

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.029

## 水环境中抗生素的光降解研究进展\*

黄宏\*\* 李圆杏 杨红伟

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海, 201306)

**摘要** 抗生素的大量使用已经成为了全球环境问题. 由于其在环境水体中难以被微生物降解, 且能导致细菌抗药性越来越受到关注. 光降解是污染物在水环境中非常重要的非生物降解途径. 本文介绍了水环境中抗生素的直接、间接和自敏化光降解动力学, 着重阐述了抗生素的光降解过程的影响因素、降解产物和可能降解途径等最新研究成果, 指出抗生素光降解产物的分离提取与结构鉴定, 以及预测抗生素降解过程的动力学模型构建将成为今后主要的研究方向和趋势.

**关键词** 抗生素, 光降解, 影响因素, 降解路径.

近年来, 抗生素对公共健康和水生环境潜在的不利影响, 包括水生毒性、致病菌的抗药性、遗传毒性和内分泌干扰活性等受到了广泛关注<sup>[1]</sup>. 全球范围内地表水和地下水体中抗生素药物的不断被检出, 表明了常规水处理技术不能彻底去除水中的抗生素. 抗生素在环境中会发生一系列降解反应, 主要包括生物降解和非生物降解<sup>[2]</sup>. 而光降解是污染物在水环境中非常重要的非生物降解途径之一.

前人在抗生素光降解方面开展了大量研究, 本文拟对抗生素光降解过程的影响因素、降解途径及机理的相关研究进行综述, 以期深入了解抗生素药物的光降解行为, 进而为该类污染物的环境化学行为和污染控制研究提供依据.

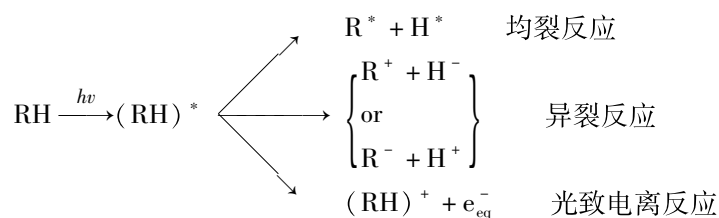
### 1 抗生素的光降解动力学

抗生素在水中发生的光降解, 其反应机理主要在于抗生素分子吸收光能变成激发态从而引发各种反应. 抗生素的光化学转化可分为直接光解和间接光解过程.

#### 1.1 直接光降解动力学

直接光降解是指化合物分子吸收光子的能量跃迁至激发单重态后发生反应转化为产物. 激发单重态也可以通过系间窜跃产生激发三重态, 激发三重态发生均裂、异裂、光致电离, 产生的微粒和周围介质直接发生反应. 这类反应是天然水系统中发生的最简单的光化学过程<sup>[3]</sup>.

抗生素直接光解的过程可用下列方程式表示<sup>[4]</sup>:



#### 1.2 间接光降解动力学

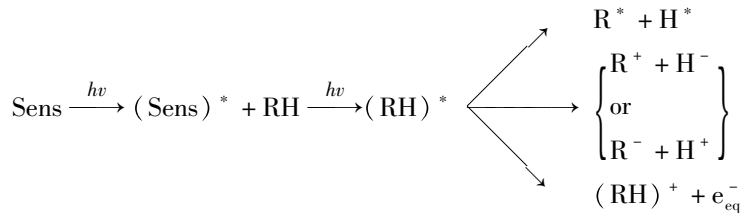
间接光降解是由另外一个化合物吸收光子(敏化剂), 然后将能量转移给目标化合物而引起的分解反应. 间接光降解包括光敏化降解和光诱导降解. 前者为激发供体(光敏剂)把激发能量传递给受体分子(目标化合物), 目标化合物即可进行光化学转化; 后者是目标化合物同光化学过程生成的中间体进行反应而降解的过程.

2013 年 2 月 28 日收稿.

\* 上海市教委创新项目(12YZ128); 上海市教委高校第五期海洋环境工程重点学科(J50702); 上海市科委项目(10230502900)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: hhuang@shou.edu.cn

抗生素光敏化过程如下<sup>[5]</sup>:



间接光降解与直接光降解一样,在天然水体中也是普遍存在的,正是因为间接光降解的存在,使得环境中一些不能发生光降解的抗生素等污染物也发生光化学降解.

### 1.3 自敏化光降解动力学

自敏化光降解是一种比较特殊的光转化过程,化合物通过系间窜跃成为激发三线态,然后将能量转移给基态<sup>3</sup>O<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>O,产生ROS,ROS继而氧化基态的化合物发生自敏化光解,产生光解产物<sup>[6]</sup>.可以通过以下公式估算<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和·OH参与的自敏化光降解对有机污染物去除的贡献率<sup>[7]</sup>:

$$R_{1\text{O}_2} = \frac{K_{1\text{O}_2(\text{pw})}}{K_{\text{pw}}} = \frac{K_{\text{pw} + \text{HOCH}(\text{CH}_3)_2} - K_{\text{pw} + \text{NaN}_3}}{K_{\text{pw}}} \quad (1)$$

$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{K_{\cdot\text{OH}(\text{pw})}}{K_{\text{pw}}} = \frac{K_{\text{pw}} - K_{\text{pw} + \text{HOCH}(\text{CH}_3)_2}}{K_{\text{pw}}} \quad (2)$$

式中, $K_{\text{pw}}$ 、 $K_{\text{pw} + \text{HOCH}(\text{CH}_3)_2}$ 和 $K_{\text{pw} + \text{NaN}_3}$ 分别为纯水中、纯水中添加异丙醇、纯水添加NaN<sub>3</sub>时有机化合物的光降解速率常数; $K_{1\text{O}_2(\text{pw})}$ 和 $K_{\cdot\text{OH}(\text{pw})}$ 为<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和·OH参与的自敏化光降解速率常数.

研究抗生素类药物在不同介质,特别是水环境中的光化学转化具有十分重要的意义,通过这些研究可以更清楚地了解其降解机制和光致毒性机制,同时为这些抗生素药物的污染控制和消减提供理论基础<sup>[8]</sup>.

## 2 影响抗生素光降解动力学的因素

由于光降解主要发生在表层水体,所以天然水环境中存在的各种条件都能影响光降解,光反应也就受到许多因素的控制.光照、溶液介质、酸度及金属离子作用等均在研究范围之内,光敏剂作为能够引发光反应的关键物质,对降解速率的影响也很重要.因而,目前的研究大多是针对参与光化学的反应物质、反应历程、反应速率、生成产物及其对环境的影响等方面.

### 2.1 不同光强的影响

光照是发生光降解反应的前提,光源的变化能引起波长范围、光能量以及光强等多方面的差异.天然环境的日光照射指波长处于290—760 nm之间的可见光及紫外光<sup>[9]</sup>.在自然光下进行的研究更接近于真实自然条件下有机化合物的光降解规律,但由于实验周期长,光强随时间或天气的变化等多种原因,实验的真实性难以保证.目前进行光化学研究多以人工模拟光源代替天然日光,采用光源不同,光降解的结果差别也很大.表1给出了不同光强对抗生素光降解的影响情况.

表1 不同光强对一些抗生素光降解的影响

Table 1 The effect of different light intensity on photodegradation of some antibiotics

抗生素	光强	半衰期/min	文献
四环素 (tetracycline)	晴天正午	5.87	[10]
	多云正午	10.98	
	阴天正午	19.04	
格尔德霉素 (geldanamycin)	1500 ± 500 lx	268	[11]
	3000 ± 500 lx	120	
	4500 ± 500 lx	67	

### 2.2 pH 的影响

水环境的酸碱度对抗生素的光降解通常有着比较显著的影响,降解机理的不同,可能对光解起着促进或抑制的作用.另一方面,光化学反应产生的中间产物和最终产物,也可能改变水环境的pH,进而对光降解过程产生影响.表2列出了一些抗生素的光降解过程受pH影响的情况.

表 2 pH 对抗生素光降解过程的影响

Table 2 The effect of pH on photodegradation of some antibiotics

抗生素	pH	半衰期/min	文献
四环素(tetracycline)	3.0	104.0	[12]
	5.0	76.0	
	7.0	61.8	
土霉素(oxytetracycline)	3.0	72.1	[12]
	5.0	39.1	
	7.0	58.2	
金霉素(chlortetracycline)	3.0	46.8	[12]
	5.0	42.7	
	7.0	43.8	
恶唑烷酮类(oxazolidinone)	4.92	16.17	[13]
	6.20	15.07	
	11.0	16.67	
红霉素(erythromycin)和罗红霉素(roxithromycin)	6.3	70	[14]
	7.5	30	
	8.5	80	

综上,pH 对不同种类抗生素环境光化学行为的影响没有统一的规律,其本质在于,不同离解形式的抗生素分子,其吸收光谱不同,光解量子产率( $\Phi$ )也存在差异,从而导致其光解速率常数的变化。

### 2.3 天然溶解性有机物(DOM)的影响

淡水中的代表性 DOM 是腐殖酸(HA),前人大量的研究工作中,既有 HA 作为光敏剂促进污染物光降解的报道<sup>[15]</sup>,也有 HA 作为光掩蔽剂或自由基捕获剂而抑制污染物光降解的报道<sup>[16]</sup>.表 3 总结了 HA 对一些典型抗生素的光降解影响。

表 3 腐殖酸对一些典型抗生素的光降解影响

Table 3 The effect of HA on photodegradation of some antibiotics

抗生素	光源	对光降解的影响	文献
利奈唑酮(linezolid)	UV-vis ( $\lambda > 200$ nm)	抑制	[13]
加替沙星(gatifloxacin)	氙灯 + 290 nm 滤光片, $\lambda > 290$ nm)	抑制	[17]
甲砜霉素(thiamphenicol)和 氟甲砜霉素(florfenicol)	UV-vis ( $\lambda > 200$ nm)	抑制	[18]
	模拟日光( $\lambda > 290$ nm)	促进	
磺胺嘧啶(sulfapyridine)	模拟日光	促进	[19]
沙拉沙星(sarafloxacin)	UV-vis ( $\lambda > 200$ nm)	抑制	[18]
阿莫西林(amoxicillin)	太阳光	促进	[20]
洁霉素(lincomycin)	太阳光	促进	[15]
硝基咪唑(nitroimidazole)	UV-vis ( $\lambda > 200$ nm)	抑制	[21]

### 2.4 硝酸盐及亚硝酸盐的影响

硝酸盐与亚硝酸盐广泛存在于天然水环境中,是水体中羟基自由基的主要来源.天然水体中  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  的化学性质稳定,但光化学性质不稳定.其直接光解产生多种活性中间体,是天然水体中  $\cdot\text{OH}$  的重要来源之一.激发态  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  诱导多种光化学反应,如氧化、硝化、亚硝化反应.尤其是对那些生物降解性能较差的污染物<sup>[22]</sup>作用更加明显。

Zafiriou 等<sup>[23-24]</sup>证实水体中的  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  均具有光化学活性.  $\text{NO}_2^-$  的紫外吸收带在 205 nm、360 nm 处<sup>[25]</sup>,  $\text{NO}_3^-$  的紫外吸收带在 200 nm、310 nm 处<sup>[26-27]</sup>.阳光辐射下可降解生成氮氧化物( $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ )和羟基( $\cdot\text{OH}$ )等活性物质,从而显著影响着碳、氮和重金属的生物地球化学循环。

$\text{NO}_2^-$  是良好的  $\cdot\text{OH}$  清除剂, $\text{NO}_3^-$  浓度高时,清除效果更明显.在用  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  处理有机废水过程中,当富含  $\text{NO}_3^-$  的水中有机物为  $\cdot\text{OH}$  的弱清除剂且浓度较低时,  $\text{NO}_2^-$  对  $\cdot\text{OH}$  的清除作用不容忽视<sup>[28]</sup>.在不同的反应体系中,硝酸盐与亚硝酸盐的作用也存在着一定的差异性(表 4)。

表 4 硝酸盐及亚硝酸盐对一些典型抗生素的光降解影响

Table 4 The effect of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  on photodegradation of some antibiotics

抗生素	$\text{NO}_3^- / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NO}_2^- / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	对光降解的影响	文献
环丙沙星(ciprofloxacin)	0.0125	0.0375	降解速率常数( $10^{-3}$ )/ $\text{min}^{-1}$	6.75
	0.125	0.125		9.12
	0.23	0.02		16.18
加替沙星(gatifloxacin)	0.01	无	降解速率常数( $10^{-3}$ )/ $\text{min}^{-1}$	1.38
	0.02	无		1.25
	0.03	无		1.04
洁霉素(lincomycin)	有	无	促进	[15]
利奈唑酮(linezolid)	有	无	抑制	[13]
阿莫西林(amoxicillin)	有	无	无影响	[20]

### 3 抗生素的光降解产物及路径

进入到环境中的抗生素发生降解反应,其代谢及降解产物相比于母体抗生素,往往活性降低,但毒性可能会增强<sup>[2]</sup>. 目前研究中的鉴定手段一般为各种质谱,包括 GC/MS 与 LC/MS(三重四极杆质谱、飞行时间质谱和离子阱质谱). 按反应类型抗生素光降解可以分为光氧化、光还原、光水解、光异构化、分子重排、光核取代等<sup>[4]</sup>.

李菊<sup>[30]</sup>等利用液相色谱/质谱联用技术分离鉴定盐酸洛美沙星的两个光降解杂质,并化学合成了两个化合物,通过数据对比,确定这两个光降解杂质的分子结构为, ( $\pm$ )-1-乙基-6,8-二氟-1,4-二氢-7-(3-甲基-1-哌嗪基)-4-氧代喹啉和 ( $\pm$ )-1-乙基-6-氟-8-氯-1,4-二氢-7-(3-甲基-1-哌嗪基)-4-氧代喹啉-3-羧酸,从而推断盐酸洛美沙星可能的光降解过程(图1).

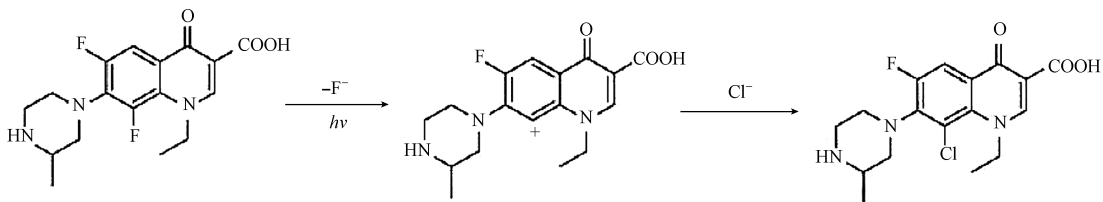


图 1 盐酸洛美沙星可能的光降解化学过程

Fig. 1 The possible photodegradation process of lomefloxacin hydrochloride

杨凯<sup>[13]</sup>等考察了两种不同光源照射下,噁唑烷酮类抗生素发生脱氟、脱氢、光致水解、光氧化等光化学反应过程<sup>[31-32]</sup>(图2). 在 UV-vis 光照下,利奈唑酮脱氟生成的最主要光解产物 I ( $t_R = 35.60 \text{ min}$ ), 光致水解生成了产物 III ( $t_R = 22.83 \text{ min}$ );而在模拟日光照射下则检测到了产物 I'和产物 II. 光源或光强不同,光解产物也有所不同.

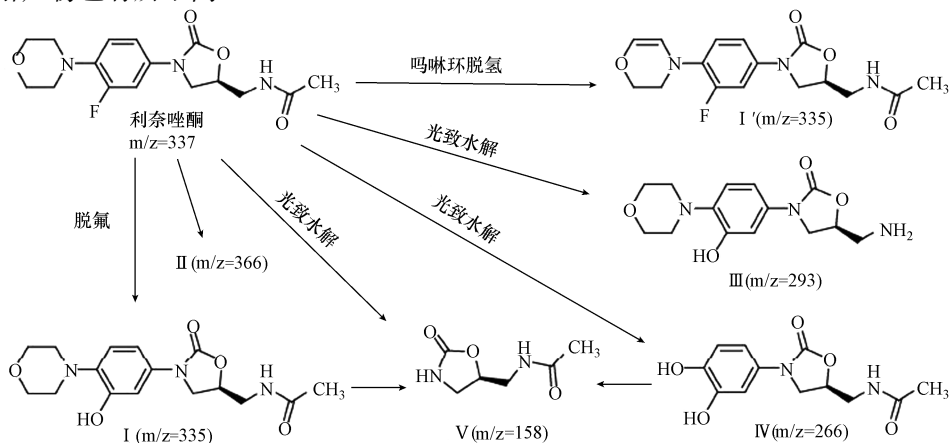


图 2 UV-vis 和模拟日光照射下纯水中利奈唑酮的光解产物与路径

Fig. 2 Products and photolysis pathways of linezolid under UV-light and solar simulator

Raphael 等<sup>[33]</sup>研究了水环境中土霉素的光解产物及路径,发现土霉素在光照射下,由于 N—C 较低的键能,以 P1、P2 为中间产物,脱去 N—甲基和氨基生成产物 P3;Dalmázio 等<sup>[34]</sup>进一步研究得出 P3 继续降解脱去羟基得到产物 P4;Zhan 等<sup>[35]</sup>更进一步的研究可知,P4 随后脱去 N—甲基得到产物 P5,而 P6 则是由  $\cdot\text{OH}$  取代了土霉素苯环上的 1 个 H 生成,随后更近一步脱去 1 个—CN 1 个—NH<sub>2</sub> 得到产物 P7(图 3)。

葛林科<sup>[18]</sup>等基于母体化合物的分子结构、可能的化学键断裂方式以及质谱图碎片解析,推断降解产物的分子结构,研究了甲砒霉素和氟甲砒霉素光降解过程.甲砒霉素和氟甲砒霉素在 UV-vis ( $\lambda > 200 \text{ nm}$ ) 照射下,可以发生自敏化光氧化、光致水解、脱氯及氯化等光化学反应;在模拟日光 ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) 照射下,两种抗生素可以发生腐殖酸(HA)敏化的光降解,通过<sup>1</sup>O<sub>2</sub>氧化生成一系列产物(图 4)。

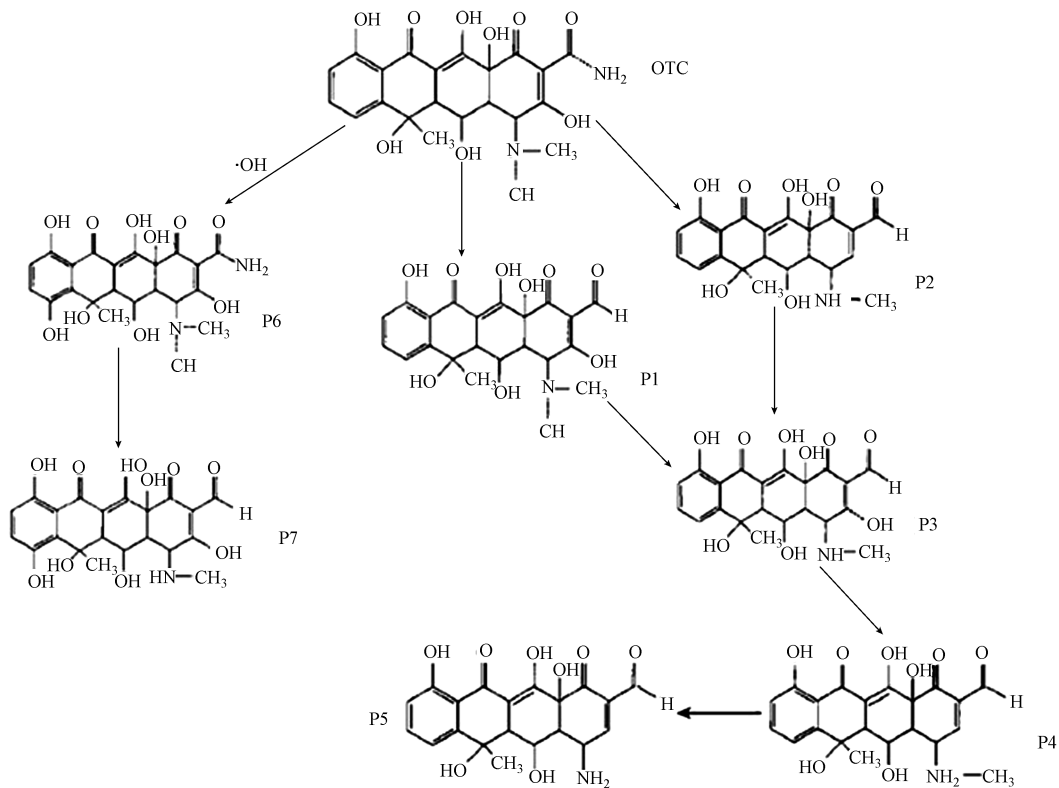


图 3 被提及的水环境中土霉素的光降解路径

Fig. 3 Proposed photodegradation pathway of OTC in aqueous environment

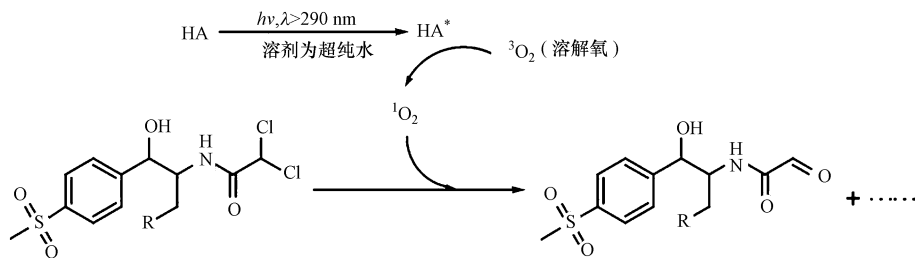


图 4 甲砒霉素(R = OH)和氟甲砒霉素(R = F)的间接光解路径

Fig. 4 Indirect photolysis path of Thiamphenicol (R = OH) and fluorine thiamphenicol (R = F)

#### 4 抗生素光降解反应动力学模型构建

鉴于水环境中抗生素的种类和数目众多,单靠实验的手段逐个研究这些化合物的光化学行为,难以满足抗生素类污染物在环境中的迁移转化和归趋的客观需要.因此,建立反应动力学模型来预测抗生素及其降解副产物对于抗生素光降解过程的研究十分必要。

按化学反应的不同特点和不同应用要求,常用的动力学模型有基元反应模型、分子反应模型以及经

验模型 3 种. 目前, 国内外有关抗生素光降解的反应动力学模型构建方面的研究很少. Liu<sup>[36]</sup> 在研究降解城市废水中的 13 种氟喹诺酮、大环内酯物和林可胺类抗生素时, 应用模型描述了痕量污染物和水溶解有机质同时发生的降解情况, 其中水溶解有机质的浓度是相对变化并且小于允许排放浓度. 该数学模型是建立在假设水溶解有机质的发色团可以被分成两个以上明显不同的官能团的基础上. 模型预测的  $\Delta C/C_0$  vs.  $\Delta A/A_0$  和  $\Delta C/C_0$  vs.  $\Delta F/F_0$  与实验测定值有很好的 consistency.

Wei<sup>[37]</sup> 等人第一次尝试通过电离化合物得到的不同的解离物种来五分光解产物和机制. 根据大部分抗生素能被电离, 并在水生环境可能有不同的分离形式, 提出推测: 不同的解离物种有不同的光解动力学及光解产物, 随后作者采用环丙沙星 (CIP) 来检验这一假设. 模拟的阳光实验和矩阵计算每个分解物种区分光解反应 ( $H_4CIP^{3+}$ 、 $H_3CIP^{2+}$ 、 $H_2CIP^+$ 、 $HCIP^0$ 、 $CIP^-$ ). 结果证明, 5 种分解物有不同的光解动力学和产品,  $H_4CIP^{3+}$  主要发生哌嗪环的逐步裂解, 而  $H_2CIP^+$  主要发生脱氟. 对于  $H_3CIP^2$ 、 $HCIP^0$  和  $CIP^-$  来说, 主要光解途径是氧化. 通过密度泛函理论, 阐明了 5 种物种在激发三重态的脱氟作用机理: 所有 5 种都可以与氢氧根离子 ( $OH^-$ ) 反应发生脱氟, 形成羟基化产物, 同时  $H_2CIP^+$  可以同时进行 C—F 键裂解产生以 F—碳原子为中心的自由基.

## 5 展望

面对日益严重的抗生素污染, 虽然研究者们已经针对抗生素药物的环境光化学行为开展了许多研究, 但是这些工作仍不能满足抗生素类污染物的环境化学行为及污染控制研究的需要. 对于抗生素的光化学降解行为, 非常有必要深入开展以下几个方面研究: (1) 抗生素降解产物的鉴定, 目前对于抗生素降解产物的鉴定, 一般采用质谱, GC/MS 和 LC/MS (三重四极杆质谱、飞行时间质谱和离子阱质谱). 但质谱很难区别各种同分异构体, 而异构体空间排布的不同可能导致毒性差异. 另外对降解产物的准确鉴定需要标准品比对, 并用核磁共振仪 (NMR) 确证. (2) 降解产物的分离与提取, 样品前处理是进行仪器分析测定的前提, 部分具有强极性的降解副产物可能很难被萃取出来, 而极性相近的物质又很难分离开, 这些都影响着产物的准确鉴定. (3) 降解反应动力学模型构建研究, 水环境中抗生素的种类和数目众多, 很难用实验的手段逐个研究它们的光化学过程. 基于抗生素降解实验研究数据, 采用各种水质参数构建反应动力学模型尝试预测抗生素光降解的过程十分紧迫.

## 参 考 文 献

- [1] Keisuke Ikehata, Naeimeh Jodeiri Naghashkar, Mohamed Gamal El-Din. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes; A review [J]. Science and Engineering, 2006, 28: 353-414
- [2] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展 [J]. 应用生态学报, 2012, 23 (8): 2300-2308
- [3] 林志峰. 海水中石油的光化学降解研究 [D]. 中国海洋大学硕士学位论文, 2008
- [4] 孙晓春. 两种农药在海水中的光化学降解研究 [D]. 中国海洋大学硕士学位论文, 2008
- [5] 刘毅华. 三唑酮的水环境化学行为研究 [D]. 湖南农业大学硕士学位论文, 2005
- [6] 陈超, 赵倩, 封莉, 等. 酰胺咪嗪光降解效能与机制及其影响因素研究 [J]. 环境科学, 2012, 33 (12): 4340-4345
- [7] Boreen A L, Edlund B L, Corner J B, et al. Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42 (15): 5492-5498
- [8] 靳航标, 刘延湘, 叶杨龙. 长江水体分散颗粒物对对乙酰氨基酚光降解的影响 [J]. 环境化学, 2013, 32 (1): 48-53
- [9] Ilho Kim, Naoyuki Yamashita, Hiroaki Tanaka. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments [J]. Chemosphere, 2009, (77): 518-525
- [10] 胡学香, 陈勇, 聂玉伦, 等. 水中四环素类化合物在不同光源下的光降解 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (6): 2465-2469
- [11] 丁维民, 李眉, 李桂玲, 等. 格尔德霉素溶液光降解动力学的研究 [J]. 药物分析杂志, 2007, 27 (6): 867-869
- [12] 朱向东, 王玉军, 孙瑞娟, 等. 溶液酸度对四环素类物质光降解和光催化降解速率的影响 [J]. 生态与农村环境学, 2012, 28 (6): 742-745
- [13] 杨凯, 葛林科, 那广水, 等. 水中喹啉酮类抗生素利奈唑酮的光化学行为 [J]. 科学通报, 2012, 57 (26): 2469-2474
- [14] 肖建, 刘林梅, 邹世春. 水环境中红霉素和罗红霉素抗生素光降解的研究 [J]. 广州化学, 2008, 33 (2): 1-5, 12
- [15] Andreozzi R, Canterino M, Lo Giudice R, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation [J]. Water Res, 2006, 40: 630-638
- [16] 贺德春, 许振成, 吴根义, 等. 四环素类抗生素的环境行为研究进展 [J]. 动物医学进展, 2011, 32 (4): 98-102
- [17] 葛林科, 陈景文, 张思玉, 等. 水中氟喹诺酮类抗生素加替沙星的光降解 [J]. 科学通报, 2010, 55 (11): 996-1001
- [18] 葛林科. 水中溶解性物质对氯霉素类和氟喹诺酮类抗生素光降解的影响 [D]. 大连理工大学博士学位论文, 2009
- [19] Wolters A, Steffens N. Photodegradation of antibiotics on soil surfaces: Laboratory studies on sulfadiazine in an ozone-controlled



- environment[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6071-6078
- [20] Androzzi R, Caprio V, Ciniglia C, et al. Antibiotics in the environment; Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6832-6838
- [21] Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, et al. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation[J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 393-403
- [22] 展漫军, 杨曦, 孔令仁. 天然水体中亚硝酸根和硝酸根的光化学研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 10(5): 14-19
- [23] Zafiriou O C, True M B. Nitrite photolysis in seawater by sun light[J]. *Marine Chemistry*, 1979, 8: 33-42
- [24] Zafiriou O C, True M B. Nitrate photolysis in seawater by sunlight[J]. *Marine Chemistry*, 1979, 8: 9-32
- [25] Strickler S J, Kasha M. Solvent effects on the electronic absorption spectrum of nitrite ion[J]. *Am Chem Soc*, 1963, 85(19): 2899-2901
- [26] Eitan Rotlevi, Auner Treinin. The 300  $\mu\text{m}$  band of NO[J]. *Phys Chem*, 1965, 69(8): 2645-2648
- [27] Maria H J, McDonald J R, McGlynn S P. Electron absorption spectrum of nitrate ion and boron trihalides[J]. *Am Chem Soc*, 1973, 95(4): 1050-1056
- [28] Mark J, Bolton J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution; A review[J]. *Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 1999, 128(1): 1-13
- [29] 何占伟, 刘国光, 刘海洋, 等. 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*, 2011, 11(31): 2409-2415
- [30] 李菊, 李晶晶, 黄青, 等. 盐酸洛美沙星光降解的部分杂质研究[J]. *中国抗生素杂志*, 2012, 6(39): 459-463
- [31] Ge L K, Chen J W, Qiao X L, et al. Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: Mechanism and kinetics[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3101-3107
- [32] Jiao S J, Zheng S R, Yin D Q, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 377-382
- [33] Raphael D, Maume D, Le Bizec B, et al. Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments, determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2000, 748: 369-381
- [34] Dalmázio I, Almeida M O, Augusti R, et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. *J Am Soc Mass Spectr*, 2007, 18: 679-687
- [35] Zhan M, Yang X, Xian Q, et al. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances *Chemosphere*, 2006, 63: 378-386.
- [36] Liu C, Nanaboina V, Korshin G. Spectroscopic study of the degradation of antibiotics and the generation of representative EfOM oxidation products in ozonated wastewater [J]. *Chemosphere*, 2012, 86: 774-782
- [37] Wei Xiaoxuan, Chen Jingwen, Xie Qing, et al. Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 4

## Research progress on photodegradation of antibiotics in aqueous solution

HUANG Hong\*    LI Yuanxing    YANG Hongwei

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

### ABSTRACT

The extensive use of antibiotics has been a worldwide environmental issue. A growing concern was paid to antibiotics due to their non-biodegradation and potential to induce bacterial resistance. Photodegradation is one of the important abiotic degradation pathways of contaminants in water. This paper summarized the latest information available in the literature on photochemical behavior of antibiotics. The photodegradation kinetics, including direct, indirect and self sensitization were introduced. Various influence factors, such as light intensity, pH, aqueous dissolved matter (DOM) and different nitrogen forms on the photodegradation kinetics of antibiotics were highlighted, and the photodegradation pathways and mechanisms were also discussed for some selected antibiotics. It was suggested that the separation of photodegradation products, structure identification and model development for predicting photodegradation kinetics process need to be further pursued in future research.

**Keywords:** antibiotics, photodegradation, influence factors, photolysis pathways.