

高铁酸钾去除水中磺胺嘧啶

马艳, 高乃云, 祝淑敏, 杨一琼

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用高铁酸钾去除水中磺胺嘧啶, 探讨高铁酸钾投加量和反应液 pH 值对磺胺嘧啶去除效果的影响, 并利用 LC-HESI-MS-MS 分析高铁酸钾氧化磺胺嘧啶的降解机理。结果表明: 高铁酸钾对磺胺嘧啶具有很好的去除效果, 当反应液 pH 值为 7.0 且高铁酸钾投加量为 $0.100\ 0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 10 min 后 $0.02\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磺胺嘧啶去除率达到 86.2%, 而反应液 TOC 浓度下降率不超过 10%; 在试验条件范围内, 随着高铁酸钾投加量的增加, 磺胺嘧啶的去除率提高; 中性和弱酸性条件下, 磺胺嘧啶反应速率及去除率明显高于碱性条件; LC-HESI-MS-MS 产物检测发现大部分的磺胺嘧啶仅转化为大分子产物, 未得到彻底矿化, 这与 TOC 浓度检测结果一致。

关键词: 高铁酸钾; 磺胺嘧啶; 氧化; pH 值

中图分类号: TU991.21

文献标志码: A

Removal of Sulfadiazine from Aqueous Solution by Potassium Ferrate

MA Yan, GAO Naiyun, ZHU Shumin, YANG Yiqiong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The aqueous reaction of potassium ferrate with sulfadiazine was investigated for evaluating the effects of ferrate dosage and pH value on the removal of sulfadiazine and analyzing the mechanism for oxidation of sulfadiazine by ferrate using LC-HESI-MS-MS. The results showed that sulfadiazine could be removed by ferrate efficiently. At a pH value of 7.0, 86.2% of $0.02\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfadiazine was removed after 10 min oxidation by dosing $0.100\ 0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ potassium ferrate. However, less than 10% of TOC reduction was achieved in spite of quick conversion of sulfadiazine. The sulfadiazine removal efficiency and reaction rate were increased with the increasing dose of ferrate. The pH value of the solution had a great influence on the oxidation of

sulfadiazine and the reaction performed well in neutral and weak acid condition. The by-products of sulfadiazine oxidation by ferrate were analyzed by LC-HESI-MS-MS and the results suggested that a majority of sulfadiazine was not complete mineralized, but transformed into large-molecule products, which was in agreement with the results of TOC.

Key words: potassium ferrate; sulfadiazine; oxidation; pH value

近年来, 新型污染物——药物和个人护理用品 (PPCPs) 在水处理领域受到越来越多的关注。PPCPs 作为一类与人类生活密切相关的物质, 已在环境中大量存在并对人类健康造成一定的威胁。例如, 环境中的抗生素可以增加细菌耐药性、抑制细胞生长并对水生态系统造成负面影响^[1-3]。磺胺类抗生素是畜牧业和水产养殖业中的常用抗菌药物, 随着我国畜牧业的快速发展, 其作为兽药、渔药的使用量与日俱增并大量排入水体, 已是水体中最频繁检出的一类抗生素^[4]。

高铁酸钾是一种绿色强氧化剂, 在酸性条件下的氧化还原电位达到 +2.20 V, 高于其他所有应用于水处理工艺的氧化剂^[5]。高铁酸钾可以快速杀灭水中微生物, 有效去除内分泌干扰物、藻毒素、氯酚等难降解有机物, 且不会生成三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs)、溴酸盐等有害副产物, 其还原产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 无毒无害并具有絮凝和吸附功能^[6-7]。本文以磺胺嘧啶为目标污染物, 采用高铁酸钾对其进行氧化去除, 研究不同高铁酸钾投加量和不同 pH 值条件下高铁酸钾对磺胺嘧啶的去除效果, 并初步探讨该反应的矿化程度和降解机理, 从而为药物类污染水体处理提供一定理论依据和技术支持。

收稿日期: 2011-12-13

基金项目: 国家科技重大专项 (2008ZX07421-002); 国家“八六三”高技术研究发展计划 (2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究开发项目 (2009-K7-4)

第一作者: 马艳 (1986—), 女, 博士生, 主要研究方向为水处理理论与技术。E-mail: my041203@126.com

通讯作者: 高乃云 (1950—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与技术。E-mail: gaonaiyun@sina.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

高铁酸钾($w > 90\%$)和磺胺嘧啶($w > 99\%$)均购自美国 Sigma-Aldrich 公司. 试验所用缓冲溶液由分析纯的氢氧化钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硼酸钾配制而成. 流动相甲酸和乙腈均为色谱级, 甲酸溶液由超纯水配制. 试验用水均采用去离子水.

1.2 试验方法

高铁酸钾与磺胺嘧啶的反应在 150 mL 的玻璃锥形瓶中进行. 反应液 pH 值由磷酸缓冲溶液调节, 在磁力搅拌条件下向反应液中加入一定量的高铁酸钾, 在预定的反应时间点取样并加入少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠终止反应. 水样以 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min 后进行测定分析. 所有试验在室温($25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行.

1.3 磺胺嘧啶分析方法

1.3.1 HPLC 分析方法

磺胺嘧啶的浓度采用 Waters e2695-2489 高效液相色谱仪(紫外检测器)测定, 色谱柱为 Waters Bridge C18 色谱柱($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$). 流动相采用乙腈和质量分数为 0.1% 的甲酸溶液, 两者的体积比为 25 : 75; 流动相流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分析时间 6 min, 柱温 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测波长 270 nm.

1.3.2 LC-MS-MS 分析方法

利用高效液相色谱(Waters e2695 Separation Module)-质谱(Thermo Finnigan TSQ Quantum)对高铁酸钾氧化磺胺嘧啶所生成的产物进行分析, 色谱柱为 C18 柱(Thermo Basic C18, $150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$), 流动相为 A(乙腈)与 B(质量分数为 0.1% 的甲酸溶液), 采用梯度洗脱模式, 0~5 min, 流动相体积比维持在 $V_A : V_B = 1 : 99$, 之后 25 min A 相不断增加直至 $V_A : V_B = 80 : 20$, 并维持 5 min, 最后 3 min 流动相体积比返回至 $V_A : V_B = 1 : 99$, 检测时间共 38 min. 流动相流速 $300 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量为 $10 \text{ } \mu\text{L}$. 质谱电离源为加热型电喷雾电离正源(HESI), 电喷雾电压为 3 500 V, 鞘气压为 0.28 MPa, 辅助气压为 0.07 MPa, 离子传输毛细管温度为 $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3.3 TOC 分析方法

磺胺嘧啶矿化程度采用 TOC 浓度值来表征, 其浓度变化由 TOC-VCPH 仪(岛津)测定.

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾投加量对磺胺嘧啶去除效果的影响

在磺胺嘧啶初始浓度 c_0 为 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 高铁酸钾投加量范围为 $0.0125 \sim 0.1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应液 pH 值为 7.0 的条件下, 磺胺嘧啶相对浓度(c/c_0)随反应时间变化的曲线见图 1. 随着高铁酸钾投加量的增加, 磺胺嘧啶的去除率和反应速率均明显提高. 当高铁酸钾投加量为 0.0125, 0.0250, 0.0500, $0.1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 10 min 后, 磺胺嘧啶的去除率分别为 29.3%, 44.5%, 65.2%, 86.2%. 从结果还可以看出, 高铁酸钾投加量增加, 单位高铁酸钾去除磺胺嘧啶的能力下降, 由 $0.47 \text{ mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 下降为 $0.17 \text{ mmol} \cdot \text{mmol}^{-1}$, 这可能是因为高铁酸钾自身会分解, 当其投加量增大时, 高铁酸钾自分解加强^[8], 有效用于氧化磺胺嘧啶的比例降低.

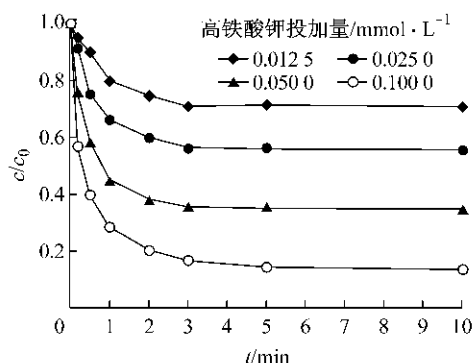


图1 高铁酸钾投加量对磺胺嘧啶去除效果的影响

Fig.1 Effect of different potassium ferrate dosages on sulfadiazine removal

2.2 pH 值对磺胺嘧啶去除效果的影响

磺胺嘧啶初始浓度为 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值范围为 5.0~9.0, 反应时间为 10 min, 反应液中高铁酸钾投加量为 $0.0500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同 pH 值时高铁酸钾对磺胺嘧啶的去除效果如图 2 所示. 由图 2 可知, 反应液 pH 值对高铁酸钾氧化磺胺嘧啶影响很大, 在中性和弱酸性条件下, 磺胺嘧啶的反应速率及去除率明显高于碱性条件, 反应液 pH 值为 7.0 时, 磺胺嘧啶的去除率最高. 这主要是由于 pH 值的变化会同时影响高铁酸钾的氧化能力和稳定性. 高铁酸钾在酸性条件下的氧化电位($E^{\circ} = 2.20 \text{ V}$)高于碱性条件($E^{\circ} = 0.72 \text{ V}$)^[5], 反应液 pH 值升高, 高铁酸钾氧化能力下降, 反应速率降低,

磺胺嘧啶的去除率下降。同时,高铁酸钾溶液稳定性随着 pH 值的降低而减小,当反应液 pH 值为 5.0~7.0 时,Fe(VI)主要以 HFeO_4^- 和 H_2FeO_4 存在(见式(1)~(3)),高铁酸钾不稳定,易发生自分解,从而使其对磺胺嘧啶的去除率降低。此外,高铁酸钾氧化磺胺嘧啶在 pH=7.0 时达到最优效果可能还与磺胺嘧啶本身性质有关,磺胺嘧啶的电离平衡常数 $\text{p}K_a$ 值在 6.5 左右,有研究表明^[8-9],离解状态的有机物更易被氧化去除,当 $\text{pH}>6.5$ 时,磺胺嘧啶离解程度较高,更易被高铁酸钾氧化。

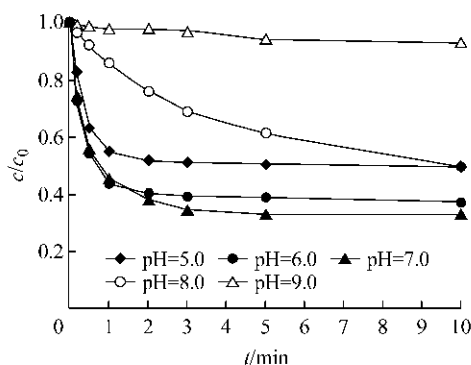
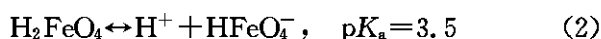
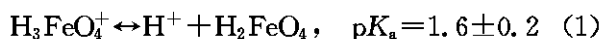


图 2 pH 值对磺胺嘧啶去除效果的影响
Fig.2 Effect of different pH values on sulfadiazine removal

2.3 高铁酸钾对磺胺嘧啶的矿化效果

在反应液 pH 为 7.0, 磺胺嘧啶初始浓度为 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 高铁酸钾投加量为 $0.050 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 10 min 内水样 TOC 相对浓度(TOC/TOC_0)的变化如图 3 所示。随着反应时间的增加, 磺胺嘧啶去除率显著上升, 但 TOC 浓度下降不明显, 说明高铁酸钾仅将磺胺嘧啶氧化成大分子有机物, 反应不彻底, 矿化程度较低。这可能是由于磺胺嘧啶结构稳定, 不易被氧化降解。曾有研究表明, 对于大部分的抗生素, 由于分子结构稳定性高, 因而很难得到完全矿化^[10]。在高铁酸钾氧化盐酸四环素的研究中也发现, 当盐酸四环素的去除率高于 70% 时, TOC 浓度下降率低于 15%^[11]。

2.4 高铁酸钾氧化磺胺嘧啶产物分析

利用 LC-HESI-MS-MS 对高铁酸钾氧化磺胺嘧啶的产物进行分析, 并由此分析与推测可能的氧化反应途径。图 4 为 LC-HESI-MS-MS 产物分析质谱图, 从图中可以看出, 高铁酸钾氧化磺胺嘧啶的产物主要是核质比(m/z)为 281 的物质。高铁酸钾在氧化磺胺嘧啶过程中, Fe(VI)并不是一步反应

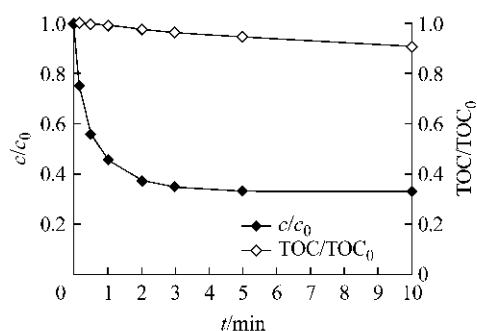


图 3 pH=7.0 时磺胺嘧啶去除率和 TOC 变化曲线
Fig.3 Sulfadiazine removal and total organic carbon (TOC) reduction with reaction time at pH 7.0

生成 Fe(III), 而是通过单电子转移步骤顺次生成 Fe(V), Fe(IV) 和 Fe(III)^[6,12], 磺胺嘧啶的氨基($-\text{NH}_2$)上所带电荷以单电子逐步转移至 Fe(VI), 生成亚硝基和 Fe(III)。亚硝基不稳定, 易被高铁酸钾氧化, 最终生成硝基, 主要反应过程见图 5。该反应过程与 Huang 等^[13]提出的高铁酸钾氧化苯胺存在的单电子转移反应机理相似。从产物分析结果可以看出, 高铁酸钾氧化磺胺嘧啶过程中, 主要攻击苯环上的氨基, 并没有打开具有稳定结构的嘧啶基团和苯环, 磺胺嘧啶仅转化为大分子产物, 矿化程度不高, 与氧化过程中反应液 TOC 浓度值下降幅度不大的结果一致。Sharma 等^[14]在研究高铁酸盐氧化磺胺类抗生素中也发现对于含有苯胺基的磺胺类抗生素, Fe(VI)主要氧化氨基, 无法打开苯环, 达不到彻底矿化的效果。

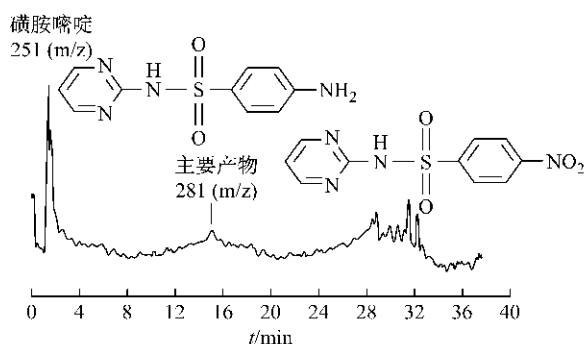


图 4 高铁酸钾氧化磺胺嘧啶产物分析的 LC-HESI-MS-MS 图
Fig.4 LC-HESI-MS-MS chromatograph of intermediate products of sulfadiazine oxidized by potassium ferrate

3 结论

(1) 高铁酸钾可以有效地去除水中的磺胺嘧啶。当反应液 pH 值为 7.0, 高铁酸钾投加量为

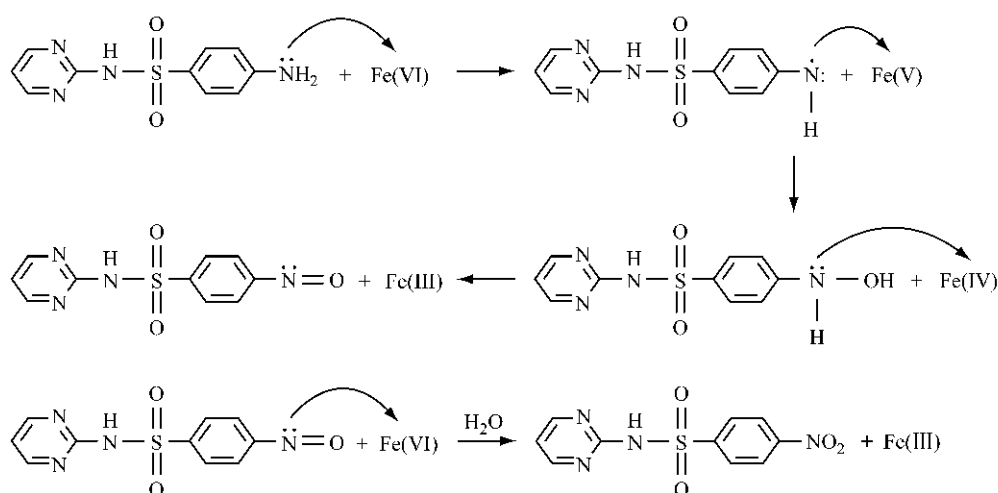


图5 高铁酸钾氧化磺胺嘧啶的反应途径推断

Fig.5 The proposed sulfadiazine degradation pathway by ferrate oxidation

0.100 0 mmol · L⁻¹时,反应 10 min 后 0.02 mmol · L⁻¹的磺胺嘧啶去除率达到 86.2%。

(2) 高铁酸钾投加量和反应液 pH 值对磺胺嘧啶去除效果有显著的影响。磺胺嘧啶的反应速率和去除率随高铁酸钾投加量的增大而提高,但由于投加量增大造成高铁酸钾自分解加强,从而使单位高铁酸钾去除磺胺嘧啶的能力下降。反应液 pH 值的变化同时会对高铁酸钾的氧化性和稳定性以及磺胺嘧啶的离解程度造成影响。在中性和弱酸性条件下,磺胺嘧啶的去除效果明显高于碱性条件;pH 值为 7.0 时,磺胺嘧啶去除率最高。

(3) 反应液 TOC 浓度值测定以及产物分析结果表明,高铁酸钾对磺胺嘧啶矿化程度不高。反应过程中,通过单电子转移,高铁酸钾主要氧化磺胺嘧啶结构中的氨基,并未打开嘧啶基团和苯环,磺胺嘧啶仅转化为大分子产物,降解不完全。

参考文献:

- [1] Pomati F, Castiglioni S, Zuccato E, et al. Effect of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(7): 2442.
- [2] Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment: a review—part I[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417.
- [3] Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment: a review—part II[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 435.
- [4] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999 – 2000: a national reconnaissance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(6): 1202.
- [5] Jiang J Q. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 617.
- [6] Sharma V K. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(2): 143.
- [7] 马艳,高乃云,楚文海,等. 高铁酸钾及其联用技术在水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2010, 36(1): 10.
MA Yan, GAO Naiyun, CHU Wenhai, et al. Application of potassium ferrate and hyphenated techniques in water treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(1): 10.
- [8] Li C, Li X Z, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 537.
- [9] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds[J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 185.
- [10] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, et al. Fate of endocrine disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(17): 6649.
- [11] 马艳,高乃云,李聪. 高铁酸钾去除饮用水源中盐酸四环素试验研究[J]. *土木建筑与环境工程*, 2010, 32(4): 108.
MA Yan, GAO Naiyun, LI Cong. Removal of tetracycline hydrochloride from drinking water source by potassium ferrate [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2010, 32(4): 108.
- [12] Sharma V K. Oxidation of inorganic compounds by ferrate(VI) and ferrate(V): one-electron and two-electron transfer steps [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(13): 5148.
- [13] Huang H, Sommerfeld D, Dunn B C, et al. Ferrate (VI) oxidation of aniline[J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 2001, 8:1301.
- [14] Sharma V K, Mishra S K, Nesnas N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) [Fe^{VI}O₄²⁻] [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(23): 7222.