

伽玛射线辐照降解水溶液中土霉素及其降解路径的研究

刘华平 胡晓丹 张晓红 张海黔
(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016)

摘要 探索了 γ -射线辐照降解土霉素(Oxytetracycline, OTC)的高效、无二次污染的方法,研究了 γ -射线吸收剂量、OTC溶液初始浓度(C_0)和pH值对辐照降解效率的影响。结果表明,吸收剂量越高、OTC溶液初始浓度越低、pH值越低,则OTC降解率越高。采用液相色谱质谱联用仪检测到 m/z 为447、443、433、279和218的降解产物,结合量化计算OTC及其中间产物能量、键级性质、自然布居分析提出两条OTC降解路径。路径一首先降解N(27)和C(10)上的甲基,之后在C(12)-C(15)、C(13)-C(18)处断裂生成 m/z 为279的产物,最后于C(10)处脱水生成 m/z 为261的物质;路径二首先发生脱水和结构重排,其后从C(13)-C(14)处断裂生成 m/z 为230的稠环产物,最后碳氧杂环降解掉 CH_2 和羧酸基团。质谱检测降解产物并结合量化计算解释能高效准确地提出OTC的 γ -射线辐照降解路径。

关键词 伽玛辐射, 土霉素, 降解路径, 量子化学

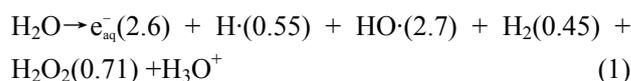
中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010301

土霉素(Oxytetracycline, OTC)属于四环素类抗生素,又被称为氧四环素,分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$,电离常数介于5.5到6.4之间,在pH为4.5-7.2的水中溶解度小于100 mg/L。由于具有广谱抗菌性和生长促进作用被广泛用于药物治疗和畜牧养殖业中,每天大量的土霉素通过人体和动物排泄、地表径流等途径被释放到环境中^[1-2]。土霉素微溶于水,生物代谢效率低,在环境中易吸附聚集,常规污水处理工艺难以有效去除,由此土霉素在环境中不断积累,产生耐土霉素细菌并影响到微生物生态系统平衡,间接地危害人类安全^[3]。

目前降解有机污染物主要采用高级氧化技术(Advanced oxygen process, AOP)。臭氧(O_3)、过氧化氢(H_2O_2)、芬顿(Fenton)、紫外光(UV)、二氧化钛(TiO_2)和超声中的一种或多种的协同作用工艺被广泛研究。这些AOP技术在实施过程中都有一定的缺点:比如说 O_3 在水中溶解度低,易生成潜在致癌物; H_2O_2 矿化污染物速度偏慢,出水含有铁离子;UV降解不彻底; TiO_2 易团聚、回收困难、量子效率低;超声处理需协同其他方法等^[4-6]。其中多种方法在降

解有机污染物的过程中又形成了对环境的二次污染,因而建立高效、环境友好的方法是缓解水环境中有机污染的必然问题。 γ -射线辐照水发生电离作用产生大量的 e_{aq}^- 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 H_2O_2 等高活性物质,如公式(1)。括号内为相应粒子的产额(G 值),表示每100 eV能量所能产出的该粒子的数目。这些自由基作用于水环境中的有机污染物,使有机分子内化学键断裂,功能团失去活性甚至完全矿化。 γ -射线辐照水环境时,自由基浓度高、种类多样、获取方法简便,并且自由基活性高、寿命短、无环境的二次污染的问题。是一种环境友好的高效处理环境中有机污染物手段^[7-9]。



不同文献报道的土霉素辐照降解路径有较大差别,其辐照降解路径依然不明确。这是由于降解路径的提出主要是根据LC-MS实验数据和经验,而实验与经验不可避免的误差将导致提出的降解路径与实际降解路径发生偏移,故深入而准确地提出土霉素辐照降解路径显得尤为重要^[10-12]。Gaussian 03

基金资助:江苏省自然科学基金(BK20131355)、江苏省研究生创新项目(CXLX12-0145)和南京航空航天大学基本科研业务费科研项目青年科技创新基金(理工类)(NS2014055)资助

第一作者:刘华平,男,1986年11月出生,2012年毕业于南华大学核物理系,现为南京航空航天大学核技术及应用系硕士研究生, E-mail: lhping08@gmail.com

通讯作者:张海黔,博士,教授, E-mail: zhanghq@nuaa.edu.cn

收稿日期:初稿 2014-08-18; 修回 2014-11-12

是一款量子化学软件包,是从微观水平上判断各种化学反应能否发生的有力工具^[13]。应用 Gaussian 03 优化土霉素及其中间产物的分子构型;并计算分子的能量、原子中电子的自然布居、原子间键级和键长数据。根据能量高低判断反应方向,电荷分布与自由基进攻分子的位置有密切关联,键级和键长大小反映断键的难易程度^[14-15]。Gaussian 03 计算结果对辐照降解路径的明确提出有明显作用。

研究了 γ -射线辐照降解土霉素效率的主要影响因素,包括溶液 pH 值、溶液初始浓度(C_0)、 γ -射线吸收剂量。对降解后土霉素样品进行 LC-ESI-MS 分析,检测出多种 γ -射线辐照降解产物。Gaussian 03 优化、计算土霉素分子及其中间产物分子多个参数,包括键长、电荷、键级和能量。根据实验和计算结果提出明确的 γ -射线辐照土霉素的降解路径。

1 材料与方 法

1.1 药品、软件和仪器

土霉素:纯度大于 98%;乙腈、甲醇、甲酸:美国 Sigma 公司,色谱纯;二次蒸馏水;其他试剂,分析纯。软件:Gaussian 03W(Full version single CPU) Revision E.01,购买于 Gaussian 公司。 γ -射线源:活度为 1.48×10^{16} Bq 的 Co-60 源,剂量率为 1 kGy/h,位于南京航空航天大学辐照中心。紫外-可见分光光度计:Agilent Technologies UV-2550,液相色谱-质谱联用仪:Agilent Technologies 6460 Triple Quad LC/MS,实验用分析天平,微型磁力搅拌器,超声发生器,DHG-9141 型电热恒温干燥箱。

1.2 γ -射线辐照实验

γ -射线辐照在南京航空航天大学辐照中心进行。配制不同 pH 值(3、5、7、9、11)、不同初始浓度(2、5、10、20、40 mg/L)的土霉素水溶液,在避光、真空密封、室温($23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)的辐照气氛下进行处理,各样品(不同 pH 值和不同浓度)吸收剂量依次为:0.25、0.5、1、2、3 和 4 kGy;每种剂量下含 3 个平行样品。⁶⁰Co γ -射线辐照完成后,立即用紫外-可见分光光度计测定样品中土霉素含量,检测波长为 267 nm。

1.3 LC-ESI-MS 检测辐照后的 OTC 样品

为确定不同吸收剂量下的降解产物,配制浓度为 100 mg/L 的土霉素溶液(pH=7),分别在真空气氛

下辐照 0.25、0.5、1、2、3 和 4 kGy,辐照后的 OTC 溶液经过滤、离心制成液相色谱-质谱检测系统所需的进样品。在液相色谱-质谱系统下检测降解产物。

1.3.1 液相色谱系统条件

流动相 A:甲醇,流动相 B:乙腈(含 0.25% 甲酸)。梯度洗脱条件:0-10 min 流动相 A 由体积分数 10%线性增加到 50%,10.1-25 min 流动相 A 由体积分数 50%线性增加到 60%,25.1-40 min 流动相 A 保持 60%不变。流速 200 $\mu\text{L}/\text{min}$,色谱柱为 C18 ($5 \text{ } \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$)柱,柱温: $27 \text{ }^\circ\text{C}$,采用自动进样器,进样量 10.00 μL ,检测波长 267 nm。

1.3.2 质谱系统条件

电喷雾离子源(Electrospray ionization, ESI),离子源温度: $250.0 \text{ }^\circ\text{C}$,设置为正离子检测模式,质谱扫描范围:50-700 Da,氮气流速:1.5 L/min,CDL 温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 Gaussian 03 计算和分析方法

所有分子结构均在 DFT/B3LYP/6-31G(d)水平下进行优化。优化后获得键长数据;计算中设置 POP=NBOREAD 命令对构型进行自然布居分析,可得到分子的 NPA 电荷和 Wiberg 键级;计算分子结构的能量 $E=\text{RB}+\text{HF}-\text{LYP}$,通过能量大小对比用于判断同分异构体间稳定性的强弱。键长、NPA 电荷、Wiberg 键级、分子能量($E=\text{RB}+\text{HF}-\text{LYP}$)与分子反应性密切相关,键长和键级用于判断共价键能否断裂;NPA 电荷类型与大小是自由基与分子反应位点的有效微观解释,强负电性原子是辐照下水溶液中羟基自由基进攻的主要位点,强正电性原子是水合电子和 H \cdot 反应位点;能量大小与分子稳定性相关,同分异构体中能量越高者稳定性越低,在判断分子结构重排上有重要作用。

2 结果与讨论

2.1 γ -射线辐照降解效率的影响因素

2.1.1 OTC 初始浓度与 γ -射线吸收剂量对 γ -射线辐照降解效率的影响

不同 OTC 溶液初始浓度与 γ -射线辐照降解效率的关系如图 1 所示。0.25 kGy 时,2 mg/L 和 40 mg/L 溶液的降解率分别为 72.6%和 10.2%,降解绝对量分别为 1.452 mg 和 4.080 mg;4 kGy 时两者降解效率分别为 100%和 78.7%,降解绝对量分别为 2 mg 和 31.480 mg。可以看出,OTC 初始浓度对降解效

率有明显的影响。同一辐照剂量下，OTC 初始浓度越高 γ -辐照降解效率越低，降解绝对量越高。这是由于同一 γ -射线辐照剂量在不同浓度的溶液中产生的自由基浓度不变，如公式(1)所示；而高初始浓度溶液中 OTC 分子之间的反应竞争更激烈，降低了 OTC 分子与自由基之间的反应几率。从图 2 可以看出，2、5、10、20 和 40 mg/L 土霉素溶液经 0.25 kGy 和 4 kGy 的 γ -射线辐照，降解率分别达到 72.60%、59.66%、42.31%、19.08%、10.17%和 100%、100%、90.60%、85.34%和 78.72%。说明 γ -射线辐照能有效降解水溶液中的土霉素分子， γ -射线辐照降解效率随吸收剂量的增加而增大。这是因为实验中吸收剂量率都是 1 kGy/h，剂量越高则辐照在溶液中产生的各种自由基总量更高，自由基与土霉素分子相互反应时间越长，有利于提高辐照降解效率。

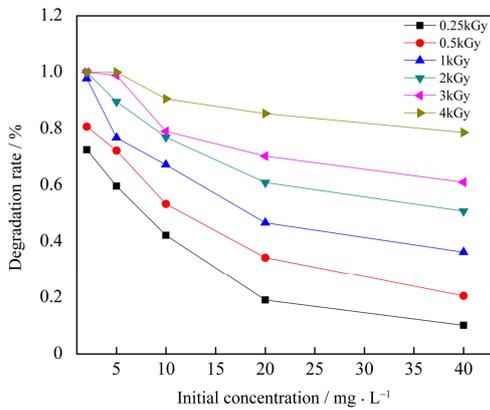


图 1 土霉素初始浓度对 γ -射线辐照降解效率的影响
Fig.1 Effects of OTC initial concentrations on their γ -ray irradiation induced degradation

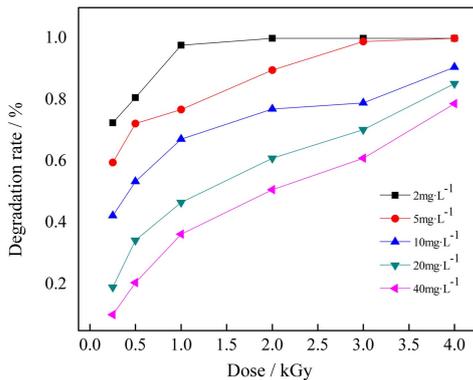


图 2 γ -射线辐照剂量对降解效率的影响
Fig.2 Effects of γ -ray irradiation dose on their induced degradation

2.1.2 OTC 溶液 pH 值对 γ -射线辐照降解效率的影响

OTC 溶液 pH 值对 γ -射线辐照降解效率的影响

如图 3 所示。辐照 0.25 kGy，pH 值由 3 增加到 11 时降解效率由 4.49%减至 1.78%；吸收剂量为 4 kGy 时，随着 pH 值的增加，降解效率由 95.48%减至 40.63%。说明随着溶液碱性的增强，辐照降解效率逐渐降低。

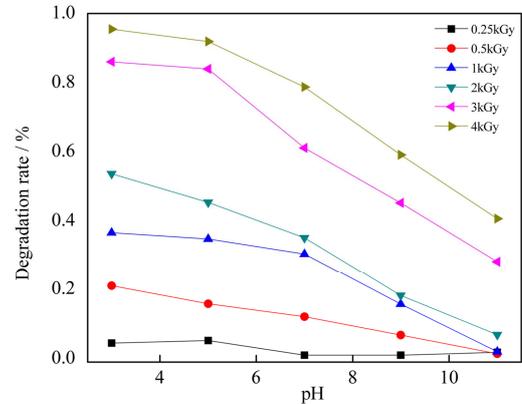


图 3 pH 值对 γ -射线辐照降解效率的影响
Fig.3 Effects of pH value on their γ -irradiation induced degradation

土霉素主要通过与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 的相互作用发生降解，辐照不同 pH 值溶液时， $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 e_{aq}^- 的初始产额及其分布相同，辐照后 pH 值将影响活性粒子的产额和分布。酸性溶液中 H^+ 有利于 $\text{H}\cdot$ 的产生如公式(2)，从而促进土霉素的降解。而碱性溶液中大量的 OH^- 会消耗自由基 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 如公式(3、4)，降低了土霉素的降解效率^[16]。另外，OTC 分子在碱性溶液中的稳定性比在酸性溶液中的稳定性更高也是导致降解效率偏低的原因。



2.2 LC-ESI-MS 检测 γ -射线辐照降解 OTC 后的产物

甲醇和乙腈梯度洗脱辐照后样品溶液，土霉素及其降解产物在色谱柱内分离并经 ESI 源离子化后进入质谱仪中分析。由于仪器的精确度限制以及物质分子量小数点后数字的加减误差，仪器分析测得的质核比是真实值的 ± 1.0 。土霉素质谱图像如图 4(a) 所示，3 个离子峰的质核比分别为 461、444 和 426。461 为土霉素分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 峰，444 为土霉素脱氨离子 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$ 峰，426 为脱氨后脱水离子 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$ 峰，土霉素降解容易发生脱氨脱水反应。 γ -射线辐照降解产生多种降解产物，图

4(b)3 个离子峰质核比分别为 447、430 和 412, 母离子与子离子分别相差 17 和 35 个原子质量, 表明 m/z 447 物质与土霉素结构类似。430 和 412 分别是 447 的脱氨离子 $[M(447)+H-NH_3]^+$ 峰和脱氨脱水离子 $[M(447)+H-NH_3-H_2O]^+$ 峰。母离子 m/z 447 与土霉素 m/z 461 相差 14 个原子质量, 是 $H\cdot$ 取代土霉素氮原子上一个甲基 ($-CH_3$) 后所成离子峰 $[M(461)+H-CH_3]^+$ 。图 4(c) 两个离子峰质核比为 433 和 416, 可知 416 离子峰为 433 脱氨离子 $[M(433)+H-NH_3]^+$ 峰。由子离子峰可知母离子 433

含氨基, 是 m/z 447 物质进一步降解 14 个原子质量而成, 预测 m/z 433 离子是 m/z 447 离子氮原子上另一甲基 ($-CH_3$) 被 $H\cdot$ 取代而得的离子 $[M(461)+2H-2CH_3]^+$ 峰。图 4(d) 所示离子峰质核比为 279 和 261, 由 m/z 279 离子与 261 相差 18 个原子质量得 m/z 279 离子含易脱水结构。此降解产物无脱氨基子离子峰, 预测是含氨基结构被降解, 由土霉素分子结构可知, 末端含氮的碳环可能发生降解。 m/z 279 和 261 分别为离子 $[M(433)-M(54)]^+$ 和 $[M(433)-M(54)-H_2O]^+$ 峰。

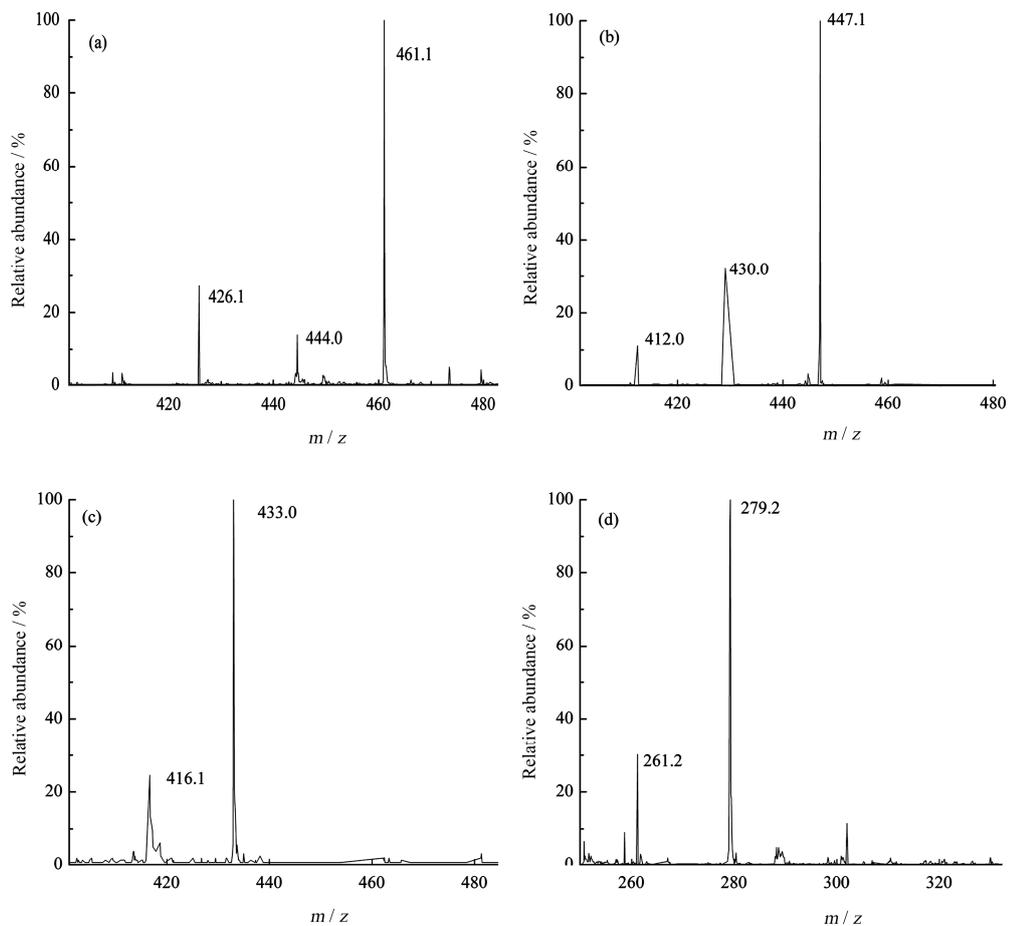


图 4 土霉素及其辐照降解产物的质谱图像

Fig.4 Electrospray ionization (ESI) mass spectrum of OTC and its degradation products by irradiation

图 5(a) 质谱图显示分离出物质 m/z 为 443, 其质核比是土霉素离子峰减少 18 个原子质量而成, 是土霉素脱水形成的离子 $[M+H-H_2O]^+$ 峰。子离子峰 m/z 426 与 443 相差 17 个原子质量, 说明 m/z 443 物质结构含有氨基。土霉素分子有多个羟基 ($-OH$) 结构, 还原性自由基 $H\cdot$ 和 e_{aq}^- 使碳环上羟基 ($-OH$) 与邻位氢 (H) 发生脱水反应。 m/z 为 443 物质在色谱内有两个

出峰时间, 表明脱水后分子结构不稳定, 在水溶液中发生了异构化。本实验中, 土霉素分子离子四元碳环结构质核比为 461, 平均每个碳环质核比为 115; 土霉素分子结构中距离稳定苯环最远的碳环上含有多种功能团 (氨基、酮基、羟基、双键), 在辐照产生的大量高活性自由基作用下将发生电子转移和结构重排。由上推测图 5(b) 母离子 m/z 218 为二

元碳环，是距离稳定苯环最远处碳环发生降解，且降解后结构中含有苯环基本结构的物质。图 5(b)中显示 m/z 为 218 物质的子离子峰 m/z 为 230 和 174，与母离子 m/z 218 相差 12 和 44 个原子质量。预测 m/z 230 物质中含有亚甲基($-\text{CH}_2-$)结构，两个自由基 H·取代一个亚甲基($-\text{CH}_2-$)得离子 m/z 218 为

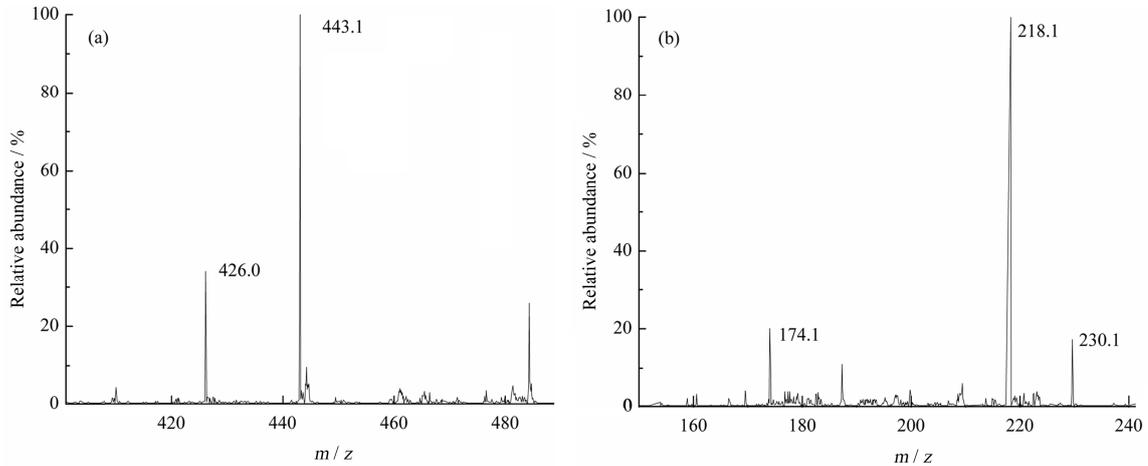


图 5 土霉素辐照降解产物的质谱图像
Fig.5 Electrospray ionization (ESI) mass spectrum of OTC's degradation products by irradiation

2.3 Gaussian 03 结果辅助解释土霉素降解路径

利用 Gaussian 03 软件，依据密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 在 B3LYP/6-31G(d) 水平下，对土霉素分子及 m/z 分别为 461、433 和 443 降解产物的几何结构进行优化计算，水溶液的溶剂化模型为 CPCM。通过结构优化、NBO 和能量计算，获得各物质分子间键长、NPA 后的原子电荷、键级和分子能量数据。

原子序号如图 6 所示，Gaussian 03 计算土霉素结果显示 N(27)-C(28)和 N(27)-C(29)键级分别为 0.9704 和 0.9659，都小于 N-C 键级均值 1.0677，与最稳定 N(31)-C(32)键级 1.3691 相差较大，键长 R(27, 28)和 R(27, 29)在 N-C 键长中偏大分别为 1.4652 和 1.4732，是易断裂键位置。C(28)、C(29)原子自然电荷分别为-0.46498 和-0.48357，在碳原子平均电性为-0.21173 中负电性最强，这两甲基易与溶液内亲电子性 HO·结合，发生 H·取代甲基的反应。单原子 C(28)、C(29)键级分别为 3.7970 和 3.7899，是碳原子键级中最弱的两个，在自由基的进攻下两个碳原子最易降解。与土霉素分子中 C(28)、C(29)位甲基被降解生成 m/z 447 为

$[\text{M}(230)-\text{CH}_2]^+$ 峰。44 个原子质量的基团推测为酯基($-\text{COO}-$)或酰胺基($-\text{CONH}_2$)，酰胺基会形成脱氨基离子峰而本实验未检测到存在，预测母离子 m/z 218 含有酯基结构，子离子 m/z 174 为 $[\text{M}(218)-\text{COOH}]^+$ 峰。

$[\text{M}(461)+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ 和 m/z 433 为 $[\text{M}(461)+2\text{H}-2\text{CH}_3]^+$ 结果相吻合。质谱图中 m/z 443 离子 $[\text{M}(461)+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 峰的形成可由此计算结果解释。

计算 m/z 433 物质发现，C(25)为除氧、氮外负电性最强原子，其单原子键级亦是碳原子最小者，C(25)易受 HO·进攻而发生降解。结构中键长 R(12, 15)是 C-C 键中最大者，键长越大越容易断裂；R(10, 25)大于 C-C 的平均键长，键级 C(25)-C(10)小于平均值 1.14541。R(13, 18)为 1.5412 与 R(12, 15)相差仅有 0.0089，说明 C(13)-C(18)也易断裂。键级上，两者有类似关系 C(12)-C(15)>C(13)-C(18)，单原子键级 C(15)<C(18)<C(12)<C(13)预测键的断裂将从 C(15)和 C(18)处发生而 C(12)和 C(13)将受 H·攻击。C(13)的自然电荷为-0.29504，C(18)、C(12)和 C(15)分别为-0.11177、0.17438 和 0.56046，C(15)的强正电性使其易被 H·攻击，键之间同种电荷的相互排斥将使两个键更不稳定。 m/z 433 物质降解将发生在 C(25)、C(18)和 C(15)，表现为与三者相连的 3 个键的断裂。与实验观察到的离子 $[\text{M}(433)+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ 峰，产物为 m/z 419 的物质和离子 $[\text{M}(433)+\text{H}-154]^+$ 峰检测结果相符，结合质谱数据和计算结果可得降解路径一如图 6。

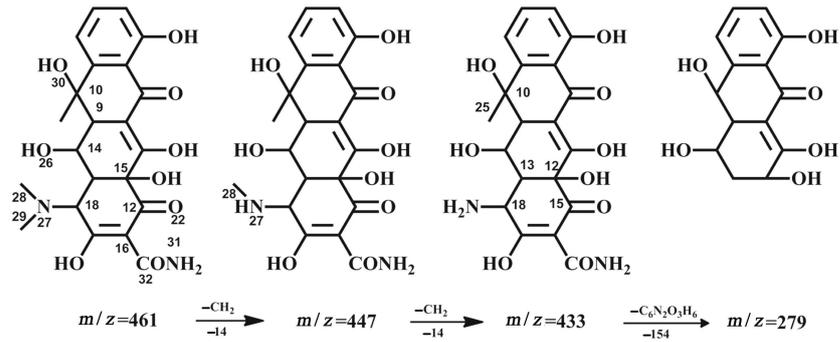

 图 6 γ -射线辐照降解土霉素的途径一

 Fig.6 The first degradation pathway of oxytetracycline by γ -ray irradiation

降解路径二如图 7 所示。计算土霉素分子还发现, O(30)-C(10)键级为 0.8942 小于 C-O 平均键级 1.2143, 不稳定性仅次于 C(12)-O(22)。O(30)键级大小为 1.8010, 与最小氧键级 O(26)1.7634 相差仅为 0.0376, 比氧原子键级均值 1.9369 更小。键长 R(10, 30)为 1.444 偏大, 大于 C-O 平均键长。O(30)的自然电荷为有明显的负电性的-0.75812, 与邻位 0.27714 正电荷氮将相互吸引, 自然电荷为 0.2884 的 C(10)将被亲核自由基 H \cdot 攻击。说明 C(10)位羟基在自由基攻击下易被降解, 与邻位氢结合脱水, 与质谱图中 m/z 443(a)离子[M(461)+H-H₂O]⁺峰结

果相符。 m/z 443(a)物质的计算结果发现, O(27)-C(14)之间键级较小, O(21)负电性较强, 与正电荷为 0.42915 的 C(11)相互吸引。在氧原子中 O(20)负电性较弱, O(20)-C(7)之间有一个成键电子易发生转移。C(12)-C(11)键级仅比最小键级 C(12)-C(15)高 0.0168, 在水环境中易断裂。O(27)负电性-0.75471 仅次于 O(22), 将与正电性极强的 C(11)结合。C(11)与 O(21)形成双键并与 O(27)结合共同形成酯基, C(8)剩余成键电子与 C(9)-C(10)双键和苯环形成萘结构。电子转移和结构重排后结构如图 7 中 m/z 443(b), 两者互为同分异构体。

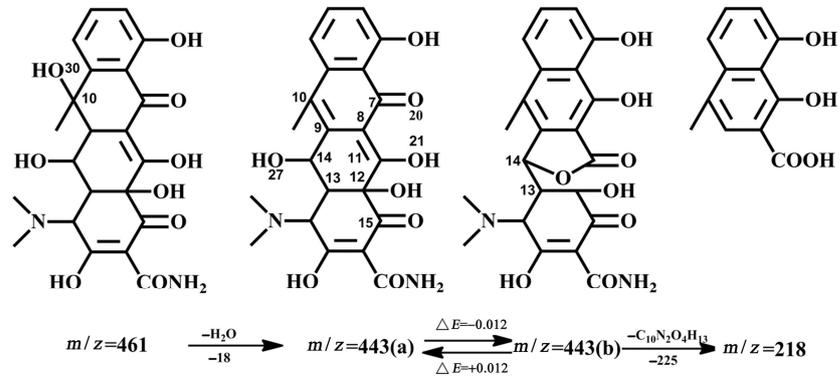

 图 7 γ -射线辐照降解土霉素的途径二

 Fig.7 The second degradation pathway of oxytetracycline by γ -ray irradiation

能量 ($E=RB+HF-LYP$) 计算发现 $E(a)>E(b)$ 说明异构化容易向 b 物质转化。 m/z 443(b)物质计算结果显示, C(13)-C(14)键级大小 0.9698 是稠环结构中 C-C 键级的最小值, 远小于 C-C 平均键级 1.1911。 m/z 443(b)分子内碳原子多数显负电性, C(14)微弱的正电性为 0.0898, 使 C(14)在多数显负电性的碳原子中易被自由基 H \cdot 攻击; C(13)较强负电性为 -0.30915, 易被氧化性自由基羟基进攻发生降解。

以上分析解释溶液中 m/z 443(b)分子 C(13)-C(14)将发生断裂, 单个碳环继续被自由基作用生成小分子 (CO₂、H₂O)物质, 稠环结构产生 m/z 230 离子 [M(443)-113]⁺峰。进一步降解 m/z 230 离子碳氧杂环中亚甲基(-CH₂-)生成萘基本结构 m/z 218 离子 [M(230)-CH₂]⁺峰。 m/z 174 是萘结构中脱去羧酸基团形成的离子[M(218)-COOH]⁺峰。此计算结果解释图 5 中各质谱峰的形成机理。

根据质谱结果和量化计算的辅助性机理解释,发现土霉素有两条降解路径,路径一先降解 N(27)上两个甲基和 C(10)上甲基;之后距离苯环最远碳环从 C(12)-C(15)和 C(13)-C(18)位置降解;最后发生脱水生成含苯稠环结构。路径二首先发生脱水;而后在水溶液中发生异构化生成更稳定物质;再后从 C(13)处降解距离苯环最远的碳环生成含萘稠环结构,在自由基攻击下发生减 CH_2 和羧酸基团的降解过程生成萘环结构。

3 结论

土霉素在水溶液中降解受其土霉素溶液初始浓度、pH 值、 γ -射线剂量的影响。初始浓度越高, pH 值越高, 剂量越小则降解效率越低。三者都是通过影响 γ -射线辐照产生自由基大小来影响辐照降解效率。 γ -射线辐照土霉素水溶液将产生多种降解产物, LC-ESI-MS 检测降解产物的母离子峰 m/z 为 447、443、433、279 和 218, 其它子离子峰 m/z 为 444、426、430、412、416、426、261、230 和 174, 是母离子脱水、氨、羧酸、甲基和亚甲基的结果。Gaussian 03 计算结果解释土霉素的降解路径, 路径一先降解 N(27)上两个甲基和 C(10)上甲基;之后距离苯环最远碳环从 C(12)和 C(13)降解;最后发生脱水。路径二首先发生脱水;而后在水溶液中发生异构化生成更稳定的物质;再后从 C(13)处降解距离苯环最远的碳环生成含萘稠环结构, 在自由基攻击下发生减 CH_2 和羧酸基团, 生成萘环结构。

参考文献

- 1 Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment-a review-part I [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(4): 417-434.
- 2 那广水, 陈彤, 张月梅, 等. 中国北方地区水体中四环素族抗生素残留现状分析 [J]. *中国环境监测*, 2009, **25**(6): 78-80.
NA Guangshui, CHEN Tong, ZHANG Yuemei, *et al.* Analysis tetracyclines antibiotics residues status in water of north China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, **25**(6): 78-80.
- 3 马驿, 孙永学, 陈进军, 等. 兽药残留对生态环境影响的研究进展. *中国兽医科学*, 2010, **40**(06): 650-654.
MA Yi, SUN Yongxue, CHEN Jinjun, *et al.* Advance in ecological environment impact of veterinary drug residues [J]. *Chinese Veterinary Science*, 2010, **40**(06): 650-654.
- 4 Xuan R, Arisi L, Wang Q, *et al.* Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2009, **45**(1): 73-81.
- 5 Pereira J H O S, Vilar V J P, Borges M T, *et al.* Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO_2 under natural and simulated solar radiation [J]. *Solar Energy*, 2011, **85**(11): 2732-2740.
- 6 Liu S, Zhao X, Sun H, *et al.* The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 441-448.
- 7 Ratasuk N, Boonsaner M, Hawker D W. Effect of erature, pH and illumination on abiotic degradation of oxytetracycline in sterilized swine manure [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2012, **47**(11): 1687-1694.
- 8 张海伟, 冯慧, 费晨, 等. γ 射线辐照降解绿茶中残留苯菊酯[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2013, **31**(5): 050302.
ZHANG Haiwei, FENG Hui, FEI Chen, *et al.* Effects of γ -ray irradiation on green tea pesticide residues bifenthrin degradation [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2013, **31**(5): 8-050302.
- 9 Zhang Y, Tang H, Zhou Q, *et al.* Effect of erature and metal ions on degradation of oxytetracycline in different matrices [J]. *Journal of Environmental Protection*, 2014, **5**(08): 672.
- 10 Hanay O, Yıldız B, Aslan S, *et al.* Removal of tetracycline and oxytetracycline by microscale zerovalent iron and formation of transformation products [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(5): 3774-3782.
- 11 Bi X, Xu B, Lin Y L, *et al.* Monochloramination of oxytetracycline: kinetics, mechanisms, pathways, and disinfection by - products formation [J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2013, **41**(10): 969-975.
- 12 曹冬梅, 张晓红, 关钰, 等. γ 射线辐照降解乳酸左氧氟沙星及产物抑菌活性分析 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2010, **28**(5): 277-281.
CAO Dongmei, ZHANG Xiaohong, GUAN Yu, *et al.* γ -radiolytical degradation of levofloxacin lactate and the activity of the byproducts [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2010, **28**(5): 277-281.
- 13 徐光宪, 黎乐民. 量子化学: 基本原理和从头算法(中册) [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 467-546.
XU Guangxian, LI Leming. Quantum chemistry: basic principle and ab initio method (book) [M]. Beijing: The Science Publishing Company, 2009: 467-546.

- 14 Na T A, Cheng S U N. Photodegradation mechanism of chloryrifos under microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 1: 004.
- 15 Carrier M, Guillard C, Besson M, *et al.* Photocatalytic degradation of diuron: experimental analyses and simulation of HO radical attacks by density functional theory calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(22): 6365-6374.
- 16 Zheng B, Zheng Z, Zhang J, *et al.* Degradation kinetics and by-products of naproxen in aqueous solutions by gamma irradiation [J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, 29(6): 386-391.

Study on γ -radiolytical degradation of oxytetracycline in aqueous solution and its degradation pathway

LIU Huaping HU Xiaodan ZHANG Xiaohong ZHANG Haiqian

(Department of Nuclear Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

ABSTRACT To find out an efficient and no second pollution method of degradation oxytetracycline (OTC), the effective reasons of γ -ray absorbed dose, initial concentration of OTC, and pH value were studied. The results showed that γ -ray irradiation can more effectively degrade OTC in aqueous solution with higher absorbed dose, lower OTC aqueous solution concentration, and lower pH value. OTC and five main degraded products (m/z of 447, 443, 433, 279, and 218) were identified by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-ESI-MS). Gaussian 03 program calculated molecule energy, Natural Population Analysis and bond rate of OTC and its degradation products. Result shows that there are two main pathway of OTC degradation. The first pathway: three methyl groups on N(27) and C(10) degraded firstly, product m/z 279 break from C(12)–C(15) and C(13)–C(18) secondly, and molecule m/z 279 departed at C(10) and a dehydrated molecule m/z 261 is found finally. The second pathway: dehydration and rearrangement are happened; then break at C(13)–C(14) and a thickening rings m/z 230 is formed; at last, carbon ring embed with oxygen degraded CH_2 and COOH . LC-ESI-MS detection combining with Gaussian 03 calculation is an efficient and accurate method to find out the degradation pathway of OTC.

KEYWORDS γ -ray irradiation, Oxytetracycline, Degradation pathway, Quantum chemistry

CLC TL13