

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究 郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)

基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究 罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)

湿地水环境健康评价方法及案例分析 李玉凤, 刘红玉, 郝敬锋, 郑因, 曹晓 (346)

北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价 单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)

漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别 徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)

黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用 安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)

沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响 李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)

沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响 王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)

长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)

洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究 张文斌, 余辉 (399)

降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析 彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)

浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响 刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)

基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演 刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)

基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究 张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)

好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化 李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响 别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)

Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究 蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)

羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究 白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)

天然菱铁矿改性及强化除砷研究 赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)

零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 廖娣劫, 杨琦, 李俊琦 (469)

水体中氧氟沙星的光化学降解研究 邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)

阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究 季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)

吡啶在紫外光辐射下的生物降解 方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)

蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化 朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)

ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究 曹玉娟, 张扬, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)

丝状菌污泥致密过程的强化条件研究 李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)

亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究 罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄毓, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)

我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究 李东玲, 吴焯, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)

北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究 齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)

道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究 徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)

Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析 陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)

UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响 宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)

干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性 唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)

九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究 郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)

秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究 姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)

我国典型非木浆造纸二噁英排放研究 王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)

典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布 邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)

电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征 王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)

北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)

上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)

海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价 尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)

三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价 王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)

大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究 赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)

不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究 尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)

应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测 朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)

软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化 王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)

固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)

五氟酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究 金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)

建筑陶瓷碳计量与优化模型研究 彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)

《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)

水体系中氧氟沙星的光化学降解研究

邵萌, 杨桂朋*, 张洪海

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 研究了高压汞灯和氙灯照射下氧氟沙星(OFLX)在蒸馏水、人工海水和天然海水中的光降解过程, 探讨了光源、起始浓度、丙酮、表面活性剂等因素对 OFLX 光化学降解速率的影响. 结果表明, OFLX 在高压汞灯下的光反应速率比在氙灯下快得多, 均符合一级反应动力学过程; 在相同光源下, OFLX 在海水中降解最快, 其次是人工海水; 当 OFLX 初始浓度为 2、4、6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其光解速率常数分别为 0.163、0.140 和 0.132 min^{-1} , 随着 OFLX 初始浓度增大, 其光解率降低; 不同浓度的丙酮均能促进 OFLX 光降解的反应, 其反应速率常数为 0.084 2 ~ 0.102 min^{-1} , 且光敏效率与丙酮浓度呈正相关关系; 然而当十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、吐温-20(TW-20)等表面活性剂的浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 它们均抑制了水体中 OFLX 光降解反应的进程. 另外, 利用金藻 8701 单种培养进行了 OFLX 光化学降解前后的毒性试验, 表明 OFLX 光解过程产生风险较高的中间产物, 随着光解进行, 产物毒性降低.

关键词: 氧氟沙星; 光化学降解; 海水; 光致毒性; 动力学

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0476-05

Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution

SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The photodegradation of ofloxacin (OFLX) was investigated in distilled water, artificial seawater and natural seawater exposed to high-pressure mercury lamp and xenon lamp. The photolysis of OFLX was affected by various factors including light sources, initial concentrations, acetone and surfactants. The photoreaction rate of OFLX under high pressure mercury lamp was much faster than that under xenon lamp, conforming to the first-order kinetics behavior. Exposed to the same light intensity, the photodegradation rate of OFLX was the quickest in natural seawater, followed by artificial seawater. The initial concentrations of OFLX were 2, 4 and 6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the rate constants were 0.163, 0.140 and 0.132 min^{-1} , respectively. The photodegradation rates of OFLX in seawater decreased along with its initial concentration. The addition of acetone could accelerate the photoreactions of OFLX, the constants of the reaction rate range from 0.084 2-0.102 min^{-1} . A positive correlation was found between the photosensitive efficiency and the added concentration of acetone. On the contrary, the addition of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and Tween-20 (TW-20) inhibited the photodegradation of OFLX, of which concentrations were all 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. In addition, toxicity tests with *Isochrysis galbana* 8701 showed higher risk of intermediate products generated from photolysis of OFLX. The toxicity of products decreased along with the reaction.

Key words: ofloxacin (OFLX); photochemical degradation; seawater; phototoxicity; kinetics

抗生素是世界上用量大而且使用非常广泛的药物^[1]. 近些年来, 抗生素类化合物在水体中不断被发现, 成为一类新兴的环境污染物^[2-4]. 环境中的抗生素主要来源于人类农业或畜牧业活动的直接排放和污水处理中处理不彻底导致的排放, 抗生素的连续性输入使得它们在水中呈现出一种“持久”存在的状态. 环境中存在的抗生素不仅可以选择性地抑杀一些环境微生物, 而且能够诱导一些抗药菌群的产生, 从而导致其特殊的生态毒理效应^[5,6]. 因此, 抗生素的环境行为已引起国内外专家学者的广泛关注.

氧氟沙星(OFLX)是当前广泛应用于临床的第三代喹诺酮类抗生素(氟喹诺酮类)的代表药物之一.

由于 OFLX 的喹诺酮环的稳定性和抗水解能力使其成为持久性污染物, 目前已多次在水体中被检测出来^[2-4,7-11], 而且还可引起光毒性反应, 使其在临床使用过程中产生一些不良反应^[12]. 许多研究表明, 光化学降解是去除水环境中抗生素类化合物的有效途径^[13,14]. 目前国内外对喹诺酮类抗生素在水环境中的光化学降解进行过研究报道^[14-16], 但对 OFLX 在海水中降解行为的研究甚少, 本研究通过实验室

收稿日期: 2011-03-22; 修订日期: 2011-04-26

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(105105); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0643); 教育部“长江学者”奖励计划项目; 山东省“泰山学者”建设工程专项

作者简介: 邵萌(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋化学, E-mail: supermiranda@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gpyang@mail.ouc.edu.cn

模拟,分析了 OFLX 在不同控制条件下的光化学降解过程,并进行了其光降解前后的毒性试验,这对于进一步了解 OFLX 在水环境中的迁移变化及生态效应具有重要的科学意义。

1 材料与方法

1.1 试剂

OFLX(纯度 >99%,上海源叶生物科技有限公司)、丙酮(青岛化学试剂公司)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,国药集团化学试剂有限公司)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,Tokyo Kasei Kogyo Co.,日本)、吐温-20(TW-20,Acros Organic 化学试剂公司)均为分析纯;天然海水(NSW)为青岛石老人海区表层海水,经 0.45 μm 滤膜过滤后放置备用;人工海水(ASW)配制方法为 1 kg 溶液中含有 24.7 g NaCl、13.0 g MgCl₂·6H₂O、9.0 g Na₂SO₄·10H₂O 和 954 g H₂O^[17];蒸馏水(DW),中国海洋大学化学化工学院制备;金藻 8701 引自中国海洋大学水产学院微生物实验室。

1.2 试验仪器

紫外可见分光光度计(Shimadzu 2450,日本岛津公司):狭缝宽 2 nm,灵敏度为 0.001,360.0 nm 为光源转换波长(氙灯-钨灯);GY2 型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司);光照培养箱(GXZ-380B,宁波江南仪器厂);光学显微镜(OLYMPUS CX31,日本 OLYMPUS 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 光解试验

所有的反应溶液都是在 500 mL 圆柱形反应器中进行,冷阱中通入循环水以达到冷却反应液的作用,温度控制是通过磁力搅拌器上温度调节旋钮来调节,磁力搅拌器带动溶液中的搅拌子转动以保持反应过程中溶液浓度均匀(图 1)。在试验中,分别用功率为 300 W 高压汞灯和 350 W 氙灯作为光源照射,试验所用高压汞灯的相对能量集中于 300 ~ 1 100 nm 波长范围内,氙灯能量集中在可见光和近红外区。样品每隔 3 min 取样一次,通过紫外分光光度计进行 200 ~ 500 nm 光谱扫描,OFLX 海水溶液在 290 nm 处有最大吸收波长,测定对应吸光度值。

1.3.2 毒性试验

试验采用 1 000 mL 三角瓶做一次性单种培养。接种前三角瓶用 10% 稀盐酸浸泡 24 h,用去离子水洗净。全部器皿用高压灭菌锅 0.15 MPa 下灭菌 20 min。藻液:培养液以 1:20 的体积比接入处于指数生

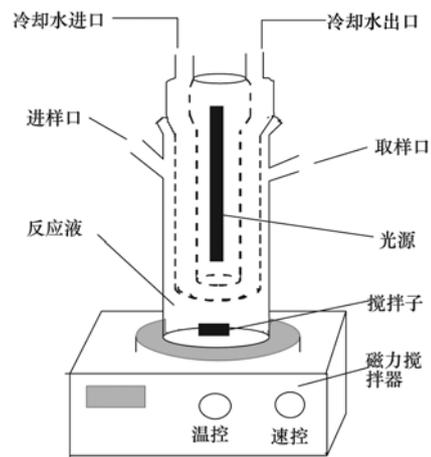


图 1 光照反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the photoreactor

长期的藻种,加入 $f/2$ 培养液^[18],放入光照培养箱中,光照周期 12 h: 12 h,温度 20℃,光照强度 4 000 lx。培养瓶每天振荡 3 次,以保持藻液中的溶解气体含量和藻种良好的生长状态,防止藻类沉淀。在 300 mL 三角瓶中,分别加入未经光照、经光照 30 min 和 60 min 后的 OFLX 海水溶液(10 mg·L⁻¹)各 40 mL,用天然海水定容至 190 mL,以未加 OFLX 的天然海水作参比,接入藻种后连续培养。

1.4 计算公式

OFLX 的光降解残余率和光敏率可以按以下公式来计算:

$$\text{残余率}(\%) = (1 - c_t/c_0) \times 100\%$$

式中, c_0 是起始浓度, c_t 是隔 t 时间后取样测得的浓度。

$$\text{光敏率}(\%) = (T_0 - T_1)/T_1 \times 100\%$$

式中, T_0 是单独光照半寿期, T_1 是混合光照半寿期。

OFLX 光降解前后的毒性用生长抑制率表示,其计算方法如下^[19]:

$$\mu(\text{d}^{-1}) = (\ln N_n / \ln N_0) / t_n \times 100,$$

$$I(\%) = (\mu_c - \mu_i) / \mu_c \times 100\%,$$

式中, $\mu(\text{d}^{-1})$ 为生长率, $I(\%)$ 是生长抑制率, N_n 是 t_n 时刻的藻密度, N_0 是初始藻密度, μ_c 参比组的生长率; μ_i 是试验组的生长率。

2 结果与讨论

2.1 光源对 OFLX 光降解速率的影响

将蒸馏水、人工海水和天然海水 3 种介质配置的 OFLX 溶液,在氙灯和高压汞灯 2 种光源下分别进行光降解试验,同时进行暗反应对照试验,所有溶液中的 OFLX 均没有明显降解(图 2),这表明水解

反应和微生物作用可忽略. OFLX 在不同介质中降解趋势基本一致,拟合结果均符合一级反应动力学规律,其光解速度在高压汞灯下比氙灯下快得多.这一结果与 2 种光源发射的光谱能量分布的差异有关,高压汞灯发射的光谱分布集中在波长短的近紫外部分,能量相对较大,而氙灯发射的光谱分布与太阳光谱相似,短波含量少,能量相对较小,导致其对

OFLX 光解作用相对较弱^[20].

由图 2 中可以看出,相同光源照射下 OFLX 在海水中光降解最快,其次是人工海水,最慢的是蒸馏水.这可能是由于天然海水和人工海水中含有各种阴阳离子,使其具有一定的盐效应,加快了 OFLX 光解反应的进行.此外,天然海水中存在微量的有机物如腐殖酸、丙酮等天然光敏剂,也促进了 OFLX 的光降解.

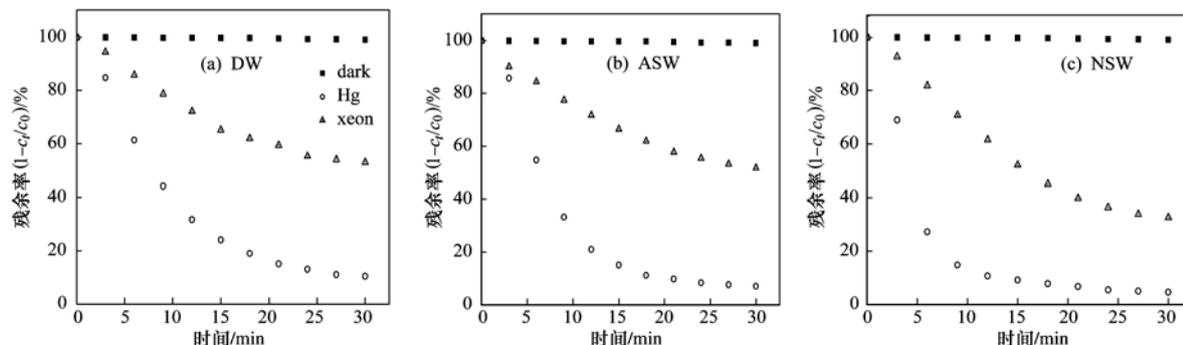


图 2 不同光源照射下蒸馏水、人工海水和天然海水中 OFLX 的光降解情况

Fig. 2 Photodegradation of OFLX in distilled water, artificial seawater and natural seawater under different irradiation conditions

2.2 起始浓度对 OFLX 光降解速率的影响

图 3 为在 300 W 高压汞灯下不同浓度的 OFLX 在天然海水中的光降解情况,光解速率常数分别为 0.163 min^{-1} ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 0.1403 min^{-1} ($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 0.132 min^{-1} ($6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 由以上结果可以看出, OFLX 的光解速率随着 OFLX 初始浓度的增大而减小. 当光能一定时,紫外光发射出一定数量的光子,产生相应量的自由基与 OFLX 分子反应,然而随着 OFLX 的浓度升高,体系中产生的自由基不足以与更多 OFLX 分子发生反应,从而导致光降解效率的降低^[21].

2.3 丙酮对 OFLX 光降解速率的影响

丙酮是一种高能量的三重态光敏剂,几乎存在于每一种天然水体中^[22]. 为了探究丙酮存在对 OFLX 光化学降解的影响,向 OFLX 蒸馏水溶液中分别加入不同浓度的丙酮进行光解试验,结果如图 4 所示. 随着丙酮的浓度增大, OFLX 的降解速率明显加快,表现出光敏性(表 1). 作用机制可能为丙酮光照后被激发成三重态,与 OFLX 分子碰撞,发生电子能量转移,从而加快 OFLX 分子的光解^[22]; 而且丙酮在光子的作用下,可进行 C—C 键的 α 断裂形成自由基对,产生的 $\cdot\text{OH}$ 也可以有效促进 OFLX 的光氧化^[23].

2.4 表面活性剂对 OFLX 光降解速率的影响

本试验研究了十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB,

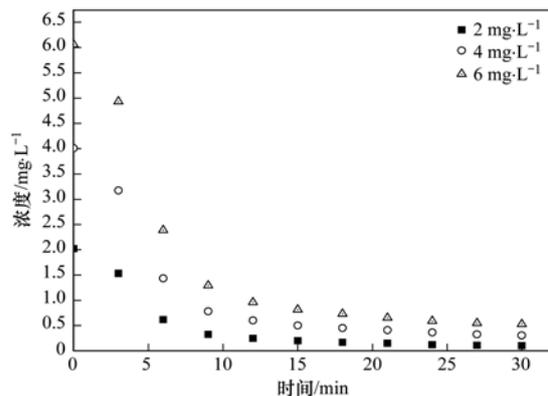


图 3 在 300 W 高压汞灯下不同浓度的 OFLX 在天然海水中的光降解

Fig. 3 Photolysis of OFLX with different initial concentrations in natural seawater under the irradiation of 300 W high-pressure mercury lamp

阳离子型)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, 阴离子型)、吐温-20 (TW-20, 非离子型) 这 3 种表面活性剂对水溶液中 OFLX 光降解的影响. 加入的各种表面活性剂的浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由表 1 数据可以看出,这 3 种表面活性剂均不同程度地抑制光反应的发生,具有一定的猝灭作用. 其中, SDBS 猝灭作用最强,其次为 CTAB. 已有研究表明多种化合物共存时,共存化合物对彼此的光反应有一定的互相抑制作用^[24]. 说明 3 种表面活性剂在研究浓度下具有一定的竞争光吸收作用,抑制了水溶液中 OFLX 光解反应^[25].

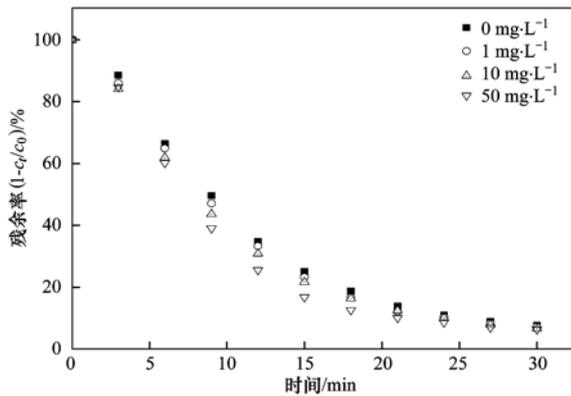


图4 在300 W 高压汞灯下蒸馏水中不同浓度的丙酮对OFLX光解的影响

Fig. 4 Effects of acetone with different concentrations on the photochemical degradation of OFLX in distilled water under the irradiation of 300 W high-pressure mercury lamp

表1 在300 W 高压汞灯下丙酮和不同表面活性剂对蒸馏水中OFLX光降解的影响

Table 1 Effects of acetone and different surfactants on the photolysis of OFLX in distilled water under the irradiation of 300 W high-pressure mercury lamp

反应条件	速率常数 /min ⁻¹	R ²	半寿期 /min	光敏率 /%
DW	0.084 2	0.981 4	8.24	—
DW/CTAB(5 mg·L ⁻¹)	0.071 3	0.986 0	9.72	-18.0
DW/SDBS(5 mg·L ⁻¹)	0.069 9	0.997 7	9.92	-20.4
DW/TW-20(5 mg·L ⁻¹)	0.073 4	0.988 3	9.45	-14.7
DW/丙酮(1 mg·L ⁻¹)	0.088 5	0.984 5	7.83	4.98
DW/丙酮(10 mg·L ⁻¹)	0.092 9	0.989 0	7.46	9.47
DW/丙酮(50 mg·L ⁻¹)	0.102	0.980 8	6.80	17.5

2.5 光解产物对藻类生长的影响

喹诺酮类抗生素光解后会失去抗菌能力,随着母体化合物的支链断裂,产生一些活性基团和自由基,使光解后的溶液毒性发生改变^[26].因此,本研究采用添加降解产物的藻类生长情况来指示OFLX前后的毒性变化.藻类生长曲线如图5所示,生长率和生长抑制率列于表2中.

由图5和表2可以看出,金藻在生长前期受光解产物抑制较为明显,而且光解30 min的抑制率明显高于其他试验组,而在生长后期抑制作用逐渐减弱,这说明OFLX光解过程中产生毒性较高的中间产物;随着培养的进行,光解反应继续进行,中间产物也会发生光解,生成毒性更低的产物.这一结果与葛林科^[27]对8种氟喹诺酮类抗生素的光致毒性研究中所得研究结果是一致的,认为氟喹诺酮类抗生素光降解是一个解毒的过程,但生成了毒性较强的

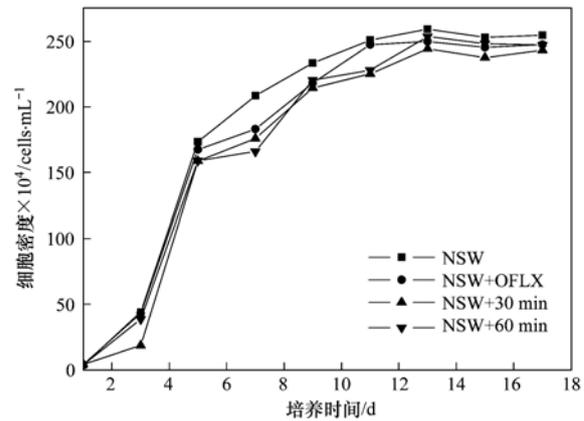


图5 光解前后OFLX对金藻8701生长曲线的影响

Fig. 5 Effects of OFLX before and after irradiation on the growth curves of *Isochrysis galbana* 8701

表2 OFLX及光解产物对金藻8701的抑制率

Table 2 Growth inhibition rate of OFLX and its photolysis products to *Isochrysis galbana* 8701

培养时间 /d	光照时间 /min ⁻¹	生长率 /%	生长抑制率 /%
3	0	78.79	4.64
	30	48.94	40.76
	60	77.61	6.06
9	0	44.24	3.93
	30	43.44	5.67
	60	45.17	1.91
13	0	31.68	3.09
	30	31.07	4.96
	60	32.35	1.04

中间产物.这些产物主要是通过母体萘啶环上取代基的脱除而生成,具有较小的空间位阻,因此易于进入细胞而产生毒性.

3 结论

(1)OFLX在3种水体介质中的光化学降解反应均符合一级动力学.不同光源下,OFLX的光解速率存在显著差异,高压汞灯要比氙灯快得多.在相同光源下,OFLX在海水中降解最快,其次是人工海水.

(2)不同的OFLX起始浓度对降解速率也存在影响.在浓度2~6 mg·L⁻¹范围内,降解速率随浓度增大而降低.

(3)光敏剂丙酮在不同浓度下提高了光反应速率,而3种表面活性剂(CTAB、SDBS、TW-20)均不同程度地抑制了光解速率.

(4)OFLX的光解产物对金藻8701生长初期有明显的抑制作用,而在生长后期抑制作用逐渐减

弱,表明 OFLX 光解生成了毒性较高的中间产物。

参考文献:

- [1] Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment [J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2003, **52**(1): 5-7.
- [2] Minh T B, Leung H W, Loi I H, *et al.* Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, **58**(7): 1052-1062.
- [3] Segura P A, François M, Gagnon C, *et al.* Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, **117**(5): 675-684.
- [4] 王冰, 孙成, 胡冠九. 环境中抗生素残留潜在风险及其研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2007, **30**(3): 108-111.
- [5] 贾瑗, 胡建英, 孙建仙, 等. 环境中的医药品与个人护理品 [J]. *化学进展*, 2009, **21**(2-3): 389-399.
- [6] 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.
- [7] Xu W H, Zhang G, Li X D, *et al.* Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China [J]. *Water Research*, 2007, **41**(19): 4526-4534.
- [8] Tamtama F, Mercier F, Le Bot B, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **393**(1): 84-95.
- [9] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(17): 3645-3651.
- [10] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2458-2462.
- [11] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1779-1782.
- [12] 张婷, 屠曾宏. 氟喹诺酮类药物的光毒性 [J]. *世界临床药物*, 2003, **24**(3): 167-170.
- [13] Edlund B L, Arnold W A, McNeill K. Aquatic photochemistry of nitrofurantoin antibiotics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(17): 5422-5427.
- [14] Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(7): 2400-2405.
- [15] Sturini M, Speltini A, Maraschi F, *et al.* Photochemical degradation of marbofloxacin and enrofloxacin in natural waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(12): 4564-4569.
- [16] Kusari S, Prabhakaran D, Lamshöft M, *et al.* *In vitro* residual anti-bacterial activity of difloxacin, sarafloxacin and their photoproducts after photolysis in water [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(10): 2722-2730.
- [17] 张正斌, 刘莲生. 海洋物理化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 8-11.
- [18] Guillard R R L. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates [A]. In: *Culture of marine invertebrate animals* [M]. New York: Plenum Press, 1975. 29-60.
- [19] Šepič E, Bricelj M, Leskovšek H. Toxicity of fluoranthene and its biodegradation metabolites to aquatic organisms [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(7): 1125-1133.
- [20] 花日茂, 李湘琼, 李学德, 等. 丁草胺在不同类型水中的光化学降解 [J]. *应用生态学报*, 1999, **10**(1): 57-59.
- [21] 武江波, 曾祥英, 李桂英, 等. 紫外光照射下甲苯光化学降解的初步研究 [J]. *地球化学*, 2007, **36**(3): 328-334.
- [22] Chu W, Tsui S M. Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone [J]. *Chemosphere*, 1999, **39**(10): 1667-1677.
- [23] 周作明. 水体中三唑磷 (Triazophos) 的光化学降解性能研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2002.
- [24] Abu-Qare A W, Duncan H J. Photodegradation of the herbicide EPTC and the safener dichlormid, alone and in combination [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(8): 1183-1189.
- [25] 王禹, 李发生, 谷庆宝, 等. 十二烷基苯磺酸钠对异丙草胺光解体系的影响 [J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(4): 37-43.
- [26] Sánchez G, Hidalgo M E, Vivanco J M, *et al.* Induced and photoinduced DNA damage by quinolones: ciprofloxacin, ofloxacin and nalidixic acid determined by comet assay [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2005, **81**(4): 819-822.
- [27] 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.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium (VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Proocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG YA-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@reces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@reces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行