

水溶液性质对泰乐菌素光降解的影响

张倩¹, 杨琛², 莫德清¹, 李林¹, 郭学涛³, 舒小华^{4*}

(1. 桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 广西 桂林 541004; 2. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 3. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 4. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 自然水体中的泰乐菌素的光降解通常受水溶液性质影响, 以紫外灯作为光源, 考察了水中泰乐菌素(TYL)的光降解特性及影响因素。结果表明, 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TYL 水溶液的 6 h 后光降解效率在 50% 左右。碱性条件有助于 TYL 的光解, 酸性和中性条件下 TYL 的光解情况相似; 溶液的初始浓度、 NO_3^- 浓度和腐植酸浓度的增大均可抑制 TYL 的光解。直接光降解可能是水体中泰乐菌素光降解的主要途径。

关键词: 抗生素; 泰乐菌素; 光降解; pH; 腐植酸

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)12-2444-06 doi:10.11654/jaes.2014.12.023

Effects of Aqueous Solution Properties on Tylosin Photolysis

ZHANG Qian¹, YANG Chen², MO De-qing¹, LI Lin¹, GUO Xue-tao³, SHU Xiao-hua^{4*}

(1. School of Life and Environmental Science, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541000, China; 2. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. School of Earth and Environmental Science, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China)

Abstract: Photolysis can influence the behaviors of tylosin (TYL), a common veterinary macrolide antibiotic, in the environment. It is also one of the most important ways to remove TYL from the environment. However, TYL photolysis is affected by the properties of aqueous solution. In this paper, a laboratory-scale photochemical reaction device was employed to investigate the photochemical behaviors of TYL in solution under UV light condition. The photochemical degradation of TYL was examined at various initial concentrations of TYL, NO_3^- and humic acid, and pH values. The results showed that the degradation of TYL within 6 hours was about 50% at the initial TYL concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Alkaline condition enhanced TYL photolysis. However, elevated initial TYL, NO_3^- and humic acid concentrations inhibited TYL photolysis. Nitrate and humic acid might compete light absorption with TYL, thus suppressing TYL photolysis. The present results suggest that direct photolysis might be the major way of TYL degradation in the natural aqueous system.

Keywords: antibiotic; tylosin (TYL); photolysis; pH; humic acid

泰乐菌素是一种大环内酯类抗生素, 由于其良好的抑菌和促生长作用而被广泛地用于畜牧养殖业。动物吸收泰乐菌素之后, 75% 的泰乐菌素将以母体或代谢物的形式排泄进入环境^[1-2]。作为使用量最多的兽药抗生素之一, 多种环境介质中都检测到了泰乐菌素的

存在^[3-10]。泰乐菌素的大量使用可以诱发耐大环内酯类药物微生物的产生, 其中包括耐受红霉素这种重要的人用抗生素的细菌^[11]。为了正确评价环境中泰乐菌素的生态风险, 必须了解泰乐菌素的环境行为。目前, 已有相关的研究报道^[12-22]显示, 田间土壤中的泰乐菌素半衰期为 40~86 d, 其自然消减的主要原因包括微生物作用和自身的水解作用^[23-25]。通过实验室的微观模拟实验研究, 发现泰乐菌素的降解产物中含有一种光致同分异构体, 可对泰乐菌素的减少起重要的作用^[26-27]。Werner 等^[28]研究了泰乐菌素在模拟太阳光条件下的光降解过程, 证实泰乐菌素光降解过程中同分

收稿日期: 2014-06-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173104, 31200412); 广西高校科学技术研究项目(YB2014136)

作者简介: 张倩(1983—), 女, 博士, 主要研究方向为污染物的环境效应与生物修复。E-mail: qzhang0613@163.com

* 通信作者: 舒小华 E-mail: sxh-9911@163.com

异构体的产生;Hu 等^[29]鉴定了泰乐菌素在实际室外太阳光照条件下的光降解产物。然而,泰乐菌素在自然水环境中光解行为还可能受水溶液性质的影响。本实验考察了泰乐菌素在模拟紫外光照射下的光降解行为及主要环境因素对其光降解的影响,可为准确评估其环境行为提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与药品

泰乐菌素(纯度>95%)购自美国 Sigma 公司,呈弱碱性,不同 pH 条件下分子形态不同,见图 1;腐植酸(HA,纯度>97%)购自上海巨枫化学科技有限公司;实验中用到的盐酸、硝酸钾、氢氧化钠等均为分析纯试剂;用于 HPLC 流动相的乙腈、甲醇均为色谱纯,购自上海安谱科学仪器有限公司。实验用水为超纯水,由 Milli-Q 超纯水仪制备(Merck Millipore Advantage A10),主要参数如下:电阻率 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$;溶解氧(DO) $7.89\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$);总有机碳(TOC) $6.15\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;pH 值 7.1。实验中所有的溶液均用超纯水配制。

1.2 光化学反应装置

实验所用的光化学反应装置如图 2 所示。反应装置包括高压汞灯、固定式反应容器和搅拌器等,整体置于主体暗箱内,并由主体箱外的控制器控制。控制

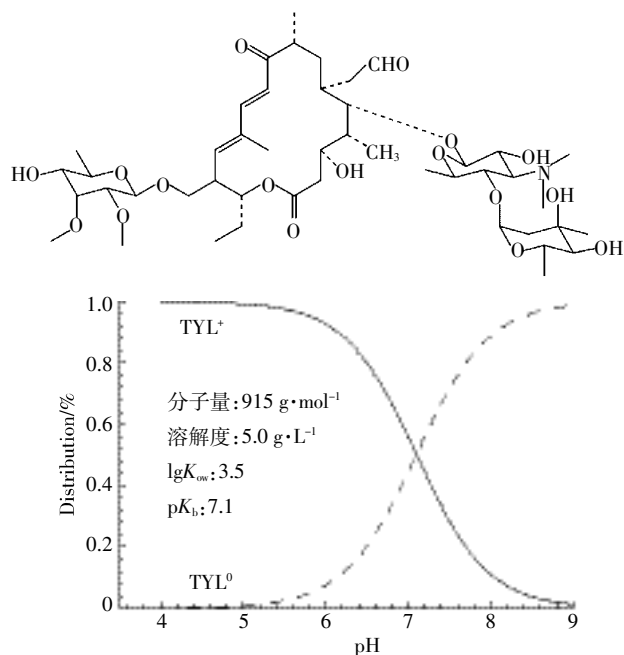


图 1 泰乐菌素的分子结构及其在不同 pH 水溶液中呈现的不同形态

Figure 1 Molecular structure of tylosin and its species over different pH solution

器用于光源和搅拌器的电源控制、等功率的调节以及时间的设定等。反应器由石英玻璃制成,直径 100 mm、高 150 mm,放置在磁力搅拌器上,使溶液被均匀搅动。所用光源为紫外线高压汞灯(飞利浦,功率 500 W,主波长 365 nm),汞灯置于一个圆柱形双层硬质玻璃冷凝套中,通过改变冷凝套内循环水的流速控制汞灯发热,以使反应液的温度控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

1.3 实验方法

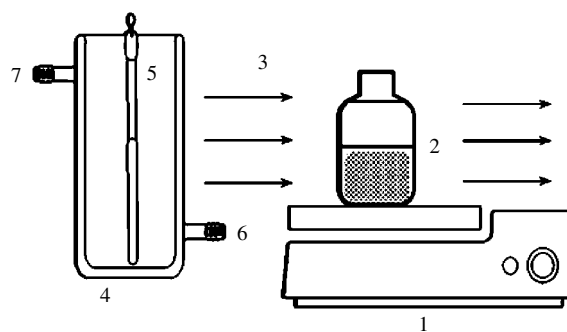
本实验首先考察无光和有光条件对泰乐菌素降解的影响。用 pH 为 7 的超纯水配置初始浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的泰乐菌素水溶液,置于石英反应器中。分别在有光源和无光源条件下于不同时间间隔(0、5、15、30、60、120、240、360、480 min)取样。无光源条件通过在石英反应器外层包裹铝箔实现。取样后,样品立即注入棕色样品瓶中,放入 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,待分析。

初始浓度对泰乐菌素光降解的影响实验中,用 pH 为 7 的超纯水配制初始浓度分别为 1、10、30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的泰乐菌素水溶液,置于石英反应器中。开启光源,于不同时间间隔(0、5、15、30、60、120、240、360、480 min)取样。取出样品立即注入棕色样品瓶中,放入 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,待分析。

由于泰乐菌素是两性物质($\text{p}K_{\text{a}}=7.1$),溶液性质对泰乐菌素的环境行为影响很大,因此实验考察了不同 pH、离子浓度及腐植酸存在对泰乐菌素光降解的影响。配制一系列不同 pH(3.81、7.00、9.86)、离子浓度(0、0.01、0.05、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3)和不同浓度 HA(0、10、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的混合溶液,泰乐菌素浓度均为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其他实验操作同上。实验中所有样品均设置三个平行。

1.4 检测方法

用高效液相色谱(Agilent1200)对泰乐菌素的浓



1.磁力搅拌器; 2.石英反应器; 3.光源;
4.冷凝套; 5.紫外灯; 6.进水口; 7.出水口

图 2 光催化反应装置

Figure 2 Schematic diagram of photoreactor

度进行定量分析。色谱操作条件:Luna C18(2)型色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相是 pH=2 的 0.01 mol·L⁻¹ KH₂PO₄:乙腈=65:35;流速 0.5 mL·min⁻¹;进样量 100 μL;检测波长 290 nm。

1.5 数据处理

光降解实验中,泰乐菌素光降解率的计算公式:

$$x = 1 - \frac{C_t}{C_0}$$

式中: x 为时间 t 时泰乐菌素的降解率; C_t 为时间 t 时水中的泰乐菌素浓度, mg·L⁻¹; C_0 为 $t=0$ 时水中的泰乐菌素浓度, mg·L⁻¹。

所有实验数据均采用 Excel 2003 和 Origin 8.5 软件处理。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始浓度对泰乐菌素光降解的影响

模拟紫外光照射下,泰乐菌素的光降解随时间的变化情况见图 3。可以看出泰乐菌素在模拟紫外光照射下,光照 4 h,降解率可达 40%。之后,随着时间的增加,光降解率变化不大,稳定在 50%左右。无光条件下,泰乐菌素的光降解率小于 3%,可忽略不计。

泰乐菌素的紫外-可见吸收光谱结果显示(图 4)。泰乐菌素的最大吸收波长在 290 nm 左右,而本实验中模拟紫外光的主辐射波长在 360 nm 左右。这可能是实验中泰乐菌素的光降解率不高的主要原因。

污染物的浓度影响污染物的光降解效率,不同初始浓度的泰乐菌素溶液在模拟紫外光照条件下的降解效率如图 5 所示。随着初始浓度的增大,泰乐菌素的光降解率逐渐降低。在紫外光照条件下,泰乐菌素分子能够吸收光子发生反应,但随着浓度的增大,泰乐菌素分子之间可能产生自屏蔽效应,从而导致光降

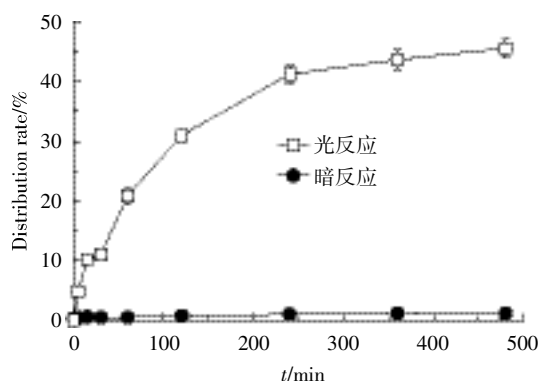


图3 泰乐菌素的光降解随时间变化曲线($C_0=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Figure 3 Photodegradation of TYL under UV irradiation ($C_0=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

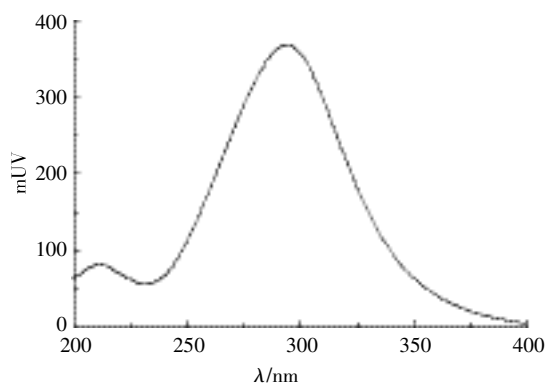


图4 泰乐菌素的紫外吸收光谱

Figure 4 Ultraviolet absorption spectrum of TYL

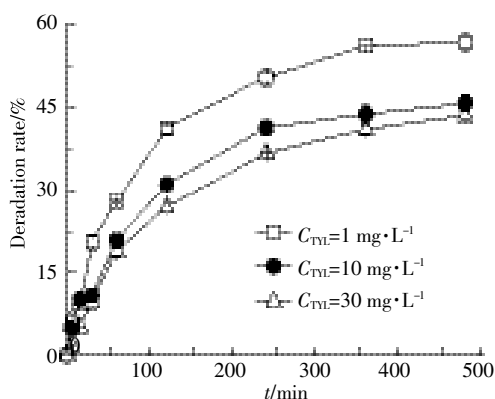


图5 初始浓度对泰乐菌素光降解的影响

Figure 5 Effects of TYL initial concentrations on its photodegradation under UV irradiation

解效率的减小。

2.2 溶液 pH 对泰乐菌素光降解效率的影响

pH 值可以改变抗生索的存在形态及其光化学性质,因此对于可以进行酸碱解离的抗生索,pH 值可能显著影响其光化学行为。泰乐菌素在酸性条件下带正电,以离子形式存在,而在碱性条件下溶液中主要是泰乐菌素分子。随溶液 pH 增加,泰乐菌素降解率有增大的趋势(图 6)。溶液的 pH 为 3.81 时,泰乐菌素在反应 6 h 的降解率为 46%;当溶液的 pH 从 3.81 增加到 7 时,降解率几乎没有发生变化;当 pH 由 7 增至 9.86 时,降解率增至 52%。尽管随着溶液 pH 值的增加,泰乐菌素的降解率会增加,但增幅非常小。Werner 等^[28]的研究结果显示,在模拟太阳光照射条件下,pH 为 4 和 pH 为 9 的水溶液,泰乐菌素的降解效率没有差别,可能是由于不同形态的泰乐菌素吸收光子的能力相同。但在溶液由酸性到碱性变化过程中,不同形态泰乐菌素吸收光谱的最大吸收峰位置可能不同。如图 7 所示,随着溶液 pH 的增加,泰乐菌素的

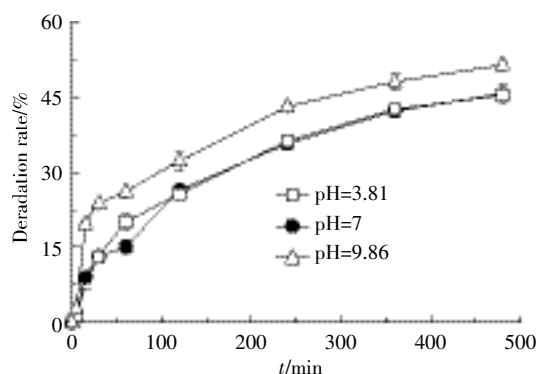


图 6 溶液 pH 值对泰乐菌素光降解的影响

Figure 6 Effects of solution pH on photodegradation of TYL under UV irradiation

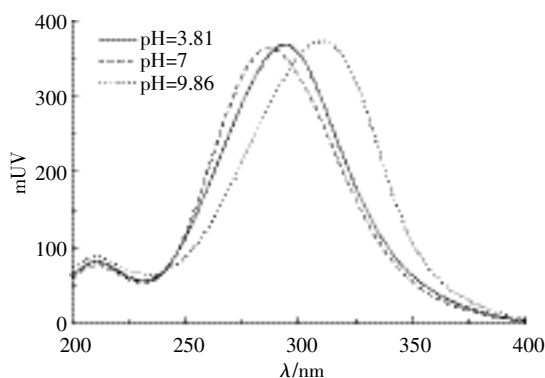


图 7 不同 pH 溶液条件下泰乐菌素的紫外吸收光谱

Figure 7 Ultraviolet spectrum of TYL at different solution pH

吸收光谱发生红移。分子态的泰乐菌素在最大吸收波长处的光强可能比离子态的泰乐菌素要高,因而一定程度上导致泰乐菌素在碱性条件下的光降解效率有所增大。黄丽萍等^[30]研究 pH 对磺胺甲恶唑光降解的影响也出现类似的变化规律。

2.3 NO_3^- 离子对泰乐菌素光降解效率的影响

抗生素在淡水和海水中的特性往往存在差别。典型的河口水域中含有多种影响光降解的离子,如 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、HA 等,在日光照射的表层水体中它们均具有光活性^[31]。此外在富营养化水体中,往往也存在较高浓度的 NO_3^- 。研究报道显示,水体中的 NO_3^- 离子会对抗生素的光降解行为产生一定影响^[30]。实验中泰乐菌素在不同浓度 NO_3^- 溶液中的光降解情况见图 8。可以看出泰乐菌素的降解效率与溶液的 NO_3^- 浓度成反比, NO_3^- 浓度的升高不利于泰乐菌素的光降解。理论上,含有 NO_3^- 的溶液可能产生 $\cdot\text{OH}$ 等氧化性物质,促使泰乐菌素氧化降解^[32]。然而实验结果显示, NO_3^- 的存在并没有加速泰乐菌素的光降解,相反却对

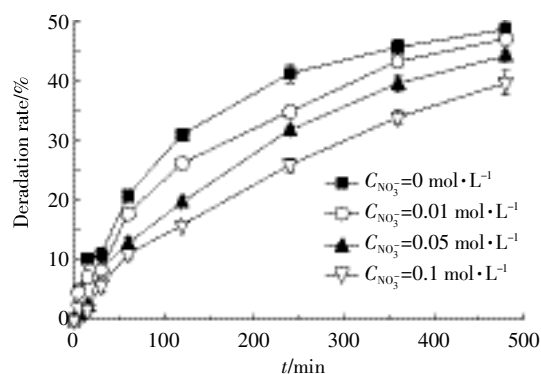
图 8 NO_3^- 浓度对泰乐菌素光降解的影响

Figure 8 Effects of NO_3^- concentrations on photodegradation of TYL under UV irradiation

其降解产生抑制作用,意味着实验条件下泰乐菌素并没有发生氧化反应,可能主要是进行直接光降解。 NO_3^- 可以吸收光,其最大吸收波长在 200、310 nm 处^[33],可以与泰乐菌素竞争光能量,产生光掩蔽效应,从而抑制泰乐菌素的光降解。

2.4 溶解性有机质 HA 的影响

地表水中溶解性有机质的主要成分是 HA,比重可高达 90%,是天然水体中主要的有机物之一^[31]。由于包含大量的具有光化学活性的苯环和羧基等发色团,HA 吸收光辐射后可以形成活性氧中间体,可能影响有机物的光化学行为。由图 9 可以看出,HA 的加入显著抑制了泰乐菌素的光降解效率。加入低浓度的 HA ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在光反应初始阶段有促进泰乐菌素降解的趋势;但随着反应时间的增加,加 HA 和不加 HA 的溶液中,泰乐菌素的光降解曲线几乎重合。当溶液中的 HA 浓度增加到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,泰乐菌素的 6 h 后的光降解效率由 50% 分别明显减小到 30% 和 16%。原因可能是 HA 产生的活性氧类

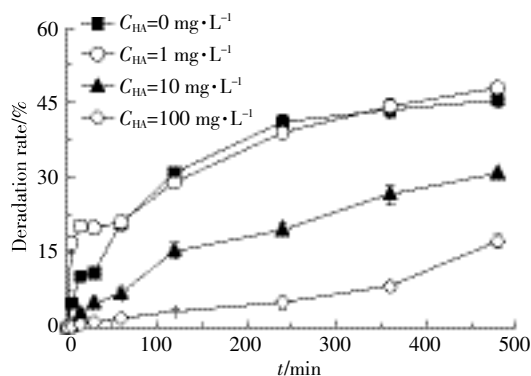


图 9 HA 对泰乐菌素光降解的影响

Figure 9 Effects of humic acid concentrations on photodegradation of TYL under UV irradiation

物质在初始阶段与泰乐菌素发生氧化作用,一定程度上促进了光降解,但这种氧化作用的优势并不明显。同时 HA 在 290 nm 左右发生较强的光吸收,还可能产生掩蔽效应^[30]。当溶液中 HA 的浓度升高时,HA 的掩蔽效应可以减弱泰乐菌素的光降解。除此之外,当 HA 的浓度增大时,溶液中过多的 HA 不仅阻碍泰乐菌素对光的直接吸收,还可能与泰乐菌素竞争光敏化作用产生的自由基等活性物质,从而减弱了泰乐菌素的光降解。

3 结论

泰乐菌素在模拟紫外光照射下可发生光解,光照 6 h 后其降解效率在 50% 左右。泰乐菌素的浓度、溶液 pH、NO₃⁻ 离子强度及溶解性有机质均会对泰乐菌素在水体中的光降解产生影响。泰乐菌素的浓度升高引起的分子对光的自屏蔽效应可能抑制泰乐菌素的光降解。而 NO₃⁻ 离子及 HA 均与泰乐菌素竞争光吸收,主要通过掩蔽效应抑制泰乐菌素的光降解。直接光降解可能是泰乐菌素降解的主要方式。在评价泰乐菌素在自然水体中的光解作用时,应该充分考虑环境因素的影响。

参考文献:

- [1] 刘吉强, 诸葛玉平, 杨 鹤, 等. 兽药抗生素的残留状况与环境行为[J]. 土壤通报, 2008, 39(5): 1198-1201.
LIU Ji-qiang, ZHUGE Yu-ping, YANG He, et al. The residues and environmental behavior of veterinary antibiotics [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 39(5): 1198-1201.
- [2] Vaclavik E, Halling-Sørensen B, Ingerslev F. Evaluation of manometric respiration tests to assess the effects of veterinary antibiotics in soil[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(7): 667-676.
- [3] Hamscher G, Sczesny S, Abu-qare A, et al. Substances with pharmacological effects including hormonally active substances in the environment: Identification of tetracyclines in soil fertilized with animal slurry[J]. *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift*, 2000, 107(8): 332-334.
- [4] Christian T, Schneider R J, Frber H A, et al. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(1): 36-44.
- [5] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [6] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [7] Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 205-209.
- [8] Agad S, O'connor S, Ensley S, et al. Determination of the persistence of tetracycline antibiotics and their degradates in manure-amended soil using enzyme-linked immunosorbent assay and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(18): 7165-7171.
- [9] 周启星, 罗 义, 王美娥. 抗生素的环境残留, 生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251.
ZHOU Qi-xing, LUO Yi, WANG Mei-e. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(3): 243-251.
- [10] Campagnolo E R, Johnson K R, Karpati A, et al. Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 299(1-3): 89-95.
- [11] Aarestrup F M, Carstensen B. Effect of tylosin used as a growth promoter on the occurrence of macrolide resistant enterococci and staphylococci in pigs[J]. *Microbial Drug Resistance*, 1998, 4(4): 307-312.
- [12] Rablle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinoxid, oxytetracycline and tylosin in soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 715-722.
- [13] Clay S A, Liu Z, Thaler R, et al. Tylosin sorption to silty clay loam soils, swine manure, and sand[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 2005, 40(6): 841-850.
- [14] Kolz A C, Ong S K, Moorman T B. Sorption of tylosin onto swine manure[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(2): 284-289.
- [15] ter Laak T L, Wouter A G, Tolls J. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(4): 904-911.
- [16] Essington M E, Lee J, Seo Y. Adsorption of antibiotics by montmorillonite and kaolinite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74(5): 1577-1588.
- [17] 金彩霞, 陈秋颖, 刘军军, 等. 磺胺间甲氧嘧啶在土壤中的吸附/解吸特性研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(5): 47-51.
JIN Cai-xia, CHEN Qiu-ying, LIU Jun-jun, et al. Research on the adsorption/desorption characteristics of sulfamonomethoxine on the soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(5): 47-51.
- [18] 王 冉, 刘铁铮, 耿志明, 等. 兽药磺胺二甲嘧啶在土壤中的生态行为[J]. 土壤学报, 2007, 44(2): 307-311.
WANG Ran, LIU Tie-zheng, GENG Zhi-ming, et al. The ecological behavior of sulfamethazine in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(2): 307-311.
- [19] Zhang Q, Yang C, Dang Z, et al. Sorption of tylosin on agricultural soils[J]. *Soil Science*, 2011, 176(8): 407-412.
- [20] 张 倩, 杨 琛, 党 志, 等. 泰乐菌素在华南地区农业土壤上的吸附动力学和热力学特性[J]. 环境科学研究, 2010, 23(8): 1019-1024.
ZHANG Qian, YANG Chen, DANG Zhi, et al. Sorption kinetic and thermodynamic properties of tylosin on agriculture soils in South China[J].

- Research of Environmental Science*, 2010, 23(8): 1019–1024.
- [21] 鲍艳宇, 周启星, 万 莹, 等. 3 种四环素类抗生素在褐土上的吸附和解吸[J]. 中国环境科学, 2010, 30(10): 1383–1388.
- BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, WAN Ying, et al. Adsorption and desorption of three tetracycline antibiotics in cinnamon soils of China[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(10): 1383–1388.
- [22] 莫测辉, 黄显东, 吴小莲, 等. 蒙脱石对喹诺酮类抗生素的吸附平衡及动力学特征[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2011, 38(6): 64–68.
- MO Ce-hui, HUANG Xian-dong, WU Xiao-lian, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of quinolone antibiotics on montmorillonite[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2011, 38(6): 64–68.
- [23] Halling-Sørensen B, Jacobsen A M, Jensen J, et al. Dissipation and effects of chlortetracycline and tylosin in two agricultural soils: A field-scale study in southern Denmark[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4): 802–810.
- [24] Loke M L, Ingerslev F, Halling-Sørensen B, et al. Stability of tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 759–765.
- [25] Ingerslev F, Halling-Sørensen B. Biodegradability of metronidazole, olaquinox, and tylosin and formation of tylosin degradation products in aerobic soil-manure slurries[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2001, 48(3): 311–320.
- [26] Halling-Sørensen B, Sengelov G, Ingerslev F, et al. Reduced antimicrobial potencies of oxytetracycline, tylosin, sulfadiazin, streptomycin, ciprofloxacin, and olaquinox due to environmental processes[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 44(1): 7–16.
- [27] Hu D, Coats J R. Aerobic degradation and photolysis of tylosin in water and soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(5): 884–889.
- [28] Werner J J, Chintapalli M, Lundeen R A, et al. Environmental photochemistry of tylosin: Efficient, reversible photoisomerization to a less-active isomer, followed by photolysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(17): 7062–7068.
- [29] Hu D, Fulton B, Henderson K, et al. Identification of tylosin photoreaction products and comparison of ELISA and HPLC methods for their detection in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 2982–2987.
- [30] 黄丽萍. 水中典型抗生素的光化学降解研究[D]. 上海: 东华大学, 2011: 39–41.
- HUANG Li-ping. Studies on photochemical degradation of typical antibiotics[D]. Shanghai: Donghua University, 2011: 39–41.
- [31] 高亚杰, 张 娴, 颜昌宙. 水环境中六溴环十二烷的光降解研究[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 598–603.
- GAO Ya-jie, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou. Studies on photodegradation of hexabromocyclododecane in water environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(3): 598–603.
- [32] Anderozzi R, Canterino M, Giudice R L, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation[J]. *Water Research*, 2006, 40(3): 630–638.
- [33] Halladja S, Amine-Khodja A, Ter Halle A, et al. Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(10): 1647–1654.