

环境化学
Environmental Chemistry
ISSN 0254-6108, CN 11-1844/X

《环境化学》网络首发论文

题目: 水中 Mn(III)介导的头孢哌酮钠转化机制
作者: 朱文雪, 陈莹莹, 张彬, 黄应平, 李瑞萍
收稿日期: 2020-01-30
网络首发日期: 2020-08-06
引用格式: 朱文雪, 陈莹莹, 张彬, 黄应平, 李瑞萍. 水中 Mn(III)介导的头孢哌酮钠转化机制[J/OL]. 环境化学.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1844.X.20200805.1233.028.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020013001

朱文雪, 陈莹莹, 张彬, 等. 水中 Mn(Ⅲ)介导的头孢哌酮钠转化机制[J]. 环境化学, 2020, 39(8)

ZHU Wenxue, CHEN Yingying, ZHANG Bin, et al. Mn(Ⅲ)-mediated transformation of cefoperazone sodium in water: A Proposed Transformation Mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8)

水中 Mn(Ⅲ)介导的头孢哌酮钠转化机制*

朱文雪^{1,2} 陈莹莹^{1,2} 张彬^{2,3} 黄应平^{2,3} 李瑞萍^{2,3**}

(1. 三峡大学生物与制药学院, 宜昌, 443002; 2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 宜昌, 443002;
3. 三峡大学水利与环境学院, 宜昌, 443002)

摘要 一些常见金属离子如 Cu(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)或 Mn(Ⅱ)等对水中头孢菌素类抗生素(CEPs)水解具有促进作用,已有研究证实高锰酸钾/亚硫酸氢钠(PM/BS)体系生成的 Mn(Ⅲ)能高效氧化去除多种有机污染物,而 Mn(Ⅲ)对 CEPs 的转化作用尚不明确. 本研究以头孢哌酮钠(CFZ)为目标化合物,考察了 Mn(Ⅲ)介导对水中 CEPs 的转化作用,研究了 PM 和 BS 浓度、初始 pH、共存组分等因素对 Mn(Ⅲ)转化 CFZ 的影响,采用超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)对 CFZ 的转化产物进行了分析. 结果表明,当 PM 和 BS 浓度分别为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应介质为弱酸性时更有利于 Mn(Ⅲ)对 CFZ 的转化. 加入 Mg^{2+} 会促进 PM/BS 体系对 CFZ 的转化,而 HCO_3^- 和腐殖酸对 CFZ 的转化起到抑制作用. 通过加入过量焦磷酸盐得出 82.2% 的 CFZ 是由于 Mn(Ⅲ)介导而降解,根据 UPLC-MS/MS 分析其降解产物推测, Mn(Ⅲ)介导的 CFZ 降解主要包括水解和氧化两条路径. 该研究阐明了 Mn(Ⅲ)在 CEPs 环境转化中的作用,对深入认识 Mn 物种及 CEPs 在环境中的转化规律提供了新的参考价值.

关键词 三价锰, 头孢哌酮钠, 转化机制.

Mn(Ⅲ)-mediated transformation of cefoperazone sodium in water: A Proposed Transformation Mechanism

ZHU Wenxue^{1,2} CHEN Yingying^{1,2} ZHANG Bin^{2,3} HUANG Yingping^{2,3} LI Ruiping^{2,3**}

(1. College of Biology & Pharmacy, China Three Gorges University, Yichang, 443002, China; 2. Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Yichang, 443002, China;
3. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang, 443002, China)

Abstract: The cephalosporin antibiotics (CEPs) are susceptible to be hydrolyzed by common metal ions such as Cu(Ⅱ), Fe(Ⅲ) or Mn(Ⅱ) in water. It has been demonstrated that potassium permanganate/sodium bisulfite (PM/BS) system could generate Mn(Ⅲ), which could be used to remove organic contaminants efficiently, but its role in the transformation of CEPs was still unknown. In this study, Mn(Ⅲ)-mediated transformation of CEPs in aqueous solution was studied using cefoperazone sodium (CFZ) as the target compound, and the effects of PM and BS dosage, initial pH value, and the coexisting components on the degradation efficiency were investigated. CFZ degradation products were analyzed by ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method. The results showed that the favorite conditions for Mn(Ⅲ)-

2020年1月30日收稿(Received: January 30, 2020).

* 国家自然科学基金(21577077)和三峡大学硕士学位论文培优基金(2019SSPY148)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21577077) and Research Fund for Excellent Dissertation of China Three Gorges University (2019SSPY148).

** 通信联系人, 电话: 0717-6393090, E-mail: rpli_ctgu@163.com

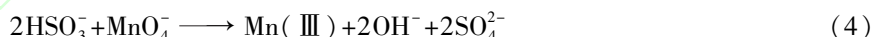
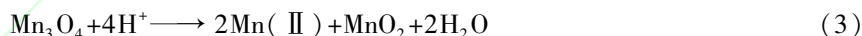
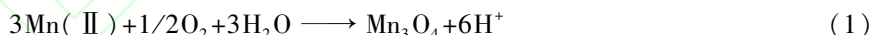
Corresponding author, Tel: 0717-6393090, E-mail: rpli_ctgu@163.com

mediated transformation of CFZ were PM concentration as $5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and BS concentration $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ under weakly acidic condition. Mg^{2+} addition could accelerate the CFZ removal efficiency in PM/BS system, while humic acid and HCO_3^- played an inhibitory role in the CFZ degradation. The contribution of Mn(III) -mediation to CFZ degradation was up to 82.2%, which was determined by adding excessive pyrophosphate in the PM/BS system. Based on the transformation products identified by UPLC-MS/MS, Mn(III) -mediation led to hydrolysis and oxidation of CFZ. This study elucidated the role of Mn(III) in the environmental transformation of cephalosporin antibiotics which had not been recognized before. This new discovery further clarified our understanding of Mn species and its role in the environmental fate of cephalosporin antibiotics.

Keywords: Mn(III) , cefoperazone sodium, transformation mechanism.

头孢菌素类抗生素(CEPs)是一族广谱半合成抗生素,属于 β -内酰胺类抗生素,在人类及动物疾病防治中广泛应用^[1],但大部分抗生素未被机体吸收利用,而是以原形随排泄物进入环境,造成环境“假性持久性”污染^[2]. 水环境中 CEPs 的行为呈现动态且复杂的特点,容易受到生物降解和非生物降解(水解、光解、吸附及氧化)^[3],其环境归宿问题也成为研究热点.

锰(Mn)元素广泛存在于淡水、海水、沉积物和各种矿物中^[4],是环境中常见的一种金属元素. Mn 以 11 种氧化态形式存在,但在环境中最广泛存在的形式是可溶性的 Mn(II) 和不溶性的 Mn(III/IV) 氧化物^[5-6]. Mn(III/IV) 氧化物是大多数土壤、沉积物及水生态系统中的重要成分,其活性表面对土壤/水环境中的有机污染物行为和转化起重要作用^[7-8]. $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ 和 $\text{Mn(IV)}/\text{Mn(II)}$ 的耦合具有较高的氧化还原电位,因此 Mn(III) 和 Mn(IV) 常在强氧化性的环境中被发现. 据 Tebo 等^[9]报道,土壤中的细菌和真菌等微生物可以介导 Mn(II) 氧化为 Mn(III/IV) 氧化物. 在氧气作用下, Mn(II) 通过多铜氧化酶催化或非生物氧化作用形成固相的 Mn(III) 氧化物(如 Mn_3O_4 或 MnOOH) 初级产物(方程式 1—2),而 Mn(III) 不稳定,容易发生歧化或质子化反应生成 Mn(II) 和 Mn(IV) (方程式 3),因此 Mn(III) 大都存在于某些水溶性的有机络合物和不溶性氧化物中. 在环境 pH 和 Mn(II) 存在条件下,海洋芽孢杆菌的孢子可发挥其催化作用将 Mn(II) 氧化为 Mn(III) 中间体^[10]. Zhang 等^[11]发现了一种新型锰氧化细菌(DS02)也可以介导 Mn(II) 氧化,通过 X 射线光电子能谱分析等手段对生物氧化锰(BioMnO_x)的物理和化学特性进行探究,证实了 BioMnO_x 样品中存在 Mn(III) ,其相对丰度为 7.1%. 最近, Sun 等^[12-13]研究发现 NaHSO_3 (BS) 可以与 KMnO_4 (PM) 通过化学反应原位生成高活性的 Mn(III) (方程式(4)),提出了 Mn(III) 可以高效氧化降解有机污染物的观点^[14-15],而环境中存在的 Mn(III) 对于头孢菌素类抗生素归宿和转化的影响报道较少.



CEPs 的母核是由四元的 β -内酰胺环和六元的氢化噻嗪环稠合而成,容易受到水解酶和碱等多种外来因素的干扰导致 β -内酰胺环开环^[16]. 由于具有多个含 O 和 N 官能团, β -内酰胺抗生素容易与金属离子产生配位作用而影响其稳定性. 例如, Cu(II) ^[17] 和 Zn(II) ^[18] 可以显著促进青霉素的水解; Fe(III) 通过对 β -内酰胺类抗生素的水解促进其转化^[19]; Chen 等^[20]也报道 Cu(II) 介导催化的 β -内酰胺类抗生素的氧化或水解降解也与溶液的 pH 值和抗生素自身的结构性质有关. Huang 等^[21]通过研究 Mn(II) 诱导水溶液中的 β -内酰胺类抗生素氨苄西林的转化,提出 Mn(II) 与氨苄西林五元环的羧基和叔氮发生配位导致 β -内酰胺键断裂,说明 Mn(II) 对 β -内酰胺类抗生素的环境归宿起重要作用. 事实上, Mn(II) 在促进某些污染物转化过程中也是由于形成了 Mn(III) , 例如, 在 Mn(II) 介导的四环素类抗生素(TC)转化过程中,反应始于 Mn(II) 与 TC 配合物的形成,随后 O_2 将配合物中的 Mn(II) 氧化为 Mn(III) , 接着 Mn(III) 将 TC 氧化^[22]. Zhang 等^[23]在研究 MnO_2 对氟喹诺酮类抗生素的氧化转化过程中也发现相同的 Mn(III) 反应历程.

为了探究环境中 Mn(III) 对头孢菌素类抗生素转化的影响,本文以头孢哌酮钠(CFZ)为目标化合

物,利用 PM/BS 体系产生 Mn(Ⅲ),研究 Mn(Ⅲ)存在下 CFZ 的转化机制,考察反应物浓度、pH、共存组分对 CFZ 转化的影响,以及 Mn(Ⅲ)对 CFZ 降解贡献率的大小.通过 UPLC-MS/MS 分析其转化产物,确定 Mn(Ⅲ)介导的 CEPs 转化途径.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料与仪器

主要实验试剂:头孢哌酮钠(CFZ, $\geq 99\%$)购自美国 Sigma 公司;甲醇、乙腈和甲酸为色谱纯,购自美国 Sigma-Aldrich 公司;高锰酸钾(PM, 纯度 99.2%)、亚硫酸氢钠(BS)、乙酸钠、四硼酸钠和硼酸(AR 级)购自天津恒兴公司;实验所用水均为超纯水.

主要实验仪器:高效液相色谱仪(HPLC-PDA, Waters 2695, 美国);24 孔固相萃取仪(SPE) (Supelco, 美国), Oasis HLB 固相萃取柱(3cc/6mg) (Waters, 美国);Delta 320 pH 计(Mettler TOLEDO, 瑞士);水浴氮吹仪(BYDCY-12Y, 上海);超高效液相色谱串联质谱仪(UPLC-MS/MS, Thermo Scientific, 美国).

1.2 实验方法

PM/BS 体系对 CFZ 的降解实验在室温($25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$)条件下进行.在 60 mL 圆形硬质玻璃管中加入 CFZ 溶液($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),依次加入 PM 和 BS 溶液建立 PM/BS 体系,置于暗箱中磁力搅拌一定时间.反应 pH 通过 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸/乙酸钠缓冲液和 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸/硼酸钠缓冲液控制,以减小缓冲盐导致的 CFZ 水解^[24].所有实验均平行进行 3 次.

设定 PM 浓度范围为 $1.0\text{—}5.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, BS 浓度范围为 $20\text{—}100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在含有 CFZ ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液玻璃管引发反应,筛选出最佳 PM/BS 反应浓度.在 3 个 pH(4.5、5.5、7.5)条件下,探究溶液 pH 对该体系降解 CFZ 的影响.将 Mg^{2+} ($0\text{—}2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、 HCO_3^- ($0\text{—}2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和腐殖酸(HA, $0\text{—}2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液加入到 PM/BS 反应体系中,以评估共存组分对 Mn(Ⅲ)降解 CFZ 的影响.在最佳反应条件下,通过加入焦磷酸盐(PP)观察 CFZ 去除率的变化,进一步研究反应体系中 Mn(Ⅲ)对降解 CFZ 的贡献率.反应一定时间后,取 1 mL 试样溶液用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,将滤液用 HPLC-UV 分析 CFZ 残留浓度,二极管阵列检测器检测(Waters-PDA-2998, $\lambda = 254\text{ nm}$),色谱条件:Kromasil C18 色谱柱($4.6\text{ mm}\times 8\text{ mm}$, 粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$);流动相为乙腈:水(含 0.5% 甲酸) = 32:68 (V:V);柱温 $30\text{ }^\circ\text{C}$;流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$.按下式计算 CFZ 的去除率.

$$\text{去除率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

其中, C_0 为 CFZ 的初始浓度, C_t 为反应后 CFZ 残留浓度.

1.3 CFZ 降解产物分析

反应液经固相萃取(SPE)进行降解产物富集后,采用 UPLC-MS/MS 进行分析.具体如下:用 4 mL 甲醇和 4 mL 的超纯水活化 Oasis HLB 固相萃取柱(3 cc/6 mg),上样结束后采用 5 mL 甲醇洗脱目标物.洗脱液收集于 10 mL 浓缩管中,氮气吹干,测定前用 0.8 mL 甲醇溶解. UPLC 分析条件如下:色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C18 柱($50\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}$, $1.7\text{ }\mu\text{m}$, Waters),流动相为甲醇:水(0.1% 甲酸);梯度洗脱: $0\text{—}3\text{ min—}5:95\text{ (V/V)}$, $5.0\text{ min—}15:85\text{ (V/V)}$, $7.0\text{ min—}20:80\text{ (V/V)}$, $11\text{ min—}40:60\text{ (V/V)}$, $13.0\text{—}15.0\text{ min—}100:0\text{ (V/V)}$, $16.0\text{—}18.0\text{ min—}5:95\text{ (V/V)}$;流速 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温: $35\text{ }^\circ\text{C}$. MS/MS 的操作参数如下:喷雾电压 3.2 kV ;去溶剂化温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$;锥孔电压 30 V ;氮气用作雾化气和干燥气体.扫描范围: $200\text{—}1300\text{ m/z}$;采用全扫描模式.所有测试在电喷雾正离子化(ESI^+)模式进行.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同因素对 Mn(Ⅲ)降解 CFZ 的影响

2.1.1 PM、BS 浓度的影响

头孢菌素的富电子基团如 $\text{C}=\text{C}$ 双键和六元环上的硫醚键,容易受到氧化剂如 PM 的攻击^[25].当

BS 用量远远大于 PM 用量时会减小原位产生的 MnO_2 , 从而减小该组分对 CFZ 降解的干扰和 Mn(III) 的生成量. 结果表明, 在设定的 PM 浓度 ($1.0\text{--}5.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 范围下, 随着 PM 浓度的增加, PM/BS 体系对 CFZ 的去除率越高, 去除率从 32.18% 增至 99.13%. 在反应过程中生成的 Mn(III) 与 PM 的浓度成正比, PM 浓度若继续增大则会生成明显的 MnO_2 黑色沉淀, 因此选定 $5.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为 PM 的最佳浓度. 在 PM 浓度确定的情况下, CFZ 降解率随着 BS 浓度的增加从 98.7% 降至 57.34%, 可能是因为过量 BS 在 PM/BS 体系充当了淬灭剂的作用^[26]. 因此选择 PM 和 BS 的浓度分别为 $5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行后续实验.

2.1.2 pH 的影响

pH 值对 PM 氧化还原电位的影响显著^[27], 从而影响 Mn(III) 转化 CFZ 的能力, 因此 pH 值的大小始终被看作影响 CEPs 去除的关键因素之一. 在酸性条件下, PM 的氧化还原电位为 1.51 V, 其还原产物是 Mn(II) , 而在中性或弱碱性条件下 PM 的还原产物是 MnO_2 , 其氧化还原电位是 0.58 V^[28]. CFZ 的解离常数 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 和 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 分别为 4.5 和 6.5^[29], 当反应体系 $\text{pH}>6.5$ 时, CFZ 带负电荷; 当反应体系 $\text{pH}<4.5$ 时, CFZ 呈质子化状态带正电荷; 当反应体系 $4.5<\text{pH}<6.5$ 时, CFZ 为两性离子. 考虑到 $\text{pH}\geq 7.0$ 条件下, Mn(III) 歧化速率较快, 会导致其利用率下降, 因此设定初始 pH 值为 4.2、5.5、7.2 考察酸度对 CFZ 降解的影响, 结果如图 1 所示. 当反应溶液 pH 4.2 时 CFZ 的去除率将近 96%, 但在 pH 7.2 时只有 62%, CFZ 的去除率随 pH 增大而降低. 这种趋势主要是因为随着 pH 的增大, 一方面 HSO_3^- 转化为反应性较低的亚硫酸盐^[26] ($\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$, $\text{p}K_{\text{a}} = 7.2$), 另一方面, Mn(III) 歧化反应增大, 使得 PM/BS 体系生成的 Mn(III) 消耗量增大, 用于去除 CFZ 的 Mn(III) 减少, 进而导致 CFZ 去除率降低. 也有作者发现在碱性条件下该体系对苯酚、双酚 A、双酚 S 和环丙沙星等有机污染物的去除效率降低^[30-32]. 因此, 弱酸性条件利于 Mn(III) 的生成及目标物的降解.

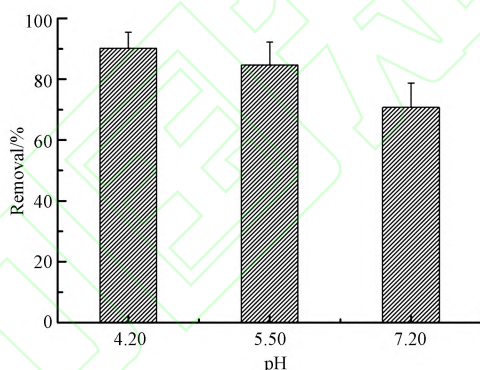
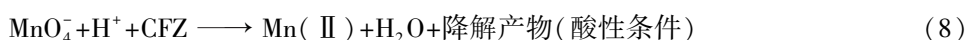
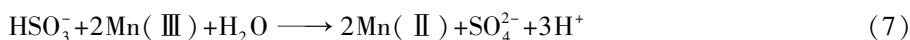
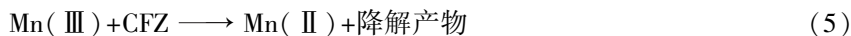


图 1 PM/BS 体系在不同 pH 条件下对 CFZ 的去除率

$[\text{CFZ}]_0 = 10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NaHSO}_3]_0 = 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KMnO}_4]_0 = 5.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 1 CFZ removal at different pH conditions in PM/BS process

另外, 为了进一步探究 pH 对 PM/BS 体系反应活性的影响, 监测了单独 PM 与 PM/BS 体系分别氧化 CFZ 反应前后的 pH 值变化 (图 2). 本研究中设定了几组 PM:BS 不同比例 (物质的量之比 $n=1:100$ 、 $1:50$ 、 $1:20$) 的实验组, 发现随着 PM:BS 比例增加, pH 也随之降低. 这是因为体系中除生成的 Mn(III) 与底物 CFZ 发生反应外 (方程式 (5)), 过量的 HSO_3^- 与氧 (方程式 (6)) 或 Mn(III) (方程式 (7)) 发生反应产生 H^+ , 从而导致 pH 降低. 图 2 中, PM/BS 体系无论是否利用缓冲液调节 pH, 其反应后的 pH 均降低, 而单独 PM 氧化 CFZ 实验中 pH 的变化趋势则均升高, 这是因为单独 PM 去除 CFZ 反应过程中需消耗 H^+ (方程式 (8)), 导致反应后的 pH 增大, 该结果也间接地证明 Mn(III) 降解 CFZ 的反应过程.



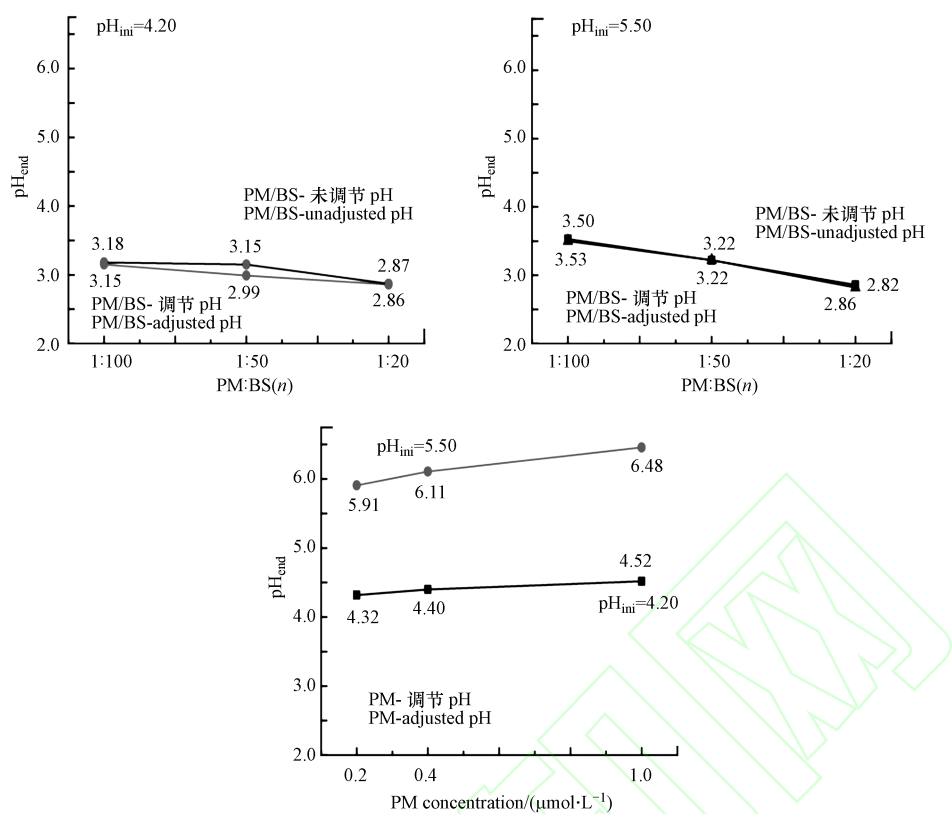


图 2 初始 pH 值分别为 4.2 及 5.5 时,PM/BS 体系及单独 PM 与 CFZ 反应后的 pH 值
Fig.2 The pH of CFZ solution after reacted with PM/BS system and PM alone when the initial pH values of reaction solution were 4.2 and 5.5 , respectively

2.1.3 共存组分的影响

天然有机质广泛存在于陆地和水生环境中,各种无机离子也不可避免地存在于不同水体,这些共存组分对 CEPs 的转化也会产生一定程度的影响. 为了评估 Mn(III)对 CFZ 在水生环境条件下的转化作用,研究了几种常见共存组分 (Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和 HA)对 Mn(III)介导 CFZ 转化的影响. 如图 3 所示, Mg^{2+} 浓度的增大会促进 PM/BS 系统对 CFZ 的去除率,而 HCO_3^- 浓度从 0 增加到 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时抑制了 Mn(III)对 CFZ 的转化作用,可能是由于 HCO_3^- 的加入使得体系的 pH 值增高,导致 Mn(III)的生成量下降. 腐殖酸(HA)是天然有机物的主要成分之一,HA($0.5\text{--}5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的加入对 CFZ 去除具有一定的抑制作用(图 3),加入 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 后 CFZ 的去除率从 79% 下降到 62%,随着 HA 浓度($0.5\text{--}5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的进一步增大,CFZ 去除率有略微的上升趋势,如 HA 浓度增大到 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CFZ 去除率约为 69%. 有研究表明,HA 分子中存在着能被 KMnO_4 氧化的还原基团^[33],推测 HA 的这些还原基团能被 Mn(III)氧化,导致 CFZ 的去除率下降. 最近,Oldham 等^[34]发现,HA 还能与 Mn(III)形成稳定的络合物 (Mn(III)-L),而且该络合物既能提供电子又能接受电子,也即可作为还原剂或氧化剂参与氧化还原反应,本研究中随着 HA 浓度的增加 CFZ 去除率有略微的上升,可能与 Mn(III)-L 的氧化作用有关,相关机理还需进一步研究.

2.1.4 竞争性配体焦磷酸钠的影响

焦磷酸盐(PP)、磷酸盐、乙二胺四乙酸等组分均可作为 Mn(III)的竞争性配体,从而影响 Mn 型体的平衡及有机污染物的降解^[35]. 考察了在竞争性配体存在下 Mn(III)对 CFZ 去除率的变化情况,根据损失的 CFZ 去除率可以进一步确定该体系生成的 Mn(III)对 CFZ 降解的贡献率大小. 结果表明(图 4),随着 PP 浓度($0.4\text{--}8.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的增加,CFZ 的去除率明显下降. 当 PP 过量后显著抑制了对 CFZ 的降解,去除率从 99% (未加 PP)后降低到 16.79% (PP 浓度为 $8.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),反推此时 Mn(III)介导的 CFZ 降解占总去除量的贡献率达 82.2%. 因此,反应体系中所产生的 Mn(III)在 CFZ 的降解中发挥了主要作用.

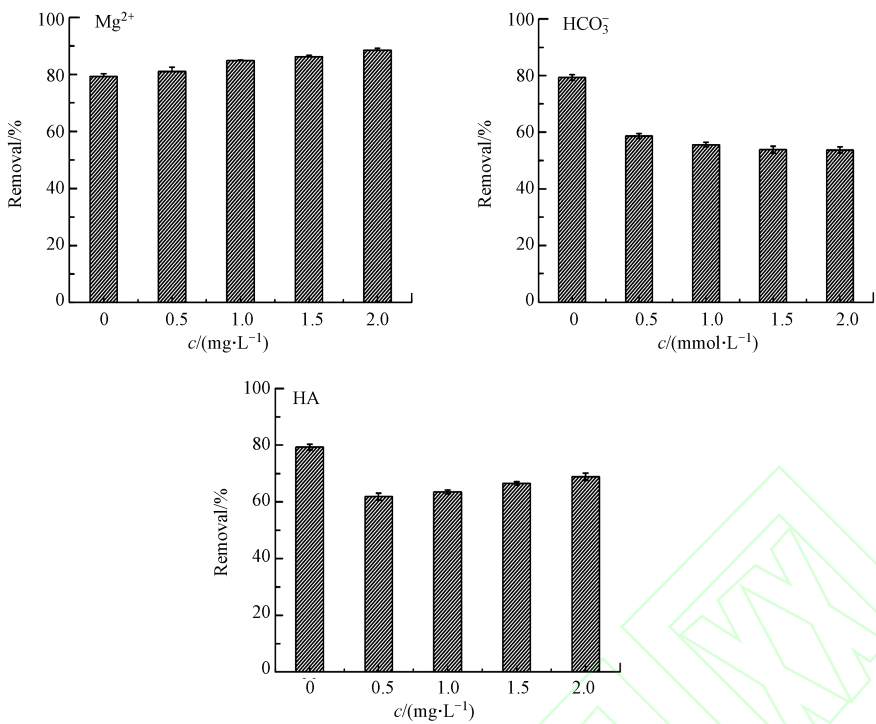


图 3 共存组分 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 及 HA 对 PM/BS 体系降解 CFZ 的影响

反应条件: $[\text{CFZ}]_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NaHSO}_3]_0 = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KMnO}_4]_0 = 4.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 3 Effect of coexisting components such as Mg^{2+} , HCO_3^- and HA on CFZ degradation in PM/BS system

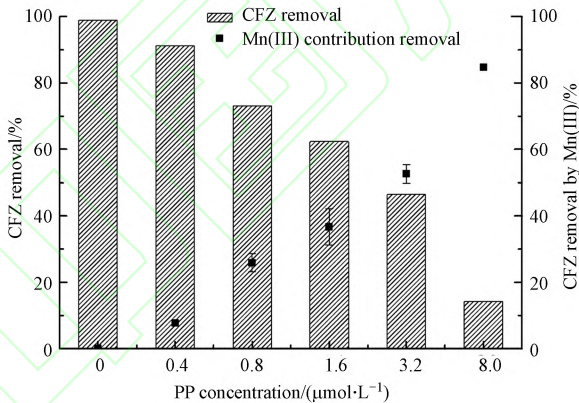


图 4 焦磷酸盐 (PP) 对 PM/BS 体系降解 CFZ 的影响及 Mn (III) 对 CFZ 去除贡献率

反应条件: $[\text{CFZ}]_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KMnO}_4]_0 = 5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NaHSO}_3]_0 = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 4 Effect of pyrophosphate (PP) on the degradation of CFZ and CFZ removal contributed by Mn (III) during PM/BS process

2.2 CFZ 的转化路径

通过 UPLC-MS/MS 测定降解产物结构,进而推测 CFZ 的转化路径. 根据 CFZ 和 Mn (III) 反应后监测的总离子流图(图 5)得出主要有 8 种降解产物,其质荷比(m/z)分别为 684、530、481、431、437、393 和 525,详细信息如表 1 所示. 从主碎片 m/z 和保留时间(t_R)推断出 Mn (III) 降解 CFZ 的转化途径包括氧化和水解(如图 6).

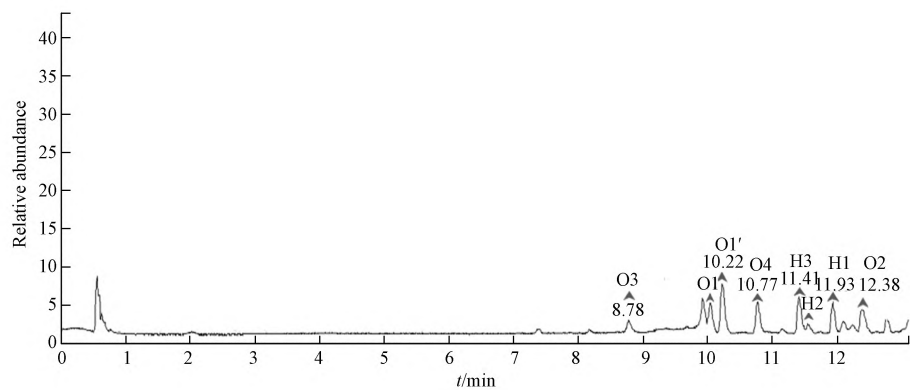


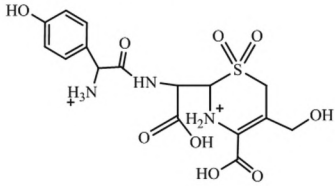
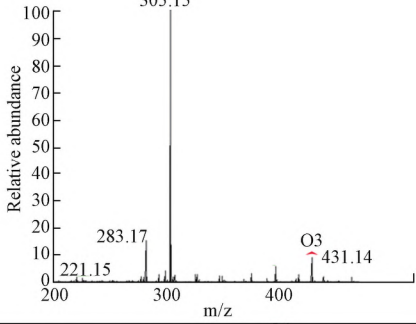
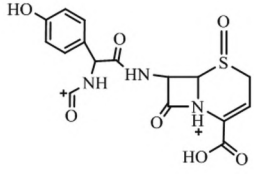
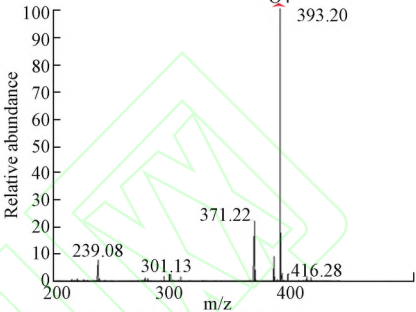
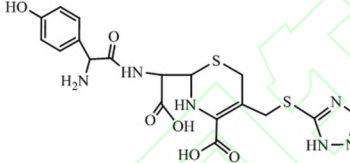
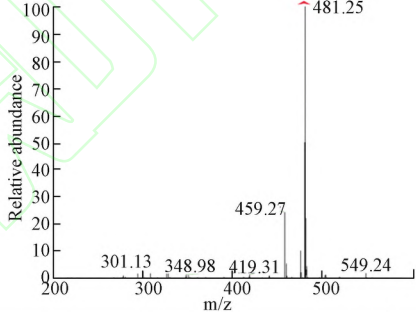
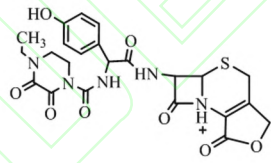
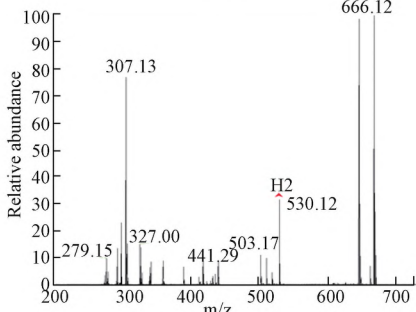
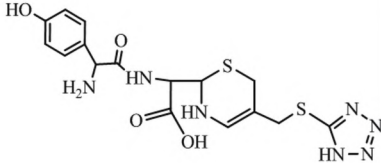
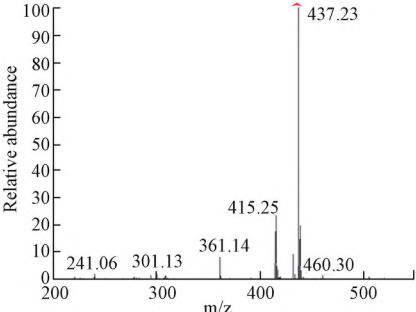
图5 CFZ 与 Mn(Ⅲ)反应降解产物的总离子流图

Fig.5 The total ion chromatography of degradation products after CFZ reacted with Mn(Ⅲ)

表1 CFZ 主要降解产物的保留时间、m/z 值、结构式及其质谱图

Table 1 The retention time (t_R), m/z value, structure and mass spectrum of degradation products for CFZ

产物 Products	t_R/min	m/z	结构式 Structure	质谱图 Mass spectrum
O1	10.03	684		
O1'	10.22	684		
O2	12.38	525		

产物 Products	t_R/min	m/z	结构式 Structure	质谱图 Mass spectrum
O3	8.77	431		
O4	10.77	393		
H1	11.93	481		
H2	11.54	530		
H3	11.154	437		

CEPs 的 C-3 位取代基、 β -内酰胺环、C-4 位羧基和 C-7 位侧链酰胺键都易发生降解反应,在一定条件下金属离子会引起化合物的水解. Chen 等^[19-20, 36]发现金属离子 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)对 CEPs 均只能促

进其水解而不能氧化,也即对于 CEPs 来说,Cu(II)和 Fe(III)则是一种水解催化剂而不是氧化剂,作者提出是由于 Cu(II)^[36]或 Fe(III)^[19]与 β -内酰胺环上的羧基和叔氮配位,促进了 β -内酰胺抗生素的水解.本研究中,出现了两个 m/z 684($M+16$)的降解产物 O1 和 O1',而未发现 m/z 为 $M+18$ 的产物,该结果说明,与 Fe(III)不同,Mn(III)优先为氧化剂而不是水解催化剂. m/z 684 可鉴定为亚砷化合物,氧化位点为 C-3 位侧链 S 原子和六元环 S1. 已有文献报道 CEPs 的不饱和双键($C=C$)和硫醚基团很容易受到金属氧化剂的氧化如高锰酸盐^[25]、高铁酸盐^[37]、 MnO_2 ^[38],Mn(III)的氧化电位($\varphi^\circ=1.51\text{ V}$)高于高锰酸盐($\varphi^\circ=1.49\text{ V}$)及 MnO_2 ($\varphi^\circ=1.23\text{ V}$)^[39],因此可以推断两个 m/z 684 降解产物为 CFZ 氧化产物. 先前的研究表明,金属离子介导能引起侧链酰胺键的水解以及 β -内酰胺环开环,推断降解产物 m/z 525 (O2)可能是因为 m/z 684 产物 C-7 位酰胺键断裂及六元环不饱和双键氧化而形成的二酮基化合物;此外,C-3 位取代基易于水解失去而形成侧链羟基,同时 CFZ 六元环的硫原子(S1)又容易氧化成砷基,由此推断 m/z 431(O3)既是氧化产物也是水解产物. m/z 393(O4) 是产物 O1 或 O1'的 C-3 位取代基水解,C-7 位取代基侧链断裂生成^[40]. 产物 m/z 481(H1)可能是由于反应过程中生成 Mn(III)介导催化^[21],导致侧链酰胺键的水解以及 β -内酰胺环开环. 随后 C-4 位的侧链脱羧形成 m/z 437(H3). C-3 位取代基上的 S 原子易于水解形成含有侧链羟基的中间产物,推测 m/z 530(H2)是由该中间产物侧链脱水环合而形成的五元内酯环产物.

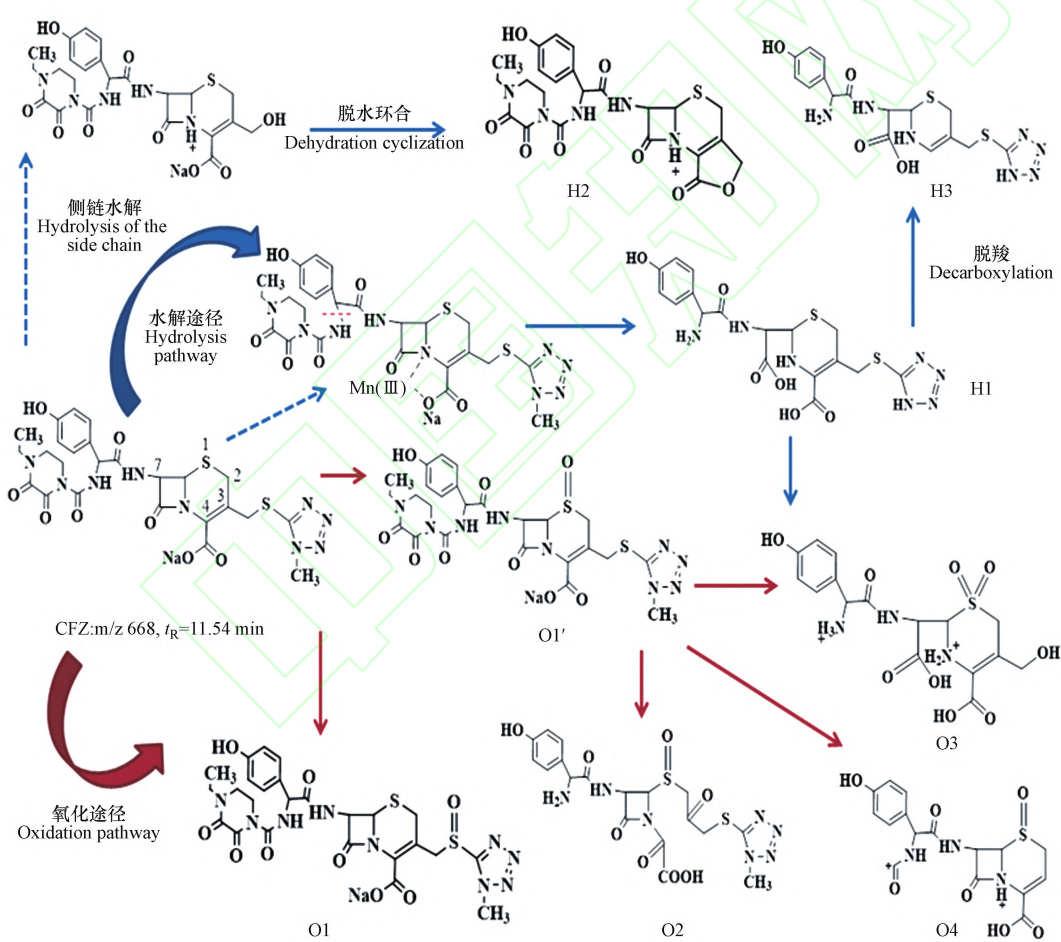


图6 PM/BS 体系 CFZ 的降解路径

Fig. 6 The proposed degradation pathway of CFZ in PM/BS process

3 结论 (Conclusion)

PM/BS 体系产生的 Mn(III)能促进 CFZ 的非生物降解,在弱酸性(pH 为 4.2 或 5.5)下更有利于

Mn(Ⅲ)介导的 CFZ 转化. 加入 Mg^{2+} 会加速 PM/BS 体系对 CFZ 的去除, 相反 HCO_3^- 和 HA 对 CFZ 的转化起到抑制作用. 利用焦磷酸钠探究 Mn(Ⅲ)介导的 CFZ 降解占总去除量的贡献率高达 82.2%, 说明了反应体系中所产生的 Mn(Ⅲ)对头孢菌素的非生物降解发挥了主要作用; 利用 UPLC-MS/MS 法分析的主要降解产物推测出 Mn(Ⅲ)可以介导 CFZ 的氧化和水解, 表明环境水体中 Mn(Ⅲ)对头孢菌素类抗生素的转化具有多重作用. 本研究不仅有助于预测 Mn(Ⅲ)对环境中 β -内酰胺类抗生素归宿的影响, 并可降解此类污染物提供新的策略.

参考文献 (References)

- [1] 王冰, 孙成, 胡冠九. 环境中抗生素残留潜在风险及其研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 108-111.
WANG B, SUN C, HU G J. Residue antibiotics in environment: Potential risks and relevant studies [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(3): 108-111 (in Chinese).
- [2] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1619-1633.
GAO L H, SHI Y L, LI W H, et al. Environmental behavior and impacts of antibiotics [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1619-1633 (in Chinese).
- [3] WANG X H, LIN A Y. Phototransformation of cephalosporin antibiotics in an aqueous environment results in higher toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(22): 12417-12426.
- [4] 李媛, 魏东斌, 杜宇国. 锰氧化物对有机污染物的转化机制研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1288-1299.
LI Y, WEI D B, DU Y G. A review on the transformation mechanisms of typical organic pollutants by manganese oxide [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(7): 1288-1299 (in Chinese).
- [5] SU J M, DENG L, HUANG L B, et al. Catalytic oxidation of manganese(Ⅱ) by multicopper oxidase CueO and characterization of the biogenic Mn oxide [J]. Water Research, 2014, 56: 304-313.
- [6] SUN B, XIAO Z J, DONG H Y, et al. Bisulfite triggers fast oxidation of organic pollutants by colloidal MnO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 412-420.
- [7] IM J, PREVATTE C W, CAMPAGNA S R, et al. Identification of 4-hydroxycumyl alcohol as the major MnO_2 -mediated bisphenol A transformation product and evaluation of its environmental fate [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 6214-6221.
- [8] ZHANG H C, HUANG C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4474-4483.
- [9] TEBO B M, BARGAR J R, CLEMENT B G, et al. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2004, 32(1): 287-328.
- [10] DAVID H, STEVEN E. Oxidation of manganese by spores of a marine bacillus: Kinetic and thermodynamic considerations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(8): 1819-1824.
- [11] ZHANG Y, TANG Y K, QIN Z Y, et al. A novel manganese oxidizing bacterium-*Aeromonas hydrophila* strain DS02: Mn(Ⅱ) oxidation and biogenic Mn oxides generation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 539-545.
- [12] SUN B, BAO Q Q, GUAN X H. Critical role of oxygen for rapid degradation of organic contaminants in permanganate/bisulfite process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 352: 157-164.
- [13] 孙波. NaHSO_3 活化 KMnO_4 快速氧化水中微量有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017: 4-124.
SUN B. Kinetics and mechanisms on the fast degradation of micro-organic contaminants by bisulfite activated permanganate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017: 4-124 (in Chinese).
- [14] ZHU Y T, YANG X, QIAO J L, et al. Effects of $\text{KMnO}_4/\text{NaHSO}_3$ pre-oxidation on the formation potential of disinfection by-products during subsequent chlorination [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 825-835.
- [15] ZHONG S F, ZHANG H C. New insight into the reactivity of Mn(Ⅲ) in bisulfite/permanganate for organic compounds oxidation: The catalytic role of bisulfite and oxygen [J]. Water Research, 2019, 148: 198-207.
- [16] RIBEIRO A R, SURES B, SCHMIDT T C. Cephalosporin antibiotics in the aquatic environment: A critical review of occurrence, fate, ecotoxicity and removal technologies [J]. Environmental Pollution, 2018, 241: 1153-1166.
- [17] GENSMANTEL N P, PROCTOR P, PAGE M I. Metal-ion catalysed hydrolysis of some β -lactam antibiotics [J]. Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2, 1980, 11: 1725-1732.
- [18] NAVARRO P G, BLAZQUEZ I H, OSSO B Q, et al. Penicillin degradation catalysed by Zn(Ⅱ) ions in methanol [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2003, 33(4): 159-166.
- [19] CHEN J B, WANG Y, QIAN Y J, et al. Fe(Ⅲ)-promoted transformation of β -lactam antibiotics: Hydrolysis vs oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 335: 117-124.
- [20] CHEN J B, SUN P Z, ZHOU X F, et al. Cu(Ⅱ)-catalyzed transformation of benzylpenicillin revisited: The overlooked oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(7): 4218-4225.

- [21] HUANG T Y, FANG C, QIAN Y J, et al. Insight into Mn(II)-mediated transformation of β -lactam antibiotics: The overlooked hydrolysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 662-668.
- [22] CHEN W R, HUANG C H. Transformation of tetracyclines mediated by Mn(II) and Cu(II) ions in the presence of oxygen [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 401-407.
- [23] ZHANG H C, HUANG C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4474-4483.
- [24] MITCHELL S M, ULLMAN J L, Teel A L, et al. pH and temperature effects on the hydrolysis of three β -lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin [J]. Science of The Total Environment, 2014, 466-467: 547-555.
- [25] LI L P, WEI D B, WEI G H, et al. Oxidation of cefazolin by potassium permanganate: Transformation products and plausible pathways [J]. Chemosphere, 2016, 149: 279-285.
- [26] XU L, DONG H Y, XU K, et al. Accelerated degradation of pesticide by permanganate oxidation: A comparison of organic and inorganic activations [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 1119-1128.
- [27] QIAN Y J, GAO P, XUE G, et al. Oxidation of cefalexin by permanganate: Reaction kinetics, mechanism, and residual antibacterial activity [J]. Molecules, 2018, 23(8): 1-12.
- [28] CHEN J, QU R J, PAN X X, et al. Oxidative degradation of triclosan by potassium permanganate: Kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation [J]. Water Research, 2016, 103: 215-223.
- [29] CAGNARDI P, VILLA R, MALLO M, et al. Cefoperazone sodium preparation behavior after intramammary administration in healthy and infected cows[J]. American Dairy Science Association, 2010, 93(9): 4105-4110.
- [30] GAO Y, JIANG J, ZHOU Y, et al. Unrecognized role of bisulfite as Mn(III) stabilizing agent in activating permanganate (Mn(VII)) for enhanced degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 418-422.
- [31] SUN B, LI D, LINGHU W S, et al. Degradation of ciprofloxacin by manganese(III) intermediate: Insight into the potential application of permanganate/bisulfite process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 339: 144-152.
- [32] SUN B, RAO D D, SUN Y H, et al. Auto-accelerating and auto-inhibiting phenomena in the oxidation process of organic contaminants by permanganate and manganese dioxide under acidic conditions: Effects of manganese intermediates/products [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2016, 6(67): 62858-62865.
- [33] 李俊, 栾富波, 谢丽, 等. 腐殖酸还原 Fe(III)的影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(2): 23-30.
LI J, LUAN F B, XIE L, et al. A study of Fe(III) reduction by humic acid [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(2): 23-30 (in Chinese).
- [34] OLDHAM V E, MUCCI A, TEBO B M, et al. Soluble Mn(III)-L complexes are abundant in oxygenated waters and stabilized by humic ligands [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 199: 238-246.
- [35] SUN B, GUAN L X, FANG J Y, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: The involvement of Mn(III) [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 12414-12421.
- [36] CHEN J B, SUN P Z, ZHANG Y L, et al. Multiple Roles of Cu(II) in catalyzing hydrolysis and oxidation of β -Lactam antibiotics [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(22): 12156-12165.
- [37] KARLESA A, DE VERA G A D, DODD M C, et al. Ferrate(IV) oxidation of β -lactam antibiotics: Reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10380-10389.
- [38] HSU M H, KUO T H, CHEN Y E, et al. Substructure reactivity affecting the manganese dioxide oxidation of cephalosporins [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(16): 9188-9195.
- [39] YAMAGUCHI K S, SAWYER D T. The redox chemistry of manganese(III) and (IV) complexes[J]. Israel Journal of Chemistry, 1985, 25(2): 164-176.
- [40] KONDALKAR V V, MALI S S, MANE R M, et al. Photoelectrocatalysis of cefotaxime using nanostructured TiO₂ photoanode: Identification of the degradation products and determination of the toxicity level [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(47): 18152-18162.