

高锰酸钾氧化水中恩诺沙星的动力学研究

徐勇鹏<sup>1,2</sup>, 赵丽伟<sup>2,3</sup>, 王在刚<sup>4</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心,150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 3. 中冶南方(武汉)建筑设计咨询有限公司,430077 武汉;4. 哈尔滨市国际工程咨询中心,150018 哈尔滨)

**摘 要:** 为揭示高锰酸钾氧化水中恩诺沙星的动力学规律,通过实验得到高锰酸钾氧化恩诺沙星的反应动力学常数,并考察了高锰酸钾初始浓度、pH、温度等因素对反应动力学常数的影响. 结果表明:高锰酸钾对恩诺沙星的氧化过程符合二级反应动力学模型,且高锰酸钾初始浓度、pH、温度对反应速率常数均有显著影响;随着温度、高锰酸钾浓度增加,反应速率增快;相对于中性条件,高锰酸钾氧化恩诺沙星的反应更容易在酸性和碱性条件下发生. 此外,高锰酸钾氧化恩诺沙星的反应表观活化能  $E_a = 53.27 \text{ kJ/mol}$ ,略低于一般的化学反应,说明该反应在一般水处理条件下较容易发生.

**关键词:** 恩诺沙星;氧化;高锰酸钾;pH;温度

中图分类号: TU991.2      文献标志码: A      文章编号: 0367-6234(2013)04-0044-04

Kinetics on enrofloxacin oxidation by potassium permanganate in drinking water

XU Yongpeng<sup>1,2</sup>, ZHAO Liwei<sup>2,3</sup>, WANG Zaigang<sup>4</sup>

(1. National Engineer Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;  
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;  
3. WISDRI (Wuhan) Architecture Design & Consultation Co., Ltd., 430077 Wuhan, China;  
4. Harbin International Engineering Consulting Center, 150018 Harbin, China)

**Abstract:** To expose the kinetic law of enrofloxacin oxidation by potassium permanganate in aquatic environment, the article studied the rate constant of reaction, and simultaneously investigated the reaction influencing factors such as potassium permanganate dosage, pH value and temperature. The results showed that the oxidation reaction of enrofloxacin by potassium permanganate in aqueous solution followed second-order kinetics. The reaction rate constant was observably influenced by the three effect factors. The reaction rate increased with the increasing of temperature and potassium permanganate dosage. Under neutral condition, the reaction is easily conducted at the acidic and basic condition. The reaction activation energy  $E_a$  is  $53.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , slightly lower than that of the common chemical reaction, which reveals that the oxidation reaction between enrofloxacin and potassium permanganate is feasible under usual water treatment condition.

**Key words:** enrofloxacin; oxidation; potassium permanganate; pH; temperature

恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR), 1-环丙基-7-  
-(4-乙基-1-哌嗪基)-6-氟-1,4-二氢  
-4-氧代-3-喹啉羧酸,为合成的第3代喹诺  
酮类(FQs)抗菌药物,具有广谱抗菌活性,对支原  
体有特效. 该药物对大肠杆菌、沙门氏菌、变形杆  
菌、多杀性巴氏杆菌、溶血性巴氏杆菌、金葡菌、  
17. 辞蛔等都有杀菌效用. 恩诺沙星在动物体内半  
衰期长,有良好的组织分布性,属广效性抑菌剂,  
对革兰氏阳性菌、阴性菌及霉菌体具有抑菌作用,  
是目前广泛应用的动物医用品<sup>[1]</sup>.

收稿日期: 2012-03-16.  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108118);黑龙江省科  
技攻关项目(GB07C20202);黑龙江省留学基金  
(LC2012C28).  
作者简介: 徐勇鹏(1976—),女,博士,副教授.  
通信作者: xuyongpeng123@163.com.

目前,国内外好多河流和污水处理厂均有恩诺沙星等 FQs 的高含量检出,甚至在地下水中也检测到有这类抗生素的存在<sup>[2-7]</sup>. 正是由于此类药物的高含量检出以及其引起人体健康和生态问题的潜在危害,有必要研究其在环境中的存在行为和转化途径<sup>[8-9]</sup>. 目前恩诺沙星等氟喹诺酮类药物的去除途径主要有吸附、生物降解、光降解、高级氧化等<sup>[10-17]</sup>. 高锰酸钾氧化法是去除水中有机还原性污染物普遍采用的方法,其工艺相对简单,可操作性较强,易在水厂中实施<sup>[18]</sup>. 高锰酸钾作为一种绿色、安全、高效的氧化剂,对去除饮用水中药物及个人护理品有很显著的效果<sup>[19-20]</sup>. 本文重点研究高锰酸钾氧化恩诺沙星的动力学规律,并进一步探讨溶液条件,如温度、pH 以及高锰酸钾投量等因素对氧化动力学的影响.

1 实验

1.1 实验装置

磁力搅拌器, MIXdrive 15 (IDEA SCIENCE); 高效液相色谱仪, Agilent1200; 雷磁 pHS - 3C 精密 pH 计; 低温恒温槽.

1.2 化学试剂

恩诺沙星 (色谱纯, Sigma Aldrich); 乙酸/乙酸钠、磷酸盐、硼酸/硼砂 (分析纯, 天津市博迪化工有限公司); 高锰酸钾、硫代硫酸钠标准溶液; 试验用水均为去离子水或高纯水.

将色谱纯的恩诺沙星用适量的甲醇溶解后由去离子水配成 1 mmol/L 的储备液放于棕色容量瓶中, 并于 4 ℃ 的环境下储存, 使用时根据所需浓度进行稀释.

1.3 实验方法

氧化试验在 40 mL 的琥珀色旋盖小瓶中进行, 分别在装有 20 mmol/L 缓冲溶液的反应小瓶中加入一定量恩诺沙星, 随后加入氧化剂高锰酸钾并同时启动磁力搅拌器及恒温装置, 在一定的时间间隔终止反应抽取样品, 用高效液相色谱仪检测样品中恩诺沙星的浓度, 做出目标物氧化的浓度 - 时间关系曲线, 确定反应级数和反应速率常数.

目标物浓度用高效液相色谱仪测定, 条件如下: 色谱柱采用 Zorbax Extend - C18 柱 (4.6 × 250 mm, 5 μm); FLD 检测器, 激发和发射波长分别为 280 和 450 nm; 柱温 30 ℃. 流动相为体积比 88:12 的超纯水 (pH 调至 2.5) 和乙腈, 流速为 1 mL/min, 进样量为 10 μL.

2 结果与讨论

2.1 反应级数的确定以及高锰酸钾初始浓度对氧化动力学的影响

高锰酸盐氧化恩诺沙星的过程可以表示为  $d[ENR]/dt = -K \cdot [ENR] \cdot [A]$ . (1) 式中:  $K$  为二级反应速率常数, L/(min · mol);  $[A]$  为高锰酸钾浓度, mol/L;  $[ENR]$  为恩诺沙星浓度, mol/L.

当高锰酸钾浓度为恩诺沙星浓度 10 倍以上时, 可认为在反应过程中高锰酸钾的浓度基本不变, 得

$d[ENR]/dt = -K \cdot [A] \cdot [ENR] = -k_{obs} \cdot [ENR]$ .

令  $K \cdot [A] = k_{obs}$  ( $k_{obs}$  为假一级反应速率常数, min<sup>-1</sup>), 测定不同时间段目标物浓度的变化, 可求出  $k_{obs}$ . 在氧化剂过量时, 恩诺沙星氧化降解的假一级反应动力学方程拟合结果见图 1. 可以看出, 在高锰酸钾过量的条件下, 高锰酸钾降解目标物反应的  $\ln([ENR]/[ENR]_0)$  与反应时间呈现出良好的线性关系, 表明高锰酸钾去除目标物的反应对目标物是一级反应.

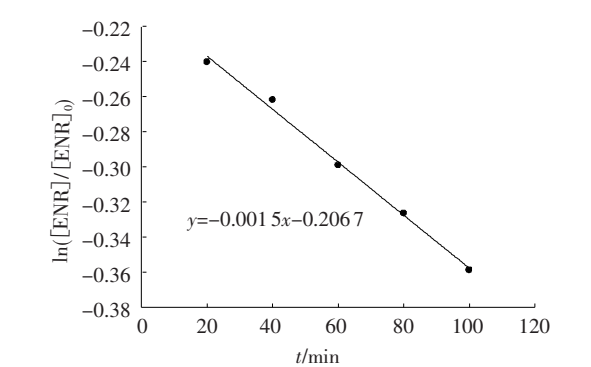


图1 中性条件下目标物 ENR 的氧化降解曲线

为确定反应对高锰酸钾的反应级数, 对不同高锰酸钾投加量下的氧化曲线进行拟合, 又对假一级反应速率常数与高锰酸钾初始浓度进行拟合, 结果如图 2、3 所示.

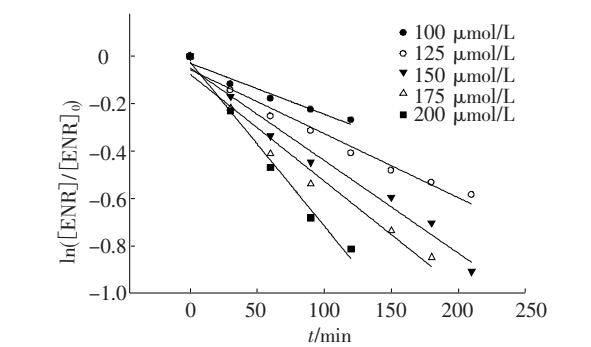


图2 不同高锰酸钾浓度下 ENR 氧化的动力学拟合曲线

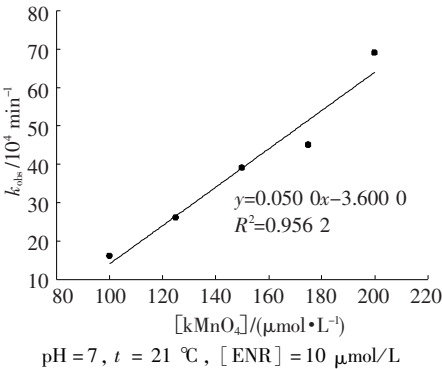


图 3 氧化剂初始浓度与假一级反应速率常数关系

结果显示,高锰酸钾初始浓度和假一级反应速率常数存在良好的线性关系,氧化反应的假一级反应速率常数随药剂浓度的增加而线性增加,证明氧化反应对高锰酸钾的反应级数也是一级,从而整体反应为二级反应。

2.2 温度对恩诺沙星氧化动力学的影响

采用低温水浴槽控制反应体系的温度,考察反应体系温度对高锰酸钾去除目标物反应速率常数的影响,结果见图 4。各个反应在不同温度下的反应速率常数等动力学参数见表 1。

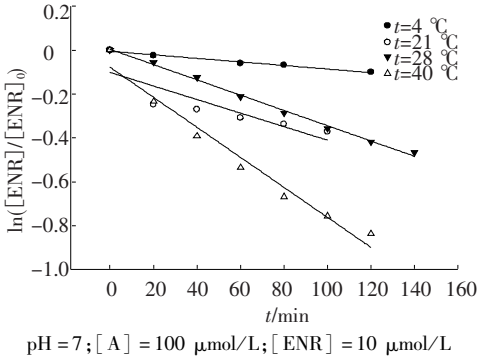


图 4 不同温度下 ENR 氧化的动力学拟合曲线

表 1 不同温度下 ENR 氧化动力学参数

| <i>t</i> /°C | <i>k</i> <sub>obs</sub> /(10 <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) | <i>K</i> /(L·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | <i>R</i> <sup>2</sup> |
|--------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 4            | 0.5                                                           | 5                                                   | 0.959 7               |
| 21           | 1.6                                                           | 16                                                  | 0.995 1               |
| 28           | 3.5                                                           | 35                                                  | 0.995 5               |
| 40           | 6.8                                                           | 68                                                  | 0.970 7               |

为了考察两种反应的假一级速率常数与温度的关系,将温度与  $k_{\text{obs}}$  作图,结果见图 5。可以看出,在实验选取的温度条件下,温度与反应速率常数呈指数关系,因为温度的升高降低了化学反应能垒,同时分子的平均动能增加,活化分子的数目及其碰撞次数增多,因而反应速率增加。

根据 Arrhenius 方程式,高锰酸钾去除 ENR 反应的活化能可通过下式计算:

$$\ln K = \ln A - E_a/RT. \tag{3}$$

式中:  $E_a$  为反应的活化能,  $A$  为频率因子,  $T$  为热力学温度,  $R$  为气体通用常数(8.314)。利用图 6

中拟合直线的斜率可计算出高锰酸钾去除恩诺沙星的反应活化能  $E_a$  为 53.27 kJ/mol。一般化学反应的活化能在 60 ~ 250 kJ/mol,而高锰酸钾氧化恩诺沙星的反应活化能略低于一般反应,说明该反应比较容易发生。

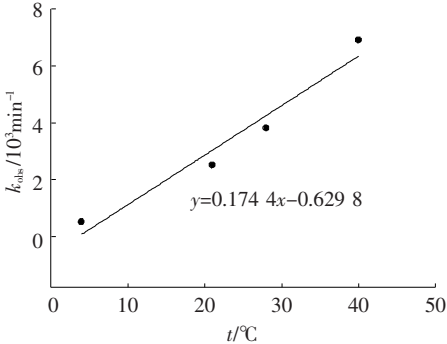


图 5 ENR 降解反应速率常数与温度的关系

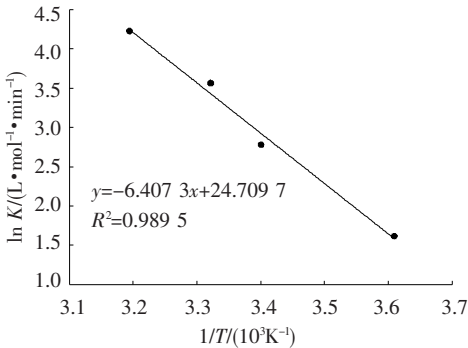


图 6 高锰酸钾降解 ENR 反应的阿伦乌斯拟合

2.3 pH 对恩诺沙星氧化动力学的影响

反应体系中 ENR 初始浓度为 10 μmol/L,将反应体系的 pH 值分别用相应的缓冲溶液维持在 5,6,7,8,9,10。在选定的时间间隔用硫代硫酸钠停止反应,取样测定剩余目标物浓度,考察 pH 对高锰酸钾去除 ENR 的反应速率的影响,结果如表 2 所示。

表 2 不同 pH 下高锰酸钾氧化 ENR 的反应动力学参数

| pH | 拟合方程                                      | <i>k</i> <sub>obs</sub> / 10 <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> | <i>K</i> /(L·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | <i>R</i> <sup>2</sup> |
|----|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 5  | ln <i>c</i> = -0.063 1 <i>t</i> - 0.159 7 | 0.063 1                                                     | 631                                                 | 0.974 7               |
| 6  | ln <i>c</i> = -0.001 9 <i>t</i> - 0.209 8 | 0.001 9                                                     | 19                                                  | 0.990 6               |
| 7  | ln <i>c</i> = -0.001 6 <i>t</i> - 0.213 3 | 0.001 6                                                     | 16                                                  | 0.995 1               |
| 8  | ln <i>c</i> = -0.002 5 <i>t</i> + 0.255 4 | 0.002 5                                                     | 25                                                  | 0.993 9               |
| 9  | ln <i>c</i> = -0.002 9 <i>t</i> + 0.041 7 | 0.002 9                                                     | 29                                                  | 0.990 0               |
| 10 | ln <i>c</i> = -0.004 5 <i>t</i> + 0.065 2 | 0.005 2                                                     | 45                                                  | 0.935 6               |

由不同 pH 条件下的反应速率常数可知,在中性条件下高锰酸钾氧化 ENR 反应速率较慢,碱性条件下反应速率加快,酸性条件下最快,且比其他两种条件下快了数十倍。因反应速率差别较大,考虑到缓冲溶液可能对氧化反应产生影响,做了不同浓度缓冲溶液下高锰酸钾对恩诺沙星氧化的对比试验。结果表明,中性条件下使用的缓冲溶液

磷酸盐会略微减慢氧化反应速率,而酸性条件下使用的乙酸/乙酸钠缓冲溶液会增快反应的速率.此外,酸性条件下氧化反应中产生的  $\text{MnO}_2$  会发生自催化反应,加快此氧化反应的速率.综上,高锰酸钾在酸性和碱性条件下更容易氧化 ENR,而在中性条件下氧化速率较慢.

### 3 结 论

1)高锰酸钾氧化恩诺沙星的反应对目标物和高锰酸钾均符合一级反应动力学模型,整体符合二级反应动力学模型.高锰酸钾初始浓度对氧化反应速率有明显影响,随着高锰酸钾浓度的增大,氧化反应速率增快.

2)在实验选取的温度条件下,温度与反应速率常数呈指数关系,随着温度的升高反应速率有明显的加快趋势.高锰酸钾去除恩诺沙星的反应活化能为 53.27 kJ/mol,略低于一般的化学反应,说明该反应比较容易发生.

3)高锰酸钾在酸性和碱性条件下更容易氧化 ENR,中性条件下氧化速率较慢.不同种类的缓冲溶液及其浓度会略微影响反应速率.

### 参考文献

- [1] 张蓓,朱利霞.氟喹诺酮类药物残留检测的研究进展[J].焦作大学学报,2009,4:54-56.
- [2] HIRSCH R,TERNES T,HABERER K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. Science of the Total Environment, 1999,225(1/2): 109-118.
- [3] PETROVIC M, HERNANDO M D, DIAZ-CRUZ M S, *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1/2): 1-14.
- [4] 徐维海,张干,邹世春,等.香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J].环境科学,2006,27(12):2458-2462.
- [5] SACHER F, LANG F T, BRAUCH H J, *et al.* Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurtemberg, Germany [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 938(1/2): 199-210.
- [6] GOLET E M, XIFRA I, SIEGRIST H, *et al.* Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(15): 3243-3249.
- [7] ZHANG Huichun, HUANG C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4474-4483.

- [8] TERNES T A, JOSS A, SIEGRIST H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 392A-399A.
- [9] LINDBERG R H, WENNERBERG P, JOHANSSON M I, *et al.* Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 3421-3429.
- [10] LI Y, NIU J, WANG W. Photolysis of enrofloxacin in aqueous systems under simulated sunlight irradiation: kinetics, mechanism and toxicity of photolysis products [J]. Chemosphere, 2011, 85(5): 892-897.
- [11] ELENA G, ENRIC B, FRANCESC C, *et al.* Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation [J]. Water Research, 2009, 43(8): 2131-2138.
- [12] CARRASQUILLO A J, BRULAND G L, MACKAY A A, *et al.* Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: influence of compound structure [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(20): 7634-7642.
- [13] FIGUEROA R A, MACKAY A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6664-6671.
- [14] CHARLES W K, ZHANG Wen, BELINDA S M, *et al.* Fate and effects of enrofloxacin in aquatic systems under different light conditions [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(23): 9140-9146.
- [15] FISHER J M, REESE J G, PELLECHIA P J, *et al.* Role of Fe(III), phosphate, dissolved organic matter, and nitrate during the photodegradation of domoic acid in the marine environment [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(7): 2200-2205.
- [16] BEL de E, DEWULF J, WITTE de B, *et al.* Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products [J]. Chemosphere, 2009, 77(2): 291-295.
- [17] AN Taicheng, YANG Hai, LI Guiying, *et al.* Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 94(3/4): 288-294.
- [18] 李镜明,蒋海涛.富营养化水源的给水除臭技术[J].中国给水排水,1994,10(1):33-37.
- [19] 徐勇鹏,杨静琨,王在刚.高锰酸钾氧化去除水中三氯生动力学研究[J].哈尔滨工业大学学报,2011,43(12):48-52.
- [20] 刘尧,张晓健,戴吉胜,等.高锰酸钾氧化水中乙硫醇的动力学研究[J].环境科学,2008,29(5):1261-1265.

(编辑 刘 彤)