

电子束辐照降解水溶液中托拉塞米的特性和途径

张芝勃 邵海洋 陈磊 毛承凯 任莹飞 徐刚

(上海大学环境与化学工程学院 上海 200444)

摘要 利用电子束辐照技术降解水溶液中的托拉塞米,通过对降解效果及其影响因素和降解产物的研究,系统地探讨了托拉塞米的辐照降解特性和可能的降解途径。研究显示,电子束辐照可以有效地降解托拉塞米。实验结果表明:活性粒子 $\cdot\text{OH}$ 在降解过程中起主要作用;托拉塞米的初始浓度、吸收剂量、溶液pH、 H_2O_2 和无机阴离子(CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-})等环境因素也会对托拉塞米的辐照效果产生影响。托拉塞米的初始浓度越低,辐照吸收剂量越高,溶液pH值越低,降解效率越高; SO_4^{2-} 和低浓度的 H_2O_2 会促进托拉塞米的降解,而 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 和高浓度的 H_2O_2 会抑制托拉塞米的降解。最后采用高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用(HPLC-QTOF)检测出托拉塞米的辐照降解产物,并推测出相应的降解途径。

关键词 电子束辐照,降解,托拉塞米,转化产物

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0042

Study on the degradation characteristics and pathway of torasemide in water via electron beam irradiation

ZHANG Zhibo SHAO Haiyang CHEN Lei MAO Chengkai REN Yingfei XU Gang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

ABSTRACT In this study, electron beam irradiation technology was used to degrade torasemide in an aqueous solution. By investigating the degradation effect, its influencing factors, and degradation products, the radiation degradation characteristics and possible degradation pathways of torasemide were systematically discussed. The study demonstrated that torasemide can be effectively degraded via electron beam irradiation. The experimental results showed that the active $\cdot\text{OH}$ particles played a dominant role in the degradation process. The initial torasemide concentration, absorbed dose, pH of the solution, amount of H_2O_2 and inorganic anions (CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) and other environmental factors influence the irradiation effect of torasemide. A higher degradation efficiency was obtained with a lower initial torasemide concentration, higher absorbed dose, and lower pH. The degradation of torasemide was promoted in the presence of SO_4^{2-} and low concentrations of H_2O_2 , while it was inhibited in the presence of CO_3^{2-} , NO_2^- , and SO_3^{2-} and high concentrations of H_2O_2 . Finally, the degradation products were detected by high performance liquid chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometer

基金资助: 国家自然科学基金(No.12005126)资助

第一作者: 张芝勃,男,1994年11月出生,2018年于哈尔滨工程大学获得学士学位,核工程与核技术专业,现为上海大学硕士研究生,核技术及应用专业

通信作者: 邵海洋,硕士生导师, E-mail: shy2018@shu.edu.cn;

收稿日期: 初稿 2022-02-19; 修回 2022-06-28

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12005126)

First author: ZHANG Zhibo (male) was born in November 1994 and obtained his bachelor's degree from Harbin Engineering University in 2018, majoring in nuclear engineering and nuclear technology. Now he is a graduate student at Shanghai University, majoring in nuclear technology and applications

Corresponding author: SHAO Haiyang, master's supervisor, E-mail: shy2018@shu.edu.cn

Received 19 February 2022; accepted 28 June 2022

(HPLC-QTOF), and the degradation pathways were deduced.

KEYWORDS Electron beam irradiation, Degradation, Torasemide, Transformation products

CLC TL13

托拉塞米(Torasemide),全称为1-[4-(3-甲基苯基)氨基吡啶-3-基]磺酰-3-异丙基脲,分子式为 $C_{16}H_{20}N_4O_3S$,经过多年临床证实,托拉塞米利尿效果强且作用持久,在使用中不良反应发生率低,是被广泛应用的高效袪利尿剂,并且作为治疗高血压和水肿的重要袪利尿剂,也有着广泛的应用,但是托拉塞米在人体中难以代谢完全。有研究表明,托拉塞米经人体代谢后,仍有约20%托拉塞米会直接通过尿液排出体外^[1]。同时托拉塞米及其残留物广泛存在于城市水体环境中,例如:在污水处理厂(WWTP)进水和出水中检测出的托拉塞米浓度大约在10~195 ng/L^[2-5]。此外,托拉塞米不仅被发现存在于城市污水排放口的地下水中,甚至在饮用水中也检测到痕量残留的托拉塞米(约1 ng/L)^[2],这些结果表明,传统的污水处理技术对托拉塞米的降解效率较低。因此,需要新型的处理技术去降解污水处理厂出水中残留的托拉塞米。

高级氧化工艺(AOPs)是通过产生氧化性自由基($\cdot OH$),并利用高活性自由基来快速诱导难降解有机化合物降解的方法。常见的AOPs主要有芬顿反应、UV/VUV照射、光催化、超声催化等技术,这些方法在降解过程中存在反应试剂消耗量大、反应条件苛刻且难以完全降解有毒污染物等缺点^[6]。电离辐照技术具有处理污染物耗时短,反应过程可控,且处理过程不会对环境产生二次污染^[7]等优点,已经被广泛地应用于处理水溶液中难降解有机物。Xu等^[8]利用电子束辐照可以降解水中难降解有机物阿特拉津,且实现降解产物脱氯和脱烷基化。Huo等^[9]发现利用电子束在3 kGy下便可实现对卡培他滨的完全降解。因此,电离辐照技术相比于普通的高级氧化技术具有特殊的优势^[10-11],电离辐照技术已经成为一种高效且对环境友好的有机污染物的处理手段。

本文研究了电子束辐照降解托拉塞米的降解效果和降解途径,针对影响降解效果的因素进行了讨论,包括托拉塞米的初始浓度、活性粒子的作用、溶液pH、 H_2O_2 和无机阴离子。利用高效液相色谱-质谱联用(HPLC-QTOF)对降解后的样品进行分析,检测出托拉塞米辐照后的降解产物,提出其可能的辐照降解途径。

1 材料与方法

1.1 药品与仪器

托拉塞米(CAS号:56211-40-6)(纯度 $\geq 98\%$)。乙腈、盐酸、甲酸和过氧化氢购自Sigma-Aldrich。分析级碳酸钠、氢氧化钠、亚硝酸钠、亚硫酸钠和硫酸钠购自J&K Scientific Ltd(中国上海),它们用作阴离子源。纯度99.999%的氮气、氧气购自上海翔坤特种气体有限公司。溶液pH采用pH计(Thermo Orion Star A)测定。高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用(HPLC, Agilent 1260 Infinity II系列,美国),Poroshell 120 EC-C18反相色谱柱(4.6 mm \times 150 mm, 4 μm)。AB-Sciex的HPLC-QTOF(高效液相系统:AB Sciex ExionLC AC、高分辨质谱系统:AB Sciex X500R QTOF)。

1.2 电子束辐照实验

1.2.1 辐照条件

所有辐照实验均在上海大学射线应用研究所的电子束加速器(GJ-2-II,先锋电气公司)上完成。电子束能量为1.8 MeV,最大束电流为10 mA。在室温(20 \pm 2) $^{\circ}C$ 下将装有托拉塞米溶液(10 mL)的40 mL高密度聚乙烯袋置于辐照区。辐照袋厚度为1~2 mm。在动力学实验中配置了不同初始浓度的托拉塞米(100 $\mu mol/L$ 、150 $\mu mol/L$ 、250 $\mu mol/L$ 和300 $\mu mol/L$);在自由基清除剂实验中300 $\mu mol/L$ 托拉塞米溶液分别用 N_2 、 N_2 +TBA、 O_2 吹扫30 min;在讨论影响因子的实验中配置不同pH(5、7、9)、 H_2O_2 浓度(0 mmol/L、1 mmol/L、20 mmol/L和100 mmol/L)、各无机离子浓度(0 mmol/L、1 mmol/L、50 mmol/L和100 mmol/L)的300 $\mu mol/L$ 托拉塞米溶液,进行辐照(0.5 kGy、1.0 kGy、1.5 kGy、2.0 kGy、3.0 kGy和4.0 kGy)。每种剂量3个平行样品,辐照完后放入冰箱保存待用。

1.2.2 HPLC检测辐照后的托拉塞米样品

托拉塞米的浓度通过HPLC结合紫外可见检测器在291 nm处测量,选用Poroshell 120 EC-C18反相色谱柱(4.6 mm \times 150 mm, 4 μm)。超纯水和HPLC级别乙腈作为AB相以50:50的体积比混合作为流

动相。对于每次分析，取 10 μL 待测溶液。流动相流速保持在 0.9 mL/min，柱温保持在 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 电子束辐照降解产物分析实验

配置浓度为 300 $\mu\text{mol/L}$ 的托拉塞米溶液 ($\text{pH}=7$)，在 N_2 气氛下进行辐照 (0.5 kGy、1.0 kGy、1.5 kGy、2.0 kGy、3.0 kGy 和 4.0 kGy)，辐照后的托拉塞米溶液经稀释、过滤后，作为 HPLC-QTOF 系统的样品，并在系统下检测降解产物。

1.3.1 液相色谱系统条件

托拉塞米分析采用等梯度模式色谱柱为 C18 (2.1 mm \times 50 mm, 1.8 μm)，柱温 25 $^{\circ}\text{C}$ ，乙腈和水 (含 0.1% 甲酸) 的体积比为 35:65。流速保持在 0.4 mL/min，进样量为 10 μL 。

1.3.2 质谱系统条件

电喷雾离子源 (Electrospray ionization, ESI)，在正离子模式下，离子化和去簇电压分别保持在 5 500 V 和 100 V。始终记录质量范围为 m/z 在 50~1 000 之间。

2 结果与讨论

2.1 托拉塞米的初始浓度对降解效率的影响

不同初始浓度 (100 $\mu\text{mol/L}$ 、150 $\mu\text{mol/L}$ 、250 $\mu\text{mol/L}$ 和 300 $\mu\text{mol/L}$) 的托拉塞米溶液的降解效率与吸收剂量的关系如图 1 所示。吸收剂量为 1.0 kGy 时，初始浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 、150 $\mu\text{mol/L}$ 、250 $\mu\text{mol/L}$ 和 300 $\mu\text{mol/L}$ 的溶液降解效率分别为 98.6%、93.5%、76.9% 和 68.7%；4 kGy 时，4 种不同初始浓度的托拉塞米降解效率均能超过 99.3%。实验结果表明，电子束辐照能够有效地降解水溶液中的托拉塞米。4 种初始浓度下的剂量常数 k_d 、辐照降解 50% 托拉塞米 ($D_{0.5}$) 和 90% 托拉塞米 ($D_{0.9}$) 所需的吸收剂量和对应的相关系数 R^2 列于表 1。从表 1 中可以看出，随着吸收剂量的增加，托拉塞米的降解效率

逐渐增加，其原因是吸收剂量增加会产生更多的活性粒子，如公式 (1) 所示^[12]；托拉塞米初始浓度从 100 $\mu\text{mol/L}$ 增加到 300 $\mu\text{mol/L}$ ，剂量常数从 4.239 kGy^{-1} 减少到 1.220 kGy^{-1} ，其原因是一定剂量下的电子束辐照产生的活性粒子数量有限，随着反应的进行，托拉塞米的辐照降解产物也会与活性粒子发生反应，初始浓度越高，副产物浓度也会相应增加，与母体化合物竞争活性粒子的情况也会更加明显，此外在高剂量下产生的过量活性粒子 ($\bullet\text{OH}$ 与 e_{aq}^- 和 $\bullet\text{H}$)，也会由于重组而部分减少，如方程 (2)~(5) 所示^[13]。从 4 组 $D_{0.5}$ 和 $D_{0.9}$ 的结果表明，托拉塞米初始浓度越低，所需的 $D_{0.5}$ 和 $D_{0.9}$ 值越低，具有更高的降解效率。因此，初始浓度相同的情况下，提高吸收剂量能够有效提升降解效率；在同一吸收剂量下，减小托拉塞米的初始浓度能够提高降解速率与降解效率。

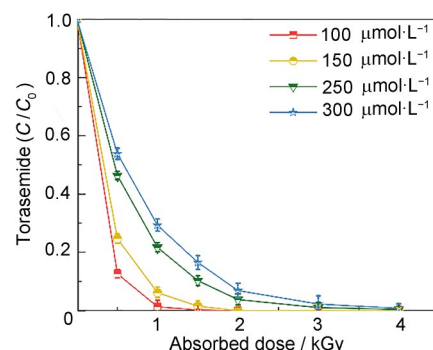
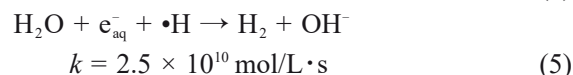
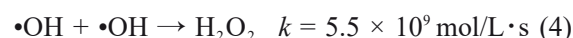
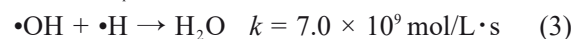
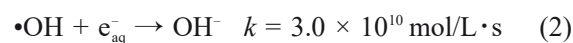
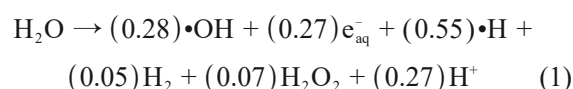


图 1 不同初始浓度下托拉塞米的降解情况与吸收剂量的关系

Fig.1 Degradation of torasemide as a function of absorbed dose at different initial concentrations

表 1 不同初始浓度托拉塞米的 k_d 、 $D_{0.5}$ 、 $D_{0.9}$ 和相关系数 R^2

Table 1 The dose constant k_d , $D_{0.5}$, $D_{0.9}$ and the correlation coefficients R^2 at different initial concentrations of torasemide

初始浓度 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	k_d / kGy^{-1}	$D_{0.5}$ 所需剂量 / kGy	$D_{0.9}$ 所需剂量 / kGy	R^2
Initial concentration	Dose constant	Doses required to $D_{0.5}$	Doses required to $D_{0.9}$	
100	4.239	0.164	0.543	0.999 8
150	2.744	0.253	0.839	1.000 0
250	1.466	0.473	1.571	0.997 4
300	1.220	0.568	1.887	0.998 9

2.2 主要活性粒子在降解过程中的行为研究

不同气氛条件下的托拉塞米溶液的降解效率与吸收剂量的关系如图2所示。在N₂饱和溶液中,因为N₂会去除托拉塞米溶液中的溶解氧,因此•OH与e_{aq}⁻和•H都可能对降解产生作用。其降解过程符合伪一级动力学模型,剂量常数为1.223 kGy⁻¹。在N₂+TBA的溶液中,TBA能够有效清除•OH,生成弱氧化性的(CH₃)₂C(•CH₂)OH,如公式(6)所示^[13],因此,在溶液中的主要活性粒子是e_{aq}⁻和•H,由于溶液中缺少•OH,导致托拉塞米的剂量常数由1.223 kGy⁻¹降低至0.314 kGy⁻¹。此外,通过计算发现,氧化性•OH与还原性•H和e_{aq}⁻的剂量常数比为2.89,表明•OH对托拉塞米的降解贡献最大,在降解过程中发挥主要作用。在O₂饱和溶液中托拉塞米的降解情况拟合后符合伪一级动力学方程,剂量常数从1.223 kGy⁻¹提升至1.377 kGy⁻¹。这是由于e_{aq}⁻和•H会被O₂结合转化为O₂⁻和HO₂⁻,反应机理如公式(7)和(8)所示^[14],因此在O₂饱和溶液中,氧气对托拉塞米的降解起到了促进作用的原因是将e_{aq}⁻和•H转化成O₂⁻和HO₂⁻。根据以上情况可以发现,•OH与e_{aq}⁻和•H都能对托拉塞米的降解做出贡献,还原性的e_{aq}⁻和•H对有机污染物降解的贡献要弱于氧化性的•OH。

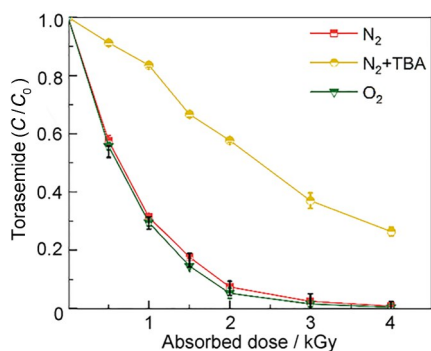
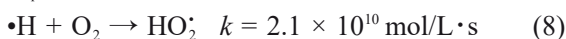
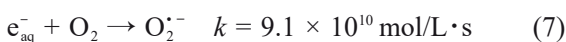
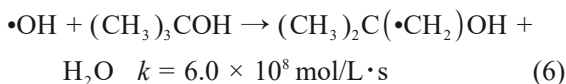


图2 不同清除剂下托拉塞米的降解情况
Fig.2 Degradation of torasemide with various radical scavengers

2.3 初始溶液pH对降解效率的影响

不同pH下的托拉塞米溶液的降解效率与吸收剂量的关系如图3所示。在吸收剂量为1 kGy时,酸性、中性和碱性下的降解效率分别为79.2%、68.7%

和69.9%,酸性条件下托拉塞米的降解效果最好,原因是pH的变化影响了活性粒子在降解过程中的效果。在酸性条件下,部分e_{aq}⁻与H⁺反应转化成•H,如公式(9)所示^[14]。同时,e_{aq}⁻浓度降低也会进一步抑制e_{aq}⁻与•OH自由基反应生成OH⁻,从而提高溶液中•OH的浓度,进一步促进托拉塞米的降解效率。而在碱性溶液中,OH⁻会消耗•OH,如公式(10)所示^[15],降低了托拉塞米的降解效率。

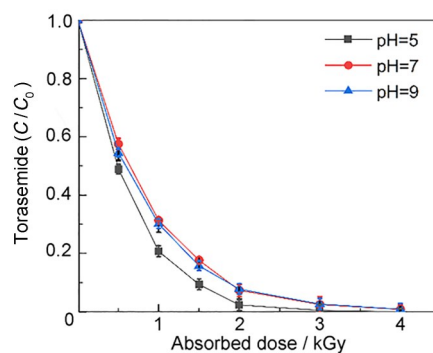
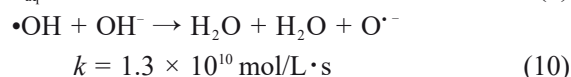
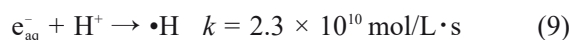


图3 溶液pH对电子束辐照降解托拉塞米的影响
Fig.3 Effect of solution pH on torasemide degradation by electron beam irradiation

2.4 H₂O₂对托拉塞米降解效率的影响

不同H₂O₂浓度下托拉塞米的降解效率与吸收剂量的关系如图4所示。随着H₂O₂的初始浓度逐渐升高,托拉塞米的降解速率先增高后降低。当吸收剂量为1.0 kGy时,添加0 mmol/L、1 mmol/L、20 mmol/L和100 mmol/L H₂O₂的托拉塞米溶液的降解效率为68.7%、85.7%、78.6%和59.0%。从图4中可以看出,托拉塞米的降解效率在低浓度H₂O₂条件下随着H₂O₂浓度的增加而提高。当H₂O₂浓度继续升高后,其对托拉塞米的降解作用由促进变为抑制。实验结果表明,低浓度的H₂O₂对托拉塞米的降解有促进作用,而过量的H₂O₂对托拉塞米的降解产生抑制作用。当H₂O₂浓度较低时,H₂O₂会与e_{aq}⁻和•H反应生成•OH,如公式(11)和(12)所示^[16]。e_{aq}⁻和•H转化成更易与托拉塞米反应的•OH,因此托拉塞米的降解效率随着H₂O₂浓度而增加。当H₂O₂进一步增加后,托拉塞米的降解效率反而降低,其原因是H₂O₂与•OH反应生成了反应性较弱的过氧化物自由基,如公式(13)所示^[16],同时过量的过氧化物自由基会进一步消耗•OH,如公式(14)所示^[16],从而减少系统

中活性粒子的总量。

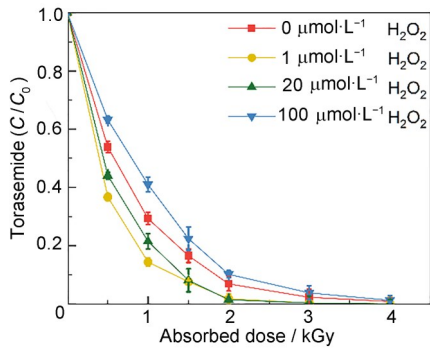
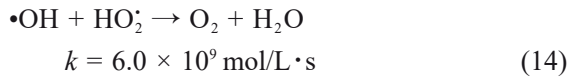
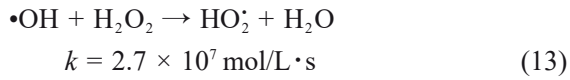
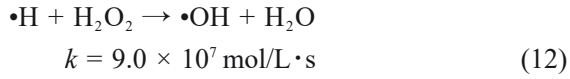
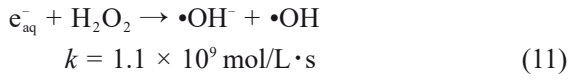


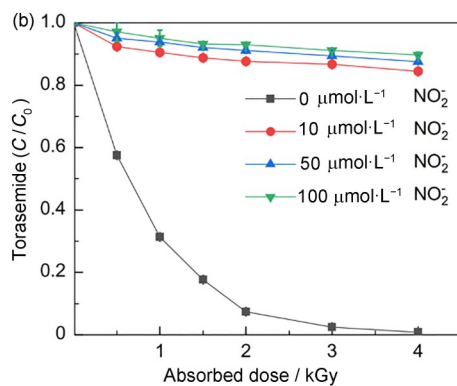
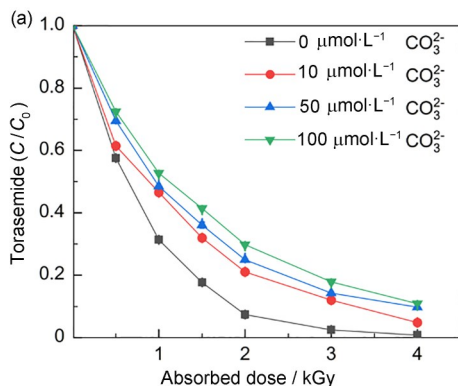
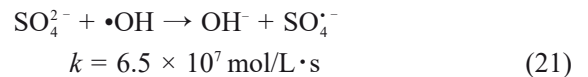
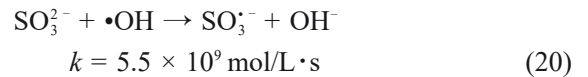
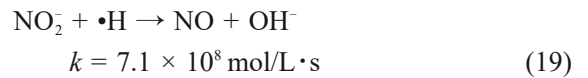
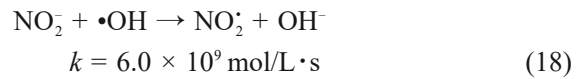
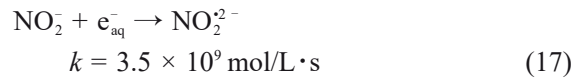
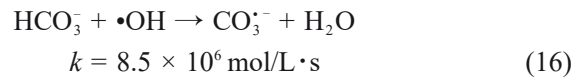
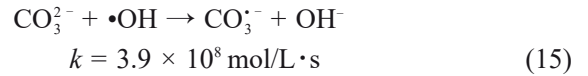
图4 H₂O₂对电子束辐照降解托拉塞米的影响

Fig.4 Effect of H₂O₂ on torasemide degradation by electron beam irradiation

2.5 无机阴离子对托拉塞米辐照降解效率的影响

添加4种无机阴离子下的托拉塞米溶液的降解效率与吸收剂量的关系如图5所示。 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 SO_3^- 这三种离子对托拉塞米的降解产生抑制作用，而 SO_4^{2-} 对托拉塞米的降解起到促进作用。 CO_3^{2-} 对托拉塞米的降解产生了抑制效果，且随着 CO_3^{2-} 浓度增加抑制效果增强。其原因是在 CO_3^{2-} 溶液里同时存在碳酸氢根离子(HCO_3^-)、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 $\cdot\text{OH}$ 发生反应，如公式(15)和(16)^[17-18]， CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在溶液中存在平衡方程， $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ ($\text{pK}_a=10.33$)，

当溶液pH低于10.33时，平衡将向左移， HCO_3^- 占主导地位，公式(16)是主要反应。 CO_3^{2-} 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数达到 $3.9 \times 10^8 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ ， HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数为 $8.5 \times 10^6 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ 。由于 CO_3^{2-} 氧化性弱于 $\cdot\text{OH}$ ，因此托拉塞米的降解效率有所下降。 NO_2^- 对反应的抑制效果最强，抑制机理是 NO_2^- 可以和 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 之间快速发生反应，如公式(17)~(19)所示^[7]，与 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq}^- 的二级反应速率常数达到 10^9 级别，与 $\cdot\text{H}$ 的二级反应常数为 $7.1 \times 10^8 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ ，因此辐照产生的活性物质被迅速清除， NO_2^- 的浓度越高，对托拉塞米的抑制效果越强。 SO_3^- 则由于具有还原性，能够快速消耗 $\cdot\text{OH}$ ，如公式(20)所示^[17]，其二级反应速率常数为 $5.5 \times 10^9 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ ，由于 $\cdot\text{OH}$ 浓度的迅速下降，托拉塞米的剂量常数迅速降低，且浓度越高抑制效果越强。与前三种离子对辐照降解托拉塞米的抑制效果相反， SO_4^{2-} 对降解起促进作用，这是由于硫酸根和 $\cdot\text{OH}$ 反应成了氧化性更高的硫酸根自由基，如公式(21)所示^[12]，从而提高了反应速率。



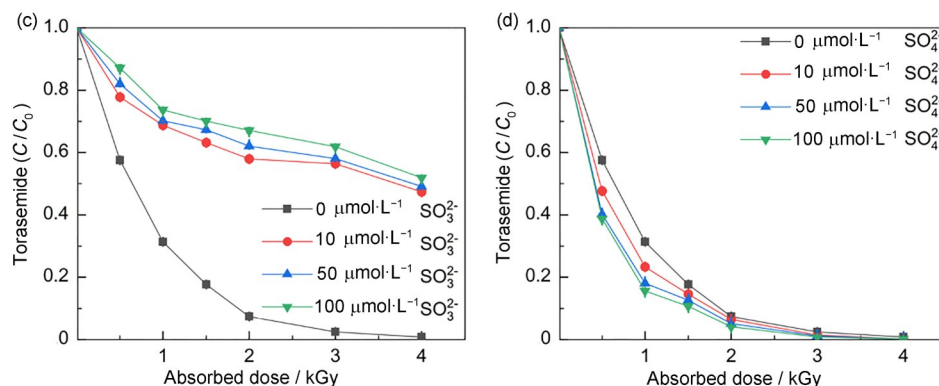


图5 CO_3^{2-} (a)、 NO_2^- (b)、 SO_3^{2-} (c) 和 SO_4^{2-} (d) 对电子束降解托拉塞米的影响
Fig.5 Effects of CO_3^{2-} (a), NO_2^- (b), SO_3^{2-} (c), and SO_4^{2-} (d) on torasemide degradation by electron beam irradiation

2.6 HPLC-QTOF 检测托拉塞米的电子束辐照降解产物

利用 HPLC-QTOF 确定了托拉塞米辐照降解的主要产物, 并进一步研究托拉塞米的降解途径。检测的转化产物 (Transformation products, TPs) 信息总结列于表 2。根据降解中间体和自由基的作用, 并参考托拉塞米在自然光、酸性碱性、微生物等作用下的降解研究^[19-20], 推测出其辐照降解途径。部分降解

产物和路线如图 6 所示, 托拉塞米上的苯环可直接羟基化生成产物 TP364, TP364 通过脱烷基和脱氢分别生成 TP322 和 TP362。TP322 被还原脱掉 CHNO 生成 TP279。托拉塞米损失 C_7H_6 生成 TP258。TP364、TP362 和 TP258 中的酰胺键被攻击生成 TP102。托拉塞米还可以通过脱烷基和氨基羰基生成 TP306 和 TP263。TP263 还可能通过羟基化生成 TP279。随着吸收剂量的增加, 一些有机中间体会被进一步矿化从而转变为无机物。

表2 托拉塞米及其在电子束辐照过程中产生的主要转化产物
Table 2 Torasemide and its main transformation products of produced during EB irradiation.

转化产物 Transformation products	分子式 Molecular formula	质荷比 Exact monoisotopic mass of $[\text{M}+\text{H}]^+$	保留时间 / min Retention time	误差 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Mass error
托拉塞米 Torasemide	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	349.132 9	9.83	0.3
TP102	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	103.086 6	3.55	1.1
TP173	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	174.032 2	2.97	1.3
TP258	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	259.085 9	3.11	0.2
TP263	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	264.080 1	4.45	1.8
TP279	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	280.075 0	4.98	1.3
TP306	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	307.085 9	4.46	1.5
TP322	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$	323.080 9	3.68	2.0
TP362	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$	363.112 2	5.30	3.4
TP364	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$	365.127 8	5.30	-4.4

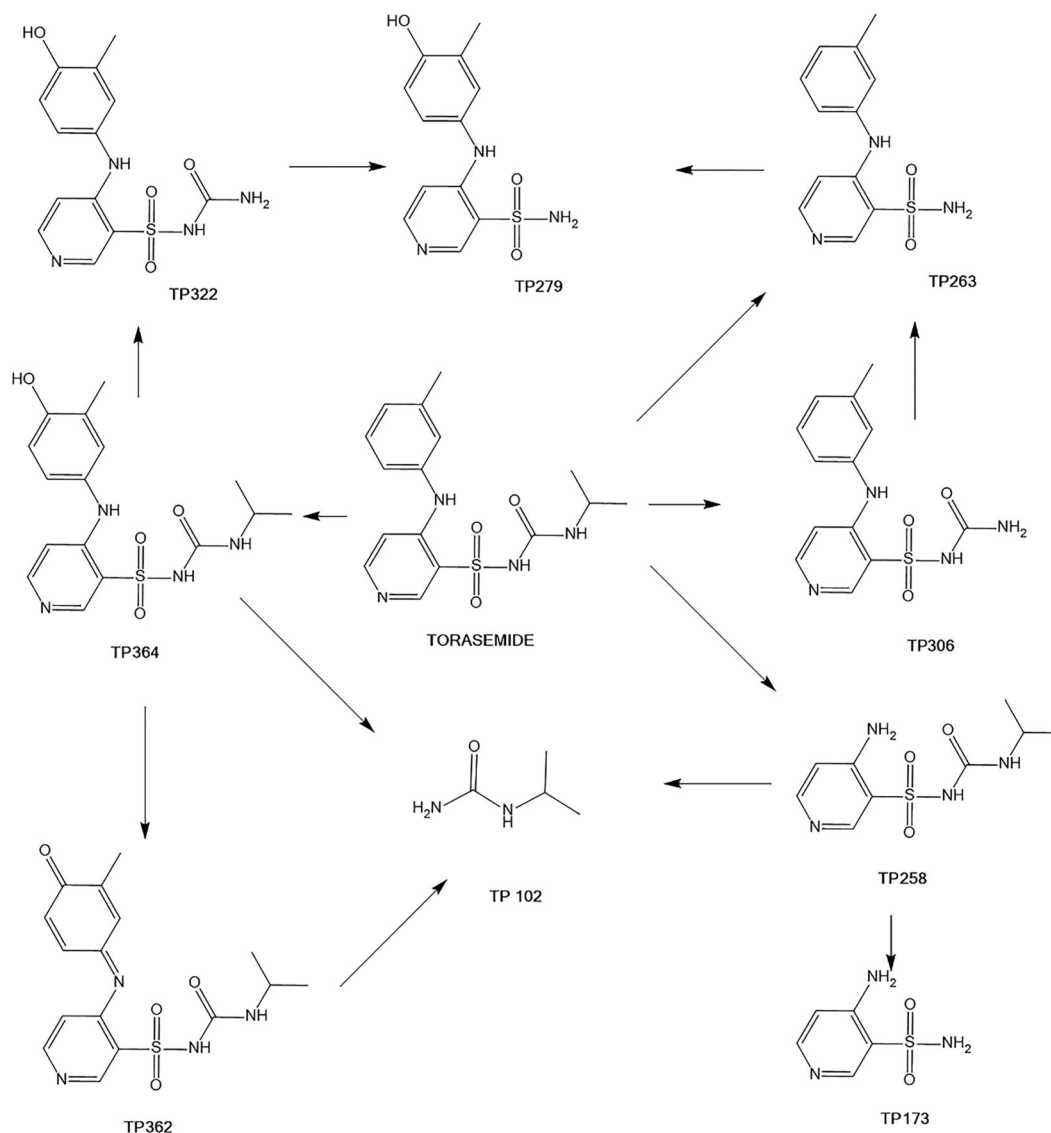


图6 电子束辐照过程中托拉塞米的可能的降解途径
Fig.6 Proposed pathways of torasemide degradation during EB irradiation

3 结论

托拉塞米在水溶液中的降解效率受到其初始浓度和电子束辐照吸收剂量的影响,初始浓度越低,吸收剂量越高,托拉塞米的降解效率越高。通过自由基清除实验确定了托拉塞米在电子束降解过程中活性粒子 $\cdot\text{OH}$ 起主要作用, e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 起次要作用。在pH、 H_2O_2 和阴离子的实验中发现,酸性条件对托拉塞米的降解有促进作用,而碱性条件有一定的抑制作用;随着 H_2O_2 浓度的增加,在低浓度促进降解高浓度抑制降解;4种阴离子的作用机理和效果不相同,其中 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 和 SO_3^{2-} 对托拉塞米的降解起到了抑制作用,而 SO_4^{2-} 对降解效率起到了促进作用。以上情况都影响了溶液中自由基存在,从而改

变了电子束辐照的降解效率。通过HPLC-QTOF的分析,检测出母离子峰 m/z 为349,主要子离子峰 m/z 为103、174、259、264、280、307、323、363和365,子离子峰是由于托拉塞米经过羟基化、脱烷基、氨基羰基等过程产生,最后提出托拉塞米在电子束辐照下可能的降解途径。

作者贡献声明 邵海洋和张芝勃设计实验方案并撰写初稿;张芝勃、陈磊、任莹飞进行了实验;张芝勃和毛承凯对实验数据进行了采集和测试;徐刚对重要学术性内容进行修改;邵海洋为通信作者,负责论文的最终修订、审阅及定稿等。所有作者均对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- 1 Knauf H, Mutschler E. Clinical pharmacokinetics and pharmacodynamics of torasemide[J]. *Clinical Pharmacokinetics*, 1998, **34**(1): 1-24. DOI: 10.2165/00003088-199834010-00001.
- 2 Gros M, Rodríguez-Mozaz S, Barceló D. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1248**: 104-121. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.05.084.
- 3 Gurke R, Rößler M, Marx C, *et al.* Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **532**: 762-770. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.067.
- 4 Singer H P, Wössner A E, McArdell C S, *et al.* Rapid screening for exposure to “non-target” pharmaceuticals from wastewater effluents by combining HRMS-based suspect screening and exposure modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(13): 6698-6707. DOI: 10.1021/acs.est.5b03332.
- 5 Vazquez-Roig P, Blasco C, Picó Y. Advances in the analysis of legal and illegal drugs in the aquatic environment[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, **50**: 65-77. DOI: 10.1016/j.trac.2013.04.008.
- 6 Liu S, Zhao X R, Sun H Y, *et al.* The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 441-448. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.057.
- 7 边绍伟, 王敏, 杨睿媛, 等. 对硝基苯胺的辐照降解研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2005, **23**(4): 211-215. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2005.04.005.
BIAN Shaowei, WANG Min, YANG Ruiyuan, *et al.* Radiation-induced degradation of p-nitroaniline in aqueous solution[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2005, **23**(4): 211-215. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2005.04.005.
- 8 Xu G, Yao J Z, Tang L, *et al.* Electron beam induced degradation of atrazine in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **275**: 374-380. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.063.
- 9 Huo Z H, Wang S Q, Shao H Y, *et al.* Radiolytic degradation of anticancer drug capecitabine in aqueous solution: kinetics, reaction mechanism, and toxicity evaluation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(17): 20807-20816. DOI: 10.1007/s11356-020-08500-1.
- 10 倪茂君, 王静霞, 张晓彬, 等. 辐照降解黄芪多糖及其抗氧化活性研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2021, **39**(4): 040401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.040401.
NI Maojun, WANG Jingxia, ZHANG Xiaobin, *et al.* Study on irradiation degradation and antioxidant activity of Astragalus polysaccharide[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2021, **39**(4): 040401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.040401.
- 11 刘华平, 胡晓丹, 张晓红, 等. 伽玛射线辐照降解水溶液中土霉素及其降解路径的研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2015, **33**(1): 010301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010301.
LIU Huaping, HU Xiaodan, ZHANG Xiaohong, *et al.* Study on γ -radiolytic degradation of oxytetracycline in aqueous solution and its degradation pathway[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2015, **33**(1): 010301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010301.
- 12 Zhuan R, Wang J L. Degradation of sulfamethoxazole by ionizing radiation: kinetics and implications of additives [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **668**: 67-73. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.027.
- 13 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 ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886. DOI: 10.1063/1.555805.
- 14 Zheng B G, Zheng Z, Zhang J B, *et al.* Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation[J]. *Desalination*, 2011, **276**(1/2/3): 379-385. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.078.
- 15 Shao H Y, Wu M H, Deng F, *et al.* Electron beam irradiation induced degradation of antidepressant drug fluoxetine in water matrices[J]. *Chemosphere*, 2018, **190**: 184-190. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.133.
- 16 Liu N, Lei Z D, Wang T, *et al.* Radiolysis of carbamazepine aqueous solution using electron beam

- irradiation combining with hydrogen peroxide: efficiency and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **295**: 484-493. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.040.
- 17 Liu N, Wang T, Zheng M, *et al.* Radiation induced degradation of antiepileptic drug primidone in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **270**: 66-72. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.120.
- 18 Shah N S, He X X, Khan H M, *et al.* Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **263**: 584-592. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.019.
- 19 Lege S, Sorwat J, Yanez Heras J E Y, *et al.* Abiotic and biotic transformation of torasemide - Occurrence of degradation products in the aquatic environment[J]. *Water Research*, 2020, **177**: 115753. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115753.
- 20 Jovic Z, Zivanovic L, Protic A, *et al.* Forced degradation study of torasemide: characterization of its degradation products[J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2013, **36**(15): 2082-2094. DOI: 10.1080/10826076.2012.712932.