



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170074

水体中营养盐离子及溶解性有机质对 磺胺二甲基嘧啶光解的影响

陈 慧, 贾晓晨, 李瑞敏, 贾青竹
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 为了评价水体中溶解性离子对污染物光解过程的影响,本研究考察了水中营养盐离子(NO_3^- 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-})以及溶解性有机质黄腐酸对磺胺二甲基嘧啶(SMZ)光解的影响. 研究表明,SMZ在水体中的紫外光解过程符合准一级动力学模型,不同溶解性离子对SMZ紫外光解动力学过程会产生不同程度的影响. NO_3^- 对SMZ光解的影响具有两面性,随着 NO_3^- 质量浓度的增加,SMZ光解120 min时SMZ的降解率先增大后减小;由于 NH_4^+ 具有光稳定性,共存 NH_4^+ 对SMZ光解影响很小; PO_4^{3-} 离子抑制SMZ降解,随着 PO_4^{3-} 离子质量浓度的增加,SMZ光解速率显著降低. 水体中溶解性有机质对SMZ光解的影响也存在两面性,其中黄腐酸质量浓度低(1 mg/L)时对SMZ光解起促进作用,但随着质量浓度的增加(>10 mg/L),反而对SMZ的光解显现出抑制作用. HPLC-MS分析表明,紫外光解过程中SMZ可能发生了脱硫、开链和分子重组. 由此可见,当水体污染富营养化严重时,水体中有机污染物的光解去除过程也受到不同程度的影响.

关键词: 磺胺二甲基嘧啶; 光解; 水中溶解性离子; 有机质

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)04-0049-05

Effects of Nutritive Salt Ions and Dissolved Organic Matter in Water on the UV-photolysis of Sulfamethazine

CHEN Hui, JIA Xiaochen, LI Ruimin, JIA Qingzhu

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to evaluate the effect of dissolved ions in water on the photolysis of SMZ, the influence of soluble nutritive salt such as NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} and dissolved organic matter fulvic acid on the UV-photolysis of SMZ was investigated in this research. Results show that the UV-photolysis of SMZ followed the pseudo-first-order kinetics. The UV-photolysis process of SMZ was affected differently by dissolved ions in water. After 120 min, the UV-photolysis rate decreased with the increase of NO_3^- concentration. NH_4^+ ion did not show any obvious effect owing to the stability of NH_4^+ to light. The increasing concentration of PO_4^{3-} reduced the UV-photolysis rate of SMZ. Dual character occurred as to the effect of fulvic acid on the photo-degradation of SMZ. 1 mg/L fulvic acid promoted the photolysis of SMZ, but it inhibited the photolysis of SMZ with the increase of fulvic acid concentration (larger than 10 mg/L). The photolytic products of SMZ under UV light were also analyzed. The results indicate that the SMZ molecules might extrude SO_2 , open chaining, and lead to molecular recombination during the SMZ photolysis process. The above results demonstrated that the UV-photolysis process of SMZ can be affected by dissolved ions in water, especially when the water is badly eutrophication polluted.

Key words: sulfamethazine; photolysis; dissolved ions in surface water; organic matter

抗生素在预防治疗人类和牲畜疾病等方面应用广泛^[1-2];但由于合法监管的缺失,导致抗生素过度

收稿日期: 2017-03-24; 修回日期: 2017-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676203)

作者简介: 陈 慧(1991—),女,安徽六安人,硕士研究生;通信作者: 贾青竹,教授, jiaqingzhu88@126.com

使用甚至滥用,所以大量的具有母体和/或中间产物形式的抗生素被排放到污水厂或自然环境中^[3-4].然而由于其分子结构的稳定性高,常规活性污泥法处理过程对抗生素的去除效率非常有限^[5],导致我国城镇污水厂二级出水中抗生素浓度较高^[6],广谱性抗生素如磺胺类药物几乎在所有的水中均能被显著检出,严重威胁水生生物安全并可能损害人类健康^[7-10].

光解是水环境中抗生素进行降解和矿化的重要途径^[11-12].天然水体组成(如离子 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-})、pH和黄腐酸(FA)等均可能会对抗生素的光解产生影响^[13].郑晓冬^[14]研究了Nordic湖中腐殖酸(N-HA)和Nordic湖中富里酸(N-FA)对三氯生光解的影响,N-FA和N-HA均显著地抑制了三氯生光解,N-HA主要是通过光屏蔽作用抑制三氯生的光解,而N-FA除光屏蔽作用外,还可能通过动态猝灭抑制三氯生的光解.张楠等^[15]建立了pH、光强、温度、丙酮和双氧水对双氯芬酸光解影响的模型.葛林科等^[16]通过中心组合实验研究了 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、N-HA和 Cl^- 对沙拉沙星与加替沙星光解的影响,其结果显示 Fe^{3+} 、 Cl^- 对氟喹诺酮类药物光解的动力学常数无显著影响,而 NO_3^- 和HA等均起到了抑制作用.

本工作考察了水中营养盐离子(NO_3^- 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-})以及黄腐酸对磺胺二甲嘧啶(SMZ)的光解过程的影响,分析SMZ的光解动力学过程,并对其主要的光解产物进行HPLC-MS联用测定,推断SMZ可能的光解机理.

1 材料与方法

1.1 试剂

SMZ,优级纯,Adamas试剂公司; KH_2PO_4 、 KNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 K_2SO_4 ,分析纯,天津江天化工技术有限公司.

1.2 测定方法

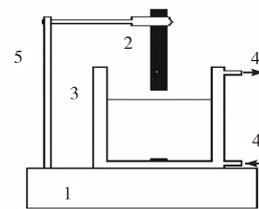
采用高效液相色谱法对SMZ进行检测,测定条件为:色谱仪器检测波长268 nm;分离柱为C18色谱柱($5\ \mu\text{m}$, $4.6\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$);流动相 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=40:60$;温度为室温;流量1 mL/min;DAD检测器;进样量10 μL .其定量分析采用外标法.

通过Waters 2767-3100型色质联用检测紫外光下SMZ降解过程中的中间产物.检测条件^[17]如下:色谱仪器检测波长设置为254 nm,色谱柱为Apollo C18色谱柱($5\ \mu\text{m}$, $4.6\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$).流动相为甲

醇(A)和超纯水(B).流动相的流量为1 mL/min,10 μL 的进样体积,SMZ保留时间为6.07 min.采用ESI+/ESI-模式检测;源温度120 $^\circ\text{C}$,去溶剂气体温度350 $^\circ\text{C}$;去溶剂气体流量600 L/h;锥孔气体流量50 L/h;锥孔电压30 V;质荷比(m/z)100~1500.

1.3 光解实验

光解实验装置如图1所示^[17].SMZ反应液体积为100 mL,溶液初始质量浓度为10 mg/L,pH为5,反应过程均不曝气,光源为紫外灯(波长为254 nm,25 W),所有实验均重复3次,实验数据误差均小于0.3%,本文报道结果是3次实验的平均值.



1. 恒温磁力搅拌器; 2. 紫外灯; 3. 夹套式反应器; 4. 循环冷却水; 5. 铁架夹

图1 光解反应器

Fig. 1 Photolysis reactor

2 结果与讨论

2.1 NO_3^- 对SMZ光解的影响

NO_3^- 是水体中一种常见离子,它可能在光照下产生活性氧化物.本工作考察了 NO_3^- (KNO_3 溶液的质量浓度分别为0.1、1、10、50 mg/L)对SMZ光解的影响,实验结果如图2所示.

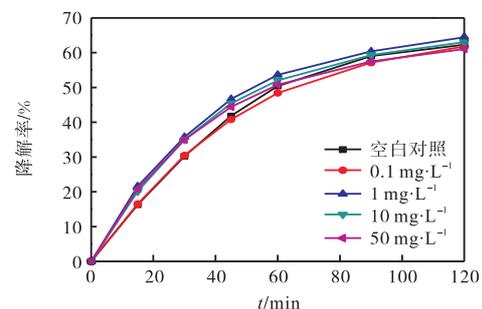


图2 KNO_3 对SMZ光解的影响

Fig. 2 Effect of KNO_3 on the photolysis of SMZ

由图2可知:随着 KNO_3 质量浓度的增加,SMZ的降解率亦有相应的变化.未加入 KNO_3 时,120 min时SMZ的降解率为62.3%;当 KNO_3 质量浓度大于1 mg/L时,SMZ降解率随着其质量浓度的增加而减

小, KNO_3 质量浓度为 1 mg/L 时, SMZ 在光解 120 min 后降解率提高到 64.5% ; 但是当 KNO_3 质量浓度继续增大为 50 mg/L 时, SMZ 的降解率稍有降低, 光解 120 min 后为 61.1% . 光解动力学分析表明, KNO_3 质量浓度为 1 mg/L 时, SMZ 光解过程中的 k 值 ($\rho = 9.930 e^{-0.01022t}$) 为无 KNO_3 时 ($\rho = 9.983 e^{-0.009480t}$) 的 1.08 倍, 此时 NO_3^- 对 SMZ 光解的促进作用最明显.

紫外光下 NO_3^- 可以吸收光子, 于水体产生 O^\cdot , 而 NO_3^- 和 O^\cdot 能与水快速反应生成亚硝基和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质, 这些活性物质能促进 SMZ 光解, 因此显现出 NO_3^- 对 SMZ 的光敏化作用^[18]. 另一方面, NO_3^- 的吸收光谱范围为 $200 \sim 400 \text{ nm}$, 而 SMZ 为 $200 \sim 300 \text{ nm}$, 所以在紫外光下, SMZ 和 NO_3^- 会发生光竞争现象, 即随着 NO_3^- 增多, SMZ 降解率降低.

2.2 NH_4^+ 对 SMZ 光解的影响

为考察富营养元素 N 的不同形态对 SMZ 光解的影响, 本工作探索了 NH_4^+ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度分别为 0.1 、 1 、 10 、 50 mg/L) 对 SMZ 光解的影响, 实验结果如图 3 所示.

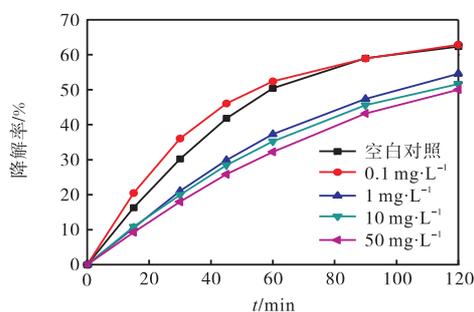


图 3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对 SMZ 光解的影响

Fig. 3 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the photolysis of SMZ

由图 3 可知: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对 SMZ 光解起到了一定的抑制作用, 尤其是随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度的急剧增加, SMZ 光解 120 min 后 SMZ 的降解率均有所下降. 与未添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 相比, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度为 1 mg/L 时, SMZ 光解 120 min 后 SMZ 的降解率从 62.3% 降低为 54.5% ; 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度继续增大为 50 mg/L 时, SMZ 光解过程中的 k 值 ($\rho = 9.963 e^{-0.008761t}$) 为无 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时 ($\rho = 9.974 e^{-0.010070t}$) 的 0.87 倍.

在 NH_4^+ 的影响实验中, 不仅引入了 NH_4^+ , 还要引入 SO_4^{2-} , 为了进一步确定是哪一种离子的影响较大, 本工作考察了相同 SO_4^{2-} 质量浓度下, K_2SO_4 对 SMZ 光解的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知: 在 SO_4^{2-}

质量浓度相同的条件下, SMZ 紫外光解效率在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 K_2SO_4 两个体系中很接近, 所以可推出 SO_4^{2-} 是抑制 SMZ 光解的主要因素.

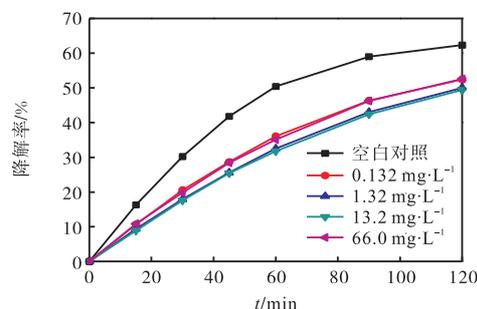


图 4 K_2SO_4 对 SMZ 光解的影响

Fig. 4 Effect of K_2SO_4 on the photolysis of SMZ

综上, NH_4^+ 具有良好的光稳定性, 不会同 SMZ 光竞争, 因为 NH_4^+ 既不吸收光生活性分子, 又不与 SMZ 产生自敏化反应, 所以 NH_4^+ 对 SMZ 的光解影响相对较弱. 需要说明的是, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度为 0.1 mg/L 时还是有不显著的促进作用, 尤其在反应初期. 利用量子化学计算手段分析了 SMZ 电子密度轨迹图, 发现 NH_4^+ 可能与 $-\text{SO}-$ 基团结合从而促进磺胺基团的分解^[18]. 但是随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度的增加, SO_4^{2-} 的抑制作用超过了 NH_4^+ 的促进作用. 因此, 少量 NH_4^+ 对 SMZ 光解有不显著的促进作用.

2.3 PO_4^{3-} 对 SMZ 光解的影响

磷元素是引起水华和赤潮的主要原因之一. 为了研究磷元素对 SMZ 光解的影响, 采用 KH_2PO_4 (质量浓度分别为 0.005 、 0.5 、 5 、 20 mg/L) 代替水体中的活性磷酸盐进行实验, 结果如图 5 所示.

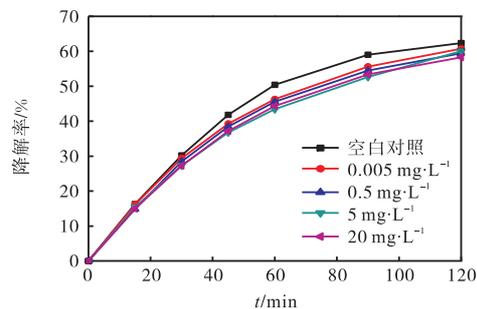


图 5 KH_2PO_4 对 SMZ 光解的影响

Fig. 5 Effect of KH_2PO_4 on the photolysis of SMZ

从图 5 中可看出: 不同含量的 KH_2PO_4 均能轻微降低 SMZ 光解效率. 与未添加 KH_2PO_4 相比, KH_2PO_4 质量浓度为 5 mg/L 时, 光解 120 min 后 SMZ 的降解率由 62.3% 降为 59.0% .

KH_2PO_4 对 SMZ 光解抑制作用的原因可能有两

个方面:其一, KH_2PO_4 可吸收一部分光 ($\lambda > 290 \text{ nm}$), 能产生光掩蔽效应导致 SMZ 光解被抑制^[18];其二, H_2PO_4^- 可能成为了 H^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂, 使溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 减少, 同时生成自由基 $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$, 该自由基的氧化能力弱于 $\cdot\text{OH}$. 因此, 在 KH_2PO_4 共存条件下, SMZ 光解 120 min 后降解率会有所降低.

2.4 黄腐酸对 SMZ 光解的影响

为了考察水体中溶解性有机质对有机污染物光解过程的影响, 本工作探讨了不同质量浓度黄腐酸对 SMZ 光解的影响, 实验结果如图 6 所示.

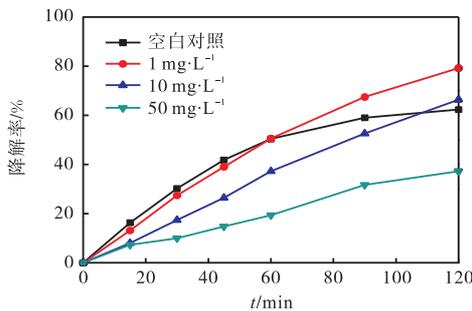


图 6 黄腐酸对 SMZ 光解的影响

Fig. 6 Effect of fulvic acid on the photolysis of SMZ

由图 6 可知:少量的黄腐酸促进了 SMZ 的光解, 而大量的黄腐酸抑制其降解. 在添加 1 mg/L 的黄腐酸和光解 120 min 后, SMZ 降解率为 79.1%, 相比不添加黄腐酸情况下, SMZ 降解率增加了 16.8%. 当 50 mg/L 黄腐酸存在时, SMZ 光解 120 min 后降解率低于 40%. 进行动力学分析后得知 SMZ 的光解符合准一级动力学模型, SMZ 光解动力学常数 k 随着黄腐酸质量浓度的增加先增大后减小(图 7), 计算结果表明在高质量浓度黄腐酸共存体系 (50 mg/L) 中 SMZ 的光解半衰期相比纯水中的光解半衰期增加了 103.7 min.

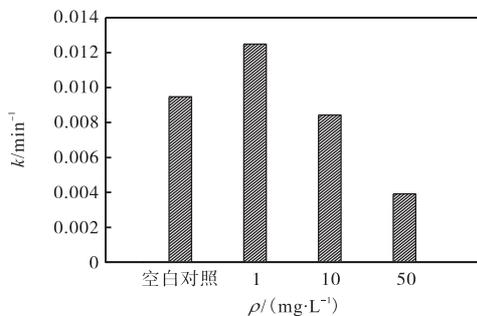


图 7 SMZ 光解动力学常数与黄腐酸质量浓度的关系图

Fig. 7 Plot of photolysis kinetic constants of SMZ with the increasing mass concentration of FA

黄腐酸分子既能吸收光子, 又能进行光敏化作用, 产生活性分子, 这些活性分子有利于 SMZ 光解, 所以低质量浓度黄腐酸的存在能促进 SMZ 光解. 另一方面, 由于黄腐酸的特殊复杂结构, 即紫外光区内具有较强吸收峰, 因此黄腐酸易与 SMZ 竞争光子, 抑制 SMZ 光解. 并且, 黄腐酸能捕获活性物质 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[19], 从而对 SMZ 的自敏化起到了抑制作用.

2.5 SMZ 光解中间产物的鉴定与分析

图 8 为 SMZ 经紫外光解后样品的液相色谱, 其中 6.07 min 处的出峰物质为 SMZ, 其余几处出峰初步怀疑为其光解过程产生的中间产物. SMZ 是由苯环 (78)、氨基 (14)、磺酰基 (79) 和甲基基团 (107) 组成, 进一步对其进行质谱 MS 检测.

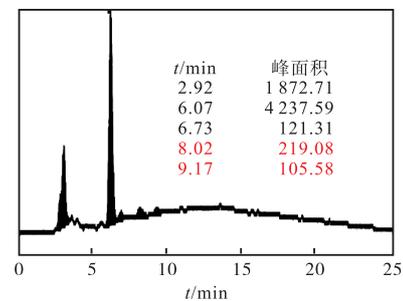
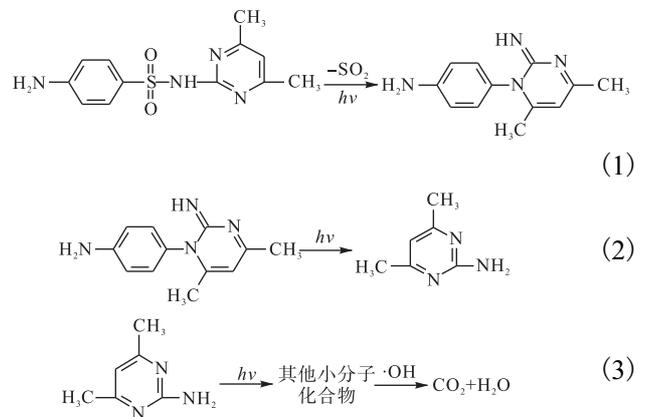


图 8 SMZ 光解过程 LC 扫描图

Fig. 8 LC scan of sulfamethazine during photo-degradation process

从质谱结果可以看出, 6.07 min 时该物质质荷比为 277 ~ 279, 证明该物质是 SMZ. 2.92 min 处出峰物质正离子质荷比为 215, 这极有可能是 SMZ 脱去 SO_2 的产物 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$. 6.73 min 处出峰物质正离子质荷比为 124, 推测其可能是 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$.

综合分析, SMZ 的光解机理推导如下:



在紫外光下, SMZ 先被活化, 脱去 SO_2 生成 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (反应式 (1)), 接着 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$ 被开链重组形成 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$ (反应式 (2)), $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$ 分解为小分子有机

物,继续分解为 CO_2 和 H_2O (反应式(3))。

3 结 论

在其他溶解性离子或者有机质共存条件下, SMZ 在水体中的光解过程符合准一级动力学模型。不同溶解性离子对 SMZ 光解动力学过程会产生不同程度的影响。氮元素的不同形态对 SMZ 光解的影响稍有差异,其中共存的 NH_4^+ 对 SMZ 光解影响很小,而共存的 NO_3^- 对 SMZ 光解的影响表现出两面性。 PO_4^{3-} 抑制 SMZ 光解,其中,高质量浓度 PO_4^{3-} 的抑制作用更显著。水体中溶解性有机质对 SMZ 光解的影响具有两面性,低质量浓度黄腐酸会促进 SMZ 的光解,高质量浓度黄腐酸则表现出抑制作用。综上,当水体污染富营养化严重时,水体中有机污染物的光解去除过程也受到不同程度的影响。

参考文献:

- [1] Bremón A R, Ruiz-Tovar M, Gorricho B P, et al. Non-hospital consumption of antibiotics in Spain: 1987-1997[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2000, 45(3): 395-400.
- [2] Wei R, Ge F, Huang S, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1408-1414.
- [3] Liu W, Ma J, Shen C, et al. A pH-responsive and magnetically separable dynamic system for efficient removal of highly dilute antibiotics in water[J]. *Water Research*, 2016, 90: 24-33.
- [4] Van Sy N, Harada K, Asayama M, et al. Residues of 2-hydroxy-3-phenylpyrazine, a degradation product of some β -lactam antibiotics, in environmental water in Vietnam[J]. *Chemosphere*, 2017, 172: 355-362.
- [5] Yu F, Li Y, Han S, et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 365-385.
- [6] Li X, Shi H, Li K, et al. Occurrence and fate of antibiotics in advanced wastewater treatment facilities and receiving rivers in Beijing, China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(6): 888-894.
- [7] Yao L, Wang Y, Tong L, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jianghan Plain, central China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 135: 236-242.
- [8] Ma Y, Li M, Wu M, et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518: 498-506.
- [9] Dong D, Zhang L, Liu S, et al. Antibiotics in water and sediments from Liao River in Jilin Province, China: Occurrence, distribution, and risk assessment[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(16): 1202.
- [10] Serna-Galvis E A, Jojoa-Sierra S D, Berrio-Perlaza K E, et al. Structure-reactivity relationship in the degradation of three representative fluoroquinolone antibiotics in water by electrogenerated active chlorine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 552-561.
- [11] Sturini M, Speltini A, Maraschi F, et al. Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119: 32-39.
- [12] Paola A D, Addamo M, Augugliaro V, et al. Photolytic and TiO_2 -assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2004, 13(11): 1275-1280.
- [13] Loftin K A, Adams C D, Meyer M T, et al. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(2): 378-386.
- [14] 郑晓冬. 水中溶解性物质对三氯生光解的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [15] 张楠, 刘国光, 刘海津, 等. 双氯芬酸在水环境中光降解的初步研究[J]. *环境化学*, 2013, 31(1): 42-47.
- [16] 葛林科, 陈景文, 张思玉, 等. 水中氟喹诺酮类抗生素加替沙星的光降解[J]. *科学通报*, 2010, 55(11): 996-1001.
- [17] 沈楠, 李川, 贾青竹, 等. 不同煅烧温度制备 TiO_2 及光解 2-氯苯甲酸[J]. *环境工程*, 2015, 33(1): 154-158.
- [18] Jia Q, Jia X, Li R, et al. UV-photolysis of sulfamethazine: Effects of dissolved ions in water and the photodegradation mechanism[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2017, 26(5): 3519-3528.
- [19] Niu J, Li Y, Wang W. Light-source-dependent role of nitrate and humic acid in tetracycline photolysis: Kinetics and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11): 1423-1429.

责任编辑: 周建军