

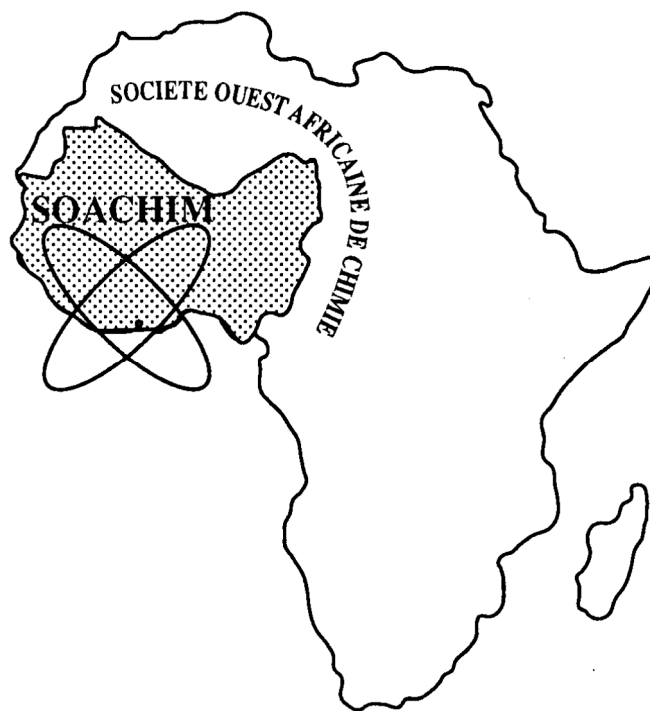
Influence de la source lumineuse et de la nature de l'eau sur l'élimination de la ciprofloxacine.

**Léonce David Kouadio, Moussa Diarra, Djamatché Paul-Valérie Akessé,
Narcisse Kouassi Aboua, Baba Donafologo Soro, Ladji Méité,
Ardjouma Dembélé, Koné Mamadou, Sory Karim Traoré**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2017), 044 : 23 - 29

22^{ème} Année, Décembre 2017



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

Influence de la source lumineuse et de la nature de l'eau sur l'élimination de la ciprofloxacine.

Léonce David Kouadio^{1,2*}, Moussa Diarra^{1,2}, Djamatché Paul-Valérie Akessé^{1,2}, Narcisse Kouassi Aboua², Baba Donafologo Soro², Ladj Méité², Ardjouma Dembélé³, Koné Mamadou², Sory Karim Traoré²

1- *Laboratoire des sciences et technologies de l'environnement (LSTE), Université Jean Lorougnon GUEDE de Daloa, BP 150 Daloa, (225) 32767572.*

2- *Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE), Université NanguiAbrogoua d'Abidjan, 02 BP 801 Abidjan 02, (225) 22510070.*

3- *Laboratoire central d'agrochimie et d'écotoxicologie (LCAE), LANADA, 04 BP 612 Abidjan 04, (225) 20225843.*

(Reçu le 11/07/2017 – Accepté après corrections le 23/12/ 2017)

Résumé : Ce travail avait pour but d'étudier l'effet de la source lumineuse et de la nature de l'eau sur la dégradation de la ciprofloxacine. Ainsi, le spectre d'absorption et la photolyse de cette molécule ont été respectivement étudiés avec un spectrophotomètre à double faisceau SAFAS 190 DES et un chromatographe liquide haute pression de type Waters 2695. La ciprofloxacine a une bande d'absorption comprise entre 200 nm et 400 nm avec des pics d'absorptions maximums à 275 nm et 322 nm. La photolyse directe de la ciprofloxacine réalisée sous l'exposition des lampes monochromatique ($\lambda=253,7$ nm) et polychromatique ($\lambda>285$ nm) dans l'eau distillée, de robinet et de lagune, a montré la dégradation de cette molécule. La ciprofloxacine se dégrade plus rapidement sous la lampe monochromatique (k_{app} compris entre $0,542 \cdot 10^{-3}$ et $1,667 \cdot 10^{-3}$) que sous la lampe polychromatique (k_{app} compris entre $0,313 \cdot 10^{-3}$ et $0,576 \cdot 10^{-3}$) qui simule le rayonnement solaire. Quelque soit la nature de la source lumineuse, La dégradation de la ciprofloxacine est plus importante dans l'eau de robinet ($K_{app}= 1,667 \cdot 10^{-3}$ sous LM et $0,576 \cdot 10^{-3}$ sous LP) que dans l'eau distillée ($K_{app}= 0,715 \cdot 10^{-3}$ sous LM et $0,313 \cdot 10^{-3}$ sous LP) et dans l'eau de lagune ($K_{app}= 0,542 \cdot 10^{-3}$ sous LM et $0,319 \cdot 10^{-3}$ sous LP)

Mots clés : Source lumineuse ; Nature de l'eau, Elimination, Ciprofloxacine

Influence of the light source and the nature of water on the elimination of ciprofloxacin

Abstract: The aim of this work was to study the effect of the light source and the nature of water on the degradation of ciprofloxacin. Thus, the absorption spectrum and the photolysis of this molecule were respectively studied with a double beam spectrophotometer SAFAS 190 DES and a Waters 2695 high pressure liquid chromatograph. Ciprofloxacin has an absorption band of between 200 nm and 400 nm with maximum absorption peaks at 275 nm and 322 nm. The direct photolysis of ciprofloxacin carried out under the exposure of monochromatic ($\lambda = 253.7$ nm) and polychromatic ($\lambda > 285$ nm) lamps in distilled water, tap and lagoon showed the degradation of this molecule. Ciprofloxacin degrades faster under the monochromatic lamp (k_{app} between $0.542 \cdot 10^{-3}$ and $1.667 \cdot 10^{-3}$) than under the polychromatic lamp (k_{app} between $0.313 \cdot 10^{-3}$ and $0.576 \cdot 10^{-3}$) which simulates solar radiation. Depending on the nature of the light source, degradation of ciprofloxacin is greater in tap water ($K_{app} = 1.667 \cdot 10^{-3}$ under LM and $0.576 \cdot 10^{-3}$ under LP) than in distilled water ($K_{app} = 0.715 \cdot 10^{-3}$ under LM and $0.313 \cdot 10^{-3}$ under LP) and in lagoon water ($K_{app} = 0.542 \cdot 10^{-3}$ under LM and $0.319 \cdot 10^{-3}$ under LP).

Key words: Light source; Nature of water, Elimination, Ciprofloxacin

* Correspondance, courriel : Léonce David Kouadio, kouadiodavid@ujlg.edu.ci

1. Introduction

Depuis quelques années, la pollution des eaux par les résidus de médicaments constitue une préoccupation majeure pour de nombreux pays en occident [1-8]. En effet, ces résidus de médicaments utilisés chaque jour dans les centres de santé et dans les ménages pour des traitements curatifs ou préventifs, sont entraînés vers les eaux de surface par les effluents des stations d'épuration [9] ou par les effluents provenant directement des activités anthropiques (hôpitaux, ménages, industries et agricultures)[10].

Malheureusement, ces substances, ont été également mises en évidence dans les eaux de la lagune Ebrié en côte d'ivoire [11]. Or, elles ont des effets néfastes sur les organismes aquatiques et terrestres en raison de leurs propriétés biologiques [12].

Parmi les substances mises en évidence par **Kouadio et al. (2009)** [11], nous avons les antibiotiques dont la ciprofloxacine.

La ciprofloxacine [CIP] (Acide 1-cyclopropyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinolonecarboxylique) est un antibiotique de synthèse à large spectre, habituellement efficace sur les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Bactéricide, la ciprofloxacine neutralise les enzymes bactériennes de réplication empêchant toutes multiplications cellulaires. Elle agit sur les ADN gyrase et particulièrement sur la topoisomérase IV. Elle est utilisée pour traiter des infections d'étendues urinaires, respiratoires, et gastro-intestinales [13].

Malheureusement, l'accumulation de cette molécule peut provoquer de sérieux problèmes environnementaux [8]. D'ailleurs, cet antibiotique possède des propriétés physico-chimiques qui font d'elle une molécule difficilement biodégradable dans l'environnement comme la plupart des médicaments [14].

Ce sont ces propriétés qui expliquent l'incapacité des méthodes de traitements conventionnels à éliminer en totalité les résidus de médicaments présents dans les effluents ou dans les eaux de surface [15-18]. Il se pose alors la question de la qualité de l'eau destinée à la consommation [19]. Pour remédier à cette situation, l'on fait appel aux techniques photochimiques.

Il s'agit de procédés d'oxydation avancée qui sont basés sur la réactivité des radicaux hydroxyles (OH●). Ces derniers peuvent être produits par différentes méthodes telles que : l'électrochimie, la photolyse, la radiolyse et la photocatalyse [20].

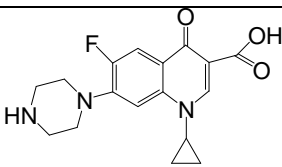
Dans ce travail qui montre l'effet de la source lumineuse et du milieu sur la dégradation de la ciprofloxacine, on a spécifiquement étudié la caractéristique spectrale de la ciprofloxacine, ensuite l'on a comparé l'influence de la lumière monochromatique ($\lambda=253,7$ nm) et polychromatiques simulant les radiations solaires ($\lambda>285$ nm) sur les cinétiques de dégradation de la ciprofloxacine, puis l'on a comparé l'influence de la nature du milieu sur les cinétiques de dégradation de la ciprofloxacine.

2. Matériel et Méthodes

2.1 Solvants et réactifs

Le produit étudié, la ciprofloxacine (CIP) de pureté 98% provient de la société Sigma Aldrich. Les standards utilisés pour les analyses chromatographiques sont des produits de pureté supérieure à 98 % et commercialisés par les Sociétés Sigma Aldrich, Carlo Ebra ou Fluka-Riedel-deHaën. Pour la préparation de la phase mobile, l'eau employée a été obtenue à partir d'un système Millipore Milli-Q. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée, de lagune et de robinet.

Tableau I: Présentation du produit pharmaceutique étudié

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité H ₂ O (mg.L ⁻¹) 25°C	Log K _{ow}	Log K _{oc}
	331,35	30	0,4	61000
Formule brute : C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃				

2.2 Réacteurs photochimiques

Les photolyses ont été réalisées dans un photo-réacteur cylindrique en verre borosilicaté comportant une double paroi entouré de papier aluminium. Ces réacteurs de capacité 2 L contenaient pour les diverses études photochimiques 2 L de solution à irradier de concentration 25 μ M. Il a été équipé de lampes artificielles en position axiale et protégées de la solution à dégrader par une gaine de quartz (épaisseur annulaire = 1 mm). Les lampes sont allumées 30 minutes avant leur introduction dans le réacteur. Les solutions sont sous agitation permanente pour assurer leur homogénéité dans le réacteur au cours des analyses.

2.3 Sources lumineuses

Les sources lumineuses utilisées comprennent :
 - une lampe à mercure à basse pression Vilbert-Lourmat T6C qui émet à 253,7 nm, avec une puissance de 6W,
 - une lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm) à vapeur de mercure moyenne pression Vilbert-Lourmat T6M d'une puissance de 6 W.

2.4 Photolyse de la molécule de ciprofloxacine

Les solutions de ciprofloxacine de concentration initiale 25 μ Mol.L⁻¹ ont été irradiées pendant un temps t à l'aide des différentes sources lumineuses énumérées plus haut. Entre les temps initial et final d'exposition, plusieurs prélèvements d'échantillons des solutions réactionnelles ont été effectués et la dégradation de la molécule a été suivie par un appareil chromatographique.

2.5 Conditions de l'étude spectrale et de la cinétique de la dégradation photochimique

2.5.1 Condition de l'étude de la caractéristique Spectrale

Les spectres UV-visible ont été enregistrés entre 200 et 500 nm par pas de 0,5 nm avec un spectrophotomètre à double faisceau SAFAS 190 DES (Double Energy Transfer) et des cuves en quartz de 5 cm de trajet optique.

2.5.2. Etude de la cinétique de la dégradation photochimique

Les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps croissants durant la photolyse et analysés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) de type Waters 2695 équipé d'un détecteur

UV-Visible et d'une colonne Zorbax RX-C18 column (4,6 x 250 mm, 5 μ m). Le débit est de 1 mL/min. La phase mobile est constituée d'un mélange acétonitrile/tampon phosphate 0,02 M pH 3 de proportion 15/85 (v/v). La détection a été effectuée à 275 nm. L'analyse qualitative a été réalisée par comparaison des temps de rétention des échantillons prélevés à ceux des produits standard.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude de la caractéristique spectrale

Le spectre d'absorption UV-visible de la ciprofloxacine et le spectre d'émission de la lampe polychromatique sont présentés par la **figure 1** (Absorbance en fonction de la longueur d'onde). Le spectre d'absorption a été superposé au spectre d'émission de la lumière polychromatique dans l'optique de mettre en évidence la capacité de cette lampe à permettre la dégradation de la molécule.

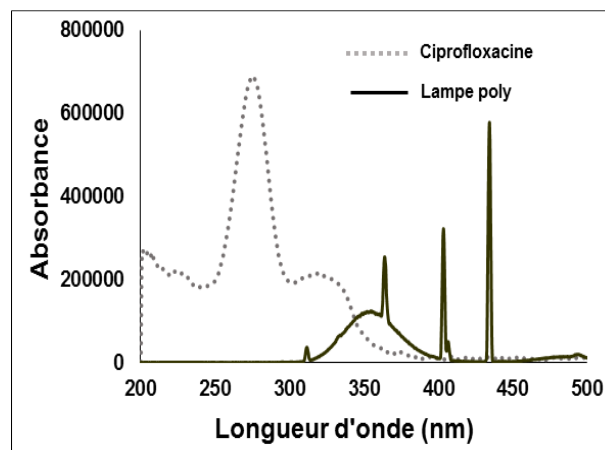


Figure 1: Spectres d'absorption UV-visible de la CIP en solution aqueuse et le spectre d'émission de la lampe T6M

Le spectre d'absorption de la ciprofloxacine présente une bande d'absorption comprise entre 200 et 400 nm, avec deux maxima à 275 nm et à 322 nm. Ainsi, le domaine d'absorption de la ciprofloxacine se trouve dans le domaine des émissions UV. Elles sont donc susceptibles de se photodégrader sous l'irradiation des longueurs d'onde UV. Le spectre de la molécule obtenue au cours de cette étude est quasi-similaire à celui obtenu par **Matsumoto et al. (1992)** [21].

D'ailleurs ce domaine d'absorption UV-Visible de la ciprofloxacine a une zone de recouvrement avec le spectre d'émission de la lampe polychromatique utilisée (**figure 1**). Ce qui indique la possibilité de dégrader cette molécule sous l'irradiation de la lampe T6M. De même, Cette molécule est susceptible d'être éliminée sous l'irradiation solaire ;

dans la mesure où la lampe T6M simule le rayonnement solaire.

3.2. Etude de l'influence de la source lumineuse

Les **figure 2, 3 et 4** (Rapport des concentrations en fonction du temps) présentent la dégradation de la ciprofloxacine sous l'irradiation de la lampe monochromatique ($\lambda=253,7$ nm) et polychromatique dans différents milieux aqueux. L'allure des courbes cinétiques traduisent effectivement une disparition de cette molécule sous l'action de ces deux lampes.

Dans l'eau distillée, la ciprofloxacine se dégrade environ deux fois plus vite sous la lampe monochromatique que sous la lampe polychromatique. Cette molécule atteint un taux de transformation de 95% en 60 minutes sous l'irradiation monochromatique contre 150 minutes pour la lampe polychromatique.

Dans l'eau de robinet, nous observons également une cinétique de dégradation plus importante sous la lampe monochromatique que polychromatique. Ici, l'on observe une dégradation de 95% en 30 minutes sous l'irradiation monochromatique contre 90 minutes pour la lampe polychromatique.

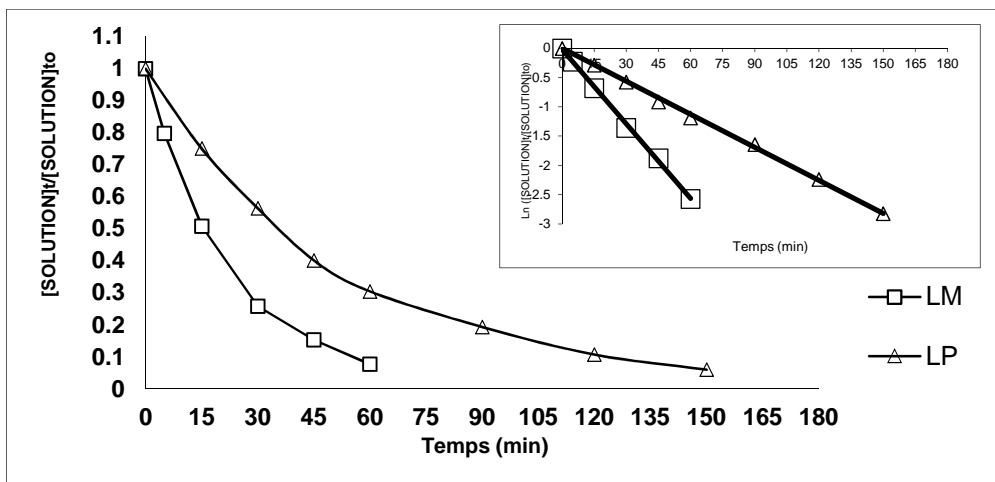


Figure 2: Cinétique de dégradation sous la LM et LP de la CIP dans de l'eau distillée ($[CIP] = 25 \mu\text{mol.L}$), $t = 25^\circ\text{C}$)

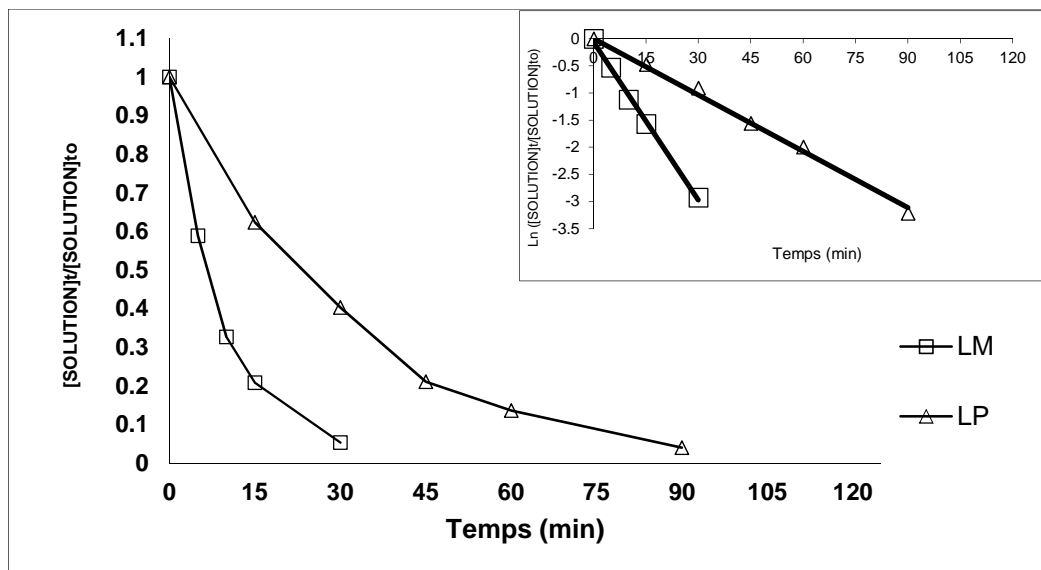


Figure 3: Cinétique de dégradation sous la LM et LP de la CIP dans de l'eau de robinet ($[CIP] = 25 \mu\text{mol.L}$), $t = 25^\circ\text{C}$)

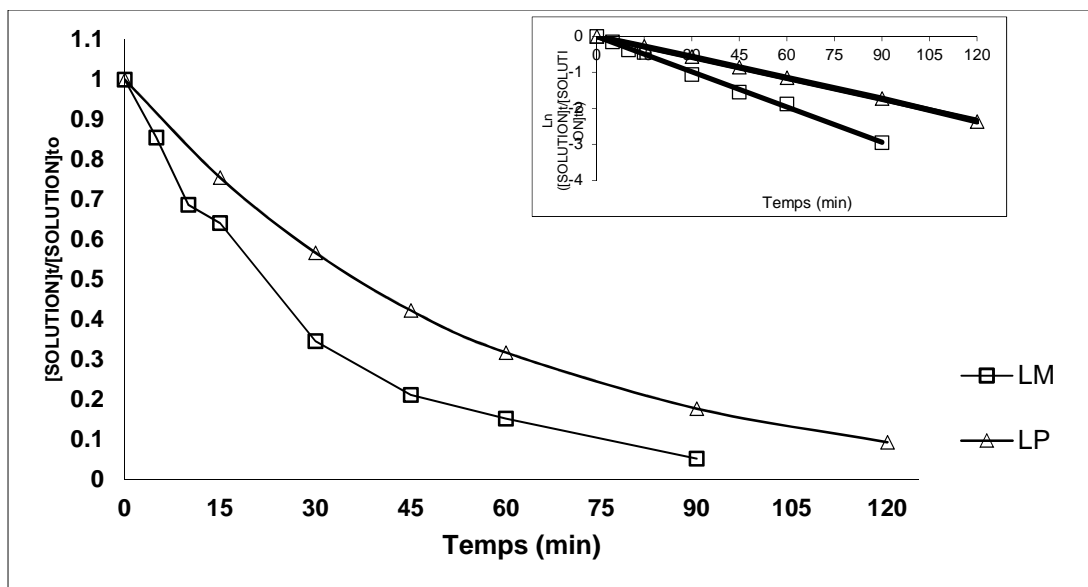


Figure 4: Cinétique de dégradation sous la LM et LP de la CIP dans de l'eau de lagune ($[CIP] = 25 \mu\text{mol.L}$), $t = 25^\circ\text{C}$)

Dans l'eau de lagune également, nous observons que la cinétique de dégradation de la ciprofloxacine est plus accélérée sous la lampe monochromatique que sous la lampe polychromatique. Dans cette eau, l'on note une transformation d'environ 95 % de la molécule au bout de 90 minutes sous l'irradiation monochromatique contre 120 minutes pour la lampe polychromatique.

Dans l'ensemble, l'on observe que la dégradation de la ciprofloxacine est plus importante sous l'irradiation de la lampe monochromatique ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) que sous la lampe polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$). Ce constat a été mis en évidence par **Traoré et al. (2007)** [22] au cours de l'étude de la dégradation photochimique de deux isomères de l'endosulfane sous irradiation monochromatique ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) et polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$). Il en est de même de **Kouadio et al (2014)** [23] avec la molécule de l'acide méclofenamique. Cette dégradation plus importante sous la lampe monochromatique ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) que sous la lampe polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$) s'expliquerait par le fait que la longueur d'onde 253,7 nm correspond aux UV de haute énergie, libérant ainsi une quantité importante de photons [24]. Et l'effet de l'augmentation du nombre de photon sur l'augmentation de la vitesse d'élimination a été prouvé par **Laid (2010)** [25]. En effet, en augmentant le nombre de lampe dans le réacteur, il a accéléré la dégradation du Mordant Bleu 13 [25].

3.3. Etude de l'influence du milieu aqueux

Les différentes constantes cinétiques déterminées, les temps de demi-vie et les rendements quantiques calculés au cours des différentes études

réalisées ci-dessus sont consignés dans les **tableaux II et III**.

Tableau II: Paramètres cinétiques de la dégradation de la ciprofloxacine dans l'eau distillée, de lagune et de robinet sous lampe UV 253,7 nm.

	Demi-Vie (min)	$k_{app} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Eau distillée	16,16	$0,715 \cdot 10^{-3}$
Eau de lagune	21,13	$0,542 \cdot 10^{-3}$
Eau de robinet	6,93	$1,667 \cdot 10^{-3}$

En prenant pour milieu de référence l'eau distillée ($k = 0,715 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), l'on observe une dégradation plus importante de la ciprofloxacine dans l'eau de robinet ($k = 1,667 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) que dans l'eau de lagune ($k = 0,542 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). De ces résultats, il découle que les cinétiques de dégradation apparentes sont liées à la nature de l'eau.

Tableau III: Paramètres cinétiques de la dégradation de la ciprofloxacine dans l'eau distillée, de lagune et de robinet sous lampe polychromatique.

	Demi-Vie (min)	$k_{app} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Eau distillée	36,85	$0,313 \cdot 10^{-3}$
Eau de lagune	36,21	$0,319 \cdot 10^{-3}$
Eau de robinet	20,06	$0,576 \cdot 10^{-3}$

Sous l'irradiation polychromatique également, l'on observe, en prenant pour milieu de référence l'eau distillée ($k = 0,313 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), une accélération de la dégradation de la ciprofloxacine dans l'eau de robinet ($k = 0,576 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Par contre, l'on note pratiquement aucune augmentation de la cinétique dans l'eau de lagune ($k = 0,319 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Cette

observation révèle l'influence de la nature de l'eau sur l'élimination de la ciprofloxacine.

L'observation faite sur la photodégradation de la ciprofloxacine dans l'eau de lagune augurerait de la présence de substances à caractères photoprotecteurs dans ce milieu aqueux.

En effet, le comportement cinétique de la ciprofloxacine dans l'eau de lagune peut s'expliquer par la présence de substances organiques ou inorganiques dans les eaux naturelles de surface [26-28]. Ces substances sont les nitrates, les nitrites, les acides humiques ou autres matières organiques ou inorganiques. Elles peuvent sous l'effet de la lumière former des espèces chimiques oxydantes [29-30]. Ces espèces peuvent se comporter comme absorbeurs de rayons UV (réduire le flux lumineux) ou des pièges à radicaux pour certains polluants [31]. Dans ce cas, elles peuvent freiner les différentes réactions photochimiques notamment celle de la dégradation de ces polluants [32]. D'ailleurs, **Belden et al. (2007)** [33] ont montré qu'en présence de la matière organique la dégradation de la ciprofloxacine est lente. En effet, en l'absence de la matière organique, après 16 heures d'exposition sous la lampe UVB, ils obtiennent 100% de dégradation. Par contre, en présence de celle-ci seulement 40% de la ciprofloxacine est éliminée au bout de ce même temps.

Quant à l'accélération de la dégradation de la ciprofloxacine dans l'eau de robinet, elle serait liée à la présence de substances à caractères photosensibilisateurs dans ce milieu aqueux.

En effet, l'eau de robinet est le résultat d'un processus de potabilisation des eaux de surface et/ou des eaux souterraines. En Côte d'Ivoire, l'eau brute est traitée avec de l'hypochlorure de sodium pour sa désinfection et pour empêcher sa contamination durant la distribution. Or, le chlore libéré réagit facilement avec plusieurs substances organiques et inorganiques présentes dans les eaux usées, comme dans les eaux de consommation [34]. D'ailleurs, **Guillon et al. (1995)** [35] ont mis en évidence ce pouvoir oxydant du chlore lors de la minéralisation du Bromoxynil au bout de 90 minutes. Cet oxydant, également utilisé comme catalyseurs, absorbe la lumière UV et conduit à la production de radicaux libres [36]. Ce qui permet à **Watts et al. (2007)** [37], en comparant la performance des procédés UV/H₂O₂ et UV/Cl₂ lors de la photodégradation du Nitrobenzene, de mettre en évidence le couple UV/Cl₂ comme un procédé avancé d'oxydation pour la dépollution des eaux. Ainsi, la photodégradation des molécules dans l'eau de robinet en présence des deux lampes artificielles pourrait être une photolyse indirecte induite plutôt qu'une photolyse directe.

4. Conclusion

La dégradation de la ciprofloxacine ainsi que les facteurs qui l'affecte, ont été mises en évidence sous irradiation monochromatique (253,7 nm) et polychromatique ($\lambda > 285$ nm).

Les constantes cinétiques obtenues lors des expériences sont fonction de la nature des irradiations (monochromatique et polychromatique) de leur intensité et de leur homogénéité. Elles sont également liées à la nature du milieu réactionnel.

L'influence de la nature de la source lumineuse sur la cinétique de dégradation a été observée. Les constantes les plus élevées ont été obtenues sous la lampe monochromatique (k_{app} compris entre $0,542 \cdot 10^{-3}$ et $1,667 \cdot 10^{-3}$)

L'influence de la nature de l'eau sur la cinétique de dégradation a été également observée. Les constantes les plus élevées ont été obtenues avec l'eau de robinet grâce aux substance photosensibilisateurs. Par contre, dans l'eau de lagune, la présence de la matière organique semble jouer un rôle de photoprotecteur pour la ciprofloxacine par un affaiblissement de la constante.

Références Bibliographiques

- [1] Halling-Sorensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, Ingerslev F, Lutzheft HCH, Jorgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substances in the environment – a review. *Chemosphere*(1998)36 (2), 357-393.
- [2] TernesATH. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*(1998)32 (11), 3245-3260.
- [3] Daughton CG, TernesATH. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*(1999)107, 907-938.
- [4] Jorgensen S. E. and Halling-Sorensen B. Drugs in the environment. *Chemosphere*(2000)40 (7), 691-699.
- [5] Zuccato E, Calamari D, Natangelo M, Fanelli R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*(2000) 355 (9217), 1789-1790.
- [6] Heberer Th. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*(2002)131 (1-2), 5-17.
- [7] Weigel S, Kuhlmann J, Huhnerfuss H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibrac acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment*(2002)295 (1-3), 131-141.
- [8] Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*(2002)36 (6), 1202-1211.
- [9] Carballa M, OmilF, Lema JM, Llompert M, García C, Rodríguez I, Gómez M, Ternes Th. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant Spain. *Water Research*(2004)38 (12), 2918-2926.
- [10] Lalumera G M, Calamari D, Galli P, Castiglioni S, Crosa G, Fanelli R.. Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy. *Chemosphere*(2004)54 (5), 661-668.
- [11] Kouadio DL, Traore KS, Bekro Y-A, Mambo V., Dembele A, Koné M, Mazellier P, Legube B, Houenou P.. Contamination des Eaux de Surface par les Produits Pharmaceutiques en Zones Urbaines de Côte D'ivoire: Cas du District D'abidjan. *European Journal of Scientific*

Research,(2009)Vol.27 No.1, pp. 140-151.

- [12] Hernando MD, Mezcuca M, Fernandez-Alba AR, Barcelo D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*(2006)69 (2), 334-342.
- [13] Wetzstein H-G, Stadler M, Tichy H-V, Dalhoff A, Karl W. Degradation of Ciprofloxacin by Basidiomycetes and Identification of Metabolites Generated by the Brown Rot Fungus *Gloeophyllum striatum*. *Applied and Environmental Microbiology* (1999)65 (4), 1556-1563.
- [14] Golet EM, Alder AC, Hartmann A, TernesTh.A, Giger W. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytical Chemistry* (2001)73 (15), 3632-3638.
- [15] Carballa M, Omil F, Lema JM. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from municipal wastewaters by physico-chemical processes. *Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry*(2003)2 (2), 309-313.
- [16] Carballa M, Omil F, Lema JM, Llopart M, García C, Rodríguez I, Gómez M, Ternes T. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. *Water Science and Technology* (2005) 52 (8), 29-35.
- [17] Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, SnyderShA. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and wastewaters. *Water Research*(2007) 41 (5), 1013-1021.
- [18] Stakelberg PE, Gibs J, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Lippincott RL. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sciences of the Total Environment*(2007) 377 (2-3), 255-272.
- [19] Ye ZQ, Weinberg HS, Meyer MT. Occurrence of Antibiotics in Drinking Water *Analytical Chemistry*(2007) 79 (3),1135-1144.
- [20] Barbeni M; Pramauro E, Pelizzetti E. Photochemical degradation of chlorinated dioxins, biphenyls phenols and benzene on semiconductor dispersions. *Chemosphere* (1986) 15 (9), 1913-1916.
- [21] Matsumoto M, Kojima K, Nagano H, Matsubara Sh, Yokota T. Photostability and Biological Activity of Fluoroquinolones Substituted at the 8 Position after UV Irradiation. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*(1992) 36 (8), 1715-1719.
- [22] Traoré KS, Mamadou K, Dembélé A, Yao KV, Bekro Y-A, Mazellier P, Legube B, Houenou P. Etude cinétique de la dégradation de l'Endosulfane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse. *Afrique Science*(2007) 3 (3), 362-377.
- [23] Kouadio DL, Soro BD, Diarra M, Meité L, Doumbia ML, Ehouman SGA., Mamadou k, Dembele A, Traore SK. Etude de la dégradation photochimique de l'acide méclofénamique. *Larhyss Journal* (2014)N° 20, pp 111-126.
- [24] Huchon R. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« medias ») application à la conception d'un photoreacteur pilote. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon 1. Lyon, France. (2006), 230 pp.
- [25] Laid N Dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène. Magister en Chimie. Université Mentouri-Constantine. Mentouri-Constantine, Algérie. (2010), 138 pp.
- [26] Ayele J, fabre B, Mazet M. Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre. *Revue des sciences de l'Eau*(1993) 6, 361-394.
- [27] Legube B, Desjardins R, Doré M. Traitements des eaux de consommation : la nécessité d'une recherche en chimie de l'eau. *Revue des sciences de l'Eau*(1998)N° spécial, 87-101.
- [28] Legube B, Xiong F, Croue J-P, Doré M. Etude sur les acides fulviques extraits des eaux de superficielles françaises. *Revue des sciences de l'eau*(1990) 3, 399-424.
- [29] Zeegers F, Tilquin B, Hickel B. Pulse radiolysis study of the reactivity of chloramphenicol, diazepam and clonazepam with the electron and the hydroxyl radical. *Journal de Pharmacie de Belgique* (1993) 48 (6), 457-462.
- [30] Herrmann JM, Guillard C, Arguello M, Agüera A, Tejedor A, Piedra L, Fernandez-Alba A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*(1999) 54 (2-3), 353-367.
- [31] Guittonneau S, De Laat J, Dore M, Duguet JP, Bonnel C. Etude de la dégradation de quelques composés organiques volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux. *Revue des Sciences de l'Eau*(1988) 1, 35-54.
- [32] Canonica S, Meunier L, Von Gunten U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* (2008) 42 (1-2), 121 – 128.
- [33] Belden JB, Maul JD, Lydy MJ. Partitioning and photodegradation of ciprofloxacin in aqueous systems in the presence of organic matter. *Chemosphere* (2007) 66 (8), 1390-1395.
- [34] Backlund P. Élimination des sous-produits organiques de désinfection et de leur activité mutagène, par photolyse. *Revue des Sciences de l'Eau*(1995)8 (3), 387-401.
- [35] Guittonneau S, Momege S, Schafmeier A, Viac PO, Mazellier P. Etude comparative de la dégradation du Bromoxynil et du BromoxynilHeptanoate par photolyse UV et Par oxydation chimique (H2O2/UV, O3, Cl2). *Revue des Sciences de l'Eau*(1995)8, 201-216.
- [36] Molina JAE, Clapp CE, Larson WE. Potentiellement minéralisation de l'azote dans le sol: le modèle exponentiel simple ne s'applique pas pour les 12 premières semaines d'incubation. *Soil Science Society of America Journal*(1980) 45 (2), 442-443.
- [37] Watts M. J, Rosenfeldt EJ, LindenKG. Comparative OH radical oxidation using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ processes. *Journal of water supply: Research and technology-AQUA*(2007) 56(8), 469-477.