

# Fenton 氧化法对磺胺类抗生素的降解动力学

符荷花 陈 猛\* 熊小京

(厦门大学环境与生态学院, 厦门 361005)

**摘要** 采用 Fenton 氧化法同时降解水溶液中磺胺吡啶 (SPY)、磺胺二甲基嘧啶 (SMZ) 和磺胺甲噁唑 (SMX)。系统考查了初始  $H_2O_2$  浓度、 $Fe^{2+}$  浓度、pH 对 3 种磺胺类抗生素降解性能的影响。结果表明 3 种磺胺类抗生素被完全降解的最佳 Fenton 氧化条件是:  $H_2O_2$  浓度为 2.0 mmol/L,  $Fe^{2+}$  浓度为 0.10 mmol/L, pH 为 3.0~3.5, 反应时间为 20 min。Fenton 试剂对 3 种磺胺类抗生素的降解符合一级反应动力学, 速度常数为 0.0318~0.2002  $min^{-1}$ 。

**关键词** Fenton 氧化法 磺胺类抗生素 动力学模拟

中图分类号 X523 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)03-0972-05

## Kinetics of degradation of sulfonamides by Fenton process

Fu Hehua Chen Meng Xiong Xiaojing

(College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The degradability of sulfapyridine, sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution with Fenton process was investigated using different parameters, such as pH value,  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  concentrations. The result showed that the optimum Fenton oxidation conditions for complete removal of sulfamethoxazole, sulfapyridine and sulfamethazine simultaneously were  $H_2O_2$  concentration of 2.0 mmol/L,  $Fe^{2+}$  concentration of 0.10 mmol/L, pH of 3.0 to 3.5 and reaction time of 20 min. Fenton degradation followed a first-order kinetic model with reaction constant of 0.0318 to 0.2002  $min^{-1}$ .

**Key words** Fenton oxidation; sulfonamides; kinetics modeling

磺胺类抗生素是含对氨基苯磺酰胺结构抗生素, 广泛存在于医院废水、污水处理厂、地表水等水体中, 残留水平最高值 0.10~5.0  $\mu g/L$ , 其中磺胺甲噁唑、磺胺二甲基嘧啶、磺胺吡啶检测频率较高<sup>[1-6]</sup>。磺胺类抗生素长期存在于环境中会导致化学药物污染, 可能诱导微生物产生抗生素抗性基因, 危害生态环境和人类健康。因此, 对磺胺类抗生素降解工艺的研究已成为环保领域的研究热点。

Ingerslev 等<sup>[7]</sup>研究了活性污泥对磺胺类抗生素的降解性能, 发现多种磺胺类抗生素很难被生物降解。Fenton 氧化法是利用  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  反应产生羟基自由基氧化分解作用, 对多种难生物降解污染物具有较好的去除效果<sup>[8]</sup>。Ay 等<sup>[9]</sup>得出 Fenton 试剂完全氧化阿莫西林的最佳条件是  $H_2O_2: Fe^{2+}$ : 阿莫西林的浓度比为 255: 25: 105  $mg/L$ 。Emad Elmolla 等<sup>[10]</sup>研究发现, Fenton 试剂对阿莫西林的最佳降解条件为 COD:  $H_2O_2$ :  $Fe^{2+}$  的摩尔比为 1: 3: 0.3, pH 为

3 和反应时间为 60 min, COD 与 DOC 去除率分别为 84% 和 54%。Dirany 等<sup>[11]</sup>研究表明, 电-Fenton 法对磺胺甲噁唑降解反应符合拟一级动力学, García-Galán 等<sup>[12]</sup>研究发现, 光降解法对磺胺吡啶与磺胺二甲基嘧啶的降解反应也符合拟一级动力学。由于污染水体中的抗生素多以混合态形式存在, 因此, 研究几种抗生素共存条件的降解反应动力学特性非常必要。

本研究拟采用 Fenton 氧化法, 以磺胺吡啶、磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑为代表性磺胺类抗生素, 通过系统考查 pH、 $H_2O_2$  浓度、 $Fe^{2+}$  浓度对混合态的 3 种磺胺类抗生素降解性能影响, 确立最佳反应条件; 通过降解反应动力学模拟, 探讨 Fenton 法

基金项目: 福建省自然科学基金(2012J01048); 中国科学院城市环境研究所开放基金(KLUEH201306)

收稿日期: 2012-12-17; 修订日期: 2013-01-21

作者简介: 符荷花(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水污染控制技术。E-mail: fhehua@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: mengchen@xmu.edu.cn

对3种磺胺类抗生素的降解动力学特性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

抗生素磺胺吡啶、磺胺二甲基嘧啶与磺胺甲噁唑的纯度为99%以上(Sigma-Aldrich 购置), 它们的分子结构如表1所示。甲醇、乙腈为色谱纯(Tedia 购置)。七水合硫酸亚铁、30%过氧化氢、氢氧化钠、硫酸均为分析纯(广东西陇化工购置)。实验用水为Milli-Q水(Millipore, USA)。

### 1.2 实验仪器

高效液相色谱(LC-20AB, SPD-M20A 检测器, SIL-20A 自动进样器, 日本岛津), C18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm, WondaSil), pH 计(Lab850, SCHOTT) 旋转蒸发仪(N-10001, 上海爱郎仪器), 循环水式真空泵(SHZ-DC, 巩义市予华仪器)。

### 1.3 操作方法

3种磺胺目标物(SPY, SMZ, SMX) 储备液100 mg/L, 4℃ 冰箱保存。每次实验前即时配制50 mmol/L Fe<sup>2+</sup> 和500 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液。

每次实验取100 mL 烧杯, 置于磁力搅拌器, 加需要量磺胺目标物储备液, 加Milli-Q水配制所需浓度, 磁力搅拌均匀。用0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.2 mol/L NaOH) 调节pH。先加入Fe<sup>2+</sup>, 磁力搅拌均匀, 再加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液同时开始计时, 按照设定的时间间隔取样。取样前在取样管中预先加入0.1 mol/L NaOH 溶液, 使取样后的溶液pH > 10, 以终止Fenton

反应<sup>[10]</sup>, 保证取样瓶中的磺胺不被继续氧化。实验温度为(25 ± 2)℃。反应体积为50 mL(含加入Fe<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的体积)。因素影响实验条件是: 反应液中混合态的3种磺胺设定初浓度均为10 mg/L。

(1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量影响: Fe<sup>2+</sup> 浓度0.10 mmol/L, pH 3.0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度0.0 ~ 3.0 mmol/L, 反应时间为0 ~ 60 min。

(2) Fe<sup>2+</sup> 投加量影响: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度2.0 mmol/L, pH 3.0, Fe<sup>2+</sup> 浓度0.0 ~ 0.20 mmol/L, 反应时间为30 min。

(3) 初始pH影响: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度2.0 mmol/L, Fe<sup>2+</sup> 浓度0.10 mmol/L, pH 值为2.5 ~ 5.0(pH为投加Fenton试剂后的实测值) 反应时间为30 min。

### 1.4 分析方法

3种磺胺目标物(SPY, SMZ, SMX) 浓度采用高效液相色谱法(HPLC) 测定。色谱柱条件: 柱温20℃, 流动相为0.1% (m/v) 甲酸乙腈和0.1% (m/v) 甲酸水, 流速为1.0 mL/min, 进样量20 μL, 检测波长270 nm。

本研究中降解率计算公式  $(C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$ , 式中: C<sub>0</sub> 和 C<sub>t</sub> 分别为磺胺目标物在反应开始和 t 时刻的实测浓度值。

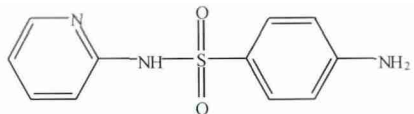
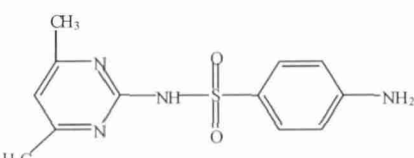
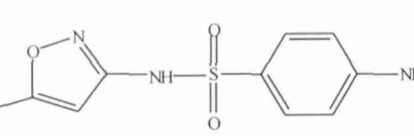
## 2 结果与讨论

### 2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对磺胺降解性能的影响

图1反映出不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度条件下磺胺甲噁唑(SMX) 的降解率时间变化。可以看出, 当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度低于1.5 mmol/L时, SMX降解率在10 min时迅

表1 3种磺胺分子式与结构式

Table 1 Molecular and structures of three kinds of sulfonamides

物质	缩写	分子式	分子量	结构式
磺胺吡啶	SPY	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	253.28	
磺胺二甲基嘧啶	SMZ	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	278.32	
磺胺甲噁唑	SMX	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	249.29	

速增至 50% 左右,之后呈缓慢上升趋势,在 60 min 时达到最大值;而当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度大于 1.5 mmol/L 时,在 10 min 时迅速增至 65% 左右,在 30 min 时达到最大值。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度大于 2.0 mmol/L 时,降解率增加不明显,可能原因是  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过量时发生分解<sup>[13]</sup>。考虑到经济性,认为最佳  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加浓度为 2.0 mmol/L。

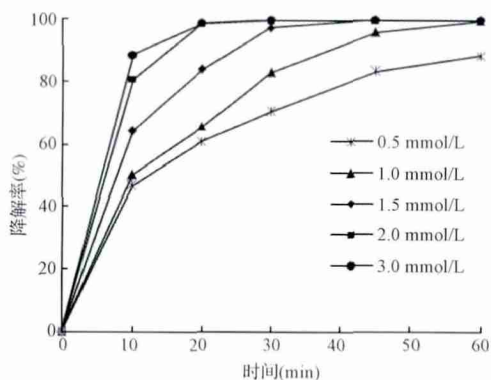


图1 不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度条件下 SMX 的降解率随时间的变化

Fig. 1 Change of SMX degradations efficiency at various  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations with time

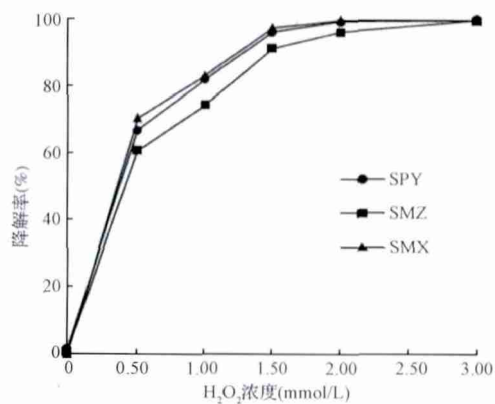


图2 3种磺胺的降解率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的关系

Fig. 2 Relationship between  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and degradation efficiency of three kinds of sulfonamides

图2反映出3种磺胺(SPY, SMZ, SMX)反应30 min的降解率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的关系。可以看出,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度低于 1.5 mmol/L 时,同一  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度下,磺胺甲噁唑与磺胺吡啶的降解率均高于磺胺二甲基嘧啶。由于3种磺胺所持特征官能团化学不稳定性顺序为异恶唑环 > 吡啶环 > 4,6-二甲基嘧啶环,可以认为,含化学不稳定性较强的特征官能团更容易被羟基自由基氧化分解。Trovó 等<sup>[14]</sup>在研究光-Fen-

ton 法对磺胺甲噁唑的降解机理中发现,羟基自由基更易与磺胺甲噁唑结构中异恶唑环作用,表明异恶唑环因其化学不稳定性较高而容易被 Fenton 试剂降解。而当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度超过 2.0 mmol/L 时,3种磺胺的降解率均能达到了 95% 以上,表明该  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度条件下所产生的羟基自由基可同时满足3种磺胺分解的需要。

## 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对磺胺降解性能的影响

图3反映出3种磺胺(SPY, SMZ, SMX)降解率与  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的关系。可以看出,当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.05 mmol/L 时,3种磺胺的降解率均接近 80%,当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度大于 0.10 mmol/L 时,3种磺胺均可同时被完全降解,可以认为  $\text{Fe}^{2+}$  的最佳投加浓度是 0.10 mmol/L。 $\text{Fe}^{2+}$  浓度变化对3种磺胺的降解性能的影响趋势表明, $\text{Fe}^{2+}$  浓度对磺胺类抗生素的氧化效果不受其分子结构的影响。

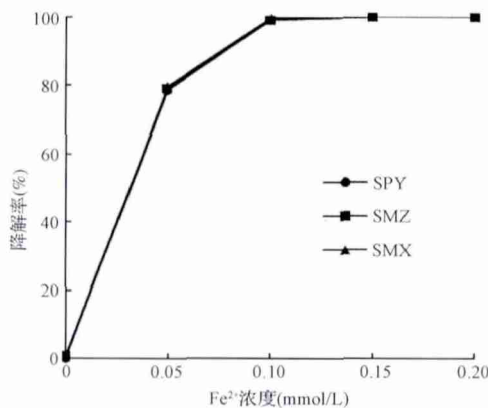


图3 3种磺胺的降解率与  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的关系

Fig. 3 Relationship between  $\text{Fe}^{2+}$  concentration and degradation efficiency of three kinds of sulfonamides

## 2.3 pH 值对磺胺降解性能的影响

图4反映出3种磺胺(SPY, SMZ, SMX)降解率与 pH 的关系。可以看出,3种磺胺的降解率在 pH 为 2.5 时仅为 50%,而在 pH 为 3.0~3.5 时均可达到 100%,而当 pH 为 4.0 和 5.0 时分别降至 90% 和 80%。可见 Fenton 对磺胺降解反应的最佳 pH 值在 3.0~3.5,而最经济 pH 值为 4.0。该结果与 Elmolla 等<sup>[10]</sup>, Kavitha 等<sup>[13]</sup> 及 Homem 等<sup>[15]</sup> 的研究报道取得一致。

## 2.4 降解反应动力学研究

认为 Fenton 降解磺胺反应体系为均相反应,假定该降解动力学可采用一级或二级反应速度模型表达,其方程式为:

$$-r_A = k \cdot C_A \quad (1)$$

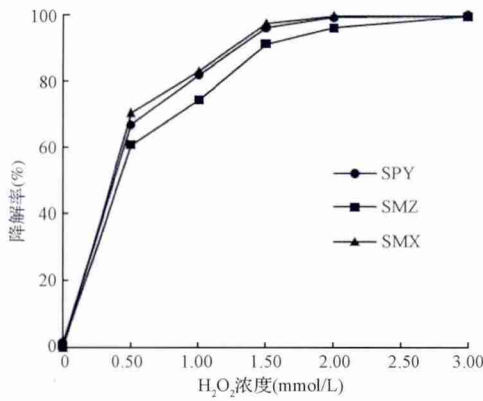


图 4 3 种磺胺的降解率与 pH 的关系

Fig. 4 Relationship between  $\text{Fe}^{2+}$  concentration and degradation efficiency of three kinds of sulfonamides

$$-r_A = k \cdot C_A^2 \quad (2)$$

分别对 (1) 和 (2) 式积分可得到如下浓度与时间的关系式:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt} \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (4)$$

式中:  $k$  为反应速度常数,  $C_{A0}$  为目标物初始浓度 (mg/L),  $C_A$  为  $t$  时刻为目标物浓度,  $t$  为反应时间 (min)。

均方误差 (MSE) 的计算式:

$$\text{MSE} = \sqrt{\sum (C_{A\text{exp}} - C_{A\text{cal}})^2 / N} \quad (5)$$

式中:  $C_{A\text{cal}}$  与  $C_{A\text{exp}}$  分别代表用动力学模型算出的目标物浓度和实测目标物浓度。

通过用 (3) 和 (4) 式分别对  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度影响实验数据进行模拟, 关联出的反应速度常数  $k$ 、相关系数  $R^2$ 、方差 MSE 等列于表 2。可以看出, 不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度下 3 种磺胺的一级反应模型  $R^2$  均大于 0.95, MSE 均小于 1, 模型值的关联性较大。仅  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 0.5 mmol/L 时 3 种磺胺的二级反应模型  $R^2$  在 0.95 左右, 其他  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的二级反应模型  $R^2$  在 0.7 ~ 0.9 之间, 模型值的关联性较小, 说明三者 Fenton 降解过程更符合一级反应动力学。此外, 一级反应速度常数  $K_1$  范围为 0.0318 ~ 0.2002  $\text{min}^{-1}$ , 3 种磺胺的  $K_1$  均随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增加而增大。同一  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度条件下 SPY 和 SMZ 的  $K_1$  相近, 而 SMX 的  $K_1$  高于前两者, 表明 SMX 降解反应速度更快。3 种磺胺一级和二级反应模型计算值和实测值如图 5

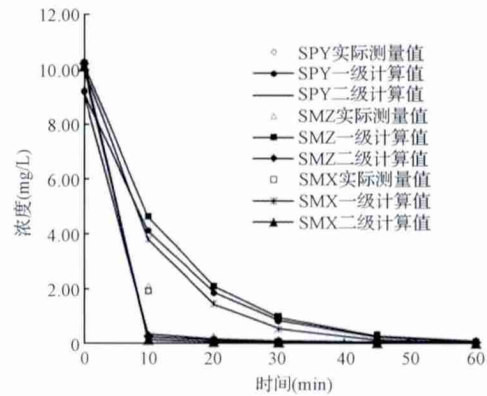


图 5 3 种磺胺动力学模型计算值与实测值的比较

Fig. 5 Comparison of calculated data with experimental data for three kinds of sulfonamides

表 2 不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度条件下动力学模拟结果与模型参数

Table 2 Kinetic modeling results and parameters at various  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations

$\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度 (mmol/L)	目标物	一级动力学			二级动力学		
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	MSE	$K_2$ ( $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ )	$R^2$	MSE
0.5	SPY	0.0318	0.9734	0.9315	0.0115	0.9552	0.4830
	SMZ	0.0339	0.9805	0.7686	0.0138	0.9632	0.5613
	SMX	0.0348	0.9807	0.7551	0.0149	0.9597	0.5869
1.0	SPY	0.0762	0.9742	0.5181	0.1754	0.6564	2.0062
	SMZ	0.0792	0.9543	0.6274	0.2373	0.6038	2.0370
	SMX	0.0895	0.9453	0.7530	0.5787	0.5787	2.0449
1.5	SPY	0.0762	0.9742	0.5181	0.1754	0.6564	2.0062
	SMZ	0.0792	0.9543	0.6274	0.2373	0.6038	2.0370
	SMX	0.0895	0.9453	0.7530	0.5787	0.5787	2.0449
2.0	SPY	0.1643	0.9833	0.0838	0.4166	0.8556	0.6835
	SMZ	0.1633	0.9852	0.0834	0.3669	0.8508	0.7520
	SMX	0.2002	0.9852	0.2359	1.0190	0.7858	0.75028

所示。可见3种磺胺的Fenton降解过程更符合一级反应动力学。Dirany等<sup>[10]</sup>的研究表明,SMX电-Fenton降解符合拟一级动力学,速度常数 $K_1$ 为 $0.048 \sim 0.583 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 > 0.99$ )。本研究SMX的一级反应速度常数 $K_1$ 值 $0.0348 \sim 0.2002 \text{ min}^{-1}$ 正好在其范围内。García-Galún等<sup>[11]</sup>的研究表明,SMZ和SPY光降解符合一级动力学,速度常数 $K_1$ 值分别为 $0.00183$ 和 $0.00105 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2$ 为 $0.997$ 和 $0.979$ )。而本研究的SMZ和SPY一级反应速度常数 $K_1$ 为 $0.0318 \sim 0.1643 \text{ min}^{-1}$ ,说明Fenton对SMZ和SPY的氧化作用强于光降解反应。

### 3 结论

(1) Fenton试剂可完全降解磺胺甲噁唑、磺胺二甲基嘧啶和磺胺吡啶,其最佳反应条件是: $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度为 $2.0 \text{ mmol/L}$ , $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为 $0.10 \text{ mmol/L}$ ,pH为 $3.0 \sim 3.5$ ,反应时间为 $30 \text{ min}$ 。

(2) 磺胺吡啶、磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑的Fenton降解符合一级反应动力学,速度常数为 $0.0318 \sim 0.2002 \text{ min}^{-1}$ 。

(3) 动力学模拟的磺胺甲噁唑的Fenton反应速度较大于磺胺吡啶和磺胺二甲基嘧啶。

### 参考文献

- [1] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征. 生态环境, 2007, 16(2): 384-388  
Ye Jipeng, Zou Shichun, Zhang Gan, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, south China. Ecology and Environmental Sciences, 2007, 16(2): 384-388 (in Chinese)
- [2] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素. 分析化学, 2008, 36(7): 954-958  
Li Yanwen, Mo Cehui, Zhao Na, et al. Determination of sulfonamides antibiotics in water and soil using high performance liquid chromatography. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(7): 954-958 (in Chinese)
- [3] 常红, 胡建英, 王乐征, 等. 城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究. 科学通报, 2008, 53(2): 159-164  
Chang Hong, Hu Jianying, Wang Lezheng, et al. Occurrence of sulfonamides antibiotics in sewage treatment plants. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(2): 159-164 (in Chinese)
- [4] Watkinson A. J., Murby E. J., Kolpin D. W., et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. Science of the Total Environment, 2009, 407(8): 2711-2723
- [5] Chang X., Meyer M. T., Liu X., et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1444-1450
- [6] Brown K. D., Kulis J., Thomson B., et al. Occurrence of antibiotics in hospital, residential and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. Science of the Total Environment, 2006, 366(2): 772-783
- [7] Ingerslev F., Halling Sørensen B. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, 19(10): 2467-2473
- [8] 包木太, 王娜, 陈庆, 等. Fenton法的氧化机理及在废水处理中的应用进展. 化工进展, 2008, 27(5): 660-665  
Bao Mutai, Wang Na, Chen Qing, et al. Oxidation mechanism and application progress of Fenton process in wastewater treatment. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(5): 660-665 (in Chinese)
- [9] Ay F., Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 622-627
- [10] Elmolla E., Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 666-672
- [11] Dirany A., Sirés I., Oturan N., et al. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. Chemosphere, 2010, 81(5): 594-602
- [12] García-Galún M. J., Díaz-Cruz M. S., Barceló D. Kinetic studies and characterization of photolytic products of sulfamethazine, sulfapyridine and their acetylated metabolites in water under simulated solar irradiation. Water Research, 2012, 46(3): 711-722
- [13] Kavitha V., Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. Water Research, 2005, 39(13): 3062-3072
- [14] Trovó A. G., R. F. P. Nogueira, Agüera A., et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. Water Research, 2009, 43(16): 3922-3931
- [15] Homem V., Alves A., Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. Science of the Total Environment, 2010, 408(24): 6272-6280