溶解性有机质及 Cu(II)配位对磺胺二甲基嘧啶光转化的影响

李英杰, 尉小旋, 乔显亮, 陈景文*

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

2015-05-28 收稿, 2015-07-02 接受, 2015-08-24 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2013CB430403)和国家自然科学基金(21137001, 21325729)资助

摘要 磺胺类抗生素(SAs)是水环境中经常检出的一类微污染物, 其检出浓度可达 $\mu\text{g/L}$ 水平. 抗生素因可诱导细菌抗药性及产生抗性基因而备受关注. 光化学转化是抗生素类污染物在表层水体中的重要消减途径, 影响其环境归趋和生态风险. 水中溶解性物质可显著地影响抗生素的光化学行为. 然而, 水中溶解性有机质(DOM)及其与金属离子的相互作用对SAs光转化的影响机制仍不清楚. 本文以水产和畜牧养殖中广泛使用的磺胺二甲基嘧啶(SMZ)为对象, 考察了DOM及其与典型重金属离子Cu(II)的配合物对SMZ光转化的影响机理. 结果表明, 激发三重态DOM($^3\text{DOM}^*$)是促进SMZ光降解的主要活性物种, 其反应机理为电子转移伴随质子转移. DOM-Cu(II)复合体系中, DOM-Cu(II)配合物可以通过光致电荷转移生成 $\cdot\text{OH}$ 促进SMZ的光降解.

关键词

溶解性有机质(DOM)
DOM 激发三重态
($^3\text{DOM}^*$)
Cu(II)
磺胺二甲基嘧啶
磺胺抗生素
氢原子转移
配合作用

光化学转化是有机污染物在表层水体中的重要消减途径, 决定其环境归趋. 已有研究表明, 抗生素、防晒剂和内分泌干扰物等有机污染物都可能发生光降解^[1-3]. 水中共存的溶解性物质可以显著影响有机物的光化学转化^[4-10]. 例如, 天然水中普遍存在的溶解性有机质(DOM)可通过光屏蔽或淬灭活性物种抑制有机污染物的光降解^[4,9,10]; 也可通过能量或电子转移敏化水中的溶解氧生成 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种(ROS), 氧化降解水中的有机污染物^[4,5]. DOM还可以通过其激发三重态($^3\text{DOM}^*$)直接氧化有机物^[7,11], 但对于不同污染物的影响机制存在差异. 由此可见, DOM等溶解性物质对共存有机污染物光化学行为的影响机制复杂, 有待深入探讨.

天然水中共存的溶解性物质可能发生相互作用, 进而通过不同的途径影响有机污染物的光降解. 例如,

DOM的结构中含有大量的羧基、氨基和酚羟基等基团, 容易与共存的金属离子配位^[12,13]. Cu(II), Fe(III)等具有较强配位能力的金属离子, 在天然水中主要以DOM配合态存在^[14,15]. 因而, 研究金属-DOM配合物对有机物光化学行为的影响机制更具环境意义. 已有研究表明, 在光照条件下金属-有机配体内可以发生电荷转移^[16]. 由此推测, 金属离子与DOM配位可能生成与DOM光化学活性不同的配合物, 进而改变DOM对有机污染物光化学转化的影响机制.

本文以Suwannee富里酸(SRFA)和具有较强配位能力的典型重金属Cu(II)为例, 采用模拟日光实验、激光闪光光解和电子自旋共振技术, 考察了DOM及其金属配合物对天然水中经常检出的磺胺类抗生素—磺胺二甲基嘧啶(SMZ)^[17]光化学转化的影响, 并揭示其影响机制.

引用格式: 李英杰, 尉小旋, 乔显亮, 等. 溶解性有机质及 Cu(II)配位对磺胺二甲基嘧啶光转化的影响. 科学通报, 2015, 60: 2900-2906

Li Y J, Wei X X, Qiao X L, et al. Effects of dissolved organic matter and coordination with Cu(II) on the phototransformation of sulfamethazine in aqueous solutions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2900-2906, doi: 10.1360/N972015-00593

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00593>

1 材料与方法

(i) 实验材料. 磺胺二甲基嘧啶(纯度99%)、葱氧杂酮(纯度98%)、1,4-二氮二环[2,2,2]辛烷(DABCO, 纯度99%)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲二磺酸二钠盐(BCDs, 纯度99%)和山梨酸(纯度99%)均购自北京百灵威科技有限公司. 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO, 纯度99%)购于日本东京化成工业株式会社. 钼酸铵、氢氧化钠、碘化钾、邻苯二甲酸氢钾和醋酸铵均为分析纯, 购于天津科密欧化学试剂有限公司. Suwannee富里酸(SRFA, 1S101F)购于国际腐殖质协会. 乙腈和异丙醇均为色谱纯, 购于美国天地有限公司. 超纯水(18 MΩ cm)由上海涑科仪器有限公司生产的超纯水器制备.

(ii) 光解实验与样品分析. 光解实验在XPA-7型光化学反应仪(南京胥江机电厂)中进行, 光源为500 W汞灯(290 nm滤光片, $\lambda > 290$ nm). 反应溶液置于石英试管中, 溶液中心处的平均光强为0.23 mW cm⁻². 在光照条件下, 考察了SMZ (初始浓度5 μmol L⁻¹) 在纯水、DOM以及DOM-Cu(II)溶液中的光降解, 溶液的pH采用HCl/NaOH调节. 通过添加·OH淬灭剂异丙醇(IPA)、¹O₂淬灭剂DABCO和激发三重态淬灭剂山梨酸(SA), 验证反应过程中·OH, ¹O₂和³DOM*的生成和影响. 采用荧光分光光度计(F-4500, 日本Hitachi)在350 nm激发波长条件下表征DOM-Cu(II)的配合物. DOM-Cu(II)光解体系中产生H₂O₂和Cu(I)通过化学显色法测定^[18,19]. 每组光解实验重复3次, 并设置暗对照.

采用Hitachi L-2000高效液相色谱仪分析SMZ的浓度. 分析方法: Agilent Eclipse XDB-C18色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm), 流动相为20%乙腈与80%醋酸铵缓冲液(pH 5), 流速1.0 mL min⁻¹, 进样量20 mL, 二极管阵列检测器的检测波长为260 nm. 该分析条件下, SMZ的保留时间为4.6 min.

(iii) 激光闪光光解实验. 采用激光闪光光解瞬态吸收光谱装置(英国爱丁堡仪器公司, LP920-S)捕获光化学反应过程中的瞬态物种和中间体. 激发光源为Nd³⁺-YAG激光器(法国Quintel Brilliant), 其波长为355 nm, 脉冲半峰宽为7 ns, 单脉冲平均能量为64 mJ. 探测光为500 W氙灯. 激光光束与探测光垂直交叉通过1 cm石英样品池, 激发后的光信号经过单色仪和光电倍增管后由示波器进行采集, 最后进入Acon工作站进行数据处理.

(iv) 电子自旋共振实验. 采用Bruker Elexsys 500共振波谱仪, 以DMPO为·OH捕获剂, 检测反应中·OH的生成. 仪器相关参数如下: 微波频率为9.78 GHz, 微波功率为12.7 mW, 调制频率为100 kHz. 为了减少测定误差, 在测定过程中使用同一根石英毛细管, 并保持相同的溶液体积.

2 结果与讨论

2.1 DOM及DOM-Cu(II)配合物对SMZ光解的影响

暗对照实验中, 所有研究条件下SMZ的降解率均低于3.2%, 表明光降解是在模拟太阳光条件下SMZ的主要降解途径. 如图1所示, SMZ在纯水中的表观光解速率常数(*k*_{obs})为0.116 ± 0.006 h⁻¹, 而其在DOM溶液中的*k*_{obs}值为0.230 ± 0.004 h⁻¹, 说明DOM可以促进SMZ的光解. 当溶液中同时加入DOM和Cu(II)时, SMZ的*k*_{obs}值(0.257 ± 0.008 h⁻¹)分别大于其在DOM溶液和Cu(II)溶液(0.164 ± 0.009 h⁻¹)中的*k*_{obs}, 证明DOM-Cu(II)可以通过复合作用促进SMZ的光解.

2.2 DOM对SMZ光解的影响机理

由于DOM可能通过敏化溶解氧生成ROS或光致生成³DOM*促进有机污染物的光降解^[7,9,20], 通过淬灭实验分别考察了·OH, ¹O₂和³DOM*在DOM敏化SMZ光解中的作用. 如图1所示, 添加·OH淬灭剂异丙醇和¹O₂淬灭剂DABCO后, 其*k*_{obs}值没有明显变化,

图1 SMZ在不同条件下的光解速率常数(pH 6), 其中, DOM(10 mg L⁻¹), Cu(II)(20 μmol L⁻¹), DABCO(10 mmol L⁻¹), 异丙醇(IPA, 30 mmol L⁻¹)和山梨酸(SA, 2 mmol L⁻¹)

Figure 1 Photolytic rate constants of SMZ under different conditions (pH 6): in the presence of DOM(10 mg/L), Cu(II) (20 μmol L⁻¹), DABCO (10 mmol L⁻¹), isopropanol (30 mmol L⁻¹), and sorbic acid (2 mmol L⁻¹)

表明在该条件下·OH和 $^1\text{O}_2$ 对SMZ光解的贡献很微弱. 然而, 添加 $^3\text{DOM}^*$ 淬灭剂山梨酸后显著抑制SMZ光解, 表明 $^3\text{DOM}^*$ 是促进SMZ光解的重要活性物种. 综上, $^3\text{DOM}^*$ 是诱导SMZ光降解增强的最主要活性物种.

已有研究表明, $^3\text{DOM}^*$ 直接诱发有机污染物降解的机理包括能量转移, 电子转移和氢原子转移^[7]. 由于能量转移是热力学控制过程, 只有 $^3\text{DOM}^*$ 的最低激发三重态跃迁能(E_{T1})值高于污染物 E_{T1} 值时, $^3\text{DOM}^*$ 可通过能量转移来诱发污染物降解. $^3\text{DOM}^*$ 的 E_{T1} 值介于40.5~42.9 kcal mol⁻¹, 其中具有高光活性发色团 $^3\text{DOM}^*$ 的 E_{T1} 值接近59.5 kcal mol⁻¹^[20]; SMZ的 E_{T1} 值为68.8 kJ mol⁻¹^[8]. 通过比较 E_{T1} 值可知, $^3\text{DOM}^*$ 的 E_{T1} 值低于SMZ的 E_{T1} 值. 鉴于此, $^3\text{DOM}^*$ 通过能量转移诱发SMZ降解是不可能发生的. $^3\text{DOM}^*$ 诱发SMZ光降解机理与电子转移或氢原子转移有关. DOM分

子结构复杂, 缺少发色团结构的具体信息, 采用DOM本身难以准确揭示其激发三重态的光化学活性和反应机理. 目前, 许多研究采用DOM类似物(如芳香酮和醌类化合物)来考察 $^3\text{DOM}^*$ 的光化学活性^[21,22]. 这里, 采用葱氧杂酮研究 $^3\text{DOM}^*$ 光氧化SMZ的反应机理. 选择葱氧杂酮是基于两方面的考虑: 酮类是构成DOM重要的光活性物质; 此外, 葱氧杂酮的激发三重态容易表征.

如图2(a)所示, 激发态的葱氧杂酮在600 nm处存在最大吸收峰, 此外, 在氧气存在时, 激发态葱氧杂酮的被淬灭强度明显增强. 这是由于氧气是激发三重态的淬灭剂导致的. 因此, 确定该瞬态物种为激发三重态葱氧杂酮. Tang等人^[22]研究也证实葱氧杂酮被激发后在600 nm产生的吸收峰为其激发三重态的特征吸收峰. 由图2(b)可知, SMZ的加入明显淬灭了激发三重态葱氧杂酮, 同时, 在430和500 nm产生2个

图2 有/无SMZ存在时, 葱氧杂酮(0.4 mmol L⁻¹)的时间分辨瞬态吸收光谱. (a) 葱氧杂酮氮气条件下的瞬态吸收光谱, 插图为氮气或空气氛围600 nm处淬灭动力学曲线; (b) 通氮气条件下, SMZ(0.5 mmol L⁻¹)与葱氧杂酮共同存在时瞬态吸收光谱; (c) 通氮气条件下, SMZ与葱氧杂酮混合溶液不同波长处(430, 500和600 nm)的动力学淬灭曲线; (d) 通氮气条件下, 不同浓度SMZ淬灭激发三重态葱氧杂酮(600 nm)动力学曲线

Figure 2 Transient absorption spectra of xanthone (0.4 mmol L⁻¹) in the presence/absence of SMZ. (a) Transient absorption spectra of xanthone at N₂-sparged solutions, and the decay of excited xanthone at air saturated or N₂ saturated solutions at 600 nm in the inset; (b) transient absorption spectra containing xanthone and 0.5 mmol L⁻¹ SMZ at N₂-sparged solutions; (c) transient kinetic traces measured at 430, 500, and 600 nm at N₂-sparged solutions; (d) decay profiles of triplet-excited xanthone observed at 600 nm in the presence of different concentrations of SMZ at N₂-sparged solutions

新的瞬态吸收峰. 图2(c)说明这2个瞬态吸收峰(430和500 nm)是伴随激发三重态葱氧杂酮的淬灭而产生的. 其中, 500 nm处的特征瞬态吸收峰为激发三重态葱氧杂酮获得1个氢原子所产生的羰自由基^[23]. 另外, SMZ在355 nm处没有紫外吸收, 实验所用激光(355 nm)不能激发SMZ. 由此可知, 430 nm处瞬态吸收应为SMZ失去1个氢原子所产生的自由基. 综上, 激发三重态葱氧杂酮与SMZ之间发生了氢原子转移反应.

如图3(a)所示, pH明显影响葱氧杂酮光敏化降解SMZ的 k_{obs} 值, 并随着pH升高, k_{obs} 值逐渐增大, 这与DOM敏化降解SMZ随pH变化是一致的(图3(b)); 此外, 伴随pH的升高, SMZ的阴离子形态的比例也是逐渐增加. 由此可知, 阴离子形态更容易与 $^3\text{DOM}^*$ 反应, 导致其在碱性溶液中光解更快. 这与阴离子形态SMZ的电荷密度较中性分子形态要大, 更容易与具有氧化性的 $^3\text{DOM}^*$ 反应有关. 据此可知, $^3\text{DOM}^*$ 敏化降解SMZ可能涉及电子转移过程.

依据已有研究^[24], 光化学反应过程电子转移的倾向可采用吉布斯自由能(ΔG)进行判断.

$$\Delta G = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_{\text{T}} + C, \quad (1)$$

其中, E_{ox} (1.0 V)^[25]和 E_{red} (-1.4 V)^[26]分别是基态SMZ的氧化电势与基态葱氧杂酮的还原电势; E_{T} (74 kcal mol⁻¹)^[26]是激发三重态葱氧杂酮的跃迁能; C是常数项; 由于水溶液具有高极性, C可忽略. 因此, 依据式(1)可得 ΔG 为-18.7 kcal mol⁻¹, 表明激发三重态葱氧杂酮与SMZ的电子转移反应在热力学上是可能发生的.

基于前人研究, 对于激发态分子参与的光化学反应, 若激发态分子与基态分子之间的淬灭速率常数(k_q)接近扩散控制速率(10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹), 则该光化学反应具有电子转移的典型特征^[24,27]. 由图2(d)可

知, 激发三重态葱氧杂酮与SMZ反应的 k_q 值为 2.3×10^9 L mol⁻¹ s⁻¹, 接近扩散控制速率 10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹. 该实验结果支持了三重态葱氧杂酮与SMZ反应的电子转移机理. 综上, $^3\text{DOM}^*$ 与SMZ之间的反应机理为电子转移并伴随质子转移.

2.3 Cu(II)-DOM配合物对SMZ光降解影响机理

以DMPO为·OH捕获剂, 采用电子自旋共振技术以检验Cu(II)-DOM溶液中光致·OH的生成. 如图4的电子自旋共振结果所示, 在光照及暗对照实验中均未在DOM溶液中检测到DMPO·OH加合物信号. 在DOM-Cu(II)光解体系中检测到了1:2:2:1的DMPO·OH特征峰, 说明该体系中有·OH的光致产生. 此外, 添加·OH淬灭剂异丙醇可显著抑制SMZ光解(图1), 说明DOM-Cu(II)复合体系可以通过光致生成·OH促进SMZ的光解.

荧光光谱实验发现, 随着Cu(II)浓度的增加DOM的荧光强度不断减弱(图5), 表明DOM中具有荧光特性的发色团如羧基和酚羟基等, 与Cu(II)发生配位作用, 减弱了DOM的荧光强度. 由图6(a)可知, 模拟太阳光照下, Cu(II)-DOM体系中加入Cu(I)显色剂(BCDs), 在484 nm产生了Cu(I)-BCDs复合物的特征吸收峰, 表明Cu(II)-DOM发生DOM到Cu(II)的光致电荷转移导致Cu(I)产生; 而且, 在Cu(II)-DOM光照反应体系中也证实了H₂O₂的产生(图6(b)). Cieřla等人^[16]研究证实, 偏酸性环境中溶解氧很容易与有机物自由基阳离子反应产生O₂⁻, 并与质子结合生成H₂O₂. 综上, Cu(II)-DOM体系中光致产生·OH, Cu(I)及H₂O₂等活性物种.

依据上述鉴定的活性物种, 得出Cu(II)-DOM配合物光致产生·OH需经历如图7所示的反应过程. 模

图3 不同pH条件, SMZ在30 μmol L⁻¹葱氧杂酮(a)和10 mg L⁻¹ DOM(b)溶液中的光降速率常数

Figure 3 Photolytic rate constants of SMZ containing 30 μmol L⁻¹ xanthone (a) and 10 mg L⁻¹ DOM (b) under different pH conditions

图 4 DMPO-OH 的电子自旋共振光谱图。(a)和(b)分别为 30 mg L^{-1} DOM 溶液暗对照和光照 10 min 条件的自旋共振光谱；(c)和(d)分别为 200 μmol L^{-1} Cu(II)溶液暗对照和光照 10 min 条件的自旋共振光谱；(e), (f)和(g)分别为 30 mg L^{-1} DOM 和 200 μmol L^{-1} Cu(II)的混合溶液在暗对照、光照 5 min 和光照 10 min 条件的自旋共振光谱

Figure 4 Electron spin resonance spectra of $\cdot\text{OH}$ trapped by DMPO. (a) and (b) samples containing 30 mg L^{-1} DOM in dark and irradiation of 10 min, respectively; (c) and (d) samples containing 200 μmol L^{-1} Cu(II) in dark and irradiation of 10 min, respectively; (e), (f), and (g) samples containing 30 mg L^{-1} DOM and 200 μmol L^{-1} Cu(II) in dark, irradiation of 5 min, and irradiation of 10 min, respectively

图 5 Cu(II)对 DOM 的荧光淬灭(pH 6)

Figure 5 Fluorescence quenching of DOM by Cu(II) at pH 6

拟光照条件下, Cu(II)-DOM 配合物发生配体 DOM 到金属离子 Cu(II)之间的光致电荷转移, 产生了 Cu(I) 和失掉电子的 DOM ($\text{DOM}^{\cdot+}$); 同时, 溶解氧可氧化 Cu(I) 或 $\text{DOM}^{\cdot+}$ 产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 且酸性条件下 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 容易歧化产生 H_2O_2 , 最后导致 $\cdot\text{OH}$ 产生. 综上, 通过鉴定的反应中间体阐明了 Cu(II)-DOM 配合物光致产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应机理.

3 结论

通过淬灭实验证实了 $^3\text{DOM}^*$ 是促进 SMZ 光降解

图 6 Cu(II)-DOM 配合物光致产生 Cu(I) (a) 和 H_2O_2 (b)

Figure 6 Photoinduced formation of Cu(I) (a) and H_2O_2 (b) in the Cu(II)-DOM complex

图 7 Cu(II)-DOM 配合物光致产生 $\cdot\text{OH}$ 反应机理

Figure 7 Formation mechanisms of $\cdot\text{OH}$ in the Cu(II)-DOM complex

的主要活性物种. 采用 DOM 类似物, 揭示了 $^3\text{DOM}^*$ 与 SMZ 之间电子转移并伴随质子转移的反应机理; 同时, 阐明了 DOM-Cu(II) 配合物光致电子转移产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应机制. 本研究揭示了 DOM 光敏化降解污染物的反应机制以及 Cu(II) 配位作用对其光化学性质的影响, 对于评价抗生素类污染物的光化学归趋具有重要环境意义.

参考文献

- 1 Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquat Sci*, 2003, 65: 420–431
- 2 Ge L K, Zhang S Y, Xie Q, et al. Progress in studies on aqueous environmental photochemical behavior of antibiotics (in Chinese). *Sci Sin Ser B-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B辑: 化学*, 2010, 40: 124–135]
- 3 Zhang S Y, Yang X H, Chen J W, et al. Aquatic environmental photochemical behavior of organic sunscreens (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 2989–3006 [张思玉, 杨先海, 陈景文, 等. 有机防晒剂在水环境中的光化学行为. *科学通报*, 2013, 58: 2989–3006]
- 4 Ge L, Chen J, Qiao X, et al. Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: Mechanism and kinetics. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3101–3107
- 5 Zhang D, Yan S, Song W. Photochemically induced formation of reactive oxygen species (ROS) from effluent organic matter. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 12645–12653
- 6 Jacobs L E, Fimmen R L, Chin Y P, et al. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. *Water Res*, 2011, 45: 4449–4458
- 7 Chen Y, Hu C, Hu X, et al. Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2760–2765
- 8 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
- 9 Li Y, Niu J, Shang E, et al. Effects of nitrate and humic acid enrofloxacin photolysis in an aqueous system under three light condition: Kinetics and mechanism. *Environ Chem*, 2014, 11: 333–340
- 10 Ge L, Chen J, Wei X, et al. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2400–2405
- 11 Guerard J J, Chin Y P, Mash H, et al. Photochemical fate of sulfadimethoxine in aquaculture waters. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8587–8592
- 12 Yamashita Y, Jaffé R. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 7374–7379
- 13 Mounier S, Zhao H, Garnier C, et al. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry*, 2011, 106: 107–116
- 14 Cabaniss S E. Synchronous fluorescence spectral of metal-fulvic acid complexes. *J Mol Catal A*, 1992, 26: 1133–1139
- 15 Maurer F, Christl I, Fulda B, et al. Copper redox transformation and complexation by reduced and oxidized soil humic acid. 2. Potentiometric titrations and dialysis cell experiments. *J Mol Catal A*, 2013, 47: 10912–10921
- 16 Cieřla P, Kocot P, Mytych P, et al. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *J Mol Catal A*, 2004, 224: 17–33
- 17 Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. *J Hazard Mater*, 2011, 196: 1–15
- 18 Allen A O, Hochanadel C J, Ghormley J A, et al. Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *J Chem Phys*, 1952, 56: 575–586
- 19 Pham A N, Xing G, Miller C J, et al. Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production. *J Catal*, 2013, 301: 54–64
- 20 Sharpless C M. Lifetimes of triplet dissolved natural organic matter (DOM) and the effect of NaBH₄ reduction on singlet oxygen quantum yields: Implications for DOM photophysics. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 4466–4473
- 21 Wenk J, von Gunten U, Canonica S. Effects of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1334–1340
- 22 Tang R, Zhang P, Li H, et al. Photosensitized xanthone-based oxidation of guanine and its repair: A laser flash photolysis study. *J Photochem Photobiol B*, 2011, 105: 157–161
- 23 Garner A, Wilkinson F. Laser photolysis studies of the triplet state of xanthone and its ketyl radical in fluid solution. *J Chem Soc*, 1976, 72: 1010–1020
- 24 Rehm D, Weller A. Kinetics of fluorescence quenching by electron H-atom transfer. *Isr J Chem*, 1970, 8: 259–271

- 25 Msagati T A M, Ngila J C. Voltammetric detection of sulfonamides at a poly (3-methylthiophene) electrode. *Talanta*, 2002, 58: 605–610
- 26 Loeff I, Rabani J, Treinin A, et al. Charge transfer and reactivity of $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ organic triplets, including anthraquinonesulfonates, in interactions with inorganic anions: A comparative study based on classical Marcus theory. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8933–8942
- 27 de Lucas N C, Fraga H S, Cardoso C P. A laser flash photolysis and theoretical study of hydrogen abstraction from phenols by α -naphthoflavone. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 10746–10753

Effects of dissolved organic matter and coordination with Cu(II) on the phototransformation of sulfamethazine in aqueous solutions

LI YingJie, WEI XiaoXuan, QIAO XianLiang & CHEN JingWen

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Sulfonamide antibiotics (SAs) are well-acknowledged micropollutants in the aquatic environment at concentrations as high as $\mu\text{g/L}$. SAs are of acute concern because they can trigger an increase of resistant bacteria and accelerate the development of antibiotic resistance genes. Phototransformation plays an important role in the degradation of antibiotics in surface waters, and influences the fate and ecological risks of antibiotics. The photochemical behavior of antibiotics was obviously impacted by water constituents. However, water constituents and their interactions with metal ions on antibiotics photodegradation are still unclear. In this study, sulfamethazine (SMZ) was selected as target compound due to its wide usage in aquaculture and livestock operations. The effects of dissolved organic matter (DOM) and its coordination with Cu(II) on SMZ photodegradation were investigated. Results show that excited triplet state DOM ($^3\text{DOM}^*$) is largely responsible for the photolytic enhancement of SMZ in the presence of DOM and the reaction mechanism is identified as electron transfer followed proton transfer from SMZ to $^3\text{DOM}^*$. Additionally, the photogenerated $\cdot\text{OH}$ was found in the Cu(II)-DOM system, which promoted the photodegradation of SMZ.

dissolved organic matter (DOM), excited triplet state DOM, Cu(II), sulfamethazine, sulfonamide antibiotics, hydrogen atom transfer, coordination

doi: 10.1360/N972015-00593