

何占伟, 刘国光, 刘海津, 等. 2011. 水体中不同形态氮对环丙沙星溶液光降解影响 [J]. 环境科学学报, 31(11): 2409–2415

He Z W, Liu G G, Liu H J, et al. 2011. The effect of different nitrogen forms on the photo-degradation of ciprofloxacin in water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(11): 2409–2415

水体中不同形态氮对环丙沙星溶液光降解影响

何占伟¹, 刘国光^{1,2,*}, 刘海津¹, 张楠¹, 王刚¹

1. 河南师范大学 化学与环境科学学院, 新乡 453007

2. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006

收稿日期: 2011-01-24

修回日期: 2011-03-10

录用日期: 2011-03-30

摘要:研究了在模拟自然光照条件下, 环丙沙星在水相中的光降解行为, 以及水中存在的无机氮对其光降解的影响。结果表明, 随着环丙沙星初始浓度的增加, 其光降解率逐渐降低; 水中溶解氧的含量会影响其光解速率, 水中溶解氧含量越高, 环丙沙星光解速率越小; 硝酸根对环丙沙星光降解起促进作用, 亚硝酸根起抑制作用, 铵根几乎没有影响。当环境 pE 值逐渐增加时, 无机氮的形态经历了由 NH_4^+ 到 NO_2^- , 再到 NO_3^- 的变化, 相应地, 环丙沙星的光降解速率先减小后增大。当硝酸根和铵根共存时, 两者相互之间不会产生影响; 当亚硝酸根和硝酸根共存时, 环丙沙星的降解率小于理论降解率, 说明亚硝酸根的存在抑制了硝酸根对环丙沙星光降解的促进作用。

关键词: 环丙沙星; 光降解; 不同形态氮

文章编号: 0253-2468(2011)11-2409-07

中图分类号: X131

文献标识码: A

The effect of different nitrogen forms on the photo-degradation of ciprofloxacin in water

HE Zhanwei¹, LIU Guoguang^{1,2,*}, LIU Haijin¹, ZHANG Nan¹, WANG Gang¹

1. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007

2. Faculty of Environment Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006

Received 24 January 2011;

received in revised form 10 March 2011;

accepted 30 March 2011

Abstract: This paper investigated the photo-degradation performance of Ciprofloxacin (CFX) under simulated solar irradiation and the effect of inorganic nitrogen in water. The results showed that the photo-degradation rate decreased with the increase of initial concentration of CFX and dissolved oxygen. Nitrate accelerated the photo-degradation rate whereas nitrite inhibited it, and ammonium had little effect on it. Along with the increase of pE value, nitrogen form changed from NH_4^+ to NO_2^- or NO_3^- , the photo-degradation rate of CFX decreased at the beginning and increased afterwards. The experiments showed that there was no interaction between NH_4^+ and NO_3^- . When NO_3^- and NO_2^- coexisted, the photo-degradation rate of CFX was lower than the theoretic rate, which indicated that the facilitation of NO_3^- was inhibited because of the existence of NO_2^- .

Keywords: ciprofloxacin; photo-degradation; different nitrogen forms

1 引言(Introduction)

环丙沙星(CFX)是氟喹诺酮类抗生素的一种, 作为一种广谱抗生素, 它不但对革兰氏阴性菌有高度的抗菌活性, 还对葡萄球菌有良好的抗菌作用。因此, 环丙沙星除继续作为医药和兽药在使用外, 还被广泛应用到水产养殖业和农业中(Bongaerts *et al.*, 1993; Dodd *et al.*, 2005; Cardoza *et al.*, 2003)。研究发现, 环丙沙星可对人体产生中枢系统

毒性、肝肾毒性、血液系统毒性及光毒性(葛学成等, 2001), 也可使环境中的细菌对其产生抗性, 因此, 它在环境中的存在会对生态系统和人类健康构成潜在的危害(Halling-Sorensen *et al.*, 1998; Alonso *et al.*, 2001; Levy *et al.*, 2004; Kummerer *et al.*, 2004; Jin *et al.*, 2009)。

环丙沙星作为一种抗生素很难被生物降解, 通过污水处理厂很难将其完全去除(Kummerer, 2000; Al-Ahmad *et al.*, 1999; Hartmann *et al.*, 1999)。目

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2009ZX07211-005-03)

Supported by the Government Key Project of Water Pollution Controlling of China (No. 2009ZX07211-005-03)

作者简介: 何占伟(1985—), 男, E-mail: hezhanwei301@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: guoguangliu@263.net

Biography: HE Zhanwei(1985—), male, E-mail: hezhanwei301@163.com; * Corresponding author, E-mail: guoguangliu@263.net

前,环丙沙星已在地下水、地表水、医院废水、污水处理厂排放水中被检测到,浓度从 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级 (Watkinson *et al.*, 2007; Vieno *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2008; Larsson *et al.*, 2007; Tong *et al.*, 2009), 尤其是在一些特殊的水体中(如医院废水),环丙沙星的浓度可达到一般环境浓度的 5 ~ 2000 倍. 目前,人们主要通过各种不同的高级氧化法实现环丙沙星的降解,但有关其在自然条件下环境行为的研究还相对较少.

氮元素可以通过生物硝化和农业施肥的方式进入到环境水体当中,并以硝酸根和铵根离子的形式存在,有时也会有少量以亚硝酸根离子的形式存在. 研究表明,环境中的硝酸根能够在自然光照条件下产生羟基自由基等活性基团 (Mack *et al.*, 1999; Nelieu *et al.*, 2009), 而这些活性基团能够对水中的有机物产生氧化作用. 因此,研究环境中含氮离子对环丙沙星光降解的影响具有重要意义. 基于此,本文以氙灯模拟太阳光,研究环丙沙星在氙灯照射下的光降解行为,重点考察环丙沙星初始浓度、水中溶氧情况,以及水中硝酸根、亚硝酸根、铵根离子对环丙沙星光降解过程的影响,以期评价环丙沙星在水体中的环境行为提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂和仪器

试剂: 环丙沙星盐酸盐一水合物,纯度 > 98%; 硝酸钠、亚硝酸钠、硫酸铵、三乙胺、磷酸均为市售 AR 级试剂; 甲醇为 LC 级.

仪器: SGY-1 型多功能光化学反应仪; Waters1525-2998 高效液相色谱仪,色谱柱 C18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 150 mm), Waters, Massachusetts, USA; 500 W 氙灯.

2.2 实验装置与方法

称取 0.3856 g 环丙沙星盐酸盐一水合物,配成 100 mL 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,移取 0.5 mL 储备液,分别添加不同浓度的硝酸根、亚硝酸根和铵根溶液,配制成浓度为 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的环丙沙星水溶液,然后倒入光化学反应仪(图 1)中进行光照(500 W 氙灯),每隔一段时间取 1 次样,并用液相色谱测定环丙沙星的浓度. 液相操作条件: 流动相为甲醇与 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸溶液(用三乙胺调节到 $\text{pH} = 3$) 混合液(体积比 25 : 75),流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 20 μL ,温度 35°C ,检测波长 278

nm,外标法峰面积定量.

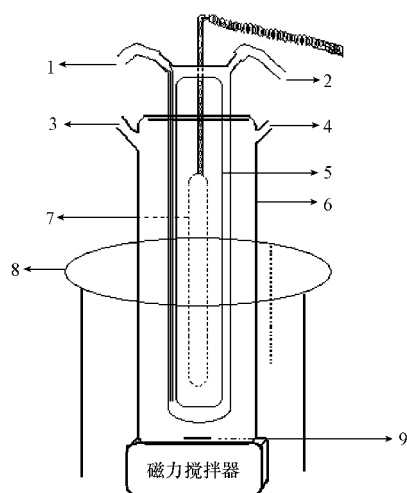


图 1 光化学反应装置(1. 冷却水进口, 2. 冷却水出口, 3. 取样口, 4. 通气口, 5. 石英冷却装置, 6. 反应装置, 7. 500 W 氙灯, 8. 三角支架, 9. 磁子)

Fig. 1 Scheme of the photoreactor (1. condensate water inlet, 2. condensate water outlet, 3. sample outlet, 4. aerates buccal, 5. water cooling quartz apparatus, 6. reaction equipment, 7. 500 W xenon lamp, 8. tripod, 9. magnetic stir bar)

3 实验结果 (Experimental results)

3.1 初始浓度对环丙沙星降解的影响

主要考察了不同初始浓度环丙沙星的光降解情况,并对不同浓度下环丙沙星的降解数据进行线性拟合,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,降解过程符合一级反应动力学方程. 当初始浓度为 0.25、0.03、0.02 和 0.01 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,环丙沙星 1 h 的降解速率常数分别为 0.00145、0.00921、0.01365 和 0.01896 min^{-1} , R^2 分别为 0.9960、0.9741、0.9921 和 0.9965. 在没有光照的条件下,环丙沙星基本上不会降解;而在光照条件下,1 h 内环丙沙星浓度会明显发生变化.

3.2 氧含量对环丙沙星降解的影响

在环丙沙星初始浓度为 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察了通氧气使溶解氧达到饱和、自然条件下(不通气)和只通氮气 3 种情况下,氧含量对环丙沙星降解的影响,结果如图 3 所示. 由图 3 可知,在没有光照只通氮气条件下,环丙沙星的浓度没有发生变化;当只通氧气时,环丙沙星的降解受到明显抑制,而只通氮气时则明显促进了环丙沙星的降解. 不通气体、通氧气、通氮气时的降解速率常数分别

为 0.01322、0.00718 和 0.03143 min^{-1} .

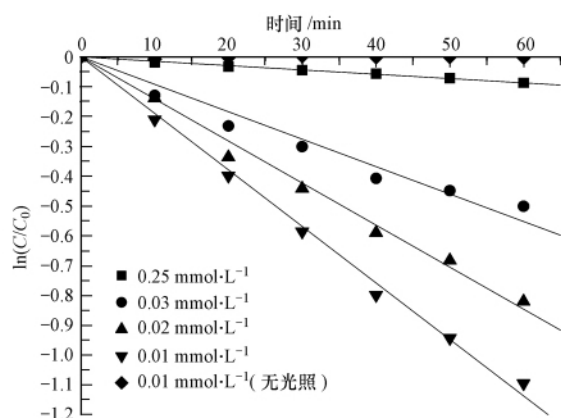


图2 不同初始浓度对环丙沙星降解的影响

Fig. 2 Photo-degradation effect of ciprofloxacin under different initial concentration

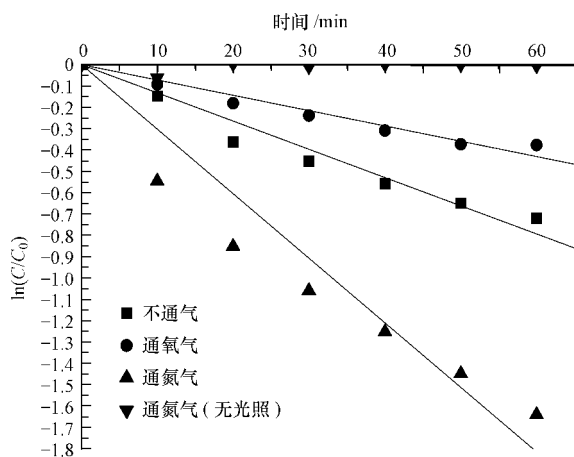


图3 溶解氧对环丙沙星降解的影响

Fig. 3 The effect of dissolved oxygen contents on the photo-degradation of ciprofloxacin

3.3 硝酸根浓度的影响

在环丙沙星初始浓度为 0.02 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察了水体中不同浓度硝酸根对环丙沙星光催化降解的影响(图4).由图4可知,当水体中加入硝酸根的浓度分别为 0、0.01、0.02、0.10 和 0.25 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,环丙沙星的降解速率常数分别为 0.01350、0.01549、0.01749、0.02036 和 0.02474 min^{-1} .

3.4 亚硝酸根浓度的影响

图5是不同亚硝酸根浓度下环丙沙星的光降解动力学曲线,其中,环丙沙星初始浓度为 0.02 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.从图5可以看出,随着亚硝酸根浓度的增加,环丙沙星的降解速率逐渐降低.当亚硝酸根

离子浓度分别为 0、0.02、0.10 和 0.25 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,环丙沙星的降解速率常数分别为 0.0130、0.01191、0.00879 和 0.00589 min^{-1} ,由此可知,亚硝酸根离子对环丙沙星光降解的抑制作用非常明显.

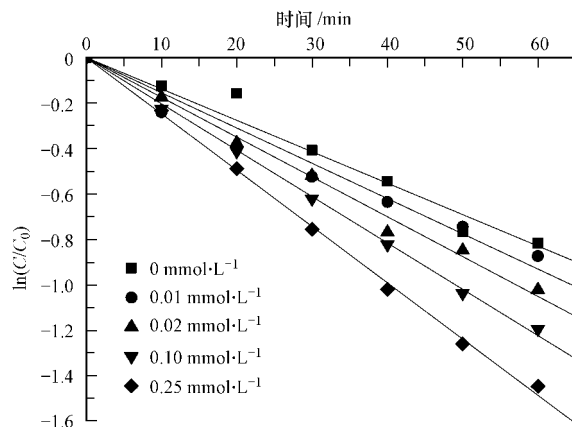


图4 不同浓度硝酸根对环丙沙星降解的影响

Fig. 4 The effect of NO_3^- concentration on the photo-degradation of ciprofloxacin

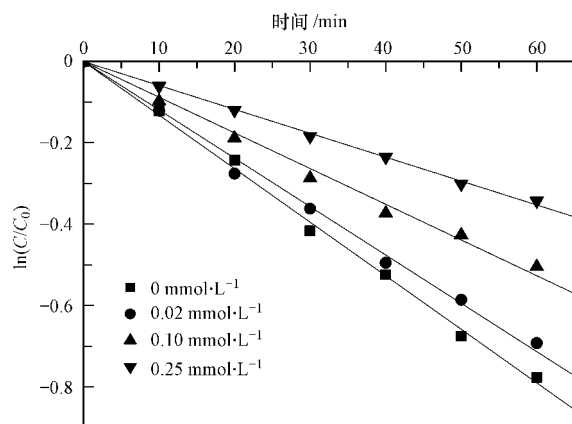


图5 不同浓度亚硝酸根对环丙沙星降解的影响

Fig. 5 The effect of NO_2^- concentration on the photo-degradation of ciprofloxacin

3.5 铵离子浓度的影响

环丙沙星初始浓度为 0.02 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,不同铵离子浓度下环丙沙星的光降解动力学曲线如图6所示.从图6可以看出,铵离子的加入对环丙沙星的光降解速率几乎没有影响.当铵离子浓度分别为 0、0.02、0.10 和 0.25 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,环丙沙星的降解速率常数分别为 0.01353、0.01311、0.01316 和 0.01379 min^{-1} .

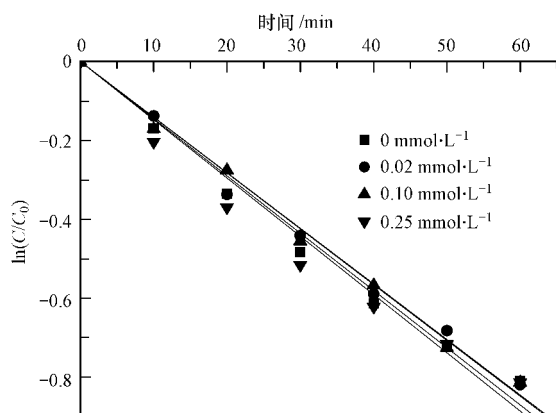
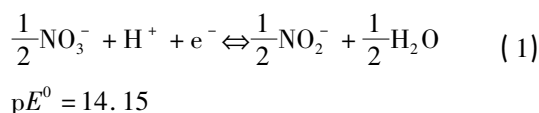
图6 NH_4^+ 投加量对环丙沙星降解的影响

Fig. 6 The effect of NH_4^+ concentration on the photo-degradation of ciprofloxacin

3.6 pE 值的影响

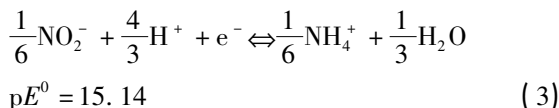
前面只研究了单一种类的无机氮对环丙沙星光降解的影响,但在实际水体中,无机氮通常是以多种形式共同存在的. 因此,研究在不同环境 pE (pE 用于衡量溶液接收或迁移电子的趋势,是氧化还原平衡体系电子浓度的负对数, $pE = -\lg E$, E 为氧化还原电位) 值条件下,无机氮的几种形式发生转换时对环丙沙星光降解的影响是非常必要的. 硝酸根与亚硝酸根的半反应如式(1)所示,其中, pE^0 为氧化态和还原态浓度相等时的 pE .



在 pH 等于 7 的条件下,可以得到:

$$pE = 7.15 + \lg \frac{[\text{NO}_3^-]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NO}_2^-]^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

亚硝酸根和铵根的半反应如式(3)所示.



在 pH 等于 7 的条件下,可以得到:

$$pE = 5.82 + \lg \frac{[\text{NO}_2^-]^{\frac{1}{6}}}{[\text{NH}_4^+]^{\frac{1}{6}}} \quad (4)$$

由公式(2)和(4)可得,在 pH 等于 7 的条件下,当 pE 值小于 5.82 时,氮元素主要以铵根离子的形式存在;当 pE 值在 5.82 ~ 7.15 之间时,主要以亚硝酸根离子的形式存在;当 pE 值大于 7.15 时,主要以硝酸根离子的形式存在. 在不同的 pE 值条件下,3 种无机氮之间的比例及相应的环丙沙星光降解反应速率常数如表 1 所示,其中,光解促进(抑制)率 η 的计算如式(5)所示. 由表 1 可知,在 pE 值从 5.64 到 7.68 的变化过程中,环丙沙星的降解速率常数先减小后增大.

$$\eta = \frac{k_i - k_0}{k_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中, k_0 为环丙沙星单独光照时的光解速率常数 (min^{-1}); k_i 为 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 存在时,环丙沙星光照时的光解速率常数 (min^{-1}),正值表示促进作用,负值表示抑制作用. 理论抑制率是由 3 种不同形态氮单独存在时的光解抑制率相加得到.

表 1 不同 pE 值对环丙沙星光降解的影响Table 1 The effect of different pE value on the photo-degradation of ciprofloxacin

pE 值	各种形态 N 的含量 / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)			降解速率常数 k / min^{-1}	理论抑制率	实际抑制率
	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+			
5.64	0	0.02	0.23	0.01200	8.97%	9.02%
5.82	0	0.125	0.125	0.00882	33.07%	33.13%
6.15	0.0125	0.2375	0	0.00675	26.16%	48.82%
7.15	0.125	0.125	0	0.00912	-15.85%	30.86%
7.68	0.23	0.02	0	0.01618	-68.84%	-22.67%

4 讨论(Discussion)

4.1 初始浓度对环丙沙星光降解的影响

由图 2 可知,环丙沙星的光降解符合表观一级反应动力学方程,并且浓度越小,降解速率越高. 这是由于初始浓度高的反应产生的光解产物也会增

多,这些反应产出可以吸收光子和环丙沙星形成竞争吸收,也可以消耗活性物种使活性物种与环丙沙星的碰撞几率降低(吴彦森等,2010)

4.2 溶解氧对环丙沙星光降解的影响

从图 3 可以看出,溶解氧含量越高,环丙沙星的光降解越慢. 环丙沙星在纯水中的光降解可以分为

两种途径,具体如图 7 所示. 这两种途径分别为: ①环丙沙星能够接受光子到达激发态(*CFX)进而发生直接光解; ②环丙沙星能够发生自敏化反应(Ge *et al.*, 2010), 即和水中的一些物质发生反应产生活性基团(Martinez *et al.*, 1998; Agrawal *et al.*, 2007; Araki *et al.*, 1998; Park *et al.*, 2002), 然后环丙沙星和这些活性基团反应进而降解. 当水体中含有氧气时, 达到激发态的环丙沙星分子可以把能量转移到基态 O_2 , 生成活性 O , 自身回到基态, 而生成活性 O 又可以氧化基态的环丙沙星, 使其降解(展漫军等, 2005). 反应①为直接降解, 反应②为自敏化降解. 通氮气时, 水体中几乎没有氧, 反应速率为环丙沙星的直接光解速率 k_1 ; 当通氧气时, 水体中存在大量的溶解氧, 可以猝灭激发态环丙沙星发生自敏化反应, 产生激发态的 *O_2 , 进而发生反应②, 反应速率为环丙沙星的自敏化光解速率 k_2 . 由于通氮气促进降解, 通氧气抑制降解, 根据实验结果推测得出: $k_1 > k_2$, 说明自敏化降解的发生减慢了环丙沙星在水中的光降解速率. 由此可知, 水中含氧量越高, 环丙沙星的降解速率越低.

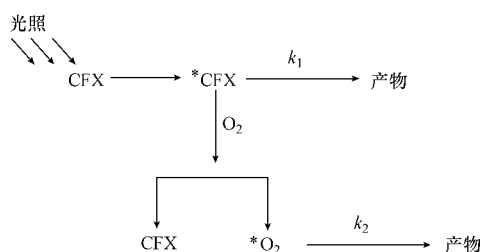
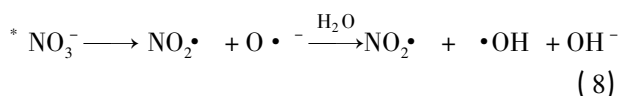
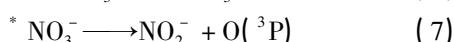


图 7 环丙沙星的两种光降解途径

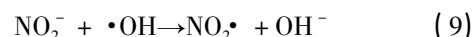
Fig. 7 Two photo-degradation pathways of ciprofloxacin

4.3 不同形态氮对环丙沙星光降解的影响

4.3.1 硝酸根离子的影响 从图 4 可以看出, 硝酸根能促进环丙沙星的光降解, 而且硝酸根的浓度越高, 降解速率越快. 这是由于硝酸根离子的最大吸收波长为 200 nm 和 310 nm, 因此, 在模拟自然光条件下, 硝酸根能够吸收光子, 具体如式(6)、(7)、(8)所示, 并产生羟基自由基和亚硝基等活性物质(Mack *et al.*, 1999; Nelieu *et al.*, 2009). 羟基自由基等活性物质可以和环丙沙星发生光氧化反应, 使其降解. 因此, 硝酸根的存在促进了环丙沙星光降解的速率.



4.3.2 亚硝酸根离子的影响 从图 5 可以看出, 亚硝酸根抑制了环丙沙星的光降解, 且浓度越高抑制作用越明显. 研究表明, 亚硝酸根可以猝灭水溶液中的羟基自由基(Mack *et al.*, 1999). 由于环丙沙星能够发生自身光敏化, 产生羟基自由基, 进而进行光氧化, 而亚硝酸根和羟基自由基反应生成了一种稳定化合物, 如式(9)、(10)所示. 因此, 光氧化的速率变慢, 导致光降解环丙沙星的速率降低.



4.3.3 铵根离子的影响 从图 6 可以看出, 铵根离子对环丙沙星的光降解没有影响. 这是由于铵根离子相对来说光稳定性比较好, 几乎没有吸收, 既不会吸收光产生活性基团, 也不会和环丙沙星自敏化产生的活性基团反应, 也不会和环丙沙星有竞争吸收, 因此, 铵根离子的加入对环丙沙星的光降解没有影响.

4.4 pE 值对环丙沙星光降解的影响

如表 1 所示, 在 pE 值从低到高的变化过程中, 环丙沙星的降解速率常数先减小后增大. 这是由于在不同 pE 值条件下, 无机氮的存在形态不同, 进而引起光反应机理不同所造成的. 从上述研究可知, 硝酸根离子对环丙沙星的光降解起促进作用, 亚硝酸根离子起抑制作用, 而铵根离子对环丙沙星的光降解没有影响. 从表 1 还可以看出, 随着亚硝酸根离子增多, 铵根离子减少(pE 值从 5.64 到 6.15 时), 对环丙沙星光降解的抑制效果越来越明显; 随着亚硝酸根离子减少, 硝酸根离子增多(pE 值从 6.15 到 7.68 时), 对环丙沙星的促进效果越来越明显, 这一点和本文前面所研究的规律相符合. 比较理论抑制率和实际抑制率可知, 当铵根离子和亚硝酸根离子共存时, 理论抑制率和实际抑制率几乎相等, 说明亚硝酸根离子和铵根离子之间没有相互影响. 而当硝酸根离子和亚硝酸根离子共存时, 环丙沙星的实际光降解明显比理论光降解要慢. 这是由于亚硝酸根离子不仅猝灭了环丙沙星自身光敏化产生的羟基自由基, 而且猝灭了硝酸根离子光敏化产生的羟基自由基.

5 结论(Conclusions)

1) 环丙沙星在光照条件下可以发生光解, 其反

应符合表观一级反应动力学方程. 环丙沙星的初始浓度对其光解速率有影响, 初始浓度越大, 光降解率越低.

2) 环丙沙星在光照条件下不仅会发生直接降解, 也可以发生自身光敏化降解. 水中的溶解氧能够与激发态的环丙沙星反应, 导致光敏化现象增强而直接光解的反应速率降低. 氮气为饱和气体时环丙沙星的光解速率大于氧气为饱和气体时的速率, 说明环丙沙星的直接光降解反应速率大于光敏化反应速率.

3) 溶液中硝酸根离子对环丙沙星光降解起促进作用, 亚硝酸根离子起抑制作用, 铵根离子没有影响.

4) 当亚硝酸根离子和铵根离子共存时, 两者相互不起作用; 当亚硝酸根离子和硝酸根离子共存时, 亚硝酸根离子能够与硝酸根离子光敏化产生的羟基自由基反应, 生成不活泼物质, 抑制了硝酸根离子光敏化降解环丙沙星.

责任作者简介: 刘国光 (1963—), 理学博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为: 环境化学, 水中污染物治理与环境行为. 目前已在国内外学术刊物上发表研究论文 130 余篇, 其中, 被 SCI、EI 收录 50 余篇; 出版著作 2 部. E-mail: guoanguangliu@263.net.

参考文献 (References):

- Agrawal N, Ray R S, Farooq M, *et al.* 2007. Photosensitizing potential of ciprofloxacin at ambient level of UV radiation [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 83(5): 1226–1236
- Al-Ahmad A, Daschner F D, Kummerer K. 1999. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 37(2): 158–163
- Alonso A, Sanchez P, Martinez J L. 2001. Environmental selection of antibiotic resistance genes [J]. *Environmental Microbiology*, 3(1): 1–9
- Araki T H, Kitaoka H. 1998. ESR detection of free radical and active oxygen species generated during photolysis of fluoroquinolones [J]. *Chem Pharm Bull*, 46(6): 1021–1026
- Bongaerts G P, Hoogkamp-Korstanje J A. 1993. In Vitro activities of BAY Y3118, ciprofloxacin, ofloxacin, fleroxacin against gram-positive and gram-negative pathogens from respiratory tract and soft tissue infections [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 37(9): 2017–2019
- Cardoza L A, Almeida V K, Carr A, *et al.* 2003. Separations coupled with NMR detection [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10): 766–775
- Dodd M C, Shah A D, Von Gunten U, *et al.* 2005. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: Reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways [J]. *Environ Sci Technol*, 39(18): 7065–7076
- Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* 2010. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. *Environ Sci Technol*, 44(7): 2400–2405
- 葛学成, 曹生喜. 2001. 对 642 例环丙沙星不良反应的分析 [J]. *宁夏医学杂志*, 23(10): 632–633
- Ge X C, Cao S X. 2001. Adverse effects associated with ciprofloxacin: analysis of 642 cases [J]. *Ningxia Medical Journal*, 23(10): 632–633 (in Chinese)
- Halling-Sorensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P F, *et al.* 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—A review [J]. *Chemosphere*, 36(2): 357–393
- Hartmann A, Golet E M, Gartiser S. 1999. Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in German hospital wastewater [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 36(2): 115–119
- 金彩霞, 陈秋颖, 刘军军, 等. 2009. 两种常用兽药对作物发芽的生态毒性效应 [J]. *环境科学学报*, 29(3): 619–625
- Jin C X, Chen Q Y, Liu J J, *et al.* 2009. The eco-toxicological effect of two common veterinary drugs on crop germination [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(3): 619–625 (in Chinese)
- Kummerer K. 2004. Resistance in the environment [J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54(2): 311–320
- Kummerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test [J]. *Chemosphere*, 40(7): 701–710
- Larsson D G, de Pedro C, Paxeus N. 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3): 751–755
- Levy S B, Marshall B. 2004. Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses [J]. *Nat Med*, 10: 122–129
- Mack J, Bolton J R. 1999. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology (A: Chemistry)*, 128(1/3): 1–13
- Martinez L J, Sik R H, Chignell C F. 1998. Fluoroquinolone antimicrobials: Singlet oxygen, superoxide and phototoxicity [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 67(4): 399–403
- Martins A F, Vasconcelos T G, Henriques D M, *et al.* 2008. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study [J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 36(3): 264–269
- Nelieu S, Perreau F, Bonnemoy F, *et al.* 2009. Sunlight nitrate-induced photodegradation of chlorotoluron: Evidence of the process in aquatic mesocosms [J]. *Environ Sci Technol*, 43(9): 3148–3154
- Park H R, Kim T H, Bark K M. 2002. Physicochemical properties of quinolone antibiotics in various environments [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 37(6): 443–460
- Tong L, Li P, Wang Y, *et al.* 2009. Analysis of veterinary antibiotic

- residues in swine waster and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS [J]. *Chemosphere*, 74(8): 1090-1097
- Vieno N M, Harkki H, Tuhkanen T, *et al.* 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in pilot-scale drinking water treatment plant [J]. *Environ Sci Technol*, 41 (14): 5077-5084
- Watkinson A J, Murby E J, Constanzo S D. 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling [J]. *Water Research*, 41 (18): 4164-4176
- 吴彦森, 余焱, 袁海霞, 等. 2010. 水溶液中对叔辛基酚的紫外光降解研究 [J]. *中国环境科学*, 30(10): 1333-1337
- Wu Y S, Yu Y, Yuan H X, *et al.* 2010. UV photodegradation of p-tert-octyl phenol(4-OP) in water [J]. *China Environmental Science*, 30 (10): 1333-1337 (in Chinese)
- 展漫军, 杨曦, 杨洪生, 等. 2005. 天然水体腐殖质对双酚 A 光降解影响的研究 [J]. *环境科学学报*, 25(6): 816-820
- Zhan M J, Yang X, Yang H S, *et al.* 2005. Study on the effect of natural aquatic humic substances on the photodegradation of bisphenol A [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(6): 816-820 (in Chinese)