

改进紫外消毒工艺去除水中土霉素

赵 纯, 邓慧萍, 商 冉

(长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘 要:通过固体扩散法(SSD)将一定配比的纳米二氧化钛负载在人造沸石上制成复合光催化剂,研究了不同配比的复合光催化剂在 32W 紫外灯照射下对水中土霉素的去除效果,比较了 UV、UV/TiO₂(P25)、UV/沸石及 UV/复合光催化剂对土霉素的降解效果,探讨了复合光催化剂投加量、土霉素起始浓度、起始 pH 值对降解效果的影响。结果表明:10%的纳米二氧化钛和 90%的人造沸石制成的复合光催化剂材料在 UV 照射下对土霉素及 TOC 具有最佳的去除效果,对于初始浓度为 50 mg/L 的土霉素水溶液,复合光催化剂投加 300 mg/L,UV 照射 150 min 即可将土霉素去除 99%以上,其去除效果不受土霉素起始浓度的影响,在酸性和弱碱性环境下(pH=2~10),UV/复合光催化剂 120 min 对土霉素的去除效果均可达 95%以上,但 pH>10 后,其去除效果迅速下降。

关键词:土霉素;光催化氧化;纳米二氧化钛;人造沸石

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1674-4764(2009)02-0152-05

Removal of Oxytetracycline in Water by Improved UV Disinfection Process

ZHAO Chun, DENG Hui-ping, SHANG Ran

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: The removal of oxytetracycline (OTC) in water by UV, UV/TiO₂, UV/Zeolite, and UV/Composite photocatalyst with different ratio was investigated respectively with a 32W low-voltage mercury lamp. The effects of composite photocatalyst concentration, initial OTC concentration and pH value on degradation were also investigated. It was shown that the UV/Composite photocatalyst with 10% TiO₂ and 90% Zeolite was an effective one to remove OTC in water. And in a solution with 50 mg/L OTC in ultrapure water the OTC was removed by 99% within 120 min with the help of 300 mg/L composite photocatalyst. The degradation of OTC by UV/Composite photocatalyst was little influenced by its initial concentration, but influenced by its initial pH. In the environment with pH=2~10, the OTC was removed by more than 95% within 120 min with the help of UV/Composite photocatalyst, when the pH is above 10, the removal rate is rapidly decreased.

Key words: oxytetracycline; photocatalysis; nanometer titanium dioxide; artificial zeolite

土霉素(OTC)又称为氧四环素,属于四环素类广谱抗生素,作为抗菌剂和生长因子被广泛地应用于药物治疗和畜牧养殖业。每天都有大量的土霉素通过人体或动物排泄,制药厂废水的不完全处理排放,最后随同地表径流被释放到环境中^[1-3]。我国城

乡养殖业发达,由于四环素类抗生素在养殖业中的滥用^[4-5],如果不能妥善处理,使其在环境中不断积累,必将危害到整个生态系统的安全。毒理学研究证明,土霉素不但对环境中的微生物、两栖动物、鱼类具备慢性毒性,还能导致环境中细菌的抗药性增

收稿日期:2008-10-15

基金项目:建设部水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2008ZX07425-007)

作者简介:赵纯(1982-),男,长江水环境教育部重点实验室博士研究生,主要从事光催化水处理理论与技术研究,(E-mail)pureson@163.com。

加,从而危害人类的安全^[6-9]。而常规的污水生物处理工艺及自来水厂处理工艺对于抗生素类药物污染难以有效去除^[10-11],已有的研究表面,无论是活性污泥法、生物滤池还是加氯消毒工艺都无法有效去除水中的四环素类抗生素^[12]。

目前,紫外消毒工艺作为一种成熟的消毒技术已经较为广泛地应用在污水和给水处理领域,其通常作为水处理中最后一道工艺,用于杀灭水中的致病微生物。四环素类抗生素具有较好的光解性,但是光解后会生成毒性更强的中间产物,且主体的四环结构依然存在^[13-14]。因此,仅仅采用紫外线对四环素类抗生素进行光解,并不能消除其环境危害。本研究拟使用对土霉素具有较好吸附性能的人造沸石负载纳米二氧化钛制成复合光催化剂,辅助紫外消毒工艺去除水中的土霉素。此种改进的工艺,不但可以将土霉素吸附在沸石表面,使之充分降解,还可以利用纳米二氧化钛光催化活性,产生强氧化性物质羟基自由基,破坏土霉素的四环结构,彻底消除其生态毒性。本研究从基础角度考察了不同配比的复合光催化剂,在低压紫外汞灯的照射下对土霉素的降解和 TOC 的去除情况,比较了单纯使用 UV、UV/TiO₂、UV/人造沸石以及 UV/复合光催化剂对土霉素的去除效果。同时,探讨了复合光催化剂投加量、土霉素起始浓度和起始 pH 值对降解效果的影响。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器及试剂

高效液相色谱仪(LC-2010AHT,岛津公司,日本),总有机碳分析仪(TOCVCPH,岛津公司,日本)。盐酸土霉素标准品(CAS no. 2058-46-0),购自上海艾德生物科技有限公司,纳米二氧化钛 P-25,70%锐钛矿型,30%金红石型,比表面积 50 m²/g,平均粒径 30 nm,购自德国 Degussa 公司,人造沸石(化学纯)40-50目,钙离子交换能力 ≥ 25.0 mg/g,草酸(优级纯),NaOH, HCl,无水乙醇等其他试剂都为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 沸石负载纳米 TiO₂ 复合光催化剂的制备

通过固体扩散法(SSD)将纳米二氧化钛负载在人造沸石上。将不同配比的纳米二氧化钛和人造沸石放入刚玉臼中,倒入无水乙醇作为溶剂,用杵研磨,使两者相互混合分散均匀,直到无水乙醇全部挥发为止,然后将材料在 110 °C 干燥箱中干燥后,放入马福炉,在 450 °C 灼烧 6 h,然后就得到了不同纳米 TiO₂ 负载比例的复合光催化剂^[15]。

1.3 实验装置

反应器为直径为 105 mm,高为 40 mm 的玻璃器皿,有效容积 300 ml,放置在磁力搅拌器上。在

玻璃器皿上方 100 mm 处平行放置 2 根同样型号的紫外杀菌灯管(美国 Light Sources 公司,单灯功率 16 W,主波长 254 nm),模拟污水处理中的紫外消毒装置,并用遮光罩将整个反应器罩住,防止其他光源的干扰,同时在反应器皿中插入一根通气管,并将其另一端连接到一台微型空气泵上。

1.4 实验方法

称取土霉素标注样品,用实验室制超纯水(Millipore Milli-Q water)配成 50 mg/L 的储备液。试验在反应器中分批进行,室温条件下,取 200 ml 的土霉素水溶液加入反应器后,在磁力搅拌的条件下,用 NaOH 和 HCl 调节 pH 到一定值,然后加入一定量的纳米二氧化钛或自制复合光催化剂,启动紫外灯管和曝气空气泵,于不同的反应时间取样,离心分离,入冰箱避光 4 °C 冷藏,待分析。

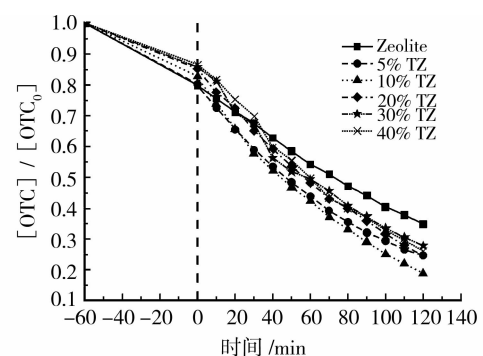
1.5 分析方法

样品过 0.45 μm 滤膜,进行液相色谱检测(LC-2010AHT 液相色谱仪,日本岛津公司),以峰面积对照标准曲线,得到样品的土霉素含量 HPLC 检测条件:色谱柱:shim-pack VP-ODS(250 mm×4.6 mm i. d.)。流动相 A:0.01 mol/L 的草酸缓冲溶液,流动相 B:乙腈:甲醇=2:1(体积比);柱温:35 °C;流速 0.8 mL/min;检测波长:355 nm;进样量:20 μL。TOC 分析采用总有机碳分析仪(TOCVCPH,日本岛津公司)。

2 结果与讨论

2.1 最佳纳米二氧化钛负载量的确定

50 mg/L 的土霉素溶液在通气搅拌的条件下,分别投入不同配比 100 mg/L 的复合光催化剂,先在避光的条件下,暗反应 1 h,然后启动紫外灯管,光反应 2 h,其结果如图 1 所示。由图 1 可知,在暗反应阶段,即不发生光催化反应的情况下,其去除率主要依赖沸石的吸附去除,因此沸石含量越高,土霉素的去除率就越高。当进入光反应阶段以后,主要依靠纳米二氧化钛的光催化降解作用,此时的反应动力学符合拟一级动力学模型。



注:土霉素初始浓度为 50 mg/L,各种配比复合光催化剂 TiO₂/Zeolite 投加量为 100 mg/L。

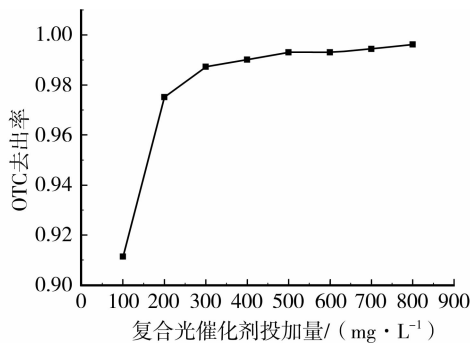
图 1 不同配比复合光催化剂对土霉素的去除效果

表 1 不同配比复合光催化在光反应阶段降解 OTC 的拟一级动力学模型拟合参数

材料	K/min^{-1}	R^2
Zeolite	0.007	0.997 5
5% TiO ₂ /Zeolite	0.010	0.999 2
10% TiO ₂ /Zeolite	0.012	0.997 2
20% TiO ₂ /Zeolite	0.010	0.997 1
30% TiO ₂ /Zeolite	0.009	0.995 9
40% TiO ₂ /Zeolite	0.010	0.996 6
50% TiO ₂ /Zeolite	0.011	0.997 4

由图 1 和表 1 可知,10%的纳米二氧化钛和 90%的人造沸石构成的复合光催化剂在 254 nm 紫外线照射下对土霉素具有最佳的去除效果。此时,复合光催化材料优化了沸石的吸附性能和纳米二氧化钛的光催化氧化性能,使两者起到最佳的协同作用。

2.2 最佳复合光催化剂投加量的确定



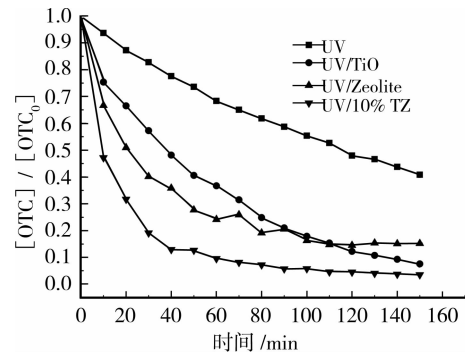
注:土霉素初始浓度为 50 mg/L,反应时间 150 min

图 2 不同复合光催化剂投加量对土霉素的去除

由图 2 可知,在 UV 的照射下,对于初始浓度为 50 mg/L 的土霉素水溶液,当复合光催化剂投加量达到 300 mg/L 时,150 min 即可将水中土霉素去除 99% 以上。

2.3 4 种工艺对土霉素的去除效果对比

OTC 初始浓度 50 mg/L,在通气搅拌的条件下,UV、UV/TiO₂、UV/Zeolite、UV/(10% TiO₂/Zeolite)四种处理工艺对 OTC 的降解效果如图 3 所示。固体投加量分别为 TiO₂ (50 mg/L), Zeolite (450 mg/L), 10% TiO₂/Zeolite (500 mg/L)。由图 3 可知,在沸石和二氧化钛等当量投加的情况下,UV/(10% TiO₂/Zeolite)对水中的土霉素具有最佳的去除效果,UV/TiO₂ 法其次,UV/Zeolite 再次,单纯使用 UV 最差。



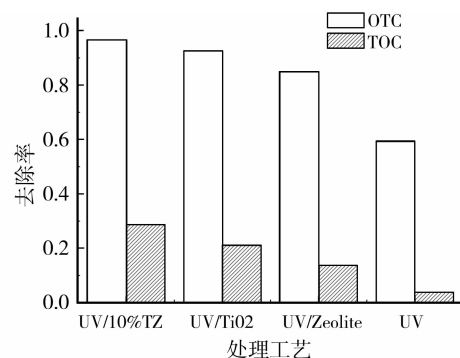
注:土霉素初始浓度为 50 mg/L

图 3 不同处理工艺对土霉素的降解

实验结果说明,将纳米二氧化钛通过固体扩散法负载在沸石上,不但可以发挥二氧化钛的光催化活性,对土霉素进行光催化氧化降解,同时还可以利用沸石对土霉素的吸附性能,加快土霉素的去除。因此,使用复合材料对土霉素的去除效果比单纯使用纳米二氧化钛或沸石要好。

2.4 4 种工艺对总有机碳(TOC)的去除对比

由于土霉素等四环素类物质有着非常稳定的结构,已有的研究表明,其四环结构在各种氧化降解过程中很难打开,因此其 TOC 去除率一直很低。JIAO Shaojun 等使用 500 W 高压汞灯模拟土霉素在自然环境中的降解情况,发现土霉素具有很好的光降解性,整个反应过程符合一级反应动力学模型,但在土霉素降解 90% 的光降解过程中,TOC 仅降低 13.5%,并生成了比反应物更毒的中间产物^[14]。Ilza Dalmázio 使用臭氧对和土霉素具有相似结构的四环素进行氧化,120 min 后,在四环素几乎完全去除的情况下,TOC 仅去除了 5%^[16]。



注:土霉素初始浓度为 50 mg/L,反应时间 120 min。

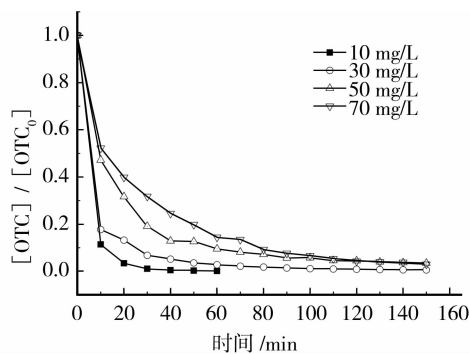
图 4 不同处理工艺对土霉素和 TOC 的去除率

因此,对 TOC 的去除情况比较也是评价四环素类物质降解效果的一个重要参数,由图 4 可知,在 UV/(10% TiO₂/Zeolite), UV/TiO₂ 在对土霉素去除率相近的情况下,前者对 TOC 的去除率要优于后者,更远远优于 UV/Zeolite 和 UV 这两种反应工

艺。且在停止搅拌以后,复合光催化剂静止几分钟即可从水溶液中沉淀分离,而单纯使用纳米二氧化钛时,后者需要几天才开始发生沉淀。因此复合光催化剂更适合在实际工程中使用。

2.5 土霉素起始浓度对降解效果的影响

从图5可知,在投加相同质量的复合光催化剂10%TiO₂/Zeolite的情况下,在反应初期,对土霉素的去除率随着土霉素初始浓度的升高而降低,且不同浓度间去除率相差较大。而在反应中后期,随着反应的进行,土霉素去除率的差距不断缩小,最终,不同起始浓度的土霉素在光反应150 min后,具有几乎相近的去除率。分析原因,很可能是初期的去除机理主要依赖于沸石的吸附作用,因为光催化剂纳米二氧化钛负载在沸石的外表面,此时吸附在沸石外表面的土霉素还比较少,纳米二氧化钛和土霉素并未产生有效的接触,底物浓度低,此时,光催化降解作用可忽略不计。因此,由于复合光催化剂吸附动力学系数受土霉素起始浓度的影响很大,表现在其初期去除效果受土霉素初始浓度的影响较大。



注:复合光催化剂10%TiO₂/Zeolite投加量为500 mg/L

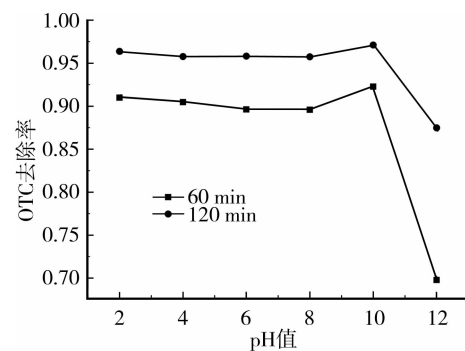
图5 不同土霉素起始浓度对去除效果的影响

而在反应的中后期,沸石表面的吸附位逐渐达到饱和,吸附去除作用逐渐减弱,同时,负载在沸石表面的纳米二氧化钛和吸附在沸石表面的土霉素产生了有效的接触,作为反应底物的土霉素浓度大大增加,因此,纳米二氧化钛的光催化氧化作用不断加强,并成为土霉素去除的主导因素。由表1可知,此时的光反应动力学可用拟一级反应动力学模型拟合,根据拟一级反应动力学的特征,此时土霉素的去除效果不再受初始浓度的影响,因此在反应中后期,不同起始浓度土霉素的去除差距逐渐缩小并最终接近。由上可知,使用复合光催化剂辅助紫外消毒工艺处理水中土霉素,可以有效地抵抗冲击负荷,灵活满足不同浓度土霉素的处理要求。

2.6 起始pH值对土霉素降解效果的影响

由图6可知,土霉素的去除率在pH值2到8区

间几乎相同,而在pH=10时,略有上升,在pH=12时,迅速下降。这是因为土霉素在不同的pH条件下,会转化为不同的离子形态。在酸性条件下,会得到一个H⁺,带正电荷;中性条件下,不带电荷;偏碱性条件下(pH=10),失去一个H⁺,带一个负电荷;碱性条件下(pH=12),失去两个H⁺,带两个负电荷。已有的研究证明,土霉素在碱性条件下,稳定性会降低,这是因为带负电的土霉素分子,其环上的高电子云密度区域更容易吸引·OH的攻击^[14, 17]。



注:土霉素初始浓度为50 mg/L,复合光催化剂10%TiO₂/Zeolite投加量为500 mg/L。

图6 不同起始pH对土霉素去除效果的影响

而土霉素去除率在pH值为12时的迅速下降,则是因为光催化剂表面在碱性条件下也是呈现负电性,此时由于土霉素具有较高的负电荷,两者互相排斥,有效接触机会降低,因此去除率迅速下降。

综上所述,使用对土霉素具有较好吸附性能的人造沸石负载纳米二氧化钛制成复合光催化剂,辅助紫外消毒工艺去除水中的土霉素,是一种具有应用前景的水处理技术,此种技术只需要改造现有污水处理厂的紫外消毒工艺即可实现。本研究的下一步工作将重点考察在各种干扰物质存在的情况下,此种改良工艺对土霉素的去除情况。

3 结论

1) 固体扩散法是一种有效的将纳米TiO₂负载在沸石上的方法。负载后光催化剂相比纳米二氧化钛更容易从水溶液中分离。

2) 10%的纳米二氧化钛和90%的人造沸石构成的复合光催化剂相比其他配比,对土霉素具有最佳的去除效果。

3) UV/(10%TiO₂/Zeolite)比UV、UV/TiO₂、UV/Zeolite对水中的土霉素具有更佳的去除效果,且能较为有效地去除TOC。

4) 对于初始浓度为50 mg/L的土霉素水溶液,

复合光催化剂投加量为 300 mg/L, 光催化反应 150 min 即可将土霉素去除 99% 以上。

5) 复合光催化剂光催化降解的效果不受土霉素起始浓度的影响。

6) pH 对土霉素的光催化降解有一定影响, 最佳 pH 值为 10。

参考文献:

- [1] MADDEN J C, ENOCH S J, HEWITT M, et al. Pharmaceuticals in the environment: Good practice in predicting acute ecotoxicological effects[J]. *Toxicology Letters*, 2009, 185(2): 85-101.
- [2] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [3] HEBERER T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(1-2): 5-17.
- [4] 刘新程, 董元华, 王辉. 江苏省集约化养殖畜禽排泄物中四环素类抗生素残留调查[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3): 1177-1182.
- LIU XIN-CHENG, DONG YUAN-HUA, WANG HUI. Residues of tetracyclines in animal manure from intensive farm in Jiangsu Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 1177-1182.
- [5] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和田间土壤中四环素类抗生素残留[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(3): 69-73.
- ZHANG HUI-MIN, ZHANG MING-KUI, GU GUO-PING. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from North Zhejiang Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3): 69-73.
- [6] BROOKS B W, MAUL J D, BELDEN J B. Antibiotics in aquatic and terrestrial ecosystems [M]. Academic Press, 2008: 210-217.
- [7] 张浩, 罗义, 周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 407-413.
- ZHANG HAO, LUO YI, ZHOU QI-XING. Research advancement of eco-toxicity of tetracycline antibiotics [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 407-413.
- [8] 冯新, 韩文瑜, 雷连成. 细菌对四环素类抗生素的耐药机制研究进展[J]. *中国兽药杂志*, 2004, 38(2): 38-42.
- FENG XIN, HAN WEN-YU, LEI LIAN-CHENG. Advanced research in the bacterial resistance mechanisms of tetracycline [J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2004, 38(2): 38-42.
- [9] 俞道进, 曾振灵, 陈杖榴. 四环素类抗生素残留对水生态环境影响的研究进展[J]. *中国兽医学报*, 2004, 24(5): 515-517.
- YU DAO-JIN, ZENG ZHEN-LIN, CHEN ZHANG-LIU. Research progress of aqueous ecology-environment influence by tetracycline antibiotics remain [J]. *Chinese Journal of Veterinary Science*, 2004, 24(5): 515-517.
- [10] MOMPELAT S, LEBOT B, THOMAS O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water [J]. *Environment International*, In Press, Corrected Proof.
- [11] TERNES T A, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*. 2002, 36(17): 3855-3863.
- [12] 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.
- [13] JIAO S, ZHENG S, YIN D, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(3): 377-382.
- [14] JIAO S, ZHENG S, YIN D, et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(7): 806-813.
- [15] DURGAKUMARI V, SUBRAHMANYAM M, SUBBA RAO K V, et al. An easy and efficient use of TiO₂ supported HZSM-5 and TiO₂ + HZSM-5 zeolite combinate in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 234(1-2): 155-165.
- [16] DALMIO I, ALMEIDA M O, AUGUSTI R, et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18(4): 679-687.
- [17] LI K, YEDILER A, YANG M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 473-478.

(编辑 王秀玲)