

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018071303

马嘉敏, 宋伟, 张小磊, 等. 铁碳微电解降解磺胺甲恶唑和卡马西平[J]. 环境化学, 2019, 38(5): 985-990.

MA Jiamin, SONG Wei, ZHANG Xiaolei, et al. Degradation of sulfamethoxazole and carbamazepine by iron-carbon microelectrolysis [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5): 985-990.

铁碳微电解降解磺胺甲恶唑和卡马西平*

马嘉敏 宋 伟 张小磊 李 继**

(哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳, 518000)

摘 要 以两种典型人工合成有机物(磺胺甲恶唑和卡马西平)为主要研究对象, 采用铁碳微电解法降解上述两种目标污染物, 研究了铁碳质量比、反应时间、pH、铁投加量等因素对磺胺甲恶唑和卡马西平降解效果的影响。结果表明, pH=1, 铁碳比为 1:1, 铁投加量为 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磺胺甲恶唑的去除率最高, 60 min 几乎全部去除。pH=1, 铁碳比为 1:4, 铁投加量为 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 卡马西平的去除率最高, 60 min 卡马西平去除率接近 90%。在这过程中磺胺甲恶唑和卡马西平发生氧化还原反应, 它们的氮被还原成氨氮。磺胺甲恶唑和卡马西平的降解符合假一级反应动力学。

关键词 微电解, 磺胺甲恶唑, 卡马西平, 药品及个人护理用品。

Degradation of sulfamethoxazole and carbamazepine by iron-carbon microelectrolysis

MA Jiamin SONG Wei ZHANG Xiaolei LI Ji**

(Harbin Institute of Technology, Shenzhen, 518000, China)

Abstract: Iron-carbon microelectrolysis was employed to degrade two synthetic compounds sulfamethoxazole and carbamazepine. The effects of iron carbon mass ratio, reaction time, pH, iron dosing quantity and other factors on the degradation rate of sulfamethoxazole and carbamazepine were investigated. The results showed that sulfamethoxazole was completely removed within 60 minutes when pH=1, Fe:C=1:1, Fe= $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The highest degradation efficiency of carbamazepine (90%) occurred at 60 minutes with pH=1, Fe:C=1:4, Fe= $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sulfamethoxazole and carbamazepine undergone redox reactions and the nitrogen was reduced to ammonia nitrogen. The degradation of sulfamethoxazole and carbamazepine was in accordance with pseudo first order reaction kinetics.

Keywords: microelectrolysis, sulfamethoxazole, carbamazepine, PPCPs.

中国作为世界上最大的药物生产和使用的国家, 水环境中药品及个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 污染问题日益受到关注。PPCPs 与人类的生产活动密切相关, 主要包括各种药用化合物, 如中药、止痛剂、抗生素、避孕药、镇定剂等, 以及日常护理用品, 如个人皮肤护理及化妆品、芳香剂、洗涤剂、消毒剂、染发剂、发型定型剂等一系列涵盖范围极为广泛, 日常生活中大量使用

2018 年 7 月 13 日收稿 (Received: July 13, 2018).

* 国家科技重大专项项目中的水体污染控制与治理专项 (2017ZX07401001) 和深圳市科创委应用示范课题 (KJYY20171012140149523) 资助。

Supported by National Science and Technology of China Water Pollution Control and Governance (2017ZX07401001) and Shenzhen Science and Innovation Commission Application Demonstration Project (KJYY20171012140149523).

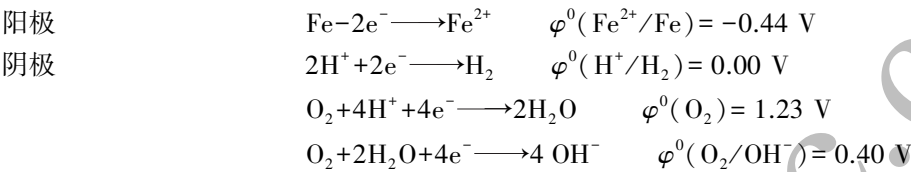
** 通讯联系人, Tel: 13500067752, E-mail: lij99@foxmail.com

Corresponding author, Tel: 13500067752, E-mail: lij99@foxmail.com

和排泄的化合物^[1].

近些年,PPCPs 在环境水体中不断被检出^[2],因其具有难降解、持久稳定和生物累积性的特点^[3],且随着人类大量生产和消费,在环境中的浓度不断累积,对生态环境和人类健康产生极大威胁^[4].针对 PPCPs 污染的传统处理方法如吸附、高级氧化、膜分离、活性污泥法等均存在一定局限性,如活性炭吸附,对小分子有机物吸附效果明显,而 PPCPs 分子量普遍较大,很难有效吸附去除^[3];高级氧化法虽然具有较强处理能力,但反应条件苛刻,成本较高,难以实现推广应用;膜处理技术易出现膜污染问题;活性污泥法沉积在污泥中的 PPCPs 通过排泥会造成二次污染;人工湿地法处理效果好,但是占地面积大.因此,对可高效去除 PPCPs,且具有成本低、工程应用价值高等特点的新工艺展开研究具有重要意义.

微电解法,又称为内电解法、零价铁法、铁屑过滤法等,一种新兴的处理工艺,具有成本低、操作简单、使用寿命长、处理效果好、适用范围广等优点^[6],被广泛应用于高浓度难降解有机废水的处理中.微电解法是基于金属腐蚀原理^[5],以低电位的铁为阳极,高电位的惰性电极为阴极,形成无数个细微原电池^[6],其原理如下:



本研究利用铁碳微电解法降解两种典型 PPCPs(磺胺甲恶唑、卡马西平),并研究 pH、铁碳质量比、铁投量、反应时间等不同因素对降解效果的影响.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试验仪器与材料

主要仪器:高效液相色谱(e2695,美国 Waters);恒温振荡器(HZQ-X100A,上海一恒);纯水机(Milli-Q,美国 Millipore);精密 pH 计(HI2212,意大利 HANNA).

主要试剂与材料:磺胺甲恶唑(分析纯,阿拉丁,SMZ),卡马西平(分析纯,阿拉丁,CBZ),乙腈(色谱纯,阿拉丁),甲醇(分析纯,国药),氢氧化钠(分析纯,国药),盐酸(分析纯,华成达),铁屑(瓦力生铁加工厂),煤质颗粒活性炭(2—4 mm,环宇工业活性炭公司).

1.2 试验方法

将铁屑置于 10%氢氧化钠溶液中浸泡 30 min,去除表面油污,取出用清水反复洗涤至中性;再置于 10%稀硫酸中浸泡 30 min,去除表面氧化物,取出后用清水洗涤至中性.

将预处理后的铁屑与颗粒活性炭按一定比例充分混合后放入 250 mL 锥形瓶中,加入 200 mL 水样,使用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH,将锥形瓶放于 25 ℃、150 r·min⁻¹ 的恒温振荡器中反应,于不同设定时间取样,经 0.45 μm 水系滤膜过滤后检测其浓度,计算降解率.

1.3 测定分析方法

磺胺甲恶唑和卡马西平的浓度检测:采用高效液相色谱(HPLC)法.色谱条件为:使用 XBridge™ C18 (3.5 μm×4.6 mm×100 mm, Waters) 色谱柱,超纯水,乙腈=60:40,紫外检测波长为 280 nm,柱温 30 ℃,流速 1 mL·min⁻¹.

氨氮的测定:纳氏试剂分光光度法测定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 铁碳质量比对磺胺甲恶唑和卡马西平降解影响

磺胺甲恶唑和卡马西平初始浓度分别约为 63 μg·L⁻¹、219 μg·L⁻¹,调节反应液 pH=3,铁投加量为 60 g·L⁻¹,反应 60 min,选取铁碳比分别为 1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1 时,研究微电解对磺胺甲恶唑(SMZ)和卡马西平(CBZ)的降解影响,结果如图 1 所示.

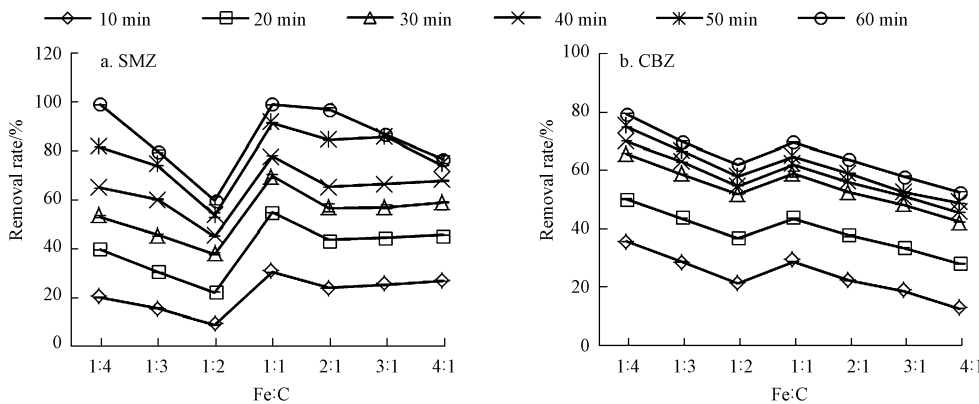


图 1 铁碳质量比对 SMZ 和 CBZ 降解的影响

Fig.1 Effect of Fe :C on the degradation rate of SMZ and CBZ

由图 1 可知,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率随着铁碳比增加先下降后上升最后下降.在此过程中,随着铁碳比的增加,碳含量减少,一方面减少了阴极数量,有机物不易在阴极表面发生还原反应,另一方面形成的原电池数量变少,减缓了阳极的反应^[7].当铁碳比大于 1:1 时,这可能是由于铁直接与水 中 H^+ 发生氧化还原反应,抑制原电池反应进行,阴极的还原效果变差.当铁碳比为 1:1 时,降解速率最高,30 min 时磺胺甲恶唑的去除率为 69.66%,60 min 时磺胺甲恶唑的去除率为 99%.当铁碳比等于 1:4 时,降解速率最高,60 min 时卡马西平的去除率为 79.56%.

2.2 反应时间对磺胺甲恶唑和卡马西平降解影响

磺胺甲恶唑浓度 $67\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,卡马西平 $226\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,控制反应液 $\text{pH}=3$,铁投加量为 $60\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,铁碳比为 1:1,分别在 10、20、30、40、50、60、70、80、90 min 时取样测定磺胺甲恶唑和卡马西平浓度,随时间变化曲线如图 2 所示.

由图 2 可知,反应前 60 min,磺胺甲恶唑的降解速率较快,随时间的增加降解速率逐渐加快,60 min 之后,降解速率逐渐趋于平缓,最后降解速率基本达到 100%.卡马西平的降解速率随时间的增加降解速率逐渐加快,90 min 时去除率为 80%左右.这是因为反应初始阶段 pH 较低,铁反应速率较快,生成大量的 Fe^{2+} 和还原性氢 $[\text{H}]$,具有较强的还原性,可迅速与有机物发生反应,但随反应持续进行, H^+ 不断被消耗,且在阴极不断产生 OH^- ,使溶液 pH 逐渐升高,且铁表面开始钝化,反应速率逐渐减缓,不再显著增加.^[8]

从图 3、表 1 可以看出, $-\ln(C/C_0)$ 与 t 表现出良好的线性关系,磺胺甲恶唑的 R^2 接近 0.8,卡马西平的 R^2 大于 0.9,反应符合假一级反应动力学特征.

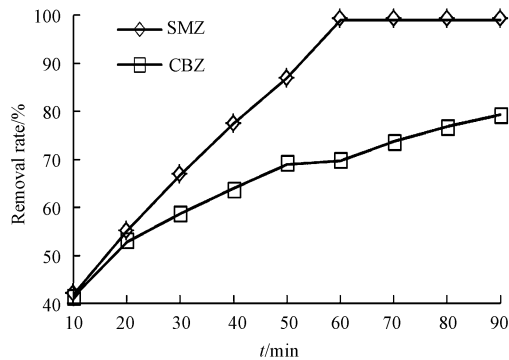


图 2 反应时间对磺胺甲恶唑和卡马西平降解的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the degradation rate of SMZ and CBZ

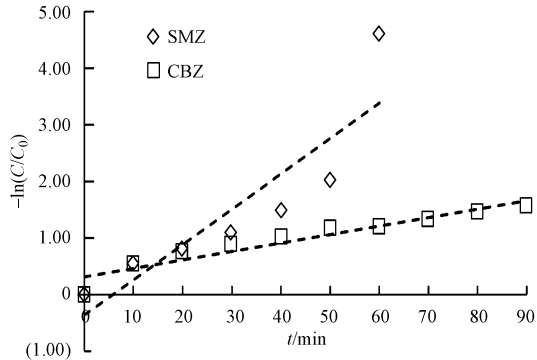


图 3 SMZ、CBZ 降解动力学拟合曲线

Fig.3 Degradation kinetics fitting curves of SMZ and CBZ

表 1 SMZ、CBZ 降解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of degradation of SMZ and CBZ

有机物 Organic	拟合曲线 Fitting curves	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
SMZ	$y = 0.0624x - 0.3624$	0.0624	0.7949
CBZ	$y = 0.015x + 0.3201$	0.015	0.9155

2.3 pH 对磺胺甲恶唑和卡马西平降解影响

磺胺甲恶唑浓度 $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 卡马西平 $230\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 铁投加量为 $60\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe}:\text{C}=1:1$, 反应时间为 60 min , 研究 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6、7 时, 铁碳微电解对磺胺甲恶唑和卡马西平降解过程的影响, 结果如图 4 所示。

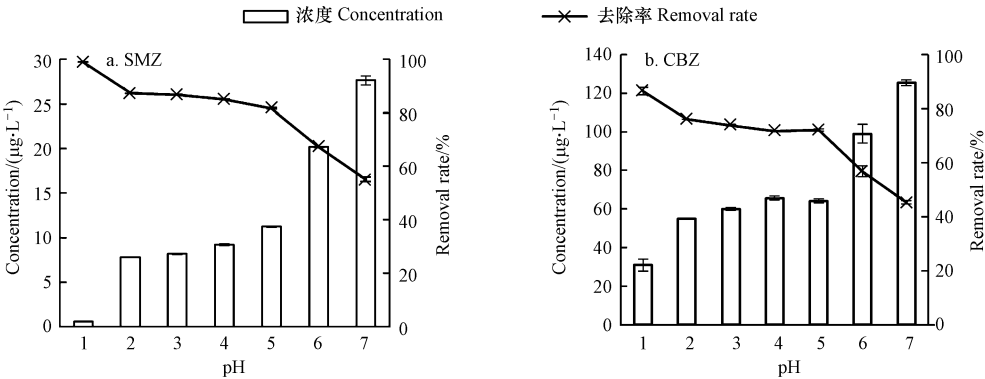


图 4 pH 对 SMZ 和 CBZ 去除率的影响

Fig.4 Effect of pH on the degradation rate of SMZ and CBZ

由图 4 可知,随着 pH 增加,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率逐渐降低,当 $\text{pH}=1$ 时,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率最高,分别为 98.97% 、 86.46% ,其剩余浓度分别为 $0.63\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $31\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.较低 pH 更利于微电解反应进行,可能是因为酸性条件下氧的电极电位较大,原电池的电位差较大,原电池反应增多,更有利于铁的溶出,产生大量的 Fe^{2+} 和还原氢 $[\text{H}]$, 加快反应速率对有机物降解效果明显^[9]. pH 值为 3 时,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率也较高,分别为 86.72% 、 73.8% ,去除效果也较为理想。

2.4 铁投量对磺胺甲恶唑和卡马西平降解影响

磺胺甲恶唑浓度 $69\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 卡马西平 $229\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe}:\text{C}=1:1$, $\text{pH}=3$, 反应时间为 60 min , 研究铁投加量为 20 、 40 、 60 、 80 、 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, 铁碳微电解对磺胺甲恶唑和卡马西平去除率的影响, 结果如图 5 所示。

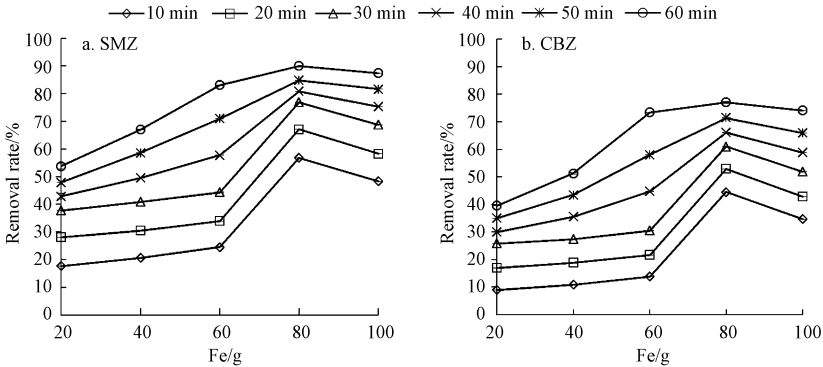


图 5 Fe 投量对 SMZ 和 CBZ 去除率的影响

Fig.5 Effect of the dosage of Fe on the degradation rate of SMZ and CBZ

由图 5 可知,随着铁投量的增加,体系对磺胺甲恶唑和卡马西平的去除效果呈现先上升后下降趋于

平稳的趋势.当铁投量小于 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率随 Fe 投量的增加而上升.当铁投量为 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率最高,分别为 89.95% 、 77.06% .当铁投量大于 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,再增加铁的投量,磺胺甲恶唑和卡马西平的去除率并无明显上升.这可能是由于过量的 Fe 会与 H^{+} 反应,产生大量的铁泥,去除效果不再明显增加,且出水色度变大,也增大后续处理负荷^[10-11].

2.5 磺胺甲恶唑和卡马西平降解机理初探

初始磺胺甲恶唑卡马西平浓度分别约为 61 、 $220\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,不曝气,Fe : C = 1 : 1, pH = 3, 反应时间为 60 min,当铁投加量为 $60\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,开展磺胺甲恶唑和卡马西平降解实验,对原水和铁碳微电解处理后出水分别进行 UV-Vis 扫描,结果如图 6 所示,并同时测定 pH、氨氮浓度.

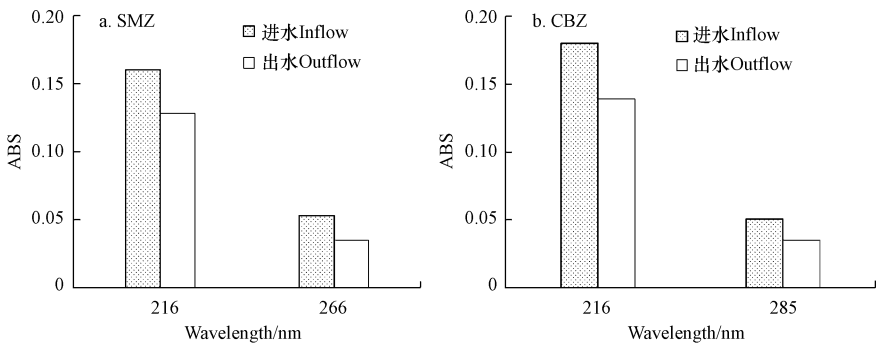


图 6 SMZ 和 CBZ UV-Vis 吸光度分析
Fig.6 UV-Vis absorbance values of SMZ and CBZ

图 6 中 216 nm 左右为甲醇峰,266 nm 左右为磺胺甲恶唑峰,285 nm 左右为卡马西平峰^[6].由图 6 可知,铁碳微电解反应后出水,甲醇、磺胺甲恶唑和卡马西平的吸光度均有所下降.甲醇容易被氧化不易被还原,而甲醇的吸光度有所下降,由此推断出微电解过程中发生氧化反应.磺胺甲恶唑和卡马西平的去除可能是因为微电解过程中发生氧化还原反应.

2.5.1 pH 变化的分析

由图 7 可知,前 20 min 内随微电解反应进行,磺胺甲恶唑和卡马西平体系中 pH 值均迅速增加,之后上升速率减慢最后趋于平缓,磺胺甲恶唑最终 pH 值基本维持在 4.9 左右,卡马西平最终 pH 值基本维持在 5.0 左右.反应初期 pH 上升,是因为在酸性条件下, H^{+} 得到电子,酸性减弱,pH 值增大.最后稳定在 5.0 左右,可能是因为微电解反应生成有机物降解产生小分子有机酸使微电解体系仍维持偏酸性环境^[12].

2.5.2 氨氮浓度变化的分析

根据部分研究结果发现,磺胺甲恶唑的碳硫键、氮硫键、碳氮键易被氧化,卡马西平的烯烃双键易被氧化^[13-14],对降解过程中氨氮浓度随时间变化情况分析得出如图 8 所示,磺胺甲恶唑和卡马西平进水中无氨氮,出水检测出氨氮,根据氧化还原理论可知,当磺胺甲恶唑和卡马西平被还原,则它们中的氮会被转化成氨氮,因此可以证明磺胺甲恶唑和卡马西平确实发生了还原反应.

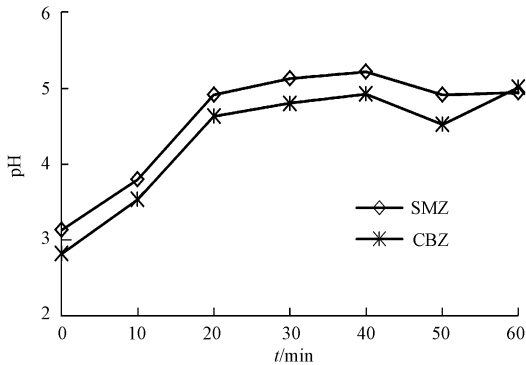


图 7 pH 值随反应时间的变化
Fig.7 Change of pH over reaction time

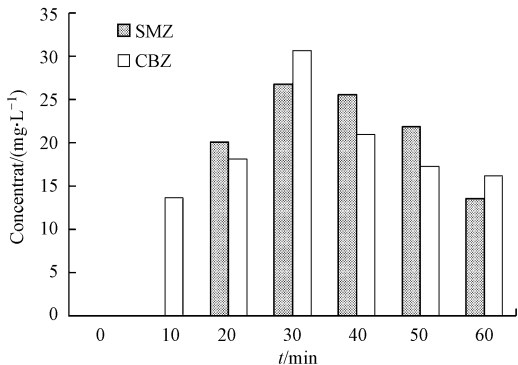


图 8 氨氮浓度随反应时间的变化
Fig.8 Change of ammonia nitrogen over reaction time

3 结论 (Conclusion)

(1) 采用铁碳微电解降解磺胺甲恶唑, 结果表明: 铁碳比为 1:1, pH=1, 铁投加量为 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磺胺甲恶唑的去除率最高, 60 min 几乎全部去除。

(2) 采用铁碳微电解降解卡马西平, 结果表明: 铁碳比为 1:4, pH=1, 铁投加量为 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 卡马西平的去除率最高, 60 min 卡马西平去除率接近 90%。

(3) 磺胺甲恶唑的 R^2 接近 0.8, 卡马西平的 R^2 大于 0.9, 反应符合假一级反应动力学特征。

(4) 磺胺甲恶唑和卡马西平发生氧化还原反应, 它们中的氮被还原成氨氮。

参考文献 (References)

- [1] 王朋华, 袁涛, 谭佑铭. 水环境中药物污染及迁移转化行为研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (9) : 57-61.
WANG P, YUAN T, TAN Y. Review on pollutant and transfer-transformation behaviors of pharmaceuticals in aquatic environment [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31 (9) : 57-61 (in Chinese).
- [2] 郭美婷, 胡洪营, 王超. 城市污水中的 PPCPs 及其去除特性 [J]. 中国给水排水, 2005, 21 (10) : 31-33.
GUO M, HU H, WANG C. Pharmaceuticals and personal care products in urban sewage and their removal characteristics [J]. China Water & Wastewater, 2005, 21 (10) : 31-33 (in Chinese).
- [3] 杨梦丽. 厌氧锰矿反应柱对水环境中典型 PPCPs 的去除效果和机理研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
YANG M. Research on typical PPCPs removal effect and mechanism by manganese ore columnar reactor in anaerobic condition [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016 (in Chinese).
- [4] 王丹, 隋倩, 赵文涛, 等. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展 [J]. 科学通报, 2014, 59 (9) : 743-751.
WANG D, SUI Q, ZHAO W, et al. Advances in research on drugs and personal care products in surface water environments in China [J]. Science China Press, 2014, 59 (9) : 743-751 (in Chinese).
- [5] 李辉. 铁炭微电解-Fenton 氧化联合处理染料废水研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
LI H. Study on treatment of dyestuff wastewater by combined process using micro-electrolysis and Fenton oxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006 (in Chinese).
- [6] 张凡. 铁铜双金属微电解法及其衍生工艺处理典型 PPCPs [D]. 上海: 东华大学, 2016.
ZHANG F. Study on the treatment of typical PPCPs by iron-copper double metal micro electrolytic and derived processes [D]. Shanghai: Donghua University, 2016 (in Chinese).
- [7] 何媛君, 代瑶, 朱建田. Fe-镀 Cu 催化内电解法处理再生纸废水研究 [J]. 应用化工, 2011, 40 (9) : 1609-1613.
HE Y, DAI Y, ZHU J. Research on the treatment of regeneration paper wastewater by Fe-Cu plating catalyzed inner electrolysis method [J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40 (9) : 1609-1613 (in Chinese).
- [8] 刘山, 秦哲, 汤景梅, 等. 铁碳微电解提高污水中易降解有机物 (SS) 的研究 [J]. 科学技术与工程, 2013, 13 (29) : 8856-8859.
SHAN L, ZHE Q, JING-MEI T, et al. Study on the enhancement of readily biodegradable organic matter in wastewater by iron-carbon micro-electrolysis process [J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13 (29) : 8856-8859 (in Chinese).
- [9] 程谣. 微电解/Fenton 联合生化工艺处理内固醇激素制药废水 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
CHENG Y. Pharmaceutical wastewater using interior micro-electrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016 (in Chinese).
- [10] 谢慧娜, 刘俊新, 李杰, 等. 铁碳微电解+好氧 SBBR 组合工艺处理城市污水厂二级出水”的试验 [J]. 净水技术, 2017, 36 (8) : 37-41 (in Chinese).
XIE H, LIU J, LI J, et al. Experiment of combined process of "Iron-Carbon micro-electrolysis plus aerobic SBBR " for secondary effluent treatment from municipal wastewater treatment plant [J]. Water Purification Technology, 2017, 36 (8) : 37-41 (in Chinese).
- [11] 王悦. 铁碳微电解系统的性能及优化研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
WANG Y. Research and optimization of performance of Iron- Carbon micro-electrolysis [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017 (in Chinese).
- [12] 付阳. 铁炭微电解法处理青霉素和磺胺类抗生素废水的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
FU Y. Study on penicillin and sulfonamide antibiotics wastewater treatment by Iron-Carbon micro-electrolysis technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [13] 邓靖, 冯善方, 马晓雁, 等. 热活化过硫酸盐降解水中卡马西平 [J]. 化工学报, 2015, 66 (1) : 410-418.
DENG J, FENG S, MA X, et al. Degradation of carbamazepine in water by thermally activated persulfate [J], CIESC Journal, 2015, 66 (1) : 410-418 (in Chinese).
- [14] DE AMORIM K P, ROMUALDO L L, ANDRADE L S. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 120: 319-327.