

# Degradation of Norfloxacin in Aqueous Solution by Dielectric Barrier Discharge Plasma Combined with Catalyst

Nannan Zhang\*, Jiaquan Wang#, Shuheng Hu

Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui  
Email: znn18856975989@163.com, #Jiaquan.wang@163.com, 1847562947@qq.com

Received: Apr. 5<sup>th</sup>, 2018; accepted: Apr. 20<sup>th</sup>, 2018; published: Apr. 28<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Norfloxacin is a widely used antibiotic around the world. This study investigated the degradation feasibility of NFX in aqueous solution by gas-liquid dielectric barrier discharge (DBD) plasma. The concentration of reactive species ( $H_2O_2$ ) in water was measured with spectrophotometrically. Different discharge voltage and catalyst  $Fe^{2+}$  (various concentrations) were applied to degrade the NFX.  $Fe^{2+}$  at low concentration was found to be beneficial to improve the degradation rate of NFX, while restrained at high concentration. 10 mg/L  $Fe^{2+}$ /DBD system was the optimized condition in this study to achieve the highest degradation rate.

## Keywords

Norfloxacin, Dielectric Barrier Discharge, Degradation Rate, Catalyst

# 介质阻挡放电等离子体结合催化剂降解水中的诺氟沙星的研究

张楠楠\*, 汪家权#, 胡淑恒

合肥工业大学, 资源与环境工程学院, 安徽 合肥  
Email: znn18856975989@163.com, #Jiaquan.wang@163.com, 1847562947@qq.com

收稿日期: 2018年4月5日; 录用日期: 2018年4月20日; 发布日期: 2018年4月28日

\*第一作者。

#通讯作者。

## 摘要

诺氟沙星(NFX)是最常见的抗生素之一。本文研究了介质阻挡放电等离子体对降解水中NFX的影响。利用紫外分光光度计测量了放电过程中产生的活性物质过氧化氢的浓度。研究了放电功率以及加入不同浓度的 $\text{Fe}^{2+}$ 后对NFX降解效率的影响。结果表明, NFX的降解效率随着放电功率的增加而增加。低浓度的 $\text{Fe}^{2+}$ 有利于促进NFX的降解, 高浓度的 $\text{Fe}^{2+}$ 会产生抑制作用。本文研究发现 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度为10 mg/L时, NFX的降解效率最高。

## 关键词

诺氟沙星, 介质阻挡放电, 降解效率, 催化剂

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

诺氟沙星(NFX) (图 1)是氟喹诺酮类抗生素药物的一种, 已经在地表水、地下水、海水和饮用水等多种水体环境中检测出来[1]。研究发现 NFX 在医药废水中的浓度在 3 ng/L~240  $\mu\text{g/L}$  之间, 地表水中 NFX 的浓度在 0.5 ng/L~6.5 mg/L 之间[2]。水环境中诺氟沙星的存在会诱导抗药菌的产生, 最后危害到人类和水生生物的健康[3]。因此, 如何将 NFX 从水中去除受到了国内外学者的关注。生物降解、臭氧氧化、氯化等多种方式已经被应用于去除水中的 NFX [4] [5] [6], 但它们都有很多缺点。Guo [7]等人研究了热活化过硫酸盐(PS)对 NFX 去除的效果, 结果表明 PS 可以有效去除水中的 NFX, 但去除率受体系温度以及初始 pH 的影响而且会产生二次污染。生物降解法中的微生物容易受外界因素影响从而影响 NFX 的去除率。

近年来, 高级氧化技术由于其较高的去除率以及无选择性等优点而被广泛应用于处理水中的污染物。介质阻挡放电等离子体(DBD)是高级氧化技术的一种, DBD 可以在常压常温下在气液界面进行放电, 产生过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等活性物质, 这些活性物质都有很强的氧化能力, 从而可以破坏有机物分子结构, 达到降解污染物的目的[8]。Vanraes 等[9]利用 DBD 去除水中的除草剂, Wang 等[10]利用 DBD 去除水中的三氯卡班, 都取得了较好的效果。

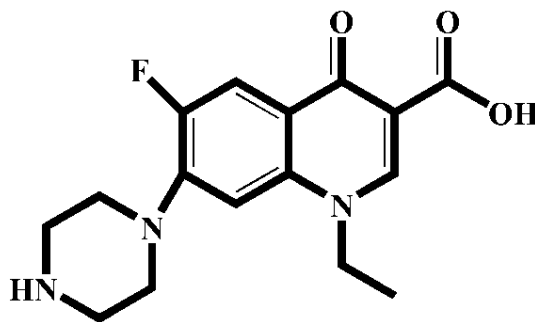


Figure 1. The structure of NFX

图 1. 诺氟沙星的结构式

由于 DBD 反应体系放电过程中会产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，因此本文在反应体系中加入了亚铁离子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  会产生芬顿反应，考察对目标有机物降解效率的影响。国外学者 Biljana 等[11]研究了在介质阻挡放电体系中加入  $\text{Fe}^{2+}$  对活性染料脱色率的影响，结果表明与不加入  $\text{Fe}^{2+}$  的反应体系相比，加入浓度为 1~5 mg/L 的有助于提高脱色率，相反，加入高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  (10 mg/L) 后脱色率反倒降低 5%。中国学者 Feng 等[12]研究了  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入到 DBD 反应体系中对降解敌草隆的影响。结果发现低浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.05~0.15 g/L) 可以加快降解效率，反应开始 20 s 后已有 10.9 % 的敌草隆被降解；高浓的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.5~15 g/L) 会降低降解效率。

作者前期研究了 DBD 对抗血脂类药物吉非罗齐的降解效果，发现 DBD 对吉非罗齐具有较高的去除率。为了研究 DBD 对其他药物的去除情况，本文选择了一种抗生素类药物诺氟沙星进行研究，考察了 DBD 对 NFX 降解的效果。研究了影响 NFX 降解的因素，为降解药物类污染物提供了一种可行的方法参考。

## 2. 实验试剂与仪器

### 2.1. 实验试剂

诺氟沙星(中国食品药品检定，纯度大于 99%)；乙腈(Tedia 公司，色谱纯)；磷酸(国药化学试剂有限公司，分析纯)；氢氧化钠(国药化学试剂有限公司，分析纯)；盐酸(国药化学试剂有限公司，分析纯)；超纯水。

### 2.2. 实验仪器

等离子体高频高压电源(南京苏曼电子有限公司，CTP-2000K)；高效液相色谱(DIONEX 有限公司，Ultimate 3000)；电子分析天平(METTLER TOLEDO 有限公司，XSE105DU)。

### 2.3. 实验反应器

实验过程中所用的反应器如图 2 所示。

其中，1-接等离子体高频高压电源；2-高压电极；3-上支架；4-可调节旋钮；5-电介质；6-容器；7-接地电极；8-下支架；9-电极。

接通高压电源时，由于电介质的阻断了两电极之间的电流，使得电极间的气体发生了电离、激发、自由基形成等过程，从而形成大量的活性物质。部分活性物质进入到溶液中与目标污染物发生反应，从而达到降解的目的。

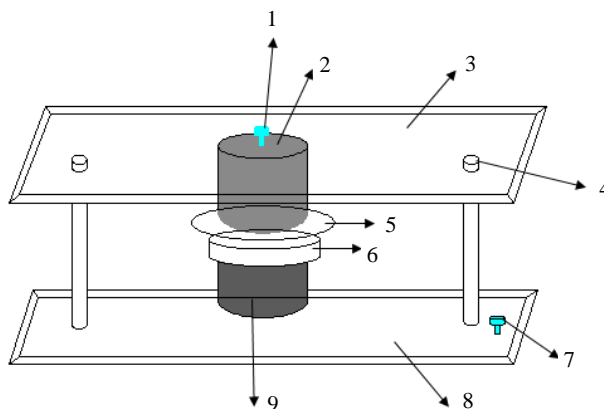


Figure 2. The diagram of reactor  
图 2. 反应器图

## 2.4. 实验方法

### 2.4.1. 液相色谱条件

利用 Ultimate 3000 型高效液相色谱进行分析, 外标法定量。液相色谱条件为: Thermo C18 色谱柱, 柱温为 30℃, 流速为 1.0 mL/min, 流动相为乙腈: 水(含 0.025 mol/L 的磷酸) = 20:80, 紫外检测波长为 278 nm。

### 2.4.2. GEM 的标准曲线

分别量取 1、3、5、7、9、11 mL 的浓度为 100 mg/L 的 NFX 标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中稀释定容成 1、3、5、7、9、11 mg/L 的溶液, 利用 HPLC 测量溶液中 NFX 浓度, 根据 HPLC 测得的 NFX 峰面积与 NFX 浓度作图得出 NFX 的标准曲线如图 3 所示。

### 2.4.3. 测量放电过程中产生的活性物质 $H_2O_2$ 的浓度

DBD 放电过程可以在液相中产生大量的活性物质, 本文主要利用 Photo-Lab 6100 VIS 分光光度计测定 DBD 放电过程中水相产生的活性物质( $H_2O_2$ )的含量。结果如图 4 所示。

### 2.4.4. 影响因素

#### 1) 放电功率对 NFX 降解的影响

在介质阻挡放电降解有机物的过程中, 放电功率是一项十分重要的参数, 直接关系到放电过程中产生的活性物质的浓度[8]。

准确量取浓度为 100 mg/L 的 NFX 标准储备溶液 10 mL 于 100 mL 的容量瓶中, 定容配成 10 mg/L 的 NFX 待处理溶液。每次实验时量取 10 mL 浓度为 10 mg/L 的 NFX 溶液于反应器中, 在不同的放电功率下处理一定时间后取样, 利用 HPLC 测量溶液中残存的 NFX 的浓度, 结果如图 5 所示。

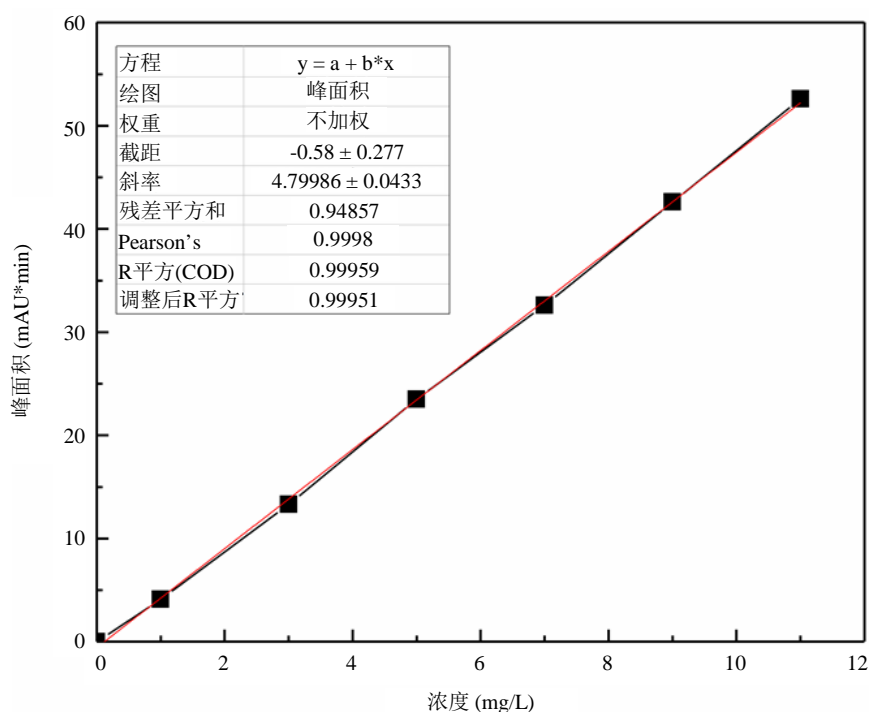


Figure 3. The standard line of NFX

图 3. NFX 的标准曲线

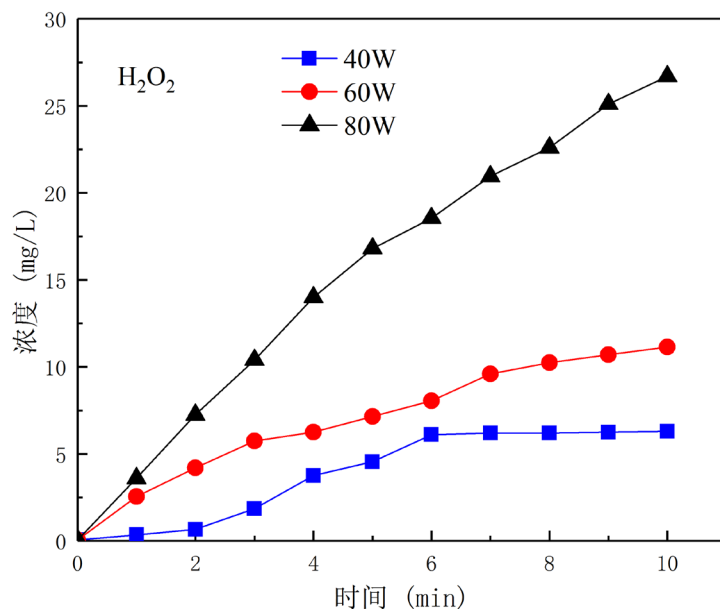


Figure 4. Concentration changes in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at various discharge power for different discharge time

图 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质浓度随放电时间的变化曲线

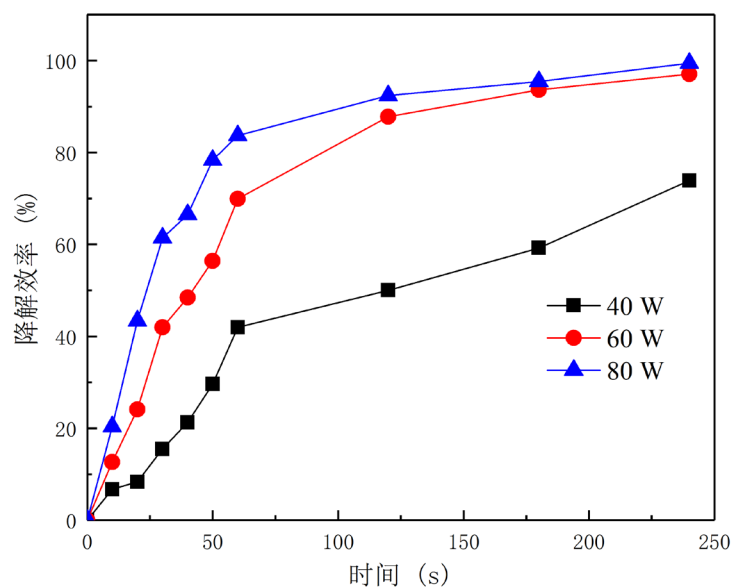


Figure 5. The effect of discharge power on the degradation rate of NFX

图 5. 放电功率对 NFX 的降解效率的影响

根据公式(1)计算 NFX 的降解效率:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_0$  (mg/L)为初始 0 时刻溶液中 NFX 的浓度;  $C_t$  (mg/L)为处理  $t$  时刻后溶液中残留的 NFX 的浓度。

## 2) 加入催化剂 Fe<sup>2+</sup>对 NFX 降解的影响

考虑在 DBD 放电过程中可以产生过氧化氢, 因此加入亚铁离子(Fe<sup>2+</sup>)到反应体系中, 考察对 NFX 的

降解的影响。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. NFX 的标准曲线

如图 3 所示为 NFX 的标准曲线。经过拟合得到 NFX 的标准曲线的线性回归方程为  $y = 4.7998x - 0.58499$ ,  $R^2 = 0.99951$ ; 这表明 NFX 的浓度在 0~11 mg/L 范围内, 峰面积与浓度呈现出较好的线性关系。

#### 3.2. 不同放电功率产生的 $H_2O_2$ 的浓度

如图 4 所示, 在同一功率下,  $H_2O_2$  的浓度随着放电时间的增加而增加; 对于不同放电功率情况下,  $H_2O_2$  的浓度随着放电功率的增加而增加。在放电功率为 60 W、处理 10 min 后, 水中  $H_2O_2$  浓度从 0.06 mg/L 增加到 11.15 mg/L。

#### 3.3. 放电功率对 NFX 降解的影响

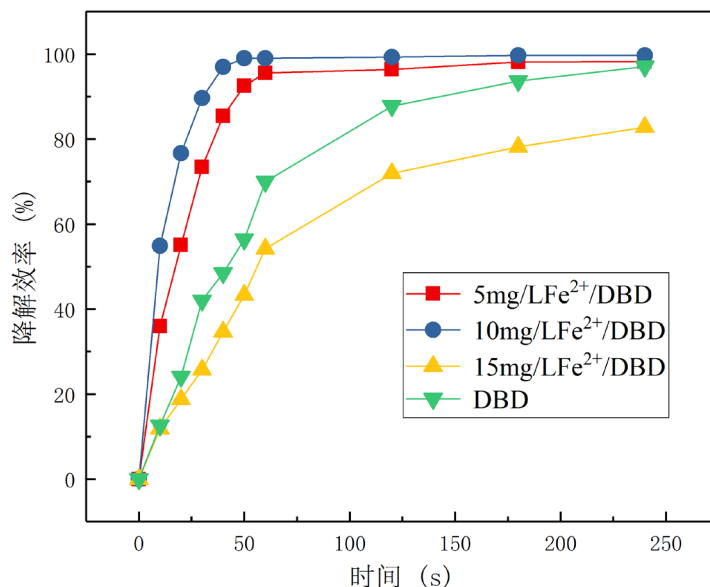
如图 5 所示, 随着放电时间的推移, 在每个放电功率下 NFX 的降解率都是逐渐增加的。在不同放电功率情况下, NFX 的降解效率随着放电功率的增加而增大, 这与 DBD 放电过程中产生的过氧化氢浓度变化趋势相符合。随着放电功率从 40 W 增加到 60 W, NFX 的降解效率从 42.0% 增加到 70.0%。当放电功率从 60 W 持续增加到 80 W, NFX 的降解效率仅仅增加了 1.8%。NFX 的降解效率在最开始的 1 min 内, 降解效率增长幅度较高; 后续时间段内降解效率也逐渐增长, 但增长幅度较小。例如, 当放电功率为 40 W、60 W 和 80 W 时, 在放电时间为 1 min 时, 降解效率分别为 42.0%、69.9% 和 83.7%; 当放电时间增加到 4 min 时, 降解效率分别增加到 73.9%、97.1% 和 99.5%。从图中数据可以看出, 80 W 较 60 W 对降解效率只有小幅度的提升, 故而从经济友好方面考虑 60 W 为较好的放电功率。

#### 3.4. 加入 $Fe^{2+}$ 对 NFX 降解效率的影响

DBD 放电过程中水溶液中会形成过氧化氢( $H_2O_2$ ), 本试验考虑在溶液中加入亚铁离子( $Fe^{2+}$ )构成 Fenton 反应提高 NFX 降解效率。按试验方法, 保持放电功率不变, 对加入不同浓度  $Fe^{2+}$  后对 NFX 降解效率影响进行研究, NFX 初始浓度为 10 mg/L, 放电功率为 60 W。

从图 6 可以看出, 相比于单独的 DBD 反应系统,  $Fe^{2+}$  在低浓度范围内(5~10 mg/L)对 NFX 降解具有促进作用, 较高浓度的  $Fe^{2+}$  (15 mg/L)对 NFX 降解具有抑制作用; 随着放电时间的增加, NFX 的降解效率都是增加的, 前 1 min 内增速较快, 后续时间缓慢增长。放电开始 1 min 后, 在单独的 DBD 反应系统中 NFX 的降解效率为 69.9%; 在加入 10 mg/L  $Fe^{2+}$  后的 DBD 反应系统中, NFX 的降解效率达到 99.0%; 在加入 15 mg/L  $Fe^{2+}$  后的 DBD 反应系统中, NFX 的降解效率为 54.2%。以上结果表明,  $Fe^{2+}$  的浓度对 NFX 降解效率有显著影响, 这是由于加入  $Fe^{2+}$  后, 在反应体系中构成了  $H_2O_2/Fe^{2+}$  反应体系,  $Fe^{2+}$  起催化作用促进  $H_2O_2$  分解生成羟基自由基( $\cdot OH$ ) [13], 随着  $Fe^{2+}$  浓度的增加, 加快了  $H_2O_2$  的分解, 使得水体中  $\cdot OH$  浓度增加, 而  $\cdot OH$  可以与 NFX 反应, 从而提高 NFX 的降解效率; 但  $Fe^{2+}$  并非越多越好, DBD 放电过程中产生的  $H_2O_2$  量是一定的, 过多的  $Fe^{2+}$  可能会消耗溶液中的  $H_2O_2$  [14], 生成  $Fe^{3+}$  和  $OH^-$ , 反而使得 NFX 降解效率降低。综合考虑以上因素, 催化剂  $Fe^{2+}$  的浓度为 10 mg/L 适宜。





**Figure 6.** The effect of the initial concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  on the degradation rate of NFX

**图 6.** 不同浓度  $\text{Fe}^{2+}$  对 NFX 降解效率的影响

#### 4. 结论

本文研究的介质阻挡放电等离子体反应器可以有效地去除水中的 NFX。随着放电功率的增加，体系中产生的活性物质过氧化氢的浓度增加，从而使得 NFX 的降解效率增加。当放电功率为 60 W 时，NFX 的降解效率较高。 $\text{Fe}^{2+}$  对 NFX 的降解可以产生促进作用，但当其过量的时候会产生抑制作用。当加入的  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度为 10 mg/L 时，NFX 的降解效率最高。这可能为处理含类似药物的污水提供了一种有效的手段。

#### 基金项目

感谢国家自然科学基金(项目编号: 51541807); 合肥工业大学校博士基金(项目编号: JZ2017HGBZ0944, JZ2016HGBZ0769)对本文的支持。

#### 参考文献

- [1] Zhao, S., Liu, X., Cheng, D., Liu, G., Liang, B., Cui, B. and Bai, J. (2016) Temporal-Spatial Variation and Partitioning Prediction of Antibiotics in Surface Water and Sediments from the Intertidal Zones of the Yellow River Delta, China. *Science & Total Environmental*, **569-570**, 1350-1358. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.216>
- [2] Van, D.X., Dewulf, J.H., Van, L. and Demeestere, K. (2014) Fluoroquinolone Antibiotics: An Emerging Class of Environmental Micropollutants. *Science & Total Environmental*, **500**, 250-269.
- [3] Zhou, S.L., Zhang, S., Liu, F., Liu, J.J., Xue, J.J., Yang, D.J. and Chang, C.T. (2016) ZnO Nanoflowers Photocatalysis of NFXfloxacin: Effect of Triangular Silver Nanoplates and Water Matrix on Degradation Rates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **328**, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.03.037>
- [4] Amorim, C.L., Moreira, I.S., Maia, A.S., Tiritan, M.E. and Castro, P.M. (2014) Biodegradation of Ofloxacin, Norfloxacin, and Ciprofloxacin as Single and Mixed Substrates by *Labrys portucalensis* F11. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **98**, 3181-3190. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5333-8>
- [5] Liu, C., Nanaboina, V., Korshin, G.V. and Jiang, W. (2012) Spectroscopic Study of Degradation Products of Ciprofloxacin, Norfloxacin and Lomefloxacin Formed in Ozonated Wastewater. *Water Research*, **46**, 5235-5246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.005>
- [6] Li, B. and Zhang, T. (2013) Different Removal Behaviours of Multiple Trace Antibiotics in Municipal Wastewater

- Chlorination. *Water Research*, **47**, 2970-2982. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.001>
- [7] Guo, H., Gao, N., Yang, Y. and Zhang, Y. (2016) Kinetics and Transformation Pathways on Oxidation of Fluoroquinolones with Thermally Activated Persulfate. *Chemical Engineering Journal*, **292**, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.009>
- [8] Zeng, J., Yang, B., Wang, X., Li, Z., Zhang, X. and Lei, L. (2015) Degradation of Pharmaceutical Contaminant Ibuprofen in Aqueous Solution by Cylindrical Wetted-Wall Corona Discharge. *Chemical Engineering Journal*, **267**, 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.030>
- [9] Vanraes, P., Willems, G., Daels, N., *et al.* (2015) Decomposition of Atrazine Traces in Water by Combination of Non-Thermal Electrical Discharge and Adsorption on Nanofiber Membrane. *Water Research*, **72**, 361-371. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.009>
- [10] Wang, J., Sun, Y., Feng, J., Xin, L. and Ma, J. (2016) Degradation of Triclocarban in Water by Dielectric Barrier Discharge Plasma Combined with TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Fibers: Effect of Operating Parameters and Byproducts Identification. *Chemical Engineering Journal*, **300**, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.041>
- [11] Biljana, P.D., Goran, M.R., Bratislav, M.O., *et al.* (2011) Decolorization of Reactive Textile Dyes Using Water Falling Film Dielectric Barrier Discharge. *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 763-771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.086>
- [12] Feng, J., Zheng, Z., Sun, Y., Luan, J., Wang, Z., Wang, L. and Feng, J. (2008) Degradation of Diuron in Aqueous Solution by Dielectric Barrier Discharge. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1081-1089. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.013>
- [13] Pignatello, J.J. (1992) Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, **26**, 944-951. <https://doi.org/10.1021/es00029a012>
- [14] Sun, Y. and Pignatello, J.J. (1993) Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Environmental Science Technology*, **27**, 304-310. <https://doi.org/10.1021/es00039a010>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)