

热激活过硫酸盐降解水中典型氟喹诺酮抗生素分析

郭洪光^{1,2}, 高乃云², 张永丽¹, 李长军², 区永杰²

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2. 同济大学 水污染与控制国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 近年来水体中残留的氟喹诺酮类抗生素已经引起了研究者的关注, 采用基于热激活生成硫酸根自由基的方式氧化降解水中的典型氟喹诺酮抗生素环丙沙星, 研究了温度、过硫酸盐浓度、pH 及水中常见离子等影响因子对反应的影响。研究发现在拟一级动力学氧化模型的基础上, 建立的二级反应动力学模型具有较好的相关性。随着初始过硫酸钠浓度及反应温度的升高, 环丙沙星的降解速率得到升高, 而随着反应 pH 的变化则呈现相反作用, 研究得出该反应活化能为 (105.25 ± 14.43) kJ/mol。水中的 Cl^- 在低浓度时具有抑制作用, 在较高浓度的时候具有促进作用, NO_3^- 及 PO_4^{3-} 在较高的浓度下会对反应产生抑制作用, 而 CO_3^{2-} 则在 0.01 mol/L 的浓度下起到了较大抑制作用。

关键词: 过硫酸盐; 硫酸根自由基; 氟喹诺酮; 环丙沙星; 动力学; 影响因素

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

Analysis on the Degradation of Typical Fluoroquinolone in the Water by Thermally Activated Persulfate

GUO Hongguang^{1,2}, GAO Naiyun², ZHANG Yongli¹, LI Changjun², QU Yongjie²

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan Univ., Chengdu 610065, China;

2. State Key Lab. of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji Univ., Shanghai 200092, China)

Abstract: The degradation of Ciprofloxacin by thermally activated persulfate was investigated. The impact factors of temperature, the concentration of persulfate, pH value and typical ions were studied. The results showed that based on the pseudo-first-order oxidative reaction model, the second-order model displayed a satisfactory correlation. The degradation rate of Ciprofloxacin got ascend with the increase of temperature or the initial concentration of persulfate and the pH value showed the converse effect. The reaction activation energy was (105.25 ± 14.43) kJ/mol. Lower concentration of chloride made the inhibition for the degradation while promotion was observed for the higher dosage. Both nitrate and sulfate could restrain the reaction in the higher concentration solutions differing from carbonate which played a greater inhibition at merely dosage of 0.01 mol/L on the degradation of Ciprofloxacin.

Key words: persulfate; sulfate radical; Fluoroquinolones; Ciprofloxacin; kinetics; impact factors

氟喹诺酮类抗菌药物, 具有抗菌谱广、抗菌力强、与其他抗菌药物无交叉耐药性、不良反应少等特点, 近年来已成为临床细菌感染性疾病及动物饲养方面, 用量最大及使用最为广泛的抗生素之一^[1-3]。该类抗生素所具有不完全代谢特点, 能够随排泄物进入污水或直接排入环境, 而现行水处理工艺对该类物质基本不起去除作用, 从而能够对人体健康以及整个生态系统构成长期潜在危害^[3-5]。在众多氟

喹诺酮抗生素中以广泛应用的第二代氟喹诺酮类抗菌素环丙沙星(Ciprofloxacin)使用最为广泛。迄今为止, 在世界上的大多数国家的地表水、地下水、土壤及污泥环境体系中都检测到了不同浓度的环丙沙星^[6-8]。使得该类抗生素的水体环境污染及其生态毒理效应已成为中国乃至全球所面临的重大环境问题之一。

基于过硫酸盐激活的新型高级氧化工艺, 近年

收稿日期: 2014-11-04

基金项目: 国家科技重大专项资助(2012ZX07403-001); 四川省环保科技计划资助项目(2013HB08); 中央高校基本科研业务费资助(2082604174048)

作者简介: 郭洪光(1986—), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 水处理理论与技术, E-mail: hguo@scu.edu.cn

http://jsuese.scu.edu.cn

来引起了研究者的关注,其所产生的硫酸根自由基 $\cdot\text{SO}_4^-$ ($E^0 = 2.6\text{ V}$) 相比高锰酸钾、 O_3 等具有较强的氧化性,与传统高级氧化工艺生产的 $\cdot\text{OH}$ 氧化能力相当,且反应条件较温和,使得其能够对环境中的多种有机物具有氧化降解作用^[9-11]。作者首次采用热激活过硫酸盐工艺降解水中环丙沙星,考察了其动力学及相关影响因素优化特性,以期为治理抗生素类水环境污染提供相关理论依据。

1 实验部分

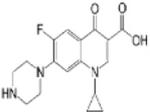
1.1 材料与方法

1.1.1 主要试剂

盐酸环丙沙星 (>98%) 购自日本 TCI 株式会社,其理化性质如表 1 所示^[12]。分析用乙腈及甲醇购自 Sigma-Aldrich 公司,过硫酸钠、高氯酸、NaOH、硫代硫酸钠等试剂均采用分析纯(国药集团化学试剂有限公司),使用时未经进一步纯化。试验中所用溶液均采用 Milli-Q 超纯水配置。

表 1 环丙沙星的结构式及相关物化性质

Tab. 1 Structural formula and physicochemical properties of Ciprofloxacin

名称	结构式	分子量	pKa ₁	pKa ₂	25 °C 溶解度/ (mg · L ⁻¹)
环丙沙星 (CIP)		331.346	6.15	8.66	86

1.1.2 试验及分析方法

根据试验要求设定水浴温度值。配制 200 mL 的 0.013 mmol/L 环丙沙星溶液,采用 0.1 mol/L 的 HClO₄ 及 NaOH 调节溶液 pH 至设定值。加上聚四氟乙烯瓶塞,放入恒温水浴中预热 30 min,并保持转速 160 r/min,使溶液温度与水浴温度保持一致。根据试验设定向抗生素反应液中加入不同量的过硫酸钠母液(50 g/L),并同时开始计时,在固定时间节点上定时取样并迅速加入 100 μL 的 CH₃OH 进行淬灭(CH₃OH 与 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的反应常数分别为 $9.7 \times 10^8\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $3.2 \times 10^6\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$),在 24 h 内进行定量分析。

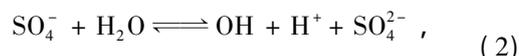
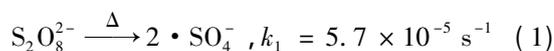
环丙沙星浓度采用 Waters e2695-2489 高效液相色谱仪(HPLC),并配备 UV/Vis 紫外可见光检测器进行检测。使用 Waters XBridge™ 色谱柱(C18-3.5 μm 4.6 × 150 mm),流动相为乙腈及 0.1% 的甲酸水溶液, V(乙腈)/V(甲酸) = 20/80,流速 0.8 mL/min,柱温 40 °C,检测波长 280 nm,检测时间

10 min^[13]。

2 结果及讨论

2.1 反应动力学模型

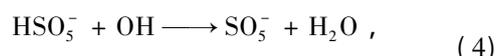
在一定温度下过硫酸盐在水中被激活后会产生一系列的链式反应,生成许多其他种类的自由基及氧化剂,如下所示,其中,一些是潜在的活性中间态氧化剂如 $\cdot\text{OH}$ 及 HSO₅⁻ 等^[14-18]:



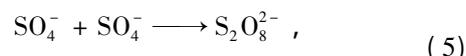
$$k_2 = 6.5 \times 10^7\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



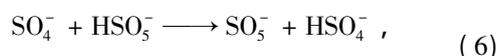
$$k_3 = 1 \times 10^{10}\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



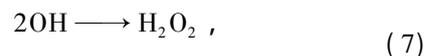
$$k_4 = 1.7 \times 10^{10}\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



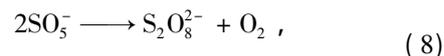
$$k_5 = 3.1 \times 10^8\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



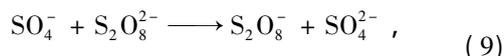
$$k_6 < 10^5\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k_7 = 5.5 \times 10^9\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



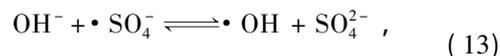
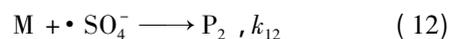
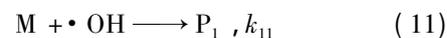
$$k_8 = 1 \times 10^8\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k_9 = 6.1 \times 10^5\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k_{10} = 1.2 \times 10^7\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k_{13} = 6.5 \times 10^7\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

式中 M 为水中存在的有机污染物, P₁、P₂ 为其生成的产物代表。

在有机污染物的存在下,中间态自由基使得反应动力学较为复杂,但可以用拟一级动力学常数 k_{app} 来描述反应的表观速率,代表了与底物反应的多种氧化剂的综合作用结果, k_{app} 可以通过各种氧化剂的二级动力学关系得到:

$$k_{\text{app}} = k_{\cdot\text{SO}_4^-} c(\text{SO}_4^-) + k_{\cdot\text{OH}} c(\text{OH}) +$$

$$k_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + k_{\text{others}} c(\text{others}) \quad (14)$$

式中: k'' 为相关氧化剂的二级动力学常数; k_{others} 为在试

验中的其他氧化剂的二级动力学常数, 根据其上述反应速率常数可推断, 其占有比例较小, 可以忽略。在本研究的前期试验中发现单纯的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在室温下并不能将环丙沙星进行氧化(数据未显示), 其他研究者在热激活过硫酸盐氧化的反应中, 也认为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 是反应中的主要氧化剂^[19], 但由于不同反应条件下(如 pH、温度等), $\cdot\text{SO}_4^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 氧化所占比例并不确定, 因此本研究将式(14)简化为式(15):

$$k_{\text{app}} = k_{\cdot\text{SO}_4^-} c(\text{SO}_4^-) + k_{\cdot\text{OH}} c(\text{OH}) \quad (15)$$

2.2 过硫酸钠浓度对反应的影响

根据上述反应动力学模型, 采用恒温水浴控温, 在 45、50 及 60 °C 的反应温度下向体积为 200 mL 的反应液, 分别投加与底物浓度摩尔比为 1:20、1:40 及 1:80 的过硫酸钠, 降解初始浓度为 0.013 mmol/L 的环丙沙星, 得到的反应拟一级动力学常数随过硫酸钠浓度的变化情况如图 1 所示。

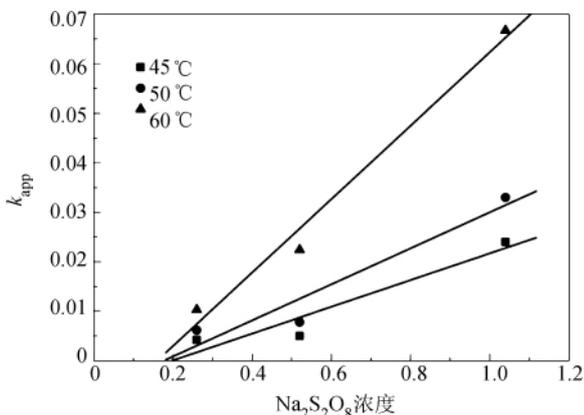


图 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对热激活过硫酸盐降解环丙沙星的影响 (pH = 6.20 ± 0.05)

Fig.1 Impact of persulfate concentration on degradation of Ciprofloxacin by thermally activated persulfate (pH = 6.20 ± 0.05)

如图 1 所示随着初始过硫酸钠浓度的升高, 不同温度下的环丙沙星降解速率都得到升高, 并呈现较好的线性相关性, 且提升速率随着反应温度的升高加快, 表明反应速率仍受底物及过硫酸盐初始浓度的共同影响, 即在该反应体系中, 过硫酸钠的直接氧化反应并不显著(空白对照试验亦证明, 单纯过硫酸钠在常温下无法将底物氧化降解), 存在不过量的硫酸根自由基, 随着初始过硫酸钠浓度的提高, 生成的硫酸根自由基浓度增加, 从而加快了底物的降解。这与 Liang 等^[20] 在使用热激活过硫酸盐降解有机污染物得到的结论相同。而在一定温度下热激活过硫酸钠产生的自由基(主要为硫酸根自由基)与其浓度具有固定的比例关系, 即拟二级动力

学常数 k'' , 则式(15)可转化为式(16):

$$-\frac{dc(\text{CTP})}{dt} = k_{\text{app}} c(\text{CTP}) = k'' c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) c(\text{CTP}) \quad (16)$$

不同初始 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度与反应拟二级动力学常数在不同温度下的拟合公式及相关参数如表 2 所示。

表 2 拟二级动力学常数 k'' 与过硫酸盐浓度的线性相关系数

Tab.2 Linear correlation coefficient of pseudo second-order kinetics constant k'' under different concentration of persulfate

温度/°C	k''	R^2
45	0.000 4	0.913 9
50	0.000 5	0.923 5
60	0.001	0.983 6

如表 2 所示, 环丙沙星的降解速率常数受到过硫酸盐浓度及反应温度的双重影响, 在较低的温度下, 过硫酸盐的浓度与反应系数的拟合回归系数 R^2 值较低, 表明热激活过硫酸盐生成的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 浓度较不稳定, 在反应体系中并没有占主导地位, 而随着温度的升高, 抗生素的 R^2 值逐渐升高, 即在较高的温度下, 单位浓度的过硫酸盐产生的自由基浓度渐趋增多, 且生成速率较为稳定。因此温度对热激活过硫酸盐降解水中环丙沙星抗生素具有显著影响作用。

2.3 温度的影响

为深入考察热激活 $\cdot\text{SO}_4^-$ 对环丙沙星的降解动力学, 试验考察在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量为 1.04 mmol/L (与抗生素摩尔比为 1:80), 初始 pH 值为 (6.20 ± 0.05) 的情况下和不同温度条件下对底物的降解动力学拟一级反应, 试验结果如图 2 所示。

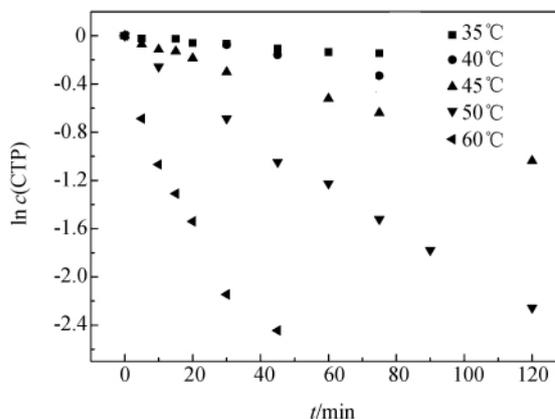


图 2 温度对热激活过硫酸盐降解环丙沙星的影响
Fig.2 Effect of temperature on degradation of Ciprofloxacin by thermally activated persulfate

如图 2 所示,随着反应温度的持续升高,降解率随之升高。在 35 ℃ 时,反应 120 min 后,CIP 最高去除率仅为 31.1%;而当反应液温度在 60 ℃ 时,反应只需 60 min 最高去除率即可达到 97.2%。产生该现象的主要原因为高温下反应速率加快,过硫酸根容易生成更多的 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(1))。另一方面,温度的升高对自由基与抗生素之间的二级反应速率常数产生了影响^[17]。

根据化学反应速率常数在一定温度下满足的阿伦尼乌斯定律^[21],得到反应表观速率常数与温度的关系式如式(17)所示:

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - E_A/RT \quad (17)$$

其中, E_A 为反应的表现活化能。则在不同温度下,不同初始浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与环丙沙星反应的阿伦尼乌斯公式拟合模型如图 3 所示,符合较好的线性关系。

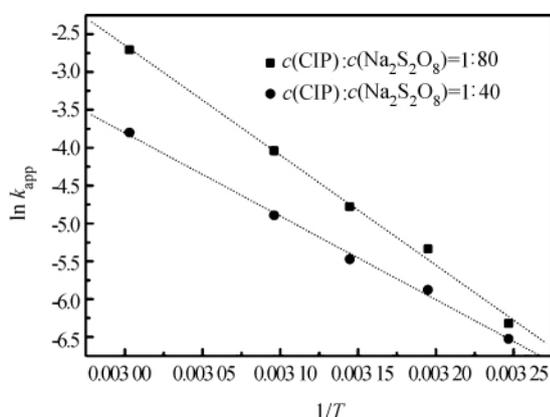


图 3 不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度下降解环丙沙星的阿伦尼乌斯拟合方程

Fig. 3 Fitting of Arrhenius model under different dosages of persulfate on degradation of Ciprofloxacin

如图 3 可知,不同温度下的环丙沙星的反应速率常数较好地符合阿伦尼乌斯方程,得到环丙沙星反应活化能 E_A 为 (105.25 ± 14.43) kJ/mol,本实验考察了不同温度及不同初始浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 下的环丙沙星动力学,其拟一级动力学曲线方程参数如表 3 所示。

2.4 溶液 pH 对反应的影响

试验中有机物初始浓度为 0.013 mmol/L,反应温度为 50 ℃, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量为 1:80,分别考察在初始 pH 为 4.0、7.0、9.0 及 11.0 的情况下对 CIP 的降解影响,实验结果如图 4 所示。

表 3 不同温度及不同初始浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 下拟一级动力学模型拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model under different concentrations of persulfate and temperatures

温度 / /°C	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) /$ (mmol · L ⁻¹)	$k_{\text{app}} /$ min ⁻¹	$T_{1/2} /$ min	R^2
35	0.52	0.001 8	385.08	0.982 4
35	1.04	0.002 7	256.72	0.967 7
40	0.52	0.003 8	182.41	0.989 9
40	1.04	0.004 8	144.41	0.985 9
45	0.26	0.002 8	247.55	0.980 5
45	0.52	0.005 0	138.63	0.993 7
45	1.04	0.022 4	30.94	0.992 5
50	0.26	0.006 2	111.80	0.954 9
50	0.52	0.007 8	88.87	0.986 7
50	1.04	0.033 0	21.00	0.990 3
60	0.26	0.005 3	130.78	0.978 3
60	0.52	0.022 5	30.81	0.991 1
60	1.04	0.066 7	10.39	0.968 9

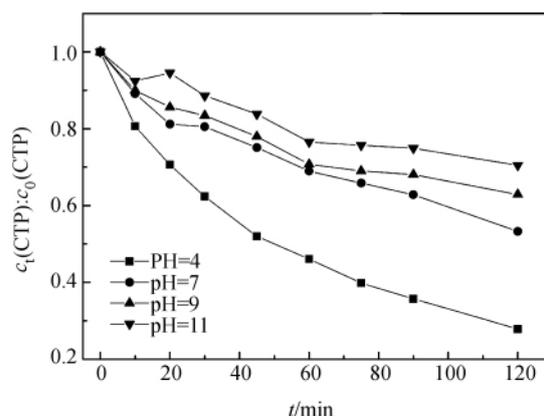


图 4 不同初始 pH 对热激活过硫酸盐降解环丙沙星的影响

Fig.4 Effect of different initial pH values on degradation of Ciprofloxacin by thermally activated

如图 4 可知,随着反应 pH 的升高,CIP 的降解速率受到了不同程度的抑制。且随着 pH 的升高,降解抑制程度逐渐加大。反应 120 min 后,环丙沙星的去除率在初始 pH 为 4.0、7.0、9.0 及 11.0 时分别达到 72.1%、46.7%、38.95% 及 23.28%。

以上结论与 Vasconcelos 和 Mella 在对 CIP 进行光降解得到最优 pH 为 7.0 的结论不同,这主要是因为:一方面,在较低的 pH 下,氟喹诺酮类抗生素会产生质子化效应,使得哌嗪环带有正电,更容易受到带负电的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的攻击(如图 5 所示);另一方

面 在不同 pH 条件下, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成机理不同, 且在不同环境中会发生链式反应^[22]。

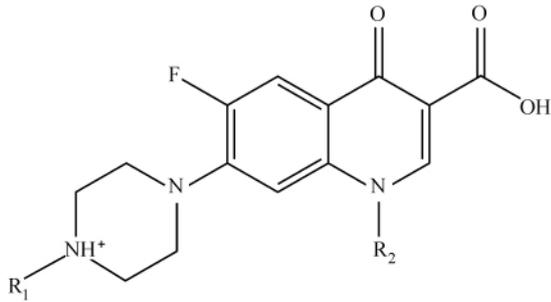


图 5 氟喹诺酮类抗生素的质子化结构

Fig. 5 Protonated structure of Fluoroquinolone antibiotics

在酸性条件下, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 除了热激活生成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的反应外, 还发生酸催化反应^[23]:



即在强酸性条件下, 硫酸根生成浓度增大, 从而加大了与 CIP 反应的几率, 另一方面, 在酸性条件下, CIP 质子化成带正电, 更有利于与带负电的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的接触, 因此在酸性条件下更有利于其降解。同样的情况也发生在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 降解三氯乙烷的研究中^[20]。

随着 pH 的升高, 溶液中的氢氧根浓度增加, 水中的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 会发生下述反应:



虽然 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位 ($E = 2.70 \text{ V}$) 比 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化电位 ($E^0 = 2.60 \text{ V}$) 更高, 但一般来说 $\cdot\text{OH}$ 的氧化反应倾向于脱氢及加成反应, 反应没有选择性, 而 $\cdot\text{SO}_4^-$ 倾向于参加电子转移反应, 反应更具有针对性, 因此推测当反应液中的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 浓度降低, 而 $\cdot\text{OH}$ 浓度增加过程中, 中间产物更多的参与了自由基的争夺, 从而抑制了目标物质的降解^[24]。

2.5 溶液中不同离子对反应的影响

天然水中含有众多的无机离子, 其存在会在一定程度上对天然水中的有机物氧化产生影响。为模拟天然水的成分, 试验考察了不同浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、及 PO_4^{3-} 对底物浓度为 0.013 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 1.04 mmol/L , 体系温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的反应影响(除 CO_3^{2-} 及 PO_4^{3-} 体系 pH 未做调节外, 其他体系初始 pH 皆调节为 7.00 ± 0.05)。试验结果如图 6 及表 4 所示。

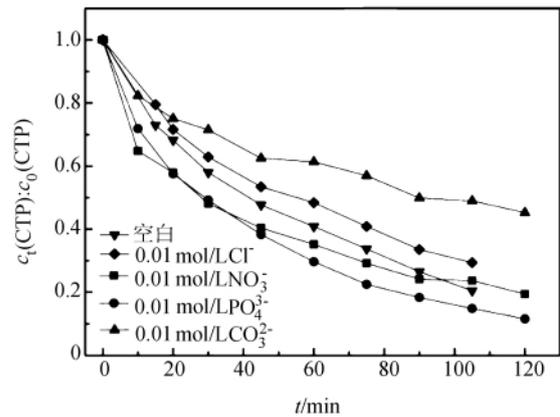


图 6 投加 0.01 mol/L 的阴离子对热激活过硫酸盐降解环丙沙星的影响

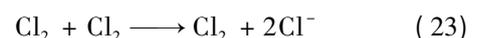
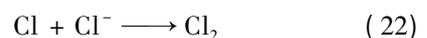
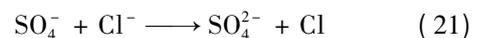
Fig. 6 Effect of different anions (0.01 mol/L) on degradation of Ciprofloxacin by thermally activated

表 4 不同浓度的阴离子下拟一级动力学模型拟合参数

Tab. 4 Fitting parameters of pseudo first-order kinetics model under different concentration of anions

阴离子种类	浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$K_{\text{app}} / \text{min}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{min}$	R^2
空白	0	0.014	49.51	0.995
Cl^-	0.01	0.011	63.01	0.990
	0.1	0.022	31.51	0.941
NO_3^-	1	0.027	25.67	0.946
	0.01	0.013	53.32	0.942
PO_4^{3-}	0.1	0.011	63.01	0.969
	1	0.008	86.64	0.982
CO_3^{2-}	0.01	0.017	40.77	0.992
	0.05	0.010	69.31	0.961
CO_3^{2-}	0.1	0.007	99.02	0.949
	0.01	0.006	115.52	0.986
CO_3^{2-}	0.05	0.005	138.63	0.948
	0.1	0.003	231.05	0.971

投加不同浓度的 Cl^- 对热激活 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解环丙沙星的作用不同, 在较低浓度的时候, 投加 Cl^- 体系对反应具有一定的抑制作用, 而当 Cl^- 浓度达到 0.1 mol/L 的时候, 对反应起到了促进作用, 且促进作用随着浓度的增加而增大。这主要是因为投加 NaCl 后, 反应体系中发生下述反应^[25-26]:





即从热动力学角度看,当溶液中存在少量的 Cl^- 时, $\cdot\text{SO}_4^-$ 较高的氧化还原电位(2.60 V) 会将 Cl^- 氧化成 $\cdot\text{Cl}$ (-2.41 V), 反应速率系数 8×10^9 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[27], 而后的氧化还原电位较低, 从而对反应中的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 起到了竞争作用, 降低了反应速率, Beitz 的研究亦发现此现象^[28]。随着 Cl^- 的浓度进一步增大, 溶液中的 $\cdot\text{Cl}$ 开始发生链式反应, 如式(22)~(25)所示, 最后在反应体系中生成 H^+ , 使得反应的 pH 下降, 由前文所述可知, 低 pH 情况下, 有利于反应的进行, 因此反应总体呈现促进作用。

CO_3^{2-} 在投加量为 0.01 mol/L 时, 即对反应产生了抑制, 且该抑制作用随着浓度的增加而增强。这主要是因为是在 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 体系中发生链式反应, 从而使得 $\cdot\text{SO}_4^-$ 转化为氧化还原电位较低的 $\cdot\text{HCO}_3^-$ 及 $\cdot\text{CO}_3^-$, 尤其是后者, 无论反应是通过 HCO_3^- 亦或是 CO_3^{2-} 作为初始物质, 反应体系都会生成 $\cdot\text{CO}_3^-$ 。与此同时, 强碱性的条件(pH = 9.81 ~ 10.65) 使得前文所述的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 转化为 $\cdot\text{OH}$ 的程度加大, 而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 同时又是 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂(与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数分别为 $3.8 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[16], 进一步减少了溶液中的自由基的浓度, 使得 CIP 的降解受到抑制, 且抑制作用随着离子浓度的增加而增强。

在投加 NO_3^- 体系中, 研究发现, 在较低浓度下的 NO_3^- (0.01 mol/L) 对环丙沙星的降解反应基本没有影响, 而随着 NO_3^- 浓度的升高, 在反应体系中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 可转化为氧化还原电位较低的 $\cdot\text{NO}_3^-$ 及 $\cdot\text{NO}_2$, 从而减少了 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与底物反应的浓度, 且生产的 $\cdot\text{NO}_3^-$ 及 $\cdot\text{NO}_2$ 氧化还原电位小于 $\cdot\text{SO}_4^-$ ($E_{\cdot\text{NO}_3^-/\text{NO}_3^-}^0 = 2.30 \text{ V}$, $E_{\cdot\text{NO}_2/\text{NO}_2^-}^0 = 1.03 \text{ V}$)^[15]。

PO_4^{3-} 在本实验研究中, 在较低浓度时对底物的氧化降解具有促进作用, 而较高浓度下则主要是式(26)~(28)阐释的抑制作用, 生成了 $\cdot\text{HPO}_4^-$ 及 $\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$ 等氧化还原电位较低的自由基, 而由水解所导致的碱性条件(pH = 10.07 ~ 11.93) 亦在一定程度上抑制了反应的进行^[15]。



3 结 论

热激活过硫酸盐生成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 工艺能够有效氧化降解水中的环丙沙星。在拟一级动力学模型的基础上, 反应建立的二级反应动力学模型具有较好的相关性; 随着初始过硫酸钠浓度的升高, 环丙沙星的降解速率得到升高, 且提升速率随着反应温度的升高加快, 表明反应速率受底物及过硫酸钠初始浓度的共同影响。随着反应 pH 的升高, 环丙沙星的降解速率受到了相应的抑制。溶液中广泛存在的阴离子对该工艺降解环丙沙星有不同的影响。 Cl^- 在低浓度时具有抑制作用, 在较高浓度的时候具有促进作用, NO_3^- 及 PO_4^{3-} 在较高的浓度下会对反应产生抑制作用。而 CO_3^{2-} 则在 0.01 mol/L 的浓度下即起到了较大抑制作用。

参考文献:

- [1] Narvaez J F, Jimenez C. Pharmaceutical products in the environment: Sources, effects and risks [J]. Vitae-Revista De La Facultad De Quimica Farmaceutica, 2012, 19(1): 93-108.
- [2] Paul T, Miller P L, Strathmann T J. Visible-light-mediated TiO_2 photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4720-4727.
- [3] Amorim C L, Maia A S, Mesquita R B R, et al. Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor exposed to ofloxacin, norfloxacin and ciprofloxacin [J]. Water Research, 2014, 50: 101-113.
- [4] Osachoff H L, Mohammadali M, Skirrow R C, et al. Evaluating the treatment of a synthetic wastewater containing a pharmaceutical and personal care product chemical cocktail: Compound removal efficiency and effects on juvenile rainbow trout [J]. Water Research, 2014, 62: 271-280.
- [5] Tang Yulin, Gao Naiyun, Pang Weihai, et al. Research on status and removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment [J]. Water and wastewater Engineering, 2008(5): 116-121. [唐玉霖, 高乃云, 庞维海, 等. 药物和个人护理用品在水环境中的现状与去除研究 [J]. 给水排水, 2008(5): 116-121.]
- [6] Vasconcelos T G, Kuemmerer K, Henriques D M, et al. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 1154-1158.
- [7] Lindberg R H, Ostman M, Olofsson U, et al. Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in

- sewage waters of a municipal sewer collection system [J]. *Water Research* 2014 48(2): 221–229.
- [8] Li B, Zhang T. Different removal behaviours of multiple trace antibiotics in municipal wastewater chlorination [J]. *Water Research* 2013 47(9): 2970–2982.
- [9] Han Q, Yang S Y, Yang X et al. Cobalt-catalyzed peroxy-monosulfate oxidation: A review of mechanisms and applications on degrading organic pollutants in water [J]. *Progress in Chemistry* 2012 24(1): 144–156.
- [10] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 54(3): 155–163.
- [11] Ahmad M, Teel A L, Watts R J. Mechanism of persulfate activation by phenols [J]. *Environmental Science & Technology* 2013 47(11): 5864–5871.
- [12] Guo Hongguang, Gao Naiyun, Zhang Yongji, et al. UV and UV/H₂O₂ photochemical degradation of Ciprofloxacin in aqueous solution [J]. *Journal of Shenyang University of Technology* 2011 34(4): 468–475. [郭洪光, 高乃云, 张永吉, 等. 水中环丙沙星的 UV 及 UV/H₂O₂ 光化学降解 [J]. *沈阳工业大学学报* 2011 34(4): 468–475.]
- [13] Guo H G, Gao N Y, Chu W H et al. Photochemical degradation of Ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: Kinetics, parameters, and products [J]. *Environmental Science and Pollution Research* 2013 20(5): 3202–3213.
- [14] Klaning U K, Sehested K, Appelman E H. Laser flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous solutions of the fluoroxysulfate ion SO₄F⁻ [J]. *Inorganic Chemistry* 1991, 30(18): 3582–3584.
- [15] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988, 17(3): 1027–1284.
- [16] Buxto G V, Greenstoc C L, Helman W P et al. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988, 17(2): 513.
- [17] Liang C J, Huang S C. Kinetic model for sulfate/hydroxyl radical oxidation of methylene blue in a thermally-activated persulfate system at various pH and temperatures [J]. *Sustainable Environment Research* 2012 22(4): 199–208.
- [18] Guan Y H, Ma J, Li X C et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxy-monosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology* 2011 45(21): 9308–9314.
- [19] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere* 2007 66(1): 106–113.
- [20] Liang C J, Bruell C J, Marley M C et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries [J]. *Soil & Sediment Contamination* 2003, 12(2): 207–228.
- [21] Schwaab M, Pinto J C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant [J]. *Chemical Engineering Science* 2007 62(10): 2750–2764.
- [22] Liang C J, Bruell C J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008 47(9): 2912–2918.
- [23] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate [J]. *Chemical Reviews* 1962 62(3): 185–203.
- [24] Guo Hongguang, Huang Xin, Gao Naiyun, et al. Analysis on the impact factors and kinetics of the sonolytic degradation of dimethoate [J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition* 2011 43(1): 208–213. [郭洪光, 黄鑫, 高乃云, 等. 超声波降解乐果的动力学和影响因素分析 [J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2011, 43(1): 208–213.]
- [25] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxy-monosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions [J]. *Environmental Science & Technology* 2006, 40(3): 1000–1007.
- [26] Buxton G V, Bydder M, Salmon G A. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution—Part II: The equilibrium SO₄•⁻ + Cl•⁻ ⇌ Cl•⁻ + SO₄²⁻ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999, 1(2): 269–273.
- [27] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products [J]. *Environmental Science & Technology* 2007 41(3): 1010–1015.
- [28] Beitz T, Bechmann W, Mitzner R. Investigations of reactions of selected azaarenes with radicals in water. 2. Chlorine and bromine radicals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* 1998, 102(34): 6766–6771.

(编辑 黄小川)