

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017121401

王慧娴, 罗建中, 梁子豪, 等. 甲氧苄啉在有机酸络合  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸钠体系中的降解机制[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2257-2266.

WANG Huixian, LUO Jianzhong, LIANG Zihao, et al. Degradation mechanism of trimethoprim by organic acid chelating  $\text{Fe}^{2+}$ -activated sodium peroxydisulfate[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2257-2266.

## 甲氧苄啉在有机酸络合 $\text{Fe}^{2+}$ 活化 过硫酸钠体系中的降解机制

王慧娴 罗建中\* 梁子豪 宋健 刘锦华

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006)

**摘 要** 在有机酸(OAS)/ $\text{Fe}^{2+}$ /过硫酸钠(PDS)体系中生成的具有强氧化能力的硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), 可以降解水中难降解污染物甲氧苄啉(TMP). 分别探讨了柠檬酸(CA)浓度、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度、PDS浓度、pH值对甲氧苄啉降解的影响, 以及不同浓度的4种有机酸在不同pH值下对TMP降解的影响. 结果表明, 当TMP浓度  $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=7, 温度  $25^\circ\text{C}$ , 反应时间 30 min, 摩尔比  $\text{CA}:\text{Fe}^{2+}:\text{PDS}:\text{TMP}=5:15:40:1$  时, TMP的降解率高达 82.55%; 柠檬酸和EDTA有促进TMP降解作用, 焦磷酸钠和草酸起抑制TMP降解作用. 猝灭实验证实了TMP的降解是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  共同作用的结果,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  起主导作用; 液相色谱质谱检出5种中间产物, 推测TMP的降解路径涉及羟基化反应、脱甲氧基化反应和裂解反应.

**关键词** 有机酸, 亚铁离子, 过硫酸钠, 硫酸根自由基, 甲氧苄啉.

## Degradation mechanism of trimethoprim by organic acid chelating $\text{Fe}^{2+}$ -activated sodium peroxydisulfate

WANG Huixian LUO Jianzhong\* LIANG Zihao SONG Jian LIU Jinhua

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

**Abstract:** The organic acid/ $\text{Fe}^{2+}$ /sodium peroxydisulfate (PDS) system for the degradation of trimethoprim (TMP) was investigated. The degradation is based on the generation of sulfate radicals anion ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), which have strong oxidation capability. The effect of initial concentrations of CA,  $\text{Fe}^{2+}$ , PDS, pH, and concentration of organic acids under different pH on the removal of TMP were investigated. The results showed that the maximum degradation efficiency of TMP reached 82.55% at the molar ratio of  $\text{CA}:\text{Fe}^{2+}:\text{PDS}:\text{TMP}=5:15:40:1$  within 30 min under the experimental initial condition of  $\text{TMP}=20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=7 and  $25^\circ\text{C}$ . Citric acid and EDTA had positive effects on the degradation of TMP, but sodium pyrophosphate and oxalic acid had negative effects on the degradation of TMP. The results of quenching experiments confirmed that the oxidizing species for TMP degradation were attributed to  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$ , in which  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  played a leading role. Five intermediates were identified by employing liquid chromatography-mass spectrometry (LC/MS) techniques, and it was speculated that the degradation pathway of TMP involved hydroxylation, demethylation and cleavage.

**Keywords:** organic acid, ferrous ions, sulfate radical anion, sodium persulfate, trimethoprim.

2017年12月14日收稿(Received: December 14, 2017).

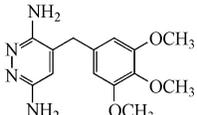
\* 通讯联系人, Tel:13711079228, E-mail:a6238@163.com

Corresponding author, Tel:13711079228, E-mail:a6238@163.com

甲氧苄啶(Trimethoprim, TMP)为2,4-二氨基-5-(3,4,5-三甲氧苄基)嘧啶,是一种广谱抗菌药,常与磺胺甲恶唑或磺胺嘧啶联用使细菌的叶酸代谢受到双重阻断<sup>[1]</sup>,具有扩大磺胺类药物的抗菌谱、增强抗菌活性的作用以及成本低廉等特点,因而被广泛应用于治疗肺部感染,呼吸道感染,支气管炎,伤寒和疟疾等疾病<sup>[2]</sup>,其性质如表1所示.据报道,在污水处理厂出水、表水环境以及饮用水中均检测到一定量的TMP.FATTA-KASSINOS等<sup>[3]</sup>研究表明世界各地的地表水、污水厂出水和医院排水中TMP的浓度范围分别为30—150 ng·L<sup>-1</sup>、20—37000 ng·L<sup>-1</sup>、10—7600 ng·L<sup>-1</sup>.TMP因其消耗量大、难降解以及潜在的生态风险的特性,被认为是需优先控制的药物及个人护理品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)之一<sup>[4]</sup>,但传统生化工艺对TMP的处理能力非常有限<sup>[5]</sup>.而水体中的甲氧苄啶会抑制淡水微藻的生长,且会残留于水生生物体内,并通过食物链长期富集,产生生态毒性,从而给人类带来健康风险<sup>[6,7]</sup>.因此,探寻一种高效降解水中TMP的技术具有重要意义.

表1 甲氧苄啶的基本理化性质

Table 1 Basic physico-chemical properties of Trimethoprim

药品 Drug	CAS	化学结构 Chemical construction	分子量 Molecular weight	pK <sub>a</sub>	水溶解度 Water solubility (25 °C)/(g·L <sup>-1</sup> )
甲氧苄啶	738-70-5	$C_{14}H_{18}N_4O_3$ 	290.32	6.6	<1

近年来,基于产生硫酸根自由基(Sulfate radical anion, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)的体系降解水中的PPCPs受到人们的广泛关注<sup>[8]</sup>.SO<sub>4</sub><sup>-</sup>与·OH( $E^0 = 1.9—2.7$  V)<sup>[9]</sup>相比,具有更强的氧化能力( $E^0 = 2.5—3.1$  V)<sup>[10]</sup>和更长的半衰期,因而SO<sub>4</sub><sup>-</sup>用于氧化降解难降有机物更有效.SO<sub>4</sub><sup>-</sup>可以通过过渡金属、热、UV辐射、超声等方式活化过硫酸盐(PDS)产生<sup>[11-14]</sup>,其中过渡金属铁离子活化PDS是最有效的方式之一.目前,已有报道热、光辐射活化过硫酸盐降解甲氧苄啶目标污染物,但热、光辐射活化过硫酸盐技术在设备和操作上花费较高,耗能大<sup>[12,15]</sup>;而Fe<sup>2+</sup>活化过硫酸盐降解甲氧苄啶仍未见报道,且Fe<sup>2+</sup>地表含量丰富,具有价格低廉、活性高、环境友好等特点.虽然在Fe<sup>2+</sup>活化PDS过程中,Fe<sup>2+</sup>易被氧化产生铁泥,导致其氧化能力受限;但加入有机酸可以显著降低铁泥的产生,平衡Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的浓度,提高活化PDS的能力<sup>[16]</sup>.

本实验研究了柠檬酸浓度、Fe<sup>2+</sup>浓度、PDS浓度、pH值等反应参数对TMP降解效果的影响,以确定最优运行比例.对比了不同有机酸(柠檬酸、EDTA、草酸、焦磷酸钠)体系对TMP氧化降解的影响,同时研究了有机酸在不同络合配比、pH条件下对氧化降解TMP的影响;此外,通过加入分子探针化合物鉴定不同有机酸体系中Fe<sup>2+</sup>活化PDS产生的主要活性物种类型;最后,鉴定了柠檬酸体系中氧化降解甲氧苄啶的产物,以期为处理水中痕量的TMP提供依据.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 试剂

甲氧苄啶(TMP),纯度≥98%,阿拉丁公司;乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、乙腈(CH<sub>3</sub>CN)、甲酸(H<sub>2</sub>COOH),色谱纯,美国ACS恩科化学;七水合硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、过硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、叔丁醇(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>OH)、柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)、草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、焦磷酸钠(Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、EDTA(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>),分析纯,天津致远化学试剂.

### 1.2 仪器

HJ-6A多头数显恒温磁力搅拌器(常州澳华仪器有限公司);高效液相色谱仪(Waters e2695,美国Waters);液相色谱质谱联用仪(LCMS-2020,日本岛津);雷磁pH计(PHS-3C,仪电科学仪器);电子天平

(AL104,梅特勒-托利多仪器有限公司);纯水/超纯水一体化系统(Smart2 Pure,德国TKA);AS20500BDT-I型超声清洗器(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

### 1.3 实验过程

TMP 溶液配置:配置浓度为 2 mmol·L<sup>-1</sup>的 TMP 储备液(以乙腈为溶剂)于棕色容量瓶中,放置冰箱 4 °C 下保存;每次实验准移取 1.0 mL TMP 储备液于 100 mL 容量瓶中,用超纯水定容得到浓度为 20 μmol·L<sup>-1</sup>的 TMP 反应液。

实验步骤:将 100 mL TMP 反应液加到 250 mL 带聚四氟乙烯内衬的棕色玻璃瓶中,用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 调节反应液的 pH 值,置于 HJ-6A 多头数显恒温磁力搅拌器下搅拌,依次加入有机酸、Fe<sup>2+</sup> 和 PDS,以加入 PDS 为计时零点,25 °C 下反应时间 30 min,定时取样 1.0 mL,立刻加入与 PDS 等摩尔比的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 终止反应.然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤溶液,收集并测定滤液中的 TMP.每组试验均有 2 个平行样,取其均值。

### 1.4 样品测试条件

高效液相色谱仪(HPCL)分析:色谱柱为 waters X Bridge C18(4.6 mm×150 mm,5 μm);流动相为乙腈-0.2%甲酸水溶液(15:85,体积比),流速 1 mL·min<sup>-1</sup>;检测器为光电二极管阵列检测器(SPD-M20A),检测波长 239 nm,柱温 35 °C。

液相色谱质谱联用仪(LCMS-2020)分析:色谱柱为 SHIMADZU VP-ODS(2.0 mm×250 mm,5 μm);流动相为乙腈-0.2%甲酸水溶液(15:85,体积比),采用二元梯度洗脱.质谱条件:电喷雾离子源正离子模式(ESI<sup>+</sup>),离子源温度 350 °C,检测电压+1.15kV,干燥气体流速 10L·min<sup>-1</sup>,喷雾气体流速 1.5L·min<sup>-1</sup>,干燥气体和喷雾气体均为液氮,扫描范围为 10—400 m/z。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

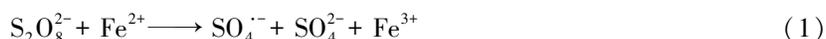
### 2.1 不同反应参数对 TMP 氧化降解的影响

#### 2.1.1 柠檬酸初始浓度

图 1 为不同柠檬酸(CA)初始浓度对 TMP 降解的影响,反应的初始条件为:pH=3,25 °C,TMP=20 μmol·L<sup>-1</sup>,摩尔比 Fe<sup>2+</sup>:PDS:TMP=15:40:1.当 CA 浓度为 0,由于没有 CA 的缓冲作用,Fe<sup>2+</sup> 会瞬间活化 PDS 产生大量的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 氧化降解 TMP,表现出 TMP 较快降解;但 2 min 以后随着反应进行,由于传质和自由基寿命的问题,SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 不能被 TMP 充分利用,降低 TMP 的降解率<sup>[17]</sup>;当 CA 存在时,加入的 Fe<sup>2+</sup> 会与 CA 发生络合反应,缓慢释放 Fe<sup>2+</sup> 活化 PDS,产生的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 持续氧化降解 TMP<sup>[18]</sup>;随 CA 初始浓度增大,TMP 的降解率先增大后减少,这是因为加入适当的 CA 可以促进 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的产生,但当 CA 浓度过大时,络合 Fe<sup>2+</sup> 的能力增强,使 Fe<sup>2+</sup> 难以释放出来激活 PDS,且过量的 CA 会与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 反应<sup>[18]</sup>,从而降低 TMP 的降解率;当 CA:Fe<sup>2+</sup>:PDS:TMP=5:15:40:1 时,反应 30 min 后,降解率高达 71.28%。

#### 2.1.2 Fe<sup>2+</sup> 初始浓度

图 2 为不同 Fe<sup>2+</sup> 初始浓度对 TMP 降解的影响,反应初始为:pH=3,25 °C,TMP=20 μmol·L<sup>-1</sup>,摩尔比 CA:PDS:TMP=5:40:1.当 Fe<sup>2+</sup>/TMP 摩尔比为 5:1、10:1、15:1、20:1、30:1 时,反应 30 min 后,TMP 降解率分别为 37.18%、65.07%、74.16%、75.67%、66.22%;Fe<sup>2+</sup>/TMP 摩尔比为 15:1,即 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 0.3 mmol·L<sup>-1</sup> 时,降解率达到最大值.当 CA 浓度一定时,过低或过高的 Fe<sup>2+</sup> 都会抑制 TMP 的降解,Fe<sup>2+</sup> 浓度过低不能有效的活化 PDS,进而影响 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的产生过程.而过高的 Fe<sup>2+</sup> 浓度,与 CA 形成的螯合物数量有限<sup>[18]</sup>,大量的 Fe<sup>2+</sup> 游离在溶液中,会削弱 Fe<sup>2+</sup> 对 TMP 氧化降解的促进作用.有研究表明,Fe<sup>2+</sup> 是电子供体,能催化分解 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 可以氧化降解 TMP,如反应(1)所示;随着 Fe<sup>2+</sup> 初始浓度增大,过量的 Fe<sup>2+</sup> 会与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 发生反应,如反应(2)所示<sup>[17]</sup>,消耗部分 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,与 TMP 形成竞争关系,对 TMP 的降解产生了抑制作用。



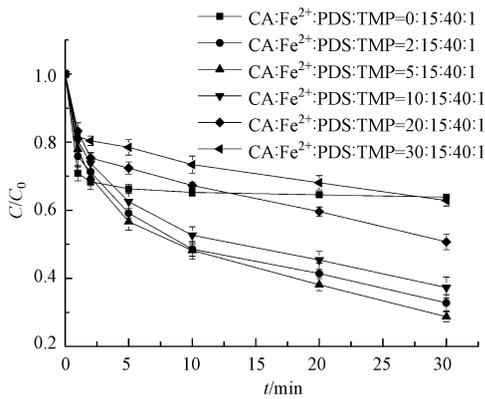


图1 柠檬酸起始浓度对 TMP 降解的影响

Fig.1 Effect of initial CA concentration on TMP degradation

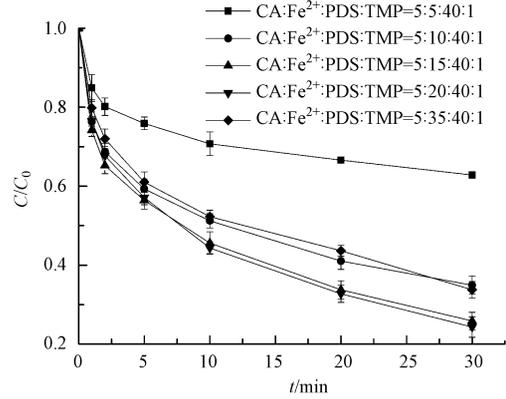


图2 Fe²⁺起始浓度对 TMP 降解的影响

Fig.2 Effect of initial Fe²⁺ concentration on TMP degradation

### 2.1.3 PDS 初始浓度

图 3 为不同 PDS 初始浓度对 TMP 降解的影响,反应初始条件: pH = 3, 25 °C, TMP = 20 μmol · L<sup>-1</sup>, 摩尔比 CA : Fe<sup>2+</sup> : TMP = 5 : 15 : 1. 在实验过程中,随着 PDS 初始浓度增加,TMP 的降解效果显著提升;当 CA : Fe<sup>2+</sup> : PDS : TMP = 5 : 15 : 40 : 1, 即 PDS 初始浓度为 0.8 mmol · L<sup>-1</sup> 时,反应 30 min 后,TMP 的降解率达到 71.28%,而当 PDS 浓度继续增大时,相同反应时间内,TMP 的降解率并未大幅度提高.这是因为,在柠檬酸络合 Fe<sup>2+</sup> 体系中,CA/Fe<sup>2+</sup> 和 PDS 是相互作用产生自由基,体系中 CA/Fe<sup>2+</sup> 含量是定量的,它对 PDS 的作用也是有限的,所以投加过量的 PDS 不能显著提高 TMP 的降解率.本实验出于经济性考虑,选取的最佳摩尔比为 CA : Fe<sup>2+</sup> : PDS : TMP = 5 : 15 : 40 : 1. 此外,TMP 的降解过程符合准一级反应动力学方程:

$$-\frac{d[\text{TMP}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{TMP}] \quad (3)$$

式中, $k_{\text{obs}}$  为表观一级反应动力学常数 (min<sup>-1</sup>); [TMP] 为 TMP 反应时间  $t$  的浓度 (μmol · L<sup>-1</sup>).

图 4 为一级反应速率常数  $k_{\text{obs}}$  随体系中 PDS 初始浓度的变化情况.由图 4 可知, $k_{\text{obs}}$  随 PDS 初始浓度的增加而呈线性增加,表明体系中 TMP 的降解速率与溶液中投加的氧化剂的量呈正相关关系.由于氧化降解 TMP 起主要作用的是 PDS 活化产生的自由基,因此推测在本实验条件下,自由基的产量和 PDS 浓度也呈现线性关系.综上所述,CA 络合 Fe<sup>2+</sup> 活化 PDS,氧化降解 TMP 实质上是一种二级反应,其速率可以用假一级反应动力学常数表示:

$$k_{\text{obs}} = \sum k_i a_i [\text{PDS}] \quad (4)$$

其中, $k_i$  为二级反应速率常数 (L · mol<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>);  $\alpha$  为一定温度下 PDS 活化产生的自由基产率.

### 2.1.4 初始 pH 值

图 5 为不同 pH 对 TMP 降解的影响,反应初始条件为: 25 °C, TMP = 20 μmol · L<sup>-1</sup>, CA : Fe<sup>2+</sup> : PDS : TMP = 5 : 15 : 40 : 1. CA/Fe<sup>2+</sup>/PDS 络合体系反应 30 min 后,当 pH = 3、5、7、9、11 时,TMP 降解率分别达到 71.28%、79.48%、82.55%、82.51%、4.71%; pH = 7 时 TMP 氧化降解效果最好.这可能是因为不同 pH 条件下,反应体系中起主导作用的自由基不同,酸性条件下 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 是主要的自由基,除了 PDS 活化产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 外,酸也会催化 PDS 产生更多的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,但高浓度的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 增加了自由基间的碰撞机率而相互猝灭或与 PDS 反应生成氧化能力更弱的自由基,消耗了氧化剂,降低了反应速率<sup>[19]</sup>; 中性或者弱碱性条件下 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 共同存在,SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 主要通过电子转移的途径降解污染物,而 ·OH 则是通过加成 C=C 双键或取代 C—H、N—H、O—H 键上的 H 氧化污染物<sup>[20]</sup>,且柠檬酸是 3 个羧基配位集团的络合剂,其在中性和碱性条件下络合能力要大于酸性条件下,故中性或者弱碱条件下,TMP 的降解效果优于酸性条件下 TMP 的降解效果.pH 值过高,PDS 容易断裂,产生的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 会与 OH<sup>-</sup> 反应转化为 ·OH,且溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对 ·OH 具有清除作用<sup>[21]</sup>; 在 pH = 11 的条件下,Fe<sup>2+</sup> 会生成沉淀,而不能得到充分利用,故不能活化

PDS, 影响 TMP 的降解. 因此, 从本研究数据来看, 当  $\text{pH}$  值  $\leq 9$  时, 对 TMP 的降解率随  $\text{pH}$  值升高变化幅度不大, 但当  $\text{pH}=9$  到  $\text{pH}=11$  间出现了一个拐点, 这可能与主导自由基的转变有关<sup>[22]</sup>.

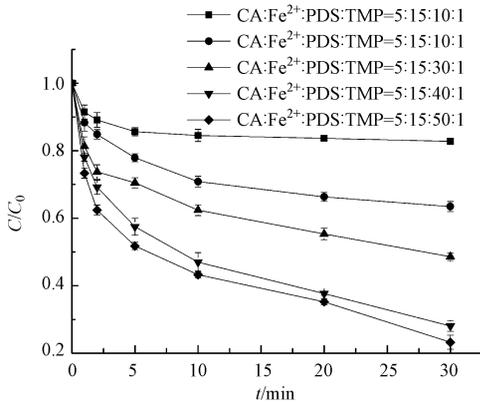


图 3 PDS 起始浓度对 TMP 降解的影响

Fig.3 Effect of initial PDS concentration on TMP degradation

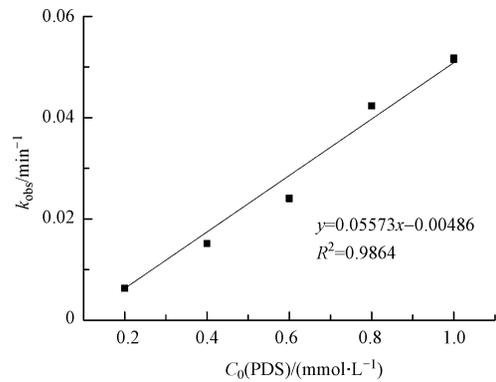


图 4 准一级反应速率常数  $K_{\text{obs}}$  与 PDS 浓度关系

Fig.4 Relationship between observed pseudo-first-order rate constant  $K_{\text{obs}}$  with PDS

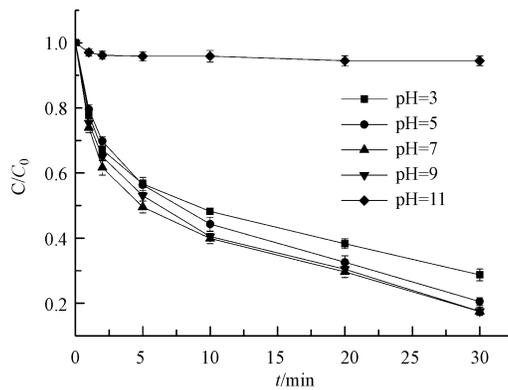


图 5 起始  $\text{pH}$  值对 TMP 降解的影响

Fig.5 Effect of initial  $\text{pH}$  on TMP degradation

## 2.2 不同有机酸(OAS)对 TMP 氧化降解的影响

### 2.2.1 不同有机酸浓度

表 2 为反应体系  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $\text{TMP}=20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 不同有机酸浓度对 TMP 降解的影响. 与单独  $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$  体系相比, 加入适量的柠檬酸对 TMP 氧化降解具有明显的促进作用; 加入适量的 EDTA 对 TMP 氧化降解有促进作用; 而焦磷酸钠、草酸则表现为抑制作用. 柠檬酸络合体系中, 当  $\text{CA}/\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}/\text{TMP}$  摩尔比分别为  $2:15:40:1$ ,  $5:15:40:1$ ,  $10:15:40:1$ ,  $20:15:40:1$ ,  $30:15:40:1$  时, TMP 的降解率分别为  $67.20\%$ ,  $71.28\%$ ,  $62.72\%$ ,  $49.27\%$ ,  $37.15\%$ ; EDTA 体系中, 当摩尔比大于  $20:15:40:1$  时, 对 TMP 的降解出现抑制现象, 降解率分别下降了  $16.28\%$ ,  $18.15\%$ . 这可能是因为 EDTA 属于氨基酸类螯合物, 形成的羧酸盐稳定性高<sup>[23]</sup>, 增强了对  $\text{Fe}^{2+}$  的空间屏蔽作用, 不易被释放, 降低了 TMP 的降解率; 而柠檬酸是天然的低分子有机酸螯合剂, 螯合能力较强, 较好的控制活性中心与 PDS 接触, 减少了  $\text{Fe}^{2+}$  的消耗, 提高了  $\text{Fe}^{2+}$  的利用率, 故提高了 TMP 的降解率. 因此, 相同摩尔比条件下, 对 TMP 氧化降解能力大小顺序为柠檬酸  $>$  EDTA  $>$  焦磷酸钠  $>$  草酸.

### 2.2.2 络合配比与 $\text{pH}$ 值

图 6 为不同  $\text{pH}$  和 OAs/ $\text{Fe}^{2+}$  配比对 TMP 降解的影响, 反应初始条件为:  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TMP}=20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{PDS}:\text{TMP}=40:1$ .  $\text{pH}$  和有机酸/ $\text{Fe}^{2+}$  配比对氧化降解 TMP 有重要影响, 如在柠檬酸体系中 [图 6(a)], 虽然  $\text{pH}=9$  不利于  $\text{Fe}^{2+}$  的反应活性, 但当  $\text{CA}:\text{Fe}^{2+}:\text{PDS}:\text{TMP}=5:15:40:1$  时, TMP 的降解率可达  $82.51\%$ ,

而 pH=3 有利于  $\text{Fe}^{2+}$  的反应活性,当  $\text{CA}:\text{Fe}^{2+}:\text{PDS}:\text{TMP} = 0:15:40:1$  时,TMP 降解率仅有 37.15%.在同一络合体系中,不同 pH 条件下,不同 OAs / $\text{Fe}^{2+}$  配比对氧化降解 TMP 的影响具有高度的相似性.如 EDTA 体系中[图 6(b)],不同 pH 条件下,TMP 降解率的大小顺序均为:  $10:15:40:1 > 5:15:40:1 \approx 2:15:40:1 > 20:15:40:1 \approx 30:15:40:1$ ;但在不同络合体系中,有机酸的整合能力有差异,从而对不同络合配比有影响,如柠檬酸和 EDTA 体系中,对 TMP 氧化降解最佳配比出现在中间的有机酸/ $\text{Fe}^{2+}$  配比条件下;而草酸和焦磷酸钠在所有 pH 条件下,随有机酸/ $\text{Fe}^{2+}$  配比增加对 TMP 的氧化降解呈现下降趋势.

表 2 不同络合剂浓度对 TMP 降解实验结果

Table 2 Results of TMP degradation with different OAs concentration

OAs/ $\text{Fe}^{2+}$ /PDS/TMP	TMP 降解率 The degradation rate of TMP/%			
	柠檬酸	EDTA	草酸	焦磷酸钠
0:15:40:1	36.16	36.16	36.16	36.16
2:15:40:1	67.20	38.71	31.70	32.49
5:15:40:1	71.28	37.36	20.57	28.85
10:15:40:1	62.72	42.57	8.98	20.42
20:15:40:1	49.27	19.88	8.86	10.65
30:15:40:1	37.15	18.00	8.37	10.77

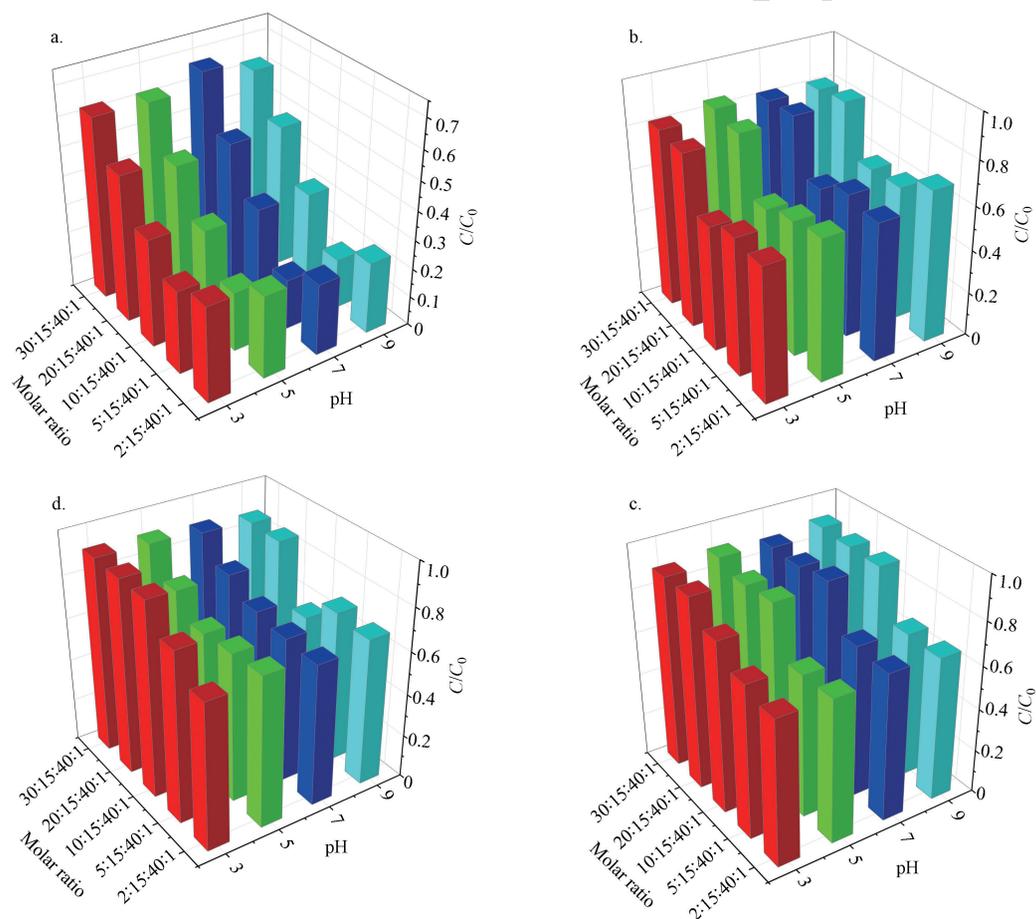


图 6 不同 pH 和络合比对 TMP 降解的影响

(a) 柠檬酸(b)EDTA(c)草酸(d)焦磷酸钠

Fig.6 Effect of initial pH and molar ratio on TMP degradation

(a) Citric acid (b) EDTA (c) Oxalic acid (d) Pyrophosphate sodium

### 2.2.3 氧化性自由基的鉴定

表 3 为不同体系中自由基猝灭剂对 TMP 降解的影响,反应初始条件为:25 °C,  $\text{TMP} = 20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

OAs:Fe<sup>2+</sup>:PDS:TMP = 5:15:40:1. 由于乙醇与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> [ $k = (1.6-7.7) \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ] 和 ·OH [ $k = (1.2-2.8) \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ] 自由基都有较高的反应速率常数,而叔丁醇与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> [ $k = (4-9.1) \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ] 的反应速率常数要比 ·OH [ $k = (3.8-7.6) \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ] 低两个数量级<sup>[24]</sup>. 因此,选用乙醇(EtOH)与叔丁醇(TBA)作为体系的探针化合物.在柠檬酸体系中,分别加入 6 mol·L<sup>-1</sup> 的乙醇和叔丁醇,反应 30 min 后,TMP 的氧化降解率分别下降了 57.33%,20.54%,表明体系中有 ·OH 生成,根据公式(5)、(6)计算得到,·OH 贡献率为 28.82%,SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的贡献率为 51.60%;在 EDTA、草酸、焦磷酸钠体系中,·OH 的贡献率分别为 23.05%、24.24%、24.50%,SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的贡献率分别为 36.18%、26.41%、28.52%.表明络合体系条件下,主要活性物种是 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,对 TMP 的降解起主导作用.

表 3 不同体系中自由基淬灭剂对 TMP 氧化降解的影响

Table 3 Effect of different quenching free radicals on TMP degradation in the complex system

有机酸 Organic acids	不加	TMP 降解率 Degradation rate of TMP/%			
		EtOH=6 mol·L <sup>-1</sup>	EtOH=0.6 mol·L <sup>-1</sup>	TBA=6 mol·L <sup>-1</sup>	TBA=0.6 mol·L <sup>-1</sup>
柠檬酸	71.28	13.96	47.83	50.74	62.00
EDTA	37.36	15.23	31.07	28.75	32.02
草酸	20.57	10.15	19.29	15.58	18.62
焦磷酸钠	28.85	13.55	22.71	21.78	24.45

$$R_{\cdot\text{OH}} = (\eta_0 - \eta_{\text{TBA}}) / \eta_0 \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{\text{SO}_4^-} = (\eta_0 - \eta_{\text{Et}}) / \eta_0 \times 100\% - R_{\cdot\text{OH}} \quad (6)$$

其中, $R$  为自由基贡献率(%); $\eta_0$  为不加淬灭剂时 TMP 反应 30 min 的降解率(%); $\eta_{\text{TBA}}$  为加入叔丁醇时 TMP 反应 30 min 的降解率(%); $\eta_{\text{Et}}$  为加入乙醇时 TMP 反应 30 min 的降解率(%).

### 2.3 产物的鉴定

使用 LCMS 联用测定柠檬酸体系中降解 TMP 的中间物质,图 7 为 TMP 的总离子流图;表 4 为 TMP 在柠檬酸体系中可能产生的中间产物的结构;图 8 为 TMP 在柠檬酸体系中可能的转化机制.由图 7 和表 4 可知,TMP 氧化降解的主要产物为  $m/z = 291, 323, 307, 277, 110$ . 根据前人的研究,TMP 主要有 3 种转化路径:羟基化,脱甲基化,分裂.发生羟基化反应生产中间产物的主要形式 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3+x</sub> ( $1 < x < 4$ )<sup>[25]</sup>,如产物  $m/z = 307, 323$  (TP3、TP4、TP5).由 TMP 的化学结构可知,首先 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 攻击 TMP 中的嘧啶环短暂生成一个 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 加成物,该加成物脱去一个 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成一个自由基阳离子<sup>[26]</sup>,前人已经通过自旋捕获电子顺磁共振(EPR)分析观察到嘧啶阳离子自由基的形成<sup>[27]</sup>,嘧啶阳离子自由基极其不稳定,水分子会攻击自由基阳离子的亲核而生成一个碳中心的自由基,碳中心的自由基受到溶解氧的攻击生成一个超氧自由基,超氧自由基脱去一个 -HO<sub>2</sub>· 自由基并生成羟基化产物  $m/z = 307$  (TP3)<sup>[28-29]</sup>.

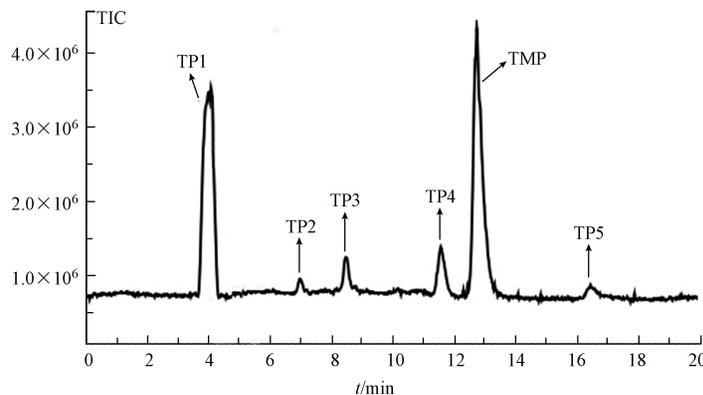
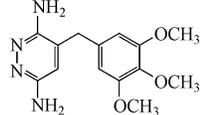
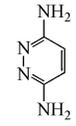
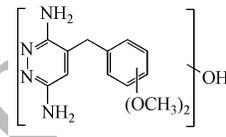
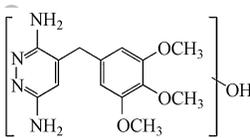
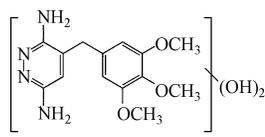


图 7 TMP 在柠檬酸体系中中间产物的总离子流图

Fig.7 Total ion chromatogram (TIC) of intermediates of TMP in citric acid system

表 4 TMP 在柠檬酸体系中中间产物的质谱信息和推测的结构

Table 4 Mass spectrometry information and proposed structures of the intermediates in the citric acid system

中间产物 Intermediates	出峰时间 Time/min	分子式 Molecular formula	ESI(+) MS	推测结构 Infer structure
TMP	12.737	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	291	
TP1	4.087	$C_4H_5N_4^+$	110	
TP2	6.980	$C_{13}H_{16}N_4O_3^+$	277	
TP3	8.476	$C_{14}H_{18}N_4O_4^+$	307	
TP4 TP5	11.569 16.435	$C_{14}H_{18}N_4O_5^+$	323	

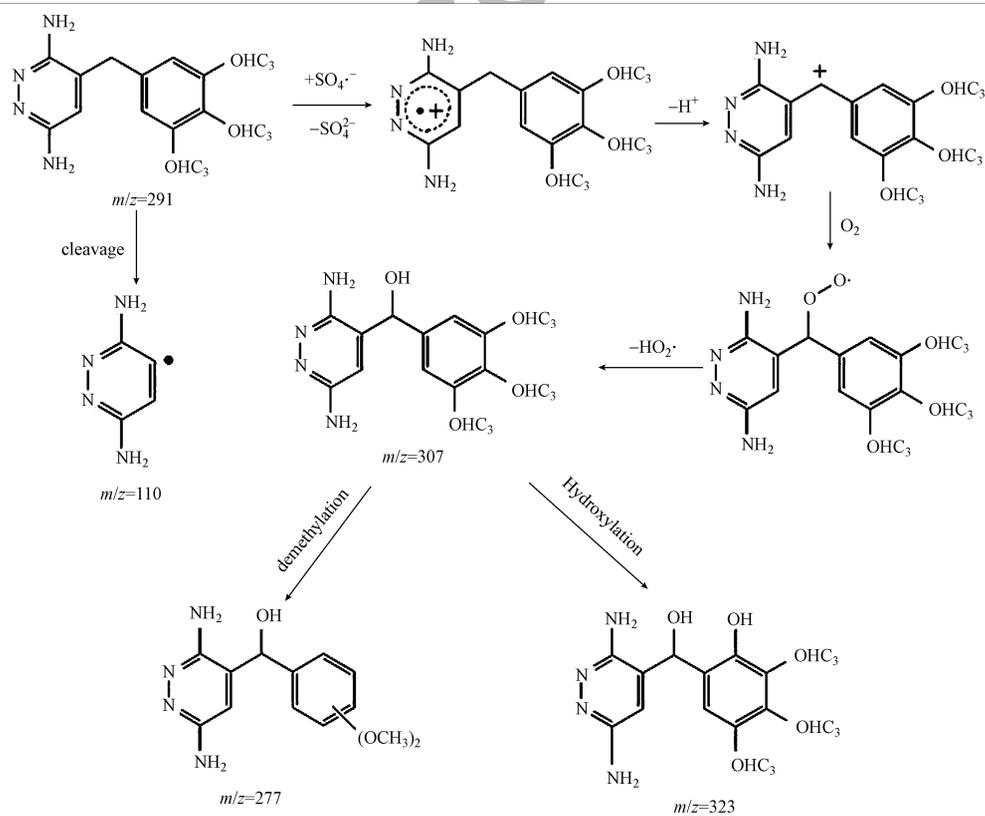


图 8 TMP 在柠檬酸体系中可能的转化路径

Fig.8 Proposed TMP degradation pathways in the citric acid system

另外,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  反应生成的  $\cdot\text{OH}$  直接攻击碳中心的自由基形成羟基化产物  $m/z = 307$  (TP3)<sup>[30]</sup>. 此外,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  通过电子转移机制夺走  $m/z = 307$  (TP3) 一个电子形成三甲氧基苯环阳离子自由基, 通过羟基化反生成  $m/z = 323$  (TP4、TP 5)<sup>[31]</sup>. 据报道, 通过羟基化反应和脱甲基化反应生成  $m/z = 277$  (TP2);  $m/z = 307$  (TP3) 或  $m/z = 291$  (TMP) 在  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  粒子群攻击苯环上的甲氧基生成中间产物  $m/z = 277$  (TP2)<sup>[32]</sup>. 当 TMP 的亚甲基桥断裂, 吡啶环一侧带电时, 则能产生中间产物  $m/z = 110$  (TP1)<sup>[33]</sup>.

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{TMP} = 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的初始条件下, CA 络合  $\text{Fe}^{2+}$  催化分解 PDS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 对水中 TMP 有较好的降解效果, 当  $\text{CA}:\text{Fe}^{2+}:\text{PDS}:\text{TMP} = 5:15:40:1$  时, 反应 30 min 后, TMP 降解率达到 82.55%.

(2) 在相同络合配比条件下, 不同种类的有机酸对 TMP 降解率影响的大小顺序为: 柠檬酸 > EDTA > 焦磷酸钠 > 草酸. 在同一络合体系中, 不同络合比对 TMP 降解的影响, 在不同 pH 条件下具有较高的相似性, 但是这种络合配比的影响在不同络合剂体系中因络合剂自身络合能力的差异而呈现出不同.

(3) 在 OAs/ $\text{Fe}^{2+}$ /PDS 体系中主要产生的自由基是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 对 TMP 的氧化降解主要归因于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .

(4) LCMS 分析结果表明: 降解 TMP 的主要路径涉及羟基化反应、脱甲氧基化反应以及裂解反应.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 陈瑞玲. 磺胺类药物与甲氧苄啶的合理运用[J]. 中国临床医生, 2008, 36(7): 18-20.  
CHEN R L. Sulfa drugs with a reasonable use of trimethoprim[J]. The Chinese clinical doctors, 2008, 36(7): 18-20(in Chinese).
- [ 2 ] 郑虎. 药物化学(第5版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 297.  
ZHENG H. Pharmaceutical chemistry (fifth edition) [M]. Beijing: people's medical publishing house, 2005: 297(in Chinese).
- [ 3 ] 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: 251-275.
- [ 4 ] SUI Q, WANG B, ZHAO W, et al. Identification of priority pharmaceuticals in the water environment of China[J]. Chemosphere, 2012, 89(3): 280-286.
- [ 5 ] LE-MINH N, KHAN S J, DREWES J E, et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes[J]. Water Research, 2010, 44: 4295-4323.
- [ 6 ] MARCO D L, VINCENZO D L, MICRO D B, et al. Sublethal effects of trimethoprim on four freshwater organisms[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 82: 114-121.
- [ 7 ] KOLAR B, ARNYS L, JERETIN B, et al. The toxic effect of oxytetracycline and trimethoprim in the aquatic environment [J]. Chemosphere, 2014, 115: 75-80.
- [ 8 ] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169-201.
- [ 9 ] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}/\text{O}$ ) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17: 513-886.
- [ 10 ] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [ 11 ] ZOU J, MA J, CHEN L, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47: 11685-11691.
- [ 12 ] JI Y F, XIE W P, FAN Y, et al. Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: reaction kinetics and transformation mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 16-24.
- [ 13 ] HOU S D, LING L, SHANG C, et al. Degradation kinetics and pathways of haloacetonitriles by the UV/persulfate process[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 478-484.
- [ 14 ] CAI C, WANG L, GAO H, et al. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by bimetallic Fe-Co/GAC catalyst for the degradation of acid orange 7 in water[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2014, 26(6): 1267-1273.
- [ 15 ] ZHANG Z L, YANG Q, WANG J L. Degradation of trimethoprim by gamma irradiation in the presence of persulfate[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 127: 85-91.
- [ 16 ] JIANG X X, WU Y L, WANG P, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion[J].

- Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(7): 4947-4953.
- [17] ZHANG Y Q, XIE X F, HUANG W L, et al. Degradation of aniline by  $\text{Fe}^{2+}$ -activated persulfate oxidation at ambient temperature[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(4): 1010-1014.
- [18] 郑伟,张金凤,王联红.柠檬酸- $\text{Fe}(\text{II})/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对敌草隆降解的研究[J].环境化学,2008,27(1):19-22.  
ZHENG W, ZHANG J F, WANG L H. Degradation of diuron by citric acid-iron(II) catalyzed potassium persulfate[J]. Environmental chemistry, 2008, 27(1): 19-22(in Chinese).
- [19] LAU T K, CHU W, GRAHAM N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 613-619.
- [20] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1): 1-84.
- [21] TSAO M S, WILMARTH W K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. the mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1959, 63(3): 346-353.
- [22] 刘国强,王斌楠,廖云燕,等.热活化过硫酸盐降解水中的2-氯苯酚[J].环境化学,2014,33(8):1396-1403.  
LIU G Q, WANG B N, LIAO Y Y, et al. Degradation of o-chlorophenol by heat activated persulfate[J]. Environmental chemistry, 2014, 33(08): 1396-1403(in Chinese).
- [23] 程艳,高静,徐红纳,等.络合剂 EDTA 简介[M].化学教育,2009,30(5):4-6.  
CHEN Y, GAO J, XU H N, et al. Complexing agent EDTA introduction [M]. Chemical education, 2009, 30(5): 4-6(in Chinese).
- [24] LIAN G C, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1213-1223.
- [25] RASTOGI A, AI-ABED S R, DIONYSIOU D D. Sulfate radical-based ferrous-perox monosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 85(3/4): 171-179.
- [26] NETA P, MADHAVAN V, ZEMEL H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  with aromatic compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99: 163-164.
- [27] HILDENBRAND K, BEHRENS G, SCHULTE-FROHLINDE D. Comparison of the reaction of  $\cdot\text{OH}$  and of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radicals with pyrimidine nucleosides. An electron spin resonances study in aqueous solution[J]. Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2, 1989: 283-289.
- [28] ANQUANDAH G A K, SHARMA V K, ANDREW KNIGHT D, et al. Oxidation of trimethoprim by ferrate (VI): kinetics, products, and antibacterial activity[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 5: 10575-10581.
- [29] HE X, CRUZ A A D L, OSHEA K E, et al. Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate by sulfate radical-based advanced oxidation processes[J]. Water Research, 2014, 63: 168-178.
- [30] FANG G D, DIONYSIOU D D, ZHOU D M, et al. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature[J]. Chemosphere, 2013, 90(5): 1573-1580.
- [31] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D, GONZALEZ M A. Cobalt-mediated activation of peroxy monosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 1000-1007.
- [32] MICHAEL I, HAPESHI E, OSORIO V, et al. Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity [J]. Science Total Environment, 2012, 430: 167-173.
- [33] RADJENOVIC J, GODEHARD M, PETROVIC M, et al. Evidencing generation of persistent ozonation products of antibiotics roxithromycin and trimethoprim[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(17): 808-815.