水中磺胺二甲基嘧啶与 ROS 的光氧化反应动力学与转化途径

李军^{①②}, 张蓬^②, 鞠茂伟^②, 于春艳^②, 葛林科^{②*}, 那广水^{②*}, 姚子伟^②

① 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

② 国家海洋环境监测中心, 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 大连 116023

* 联系人, E-mail: lkge@nmemc.org.cn; gsna@nmemc.org.cn

2016-02-01 收稿, 2016-03-09 修回, 2016-03-10 接受, 2016-04-07 网络版发表

国家自然科学基金(21577029, 41476084)、近岸海域生态环境重点实验室开放基金(201602)和海洋局青年海洋科学基金(2012501)资助

摘要 磺胺类抗生素(SAs)是水环境中普遍存在的新型污染物, 光降解是其在表层水体中的重要消减途径, 而SAs不同解离形态的光化学转化却鲜有报道. 本研究以磺胺二甲基嘧啶(SMZ)为模型化合物, 考察了3种解离形态与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)的光氧化反应动力学, 比较了活性氧物种(ROS)光氧化和直接光解的产物、途径, 评估了相应的环境归宿和贡献. 竞争动力学实验结果表明, 3种解离形态SMZ与ROS的光氧化反应活性不同, 由阳离子态到阴离子态依次增强, 并且不同解离形态SMZ与 $^1\text{O}_2$ 的反应活性具有数量级的差别. 在天然水pH 6.0~9.0范围内, SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 反应的最小环境半减期为21.17~32.12 h, $^1\text{O}_2$ 反应的最小环境半减期为0.06~1.06 h. 相对于直接光解和 $\cdot\text{OH}$ 氧化反应, SMZ的 $^1\text{O}_2$ 氧化对其为表层水体中光化学归趋作用最大. 通过固相萃取(SPE)富集及Agilent 6410B三重串联四极杆液质联用仪(LC-MS-MS)分析, 鉴定了SMZ与ROS反应的主要产物. $^1\text{O}_2$ 氧化、 $\cdot\text{OH}$ 氧化及直接光解反应生成了不同的产物, 表现为不同的反应途径. $^1\text{O}_2$ 氧化产物较为单一, 而 $\cdot\text{OH}$ 氧化产物较为丰富, 主要为4种不同位置的羟基化产物. 以上结果对于深入理解表层水体中该类抗生素污染物不同解离形态的复合光化学行为具有重要意义.

关键词 磺胺类抗生素, 解离形态, 羟基自由基, 单线态氧, 光化学行为

磺胺类抗生素(SAs)是一类具有对氨基苯磺酰胺结构的典型广谱抗生素, 也是一类重要的细菌抑制剂, 主要应用于人类医疗、畜牧养殖和水产养殖等行业. SAs通过生产及生活污水排放等途径进入水环境, 广泛存在于医院废水^[1]、污水处理厂^[2,3]及地表水^[4~6]. 通过总结我国环境水体中SAs的分布状况, 发现此类污染物广泛存在于我国地表水和近岸海水中^[7]. 其中, 在珠江河口磺胺二甲基嘧啶(SMZ)最大浓度为218 ng/L^[8], 而在黄浦江SMZ高达623.27 ng/L^[9]. 抗生素在环境中的半减期一般较短, 但由于持续输入

而表现出“假持久性”^[10]. SAs不易生物降解, 长期暴露不仅可以抑杀一些环境微生物, 而且能诱发细菌抗药性, 危害生态环境和人类健康^[11]. 因此, SAs的环境行为及生态效应受到广泛关注^[12,13].

SAs由于分子极性大、亲水性强, 主要存在于水环境中, 光化学降解是其重要的转化途径^[14~16]. 日光照射的表层水体中, 具有光化学活性的溶解性物质(如溶解性有机质和 NO_3^- 等)能生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和/或单线态氧($^1\text{O}_2$)等活性氧物种(ROS), 从而引发某些抗生素的光氧化降解^[17,18]. 一些研究发现,

引用格式: 李军, 张蓬, 鞠茂伟, 等. 水中磺胺二甲基嘧啶与 ROS 的光氧化反应动力学与转化途径. 科学通报, 2016, 61: 1445–1452

Li J, Zhang P, Ju M W, et al. Kinetics and pathways for aqueous ROS photooxidation of sulfamethazine (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1445–1452, doi: 10.1360/N972016-00140

在不同pH条件下SAs存在多种解离形态, pH可以显著影响其直接光解动力学^[19,20]. 然而, 此类抗生素不同解离形态的光致ROS氧化反应却鲜有报道. 前人仅研究了在不区分解离形态情况下, SAs与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 反应的活性及少数SAs(如磺胺甲噁唑)的 $\cdot\text{OH}$ 氧化产物^[14]. 此外, 对于同一种SAs, 直接光解、ROS光氧化等不同光化学转化反应的途径可能存在差异, 需要比较研究.

SAs分子结构中含有2个解离位点, 在水中存在3种主要的解离形态. SMZ的阳离子态(H_2SMZ^+)、中性离子态(HSMZ^0)和阴离子态(SMZ^-)的分布如图1所示. 理论上, 抗生素与 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的反应动力学随pH的变化是水溶液中存在的不同解离形态抗生素光氧化反应的综合表现^[21]. 但是目前, SAs不同解离形态与 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的反应动力学尚不清楚, 仍需进一步研究. 鉴于此, 本文选取水环境中经常检出的SMZ作为模型化合物, 研究其不同解离形态与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 光氧化反应的动力学, 比较ROS光氧化和直接光解的产物和途径, 评估相应的环境归宿, 旨在深入理解其在表层水体中的复合光化学行为.

1 材料与方法

(i) 实验材料. SMZ(纯度大于98%)和糠醇(FFA, 98%)购于美国J&K公司. 萘嵌苯酮(纯度97%)购自美国Sigma-Aldrich公司. H_2O_2 浓度30%, 购于美国Acros Organics公司. 甲醇、三氟乙酸、苯乙酮(AP)为色谱纯, 其他试剂磷酸(H_3PO_4)、磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)等均为分析纯. 纯水由Millipore-Milli Q系统制备.

(ii) 光解实验. $\cdot\text{OH}$ 氧化反应活性的测定: 采

图1 (网络版彩色)磺胺类抗生素的解离形态分布: 以SMZ为例
Figure 1 (Color online) Distribution of dissociation species of sulfonamides: Sulfamethazine (SMZ) as a case

用旋转式光化学反应仪进行光解实验, 以500 W高压汞灯为光源, 并配有截止波长340 nm的滤光片. 反应溶液置于石英试管, 保持通风, 控制反应温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$. 通过UV/ H_2O_2 体系产生 $\cdot\text{OH}$, 选用AP为参比物质, 采用竞争动力学方法^[22]分别测定纯水和pH 2, 5, 8的磷酸盐缓冲溶液中SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 反应的双分子速率常数($k_{\text{OH},\text{SMZ}}$). H_2O_2 的初始浓度(C_0)设置为100 mmol/L, SMZ和AP均为10 $\mu\text{mol/L}$. 反应溶液中心处的平均光强365 nm下为1.95 mW/cm^2 , 420 nm下为1.83 mW/cm^2 . 每组实验重复3次并设置暗对照.

通过式(1)计算SMZ与ROS反应的双分子速率常数 $k_{\text{ROS},\text{SMZ}}$:

$$k_{\text{ROS},\text{SMZ}} = \frac{\ln\left(\frac{[\text{SMZ}]_t/[\text{SMZ}]_0}{[\text{R}]_t/[\text{R}]_0}\right)}{\ln\left(\frac{[\text{R}]_t/[\text{R}]_0}{[\text{R}]_t/[\text{R}]_0}\right)} k_{\text{ROS},\text{R}} \quad (1)$$

式中 $[\]$ 表示浓度, R为参比化合物, $k_{\text{ROS},\text{R}}$ 为ROS与R反应的双分子速率常数. 当计算 $k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ 时, 参比化合物为AP, AP与 $\cdot\text{OH}$ 反应的双分子速率常数已知, $k_{\text{OH},\text{AP}} = 5.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol s})$.

$^1\text{O}_2$ 氧化反应活性的测定: 分别以萘嵌苯酮和FFA作为 $^1\text{O}_2$ 光敏剂和参比化合物, C_0 均为20 $\mu\text{mol/L}$, 采用竞争动力学方法测定SMZ与 $^1\text{O}_2$ 反应的双分子速率常数($k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$). 为避免FFA直接光解, 改为截止波长380 nm的滤光片, 同时设置对照实验. 通过式(1)计算 $k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$, 参比化合物FFA与 $^1\text{O}_2$ 的双分子反应速率常数 $k_{^1\text{O}_2,\text{FFA}} = 1.2 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol s})$.

(iii) 样品分析与产物鉴定. SMZ的浓度采用Waters超高效液相色谱(UPLC)分析. 色谱柱为BEH C18柱(2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.7 μm), 柱温 25°C , 流动相为乙腈和三氟乙酸水溶液(pH 2.4), 体积比20:80, 流速0.15 mL/min, 紫外检测波长为270 nm, 进样量10 μL . 动力学实验取样后, 定量加入甲醇或 NaN_3 淬灭过量的 $\cdot\text{OH}$ 或 $^1\text{O}_2$, 以防止SMZ继续反应. 采用Waters Oasis HLB固相萃取柱(WAT106202)富集提取产物, 而后使用Agilent 6410B三重串联四极杆液质联用仪(LC-MS/MS)进行分离和鉴定, 其中电喷雾电离源(ESI)为正负离子监测模式.

2 结果与讨论

2.1 SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 的光氧化反应动力学

未加入ROS敏化剂和暗对照实验中, 纯水和不同pH条件下SMZ和参比化合物的降解率均 $<2\%$, 表

明在该体系中可以忽略直接光解、水解等降解途径。纯水中SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 的光氧化反应动力学拟合曲线如图2所示, 纯水和不同pH条件下的双分子速率常数如表1所示。由此可知, $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 均可以氧化降解SMZ。与其他类别的抗生素(如呋喃类、氟喹诺酮类和四环素类)相比, SMZ的 $k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ 处于相同的数量级(10^9), 而 $k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$ 要高1~3个数量级^[23-25]。这与ROS的反应活性有关, $\cdot\text{OH}$ 没有选择性; 而 $^1\text{O}_2$ 具有选择性, 易于和硫化物、烯、共轭二烯、苯酚类化合物发生反应^[26,27]。所以, 大多数抗生素与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率相当, 而不同类别抗生素与 $^1\text{O}_2$ 的反应速率常数差别较大。

比较不同pH条件下SMZ与ROS反应的双分子速率常数(表1), 发现SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 反应的双分子速率常数均依赖于pH($P<0.05$)。随着pH从2增加到8, $k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ 略有增大, 而 $k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$ 却增加了近50倍; 并且, 纯水中的速率常数也依赖于相应的pH。这种pH依赖性与分子结构有关, 表明不同解离形态光致ROS氧

化反应的活性可能存在差异。因此, 进一步通过矩阵, 计算了SMZ不同的解离形态与ROS($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$)反应的双分子反应速率常数($k_{\text{ROS},\text{H}_2\text{SMZ}^+}$, $k_{\text{ROS},\text{HSMZ}^0}$, $k_{\text{ROS},\text{SMZ}^-}$):

$$\begin{matrix} \text{pH } 2 \\ \vdots \\ \text{pH } 8 \end{matrix} \begin{pmatrix} \delta_{\text{H}_2\text{SMZ}^+} & \delta_{\text{HSMZ}^0} & \delta_{\text{SMZ}^-} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{\text{ROS},\text{H}_2\text{SMZ}^+} \\ k_{\text{ROS},\text{HSMZ}^0} \\ k_{\text{ROS},\text{SMZ}^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{\text{ROS},\text{SMZ}} \\ \vdots \\ k_{\text{ROS},\text{SMZ}} \end{pmatrix}^{\text{pH } 2 \text{ to } 8} \quad (2)$$

式中, 不同pH条件下SMZ解离形态的分布分数($\delta_{\text{H}_2\text{SMZ}^+}$, δ_{HSMZ^0} , δ_{SMZ^-})取值于图1。计算结果如表2所示, 发现3种解离形态与ROS的氧化反应活性不同, 且由阳离子态到阴离子态依次增强。例如, SMZ^- 和 HSMZ^0 与 $^1\text{O}_2$ 的反应活性分别比 H_2SMZ^+ 增大了587倍和27倍(表2)。这种反应活性的差异导致了SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 反应的双分子速率常数依赖于pH, 这是因为pH越高, 去质子化程度越大。去质子化可以增加SMZ的电子密度, 有利于活性氧物种的亲电攻击,

图2 (网络版彩色)纯水中SMZ, 参比物质与ROS的光氧化反应动力学。(a) $\cdot\text{OH}$; (b) $^1\text{O}_2$
Figure 2 (Color online) ROS oxidative degradation kinetics of SMZ and the reference compounds in pure water. (a) $\cdot\text{OH}$; (b) $^1\text{O}_2$

表1 纯水中和不同pH下SMZ与ROS($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$)反应的双分子速率常数($k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ 和 $k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$)

Table 1 The bimolecular rate constants ($k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ and $k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$) for the reaction between SMZ and ROS in various solutions

SAs	纯水(平均pH)	pH 2	pH 5	pH 8
$k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ (10^9 , L/(mol s))	5.63 ± 0.50 (pH 4.67)	4.13 ± 0.04	5.91 ± 0.24	7.69 ± 0.05
$k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$ (10^7 , L/(mol s))	33.90 ± 1.70 (pH 5.66)	3.47 ± 0.07	15.30 ± 0.14	172.00 ± 8.49

表2 SMZ不同解离形态与 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 反应的双分子速率常数

Table 2 The bimolecular rate constants for the reaction between different SMZ dissociation species and ROS

SAs	H_2SMZ^+	HSMZ^0	SMZ^-
$k_{\text{OH},\text{SMZ}}$ (10^9 , L/(mol s))	3.67 ± 0.13	5.96 ± 0.32	9.41 ± 0.22
$k_{^1\text{O}_2,\text{SMZ}}$ (10^7 , L/(mol s))	0.56 ± 0.05	15.05 ± 0.16	328.96 ± 17.13

从而促进SMZ的氧化降解^[28].

2.2 表层水体中SMZ的ROS光氧化半减期和贡献

日光照射下的表层水体中可生成多种ROS, 其中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度范围约为 $10^{-17}\sim 10^{-15}$ mol/L, $^1\text{O}_2$ 为 $10^{-15}\sim 10^{-12}$ mol/L^[29]. ROS浓度最大时, 相应的污染物被氧化降解的环境半减期($t_{\text{OH,E}}$ 和 $t_{\text{O}_2\text{E}}$)最小. ROS对有机污染物的氧化降解, 是抗生素类化合物在水环境中的一种重要消失途径^[30~32]. 前人在评估相应环境半减期时, 大多没有考虑不同pH条件下污染物的解离形态变化, 这可能增加抗生素环境归宿评估的误差^[20]. 根据SMZ在不同pH下的解离形态分布(图1), 并结合不同解离形态与 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 反应的双分子速率常数(表2), 计算得到任一pH条件下的 $k_{\text{OH,SMZ}}$ 和 $k_{\text{O}_2\text{,SMZ}}$. 进一步考虑到实际海水(pH 7.9~8.4)及淡水(pH 6.0~9.0)的pH范围^[33], 从而推断出表层水体中SMZ与 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 反应的最小环境半减期(表3).

由表3可知, 在pH 6.0~9.0, SMZ的 $t_{\text{OH,E}}$ 远大于 $t_{\text{O}_2\text{E}}$; 并且 $t_{\text{OH,E}}$ 与其直接光解的环境半减期(例如北纬30°, 28~72 h)相当^[20]. 这表明, 相对于直接光解和 $\cdot\text{OH}$ 氧化反应, SMZ的 $^1\text{O}_2$ 氧化对其在表层水体中光化学归趋作用最大. 鉴于SMZ较弱的水解和生物降解能力^[16], 光降解是其主要的消减方式, 而其中光致 $^1\text{O}_2$ 氧化贡献最大. 这种光化学反应贡献的评估方法, 同样适用于其他可解离的污染物. 但为了更全面的估算实际水体中SMZ等污染物的环境半减期, 还需要在估算模型中添加溶解性物质(如金属离子、溶解性有机质等)及水体深度的影响. 对此, Bodrato和Vione^[34]新开发了一种软件Aqueous Photochemistry of Environmentally-occurring Xenobiotics(APEX), 可有效预测不同溶解性物质和水深影响下污染物的间接光解动力学. 因此, 可选择特定的表层水体, 进一步评估SMZ等抗生素的光化学归趋.

2.3 SMZ与 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 光氧化反应的产物和途径

鉴定了SMZ与 $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$ 的光氧化反应产物, 并推测了相应的转化途径. 通过总离子流图和对应的质谱图, 提取了SMZ及其产物的保留时间(t_R)及MS碎片信息, 如表4所示. 根据产物的质谱信息, 并结合母体化合物的分子结构, 推断得到5种主要产物的分子结构, 从而推测了其ROS光氧化反应的转化途径(图3). SMZ与 $^1\text{O}_2$ 光氧化生成了主要的产物P1(图3,

表3 表层水体中SMZ与 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 反应的环境半减期^{a)}

Table 3 The environmental half-lives ($t_{\text{OH,E}}$ and $t_{\text{O}_2\text{E}}$) for the reaction between SMZ and ROS in sunlit surface waters

环境半减期	海水(pH 7.9~8.4)	淡水(pH 6.0~9.0)
$t_{\text{OH,E}}$ (h)	22.88~25.72	21.17~32.12
$t_{\text{O}_2\text{E}}$ (h)	0.08~0.13	0.06~1.06

a) 基于天然水体中 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的最高浓度(1×10^{-15} 和 1×10^{-12} mol/L)估算

途径1), 对比P1和母体SMZ的结构, 发现这种产物为氨基苯环的N位发生光氧化反应而生成. 鉴于SMZ的 $^1\text{O}_2$ 氧化对其在表层水体中光化学归趋的作用最大, 途径1可能是水环境中SMZ的重要光化学转化途径. 对于其他种类的SAs, 如磺胺吡啶, Xu等人^[35]报道了类似的 $^1\text{O}_2$ 氧化产物.

SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 的光氧化反应共生成4种主要产物(图3, 途径2). 其中, P2, P3和P4是数量不同的羟基自由基亲电加成到氨基苯环和六元杂环不同位置的产物, P5是羟基取代氨基($-\text{NH}_2$)生成的产物. 由此可知, 羟基化是SMZ与 $\cdot\text{OH}$ 反应的主要光解途径. 羟基化还可进一步引发C-S键和N-S键的断裂而生成小分子量的化合物, 并能彻底矿化母体化合物, 生成 CO_2 和 H_2O ^[18]. 此外, Boreen等人^[20]还报道了SAs的直接光解产物和途径, SMZ发生 SO_2 脱除反应, 继而通过氨基苯环与六元杂环原成键C位置($-\text{NH}-\text{C}$)的邻位N结合, 生成脱 SO_2 后的重排产物(图3, 途径3).

对比图3中3种转化途径可知, SMZ的 $^1\text{O}_2$ 氧化、 $\cdot\text{OH}$ 氧化及直接光解反应生成了不同的产物. $^1\text{O}_2$ 氧化虽然最为重要, 但生成的产物较为单一. 由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力较强, 进攻位点也较多, 所以羟基化产物较为丰富. 相对于直接光解, ROS氧化对母体结构改变较小, 所以其初级产物的抑菌活性可能仍然存在, 这有待于进一步研究.

3 结论

本研究选取SMZ为模型化合物, 测定了不同解离形态与重要活性氧物种 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的双分子反应速率常数; 基于实际水体的pH范围, 评估了SMZ与 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 反应的相应环境半减期和贡献; 比较研究了SMZ与 $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 光氧化反应及直接光解的产物和途径. 主要得到以下结论: (1) 3种解离形态SMZ与ROS的氧化反应活性不同, 由阳离子态到阴离子态

表 4 SMZ及其产物的保留时间(t_R)、分子量(M_w)和MS碎片信息

Table 4 Retention time (t_R), molecular weight (M_w) and MS fragment m/z of SMZ and the photooxidation products

No.	t_R (min)	M_w	ESI(+)MS m/z	ESI(+)MS ² m/z	ESI(-)MS m/z
SMZ	6.98	278	279 [M+H] ⁺	279>186, 124, 156	277[M-H] ⁻
P1	3.10	292	293 [M+H] ⁺	293>186, 124, 172	291[M-H] ⁻
P2	4.68	294	295 [M+H] ⁺	295>124, 186, 229	293[M-H] ⁻
P3	6.52	294	295 [M+H] ⁺	295>202, 156, 140, 229	293[M-H] ⁻
P4	2.31	310	311 [M+H] ⁺	311>140, 202, 245, 108	309[M-H] ⁻
P5	10.79	279	280 [M+H] ⁺	280>124, 214, 186	278[M-H] ⁻

图 3 SMZ不同光化学反应的主要转化途径

Figure 3 Proposed main transformation pathways for multivariate photochemical reactions of SMZ

依次增强. SMZ与 $\cdot OH$ 、 1O_2 反应的双分子速率常数依赖于pH, pH的升高可以促进SMZ的氧化降解; (2) 天然水pH 6.0~9.0, SMZ与 $\cdot OH$ 反应的最小环境半减期为21.17~32.12 h, 1O_2 反应的最小环境半减期为0.06~1.06 h. 相对于直接光解和 $\cdot OH$ 氧化反应, SMZ的 1O_2

氧化对其在表层水体中光化学归趋作用最大; (3) SMZ的 1O_2 氧化、 $\cdot OH$ 氧化及直接光解反应生成了不同的产物, 表现为不同的反应途径. 1O_2 氧化产物较为单一, $\cdot OH$ 氧化产物较为丰富; (4) 本研究结果有助于深入理解SAs在表层水体中的复合光化学行为.

参考文献

- Verlicchi P, Aukidy M A, Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci Total Environ*, 2012, 429: 123–155
- Leung H W, Minh T B, Murphy M B, et al. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China. *Environ Int*, 2012, 42: 1–9

- 3 Gao L H, Shi Y L, Li W H, et al. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 2012, 86: 655–671
- 4 Li W H, Shi Y L, Gao L H, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*, 2012, 89: 1307–1315
- 5 Shimizu A, Takada H, Koike T, et al. Ubiquitous occurrence of sulfonamides in tropical Asian waters. *Sci Total Environ*, 2013, 452–453: 108–115
- 6 Ma Y P, Li M, Wu M M, et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge. *Sci Total Environ*, 2015, 518–519: 498–506
- 7 Ge L K, Ren H L, Lu J J, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China (in Chinese). *Environ Chem*, 2015, 34: 875–883 [葛林科, 任红蕾, 鲁建江, 等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征. *环境化学*, 2015, 34: 875–883]
- 8 Liang X M, Chen B W, Nie X P, et al. The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*, 2013, 92: 1410–1416
- 9 Jiang L, Hu X L, Yin D Q, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 2011, 82: 822–828
- 10 Li Y J, Wei X X, Chen J W. Photodegradation mechanism of sulfonamides with excited triplet state dissolved organic matter: A case of sulfadiazine with 4-carboxybenzophenone as a proxy. *J Hazard Mater*, 2015, 290: 9–15
- 11 Jiang L, Hu X L, Xu T, et al. Prevalence of antibiotic resistance genes and their relationship with antibiotics in the Huangpu River and the drinking water sources, Shanghai, China. *Sci Total Environ*, 2013, 458–460: 267–272
- 12 Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—A review. *J Environ Manage*, 2011, 92: 2304–2347
- 13 Ge L K, Zhang S Y, Xie Q, et al. Progress in studies on aqueous environmental photochemical behavior of antibiotics (in Chinese). *Acta Sin Chim*, 2010, 40: 124–135 [葛林科, 张思玉, 谢晴, 等. 抗生素在水环境中的光化学行为. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 124–135]
- 14 Niu J F, Zhang L L, Li Y, et al. Effects of environmental factors on sulfamethoxazole photodegradation under simulated sunlight irradiation: Kinetics and mechanism. *J Environ Sci*, 2013, 25: 1098–1106
- 15 Lian J F, Qiang Z M, Li M K. UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification. *Water Res*, 2015, 75: 43–50
- 16 Bahnmüller S, Gunten U V, Canonica S. Sunlight-induced transformation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in surface waters and wastewater effluents. *Water Res*, 2014, 57: 183–192
- 17 Sági G, Csay T, Szabó L, et al. Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions. *J Pharmaceut Biomed*, 2015, 106: 52–60
- 18 Batista A P S, Pires F C C, Teixeira A C S C. The role of reactive oxygen species in sulfamethazine degradation using UV-based technologies and products identification. *J Photochem Photobiol A*, 2014, 290: 77–85
- 19 Boreen A L, Arnold X A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 3933–3940
- 20 Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO₂ extrusion photoproduct. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3630–3638
- 21 Wei X X, Chen J W, Xie Q, et al. Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4284–4290
- 22 Ge L K, Li K, Yang K, et al. Photochemical reaction types of the azole fungicide fluconazole under UV-vis irradiation (in Chinese). *Environ Sci*, 2013, 34: 3132–3136 [葛林科, 李凯, 杨凯, 等. UV-vis 光照下唑类抗菌药氟康唑的光化学反应类型. *环境科学*, 2013, 34: 3132–3136]
- 23 Edlund B L, Arnold W A, McNeill K. Aquatic photochemistry of nitrofurantoin antibiotics. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5422–5427
- 24 Ge L K, Na G S, Zhang S Y, et al. New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes. *Sci Total Environ*, 2015, 527–528: 12–17
- 25 Wei X X. Effects of acid-base dissociation and metal complexation on the photochemical behavior of antibiotics: A case study for ciprofloxacin (in Chinese). Doctor Dissertation. Dalian: Dalian University of Technology, 2015 [尉小旋. 以环丙沙星为模型揭示酸碱解离和金属配位对抗生素光化学行为的影响. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2015]
- 26 Mill T. Predicting photoreaction rates in surface waters. *Chemosphere*, 1999, 38: 1379–1390
- 27 Larson R A, Weber E J. Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. *Carbohydr Polym*, 1996, 29: 293–294
- 28 Jiao S, Zheng S, Yin D, et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation

- process. *J Environ Sci*, 2008, 20: 806–813
- 29 Cooper W J, Zika R G, Petasne R G, et al. Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: Major reactive species. *Adv Chem*, 2009, 219: 333–362
- 30 Miller P L, Chin Y P. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: Processes leading to alachlor degradation. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4454–4462
- 31 Alexandra T H, Claire R. Simulated solar light irradiation of mesotrione in natural waters. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3842–3847
- 32 Halladja S, Amine-Khodja A, Halle A T, et al. Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents. *Chemosphere*, 2007, 69: 1647–1654
- 33 Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. *Environmental Organic Chemistry*. 2nd Ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2003
- 34 Bodrato M, Vione D. APEX (aqueous photochemistry of environmentally occurring xenobiotics): A free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. *Environ Sci Proc Impacts*, 2014, 16: 732–740
- 35 Xu J, Hao Z N, Guo C S, et al. Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolution. *Chemosphere*, 2014, 99: 186–191

Kinetics and pathways for aqueous ROS photooxidation of sulfamethazine

LI Jun^{1,2}, ZHANG Peng², JU MaoWei², YU ChunYan², GE LinKe², NA GuangShui² & YAO ZiWei²

¹ College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

² Key Laboratory for Ecological Environment in Coastal Areas (SOA), National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China

Sulfonamide antibiotics (SAs) are emerging pollutants that are ubiquitous in the aqueous environment. They are of acute concern as their pseudo-persistence and many of them can induce environmental bacterial resistance. The molecular structures of the antibiotics contain both ionizable groups and heteroatoms. Theoretically, they can undergo acid-base dissociation and exist in different dissociation forms in the aqueous environment. Photochemical degradation has been proved to be a significant elimination pathway of SAs in sunlit natural waters. However, the environmental behavior of the antibiotics in different dissociation forms is still unclear, especially for their photooxidation by the reactive oxygen species (ROS). Therefore, in this study, sulfamethazine (SMZ) was adopted as a case to study the photooxidation kinetics of individual dissociation forms with hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and singlet oxygens ($^1\text{O}_2$), and to investigate the corresponding intermediates and environmental fate. Competition kinetic experiments and matrix calculations were performed to determine the second order reaction rate constants of the dissociation forms with $\cdot\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$. The results indicated that their bimolecular rate constants for the reaction between SMZ and ROS increased with the increasing matrix pH. The three SMZ dissociation forms showed different ROS photooxidation activities, which was enhanced from cationic states to anionic states. The reaction activities in different dissociation forms with $^1\text{O}_2$ varied by orders of magnitude, and the anionic states were most easily to be oxidized by $^1\text{O}_2$. In the normal pH range of natural waters (6.0–9.0), the corresponding environmental half-lives of SMZ were calculated to be 21.17–32.12 h for $\cdot\text{OH}$ oxidation and 0.06–1.06 h for $^1\text{O}_2$ oxidation, respectively. Compared with direct photolysis and $\cdot\text{OH}$ oxidation, $^1\text{O}_2$ oxidation may be a central factor in determining the environmental photochemical fate in sunlit surface waters. Furthermore, the main photooxidation products were enriched by solid phase extraction and identified by Agilent 6410B triple quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry. The different intermediates and pathways were involved for $\cdot\text{OH}$ oxidation, $^1\text{O}_2$ oxidation, and direct photolysis. One single product was formed from $^1\text{O}_2$ oxidation, while diverse hydroxylated products were generated from $\cdot\text{OH}$ oxidation. The present study found that SMZ showed new photochemical behavior: multiple ROS oxidation kinetics, pH dependent environmental half-lives, and different intermediates for the three photochemical reactions. These findings are of importance toward the goal of understanding the multivariate photochemical behavior of different antibiotic dissociation forms in surface waters. Thus, to assess the environmental fate and ecological risk of organic pollutants like SAs, the effects of acid-base dissociation must be considered.

sulfonamides, dissociation forms, hydroxyl radicals, singlet oxygens, photochemical behavior

doi: 10.1360/N972016-00140