

Research
Green Chemical Engineering—Article

等离子体耦合旋转圆盘反应器协同二氧化钛光催化剂氧化降解水溶液中甲硝唑的研究

蔡勇^{a,b}, 初广文^{a,b,*}, 罗勇^{b,*}, 苏梦军^{a,b}, 王保举^{a,b}, 孙宝昌^b, 陈建峰^{a,b}

^a State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^b Research Center of the Ministry of Education for High-Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2019

Revised 18 December 2019

Accepted 8 March 2020

Available online 7 October 2021

关键词

等离子体耦合旋转圆盘反应器

脉冲放电

甲硝唑

氧化降解

二氧化钛

摘要

水体中难降解药物成分污染是一个日益严重的环境问题。等离子体高效氧化技术是一项新兴技术。在本研究中,采用等离子体耦合旋转圆盘反应器(plasma-RDR)与二氧化钛(TiO₂)光催化剂协同处理甲硝唑。Plasma-RDR中的旋转电极可有效提高放电均匀性,提升TiO₂光催化降解效果。研究表明,与静止状态相比,当旋转电极转速由0增至500 r·min⁻¹时,甲硝唑的氧化降解效率和生成的羟基自由基浓度分别提高41%和2.954 mg·L⁻¹。同时,本研究揭示了plasma-RDR协同TiO₂生成羟基自由基的作用机理。基于三维(3D)荧光光谱(EFEM)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)等分析手段,本研究还剖析了甲硝唑主要的氧化降解产物,并提出了甲硝唑可能的降解路径。以上研究表明,等离子体催化氧化工艺对于水体中难降解抗生素的处理具有广阔的应用前景。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

甲硝唑(1-hydroxyethyl-2-methyl-5-nitroimidazole; MNZ)是常见的硝基咪唑类抗生素,广泛用于治疗诸如毛滴虫、蓝氏贾第鞭毛虫等厌氧菌和原生动物的感染[1-2]。此外,甲硝唑也常被添加到家禽和鱼类饲料中,以消除寄生虫。然而,甲硝唑具有潜在的生物致癌性和致突变性[3-5]。作为一种具有潜在致癌性的常用药物,甲硝唑在水环境中容易积聚,造成地表水和地下水的污染[6-8]。由于甲硝唑的毒性和高水溶性[9],从环境中消除该物质已成为一项重要难题。因此,开发有效消除甲硝唑污染的

新技术势在必行。

目前已经报道了多种甲硝唑降解的技术,包括紫外(UV)辐照[10]、芬顿/紫外[11]处理、多相光催化[12]、纳米级零价金属还原[13]、活性炭吸附/生物吸附[14]等。此外,通过在液体或气-液界面放电产生冷等离子体来原位诱导各种化学和物理效应的方法已经引起广泛关注,这些化学和物理效应包括强烈的紫外线辐射、冲击波、高能电子,以及各种活性氧化物(如臭氧、过氧化氢、羟基自由基和过羟基自由基)的形成[16]。因此,放电等离子体已被广泛用于水溶液中多类抗生素,如己酮可可碱[17]、三种β-内酰胺类抗生素[18]、卡马西平[19]的脱除。等离

* Corresponding authors.

E-mail addresses: chugw@mail.buct.edu.cn (G.-W. Chu), luoyong@mail.buct.edu.cn (Y. Luo).

子体放电降解甲硝唑作为一种环境友好型降解技术有望得到有效利用,但在该方面的研究仍较少。

已有研究借助不同电极结构(如针-针、针-板和线-板)形成的不同等离子体放电形式来降解多种类型的有机化合物[20]。在之前的研究中,为了提高有机染料的降解效率,我们创新性地提出一种等离子体耦合旋转圆盘反应器(plasm-RDR)[21]。Plasm-RDR的主要优点如下:①在强大的离心力作用下可获得微米级的液体膜,这有利于等离子体-液体界面的更新,进而增加羟基自由基的利用率;②等离子体放电所产生的能量均可直接作用于液膜。

二氧化钛(TiO_2)因其电荷分离效率高和对紫外线辐射的有效利用而被认为是一种理想的光催化剂[22-23]。光催化过程中会产生活性氧,而活性氧是光催化降解抗生素的关键活性源[24-26]。因此,在plasm-RDR中协同使用 TiO_2 有望获得较高的甲硝唑降解效率。

本研究针对如何提高甲硝唑降解效率展开研究,评估不同操作条件对降解能效的影响,探究plasm-RDR中能效与各操作条件之间的相关性。同时采用 TiO_2 光催化剂进一步提高甲硝唑的降解效率。放电前后 TiO_2 的结构、形貌、催化性能和可重复使用性被系统地表征。随后基于三维(3D)荧光光谱(EEFM)以及液相色谱-质谱联用技术对甲硝唑的浓度进行定性分析,确定了甲硝唑的主要降解中间体,并提出可能的降解路径。

2. 实验方法和步骤

2.1. 等离子体发生器

等离子体发生器(北京瑞昂特科技有限公司,中国)的输入电压为交流脉冲信号。Plasma-RDR中的电压和电流由连接到TDS3032C示波器(泰克科技有限公司,美国)上的Rigol PVP2150高压探头(普源精电科技股份有限公司,美国)和Cybertek CP0030A电流探头(深圳知用电子有限公司,中国)得到,其平均功率由电压和电流波形决定,并可由式(1)计算得到:

$$P = \left(\int_0^T U \cdot Idt \right) \cdot f \quad (1)$$

式中, P 为平均功率; U 为瞬时电压; I 为瞬时电流; T 为脉冲持续时间; f 为脉冲重复频率。考虑到之前关于罗丹明B降解放电特性的研究,峰值电压(V_{pp})和电极间隙(d)分别设定为44 kV和8 mm[21]。

采用能效评估降解甲硝唑所需能耗的计算如式(2)[27]所示:

$$Y = \frac{C_0 \cdot V \cdot \eta}{100 \cdot P \cdot t} \quad (2)$$

式中, Y 为能效 $[\text{g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}]$; C_0 为甲硝唑初始浓度 $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$; V 为甲硝唑溶液的体积(L); η 为降解效率; t 为处理时间(h)。

2.2. 实验流程

图1为甲硝唑降解的实验装置,采用气-液并流的方式向plasma-RDR中通入含甲硝唑的去离子水和氧气。在先前的研究中,我们详细介绍了气-液并流式的plasma-RDR[28]。实验开始前,在plasma-RDR中持续30 min通入流量为 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的氧气,以产生更多的活性氧。随后将含有甲硝唑的去离子水引入plasma-RDR,去离子水沿旋转的接地电极向外流动,然后由下方的储液器对其进行收集,并通过泵循环进入plasma-RDR。在液体出口处每20 min对甲硝唑溶液取样一次。

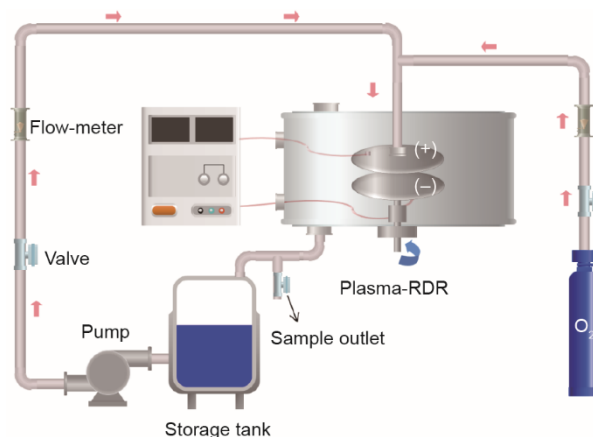


图1. 实验装置流程图。

2.3. 分析方法

采用紫外分光光度计(U-2800,日立,日本)测定波长为318 nm处的甲硝唑的吸收强度,并以此来测定甲硝唑的浓度[7,29]。甲硝唑的典型吸收光谱如图2所示。甲硝唑降解效率(η)的计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C 是甲硝唑的最终浓度。

采用X射线衍射仪(XRD; D/max 2550,理学株式会社,日本),在 2θ 角为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 、电压为40 kV和电流为50 mA的条件下,对 TiO_2 的晶体结构进行分析。

采用液相色谱-质谱联用技术(LC-MS; Xevo G2 QTof,沃特世科技有限公司,美国)鉴定等离子体处理过程中甲硝唑降解的中间产物。

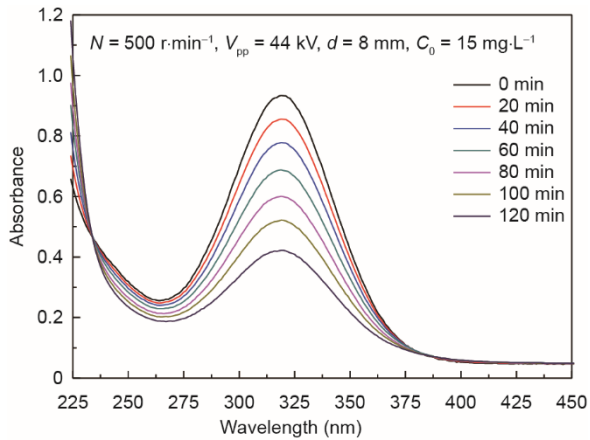


图2. 甲硝唑溶液处理前后的吸收光谱。 N : 转速。

3. 结果与讨论

3.1. Plasma-RDR 强化降解性能

如图3(a)所示,我们评估了转速(N)对甲硝唑降解效率的影响,结果表明旋转对甲硝唑降解有显著的影响。当转速为0时甲硝唑的降解效率仅为9.5%,而 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时提高了24%。当转速增加到 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,降解效率高达50.2%。当转速超过 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,甲硝唑的降解效率变

化不大。在强大的离心力作用下,等离子体-液体界面更新明显增强,羟基自由基的利用得到改善。如图3(b)所示,当转速从0增加到 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,plasma-RDR中生成的羟基自由基浓度增加 $2.954\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.2. Plasma-RDR 的降解效率和能效研究

3.2.1. 操作条件对降解效率的影响

图4揭示了操作条件对降解效率的影响。在转速为 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、液体流量为 $80\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,考察甲硝唑初始浓度、脉冲重复频率和溶液体积的影响。

如图4(a)所示,随着甲硝唑初始浓度的增加,其降解效率降低。甲硝唑浓度越低,初始降解效率越高。当甲硝唑浓度为 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,最终降解效率分别为73.1%和68.1%。当甲硝唑浓度为 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,降解效率仅为54.8%。因此,可以合理推测,高浓度甲硝唑的降解需要更多的能量和更长的处理时间。因此,我们选择 $7.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度作为后续的实验条件。

通过改变脉冲重复频率来改变平均功率。图4(b)显示甲硝唑的降解效率随着脉冲重复频率的增加而增加。当脉冲重复频率从200 Hz增加到240 Hz时,降解效率略

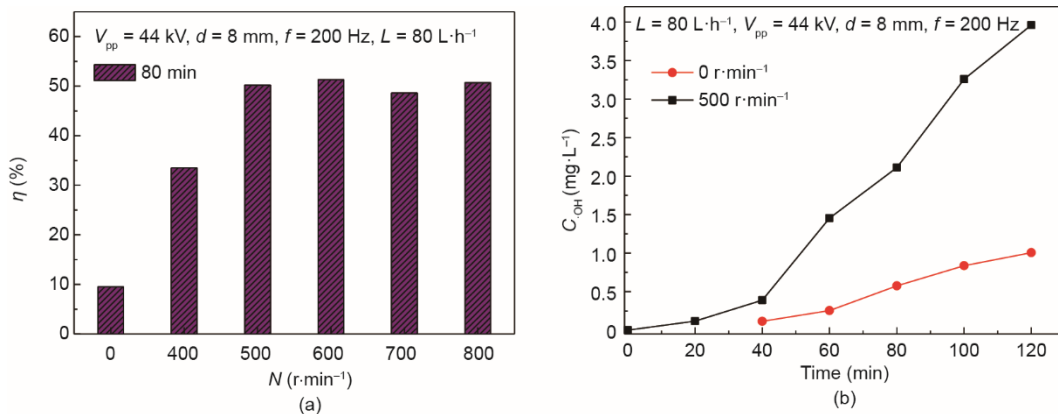


图3. 提高甲硝唑的降解效率 (a) 和 plasma-RDR 中羟基自由基的产量 (b)。 L : 液体流量。

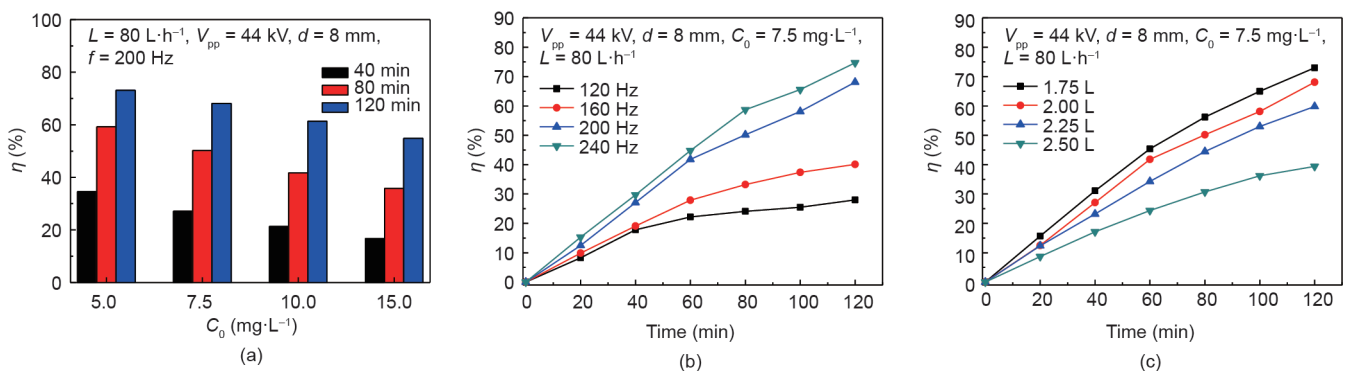


图4. 甲硝唑初始浓度 (a)、脉冲重复频率 (b)、溶液体积 (c) 对甲硝唑降解效率的影响。

有提高。实验结果表明：在较高的脉冲重复频率下，电容器充分充电的时间不足，因此，注入 plasma-RDR 的能量降低了[30]。

溶液体积对甲硝唑的降解能力同样具有影响。如图 4 (c) 所示，当溶液体积为 1.75 L 时，降解效率可以达到 73%；当增加到 2.25 L 时，降解效率略有下降；当溶液的体积从 2.25 L 增加到 2.50 L 时，降解效率下降了 20.4%。当溶液体积超过 2.25 L 时，处理甲硝唑的能力受到严重限制。因此，选择溶液体积 2.00 L 进行后续实验。

3.2.2. 操作条件对能效的影响及能效与各操作条件之间的相关性

降解效率可以用单位能量分解的甲硝唑量（即能效）来表示。能效取决于等离子体反应器的类型、初始浓度和化合物的特性[31]。使用前面提到的初始参数，在 120 min 内甲硝唑降解约 70%。图 5 给出了不同工况下能效的详细数据。结果表明，能效随脉冲重复频率、溶液体积和甲硝唑初始浓度的变化而变化。当脉冲重复频率从 120 Hz 增加到 240 Hz、甲硝唑浓度为 $7.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，能效在 60 min 内从 $0.19 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 增至 $0.38 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 。类似的，当初始浓度由 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，能效在 60 min 内由 $0.28 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 增加到 $0.44 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ ；当溶液体积由 1.75 L 增加到 2.50 L 时，能效由 $0.38 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 降低到 $0.20 \text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

根据以上实验数据，对 plasma-RDR 中能效 Y 及其他操作参数进行关联，结果如式 (4) 所示：

$$Y = 4.39 \times 10^{-4} f^{1.123} V^{-1.465} \times C_0^{0.587} \times t^{0.228} \quad (4)$$

可以看出，脉冲重复频率和溶液体积对能效的影响较大，而处理时间对能效的影响最小。图 6 表明实验获得的能效值与式 (4) 预测的值之间的偏差在 $\pm 15\%$ 以内。

3.3. Plasma-RDR 协同 TiO_2 降解甲硝唑

3.3.1. TiO_2 添加量的影响

图 7 (a) 显示在液体流速为 $80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、甲硝唑初始浓度为 $15.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、脉冲重复频率为 200 Hz 的条件下，溶液中 TiO_2 添加量对甲硝唑降解效率的影响。实验结果表明， $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TiO_2 添加量可提高甲硝唑的降解效率。当 TiO_2 的添加量超过该值时，等离子体放电诱导的降解效率降低。其原因是 TiO_2 颗粒的增加提高了被吸收的光子数量。当 TiO_2 颗粒浓度超过 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，光散射和屏蔽效应随之发生。悬浮液的过度不透明限制了深层 TiO_2 颗粒的光辐射[32]。同时，散射和屏蔽效应降低了 TiO_2 颗粒的催化活性[33]。此外，浓度较高时，颗粒总是趋于聚集[34]。因此， $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 是 TiO_2 强化甲硝唑降解的最佳用量。此外，plasma-RDR 与 TiO_2 的协同效应对羟基自由基的生成具有显著的提升作用。如图 7 (b) 所示，在 TiO_2 光催化剂的作用下，羟基自由基浓度在 120 min 内增加 $0.671 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.3.2. 等离子体放电前后 TiO_2 特性

为考察 plasma-RDR 放电前后 TiO_2 颗粒的形貌和结构特征，对 TiO_2 进行扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 实验，如图 8 (a) ~ (f) 所示。图 8 (a)、(c) 分别是原始 TiO_2 颗粒的 SEM 和 TEM 图像，可以清楚地看出，许多 TiO_2 颗粒呈不规则球形。催化甲硝唑降解后，放电后的 TiO_2 颗粒表面形貌[图 8 (b)、(d)] 与原始 TiO_2 颗粒几乎相同。图 8 (e)、(f) 为放电前后几乎相同的面间距，均约为 0.350 nm ，对应锐钛矿相 TiO_2 (101) 平面的间距 [35-36]。

图 8 (g) 为锐钛矿相 TiO_2 放电前后的 XRD 图谱。等离子体放电后， TiO_2 颗粒保留了与原始 TiO_2 颗粒相同的锐钛矿相衍射峰，证明 TiO_2 颗粒在等离子体放电过程中没

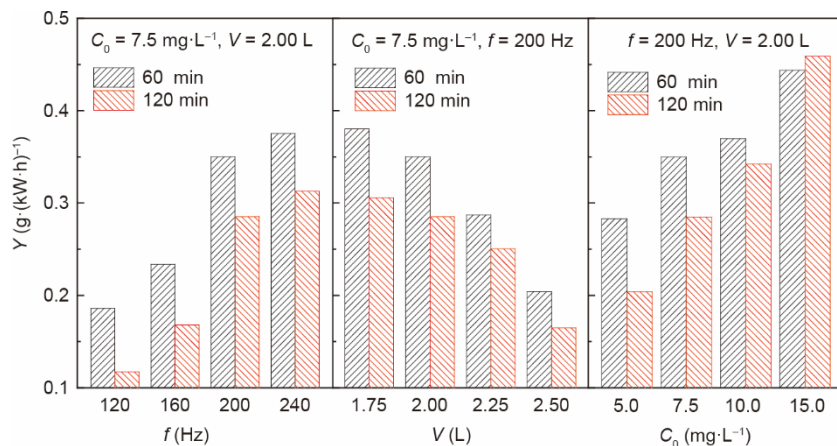


图 5. 操作条件对 plasma-RDR 能效的影响。

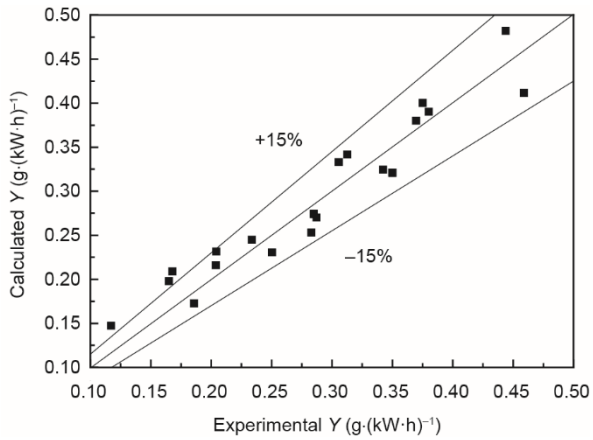


图6. 能效Y的计算值与实验值的比较。

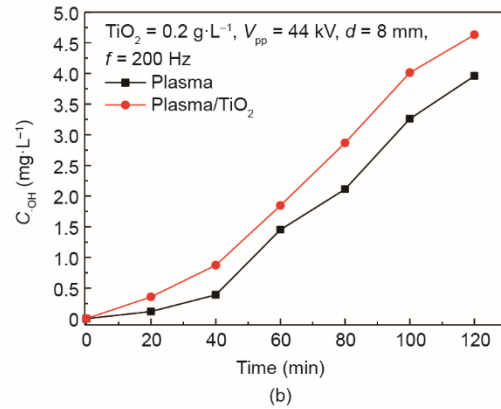
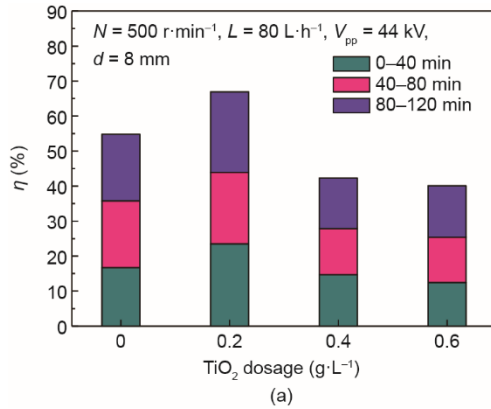


图7. TiO_2 用量对甲硝唑降解效率 (a) 以及OH产量 (b) 的影响。

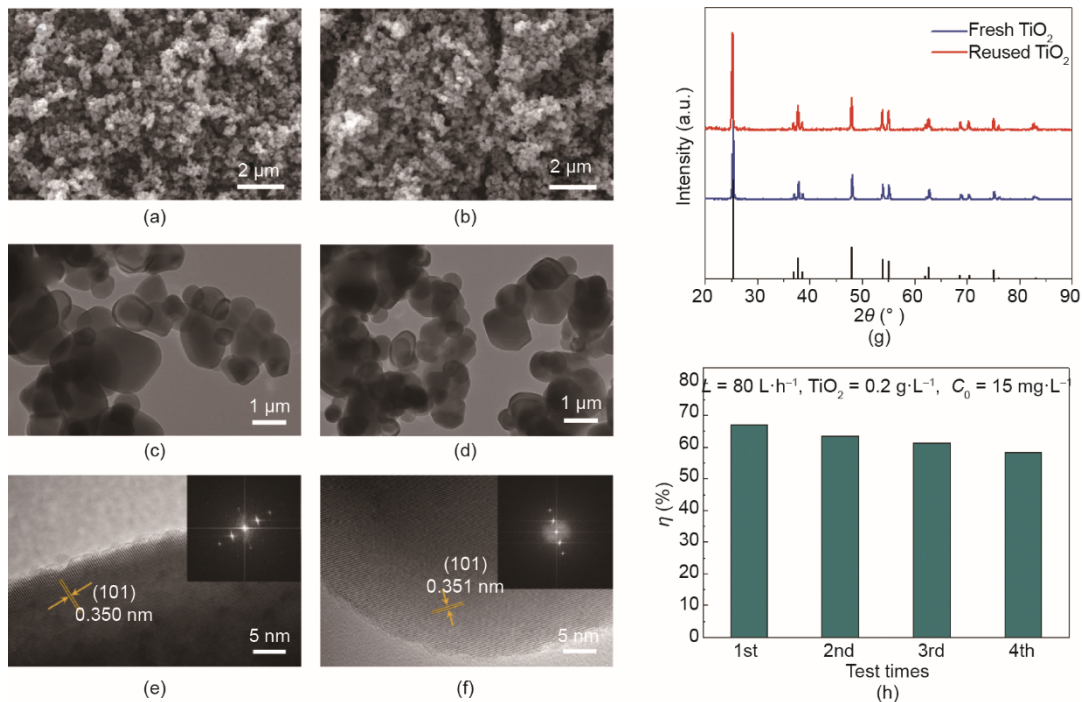


图8. TiO_2 放电前 (a) 和放电后 (b) 的SEM图像; TiO_2 放电前 (c) 和放电后 (d) 的透射电镜图像; TiO_2 放电前 (e) 和放电后 (f) 高分辨率透射电镜 (HRTEM) 图像; (g) TiO_2 放电前后的XRD谱图; (h) TiO_2 颗粒循环试验。

有被破坏。

在催化降解过程中, 为评价催化剂在水处理中的适用性, 研究催化剂在长期反应中的稳定性是非常重要的。图8 (h) 为甲硝唑对经过过滤且彻底干燥回收的 TiO_2 的降解效率, 结果表明在4次循环后, 甲硝唑的降解效率下降趋势不大, 说明等离子体放电对 TiO_2 的光催化剂性能影响不大。

3.4. 三维荧光光谱分析、降解中间体以及可能的降解途径

基于有机化合物的共轭杂环结构, 采用三维荧光光谱分析甲硝唑的荧光信息[37]。其中, 不同区域的荧光表明分子的不同组成部分, 荧光强度定性地反映了有机化合物的浓度。因此, 采用三维荧光光谱可以对甲硝唑分子结构

和浓度的变化进行定性分析。如图9所示, 激发/发射波长 (E_x/E_M ; E_x 为激发波长, E_M 为发射波长) 的荧光峰分布范围为 (200~500 nm) / (300~600 nm)。如图9 (b)、(c) 所示, 荧光峰逐渐消失, 表明甲硝唑中共轭杂环结构被破坏。实验结果表明, plasma-RDR/TiO₂体系可用于降解甲硝唑。

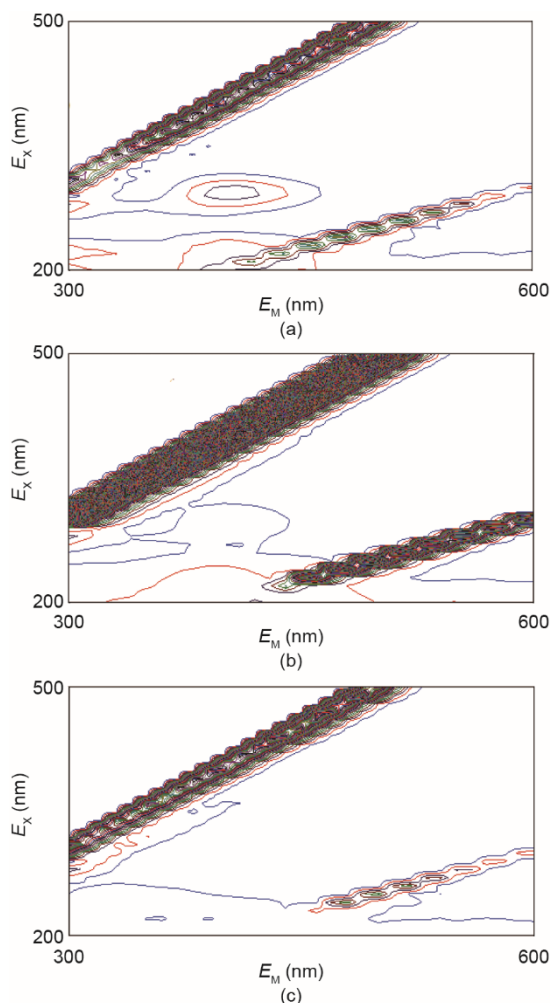


图9. 甲硝唑溶液在 plasma-RDR/TiO₂ 体系中处理 0 min (a)、60 min (b)、120 min (c) 后的三维荧光光谱分析图。 E_x : 激发波长; E_M : 发射波长。

表1列出了液相色谱-质谱联用技术检测到的主要中间体。结果表明, 甲硝唑的降解过程是复杂的。杂环中间体主要由脱硝羟基化(见表1中的编号3和编号5对应的产物)、*N*-乙醇氧化为*N*-乙酰基(见表1中的编号2和编号3对应的产物), 以及侧基(见表1中的编号4和编号5对应的产物)的损失而形成。咪唑部分的进一步断裂和产生的线性化合物的氧化将产生短链脂肪族羧酸化合物。高效液相色谱分析证实草酸、草氨酸、甲酸和乙酸的存在[38-39]。这些脂肪酸可以进一步矿化为二氧化碳和水。

根据以上实验结果, 提出了一种可能的降解路径, 如图10所示。

表1 液相色谱-质谱联用鉴定的中间产物

No.	Molecular weight	Molecular formula	Chemical structure
1	171	C ₆ N ₃ H ₉ O ₃	
2	185	C ₆ N ₃ H ₇ O ₄	
3	156	C ₆ N ₂ H ₈ O ₃	
4	127	C ₄ N ₃ H ₅ O ₂	
5	98	C ₄ N ₂ H ₆ O	

3.5. 甲硝唑在 plasma-RDR/TiO₂ 体系中的降解机理

基于上述实验结果, plasma-RDR/TiO₂ 体系中甲硝唑降解的机理如图11所示。Plasma-RDR产生的紫外-可见光激发TiO₂ 颗粒导致电子-空穴对的分离。生成的H⁺可以与水和OH⁻反应生成·OH。同时, 产生的传导电子被O₂和O₃(由放电产生)捕获, 进一步产生·OH。光催化生成的·OH结合等离子体放电生成的活性氧与甲硝唑共同反应生成中间体以及小分子物质。

4. 结论

本文借助 plasma-RDR 对水溶液中甲硝唑的降解展开研究。当转速从0增加到500 r·min⁻¹时, 甲硝唑的降解效率和 plasma-RDR 中产生的羟基自由基浓度分别提高41%和2.954 mg·L⁻¹。较高的脉冲重复频率有利于提高降解效率, 而较高的甲硝唑初始浓度和较大的溶液体积对降解不利。结合获取的实验数据, 对甲硝唑的降解能效进行计算, 并提出能效与各操作参数的相关关系, 且预测值与实验数据的偏差在±15%以内。此外, 在120 min内, 羟基

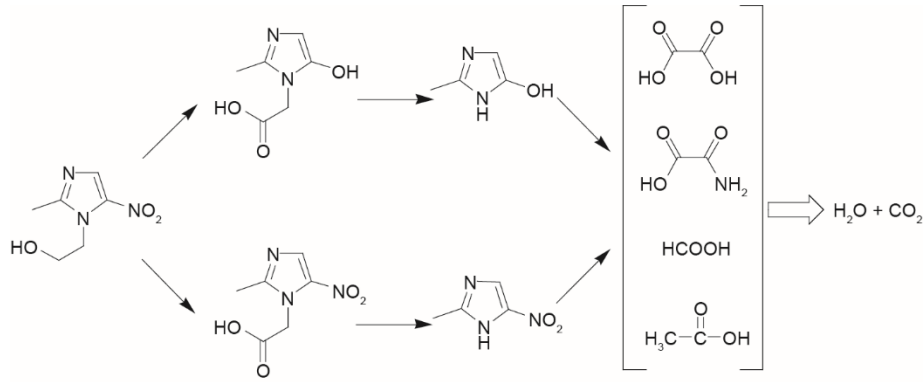


图10. Plasma-RDR/ TiO₂体系中甲硝唑的可能降解路径。

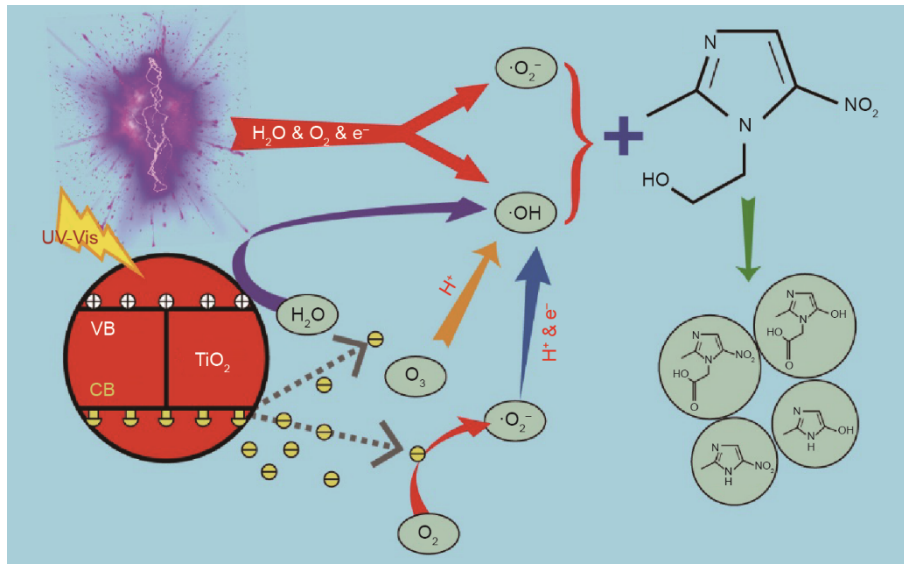


图11. 甲硝唑在plasma-RDR/ TiO₂体系中的降解机理。UV-Vis: 紫外-可见光; VB: 价带; CB: 导带。

自由基浓度增加 $0.671 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 降解效果明显增强。三维荧光光谱和液相色谱-质谱联用结果表明甲硝唑的共轭杂环结构被破坏并生成小分子物质。因此, plasma-RDR 协同 TiO₂ 催化是一种应用前景广阔的抗生素类废水治理方法。

致谢

本研究由国家自然科学基金项目(21725601)资助。

Compliance with ethics guidelines

Yong Cai, Guang-Wen Chu, Yong Luo, Meng-Jun Su, Bao-Ju Wang, Bao-Chang Sun, and Jian-Feng Chen declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *WaterRes* 2008;42(1-2):386-94.
- [2] Dong S, Li Y, Sun J, Yu C, Li Y, Sun J. Facile synthesis of novel ZnO/RGO hybrid nano composites with enhanced catalytic performance for visible-light-driven photodegradation of metronidazole. *Mater Chem Phys* 2014; 145(3): 357-65.
- [3] Chacko M, Bhide SV. Carcinogenicity, perinatal carcinogenicity and teratogenicity of low dose metronidazole (MNZ) in Swiss mice. *J Cancer Res Clin Oncol* 1986;112(2):135-40.
- [4] Legator M, Connor T, Stoeckel M. Detection of mutagenic activity of metronidazole and niridazole in body fluids of humans and mice. *Science* 1975; 188(4193):1118-9.
- [5] Bendesky A, Menéndez D, Ostrosky-Wegman P. Is metronidazole carcinogenic? *Mutat Res* 2002;511(2):133-44.
- [6] Daeseleire E, De Ruyck H, Van Renterghem R. Rapid confirmatory assay for the simultaneous detection of ronidazole, metronidazole and dimetridazole in eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analyst* 2000;125 (9):1533-5.
- [7] Dong SY, Sun JY, Li YK, Yu CF, Li YH, Sun JH. ZnSnO₃ hollow nanospheres/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance photocatalysts for degradation of metronidazole. *Appl Catal B* 2014;144:386-93.
- [8] De Ruyck H, Daeseleire E, De Ridder H, Van Renterghem R. Liquid chromatographic-electrospray tandem mass spectrometric method for the determination of mebendazole and its hydrolysed and reduced metabolites in

- sheep muscle. *Anal Chim Acta* 2003;483(1-2):111-23.
- [9] Cheng W, Yang M, Xie Y, Fang Z, Nan J, Tsang PE. Electrochemical degradation of the antibiotic metronidazole in aqueous solution by the Ti/SnO₂-Sb-Ce anode. *Environ Technol* 2013;34(21):2977-87.
- [10] Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Ferro-garcía M. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. *Water Res* 2011;45(1):393-403.
- [11] Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006;63(2):269-76.
- [12] Farzadkia M, Esrafil A, Baghapour MA, Shahamat YD, Okhovat N. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. *Desalin Water Treat* 2014;52(25-27):4947-52.
- [13] Fang ZQ, Chen JH, Qiu XH, Qiu XQ, Cheng W, Zhu LC. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011;268(1-3):60-7.
- [14] Vertzoni M, Carlsson A, Abrahamsson B, Goumas K, Reppas C. Degradation kinetics of metronidazole and olsalazine by bacteria in ascending colon and in feces of healthy adults. *Int J Pharm* 2011;413(1-2):81-6.
- [15] Shang KF, Wang XJ, Li J, Wang H, Lu N, Jiang N, et al. Synergetic degradation of acid orange 7 (AO7) dye by DBD plasma and persulfate. *Chem Eng J* 2017;311: 378-84.
- [16] Wang B, Dong B, Xu M, Chi CM, Wang C. Degradation of methylene blue using double-chamber dielectric barrier discharge reactor under different carrier gases. *Chem Eng Sci* 2017;168:90-100.
- [17] Magureanu M, Mandache NB, Parvulescu VI. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res* 2015;81(1):124-36.
- [18] Magureanu M, Piroi D, Mandache NB, David V, Medvedovici A, Bradu C, et al. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res* 2011;45(11):3407-16.
- [19] Krause H, Schweiger B, Schuhmacher J, Scholl S, Steinfeld U. Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibric acid, and iopromide by corona discharge over water. *Chemosphere* 2009;75(2):163-8.
- [20] Ashmarin GV, Lelevkin VM, Tokarev AV. Development of a linear corona torch discharge. *Plasma Phys Rep* 2002;28(10):866-70.
- [21] Cai Y, Luo Y, Sun BC, Fan TX, Chu GW, Chen JF. A novel plasma-assisted rotating disk reactor: enhancement of degradation efficiency of rhodamine B. *Chem Eng J* 2019;377:119897.
- [22] Xiao M, Wang SC, Thaweesak S, Luo B, Wang LZ. Tantalum (oxy)nitride: narrow bandgap photocatalysts for solar hydrogen generation. *Engineering* 2017;3(3):365-78.
- [23] Hao XL, Zhou MH, Zhang Y, Lei LC. Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO₂. *Plasma Chem Plasma Process* 2006;26(5):455-68.
- [24] Wang K, Li Y, Zhang G, Li J, Wu XY. 0D Bi nanodots/2D Bi₃NbO₇ nanosheets heterojunctions for efficient visible light photocatalytic degradation of antibiotics: Enhanced molecular oxygen activation and mechanism insight. *Appl Catal B* 2019; 240:39-49.
- [25] Li J, Li Y, Zhang GK, Huang HX, Wu XY. One-dimensional/two-dimensional core-shell-structured Bi₂O₃/BiO_{2-x} heterojunction for highly efficient broad spectrum light-driven photocatalysis: faster interfacial charge transfer and enhanced molecular oxygen activation mechanism. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(7):7112-22.
- [26] Wang K, Li J, Zhang GK. Ag-bridged Z-scheme 2D/2D Bi₃FeTi₃O₁₅/g-C₃N₄ heterojunction for enhanced photocatalysis: mediator-induced interfacial charge transfer and mechanism insights. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(31): 27686-96.
- [27] Zhao S, Hao CJ, Xu D, Wen YY, Qiu J, Liu KF. Effect of electrical parameters on energy yield of organic pollutant degradation in a dielectric barrier discharge reactor. *IEEE Trans Plasma Sci* 2017;45(6):1043-50.
- [28] Cai Y, Wu XS, Luo Y, Su MJ, Chu GW, Sun BC, et al. Plasma-assisted rotating disk reactor toward disinfection of aquatic microorganisms. *Ind Eng Chem Res* 2019;58(31):13977-86.
- [29] Galmier MJ, Frasey AM, Bastide M, Beyssac E, Petit J, Aiache JM, et al. Simple and sensitive method for determination of metronidazole in human serum by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B* 1998;720(1-2):239-43.
- [30] Zhang YZ, Zheng JT, Qu XF, Chen HG. Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor. *Chemosphere* 2008;70(8):1518-24.
- [31] Magureanu M, Piroi D, Gherendi F, Mandache NB, Parvulescu V. Decomposition of methylene blue in water by corona discharges. *Plasma Chem Plasma Process* 2008; 28(6):677-88.
- [32] Rahman MA, Muneer M. Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titaniumdioxide. *Desalination* 2005;181(1-3):161-72.
- [33] Lea J, Adesina AA. The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension. *J Photoch Photobio A* 1998;118(2): 111-22.
- [34] Wang P, Yi J, Sun C, Luo P, Lei LL. Evaluation of H₂ influence on the evolution mechanism of NO_x storage and reduction over Pt-Ba-Ce/γ-Al₂O₃ catalysts. *Engineering* 2019;5(3):568-75.
- [35] Hu Z, Li KN, Wu XF, Wang N, Li XF, Li Q, et al. Dramatic promotion of visible-light photoreactivity of TiO₂ hollow microspheres towards NO oxidation by introduction of oxygen vacancy. *Appl Catal B* 2019;256:117860.
- [36] Duan YY, Liang L, Lv KL, Li Q, Li M. TiO₂ faceted nanocrystals on the nanofibers: homojunction TiO₂ based Z-scheme photocatalyst for air purification. *Appl Surf Sci* 2018;456:817-26.
- [37] Qian C, Chen W, Li WH, Yu HQ. A chemometric analysis on the fluorescent dissolved organic matter in a full-scale sequencing batch reactor for municipal wastewater treatment. *Front Environ Sci Eng* 2017;11(4):12.
- [38] Pérez T, Garcia-Segura S, El-Ghenemy A, Nava JL, Brillas E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. *Electrochim Acta* 2015;165:173-81.
- [39] Wang L, Wang JX, Lin JX, Zhang SL, Liu YJ. Degradation of metronidazole by radio frequency discharge in an aqueous solution. *Plasma Processes Polym* 2018;15(4):1700176.