

二氧化锰体系中环丙沙星的氧化转化研究

廖汝娥^{1,2}, 于志强^{1*}, 高娜³, 彭平安¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 佛山市高明区环境保护科学研究所, 广东 佛山 528500

摘要: 为了更全面的了解环丙沙星在自然界中的环境化学行为, 采用批处理实验方法研究了环丙沙星在二氧化锰作用下的氧化转化过程, 并讨论了溶液的 pH 对反应的影响。结果表明, 在二氧化锰的条件下, 环丙沙星的质量浓度在 1 周内检测没有明显的变化。在二氧化锰存在的条件下, 环丙沙星对二氧化锰的氧化作用具有较强的反应感受性。pH 一定的条件下, 当环丙沙星相对过量时, 环丙沙星去除率随自身质量浓度的增大而减小, 随二氧化锰质量浓度的增大而增大。此外, 随着溶液 pH 值由 3.5 升至 5.9 时, 环丙沙星的去除率显著上升。

关键词: 氧化转化; 环丙沙星; 二氧化锰; 去除率

中图分类号: X131

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2011) 06-07-1143-04

喹诺酮类抗生素作为一种广谱廉价的抗菌药而广泛应用于人类和动物疾病的治疗及预防, 或者被用作禽畜的生长促进剂。由于其大量广泛使用, 近年来许多研究证实喹诺酮类药物广泛存在于环境介质中^[1-2], 并可能由此一定程度上改变土壤、水环境微生物结构, 导致细菌抗药性增强、抗病菌种的出现, 对生态系统安全和人类健康形成潜在的风险^[3]。因此, 客观的评价喹诺酮类抗生素对生态系统和人体健康的潜在风险, 了解它们在环境中的命运非常重要。作为抗生素类化合物, 喹诺酮类药物相当抵制由微生物引起的生物降解^[4-5], 而吸附到土壤、沉积物或者溶解的有机物是喹诺酮类药物的一个重要的赋存状态^[6-8]。

锰氧化物是土壤、沉积物和湖泊、海洋等自然环境中的常见矿物组分, 具有较大的表面积和较高的氧化还原电势^[9-10], 是环境中活性较高的反应体系之一。大量研究表明 MnO₂ 对进入环境中的多种污染物, 如酚类、苯胺等具有降解作用^[11-13]。针对这一特性, 本文选取喹诺酮类抗生素中正在广泛使用的环丙沙星为对象, 研究其在二氧化锰氧化作用下的非生物氧化转化反应的动力学, 并讨论 pH 值对反应动力学的影响。

1 材料与方法

1.1 反应试剂与材料

环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 购于 Sigma-Aldrich 公司(99%)。HPLC 级的甲醇、甲酸、乙氧、冰乙酸购于 Merck 公司。分析纯的醋酸钠和氯化钠购于广州试剂厂。二氧化锰购于 Acros Organics 公

司, X-衍射扫描得知其晶体位向(d)为 0.242、0.212、0.164、0.143 nm, 表明该二氧化锰的结晶性很差。用 BET 法测得其比表面积是 73.6 m²·g⁻¹。所有的化学药品和试剂没有作进一步的纯化处理, 直接使用。水为 Millipore Milli-Q 水净化系统生产的超纯水。实验所用的玻璃器皿经洗液洗后, 烘干, 部分至于 450 °C 马弗炉中烧 4 h。实验中所用的缓冲液 (pH 3.5~5.9) 由不同比例的乙酸和乙酸钠溶液配制, 并用 0.01 mol·L⁻¹ 氯化钠调节溶液的离子强度。

1.2 实验方法

实验反应器是带聚四氟乙烯内垫盖子的棕色螺旋玻璃瓶(15 mL)。实验采用了批处理实验方法, 每个反应时间有两个平行样品, 确保实验数据具有重复性。

实验流程如下: 称取一定量(2.5~5.0 mg)MnO₂ 于样品瓶中, 随后加入 10 mL 初始质量浓度为 1~3 mg·L⁻¹ 的 CIP 水溶液, 旋紧盖子后, 立刻将样品瓶置于 25 °C 恒温振荡器(哈尔滨东联技术开发有限公司, HZQ-Q), 200 r·min⁻¹ 避光平动震荡。依照预定的时间取出 2 个平行样, 待样品高速离心(3 000 r·min⁻¹)后, 抽取上清液进行高效液相色谱(HPLC)分析。

1.3 分析方法

CIP 的质量浓度采用 Agilent 1100 型高效液相色谱测定, 色谱柱: Zorbax Eclipse XRD C₁₈ (250×4.6 mm i.d., 5.0 μm); 流动相: V(乙氧): V(0.1% 甲酸水溶液)=20:80; 流速为 0.6 mL·min⁻¹; 荧光检测器: 激发波长为 278 nm, 发射波长为 450 nm, 在此液

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40573060)

作者简介: 廖汝娥 (1983 年生), 女, 博士研究生, 研究方向为毒害有机物的非生物转化。E-mail: lre-3660508@163.com

*通信作者: 于志强, 男, 研究员, 博导, 主要研究方向为新型污染物的环境行为及早期健康效应研究。E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn

收稿日期: 2011-05-16

相条件下, CIP 的保留时间为 6.0 min。

2 结果与讨论

2.1 氧化转化动力学的探讨

CIP 在二氧化锰氧化作用下的转化动力学如图 1 所示。当体系内无 MnO_2 时, CIP 质量浓度在一周内检测没有明显变化, 表明该反应体系没有光降解、微生物降解等其他反应发生。当 MnO_2 存在时, CIP 在反应初始的 0.5 h 内转化速率较快, 之后逐渐趋于平缓, 此类现象也在二氧化锰引发的诸如酚类、胺类等化合物的其他氧化降解体系中常见^[12,14-18]。原因在于: 反应一段时间后, 锰氧化物表面的吸附位大部分被中间产物以及 Mn^{2+} 所占据, 导致 CIP 吸附到 MnO_2 表面的几率下降^[14]; 另外, 随着反应的进行, 体系中的 Mn^{2+} 逐渐增加, 致使 MnO_2 表面的氧化还原电位下降, 亦会减缓转化反应的速率^[19]。因此, 锰氧化物界面有机污染物的转化研究中, 主要集中在反应开始时转化较快的阶段^[20]。本研究中, 选取反应较快的 0.5 h 时间段, 计算 CIP 的去除率, 再利用去除率来研究反应体系内部因素的影响。

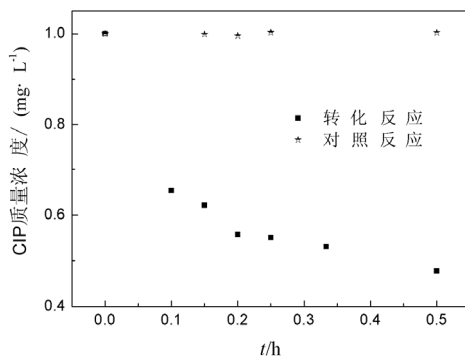


图 1 pH=5.0 时, 环丙沙星在二氧化锰作用下的转化反应进程

Fig. 1 Time course of CIP transformation by MnO_2 at pH 5.0

2.2 MnO_2 剂量对反应的影响

我们考察了不同剂量 MnO_2 对环丙沙星去除率的影响。根据文献^[9-10]可知, MnO_2 引发的非生物氧化降解反应, 通常是毒害有机污染物吸附到 MnO_2 表面, 形成表面复合体, 再在复合体内发生电子转移作用。其氧化降解反应的速率通常由毒害污染物的理化性质(如 K_{ow} , pK_a 等)和矿物表面的氧化活性点决定。文献报道每 m^2 的 MnO_2 含有 8×10^{18} 个活性的 Mn 原子^[21]。本实验中所用的 MnO_2 测定的比表面积为 $73.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 因此每 mg 的 MnO_2 应含有 $9.78 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ 的反应活性点。在本实验中, 即使当环丙沙星的初始质量浓度最大为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相应 MnO_2 的初始质量浓度最小为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 10 mL 的反应体系中含有约 $9.05 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ 的 CIP 分子和 $2.45 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ 的活性 Mn 原子。理论上本实验中

的任意一种反应下都有足够的 MnO_2 表面活性点供 CIP 反应, 但随着反应的进行, MnO_2 表面性质的改变, 导致 MnO_2 的量相对不足, 而 CIP 相对过量。从表 1 中可以看出, MnO_2 的剂量显著影响体系中环丙沙星的去除率。在实验的剂量范围内, 表现出相同的规律。当 CIP 的质量浓度保持 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不变时, MnO_2 的质量浓度从 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其去除率从 28.8% 增加到 46.9%, CIP 的去除率明显随着 MnO_2 剂量的增大而上升。由于 MnO_2 氧化 CIP 同样是表面反应, 增加二氧化锰的量, 能增加可供 CIP 利用的 MnO_2 表面活性位, 更有利于 CIP 在 MnO_2 表面的吸附和转化。

表 1 CIP 在 MnO_2 氧化作用下 0.5 h 去除率百分比
Table 1 The removal rate of CIP oxidation by MnO_2 in 0.5 h

Run	pH	$\rho(\text{MnO}_2)$ /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{CIP})$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CIP removal /%
CIP				
1	5.0	0.25	1	30.5
	5.0	0.25	2	29.3
	5.0	0.25	3	28.8
2	5.0	0.35	1	36.4
	5.0	0.35	2	33.2
	5.0	0.35	3	30.4
3	5.0	0.5	1	52.2
	5.0	0.5	2	51.6
	5.0	0.5	3	46.9
MnO_2				
	5.0	0.25	1	30.5
	5.0	0.35	1	36.4
	5.0	0.5	1	52.2
pH				
	3.5	0.5	1	20.3
	4.1	0.5	1	27.9
	5.0	0.5	1	52.2
	5.9	0.5	1	60.7

2.3 CIP 初始质量浓度对反应的影响

CIP 的初始质量浓度影响其转化反应速率, 其结果如表 1 所示。可以看出, 当 MnO_2 质量浓度保持 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 不变, CIP 的质量浓度从 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CIP 的去除率从 52.2% 降至 46.9%, CIP 去除率随着 CIP 初始质量浓度的增大表现为减小, 表明此时 CIP 是过量的。这可能是在此体系 pH 条件下, CIP 能强烈吸附到 MnO_2 表面, 随着 CIP 初始质量浓度的增加, 吸附到二氧化锰表面的 CIP 的几率增加, 使得实际参与 CIP 反应表面活性点不断减少, 从而减慢了反应速率。

2.4 pH 对 MnO_2 氧化转化 CIP 的影响

表 1 列出了 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnO_2 在不同 pH 时降解 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CIP 的实验结果。从表中可以看出, pH 值

对 CIP 去除率的影响较为明显, 去除率随着 pH 的降低而降低($\text{pH } 5.9 > \text{pH } 5.0 > \text{pH } 4.1 > \text{pH } 3.5$)。这主要是因为 pH 值影响 CIP 在反应体系中的赋存状态。 MnO_2 引发的氧化降解反应通常需要化合物首先以分子状态吸附到矿物表面, 进而在表面产生自由基进行聚合等反应^[15]。若化合物在一定 pH 反应体系中部分或全部以离子状态存在, 则会导致氧化降解反应减缓或不发生。由于 CIP 的电离常数 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 为 5.46~6.2, $\text{pK}_{\text{a}2}$ 为 7.67~8.8, 因此它在本实验体系中的主要存在形式随着 pH 的增加由阳离子转换成两性离子(图 2), 从而使 CIP 吸附到 MnO_2 表面的量增大, 造成水相中的 CIP 去除率较高。

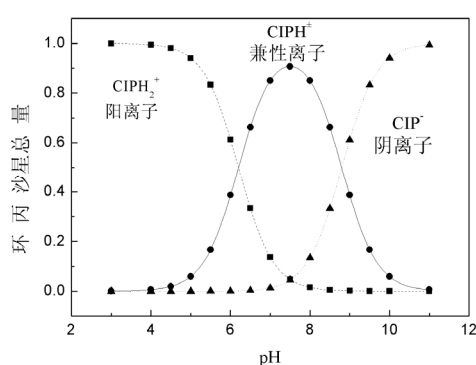


图 2 不同 pH 下环丙沙星分子形态

Fig. 2 pH-dependant speciation of ciprofloxacin

3 结论

CIP 对 MnO_2 氧化作用具有较强的反应感受性。在 pH 一定的条件下, 当 CIP 相对 MnO_2 过量时, CIP 去除率随 MnO_2 初始质量浓度的增大而增大, 随自身质量浓度的增大而减小。溶液的 pH 值影响 CIP 在水相中的赋存状态, 从而影响 CIP 的去除率。在酸性条件 pH 3.5~5.9 下, CIP 去除率随着 pH 的增加而上升。

参考文献:

- [1] GOLET E M, ALDER A C, HARTMANN A, et al. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in solid-phase extraction urban wastewater by and liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(15): 3632-3638.
- [2] GOLET E M, ALDER A C, GIGER W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(17): 3645-3651.
- [3] 周雪飞, 代朝猛, 张亚雷, 等. 水体环境中氟喹诺酮类药物的污染现状及分析方法[J]. 化工环保, 2008, 6: 505-508. ZHOU Xuefei, DAI Chaomeng, ZHANG Yalei, et al. Pollution status of fluoroquinolones in water environment and their analysis methods[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008, 6: 505-508.
- [4] AL-AHMAD A, DASCHNER F D, KUMMERER K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, 37(2): 158-163.
- [5] KÜMMERER K, AL-AHMAD A, MERSCH-SUNDERMANN V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test[J]. Chemosphere, 2000, 40(7): 701-710.
- [6] TOLLS J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(17): 3397-3406.
- [7] NOWARA A, BURHENNE J, SPITELLER M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(4): 1459-1463.
- [8] LÜTZHÖFT H C H, VAES W H J, FREIDIG A P, et al. 1-Octanol/water distribution coefficient of oxolinic acid: influence of pH and its relation to the interaction with dissolved organic carbon[J]. Chemosphere, 2000, 40(7): 711-714.
- [9] STONE A T, MORGAN J J. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 2. Survey of the reactivity of organics[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(8): 617-624.
- [10] STONE A T, MORGAN J J. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone[J]. Environmental Science & Technology, 1984, 18(8): 450-456.
- [11] ZHANG H C, HUANG C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(11): 2421-2430.
- [12] ZHAO L, YU Z Q, PENG P A, et al. Oxidation kinetics of pentachlorophenol by manganese dioxide[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(11): 2912-2919.
- [13] LAHA S, LUTHY R G. Oxidation of aniline and other primary aromatic-amines by manganese-dioxide[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(3): 363-373.
- [14] KLAUSEN J, HADERLEIN S B, SCHWARZENBACH R P. Oxidation of substituted anilines by aqueous MnO_2 : Effect of co-solutes on initial and quasi-steady-state kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(9): 2642-2649.
- [15] ZHANG H C, HUANG C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4474-4483.
- [16] ZHANG H C, HUANG C H. Reactivity and transformation of antibacterial N-oxides in the presence of manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 593-601.
- [17] ZHAO L, YU Z Q, PENG P A, et al. Oxidative transformation of tetrachlorophenols and trichlorophenols by manganese dioxide[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(6): 1120-1129.
- [18] 高娜, 于志强, 廖汝娥, 等. 二氧化锰氧化降解双酚 A 的动力学[J]. 生态环境学报 2009, 18(2): 431-434. GAO Na, YU Zhiqiang, LIAO Ru'e, et al. Oxidation kinetics of bisphenol A by manganese oxide[J]. Ecology and Environment, 2009, 18 (2): 431-434.
- [19] LIN K D, LIU W P, GAN J. Reaction of tetrabromobisphenol A (TBBPA) with manganese dioxide: kinetics, products, and pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12): 4480-4486.
- [20] RUBERT K F, PEDERSEN J A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7216-7221.

[21] ONO Y, MATSUMURA T, FUKUZUMI S. Electron-spin resonance studies on the mechanism of formation of para-benzosemiquinone

anion over manganese dioxide[J]. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions, 1977, 2(11): 1421-1424.

Oxidative transformation of ciprofloxacin in the presence of manganese oxide

LIAO Ru'e, YU Zhiqiang, GAO Na, PENG Ping'an

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Gaoming Municipal Research Institute of Environmental Protection, Foshan 528500, China

Abstract: In order to have further understanding of the environmental chemistry behaviors of ciprofloxacin (CIP), oxidative transformation of CIP facilitated by MnO_2 was investigated in batch reactor systems. The effect of pH on the reaction was discussed in this paper. The control experiment showed that no appreciable loss of CIP was detected in the absence of MnO_2 . The result of reaction suggested that CIP was highly susceptible to transformation mediated by MnO_2 . With an excess of CIP and at a constant pH, the removal rate of CIP increased as a function of MnO_2 concentration, but decreased as a function of CIP concentration. Furthermore, the removal rate increased significantly as the solution pH increased from 3.5 to 5.9.

Key words: oxidative transformation; ciprofloxacin; manganese oxide; removal rate