

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.17.007

抗生素与腐殖酸结合态赋存构效特征与光能谱分析

朱卓宇, 王敬荃, 吴涵, 郭洪光
(四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065)

摘要: 天然水体中抗生素与腐殖酸(HA)的结合态赋存是有别于其自由态残留的常态化形式,但相关构效关系存在显著差异。采取三维荧光光谱分析和透析平衡法对不同结构抗生素与HA结合效能进行对比,基于模型化合物对比、紫外-可见光谱(UV-vis)、傅里叶红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)等光能谱表征方式探究了抗生素与HA的结合位点。结果表明,抗生素与HA结合导致其荧光发生显著淬灭,四环素类抗生素对HA荧光淬灭率达到了25.4%,结合性能高于磺胺类、 β -内酰胺类和氯霉素类抗生素。HA与化合物的结合在12 h后逐渐达到平衡,典型抗生素与HA发生结合作用后形成了更为稳定的配合物。进一步明确了抗生素不同官能团与HA的结合倾向,其排序为羰基>羧基>酚羟基,这为实际水环境中结合态抗生素的识别和分析提供了理论依据。

关键词: 抗生素; 腐殖酸; 结合态物质; 多维光谱; 模型化合物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)17-0049-08

Structure-Activity Characteristics and Spectral Analysis of Antibiotics Bound to Humic Acid

ZHU Zhuo-yu, WANG Jing-quan, WU Han, GUO Hong-guang

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The bound state residues of antibiotics and humic acid (HA) are a common form that differs from their free-state residues in natural water, and the structure-activity relationships differ significantly. This study compared the binding efficiency of different structures of antibiotics with HA using three-dimensional fluorescence spectroscopy and the dialysis equilibrium method. Additionally, the binding sites of antibiotics with HA were explored through model compound comparisons, ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy ($^1\text{H NMR}$). The results showed that the binding of antibiotics to HA significantly quenched its fluorescence. Tetracycline antibiotics had a fluorescence quenching rate of 25.4%, which was higher than that of sulfonamides, β -lactams, and chloramphenicol. The binding of HA to compounds gradually reached equilibrium after 12 hours. The interaction between typical antibiotics and HA resulted in the formation of more stable complexes. The study further clarified that the binding tendency of different functional groups on antibiotics to HA was in the order: carbonyl > carboxyl > phenolic hydroxyl. This finding provides a theoretical basis for the identification and analysis of bound-state antibiotics in aquatic environment.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3210100); 国家自然科学基金资助项目(42177060); 四川省杰出青年基金资助项目(23NSFJQ0087); 四川省科技计划项目(2022116)

通信作者: 郭洪光 E-mail: hgguo@scu.edu.cn

Key words: antibiotics; humic acid; bound substance; multidimensional spectrum; model compound

抗生素类物质在水环境中的广泛残留,已引起人们对长期暴露于该环境中的水生物种所面临的生态毒性以及相关衍生耐药性的重点关注^[1-2]。医院废水处理设施及污水厂对该类物质降解的低效性进一步扩增了其在水环境中的分布范围及检出浓度^[3-4]。与自由态残留相比,同水中共存的溶解性有机物(DOM)结合亦是该类物质残留的常态化形式,针对该类“结合态”残留的原位检测及光能谱特征行为目前鲜见报道。

抗生素类物质的双电离结构特性使其能够与DOM发生相互作用,导致其在天然水环境及水处理工艺中的迁移转化效率受到显著影响^[5]。此外,DOM与水中微污染物结合对该类目标物的吸附去除及化学转化亦会产生显著影响,尤其是在氧化剂作用下,DOM作为电子供体能够显著影响目标物的降解效率^[6]。现有针对水环境中典型抗生素的氧化去除工艺多基于其在水体中自由态浓度进行研究,或采用DOM作为氧化剂竞争本底进行效率对比^[7],而与DOM结合亦是抗生素在水环境中的常态化存在形式,先前研究结果表明,抗生素与DOM的相互作用方式可以通过多种机制来解释,包括疏水作用、阳离子交换效应、静电吸引效应、电子供体/电子受体效应和 π - π 共轭效应等^[8]。针对不同抗生素的结合位点与结合机制仍不明晰,且DOM与抗生素结合会使得抗生素的UV、荧光和质谱检测出现光能谱信号的显著变化,对抗生素的精准检测识别造成干扰^[9-11]。

为深入研究水中DOM与典型抗生素类物质在微界面的结合特性,选取DOM的主要核心成分腐殖酸(HA)作为目标物,结合三维荧光光谱和透析平衡分析方法探讨了典型结构特征抗生素与HA的结合性能,进一步基于模型化合物为对照,结合荧光淬灭特性、紫外-可见光谱(UV-vis)、傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁共振光谱探究对抗生素和带有不同基团的模型化合物与HA的结合机制进行研究。拟基于不同抗生素特征基团与HA的结合效能与表征分析,阐明抗生素与HA结合过程的光能谱响应与构效关系,促进新污染物在水中监测仪器的开发,为

天然水环境中该类污染物质的结合态残留全路径迁移优化及新型去除工艺开发提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

腐殖酸(分析纯)、甲醇(色谱级)和乙腈(色谱级)购自Sigma-Aldrich公司;四环素(TC)、土霉素(OTC)、阿莫西林(AMX)、氨苄西林(AMP)、磺胺(SA)、磺胺甲恶唑(SMX)及氯霉素(CHL)均为分析纯,购自上海阿拉丁科技有限公司;模型化合物购自上海阿达玛斯试剂有限公司,其余试剂均为分析纯,试验用水为超纯水($18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$)。

所用分析仪器包括UV-1780紫外-可见分光光度计、岛津Essentia LC-16高效液相色谱仪、PHB-4雷磁酸度计、傅里叶红外光谱仪、AVANCE NEO 600M核磁共振波谱仪。

1.2 试验方法

1.2.1 结合态抗生素溶液制备

配制 1 g/L HA溶液($\text{pH}=7.0\pm 0.5$),在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下冷藏保存。将指定浓度的目标化合物和HA混合后放入摇床中,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、黑暗条件下以 130 r/min 的转速搅拌 24 h 以上,视为结合达到稳定平衡。选取结合后的溶液进行后续试验或表征分析。

1.2.2 结合态透析平衡试验

采用透析平衡法更深入地研究抗生素与HA的结合,该方法基于不同物质之间的尺寸差异以及大分子物质的吸附结合能力,通过测量透析袋内外的浓度差,计算物质之间的结合浓度,已被广泛用于研究DOM与有机污染物之间的结合情况^[12]。使用型号为Spectra/Por 6预湿型透析袋进行透析平衡试验,透析袋截留分子质量为 $1\ 000\text{ u}$ 。在试验开始前将透析袋在去离子水中煮沸 10 min ,随后用超纯水洗涤三遍。先前研究表明,在透析袋内不加入HA溶液时,经过 24 h 的搅拌后透析袋内外化合物溶液浓度相等,证明透析袋对抗生素和模型化合物的吸附可以忽略不计^[13]。将装有预透析后的 10 mL HA溶液的透析袋放入抗生素和模型化合物的溶液中,抗生素和模型化合物的浓度调整为 $5\ \mu\text{mol/L}$,用NaOH和 HNO_3 调整背景溶液 pH 至 $5.0\sim 9.0$ 。使用

摇床在25℃、黑暗条件下以130 r/min振荡24 h直至透析平衡。对透析袋内外的溶液进行液相色谱分析,并计算结合浓度。

1.3 分析方法

采用日立F-7000荧光光谱仪测定结合态抗生素的三维荧光光谱,激发波长(λ_{Ex})范围为200~500 nm,发射波长(λ_{Em})范围为300~600 nm,采样时间间隔为5 s,光电倍增管(PMT)电压为700 V,响应时间为0.01 s。

透析袋内外抗生素与模型化合物的浓度采用Essentia LC-16高效液相色谱仪测定,色谱柱采用C18柱(4.6 mm×150 mm×5.0 μm),水相为0.1%甲酸或水,有机相为乙腈或甲醇,进样体积为20 μL ,流速设置为1 mL/min,柱温为40℃。

2 结果与讨论

2.1 HA与抗生素的结合性能分析

在表征HA性质变化的方法中,荧光光谱法因灵敏度高、效果直观显著、操作快速简便而被广泛使用^[14]。图1显示了HA与OTC和TC结合前后的三维荧光光谱变化。

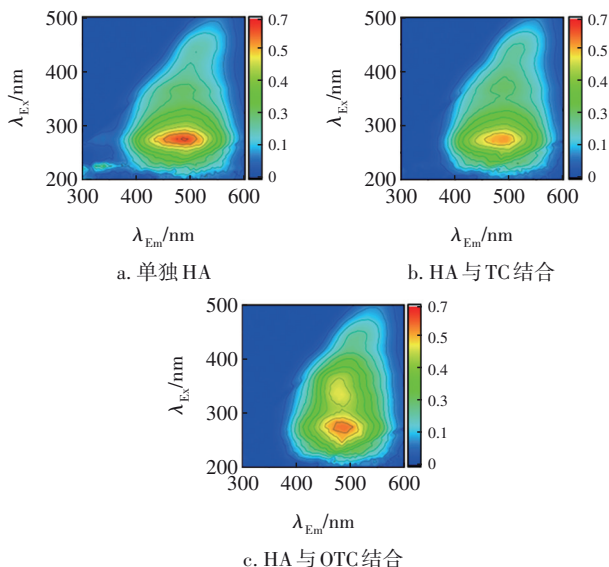


图1 HA与不同抗生素结合前后的三维荧光光谱

Fig.1 Three-dimensional fluorescence spectra of HA before and after binding to various antibiotics

HA的荧光光谱主峰位于 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为280 nm/480 nm处,具有最高的响应强度;当HA与TC和OTC结合后,其荧光出现了不同程度的淬灭现象。与TC结合后,HA在280 nm/480 nm处的主峰荧光响应强度被淬灭了25.4%,而在360 nm/475 nm处的次峰荧光

响应强度下降了7.0%。对于OTC而言,主峰的荧光响应强度下降了20.9%。因此,在后续的试验中,选择位于280 nm/480 nm处峰的荧光响应强度作为评估HA荧光变化的主要指标。

进一步分析了HA与其他种类抗生素结合后的三维荧光光谱数据,考察了对HA主峰荧光的淬灭效果。不同抗生素与HA结合后,对HA的荧光淬灭程度呈现出显著差异。其中CHL对HA的荧光淬灭效果最显著,达到了30.1%,然后依次为TC(25.4%)、OTC(20.9%)、AMX(8.7%)、SMX(8.1%)、SA(6.0%)和AMP(5.1%)。这一结果证实了抗生素与HA之间存在相互作用,导致HA上的部分荧光响应基团被淬灭,并且抗生素对HA的荧光淬灭效果与其化合物结构密切相关。

荧光淬灭现象可分为动态淬灭和静态淬灭两种类型。在动态淬灭中,仅发生荧光响应基团之间的碰撞,而不涉及化学键的形成。相比之下,静态淬灭则表明抗生素与HA之间确实发生了结合作用,形成了不具有荧光响应的配合物,因此仅凭荧光淬灭法无法准确判断抗生素与HA之间是否真正发生了结合作用^[15]。通过透析平衡法得到不同抗生素与HA的结合浓度高低排序为:TC(0.29 $\mu\text{mol/L}$)>OTC(0.26 $\mu\text{mol/L}$)>AMX(0.08 $\mu\text{mol/L}$)>SMX(0.06 $\mu\text{mol/L}$)>SA(0.03 $\mu\text{mol/L}$)>CHL(0.02 $\mu\text{mol/L}$)>AMP(0.01 $\mu\text{mol/L}$)。值得注意的是,尽管CHL在荧光淬灭试验中表现出极高的荧光淬灭效果(达到30.1%),但在透析平衡法中其结合浓度几乎可以忽略不计。这是由于CHL的对硝基苯基部分带有电荷,容易与HA的荧光响应基团发生离子碰撞,从而导致荧光基团淬灭,而非通过化学键产生新的配体。对于其他抗生素而言,透析平衡效果与荧光淬灭效果一致,两种方法均能有效表现抗生素与HA的结合效果并相互印证。作为结合浓度最高的两种物质,相比OTC,TC与HA结合时展现出微弱的优势,这主要归因于其疏水性更强,更容易与HA通过疏水作用发生结合^[16]。

不同抗生素的结构差异导致其与HA表现出不同程度的结合倾向。特别地,四环素类抗生素相较于磺胺类和 β -内酰胺类抗生素,表现出与HA更优越的结合能力。这是因为四环素类抗生素以氢化并四苯为核心结构,其分子尺寸更大,更容易与HA发生碰撞,同时四环素类抗生素的芳香环上具有羟

基、羧基和羰基等多种基团,为与HA结合提供了丰富的位点^[17]。这些结构特点增强了其结合能力,使得四环素类抗生素更容易通过氢键加成、 π - π 共价键作用或配体交换与HA结合^[18]。

2.2 模型化合物与HA的结合性能

为探索抗生素结构特征对其与HA结合性能的影响,选取含有羧基、酚羟基和羰基官能团的三类不同模型化合物,深入探究其与HA之间的相互作用差异。通过对比分析HA的荧光淬灭率发现,带有羰基的模型化合物如对羟基苯乙酮、对苯二甲醛以及对甲基苯甲醛等,相比带酚羟基和羧基的模型化合物(如苯酚和苯甲酸),具有更显著的荧光淬灭效果(见图2)。

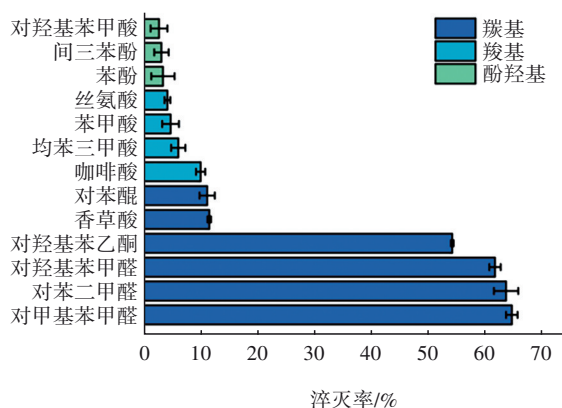


图2 不同模型化合物对HA的荧光淬灭率

Fig.2 Fluorescence quenching rates of HA by different model compounds

进一步选择构型和官能团位置相似的化合物进行对比。在均苯三甲酸和间三苯酚分别与HA发生相互作用的情况下,均苯三甲酸对HA的荧光淬灭率为6.2%,而间三苯酚的淬灭率仅为3.3%。这一结果表明,羧基相较于酚羟基更倾向于与HA发生相互作用。此外,对羟基苯甲醛和对羟基苯甲酸与HA作用的对比结果显示,对羟基苯甲醛对HA的淬灭率高达64.8%,而对羟基苯甲酸的淬灭率仅为2.8%。这一显著差异进一步证明了HA倾向于与带有羰基的化合物发生相互作用。

使用透析平衡法进一步验证了不同模型化合物与HA的结合效果,结果如图3所示。HA对不同基团模型化合物的结合浓度与荧光淬灭趋势相一致。带有羰基的模型化合物与HA的结合浓度均明显高于主要官能团为酚羟基和羧基的模型化合物。使用仅有差异性对位取代基的模型化合物进行结

合浓度的对比显示,HA与对羟基苯甲酸的结合浓度为0.007 $\mu\text{mol/L}$,远低于与对羟基苯乙酮(1.28 $\mu\text{mol/L}$)和对羟基苯甲醛(1.02 $\mu\text{mol/L}$)。以上结果表明,拥有不同官能团的模型化合物与HA的结合倾向为羰基>羧基>酚羟基。

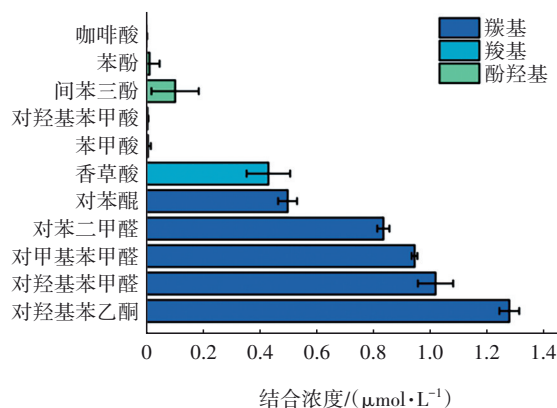


图3 HA对不同模型化合物的结合浓度

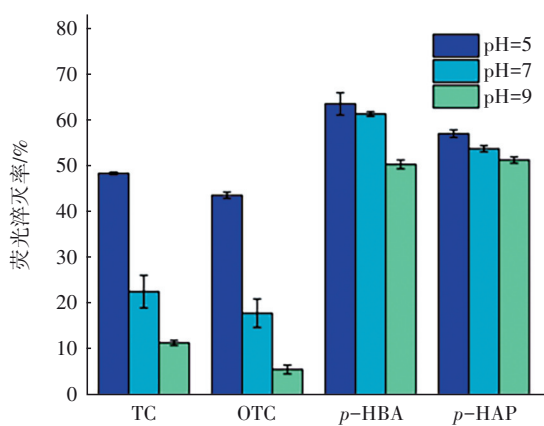
Fig.3 Binding concentrations of HA to different model compounds

2.3 pH对结合性能的影响

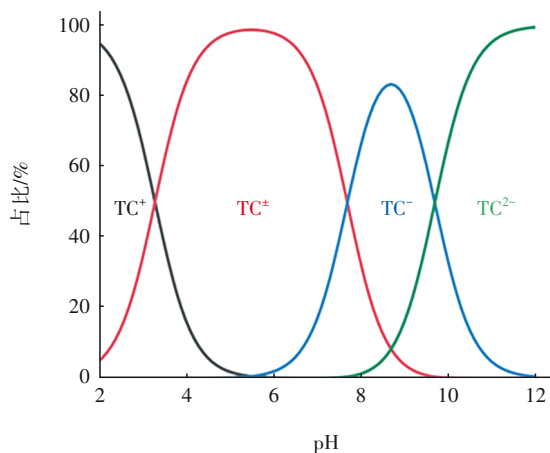
溶液pH的变化会影响化合物的电荷量、带电基团的种类和离子存在形态,从而改变化合物与HA结合方式与结合位点。选取抗生素TC和OTC以及模型化合物对羟基苯甲醛(*p*-HBA)和对羟基苯乙酮(*p*-HAP)为主要研究对象,探究了在不同pH条件下它们与HA结合后的荧光淬灭情况,结果见图4(a)。鉴于含有多官能团的TC在水中电离组分相对较多,而*p*-HBA和*p*-HAP则仅含有酚羟基和羰基,在水中电离形态受pH的影响较小,故以TC为主要研究对象,深入探索抗生素与HA的结合能力与抗生素自身结构的内在联系。根据TC在水中的化学平衡方程,计算并模拟了TC在不同pH溶液中的离子形态分布,结果见图4(b)。

随着pH的升高,化合物对HA的荧光淬灭率逐渐下降,TC的化学解离常数 pK_{a1} 、 pK_{a2} 、 pK_{a3} 分别为3.3、7.7、9.7。当pH=5时,TC对HA的荧光淬灭效果最强(48.5%)。这是由于 $pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$ 时TC的酮羰基发生去质子化,溶液中的TC主要以两性离子形式存在,静电作用主导了HA与TC的结合^[18]。随着pH不断升高,HA所带的负电荷也升高,化合物与HA之间的静电斥力导致*p*-HBA和*p*-HAP对HA的荧光淬灭率降低了13.2%和5.6%,而TC和OTC对HA的荧光淬灭率下降更为显著(36.9%和

37.8%)。以TC为例,此时TC上的酚羟基和二甲基氨基发生电离,水中TC⁻和TC²⁻的占比升高,与带负电的HA之间的静电斥力抑制了TC和HA的结合,此时主导的结合力为相对较弱的范德华力和氢键作用^[13]。这一结果表明,化合物的不同基团带来的电离形态差异改变,会间接影响主导HA与化合物之间的结合作用力。先前Zhao等的研究亦发现pH的提高使得酚羟基和羧基发生去质子化,削弱了主导氟喹诺酮类抗生素与HA结合的静电作用力^[19]。



a. 对HA的荧光淬灭率



b. TC的离子形态分布

图4 不同pH下抗生素和模型化合物对HA的荧光淬灭率和TC的离子形态分布

Fig.4 Fluorescence quenching rates of antibiotics and model compounds to HA and fractional ionic forms of TC at different pH

2.4 抗生素与HA的结合位点

相较于磺胺类及β-内酰胺类抗生素,四环素类抗生素含有更多的C=O基团,且与HA展现出更优的结合性能,为深入探究不同结构抗生素中C=O官能团与HA的结合机制是否相同,对抗生素、模型

化合物与HA的结合过程及其产物进行了多维光谱表征分析。UV-vis光谱显示,TC、OTC和p-HBA中C=O官能团的特征吸收峰均位于275 nm和355 nm处。对UV-vis吸收光谱随时间变化进行差分,结果见图5。随着结合时间的增加,C=O官能团对应的特征吸收峰的响应强度不断升高,且峰值的增加速率不断下降,说明两者间结合效应随时间增加逐渐趋向平衡^[20]。UV-vis光谱中位于225 nm处酰胺基和芳香结构特征峰的响应强度随时间逐渐上升,TC与HA结合的光谱中,该特征峰的位置在12 h后移动至221 nm,表明其光谱出现蓝移,这可能是C=O与HA发生结合作用,导致体系中共轭程度下降,电子跃迁所需能量增加。

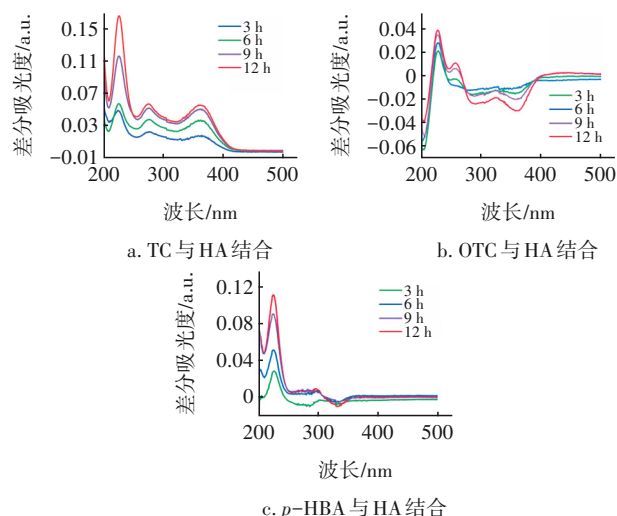


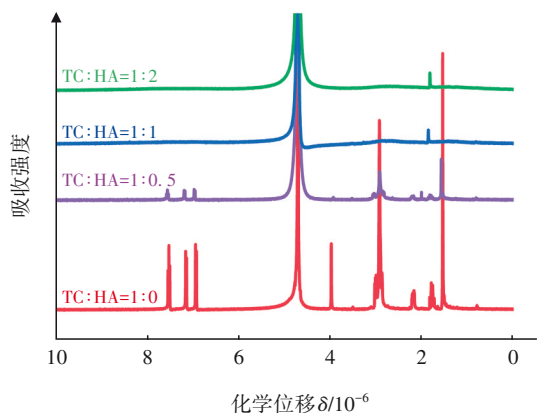
图5 不同化合物与HA结合过程中UV-vis吸收光谱随时间变化的差分

Fig.5 Differential UV-vis absorption spectra over time during binding process of different compounds with HA

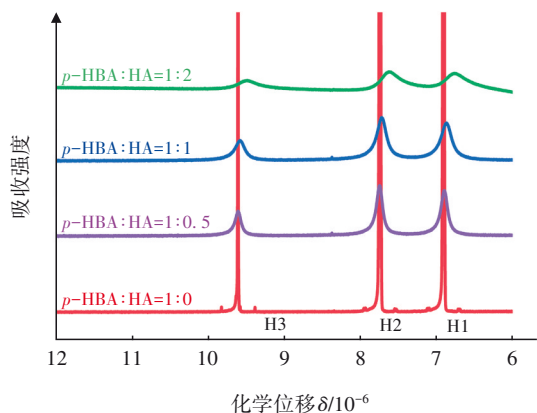
2.5 ¹H NMR 光谱表征

采用¹H NMR光谱进一步分析了抗生素(TC和OTC)、模型化合物(p-HBA和p-HAP)与HA结合过程中不同位点的变化,结果见图6(以TC和p-HBA为例)。随着HA比例的增加,¹H NMR谱图中出现氢信号响应减弱以及峰宽增加,表明结合过程中形成了更为稳定的配体,增加了分子去质子化所需能量的限制,导致激发质子的弛豫速率受到限制。在TC和OTC与HA的结合过程中,TC苯环上C=O对位的甲基氢和二甲基氨基氢的信号响应减弱最为显著,其次是羧基对位和羟基对位的氢信号。这一现象表明,在与HA结合时,这些官能团可能与HA之间存在π-π共轭堆积相互作用。这种相互作用

导致官能团所连接的芳香环和双键体系向新形成的 $\pi-\pi$ 堆积平面发生偏移,使其在核磁共振氢谱中的信号强度减弱^[21]。



a. TC 与 HA 结合



b. *p*-HBA 与 HA 结合

图 6 不同化合物与不同浓度 HA 结合过程中 ¹H NMR 光谱的变化

Fig.6 ¹H NMR spectral change during binding process of different concentrations of HA with different compounds

随着 HA 浓度的变化,抗生素与模型化合物在不同官能团上的氢位移呈现出差异性,这揭示了 HA 与不同官能团结合的特异性^[22]。选择对羟基苯甲醛和对羟基苯乙酮作为模型化合物,计算了结合过程中氢质子的相对位移随 HA 浓度的变化,结果如图 7 所示。在与 HA 的结合过程中,距离 C=O 最近的氢原子表现出最为显著的低场位移,相较于其他位置的氢原子位移高出约 0.02×10^{-6} 。这一结果归因于 HA 与化合物之间通过氢键或 $\pi-\pi$ 共轭叠加效应形成的结合作用,导致磁场中心发生偏移并增加了共振质子核周围的电子屏蔽作用。

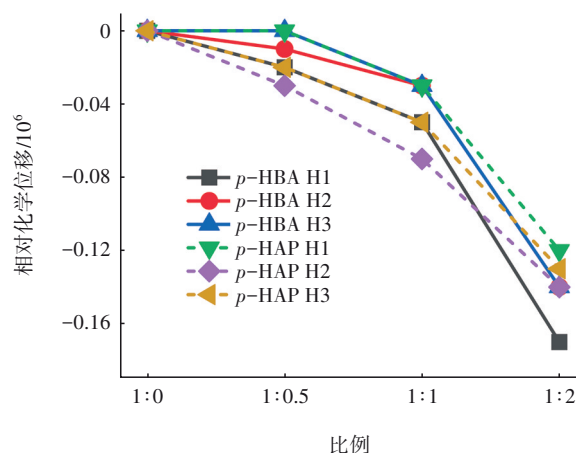
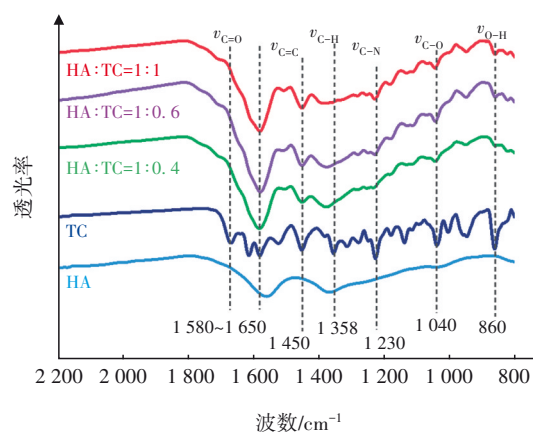


图 7 相对化学位移随 *p*-HBA 和 *p*-HAP 与 HA 浓度比例变化

Fig.7 Change in chemical shifts versus HA/*p*-HBA and HA/*p*-HAP

2.6 FTIR 光谱表征

FTIR 光谱能够用来表示化合物与 HA 结合过程中官能团的变化,被普遍用于评估化合物上不同基团与 HA 结合过程中的贡献度。使用 FTIR 光谱对 TC、OTC 及两种模型化合物与不同浓度 HA 的结合进行分析,结果见图 8(以 TC 和 *p*-HBA 为例)。其中, $\nu_{C=O}$ 、 $\nu_{C=C}$ 、 ν_{C-H} 、 ν_{O-H} 和 $\nu_{O-H_{\text{phenol}}}$ 表示对应官能团的拉伸振动, δ_{C-H} 表示对应键的弯曲。在 TC、OTC 与 HA 结合过程中,位于 860 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 的峰值响应增加且出现了肩峰的合并,表明酚羟基参与了 HA 的结合^[23-24]。而位于 $1250 \sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ 的峰值强度增加更为显著,表明羧酸基团或苯环上的 C—O 也参与了结合过程,且效果要显著强于 O—H。随着 HA 浓度的升高,对应 C=O 的多个峰出现合并,峰值强度逐渐下降,峰值变化相对于其他官能团响应最为明显。



a. TC 与 HA 结合

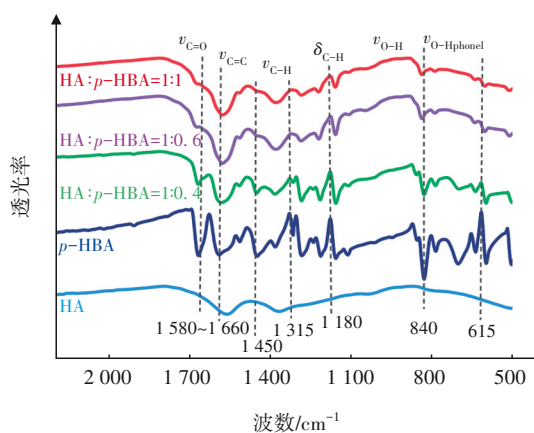
b. *p*-HBA与HA结合

图8 不同化合物与不同浓度HA结合过程中FTIR光谱变化

Fig.8 FTIR spectral change during binding process of different concentrations of HA with different compounds

在 *p*-HAP 和 *p*-HBA 与 HA 结合过程中, 880~680 cm^{-1} 范围内代表酚羟基振动的峰值逐渐减弱直至消失, 这揭示了酚羟基可能促进了氢键的形成或触发了其他类型的分子间相互作用, 进而参与结合作用。此外, 代表苯环结构振动的 1480~1320 cm^{-1} 区间出现多个红外吸收峰合并, 表明分子在结合过程中自由度降低, 瞬间偶极矩变化受限, 导致红外吸收减弱, 证实了化合物与 HA 之间通过共轭效应增强了分子间的相互作用力, 形成了稳定的芳香烃配合物。位于 1660~1580 cm^{-1} 对应于酮羰基和醛羰基的峰值随结合的进行表现出最明显的降低, 结合先前研究分析可得, 化合物上的 C=O 是与 HA 结合的主要作用位点, 其高电负性使得化合物能通过氢键或配体交换等相互作用与 HA 生成结构稳定的结合态物质。

3 结论

① 不同结构的抗生素与水中腐殖酸呈现显著的结合特异性, 其中四环素呈现出优越的结合性能。

② 基于荧光淬灭和透析平衡的联合分析表明, 带有羰基结构的抗生素相比羧基与酚羟基更易与 HA 结合, 且 pH 在结合过程中通过影响化合物的化学解离平衡进而影响化合物与 HA 的结合性能。

③ HA 与化合物结合会改变化合物的光化学特性, 基于 UV-vis 光谱、 ^1H NMR 能谱和 FTIR 光谱的联合分析表明, 抗生素与天然水体中腐殖酸的结合性能呈现出显著的构效相关性。

参考文献:

- [1] LV B, JIANG T, WEI H, *et al.* Transfer of antibiotic-resistant bacteria via ballast water with a special focus on multiple antibiotic-resistant bacteria: a survey from an inland port in the Yangtze River [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 166: 112166.
- [2] WEI H, HASHMI M Z, WANG Z. The interactions between aquatic plants and antibiotics: progress and prospects [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 123004.
- [3] LYU J, YANG L, ZHANG L, *et al.* Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115147.
- [4] 陈心怡, 李金哲, 汪达, 等. PPCPs 在供水管网中的污染现状及控制研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2024, 40(2): 42-49.
CHENG Xinyi, LI Jinzhe, WANG Da, *et al.* Research progress of occurrence and control of PPCPs in water distribution systems [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(2): 42-49 (in Chinese).
- [5] 张国正, 赵敏, 李勇, 等. 水生植物腐解过程中溶解性有机质的释放特征 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(19): 93-101.
ZHANG Guozheng, ZHAO Ming, LI Yong, *et al.* Release characteristics of dissolved organic matter during decomposition of aquatic plants [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(19): 93-101 (in Chinese).
- [6] LEI X, LEI Y, GUAN J, *et al.* Kinetics and transformations of diverse dissolved organic matter fractions with sulfate radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4457-4466.
- [7] YANG X, ROSARIO-ORTIZ F L, LEI Y, *et al.* Multiple roles of dissolved organic matter in advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11111-11131.
- [8] LIU F F, ZHAO J, WANG S, *et al.* Adsorption of sulfonamides on reduced graphene oxides as affected by pH and dissolved organic matter [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 85-93.
- [9] XU H, YAN M, LI W, *et al.* Dissolved organic matter binding with Pb(II) as characterized by differential spectra and 2D UV-FTIR heterospectral correlation analysis [J]. *Water Research*, 2018, 144: 435-443.
- [10] YANG B, WANG C, CHENG X, *et al.* Interactions between the antibiotic tetracycline and humic acid:

- examination of the binding sites, and effects of complexation on the oxidation of tetracycline [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117379.
- [11] NIU X Z, Busetti F, Langsa M, *et al.* Roles of singlet oxygen and dissolved organic matter in self-sensitized photo-oxidation of antibiotic norfloxacin under sunlight irradiation [J]. *Water Research*, 2016, 106: 214–222.
- [12] LI L, LI J, ZHU C, *et al.* Study of the binding regularity and corresponding mechanism of drinking water odorous compound 2-MIB with coexisting dissolved organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 115015.
- [13] YANG B, CHENG X, ZHANG Y, *et al.* Probing the roles of pH and ionic strength on electrostatic binding of tetracycline by dissolved organic matters; reevaluation of modified fitting model [J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2021, 8: 100133.
- [14] ZHANG Y, ZHANG L, LIANG X, *et al.* Competitive exchange between divalent metal ions [Cu(II), Zn(II), Ca(II)] and Hg(II) bound to thiols and natural organic matter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127388.
- [15] LI Y, BI E, CHEN H. Effects of dissolved humic acid on fluoroquinolones sorption and retention to kaolinite [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 178: 43–50.
- [16] WANG W, QI M, JIA X R, *et al.* Differential adsorption of zwitterionic PPCPs by multifunctional resins: the influence of the hydrophobicity and electrostatic potential of PPCPs [J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125023.
- [17] YANG B, WANG C, CHENG X, *et al.* Interactions between the antibiotic tetracycline and humic acid: examination of the binding sites, and effects of complexation on the oxidation of tetracycline [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117379.
- [18] WANG S, YUAN Y, BI E. The role of magnesium ion in the interactions between humic acid and tetracycline in solution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 354: 120344.
- [19] ZHAO X, HU Z, YANG X, *et al.* Noncovalent interactions between fluoroquinolone antibiotics with dissolved organic matter: a ¹H NMR binding site study and multi-spectroscopic methods [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 815–822.
- [20] JACIC J K, MILENKOVIC M R, BAJUK-BOGDANOVIC D, *et al.* The impact of ferric iron and pH on photo-degradation of tetracycline in water [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 433: 114155.
- [21] CHAUBEY B, NARWAL P, KHANDELWAL A, *et al.* Aqueous photo-degradation of flupyradifurone (FPD) in presence of a natural humic acid (HA): a quantitative solution state NMR analysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 405: 112986.
- [22] 杨波, 张永丽, 郭洪光. 腐殖酸与环丙沙星结合机制的多维光谱学解析研究 [J]. *化学学报*, 2021, 79(12): 1494–1501.
YANG Bo, ZHANG Yongli, GUO Hongguang. Multi-spectroscopic investigation on mechanism of binding interaction between humic acid and ciprofloxacin [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79(12): 1494–1501 (in Chinese).
- [23] WANG Y, WANG X J, LI Y, *et al.* Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123808.
- [24] 周合喜, 罗华瑞, 李华伟, 等. 化工园区废水处理过程中溶解性有机物变化特征 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(23): 80–87.
ZHOU Hexi, LUO Huarui, LI Huawei, *et al.* Variation characteristics of dissolved organic matter in wastewater treatment process of chemical industrial park [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(23): 80–87 (in Chinese).

作者简介: 朱卓宇(1999–), 男, 湖南郴州人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制。

E-mail: zhuoyu.zhu@foxmail.com

收稿日期: 2024-06-08

修回日期: 2024-07-01

(编辑: 李德强)