

水中磺胺类抗生素的光降解及富里酸对其光降解的影响

孙兴霞, 许 毓

(中国科学技术大学化学系, 安徽合肥 230026)

摘要:磺胺类抗生素是水环境中广泛存在的抗菌药物, 光化学降解是其消减的重要途径. 通过对两种磺胺类抗生素磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑的光化学降解动力学研究, 考察了其在纯水中的自敏化光降解过程以及溶解性有机物富里酸对其光化学降解的影响. 结果表明, 这两种磺胺类抗生素在纯水中的光化学降解反应均符合准一级动力学, 但两者的自敏化光化学降解机理不同. 水环境中富里酸浓度的大小会对其光化学降解产生重要影响: 对于磺胺二甲基嘧啶, 水中富里酸浓度较高(20, 50, 100 mg/L)时会促进它的光降解, 浓度较低时(2 mg/L)不利于其光降解; 对于磺胺甲噁唑, 低浓度富里酸(0.2, 2 mg/L)会促进其光降解, 高浓度富里酸(20, 50, 100 mg/L)则抑制其光降解.

关键词:磺胺类抗生素; 紫外-可见光辐射; 自敏化光解; 富里酸

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2013.08.008

引用格式: Sun Xingxia, Xu Yu. Photodegradation of sulfa antibiotics and the impact of fulvic acids on it in water [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(8): 654-660.

孙兴霞, 许毓. 水中磺胺类抗生素的光降解及富里酸对其光降解的影响[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(8): 654-660.

Photodegradation of sulfa antibiotics and the impact of fulvic acids on it in water

SUN Xingxia, XU Yu

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Sulfa antibiotics are widespread antimicrobial agents in aquatic environments, and their primary degradation pathway is photodegradation. Through the research on the photochemical kinetics of sulfamethazine (SAD) and sulfamethoxazole (SMZ), the self-sensitized photodegradation of two sulfa antibiotics in pure water and the effects of aqueous dissolved organic matter fulvic acids (FA) on photodegradation were investigated. In pure water, the photodegradation of the two sulfa antibiotics follows pseudo-first-order kinetics, but with different mechanisms. In addition, the photodegradation of the sulfa antibiotics are significantly influenced by the concentration of aqueous fulvic acids. For sulfamethazine, high concentrations of FA (20, 50, 100 mg/L) are favorable for the photodegradation of SAD while low concentrations of FA (2 mg/L) would inhibit the photodegradation. For sulfamethoxazole, the presence of low concentration of FA (0.2, 2 mg/L) slightly accelerates the degradation, whereas high

收稿日期: 2013-03-28; 修回日期: 2013-06-01

基金项目: 安徽省自然科学基金(11040606M47)资助.

作者简介: 孙兴霞, 女, 1985年生, 硕士. 研究方向: 有机分析化学. E-mail: xxsun421@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 许毓, 博士/副教授. E-mail: xyu@ustc.edu.cn

concentrations of FA (20, 50, 100 mg/L) decrease the degradation rate of the compound.

Key words: sulfa antibiotics; ultraviolet - visible irradiation; self-sensitized photodegradation; fulvic acids

0 引言

磺胺类抗生素作为一种人工合成的广谱性抗菌药物,被广泛应用于畜牧业及人类疾病的治疗中^[1-2].这类抗生素在环境中的半衰期一般较短,但是由于人类不断大量的使用,使得它呈现出“假”持久性的特点^[3].环境中持续存在的磺胺类抗生素不仅会杀死环境中的一些微生物,还会诱导抗药菌群的产生^[4-5].鉴于此,磺胺类抗生素的污染已经引起了人们的广泛关注.

研究表明,在表层水体中,光化学降解是抗生素类污染物消减的重要途径^[3],其中包括直接降解、间接降解和自敏化光降解^[6-7].目前有文献报道了水体中有机物质对磺胺类抗生素的光降解影响^[8-10],这些报道在一定程度上揭示了磺胺类抗生素在水环境中的直接光降解和间接光降解行为,但是研究有机物质的浓度对磺胺类抗生素光降解的影响以及磺胺类抗生素的自敏化光降解过程却鲜有报道.富里酸(FA)是广泛分布于水环境中的溶解性有机物质,作为天然的光敏剂,由于其良好的光化学性质正受到人们越来越多的关注^[11-15].因此,本文首次以富里酸为代表,研究其浓度对磺胺类抗生素光降解的影响,并在纯水中对磺胺类抗生素自敏化光降解过程做探索性研究.

本文选取了水环境中检出率较高且结构差异较大的两种磺胺类抗生素磺胺二甲基嘧啶(SAD)和磺胺甲噁唑(SMZ)为对象,研究它们在纯水中的自敏化光降解行为;通过改变水中富里酸浓度,考察富里酸对这两种磺胺类抗生素光降解的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

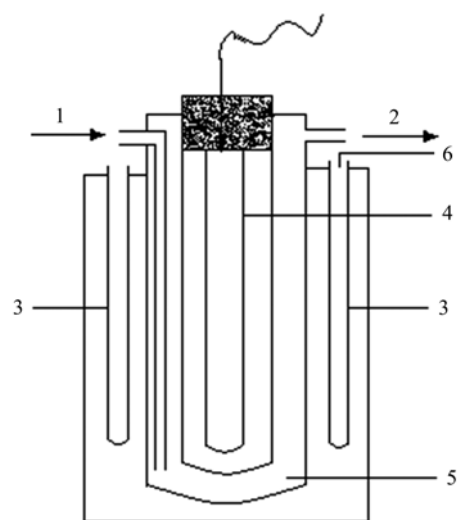
(I)试剂

磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲噁唑、富里酸购于上海阿拉丁试剂公司;色谱纯的甲醇、乙腈、异丙醇购于德国默克公司;乙酸为分析纯,购于上海国药集团公司.

(II)仪器

实验装置定制于上海有机化学研究所玻璃仪器厂,300 W 高压汞灯光源购于上海亚明飞亚照明电

器有限公司.光降解实验装置见图1.图中所示的是反应装置的剖面图,装置实际为圆柱形,9支石英反应管环绕一周,均匀分布在高压汞灯光源周围.反应管可以自反应器中取出,便于盛装样品、清洗等.



1、进水口;2、出水口;3、反应管;
4、高压汞灯光源;5、冷凝套;6、取样口

图1 光降解实验装置图

Fig. 1 Experimental setup for photodegradation processes

光降解过程中磺胺类抗生素的浓度测定由TSQ Quantum Ultra AM型液相色谱串联质谱仪完成(LC-MS/MS,美国Thermo Finnigan公司,ESI源).首先,采用质谱的选择反应监测模式(SRM模式),进行质谱条件与色谱条件优化,从而建立两种磺胺类抗生素的检测方法.然后,调用上述方法对光降解过程中磺胺类抗生素的浓度进行定量检测.

化合物的紫外吸收光谱测定在2401-PC紫外分光光度计(日本岛津公司)上进行,文中提供的紫外吸收光谱图均已扣除溶剂水的紫外吸收;WH-2型微型漩涡混合仪;AG135电子天平.

1.2 储备液配制与实验方法

(I)储备液的配制.准确称取磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑标准品各30 mg,用含50%(体积分数)甲醇的水溶液溶解并定容至10 mL,得浓度为3 g/L的储备液;准确称取富里酸20 mg,用去离子水溶解、定容至10 mL,得浓度为2 g/L的富里酸储备液;用移液器准确移取异丙醇993 μL 于容量瓶中,去离子水定容至10 mL,得浓度为1.3 mol/L的异

丙醇储备液. 储备液均置于 4 °C 冰箱中避光保存, 使用期限为 30 d.

(II) 实验方法. 光降解实验在图 1 所示的光降解实验装置中进行. 实验过程通冷凝水, 且温度恒定在 $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$. 磺胺二甲基嘧啶每个样品的光照时间均为 12 h, 间隔 3 h 取样一次; 磺胺甲噁唑的每个样品光照时间为 2 h, 间隔 20 min 取样一次. 取得的样品均直接进 LC-MS/MS 进行检测. 除氧试验为向溶液中充氮气 15 min, 光照反应过程中石英管用塞子密封, 每次取样后再次用氮气鼓泡以填充取出的液体所占的容积, 尽量确保溶液与氧气的隔绝. 在考察纯水中磺胺类抗生素自敏化光解途径的过程中, 异丙醇用于清除光反应产生的羟基自由基.

1.3 光降解实验

(I) 黑暗对照实验. 为了验证实验过程中磺胺类抗生素的浓度变化是由光反应引起的, 本文对磺胺类抗生素在纯水中的光降解进行了黑暗对照实验. 实验中, 盛反应液的石英管由铝箔包裹, 无光照射, 其他实验条件与光照实验条件一致.

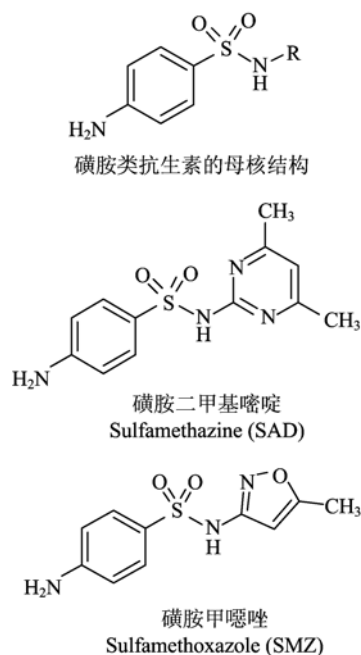


图 2 筛选的两种磺胺类抗生素的化学结构式

Fig. 2 General structures of the selected two sulfa antibiotics

(II) 在考察纯水中磺胺类抗生素自敏化光解实验中, 三个样品均由储备液经去离子水稀释得到. 三个样品中, 磺胺抗生素浓度均为 300 $\mu\text{g/L}$. 样品一未经任何处理, 样品二进行除氧, 样品三中加入羟基自由基清除剂异丙醇. 每个样品一式三份, 同时进行光降解实验.

(III) 在考察富里酸浓度对磺胺类抗生素光降解影响的实验中, 样品均由储备液经去离子水稀释得到. 样品中磺胺类抗生素的浓度均为 300 $\mu\text{g/L}$, 富里酸的浓度分别为 0.2, 2, 20, 50, 100 mg/L. 每个样品一式三份, 同时进行光降解实验.

(IV) 吸附对照实验. 富里酸含有羟基、羧基、羰基等官能团, 会与一些有机物分子通过氢键等分子间作用力产生吸附作用. 为了验证富里酸对磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑降解的影响是光反应的结果, 而不是由于吸附引起的, 本文进行了对照实验. 对照实验样品中, 富里酸的浓度为 100 mg/L, 磺胺类抗生素浓度为 300 $\mu\text{g/L}$, 实验条件与(I)中黑暗对照实验条件一致.

2 结果与讨论

2.1 黑暗对照实验

黑暗对照实验结果(表 1)表明, 两种磺胺类抗生素在与光照时间相等的时间内, 浓度变化很小, 与光照时的浓度变化相比可以忽略. 由此说明, 光照条件下磺胺类抗生素浓度的变化, 不是由于化合物自身的水解以及微生物降解等原因引起的, 而是与光照有关.

表 1 黑暗对照实验中两种磺胺类抗生素浓度随时间的变化

Tab. 1 Concentration variation of the two sulfa antibiotics over time in dark controlled experiments

磺胺二甲 基嘧啶	t/h	0	3	6	9	12
	$C/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	300	296.4	299.3	301.2	297.5
磺胺甲噁唑	t/min	0	20	40	60	80
	$C/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	300	297.9	298.7	302.9	295.0

2.2 磺胺类抗生素在纯水中的光降解

由 LC-MS/MS 测定的磺胺类抗生素在光降解过程中的浓度变化表明, 磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑在纯水中的光降解反应符合准一级动力学, 相关系数 $R^2 > 0.98$. 数据的处理采用准一级动力学方程的对数形式, 如下式:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \quad (1)$$

式中, C 为 t 时刻 LC-MS/MS 检测的磺胺类抗生素的浓度; C_0 为磺胺类抗生素的初始浓度; k 为准一级动力学反应速率常数. 半衰期的计算依据下式:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

2.2.1 磺胺二甲基嘧啶在纯水中的光降解

在纯水中 UV-vis($\lambda > 200 \text{ nm}$)照射下, 磺胺二

甲基嘧啶浓度明显减小,这表明发生了光化学降解.由紫外吸收光谱图(图 3)可以看出,磺胺二甲基嘧啶在 $\lambda > 200$ nm 光谱范围内,有明显的光吸收.通过检验 $\ln(C/C_0) - t$ 的线性关系,得到相关系数 $R^2 > 0.98$. 300 W 高压汞灯光源的发射光谱图^[16]见图 4. 光反应表观速率常数(k)、相关系数(R^2)列于表 2.

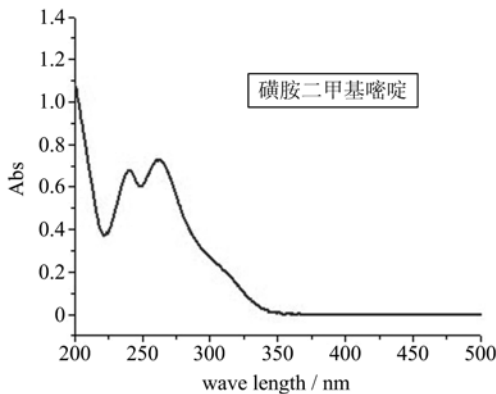


图 3 磺胺二甲基嘧啶在纯水中的紫外吸收光谱图
Fig. 3 UV-vis spectrum of sulfamethazine in pure water

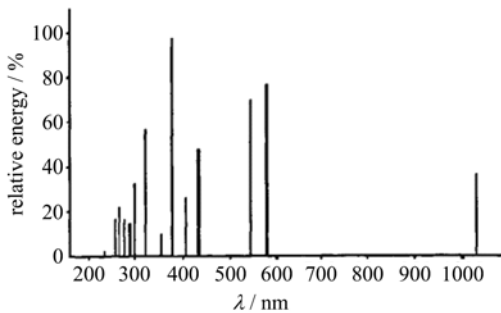


图 4 高压汞灯的发射光谱图
Fig. 4 Emission spectrum of high-pressure mercury lamp

表 2 磺胺二甲基嘧啶在纯水中不同条件下的
光降解动力学参数

Tab. 2 Photodegradation kinetic parameters of sulfamethazine in pure water under various conditions			
溶液成分	溶液处理	表观速率常数 k /(h^{-1})	相关系数 (R^2)
磺胺二甲基嘧啶	无	0.0495 ± 0.0109	0.9825
	异丙醇	0.0184 ± 0.0062	0.9954
	除氧	0.0950 ± 0.0104	0.9969

为了探索磺胺二甲基嘧啶在纯水中的光降解机制,进行了异丙醇添加实验和除氧实验(表 2). 样品中添加异丙醇后,磺胺二甲基嘧啶的光降解速率明显下降,说明反应过程中有 $\cdot\text{OH}$ 产生,且 $\cdot\text{OH}$ 参与磺胺二甲基嘧啶的光降解. 因此,当溶液中添加

自由基清除剂异丙醇后,反应速率明显下降. 此实验结果验证了磺胺二甲基嘧啶的光降解过程涉及 $\cdot\text{OH}$ 参与的自敏化光解^[6-7].

另外,样品除氧后,反应速率较在纯水中明显增大,这表明光降解过程有三重态分子的生成;由于纯水中除了磺胺二甲基嘧啶外无其他光敏剂存在,因此磺胺二甲基嘧啶在降解过程中经历了三重态的过渡态,溶液中溶解氧的存在会清除这种三重态从而抑制它的降解,故溶液中氧气除去后磺胺二甲基嘧啶的光降解速率明显增大. 上述降解过程为直接光降解,在此过程中,磺胺二甲基嘧啶基态分子吸收光至单重激发态,然后通过系间窜越至三重态激发态,三重态分子通过化学键的断裂进一步降解为产物^[8-10]. 光降解中,氧气对三重态的猝灭过程就是磺胺二甲基嘧啶自敏化产生 $^1\text{O}_2$ 的过程^[10,17],对于磺胺二甲基嘧啶, $^1\text{O}_2$ 不是有效的活性氧物种,不能进一步与磺胺二甲基嘧啶作用使其降解,否则,氧气的去除会抑制其降解.

2.2.2 磺胺甲噁唑在纯水中的光降解

在纯水中 UV-vis($\lambda > 200$ nm)照射下,磺胺甲噁唑发生明显的光降解,且降解速率快于磺胺二甲基嘧啶. 由紫外吸收光谱图可以看出,磺胺甲噁唑在 $\lambda > 200$ nm 光谱范围内,具有明显的光吸收(图 5). 通过检验 $\ln(C/C_0) - t$ 的线性关系,发现磺胺甲噁唑在纯水中的光降解符合准一级动力学方程. 其表观速率常数(k)和相关系数(R^2)列于表 3.

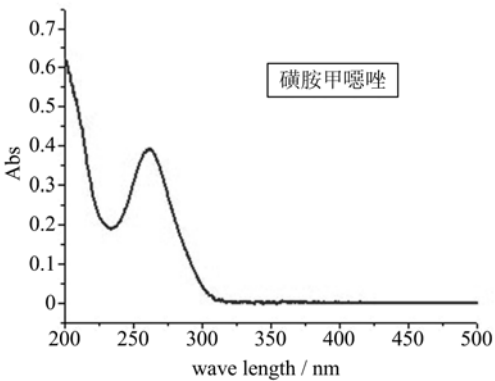


图 5 磺胺甲噁唑在纯水中的紫外吸收光谱图
Fig. 5 UV-vis spectrum of sulfamethoxazole in pure water

同样,为了探索磺胺甲噁唑光降解过程中涉及的光降解途径,本文对磺胺甲噁唑在纯水中的光降解实验进行了对照实验:异丙醇添加实验和除氧实验. 实验结果见表 3. 溶液中添加异丙醇后,反应速率有明显下降,这说明磺胺甲噁唑的光降解反应中

表 3 磺胺甲噁唑在纯水中不同条件下的
光降解动力学参数

Tab. 3 Photodegradation kinetic parameters
of sulfamethoxazole in pure water under various conditions

溶液成分	溶液处理	表观速率常数 k (min^{-1})	相关系数 (R^2)
磺胺甲噁唑	无	$0.022\,4 \pm 0.007\,3$	0.998 8
	异丙醇	$0.018\,2 \pm 0.003\,1$	0.992 7
	除氧	$0.012\,2 \pm 0.000\,5$	0.991 4

同样涉及 $\cdot\text{OH}$ 参与的自敏化光解. 样品的除氧实验中,得到了与磺胺二甲基嘧啶不同的实验结果:除氧后磺胺甲噁唑的反应速率较在纯水中明显减小. 这表明磺胺甲噁唑的光降解途径与磺胺二甲基嘧啶有所不同,磺胺甲噁唑自敏化产生的 $^1\text{O}_2$ 也会参与光降解,氧气在磺胺甲噁唑的降解过程中不仅仅是三重态清除剂,更是 $^1\text{O}_2$ 的来源^[10,17]. 当溶液中除氧后,磺胺甲噁唑自敏化生成 $^1\text{O}_2$ 的过程被中断,使得降解速率明显减慢.

综上,两种磺胺类抗生素在 UV-vis 照射下的自敏化过程中,磺胺二甲基嘧啶和磺胺异噁唑吸收光至三重态,三重态分子与水分子和溶液中的氧气反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$. $\cdot\text{OH}$ 能进一步与两种磺胺类抗生素反应促使其降解; $^1\text{O}_2$ 对磺胺甲噁唑的光降解起到促进作用,而对磺胺二甲基嘧啶则不是有效的氧化活性物质.

2.3 水中溶解性有机物富里酸对磺胺类抗生素光降解的影响

实验样品所配制的磺胺类抗生素与富里酸的浓度比例关系与它们在环境中的实际比例相符合^[18-19].

2.3.1 吸附对照实验

吸附对照实验结果(表 4)显示,当溶液中富里酸浓度为 100 mg/L 时,在与光照相等的时间里,磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噁唑的浓度会慢慢减小,说明富里酸与两者之间存在弱的吸附作用,但由于吸附量很少,相对于光降解,可忽略不计.

表 4 吸附对照实验中两种磺胺类抗生素
浓度随时间的变化

Tab. 4 Concentration variation over time of the two sulfa
antibiotics in adsorption experiments

磺胺二甲 基嘧啶	t/h	0	3	6	9	12
	$C/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	300	296.4	293.7	293.0	291.9
磺胺甲噁唑	t/min	0	20	40	60	80
	$C/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	300	295.7	292.0	289.2	288.6

处理光反应数据时,通过对 $\ln(C/C_0) - t$ 进行线性拟合,发现在富里酸存在的情况下,两种磺胺类抗生素的光降解反应亦符合准一级动力学,且相关系数 $R^2 > 0.98$.

2.3.2 富里酸浓度对磺胺二甲基嘧啶光降解的影响

如图 6 所示,水中富里酸会对磺胺二甲基嘧啶的光降解产生重要影响,且影响的大小与富里酸的浓度有关. 当富里酸的浓度为 20, 50, 100 mg/L 时,磺胺二甲基嘧啶的光降解速率是其在纯水中的 1.3, 2.5, 3.4 倍(见表 5),而当富里酸浓度降为 2 mg/L 时,磺胺二甲基嘧啶的反应速率较其在纯水中降低了 22.4%. 磺胺二甲基嘧啶在不同富里酸浓度下的光降解动力学参数见表 5.

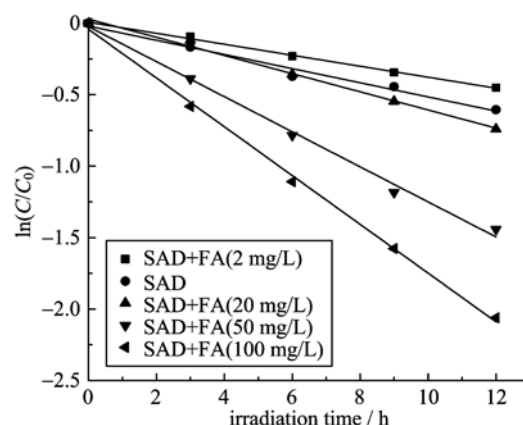


图 6 富里酸(FA)浓度对磺胺二甲基嘧啶(SAD)
光降解的影响

Fig. 6 Effects of fulvic acids (FA) concentration
on the photodegradation of sulfamethazine (SAD)

表 5 磺胺二甲基嘧啶在不同富里酸浓度下的
光降解动力学参数

Tab. 5 Photodegradation kinetic parameters
of sulfamethazine at different fulvic acids concentrations

磺胺类抗生素 水溶液	富里酸浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	表观速率常数 $k/(\text{h}^{-1})$	相关系数 (R^2)	$t_{1/2}$ /h
磺胺二甲 基嘧啶(SAD)	2	$0.038\,4 \pm 0.010\,9$	0.997 1	18.05
	0	$0.049\,5 \pm 0.008\,1$	0.982 5	14.00
	20	$0.063\,5 \pm 0.000\,7$	0.992 6	10.92
	50	$0.122\,7 \pm 0.001\,3$	0.994 6	5.65
	100	$0.170\,6 \pm 0.026\,6$	0.998 2	4.06

2.3.3 富里酸浓度对磺胺甲噁唑光降解的影响

如图 7 所示,水中富里酸对磺胺甲噁唑光降解的影响与磺胺二甲基嘧啶的不同. 对于磺胺甲噁唑,富里酸在所选的浓度范围内主要对光降解起抑制作用,当富里酸的浓度为 20, 50, 100 mg/L 时,磺胺甲

噻唑的光降解速率常数由纯水中的 0.0224 min^{-1} 下降为 $0.0179, 0.0083, 0.0057\text{ min}^{-1}$. 当溶液中富里酸的含量较低($0.2, 2\text{ mg/L}$)时, 富里酸对光降解有所促进. 磺胺甲噻唑在不同富里酸浓度下的光降解动力学参数见表 6.

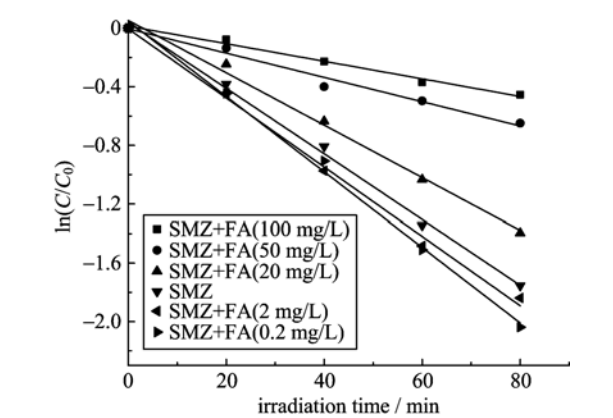


图 7 富里酸(FA)浓度对磺胺甲噻唑(SMZ)光降解的影响
Fig. 7 Effects of fulvic acids (FA) concentrations on the photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ)

表 6 磺胺甲噻唑在不同富里酸浓度下的光降解动力学参数				
Tab. 6 Photodegradation kinetic parameters of sulfamethoxazole at different fulvic acids concentrations				
磺胺类抗生素水溶液	富里酸浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	表观速率常数/ $k/(\text{min}^{-1})$	相关系数/ (R^2)	$t_{1/2}/\text{min}$
磺胺甲噻唑 (SMZ)	0.2	0.0257 ± 0.0013	0.9954	26.97
	2	0.0236 ± 0.0015	0.9947	29.37
	0	0.0224 ± 0.0073	0.9958	30.94
	20	0.0179 ± 0.0077	0.9922	38.72
	50	0.0083 ± 0.0015	0.9833	83.51
	100	0.0057 ± 0.0003	0.9938	121.60

综上所述, 水中溶解性有机物质富里酸会对磺胺类抗生素的光降解产生重要影响, 且对含有不同 R 基团的磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噻唑产生的影响不同. 在光照条件下, 富里酸一方面会通过光敏化作用产生活性氧物质(ROS)作用于有机污染物, 促进其降解^[10-22]; 另一方面, 由于富里酸具有较宽的紫外吸收带(图 8), 它会与溶液中存在的有机污染物竞争光子, 对有机污染物的光降解产生抑制作用^[18, 23-25]. 因此, 富里酸对这两种磺胺类抗生素光降解的不同影响, 一方面与它们自身的化学结构有关, 另一方面是以上这两种影响综合作用的结果.

3 结论

本文通过探究磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲噻唑在

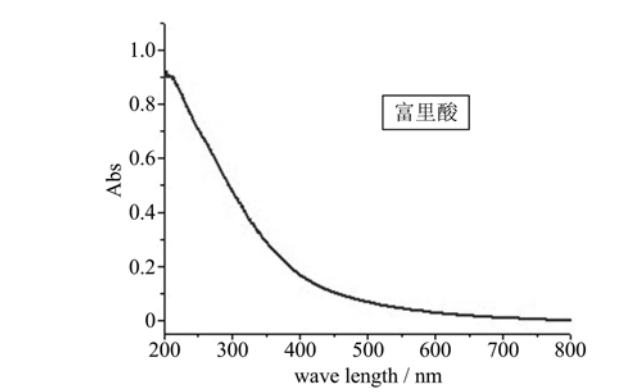


图 8 富里酸在纯水中的紫外吸收光谱图
Fig. 8 UV-vis spectrum of fulvic acids in pure water

纯水中的自敏化光降解过程以及考察水环境中富里酸对这两种磺胺类抗生素光降解的影响, 得到以下结论:

(I) 磺胺二甲基嘧啶自敏化光解是通过自敏化产生的 $\cdot\text{OH}$ 起作用, $^1\text{O}_2$ 不能使其降解; 磺胺甲噻唑自敏化光解是通过自敏化产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 共同起作用.

(II) 水中富里酸浓度较高($20, 50, 100\text{ mg/L}$)时会促进磺胺二甲基嘧啶的光降解, 浓度较低时(2 mg/L)不利于光降解; 对于磺胺甲噻唑, 低浓度富里酸($0.2, 2\text{ mg/L}$)会促进其光降解, 高浓度富里酸($20, 50, 100\text{ mg/L}$)则抑制其光降解.

参考文献 (References)

[1] García-Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Kinetic studies and characterization of photolytic products of sulfamethazine, sulfapyridine and their acetylated metabolites in water under simulated solar irradiation [J]. Water Res, 2012, 46(3): 711-722.

[2] Guerard J J, Chin Y P, Mash H, et al. Photochemical fate of sulfadimethoxine in aquaculture waters [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(22): 8 587-8 592.

[3] Ge Linke. Effects of aqueous dissolved matter on photodegradation of phenicol and fluoroquinolone antibiotics [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.

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: 大连理工大学, 2009.

[4] Nasuhoglu D, Yargeau V, Berk D. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ($\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$) [J]. J Hazard Mater, 2011, 186(1): 67-75.

[5] Davidson J. Genetic exchange between bacteria in the

- environment [J]. *Plasmid*, 1999, 42(2): 73-91.
- [6] Ge L, Chen J, Qiao X, et al. Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: mechanism and kinetics [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(9): 3 101-3 107.
- [7] Ge L, Chen J, Wei X, et al. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2 400-2 405.
- [8] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(14): 3 933-3 940.
- [9] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO₂ extrusion photoproduct [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3 630-3 638.
- [10] Ryan C C, Tan D T, Arnold W A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent [J]. *Water Res*, 2011, 45(3): 1 280-1 286.
- [11] Guerard J J, Miller P L, Trouts T D, et al. The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants [J]. *Aquat Sci*, 2009, 71: 160-169.
- [12] Jacobs L E, Fimmen R L, Chin Y-P, et al. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water [J]. *Water Res*, 2011, 45(15): 4 449-4 458.
- [13] Aguer J P, Richard C, Andreux F. Comparison of the photoinductive properties of commercial, synthetic and soil-extracted humic substances [J]. *J Photochem Photobiol, A: Chem*, 1997, 103(1): 163-168.
- [14] Brown A, McKnight D M, Chin Y P, et al. Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a saline coastal pond in Antarctica [J]. *Mar Chem*, 2004, 89(1): 327-337.
- [15] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnol Oceanog*, 2001, 46(1): 38-48.
- [16] Qian Jing. Studies on the photochemical degradation of emamectin benzoate in aqueous solution [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.
- 钱婧. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐在水中的光化学降解研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
- [17] Zhou W, Moore D E. Photosensitizing activity of the anti-bacterial drugs sulfamethoxazole and trimethoprim [J]. *J Photochem Photobiol B: Biol*, 1997, 39(1): 63-72.
- [18] Dimou A D, Sakkas V A, Albanis T A. Metolachlor photodegradation study in aqueous media under natural and simulated solar irradiation [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(3): 694-701.
- [19] Lam M W, Tantuco K, Mabury S A. PhotoFate: A new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(5): 899-907.
- [20] Ou X, Chen S, Quan X, et al. Photoinductive activity of humic acid fractions with the presence of Fe (III): The role of aromaticity and oxygen groups involved in fractions [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(6): 925-931.
- [21] Paul A, Hackbarth S, Vogt R D, et al. Photogeneration of singlet oxygen by humic substances: comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin [J]. *Photochem Photobiol Sci*, 2004, 3 (3): 273-280.
- [22] Canonica S. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states [J]. *Chimia*, 2007, 61(10): 641-644.
- [23] Sun X, Liu H, Zhang Y, et al. Effects of Cu (II) and humic acid on atrazine photodegradation [J]. *J Environ Sci*, 2011, 23(5): 773-777.
- [24] Wenk J, von Gunten U, Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(4): 1 334-1 340.
- [25] Mouamfon M V N, Li W, Lu S, et al. Photodegradation of sulfamethoxazole applying UV- and VUV-Based processes [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2011, 218: 265-274.