沈芸, 赵世荣, 商伟伟, 等. 氟喹诺酮类药物氯化的选择性氧化反应及紫外/氯强化处理工艺[J]. 净水技术, 2022, 41(11): 55-61.
SHEN Y, ZHAO S R, SHANG W W, et al. Selective oxidation of fluoroquinolones by chlorination and enhanced treatment by UV/chlorine process[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(11):55-61.

扫我试试?

氟喹诺酮类药物氯化的选择性氧化反应及紫外/氯强化处理工艺

沈 芸,赵世荣,商伟伟,钱雅洁*
(东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

摘 要 文中研究了氯化过程中不同结构氟喹诺酮类(FQs)药物与氯的反应性及其在紫外/氯强化处理下的去除情况。研究分别选取叔胺甲基哌嗪[左氧氟沙星(LVF)]、叔胺乙基哌嗪[恩诺沙星(ENR)]及仲胺哌嗪结构物质[环丙沙星(CIP)]为目标污染物。结果表明,在单独氯化过程中,pH 值为 7、氯投加量为 75 μmol/L 时,LVF、ENR、CIP 在 2 min 时去除率分别为 96.4%、91.5%、10.3%,其对应反应过程中氯的消耗分别为 87.07%、58.57%、23.33%,呈现显著的选择性反应特性,即叔胺甲基哌嗪>叔胺乙基哌嗪>仲胺哌嗪。pH 可以通过改变物质形态($HOCl$、ClO^-和 FQs 离子形态)、自由基的产生来影响 FQs 的降解。结果表明,当 pH 值为 7 时,FQs 降解效果最佳。由于单独氯化作用下仲胺结构 FQs 降解缓慢(仅为 18.32%),通过紫外耦合的技术强化对 FQs 的处理。结果表明,紫外/氯可显著提高仲胺哌嗪结构 FQs 的降解效率(增至 96.29%),水基质中自然有机质(NOM)和 NO_3^- 会对 CIP 降解产生抑制作用,而 Cl^-和 HCO_3^- 对其影响较小,且在高浓度下会对 CIP 的降解有轻微促进作用。

关键词 氯化 氟喹诺酮类 降解 紫外 选择性氧化
中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)11-0055-07
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.11.008

Selective Oxidation of Fluoroquinolones by Chlorination and Enhanced Treatment by UV/Chlorine Process

SHEN Yun, ZHAO Shirong, SHANG Weiwei, QIAN Yajie*
(*College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

Abstract This study investigated the reactivity of different FQs´ structures with chlorine and the enhanced removal of primary amine FQ by UV/chlorine. The tertiary amine methylpiperazine (levofloxacin, LVF), tertiary amine ethylpiperazine (enrofloxacin, ENR) and secondary amino piperazine (ciprofloxacin, CIP) were selected as the target compounds. The results showed that the removal rates of LVF, ENR and CIP in 2 min were 96.4%, 91.5% and 10.3%, respectively. With the chlorine dosage of 75 μmol/L, the consumptions of chlorine at pH value 7 were 87.07%, 58.57% and 23.33%, showing selective oxidation towards FQs (tertiary amine methylpiperazine > tertiary amine ethylpiperazine > secondary amine piperazine). pH value can affect the degradation of FQs by changing the species forms ($HClO$, ClO^- and FQs ion form) and the generation of free radicals. The optimal degradation efficiency of FQs was obtained at pH value 7. The primary amine FQ of CIP was recalcitrant by chlorination treatment and only 18.32% removal efficiency was obtained. Therefore, the combination of UV and chlorine was applied here to degrade CIP. The results showed that CIP

[收稿日期] 2022-01-04
[基金项目] 国家自然科学基金(52170069)
[作者简介] 沈芸(1998—),女,硕士,研究方向为紫外/氯去除难降解有机药物,E-mail:yundhu0322@163.com。
[通信作者] 钱雅洁(1987—),女,副教授,研究方向为水污染控制,E-mail:yqian@dhu.edu.cn。

degradation was increased to 96.29% by UV/chlorine. The natural organic matter (NOM) and NO_3^- could inhibit the degradation of CIP. Cl^- and HCO_3^- had little impact on CIP degradation, which could even promote CIP degradation under high concentration.
Keywords　chlorination　fluoroquinones (FQs)　degradation　UV　selective oxidation

氟喹诺酮类(fluoroquinolones, FQs)药物是喹诺酮类药物的哌嗪基衍生物,由于其广谱性和疗效好,在临床中广泛应用[1]。但是 FQs 在人体内无法完全代谢,在使用后进一步排放至自然环境中,导致该类物质在水环境中频繁检出[2]。据报道,我国七大流域中,海河、辽河和珠江的 FQs 检出的质量浓度达 100 ng/L[3];典型的半封闭内海渤海湾,在废水和城市污水的大量排放下,其 FQs 检出的质量浓度高达 726 ng/L[4]。FQs 在水环境中不断累积,通过食物链富集到生物体内,从而危害人体健康[5]。

我国现有污水处理工艺是基于物化预处理耦合活性污泥法的生化处理工艺,该类处理工艺对 FQs 等新兴污染物去除效率较低[6]。氯化是城市污水和饮用水净化过程中被普遍采用的技术,因此,研究氯化过程对掌握 FQs 在水环境中的归宿至关重要[4]。几乎所有 FQs 药物都含有芳香胺的结构,Najjar 等[7]研究了左氧氟沙星(levofloxacin, LVF)的氯化行为,发现其结构上的叔胺会最先受到氯的攻击,在氯化过程中,药物可能会发生氧化/取代反应;Wang 等[8]的产物分析结果表明,大部分产物中都存在完整的喹诺酮类化合物;Dodd 等[9]的研究表明喹诺酮类部分对游离活性氯(FAC)不反应。然而,FQs 不同哌嗪结构与氯化反应的活性关系鲜有研究,比较仲胺和叔胺基 FQs 一类的氯化行为,研究氯化对 FQs 药物的选择性反应,对掌握氯化消毒过程中污染物的转化具有重要意义。

本文选择 LVF、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)和环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)3 种典型 FQs,研究其单独氯化的降解行为,比较了不同 FQs 氯反应浓度的变化,并探究 FQs 不同结构与氯化反应的相关关系;同时通过紫外强化手段,研究了 FAC 在紫外活化作用下 CIP 的降解反应过程和不同水基质对 CIP 的降解影响。

1　材料与方法

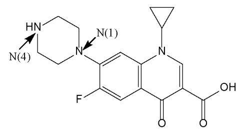
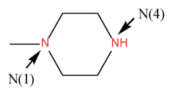
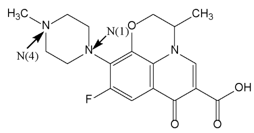
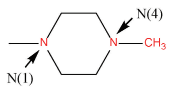
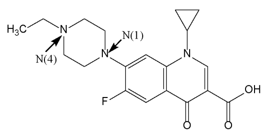
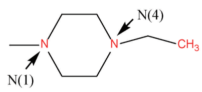
1.1　试验材料与仪器

1.1.1　试验材料

LVF、ENR、CIP 的标准化学品均购自 Sigma Aldrich 上海有限公司,为分析纯级别,物质结构如表 1 所示。磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、L-抗坏血酸、氯化钠、碳酸氢钠、腐植酸、氢氧化钠、磷酸、三乙胺均为 Aladdin 分析纯级别。液相使用的甲醇、乙腈均为 Sigma Aldrich 色谱纯级别。

表 1　FQs 不同结构示意图

Tab. 1　Schematic Diagram of Different Structures of FQs

物质	哌嗪结构部分	pK_a
 CIP	 仲胺哌嗪	$pK_{a1}=6.2$, $pK_{a2}=8.8$[10]
 LVF	 叔胺甲基哌嗪	$pK_{a1}=5.33$, $pK_{a2}=8.07$[8]
 ENR	 叔胺乙基哌嗪	$pK_{a1}=6.1$, $pK_{a2}=7.7$[10]

1.1.2　试验仪器

试验仪器:高效液相色谱仪(Agilent 1260,美国)、Poroshell 120 EC-C18 色谱柱(4.6 mm×250 mm×2.7 μm)、紫外分光光度计(UV-1600PC,上海美谱达)、pH 值计(FE28K, Mettler Toledo)、磁力搅拌器(84-1A 上海司乐仪器有限公司)、电子天平(AW120,岛津)。试验装置如图 1 所示。

1.2　试验方法

所有试验操作均在室温为(25±2)℃下,在装有 254 nm 紫外灯管的黑箱中进行,并于试验前 30 min 打开紫外灯准备。将 40 μmol/L 等目标污染物溶解于石英杯中,用 10 mmol/L 磷酸盐(PB)缓冲液调节反应 pH,加入相应浓度的 NaClO 溶液,在恒温磁力搅拌器上充分搅拌,于一定的时间点取样 1 mL 并经过 0.45 μmol/L 滤膜过滤于液相棕色进样瓶,并立即用 0.5 mL 摩尔浓度为 100 mmol/L 的 L-抗坏血酸对余氯进行猝灭,取样结束后于 48 h 内将样品放于

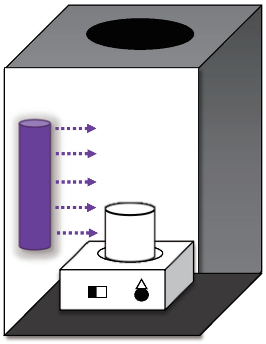


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Reaction Apparatus

高效液相色谱(HPLC)进行定量分析以测定 FQs 浓度。试验还分别研究了 NaClO 投加量、pH、共存离子等对反应降解效果的影响和降解动力学。所有的试验重复 3 次。

1.3 分析方法

经过紫外、单独氯化和紫外/次氯酸钠系统处理后的样品溶液采用 HPLC 进行检测。检测器为光电二极管阵列检测器,流速为 0.8 mL/min,进样量为 20 μL,柱温为 30 ℃,流动相 A 相(0.3%的磷酸缓冲液,使用三乙胺调节 pH 值为 2.4)和 C 相(乙腈)的比例为 80:20,样品检测时间为 12 min。反应过程中氯浓度的变化采用国标法 DPD 分析方法进行测定。

1.4 反应动力学分析

FAC 降解 FQs 的动力学方程如式(1)。

$$-\frac{d[FQs]}{dt}=k_{app}[FQs][FAC] \quad (1)$$

其中:k_{app}——二级速率常数,L/(mol·s);

t——时间,s;

[FQs]、[FAC]——FQs、FAC 的平衡摩尔浓度,μmol/L。

当反应体系中[FAC]:[FQs]≥10:1,可近似认为式(1)中的[FAC]为常数,符合一级反应的验证,可简化为式(2)。

$$-\frac{d[FQs]}{dt}=k_{obs}[FQs] \quad (2)$$

其中:k_{obs}——伪一级反应速率常数,s^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 单独氯化过程氧化 FQs

2.1.1 氯投加量对不同结构 FQs 的降解影响

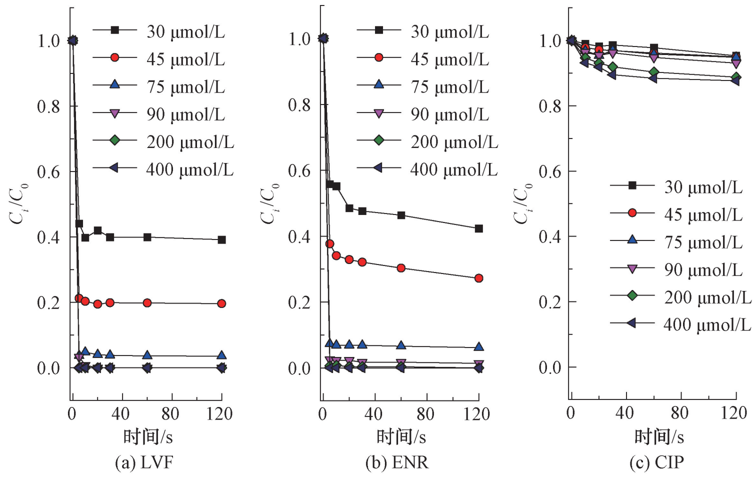
如图 2 所示,LVF 和 ENR 降解反应呈现较高的一致性,即随着氯浓度的增加,其降解率逐渐增大,而 CIP 降解率变化较小。结果表明,在 pH 值为 7、氯投加量为 75 μmol/L 时,LVF 和 ENR 在 2 min 时降解率分别为 96.4%和 91.5%,而 CIP 降解率仅为 5.2%。当氯投加量增加到 400 μmol/L 时,LVF 和 ENR 在 2 min 内完全降解,CIP 降解率为 12.4%,仅增加 7.2%,由此可见,相较于 LVF 和 ENR,CIP 在单独氯化作用下的降解效率较慢,这是 FQs 不同哌嗪结构所致。

已有研究表明,FQs 喹诺酮类部分不易与游离氯反应,每个哌嗪环的酸性 N(4)原子(pK_a=0.7)对亲电因子的反应性应比 N(1)原子小得多[9],因此,FQs 主要以哌嗪结构中的 N(4)原子为反应位点[9-10]。同时,N(4)原子反应速率的快慢也可间接通过氯消耗速率的快慢来体现。当反应开始,体系中的氯首先会攻击哌嗪结构上的 N(4)原子生成自由基,接着通过来自 N(1)的电子供体协同裂解导致 C-C 裂解并生成亚胺中间体,随后发生脱烷基化反应[11]。试验数据表明,相同条件下 LVF 和 ENR 降解效率较 CIP 更快,说明 LVF 和 ENR 与氯的反应性高于 CIP 与氯的反应性,即具有叔胺哌嗪结构的 FQs 比仲胺哌嗪结构的 FQs 和氯反应更活泼。

2.1.2 不同 FQs 结构下对应氯浓度的消耗

为进一步研究 FQs 结构对氯反应的相关性,试验做了不同 FQs 结构下对应氯浓度的消耗曲线图。由图 3 可知,不同 FQs 对应氯的消耗呈现显著差异性。在相同氯量条件下,FQs 对应氯的消耗结果为:LVF>ENR>CIP。比较明显地,当氯摩尔浓度为 75 μmol/L 时,LVF 氯的消耗率为 87.07%,ENR 为 58.57%,而 CIP 仅为 23.33%。试验数据表明,在相同条件下,含有叔胺甲基哌嗪的 LVF 反应所消耗氯的量最多,含有叔胺乙基哌嗪的 ENR 反应所消耗的氯量次之,含有仲胺哌嗪结构的 CIP 反应所消耗的氯量最少。

已有研究比较了 FQ 阴离子的速率常数(FQs 阳离子对整体的降解贡献不显著[10]),发现在其哌嗪部分含有叔 N(4)胺的氧氟沙星(OFL)和 ENR 与 ClO_2 的反应速率快于含有仲 N(4)胺的 CIP、诺氟沙星(NOR)、洛美沙星(LOM)和哌啶酸(PIP),其动力学模拟结果为 OLF>ENR>CIP~LOM~NOR>>PIP[11]。本试验数据表明,CIP 降解所消耗的氯量最少。从结构上来看,LVF 和 ENR 分别为含有叔胺



注:[FQs]=40 μmol/L,[PB]=10 mmol/L,pH 值=7

图 2　氯投加量对不同结构 FQs 的降解影响

Fig. 2　Influence of Chlorine Dosage on Degradation of FQs with Different Structures

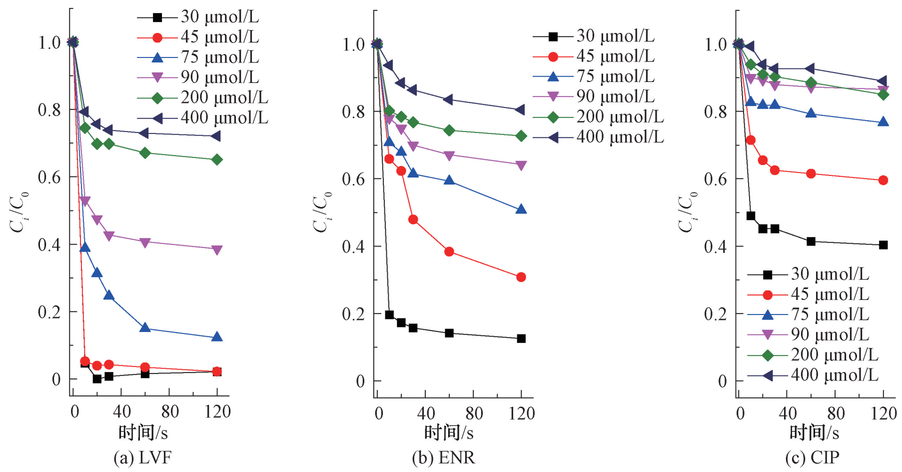


图 3　不同 FQs 结构下对应氯浓度的消耗

Fig. 3　Consumption of Relevant Chlorine Concentration under Different FQs Structures

甲基哌嗪和叔胺乙基哌嗪的 FQs,而哌嗪结构上甲基的氧化态高于乙基,从而导致 LVF 消耗更多的氯量。因此,3 种不同 FQs 与氯反应的活泼性为 LVF>ENR>CIP,即叔胺甲基哌嗪结构>叔胺乙基哌嗪结构>仲胺哌嗪结构。

2.1.3　pH 对不同 FQs 结构的降解影响

pH 是 FQs 氯化过程中重要的影响因素[12]。如图 4 所示,LVF、ENR 和 CIP 在不同 pH 下呈现相同的降解规律,pH 值从 3~7 和 7~9 降解率分别呈先增加后减少的趋势,即在碱性条件下(pH 值=9),FQs 的降解率最低,在中性条件下(pH 值=7),FQs 的降解率最高。查阅文献,抗生素的降解归因于 FAC 形态($HOCl$ 和 OCl^-)和抗生素解离状态的综合效应[13]。

已知 HOCl 是一种不稳定弱酸,在水中会发生电离反应[10],如式(3)。

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \tag{3}$$

不同 pH 下 HOCl 和 OCl^- 的形态分布如图 5 所示,pH 升高,促使反应正向进行,而后者的氧化能力明显弱于前者,导致 pH 增大而降解速率降低,即 FQs 的降解率在碱性条件下低于中性和酸性条件。然而在中性和酸性条件下,FQs 的降解率并不总是随着 pH 的降低而增加。这是因为去质子化的 FQs 与 FAC 反应时比质子化的 FQs 更具活性[14](FQs 的

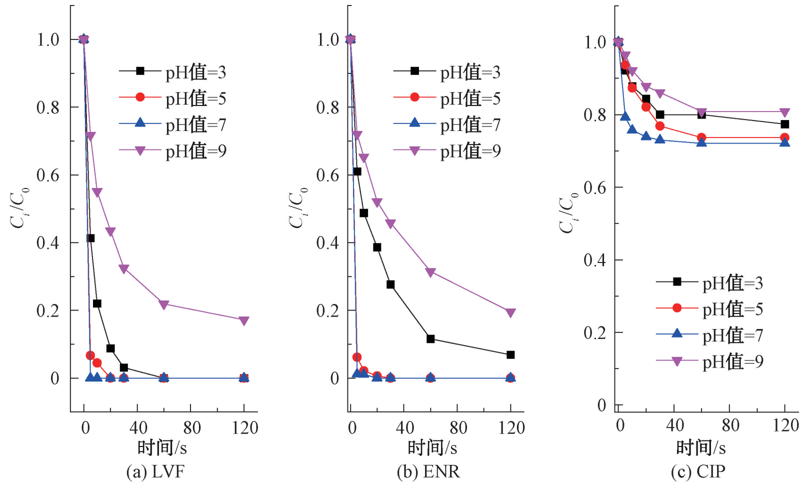


图 4 pH 值对不同 FQs 结构的降解影响

Fig. 4 Influence of pH Value on Degradation of FQs with Different Structures

p*K*a 如表 1 所示),同时,HOCl 的氧化能力比 OCl^- 更强,因此,当 pH 值为 7 时,FQs 的降解率最大。

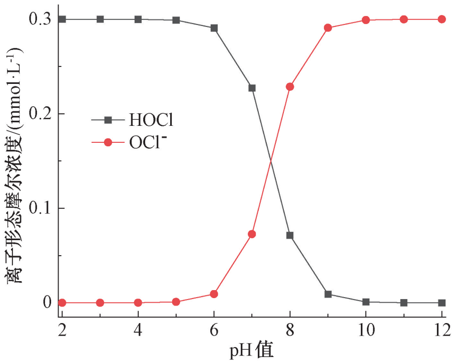


图 5 不同 pH 值下 HOCl 的形态分布

Fig. 5 Form Distribution of HOCl under Different pH Values

2.2 紫外活化氯化降解 CIP

2.2.1 CIP 降解动力学

由于 CIP 在单独氯化的作用下降解速率慢,因此,本试验通过耦合紫外的方式对其进行强化处理。如图 6 所示,即随着氯投加量的增加,CIP 的降解效率随之变高。在 2 min 内,紫外/氯作用下的 CIP 降解率均超过 80%,当氯摩尔浓度为 400 μmol/L,其降解率高达 96.29%,而相同条件下,单独氯作用对 CIP 的降解效果仅为 12.4%,从试验数值上看,紫外/氯条件明显优于单独氯条件对 CIP 的降解效果。

对 CIP 在紫外/氯条件下的降解进行动力学分析,$\ln([CIP]/[CIP]_0)$ 与反应时间的反应关系如图 6 所示,在不同氯投加量下均呈现良好的线性关系(R^2>0.91),故可推出:紫外/氯条件对 CIP 的降解满足准一级反应动力学规律。当氧化剂浓度为 0 时,由于缺乏足够的活性自由基,CIP 降解受到抑制,而随着氯投加量的不断增加,体系中 HOCl 和 OCl^- 通过 UV 光解产生 HO· 和 Cl·,促进了 CIP 的分解[15]。

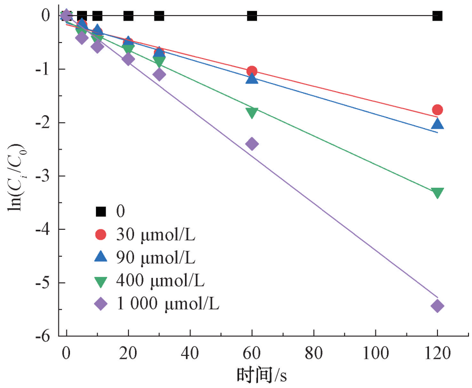


图 6 紫外/氯工艺下氯投加量对 CIP 的降解影响

Fig. 6 Influence of Chlorine Dosage on Degradation of CIP in UV/Chlorine Process

2.2.2 pH 对 CIP 降解的影响

如图 7 所示,紫外/氯工艺在不同 pH 条件下对 CIP 的降解均符合准一级反应动力学特性,其相关系数 R^2>0.93。pH 在紫外条件下对 CIP 的降解效果影响较大,其降解率随着 pH 的增加而增加,在 pH 值为 9 时,CIP 的降解率最高,达 96.61%;pH 值为 3 时降解率最低,仅为 76.74%。与单独氯对 CIP 的降解结果不同,紫外/氯对 CIP 的降解结果在中性

和碱性条件下优于酸性条件。这可能是不同 pH 条件下活性物质的相对贡献所致[16],这一结果和 Deng 等[17]报道一致。

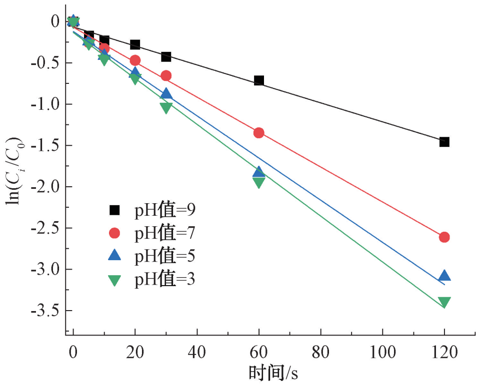


图 7　紫外/氯工艺下 pH 值对 CIP 的降解影响

Fig. 7　Influence of pH Value on Degradation of CIP in UV/Chlorine Process

2.2.3　水基质对 CIP 降解的影响

紫外/氯工艺下不同水基质对 CIP 的降解影响如图 8 所示。通过试验发现,水体基质能够在不同程度上影响紫外/氯工艺对 CIP 的降解效果。图 8(a)~图 8(b)分别是 NOM 和 NO_3^- 对 CIP 的降解影响曲线。随着 NOM 和 NO_3^- 浓度的升高,其对 CIP 降解的抑制作用越强[18]。当 NOM 和 NO_3^- 的投加量各为 100 mmol/L 时,CIP 的降解率分别从 96.29%降至 78.77%和 86.33%,这是由于 NOM 的存在对自由基降解污染物的过程有竞争作用,从而降低反应性自由基的量[16],反应体系中 NO_3^- 的投加会消耗活性大的自由基(HO·)生成活性小的自由基($NO_2^{\cdot-}$)。此外,NOM 在 254 nm 处会吸收紫外光,作为紫外光屏蔽剂,降低氯和 CIP 的紫外吸收,阻止 CIP 光降解并降低氯光解产生自由基的速率[19],所以与 NO_3^- 对比而言,NOM 对 CIP 的抑制作用更强。

图 8(c)~图 8(d)分别是 Cl^-和 HCO_3^- 对 CIP 的降解影响曲线。由图 8(c)可知,随着 Cl^-浓度的升高,对 CIP 的降解抑制作用逐渐变大,而当 Cl^-摩尔浓度为 50 mmol/L,抑制作用反而变小,这是因为 Cl^-能与 HO·和 Cl·反应生成弱氧化性自由基[20]。同时,这些弱氧化能力的自由基可以以较高的速率常数再次分解为 HO·和 Cl·。图 8(d)中 HCO_3^- 的存

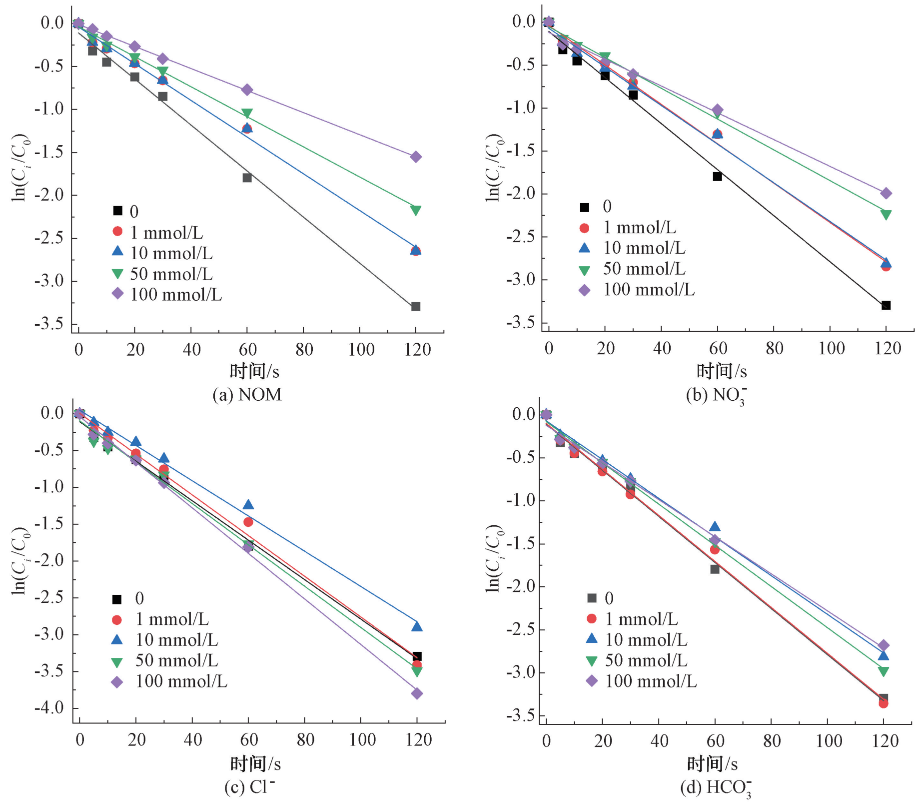


图 8　紫外/氯工艺下不同水基质对 CIP 的降解影响

Fig. 8　Influence of Water Matrix on Degradation of CIP in UV/Chlorine Process

在会清除一些自由基(·OH 和·Cl)同时也会生成 $CO_3^{·-}$[17],此外,加入 $NaHCO_3$ 会使溶液呈碱性,在本试验中,碱性条件下有益于 CIP 的降解。总体而言,Cl^- 和 HCO_3^- 对 CIP 的降解影响相对较小。

3 结论

(1)根据 3 种不同 FQs 在氯化过程的降解情况及氯投加量的消耗情况,3 种不同 FQs 与氯反应的活泼性:LVF>ENR>CIP,即叔胺甲基哌嗪结构>叔胺乙基哌嗪结构>仲胺哌嗪结构。

(2)pH 可以通过改变物质形态(HOCl、OCl^- 和 FQs 离子形态)、自由基的产生来影响 FQs 的降解情况,在单独氯化条件下,对 FQs 降解影响为 pH 值为 7>pH 值为 5>pH 值为 3>pH 值为 9;而在紫外/氯工艺下对仲胺哌嗪 FQs 降解影响为在碱性条件下,即 pH 值为 9 降解效果最好。

(3)UV/氯化可显著提高仲胺哌嗪结构 FQs 的降解效率,水基质中 NOM 和 NO_3^- 会对 CIP 降解产生抑制作用,而 Cl^- 和 HCO_3^- 对其影响较小,当投加到一定浓度时,会对 CIP 降解有轻微促进作用。

参考文献

[1] YASSINE M H, RIFAI A, HOTEIT M, et al. Study of the degradation process of ofloxacin with free chlorine by using ESI-LCMSMS: Kinetic study, by-products formation pathways and fragmentation mechanisms[J]. Chemosphere, 2017, 189: 46-54. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.171.

[2] 张君, 封丽, 田隽, 等. 氟喹诺酮类在环境中的分布及去除研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(s1): 77-84.

[3] 李威, 李佳熙, 李吉平, 等. 我国不同环境介质中的抗生素污染特征研究进展[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2020, 44(1): 205-214.

[4] 沙乃庆, 李艳红. 氟喹诺酮类抗生素水污染现状及去除技术研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 22-28.

[5] 潘兰佳, 李杰, 李春星, 等. 嗜热栖热菌降解氟喹诺酮类抗生素[J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 1092-1102.

[6] XIANG Y, FANG J Y, SHANG C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process[J]. Water Research, 2016, 90: 301-308. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.069.

[7] NAJJAR N H E, DEBORDE M, JOURNEL R, et al. Aqueous chlorination of levofloxacin: Kinetic and mechanistic study, transformation product identification and toxicity[J]. Water Research, 2013, 47(1): 121-129. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.035.

[8] WANG X F, LI Y, LI R Y, et al. Comparison of chlorination behaviors between norfloxacin and ofloxacin: Reaction kinetics, oxidation products and reaction pathways[J]. Chemosphere, 2019, 215: 124-132. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.100.

[9] DODD M C, SHAH A D, GUNTEN U V, et al. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: Reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(18): 7065-7076. DOI: 10.1021/es050054e.

[10] SERNA-GALVIS E A, JOJOA-SIERRA S D, BERRIO-PERLAZA K E, et al. Structure-reactivity relationship in the degradation of three representative fluoroquinolone antibiotics in water by electrogenerated active chlorine[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 552-561. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.062.

[11] WANG P, HE Y L, HUANG C H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation[J]. Water Research, 2010, 44(20): 5989-5998. DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.053.

[12] GAO Y Q, ZHANG J, LI C, et al. Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H_2O_2 processes[J]. Chemosphere, 2020, 243: 125325. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125325.

[13] 付浩, 李雪冰, 汪隽, 等. pH 值对活性炭吸附喹诺酮类抗生素影响的研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(17): 64-67.

[14] WU Y, ZHU S, ZHANG W, et al. Comparison of diatrizoate degradation by UV/chlorine and UV/chloramine processes: Kinetic mechanisms and iodinated disinfection byproducts formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121972. DOI: 10.1016/j.cej.2019.121972.

[15] LU X, SHAO Y, GAO N, et al. Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 364-371. DOI:10.1016/j.cej.2017.08.117.

[16] 江冲. UV/氯降解水中氟喹诺酮:直接光降解、氯化及二者联合降解[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.

[17] DENG J, WU G X, YUAN S J, et al. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways[J]. Journal of Otochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2018, 371: 151-158. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.10.043.

[18] YANG H, LI Y, CHEN Y, et al. Comparison of ciprofloxacin degradation in reclaimed water by UV/chlorine and UV/persulfate advanced oxidation processes[J]. Water Environment Research, 2019, 91(12): 1576-1588. DOI: 10.1002/wer.1144.

[19] 江冲, 连军锋, 孙龙, 等. UV/氯高级氧化工艺研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 29-33.

[20] 黄鑫, 高乃云, 赵建夫, 等. UV/氯联合处理含溴溶液中溴酸根的生成[J]. 环境科学, 2007(11): 2526-2532.