

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0838

陈平, 刘国光, 吕文英, 等. 2015. 水环境中不同形态氮对甲芬那酸光降解影响机制的研究[J]. 环境科学学报, 35(10): 3151-3156

Chen P, Liu G G, Lü W Y, *et al.* 2015. Photodegradation of mefenamic acid in aquatic environment: Effect of different forms of nitrogen[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(10): 3151-3156

水环境中不同形态氮对甲芬那酸光降解影响机制的研究

陈平, 刘国光*, 吕文英, 李若白, 姚琨, 李富华, 范斯娜

广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

收稿日期: 2014-06-10

修回日期: 2014-07-17

录用日期: 2014-07-18

摘要: 研究了紫外光照射下水环境中不同形态的无机氮(NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+) 对甲芬那酸(MEF)光解的影响。 NO_3^- 与 NO_2^- 均促进 MEF 的光解, NH_4^+ 对 MEF 的光解基本无影响; 在 NO_3^- 、 NO_2^- 存在下添加适量异丙醇, 显著抑制 MEF 的降解, 实验表明 NO_3^- 、 NO_2^- 在光照下产生了 $\cdot\text{OH}$ 并参与对 MEF 的氧化降解。同时模拟研究了水体处于不同 pE 值下, 水中存在的不同形态的无机氮对 MEF 光解的复合影响, 其对 MEF 光解促进作用不是简单的叠加关系, 增大 pE 值, MEF 的光解速率先增大后减小。当 NO_2^- 和 NH_4^+ 共存时, 对 MEF 的光解主要表现为 NO_2^- 的影响; 当 NO_2^- 和 NO_3^- 共存时, 两者对 MEF 的光解存在拮抗作用。

关键词: 甲芬那酸; 光降解; 无机氮; pE 值; 活性氧

文章编号: 0253-2468(2015)10-3151-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

Photodegradation of mefenamic acid in aquatic environment: Effect of different forms of nitrogen

CHEN Ping, LIU Guoguang*, LÜ Wenying, LI Ruobai, YAO Kun, LI Fuhua, FAN Sina

School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006

Received 10 June 2014;

received in revised form 17 July 2014;

accepted 18 July 2014

Abstract: The impacts of different nitrogen forms (NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+) on the photodegradation of mefenamic acid (MEF) were investigated in this study. The results showed that nitrate and nitrite promoted photodegradation of MEF. The ammonium ions had no influence on MEF photolysis. The photodegradation rate of MEF was significantly inhibited when an appropriate amount of isopropanol was added in the presence of nitrate or nitrite, which demonstrated that hydroxyl radical was produced during the experiment and enhanced the degradation rate of MEF. Photodegradation of MEF was also investigated under different pE values. The photodegradation rate of MEF increased first and then decreased. Nitrite played an important role on the photodegradation of MEF when it coexisted with ammonium. Nitrite had an obvious antagonistic effect on the photodegradation of MEF when it coexisted with nitrate.

Keywords: mefenamic acid; photodegradation; inorganic nitrogen; pE values; reactive oxygen species

1 引言 (Introduction)

药物及个人护理品 (PPCPs) 在污水处理厂中的不完全降解和持续排放, 使它在天然水体中的含量不断累积, 虽然半衰期不长, 但是个人和畜牧业大量地使用, 导致 PPCPs 形成假持续性现象 (Ternes *et al.*, 2002, 2004; Richardson *et al.*, 2005)。近年

来很多 PPCPs 在天然水体中已经被证实具有相当高的浓度水平 (Debska *et al.*, 2004; Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Ternes, 1998; Kolpin *et al.*, 2002), 而其中非甾体抗炎药在水体中更是频繁的被检出, 作为一类新兴污染物, 其在水体中的归趋、生态风险评估也日益得到人们的关注 (Kosma *et al.*, 2014; 周海东等, 2007)。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21377031)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21377031)

作者简介: 陈平 (1988—), 男, E-mail: 15018448140@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: liugg615@163.com

Biography: CHEN Ping (1988—), male, E-mail: 15018448140@163.com; * Corresponding author, E-mail: liugg615@163.com

MEF 是一种常见的非甾体抗炎药, 化学名 N-2,3-二甲苯基邻氨基苯甲酸, 俗名扑湿痛, 其能抑制环氧化酶, 临床上具有解热镇痛和抗炎作用(国家药典委员会等, 2010), 在欧盟列出的优先污染物中属于第三类化合物(Drzyzga, 2003). 很多学者证实, MEF 在传统污水处理厂中不能有效的去除(Soulet *et al.*, 2002; Hilton and Thomas, 2003). 在地表水中, MEF 常被检测出来, 是少数环境浓度比预测的无效应浓度大的化合物之一, 分别为 $0.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.428 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Jones *et al.*, 2002; Tauxe *et al.*, 2005). 目前, 有关 MEF 在污水处理厂的残留量、处理效果以及其在天然水体中的生态风险已有文献报道, 而关于 MEF 在水体中环境行为方面的研究则较少.

光降解是水环境中 PPCPs 降解的重要途径, 而水体中大量的共存物会影响非甾体药物的光解(Daughton and Ternes, 1999; Smital *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2007). 特别是氮肥的大量使用, 导致天然水体中存在较高浓度的无机氮, 这些无机氮随水体 pE 值的变化而以不同形态存在, 其中 NO_3^- 、 NO_2^- 具有光化学活性, 受光照射可以产生羟基自由基和氮氧自由基等活性中间体, 进而促进污染物的降解(Zhang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2008). 研究水体中无机氮对非甾体药物光解行为的影响, 对于更好了解 MEF 在水环境中的归趋具有重要的意义.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂

甲芬那酸, 纯度 >98.0%, TCI 试剂公司; 乙腈, 色谱纯, 美国 ACS 恩科化学; 硫酸铵、氢氧化钠、硫酸、硝酸钠、亚硝酸钠、异丙醇均为分析纯, 成都科试.

2.2 实验方法

将 0.1 g MEF 溶于 200 mL 乙腈中, 配制浓度为 $0.5 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MEF 母液. 准确移取 1 mL MEF 母液于 250 mL 容量瓶中, 用高纯氮吹干乙腈, 在剩余 MEF 的容量瓶中分别加入不同浓度的硝酸钠溶液, 用超纯水定溶 (Smart2 Pure 超纯水/纯水一体化系统, 德国 TKA), 使容量瓶中 MEF 的浓度为 $2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 的浓度分别为 0、0.01、0.1、0.2 和 $1 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 用 1% NaOH 和 H_2SO_4 调溶液 pH 至中性, 摇匀后, 移取 25 mL 溶液至 50 mL 石英管中, 置于 XPA-7 旋转光化

学反应器内(图 1, 南京胥江机电厂), 控制反应器温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 用 1 kW 汞灯照射(南京胥江机电厂), 每隔 5 min 取样 1 次, 用 HPLC 测定 MEF 浓度. 每个时间点的样品至少设 3 个重复, 取平均值. 含有 NO_2^- 和 NH_4^+ 的 MEF 溶液的配制和光解方法同上.

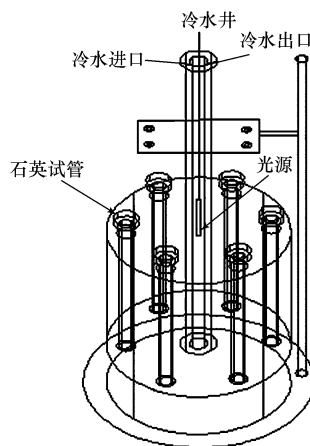


图 1 旋转光化学反应器

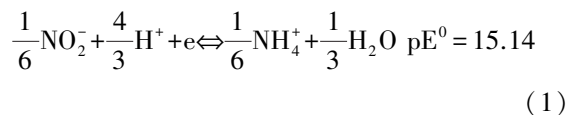
Fig.1 Scheme of rotational photochemical reactor

2.3 分析测定方法

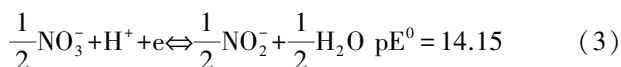
高效液相色谱仪 (LC-20AT, SHIMADZU), 色谱条件: 流动相是乙腈-纯水 (50:50, 体积比); 色谱柱 (VP-ODS, SHIMADZU); 检测器为光电二极管阵列检测器 (SPD-M20A), 检测波长为 219 nm, 流速为 $1 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 10 μL , 柱温 30°C . 紫外分光光度计 (UV-2100, 北京瑞利).

2.4 pE 值及 $R_{\cdot\text{OH}}$ 的计算

pE 值用于衡量溶液接收或迁移电子的能力 ($\text{pE} = -\lg e$, e 为电子活度). NO_2^- 和 NH_4^+ 以及 NO_3^- 和 NO_2^- 的反应如式 (1) 和式 (3) 所示, 并依式 (2) 和式 (4) 计算出相应的 pE 值 (Manahan, 1984), 实验设定水体中的总氮浓度为 $0.1 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 通过添加不同浓度比例的无机氮来模拟水中 pE 值的变化, 理论促进率是由不同形态氮单独存在时的光解促进率相加得出.



$$\text{pE} = 5.82 + \lg \frac{[\text{NO}_2^-]^{\frac{1}{6}}}{[\text{NH}_4^+]^{\frac{1}{6}}} \quad (2)$$



$$\text{pE} = 7.15 + \lg \frac{[\text{NO}_3^-]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NO}_2^-]^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{k_{\cdot\text{OH}}}{k} \approx \frac{k - k_{\text{isopropanol}}}{k} \quad (5)$$

式(5)中, $R_{\cdot\text{OH}}$ 表示 $\cdot\text{OH}$ 对 MEF 光降解的贡献率, k 表示在 NO_3^- 、 NO_2^- 存在下 MEF 的光解速率, $k_{\text{isopropanol}}$ 表示在 NO_3^- 、 NO_2^- 存在下添加异丙醇时 MEF 的光解速率。

3 结果 (Results)

3.1 NO_3^- 对 MEF 光降解的影响

由表 1 可见, 添加不同浓度 NO_3^- 时, MEF 的光

解较好地符合一级反应动力学。 NO_3^- 会促进 MEF 的光解, NO_3^- 浓度从 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, MEF 光解速率从 0.0104 min^{-1} 增至 0.1689 min^{-1} (图 2)。这是由于 NO_3^- 光解产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 迅速和水反应, 生成它本身的共轭酸 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 是一种强烈的氧化剂 (氧化能力分别比 H_2O_2 、 O_3 、 Cl_2 高 1.58、1.35、2.05 倍), 参与氧化降解 MEF (式 (6) ~ (8)) (Zafriou O C and True, 1979; Blough and Zepp., 1995; Mark *et al.*, 1996; Plumb *et al.*, 1992)。

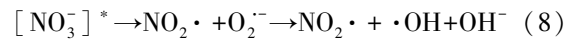
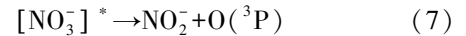
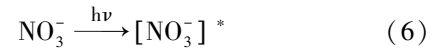


表 1 不同形态 N 对 MEF 光降解影响的动力学方程及相关常数

Table 1 Photodegradation rate constants of MEF with different forms of nitrogen

不同形态 N	浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	一级动力学方程	K/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	促进率	R^2
NO_3^-	0	$\ln(c/c_0) = -0.0104x$	0.0104	66.65	0	0.9948
	0.01	$\ln(c/c_0) = -0.0127x$	0.0127	54.58	22.12%	0.9919
	0.10	$\ln(c/c_0) = -0.0273x$	0.0273	25.39	162.50%	0.9972
	0.20	$\ln(c/c_0) = -0.0433x$	0.0433	16.01	316.35%	0.9964
	1.00	$\ln(c/c_0) = -0.1689x$	0.1689	4.10	1524.0%	0.9978
NO_2^-	0.01	$\ln(c/c_0) = -0.0133x$	0.0133	52.12	27.88%	0.9948
	0.10	$\ln(c/c_0) = -0.0417x$	0.0417	16.62	300.96%	0.9971
	1.00	$\ln(c/c_0) = -0.0504x$	0.0504	13.75	384.62%	0.9899
NH_4^+	0.01	$\ln(c/c_0) = -0.0106x$	0.0106	65.39	1.92%	0.9951
	0.10	$\ln(c/c_0) = -0.0106x$	0.0106	65.39	1.92%	0.9888
	1.00	$\ln(c/c_0) = -0.0101x$	0.0101	68.63	-2.88%	0.9911

注: x 为光照时间 (min)。

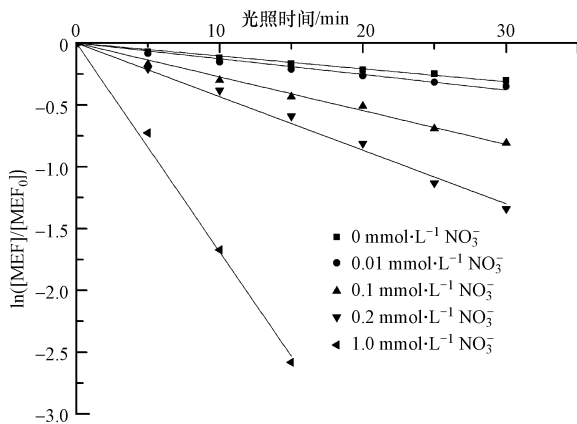


图 2 不同 NO_3^- 浓度对 MEF 光降解的影响

Fig. 2 Effect of NO_3^- concentration on the MEF photodegradation under ultraviolet light

为了探究 NO_3^- 对 MEF 的光解影响机制, 将进

一步检测 $\cdot\text{OH}$ 的生成。一般认为, 在水体中加入某种 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂后, 目标污染物的光解受到抑制, 则证明在光解过程中存在 $\cdot\text{OH}$ 。异丙醇作为典型的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂, 其与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数为 $1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Buxton *et al.*, 1988)。在本实验中, 采用异丙醇探究 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

如图 3 所示, 加入 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 异丙醇的 MEF 溶液与单独 MEF 溶液的光解速率基本保持一致, 分别为 0.0115 min^{-1} 和 0.0104 min^{-1} , 由此推测, MEF 单独发生光解时没有产生 $\cdot\text{OH}$ 。

在 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$ 存在下加入异丙醇, 显著抑制 MEF 的光解, 主要原因是异丙醇对 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭引起 MEF 的光解速率变小, 实验证实, 在 NO_3^- 存在下, 光解产生了 $\cdot\text{OH}$ 并参与促进 MEF 的降解, 通过计算 $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 54.3%。值得注意, 实验中分别用

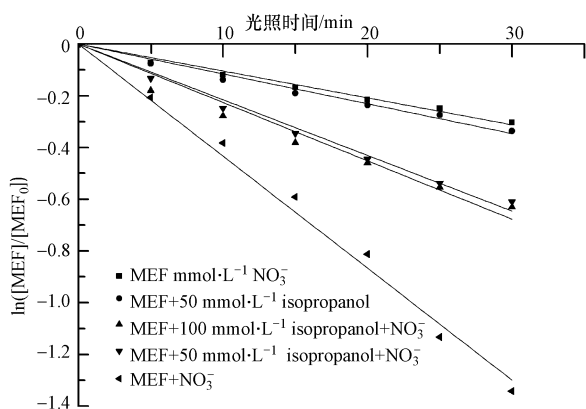


图3 羟基自由基的检测 ($c_{\text{NO}_3^-} = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{MEF}} = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.3 Determination of the hydroxyl radical ($c_{\text{NO}_3^-} = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{MEF}} = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇进行猝灭反应,结果无明显差异,表明添加 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇足以猝灭实验中产生的 $\cdot\text{OH}$,但从图中发现,在 NO_3^- 存在下加入异丙醇,MEF 的光解速率依然比单独 MEF 溶液的光解速率快.初步推测,一方面 NO_3^- 对 MEF 的光解促进作用不只由 $\cdot\text{OH}$ 引起;另一方面 MEF 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数 K_M 接近异丙醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数,从而通过竞争反应 MEF 的光解速率依然比空白时的光解速率快.实验中产生的其他自由基以及 K_M 有待进一步的确定.

3.2 NO_2^- 对 MEF 光降解的影响

添加不同浓度 NO_2^- ,MEF 的光解较好的符合准一级反应动力学(表 1), NO_2^- 促进了 MEF 的降解(图 4),浓度为 0.01、0.1、1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其光降解速率常数分别为 0.0133、0.0417、0.0504 min^{-1} . NO_2^- 光解产生具有强氧化性的自由基可以促进 MEF 的降解(式(9)).同时实验发现,低浓度($c < 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时对 MEF 的光解促进率比 NO_3^- 大,较高浓度时则相反,这可能与 NO_2^- 在较高浓度时有部分 NO_2^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生猝灭反应相关(式(10))(Oliver *et al.*, 1979).本实验进一步探究 NO_2^- 对 MEF 光解的影响机制,在 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_2^- 存在下添加 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇,显著抑制 MEF 的降解,其光解速率从 0.0417 min^{-1} 减至 0.0182 min^{-1} ,得出 $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 47.9%,实验表明在 NO_2^- 存在下,MEF 的光解遵循 $\cdot\text{OH}$ 降解机制.

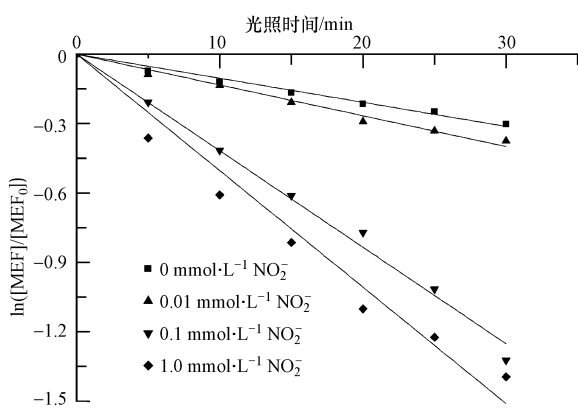
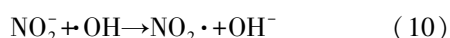
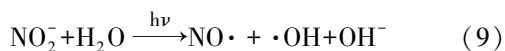


图4 不同 NO_2^- 浓度对 MEF 光解的影响

Fig.4 Effect of NO_2^- concentration on the MEF photodegradation under ultraviolet light

有文献报道由于 NO_3^- 和 NO_2^- 会与药物竞争吸收光子,从而抑制药物在水体中的光解(李超等, 2009; 马杜娟, 2013).而本实验中, NO_3^- 和 NO_2^- 均促进了 MEF 的光解,从图 5 中可以看出,虽然 NO_3^- 和 NO_2^- 在紫外可见光谱图内和 MEF 的谱图有重叠,但两者通过竞争吸光引起的抑制行为在 MEF 的光降解中并没有起主要作用.而相反,由 NO_3^- 和 NO_2^- 产生的 ROS 引起的间接反应在 MEF 光降解中起主导作用,这也与许多学者的研究吻合(Aydin, 2014; 孟翠等, 2011).

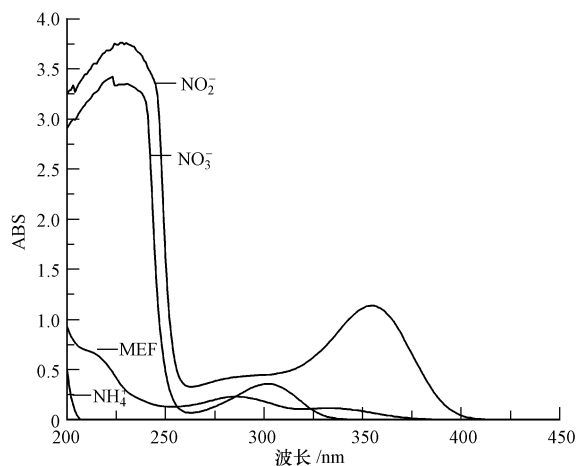


图5 MEF、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 紫外可见光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of MEF, NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+

3.3 NH_4^+ 对 MEF 光降解的影响

从图 6 中可以看出, NH_4^+ 对 MEF 光解影响不大, NH_4^+ 浓度从 0.01 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,MEF 的光解半衰期无明显变化.这是由于 NH_4^+ 在紫外可见光范围内没有光吸收,既不会通过竞争光

子来抑制 MEF 的光解(图 5),也不会产生 ROS 来促进其光解.

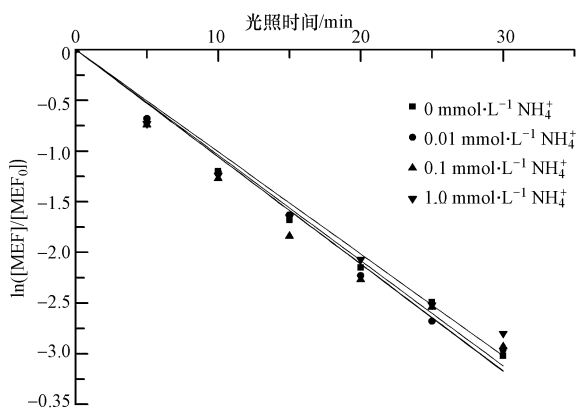


图 6 不同 NH_4^+ 浓度对 MEF 光解的影响

Fig.6 Effect of NH_4^+ concentration on the MEF photodegradation under ultraviolet light

3.4 水体 pE 值发生变化时,无机氮对 MEF 光降解的影响

实验表明,pE 值从 4.82 增至 6.50 时,MEF 的光解促进率逐渐增大;pE 值从 6.50 增至 8.15 时,MEF

的光解促进率逐渐下降,其对 MEF 的促进作用不是简单的叠加关系(表 2).

当 pE 值小于 5 时,水体中的氮形态主要以 NH_4^+ 存在,前面研究证实, NH_4^+ 对 MEF 的光解影响不大,在此 pE 值下促进率无明显变化;当 pE 值从 4.82 升到 6.50 时,水体中 NH_4^+ 浓度减小, NO_2^- 浓度增大,随着 NO_2^- 浓度的增大 MEF 的光解促进率也随之增大,实际促进率从 1.92% 增至 300.96%,这个阶段的 pE 值对 MEF 的光解主要表现为 NO_2^- 的影响;当 pE 值从 6.50 升至 8.15 时,水体中 NO_2^- 浓度减小, NO_3^- 浓度增大,前面的研究证实,低浓度 ($c < 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时 NO_2^- 对 MEF 光解促进作用比 NO_3^- 明显,所以这阶段 MEF 的光解促进率呈下降趋势.对比实际促进率和理论促进率发现,当 NO_2^- 和 NO_3^- 共存时,两者对 MEF 的光解促进率小于两种离子单独存在时的促进率之和,这是因为在 NO_2^- 和 NO_3^- 共存时,光解产生了 $\cdot\text{OH}$ 并促进 MEF 的降解,但同时有部分 NO_2^- 与自身以及 NO_3^- 所产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生猝灭反应(式(10)),由此说明两者对 MEF 的光解存在拮抗作用.

表 2 不同 pE 值时无机氮对 MEF 光降解的影响

Table 2 Photolytic effect of MEF under different pE values

pE 值	各种形态 N 的含量/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)			K/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2	实际促进率	理论促进率
	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+					
4.82	0	0	0.1	0.0106	65.39	0.9888	1.92%	1.92%
5.82	0	0.05	0.05	0.0313	22.14	0.9808	200.96%	181.05%
5.92	0	0.08	0.02	0.0389	17.82	0.9881	274.13%	265.68%
6.50	0	0.10	0	0.0417	16.62	0.9922	300.96%	300.96%
6.85	0.05	0.05	0	0.0379	18.29	0.9963	264.42%	284.27%
7.15	0.08	0.02	0	0.0323	19.58	0.9944	210.38%	245.15%
8.15	0.10	0	0	0.0273	25.39	0.9916	162.50%	162.50%

4 结论 (Conclusions)

1) 紫外光照下,MEF 的光解符合一级动力学规律.

2) NO_3^- 与 NO_2^- 均促进 MEF 的降解,而且随着 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度的增加,其促进作用逐渐增强.这主要由于 NO_3^- 和 NO_2^- 在紫外光照下能产生 ROS 来促进 MEF 的光解.并且低浓度 ($c < 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时 NO_2^- 对 MEF 的光解促进作用比 NO_3^- 大,较高浓度时相反.

3) 在 NO_3^- 和 NO_2^- 存在下添加适量异丙醇,显著抑制 MEF 的光解,表明 NO_3^- 、 NO_2^- 光解产生的

$\cdot\text{OH}$ 能促进 MEF 的降解.

4) NH_4^+ 对 MEF 的光解基本无影响,是由于 NH_4^+ 在紫外可见光范围内没有光吸收,既不会通过竞争吸光来抑制 MEF 光解,也不会产生 ROS 来促进其光解.

5) 模拟水体 pE 值发生变化时,无机氮对 MEF 光解的影响表明,当 NO_2^- 和 NH_4^+ 共存时,对 MEF 的光解主要表现为 NO_2^- 的影响;当 NO_2^- 和 NO_3^- 共存时,两者对 MEF 的光解存在拮抗作用.

责任作者简介:刘国光(1963—),理学博士,教授,博士生导师,主要研究方向为:环境化学,水中污染物治理与环境

行为. 目前已在国内外学术刊物上发表研究论文 150 余篇, 其中, 被 SCI、EI 收录 60 余篇; 出版著作 2 部. E-mail: liugg615@163.com.

参考文献 (References):

- Aydin E. 2014. Photolysis of naproxen under UV light: Effect of natural organic matter and nitrate to transformation product formation [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, doi: 10.1002/clen.201300601
- Blough N V, Zepp R G. 1995. Active oxygen in chemistry [M]. Glasgow: Blackie Academic & Professional. 280-333
- Buxton G V, Green stock C L, Helman W P, *et al.* 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$ ·/O \cdot) in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17(2): 513-886
- Chen Y, Hu C, Qu J H, *et al.* 2008. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology (A: Chemistry), 197(1): 81-87
- Daughton C G, Ternes T A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change [J]. Environmental Health Perspectives, 107(Suppl 6): 907-938
- Dębska J, Kot-Wasik A, Namieśnik J. 2004. Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 34(1): 51-67
- Drzyzga O. 2003. Diphenylamine and derivatives in the environment: a review [J]. Chemosphere, 53(8): 809-818
- 国家药典委员会. 2010. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社. 139-140
- Halling-Sørensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review [J]. Chemosphere, 36(2): 357-393
- Hilton M J, Thomas K V. 2003. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 1015 (1/2): 129-141
- Jones O A H, Voulvoulis N, Lester J N. 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals [J]. Water Research, 36(20): 5013-5022
- Kim Y, Choi K, Jung J Y, *et al.* 2007. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea [J]. Environment International, 33(3): 370-375
- Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999—2000: a national reconnaissance [J]. Environmental Science and Technology, 36(6): 1202-1211
- Kosma C I, Lambropoulou D A, Albanis T A. 2014. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 466-467: 421-438
- 李超, 谢国红, 刘国光, 等. 2009. 不同形态氮转化对啶虫脒在水溶液中光解的影响 [J]. 环境科学学报, 29(9): 1918-1922
- 马杜娟. 2013. 水环境中萘普生光化学降解行为研究 [D]. 广州: 广东工业大学. 51-53
- Manahan S E. 1984. Environmental Chemistry (4th ed) [M]. Boston: Willard Grant Press
- Mark G, Korth H G, Schuchmann H P, *et al.* 1996. The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology (A: Chemistry), 101(2/3): 89-103
- 孟翠, 季跃飞, 曾超, 等. 2011. 防晒剂对氨基苯甲酸在硝酸根溶液中的光解研究 [J]. 环境科学, 32(9): 2549-2553
- Plumb R C, Edwards J O, Herman M A. 1992. Problem of concurrent measurements of peroxonitrite and nitrite contents [J]. The Analyst, 117(10): 1639-1641
- Richardson B J, Lam P K S, Martin M. 2005. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 50(9): 913-920
- Smital T, Luckenbach T, Sauerborn R, *et al.* 2004. Emerging contaminants—pesticides, PPCPs, microbial degradation products and natural substances as inhibitors of multixenobiotic Defense in aquatic organisms [J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 552(1/2): 101-117
- Soulet B, Tauxe A, Tarradellas J. 2002. Analysis of acidic drugs in Swiss wastewaters [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 82(10): 659-667
- Tauxe-Wuersch A, De Alencastro L F, Grandjean D, *et al.* 2005. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment [J]. Water Research, 39(9): 1761-1772
- Ternes T A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers [J]. Water Research, 32(11): 3245-3260
- Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, *et al.* 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. Environment Science & Technology, 36(17): 3855-3863
- Ternes T A, Joss A, Siegrist H. 2004. Peer Reviewed; scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. Environmental Science and Technology, 38(20): 392A-399A
- Wang G, Liu G G, Liu H J, *et al.* 2012. Photodegradation of salicylic acid in aquatic environment: Effect of different forms of nitrogen [J]. Science of the Total Environment, 435-436: 573-577
- Zafriou O C, True M B. 1979. Nitrite photolysis in seawater by sunlight [J]. Marine Chemistry, 8(1): 9-32
- Zhang N, Liu G G, Liu H J, *et al.* 2011. Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 192(1): 411-418
- 周海东, 黄霞, 文湘华. 2007. 城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展 [J]. 环境工程学报, 1(12): 1-9