文章编号：1004-3918(2011)04-0403-04

纳米级二氧化钛对水中土霉素的光降解实验研究

尤晓明， 赵 纯， 邓慧萍

(同济大学 环境科学与工程学院，长江水环境教育部重点实验室，上 海 200092)

摘 要：采用纳米级二氧化钛作为吸附和光催化降解材料，对水中土霉素进行吸附和光催化降解实验，实验过程中考察了反应时间、pH 以及二氧化钛投加量对二氧化钛去除土霉素的影响，并分析并判断反应作用机制．结果表明，二氧化钛去除水中土霉素需在紫外灯光的照射下才能发生降解，比较 pH 和二氧化钛投加量对结果的影响之后发现，二氧化钛的投加量对去除水中土霉素的影响较大．

关键词：二氧化钛；土霉素；吸附；脱附；光降解；响应曲面法(RSM)

中图分类号：X 131；O 614.41+1 文献标识码：A

二氧化钛是金属钛的一种氧化物，其分子式是 TiO_2．二氧化钛因其具有粒径小、比表面积大、磁性强、光催化、吸收性能好、吸收紫外线能力强、表面活性大、热导性好、分散性好、所制悬浮液稳定等优点而备受关注[1]．本研究采用纳米二氧化钛作为吸附和光降解材料对水中 OTC 进行吸附、解析以及光催化降解实验，考察时间、pH 和二氧化钛投加量对 OTC 吸附降解影响．

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而应用于药物治疗和畜牧养殖业．目前，每天都有大量的 OTC 通过人体或动物排泄和地表径流被释放到环境中去[2-4]．常规的污水生物处理工艺与饮用水加氯消毒处理工艺对于 OTC 难以有效去除[5-7]，因此，OTC 在环境中不断积累，并危害到生态系统的安全，使得细菌的抗药性增加，从而间接地危害人类的安全[8-9]．

OTC 分子质量为 460.44，分子结构如图 1 所示，是离子型小分子有机化合物类的代表，常用的疏水性吸附剂如活性炭等无法将其很好地吸附去除和脱附回收[10]．目前国内外有关 OTC 的吸附研究多采用天然土壤吸附剂如黏土[11]、乌珊土、红壤[12]等；也有采用改性复合吸附剂如膨润土/活性炭[13]、零价铁[14]等，但存在吸附量较低或回收利用困难等问题．

1 材料与方法

1.1 试剂、材料与仪器

OTC 标准品(CAS no.2058-46-0)，草酸(优级纯)；NaOH、HCl、无水乙醇等其他试剂都为分析纯．

吸附速率测定反应器(自制，直径 105 mm，高 40 mm 的玻璃器皿，有效容积 300 mL)．

高效液相色谱仪(LC-2010AHT，岛津公司，日本)；HYG-A 全温摇瓶柜 磁力搅拌器．

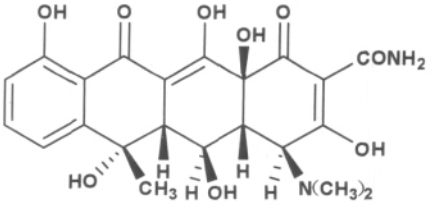


图 1 OTC 分子结构

Fig.1 Molecular structure of OTC

1.2 实验方法

1.2.1 吸附等温线 在室温 25 ℃的条件下，取盐酸 OTC 标准样品，配制 5 组 OTC 分别为 2，5，10，20，30，40 mg/L 的去离子水溶液 100 mL，置于 250 mL 药瓶中，用 1 mol /L 的氢氧化钠和盐酸调节分别调 pH 至 3.0，5.0，7.0，9.0，11.0，再向每个摇瓶中投加 0.1 g 二氧化钛．将这 5 组摇瓶放在恒温摇床中以 200 r/min 的摇速、避光条件下恒温(±0.5 K)持续振荡 24 h 至吸附平衡后取样，待分析．

1.2.2 吸附解析 在室温 25 ℃的条件下，取 200 mL 去离子水配制的 50 mg/L 的 OTC 水溶液，用 1 mol/L 的

收稿日期：2011-01-09

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

作者简介：尤晓明(1987-)，男，山东临沂人，硕士研究生，主要研究方向为水处理理论与技术；

邓慧萍(1964-)，女，上海人，教授，博士生导师，主要研究方向为给水处理理论与技术．

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氢氧化钠和盐酸调节 pH 到 7.0，然后投加 100 mg 二氧化钛配成 500 mg/L 的二氧化钛溶液，在磁力搅拌器和紫外灯管照射的条件下定时取样，待吸附完全后调节 pH（根据吸附等温线确定）以上关掉紫外灯，继续搅拌 30 min 后取样，待分析.

1.2.3 不同 pH 下二氧化钛对 OTC 的光催化效果（实验一） 在室温 25 ℃的条件下，取 200 mL 去离子水配制的 50 mg/L 的 OTC 水溶液 4 组，分别用 1 mol/L 的氢氧化钠和盐酸调节 pH 到 3.0，5.0，9.0，11.0，然后投加 15 mg 二氧化钛配成 75 mg/L 的二氧化钛溶液，在磁力搅拌器和紫外灯管照射的条件下定时取样，待分析.

1.2.4 不同二氧化钛初始浓度对其光催化降解 OTC 的影响（实验二） 在本实验中运用软件 Design Expert 7.0 通过响应曲面法（RSM）来设计并优化实验条件，实验最初选择 pH 的范围为 3.0~11.0，二氧化钛的投加范围为 200~1 200 mg/L，设计生成 11 组实验.

在室温 25 ℃的条件下，取 200 mL 去离子水配制的 20 mg/L 的 OTC 水溶液 11 组，分别用 1 mol/L 的氢氧化钠和盐酸调节 pH 至 Design Expert 确定的各 pH 值并投加对应量的二氧化钛，在磁力搅拌器和紫外灯管照射的条件下 30 min 后取样，待分析.

1.3 分析方法

样品过 0.45 μm 滤膜后进行液相色谱检测，以峰面积对照标准曲线得到样品的 OTC 浓度.

液相色谱检测条件：色谱柱 shim-pack VP-ODS（250mm×4.6mmi.d）；流动相 A：0.01 mol/L 的草酸缓冲溶液，流动相 B：V（乙腈）：V（甲醇）=2:1；柱温：308 K；流速 0.8 mL/min；检测波长：355 nm；进样量：20 μL.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

二氧化钛的投加量为 0.1 g，溶液 pH 变化范围为 3.0，5.0，7.0，9.0，11.0，OTC 分别为 2，5，10，20，30，40 mg/L，在室温 25 ℃的条件下二氧化钛对 OTC 的吸附曲线如图 2 所示.

从图 2 可以看到，在 pH=11.0 时二氧化钛几乎没有吸附水溶液中的 OTC；pH=5.0 时的吸附均要优于其他水平. 所以在进一步的实验中选择调节 PH>11 来进行脱附实验.

采用 Langmuir 模型拟合二氧化钛对 OTC 的吸附，拟合较好，饱和吸附量（q_m）见表 1 所示. 从表中的饱和吸附量上看，pH 对二氧化钛吸附 OTC 的影响非常明显. 原因是 OTC 在不同的 pH 条件下会转化为不同的离子形态：当 pH<3.3 时，二甲基氨基基团会质子化，OTC 带 2 个正电荷；当 pH 为 3.3~7.3 时 OTC 则显现两性性质，在酸性条件下酚二酮基团失去 1 个质子，整体带 1 个正电荷；中性条件下，酚二酮基团失去 2 个质子，整体不带电荷；偏碱性条件下（pH=10），含甲酰基氨基在内的三碳基团便失去 H^+，整体带 1 个负电荷；碱性条件下（pH=12），三碳基团失去 2 个 H^+，带 2 个负电荷[12].

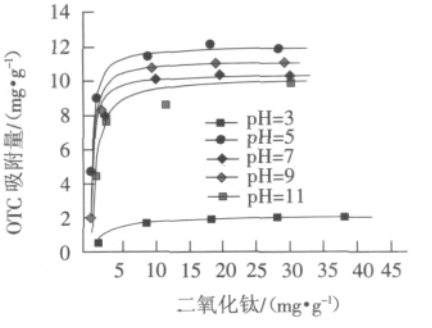


图 2 不同 pH 值下二氧化钛对 OTC 的吸附曲线

Fig.2 OTC adsorption isotherms on TiO_2 by different pH

表 1 不同 pH 值下 Langmuir 方程拟合参数

Tab.1 Langmuir equation constants at different pH

pH	q_m/(mg•g⁻¹)	R^2
3.0	10.26	0.995
5.0	12.02	0.999
7.0	10.40	0.999
9.0	11.21	0.999
11.0	2.14	0.995

2.2 吸附解析

二氧化钛的投加量为 500 mg/L、溶液 pH=7.0、25 ℃的室温、磁力搅拌器搅拌和紫外灯管照射条件下二氧化钛对 OTC 的吸附随时间的变化如图 3 所示. 从曲线中可以看到反应基本在 200 min 左右达到 99 %左右的吸附率. 吸附进行 210 min 后调节 pH 至 11 以上后 OTC 基本没有脱附，对比实验一的吸附结果，实验二说明在紫外灯辐射的条件下反应过程是二氧化钛先将 OTC 吸附到二氧化钛周围以及其孔径内部，然后对土霉素进行光催化降解.

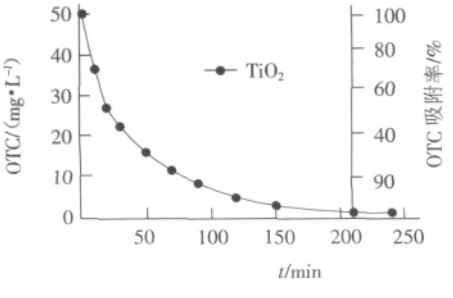


图 3 二氧化钛对 OTC 的吸附动力学曲线

Fig.3 Adsorption kinetic curves of OTC removal on TiO_2

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3　不同 pH 下二氧化钛对 OTC 的光催化效果

二氧化钛的投加量为 75mg/L、溶液 pH 分别为 3.0,5.0,9.0,11.0,室温 25℃,磁力搅拌器搅拌和紫外灯管照射条件下二氧化钛对 OTC 的光催化降解变化曲线如图 4 所示,反应进行 150 min 后均达到平衡．从图 4 中可以看出,二氧化钛对 OTC 的光催化降解速率和效果均随 pH 的升高先有所降低然后再逐渐增大．这是因为 pH 的变化对二氧化钛内孔道的静电吸引及离子交换都会产生显著的影响,并且也会影响其外表面的吸附作用．在溶液成碱性时 OTC 逐渐显电负性使二氧化钛的吸附下降,而在酸性条件下吸附也产生下降,此时主要是溶液中溶剂被质子化,与二氧化钛产生竞争吸附．

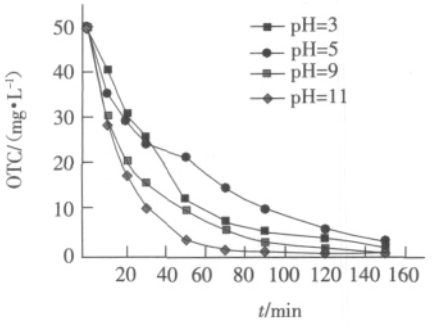


图 4　不同 PH 下 TiO_2 对 OTC 的光催化降解曲线

Fig.4　The effect of different pH on degradation of OTC

为了进一步探究 pH 和二氧化钛对 OTC 的光催化降解的影响,采用响应面法(RSM)做进一步的实验．

2.4　不同初始质量浓度的二氧化钛对催化降解 OTC 的影响

RSM 是一种设计实验、构建模型、评估变量以及寻找最优条件的数学统计方法．在本实验中采用 RSM 来分析不同 pH 和 TiO_2 初始质量浓度对 OTC 的光降解效果,如表 2 所示为 Design Expert 7.0 对二氧化钛光催化降解 OTC 模型的方差分析结果．

表 2　二氧化钛光催化降解 OTC 模型的方差分析

Tab.2　ANOVA results of the quadratic model of photocatalytic degradation of OTC using TiO_2

项目	平方和	df	均方差	F 值	精度值(P) P>F
Model	0.000 169	5	3.37 E–05	4.62	0.049 2
A–TiO_2	7.44 E–05	1	7.44 E–05	10.19	0.024 2
B–pH	1.77 E–05	1	1.77 E–05	2.42	0.180 6
AB	3.06 E–05	1	3.06 E–05	4.19	0.096 0
A^2	4.59 E–05	1	4.59 E–05	6.29	0.053 9
B^2	3.73 E–08	1	3.73 E–08	5.117 E–003	0.945 7
Residual	3.65 E–05	5	7.3 E–06		
Lack of Fit	3.65 E–05	3	1.22 E–05	3 363.09	0.000 3
Pure Error	7.23 E–09	2	3.62 E–09		
Cor Total	0.000 205	10			

注：R^2=0.82；R^2adj= 0.64；P=6.66 (>4)．

在表 2 可以看出,模型的 F 值该模型对于本实验的模拟误差小于 5 %．P 值>4 说明该模型适合模拟本实验．

图 5 的响应面曲线展示了二氧化钛投加量和 pH 变化对于 OTC 降解率的影响结果．在图中,pH 在 3~11 范围内变化,二氧化钛投加量为 0.29~1.71 g．分析显示 OTC 的降解率在二氧化钛投加量小于 1.34 g 的情况下随着 pH 的的升高而逐渐增加,二氧化钛的投加量高于 1.34 g 时 OTC 的降解率随 pH 的升高而有所下降；而在固定 pH 值情况下随着二氧化钛投加量的增加 OTC 的降解率均是先升高然后再降低,这主要是因为二氧化钛在溶液中呈悬浮状态,过多的二氧化钛阻碍了紫外灯的照射．另外,OTC 降解率最大值和最

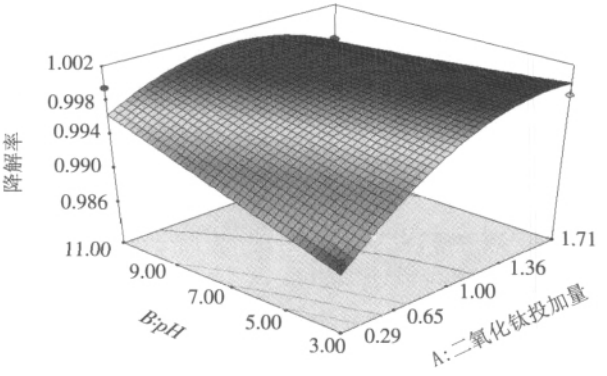


图 5　二氧化钛投加量和 pH 对 OTC 降解率的影响

Fig.5　The effect of TiO_2 catalyst concentration and pH on degradation of OTC

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

大值下的二氧化钛的投加量会因 pH 的不同而不同.

3 结论

1) pH 通过改变水中 OTC 的离子形态对二氧化钛的吸附有较大影响,pH 的变化将对内孔道的静电吸引及离子交换产生显著的影响,同时也会影响外表面的吸附作用. 因此溶液成碱性时二氧化钛的吸附显著下降,在酸性条件下吸附也产生下降.

2) 通过吸附解析实验表明在紫外灯辐射的条件下二氧化钛对 OTC 的作用是吸附然后光催化降解.

3) pH 对二氧化钛光降解 OTC 有显著作用,二氧化钛对 OTC 的光催化降解速率和降解效果均随 pH 的升高先有所降低然后再逐渐增大

4) 同时考察 pH 和二氧化钛投加量对二氧化钛光降解 OTC 的影响,二氧化钛的投加量较 pH 更能影响光催化效果.

参考文献:

[1] 李志军,王红英. 纳米二氧化钛的性质及应用进展[J]. 广州化工,2009,34(1):23.

[2] Jagobsen P,Berglind L. Persistence of oxytetracyline in sediments from fish farms[J]. Aquaculture,1988,70:365–370.

[3] 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,2006,65:725–759.

[4] 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.

[5] Stackelberg P E,Furlong E T,Meyer M T,et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking–water–treatment plant[J]. Sci Total Environ,2004,329:99–113.

[6] Westerhoff P,Yoon Y,Snyder S,et al. Fate of endocrinedisruptor,pharmaceutical,and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes[J]. Environ Sci Technol,2005,39:6649–6663.

[7] Andreozzi R,Canterino M,Lo G R,et al. Lincomycin solar photo degradation,algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation[J]. Water Res,2006,40:630–638.

[8] Costanzo S D,Murby J,Bates J. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment[J]. Mar Pollut Bull,2005,51:218–223.

[9] Pei R,Cha J,Carlson K H,et al. Response of antibiotic resistance genes (ARG) to biological treatment in dairy lagoon water[J]. Environ Sci Technol,2007,41:5108–5113.

[10] 王志伟,王增长. 水源水中有机污染物的类别与处理方法[J]. 科技情报开发与经济,2007,17(3):154–155.

[11] Pankaj K,Rossman F G,Diana S A. Investigating the molecular Interactions of oxytetracycline in clay and organic matter:Insights on factors affecting its mobility in soil[J]. Environ Sci Technol,2004,38(15):4097–4105.

[12] 齐会勉,乌栅土. 红壤及其主要组分对土霉素的吸附[D]. 大连:大连理工大学,2009:19.

[13] 崔振水,膨润土. 活性炭复合吸附剂对土霉素的吸附性能研究[J]. 河北化工,2006,29(3):17–18.

[14] 吕 亮. 零价铁去除水中土霉素的研究[D]. 大连:大连理工大学,2008:44.

Photodegradation of Oxytetracycline in Oqueous with TiO_2

You Xiaoming, Zhao Chun, Deng Huiping

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment,Ministry of Education,College of Environmental Science and Engineering,Tongji University,Shanghai 200092,China)

Abstract: Titanium dioxide was chosen as an adsorption and photodegradation material for oxyteracycline (OTC) adsorption and photodegradation in aqueous. The effects of reaction time,pH value and titanium dioxide dosage were investigated respectively,and then the corresponding mechanism of adsorption and photodegradation was calculated to analyze. The results showed that the photodegradation of OTC played a significant role in the removal of OTC,and the effects of titanium dioxide dosage took a more important role than pH value.

Key words: titanium dioxide (TiO); oxytetracycline (OTC); adsorption; desorption; photodegradation; response surface methodology (RSM)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net