



引用格式:孔慧敏, 杨四福, 迟宝明, 等. 喹诺酮类抗生素在水环境中降解和吸附影响因素[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(3): 1196-1201.

Kong Huimin, Yang Sifu, Chi Baoming, et al. Factors influencing the degradation and absorption of quinolone antibiotics in aqueous environment[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(3): 1196-1201.

喹诺酮类抗生素在水环境中降解和吸附影响因素

孔慧敏^{1,2}, 杨四福³, 迟宝明^{1,2}, 程奕⁴

(1. 中国地震局工程力学研究所, 哈尔滨 150080; 2. 防灾科技学院, 三河 065201;
3. 成都理工大学环境与土木工程学院, 成都 610059; 4. 东平湖管理局梁山黄河河务局, 济宁 272600)

摘要 抗生素污染会对水生态系统和人类健康产生风险, 其在水环境中的主要迁移转化途径为吸附和降解, 环境条件直接影响抗生素在水环境中的残留水平。为进一步确定抗生素在水环境中降解和吸附行为的影响因素, 以喹诺酮类抗生素为例, 在建立高效液相色谱-质谱法测试喹诺酮类抗生素的基础上, 通过单一变量实验研究介质粒径、水环境 pH 和初始浓度对氧氟沙星和加替沙星降解和吸附行为的影响。结果表明: 在颗粒粒径 0.25~2 mm, 介质粒径越小, 抗生素降解效率越低, 在入渗能力和透气性较好的粗颗粒介质中, 更有利于抗生素的降解和吸附。氧氟沙星和加替沙星降解率最高的 pH 分别为 7.38 和 7.73, 天然水 pH 范围利于抗生素的降解自净; 在细砂介质中的吸附过程符合 Freundlich 方程, 初始浓度对细砂介质中抗生素去除率的影响较为显著, 随着初始浓度的增加而增大, 在初始浓度为 60 μg/L 达到峰值, 继而缓慢降低, 过高或过低的初始浓度均不利于抗生素的吸附和降解。

关键词 抗生素; 水环境; 降解; 吸附

中图法分类号 X523; 文献标志码 A

Factors Influencing the Degradation and Absorption of Quinolone Antibiotics in Aqueous Environment

KONG Hui-min^{1,2}, YANG Si-fu³, CHI Bao-ming^{1,2}, CHENG Yi⁴

(1. Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration, Harbin 150080, China; 2. Institute of Disaster Prevention, Sanhe 065201, China; 3. Chengdu University of Technology, College of Environment and Civil Engineering, Chengdu 610059, China;
4. Liangshan Yellow River Bureau, Dongping Lake Administration, Jining 272600, China)

[Abstract] The water ecosystem and human health were posed risks due to the pollution of antibiotics in the aqueous environment. There were two main migration and transformation pathways in the aqueous environment: adsorption and degradation. The residual level of antibiotics in the aqueous environment was affected by environmental conditions. To further determine the influencing factors of antibiotic degradation and adsorption behavior in water environment, a method for determination of quinolone antibiotics with high performance liquid chromatography mass spectrometry was developed as an example. The effects of grain size of sediments, pH of aqueous environment and initial concentration were studied through single variable experiments on the degradation and adsorption characteristics of Ofloxacin and Gatifloxacin antibiotics. The results indicated that as decreasing of grain size of silica sand in the particle size range of 0.25~2 mm, degradation efficiency decreases. The process of degradation and adsorption of antibiotics were more favorable in coarse medium with higher infiltration capacity and permeability. The pH values of Ofloxacin and Gatifloxacin with the highest degradation efficiency were 7.38 and 7.73, respectively, which within the natural water pH range. The adsorption process in fine sand media conformed to Freundlich isothermal adsorption equation and the initial concentration was of significant effect on removal efficiency in fine sand medium. The removal efficiency increased as the increasing of initial concentration and peaked in 60 μg/L and declined since then. The process of adsorption and degradation of antibiotics were inhibited by excess high or low initial concentrations.

[Keywords] antibiotics; aqueous environment; degradation; absorption

抗生素在传统污水处理工艺中难以完全去除, 随着出水进入地表水, 经补给排泄对地下水甚至饮用水造成污染; 部分抗生素由于不合理的污水灌溉和排放、污泥施肥等进入土壤环境中, 经淋滤渗漏

进入地下水环境。近十年来, 中国鄱阳湖^[1]、温榆河^[2]、清河^[3]及太榆退水渠^[4]等地表水体, 蔬菜种植基地^[5]、畜牧养殖区^[6]、垃圾场周边^[7]等区域的地下水体、土壤^[8]及底泥^[9], 甚至饮用水水源地^[10]

收稿日期: 2020-01-01; 修订日期: 2020-07-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费(ZY20150202); 防灾科技学院 2019 年教育研究与教学改革项目(JY2019B04)

第一作者: 孔慧敏(1988—), 女, 汉族, 山东济宁人, 硕士, 讲师。研究方向: 地下水污染控制。E-mail: konghuimin@cidp.edu.cn。

和贵州高原湿地^[11]中均检测到不同类型的抗生素,使水体产生抗性基因,产生环境风险^[12]。其中喹诺酮类是中国水环境中主要的抗生素类污染物之一,主要来源于养殖废水、医疗废水、污水灌溉等。大部分污水中的抗生素通过污泥吸附作用进行去除,但是由于污水或污泥的不合理处置,抗生素进入自然环境后又会在土壤、地表水、沉积物中重新分配,发生吸附、水解、光降解和微生物降解等一系列的转化^[12],使抗生素的含量、存在形态、生态毒性发生相应变化。抗生素在水环境中降解主要受 pH、温度、水分^[13]、抗生素种类^[14-16]、介质粒径^[16-18]、光照条件^[19]、氧化还原条件^[20]和初始浓度^[12]等因素的影响。

由于分子类型的复杂性,pH 对于抗生素的光降解影响没有统一的规律^[19],介质颗粒及抗生素初始浓度都会通过影响介质中微生物活性影响抗生素降解效率,与抗生素的类型密切相关。陈琼等^[9]研究发现底泥对环丙沙星和恩诺沙星两种喹诺酮类抗生素的吸附过程符合拟二级动力学方程,在 pH = 5 时吸附率达到 90%;段文臻^[21]在寻找新的吸附材料去除水环境中的喹诺酮类抗生素。在建立高效液相色谱-质谱法(hight performance liquid chromatography mass spectrometry, HPLC-MS) 测试喹诺酮类抗生素的基础上,通过实验分析介质粒径、初始 pH、初始浓度对氧氟沙星(ofloxacin, Ofl) 和加替沙星(gatifloxacin, Gat) 两种典型喹诺酮类抗生素在水环境中的吸附及降解行为的影响,旨在探讨水环境中喹诺酮类抗生素的环境行为特征,为进一步研究水环境中喹诺酮类抗生素污染的污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

液相色谱串联质谱联用仪(岛津-AB QTRAP 4500);C18 色谱柱(内径长为 2.0 mm × 100 mm);全自动固相萃取仪(Labtech SPE1000);水浴氮吹仪(HSC-12A);萃取柱(500 mg, 6 mL);净化柱(500 mg, 6 mL);加替沙星和氧氟沙星标准品(HPLC);甲酸、乙腈、甲醇均为色谱纯(美国 Fisher 公司),实验用水为超纯水。

1.2 色谱、质谱及固相萃取条件

流动相采用 0.1% 甲酸水溶液(A 液)、0.1% 甲酸乙腈水溶液(B 液);流动相 pH = 2.63;柱温 65 °C;进样体积 3 μL, 流速 0.4 mL/min。采用梯度洗脱程序:0 ~ 1.49 min, 15% B 液 → 1.50 ~ 1.99 min, 45% B 液 → 2.0 ~ 3.99 min, 95% B 液 → 4.0 ~ 4.99 min,

15% B 液。

采用正离子大气压离子源,多反应监测模式,离子源温度 450 °C,质谱条件如表 1 所示。

表 1 质谱条件

Table 1 MS conditions

化合物	监测离子对	保留时间/ min	碰撞能/ eV	去簇电压/ eV
Gat	375/289.1(Gat-1)*	1.31	30.94	100.1
	375/261(Gat-2)	1.35	40.09	100.1
Ofl	362/318.1(Ofl-1)*	1.00	25.02	113.82
	362/261.1(Ofl-2)	0.98	39.02	113.82

注: * 为定量离子。

固相萃取选择完全进样,保留目标物模式;依次用 0.1% 甲酸的甲醇、纯水、50% 乙腈磷酸缓冲液活化萃取柱;含 0.1% 甲酸的甲醇淋洗,6 mL, 流速 3 mL/min, 气体干燥时间 45 s;0.1% 甲酸的甲醇洗脱,组分收集 10 mL;更换净化柱,重复萃取程序;水浴氮吹浓缩至 1 mL, 水浴温度 55 °C;0.22 μm 有机系滤膜过滤,HPLC-MS 方法检测。

1.3 线性范围及检出限

按照优化的液相及质谱条件,Ofl 和 Gat 出峰时间分别为 1.00、1.31 min, 分离较好。使用 0.01、1、5、10、20、50、80、100 μg/L 的 Ofl 和 Gat 混合标准溶液制作标准曲线,3 倍 S/N(信噪比)值确定检出限,10 倍 S/N 确定定量限。表 2 为 Ofl 和 Gat 标准曲线的线性范围、相关系数、回归方程、检出限及定量限。

表 2 线性范围、相关系数、检出限及定量限

Table 2 Regression equation, correlation coefficient, detection limit and quantitative limit

化合物	线性范围/ (μg·L ⁻¹)	线性相 关系数	回归方程	检出限 / (μg·L ⁻¹)	定量限 / (μg·L ⁻¹)
Ofl	0.01 ~ 100	0.999 2	$y = 3.37 \times 10^3 x$	0.01	0.25
Gat	0.01 ~ 100	0.998 0	$y = 3.99 \times 10^4 x + 3.62 \times 10^5$	0.01	0.25

对比相关抗生素基于液相质谱检测分析研究中检出限和线性相关系数,如吴建等^[22]对 14 种喹诺酮类抗生素的检测中,线性范围为 50 ~ 1 000 ng/L,检出限为 20 ng/L,线性相关系数 $r = 0.998$;孙广大等^[23]对环境样品中四环素和喹诺酮类抗生素研究中线性范围为 0.4 ~ 1 000 μg/L,检出限为 0.4 ng/L,线性相关系数 $r = 0.999$ 9。本文方法的线性相关系数 $r > 0.99$,检出限为 10 ng/L。

1.4 实验设计

抗生素进入水环境后,在土壤包气带或河流底泥等环境介质发生表面吸附作用和降解,减少抗生素向水环境中的迁移,介质粒径大小会直接影响表

面吸附作用的程度,水环境 pH、抗生素初始浓度会影响降解率,因此设计介质粒径、初始 pH、初始浓度作为变量的室内实验,在 25 ℃条件下,模拟 3 种影响因素下水环境中 Ofl 和 Gat 的去除效率,并进行空白对照试验。

选取粒径范围分别为 0.5~2 mm(粗砂)、0.25~0.5 mm(中砂)、0.06~0.25 mm(细砂)的石英砂,有机碳含量极少,避免了有机碳对吸附和降解过程的影响。配制浓度为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 μg/L 的 Ofl 和 Gat 混合溶液(用磷酸缓冲缓冲溶液调整 pH=7.5),分别称取 20 g 粗砂、中砂、细砂装入棕色磨口瓶中,分别加入 50 mL 不同浓度的 Ofl 和 Gat 混合溶液,避光静置 240 h,离心后取上清液,用 0.22 μm 有机系滤膜过滤后测试。同时进行一组不加介质的空白实验。

配制初始浓度为 20 μg/L 的 Ofl 和 Gat 混合标准溶液各 50 mL,用磷酸缓冲盐液调整 pH 分别为 5.29、5.59、5.91、6.24、6.47、6.64、6.81、6.98、7.17、7.38、7.73 和 8.04,三组重复实验,避光静置 240 h,用 0.22 μm 有机系滤膜过滤后测试。

2 结果与讨论

2.1 介质粒径对去除率的影响

向不同粒径的石英砂中分别加入 10~100 μg/L 的初始浓度的混合溶液(pH=7.5),避光降解 240 h 后,Ofl 和 Gat 去除率结果如表 3 所示。

表 3 不同初始浓度及粒径下 Ofl 和 Gat 去除率

Table 3 Removal efficiency of Ofl and Gat with different initial concentration and different grain size

初始浓度/ (μg·L ⁻¹)	去除率/%							
	粗砂		中砂		细砂		空白	
	Ofl	Gat	Ofl	Gat	Ofl	Gat	Ofl	Gat
10	83.90	89.80	62.4	75.30	58.10	63.80	53.37	57.56
20	87.15	89.15	72.85	74.00	58.45	76.26	56.76	61.28
30	85.43	92.90	70.96	76.10	66.86	79.73	54.45	65.32
40	90.35	92.87	77.22	78.47	67.45	81.35	57.52	59.67
50	92.78	94.16	73.48	79.32	76.50	84.46	59.76	57.54
60	92.85	94.03	74.33	80.45	77.30	85.14	59.32	60.97
70	93.84	94.18	75.15	79.15	71.32	84.02	56.89	58.23
80	90.82	93.55	80.22	83.53	68.85	82.39	65.43	59.34
90	93.57	93.92	79.54	83.02	69.58	77.87	57.77	55.32
100	93.11	94.09	84.68	87.03	66.13	73.95	54.91	55.56
平均值	90.38	92.87	75.08	79.63	68.06	78.77	57.61	59.08

在不添加石英砂的情况下,10~100 μg/L 初始浓度的 Ofl 和 Gat 的平均降解效率分别为 57.61% 和 59.08%,且随着初始浓度无明显变化,与不同粒径的石英砂混合后,由于表面吸附作用,在一定程度上提高了 Ofl 和 Gat 在水环境中的去除率,其中,粗砂和中砂的吸附能力较强,细砂的吸附能力相对较弱。

与粗砂、中砂、细砂 3 种粒径石英砂混合后,Ofl 和 Gat 去除率平均值如图 1 所示,Ofl 的平均去除率分别为 90.38%、75.08% 和 68.06%,Gat 的平均去除率为 92.87%、79.63% 和 78.77%。实验结果表明,与不同粒径石英砂混合后的两种抗生素的平均去除率排序为粗砂 > 中砂 > 细砂,Gat 的去除率大于 Ofl 的去除效率。

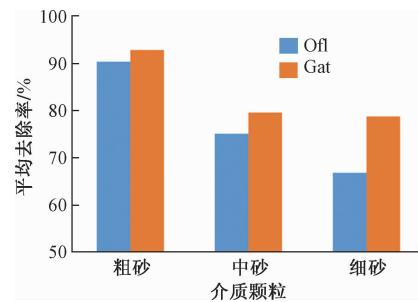


图 1 3 种介质粒径下 Ofl 和 Gat 去除率平均值对比

Fig. 1 Removal efficiency of Ofl and Gat in three medium size

石英砂颗粒除了表面吸附部分抗生素以外,还通过改变介质接触的表面积和颗粒表面的氧浓度影响微生物对抗生素的降解效率。实验结果表明,在颗粒粒径为 0.25~2 mm 内,石英砂粒径越大,两种抗生素的去除率越高,是由于在固定化颗粒内,氧浓度随着颗粒半径的增加而增加,含氧量的增大会加强化学氧化过程,且增强微生物的活性,因此提高了降解率,该作用影响大于比表面积差异影响下的表面吸附作用,因此提升了与粗砂混合的抗生素的整体去除率。

2.2 等温吸附方程

在不添加石英砂的情况下,10~100 μg/L 的初始浓度范围内的 Ofl 和 Gat 的降解效率随着浓初始浓度无明显变化。因此,用不同初始浓度和扣除不添加介质的平均降解浓度后,进行等温吸附曲线拟合,粗砂和中砂介质中吸附曲线拟合不显著,而在细砂介质中,Ofl 和 Gat 在 10~100 μg/L 的低浓度范围内的吸附曲线符合 Freundlich 方程(图 2)。

拟合方程式为

$$S = KC^n \quad (1)$$

式(1)中:S 为单位质量吸附剂的吸附量,μg/kg;C 为平衡时溶液的浓度,μg/L;K、n 为吸附常数。拟合参数结果如表 4 所示。

表 4 Ofl 和 Gat 等温吸附方程拟合参数

Table 4 Isothermal equation parameter of Ofl and Gat

化合物	R ²	K	n
Ofl	0.875 76	9.065 65	0.848 03
Gat	0.902 99	9.915 72	0.859 59

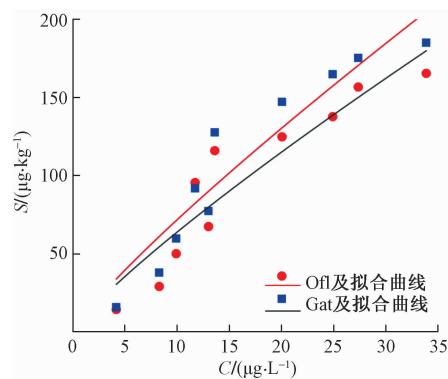


图 2 细砂介质中 Ofi 和 Gat 的等温吸附曲线

Fig. 2 Isothermal equation of Ofi and Gat in fine sand

2.3 pH 值对降解率的影响

不添加介质, 不同 pH 条件下, 20 μg/L 的 Ofi 和 Gat 溶液降解率结果如表 5 所示。

表 5 不同 pH 条件下 Ofi 和 Gat 降解率

Table 5 Degradation efficiency of Ofi and Gat under different pH

初始 pH	后 pH	降解率/%							
		1 组		2 组		3 组		平均	
		Ofi	Gat	Ofi	Gat	Ofi	Gat	Ofi	Gat
5.29	5.78	20.04	15.84	25.09	21.31	22.04	13.27	22.39	16.81
5.59	6.12	26.37	22.31	24.63	17.68	19.68	19.96	23.56	19.98
5.91	6.19	23.49	19.59	31.75	23.67	28.31	24.17	27.85	22.48
6.24	6.34	30.07	26.48	35.21	28.26	39.26	30.04	34.85	28.26
6.47	6.86	41.85	33.26	39.04	31.49	31.74	27.58	37.54	30.78
6.64	6.96	39.62	41.03	42.3	37.4	44.79	39.19	42.24	39.21
6.81	7.03	46.31	43.11	45.17	20.33	40.83	42.53	44.10	41.86
6.98	7.08	50.39	37.52	48.58	41.24	52.61	38.94	50.53	39.23
7.17	7.13	52.17	47.39	50.91	49.03	54.58	48.72	52.55	48.38
7.38	7.28	59.74	59.84	57.51	57.82	58.49	55.29	58.58	57.65
7.73	7.34	53.15	63.27	55.69	67.13	49.77	61.03	52.87	63.81
8.04	7.63	44.47	47.94	46.91	43.73	39.84	48.92	43.74	46.86

不同 pH 条件下 Ofi 和 Gat 降解率如图 3 所示。Ofi 降解率在 pH 5.29 ~ 7.38 随着 pH 的增高逐渐增大, 呈线性相关, $y = 17.865x - 75.775$ ($r = 0.9742$), 在 pH = 7.38 时降解率最高, 为 58.58%; Gat 降解率在 pH 5.29 ~ 7.73 随着 pH 的增高逐渐增大, 呈线性相关, $y = 19.584x - 91.427$ ($r = 0.9742$), 在 pH = 7.73 时降解率最高, 为 63.81%。

Ofi 和 Gat 在液相中通常有阳离子、阴离子和两性离子 3 种存在形态, 且存在形态受溶液的 pH 影响, 外界 pH 可影响化合物的官能团, 不同的 pH 条件可使其质子化(AH)或去质子化(A)的化学构性。以 Ofi 为例, pK_{a1} 为 6.1, pK_{a2} 为 8.3^[24] (pK_a 为解离常数), 当 pH < 6 时, 以阳离子形态存在, 当 6 < pH < 8 时, 主要以两性离子形态存在, 当 pH > 8 时, 则主要以阴离子形态存在。

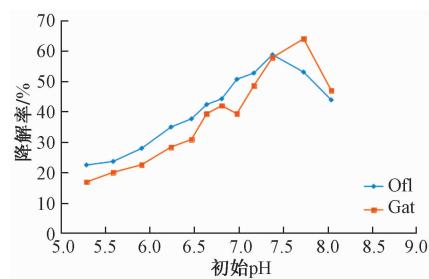


图 3 不同 pH 条件下 Ofi 和 Gat 的平均降解率

Fig. 3 Average degradation efficiency of Ofi and Gat with different pH

实验所得 Ofi 和 Gat 最优降解 pH = 7.17 ~ 7.73, 属于中性偏弱碱性, 主要是由于喹诺酮类抗生素分子中含有带正电荷的氮原子和二甲基组, 得电子官能团羧基, 故在中性偏弱碱性的环境下降解效率高。另外, 过高或过低的 pH 都会限制微生物的活性, 导致降解率降低。

2.4 初始浓度对去除率的影响

将浓度为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 μg/L 的 Ofi 和 Gat 混合溶液与 3 种粒径石英砂混合(表 3), 降解 240 h 后, 三种介质中 Ofi 和 Gat 平均去除率平均值如图 4 所示。

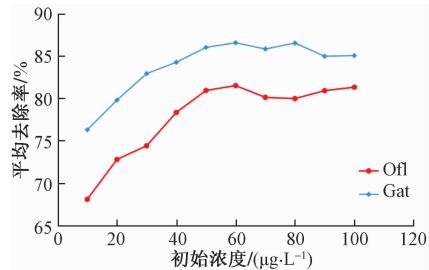


图 4 不同初始浓度与 Ofi 和 Gat 平均去除率的关系

Fig. 4 Removal efficiency of Ofi and Gat with different initial concentration

如图 4 所示, 初始浓度对两种抗生素去除率影响明显, 初始浓度为 10 ~ 60 μg/L 时, Ofi 和 Gat 的去除率随着初始浓度的增加而增大, 初始浓度为 60 μg/L 时, Ofi 和 Gat 的平均去除率达到最大, 分别为 81.49% 和 86.52%。

由表 3 可知, 与粗砂和中砂混合后, 初始浓度对去除率影响不显著, 而与细砂混合后, 初始浓度对去除率影响明显, 如图 5 所示, 初始浓度为 10 ~ 60 μg/L 时, Ofi 和 Gat 的去除率随着初始浓度的增加而显著增大; 初始浓度为 60 μg/L 时, Ofi 和 Gat 的去除率达到最大, 分别为 77.30% 和 85.10%, 初始浓度为 60 ~ 100 μg/L 时, 抗生素的去除率随着初始浓度的增加而逐渐减少。因此初始浓度对于 Ofi 和 Gat 的去除率与介质粒径有关。

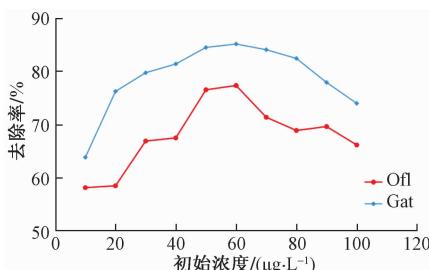


图 5 细砂介质不同初始浓度与 Ofl 和 Gat 去除率的关系

Fig. 5 Removal efficiency of Ofl and Gat with different initial concentration in fine sand

初始浓度对 Ofl 和 Gat 去除率的影响主要是通过影响介质中微生物活性及其呼吸作用^[12], 浓度过高, 会减缓吸附速率, 且微生物的活性会受到抑制, 降低吸附量和降解率, 进而影响整体去除率。但是对于粒径较大的石英砂, 表面氧含量高, 对微生物活性的促进作用较为明显, 因此受初始浓度控制不明显。而对于细粒石英砂, 表面含氧量少, 过高的初始浓度对微生物活性有明显抑制作用, 对降解影响较为明显, 进而抑制整体去除率。

3 结论

(1) 通过模拟水环境中不同粒径石英砂介质对 Ofl 和 Gat 两种抗生素的去除率实验, 确定在颗粒粒径 0.25~2 mm 的范围内, 介质粒径越小, Ofl 和 Gat 两种抗生素的降解效率越低, 因此, 在入渗能力和透气性较好的粗颗粒介质中, 更有利于抗生素的降解和吸附。

(2) Ofl 和 Gat 的 pH 分别为 7.38 和 7.73 时, 降解效率达到最大, 分别为 58.58% 和 63.81%, 天然水环境的 pH 利于抗生素的降解自净。

(3) 在细砂中, 在细砂介质中的吸附符合 Freundlich 方程, 初始浓度对去除率的影响较为明显, 随着初始浓度的增加而增大, 在初始浓度为 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时达到峰值, 分别为 77.30% 和 85.10%, 继而缓慢降低, 因此在颗粒较细的河流底泥中, 过高或过低的初始浓度均不利于抗生素的吸附和降解。

(4) 下一步拟开展介质有机质含量、氧化还原条件和极端 pH 条件等因素对水环境中抗生素的吸附和降解行为的实验研究, 为水环境中抗生素污染治理和风险评价提供理论参考。

参 考 文 献

- [1] 丁惠君.鄱阳湖水环境抗生素污染特征及典型抗生素的吸附和降解研究[D].武汉:武汉大学, 2018.
Ding Huijun. Study on the characteristics of antibiotics in Poyang Lake and the adsorption and degradation of typical antibiotics [D].

- Wuhan: Wuhan University, 2018.
- [2] 章琴琴.北京温榆河流域抗生素污染分布特征及源解析研究[D].重庆:重庆大学, 2012.
Zhang Qinjin. Determination and source apportionment of three classes of antibiotics in Beijing Wenyu Rivers [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [3] 卫毅梅.抗生素在城市河流中的污染特征及生态毒性研究[D].沈阳:辽宁大学, 2013.
Wei Yimei. Study on few typical antibiotics pollution characteristics and ecological toxicities in the river systems in the northern city, in China. [D]. Shenyang: Liaoning University, 2013.
- [4] 李佳乐.污灌区土壤-地下水系统中典型有机污染物的环境地球化学研究[D].武汉:中国地质大学, 2015.
Li Jiale. Environmental geochemistry of typical organic contaminants in the soil-groundwater system of sewage irrigation area [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2015.
- [5] Hu X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(9): 2992-2998.
- [6] Zhou L, Ying G, Liu S, et al. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1244: 123-138.
- [7] 戴刚, 徐浩, 杨琼, 等.毕节垃圾场周边水源中抗生素污染特征[J].环境科学与技术, 2015, 38(12): 263-268.
Dai Gang, Xu Hao, Yang Qiong, et al. Pollution characteristics of antibiotics in water source of the surrounding of health garbage's landfill, Bijie. [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(12): 263-268.
- [8] 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 等.北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征[J].环境科学, 2014, 35(11): 4257-4266.
Su Sihui, He Jiangtao, Yang Lei, et al. Contamination characteristics of fluoroquinolones in different kinds of soil profiles in southeast suburb of Beijing [J]. Environmental Science, 2014, 35 (11): 4257-4266.
- [9] 陈琼, 丁惠君, 张维昊, 等.滨湖底泥对 2 种喹诺酮类抗生素的吸附作用研究[J].环境科学与技术, 2019, 42(6): 106-114.
Chen Qiong, Ding Huijun, Zhang Weihao, et al. Study on the adsorption of two quinolone antibiotics by the sediment from the lake-side [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42 (6): 106-114.
- [10] 廖杰, 魏晓琴, 肖燕琴, 等.莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价[J].环境科学, 2020, 39(9): 4081-4087.
Liao jie, Wei Xiaoqin, Xiao Yanqin, et al. Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in Lianhua Reservoir [J]. Environmental Science, 2020, 39(9): 4081-4087.
- [11] 王娅南, 黄合田, 彭洁, 等.贵州草海喀斯特高原湿地水环境中典型抗生素的分布特征[J].环境化学, 2020, 39(4): 1-12.
Wang Yanan, Huang Hetian, Peng Jie, et al. Occurrence and distribution of typical antibiotics in the aquatic environment of the wetland karst plateau in Guizhou [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1-12.

- [12] 刘 锋, 应光国, 周启星, 等. 抗生素类药物对土壤微生物呼吸的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(5): 1280-1285.
Liu Feng, Ying Guoguang, Zhou Qixing, et al. Effects of antimicrobial drugs on soil microbial respiration[J]. Environmental Science, 2009, 30(5): 1280-1285.
- [13] 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]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(6): 742-745.
Zhu Xiangdong, Wang Yujun, Sun Ruijuan, et al. Effect of solution pH on photodegradation and photocatalytic degradation of tetracyclines[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(6): 742-745.
- [14] Kim Y, Heinze T M, Beger R, et al. A kinetic study on the degradation of erythromycin A in aqueous solution[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 271: 63-76.
- [15] 徐维海. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水环境中的分布、行为与归宿[D]. 广州: 中国科学院, 2007.
Xu Weihai. Occurrence and environmental fate of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta [D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [16] 张从良, 王 岩, 王福安. 磺胺类药物在土壤中的微生物降解[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1658-1662.
Zhang Congliang, Wang Yan, Wang Fu'an. Microbial degradation of sulfonamides in soils[J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(5): 1658-1662.
- [17] 郭欣妍, 王 娜, 许 静, 等. 5种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. 环境科学学报, 2013, 33(11): 3083-3091.
Guo Xinyan, Wang Na, Xu Jing, et al. Adsorption and leaching behavior of sulfonamides in soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(11): 3083-3091.
- [18] 孔晶晶, 裴志国, 温 蓓, 等. 磺胺嘧啶和磺胺噻唑在土壤中的吸附行为[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 736-741.
Kong Jingjing, Pei Zhiguo, Wen Pei, et al. Adsorption of sulfadiazine and sulfathiazole by soils[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(6): 736-741.
- [19] 黄 宏, 李圆杏, 杨红伟. 水环境中抗生素的光降解研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1335-1341.
Huang Hong, Li Yuanxing, Yang Hongwei. Research progress on photodegradation of antibiotics in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(7): 1335-1341.
- [20] Dorival G N, Zafra G A, Navalón A, et al. Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 120: 75-83.
- [21] 段文臻. 水环境中喹诺酮类抗生素的吸附去除及分析检测[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
Duan Wenzhen. Adsorption and analysis of quinolone antibiotics in water[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019.
- [22] 吴 健, 朱 峰, 吉文亮, 等. 高效液相色谱-质谱联用法同时检测水体中14种喹诺酮类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 4966-4974.
Wu Jian, Zhu Feng, Ji Wenliang, et al. Simultaneous determination of 14 quinolone residues in water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(12): 4966-4974.
- [23] 孙广大, 苏仲毅, 陈 猛, 等. 固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱同时分析环境水样中四环素类和喹诺酮类抗生素[J]. 色谱, 2009, 27(1): 54-58.
Sun Guangda, Su Zhongyi, Chen Meng, et al. Simultaneous determination of tetracycline and quinolone antibiotics in environmental water samples using solid phase extraction-ultra pressure liquid chromatography coupledwith tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2009, 27(1): 54-58.
- [24] 杨 侠, 李茹莹. pH对污泥厌氧消化过程中抗生素降解迁移的影响[J]. 环境科学学报. 2018(4): 1446-1452.
Yang Xia, Li Ruying. Effects of pH on antibiotics degradation and migration during anaerobic sludge digestion[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(4): 1446-1452.