



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202302117 中图分类号 X703 文献标识码 A

王祎昞, 史慧琳, 袁梦, 等. 吸水凝胶包覆型纳米零价铁对水中土霉素的去除[J]. 环境工程学报, 2023, 17(6): 1828-1840. [WANG Yiyang, SHI Huilin, YUAN Meng, et al. Removal of OTC from water using hydrogel coated nZVI[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(6): 1828-1840.]

吸水凝胶包覆型纳米零价铁对水中土霉素的去除

王祎昞, 史慧琳, 袁梦, 王学江[✉]

同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200082

摘要 为解决纳米零价铁 (nZVI) 在应用中易团聚、易氧化的局限, 以聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺的共聚物 (PPAA) 为载体, 以茶多酚为还原剂, 采用绿色合成法制备吸水凝胶包覆型纳米零价铁 (PPAA-nZVI), 并将其用于水中土霉素 (OTC) 的去除。通过 SEM、BET、FTIR 和 XPS 等表征了 PPAA-nZVI 的微观形貌和物化性质, 探讨了 OTC 初始质量浓度、溶液初始 pH 和共存物质对 OTC 去除效果的影响。结果表明, 茶多酚能够还原制备 nZVI, 且成功将 nZVI 负载到 PPAA 内。随着初始 OTC 质量浓度的增加, OTC 的去除率逐渐增加, 当 PPAA-nZVI 投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、OTC 初始质量浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 材料对 OTC 的去除量达到最大 $481 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。pH 对材料去除 OTC 的影响较小。 PO_4^{3-} 和 HA 的存在对 PPAA-nZVI 去除 OTC 均有抑制作用。材料去除 OTC 主要通过 Fenton 氧化、OTC 与 Fe^{3+} 的络合以及材料表面活性位点的吸附 3 种途径。以上研究结果可为 nZVI 在净化污染水体中的 OTC 提供一种有前景的方法。

关键词 纳米零价铁; 吸水凝胶; 绿色合成; 土霉素

近年来, 随着工业生产、污水排放以及农药、饲料的使用, 抗生素污染已经成为各类环境介质中普遍存在的现象。抗生素在环境中均具有持久性和毒性, 对人体健康和生态环境产生潜在长期的危害^[1]。土霉素 (oxytetracycline, OTC) 是四环素类抗生素的一种, 是我国畜禽养殖业中使用量最大的抗生素, 较低剂量添加时用作生长促进剂, 高剂量添加时用来治疗疾病, 具有用量大、残留量高、生态毒性强的特点^[2]。目前对 OTC 的去除主要有物理化学法和生物降解法, 其中氧化法、光催化法、吸附法等是较常见的物理化学方法, 他们大多可降解 OTC 或改善其生物降解性。纳米零价铁 (nano zero-valent iron, nZVI) 是指粒径在 1~100 nm 内的零价铁颗粒, nZVI 比表面积大、粒径小且表面覆盖一层铁氧化物, 因而具有丰富的活性位点, 对抗生素的吸附去除效率高且反应条件温和^[3-6], 在水环境和土壤修复中广泛应用。但 nZVI 在实际应用中存在着一定局限性, 主要有以下 3 点^[7-8]: nZVI 粒径小、易团聚, 使得其比表面积和反应活性急剧降低; nZVI 在空气中极易被氧化, 对制备和反应条件要求严格; nZVI 在去除污染物的同时, 会有铁氢氧化物等沉淀物生成并包覆在其表面, 从而抑制内部 nZVI 进一步反应, 使得在实际应用中铁粉用量远远超过理论值, 造成了材料的极大浪费, 增加了处理成本。

越来越多的研究人员通过绿色合成法和改性得到新型 nZVI 来解决上述问题^[9-12]。绿色合成法是通过绿色原材料本身含有的功能性基团, 如茶叶中的茶多酚等生物活性还原剂, 将 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 还

收稿日期: 2023-02-22; 录用日期: 2023-05-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC3201302)

第一作者: 王祎昞 (1999—), 男, 硕士研究生, 745187138@qq.com; ✉通信作者: 王学江 (1974—), 博士, 教授, wangxj@tongji.edu.cn

原成 Fe^0 , 同时起到分散剂和稳定剂的作用, 阻止 nZVI 过快聚集, 延长反应活性^[13-14]。研究者通常对 nZVI 进行改性来进一步提高 nZVI 的稳定性。其中有机材料包埋是常用的改性方法之一, 如利用聚合物, 如吸水凝胶、壳聚糖等, 在 nZVI 表面形成包裹层, 增强 nZVI 抗氧化能力的同时也防止 nZVI 渗漏^[15-16]。吸水凝胶作为一种优良的载体, 将 nZVI 包埋在 PPAA 的三维空间网络结构中, 不仅可以防止 nZVI 发生团聚, 保持其反应性, 提高其比表面积, 而且能固定 nZVI 颗粒, 便于 nZVI 与反应介质分离, 同时在 pH 缓冲和抗氧化方面也表现出优良的性能^[17], 使 nZVI 在环境修复和污染处理方面具有巨大的潜力和良好的发展前景。

本研究以聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺的共聚物 (PPAA) 为载体, 采用茶多酚为还原剂, 合成吸水凝胶包覆型纳米零价铁 (PPAA-nZVI), 绿色合成的 nZVI 核壳结构上有茶多酚作为限制稳定剂, 使核心 Fe^0 不易被消耗, 因而稳定性更高, 同时环境友好可再生。此外, 探究了该材料去除水中 OTC 的性能与机理, 以期为 nZVI 去除 OTC 提供一种更简单有效的绿色合成方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺的共聚物 (PPAA) 购置于爱森(中国)絮凝剂有限公司, 茶多酚粉末购置于成都华高生物制品有限公司, 无水乙醇、七水硫酸亚铁、磷酸钾、腐殖酸、盐酸、氢氧化钠购置于国药集团, 采用高效液相色谱仪 (HPLC-20AD) 测定溶液中 OTC 质量浓度。

1.2 材料制备

将 2 g PPAA 投加到 100 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液中, 在氮气条件下静置 2 h, 待吸水饱和后加入 100 mL 含 0.8 g 茶多酚粉末的茶叶提取液, 静置 1 h 后得到 PPAA 包覆的纳米零价铁 (PPAA-nZVI), 将材料用无水乙醇洗涤, 并放入真空干燥箱内 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h。

1.3 实验方法

1) 反应动力学实验。将 0.075 g PPAA-nZVI 投加到 pH 为 5 的 150 mL 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OTC 溶液中, 恒温振荡 10 h, 并分别在 0、5、15、30、60、120、240、360、480、600 min 取样, 测定溶液中剩余 OTC 质量浓度, 并进行动力学分析。

2) PPAA-nZVI 投加量对 OTC 去除效果的影响。分别将 0.015、0.03、0.075、0.15、0.225、0.3 g PPAA-nZVI 投加到 pH 为 5 的 150 mL 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OTC 溶液中, 恒温振荡 6 h, 并分别在 0、5、15、30、60、120、240、360 min 取样, 测定溶液中剩余 OTC 质量浓度。

3) 初始 OTC 质量浓度对 OTC 去除效果的影响。将 0.075 g PPAA-nZVI 分别投加到 pH 为 5 的 150 mL 初始 OTC 质量浓度为 50、100、150、200、300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OTC 溶液中, 恒温振荡 6 h, 反应结束后取样测定溶液中剩余 OTC 质量浓度。

4) 初始 pH 对 OTC 去除效果的影响。将 0.025 g PPAA-nZVI 分别投加到 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9、10 的 50 mL 初始 OTC 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OTC 溶液中, 恒温振荡 6 h, 反应结束后取样测定溶液中 OTC 的质量浓度及终点 pH。

5) 共存物质对 OTC 去除的影响。将 0.075 g PPAA-nZVI 投加到 pH 为 5 的 150 mL 初始 OTC 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 PO_4^{3-} 、HA 质量浓度分别为 10、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液中, 恒温振荡 6 h, 在 0、15、30、60、120、240、360 min 时取样, 测定溶液中 OTC 的质量浓度。对于含 PO_4^{3-} 的水样, 进一步测定溶液中 PO_4^{3-} 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

1) SEM-EDS 分析。图 1 为 PPAA、PPAA-nZVI 的 SEM-EDS 结果。从图 1(a)~(b) 可知, PPAA 表

面光滑。如图1(c)~(d)，在PPAA-nZVI的表面有很多细小颗粒，平均粒径在50 nm以下，具有较好的分散性。由图1(c)~(d)可知，PPAA和PPAA-nZVI的元素组成分别为C、N、O、K和C、N、O、K、Fe。其中，PPAA中C、N、O、K占比分别为44.85%、14.96%、27.7%、12.33%，PPAA-nZVI中C、N、O、K、Fe占比分别为46.24%、5.52%、31.37%、0.66%、16.21%。在PPAA-nZVI合成过程中， Fe^{2+} 与先与PPAA官能团 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{CO-NH}_2$ 上的 K^+ 和 NH_2^+ 与发生离子交换，再原位还原成nZVI，因此，材料表明出现Fe元素，而K、N元素含量下降明显^[18]。SEM-EDS结果表明，nZVI成功负载到了PPAA上。

2) BET分析。表1为PPAA、PPAA-nZVI的比表面积、孔容、孔径的数据。由表1中可知，与PPAA相比，PPAA-nZVI的BET比表面积和BJH总孔体积分别增加了7倍和10倍。这可能是由于

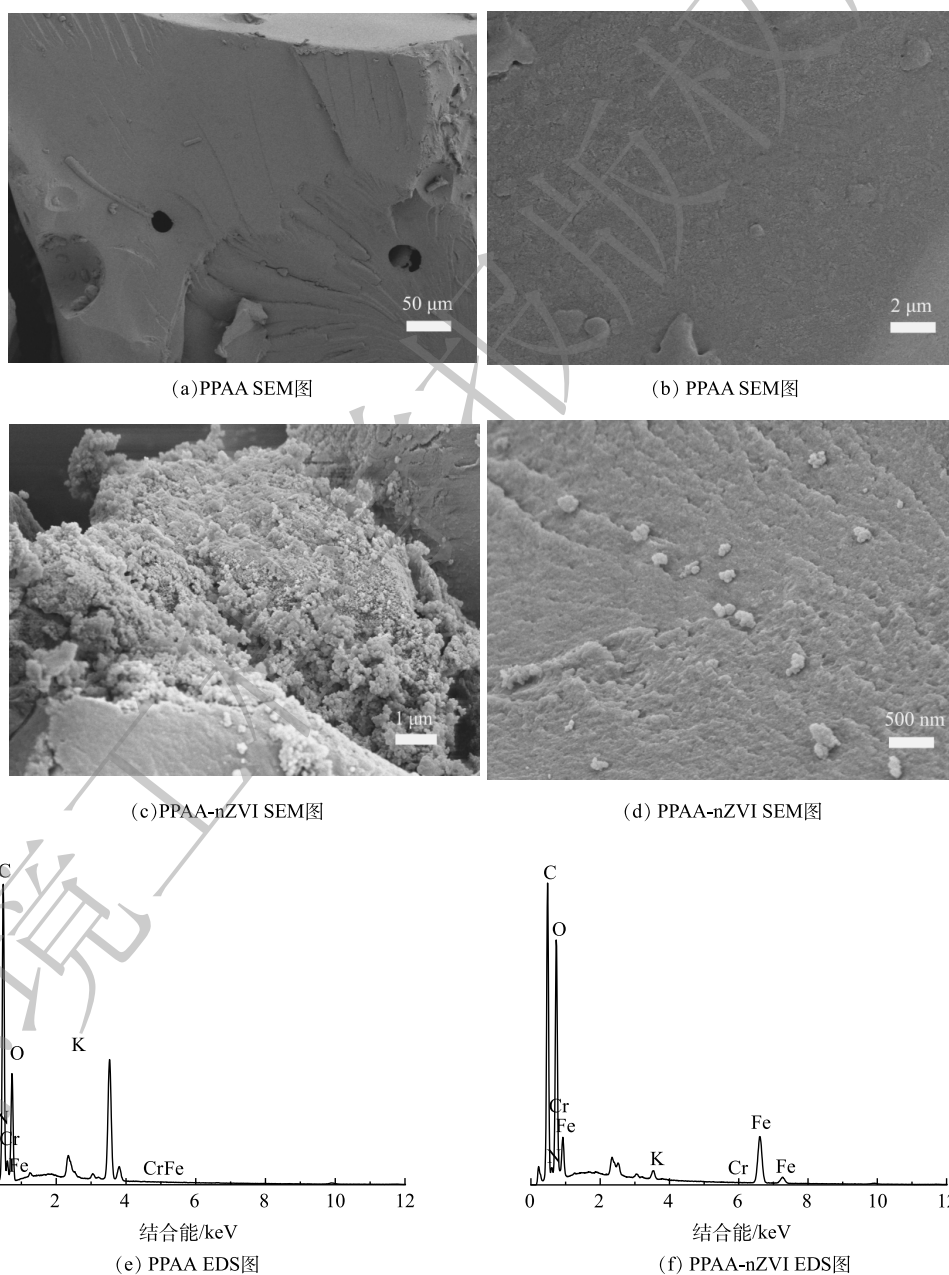


图1 PPAA、PPAA-nZVI的SEM-EDS

Fig. 1 SEM-EDS of PPAA and PPAA-nZVI

掺入了具有较大比表面积的 nZVI 所致。与 nZVI 相比, 干燥的 PPAA-nZVI 的 BET 比表面积和 BJH 总孔体积较小, 但 PPAA-nZVI 吸水膨胀后, 聚合物网络结构中的内部空间会增加, 暴露出更多的反应位点, 从而增强对污染物的去除性能。图 2 为 PPAA、PPAA-nZVI 的 N₂ 吸附-脱附曲线。由图 2 可知, PPAA、PPAA-nZVI 的 N₂ 吸附-脱附曲线均为 IV 型等温线, 具有 H3 型滞后环。IV 型等温线对应的是多孔吸附剂的毛细凝聚体系, 通常发生在介孔材料中^[19]。H3 型滞后环的产生, 表明由于颗粒状物质在材料内部的聚集, 有裂隙孔在材料中形成, 在较高相对压力区域没有表现出吸附饱和^[20]。综上分析结果可知, nZVI 同 PPAA 的结合可极大地改善 PPAA 的表面性能, 进而提高其相应的吸附性能。

3) FTIR 分析。图 3 为 PPAA、PPAA-nZVI 的 FTIR 光谱。如图 3 所示, 在 PPAA 和 PPAA-nZVI 中, 3 160 cm⁻¹ 处的峰是酰胺的 N—H 拉伸振动引起的, 2 926 cm⁻¹ 处是亚甲基的 C—H 的拉伸振动峰, 1 674 cm⁻¹ 处是酰胺的 C=O 的拉伸振动峰^[21-22]。在 PPAA 中, 1 555、1 450 和 1 403 cm⁻¹ 处的峰与羧酸盐 O—C=O 的对称和不对称拉伸振动有关^[23], 然而在 PPAA-nZVI 中, 负载了 nZVI 后, 1 555 cm⁻¹ 处的峰消失, 分别在 1 458、1 416、1 384 cm⁻¹ 处各增加了一个峰。有研究^[24]表明, 当羧酸盐与不同的金属离子形成复合物时, O—C=O 的拉伸振动条带形状和峰值会有变化。在 PPAA-nZVI 中, 599 cm⁻¹ 为 Fe—O 的特征峰^[25]。FTIR 的表征结果表明 nZVI 成功负载到 PPAA 上。

4) XPS 分析。图 4(a) 为 PPAA-nZVI 的 XPS 全谱扫描图。由图 4(a) 可知, PPAA-nZVI 表面存在的主要元素为 C、N、O、Fe。图 4(b) 为 PPAA-nZVI 的 XPS Fe2p 分峰谱图。由图 4(b) 可知, Fe2p 分谱中有 4 个主峰出现, 结合能为 709.85 eV 和 723.37 eV 时的峰分别为 Fe(II) 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰, 结合能为 711.04 eV 和 724.88 eV 处的峰分别为 Fe(III) 的 2p_{3/2} 峰和 2p_{1/2} 峰^[26]。在 Fe2p 分谱中没有明显检测到位于 706~707 eV 处 nZVI 的峰^[27]。这是由于 PPAA-nZVI 上的 nZVI 颗粒被一层铁氧化物包裹, 以氧化亚铁、羟基氧化铁、四氧化三铁等形式, 包覆层超出了 XPS 探针的检测深度^[28]。

2.2 反应动力学

图 5 为初始 OTC 质量浓度为 50 mg·L⁻¹, 投加量为 0.5 g·L⁻¹, pH 为 5 时, 不同反应时间下, 溶液中残留的 OTC 质量浓度变化。由图 5 可知, 反应前 30 min 材料对 OTC 的去除较快, 去除率接近

表 1 PPAA、PPAA-nZVI 的孔性质数据

Table 1 Properties of pores in PPAA and PPAA-Nzvi

样品	BET比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	BJH总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
PPAA	0.23	0.000 49	12.22
PPAA-nZVI	1.56	0.005 1	12.77
nZVI	6.25	0.009 57	10.89

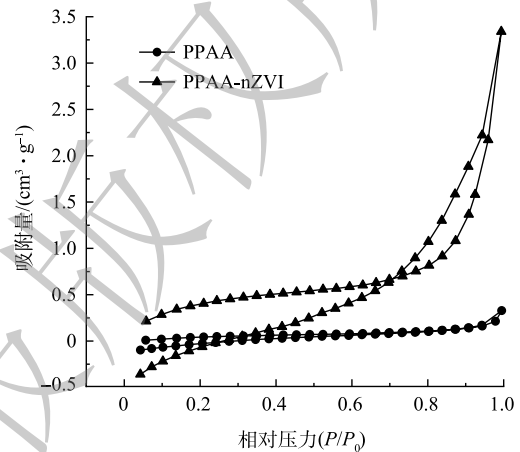


图 2 PPAA、PPAA-nZVI 的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of PPAA and PPAA-nZVI

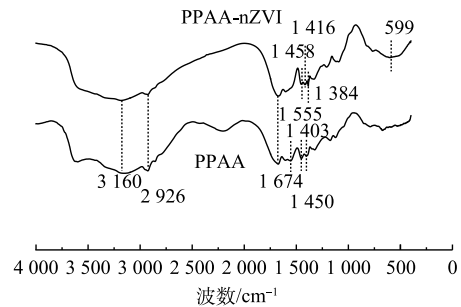


图 3 PPAA、PPAA-nZVI 的 FTIR 表征图
Fig. 3 FTIR spectra of PPAA and PPAA-nZVI

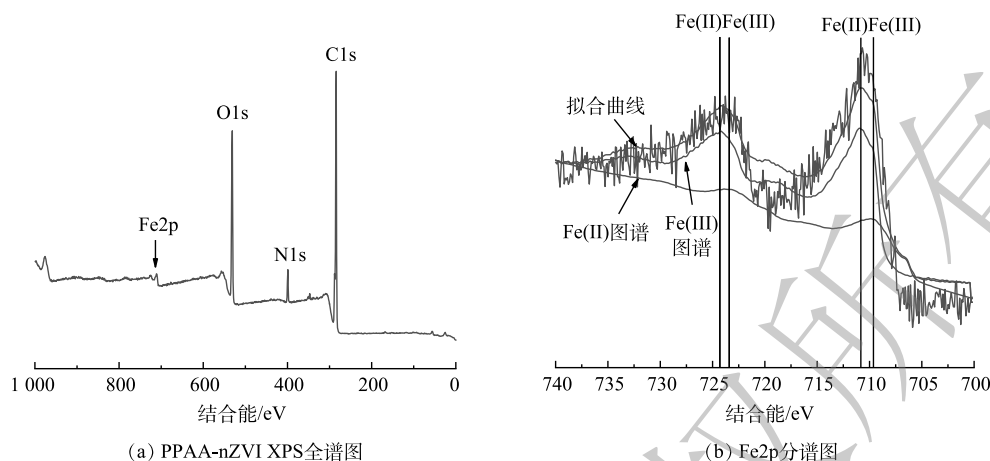


图4 PPAA-nZVI的XPS全谱和Fe2p分谱

Fig. 4 XPS full spectrum and Fe2p spectrum of PPAA-nZVI

50%，随后去除速度放缓，120 min后材料对OTC的去除率达到70%，360 min后OTC去除率达到90%，480 min后OTC基本完全去除。用准一级动力学和准二级动力学模型用来分析材料对OTC的去除过程，拟合参数如表2所示。由表2可知，准二级动力学可以很好地反应材料对OTC的去除过程($R^2 > 0.99$)，材料对OTC去除过程以化学吸附为主。

2.3 材料投加量对OTC去除效果的影响

图6为OTC质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH为5，材料投加量分别为0.1、0.2、0.5、1、1.5、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，不同反应时间下，PPAA-nZVI对OTC的去除效果。由图6可知，随着PPAA-nZVI投加量的增大，OTC的去除速率加快。当材料投加量为1、1.5、 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，反应在前60 min保持较高的去除速率，60 min后基本达到平衡，去除率达到80%；随着时间的增加，去除率缓慢升高，240 min时去除率接近100%。在这3个投加量条件下，OTC随时间的去除率基本相同，说明此时在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 初始OTC质量浓度下，材料投加均过量。当材料投加量为0.1、0.2、 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，OTC的去除速率仍呈现先快后慢的变化趋势，但反应速率相比较于投加量为1、1.5、 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时明显放缓，360 min后材料投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时OTC去除率接近100%，材料投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时OTC去除率接近80%，材料投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时OTC去除率只有50%。在同一初始OTC质量浓度下，随着材料投加量的增加，材料上反应活性位点增多，溶液中OTC与活

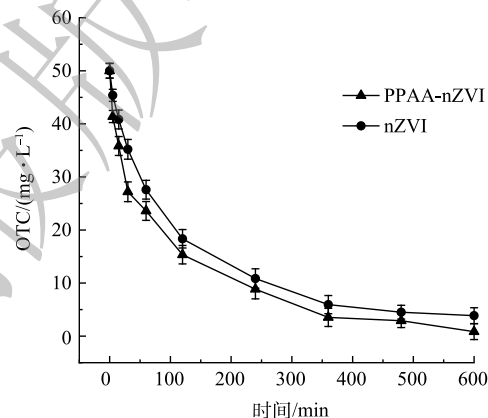


图5 反应时间对材料去除OTC的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the removal of OTC

表2 OTC去除的准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 2 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model fitting parameters for the removal of OTC

准一级动力学			准二级动力学		
k_1	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
0.018 3	89.750	0.945	0.000 224	105.040	0.993

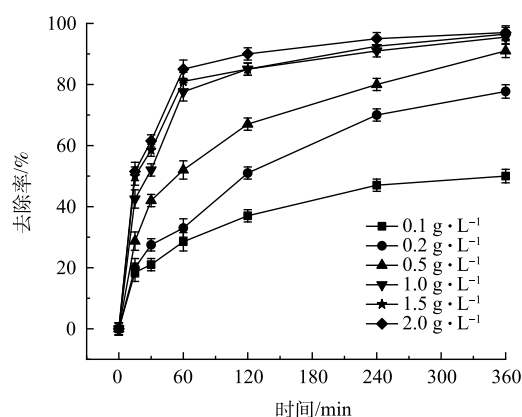


图6 材料投加量对去除OTC的影响

Fig. 6 Effect of material dosage on the removal of OTC

性位点接触概率增加, 反应速率加快, OTC 的去除率增加。

2.4 初始 OTC 质量浓度对 OTC 去除效果的影响

图 7 为初始 OTC 质量浓度分别为 50、100、150、200、300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 材料投加量为 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5 时, PPAA-nZVI 对 OTC 的去除量变化情况。由图 7 可知, 随着 OTC 初始质量浓度的升高, OTC 的去除量逐渐增大, 当 OTC 的初始质量浓度由 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其去除量由 99.7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 481 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明随着 OTC 初始浓度增高, 能相应增加 PPAA-nZVI 表面活性位点的利用率。

2.5 初始 pH 对 OTC 去除效果的影响

图 8 为初始 OTC 质量浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PPAA-nZVI 投加量为 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 不同 pH 下, OTC 去除率的变化以及反应终点 pH 的变化。由图 8 可知, pH 对 OTC 去除效果的影响较小, 碱性条件下 OTC 去除效果略低于酸性和中性条件, 当初始 pH 为 2~10 时, OTC 去除率均大于 90%。大量的研究表明, nZVI 去除 OTC 主要通过以下 2 条路径: 一是 nZVI 在酸性有氧条件下发生腐蚀, 溶出大量的 Fe^{2+} , 同时产生 H_2O_2 , 形成 Fenton 体系, 产生 $\cdot\text{OH}$, 将 OTC 氧化降解成小分子片段; 二是溶出的 Fe^{3+} 能与 OTC 络合生成沉淀^[29-33]。

因此, 当 pH 为酸性时, Fenton 体系的形成以及 Fe^{3+} 与 OTC 的络合, 使得 OTC 去除效果较好; 当 pH 为碱性时, Fenton 体系无法形成, 且 Fe 基本上不可能以离子的形式存在, 无法与 OTC 发生络合, 但此时 OTC 仍有较好的去除效果。有研究表明, 铁氧化物也可以吸附 OTC, 吸附牢固且不易解吸^[33]。因此, 推断在碱性条件下, PPAA-nZVI 在水中发生化学腐蚀, 产生 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 等铁氧化物, OTC 被材料表面的铁氧化物吸附而得到去除^[34]。在碱性条件下 OTC 去除效果略低于酸性条件, 这可能是因为碱性条件下 OTC 和材料表面均呈负电荷状态, 二者存在一定的静电排斥。当初始 pH 在 4~10 内, 反应后终点 pH 在 4.8~5.5 内保持相对稳定, 这是由于 PPAA-nZVI 的酸碱缓冲效应; 当初始 pH 为 2~3 时, 由于 H^+ 浓度过高, 材料的酸碱缓冲效应不明显。

2.6 共存物质对 OTC 去除效果的影响

1) 共存 PO_4^{3-} 的影响。图 9(a) 为 OTC 质量浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 材料投加量为 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5 时, 不同质量浓度 PO_4^{3-} 对 PPAA-nZVI 去除 OTC 的影响。由图 9(a) 可知, PO_4^{3-} 的加入对 PPAA-nZVI 去除 OTC 有轻微的抑制作用, 且随着体系中 PO_4^{3-} 的质量浓度增加, OTC 去除率逐渐降低, 但降幅较小。当体系中 PO_4^{3-} 质量浓度分别为 10、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, OTC 去除率由原来的

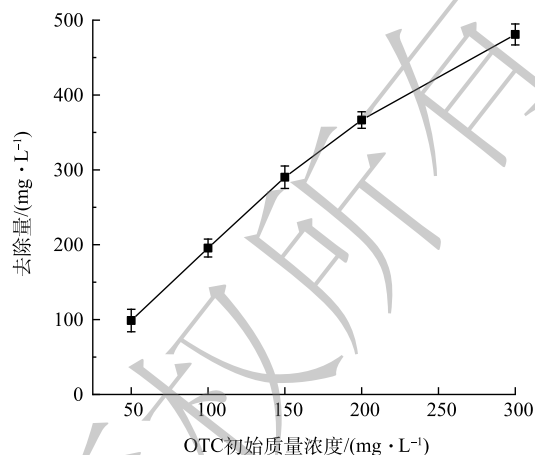


图 7 初始 OTC 质量浓度对 PPAA-nZVI 去除 OTC 的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration of OTC on the removal of OTC

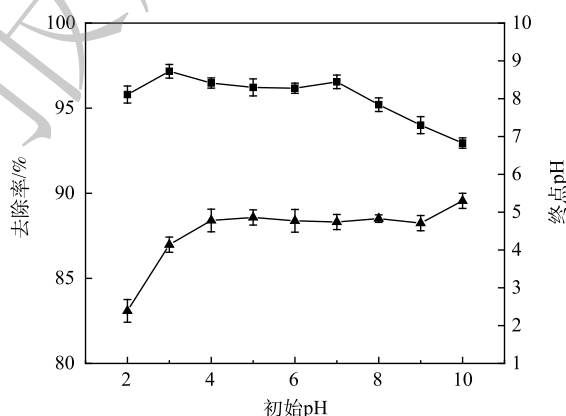


图 8 不同初始 pH 对 OTC 去除的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on the removal of OTC

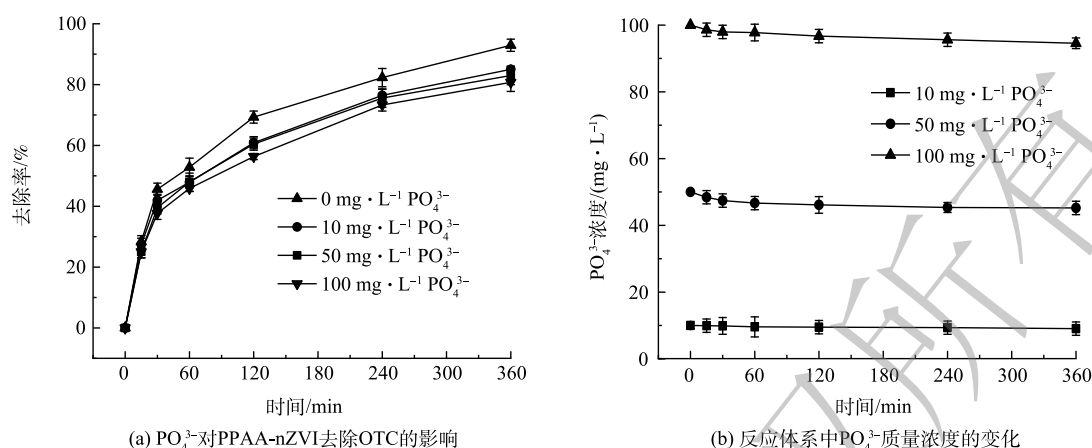


图9 溶液中共存 PO_4^{3-} 对 PPAA-nZVI 去除 OTC 的影响和 PPAA-nZVI 反应体系中 PO_4^{3-} 质量浓度的变化

Fig. 9 Effect of co-existing PO_4^{3-} in solution on the removal of OTC by PPAA-nZVI and the change in PO_4^{3-} concentration

93.0% 分别降至 85.0%、83.0% 和 80.7%。图 9(b) 为加入 PPAA-nZVI 后, 体系中 PO_4^{3-} 质量浓度随时间的变化情况。由图 9(b) 可知, 在反应过程中 PO_4^{3-} 的质量浓度基本没有变化, 当 PO_4^{3-} 的初始质量浓度分别为 10、50、100 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 加入 PPAA-nZVI 的反应体系终点 PO_4^{3-} 的质量浓度分别为 9.04、45.2、94.5 $mg \cdot L^{-1}$ 。由此可知, 虽然 PO_4^{3-} 与 OTC 存在竞争关系, 二者均会与材料表面的铁氢氧化物络合, 但 OTC 与材料的络合作用更强, 且不易受其他离子的影响。

2) 共存 HA 的影响。图 10(a) 为在 OTC 质量浓度为 50 $mg \cdot L^{-1}$, 材料投加量为 0.5 $g \cdot L^{-1}$, pH 为 5 时, 不同质量浓度 HA 对 PPAA-nZVI 去除 OTC 的影响。由图 10(a) 中可知, HA 的加入对 PPAA-nZVI 去除 OTC 有抑制作用, 随着体系中 HA 的质量浓度增加, 抑制作用逐渐增强。当体系中 HA 质量浓度分别 10、50、100 $mg \cdot L^{-1}$ 时, OTC 去除率从原来的 93.0% 分别降至 88.8%、85.5% 和 79.5%。图 10(b)~(d) 分别为加入 HA, HA 和 OTC, HA、OTC 和 PPAA-nZVI 的三维荧光图谱。可见所用腐殖酸有 3 个荧光峰。加入 OTC 后, 峰 1(Ex/Em=275 nm/495 nm, 荧光强度为 840.3) 的位置略微偏移至 Ex/Em=320 nm/490 nm, 荧光强度为 739.2; 峰 2(Ex/Em=440nm/515 nm, 荧光强度为 1 274) 的位置略微偏移至 Ex/Em=435 nm/510 nm, 荧光强度为 1 289, 且荧光峰强度没有明显变化。当体系中加入 PPAA-nZVI 反应 360 min 后, 荧光峰仍然存在, 只是峰 1 的位置略微偏移至 Ex/Em=285 nm/485 nm, 荧光强度为 1 131, 峰 2 的位置略微偏移至 Ex/Em=395 nm/495 nm, 荧光强度为 1 213。HA 能与 Fe 离子、铁氧化物络合, 因此, HA 与 OTC 之间存在竞争关系, HA 的存在会抑制材料对 OTC 的去除, 但反应结束后体系中仍存在 HA, 且 HA 的荧光峰强度较初始时并没有降低, 说明只有很少量的 HA 得到去除, OTC 与 PPAA-nZVI 的络合作用更强。

2.7 去除机理研究

1) 去除机理。PPAA-nZVI 去除水中 OTC 的途径有以下 3 条: 一是 Fenton 体系产生的 $\cdot OH$ 将 OTC 氧化降解; 二是溶液中的 Fe^{3+} 与 OTC 发生络合, 专性配位; 三是材料表面活性位点对 OTC 吸附。为了探究这 3 种途径对 OTC 去除的贡献, 分别向溶液中加入 $\cdot OH$ 淬灭剂叔丁醇 (TBA) 来抑制途径 1、加入强金属络合剂 Na_2EDTA 来抑制途径 1 和 2, 通过与空白实验比较, 考察 OTC 去除效果的差异。

图 11(a) 为初始 OTC 质量浓度为 50 $mg \cdot L^{-1}$, PPAA-nZVI 投加量为 0.5 $g \cdot L^{-1}$, pH 为 5 时, 分别加入 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ TBA、0.05 $mol \cdot L^{-1}$ EDTA 后, OTC 去除率的变化情况。由图 11(a) 可知, 加入 TBA 后材料对 OTC 的去除率与空白相比明显降低, 在 360 min 时, 加入 TBA 的实验组 OTC 去除率仅为 65%, 未加 TBA 组的 OTC 去除率为 93%, 相差 28%, 说明 Fenton 氧化是 OTC 降解的一个反应机

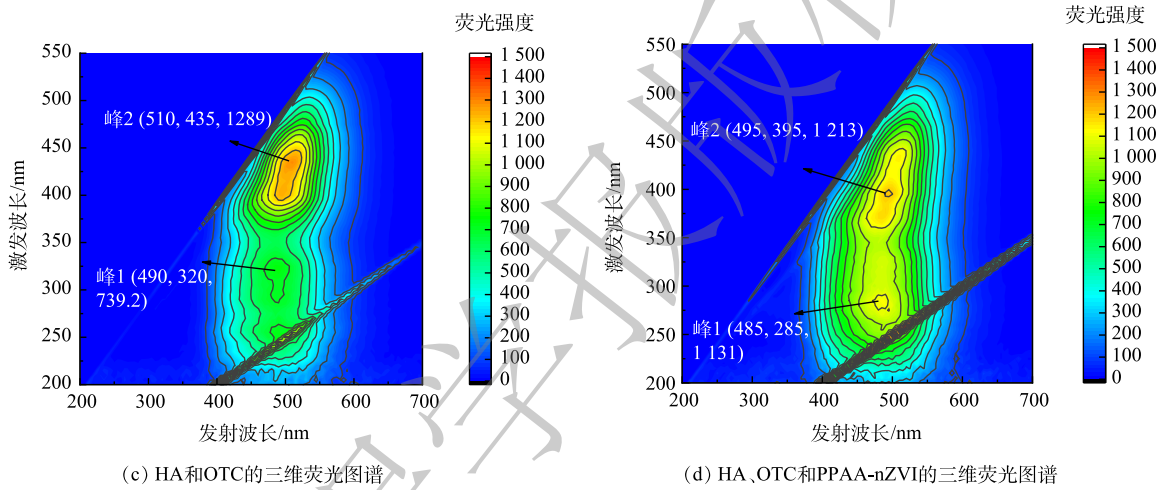
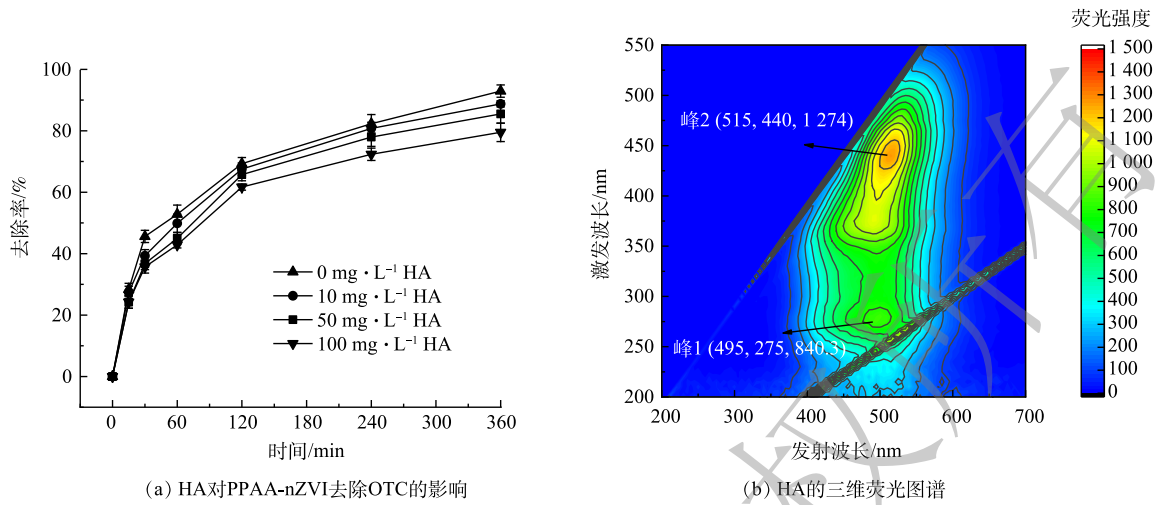


图 10 溶液中共存 HA 对 PPAA-nZVI 去除 OTC 的影响以及反应后的三维荧光图谱

Fig. 10 Effect of co-existing HA on OTC removal by PPAA-nZVI and three-dimensional fluorescence spectra after reaction

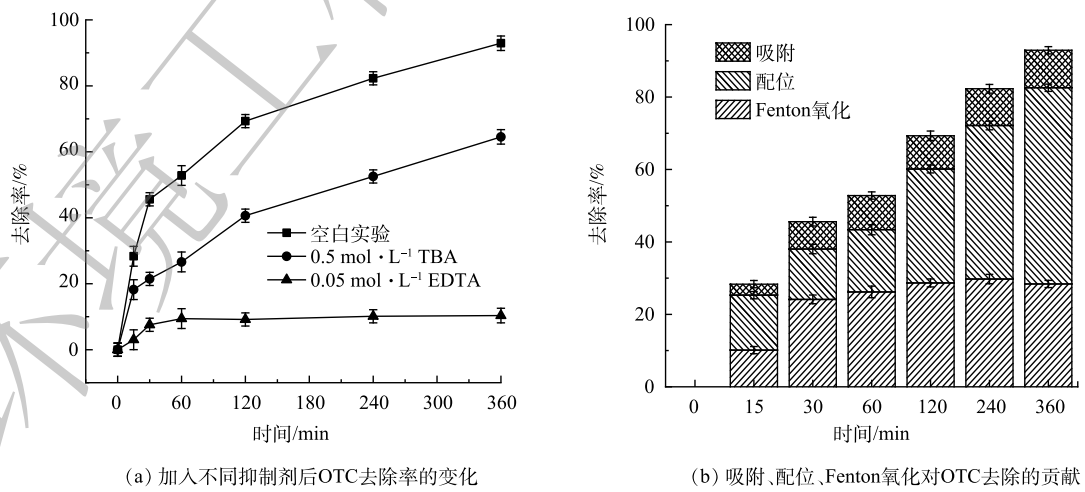


图 11 加入不同抑制剂后 OTC 去除率的变化和吸附、配位、Fenton 氧化对 OTC 去除的贡献

Fig. 11 Changes in the removal rates of OTC after the addition of different inhibitors and contribution of adsorption, complexation and Fenton oxidation to the removal of OTC

制。EDTA²⁻是一种很强的金属离子络合剂，可以与 OTC 竞争 Fe³⁺。加入 EDTA 后材料对 OTC 的去除率显著降低，仅为 10%，说明 OTC 与 Fe³⁺ 的专性配位是 OTC 去除的主要反应路径。

图 11(b) 为不同反应时间下，Fenton 氧化、专性配位和材料吸附 3 种反应机制对材料去除 OTC 的贡献。由图 11(b) 中可知，Fenton 氧化在反应 15 min 时对 OTC 的去除率为 10%，去除贡献率占比(去除率占该反应时间下总去除率的百分比)为 36%，在 30 min 时对 OTC 的去除率为 24%，去除贡献率为 50%，达到最大，说明在反应前 30 min，Fenton 氧化是 OTC 去除的主要机制。对于专性配位对 OTC 的去除，在反应 15 min 时去除贡献率为 53%，在反应 30 min 时下降到 30%，随着时间的增加又上升到 50%，并稳定在 50% 左右，这可能是因为在加入 PPAA-nZVI 后，材料内部先溶出一定量的 Fe³⁺，与 OTC 发生专性配位；随后材料内部的 nZVI 被氧化，产生 ·OH，此时 Fenton 氧化开始占主导地位；随着反应时间的增加，Fenton 氧化作用开始减弱，同时溶液中有更多的 Fe³⁺，专性配位作用增强。

2) 紫外可见光谱分析。紫外可见光谱能够反映共轭体系的一些结构信息，抗生素的结构中有多个共轭结构，因此在紫外可见波段有特征吸收。OTC 在 275 nm 和 360 nm 附近有 2 个明显的吸收带，他们分别对应于 OTC 上的 4 个不同的环结构，且 360 nm 为 OTC 的特征吸收峰^[35]。

图 12 为初始 OTC 质量浓度为 50 mg·L⁻¹，PPAA-nZVI 投加量为 0.5 g·L⁻¹，pH 为 5 时，不同反应时间下溶液的紫外可见光谱谱图变化。从图 12 中可知，反应 15 min 时溶液的吸收带与反应前 OTC 溶液相比，特征峰高度有降低，但特征峰位置没有发生偏移，说明前 15 min 材料对 OTC 的吸附是 OTC 去除的主要原因，OTC 结构没有受到破坏。反应 30 min 时溶液的吸收带与反应 15 min 时相比，360 nm 处特征峰高度显著下降，且 275 nm 处特征峰位置发生偏移，说明 OTC 发生了降解，结构遭到了破坏，这可能与 Fenton 氧化有关。随着反应时间的增加，在反应 360 min 时，OTC 的特征峰基本消失，说明大部分 OTC 已被降解。

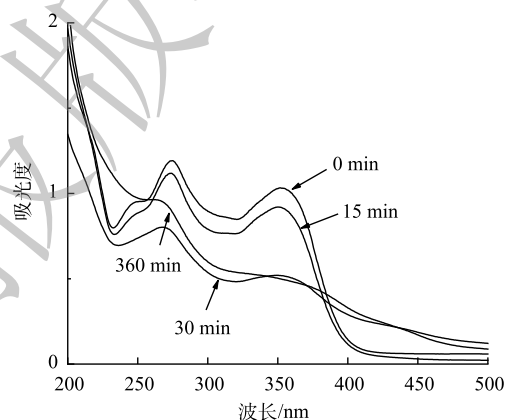


图 12 OTC 降解过程中紫外可见光光谱

Fig. 12 Ultraviolet visible spectra during OTC degradation

增加，在反应 360 min 时，OTC 的特征峰基本消失，说明大部分 OTC 已被降解。

3) 降解路径分析。为了研究反应后 OTC 的降解产物以及降解机理，对反应 360 min 后的 OTC 水溶液

进行 MS 质谱分析。通过质谱分析，确定了 OTC 降解的主要产物为 $m/z=477$ 、 $m/z=475$ 、 $m/z=433$ 、 $m/z=415$ 、 $m/z=392$ 、 $m/z=318$ 、 $m/z=279$ 、 $m/z=279$ 、 $m/z=195$ 、 $m/z=175$ 、 $m/z=149$ 、 $m/z=114$ 。图 13 为 OTC 可能的降解路径。其中 P1 的路径为： $m/z=475$ 可能是 $m/z=461$ 酰化作用形成的，脱去氨基和甲基形成 $m/z=432$ ，再失去羟基和醛基形成 $m/z=390$ ，环裂解形成 $m/z=203$ ^[36]。P2 的路径为： $m/z=433$ 可能是 $m/z=461$ 脱去甲基形成的，脱去酰胺基形成 $m/z=392$ ，进一步降解形成 $m/z=318$ ，最后开环形成 $m/z=149$ ^[37]。P3 的路径为： $m/z=392$ 可能是 $m/z=461$ 发生环裂解形成的，进一步降解形成 $m/z=279$ ，再过环裂解形成 $m/z=195$ ，脱甲基和羟基形成 $m/z=149$ ^[38]。P4 的路径为： $m/z=433$ 可能是 $m/z=461$ 脱羧形成的，再脱水形成 $m/z=415$ ^[39]。P5 的路径为： $m/z=477$ 可能是 $m/z=461$ 加羟基形成的，再脱氨基形成 $m/z=433$ ^[40]。

2.8 材料的稳定性和重复利用性

1) 抗氧化性。为探究 PPAA-nZVI 的抗氧化性，本实验测试了材料完全暴露在空气中一定时间后对 OTC 的去除能力。图 14 为暴露于空气中不同天数下的材料对 OTC 的去除情况。由图 14 可

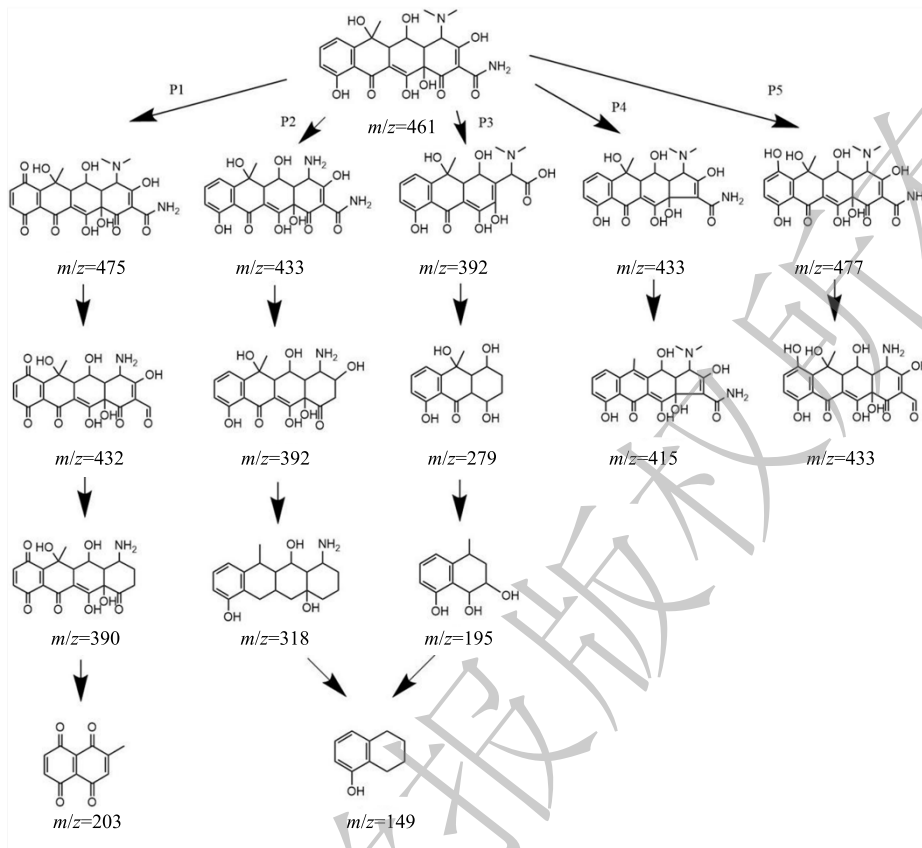


图 13 OTC 可能降解路径

Fig. 13 Possible pathways of OTC degradation

知，当 PPAA-nZVI 暴露于空气中 10 d 和 25 d 后，材料对 OTC 的去除率由 92.9% 分别降低至 89.5% 和 81.5%，和新鲜制备的材料对 OTC 的去除效果差别较小；当材料暴露于空气中 40 d 后，OTC 的去除率仍大于 65%。由此可知，材料有一定的抗氧化性能，密封保存可长期有效，即使完全暴露在空气中也可在短期内有效。

2) 铁离子溶出量。反应后溶液中铁离子溶出量是一个重要参数，可以用来评价材料的稳定性。因此，在 PPAA-nZVI 投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=5$ 、OTC 初始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 50 mL 废水中、反应时间 360 min 的条件下，采用邻菲罗啉分光光度法测定了反应后溶液中铁的溶出量。结果表明，PPAA-nZVI 与 OTC 反应 360 min 后，溶液中铁离子质量浓度为 $2.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，材料稳定性较好，有利于长期使用。

3) 材料的重复利用性。材料的再生使用性是评价材料是否具有实际应用价值的重要指标，研究 PPAA-nZVI 在重复使用时对 OTC 的去除效果，结果如图 15 所示。在第 1 次利用时，反应 360

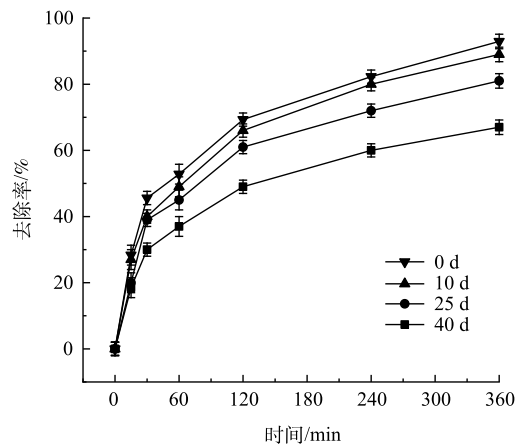


图 14 暴露于空气中不同天数下的 PPAA-nZVI 对 OTC 的去除情况

Fig. 14 Removal of OTC by PPAA-nZVI exposed to air for different days

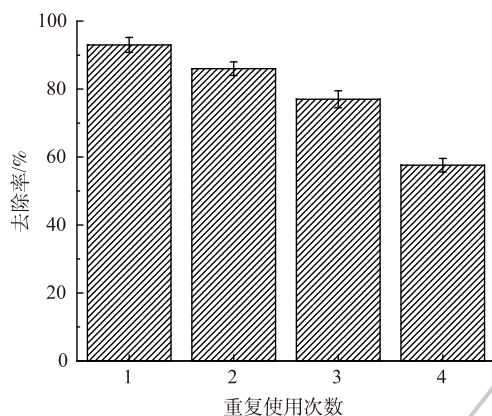


图 15 材料的重复利用性

Fig. 15 Reusability of materials

min 后, OTC 的去除率为 93.0%, 经重复利用 4 次后, OTC 的去除率为 57.6%。随着重复使用次数增加, 去除率降低。这是由于铁离子溶出导致去除率降低^[41], 同时 PPAA-nZVI 表面上的活性位点由于氧化铁的形成而失活^[42], 也会使去除率有所下降。但去除率仍然可以达到 50% 以上, 说明 PPAA-nZVI 具有一定的可重复使用性。

3 结论

1) 通过绿色还原法, 以茶多酚作为还原剂, 以 PPAA 作为载体, 成功制备了 PPAA-nZVI, 并通过 SEM-EDS、BET、FTIR、XPS 系列表征手段证明 nZVI 成功负载到 PPAA 内。

2) 随着初始 OTC 质量浓度的增加, 材料对 OTC 的去除量逐渐增加。当材料投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, OTC 初始质量浓度为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 材料对 OTC 的去除量达到最大, 为 $481 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。pH 对 OTC 去除效果的影响较小, 当 pH 为 8~10 时, OTC 去除效果略低于 pH 为 2~7。 PO_4^{3-} 和 HA 的存在对材料去除 OTC 的去除均有抑制作用, 二者会与 OTC 竞争材料表面的活性位点和溶液中的 Fe^{3+} 。

3) 材料去除 OTC 的途径主要有 Fenton 氧化、OTC 与 Fe^{3+} 的配位以及吸附剂表面活性位点的吸附作用。材料有较好的抗氧化性, 即使材料完全暴露在空气中 25 d 对 OTC 也有较高的去除率, 同时材料稳定性较好, 可重复利用, 具有实际应用价值。

参考文献

- [1] BAUTITZ T R, VELOSA A C, NOGUEIRA R F P. Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(6): 688-692.
- [2] WU N, QIAO M, ZHANG B, et al. Abundance and diversity of tetracycline resistance genes in soils adjacent to representative swine feedlots in China[J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44(18): 6933-6939.
- [3] SHAO Y, GAO Y, YUE Q, et al. Degradation of chlortetracycline with simultaneous removal of copper (II) from aqueous solution using wheat straw-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122384.
- [4] WANG X, DU Y, MA J. Novel synthesis of carbon spheres supported nanoscale zero-valent iron for removal of metronidazole[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 50-59.
- [5] LIU X, CAO Z, YUAN Z, et al. Insight into the kinetics and mechanism of removal of aqueous chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 508-518.
- [6] WANG X, LIU P, MA J, et al. Preparation of novel composites based on hydrophilized and functionalized polyacrylonitrile membrane-immobilized nZVI for reductive transformation of metronidazole[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 841-850.
- [7] 张唯, 沈峥, 王晨璐, 等. 纳米零价铁的改性及其在废水处理中的应用综述[J]. *净水技术*, 2016, 35(4): 23-30.
- [8] GRIEGER K D, FJORDBOGE A, HARTMANN N B, et al. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles

- (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 118(3/4): 165-183.
- [9] CAO Z, LIU X, XU J, et al. Removal of antibiotic florfenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science Technology*, 2017, 51(19): 11269-11277.
- [10] LING C, LIU F Q, XU C, et al. An integrative technique based on synergistic core-removal and sequential recovery of copper and tetracycline with dual-functional chelating resin: roles of amine and carboxyl groups[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(22): 11808-11817.
- [11] TUREL I. The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 232(1/2): 27-47.
- [12] MA Y, ZHOU Q, ZHOU S, et al. A bifunctional adsorbent with high surface area and cation exchange property for synergistic removal of tetracycline and Cu^{2+} [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 26-33.
- [13] 杜毅, 王向宇. 新型纳米零价铁的绿色合成和改性工艺研究进展[J]. *环境化学*, 2016, 35(2): 337-347.
- [14] MARKOVA Z, NOVAK P, KASLIK J, et al. Iron (II, III)-polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable ecotoxicological impact[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2014, 2(7): 1674-1680.
- [15] 康海彦, 杨治广, 万园园. β -环糊精包埋纳米零价铁对 Cd^{2+} 的去除性能研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(5): 122-125.
- [16] 颜小星, 柳听义, 王中良. 壳聚糖-纳米零价铁球去除水中二价镉的研究[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 34(3): 42-46.
- [17] NADAGOUDA M N, VARMA R S. Green and controlled synthesis of gold and platinum nanomaterials using vitamin B2: density-assisted self-assembly of nanospheres, wires and rods[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(6): 516-518.
- [18] RUIZ P, MUNOZ M, MACANAS J, et al. Intermatrix synthesis of polymer-copper nanocomposites with tunable parameters by using copper comproportionation reaction[J]. *Chemistry of materials*, 2010, 22(24): 6616-6623.
- [19] LIU Q, GUO Y, CHEN Z, et al. Constructing a novel ternary Fe (III)/graphene/g- C_3N_4 composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 231-241.
- [20] ARSHADI M, SOLEYMANZADEH M, SALVACION J, et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) supported on sinesuelas waste for Pb (II) removal from aqueous solution: kinetics, thermodynamic and mechanism[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2014, 426: 241-251.
- [21] BOZOPOULOS A P, KOKKOU S C, RENTZEPERIS P J, et al. Structure of tris (2-pyridinethiolato) antimony (III) (TPTA), $[\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_3]$ [J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1984, 40(6): 944-946.
- [22] SUSANTI V E, MATSJEH S, REDJEKI T, et al. Syntheses and antioxidant activities of some hydroxy dimethoxy chalcone derivatives[J]. *Indonesian Journal of Pharmacy*, 2014, 25(1): 17.
- [23] LORCA J, HOMES N, PISCINA P. In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227(2): 556-560.
- [24] BAIGORRI R, GARCIA J M, GONZALEZ G. Supramolecular association induced by Fe (III) in low molecular weight sodium polyacrylate[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 292(2/3): 212-216.
- [25] LIU T, XU Y, ZENG C. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ via PVA sol-gel route[J]. *Materials Science Engineering: B*, 2011, 176(7): 535-539.
- [26] JIA Z, SHU Y, HUANG R, et al. Enhanced reactivity of nZVI embedded into supermacroporous cryogels for highly efficient Cr (VI) and total Cr removal from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 232-242.
- [27] XI Y, MALLAVARAPU M, NAIDU R. Reduction and adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by nano-zero-valent iron—a SEM, TEM and XPS study[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(10): 1361-1367.
- [28] ZHANG Y Y, JIANG H, ZHANG Y, et al. The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr (VI) in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 412-419.
- [29] ARIAS M, GARCIA M S, GARCIA L, et al. Binding constants of oxytetracycline to animal feed divalent cations[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(1): 69-73.
- [30] MATIJEVIC H E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: III. Adsorption on spherical colloidal hematite particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 92(2): 469-478.
- [31] BALMER M E, SULZBERGER B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: Effects of pH and oxalate[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(14): 2418-2424.
- [32] WANG H, YAO H, SUN P, et al. Oxidation of tetracycline antibiotics induced by Fe (III) ions without light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1255-1261.
- [33] FIGUEROA R A, MACKAY A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(17): 6664-6671.
- [34] ZHANG H, HUANG C H. Reactivity and transformation of antibacterial N-oxides in the presence of manganese oxide[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(2): 593-601.
- [35] 李道荣, 牛振华, 包瑞格, 等. Fenton试剂氧化降解水中的盐酸四环素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2227-2232.
- [36] 吴宇炜. 改性零价铁的制备及其处理四环素类和氯霉素类抗生素废水的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [37] CHEN Q, WU S, XIN Y. Synthesis of Au-CuS-TiO₂ nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 377-387.
- [38] LI Q, ZHAO S, WANG Y. Mechanism of oxytetracycline removal by coconut shell biochar loaded with nano-zero-valent iron[J]. *International*

- Journal of Environmental Research Public Health*, 2021, 18(24): 13107.
- [39] LI R, JIA Y, WU J, et al. Photocatalytic degradation and pathway of oxytetracycline in aqueous solution by Fe₂O₃-TiO₂ nanopowder[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(51): 40764-40771.
- [40] LIU Y, HE X, FU Y, et al. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 229-239.
- [41] ZHANG Y, JIANG Q, JIANG S M, et al. One-step synthesis of biochar supported nZVI composites for highly efficient activating persulfate to oxidatively degrade atrazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129868.
- [42] TRAN M L, NGUYEN C H, TRAN T T V, et al. One-pot synthesis of bimetallic Pt/nZVI nanocomposites for enhanced removal of oxytetracycline: Roles of morphology changes and Pt catalysis[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 111: 130-140.
- (责任编辑: 曲娜)

Removal of OTC from water using hydrogel coated nZVI

WANG Yiyang, SHI Huilin, YUAN Meng, WANG Xuejiang*

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200082, China

*Corresponding author, E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

Abstract In order to solve the limitation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) which is easy to agglomerate and oxidize in application, hydrogel coated nanoscale zero-valent iron (PPAA-nZVI) was synthesized using copolymer of polyacrylate sodium and polyacrylamide (PPAA) as the carrier and tea polyphenol as the reducing agent, and it was used to remove oxytetracycline (OTC) in water. The microscopic morphology and physicochemical properties of PPAA-nZVI composites were investigated by SEM, BET, FTIR and XPS, and the effects of initial concentration of OTC, initial pH of solution and coexisting substances on OTC removal were studied. Results showed that nZVI could be prepared by tea polyphenol reduction, and it could be successfully embedded in PPAA. The removal capacity of OTC increased gradually with the increase of initial concentration of OTC. At PPAA-nZVI dosage of 0.5 g·L⁻¹ and OTC initial concentration of 200 mg·L⁻¹, the maximum removal capacity of OTC reached 481 mg·g⁻¹. pH had slight effect on the removal of OTC. The presence of PO₄³⁻ and HA inhibited the removal of OTC. There were three main ways to remove OTC: Fenton oxidation, complexation of OTC with Fe³⁺ and adsorption of OTC on the active sites of PPAA-nZVI surface. This study presents a promising solution to remove OTC from the contaminated waterbody by nZVI.

Keywords nZVI; hydrogel; green synthesis; OTC