

# BiOCl/TiO<sub>2</sub> 对四环素-铜复合物的光催化降解研究

黄文鑫<sup>1</sup>, 郝建奎<sup>1</sup>, 李攀杰<sup>1</sup>, 蒋彩云<sup>2</sup>, 王玉萍<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏经贸职业技术学院工程技术系, 江苏省食品安全工程技术研发中心, 江苏 南京 210007)

**[摘要]** 溶剂热法合成花状 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂, 研究了 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 对四环素-铜复合物(TC-Cu)的光催化降解. 利用 XRD、SEM 和 BET 技术对合成的催化剂进行表征; 考察了 TC 和 Cu<sup>2+</sup> 的初始浓度对 TC-Cu 光催化降解的影响; 利用小球藻生长抑制率测定了 TC-Cu 降解前后的毒性变化. 结果表明: 与 TiO<sub>2</sub> 相比, BiOCl/TiO<sub>2</sub> 对 TC 和 TC-Cu 的降解率有明显提高; 当 TC 和 Cu<sup>2+</sup> 的初始浓度分别为 20 mg/L 和 5 mg/L 时, 光催化反应 60 min, TC 和 TC-Cu 的降解率分别为 84.21% 和 89.14%; 总有机碳去除率分别为 47.49% 和 40.10%. 结合降解过程对小球藻的生长抑制率的结果, 说明利用所合成的催化剂可有效降解 TC-Cu 复合物.

**[关键词]** 四环素, 铜离子, 复合物, 光催化, 毒性

**[中图分类号]** O643, X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2020)04-0014-09

## Photocatalytic Degradation of Tetracycline-Copper Complex by BiOCl/TiO<sub>2</sub>

Huang Wenxin<sup>1</sup>, Jia Jiankui<sup>1</sup>, Li Panjie<sup>1</sup>, Jiang Caiyun<sup>2</sup>, Wang Yuping<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Department of Engineering and Technology, Jiangsu Institute of Commerce, Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Nanjing 210007, China)

**Abstract:** The flower like BiOCl/TiO<sub>2</sub> heterojunction was synthesized by the solvothermal method. The photocatalytic performance of tetracycline-copper complex(TC-Cu) by BiOCl/TiO<sub>2</sub> catalyst was studied. The crystal structure and morphologies of prepared photocatalysts were characterized by XRD, SEM and BET techniques, respectively. The effects of initial concentrations of TC and Cu<sup>2+</sup> on photocatalytic performance were investigated. Meanwhile, the toxicity of degradation products was evaluated by the growth inhibition rate of chlorella. The results indicated that the BiOCl/TiO<sub>2</sub> composite exhibited higher photocatalytic performance than TiO<sub>2</sub>. When the initial concentrations of TC and Cu<sup>2+</sup> were 20mg/L and 5mg/L and reaction time was 60 min, the degradation efficiency of TC and TC-Cu reached 84.21% and 89.14%, respectively; and the mineralization rate was up to 47.49% and 40.10%. In addition, the results of toxicity test showed that the TC-Cu complex could be effectively degraded by BiOCl/TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** tetracycline, copper ion, complex, photocatalysis, toxicity

四环素类抗生素作为人、兽用药被大量使用于预防疾病和促进牲畜和水产养殖中<sup>[1]</sup>, 因其在动物消化道中吸附性差, 50%~80% 的四环素通过动物粪便等被排泄, 从而导致环境中四环素类污染物的积累<sup>[2]</sup>. 姜蕾等<sup>[3]</sup>在长江三角洲养猪场废水中检测出 3 种四环素类抗生素, 浓度约为 30.05~100.75 μg/L; 雷慧宁<sup>[4]</sup>检测发现浙江省两家养猪场冲栏水中四环素检出浓度约为 3.66~3 989.71 μg/L, 而在养猪场废水中抗生素浓度更高, 约为冲栏水的 20 倍. 铜盐经常作为生长促进剂用于动物饲料中. 研究者发现畜禽废水中的铜浓度范围约为 1~5 mg/L<sup>[5]</sup>.

四环素类抗生素因含有大量的电子供体基团如: 羟基、羧基、氨基、杂环等, 可能与作饲料添加剂的砷、

收稿日期: 2019-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578295)、江苏省自然科学基金项目(BK20161479)、江苏省高校自然科学研究项目(16KJB150043).

通讯作者: 王玉萍, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

铜、锌等重金属络合形成新的复合污染物<sup>[6]</sup>. 复合污染物的代谢及降解产物与母体抗生素相比,往往活性降低,毒性却大大增强. 如 Zhang 等<sup>[7]</sup>的研究发现四环素和喹诺酮类抗生素的络合物以及它们与铜、锌、铬离子形成的配合物毒性大大增加.

目前,对于废水中抗生素-金属复合物的去除方法主要有吸附、光催化氧化等<sup>[8]</sup>. 其中光催化技术因反应条件温和,能耗低,反应后产物无二次污染等优点成为有发展潜力的废水处理技术. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料可以降解抗生素<sup>[9]</sup>,但因其对可见光利用率低,导致对多种抗生素和药物的氧化和矿化效率较低<sup>[10]</sup>,且长时间的反应可能增加抗生素降解产物的毒性<sup>[11]</sup>. 氯氧化铋(BiOCl)作为一种 p 型半导体,由于其各向异性的层状结构,在光催化领域引起了研究者的关注. 该结构在[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>和 Cl<sup>-</sup>层之间具有内部电场,这可以促进光生电子-空穴对的有效分离及电荷转移<sup>[12-13]</sup>,因而具有较高的光催化活性. Li 等<sup>[14]</sup>制备了花状 BiOCl/TiO<sub>2</sub>,发现可见光下可显著地提高罗丹明 B 的降解率. Dalia 等<sup>[15]</sup>制备了 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结,发现在可见光下对苯酚的降解性能较 TiO<sub>2</sub> 提高了 40%. 目前报道的 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂主要用于染料废水及抗生素废水的去除<sup>[16]</sup>,而对于抗生素-金属复合物的光催化降解的研究较少.

本文利用溶剂热法制备了大比表面积的花状 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂,并利用该催化剂对 TC-Cu 进行光催化氧化研究. 考察了 TC 与 Cu<sup>2+</sup>的浓度对 TC-Cu 降解的影响;通过总有机碳分析和小球藻生长抑制率实验对 TC-Cu 的降解过程和生物毒性进行评价,探索了光催化处理 TC-Cu 的机制.

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂和仪器

四环素(TC、纯度≥98%)、硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,含量≥99%)购于上海新宝精细化工厂. 小球藻(Chlorella)(中国科学院武汉水生生物研究所),其培养方法参照文献[17-18]. 其他使用试剂均为分析纯. 光化学反应仪(XPA-7型,南京胥江机电)、紫外-可见分光光度计(TU-1901型,北京普析通用仪器有限责任公司)、总有机碳测定仪(日本岛津 VCSN 型)、光照培养箱(GZL-P280B 型,合肥华德利)、Agilent 1290 DAD-HPLC system(Agilent Technologies, American).

### 1.2 催化剂制备

BiOCl/TiO<sub>2</sub>:0.388 1 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 加入到 38 mL 的乙醇中,0.014 6 g NaCl 溶解于 2 mL 的蒸馏水,滴加到硝酸铋溶液中,搅拌 30 min,再加入 172 μL 的钛酸四丁酯,搅拌 30 min,超声 15 min,将所得溶液转移到水热反应釜中,在 130 °C 下反应 12 h. 对所得产物进行过滤,60 °C 下烘干待用.

纯 TiO<sub>2</sub>:量取 4 mL 的钛酸四丁酯溶于 40 mL 去离子水中,搅拌 30 min,使其溶解完全并混合均匀. 将所得溶液转移到水热反应釜中,在 120 °C 下水热反应 24 h. 对所得产物进行离心、洗涤,60 °C 烘干待用.

### 1.3 材料表征

X 衍射(XRD)测量采用日本理学公司的 D/max-rc 型 X 射线粉末衍射仪进行(Cu 靶 Kα 线),管电压为 45 kV,管电流为 40 mA;场发射扫描(FE-SEM)采用日本 JEOL 公司生产的 HITACHI S4800 型扫描电子显微镜;N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布图测定用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2000 型吸附仪测定,根据 BET 和 BJH 方程计算样品的比表面积、孔径和孔容等结构参数;降解产物的吸光度由北京普析公司的 TU-1901 型光谱仪获得.

### 1.4 光催化性能实验

光催化降解实验采用 XPA-7 型光化学反应仪,以自来水为冷却水,催化剂投加量为 1 g/L,并用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节溶液的 pH 值. 以 350 W 的氙灯(附 420 nm 滤光片)为可见光光源,每隔 10 min 取样一次,为了消除吸附作用的影响,将溶液置于黑暗处吸附 30 min. 样品高速离心 15 min 后,取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度. 用式(1)计算光催化去除率;用式(2)计算溶液总有机碳的去除率.

$$D = C_i / C_0 = A_i / A_0, \quad (1)$$

式中,A<sub>0</sub>为样品溶液初始吸光度,A<sub>i</sub>为光照一定时间后溶液的吸光度. C<sub>0</sub>为初始浓度,C<sub>i</sub>为不同反应时间的浓度.

$$E_c/\% = (TOC_0 - TOC_t) / TOC_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中,  $TOC_0$  为初始总有机碳的含量,  $TOC_t$  为不同反应时间总有机碳的含量.

### 1.5 降解过程毒性测定-小球藻生长抑制率实验

将小球藻藻种接种到培养基 BG-11 中, 接种前超声波充分振荡, 连续培养一周, 等小球藻自然生长一段时间后进行实验. 实验所用容器为 200 mL 锥形瓶, 小球藻培养量为 80 mL, 每组设平行样 3 个. 小球藻培养温度为 25 °C, 光照强度为 9 000 Lux, 时间设置 12Hr 昼/12Hr 夜; 初始藻液密度大于  $1.9 \times 10^6$  cell/mL ( $\lambda = 680$  nm 下的光密度为 0.025); 培养时间 7 d. 实验开始后每天定时取样, 测量 7 天, 通过紫外分光光度计在 680 nm 下测定细胞悬浮液中的光密度以监控培养品的生长状况, 绘制生长曲线. 测试样品对小球藻的生长抑制率由式(3)和(4)计算,

$$\mu = (\ln N_n - \ln N_1) / (t_n - t_1), \quad (3)$$

$$i = (\mu_c - \mu_i) / \mu_c \times 100\%, \quad (4)$$

式中,  $N_1$  为  $t_1$  时刻的细胞数 (cell),  $N_n$  为  $t_n$  时刻的细胞数 (cell),  $\mu$  为平均生长速率 (cell/min),  $(t_n - t_1)$  为培养时间 (min),  $i$  为生长抑制率 (%),  $\mu_c$  为对照组的平均生长速率 (cell/min),  $\mu_i$  为处理组的平均生长速率 (cell/min).

### 1.6 HPLC-MS 分析

本实验采用 6460 QQQ MS 接口的 Agilent 1290 DAD-HPLC 对光催化降解 TC 和 TC-Cu 的中间产物进行测定. 采用 Synchronis C18 色谱柱 (150×4.6 mm, 2.6  $\mu$ m 粒径, Thermo Fisher Scientific, Shanghai, China), 柱温 30 °C; 二元流动相由 A ( $H_2O$ ) 与 B (0.1% 甲酸和乙腈) 组成, 15 min 梯度设置如下: 0~7.5 min: 15% 洗脱液 B 增加至 55%, 并且保持 55% B 2.5 min; 10~15 min: B 从 55% 降低至 15%; 流速为 0.5 mL/min, 柱温设定为 30 °C. 使用以下设置在 ESI 正离子模式下进行分析: 雾化器压力 30 psig, Vcap 电压 3 500 V, 碎裂电压 135.0 V, 喷嘴电压 1 000 V, 以及过热氮气鞘气流速 10 L/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图 1 为合成催化剂的 XRD 图谱. 纯 BiOCl 与 BiOCl 的标准结构 (JCPDS 06-0249) 相对应, 纯  $TiO_2$  与  $TiO_2$  的标准卡片 JCPDS 65-5714 的特征峰一致. BiOCl/ $TiO_2$  复合材料的衍射峰的位置类似于纯 BiOCl,  $TiO_2$  的强度较低 ( $2\theta = 25.28^\circ$ ), 这可能是由于复合材料中的  $TiO_2$  没有经过煅烧, 结晶度较低<sup>[14]</sup>.

图 2(a) 和 (b) 分别是  $TiO_2$  和 BiOCl/ $TiO_2$  的 SEM 图. 从图中可以看出纯  $TiO_2$  呈表面光滑的球状, 粒径大约在 2  $\mu$ m (图 2(a)); BiOCl/ $TiO_2$  异质结是由细小的薄纳米片簇拥组装成的明显且规整的花状 (图 2(b)). SEM-EDS 图 (图 2(c)) 证实了制备的 BiOCl/ $TiO_2$  复合材料中含有 O、Cl、Bi、Ti 等元素. 元素比 Bi:Cl:Ti 为 1.21:1:1.39, BiOCl 与  $TiO_2$  的摩尔比为 0.72, 这与原料的用量 (1:1) 相似.

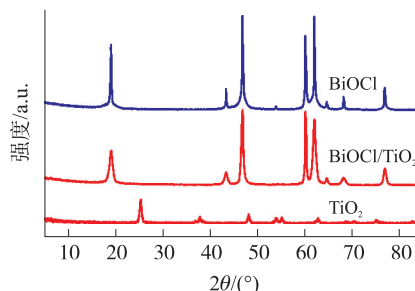


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of the samples

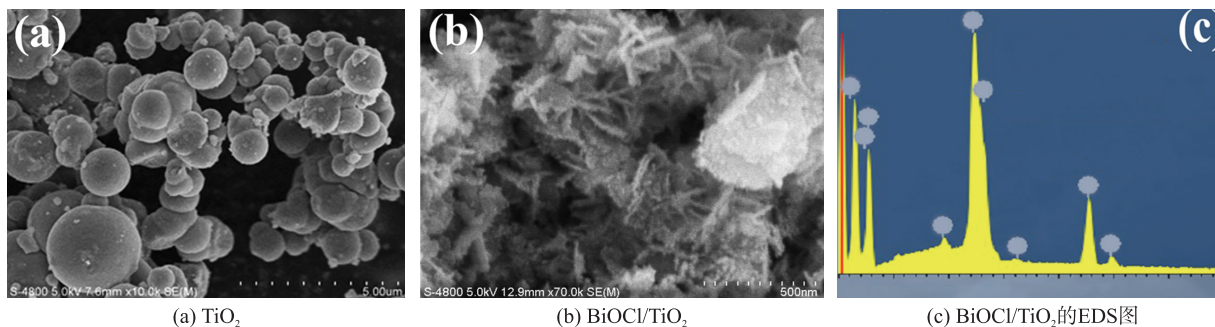


图 2 样品的 SEM 和 EDS 图谱

Fig. 2 SEM and EDS spectra of the samples

测定了 TiO<sub>2</sub> 和 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 的氮气吸附-脱附等温线,并根据 BET 和 BJH 方程计算样品的比表面积、孔径和孔容等结构参数,结果见表 1.

BiOCl/TiO<sub>2</sub> 的比表面积约为 TiO<sub>2</sub> 的 4.2 倍;比表面积大可增加催化反应活性位点和提高电子-空穴分离效果,从而提高催化剂的光催化活性<sup>[19]</sup>.

根据以上表征结果可知通过溶剂热法合成的 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂是由 TiO<sub>2</sub> 颗粒附着生长在 BiOCl 花状表面构成,其具备较大的比表面积,提供了更多的活性位点,这与 SEM 的实验结果一致. 此外,BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂的结构可以大大降低光生电子-空穴的复合率,从而提高催化剂的光催化性能. 这些性能上的优点使得 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结可以作为优越的可见光催化剂.

2.2 光催化降解实验

2.2.1 TC-Cu 的 UV-vis 分析

有机物与金属络合可能改变其光化学行为,引起有机物的紫外吸收光谱发生变化<sup>[20]</sup>,研究表明 TC 与 Cu<sup>2+</sup> 络合的 pH 范围为 3.3~10,摩尔比为 1~10<sup>[21]</sup>;因此,按照实验方法 1.4,配制 TC 和 Cu<sup>2+</sup> 浓度分别为 20 mg/L 和 5 mg/L 的四环素和四环素与铜混合体系溶液,测定紫外光谱图,结果见图 3.

四环素类存在质子化、中性两性离子、阴离子和二阴离子 4 种离子化形式,电性随 pH 增加从带正电荷向负电荷过渡,对金属离子的亲和性也逐步增强. 从图 3 可知,纯四环素的紫外最大吸收峰为 357 nm,而 TC 与 Cu<sup>2+</sup> 混合体系的紫外最大吸收峰为 369 nm. 说明 Cu<sup>2+</sup> 与 TC 的活性官能团发生了复合作用,使抗生素上的电子密度降低,四环素分子间的排斥力降低,聚合作用加强,从而使生色基团苯环间距缩小,造成了最大吸收波长的红移<sup>[22]</sup>. 根据 Carlotti 等<sup>[23]</sup> 和 Marcial 等<sup>[24]</sup> 的研究四环素与铜离子可能的复合物结构如图 4 所示.

表 1 样品的比表面积、孔容以及孔径

Fig. 1 Specific surface area,pore volume and pore size of the samples

Samples	比表面积/( m <sup>2</sup> /g)	孔容/( cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
TiO <sub>2</sub>	26.50	0.054 3	89.20
BiOCl/TiO <sub>2</sub>	113.30	0.516 1	182.2

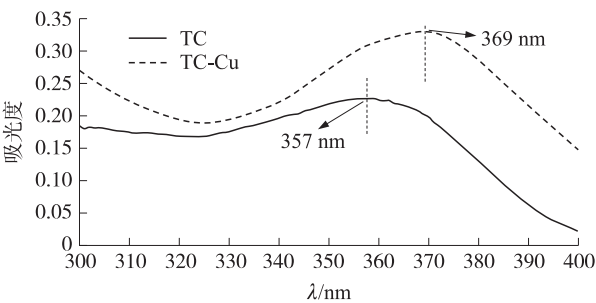


图 3 四环素与铜混合体系紫外光谱

Fig. 3 Ultraviolet spectra of tetracycline-copper mixed system

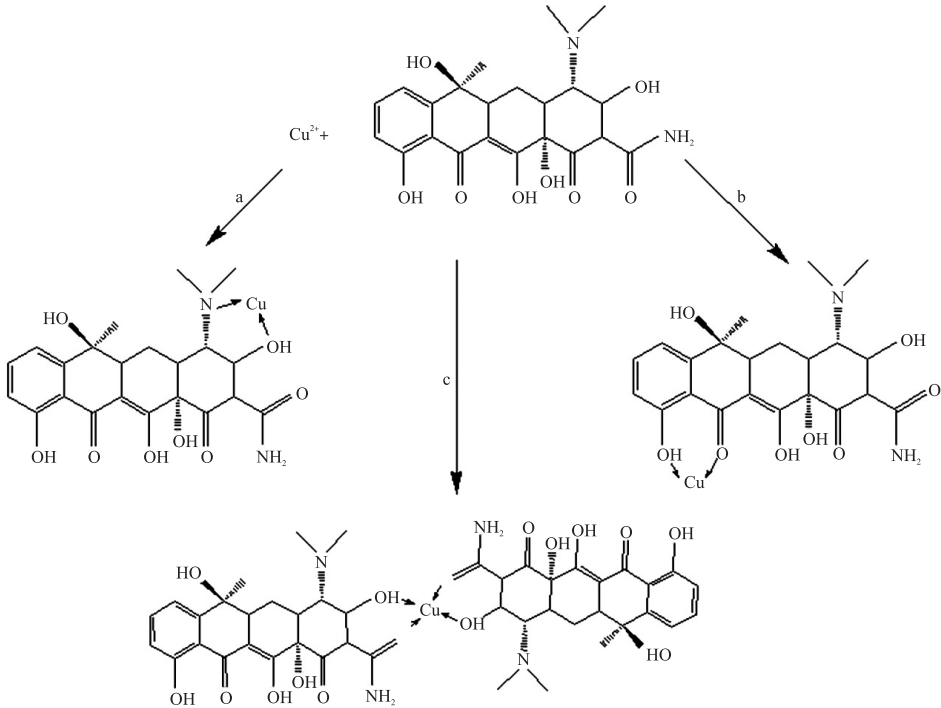


图 4 四环素与铜离子配位示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the coordination of tetracycline and copper ions

2.2.2 催化剂对 TC-Cu 降解的影响

配置 TC 和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 20 mg/L 和 5 mg/L 的 TC 和 TC-Cu 溶液,催化剂投加量为 1 g/L,考察不同催化剂及光敏化作用对 TC 和 TC-Cu 降解过程的影响,结果如图 5 所示。

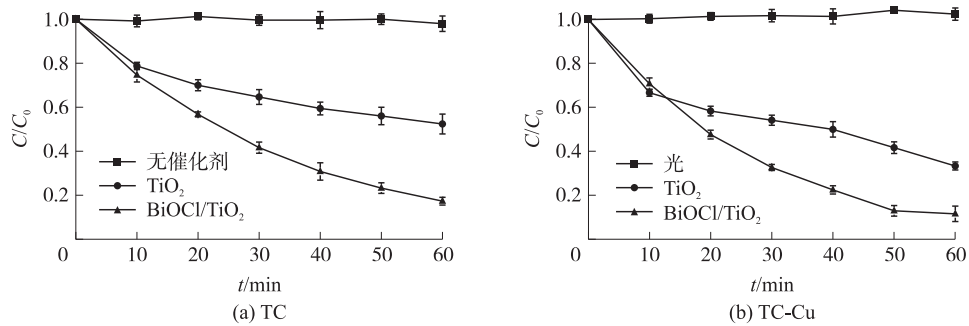


图 5 TC 及 TC-Cu 的降解  
Fig. 5 Degradation of TC and TC-Cu

由图 5 可知,在无催化剂时,光降解 60 min, TC 和 TC-Cu 溶液的吸光度基本不变,说明 TC 和 TC-Cu 光稳定性良好;而光催化降解反应 60 min 后,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{BiOCl/TiO}_2$  对 TC 和 TC-Cu 的降解率分别为 78.13% 和 47.63%, 84.21% 和 89.14%。显然  $\text{BiOCl/TiO}_2$  对 TC 和 TC-Cu 的光降解能力强于  $\text{TiO}_2$ 。这可能是由于  $\text{TiO}_2$  对可见光利用率低<sup>[25]</sup>,因此在可见光下降解效率较低;其次,  $\text{BiOCl/TiO}_2$  具有较大的比表面积,可以更好地吸附有机物在其表面,进而促进其对 TC-Cu 的降解。因此,以下选择  $\text{BiOCl/TiO}_2$  作为催化剂比较实验条件对 TC-Cu 光催化降解的影响。

2.2.3 四环素初始浓度对光催化降解效果的影响

为了研究 TC 初始浓度对 TC-Cu 光催化降解过程的影响,配制 TC 初始浓度分别为 10、20、30、40 和 50 mg/L 的溶液,  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 5 mg/L,催化剂投加量为 1 g/L,考察 TC 初始浓度对复合物中四环素去除率的影响;并对实验结果按照一级动力学模型拟合,比较不同浓度下, TC 与 TC-Cu 反应速率常数的变化,实验结果如图 6 所示。

由图 6 可知,大部分情况下, TC-Cu 的光催化降解效率高于纯 TC;浓度较低,即 TC 初始浓度为 20 mg/L 时,光催化 60 min, TC 和 TC-Cu 的降解率达到最大,分别为 84.21% 和 89.14%;降解速率分别为 0.030 47

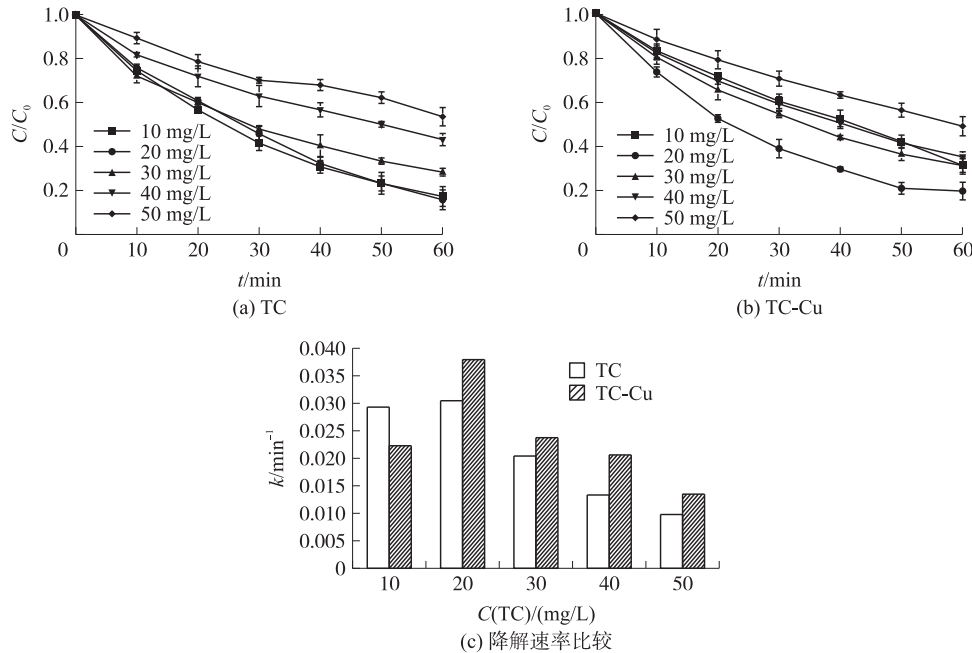


图 6 TC 初始浓度对其与铜离子复合前后光催化降解的影响

Fig. 6 Effect of different initial concentrations of TC on photocatalytic degradation before and after combination with copper ion



$\text{min}^{-1}$ 和 $0.037\ 94\ \text{min}^{-1}$ , TC-Cu 的降解速率略高于 TC. 出现这种情况可能是由于一方面催化剂一定量时,其表面形成的自由基的浓度是恒定的,而有机物的初始浓度升高,使污染物与降解的中间体竞争活性基团导致降解速率降低<sup>[26]</sup>;另一方面当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $5\ \text{mg/L}$  时,受溶液中 pH 的影响,TC 和  $\text{Cu}^{2+}$  的静电排斥作用,使得  $\text{Cu}^{2+}$  作为光催化剂电子接受体,促进光生电子与空穴的分离,提高催化剂的量子效率,促进 TC 的降解,因此 TC-Cu 的降解速率略高于 TC.

#### 2.2.4 铜离子初始浓度及溶液 pH 对光催化降解效果的影响

为了研究  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对 TC-Cu 光催化降解的影响,配制  $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 0、1、2、3、4 和  $5\ \text{mg/L}$  的溶液,考察铜离子浓度对复合物中四环素去除率的影响,实验中 TC 的初始浓度为  $20\ \text{mg/L}$ ,催化剂投加量为  $1\ \text{g/L}$ ,实验结果见图 7(a).

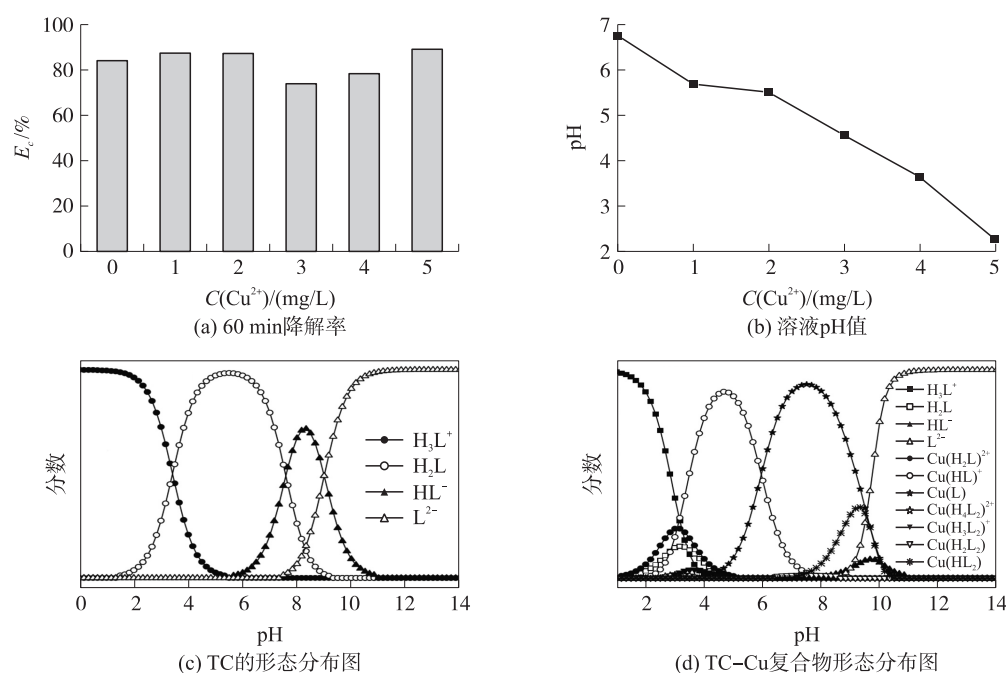


图 7  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对 TC-Cu 光催化降解的影响

Fig. 7 Effect of different concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  on photocatalytic degradation of TC and TC-Cu

图 7(a) 为不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的溶液光催化反应 60 min 时的降解率. 由图 7(a) 可知,  $\text{Cu}^{2+}$  浓度影响光催化降解效率. 这可能与  $\text{Cu}^{2+}$  的含量、溶液的 pH 及溶液中的 TC 及 TC-Cu 复合物的各个形态分布有关. 由于加入不同量的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  后,混合溶液的 pH 值发生变化. 图 7(b) 给出不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度时溶液的 pH 值. 四环素是多元酸,其  $\text{pK}_a$  值分别为 3.30、7.68 和 9.68. 图 7(c) 和 7(d) 分别为不同 pH 值下 TC 及 TC-Cu 复合物的各形态分布图<sup>[27-28]</sup>. 当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1\ \text{mg/L}$  和  $2\ \text{mg/L}$  时,溶液的 pH 为 5~6. TC-Cu 溶液中主要离子形态为  $\text{CuHLC}^+$  ( $\text{CuHL}^+$ )<sup>[29]</sup>,此时,  $\text{Cu}^{2+}$  的架桥作用使电子从四环素传递到  $\text{Cu}^{2+}$ ,将四环素氧化成四环素自由基,自由基进一步形成产物. 在这一过程中  $\text{Cu}^{2+}$  起到助氧化剂的作用,促进四环素的氧化降解<sup>[30-31]</sup>,使得复合物中 TC 的降解率高于纯 TC 状态;当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $3\ \text{mg/L}$  和  $4\ \text{mg/L}$  时,溶液的 pH 为 3~5. 根据 TC 和  $\text{Cu}^{2+}$  的形态分布可知,在这一条件下,TC-Cu 溶液中的离子形态主要有:  $\text{CuHLC}^+$  ( $\text{CuHL}^+$ )、 $\text{H}_3\text{L}^+$  ( $\text{H}_3\text{TC}^+$ ) 和  $\text{H}_2\text{L}$  ( $\text{H}_2\text{TC}$ ),由于静电排斥作用,这些离子相互之间产生竞争,导致降解速率降低,复合物中 TC 的降解率低于纯物质状态;当  $\text{Cu}^{2+}$  加入量为  $5\ \text{mg/L}$  时,溶液的 pH 值为 2.27. 在这一条件下,TC 主要以  $\text{H}_3\text{L}^+$  ( $\text{H}_3\text{TC}^+$ ) 的形式存在,由于静电排斥作用,  $\text{Cu}^{2+}$  不易与  $\text{H}_3\text{L}^+$  ( $\text{H}_3\text{TC}^+$ ) 结合,而可能与催化剂产生的光生电子结合,促进电子-空穴的分离,提高催化剂的量子效率和对有机物的降解效率.

#### 2.2.5 总有机碳分析

按照实验 1.4 的方法,TC 和  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为  $20\ \text{mg/L}$  和  $5\ \text{mg/L}$ ,催化剂投加量为  $1\ \text{g/L}$ ,光催化降解 60 min,考察 TC 和 TC-Cu 的总有机碳去除率( $E_c/\%$ )与反应时间( $t/\text{min}$ )的关系,实验结果见图 8.

由图 8 可知,光催化反应 60 min 后,TC 和 TC-Cu 溶液的总有机碳去除率分别为 47.49% 和 40.10%,与

文献[32]相比,TOC 去除率提高约 10%. 说明复合物中的 TC 可以利用光催化进行降解.

2.2.6 降解过程毒性测定与分析

藻类是水生态系统的初级生产者,也是监测评价水环境质量和污染物生态毒性的重要指示生物<sup>[33-34]</sup>. 由于四环素类抗生素主要用来抑制菌类物质的生长发育,因此近年来研究者们对于四环素对细菌、真菌和微藻等的生态毒性做了广泛研究. 陈琼等<sup>[35]</sup>应用微板毒性分析法分析了几种抗生素对蛋白核小球藻的毒性;徐冬梅等<sup>[36]</sup>研究了四环素类抗生素对蛋白核小球藻的毒性作用. 本文按照实验 1.5 的方法测定了复合物中 TC 与纯 TC 降解过程中小球藻的生长,用式(2)、(3)计算小球藻生长抑制率,结果见图 9.

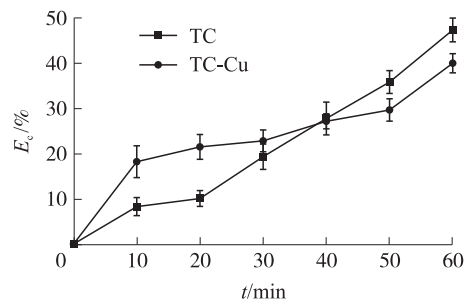


图 8 TC 和 TC-Cu 的总有机碳去除率  
Fig. 8 Total organic carbon removal rate of TC and TC-Cu

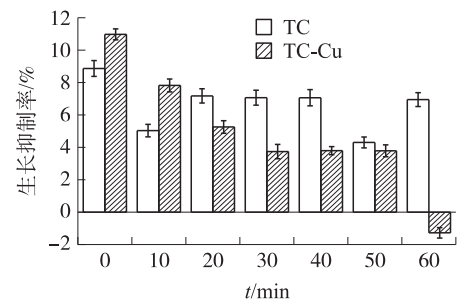


图 9 TC 及 TC-Cu 降解过程对小球藻生长抑制率变化  
Fig. 9 The inhibition rate Changes of degradation products of TC and TC-Cu on Chlorella

从图 9 可以发现,随着光催化时间的增加,TC-Cu 对小球藻的生长抑制率明显降低. 这可能是由于在 pH=2~6 的条件下,TC 分子中 C-4 位上的二甲氨基很容易发生可逆的差向异构化反应(如图 10(a)),差向异构体空间位阻较大,因此毒性相对较低. 为了验证这一想法,对 TC 和 TC-Cu 溶液光催化反应 60 min 的样品进行液相色谱-质谱分析,分析结果可知,质荷比( $m/z$ )为 477 的异构化产物被检测出(见图 11). 而  $\text{Cu}^{2+}$  与 TC 的复合使得 C-4 位上的二甲氨基形成更大的空间位阻<sup>[37]</sup>(如图 10(b)),从而毒性降低.

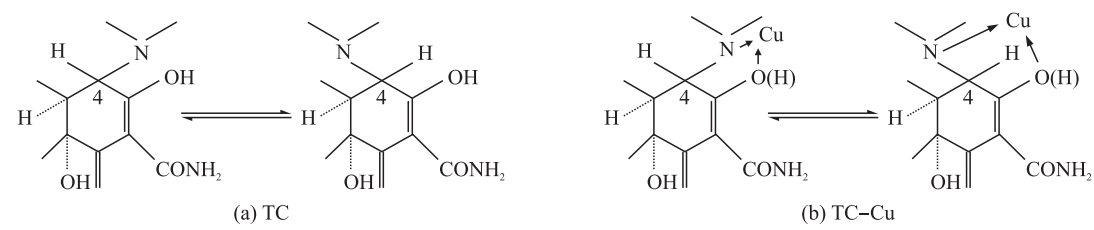


图 10 酸性条件下 TC 及其与铜离子复合物差向异构体的结构图

Fig. 10 Structure charts of epimers of TC and their complex with copper ions under acidic conditions

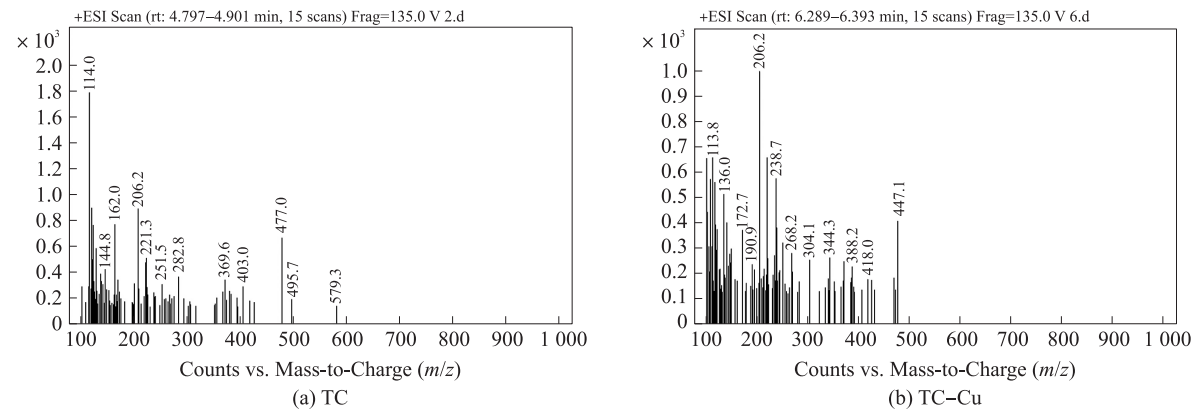


图 11 TC 及其复合物降解产物质谱图

Fig. 11 Mass spectra of degradation product of TC and TC-Cu

综上所述,BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结光催化降解 TC-Cu 的过程中中间产物的毒性较低,光催化降解可以作为去除四环素-铜复合物的一种手段.

### 3 结论

(1)溶剂热法合成了花状 BiOCl/TiO<sub>2</sub> 异质结催化剂,其比表面积达到 113.3 m<sup>2</sup>/g,相比 TiO<sub>2</sub> 提高了约 4.2 倍,表现出更好的光催化性能。

(2)TC 和 Cu<sup>2+</sup> 的初始浓度分别为 20 mg/L 和 5 mg/L 时,光催化降解 60 min,TC 和 TC-Cu 降解率最高,分别为 84.21%和 89.14%;总有机碳去除率分别为 47.49%和 40.10%。TC-Cu 对小球藻生长抑制率随着降解时间的增加而降低。

### [参考文献]

- [1] WOLLENBERGER L, HALLING S B, KUSK K O. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 723-730.
- [2] AHMED A A, THIELE B S, AZIZ S G, et al. Interaction of polar and nonpolar organic pollutants with soil organic matter: sorption experiments and molecular dynamics simulation[J]. *Science of the total environment*, 2015, 508: 276-287.
- [3] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 371-374.
- [4] 雷慧宁. 规模化猪场废水处理工艺中抗生素和重金属残留及其生态风险[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [5] AKINBOWALE O L, PENG H, GRANT P, et al. Antibiotic and heavy metal resistance in motile aeromonads and pseudomonads from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) farms in Australia[J]. *Antimicrobial agents*, 2007, 30(2): 177-182.
- [6] EMAND S E, MALAY C. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution[J]. *Desalination*, 2010, 256(1/2/3): 43-47.
- [7] ZHANG Y, CAI X Y, LANG X M, et al. Insights into aquatic toxicities of the antibiotics oxytetracycline and ciprofloxacin in the presence of metal: complexation versus mixture[J]. *Environmental pollution*, 2012, 166: 48-56.
- [8] 刘晓宇. TiO<sub>2</sub>/BiOCl 络合光催化剂的制备及其光催化降解性能的研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2015.
- [9] 张雪, 房明朗, 刘琳, 等. TiO<sub>2</sub> 降解水体中抗生素的研究[J]. *轻工科技*, 2018(7): 100-101.
- [10] AN T C, AN J B, GAO Y P, et al. Photocatalytic degradation and mineralization mechanism and toxicity assessment of antiviral drug acyclovir: experimental and theoretical studies[J]. *Applied catalysis B environmental*, 2015, 164: 279-287.
- [11] HUANG C P, CHA D K, ISMAT S S. Progress report: short-term chronic toxicity of photocatalytic nanoparticles to bacteria, algae, and zooplankton[Z]. University of Delaware, 2005.
- [12] WANG K X, SHAO C L, LI X H, et al. Hierarchical heterostructures of p-type BiOCl nanosheets on electrospun n-type TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic activity[J]. *Catalysis communications*, 2015, 67(6): 6-10.
- [13] HU X L, SUN Z M, SONG J Y, et al. Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 533: 238-250.
- [14] LI W, TIAN Y, LI H. Novel BiOCl/TiO<sub>2</sub> hierarchical composites: Synthesis, characterization and application on photocatalysis[J]. *Applied catalysis A: general*, 2016, 516: 81-89.
- [15] DALIA S R, MEDRANO M G M, REMITA H. Photocatalytic properties of BiOCl-TiO<sub>2</sub> composites for phenol photodegradation[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018, 6(2): 1601-1612.
- [16] 袁地长, 陶进平. 可见光催化技术处理环境废水研究进展[J]. *广东化工*, 2018(15): 161-163.
- [17] WOLTERS A, STEFFENS N. Photodegradation of antibiotics on soil surfaces: laboratory studies on sulfadiazine in all ozone-controlled environment[J]. *Environmental science & technology*, 2005, 39(16): 6071-6078.
- [18] GOMEZ M J, SIRTORI C, MEZEUA M, et al. Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products[J]. *Water research*, 2008, 42(10/11): 2698-2706.
- [19] PAVLOVIC D M, BABIC S, HORVAT A J M, et al. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals[J]. *Trends in analytical chemistry*, 2007, 26(11): 1062-1075.
- [20] SCHMITT M O, SCHNEIDER S. Spectroscopic investigation of complexation between various tetracyclines and Mg<sup>2+</sup> or Ca<sup>2+</sup>[J]. *Physchemcomm*, 2000, 3(9): 42-55.
- [21] 陈杰. 抗生素与金属络合污染物的毒性分析及其光催化降解研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2017.
- [22] 杨毅, 兰亚琼, 金鹏康, 等. pH 值、离子强度和重金属离子对腐殖酸紫外谱图的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11):



5336–5340.

- [23] CARLOTTI B, CESARETTI A, ELISEI F. Complexes of tetracyclines with divalent metal cations investigated by stationary and femtosecond-pulsed techniques[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2011, 14(2): 823–834.
- [24] MARCIAL B L, COSTA L A S, ALMEIDA W B D, et al. Interaction of chemically modified tetracyclines with catalytic Zn(II) ion in matrix metalloproteinase: evidence for metal coordination sites[J]. *Theoretical chemistry accounts*, 2011, 128(3): 377–388.
- [25] QI W X, ZHANG F, AN X Q, et al. Oxygen vacancy modulation of {010}-dominated TiO<sub>2</sub> for enhanced photodegradation of Sulfamethoxazole[J]. *Catalysis communications*, 2019, 118: 35–38.
- [26] BETIANU C, CALIMAN F A, GAVRILESCU M, et al. Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions[J]. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2008, 83(11): 1454–1465.
- [27] ZHANG Z Y, SUN K, GAO B, et al. Adsorption of tetracycline on soil and sediment: effects of pH and the presence of Cu(II)[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 190(1/2/3): 856–862.
- [28] COUT C, MONTENEGRO M, REIS S. Tetracycline, oxytetracycline and chlor-tetracycline complexation with copper(II) potentiometric study[J]. *Quimica nova*, 2000, 23(4): 457–460.
- [29] ZHAO Y P, TAN Y Y, GUO Y, et al. Interactions of tetracycline with Cd(II), Cu(II) and Pb(II) and their cosorption behavior in soils[J]. *Environment pollution*, 2013, 180: 206–213.
- [30] WANG H, YAO H, SUN P Z, et al. Oxidation of tetracycline antibiotics induced by Fe(III) ions without light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2015, 119(2): 1255–1261.
- [31] 黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 133–140.
- [32] PACHECO C V G, POLO M S, UTRILLA J R, et al. Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation[J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 187: 89–95.
- [33] WEN Y Z, YUAN Y L, CHEN H, et al. Effect of chitosan on the enantioselective bioavailability of the herbicide dichlorprop to *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(13): 4981–4987.
- [34] LIU H J, XIONG M Y. Comparative toxicity of racemic metolachlor and S-metolachlor to *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Aquatic toxicology*, 2009, 93(2/3): 100–106.
- [35] 陈琼, 张瑾, 李小猛, 等. 几种抗生素对蛋白核小球藻的时间毒性微板分析法[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(2): 190–197.
- [36] 徐冬梅, 王艳花, 饶桂维. 四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3386–3390.
- [37] 张劲强, 梁岩, 董元华, 等. 差向异构对四环素类药物的发光菌毒性研究[J]. *毒理学杂志*, 2006, 20(5): 279–281.

[责任编辑: 顾晓天]