

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.03.2015101303

张翠, 胡学锋, 骆永明. 模拟太阳光下水中土霉素的光化学降解[J]. 环境化学, 2016, 35(3): 430-438

ZHANG Cui, HU Xuefeng, LUO Yongming. Aqueous photodegradation of oxytetracycline under simulated sunlight irradiation [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(3): 430-438

模拟太阳光下水中土霉素的光化学降解*

张 翠^{1,2} 胡学锋^{1**} 骆永明¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 本文考察了水中重要的可溶性物质对土霉素(OTC)光解效率的影响,评估了直接光解和活性氧($\text{HO}\cdot$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$)对土霉素光解的贡献,鉴定了 OTC 不同降解路径下的产物,探究了模拟太阳光照射下水中土霉素的光化学降解机理.结果表明, pH 对土霉素的降解具有显著影响;不同反应条件下,土霉素的降解均符合准一级动力学;降解过程中,78% 的土霉素降解与溶解氧无关, Fe^{3+} 、 HCO_3^- 和腐殖酸的存在有利于土霉素的光降解,而 NO_3^- 则对降解无显著影响.除此之外,基于自由基捕获实验及高效液相色谱质谱联用仪(HPLC-ESI-MS)检测,推导出了土霉素 7 种主要光降解产物的分子结构及 4 条可能的降解途径.
关键词 抗生素,土霉素,光降解,产物.

Aqueous photodegradation of oxytetracycline under simulated sunlight irradiation

ZHANG Cui^{1,2} HU Xuefeng^{1**} LUO Yongming¹

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Photodegradation of oxytetracycline (OTC) under simulated sunlight irradiation was investigated with attention given to (1) the effects of major solutes in water on OTC photolysis; (2) the contribution of direct photolysis and reactive oxygen species ($\text{HO}\cdot$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) to OTC degradation; and 3) the products of OTC photolysis under different photolysis pathways in water. The results showed that OTC photolysis was highly pH-dependent and followed pseudo first-order model kinetics, with about 78% of OTC phototransformation being independent of dissolved oxygen. In addition, enhanced OTC was observed in the presence of Fe^{3+} , HCO_3^- and HA, whereas the presence of NO_3^- showed no effect on OTC photo-degradation. Additionally, four possible photolysis pathways and seven corresponding products were proposed, based on the analysis of radical quenching results and photoproducts detected by high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry (HPLC-ESI-MS).

Keywords: antibiotic, oxytetracycline, photolysis, photoproducts.

药品和个人护理用品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 作为一类新型污染物正日益受到人们的广泛关注.据欧盟(EU)统计,现在约有 3000 种 PPCPs 被用于医药,如止痛药、抗生素、

2015 年 10 月 13 日收稿(Received: October 13, 2015).

* 国家自然科学基金(41076040, 41230858)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41076040, 41230858).

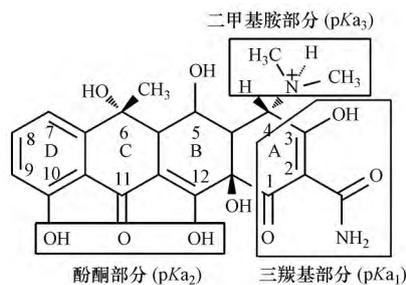
** 通讯联系人, Tel: +86 535 210 9080, E-mail: xfhu@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: +86 535 210 9080, E-mail: xfhu@yic.ac.cn

β 受体阻滞剂和镇静剂等^[1]. 其中抗生素在人类医疗、水产和家禽养殖上的频繁使用, 使其不断进入环境中, 表现为“持续存在”状态^[2]. 抗生素生物利用性较低, 进入动物体内的抗生素约有 30%—90% 随粪、尿等排泄物排出, 已经排入环境中的抗生素代谢物仍具有生物活性, 且在一定条件下可以转化为母体化合物形式^[3].

土霉素 (Oxytetracycline, OTC) 作为一种广谱型抗生素, 因其杀菌和抑菌作用而被广泛用于水产养殖业和畜牧养殖业中^[4]. 据 Zhang 等调查发现, 仅 2013 年中国 OTC 的使用量就高达 1360 吨^[5]. 目前, OTC 已在多种环境介质中被检测到, 澳大利亚城市水中 OTC 含量可达 $0.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 河北省抗生素生产公司污水处理厂出水中浓度可达 $20\text{—}800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7], 丹麦土壤中 OTC 的范围为 $2.5\text{—}50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[8]. OTC 在环境中不断积累, 会产生耐土霉素细菌, 影响微生物生态系统平衡, 从而间接地危害人类安全^[9].

OTC 的基本化学结构如下:



在畜禽粪便和土壤介质中, OTC 降解主要依靠生物降解^[10], 而在自然的水生环境, 光降解被认为是抗生素降解最重要线路之一^[11]. 已有研究结果表明, 相较于噁唑酸、氟甲喹和氟苯尼考, 土霉素更易发生水解和光化学降解^[12]; 在不同 pH 值、温度以及光强度条件下, 土霉素可发生不同类型的反应, 如差向异构化、异构化、脱水 and 氧化^[13], 从而产生不同的降解产物, 其中 4-差向土霉素 (4-Epi-OTC)、 α -载脂蛋白土霉素 (α -Apo-OTC) 和 β -载脂蛋白土霉素 (β -Apo-OTC) 被认为是 3 种主要的转化/降解产物^[14]; 此外, Jiao 等使用发光细菌对降解过程中的毒理变化进行了探究, 结果发现, 随着光反应的进行, 发光细菌的抑制率增加, 说明在 OTC 光解过程中有毒性高于母体的产物生成^[15].

对于 OTC 光化学降解的研究目前主要集中于光催化降解方面, 对于自然条件下各因素作用的降解机理研究较少. 本文通过对不同环境因素下 OTC 的降解动力学、活性氧物种和中间降解产物的检测, 对水中 OTC 可能存在的光降解途径进行了研究, 从而推测光照条件下 OTC 在水中的光降解机理, 为深入理解 OTC 在自然水体中的光化学转化提供基础数据.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 试剂与仪器

试剂: 盐酸土霉素 (Oxytetracycline hydrochloride, OTC·HCl, 纯度 >97%, 德国), 超氧化物歧化酶 (SOD), 甲醇和乙腈为 HPLC 级, 腐殖酸 (HA)、氯化钠、氯化镁、氯化钙、氯化铁、硝酸钠和叠氮化钠等试剂, 购于国药集团化学试剂有限公司, 均为 AR 级.

仪器: ACQUITY 超高效液相色谱仪 (Waters, 美国) 配备 C18 反相色谱柱 ($2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$); Agilent 1200 液相系统和 Fisher LCQ-Flee 离子阱质谱光谱仪系统 (Thermo Fisher Scientific Inc., 美国) 联用, 配备 sunfire C18 反向色谱柱 ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) (Agilent, 美国); 紫外可见分光光度计 (Genesys 10S, Thermo, 美国).

1.2 实验方法

适量盐酸土霉素溶于超纯水中 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液. 反应液是通过取适量母液到容量瓶中用超纯水稀释得到. 母液和反应液都是现用现配, 以防止水解和光降解作用的影响. 反应液使用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液调节至所需要的 pH 值.

1.3 光解实验

将配置好的 20 mL 反应液置于石英反应管内进行光化学实验, 全程均使用磁子搅拌. 根据暗反应实

验结果 24 h 内 OTC 在水溶液中的水解作用及生物作用可以忽略不计. 实验采用 350 W 氙灯作为光源, 并根据实验设计定时取样. 取出的样品直接用于超高效液相色谱分析, 以监测 OTC 浓度变化. 部分样品会使用 HPLC-MS/MS 检测, 以观察 OTC 降解产物. 所有动力学实验均设置 3 次平行, 取平均值计算.

1.4 分析测定方法

超高效液相色谱条件: 流动相为甲醇/乙腈/0.01 mol·L⁻¹ 草酸水溶液 (10/10/80, V/V), 流速为 0.3 mL·min⁻¹, 柱温维持在 40 °C, PDA 检测器的检测波长为 355 nm.

HPLC-MS 检测条件: 注射量是 10 μL, 仪器的扫描范围为 m/z 50—1000. 流动相采用的是 A (0.1% 甲酸水溶液) 和 B (0.1% 甲酸甲醇溶液) 混合流动相, 梯度见表 1.

表 1 HPLC-MS 色谱条件
Table 1 HPLC-MS chromatographic conditions

<i>t</i> /min	A/%	B/%	流速 Flow rate/(mL·min ⁻¹)
0.00	80	20	0.8
4.00	80	20	0.8
5.00	55	45	0.8
15.00	40	60	0.8
20.00	40	60	0.8
25.00	20	80	0.8
30.00	20	80	0.8
33.00	80	20	0.8
43.00	80	20	0.8

二级质谱条件: 正离子串联质谱模式, 喷雾电压为 5 kV, 以 N₂ 作为鞘气, 鞘气压 30 arb, 离子传输管温度 300 °C, 碰撞能量为 35 eV.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 土霉素初始浓度的影响

为探究 OTC 初始浓度对降解速率的影响, 特将 OTC 的初始浓度范围设为 5—60 mg·L⁻¹. 分别对不同初始浓度的 OTC 以 ln(C_t/C₀) 对时间 *t* 作图 (C₀ 和 C_t 分别代表 0 h 和 *t* 时 OTC 的浓度), 可以得到一条直线, 且校正决定系数 R² 均大于 0.98, 可见在模拟太阳光照射下 OTC 的光降解遵循准一级反应动力学. 由表 2 可以看出, 随着初始浓度的提高, 光降解速率常数降低, 且 *k* 值呈现良好的线性关系 (*k* = -0.0014 C_{OTC} + 0.1089). 这是有机化合物光化学降解过程中一个普遍的现象, 造成这种现象的原因是在相同光源照射时, 光子的数量是基本恒定的, 造成高浓度下单位分子所得到的光子量减少; 除此之外, 反应到一定阶段后, 浓度高的溶液反应产生的光解产物也会增多, 这些反应产物可以吸收光子和 OTC 形成竞争吸收, 也可以消耗活性物种使活性物种和 OTC 的碰撞几率降低, 从而导致光降解效率降低^[16].

表 2 模拟太阳光下不同 OTC 初始浓度光解动力学 (pH=8.0)

Table 2 Kinetics of OTC photolysis at different initial concentrations under simulated solar irradiation

OTC 浓度 OTC concentration/ (mg·L ⁻¹)	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant <i>k</i> /h ⁻¹	半衰期 Half-life <i>t</i> _{1/2} /h	校正决定系数 Adj. R-Square R ²
5	ln (C/C ₀) = -0.1032 <i>t</i>	0.1032±0.0011	6.71	0.9993
10	ln (C/C ₀) = -0.0939 <i>t</i>	0.0939±0.0014	7.39	0.9988
20	ln (C/C ₀) = -0.0818 <i>t</i>	0.0818±0.0028	8.47	0.9930
30	ln (C/C ₀) = -0.0692 <i>t</i>	0.0692±0.0036	10.01	0.9840
40	ln (C/C ₀) = -0.0580 <i>t</i>	0.0580±0.0032	11.95	0.9822
50	ln (C/C ₀) = -0.0358 <i>t</i>	0.0358±0.0010	19.38	0.9956
60	ln (C/C ₀) = -0.0308 <i>t</i>	0.0308±0.0010	22.53	0.9934

2.2 水环境因素对 OTC 的光化学降解的影响

2.2.1 pH 影响

如图 1 所示,随着 pH 值的增加,OTC 降解速率加快,且 k 值在 pH=2.0 到 pH=6.0 之间变化较小,但是当 pH>6.0 时 k 值迅速从 0.0186 h^{-1} 升高至 0.2892 h^{-1} .OTC 存在 3 个电离平衡($\text{p}K_{\text{a}}$ 值分别为 3.22、7.46 和 8.94)和 4 种质子化/去质子化形态(H_3OTC^+ 、 H_2OTC 、 HOTC^- 和 OTC^{2-})^[17].在 pH<7.46 时,OTC 主要以质子化形态存在,而在 pH>7.46 时,OTC 的去质子化形态比例随着 pH 值的升高而增加.去质子化可以增加 OTC 的电子密度,有利于活性氧物种的亲电攻击,从而促进 OTC 降解^[15].除此之外,图 2 显示,随着 pH 值的增加 OTC 的吸收光谱存在明显的红移现象,与模拟太阳光的光谱存在更多的重叠,加快 OTC 的降解速率.自然水环境中 pH 通常在 $\text{p}K_{\text{a}2} \pm 1$ 左右^[18],此时 OTC 的主要存在形态为 HOTC^- 和 OTC^{2-} .因此,OTC 的存在形态是初步预测 OTC 光降解速率的一个重要参数.相同的 pH 效应已在其他四环素类抗生素的光降解过程中被观察到^[19].

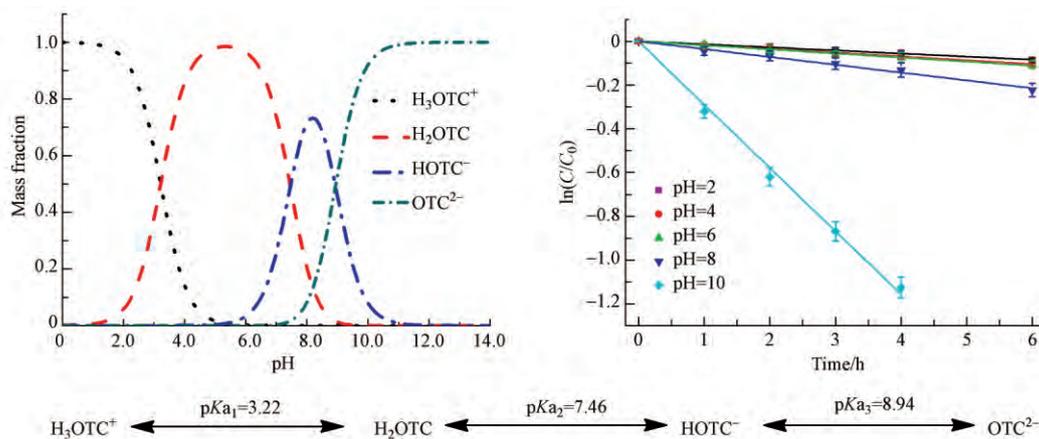


图 1 不同 pH 下 4 种形态 OTC 的分布情况(左)及光解动力学(右) ($C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.1 Different ionization equilibria and its kinetics under different pH

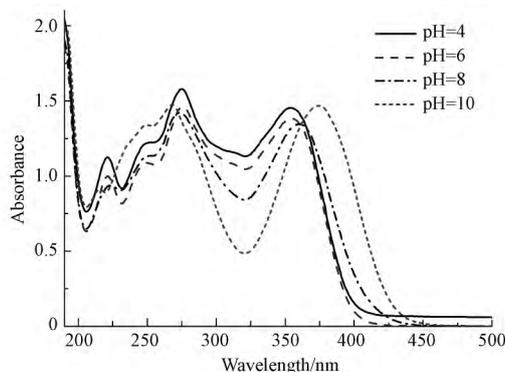


图 2 不同 pH 下 OTC 的紫外可见吸收光谱($C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.2 UV-Vis Absorbance spectra of OTC at different pH

2.2.2 离子强度的影响

在 OTC 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,采用不同浓度 NaCl 探究离子强度对 OTC 光降解的影响,结果见表 3.从表 3 可以看出,不同离子强度下 OTC 的光降解动力学很好地符合准一级反应动力学方程,且随着离子强度的增加,OTC 的降解速率加快.这是因为溶剂性质可以通过控制扩散速率和建立溶剂笼来影响电子转移速率^[20].高离子强度可以降低溶剂笼的半径,使得反应物之间发生更多的有效碰撞,从而加快降解速率.因此,在高 NaCl 浓度的水中,OTC 的光降解具有更短的半衰期.

表 3 不同离子强度下 OTC 光降解的速率常数和半衰期 ($\text{pH}=8.0, C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

离子强度 Ionic strength/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant k/h^{-1}	半衰期 Half-life $t_{1/2}/\text{h}$	校正决定系数 Adj. R-Square R^2
0	$\ln(C/C_0) = -0.0358t$	0.0358 ± 0.0010	19.38	0.9956
0.001	$\ln(C/C_0) = -0.0391t$	0.0391 ± 0.0015	17.71	0.9908
0.01	$\ln(C/C_0) = -0.0441t$	0.0441 ± 0.0018	15.73	0.9907
0.1	$\ln(C/C_0) = -0.0497t$	0.0497 ± 0.0022	13.95	0.9879
0.6	$\ln(C/C_0) = -0.0515t$	0.0515 ± 0.0010	13.45	0.9977

2.2.3 其它可溶性物质的影响

Fe^{3+} 、 NO_3^- 和腐殖酸(HA)是广泛存在于水环境中的光活性物种,它们可以吸收光辐射转化为激发态,产生活性氧物种(如羟基自由基($\text{HO}\cdot$),超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$))及其他非活性氧物种,从而引发有机污染物的间接光解^[21].图3(a)表明, Fe^{3+} 的加入对OTC光解有轻微的促进作用,而 NO_3^- 对OTC的光化学降解无显著影响.原因可能是因为实验用 NO_3^- 浓度较低($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),光吸收弱($\varepsilon < 10 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\text{HO}\cdot$ 量子产率低($\Phi = 0.009$)^[22].图3(b)显示的是不同浓度HA对OTC光降解速率的影响.与不添加HA的反应相比,添加 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA时,OTC的光降解率显著增加($\approx 24\%$);随着HA浓度的升高,OTC的降解速率常数有所降低.但总体来说,HA的添加对OTC的光化学降解具有明显的促进作用.这是因为在低浓度时,HA可以吸收光子转化为激发态并产生活性氧物种,促进目标物质的降解;而随着HA浓度的增加,HA会捕获活性氧物种,且光屏蔽作用也会增加,因此促进作用减弱.

广泛存在于水体中的 HCO_3^- 可以捕获 $\text{HO}\cdot$,从而对有机物的降解产生抑制作用.然而,在本研究中,添加 HCO_3^- 的反应的速率常数($k = 0.2416 \pm 0.0072$)是对照组($k = 0.0358 \pm 0.0010$)的7倍(图3(a)).前面研究已经指出pH对OTC的降解具有显著影响,因此 HCO_3^- 对光降解的促进主要归结为其对反应体系的缓冲作用.

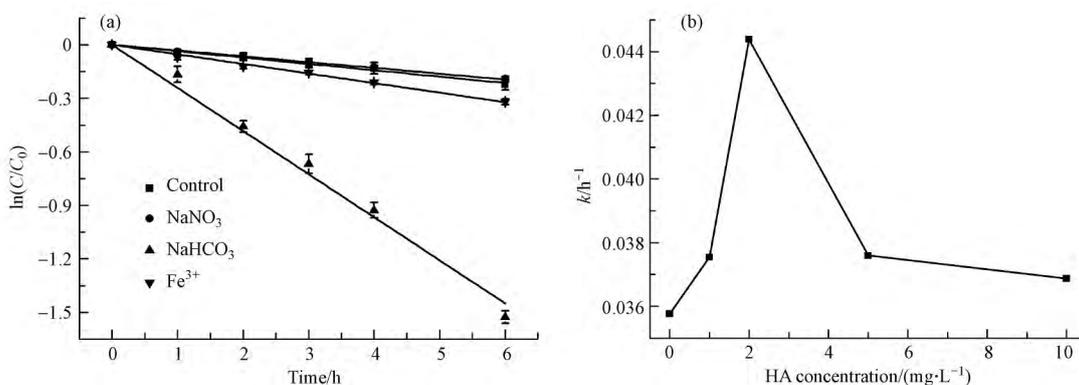


图3 (a) 未添加及分别添加 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$, $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$, $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$ 对OTC光解的影响;
(b) 不同HA浓度下速率常数的变化($C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=8.0$)

Fig.3 OTC photolysis (a) in the absence and presence of $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$, $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ and $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$ and (b) at different HA concentrations

2.3 溶解氧及活性氧对OTC降解的影响

为了探究溶解氧在OTC光降解过程中的作用,整个反应过程中持续向光反应管中通入高纯 O_2 或 N_2 以保证整个反应在 O_2 或 N_2 氛围下进行.从表4可以看出,在 N_2 环境下OTC的降解速率大幅减少.比较 N_2 环境下($k = 0.0280 \pm 0.0007 \text{ h}^{-1}$)与空气中($k = 0.0358 \pm 0.0010 \text{ h}^{-1}$)的降解速率常数可以推断出^[21],约78%OTC发生直接光解,表明在 $\text{pH}=8.0$ 时,OTC的光降解主要为直接光解反应.此外,相比于空气氛围下,OTC在 O_2 氛围下的降解速率常数增加了约180%,明显的差异表明氧分子在OTC的光化学转

化过程中具有重要作用。

为了进一步探究 OTC 光降解机理, 光解过程中有针对性地添加了活性氧捕获剂. 如表 4 所示, 加入甲醇 ($\text{HO}\cdot$ 淬灭剂) 和超氧化物歧化酶 (SOD, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 淬灭剂) 后, OTC 的降解率分别降低了 8% 和 4%; 添加 NaN_3 ($^1\text{O}_2$ 捕获剂) 对 OTC 的降解速率影响不大, 仅约 3%. 这些结果表明, 在模拟太阳光下水中 OTC 的光降解是直接光解 (78%) 和活性氧物种 ($\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$) 导致的间接光解的综合作用。

表 4 不同气氛及淬灭剂添加情况下 OTC 的光降解速率常数变化 ($C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.0$)

Table 4 OTC photodegradation efficiency with different gas and ROS scavenger

试剂 Reagents	反应浓度 Concentration	作用 Function	速率常数 k Rate constant/ h^{-1}
空气	0	对照	0.0358 ± 0.0010
N_2	持续通气	除氧环境	0.0280 ± 0.0007
O_2	持续通气	富氧环境	0.0988 ± 0.0009
甲醇	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	捕获 $\text{HO}\cdot$	0.0328 ± 0.0006
SOD	初始为 600 U, 每 0.5 h 添加 300 U	捕获 $\text{O}_2^{\cdot-}$	0.0344 ± 0.0013
NaN_3	$8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	淬灭 $^1\text{O}_2$ (主要) + $\text{HO}\cdot$	0.0348 ± 0.0035

2.4 OTC 降解产物及路径

总有机碳 (TOC) 结果显示, 经过 6 h 的光照射, OTC 的总有机碳去除率仅为 14.7% (图 4). 这表明, 光解没有导致 OTC 的完全矿化, 可能是由于 OTC 化学结构的稳定性. 为了更好地探究 OTC 的光降解机理, 使用 LC-ESI(+) -MS/MS 对降解产物结构进行了分析。

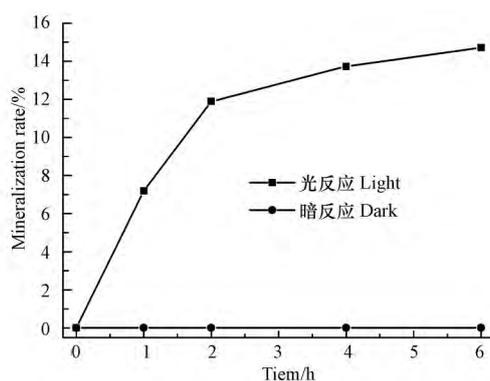


图 4 有无光照条件下 OTC 的 TOC 变化情况 ($C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.0$)

Fig.4 TOC evolution during OTC photolysis under simulated light irradiation condition and in dark condition

通过质谱分析, 确定了 7 个主要产物, 其 m/z 分别为 433、447、461a、475a、475b、477a、477b, 7 种主产物生成量随时间的变化见图 5. 因产物缺乏标准品对照, 不能对其进行定量分析, 因此采用产物的峰面积作为生成量参照. 本研究探明了 4 条降解路径, 分别为烯醇-酮互变、脱甲基、羟基化及光致加醛氧化 (图 6). 产物 2 (m/z 447) 是 OTC 的脱甲基产物, 这主要是因为 $\text{N}-\text{C}$ 键具有较低的键能^[23], 容易断裂. 从图 5 中可以看出产物 2 随光照时间的增加峰面积出现升高, 但在产物 1 (m/z 433) 出现后, 峰面积持续降低. 结合两者分子量上的差异, 说明产物 1 是产物 2 进一步脱甲基的产物. 产物 3 (m/z 461a) 被认为是 OTC 的烯醇-酮互变异构, 主要有以下原因: (1) 与 OTC 有相同的 m/z ; (2) 在 N_2 气氛和 O_2 氛围下均可以生成; (3) MS/MS 结果发现具有 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$ 和 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$ 子离子峰, 而 OTC 的子离子峰为 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3]^+$. 烯醇-酮互变异构可能发生在 ‘环 A’ (C3) 或 ‘环 B’ (C12). MS/MS 结果表明酮-烯醇互变异构应该发生在 ‘环 B’, 因为 ‘环 A’ 不利于 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$ 子离子的生成. 产物 6 (m/z 477a) 和产物 7 (m/z 477b) 的荷质比比 OTC 高 16, 这可能是 OTC 活性部位加一 OH 的结果. 基于共轭结构的稳定性, 加一 OH 的可能位置为 OTC 的酚醛二酮部分以及三羰基部分^[24]. 对于产物 6, 加一 OH 的位置为 OTC 酚羟基基团的邻位 (C9) 或 / 和对位 (C7), 形成邻苯二酚和间苯二酚结构; 产物 6

可以经过进一步氧化形成具有醌结构的产物 4 (m/z 475a). OTC 的 C1—C3 位是羟基化的另一个可能的位点, 因为此处存在两个吸电子基团, 更利于活性氧的进攻, 从而产生产物 7 (m/z 477b). 同时, 观察到另外一种 m/z 475b (产物 5) 产物, MS/MS 谱图表明, 产物 5 有 3 个主要片段 (-17 、 -35 和 $-46 m/z$), 分别对应 $[M+H-NH_3]^+$ 、 $[M+H-NH_3-H_2O]^+$ 以及 $[M+H-NH_3-CHO]^+$, 这表明光解过程中有醛基生成. Chen 等^[25] 认为此产物是¹O₂将二甲基胺上的一个甲基氧化为醛基的结果. 结合自由基捕获实验结果, 在添加 NaN₃ 的反应中, 产物 5 的产率大幅减少 (图 7). 随后采用向反应液中添加孟加拉红 (RB), 在 $\lambda > 420$ nm 光照下敏化生成¹O₂的方法, 进一步明确产物 5 的产生路径. 正如所料, 在添加 RB 的反应液中, 产物 5 的产率升高了约 10 倍 (图 7), 从而验证了产物 5 是¹O₂氧化的结果.

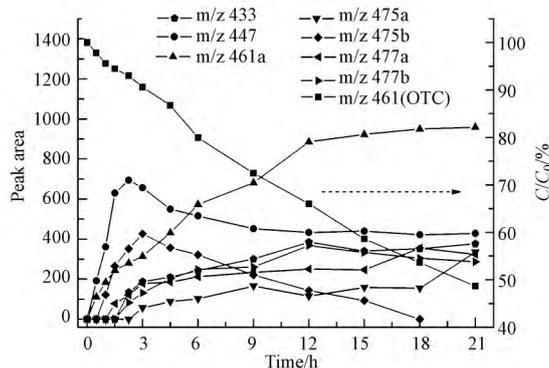


图 5 不同时间间隔下 OTC 降解产物生成量的变化 ($C_{0(OTC)} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.0$)

Fig.5 Product evolution from OTC samples collected at different time points

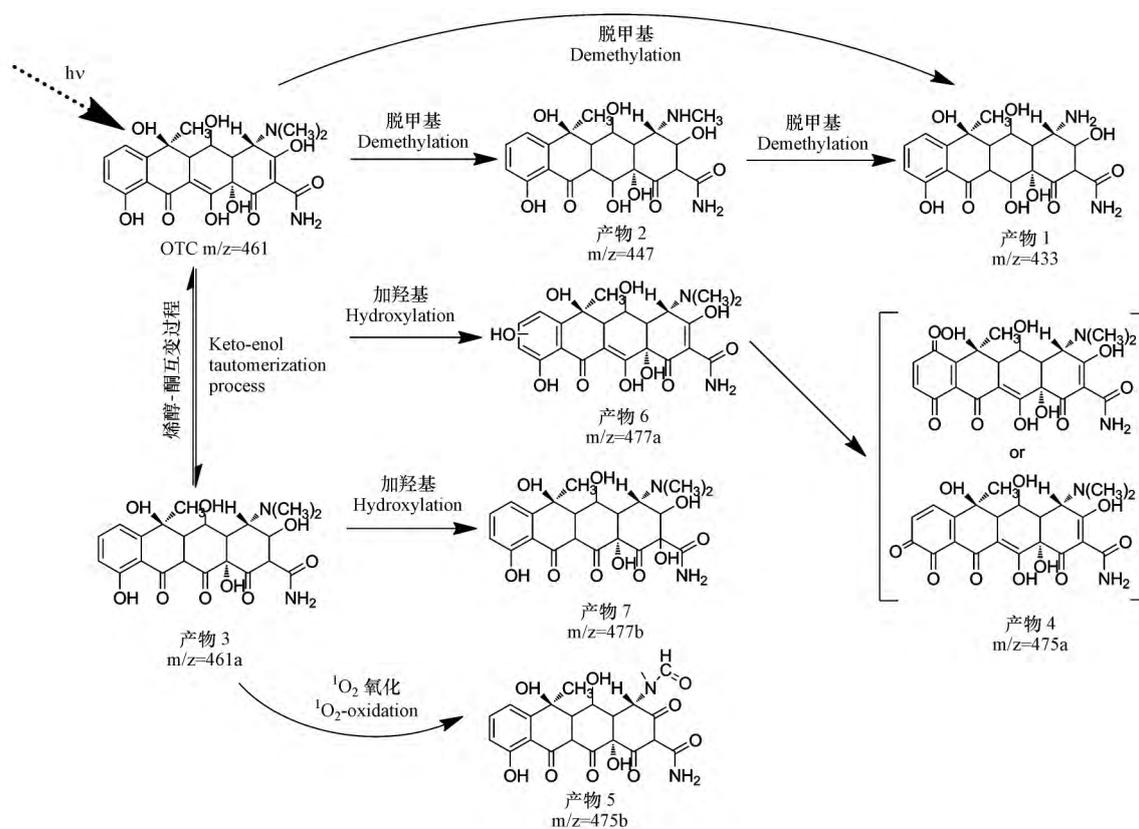


图 6 模拟太阳光条件下 OTC 的降解产物及可能的路径 ($C_{0(OTC)} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.0$)

Fig.6 Degradation products and the proposed pathways of OTC photolysis under simulated sunlight

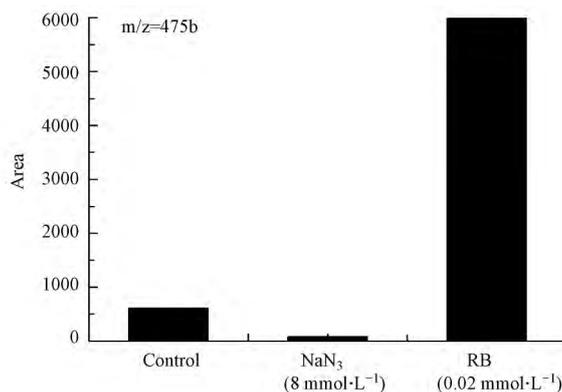


图7 产物 m/z 475b 的生成量在不同反应条件下的变化 ($C_{0(\text{OTC})} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.0$)

Fig.7 Product m/z 475b from OTC samples collected at different condition

3 结论(Conclusion)

(1) 模拟太阳光作用下, 添加不同影响因素的 OTC 光化学降解均符合准一级动力学模型。

(2) 高 pH、高离子强度及 Fe^{3+} 、 HCO_3^- 和 HA 的存在会在不同程度上对 OTC 的降解产生促进作用, 而 NO_3^- 对光降解几乎没有影响。

(3) OTC 的光降解是其直接光解和活性氧物种 ($\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$) 进攻引起的间接光解共同作用的结果。

(4) 使用 LC-ESI (+) -MS/MS 检测到了 7 种降解产物, 并推测了其可能的结构; 提出了水中 OTC 的可能降解途径, 主要为烯醇-酮互变、脱甲基、羟基化及光致加醛氧化。

参考文献(References)

- [1] TERNES T A, Joss A, SIEGRIST H. Peer reviewed: Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20): 392A-399A.
- [2] 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 [J]. *环境化学*, 2015, 34(5): 875-883
GE L K, REN H L, LU J J, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(5): 875-883(in Chinese).
- [3] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [4] 李圆杏, 黄宏, 刘臻, 等. 模拟日光照射下三种抗生素的光降解行为 [J]. *环境化学*, 2013, 32(8): 1513-1517.
LI Y X, HUANG H, LIU Z, et al. Photodegradation behavior of three antibiotics with solar simulator [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(8): 1513-1517(in Chinese).
- [5] ZHANG Q, YING G, PAN C, et al. A comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of china: Source analysis, multimedia modelling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [6] YAN C, YANG Y, ZHOU J, et al. Antibiotics in the surface water of the yangtze estuary: Occurrence, distribution and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 175: 22-29.
- [7] LI K, YEDILER A, YANG M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 473-478.
- [8] KONG W D, ZHU Y G, LIANG Y C, et al. Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to Alfalfa (*Medicago Sativa* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(1): 187-193.
- [9] ELIA A C, CICCOTELLI V, PACINI N, et al. Transferability of oxytetracycline (OTC) from feed to carp muscle and evaluation of the antibiotic effects on antioxidant systems in liver and kidney [J]. *Fish Physiology and Biochemistry*, 2014, 40(4): 1055-1068.
- [10] WANG Q, YATES S R. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil [J]. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(5): 1683-1688.
- [11] STURINI M, SPELTINI A, MARASCHI F, et al. Photodegradation of fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts [J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5575-5582.

- [12] POULIQUEN H , DELÉPÉE R , LARHANTEC-VERDIER M , et al. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid , flumequine and florfenicol) in deionised water , freshwater and seawater under abiotic conditions [J]. *Aquaculture* , 2007 , 262(1) : 23-28.
- [13] Tjørnelund J , Honoré Hansen S. Validation of a simple method for the determination of oxytetracycline in ointment by non-aqueous capillary electrophoresis [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* , 1997 , 15(8) : 1077-1082.
- [14] XUAN R , ARISI L , WANG Q , et al. Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B* , 2009 , 45(1) : 73-81.
- [15] JIAO S , ZHENG S , YIN D , et al. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2008 , 20(7) : 806-813.
- [16] 何占伟. 环丙沙星在水溶液中的光化学降解研究[D]. 新乡: 河南师范大学硕士学位论文, 2011.
HE Z W. Study on the photodegradation of ciprofloxacin in water [D]. Xinxiang: Henan Normal University (Master Thesis) , 2011(in Chinese) .
- [17] PEREIRA JHOS , REIS AC , QUEIRÓS D , et al. Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production , oxolinic acid and oxytetracycline [J]. *Science of the Total Environment* , 2013 , 463-464: 274-283.
- [18] CHEN Y , HU C , QU J H , et al. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* , 2008 , 197(1) : 81-87.
- [19] CHEN Y , LI H , WANG Z , et al. Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution: Kinetics , toxicity and products [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2012 , 24(2) : 254-260.
- [20] CLARK C D , HOFFMAN M Z. Effect of solution medium on the rate constants of excited-state electron-transfer quenching reactions of ruthenium (II) -diimine photosensitizers [J]. *Coordination Chemistry Reviews* , 1997 , 159: 359-373.
- [21] CHOWDHURY R R , CHARPENTIER P A , RAY M B. Photodegradation of 17 β -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* , 2011 , 219(1) : 67-75.
- [22] MACK J , BOLTON J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 1999 , 128(1/3) : 1-13.
- [23] DELÉPÉE R , MAUME D , LE BIZEC B , et al. Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments: Determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* , 2000 , 748(2) : 369-381.
- [24] CHEN W , HUANG C. Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide [J]. *Environmental Pollution* , 2011 , 159(5) : 1092-1100.
- [25] CHEN Y , LI H , WANG Z , et al. Photoproducts of tetracycline and oxytetracycline involving self-sensitized oxidation in aqueous solutions: Effects of Ca²⁺ and Mg²⁺ [J]. *Journal of Environmental Sciences-China* , 2011 , 23(10) : 1634-1639.