

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.181

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# pH 值和 DO 对 UVA-LED 光降解氧氟沙星的影响： 动力学、机理及路径

姚娟娟<sup>1</sup>,甘敬业<sup>1</sup>,夏彬<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 环境与生态学院;三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045;

2. 重庆市市政设计研究院,重庆 400020)

**摘要:**在 UVA-LED 光照射下,考察了氧氟沙星在不同的 pH 值(3、7、11)和溶解氧浓度(DO=9、0 mg/L)条件下超纯水中的光降解过程。结果表明:其光降解过程符合一级反应动力学,主要为直接光降解,DO 存在时,自敏化光降解有显著促进作用。在不同 DO 条件下,其光降解效率及速率均在 pH 值为 7 时最快,pH 值为 11 时次之,pH 值为 3 时最慢,氧氟沙星的光量子产率随 pH 值变化而变化是导致差异产生的主要原因。对降解产物及其生成过程进行分析表明,氧氟沙星的降解路径为脱甲基、哌嗪环的裂解和氧化、羟基化和脱羧基反应,不同 pH 值和 DO 条件下的降解路径及其产物差别细微,但其对产物在降解过程中的生成和进一步降解随时间的变化有显著影响。研究成果阐明了 pH 值和 DO 对氧氟沙星光降解的影响。

**关键词:**氧氟沙星;pH 值;溶解氧;自敏化光降解;降解产物

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)03-0141-08

## Influence of pH and DO on UVA-LED photodegradation of ofloxacin: Kinetics, mechanism and pathway

Yao Juanjuan<sup>1</sup>, Gan Jingye<sup>1</sup>, Xia Bin<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Ecology; Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment,

Ministry of Education,Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Municipal

Research Institute of Design, Chongqing 400020, P. R. China)

**Abstract:** The photodegradation process of ofloxacin in ultrapure water at different pH (3,7 and 11) and dissolved oxygen concentration (DO=9 and 0 mg/L) was investigated under UVA-LED irradiation. The results showed that the photodegradation follows first-order-kinetics, mainly direct photolysis. When dissolved oxygen exists, the self-sensitized photolysis could significantly promote the photodegradation. Under different DO conditions, the photodegradation efficiency and rate were the fastest at pH = 7,

收稿日期:2019-10-11

基金项目:国家自然科学基金(51108481);中央高校基本科研业务费(106112016CDJXY210008);重庆市基础科学与前沿技术研究项目(cstc2017jcyj AX0206)

作者简介:姚娟娟(1982-),女,副教授,主要从事水处理理论与技术研究,E-mail:yjj2002.163@163.com.

Received:2019-10-11

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (No. 51108481); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 106112016CDJXY210008); Foundation and Frontier Research General Project of Chongqing (No. cstc2017jcyj AX0206)

**Author brief:** Yao Juanjuan (1982-), associate professor, main research interests: water treatment theory and technology, E-mail: yjj2002.163@163.com.

followed by pH=11 and the slowest at pH=3. The main reason for the difference is that the photonic yield of ofloxacin varies with pH value. The analysis of degradation products and their formation process showed that the degradation pathways of ofloxacin was mainly demethylation, piperazinyl ring cleavage/oxidation, hydroxylation and decarboxylation. The degradation pathways and products of ofloxacin under different pH and DO conditions were slightly different, but have a significant influence on the process of products generation and further degradation over time. The above research results clarified the effects of pH and DO on the photodegradation of ofloxacin.

**Keywords:** ofloxacin; pH value; dissolved oxygen; self-sensitized photolysis; degradation products

氧氟沙星( $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ )是一种应用最广泛的氟喹诺酮类抗生素之一,主要作用于人类和动物的细菌感染,特别是在畜禽饲养和水产养殖等领域使用量巨大,主要通过生产及使用过程进入水环境<sup>[1-3]</sup>。由于它抵抗水解、热分解和生物降解,传统的水处理工艺很难将其完全去除<sup>[4-5]</sup>。近年来,世界范围内水环境中残留的氧氟沙星检出率高,其浓度范围为 ng/L 到  $\mu\text{g/L}$ ,遍及地表水、地下水等多种水体,且在市政污水处理厂出水和医院废水中检出含量分别高达 5 700 ng/L 和 35 500 ng/L<sup>[6-9]</sup>。氧氟沙星等抗生素不断进入生态环境,将会导致生物毒性和抗性基因的产生,从而引起环境风险和生态风险<sup>[10-11]</sup>。

氧氟沙星具有光敏性,在水溶液中的光降解反应遵循一级反应动力学,并通过不同的途径导致许多产物的形成<sup>[12-13]</sup>。它含有羧基基团和胺基基团,是典型的两性离子化合物,随着环境 pH 值的改变,其化学形态会改变,光降解行为则可能会发生显著变化,探究 pH 值对氧氟沙星光降解过程的影响十分重要<sup>[14-15]</sup>。在自然环境中,直接、间接和自敏化光降解为其主要降解途径<sup>[16-17]</sup>。自然水体中,复杂的基质主要影响其间接光降解,如天然水中的金属阳离子( $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )和  $\text{NO}_3^-$  分别通过配位作用和光致生成  $\cdot\text{OH}$  促进氧氟沙星的光降解;溶解性有机物可作为光敏剂吸收光产生氧活性物质(Reactive oxygen species, ROSs)从而间接降解氧氟沙星,也可能与氧氟沙星竞争吸收光从而抑制光降解<sup>[18-19]</sup>。与此同时,氧氟沙星在紫外光照射下会进行光化学转化产生 ROSs,从而发生自敏化光降解<sup>[20-21]</sup>,可见,水体中是否存在溶解氧(Dissolved oxygen, DO)会直接影响光降解过程。然而,自敏化光降解在氧氟沙星光降解过程中的影响尚未引起重视, pH 值和 DO 对光降解过程的影响及其作用机制尚未明晰,特别是对降解产物和路径的影响目前仍鲜有报道。

笔者通过在不同 pH 值和 DO 条件下的超纯水中 UVA(365 nm)光降解氧氟沙星,并对其降解产物进行检测分析,以探究 pH 值和 DO 对氧氟沙星光降解过程、机理和路径的影响机制,以期进一步认识氧氟沙星的化学形态和自敏化光降解对降解过程的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氧氟沙星(OFX, 99.4%)购于德国 Dr. E 公司;乙腈( $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ , HPLC)、甲酸( $\text{CH}_2\text{O}_2$ , HPLC)、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , AR)和三乙胺( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ , AR)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸(HCl, GR)和氢氧化钠(NaOH, GR)购于国药集团化学试剂有限公司;高纯氮气( $\text{N}_2$ )购于重庆嘉润气体有限公司。试验用溶液均用 Master-S 净水系统净化的去离子水配备。

仪器:考虑到 UVA-LED 体积小、节能率高、不含汞、使用寿命长等因素,使用 UVA-LED 代替传统低压汞灯作为紫外光光源。UVA-LED 阵列,由 9 个单片 UVA-LED 组成,单片功率 9 W,发射波长 365 nm(深圳市赛特紫外技术有限公司);pH 计(MM340, 美国 HACH);溶解氧仪(Multi 3410, 德国 WTW)。

### 1.2 试验方法

直接光降解试验在长方体石英反应器(40 mm  $\times$  40 mm  $\times$  60 mm)中进行,反应溶液体积为 70 mL,光源为 UVA-LED 阵列,光照强度为 80 mW/cm<sup>2</sup>,控制反应温度为 20  $\pm$  1  $^\circ\text{C}$ 。pH 值用 1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节,DO 浓度用曝高纯氮气( $\text{N}_2$ )或空气(Air)来调节,每次试验提前在黑暗中曝气至少 30 min。辐照时间为 60 min,分别在 0、5、10、15、20、30、40、50、60 min 取样进行 HPLC 或 HPLC-MS 检测分析。降解动力学和光学分析试验中,氧氟沙

星初始浓度为 1.0 mg/L,降解产物分析试验中氧氟沙星初始浓度为 10.0 mg/L,高浓度的氧氟沙星在反应过程中会产生足够数量的中间体,有助于提高检测结果的准确性。所有试验均进行 3 次,每个数据点代表平均值,标准差小于 10%。

### 1.3 分析方法

1.3.1 定量分析 氧氟沙星的定量分析采用高效液相色谱法(HPLC)。Hitachi 5100 高效液相色谱仪,配备 Agilent C18 色谱柱(150 mm × 2.1 mm, 5 μm),流动相为乙腈:0.05 mol/L 磷酸溶液(三乙胺调 pH 值至 2.6)=15:85,流速为 0.50 mL/min,进样量 20.0 μL,柱温为 30.0 °C,紫外检测器检测波长为 290 nm。氧氟沙星标准曲线  $R^2=0.9996$ ,定量限为 0.0078 mg/L,检测限为 0.0023 mg/L。

1.3.2 定性分析 氧氟沙星及其降解产物定性分析采用高效液相色谱-质谱联用法(LC/MS)。使用 SHIMADZU LC 30A- AB SCIEX Triple TOF 4600 液质联用仪,液相色谱条件为:Agilent C18(100.0 mm × 2.0 mm, 2.2 μm)色谱柱,流速为 300 μL/min,温度为 40 °C,流动相为用 0.1% 甲酸酸化的乙腈(A)和超纯水(B),采用梯度洗脱模式,洗脱程序为:以 10% A 为初始条件,等量洗脱 2 min,随后在 5 min 内将 A 提高到 90% A,之后以该流动相组成维持 2 min,最后在 2 min 内回到初始条件;质谱条件为:采用 ESI+ 模式,扫描 100~1 000 Da,离子喷雾电压(IS)为 5 500 V,去簇电压(DP)为 80 V,干燥气压(CUR)保持 30 kPa,离子源气压保持 55 kPa,离子源温度保持 550 °C。

1.3.3 光学分析 用紫外-可见分光光度计(PhotoLab 6600,德国 WTW)对氧氟沙星溶液进行全波长扫描,石英比色皿光程为 10 mm,波长范围为 200~400 nm;用荧光分光光度计(F97,上海棱光技术有限公司)采用二维扫描下的发射模式对氧氟沙星溶液进行扫描,石英比色皿光程为 10 mm,发射波长扫描范围为 400~800 nm,发射带宽为 10 nm,激发波长设定为 365 nm,数据模式采用荧光模式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 降解动力学与机理

2.1.1 pH 值的影响 为探究 pH 值对氧氟沙星光降解过程的影响,考察了氧氟沙星溶液在 DO=9、0 mg/L 时不同初始 pH 值(3、7、11)条件下的光降解过程,并设置对照组(黑暗, pH=7, DO=9 mg/L),

降解效率如图 1 所示。

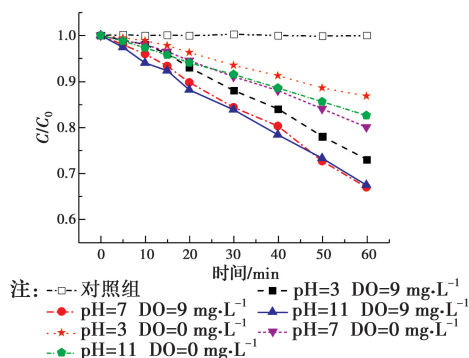


图 1 不同 pH 值和 DO 条件下氧氟沙星光降解效率  
Fig. 1 Photodegradation of OFX at different pH and DO

从图 1 中可以看出,UVA(365 nm)光照可以降解氧氟沙星,但其降解效率比较低,这是导致氧氟沙星在自然界中留存时间较长的原因之一。在溶解氧充足和缺乏的条件下(DO=9、0 mg/L),60 min 内不同 pH 值的氧氟沙星溶液降解效率有差别,如表 1 所示,均在 pH 值为 7 时最高,pH 值为 11 时次之,pH 值为 3 时最低。氧氟沙星的光降解过程服从一级反应动力学模型,拟合结果如图 2 所示,光降解速率常数如表 1 所示,由图 2 和表 1 可以看出,pH 值为 7 和 11 的降解速率相似,均比 pH 值为 3 快。

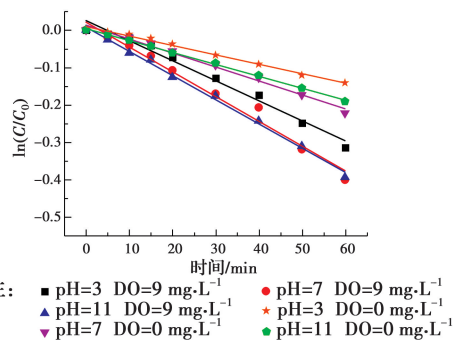


图 2 不同 pH 值和 DO 条件下对氧氟沙星光降解一级反应动力学拟合  
Fig. 2 Photodegradation first-order kinetics fitting of OFX at different pH and DO

表 1 pH 值和 DO 对光降解氧氟沙星动力学的影响  
Table 1 Effect of pH and DO on the kinetics of photodegradation of OFX

pH 值	DO/(mg · L <sup>-1</sup> )	k/min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	去除率/%
3	9	0.005	0.980 7	27.0
7	9	0.007	0.980 0	33.1
11	9	0.006	0.995 5	32.7
3	0	0.002	0.991 8	13.2
7	0	0.004	0.987 5	20.0
11	0	0.003	0.998 7	17.4

对不同 pH 值的氧氟沙星溶液进行光学分析发现,氧氟沙星对 UVA(365 nm)有吸收,且伴随着荧光的发射,荧光发射强度随 pH 值的变化而变化,如图 3 所示。

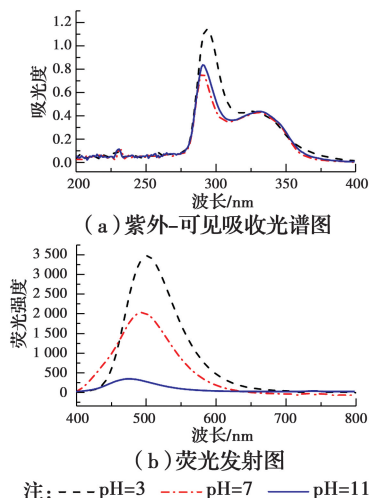


图 3 不同 pH 值下氧氟沙星的光学分析

Fig. 3 Optical analysis spectra of OFX at different pH

从不同 pH 值氧氟沙星溶液的紫外-可见光吸收光谱(图 3(a))可以看出, pH 值为 3 的氧氟沙星吸光度最高,其次是 pH 值为 11 时,最后是 pH 值为 7 时。但光降解效率和速率却是 pH 值为 3 最慢,而 pH 值为 7 最高,说明无法用吸光度来解释不同 pH 值时氧氟沙星降解效果的差异。

在光降解其他结构相似的氟喹诺酮类抗生素的研究中发现,不同化学形态的量子产率差异是其光降解效果随 pH 值变化的主要原因<sup>[16,22-23]</sup>。氧氟沙星的  $pK_{a1}$ 、 $pK_{a2}$  分别为 6.1、8.3<sup>[20]</sup>。当  $pH < pK_{a1}$  时,多为带正电荷( $OFXH_2^+$ )的阳离子态,直至  $pH < 3.5$  时全为  $OFXH_2^+$ ; 当  $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$  时,多为电中性的两性离子态或者分子态( $OFXH$ ),当 pH 值为 7 时,约 83% 为  $OFXH$ ; 当  $pH > pK_{a2}$  时,多为带负电荷( $OFX^-$ )的阴离子态,直至  $pH > 10.7$  时全为  $OFX^-$ 。Wammer 等<sup>[14]</sup> 计算了氧氟沙星不同化学形态的量子产率,氧氟沙星在 296~450 nm 波段的光量子产率两性离子态时最高( $0.0030 \pm 0.0002$ ),其次是阴离子态( $0.0021 \pm 0.0003$ ),而阳离子态最低。由此可见,氧氟沙星的化学形态随 pH 值变化而引起光量子产率的改变,是造成不同 pH 值条件下氧氟沙星光降解效果差异的主要原因,而与吸光度大小无关。

2.1.2 DO 的影响 为探究自敏化光降解在氧氟沙星光降解中的作用,试验在不同 pH 值条件下,通过改变降解体系中溶解氧浓度(DO=9、0 mg/L),

实现降解过程中的有氧及无氧状态。从图 1、图 2 和表 1 中可以看出,在不同 pH 值条件下,有氧时的降解效率及速率均优于无氧时,但无氧时仍有较好的降解效果,说明氧氟沙星在超纯水中主要为直接光降解,自敏化光降解对光降解过程有显著的促进作用。

Albini 等<sup>[21]</sup>、Salma 等<sup>[24]</sup>、Araki 等<sup>[25]</sup> 研究了氟喹诺酮类抗生素的光化学转化过程,结合他们的研究成果,提出一种有氧条件下的氧氟沙星光化学转化过程,如图 4 所示。氧氟沙星经过光的照射会被激发成单重态( $^1OFX^*$ ),通过发射荧光可以回到基态( $OFX$ ),也可以通过系间窜越(ISC)形成三重态( $^3OFX^*$ ), $OFX$  还可以被紫外光直接降解或者与氧气反应生成的 ROSs( $^1O_2$ ,  $\cdot O_2^-$ )而自敏化降解。氧氟沙星可能通过 3 种方式与  $O_2$  反应,包括:式(1),能量从  $^3OFX^*$  转移到基态氧( $^3O_2$ ),生成单线态氧( $^1O_2$ );式(2),电子从  $^3OFX^*$  转移到  $^3O_2$ ,生成氧氟沙星阳离子自由基( $OFX^{\cdot+}$ )和超氧自由基( $\cdot O_2^-$ );式(3),物理淬灭: $^3O_2$  将  $^3OFX^*$  物理淬灭为基态  $OFX$ 。 $O_2$  存在时,有效的能量转移和电子转移帮助生成了 ROSs,形成氧氟沙星的自敏化光解从而促进了整个光降解过程。

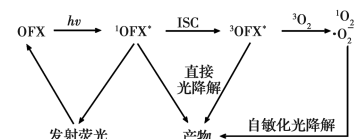


图 4 氧氟沙星的光化学转化过程

Fig. 4 Relevant processes to OFX photochemistry

## 2.2 降解产物与路径

对氧氟沙星在有氧时不同 pH 值条件下及无氧时最优 pH 值条件下 60 min 内不同时间间隔的光降解产物进行 LC/MS 分析,一共检测到 7 种产物,具体情况见表 2。DO=9 mg/L 条件下, pH 值为 3 时检测到 6 个产物, pH 值为 7 时检测到 7 个产物, pH 值为 11 时检测到 7 个产物; DO=0 mg/L 条件下, pH 值为 7 时检测到 6 个产物。主要降解产物(序号 1、序号 3、序号 4、序号 6 和序号 7)在 3 种 pH 值和不同 DO 条件下都存在。

综合 LC/MS 分析结果和已有的氟喹诺酮类抗生素光降解路径研究,发现 UVA 光降解氧氟沙星产物主要经历 4 个降解路径,如图 5 所示,分别是:



1)脱甲基反应。氧氟沙星侧链哌嗪环上的甲基是一个非常活跃的基团,序号1被认为是哌嗪环N-4'脱甲基生成的<sup>[18,26]</sup>,序号2可能是哌嗪环N-4'甲基被羟基取代的产物。2)哌嗪环的裂解和氧化反应。氧氟沙星的侧链哌嗪环在光降解过程中容易发生裂解和氧化。序号3被认为是哌嗪环被氧化成醛结构的产物<sup>[18,26-27]</sup>,序号4和序号5可能是脱哌嗪环和哌嗪环开环的产物。3)羟基化反应。序号6在直接光

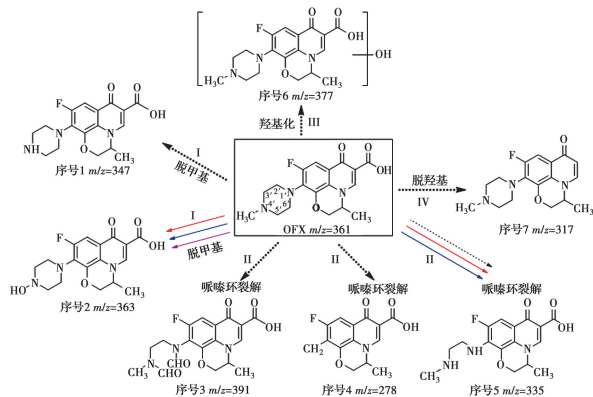
降解的过程中被认为是羟基化产物,但加成的羟基在氧氟沙星分子中位点具有争议,有研究认为连接在喹诺酮环上<sup>[28-29]</sup>,还有研究者认为连接在侧链的哌嗪环上<sup>[4,27,30]</sup>。4)脱羧反应。Zhang等<sup>[18]</sup>在模拟太阳光降解氧氟沙星中检测到HCOO<sup>-</sup>,说明氧氟沙星在光照下会产生脱羧反应,在本体系中,序号7可能是喹诺酮环脱羧的产物。

表2 不同试验条件下氧氟沙星光降解产物列表

Table 2 Photodegradation products of OFX at different conditions

序号	保留时间 <i>R<sub>t</sub></i> /min	质荷比 <i>m/z</i>	分子式	与氧氟沙星的差异	DO=9 mg/L			DO=0 mg/L
					pH = 3	pH = 11	pH = 7	pH = 7
1	1.628 4	347.128 1	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-(C,2H)	✓	✓	✓	✓
2	1.745 9	363.123 0	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-(C,2H);+(O)	×	✓	✓	✓
3	1.677 4	391.118 0	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	-(2H);+(2O)	✓	✓	✓	✓
4	1.815 8	278.070 3	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-(5C,9H,N)	✓	✓	✓	✓
5	1.610 6	335.128 1	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-(2C,2H)	✓	✓	✓	×
6	1.342 4	377.138 7	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	+(O)	✓	✓	✓	✓
7	1.646 9	317.154 0	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-(C,2O)	✓	✓	✓	✓

注:“✓”代表检测到该产物;“×”代表没有检测到该产物



注:.....→ 所有实验条件下都存在的降解路径

.....→ pH=3 DO=9 mg·L<sup>-1</sup>      .....→ pH=7 DO=9 mg·L<sup>-1</sup>

.....→ pH=11 DO=9 mg·L<sup>-1</sup>      .....→ pH=7 DO=0 mg·L<sup>-1</sup>

图5 氧氟沙星光降解路径

Fig. 5 Possible photodegradation pathways of OFX

结合表2和图5可以看出,不同pH值和DO条件下的氧氟沙星光降解路径及其产物差别细微,4种降解路径均存在。但观察产物峰面积随时间的变化关系图(图6)可发现,各个产物的生成规律和进一步降解效果都存在差异,且明显受pH值和DO的影响。

2.2.1 pH值的影响 通过分析DO=9 mg/L时不同pH值(pH值为3、7、11)条件下氧氟沙星光降解产物的峰面积与时间的变化关系,如图6所示,从

而研究不同pH值对降解产物和路径的影响。

1)脱甲基反应。哌嗪环N-4'甲基的脱除和被羟基取代反应在pH值为11时最易发生,pH值为7时较慢发生,产物随时间累积。但哌嗪环N-4'脱甲基反应在pH值为3时没有发生,可能是由于酸性条件下游离的OH<sup>-</sup>含量很低,而使得反应难以发生。在pH值为11时,脱甲基产物序号1和序号2会被进一步降解,在pH值为7时则是随时间累积。

2)哌嗪环的氧化和裂解反应。pH值为11时更易发生哌嗪环的氧化反应和脱哌嗪环反应,pH值为7次之,最后是pH值为3。但pH值为11条件下快速产生的序号3和序号4产物会被进一步降解,pH值为7和3则是随时间累积。值得注意的是,pH值为3的哌嗪环开环产物序号5随时间累积,pH值为7和11则是快速产生且进一步被降解,最终pH值为3时的序号5产量远远高出pH值为7、11时,说明阳离子态的氧氟沙星更易发生哌嗪环开环反应,这也是其他结构相似的氟喹诺酮类抗生素阳离子态光解过程中最常见的裂解途径<sup>[18]</sup>。

3)羟基化反应。该反应在pH值为11时更易发生,pH值为7次之,最后是pH值为3。其产物序号6在pH值为7、11条件下先生成,随后被进一步降解,而pH值为3时则是随时间累积,说明该产物

在酸性条件下比较稳定,在中性和碱性条件下比较活泼易进一步参与降解反应。

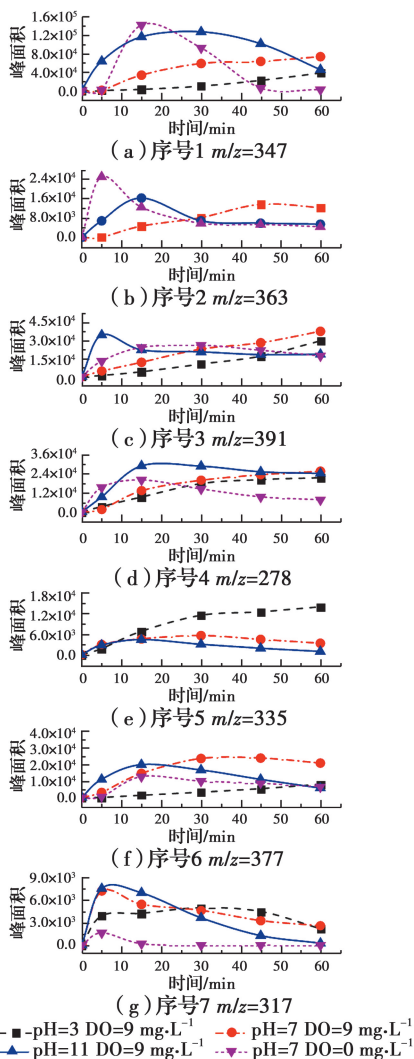


图6 不同试验条件下氧氟沙星光降解产物的峰面积随时间的变化关系图

Fig. 6 The peak area of ofloxacin photodegradation products vary with time under different experimental conditions

4) 脱羧反应。该反应在所有 pH 值条件下都会发生,在产物生成过程中,pH 值为 7、11 时的生成速率相当,都快于 pH 值为 3 时的生成速率。其产物都是先迅速生成,随后浓度降低,说明该产物在不同 pH 值条件下都不稳定,会进一步被降解。

结合图 5 和图 6 可以看出,脱甲基反应和哌嗪环的氧化和裂解反应在不同的 pH 值条件下均是氧氟沙星最主要的降解路径,这两种路径均与哌嗪环有关。值得注意的是,除哌嗪环开环反应主要在 pH 值为 3 时发生外,其他反应在 pH 值为 11 时最易发生,且反应前期产物生成速率均高于其他 pH 值。一方面是因为氧氟沙星溶液在 pH 值为 11 时荧光强度较弱,如图 3 所示,可能产生了更多的激发态氧

氟沙星,促进了光降解;另一方面可能是由于哌嗪环上 N-4' 位的孤对电子在阳离子态(pH 值为 3)时会发生质子化,在阴离子态(pH 值为 11)游离,提高了氧氟沙星在阴离子态的供电子能力<sup>[31]</sup>。但 pH 值为 11 时,产物均呈先迅速生成随后被进一步降解,一方面可能是由于阴离子态的<sup>3</sup>OFX\* 在紫外光照射下会发生质子化,转化成两性离子态甚至阳离子态<sup>[32]</sup>,这时 ROSs 和产物的生成均会减少;另一方面则是这些产物可能在碱性条件下不稳定,易被进一步光降解。此外,除序号 5 在 pH 值为 3 时产量最高,其他产物在 pH 值为 7 时的最终产量均大于 pH 值 3、11 时,这可能是由于 pH 值为 7 时直接和自敏化光降解作用稳定,从而促进了产物的稳定生成和累积。

2.2.2 DO 的影响 通过分析在 pH 值为 7 时,不同溶解氧浓度(DO=9、0 mg/L)条件下氧氟沙星光降解产物的峰面积与时间的变化关系,如图 6 所示,探究有氧及无氧条件对降解产物和路径的影响。

1) 脱甲基反应、哌嗪环的氧化和裂解反应。这是氧氟沙星最主要的两条降解路径,在有氧时均存在;在无氧时,只有哌嗪环开环反应不会发生。可能是因为,在有氧时,哌嗪环开环反应主要在 pH 值为 3 的条件下发生,pH 值为 7 的条件下微弱反应主要是 ROSs 攻击的结果,而在无氧时没有氧气可反应产生 ROSs,因此,没有发生哌嗪环开环反应。值得注意的是,在无氧时,所有产物均呈现先快速生成随后被进一步降解的趋势;而在有氧时,除序号 2 在 45 min 后略有降低外,所有产物均随时间累积,且在无氧时,各产物在生成过程中的生成速率均大于有氧时的生成速率。导致这些现象产生的原因,一方面可能是在无氧条件下,激发态氧氟沙星主要通过直接光降解转化为产物,直接光降解效率较高;另一方面可能是在有氧条件下,氧气会将<sup>3</sup>OFX\* 淬灭回基态 OFX,从而影响了光降解效率。此外,<sup>3</sup>OFX\* 会与氧气反应生成 ROSs,虽然消耗了一部分<sup>3</sup>OFX\*,但 ROSs 的生成促进了自敏化光降解的发生,从而促进了产物的进一步产生。

2) 羟基化反应和脱羧反应。这两种途径在有氧和无氧时均存在,其产物均呈先快速生成随后被降解的趋势,但在无氧时,其产物生成过程的生成速率和总体降解效率均低于有氧时。这可能是由于这两种反应在直接光降解过程中不易发生,而在有氧条件下,ROSs 的生成加速自敏化光降解的进行,促进了反应的发生。

### 3 结论

1) 氧氟沙星的光降解过程符合一级反应动力学,降解效率及速率在 pH 值为 7 的条件下最快, pH 值为 11 时次之,最慢为 pH 值为 3,其化学形态随 pH 值变化而引起光量子产率的改变是造成光降解效果差异的主要原因,而与吸光度大小无关。

2) 氧氟沙星在超纯水中主要为直接光降解, DO 存在时,激发态氧氟沙星与 O<sub>2</sub> 间有效的能量和电子转移帮助生成了 ROSs,形成了自敏化光降解,显著促进了氧氟沙星的光降解。

3) 氧氟沙星降解路径主要为脱甲基、哌嗪环的裂解和氧化、羟基化和脱羧基反应。不同 pH 值和 DO 条件下的降解路径及其产物差别细微,仅有哌嗪环 N-4' 甲基被羟基取代反应和哌嗪环的开环反应分别在 pH 值为 3 和 DO=0 mg/L 条件下没有发生。

4) pH 值和 DO 对降解产物的生成和进一步降解随时间的变化有显著影响。pH 值为 11 时更易发生这些反应,产物生成速率快且易被进一步降解, pH 值为 7 和 3 时产物生成速率较慢但产量随时间累积。DO 存在时,产物的生成和降解是直接光降解、自敏化光降解和氧气淬灭<sup>3</sup> OFX\* 3 个过程共同作用的结果,而在无 DO 时则主要是直接光降解的作用。

#### 参考文献:

[1] WANG J W, WEI H, ZHOU X D, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in the Xian section of the Weihe River, northwestern China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 794-800.

[2] LEI K, ZHU Y, CHEN W, et al. Spatial and seasonal variations of antibiotics in river waters in the Haihe River Catchment in China and ecotoxicological risk assessment [J]. *Environment International*, 2019, 130: 104919.

[3] 张国栋,董文平,刘晓晖,等.我国水环境中抗生素赋存、归趋及风险评估研究进展[J].*环境化学*, 2018, 37(7): 1491-1500.

ZHANG G D, DONG W P, LIU X H, et al. Occurrence, fate and risk assessment of antibiotics in water environment of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(7): 1491-1500. (in Chinese)

[4] STURINI M, SPELTINI A, MARASCHI F, et al. Sunlight-induced degradation of fluoroquinolones in wastewater effluent: Photoproducts identification and

toxicity [J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 313-318.

- [5] VAN DOORSLAER X, DEWULF J, VAN LANGENHOVE H, et al. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500/501: 250-269.
- [6] ZHAO W T, GUO Y, LU S G, et al. Recent advances in pharmaceuticals and personal care products in the surface water and sediments in China [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(6): 2.
- [7] FATTA-KASSINOS D, MERIC S, NIKOLAOU A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(1): 251-275.
- [8] LIN T, YU S L, CHEN W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China [J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 1-9.
- [9] SEGURA P A, FRANÇOIS M, GAGNON C, et al. Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(5): 675-684.
- [10] 孟磊,杨兵,薛南冬.氟喹诺酮类抗生素环境行为及其生态毒理研究进展[J].*生态毒理学报*, 2015, 10(2): 76-88.
- MENG L, YANG B, XUE N D. A review on environmental behaviors and ecotoxicology of fluoroquinolone antibiotics [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(2): 76-88. (in Chinese)
- [11] LÓPEZ-PACHECO I Y, SILVA-NÚÑEZ A, SALINAS-SALAZAR C, et al. Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 1068-1088.
- [12] XIA B, YAO J J, HAN C X, et al. Degradation of ofloxacin by UVA-LED/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photocatalytic fuel cells [J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(2): 359-368.
- [13] ZGADZAJ A, SKRZYPCZAK A, WELENC I, et al. Evaluation of photodegradation, phototoxicity and photogenotoxicity of ofloxacin in ointments with sunscreens and in solutions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2015, 144: 76-84.

- [14] WAMMER K H, KORTE A R, LUNDEEN R A, et al. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin [J]. *Water Research*, 2013, 47(1): 439-448.
- [15] PARK H R, KIM T H, BARK K M. Physicochemical properties of quinolone antibiotics in various environments [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2002, 37(6): 443-460.
- [16] GE L K, CHEN J W, WEI X X, et al. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7): 2400-2405.
- [17] 邵萌, 杨桂朋, 张洪海. 水体中氧氟沙星的光化学降解研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 476-480.
- SHAO M, YANG G P, ZHANG H H. Photochemical degradation of ofloxacin in aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 476-480. (in Chinese)
- [18] ZHANG Z C, XIE X D, YU Z Q, et al. Influence of chemical speciation on photochemical transformation of three fluoroquinolones (FQs) in water: Kinetics, mechanism, and toxicity of photolysis products [J]. *Water Research*, 2019, 148: 19-29.
- [19] 尉小旋, 陈景文, 王如冰, 等. 氧氟沙星和诺氟沙星的水环境光化学转化:pH值及溶解性物质的影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(03): 448-454.
- WEI X X, CHEN J W, WANG R B, et al. Aquatic photochemical transformation of ofloxacin and norfloxacin: Effects of pH and water constituents [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34: 448-454. (in Chinese)
- [20] DE GUIDI G, BRACCHITTA G, CATALFO A. Photosensitization reactions of fluoroquinolones and their biological consequences [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2011, 87(6): 1214-1229.
- [21] ALBINI A, MONTI S. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones [J]. *Chemical Society Reviews*, 2003, 32(4): 238.
- [22] AHMAD I, BANO R, MUSHARRAF S G, et al. Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, 302: 1-10.
- [23] GE L K, HALSALL C, CHEN C E, et al. Exploring the aquatic photodegradation of two ionisable fluoroquinolone antibiotics - Gatifloxacin and balofloxacin: Degradation kinetics, photoproducts and risk to the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1192-1197.
- [24] SALMA A, THORÖE-BOVELETH S, SCHMIDT T C, et al. Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 49-59.
- [25] ARAKI T, KITAOKA H. ESR detection of free radical and active oxygen species generated during photolysis of fluoroquinolones [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1998, 46(6): 1021-1026.
- [26] VASQUEZ M I, HAPESHI E, FATTA-KASSINOS D, et al. Biodegradation potential of ofloxacin and its resulting transformation products during photolytic and photocatalytic treatment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(3): 1302-1309.
- [27] BAENA-NOGUERAS R M, GONZÁLEZ-MAZO E, LARA-MARTÍN P A. Photolysis of antibiotics under simulated sunlight irradiation: identification of photoproducts by high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3148-3156.
- [28] AN T C, YANG H, SONG W H, et al. Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO<sub>2</sub> Heterogeneous catalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(7): 2569-2575.
- [29] JIMENEZ-VILLARIN J, SERRA-CLUSELLAS A, MARTÍNEZ C, et al. Liquid chromatography coupled to tandem and high resolution mass spectrometry for the characterisation of ofloxacin transformation products after titanium dioxide photocatalysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1443: 201-210.
- [30] 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 [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527/528: 12-17.
- [31] ZHANG P, LI H X, YAO S D, et al. Effects of pH and polarity on the excited states of norfloxacin and its 4-N-acetyl derivative: A steady-state and time-resolved study [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(3): 409-416.
- [32] POLISHCHUK A, EMELINA T, KARASEVA E, et al. Photochemical behavior and photolysis of protonated forms of levofloxacin [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2014, 90(1): 79-84.