



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2403440

引用格式:李坤,李嘉兴,焦蒙,等. $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金对磺胺嘧啶的降解性能[J]. 科学技术与工程, 2025, 25(10): 4377-4385.

Li Kun, Li Jiaxing, Jiao Meng, et al. Degradation properties of $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloys to sulfadiazine[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(10): 4377-4385.

环境科学、安全科学

$Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金对磺胺嘧啶的降解性能

李坤,李嘉兴,焦蒙,曾浩宇,刘世杰,杨娟*

(西南林业大学生态与环境学院,昆明 650244)

摘要 抗生素为水环境中新型污染物,对水生生态环境以及人类的健康有潜在的威胁。针对磺胺类抗生素难降解氧化且并不能完全被污水处理厂高效去除,构建 $Fe_{78}Si_9B_{13}/H_2O_2$ 体系高效环保降解磺胺类抗生素污染。通过一系列不同的实验参数实验筛选出, $Fe_{78}Si_9B_{13}/H_2O_2$ 体系作为高效降解磺胺嘧啶(sulfadiazine,SDZ)的最佳工艺。实验结果表明,在 $pH=2$, $H_2O_2=50\ \mu mol/L$,温度为 $25\ ^\circ C$ 时,能使 $250\ \mu g/L$ SDZ 在 4 min 内 100% 降解,其表观速率常数(K_{obs})可达 $0.99\ min^{-1}$,其体系中去除 SDZ 的活化能为 $25.42\ kJ/mol$ 。淬灭剂实验证明 $Fe_{78}Si_9B_{13}/H_2O_2$ 体系降解 SDZ 的关键活性物质是羟基自由基($\cdot OH$)。通过高分辨鉴定中间体以及对中间体进行毒性评估,结果表明所有中间体相比母本都大幅度减少或无害。此外,通过实际水体降解实验,验证了该氧化降解体系实际应用潜力。

关键词 铁基非晶合金;磺胺嘧啶;高级氧化法;水处理

中图分类号 X703.1; 文献标志码 A

Degradation Properties of $Fe_{78}Si_9B_{13}$ Amorphous Alloys to Sulfadiazine

LI Kun, LI Jia-xing, JIAO Meng, ZENG Hao-yu, LIU Shi-jie, YANG Juan*

(School of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650244, China)

[Abstract] Antibiotics are new pollutants in water environment, which have potential threat to aquatic ecological environment and human health. Considering that sulfanilamide antibiotics are difficult to degrade and oxidize and cannot be effectively removed by sewage treatment plants, $Fe_{78}Si_9B_{13}/H_2O_2$ system was constructed to efficiently and environmentally degrade sulfanilamide antibiotic pollution. $Fe_{78}Si_9B_{13}/H_2O_2$ system was selected as the best process for efficient degradation of SDZ(sulfadiazine) through a series of experiments with different experimental parameters. The experimental results show that $250\ \mu g/L$ SDZ can be degraded 100% within 4 min at $pH=2$, $H_2O_2=50\ \mu mol/L$ and temperature $25\ ^\circ C$, and its apparent rate constant (K_{obs}) can reach $0.99\ min^{-1}$. The activation energy of SDZ removal in the system is $25.42\ kJ/mol$. The quenching agent experiments show that the key active substance of $Fe_{78}Si_9B_{13}/H_2O_2$ system degrades SDZ is hydroxyl radical ($\cdot OH$). Through high resolution identification of intermediates and toxicity assessment of the intermediates, the results show that all intermediates are substantially reduced or harmless compared to the mother. In addition, the practical application potential of the oxidation degradation system is verified through the actual water degradation experiment.

[Keywords] iron based amorphous alloy; sulfadiazine; advanced oxidation process; water treatment

磺胺类药物由于其抑菌及生长促进作用,被广泛用于畜禽养殖业。这类抗生素已在废水、地表水以及地下水中被检测到^[1]。例如,在北京市地表水环境中磺胺类抗生素平均浓度可达 $136\ ng/L$ ^[2]。这些抗生素的残留会对环境中微生物造成耐药性以及对人类的身体健康会造成潜在威胁。尽管污

水处理厂采取措施去除,然而,磺胺类抗生素还是在污水处理厂能高频率和高含量被检测出^[3]。

近年来,为了解决这些问题,研究人员研发了许多新型材料,运用高级氧化技术(advanced oxidation process,AOPs)来有效去除污染物。Fenton 氧化作为无毒、简单、最有效和最受关注的 AOPs 之一,

收稿日期:2024-05-09; 修订日期:2025-01-03

基金项目:国家自然科学基金(22166033);云南省科技厅基金(202101AT070046,202101BD070001-112,202203AC100001);云南省兴滇英才支持计划(990124083)

第一作者:李坤(1995—),女,汉族,山西洪洞人,硕士研究生。研究方向:污染降解。E-mail:likunhydx2016@163.com。

*通信作者:杨娟(1982—),女,侗族,云南昆明人,博士,副研究员。研究方向:污染降解。E-mail:phdyangjuan@foxmail.com。

其氧化降解机理是在酸性条件下加入芬顿试剂(铁基材料与双氧水),通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)降解污染物^[4]。然而,传统的均相 Fenton 反应在应用中存在两个关键性缺陷,包括工作 pH 范围窄(2~4)以及产生的污泥的后处理,极大地限制了其实际应用。为了克服这些缺点,采用固体催化剂代替可溶性铁盐的非均相 Fenton 工艺成为研究人员的重点。铁基非晶合金一种原子呈长且无序同时非晶态合金不存在晶界和位错等缺陷,导致其能表现出使催化活性中心均匀地分布在非晶合金的表面的材料。因铁非晶态合金的亚稳结构使得其处于较高的能量状态,所以具有较高的催化活性,比晶态合金更容易促进反应的进行^[5-6]。目前,Tang 等^[7]用 Fe-Si-B 非晶合金还原高效降解偶氮染料,其表面归一化速率分别是 300 目铁粉降解的 60 倍和 1 300 倍;Zhang 等^[8]利用 Fe-Si-B 非晶合金作为催化剂构成类芬顿体系在中性条件下降解水杨酸,其降解效率可达 0.0166 min^{-1} ,是合金降解速率的 4 倍且在 10 次循环后降解速率相比第一次又提高了 1.7 倍。从原理上讲,铁基非晶合金对水中有机物污染降解其实有两种途径,一种就是利用高级氧化技术高效降解有机物,还有一种是 Fe^0 直接还原降解有机物,这两种降解体系都具有广谱性。因此,尽管对于铁基非晶合金降解有机物研究取得众多有意义成果,但相比数量庞大的水环境有机污染,铁基非晶合金的应用潜力还未被完全开发。

现使用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (Fe-Si-B) 作为催化剂,利用高级氧化技术高效降解磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ),验证 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解抗生素废水是一种高效环保的工艺。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

通过 EMXplus-6/1 型电子顺磁共振波谱仪(德国 Bruker)测定自由基,羟基自由基捕获剂是 DMPO;通过 UltiMate 3000 型超高效液相色谱-三重四极杆质谱串联(TSQ ENDURA,美国 Thermo Fisher)测磺胺嘧啶浓度,测试条件为:电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)、正离子扫描、多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM);通过 ACQUITY 型超高效液相-飞行时间三重四极杆(美国 Waters Xevo G2-XS QTof)测定磺胺嘧啶降解中间产物,测试条件为:0.2 mL/min 流速、柱温 30°C 、5 μL 进样量;通过 Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM 德国)测得材料降解前后表面形貌变化;通过 Miniflex 600 型 X 衍射仪(XRD 日本 Rigaku)测材料结构,测

试条件:扫描角度范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$;通过 Multi N/C 3100 型 TOC 总有机碳分析仪(德国耶拿)测定水样中总有机碳的浓度。

磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、叔丁醇(tert-butyl alcohol, TBA)、碘化钾(potassium Iodide, KI)、氟化钠(sodium fluoride, NaF)、氯化硝基四氮唑蓝(nitrotetrazolium blue chloride, NBT)、2,2-联吡啶(BPY)、单宁酸、没食子酸(Sigma-Aldrich 公司)、富丽酸(巴斯夫生物科技有限公司)、碳酸氢钠、氢氧化钠、硝酸钠和双氧水(H_2O_2 , 30%),本次实验所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 磺胺嘧啶的降解实验

降解实验在被锡纸包裹的 250 mL 蓝盖瓶中进行,将一定量的铁基非晶合金催化剂加入含有磺胺嘧啶的 200 mL 溶液中,同时用 0.1 mmol/L HCl 和 0.1 mmol/L NaOH 调节 pH。在预定时间采集 1.0 mL 样品,并使用 0.22 μm 有机系滤膜过滤,之后采用超高效液相色谱-三重四极杆质谱串联分析抗生素浓度。降解过程按照拟合的一阶动力学公式进行拟合,公式为

$$C_t/C_0 = \exp(-Kt) \quad (1)$$

式(1)中: C_0 为初始抗生素浓度; C_t 为 t 时刻抗生素浓度; K 为反应速率常数, min^{-1} 。

1.2.2 样品采集

如图 1 所示,在昆明市主城区采集 4 种不同水体样本(S1 为河水、S2 为污水处理厂尾水、S3 为滇池水和 S4 为养殖废水),每个采集样本都是典型干燥天气的混合物。水样采集运回实验室后经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后在 24 h 内进行实验。

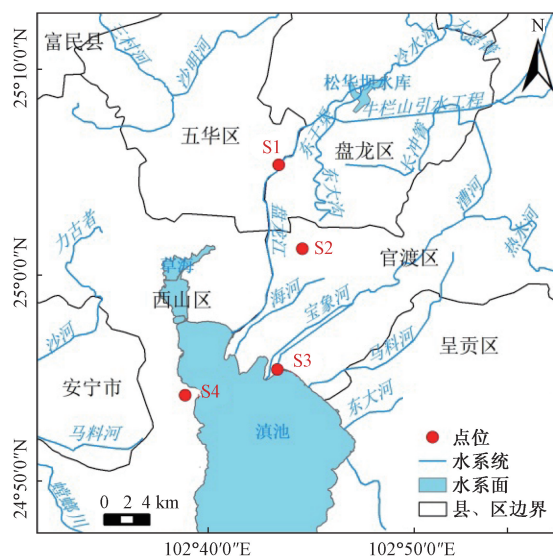


图 1 采样图

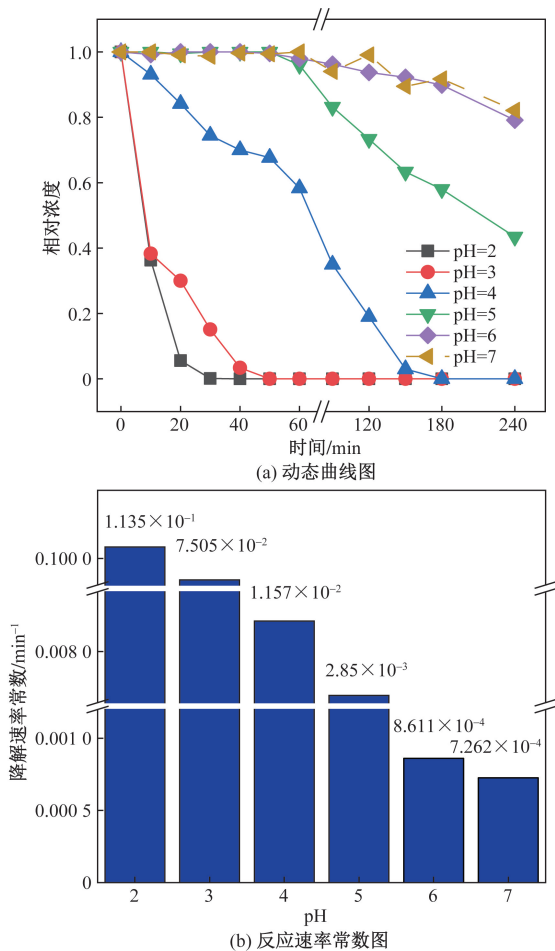
Fig. 1 Sampling diagram

2 结果与分析

2.1 Fe-Si-B/H₂O₂降解SDZ实验

2.1.1 pH对降解效果的影响

由芬顿反应原理可知,pH为芬顿反应最主要的因素之一^[9-10],且芬顿反应是在酸性条件中反应。结合Fe-Si-B可以在中性条件下降解其他有机污染物^[8],本次实验为探究Fe-Si-B/H₂O₂降解SDZ的最佳降解条件以及实际应用的潜能,探究了pH为2~7对降解效果的影响。如图2(a)所示,在pH为2~7中Fe-Si-B/H₂O₂降解SDZ的最佳条件为pH=2,但在pH=7的条件下SDZ也降解了17.91%。图1(b)可明显看出,随着pH的增加,SDZ的降解速率常数迅速下降。结果表明在pH为2~7的条件下Fe-Si-B/H₂O₂体系都可以发生降解SDZ反应,最佳条件pH=2。

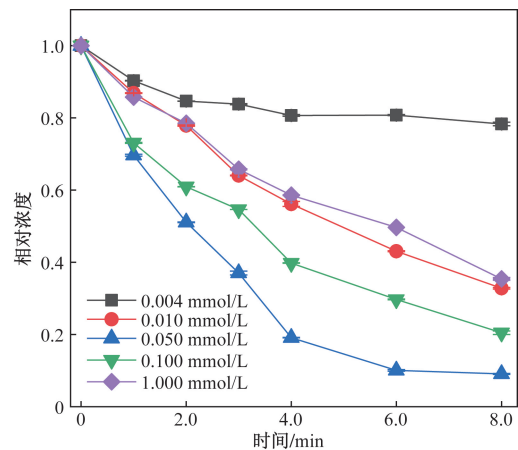
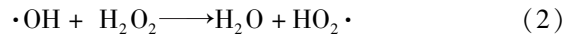


实验条件:[Fe-Si-B]₀ = 0.5 g/L, [H₂O₂]₀ = 1 mmol/L, [SDZ]₀ = 250 μg/L, T = 20 °C

图2 不同pH对Fe-Si-B/H₂O₂降解SDZ的影响
Fig. 2 Effects of different pH on Fe-Si-B/H₂O₂ degradation of SDZ

2.1.2 H₂O₂浓度对降解效果的影响

根据芬顿反应原理,Fe²⁺催化剂活化过氧化氢产生羟基自由基,因此过氧化氢浓度是芬顿反应最重要的因素,过氧化氢浓度的选择非常重要^[11-12]。如图3所示不同过氧化氢浓度对降解效果的影响。结果表明,在H₂O₂浓度从0.004 mmol/L增加到0.05 mmol/L时,SDZ的降解效率都是随着过氧化氢浓度增加降解率提高,SDZ降解率提高了69.04%;但随着H₂O₂浓度继续增加到1 mmol/L,SDZ降解效果下降了26.01%。这些现象与Jin等^[10]研究现象一致。这可能由于H₂O₂初始投加量较低时,H₂O₂的分解不能产生足够量的·OH,导致污染物去除不完全。因此,增加体系中H₂O₂的投加量相当于增加体系中·OH的量,加速了抗生素的去除。然而,需要注意的是,过量的H₂O₂可能会将高活性的·OH转化为其他低活性、高选择性的自由基,如式(2)中所示的过氧化氢自由基(HO₂·)。

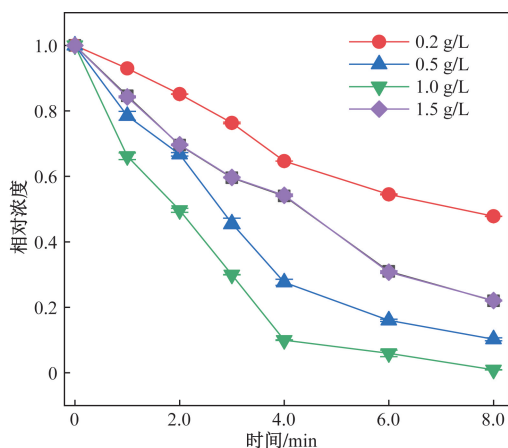


实验条件:[Fe-Si-B]₀ = 0.5 g/L, pH = 2, [SDZ]₀ = 250 μg/L, T = 20 °C

图3 不同H₂O₂浓度对Fe-Si-B/H₂O₂降解SDZ的影响
Fig. 3 Effects of different H₂O₂ concentrations on Fe-Si-B/H₂O₂ degradation of SDZ

2.1.3 铁基非晶合金使用量对降解效果的影响

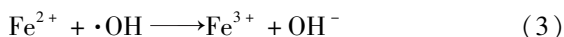
铁基非晶合金作为催化剂是降解体系实验中重要的参数。如图4所示,不同铁基非晶合金使用量对降解效果的影响。在该降解体系中SDZ的去除率随着铁基非晶合金材料从0.2 g/L添加到1 g/L,去除率提高46.86%。这是因为铁基非晶合金释放更多的Fe²⁺刺激H₂O₂分解生成大量的·OH,从而加速了抗生素的去除。然而,铁基非晶合金用量进一步增加到1.5 g/L时,SDZ的降解率下降了21.10%。这与Gomathi等^[13]的研究相似,在较高的铁基非晶合金用量下,抗生素去除率降低的原因



实验条件: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 2$,
 $[\text{SDZ}]_0 = 250 \mu\text{g/L}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

图4 不同催化剂用量对 Fe-Si-B/ H_2O_2 降解 SDZ 的影响
 Fig. 4 Effects of different catalyst usage on Fe-Si-B/ H_2O_2 degradation of SDZ

一方面可能是随着铁基非晶合金的溶解, 溶液 pH 升高, 导致 Fe^{2+} 活性降低; 另一方面, 如式(3)所示, 在较高的铁基非晶合金用量下, 过量的 Fe^{2+} 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除也会导致抗生素去除效率的降低同时也会增加对水生环境造成二次污染的风险^[14]。



2.1.4 温度对降解效果的影响

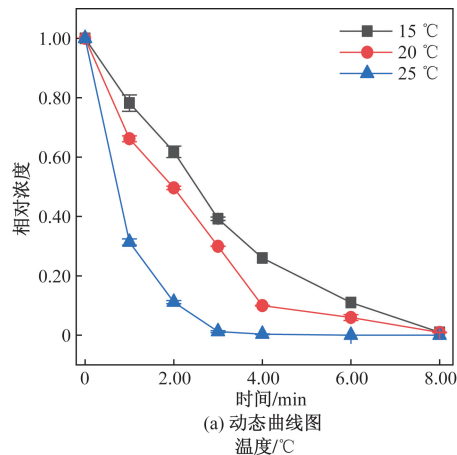
如图5所示, 温度对 SDZ 氧化降解的影响及其去除活化能。从图5(a)可以看出, 随着温度从 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 该降解体系的 SDZ 去除率从 73.99% 提高到 99.67%。这种现象是由于随着温度的升高, H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的速度更快, 抗生素与 $\cdot\text{OH}$ 之间频繁碰撞^[15]。利用以下阿伦尼乌斯方程如式(4)所示, 得到 SDZ 去除的活化能为 25.42 kJ/mol。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

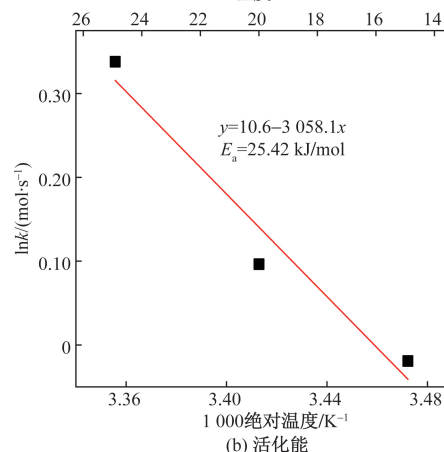
式(4)中: k 为测量的一阶速率常数; A 为频率因子; E_a 为活化能; T 为温度; R 为理想气体常数。

2.1.5 初始抗生素浓度对降解效果影响

如图6所示, 不同初始浓度的抗生素对降解效果的影响。随着初始浓度提高至 $350 \mu\text{g/L}$, 抗生素去除率下降了 9.02%。较高的初始抗生素浓度会导致抗生素与抗生素在氧化降解过程中形成的中间产物之间为获取 $\cdot\text{OH}$ 而产生的激烈竞争^[16]。当初始高抗生素浓度进入体系中时, 前期材料表面 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 能够生成的 $\cdot\text{OH}$ 被大量消耗, 在图6中明显看出在前 1 min 降解抗生素效率最高; 反应中 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 同时催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$, 但该



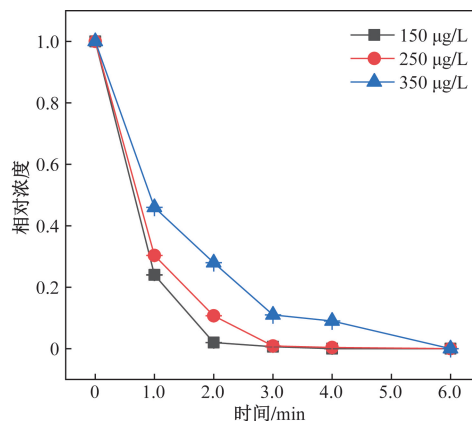
(a) 动态曲线图



(b) 活化能

实验条件: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 2$, $[\text{SDZ}]_0 = 250 \mu\text{g/L}$,
 $[\text{Fe-Si-B}]_0 = 1 \text{ g/L}$

图5 温度对 Fe-Si-B/ H_2O_2 降解 SDZ 的影响
 Fig. 5 Effects of temperature on Fe-Si-B/ H_2O_2 degradation of SDZ



实验条件: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 2$, $[\text{SDZ}]_0 = 250 \mu\text{g/L}$,
 $[\text{Fe-Si-B}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图6 初始浓度对 Fe-Si-B/ H_2O_2 降解 SDZ 的影响
 Fig. 6 Effect of initial concentration on degradation of SDZ by Fe-Si-B/ H_2O_2

速率相对 Fe^{2+} 活化 H_2O_2 产生的羟基自由基产生速率慢^[9], 因此导致抗生素去除效率较慢。

2.1.6 催化剂的循环利用以及适用性能测试

在实际应用中,可重用性是催化剂的关键参数。在前文最佳讲解条件下,本文研究了 Fe-Si-B 在酸性条件下降解 SDZ 的可重复使用性,其重复使用周期 1~10 个不等。每个降解循环结束后,通过超声波清洗去除降解过程后的带状表面沉积物,并用超纯水冲洗干净,进行下一次实验。实验结果如图 7(a) 所示,在 10 个降解循环中,SDZ 的降解效率达到 100% (4 min 内)。在反应速率方面,随着重复使用次数的增加,反应速率总体呈上升趋势。从图 7(b) 看出在 Fe-Si-B 在第 10 个降解周期的反应速率常数 (0.990 7 min⁻¹) 是第 1 个降解周期 (0.735 2 min⁻¹) 的 1.3 倍以上。同时结合材料 XRD 结果 (图 8) 表明, Fe-Si-B 在酸性条件下降解 SDZ,不仅化学结构稳定,而且在重复使用过程中表现出越来越好的催化降解性能。

2.2 材料降解前后形貌变化

如图 9 所示, Fe-Si-B 非晶原始材料、降解循环后 1 次以及 10 次的表面形貌结果。在第一次完成

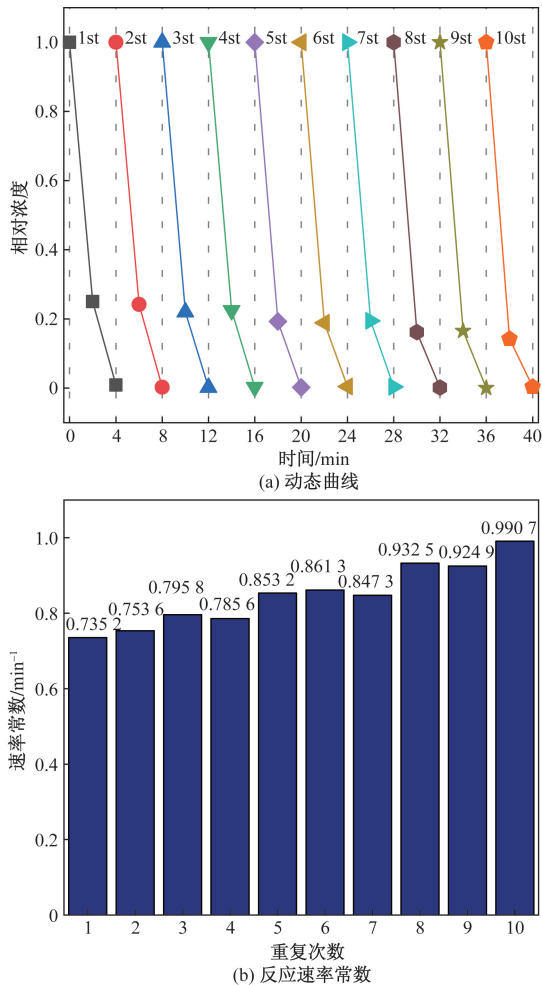


图 7 SDZ 重复循环及其降解速率
Fig. 7 SDZ repeat cycle and degradation rate

降解循环后, Fe-Si-B 的表面出现了凹坑状一样的反应区,但凹坑的周围仍然保持完整,仅有少量裂纹 [图 9(b)]. 在经过降解循环 10 次后, Fe-Si-B 非晶的表面布满了圆形坑且深浅不一 [图 9(c)]. 材料表面脱落“旧的脆弱”,露出“新鲜”的粗糙坑,这些新的反应坑比剥落区更活跃,从而提供了更多的活性位点,这些现象与杨伟民^[17]以及 Zhang 等^[8]实验情况相同。因此,可以合理地提出 Fe-Si-B 具有优越的耐久性和“越来越好”的催化降解性的原因是 Fe-Si-B 在催化降解过程中大量 Fe²⁺ 从 Fe-Si-B 表

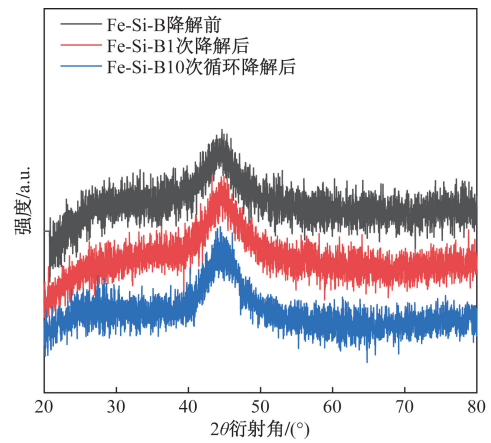


图 8 Fe-Si-B 降解前、1 次降解和 10 次降解后的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of original and reused Fe-Si-B after degradation by one or ten reuse cycles

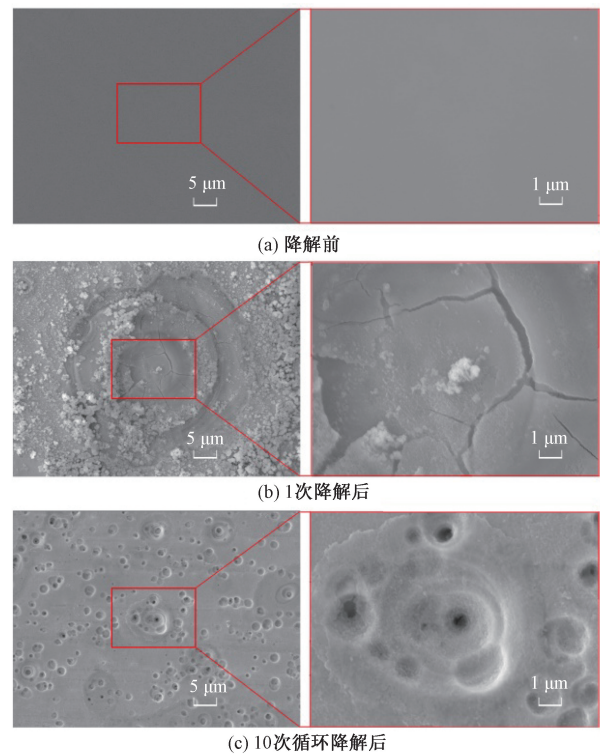


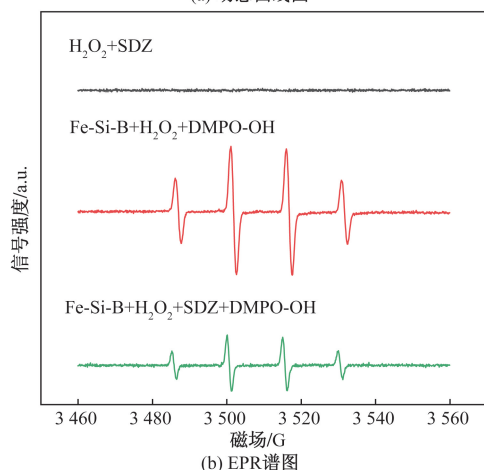
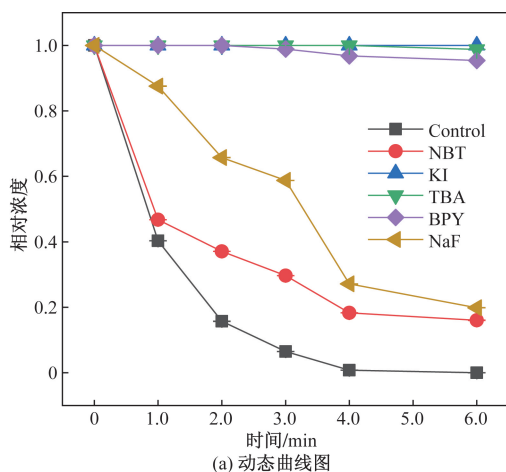
图 9 催化剂降解前后的表面形貌变化
Fig. 9 Surface changes before and after degradation

面脱落,破坏了局部的应力平衡,形成凹坑裂纹,随着越来越多的 Fe^{2+} 脱离,裂纹扩展,形成类似于裂地的形态。然后,旧的、脆弱的表面破裂,暴露出深层表面的新圆形坑。一方面,这些新鲜的表面比脱落的表面更活跃,相当于 Fe-Si-B 的自我更新。另一方面,裂纹和圆形坑的增多增加了反应的活性位点,使降解反应速率加快。

2.3 Fe-Si-B/ H_2O_2 降解 SDZ 的活性物质确定以及降解机理

通过淬灭实验结合 EPR 实验,探究“Fe-Si-B/ H_2O_2 ”降解体系中降解抗生素的活性物质。用 TBA、KI 和 NBT 分别淬灭 $\cdot\text{OH}$ 、表面 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [18]。同时, F^- 可与 Fe^{3+} 反应,抑制溶液中 Fe^{3+} 产生。此外,由于 Fe^{2+} 和 BPY 之间的络合可以有效地抑制 Fe^{2+} 与 SDZ 的结合,降低 Fe^{2+} 的给电子能力,因此使用 BPY 来确认 Fe^{2+} 去除对抗生素降解的影响 [19]。

如图 10(a) 所示 TBA 和 KI 作为羟基自由基的



实验条件: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 2$, $[\text{SDZ}]_0 = 250 \mu\text{g/L}$,
 $[\text{Fe-Si-B}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{淬灭剂}]_0 = 120 \text{ mmol/L}$

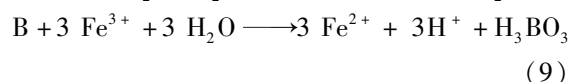
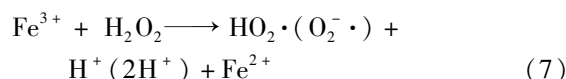
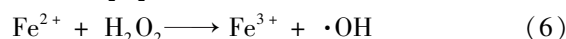
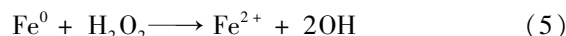
图 10 自由基淬灭实验以及 EPR 结果

Fig. 10 Free radical quenching experiment and EPR results

有效抑制剂存在时, TBA 对 SDZ 的去除抑制达到 99.77% (2 min), 但 KI 存在时 SDZ 完全不降解, 说明材料表面的 $\cdot\text{OH}$ 是抗生素降解的关键活性物质。BPY 的存在导致 SDZ 的降解率下降 95.99%。同时结合图 10(b) EPR 结果, 可以推断出 Fe-Si-B 表面的 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{2+} 在降解体系中起着主导作用。

此外, 虽然 EPR 光谱中没有检测到超氧阴离子, 但加入 NBT 后, SDZ 的去除率降低了 17.51%, 这也证明了超氧阴离子也是体系中重要的参与物质之一。还有加入 NaF 后, SDZ 降解效率下降了 26.35%。证明 Fe^{3+} 在该降解体系重要活性物质之一。同时, Fe-Si-B 非晶合金中有 B 原子, 根据已有文献表明 B 原子可以加速 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转换, 这也可能是 Fe-Si-B 作为从催化剂更高效降解 SDZ 的原因 [9]。

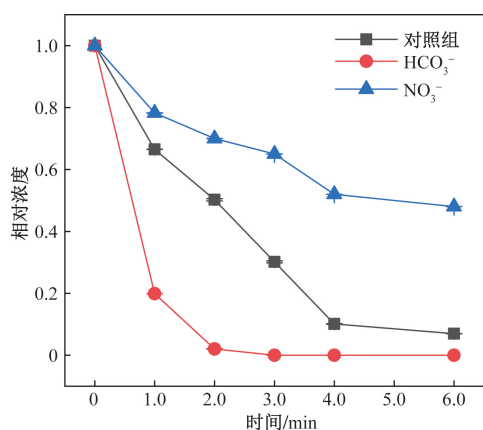
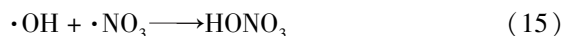
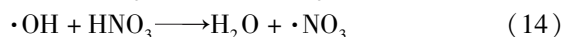
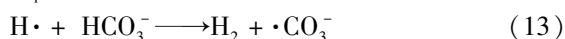
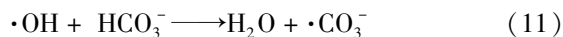
基于前期研究结果以及淬灭实验的结果, 推测 Fe-Si-B/ H_2O_2 降解 SDZ 降解机理如下。



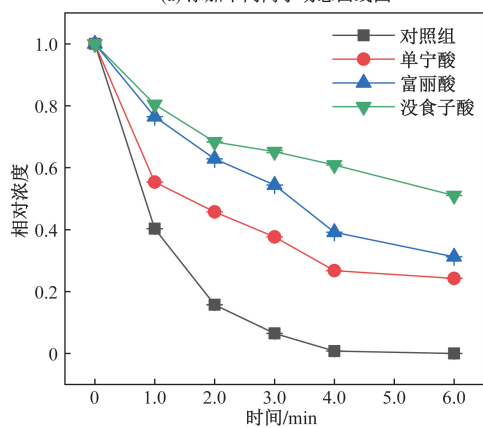
2.4 无机阴离子和有机物质对降解效果的影响

如图 11(a) 所示, 当加入 HCO_3^- 时, 磺胺嘧啶去除率提高了 30% (3 min)。这是由于因为碳酸氢根与羟基自由基结合生成 $\cdot\text{CO}_3^-$, 如式 (11) ~ 式 (13) 所示, 其产物比较稳定, 能在溶液中长期保存, 但其氧化性能相较于羟基自由基低。因此碳酸氢根与抗生素形成竞争关系后, 羟基自由基对抗生素氧化降解被抑制。但磺胺嘧啶由于其带有的苯胺部分, 根据之前报道 $\cdot\text{CO}_3^-$ 易氧化降解苯胺类化合物 [20], 因此添加 HCO_3^- 后, SDZ 提高了降解效率, 也能将其解释为大量的碳酸氢根与羟基自由基反应生成足量有效的 $\cdot\text{CO}_3^-$ 从而抵消了其于 SDZ 反应速率慢的问题。当 NO_3^- 存在时, 磺胺嘧啶去除率下降了 41.02%。硝酸根离子可与羟基自由基如式 (14) 和式 (15) 反应, 导致溶液中羟基自由基浓度下降。羟基自由基与抗生素的反应概率降低, 导致分解效率下降。在图 11(b) 三种有机物添加, 都对 SDZ 的降解有抑制作用。添加单宁酸后, SDZ 降解率下降了 26.02%; 添加富丽酸, SDZ 被氧化降解率下降了 38.36%; 加入没食子酸, SDZ 下降了 60.11%。在三种添加的天然有机小分子中, 没食子酸抑制效果

最明显,这是因为与没食子酸与羟基自由基反应的反应速率常数相对其他两种有机物要高,所以抑制效果更明显^[21]。这些有机物质不但会与抗生素竞争羟基自由基,同时在酸性条件下,都可以与 Fe²⁺ 以及 Fe³⁺ 生成络合物,从而减少了羟基自由基的形成。



(a) 添加不同离子动态曲线图



(b) 添加不同有机小分子动态曲线图

实验条件: [H₂O₂]₀ = 50 μmol/L, pH = 2, [SDZ]₀ = 250 μg/L, [Fe-Si-B]₀ = 1 g/L, T = 25 °C, [有机质及离子]₀ = 1 mmol/L

图 11 阴离子以及天然有机质对 Fe-Si-B/H₂O₂ 降解 SDZ 的影响

Fig. 11 Effects of anions and natural organic matter on Fe-Si-B/H₂O₂ degradation of SDZ

2.5 SDZ 在 Fe-Si-B/H₂O₂ 的降解产物

利用超高效液相-飞行时间三重四极杆检测 SDZ 降解后的产物,通过正离子模式识别出 5 种代谢产物,结果如表 1 所示,其可能的代谢通路如图 12 所示,有三种可能降解途径。

表 1 SDZ 代谢转化物在正离子模式下质谱信息

Table 1 Mass spectrum information of SDZ metabolites in cationic mode

序号	分子式	保留时间/min	实际测得	结构式
P1	C ₆ H ₆ O ₄ S	1.230	174.899 0	
P2	C ₄ H ₅ N ₃	7.091	96.054 5	
P3	C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₄ S	7.091	215.125 4	
P4	C ₁₀ H ₁₀ N ₄	0.070	187.097 6	
P5	C ₆ H ₇ ON	9.330	110.009 7	

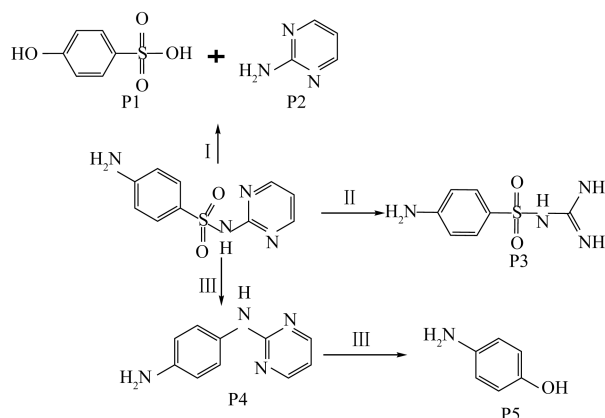


图 12 SDZ 代谢通路图

Fig. 12 SDZ metabolic pathway diagram

2.6 SDZ 在 Fe-Si-B/H₂O₂ 降解过程中的毒性变化

基于 QSAR 软件分析,利用 ECOSAR 计算了 SDZ 及其不同中间产物 (P1 ~ P5) 对 3 种营养水生生物 (鱼类、水蚤和绿藻) 的潜在生态毒性。根据《全球化学品统一分类和标签制度》毒性分类标准对各个物质毒性进行了评估,其中物质的 logEC₅₀ (半数效应浓度)/logLC₅₀ (半致死浓度)/logChV (慢性值) ≥ 2 为无害, 2 > logEC₅₀/logLC₅₀/logChV ≥ 1 为有害 1 > logEC₅₀/logLC₅₀/logChV ≥ 0 为有毒, 0 > logEC₅₀/logLC₅₀/logChV 为剧毒^[22], 其结果如图 13(a) ~ 图 13(f) 所示。根据生态结构-活动关系 (ECOSAR) 模型结果分析,在中间产物中 P1 和 P2

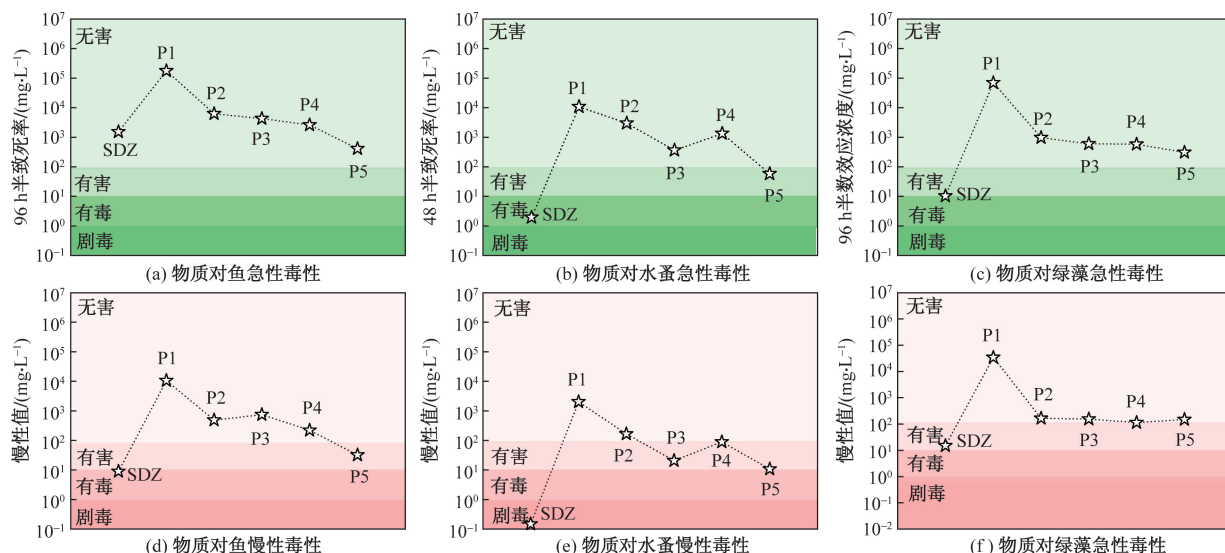


图 13 SDZ 及其降解中间体的毒性评估

Fig. 13 Toxicity assessment of SDZ and its degradation intermediates

无论是急性还是非急性都是无毒无害,而且相比亲本(SDZ)所有生成的中间体都毒性大幅度减小或者无害,大大降低了 Fe-Si-B/H₂O₂降解 SDZ 过程中的毒性风险。因此该体系降解 SDZ 是一种可实际应用的方法。

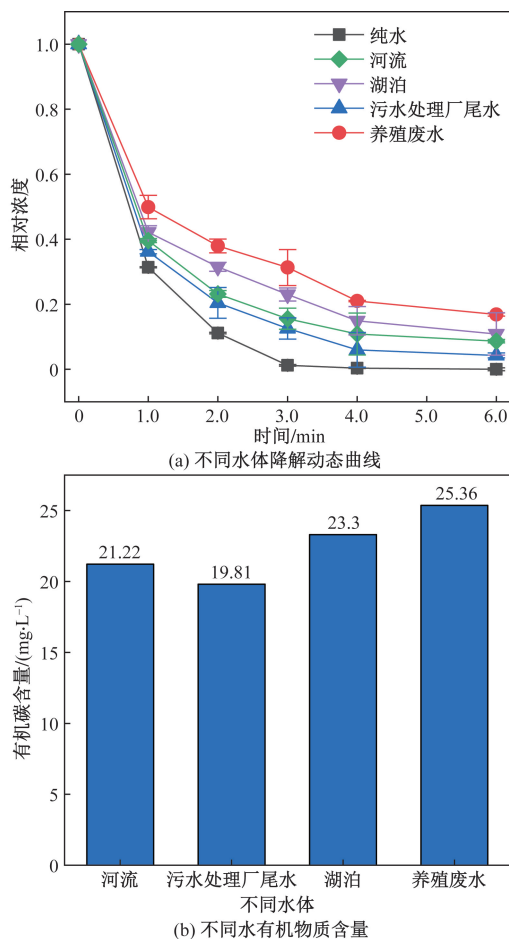
2.7 实际水体中 Fe-Si-B/H₂O₂ 降解 SDZ 性能实验

本次实验研究了氧化降解系统在已知 SDZ 浓度的 4 种真实水体(养殖废水、污水处理厂尾水、河流和湖泊)中的应用。Fe-Si-B/H₂O₂体系对 SDZ 的去除效率随处理水体类型的不同而不同[图 14(a)]。实验结果表明,SDZ 在 4 min 内降解排序为纯水(99.67%) > 污水处理厂尾水(94.01%) > 河流(89.15%) > 湖泊(85.07%) > 养殖废水(79.00%)。这种降解效率也与水体中总有机质(TOC)浓度排序一致[图 14(b)],这也表明是由于实际废水中其他有污染物与 SDZ 形成竞争关系导致去除率的下降。总体而言,结合前期代谢通路的毒性预测,Fe-Si-B/H₂O₂降解体系在实际废水中去除抗生素有巨大的应用潜力。

3 结论

(1) Fe-Si-B/H₂O₂ 构成降解体系能更高效降解 SDZ。在 pH = 2, H₂O₂ = 50 μmol/L, 温度为 25 °C 时,能使 250 μg/L SDZ 在 4 min 内 100% 降解,其体系中去除 SDZ 的活化能为 25.42 kJ/mol。

(2) Fe-Si-B/H₂O₂ 体系降解 SDZ 的关键活性物质是·OH。Fe₇₈Si₉B₁₃可以 10 次重复利用且相比其他催化剂降解高效与材料本身可以自动更新有关。HCO₃⁻添加会加速 Fe-Si-B/H₂O₂ 体系降解 SDZ,其

图 14 Fe-Si-B/H₂O₂ 在实际水体中降解 SDZFig. 14 Fe-Si-B/H₂O₂ oxidatively degrades SDZ in different water bodies

他离子以及有机物都会导致该体系降解 SDZ 效率变慢。

(3) 从高分辨结果看其降解 SDZ 主要代谢产物有 5 种, 且中间体相比母本毒性大幅度减少或者无害。Fe-Si-B/ H_2O_2 体系是一种有效降解 SDZ 的方法。

(4) Fe-Si-B/ H_2O_2 在不同水体中降解 SDZ 实验验证了该氧化降解体系可以实际应用的潜力。

参 考 文 献

- [1] Ma D M, Wang J, Feng K, et al. A green strategy from waste red mud to FeO-based biochar for sulfadiazine treatment by peroxydisulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136944.
- [2] Li W, Gao L, Shi Y, et al. Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China [J]. *Environment Science Processes Impacts*, 2015, 17(9): 1611-1619.
- [3] 金明兰, 王悦宏, 郝新瑞, 等. 四环素类和磺胺类双重抗生素抗性菌的特性 [J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(31): 13067-13071. Jin Minglan, Wang Yuehong, Hao Xinrui, et al. Characteristics of tetracycline and sulfonamide double antibiotics resistant bacteria, resistance genes in sewage treatment plants [J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(31): 13067-13071.
- [4] 唐灿, 赵庆凯, 乔录成. Fenton-铁氧体一步工艺处理铜系核素污染分析废液研究 [J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(36): 1579-1585. Tang Can, Zhao Qingkai, Qiao Lucheng. Treatment of actinides contaminated analysis waste liquid by fenton-ferrite one-step method [J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 23(36): 1579-1585.
- [5] Li X Y, Cai W Z, Li D S, et al. Amorphous alloys for electrocatalysis; the significant role of the amorphous alloy structure [J]. *Nano Research*, 2023, 16(4): 4277-4288.
- [6] 梁雄, 张振轩, 马将. 非晶合金在水处理应用中的研究进展 [J]. *化学试剂*, 2022, 44(7): 1071-1078. Liang Xiong, Zhang Zhenxuan, Ma Jiang. Progress on application of amorphous alloys in water treatment [J]. *Chemical Reagents*, 2022, 44(7): 1071-1078.
- [7] Tang Y, Shao Y, Chen N, et al. Insight into the high reactivity of commercial Fe-Si-B amorphous zero-valent iron in degrading azo dye solutions [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(43): 34032-34039.
- [8] Zhang L, Qiu L, Zhu Q, et al. Insight into efficient degradation of 3, 5-dichlorosalicylic acid by Fe-Si-B amorphous ribbon under neutral condition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120258.
- [9] Zhou P, Ren W, Nie G, et al. Fast and long-lasting iron(III) reduction by boron toward green and accelerated fenton chemistry [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(38): 16517-16526.
- [10] Jin X, Su J, Yang Q. A comparison study of Fenton-like and Fenton reactions in dichloromethane removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 43(28): 1-11.
- [11] Tang J, Wang J. Iron-copper bimetallic metal-organic frameworks for efficient Fenton-like degradation of sulfamethoxazole under mild conditions [J]. *Chemosphere*, 2020, 241. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125002.
- [12] Tian Y, He X, Zhou H, et al. Efficient fenton-like degradation of ofloxacin over bimetallic Fe-Cu@Sepiolite composite [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127209. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127209.
- [13] Gomathi D L, Eraiah R K, Anantha R K S, et al. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye [J]. *Desalination*, 2011, 270(1/3): 31-39.
- [14] Rehman F, Parveen N, Iqbal J, et al. Potential degradation of norfloxacin using UV-C/ Fe^{2+} /peroxides-based oxidative pathways [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, 435. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114305.
- [15] Zha S, Cheng Y, Gao Y, et al. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 141-148.
- [16] Zhao L, Xu K, Juneau P, et al. Light modulates the effect of antibiotic norfloxacin on photosynthetic processes of microcystis aeruginosa [J]. *Aquatic Toxicology*, 2021, 235. DOI: 10.1016/j.aquatox.2021.105826.
- [17] Yang W, Wang Q, Li W, et al. A novel thermal-tuning Fe-based amorphous alloy for automatically recycled methylene blue degradation [J]. *Materials & Design*, 2019, 161: 136-146.
- [18] Xie Y, Gu L, Mao S, et al. The role of structural elements and its oxidative products on the surface of ferrous sulfide in reducing the electron-withdrawing groups of tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378. DOI: 10.1016/J.CEJ.2019.122195.
- [19] Sun Z, Huang M, Liu C, et al. The formation of $\cdot\text{OH}$ with Fe-bearing smectite clays and low-molecular-weight thiols; Implication of As(III) removal [J]. *Water Research*, 2020, 174: 115631. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115631.
- [20] Canonica S, Kohn T, Mac M, et al. Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9182-9188.
- [21] Torres-Pinto A, Sampaio M J, Teixo J, et al. Photo-Fenton degradation assisted by in situ generation of hydrogen peroxide using a carbon nitride photocatalyst [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101467.
- [22] Lu M, Sun J, Cui B, et al. Construction of Pd, Ru/2D MXene nanosheets/3D self-supporting nickel foam composite electrode and its electrocatalytic synergistic degradation of antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126736.