

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091703

常海莎, 闫豫君, 鲁建江, 等. 螺旋霉素在水溶液中的光降解[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1343-1350.

CHANG Haisha, YAN Yujun, LU Jianjiang, et al. Photodegradation of spiramycin in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1343-1350.

螺旋霉素在水溶液中的光降解*

常海莎 闫豫君** 鲁建江** 刘子龙 周珂艺 叶邦策

(石河子大学化学化工学院/新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 石河子, 832003)

摘 要 螺旋霉素(Spiramycin, SPI)是一种广泛存在于水体中的新兴有机污染物.在表层水体,光降解是其主要的降解方式.本实验研究了高压汞灯(250W)、氙灯(1000W)和太阳光照射下 SPI 在超纯水和天然湖水中的光降解过程,探讨了 SPI 在水溶液中的光降解动力学及环境因素对其光降解的影响.结果表明, SPI 在高压汞灯照射下降解最快,其次是氙灯,太阳光照射下降解最慢,均符合准一级反应动力学.高压汞灯照射下, SPI 在纯水的光降解速率小于天然湖水中,在纯水中 SPI 发生了直接光降解和自敏化光降解,并以直接光降解为主. SPI 的光降解速率常数(k)与其初始浓度(C_0)呈负相关;随水体 pH 增大 k 增大; NO_3^- 对 SPI 光降解具有促进作用, NO_3^- 浓度升高降解速率增大;而 HA、 NO_2^- 对其光降解具有抑制作用, HA、 NO_2^- 浓度升高抑制率增加.

关键词 新兴有机污染物, 抗生素, 螺旋霉素, 光降解, 影响因素.

Photodegradation of spiramycin in aqueous solution

CHANG Haisha YAN Yujun** LU Jianjiang** LIU Zilong ZHOU Keyi YE Bangce

(Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Production and Construction Corps/School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, 832003, China)

Abstract: Spiramycin (SPI) is widely present in water environment as an emerging organic contaminant. In surface waters, photodegradation represents an important degradation pathway for SPI. The photodegradation of SPI was investigated in pure water and natural lake water exposed to high-pressure mercury lamp (250W), xenon lamp (1000W) and sunlight. The photodegradation kinetics of SPI and the effect of environmental factors on its photolysis in aqueous solution were investigated. According to the results, the degradation of SPI was observed at the fastest rate under high-pressure mercury lamp radiation, followed by xenon lamp and then natural sunlight according to the pseudo-first-order kinetics. The photolytic rate of SPI in pure water exposed to the high-pressure mercury lamp was lower than that in natural lake water. SPI experienced direct photolysis and self-sensitized photolysis in pure water, and direct photolysis rate was much greater than the rate of self-sensitized photolysis. The present results indicated that the photolytic rate constant (k) of SPI was negatively correlated with initial concentration (C_0). With the increase of solution pH, the k increased. NO_3^- accelerated the photolysis, and the increased concentration of NO_3^- led to rise of the SPI photolysis rate. The presence of HA and NO_2^- inhibited the photolysis of SPI, and the inhibitory effects became more obvious with the rise of concentrations of HA and NO_2^- .

2017 年 9 月 17 日收稿(Received: September 17, 2017).

* 国家自然科学基金(21767024)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21767024).

** 通讯联系人, Tel: 0993-2055016, 0993-2055015, E-mail: yyj_tea@shzu.edu.cn, E-mail: lujianjiang_xj@163.com

Corresponding author, Tel: 0993-2055016, 0993-2055015, E-mail: yyj_tea@shzu.edu.cn, E-mail: lujianjiang_xj@163.com

Keywords: emerging organic contaminant, antibiotic, spiramycin (SPI), photodegradation, influencing factors.

近年来,由于抗生素类药物的大量使用,使得在环境中检测到的抗生素种类越来越多,而且对环境的污染也日益严重.螺旋霉素(spiramycin, SPI)是检测到含量较高的抗生素类污染物之一^[1-4],临床常用的大环内酯类抗生素之一,广泛应用于细菌性和支原体感染的治疗中^[5].SPI 也被普遍使用在动物疾病的治疗上,并添加到饲料中促进动物生长^[6].由于摄入的抗生素不能全部被机体消化,残留的抗生素或其代谢物将通过排泄物等方式进入外界环境中^[7],并最终进入到水体中^[8-10],SPI 在意大利的 Varese 污水处理厂中的检测浓度为 $603 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[11],新疆湖水中 SPI 的浓度可达 $3.99 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,同水域的湖水沉积物中的检测浓度高达 $7.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[12].抗生素在水环境中的长期存在会诱导一些耐药菌群或抗性基因的产生^[13-14],从而对水体的生态环境造成更大的危害.近年来,在水体中检测到的抗生素的抗性基因种类也在不断增加^[15].而且水污染是全球化问题,因此抗生素对水环境造成的污染引起了各国学者的重视,逐渐成为一类新兴的有机污染物^[16-18].传统的水处理方法(生物法、膜处理、活性炭吸附、臭氧氧化等)在处理抗生素废水时具有局限性,处理效果不能达到预期的目标^[19].光降解是一种新型的水处理技术,可以有效去除水体中的抗生素类污染物质,且不会产生二次污染^[20-23].研究表明,在低压汞灯和可见光照射下, SPI 在水中可以发生光降解而得到去除,但其光降解受到各种水环境因子的影响^[24].所以,有必要深入研究 SPI 在水环境中的光降解行为.

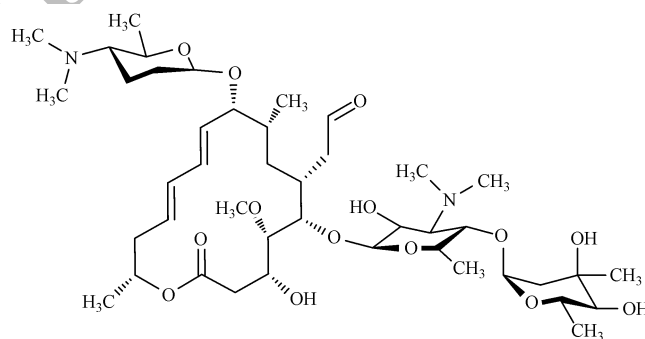
目前对于高能量及太阳光照射下水体共存物对 SPI 的光降解影响的研究较少,为了探究 SPI 在水环境中的光降解及其影响因素,本实验考察了 SPI 在高压汞灯(250 W)和氙灯(1000 W)与太阳光照射下的光降解及高压汞灯照射下主要环境因素如光照条件、水体 pH 值和水中溶解性物质等对 SPI 光降解的影响及机理,可为准确评估其水环境行为提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验试剂和仪器

主要试剂:螺旋霉素(纯度>90%,上海源叶生物科技有限公司);乙腈、甲酸(色谱纯,北京百灵威科技有限公司);异丙醇、对苯醌、腐殖酸(阿拉丁(上海)有限公司);盐酸、氢氧化钠、山梨酸、叠氮钠、硝酸钠、亚硝酸钠等(分析纯,天津市光复科技发展有限公司);实验用水均为超纯水($\text{pH}=6.72$),天然湖水取自新疆乌伦古湖($\text{pH}=8.52$),水样过 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜.

SPI 的化学结构如下:



主要仪器:XPA-1 型旋转式光化学反应仪(南京胥江机电厂);LC-10Avp 高效液相色谱仪(日本岛津公司);UV-3200PCS 紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);PB-10 型酸度计(北京赛多利斯科学仪器有限公司).

1.2 分析测定方法

HPLC 色谱条件:色谱柱:XBridge® C18(4.6×250 mm Column, $5 \text{ } \mu\text{m}$),流动相:甲酸(0.05%)/乙腈=45/55,流速: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,紫外检测器,检测波长:232 nm,柱温: $30 \text{ } ^\circ\text{C}$,进样量: $20 \text{ } \mu\text{L}$, SPI 保留时间:5.6 min.

1.3 光降解实验

1.3.1 SPI 储备液的配制

用万分之一电子天平准确称取 100 mg SPI,用乙腈溶解于 100 mL 棕色容量瓶中,配制成浓度为 1 g·L⁻¹的储备液,-20 ℃ 保存.在实验过程中,根据需要取适量储备液,氮吹后用相应的溶液进行配制后使用.

1.3.2 光源对 SPI 光降解的影响

本实验首先考察光源对 SPI 光降解的影响,用超纯水将 SPI 储备液配制为 10 mg·L⁻¹的 SPI 反应液,移取 50 mL 溶液至反应试管中分别置于光化学反应仪(250 W 高压汞灯、1000 W 氙灯)和太阳光照射下进行光降解实验,定时取样分析抗生素浓度.

1.3.3 水体介质对 SPI 光降解的影响

为了考察 SPI 在不同水体中的光降解情况,实验中分别用超纯水和天然湖水将 SPI 储备液配制为 10 mg·L⁻¹的 SPI 反应液,移取 50 mL 溶液至反应试管中,置于光化学反应仪中在 250 W 高压汞灯照射下 SPI 的降解情况进行光降解实验,测定方法同上.

1.3.4 初始浓度(C₀)对 SPI 光降解的影响

初始浓度(C₀)对 SPI 光降解的影响实验中,用超纯水将 SPI 储备液配制为 C₀ 分别为 5、10、15、20 mg·L⁻¹的 SPI 反应液,光降解及测定方法同 1.3.3.

1.3.5 水体性质对 SPI 光降解的影响

水体 pH 和水中溶解性物质对 SPI 光降解影响很大,因此实验考察了水体 pH、离子浓度(NO₃⁻ 和 NO₂⁻)及 HA 存在时对 SPI 光降解的影响.用超纯水配制一系列不同 pH(4.15、6.91、9.68)、不同浓度 NO₃⁻ (0.01、0.1、1 mg·L⁻¹)、不同浓度 NO₂⁻(0.01、0.1、1 mg·L⁻¹)和不同浓度 HA(1、10、100 mg·L⁻¹),SPI 浓度为 10 mg·L⁻¹的反应液,光降解及测定方法同 1.3.3.实验中采用 0.1 mol·L⁻¹盐酸和 0.1mol·L⁻¹氢氧化钠调节溶液 pH 值.

1.3.6 猝灭实验

分别用超纯水配制的 10 mg·L⁻¹对苯醌(*p*-benzoquinone; O₂⁻ 猝灭剂)、100 mg·L⁻¹异丙醇(isopropanol; ·OH猝灭剂)、100 mg·L⁻¹叠氮钠(sodium azide; ·OH和¹O₂猝灭剂)和 20 mg·L⁻¹山梨酸(sorbic acid; ¹O₂和激发三重态³SPI* 猝灭剂)将 SPI 储备液稀释为 10 mg·L⁻¹的 SPI 反应液,光降解及测定方法同 1.3.3.

以上每组实验重复 3 次,取平均值,并且同时设置暗对照实验,暗对照实验通过在反应试管外层包裹铝箔实现.

1.4 数据处理

光降解动力学采用准一级反应动力学模型拟合,其公式为

-dC/dt=kC

积分得:

C_t=C₀×e^(-kt)

两边取对数得:

-kt=ln C_t/C₀

式中,C₀为 SPI 的初始浓度 mg·L⁻¹;C_t为 t 时刻 SPI 的浓度,mg·L⁻¹;k 为光降解速率常数,min⁻¹.

所有实验数据均采用 Excel 2010 和 Origin 8.5 软件处理.

2 结果与讨论(Results and discussion)

在暗对照实验中,SPI 没有明显的降解,表明水体中 SPI 没有发生降解或不易降解,所以在没有光照的条件下 SPI 是稳定的.

2.1 光源对 SPI 光降解的影响

由图 1 可以看出在,3 种光源照射下,SPI 的降解速率有很大差异,表现为高压汞灯>氙灯>太阳光. SPI 在 250 W 高压汞灯照射下的 k 远远大于 1000 W 氙灯.这是由于高压汞灯发光范围主要集中在短波紫外区 (200—300nm),能量相对较大,而氙灯发射的辐射波长主要集中在可见光区,短波含量少,能量相对较小^[25].由图 2 可知,SPI 的主要吸收光谱在紫外部分,其最大吸收峰 232 nm,与高压汞灯发射的光谱范围重叠,因此在高压汞灯照射下螺旋霉素降解的更快.虽然太阳光发射的光谱和氙灯相似,但是在实验过程中太阳光的光照受自然天气变化的影响,无法始终保持较强的光照强度,导致 SPI 在太阳光的照射下的降解慢于氙灯.其他类抗生素如喹诺酮类^[26]和磺胺类^[27]抗生素的研究中有相同的结论.

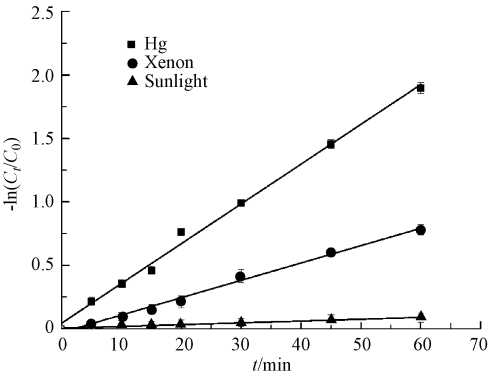


图 1 光源对螺旋霉素光降解动力学的影响
Fig.1 Effect of light sources on photodegradation kinetics of SPI

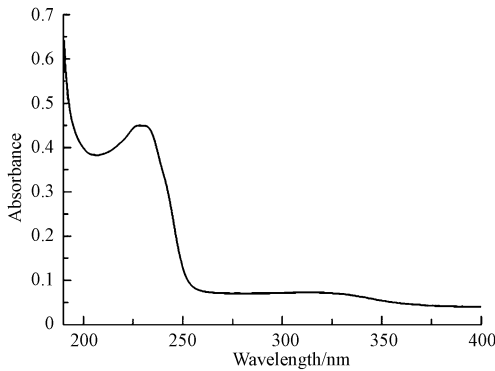


图 2 SPI 紫外-可见吸收光谱图
Fig.2 UV-Vis absorption spectrum of SPI

2.2 纯水和湖水中 SPI 光降解情况

由图 3 中可以看出,高压汞灯照射下 SPI 在天然湖水中的 k 大于纯水中.这是由于天然湖水中含有的各种阴阳离子和一些微量的有机物(腐殖酸、丙酮等天然光敏剂),在光照下能够产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$,促进 SPI 的光降解^[26],此外,天然湖水的 pH 值为 8.52 大于纯水 (pH=6.72),也可能对 SPI 的光降解产生影响.

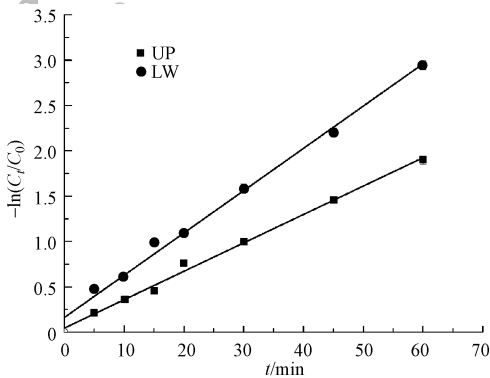


图 3 纯水和湖水中 SPI 的光降解动力学
Fig.3 Photodegradation kinetics of SPI in distilled water and lakewater

2.3 初始浓度 (C_0) 对 SPI 光降解的影响

抗生素的浓度会影响其在水中的光降解,图 4 为 250 W 高压汞灯照射下 C_0 对 SPI 其光解的影响.由图 4 可以看出, C_0 为 5、10、15、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 C_0 的增大,SPI 的 k 逐渐减小,两者呈负相关.这是由于在高压汞灯照射下 SPI 分子能够吸收光子发生光解反应,但随着 SPI 浓度的增大,总光子量不变,单位分子所得到的光子量减少,SPI 分子之间对光子形成“竞争”作用,从而导致 k 减小^[28].

药物在水体中的光降解反应类型也可能导致 C_0 与 k 的负相关^[29].利用淬灭实验考察 SPI 在水体中的光降解类型.由图 5 可以看出,溶液中加入对苯醌、异丙醇、叠氮钠和山梨酸后会对 SPI 的光降解有抑

制作用,说明 SPI 在水中的光降解过程中不仅发生了³SPI* 参与的直接光降解反应还存在有[•]OH和¹O₂生成的自敏化光降解反应.由图 5 还可以看出,山梨酸对 SPI 的抑制作用最强,说明 SPI 在水中以直接光降解反应为主要的降解类型.

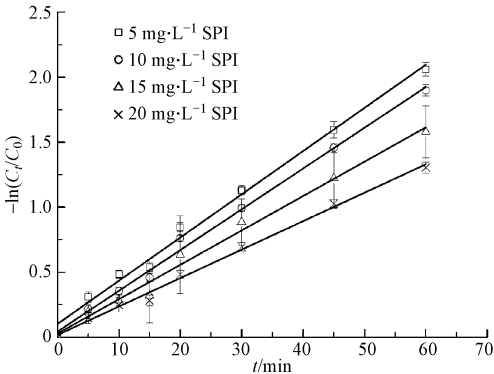


图 4 初始浓度(C₀)对 SPI 光降解动力学的影响
Fig.4 Effect of initial concentrations(C₀) on the photodegradation kinetics of SPI

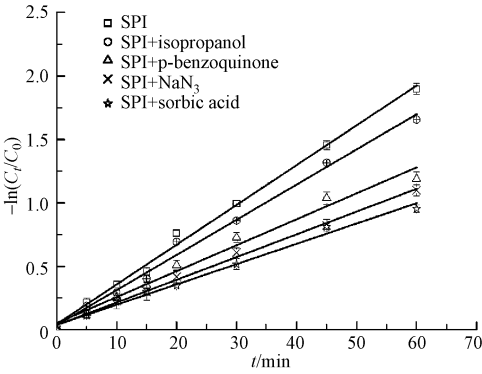


图 5 对苯醌、异丙醇、叠氮钠、山梨酸对 SPI 光降解动力学的影响
Fig.5 Effects of *p*-benzoquinone, isopropanol, sodium azide and sorbic acid on the photodegradation kinetics of SPI

2.4 溶液 pH 对 SPI 光降解的影响

水体 pH 变化时抗生素的存在形态也会发生变化,从而影响其光化学活性^[30-32].SPI 是弱碱性物质(pKa=7.9),溶液 pH 对其光降解的影响很大,图 6 表示在 pH 值为 4.15、6.91、9.68 时,在高压汞灯照射条件下,SPI 的光降解变化.从图 6 可以发现,随着溶液 pH 的增加,SPI 的光降解加快. SPI 的 *k* 在 pH=4.15 时最小,在 pH=9.68 时最大.SPI 在酸性条件下带正电,以离子形式存在,而在碱性条件下溶液中主要是 SPI 分子.分子态的 SPI 吸收利用光子的能力比离子态的 SPI 强,因而高压汞灯照射下 SPI 在碱性条件下降解最快.

2.5 腐殖酸(HA)对 SPI 光降解的影响

腐殖酸(HA)是地表水中主要的可溶性有机质(DOM),HA 对于抗生素在水体中发生的光降解反应有着重要的作用^[33-34].HA 吸收光辐射后形成的活性氧中间体会对 SPI 的光降解产生影响.由图 7 和表 1 可以看出,HA 的存在对 SPI 的光降解具有明显的抑制作用,并且随着 HA 浓度的增加,抑制率增大.葛林科等^[35]在对喹诺酮类抗生素的光化学行为研究时提出 HA 作为光掩蔽剂或自由基捕获剂而抑制污染物光降解.在光解过程中 HA 吸收光能与 SPI 竞争可利用的光子,减少了 SPI 对光子的吸收量,发生掩蔽效应,从而抑制了 SPI 的光降解;其次,溶液中 HA 会与[•]OH 反应,减少反应体系中的[•]OH,也随 SPI 的光降解产生抑制作用^[36].

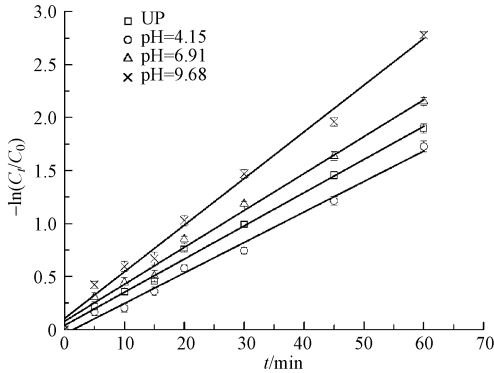


图 6 溶液 pH 对 SPI 光降解动力学的影响
Fig.6 Effect of solution pH on the photodegradation kinetics of SPI

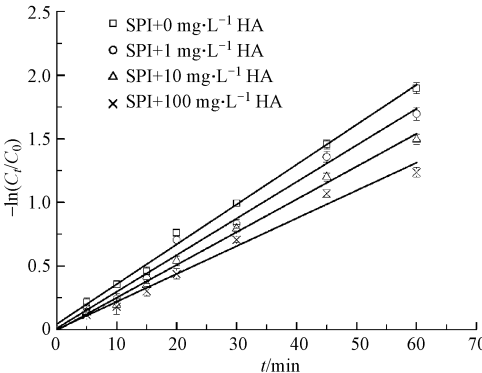


图 7 腐殖酸对 SPI 光降解动力学的影响
Fig.7 Effect of HA concentrations on the photodegradation kinetics of SPI

表 1 腐殖酸对 SPI 光降解动力学的影响 (C₀ = 10 mg·L⁻¹)

Table 1 Effect of HA concentrations on the photodegradation kinetics of SPI (C₀ = 10 mg·L⁻¹)

HA 浓度 HA concentrations/ (mg·L ⁻¹)	动力学方程 Kinetic equations	速率常数 Rate constant <i>k</i> / min ⁻¹	相关系数 <i>R</i> ²	半衰期 Half-life <i>t</i> _{1/2} /min	抑制率 Inhibition rate/%
0	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0314 <i>t</i> + 0.0424	0.0314	0.9952	20.72	0
1	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0288 <i>t</i> + 0.0091	0.0288	0.9899	23.75	14.62
10	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0258 <i>t</i> - 0.0079	0.0258	0.9948	27.17	31.13
100	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0219 <i>t</i> - 0.0003	0.0219	0.9877	31.66	52.80

2.6 硝酸根(NO₃⁻)和亚硝酸根(NO₂⁻)对 SPI 光降解的影响

硝酸盐和亚硝酸盐是水体中广泛存在的光敏物质,在光照条件下会产生·OH,从而影响抗生素的光降解^[37].有研究表明,NO₃⁻和NO₂⁻在药物的光降解中具有双重作用.NO₃⁻和NO₂⁻在高压汞灯照射下,可以产生·OH形成光敏作用促进物质降解;另一方面,NO₃⁻和NO₂⁻会利用·OH产生猝灭效应而抑制光降解^[38].

由图 8 所示,SPI 的 *k* 与溶液中 NO₃⁻ 浓度成正比,当 NO₃⁻ 浓度从 0 增加到 1 mg·L⁻¹ 时,SPI 的 *k* 增大,由表 2 可知,随着 NO₃⁻ 浓度的升高 SPI 的降解半衰期减小.在高压汞灯照射下,含有 NO₃⁻ 离子的溶液会发生反应产生·OH作为氧化活性物质从而促进 SPI 的光降解.

由图 9 和表 3 所示,NO₂⁻ 对 SPI 的光降解具有抑制作用,NO₂⁻ 的浓度越大对 SPI 的抑制率越大.NO₂⁻ 在高压汞灯照射下,会发生一系列反应,虽然在反应过程生成了活性自由基·OH,但是 NO₂⁻ 利用·OH的能力大于其生成·OH的能力,造成水溶液中 SPI 可利用的·OH减少,由于 SPI 光解过程中存在自敏化光降解,因此,水溶液中·OH的减少会影响光降解反应.另一方面,NO₂⁻ 的吸收光谱范围主要集中在 205—330 nm 之间^[39],与 SPI 的吸收光谱有较大范围的重合,所以 NO₂⁻ 会与 SPI 竞争吸收光量抑制 SPI 的光降解.

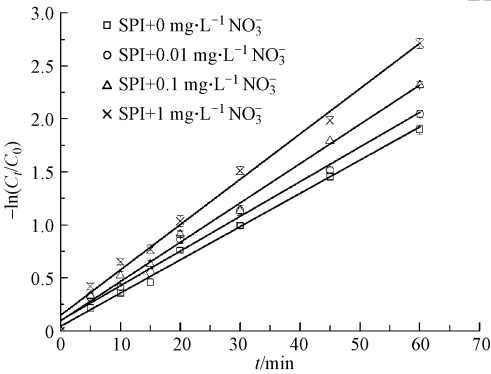


图 8 NO₃⁻ 对 SPI 光降解动力学的影响

Fig.8 Effect of NO₃⁻ concentrations on the photodegradation kinetics of SPI

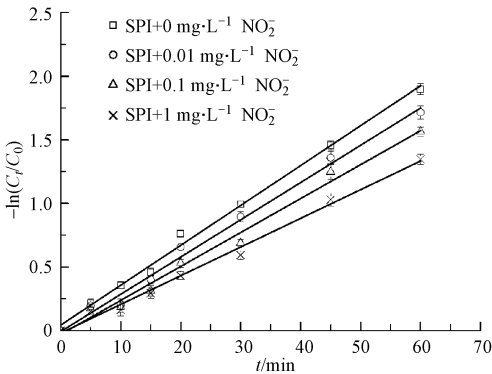


图 9 NO₂⁻ 对 SPI 光降解动力学的影响

Fig.9 Effect of NO₂⁻ concentrations on the photodegradation kinetics of SPI

表 2 NO₃⁻ 对 SPI 光降解动力学的影响 (C₀ = 10mg·L⁻¹)

Table 2 Effect of NO₃⁻ concentrations on the photodegradation kinetics of SPI (C₀ = 10mg·L⁻¹)

NO ₃ ⁻ 浓度 NO ₃ ⁻ concentrations/ (mg·L ⁻¹)	动力学方程 Kinetic equations	速率常数 Rateconstant <i>k</i> / min ⁻¹	相关系数 <i>R</i> ²	半衰期 Half-life <i>t</i> _{1/2} /min	抑制率 Inhibition rate/%
0	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0314 <i>t</i> + 0.0424	0.0314	0.9952	20.72	0
0.01	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0327 <i>t</i> + 0.0982	0.0327	0.9899	18.19	-12.21
0.1	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0373 <i>t</i> + 0.0925	0.0373	0.9936	16.1	-22.30
1	-ln(<i>C_t</i> / <i>C₀</i>) = 0.0428 <i>t</i> + 0.1465	0.0428	0.9916	12.77	-38.37

表 3 NO₂⁻ 对 SPI 光降解动力学的影响 (C₀ = 10 mg·L⁻¹)

Table 3 Effect of NO₂⁻ concentrations on the photodegradation kinetics of SPI (C₀ = 10mg·L⁻¹)

NO ₂ ⁻ 浓度 NO ₂ ⁻ concentrations/ (mg·L ⁻¹)	动力学方程 Kinetic equations	速率常数 Rate constant k/ min ⁻¹	相关系数 R ²	半衰期 Half-life t _{1/2} /min	抑制率 Inhibition rate/%
0	-ln(C _t /C ₀) = 0.0314t + 0.0424	0.0314	0.9952	20.72	0
0.01	-ln(C _t /C ₀) = 0.0292t + 0.0032	0.0292	0.9924	23.63	14.04
0.1	-ln(C _t /C ₀) = 0.0267t - 0.0301	0.0267	0.9882	27.09	30.74
1	-ln(C _t /C ₀) = 0.0226t - 0.0203	0.0226	0.9923	31.57	52.36

3 结论(Conclusion)

(1)在 3 种光源照射下,SPI 的光降解均符合准一级反应动力学,其光降解速率常数(*k*)有很大差异:高压汞灯>氙灯>太阳光。

(2)在高压汞灯照射下,SPI 在天然湖水中的 *k* 大于纯水中,在纯水中的光降解过程包括激发三重态 SPI (³SPI*)参与的直接光降解以及羟基自由基 (·OH) 和单线态氧 (¹O₂) 参与的自敏化光降解,并以直接光降解为主。*k* 随其初始浓度(C₀) 的增加而降低,两者呈负相关.水体 pH 对 SPI 光降解具有显著影响,随 pH 增大 *k* 增大,在碱性条件下光降解最快。

(3)高压汞灯照射下,水中溶解性物对 SPI 光降解影响不同.溶液中的 NO₃⁻ 对 SPI 光降解起促进作用,随着溶液中 NO₃⁻ 浓度的升高,促进作用增强; HA 和 NO₂⁻ 抑制 SPI 光降解,溶液中 HA、NO₂⁻ 的浓度越大抑制率越大。

参考文献(References)

[1] CHEN K, ZHOU J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China[J]. Chemosphere, 2014, 95: 604-612.

[2] BATT A L, SNOW D D, AGA D S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water well in Ishington County, Idaho, USA[J]. Chemosphere, 2006, 64(11): 1963-1971.

[3] BURKE V, RICHTER D, GRESKOWIAK J, et al. Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water Catchment Area in Germany[J]. Water Environment Research, 2016, 88(7): 652-659.

[4] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1075-1083.

[4] ZHANG Q, XIN Q, ZHU J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7): 1075-1083 (in Chinese).

[5] ROBERTS M C. Acquired tetracycline and/or macrolide-lincosamides-streptogramin resistance in anaerobes[J]. Anaerobe, 2003, 9: 63-69.

[6] 梁惜梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. 生态环境学报, 2013, 22(2): 304-310.

[6] LIANG X M, SHI Z, HUANG X P. Occurrence of antibiotics in typical aquaculture of the Pearl River Estuary[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(2): 304-310 (in Chinese).

[7] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1619-1633.

[7] GAO L H, SHI Y L, LI W H, et al. Environmental behavior and impacts of antibiotics[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1619-1633 (in Chinese).

[8] LI W, SHI Y, GAO L, et al. Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. Science of the Total Environment, 2013, s 445-446(5): 306-313.

[9] MICHAEL I, RIZZO L, MCARDELL C S, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review[J]. Water Research, 2013, 47(3): 957-995.

[10] PENG X, ZHANG K, TANG C, et al. Distribution pattern, behavior, and fate of antibacterials in urban aquatic environments in South China[J]. Journal of Environmental Monitoring Jem, 2011, 13(2): 446-454.

[11] ZUCCATO E, CASTIGLIONI S, BAGNATI R, et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 1042-1048.

[12] LEI X N, LU J J, LIU Z L, et al. Concentration and distribution of antibioticin water-sediment system of Bosten Lake, Xinjiang[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1670-1678.

[13] 葛林科, 任红蕾, 鲁建江, 等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 875-883.

[13] GE L K, REN H L, LU J J, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resitance genes in the environment of China[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(5): 875-883 (in Chinese).

[14] LI C, LU J J, LIU J, et al. Exploring the correlations between antibiotics and ARGS in the wastewater treatment plants of hospitals in Xinjiang, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(15): 15111-15121.

[15] 秦丽婷, 童蕾, 刘慧, 等. 环境中磺胺类抗生素的生物降解及其抗性基因污染现状[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 875-883.

[15] QIN L T, TONG L, LIU H, et al. Biodegradation of sulfonamides and the pollution characteristics of sulfonamide resistance genes in the environment[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 875-883 (in Chinese).

- [16] CHEN C E, ZHANG H, YING G G, et al. Evidence and recommendations to support the use of a novel passive water sampler to quantify antibiotics in wastewaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 13587-13593.
- [17] HVISTENDAHL M. China takes aim at rampant antibiotic resistance[J]. *Science*, 2012, 336(6083): 795.
- [18] ZHANG R, TANG J, LI J, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 450-451(2): 197-204.
- [19] 罗玉, 黄斌, 金玉, 等. 污水中抗生素的处理方法研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(9): 2471-2477.
- LUO Y, HUANG B, JIN Y, et al. Research progress in the degradation of antibiotics wastewater treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(9): 2471-2477 (in Chinese).
- [20] ADAMEK E, BARAN W, SOBCZAK A. Photocatalytic degradation of veterinary antibiotics: Biodegradability and antimicrobial activity of intermediates[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 103: 1-9.
- [21] LI J, ZHENG X Q, SUN S J, et al. Effect of tetracycline on the growth and nutrient removal capacity of *chlamydomonas reinhardtii* in simulated effluent from wastewater treatment plants[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 1163-1169.
- [22] LI Y J, QIAO X L, ZHANG Y N, et al. Effects of halide ions on photodegradation of sulfonamide antibiotics: Formation of halogenated intermediates[J]. *Water Research*, 2016, 102: 405-412.
- [23] BABIĆ S, PERIŠA M, ŠKORIĆ I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media[J]. *Chemosphere*, 2013, 91: 1635-1642.
- [24] VAIANO V, SACCO O, SANNINO D, et al. Photocatalytic removal of spiramycin from wastewater under visible light with N-doped TiO₂ photocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 261: 3-8.
- [25] 黄春年, 李学德, 花日茂. 磺胺二甲嘧啶在水溶液中的光化学降解[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(12): 59-64.
- HUANG C N, LI X D, HUA R M. Photochemical degradation of sulfamethazine in aqueous solution[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(12): 59-64 (in Chinese).
- [26] 邵萌, 杨桂朋, 张洪海. 水体中氧氟沙星的光化学降解研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 476-480.
- SHAO M, YANG G P, ZHANG H H. Photochemical degradation of ofloxacin in aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 476-480 (in Chinese).
- [27] 陈伟, 陈晓阳, 于海瀛. 磺胺二甲嘧啶在水溶液中的光化学降解[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(2): 346-352.
- CHEN W, CHEN X Y, YU H Y. Photochemical degradation of sulfamethazine in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2): 346-352 (in Chinese).
- [28] 张楠, 刘国光, 刘海津, 等. 双氯芬酸在水环境中光降解的初步研究[J]. *环境化学*, 2013, 22(1): 42-47.
- ZHANG N, LIU G G, LIU H J, et al. Photodegradation mechanism of diclofenac in aqueous environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 22(1): 42-47 (in Chinese).
- [29] 彭娜, 王开峰, 刘国光, 等. 模拟日光照射下水环境中普萘洛尔的光化学行为[J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 112-117.
- PENG N, WANG K F, LIU G G, et al. Photodegradation of propranolol in aqueous environment under simulated sunlight[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 112-117 (in Chinese).
- [30] 葛林科, 张思玉, 谢晴, 等. 抗生素在水环境中的光化学行为[J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(2): 124-135.
- GE L K, ZHANG S Y, XIE Q, et al. Photochemical behavior of antibiotics in water environment[J]. *Chinese Science: Chemistry*, 2010, 40(2): 124-135 (in Chinese).
- [31] 尉小旋, 陈景文, 王如冰, 等. 氧氟沙星和诺氟沙星的水环境光化学转化: pH 值及溶解性物质的影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(3): 448-454.
- WEI X X, CHEN J W, WANG R B, et al. Aquatic photochemical transformation of ofloxacin and norfloxacin: Effects of pH and water constituents[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(3): 448-454 (in Chinese).
- [32] 张倩, 杨琛, 莫德清, 等. 水溶液性质对泰乐菌素光降解的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(12): 2444-2449.
- ZHANG Q, YANG C, MO D Q, et al. Effects of aqueous solution properties on tylosin photolysis[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(12): 2444-2449 (in Chinese).
- [33] 张翠, 胡学锋, 骆永明. 模拟太阳光下水中土霉素的光化学降解[J]. *环境化学*, 2016, 35(3): 430-438.
- ZHANG C, HU X F, LUO Y M. Aqueous photodegradation of oxytetracycline under simulated sunlight irradiation[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(3): 430-438 (in Chinese).
- [34] NIU X Z, Buseti 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.
- [35] 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.
- GE L K, CHENG J W, ZHANG S Y, et al. Photodegradation of fluoroquinolone antibiotic gatifloxacin in aqueous solutions[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(11): 996-1001 (in Chinese).
- [36] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 3101-3107.
- [37] 徐秀娟, 吕宝玲, 许婷婷, 等. UV/H₂O₂ 氧化降解克拉霉素的反应动力学及影响因素[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9): 3419-3426.
- XU X J, LV B L, XU T T, et al. Degradation of clarithromycin by UV/H₂O₂ process: reaction kinetics and impact factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(9): 3419-3426 (in Chinese).
- [38] 肖华花, 刘国光, 陈智明, 等. 水体中不同形态氮对兽药磺胺二甲嘧啶溶液光降解的影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(5): 971-976.
- XIAO H H, LIU G G, CHEN Z M, et al. The effect of different nitrogen forms on the photo-degradation of sulfamethazine in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(5): 971-976 (in Chinese).
- [39] 王珍, 姚琨, 王枫亮, 等. 水体中不同形态氮对阿昔洛韦光解的影响[J]. *环境化学*, 2017, 36(2): 214-220.
- WANG Z, YAO K, WANG F L, et al. Photodegradation of acyclovir in aquatic environment: Effect of different forms of nitrogen[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(2): 214-220 (in Chinese).