(DOC)为 $5.42\pm0.035\text{ mg/L}$,在254 nm处的紫外吸光度(UV_{254})为 $0.1\pm0.007\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

所有试验在室温(25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 下进行,在100 mL的反应体系中加入5 $\mu\text{mol/L}$ 的STZ,在磁力搅拌器上连续搅拌。使用 HClO_4 和 NaOH 溶液来调节溶液的pH,根据不同的反应条件向溶液中加入不同浓度的氧化剂反应60 min。在2 mL的液相小瓶中加入过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (100 mmol/L)作为反应体系的终止剂,分别在反应过程中的0、5、10、20、30、45 min和60 min采集1 mL的反应溶液加入其中。反应结束后测量溶液的pH,控制其反应前后的pH值变化不大于0.2,视为在反应过程中pH无变化。二级出水用0.45 μm 孔径的玻璃纤维膜真空抽滤去除水体中原有的微生物以及颗粒物质后,在4 $^\circ\text{C}$ 环境中保存使用。

1.3 检测方法

通过配备 Waters 2996 紫外检测器和安捷伦 ZorbaxXDB-C18 色谱柱(4.6 mmol×150 mmol, 5 μm 粒径)的高效液相色谱(HPLC, Waters 2695)检测 STZ 的浓度。每次进样量为 90 μL, 洗脱流动相采用甲醇和 0.1% 的乙酸以 25:75 的比例混合, 仪器以 0.8 mL/min 的流速运行 10 min, 保留时间为 3.9 min。

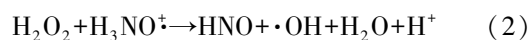
为了检测和分析二级出水中具有荧光显示的物质, 使用三维激发发射矩阵(EEM)荧光光谱, 使用分子荧光光谱仪(F7000, Hitachi, Japan)检测水中的有机化合物及其降解。仪器设置如下: 激发波长(E_x)为 200~450 nm, 增量为 5 nm; 发射波长(E_m)为 250~550 nm, 增量为 1 nm。在每次检测之前, 需要测量纯水的 EEM。在分析待测液体的测量数据时, 需要扣除纯水部分, 以消除拉曼散射的影响。pH 计(上海雷磁, PHS-3C)用来测量溶液 pH, 总有机碳分析仪(日本岛津, TOC-L CPH CN200)用来测量 DOC, 为了证明 HA/H₂O₂ 过程中·OH 的产生, 使用 EMX nano 光谱仪(德国, Bruker)进行电子顺磁共振(EPR)试验, 调制频率为 100 kHz, 微波衰减为 16 dB, 使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自旋捕获剂。将冻干状态下的明亮发光杆菌取出并平衡至室温, 随后加入复苏稀释液将其复苏。将准备好的空白水样及待测水样与渗透压调节液按 9:1 比例在 1.5 mL 的塑料离心管(EP 管)中混合并吹打 4 次, 随后加入一定量(50 μL)水合后的明亮发光杆菌, 分别在接触 15、30 min 后将其放入 Promega GloMax 20/20 进行发光值检测。详细操作过程均符合《水质 急性毒性的测定 发光细菌法》(GB/T 15441—1995)的规定。

2 结果与讨论

2.1 HA/H₂O₂ 降解 STZ 的效果

当 pH 值为 3.0 时, 在 STZ 的初始物质的量浓度为 5 μmol/L 的条件下, 考察单独 10 mmol/L HA、单独 10 mmol/L H₂O₂ 和 HA/H₂O₂ 体系这 3 种工艺在 60 min 内对 STZ 降解效率。试验结果如图 1(a) 所示, 单独 HA 和单独 H₂O₂ 在 60 min 内对 STZ 的去除率仅有 1.99% 和 2.77%; 然而, 在同时加入 HA 和 H₂O₂ 时, 对 STZ 的去除率显著提高, 在 60 min 内达到了 85.26%。这是由于在酸性条件下 HA 活化

H₂O₂ 产生了·OH, 如式(1)~式(2)。



H₂O₂ 与质子化的 HA 反应生成了·OH 和氨基自由基, 氨基自由基的 pK_a 在 4.2 附近, 其与 H₂O₂ 的反应速度比未质子化的 HA 快得多, 生成·OH 和 HNO。在 DMPO = 20 mmol/L、HA = 10 mmol/L、H₂O₂ = 10 mmol/L 的条件下进行 EPR 试验, 反应 30 min 后进行测定。由图 1(c) 可知, 在 pH 值为 3.0 的条件下, HA 与 H₂O₂ 反应过程中 DMPO-·OH 自旋加合物(aH = aG = 14.9 G)具有特定的四重奏谱, 峰高比为 1:2:2:1, 表明了·OH 的形成。这是由于 HA 的 pK_a 为 5.0, 在 pH 值小于 5.0 的时候, HA 主要以质子化形态 H₃NOH⁺ 存在, H₃NOH⁺ 活化 H₂O₂ 产生了·OH, ·OH 具有强氧化性可以氧化 STZ。STZ 在 HA/H₂O₂ 体系中的降解用 STZ 浓度的假一级反应模型来表述, 如式(3)~式(4)。针对式(3)积分得到式(4)。

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{obs}}t \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (4)$$

其中: C——t 时刻 STZ 物质的量浓度, mmol/L;
C₀——STZ 初始物质的量浓度, mmol/L;
k_{obs}——STZ 降解的表观速率常数, min⁻¹;
t——反应时间, min。

对 HA/H₂O₂ 体系降解 STZ 的数据拟合可知 ln(C/C₀) 与时间有较好的线性关系, 因此, HA/H₂O₂ 体系降解 STZ 的过程符合假一级反应, 表观速率常数 k_{obs} 为 0.031 91 min⁻¹。由图 1(d) 可知, 虽然 STZ 在反应过程中不断降解, 但体系的 TOC 并没有明显降低, 表明在降解过程中, 绝大多数的 STZ 被分解成稳定的中间产物, 实际发生矿化的有机物很少。

2.2 HA 浓度的影响

在 STZ 初始物质的量浓度为 5 μmol/L、H₂O₂ 物质的量浓度为 10 mmol/L、pH 值为 3.0 的条件下考察 HA 在 2~10 mmol/L 在 60 min 内对 STZ 的降解效果, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当 HA 物质的量浓度分别为 2、5、7

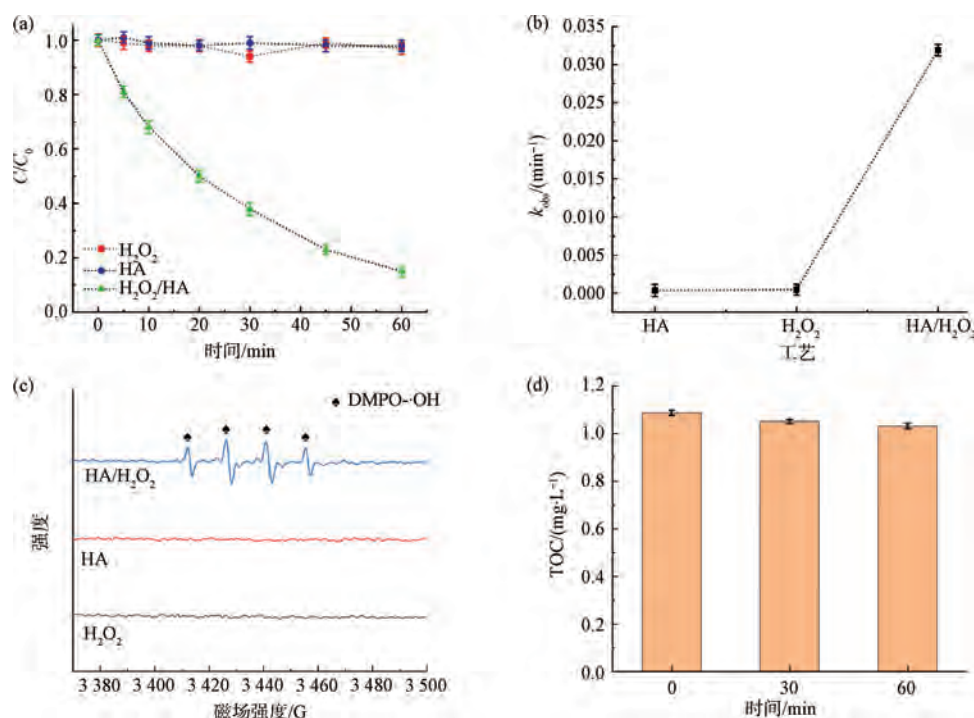


图1 (a)STZ 在 3 种体系中的降解去除率;(b)降解速率;(c)DMPO-·OH 的 EPR 图谱;(d)HA/H₂O₂ 体系降解 STZ 过程中 TOC 的变化

Fig. 1 (a) Degradation Removal Rate; (b) Degradation Rate of STZ in Three Systems; (c) EPR Spectra of DMPO-·OH; (d) Changed of TOC during the Degradation Process of STZ in HA/H₂O₂ System

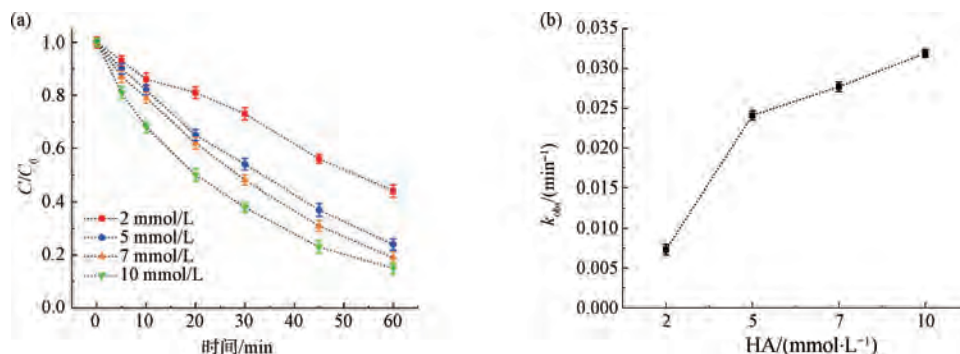


图2 (a)HA 浓度对 STZ 降解效果的影响;(b)HA/H₂O₂ 体系中 STZ 的 k_{obs} 与 HA 投加量的关系

Fig. 2 (a) Effect of Concentration of HA on STZ Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of STZ and HA Dosage in HA/H₂O₂ System

mmol/L 和 10 mmol/L 时,反应 60 min 后 STZ 的去除率分别为 56.06%、76.43%、81.19% 和 85.26%, k_{obs} 分别为 0.007 32、0.024 09、0.027 73 min⁻¹ 和 0.031 91 min⁻¹。在 pH 值为 3.0 的条件下,STZ 的降解效率随着 HA 的浓度的增大逐渐提高。这是由于在 pH 值为 3.0 的条件下随着 HA 浓度的提高,HA 的质子化形态 H₃NOH⁺ 的浓度也随之提高,能与 H₂O₂ 反应生成·OH 的浓度增大,单位 STZ 分子在

单位时间内能与·OH 反应的次数增加,STZ 的降解速率随之加快。

2.3 H₂O₂ 浓度的影响

在 STZ 初始物质的量浓度为 5 μmol/L、HA 物质的量浓度为 10 mmol/L、pH 值为 3.0 的条件下考察 H₂O₂ 在 2~10 mmol/L 条件下对 STZ 的降解效果,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当 H₂O₂ 物质的量浓度分别为 2、

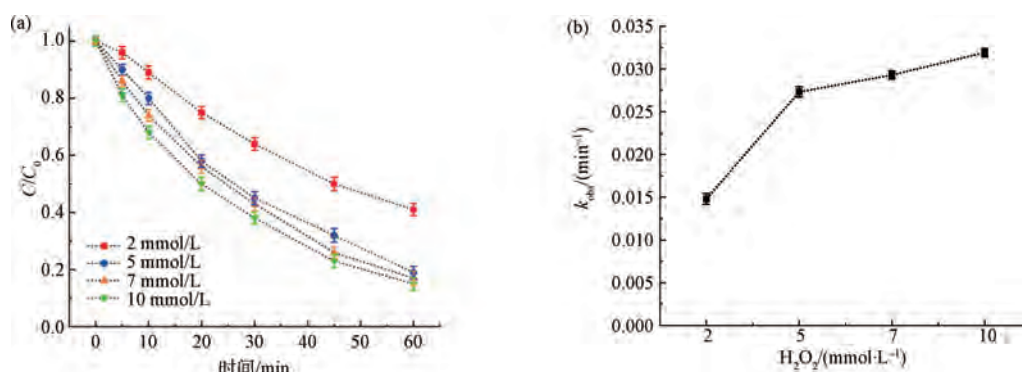


图3 (a) H_2O_2 浓度对 STZ 降解效果的影响; (b) HA/ H_2O_2 体系中 STZ 的 k_{obs} 与 H_2O_2 投加量的关系
Fig. 3 (a) Effect of Concentration of H_2O_2 on STZ Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of STZ and H_2O_2 Dosage in HA/ H_2O_2 System

5、7 mmol/L 和 10 mmol/L 时,对 STZ 的去除率分别为 58.96%、80.62%、84.37% 和 85.26%, k_{obs} 分别为 0.014 84、0.027 35、0.029 27 min⁻¹ 和 0.031 91 min⁻¹, STZ 的降解效率随着 H_2O_2 的浓度的增大逐渐提高。这是由于随着 H_2O_2 浓度的提高,可以被 HA 活化产生的 $\cdot OH$ 的浓度也随之增加,单位 STZ 分子在单位时间内能与 $\cdot OH$ 反应的次数增加,因此

STZ 的去除率随之提高。

2.4 STZ 初始浓度的影响

考虑到 STZ 的初始浓度对 STZ 的降解的影响,固定 HA 物质的量浓度为 10 mmol/L、 H_2O_2 物质的量浓度为 10 mmol/L、pH 值为 3.0,对 STZ 初始物质的量浓度为 2~10 $\mu mol/L$ 在 60 min 内的降解进行研究。结果如图 4 所示。

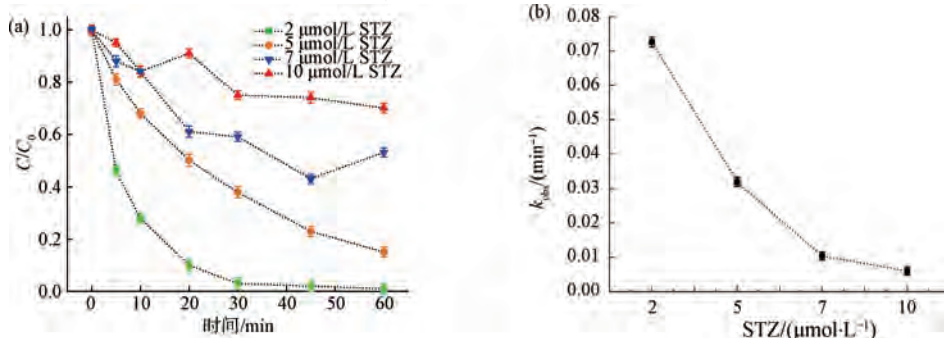


图4 (a) STZ 初始浓度对 STZ 降解效果的影响; (b) HA/ H_2O_2 体系中 STZ 的 k_{obs} 与 STZ 投加量的关系
Fig. 4 (a) Effect of Initial Concentration of STZ on STZ Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of STZ and STZ Dosage in HA/ H_2O_2 System

由图 4 可知,STZ 的去除率随着 STZ 的初始浓度的增大而降低,当 STZ 物质的量浓度分别为 2、5、7 $\mu mol/L$ 和 10 $\mu mol/L$ 时,60 min 内 HA/ H_2O_2 体系对 STZ 的去除率分别为 98.72%、85.26%、47.31% 和 30.22%, k_{obs} 分别为 0.072 63、0.031 91、0.010 44 min⁻¹ 和 0.005 98 min⁻¹。这主要是由于随着 STZ 浓度的增大,单位 STZ 分子与 $\cdot OH$ 在单位时间内反应的次数逐渐降低,同时随着 STZ 浓度的增加,与 $\cdot OH$ 反应生成的中间产物逐渐增多。中间产物会与 STZ 竞争和 $\cdot OH$ 的反应,单位 STZ 与 $\cdot OH$ 在单位时间内的反应次数减少,导致了 STZ 的去除率

逐渐降低。

2.5 pH 的影响

在 STZ 初始物质的量浓度为 5 $\mu mol/L$ 、HA 物质的量浓度为 10 mmol/L、 H_2O_2 物质的量浓度为 10 mmol/L 的条件下考察 pH 值在 3.0、5.0、7.0 和 9.0 时,对 STZ 的降解效果,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,当 pH 值为 3.0、5.0、7.0 和 9.0 时,STZ 的去除率分别为 85.26%、31.50%、26.98% 和 11.77%, k_{obs} 分别为 0.031 91、0.006 31、0.005 24 min⁻¹ 和 0.002 09 min⁻¹。这说明 STZ 的去除率随着 pH 的增大而降低,在 pH 值为 3.0 时,HA/ H_2O_2 体

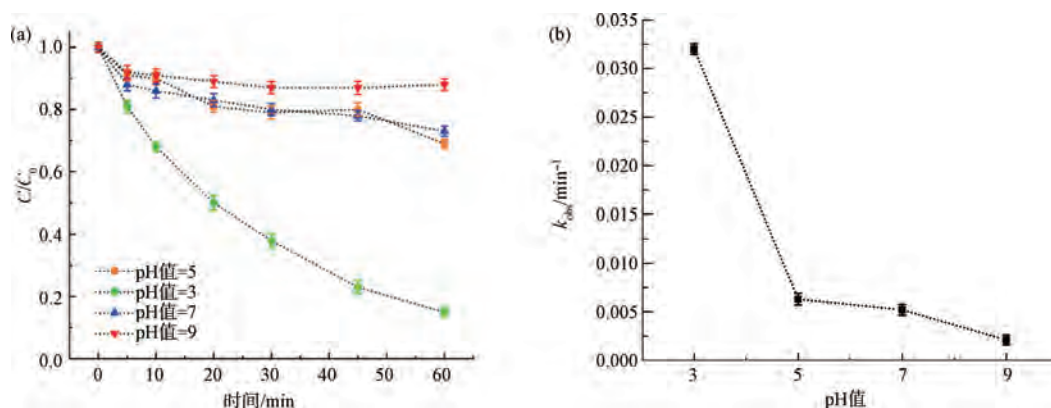


图5 (a)pH 值对 STZ 降解效果的影响;(b)HA/H₂O₂ 体系中 STZ 的 k_{obs} 与 pH 的关系

Fig. 5 (a) Effect of pH Value on STZ Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of STZ and pH Value in HA/H₂O₂ System

系对 STZ 的降解效率最高,随着 pH 的增大,STZ 的降解效率逐渐降低。STZ 的酸性系数 pK_a 为 2.2 和 7.2^[20],在 pH 值为 3.0、5.0 和 7.0 时,STZ 的存在形态基本不变,pH 值为 9.0 时部分 STZ 解离。HA 的 pK_a 分别为 5.96 和 13.74^[19],在 pH 值小于 5 的时候大部分 HA 主要是以质子化形态(H_3NOH^+); pH 值在 7.0~12.0 时,HA 主要以未质子化形态(H_2NOH)存在,而 $\cdot OH$ 与 H_3NOH^+ 和 H_2NOH 反应的二级速率常数分别为 $5.0 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $9.5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,因此,随着 pH 的增大,HA 的质子化形态 H_3NOH^+ 的浓度逐渐降低,能活化 H_2O_2 产生的 $\cdot OH$ 的浓度也逐渐降低,HA 与 $\cdot OH$ 在单位时间内反应的次数逐渐降低,因此,对 STZ 的去除率逐渐降低。

2.6 NOM 的影响

NOM 在实际水体中广泛存在,对有机物的吸附

和降解具有重要的影响。在 pH 值为 3.0、STZ 初始物质的量浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$ 、HA 物质的量浓度为 10 mmol/L 、 H_2O_2 的物质的量浓度为 10 mmol/L 的条件下,考察加入 NOM 对 STZ 在 60 min 内降解效果的影响。

由图 6 可知,体系中引入不超过 5 mg/L 的 NOM 对 STZ 的降解几乎没有影响。这之前研究的 UV/ H_2O_2 和 UV/PMS 等体系结果不同,通常情况下 NOM 会与 $\cdot OH$ 反应^[21],与 STZ 竞争体系中的 $\cdot OH$ ^[22-23]。NOM 与 $\cdot OH$ 反应的二级反应速率常数为 $1.4 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}/\text{s}$ ^[24-25],因此在多数 pH 为中性的研究中,NOM 的存在多表现为抑制目标污染物降解。本研究中 NOM 没有明显的抑制作用,推测可能是强酸性条件下,NOM 结构特性发生了变化,影响了其对活性自由基的捕获能力,这一现象在后续研究值得进一步深究。

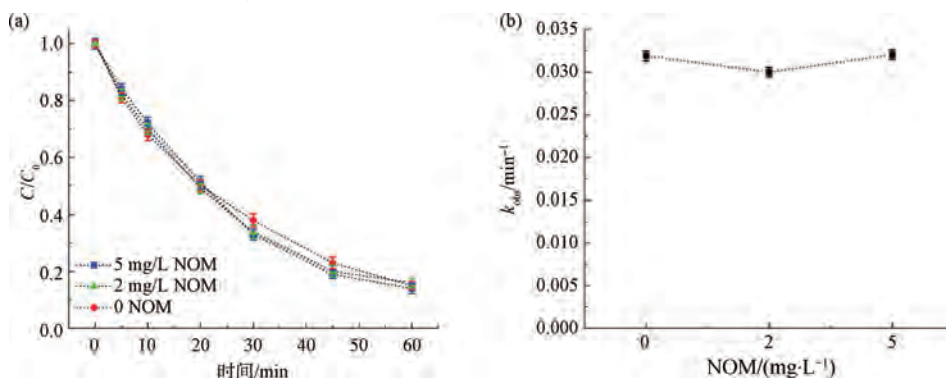


图6 (a)投加 NOM 对降解 STZ 的影响;(b)HA/H₂O₂ 体系中 STZ 的 k_{obs} 与 NOM 的关系

Fig. 6 (a) Effect of Dosing NOM on STZ Degradation; (b) Relationship between k_{obs} of STZ and NOM in HA/H₂O₂ System

2.7 水中离子的影响

考虑到水中离子对体系的影响,在 pH 值为 3.0、STZ 初始物质的量浓度为 5 $\mu\text{mol/L}$ 、HA 物质的量浓

度为 10 mmol/L 、 H_2O_2 物质的量浓度为 10 mmol/L 的条件下,分别向反应体系中加入 5 mmol/L Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 NaCl ,STZ 的降解效果如图 7 所示。

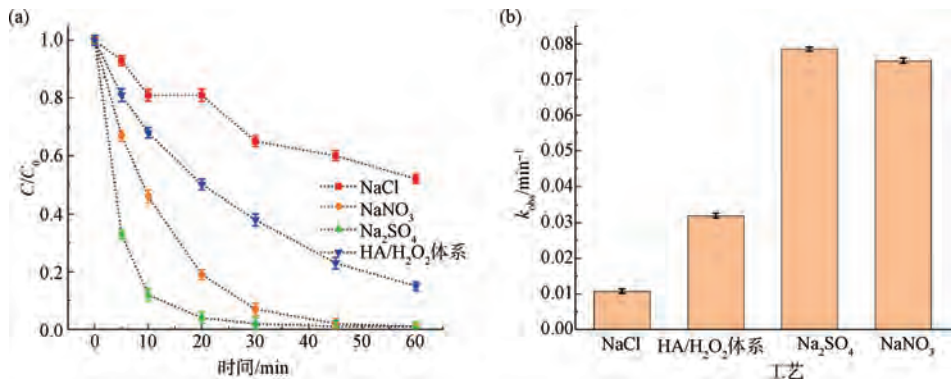


图 7 (a)投加不同离子对 STZ 降解的影响;(b)HA/ H_2O_2 体系中 STZ 的 k_{obs} 与离子的关系

Fig. 7 (a)Effect of Dosing Ion on STZ Degradation;(b) Relationship between k_{obs} of STZ and Ion in HA/ H_2O_2 System

由图 7 可知,当加入 5 mmol/L 的 Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 NaCl ,对 STZ 的去除率分别为 99.10%、98.91%和 47.77%, k_{obs} 分别为 0.078 56、0.075 31 min^{-1} 和 0.010 83 min^{-1} 。与未加入离子前相比,加入 Na_2SO_4 和 NaNO_3 之后显著提高了 STZ 的去除率,加入 NaCl 之后显著降低了 STZ 的去除率,这表明 Na_2SO_4 和 NaNO_3 中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可以促进 STZ 的降解,而 NaCl 中的 Cl^- 会抑制 STZ 的降解。这与 Han 等^[26] 在阴离子对染料脱色影响的研究中的结果一致。 NO_3^- 可以促进 $\cdot\text{OH}$ 的产率^[27],因此,提高了 STZ 的去除率。 SO_4^{2-} 可作为 HA/ H_2O_2 过程中的活化剂促进 HA 和 H_2O_2 的分解产生更多的活性物质,促进体系对 STZ 的降解^[28],也提高了 STZ 的去除率。

向反应体系中加入 5 mmol/L NaCl 后,STZ 的去除率降低了,这可能是因为 Cl^- 可以与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 反应^[29],消耗体系中的 $\cdot\text{OH}$ 生成活性较低的氯自由基,其与 STZ 反应的速率低于 $\cdot\text{OH}$,如式(5)~式(6),从而降低了单位 STZ 在单位时间内与 $\cdot\text{OH}$ 的反应次数,抑制了 STZ 的去除率。



2.8 降解路径与产物分析

利用液相色谱-质谱联用技术检测了 STZ 在 HA/ H_2O_2 体系中降解的产物^[30],根据得到的质谱图中质荷比(m/z),推测了产物类型和结构,获得了 17 种可能的有机产物,并以 B_+ 分子量的形式进行了命名,产物的相关信息如表 1 所示。

表 1 HA/ H_2O_2 体系降解 STZ 的产物信息
Tab. 1 Information of STZ Degradation Products by HA/ H_2O_2 System

氧化产物	保留时间/min	丰度	m/z	分子式
STZ	2.161	2 874 399.5	256.021 8	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$
B_{257}	3.021	309 395.78	257.024 8	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$
B_{101}	2.352	18 694.04	101.016 8	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$
B_{102}	2.352	555.47	102.019 8	$\text{C}_3\text{H}_3\text{ONS}$
B_{158}	0.731	21 987.46	158.118 2	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$
B_{175a}	7.311	78 179.76	175.148 5	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$
B_{164}	1.494	127.37	164.382 0	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$
B_{142}	1.595	2 069	142.050 0	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$
B_{143a}	1.112	855	143.052 0	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$

(续表1)

氧化产物	保留时间/min	丰度	<i>m/z</i>	分子式
B ₂₇₂	0. 731	54 885. 35	272. 016 4	C ₉ H ₉ O ₃ N ₂ S ₂
B ₉₄	8. 932	380 569	94. 057 6	C ₆ H ₇ N
B ₁₁₀	2. 161	92 612. 54	110. 075 6	C ₆ H ₇ ON
B ₁₈₉	8. 932	131 919. 95	189. 095 4	C ₆ H ₈ O ₃ N ₂ S
B ₁₇₄	9. 886	131 081. 91	174. 011 5	C ₆ H ₇ O ₃ NS
B ₁₅₉	2. 161	30 515. 74	159. 039 3	C ₆ H ₇ O ₃ S
B _{143b}	1. 112	855	143. 052 0	C ₆ H ₆ O ₂ S
B _{175b}	7. 311	78 179. 76	175. 148 5	C ₆ H ₈ O ₃ NS
B ₂₂₂	10. 553	1 070 197. 38	222. 000 9	C ₆ H ₇ O ₆ NS

依据检测到的 STZ 的相关产物,推测 HA/H₂O₂ 体系中 STZ 的降解路径如图 8 所示,STZ 的降解主

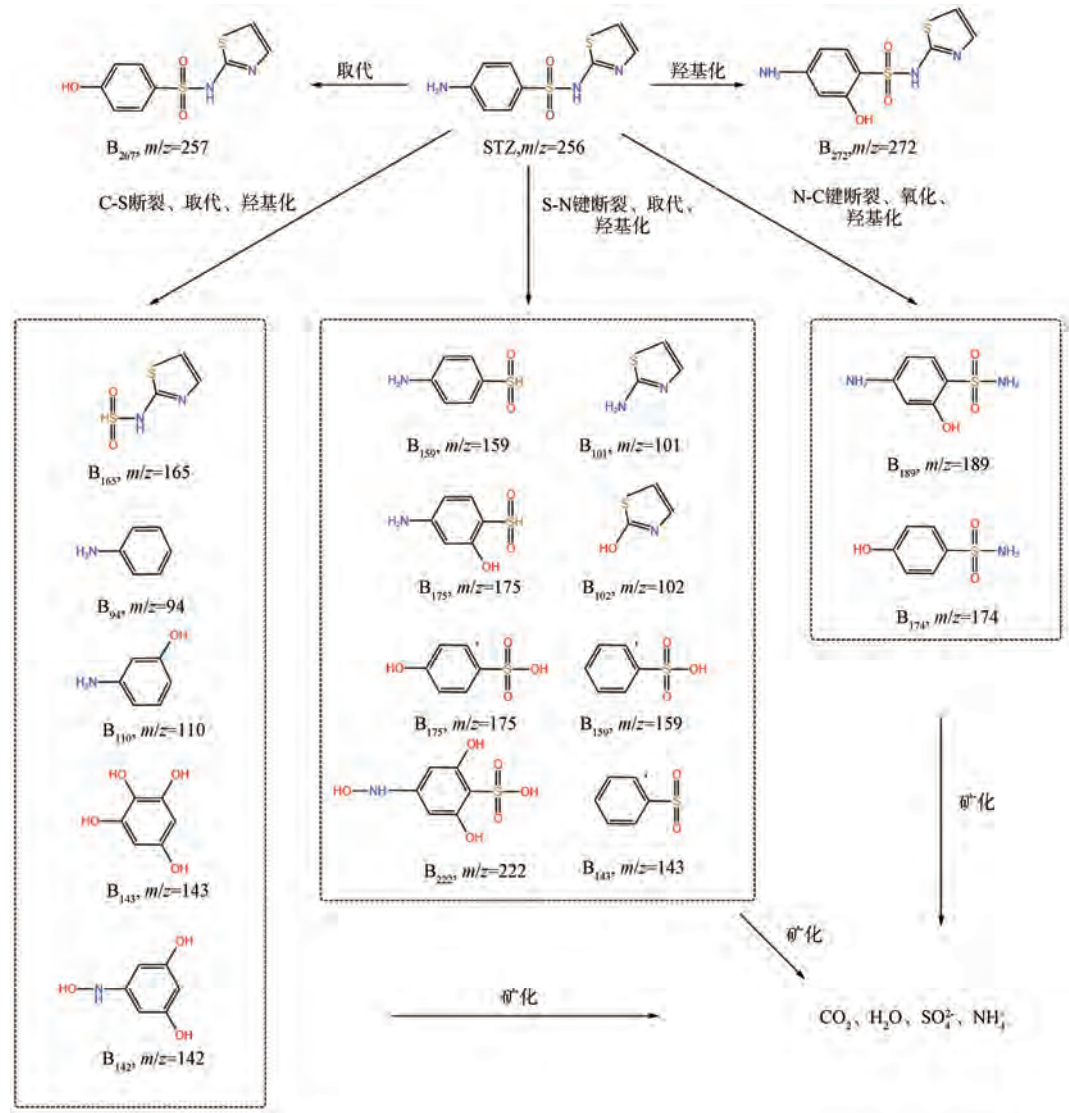


图 8 HA/H₂O₂ 体系降解 STZ 的路径分析

Fig. 8 Path Analysis of HA/H₂O₂ System for STZ Degradation

要是通过 $\cdot\text{OH}$ 引起的^[31]。根据化学点位的断裂位置,主要将降解路径分为4条。第一,STZ 内部化学键不断裂,直接在苯环上发生羟基化反应,以及氨基被取代。6C 上可能取代反应生成 B_{257} ,苯氨基、苯环上可能发生羟基化反应生成 B_{272} 。第二,STZ 内的 C-S 键断裂并进一步反应。 B_{165} 是键断裂后的直接产物;C-S 键断裂后得到的苯胺的 3C 处发生羟基化反应生成 B_{110} ;苯胺上 6C 发生取代反应,9C、4C、

5C 发生羟基化反应生成 B_{143} 。第三,STZ 内的苯磺酰胺结构中的 S-N 键断裂并进一步反应。S-N 键断裂后生成 B_{158} , B_{158} 脱氨基后生成 B_{143} ; B_{143} 的 2S 位置发生羟基化反应生成 B_{159} ;此外, B_{158} 的 6C 发生取代、S-H 键氧化也会生成 B_{175} ; B_{158} 上的 6C 发生羟基取代反应以及 9C、4C 上发生羟基化反应生成 B_{222} 。第四,N-C 键断裂产生磺胺和噻唑后再进一步降解。STZ 的几何优化构型如图 9 所示。

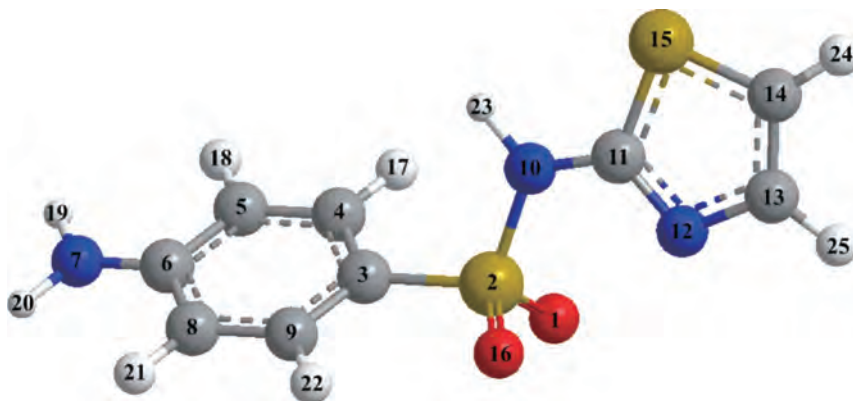


图 9 STZ 的几何优化构型

Fig. 9 Geometric Optimization Configuration of STZ

2. 9 急性毒性评价试验

急性毒性用明亮发光杆菌接触溶液水样与空白水样一段时间(15 min 或 30 min)后的发光值的比值(L/L_0)表示,比值越接近 1,说明毒性越小,比值越小则毒性越大。HA/ H_2O_2 体系降解 STZ 过程中的毒性变化进行测定,结果如图 10 所示。

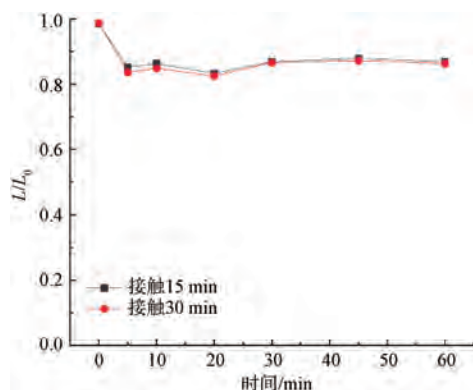


图 10 HA/ H_2O_2 体系降解 STZ 过程中急性毒性变化

Fig. 10 Changes of Acute Toxicity during STZ Degradation by HA/ H_2O_2 System

本试验选用接触 15 min 与接触 30 min 两个代表性时间进行比较,可以更全面准确地评估急性毒性。反应前期溶液表现出轻微的毒性,但此后基本

没有对细菌表现出抑制效果。这可能是在体系降解 STZ 的初期阶段,产生的许多分子量较大的中间产物具有一定的急性毒性^[30],而随着反应的逐步进行,这些中间产物又被逐步分解成了毒性较小的产物。所以,需要考虑有害中间产物的生成可能会增大出水的毒性。

2. 10 在实际水体中的应用

采用污水厂二级出水作为研究对象,进一步考察 HA/ H_2O_2 体系在实际水体中降解污染物效果,将溶液的 pH 值调为 3.0 后,分别向其中投加单独 10 mmol/L 的 HA、单独 10 mmol/L 的 H_2O_2 和 HA/ H_2O_2 体系考察其在 60 min 内对水样中荧光类物质的去除情况。

试验结果如图 11 所示。二级出水的原水中主要由两个典型的特征峰组成,即 $E_x/E_m = 320/420$ nm 的 A 峰和 $E_x/E_m = 260/420$ nm 的 C 峰。使用最大荧光强度(F_{max})测量荧光成分的变化。使用单独 HA 和单独 H_2O_2 可以去除部分水中的荧光类物质,同时投加 HA 和 H_2O_2 时可以大幅提高水中的荧光类物质的去除率。可见 HA/ H_2O_2 体系对实际水体中的荧光类物质的去除效果较好,对于体系在实际

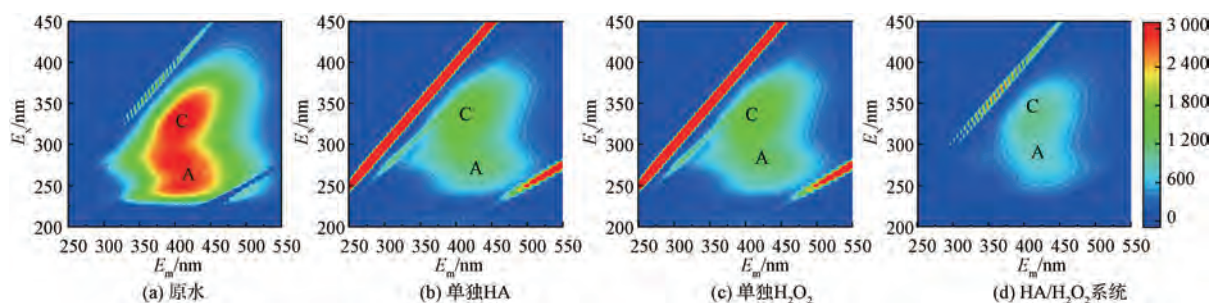


图 11 不同体系对原水中荧光物质的去除

Fig. 11 Different Systems for Fluorescent Substances Removal in Raw Water

水体中的应用具有重要的意义。

3 结论

(1)在 pH 值为 3.0 的条件下,HA/H₂O₂ 体系可以高效降解 STZ,这是因为体系中产生的活性物种·OH 的作用,与其相较之下单独 HA 或单独 H₂O₂ 对 STZ 的降解效果甚微,体系对 STZ 降解效率与 HA 的投加量和 H₂O₂ 的投加量成正比,而与 STZ 的初始浓度成反比。

(2)反应体系中的 pH 通过影响 HA 的形态影响到对体系中 STZ 的降解。当 pH 值为 3.0 时体系对 STZ 的去除率达到最大,随着 pH 的增大降解效率逐渐降低,在 pH 值>7 的条件下对 STZ 的降解效率可以忽略不计,可见体系只适用于酸性环境中。当向反应体系中投加小于 5 mg/L 的 NOM 与未加入前相比对 STZ 的去除率的影响不大;在体系中分别投加 5 mmol/L 的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 可以促进 STZ 的降解,而投加 5 mmol/L 的 Cl⁻ 则会抑制 STZ 的降解。HA/H₂O₂ 体系对污水中荧光类物质具有明显的去除效果,可见 HA/H₂O₂ 体系具有一定的实际应用意义。

(3)检测到了 17 种有机产物,并推测 STZ 主要通过取代反应、羟基化反应等方式逐步被降解;急性毒性试验表明 STZ 经 HA/H₂O₂ 体系降解后出水毒性略微增强。

参考文献

[1] RICHTER D C, HEININGER A, BRENNER T, et al. Bacterial sepsis : Diagnostics and calculated antibiotic therapy [J]. Anaesthetist, 2019, 68: 40–62. DOI: 10.1007/s00101-017-0396-z.

[2] JIANG Z H, CHEN M, LEE X Q, et al. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics from water by phosphogypsum modified biochar composite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 130: 174–186. DOI: 10.1016/j.jes.2022.10.023.

[3] DIAO Y, SHAN R, LI M, et al. Magnetized algae catalyst by endogenous N to effectively trigger peroxodisulfate activation for ultrafast degraded sulfathiazole: Radical evolution and electron transfer[J]. Chemosphere, 2023, 342: 140205. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.140205.

[4] 徐秋鸿, 刘曙光, 姜厦, 等. 长江口近岸地区抗生素抗性基因与微生物群落分布特征[J]. 环境科学, 2023, 44(1): 158–168.

XU Q H, LIU S G, LOU X, et al. Distributions of antibiotic resistance genes and microbial communities in the nearshore area of the Yangtze River estuary[J]. Environmental Science, 2023, 44(1): 158–168.

[5] CHEN K, ZHONG J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2014, 95: 604–612. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.119.

[6] CHEN C Q, ZHENG L, ZHOU J L, et al. Persistence and risk of antibiotic residues and antibiotic resistance genes in major mariculture sites in Southeast China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 580: 1175 – 1184. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.075.

[7] SIDIROKASTRITIS N D, TSANTOULAS I, TANANAKI C, et al. The effect of high hydrostatic pressure on tetracycline hydrochloride and sulfathiazole residues in various food matrices – Comparison with ultrasound and heat treatment [J]. Food Additives & Contaminants, 2022, 39(4): 11–12.

[8] WANG B, GAO B, ZIMMERMAN A, et al. Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to aqueous methylene blue[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 133: 235–242. DOI:10.1016/J.CHERD.2018.03.026.

[9] LI L L, ZHENG X Y, CHI Y H, et al. Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121211. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121211.

[10] YIN F B, LIN S Y, ZHOU X Q, et al. Fate of antibiotics during membrane separation followed by physical-chemical treatment

- processes[J]. Science of the Total Environment, 2021, 759: 143520. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143520.
- [11] LUO C W, MA J, JIANG J, et al. Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻ [J]. Water Research, 2015, 80: 99–108. DOI: 10.1016/j.watres.2015.05.019.
- [12] CHANG X Q, LIN T, CHEN W, et al. A new perspective of membrane fouling control by ultraviolet synergic ferrous iron catalytic persulfate (UV/Fe(II)/PS) as pretreatment prior to ultrafiltration[J]. Science of the Total Environment, 2020, 737: 139711. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139711.
- [13] CHENG H, LI X Y, HUANG C, et al. Accelerated Fe(III)/Fe(II) cycle for rapid elimination of rhodamine B by a novel Mo₂C co-catalytic Fe²⁺/H₂O₂ system [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 393: 136354. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136354.
- [14] ZHANG R L, PINSON A, SAMUNI A. Both hydroxylamine and nitroxide protect cardiomyocytes from oxidative stress[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1998, 24(1): 66–75.
- [15] MANDAL P C, CHAKRABORTY M, DAS S, et al. Kinetics and mechanism of the oxidation of hydroxylamine by a {Mn₃O₄}⁴⁺ core in aqueous acidic media [J]. Dalton Transactions, 2011, 40(37): 9571–9579.
- [16] HASSAN R M. Kinetics and mechanism of oxidation of Tin(II) by Hexachloroiridate(III) in aqueous perchlorate solutions[J]. Chemistry, 1992, 57(2): 326–331.
- [17] ZOU J, MA J, CHEN L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685–11691.
- [18] CHEN L W, MA J, LI X C, et al. Strong enhancement on fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9): 3925–3930.
- [19] CHEN L W, LI X C, ZHANG J, et al. Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17): 10373–10379.
- [20] ROJAS-MANTILLA H D, LAZAREVIĆ A, EMÍDIO E S, et al. Influence of irradiation sources on the efficiency of copper-modified magnetite for photo-Fenton degradation of sulfathiazole [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 18(9): 2723–2732.
- [21] 罗从伟. 紫外/过硫酸盐高级氧化降解典型有机微污染物效能及作用机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- LUO C W. Efficiency and mechanism of typical micro-pollutants degradations by ultraviolet/persulfate process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [22] ZHAO X, JIANG J, PANG S Y, et al. Degradation of iopamidol by three UV-based oxidation processes: Kinetics, pathways, and formation of iodinated disinfection byproducts[J]. Chemosphere, 2018, 221: 270–277. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.162.
- [23] CHOW C H, LEUNG K S. Transformations of organic micropollutants undergoing permanganate/bisulfite treatment: Kinetics, pathways and toxicity[J]. Chemosphere, 2019, 237: 124524. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124524.
- [24] FANG J Y, FU Y, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1859–1868.
- [25] JIN Q Q, WANG H B, HU C, et al. Effects of NOM on the degradation of chloramphenicol by UV/H₂O₂ and the characteristics of degradation products [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191: 108–115. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.014.
- [26] HAN Q, DONG W Y, WANG H J, et al. Effects of coexisting anions on decolorization of azo dye X-3B by ferrate(VI) and a comparative study between ferrate(VI) and potassium permanganate [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108: 74–82. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.01.053.
- [27] POWERS L E, TALLENTIRE A, DAVIES J, et al. The effect of nitrate ion on hydroxyl radical yield in aqueous solutions[J]. International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics Chemistry and Medicine, 1973, 24(6): 637–639.
- [28] WANG S L, YAN L L, GUAN X H, et al. Sulfate-enhanced degradation of rhodamine B in the hydrogen peroxide/hydroxylamine system [J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(4): 1831–1837.
- [29] TARIQ M, MUHAMMAD M, KHAN J, et al. Removal of rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 312: 113399. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113399.
- [30] 李智全. 紫外/NO_x⁻体系降解磺胺噻唑效能及机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2022.
- LI Z Q. The study of the degradation efficiency and mechanism of sulfathiazole in the UV/NO_x⁻ system [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2022.
- [31] CHEN S J, LI Z, WU L S, et al. Corrigendum to “Generation of high-valent iron-oxo porphyrin cation radicals on hemin loaded carbon nanotubes for efficient degradation of sulfathiazole” [J]. Hazard. Mater. 444 (2023) 130402 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 453: 131329. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131329.