

海藻酸钠凝胶微球声光催化降解17 β -雌二醇性能研究

杜邦昊^{1,2}, 罗 静², 关福祥¹, 刘 坤¹, 林 晨², 李晓晨¹, 范功端^{2*}

1. 山东农业大学水利土木工程学院, 山东 泰安 271018

2. 福州大学土木工程学院, 福建 福州 350108

摘 要: 针对污水中雌激素去除效率低,且粉末催化剂存在难回收、易团聚等问题,本研究开展固定化海藻酸钠凝胶微球制备及声光催化降解17 β -E2的研究。通过两步水热法合成Er³⁺-CdS/MoS₂(ECMS),负载于海藻酸钠(SA)制备了ECMS-SA凝胶微球催化剂,采用SEM、XRD、FTIR对其形貌、晶相及官能团进行表征,考察其在腐植酸(HA)强化下对水中17 β -雌二醇(17 β -E2)的声光催化降解性能。结果表明,投加量为2.0 g/L时,反应90 min后凝胶微球催化剂对17 β -E2的降解率可达99.33%。五次循环后17 β -E2去除率仍维持在92%以上,循环稳定性良好。凝胶微球对模拟污水中17 β -E2、雌酮(E1)和雌三醇(E3)声光催化降解效果良好,其中17 β -E2的降解受水质干扰较小,E1和E3的去除则受到共存有机物和离子竞争的影响。该研究旨在为水中雌激素的高效去除提供性能稳定的可回收催化剂与工艺参考。

关键词: 声光催化; 17 β -雌二醇; 凝胶微球; 循环稳定性; 模拟污水

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2026)05-0954-08

Study on Sonophotocatalytic Degradation of 17 β -Estradiol by Sodium Alginate Hydrogel Beads

DU Bang-hao^{1,2}, LUO Jing², GUAN Fu-xiang¹, LIU Kun¹, LIN Chen²,
LI Xiao-chen¹, FAN Gong-duan^{2*}

1. College of Water Conservancy and Civil Engineering/Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

2. College of Civil Engineering/Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

Abstract: To address the problems of low removal efficiency of estrogens from wastewater and the drawbacks of powder catalysts such as difficult recovery and easy agglomeration, this study focuses on the preparation of immobilized sodium alginate hydrogel beads and their sonophotocatalytic degradation of 17 β -E2. Er³⁺-CdS/MoS₂ (ECMS) is synthesized via a two-step hydrothermal method and subsequently immobilized into sodium alginate (SA) to fabricate ECMS-SA hydrogel bead catalysts. The morphology, crystal phase and functional groups of the as-prepared catalysts are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The sonophotocatalytic degradation performance for 17 β -estradiol (17 β -E2) in aqueous solution in the presence of humic acid (HA) is also investigated. Experimental results show that the degradation efficiency of 17 β -E2 reaches 99.33% after 90 minutes of reaction at 2.0 g/L dosage. After five cycles, the removal efficiency of 17 β -E2 still remains above 92%, demonstrating good cycling stability. The hydrogel bead exhibits effective sonophotocatalytic degradation performance for 17 β -E2, estrone (E1), and estriol (E3) in the simulated wastewater. Among them, the degradation of 17 β -E2 is less affected by interference from the water matrix, while the removal of E1 and E3 is influenced by the competitive effects of coexisting organic matter and ions. This study aims to provide a stable and recyclable catalyst and process reference for the efficient elimination of estrogens from aquatic environments.

Keywords: Sonophotocatalysis; 17 β -estradiol; hydrogel bead; cycling stability; simulated wastewater

类固醇雌激素作为一类典型的内分泌干扰物,已在全球各类水体中广泛检出^[1]。其中,17 β -雌二醇(17 β -E2)活性强、环境持久性高,在ng/L级浓度下仍能干扰人类与动物的内分泌系统,对水生生态系统和人类健康构成严重威胁^[2]。目前,多数污水处理厂缺乏针对雌激素的

去除工艺,传统生化处理去除效率有限。

近年来,光催化技术在难降解有机污染物处理中引起广泛关注,在实际应用中,光通常难以透过高色度、高浊度污水,光催化过程中易因混合不均造成处理效果低下,需辅助搅拌混合等问题。超声波在水中穿透能力强,不受水体透光

收稿日期: 2026-02-27

修回日期: 2026-09-08

基金项目: 福建省自然科学基金(2023J02006);国家自然科学基金(42507114);山东省自然科学基金(ZR2025QC383)

第1作者简介: 杜邦昊(1994-),男,博士,校聘副教授,研究方向:高级氧化技术。E-mail: du_banghaopont@163.com

*通讯作者: Author for correspondence. E-mail: fgdfz@fzu.edu.cn

性的限制,同时可使溶液与溶质充分混合。光催化与超声相结合,即声光协同催化,可促进液相与催化剂表面间的传质,有利于空化气泡成核,超声空化作用引起的剪切效应可减缓污染物堵塞催化剂表面、增加有效反应位点^[3-5]。Lin等^[6]合成的 $\text{MoS}_2/\text{BiOI/O}_3$ 在声光催化作用下,反应15 min后对17β-E2降解率在99%以上。声光催化过程中,腐植酸可通过激发三重态($^3\text{HA}^*$)增强电子转移能力与量子产率,从而进一步促进体系中17β-E2的降解^[7]。然而粉末状催化剂在实际应用中面临难回收、易团聚、二次污染等瓶颈,限制其工程化应用。作为一种天然多糖,海藻酸钠(SA)具有生物相容性好、成球性佳、成本低廉等优势,其分子中的羟基和羧基可与催化材料稳定结合,可与 Ca^{2+} 交联形成稳定的凝胶微球,制备过程简单、条件温和,形成的凝胶微球具有多孔结构、可重复利用、良好的机械强度和化学稳定性等优点^[8,9]。

粉末材料应用于实际污水处理时常存在难以回收复用的问题,本文通过海藻酸钠交联法制备 $\text{Er}^{3+}\text{-CdS/MoS}_2$ 固定化海藻酸钠(ECMS-SA)凝胶微球并考察其物化特性,研究腐植酸强化声光催化体系降解17β-E2的效果及循环稳定性。为进一步评估其在实际水体中的应用潜力,研究模拟污水中典型类固醇雌激素的处理效果。旨在为解决粉末催化剂难回收利用的问题提供方案,为声光催化降解有机污染物在实际污水处理中的推广应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 主要实验试剂

17β-雌二醇(17β-E2)、雌酮(E1)、雌三醇(E3)、乙腈(ACN)均为HPLC级纯,海藻酸钠(SA)、腐植酸(HA)、四水合硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸铒($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。甲醇(MeOH)为HPLC级纯,四水合钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、无水氯化钙(CaCl_2)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 声光催化剂的制备与表征

1.2.1 粉末催化剂 $\text{Er}^{3+}\text{-CdS/MoS}_2$ 通过两步水

热法合成^[3], $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶于40 mL纯水, Na_2S 溶液在70 °C条件下滴入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,随后加入1.0 mol% $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,70 °C搅拌1 h后于100 mL反应釜中160 °C反应24 h。冷却至室温后洗涤3次,60 °C干燥得1% $\text{Er}^{3+}\text{-CdS}$ 。1% $\text{Er}^{3+}\text{-CdS}$ 超声分散30 min后加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲,搅拌1 h后于100 mL反应釜中220 °C反应24 h。冷却至室温后洗涤3次,60 °C干燥得1% $\text{Er}^{3+}\text{-CdS/MoS}_2$ (ECMS)。

1.2.2 凝胶微球载体催化剂 凝胶微球载体催化剂通过海藻酸钠法制备^[10],称取0.4 g海藻酸钠和一定量的ECMS催化剂混合并分散于20 mL纯水中搅拌1 h,1 g CaCl_2 溶于50 mL纯水,混合悬浊液滴入 CaCl_2 溶液中,老化48 h后风干得凝胶微球,ECMS催化剂负载量分别为0.1和0.4 g,命名为ECMS-SA bead-0.1和ECMS-SA bead-0.4。

1.2.3 声光催化剂的表征 催化剂微观形貌和晶相结构通过扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)进行表征,应用傅立叶变换红外光谱(FTIR)表征官能团和键能类型。

1.3 声光催化降解17β-雌二醇实验

1.3.1 声光催化反应器 声光催化反应装置如图1所示,由超声波发生器与换能器(40 kHz, 50 W)、氙灯(500 W)、冷却循环系统和100 mL烧杯组成,实验过程通过冷却循环将温度控制在 25 ± 2 °C。

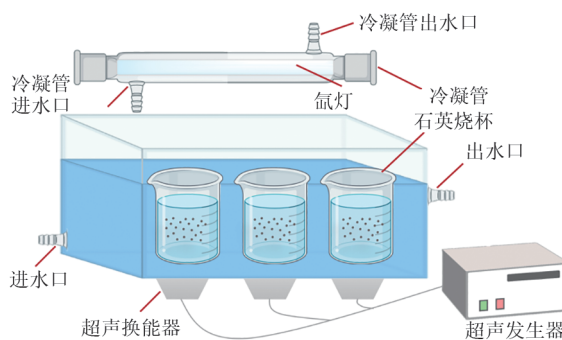


图1 声光催化反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sonophotocatalytic reactor

1.3.2 声光催化降解实验设计 17β-E2初始浓度为1 000 μg/L,体积为100 mL,HA浓度为2.5 mg/L,空白对照组未加催化剂,其他条件均保持一致。在0、5、10、15、30、45、60和90 min时刻取样,与等量MeOH混合后过0.22 μm尼龙滤

膜以避免雌激素吸附于滤膜,待高效液相色谱(HPLC)仪(LC-2030)检测。分析条件如下:C18 色谱柱(5 μm , 4.6 $\times$ 250 mm),柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,波长 201 nm,流速 1.0 mL/min,流动相比比例为 45% ACN/55% H_2O 。实验后分别对材料进行 3 次乙醇和超纯水清洗,以去除残留污染物,风干后进行循环实验。选择典型类固醇雌激素(17 β -E2、E1、E3)考察在模拟污水处理厂污水和医院废水中 ECMS-SA bead-0.4 的声光催化降解效果,三种雌激素初始浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 。17 β -E2、E1 和 E3 的雌二醇当量因子分别取 1.0、0.245 和 0.005

计算 17 β -E2 当量(EEQ)^[1]。进行 2~3 次平行实验,以平均值 $\pm$ 标准差和误差棒的形式表示,数据处理及绘图采用 Origin。

1.3.3 模拟污水水质指标 模拟污水处理厂污水^[11]和医院废水^[12]配制方法见表 1,乙酸钠用于模拟化学需氧量,尿素用于模拟氨氮和化学需氧量,硝酸钾用于模拟硝态氮,磷酸二氢钾用于模拟总磷。储备液稀释 10 倍后作为实验模拟污水,基本理化指标如表 2 所示。总体上,模拟医院废水基本理化指标比模拟污水处理厂污水高 2~7 倍。

表 1 模拟污水水贮备液配制方法

Table 1 Preparation method of simulated wastewater stock solution

模拟污水处理厂污水	乙酸钠	碳酸氢钠	硝酸钾	磷酸二氢钾	金属离子混合溶液 ^①	
Simulated WWTPs wastewater	CH_3COONa	NaHCO_3	KNO_3	KH_2PO_4	Mixed solution of metal ions	
浓度/(g/L)						
Concentration	0.32	0.25	0.36	0.025	1.0 mL/L	
模拟医院废水	氯化钠	硫酸钠	氯化钾	磷酸二氢钾	无水氯化钙	尿素
Simulated hospital wastewater	NaCl	Na_2SO_4	KCl	KH_2PO_4	CaCl_2	Urea
浓度/(g/L)						
Concentration	2.30	0.10	0.10	0.05	0.05	1.26

注:①成分为六水合氯化镁(0.24 g/L),硫酸锌(0.44 g/L),六水合氯化钴(0.50 g/L),四水合氯化锰(0.28 g/L)。

Note: Solution composition is $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24 g/L), ZnSO_4 (0.44 g/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g/L) and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.28 g/L)。

表 2 模拟污水基本理化指标

Table 2 Basic physical and chemical indicators of simulated wastewater

模拟污水/(mg/L)	总氮	氨氮	硝态氮	总磷	化学需氧量
Simulated wastewater	Total nitrogen	Ammonia nitrogen	Nitrate nitrogen	Total phosphorus	Chemical oxygen demand
污水处理厂	3.506 $\pm$ 0.118	0.176 $\pm$ 0.031	2.902 $\pm$ 0.028	5.428 $\pm$ 0.057	156.40 $\pm$ 0.35
医院	10.413 $\pm$ 0.324	0.066 $\pm$ 0.001	9.957 $\pm$ 0.031	9.208 $\pm$ 0.035	682.78 $\pm$ 10.71

2 结果与分析

2.1 凝胶微球材料表征

2.1.1 凝胶微球微观形貌 所制备海藻酸钠凝胶微球呈较规则椭球状,直径在 3~5 mm 范围,空白凝胶微球呈透明状,ECMS 凝胶微球则呈现灰绿色。由图 2(a)可以看出,风干后空白海藻酸钠凝胶微球呈椭球状,中间部分较为光滑,两侧表面因脱水而有所皱缩。ECMS 粉末均匀分散附着于海藻酸钠表面(图 2(b))。

2.1.2 凝胶微球晶相结构 由于海藻酸钠为无定形(非晶态),未观察到明显衍射峰,其在 2 θ =20~35 $^{\circ}$ 范围有一处较弱的宽峰(图 3)。ECMS-SA 凝胶微球在 2 θ =57.5 $^{\circ}$ 处特征峰对应于 MoS_2 的(201)晶面(PDF NO. 37-1492),2 θ =25.0 $^{\circ}$ 、

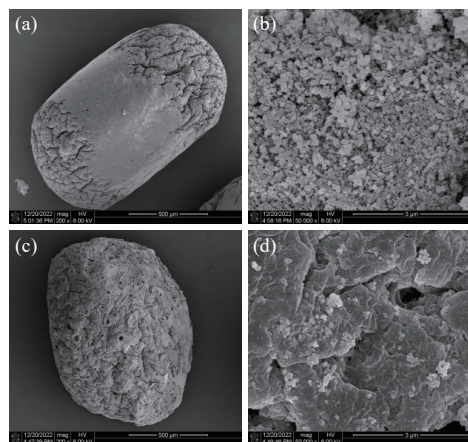


图 2 空白凝胶微球(a)、ECMS-SA bead-0.4(b)、声光催化反应后 ECMS-SA bead-0.4(c-d)扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron microscope images of (a) blank hydrogel bead, (b) ECMS-SA bead-0.4, and (c-d) ECMS-SA bead-0.4 after sonophotocatalytic reaction

26.6°、28.3°、36.8°、43.9°、48.0°、52.0°、53.0°、54.7°和67.1°的特征峰(PDF NO. 89-0440)分别对应于(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(201)、(004)和(203)晶面^[3]。

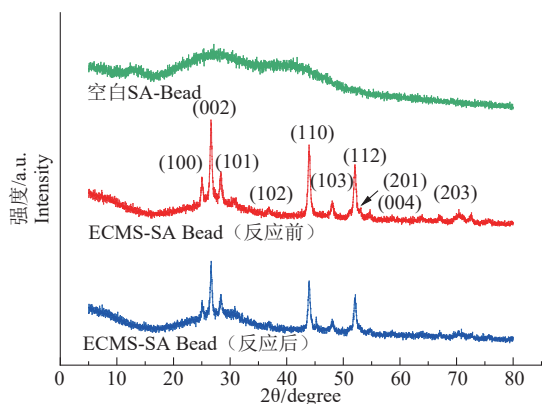


图3 空白凝胶微球、ECMS-SA bead-0.4及其声光催化反应后X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of blank hydrogel bead, ECMS-SA bead-0.4 before and after sonophotocatalytic reaction

2.1.3 凝胶微球傅立叶变换红外光谱 海藻酸钠具有较多配位官能团(如羟基、羧基、羰基乙酰基),可为材料颗粒的生长提供模板,并与催化剂中的金属元素相互作用形成络合物^[13]。如图4所示,3 000~3 600 cm^{-1} 范围的宽峰对应于海藻酸钠羟基(-OH)基团的伸缩振动^[14],ECMS材料负载于海藻酸钠凝胶微球后,特征峰位置由3 250 cm^{-1} 移至3 236 cm^{-1} ,发生一定程度的蓝移,其峰宽亦有所增加,可能由于-OH基团与材料颗粒的相互作用所致^[13]。位于1 587、1 412和1 024 cm^{-1} 处较为尖锐的特征峰分别与海藻酸钠羧基(-COO)基团对称伸缩振动、-COO非对称伸缩振动、C-O官能团伸缩振动相关^[15]。

2.2 凝胶微球声光催化降解17 β -E2效果

不同比例及空白凝胶微球的HA强化声光催化降解17 β -E2效果如图5所示。空白凝胶微球作用下17 β -E2去除率仅为(12.69 $\pm$ 3.81)%,表明反应过程中其吸附作用较低。声光催化反应90 min后,ECMS-SA Bead-0.1和ECMS-SA Bead-0.4凝胶微球投加量为2.0 g/L时,17 β -E2降解率分别为(77.18 $\pm$ 3.16)%和(99.33 $\pm$ 0.15)% (图5(a)),其伪一级反应速率(k_{obs})从(18.769 $\pm$ 1.469) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 提升至(64.671 $\pm$ 4.425) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (图5(b)), k_{obs} 增加2.45倍,后续实验采用ECMS-SA bead-0.4。

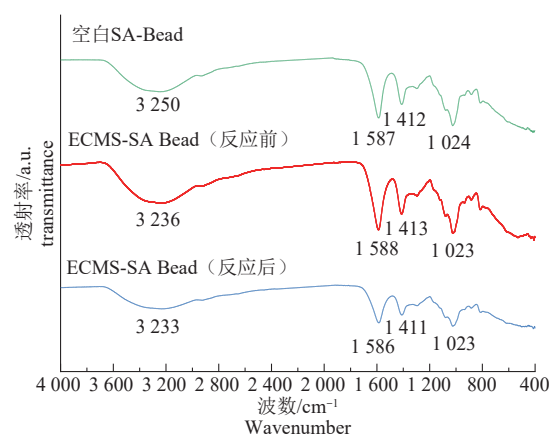


图4 空白凝胶微球、ECMS-SA bead-0.4及其声光催化反应后傅立叶变换红外光谱图

Fig. 4 Fourier transform infrared spectroscopy of blank hydrogel bead, ECMS-SA bead-0.4 before and after sonophotocatalytic reaction

进一步考察不同投加量(1.0、2.0、4.0 g/L)对HA强化声光催化降解17 β -E2的影响,实验结果如图6所示。反应90 min后,不同投加量条件下17 β -E2降解率均在97%以上(图6(a)), k_{obs} 分别为(40.499 $\pm$ 1.416) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、(64.671 $\pm$ 4.425) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和(50.085 $\pm$ 0.473) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (图6(b))。后续实验采用2.0 g/L投加量。

2.3 凝胶微球循环稳定性

腐植酸强化条件下,ECMS-SA bead-0.4声光催化降解17 β -E2的循环稳定性实验结果如图7所示,5次循环后17 β -E2降解率分别为(99.33 $\pm$ 0.15)%、(97.39 $\pm$ 0.49)%、(95.61 $\pm$ 0.26)%、(95.23 $\pm$ 4.46)%和(92.02 $\pm$ 2.01)%,平均去除率为96%。

2.4 模拟污废水中凝胶微球声光催化降解雌激素效果

模拟污水处理厂污水中凝胶微球声光催化降解17 β -E2情况如图8(a)所示,反应90 min后,17 β -E2、E1和E3降解率分别为(97.24 $\pm$ 0.70)%、(71.45 $\pm$ 1.10)%和(70.32 $\pm$ 0.09)%,其伪一级反应速率分别为(42.460 $\pm$ 3.389) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、(13.566 $\pm$ 0.416) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和(13.830 $\pm$ 0.215) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。模拟医院废水中凝胶微球声光催化降解17 β -E2情况如图8(b)所示,反应90 min后,17 β -E2、E1和E3降解率分别为(89.89 $\pm$ 4.50)%、(73.68 $\pm$ 3.09)%和(74.66 $\pm$ 5.76)%,其伪一级反应速率分别为(26.108 $\pm$ 4.249) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、(16.916 $\pm$ 0.750) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和(13.754 $\pm$ 1.435) $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。如图8(c)

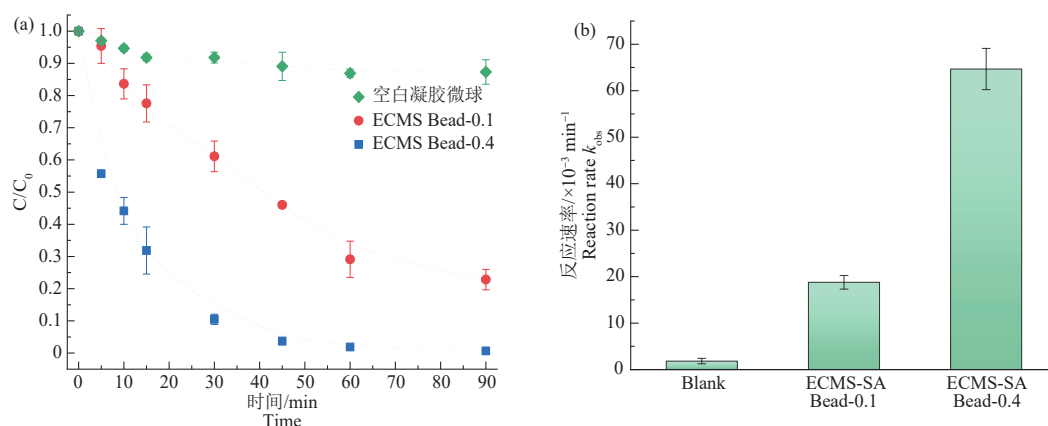


图 5 不同比例凝胶微球腐植酸强化声光催化降解 17β-E2 效果和伪一级反应速率

Fig. 5 Sonophotocatalytic degradation and pseudo-first-order reaction rate of 17β-E2 by hydrogel bead with different ratio of ECMS in the presence of HA

注:反应条件:[17β-E2] = 1 000 μg/L,凝胶微球投加量为 2.0 g/L,[HA] = 2.5 mg/L,超声频率为 40 kHz。

Note: Reaction conditions: [17β-E2] = 1 000 μg/L, [ECMS-SA Bead] = 2.0 g/L, [HA] = 2.5 mg/L, [Ultrasonic frequency] = 40 kHz.

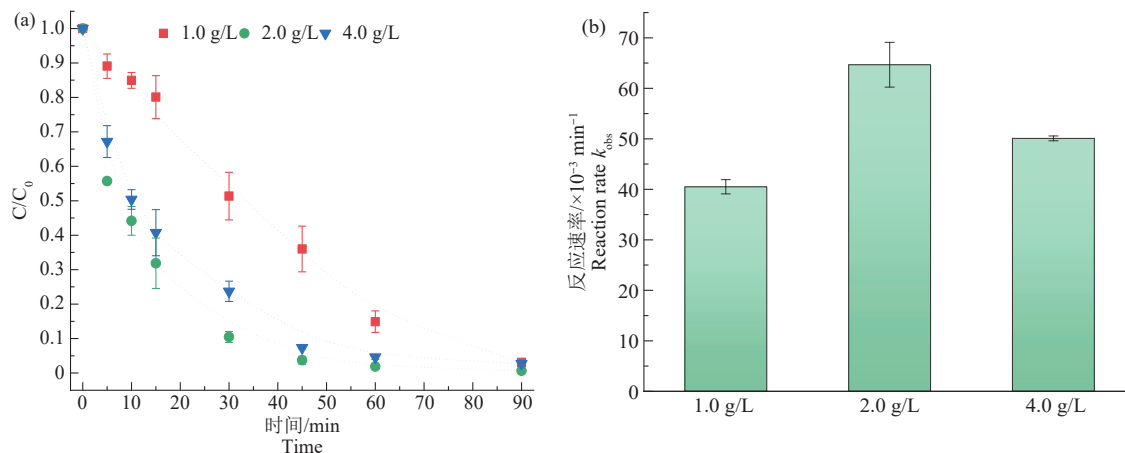


图 6 不同 ECMS-SA bead-0.4 投加量条件下腐植酸强化声光催化降解 17β-E2 效果和伪一级反应速率

Fig. 6 Sonophotocatalytic degradation and pseudo-first-order reaction rate of 17β-E2 with different dosages of ECMS-SA bead-0.4 in the presence of HA

注:反应条件:[17β-E2] = 1 000 μg/L,凝胶微球投加量为 1.0、2.0、4.0 g/L,[HA] = 2.5 mg/L,超声频率为 40 kHz。

Note: Reaction conditions: [17β-E2] = 1 000 μg/L, [ECMS-SA Bead] = 1.0, 2.0, and 4.0 g/L, [HA] = 2.5 mg/L, [Ultrasonic frequency] = 40 kHz.

所示,声光催化反应 90 min 后,模拟污水处理厂污水和医院废水的 EEQ 去除率分别为 $(91.98 \pm 0.47)\%$ 和 $(86.67 \pm 4.34)\%$ 。

3 讨论

ECMS-SA 凝胶微球投加量从 1.0 g/L 增至 2.0 g/L 时,17β-E2 降解率达 99.33%, k_{obs} 提升 60%,主要由于反应活性位点的增加,而继续增至 4.0 g/L 时,降解率虽维持在 97%, k_{obs} 反而降至 $(50.085 \pm 0.473) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,过量催化剂引起光屏蔽效应和超声波射衰减,限制了光子与超声能量的有效利用,影响了活性氧物质的产生进而影

响催化效果^[3,7]。循环后 17β-E2 降解率有所降低,可能由于活性位点堵塞、ECMS 材料轻微脱落等原因所导致。声光催化实验反应后,ECMS-SA 凝胶微球表面进一步皱缩并产生气孔,光滑的表面变得较为粗糙(图 2(c)-(d)),XRD 晶相结构未发生显著变化,其衍射峰强度有所降低(图 3),凝胶微球特征峰强度有所减弱,亦伴随一定程度蓝移(图 4),表明 ECMS 在海藻酸钠基质中保持良好的结构稳定性。 Ca^{2+} 与海藻酸钠的羟基、羧基形成的离子交联键具有良好的化学稳定性与机械强度^[16],循环实验结果表明凝胶微球催化剂材料具有良好的可重复利用性能,在实际污水处

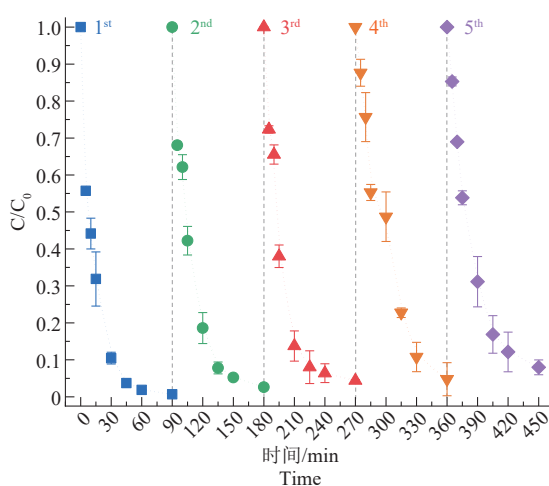


图7 ECMS-SA bead-0.4腐植酸强化声光催化降解17 β -E2循环实验

Fig. 7 Sonophotocatalytic degradation of 17 β -E2 by ECMS-SA bead-0.4 in the presence of HA during cycle experiments

理中具有较高的应用潜力。

模拟污废水中的基质成分对三类固醇雌激素(17 β -E2、E1、E3)的声光催化降解产生了差异化影响,其中17 β -E2的降解受干扰程度显著

低于E1与E3。17 β -E2分子中酚羟基的电子密度较高,易于被活性氧物质攻击,而E1和E3的分子结构中酮基、羟基可能导致其反应活性相对较低^[1]。模拟污水中离子种类较多,COD浓度(156.4 ± 0.35) mg/L)相对较低(表2),声光催化过程对17 β -E2降解的影响相对较低,而对E1和E3的影响相对较高。金属离子会与雌激素竞争体系中的活性氧物质,部分离子还会吸附在催化剂表面堵塞活性位点,从而对E1、E3的声光催化降解产生抑制。Bayode等^[17]通过实验研究了实际污水中K-ZnO/C/GO对不同雌激素的光催化去除效果,17 β -E2、E1、E3和乙炔基雌二醇(EE2)的去除率分别为66.76%、65.98%、62.66%和77.72%,与本实验结果相似,表明污水中基质效应对雌激素降解有较大影响。模拟医院废水中COD的浓度较高(682.78 ± 10.71) mg/L)(表2),17 β -E2降解受高浓度有机物以及离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+)影响较小,而E1和E3的去除受其影响较大,同时,雌激素间的竞争作用也对降解效果有一定程度的影响。模拟医院废水中的 K^+ 、 Ca^{2+} 、

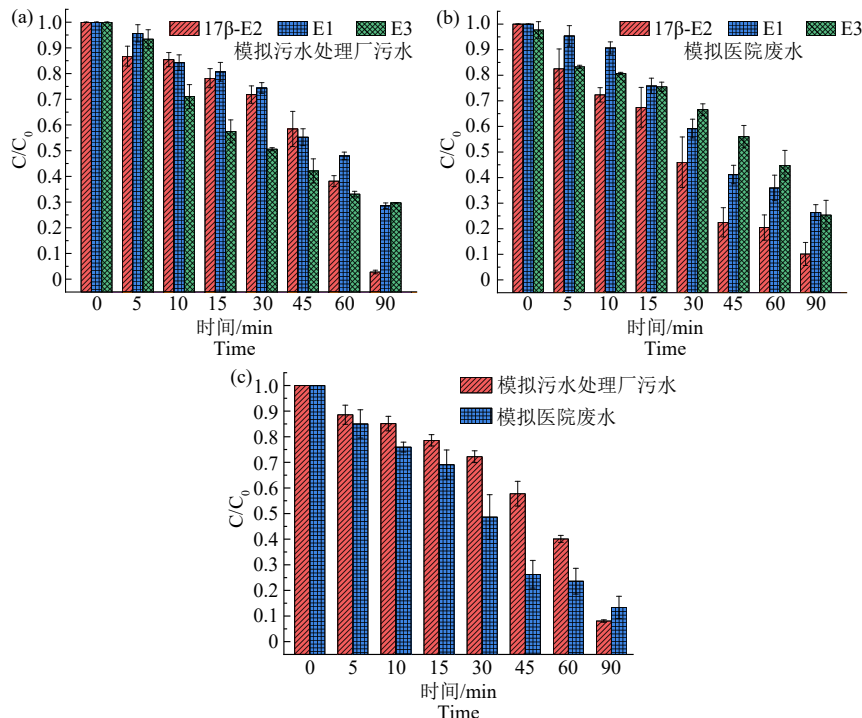


图8 模拟污水处理厂污水和医院废水中ECMS-SA bead-0.4腐植酸强化声光催化降解典型类固醇雌激素及17 β -E2当量变化情况

Fig. 8 Sonophotocatalytic degradation of typical steroid estrogens by ECMS-SA bead-0.4 in simulated WWTs, hospital wastewater in the presence of HA, and variation of 17 β -E2 equivalent

注:反应条件:[17 β -E2]=[E1]=[E3]=200 μ g/L,凝胶微球投加量为2.0 g/L,[HA]=2.5 mg/L,超声频率为40 kHz。

Note: Reaction conditions: [17 β -E2]=[E1]=[E3]=200 μ g/L, [Hydrogel bead]=2.0 g/L, [HA]=2.5 mg/L, [Ultrasonic frequency]=40 kHz.

Na⁺等阳离子会通过静电作用与海藻酸钠载体的羧基结合,降低催化剂的表面电荷,影响污染分子的吸附进而抑制污染物降解^[18]。Bansal等^[19]通过实验考察了医药废水中Fe-TiO₂复合催化剂对多种有机污染物的光催化降解效果,120 min反应后COD的去除率约为80%。在模拟污废水的作用下,三种雌激素的声光催化降解均受到不同程度影响,污水处理厂和医院的模拟污废水对其降解的影响具有相似性,其中17β-E2降解受到的影响相对较小,E1与E3的降解趋势有所差异,反应90 min后去除率在70%~75%范围,表明声光催化过程中二者存在竞争降解,但随着反应进行去除效果趋于接近,表明其与活性位点的结合能力及对活性氧物质的利用效率相近。实验结果与Bayode等^[16]研究结论一致,进一步证实水体基质与污染物间的竞争作用是影响声光催化降解雌激素的重要因素。EEQ的去除率在模拟污水处理厂污水和医院废水中均较高,表明ECMS-SA声光催化体系可有效削减雌激素活性。

4 结论

本研究制备的海藻酸钠凝胶微球固定化的Er³⁺-CdS/MoS₂(ECMS-SA)催化剂呈规则椭球状,声光催化反应后凝胶微球表面皱缩但晶相结构无显著变化,官能团因与ECMS相互作用发生蓝移。投加量为2.0 g/L时,ECMS-SA bead-0.4腐植酸强化声光催化体系降解17β-E2达(99.33±0.15)%,反应符合伪一级动力学模型, k_{obs} 为(64.671±4.425)×10⁻³ min⁻¹,材料循环稳定性良好。模拟污废水处理实验中,污废水基质对17β-E2的声光催化降解影响较小,尽管受到水中离子、高浓度有机物及雌激素间竞争作用的影响,E1和E3的去除率仍可维持在70%以上,EEQ去除率在86%~92%,展现出良好的实际水体适应性。本研究为固定化催化剂的制备提供了新的思路,证实了海藻酸钠在材料固定化中的应用价值,对声光催化在实际污废水处理中的推广应用具有理论与实践意义。

参考文献

- [1] Du B, Fan G, Yu W, et al. Occurrence and risk assessment of steroid estrogens in environmental water samples: A five-year worldwide perspective[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267:115405.
- [2] Zhou J, He X, Zhang Z, et al. Chemical-toxicological insights and process comparison for estrogenic activity mitigation in municipal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2024, 253:121304.
- [3] Du B, Fan G, Yang S, et al. Sonophotocatalytic degradation of 17β-estradiol by Er³⁺-CdS/MoS₂: The role and transformation of reactive oxygen species [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 333: 130203.
- [4] 邹建勇,林晨,孟玉,等.声光催化膜反应器构建及其对环丙沙星的去除效能[J]. *中国给水排水*, 2025, 41(03):1-6.
- [5] Meroni D, Djellabi R, Ashokkumar M, et al. Sonoprocessing: From concepts to large-scale reactors[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(3): 3219-3258.
- [6] Lin C, Fan G, Luo J, et al. Synergistic piezoelectric effect and oxygen vacancies in MoS₂/BiOI₃ heterojunctions boosting photocatalytic degradation of 17β-estradiol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 520:166094.
- [7] Du B, Fan G, Yang S, et al. Mechanistic insight into humic acid-enhanced sonophotocatalytic removal of 17β-estradiol: Formation and contribution of reactive intermediates[J]. *Environmental Research*, 2023: 116249.
- [8] 杨桢桢,韩志慧,齐兴慈,等.草酸交联的海藻酸钠@Ag₃PO₄水凝胶膜对高盐染料的光催化降解[J]. *材料工程*, 2025, 53(10):182-191.
- [9] Hu H, Lu W, Li S, et al. Hydrogel-based materials for microbial/enzyme immobilization: Advanced applications in wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 511:161878.
- [10] Xiong D, Zhao W, Guo J, et al. Highly efficient and reusable BiOCl photocatalyst modulating by hydrogel immobilization and oxygen vacancies engineering[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119628.
- [11] Gao Y, Huang H, Peng C, et al. Simultaneous nitrogen removal and toxicity reduction of synthetic municipal wastewater by micro-electrolysis and sulfur-based denitrification biofilter[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316:123924.
- [12] Lei J, Chen B, Zhou L, et al. Efficient degradation of

- antibiotics in different water matrices through the photocatalysis of inverse opal K-g-C₃N₄: Insights into mechanism and assessment of antibacterial activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400:125902.
- [13] Wang H, Gong X, Guo X, et al. Characterization, release, and antioxidant activity of curcumin-loaded sodium alginate/ZnO hydrogel beads[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121:1118-1125.
- [14] Soumia A, Adel M, Amina S, et al. Fe₃O₄-alginate nanocomposite hydrogel beads material: One-pot preparation, release kinetics and antibacterial activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145:466-475.
- [15] Khalil A, Ali N, Asiri A M, et al. Synthesis and catalytic evaluation of silver@nickel oxide and alginate biopolymer nanocomposite hydrogel beads [J]. Cellulose, 2021, 28(18):11299-11313.
- [16] 李健,李秉岳,张海玉,等.海藻酸钠/氯化钙冷冻复合交联凝胶打印工艺研究[J].电加工与模具,2026(01):76-81.
- [17] Bayode A A, Vieira E M, Moodley R, et al. Tuning ZnO/GO p-n heterostructure with carbon interlayer supported on clay for visible-light catalysis: Removal of steroid estrogens from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420:127668.
- [18] Bennacef C, Desobry-Banon S, Probst L, et al. Advances on alginate use for spherification to encapsulate biomolecules[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118:106782.
- [19] Bansal P, Verma A, Talwar S. Detoxification of real pharmaceutical wastewater by integrating photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349:838-848.