

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022012703

王婷婷, 任刚, 关健聪, 等. UV/H₂O₂ 对盐酸林可霉素的光催化降解及生物毒性分析[J]. 环境化学, 2023, 42(7): 2403-2410.

WANG Tingting, REN Gang, GUAN Jiancong, et al. Photocatalytic degradation and biotoxicity evaluation of lincomycin hydrochloride by the UV/H₂O₂ process [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (7): 2403-2410.

UV/H₂O₂ 对盐酸林可霉素的光催化降解及生物毒性分析*

王婷婷¹ 任 刚^{1**} 关健聪¹ 余 燕²

(1. 暨南大学, 广州, 510000; 2. 广东省药品检验所, 广州, 510000)

摘 要 本文以盐酸林可霉素(LCM)为研究对象, 探究其在 UV/H₂O₂ 降解作用下的降解情况, 探讨了 H₂O₂ 浓度、初始 pH 值和有机物等影响因素对 LCM 的影响及机制. 实验结果表明, 当 H₂O₂ 浓度为 50 mg·L⁻¹, pH=7.3, LCM 浓度为 10 mg·L⁻¹, 反应 30 min 后, LCM 去除率达到 98%, 且反应过程遵循准一级动力学. 利用高效液相色谱串联飞行时间质谱仪(LCMS-TOF 5600+)鉴别出其在 UV/H₂O₂ 降解过程中主要产物的分子结构式, 进而推导出可能的降解路径. 利用 TEST 对降解过程中的产物进行毒性预测, 结果表明, 中间产物的毒性高于母体, 对水质安全保障造成潜在风险.

关键词 UV/H₂O₂, 生物毒性分析, 盐酸林可霉素, 降解机理.

Photocatalytic degradation and biotoxicity evaluation of lincomycin hydrochloride by the UV/H₂O₂ process

WANG Tingting¹ REN Gang^{1**} GUAN Jiancong¹ YU Yan²

(1. Jinan University, Guangzhou, 510000, China; 2. Guangdong Institute for Drug Control, Guangzhou, 510000, China)

Abstract In the present study, main degradation of Lincomycin hydrochloride (LCM) was investigated by UV/H₂O₂ process; the effects of H₂O₂ concentration, initial pH value and organic matter on the degradation were also investigated. The results showed that 98% of LCM can be degraded as the reaction time was 30 min, in order to get this optimal result we should keep H₂O₂ concentration was 50 mg·L⁻¹, pH =7.3 and LCM concentration was 10 mg·L⁻¹ at the same time, the degradation process follows the rule of quasi-first-grade dynamics. The molecular structure formula of the main products in the degradation process was identified by high-performance liquid chromatography tandem time-of-flight mass spectrometry (LCMS-TOF5600+), and transformation pathways were proposed. TEST was used to predict the toxicity of the products in the degradation process. The prediction indicated that the intermediates with higher toxicity than the parent would be generated during the UV/H₂O₂ process, which had the potential ecological risks to the water quality security.

Keywords UV/H₂O₂, biotoxicity evaluation, Lincomycin hydrochloride, degradation mechanism.

2022 年 1 月 27 日收稿(Received: January 27, 2022).

* 广东省水利科技创新项目(2016-30)和广州市民生科技攻关计划项目(201803030043)资助.

Supported by Guangdong Water Conservancy Science and Technology Innovation Project (2016-30) and Guangzhou Municipal People's Livelihood Science and Technology Project (201803030043).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: trengang@jnu.edu.cn

盐酸林可霉素(LCM)属于林可酰胺类抗生素,用于治疗各种细菌感染,对革兰氏阳性菌有灭杀作用,因此广泛应用于人类及兽类相关疾病的治疗、预防等等领域^[1].动物及人体代谢相关研究表明,该药物在体内代谢速度慢,人体有大概5%—15%的LCM以原形排出,而动物体内60%的林可酰胺类药物以原形排出^[2-3],因此相当部分LCM会排泄出体外并进入环境水体.然而却很少有针对LCM在自然条件及人工强化条件下降解的去除研究,同时对其降解过程的中间产物、降解路径也知之甚少.

在污水处理厂或自来水厂中,UV/H₂O₂结合是去除水中污染物的有效间接光降解方法之一^[4-6].其主要原理被认为是通过H₂O₂的光解产生活性较强的羟基自由基(·OH),羟基自由基(·OH)可以以很高的速率并且非选择性地氧化有机污染物^[7-8],同时在该反应过程中不会引入新的污染物.因此本文主要研究LCM在UV/H₂O₂体系中不同条件下的降解情况,同时通过鉴定LCM降解过程的中间产物,提出LCM在该反应中的降解途径,并对反应过程的中间产物进行毒性预测.为水环境中残留的林可酰胺类的抗生素类药物的去除与控制提供有效思路,为水质安全保障提供理论依据和技术支撑.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验试剂及仪器

实验材料:盐酸林可霉素(纯度>95%)购自于麦克林试剂(上海),乙腈(HPLC)、甲醇(HPLC)购自于Honeywell试剂(广州),乙酸铵(HPLC)、异丙醇(HPLC)购自于科密欧试剂(上海),30%过氧化氢(H₂O₂)、硫代硫酸钠、腐殖酸购自于阿拉丁试剂(上海).

实验仪器及分析软件:岛津TOC-L VCPN、高效液相色谱质谱联用仪(HPLC-MS/MS, 5500 Q-trap, AB Sciex, USA)、高效液相色谱串联飞行时间质谱仪(AB-Triple TOF 5600⁺, LC20D HPLC, X500R, AB SCIEX, USA)、SCIEXOS(1.3.1)、TEST, version 5.1, EPA, USA、磁力搅拌器、pH计(PHS-3E)、紫外光灯(20 W, 254 nm).

1.2 实验装置

该实验是在配有20 W且波长为254 nm的紫外光灯的台式设备下进行,具体实验装置见图1.在直径为10 cm的结晶皿中加入100 mL初始浓度为10 mg·L⁻¹的LCM和H₂O₂的混合溶液,研究不同条件下对LCM降解影响.在一定时间间隔取样1 mL的样品放入离心管中,在实验过程中利用硫代硫酸钠进行淬灭反应,每组实验均设置3组平行样.

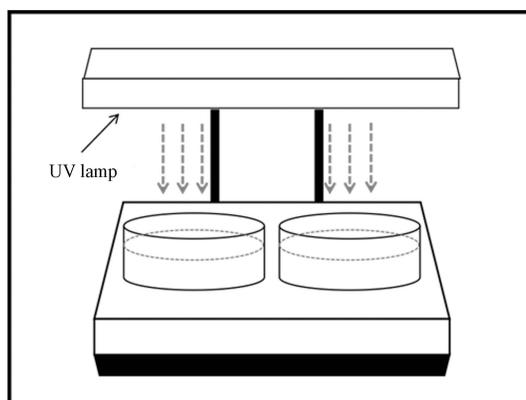


图1 光催化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of photochemical apparatus

1.3 分析方法

使用HPLC-MS/MS测定实验过程中LCM的浓度变化情况.使用C18柱(2.1 mm×150 mm, 5 μm, SHARPSIL-U)以0.3 mL·min⁻¹的流速分离相关组分,进样量为5 μL. MS/MS检测器的操作参数见表1.母离子/子离子的选择及碰撞能量见表2.

使用LCMS-TOF 5600+(LC-TOF-MS)分析了LCM在UV/H₂O₂过程中的降解产物.使用ZOBAX SB-C18柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm)以0.3 mL·min⁻¹的流速分离相关组分,进样量为5 μL.

表 1 MS/MS 检测器的运行参数

Table 1 Operation parameters of the MS/MS detector

参数 Parameter	离子化方式 Ionisation	扫描模式 Scan type	离子源温度 TEM	气帘气 CUR	雾化气 GS1	辅助气 GS2	CAD	电喷雾电压 IS	扫描时间 Total scan time
分析条件 Analytical conditions	ESI	MRM	500 °C	30 psi	45 psi	30 psi	8 psi	5500	10 min

表 2 化合物的 MRM 参数和保留时间

Table 2 MRM parameters and retention times of compounds

分析物 Analyte	母离子 Precursor ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)	DP/ V	CE/ eV
Lincomycin 1	407.0	126.0	50	33.12
Lincomycin 2	407.0	359.0	30	24.72

使用岛津 TOC-L VCPN 分析仪测量降解过程中的总有机碳 (TOC), 通过 TC-IC 法测量 TOC 的衰减来评估实验期间 LCM 的矿化程度, 以对 LCM 的降解程度进行评估。

利用软件工具 (TEST, version 5.1, EPA, USA) 来预测中间产物的潜在毒性. 该软件是根据化学结构的物理特性预测毒性的数学模型, 可提供 48 h 水蚤 LC50 预测值、大鼠口服 LD50 数据集值、Ames 诱变值等。

2 结果和讨论 (Results and discussion)

2.1 UV/H₂O₂ 对 LCM 的降解

图 2 为 pH7.3 时 LCM 在不同条件下的降解情况. 结果表明, 仅有紫外线照射时 LCM 几乎不发生分解, 该现象与 Paola 等的研究一致^[9], 同时在仅有 H₂O₂ 条件下 LCM 也基本不会被氧化. 但在 UV/H₂O₂ 的共同作用下, LCM 可被迅速降解, 且反应先快后慢, 如反应 5 min 时即可被去除 60%, 15 min 后反应速率显著降低, 至反应结束 30 min 时去除率可达 98%. 这是因为紫外线可以直接激活 H₂O₂ 产生羟基自由基, 如公式 (1) 和公式 (2) 所示·OH 具有极强的得电子能力, 其氧化电位为 2.8 V, 可以通过寻找氢、加成和电子转移等方式攻击有机化合物^[5,10].

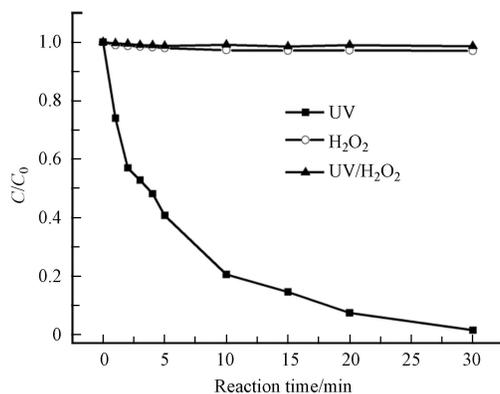


图 2 不同条件下 LCM 的降解

[LCM]=10 mg·L⁻¹, [H₂O₂]=50 mg·L⁻¹

Fig.2 Degradation of Lincomycin hydrochloride during different treatment method



2.2 LCM 的降解动力学

在 UV/H₂O₂ 体系中研究了 10—90 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 浓度对 LCM 分解的影响. 在本研究中, 利用准一级动力学方程拟合水该反应的实验数据. 拟合结果表明, 投加不同浓度的 H₂O₂, 该反应体系的 R² 均大于 0.95, 因此该反应过程服从准一级反应动力学, 这与大多数药物的光化学降解遵循准一级动力学

模型相同^[10-12].

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (3)$$

其中, $C_0(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为 LCM 初始浓度, $C(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为 t 时刻 LCM 浓度; $k(\text{min}^{-1})$ 为拟一级降解速率常数; $t(\text{min})$ 是反应时间. 检测反应中 LCM 浓度随时间的变化情况, 拟合 $-\ln(C/C_0)-t$ 绘制图 3.

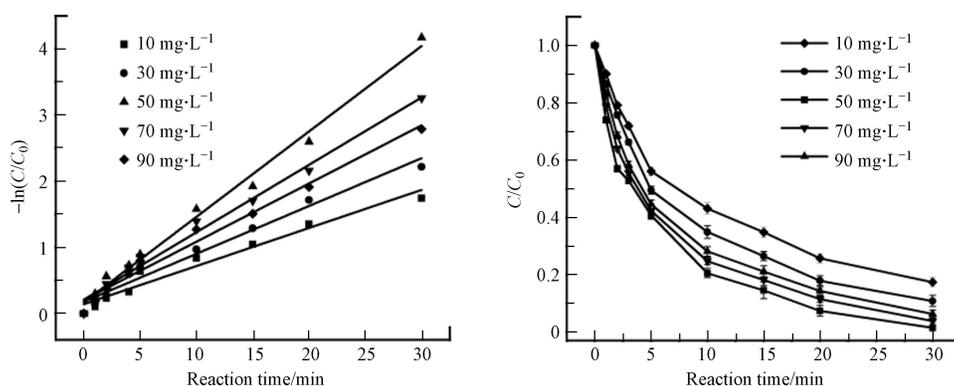


图 3 不同初始 H_2O_2 浓度下的降解动力学
[LCM]= $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig.3 Decomposition kinetics at different initial H_2O_2 concentrations

当 H_2O_2 浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增加时, 由于更多的紫外线被 H_2O_2 吸收, 产生的羟基自由基也随之增加, 导致反应速率加快. 因此, 当 H_2O_2 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 一级反应速率常数为 0.0615 min^{-1} , 随着 H_2O_2 浓度增大, 反应速率常数也随之增加, 在浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 速率常数达到 0.1286 min^{-1} , 这时再增加 H_2O_2 的浓度, 反应速率开始降低, 当浓度为 $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应速率为 0.0875 min^{-1} . 这种现象是因为在较高的 H_2O_2 浓度下, 羟基自由基会与过量的 H_2O_2 反应生成过氧自由基, 并且新生成的过氧自由基也会与 H_2O_2 反应, 导致 H_2O_2 的利用率降低. 从而造成了投加高浓度的 H_2O_2 时, 该反应的降解速率反而降低, 在利用 UV/ H_2O_2 体系降解药物的许多研究中都出现了类似的情况^[10,12-13].

2.3 环境条件对 LCM 降解的影响

为了探究环境条件对 LCM 降解的影响, 研究了 LCM 在不同 pH 和不同浓度腐殖酸时的降解情况 (如图 4). 在 pH 较低的时候发现 LCM 表现出了极好的降解速率, 随着 pH 的增大, 降解速率逐渐降低. 这可能是由以下原因造成的, 一方面是 LCM 在酸性条件下的不稳定性, 导致其在酸性条件下更容易被分解, 导致降解速率较高^[14]. 另一方面是在碱性条件下 $\cdot\text{OH}$ 容易与 OH^- 发生反应形成 O^- , 如公式 (4), 而 O^- 的氧化能力比 $\cdot\text{OH}$ 低; 并且 HO_2^- 与 H_2O_2 反应, 降低了 H_2O_2 的利用率, 从而间接减少了羟基自由基的形成, 如公式 (5); 此外 H_2O_2 在碱性条件下会加快自我分解, 也会导致产生的羟基自由基减少, 如公式 (6)^[12-13,15]. 因此在天然水体中利用 UV/ H_2O_2 去除 LCM 可以通过调节 pH 至酸性或中性, 以加快反应速率.



由于腐殖酸是地表水体中常见的溶解性有机物, 并且会清除自由基, 从而降低反应速率^[16-17]; 也有报道称, 腐殖酸可以与水生环境中的污染物反应形成光氧化剂来促进反应^[18]. 因此, 为了研究腐殖酸对 LCM 降解过程的影响, 投加不同浓度的腐殖酸到 UV/ H_2O_2 体系中. 实验结果表明, 即使少量的腐殖酸也会对该反应产生抑制效果, 并且随着腐殖酸的添加, LCM 的降解速率不断降低. 因此, 该体系中存在腐殖酸会降低 LCM 的降解速率, 如果在天然水体中去除 LCM, 应该先去除腐殖酸以达到较好的降解效果.

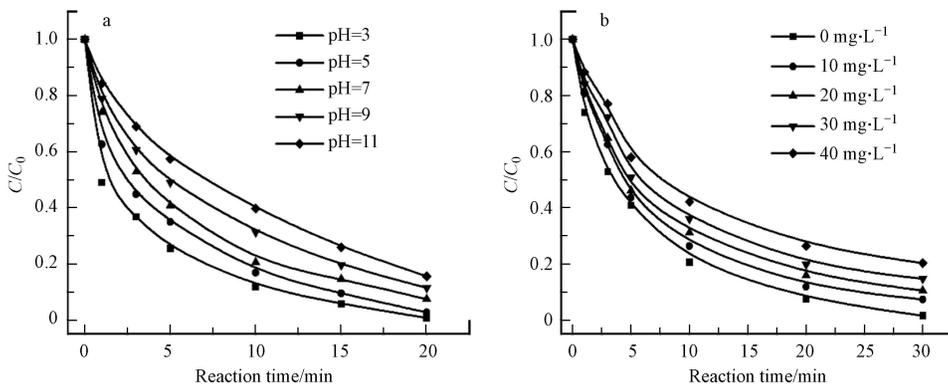


图 4 不同的 pH 值(a)和腐殖酸(b)浓度下 LCM 在 UV/H₂O₂ 氧化过程中的降解曲线
[LCM]=10 mg·L⁻¹, [H₂O₂]=50 mg·L⁻¹

Fig.4 Decomposition curves of LCM in UV/H₂O₂ oxidation process under different pH(a) and humic acid(b)

2.4 中间产物及降解途径

LCM 是一种抗生素,属于林可酰胺类,由吡喃糖环、酰胺部分和吡咯烷环组成,LCM 中有两个可能的氧化攻击位点:硫甲基和吡咯烷氮^[9,19]。为了研究 LCM 在 UV/H₂O₂ 体系中的降解机理,以及对 LCM 降解过程中产生的中间产物进行毒性预测,使用 LC-TOF-MS 分析和电喷雾电离(ESI)检测来鉴定降解过程中的中间产物。

根据保留时间、分子离子、质量碎片离子和经验公式,在 LCM 降解过程中共鉴定出 22 种主要副产物(TPs),其中 16 种为比较确定的产物结构,6 种为猜测可能存在的产物结构。LCM 的 C—S 键容易受到·OH 的攻击,造成硫甲基的脱离^[20]; LCM 的酰胺部分和吡喃糖环上会失去羟基和丢失一分子水,吡咯烷环上会失去一分子水,并且还会发生吡喃糖环的裂解^[19]。根据鉴定的中间产物的结构式,提出了以下 LCM 的 6 种降解途径(图 5)。

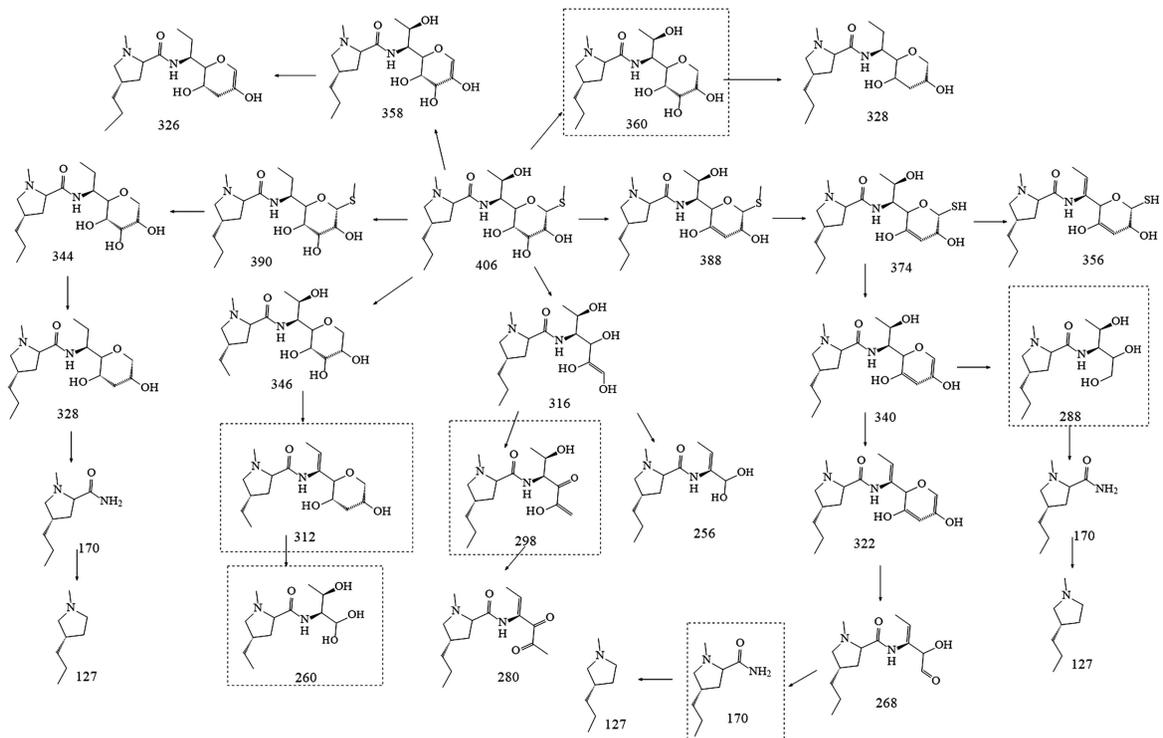


图 5 UV/H₂O₂ 氧化过程中 LCM 的降解途径

Fig.5 Proposed decomposition pathways of LCM during UV/H₂O₂ oxidation process.

2.5 中间产物的毒性预测

使用 TOC-L VCPN 分析仪测定了 LCM 在 UV/H₂O₂ 处理过程中总有机碳(TOC)的变化,如图 6 所

示,反应 20 min 后, LCM 的去除率为 92%, 但 TOC 基本保持不变. 反应 30 min 后, LCM 的去除率达到 98.4% 时, TOC 仅下降 0.8%; 在继续反应过程中, 当反应时间为 60 min 时, TOC 去除率为 28.4%.

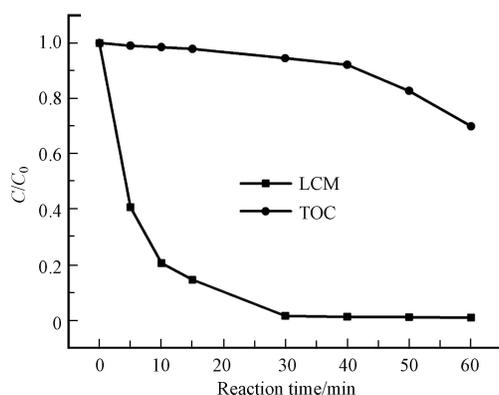


图 6 UV/H₂O₂ 过程中 LCM 分解过程中的矿化情况

[LCM]=10 mg·L⁻¹, [H₂O₂]=50 mg·L⁻¹

Fig.6 Mineralization during the decomposition of LCM during the UV/H₂O₂ process

由此可见,在短时间内大部分 LCM 在降解过程中分解为中间有机产物,仅有少部分 LCM 完全矿化,然而在长时间的反应过程后, LCM 可能最终会被完全矿化,但该过程缓慢,在环丙羧酸和双氯芬酸降解过程中也有类似的报告^[10,21]. 因此,研究 LCM 降解过程中产生的中间产物并评价中间产物的毒性就显得尤为重要,利用 QSAR 对 LCM 的中间产物进行毒性预测. Ames 致畸性

LCM 和其转化产物的 QSAR 毒性预测结果可见于表 3. 对于大型蚤 48 hLC₅₀, LCM 属于没有急性毒性,而 LCM 的转化产物 LCM-280、LCM-374、LCM-170 和 LCM-127 的大型蚤 LC₅₀ 落在 10—100 mg·L⁻¹ 的范围内,在全球化学品统一分类和标签制度的规定中,被判定为对大型蚤具有有害效应, LCM-356 的预测值为 8.61 mg·L⁻¹,被判定为具有中等毒性. 而在小鼠经口染毒 LD₅₀ 预测中, LCM 的预测值为 1291.60 mg·kg⁻¹,在全球化学品统一分类和标签制度的规定中,属于 4 类(300 mg·kg⁻¹<LD₅₀<2000 mg·kg⁻¹)具有轻微危害作用,而 LCM 的转化产物 LCM-280、LCM-340 和 LCM-356 的 LD₅₀ 的预测值落在 50—300 mg·L⁻¹ 的范围内,属于具有中度危害的物质. 在 Ames 致畸性预测方面, LCM 及其产物均呈阴性,显示没有致畸风险.

表 3 T.E.S.T.软件计算的药品和中间产物的毒性评估

Table 3 Toxicity assessment for pharmaceuticals and transformation products calculated by T.E.S.T. software.

化合物名称 Compound name	大型蚤/(mg·L ⁻¹) Daphnia magna LC ₅₀ (48 h)	小鼠经口给毒/(mg·kg ⁻¹) Oral rat LD ₅₀	Ames致畸性 Ames Mutagenicity
LCM	771.87	1291.60	0.07(Mutagenicity Negative)
LCM-TP390	345.29	557.28	0.08(Mutagenicity Negative)
LCM-TP344	523.57	2056.44	0.03(Mutagenicity Negative)
LCM-TP328	221.90	2117.80	0.16(Mutagenicity Negative)
LCM-TP346	1598.07	2459.67	0.01(Mutagenicity Negative)
LCM-TP312	163.37	538.60	-0.07(Mutagenicity Negative)
LCM-TP260	735.75	2201.19	0.23(Mutagenicity Negative)
LCM-TP316	579.49	2862.69	0.18(Mutagenicity Negative)
LCM-TP298	127.12	985.53	0.08(Mutagenicity Negative)
LCM-TP280	89.41	143.37	0.07(Mutagenicity Negative)
LCM-TP256	124.69	3396.18	0.16(Mutagenicity Negative)
LCM-TP388	171.95	370.50	0.04(Mutagenicity Negative)
LCM-TP374	67.52	N/A	0.36(Mutagenicity Negative)
LCM-TP340	136.19	296.22	0.02(Mutagenicity Negative)

续表 3

化合物名称 Compound name	大型蚤/(mg·L ⁻¹) Daphnia magna LC ₅₀ (48 h)	小鼠经口给毒/(mg·kg ⁻¹) Oral rat LD ₅₀	Ames致畸性 Ames Mutagenicity
LCM-TP322	42.59	211.30	0.17(Mutagenicity Negative)
LCM-TP268	68.86	N/A	0.04(Mutagenicity Negative)
LCM-TP356	8.61	N/A	0.40(Mutagenicity Negative)
LCM-TP288	619.73	3949.44	0.25(Mutagenicity Negative)
LCM-TP170	27.87	1037.97	0.07(Mutagenicity Negative)
LCM-TP127	20.30	540.60	-0.04(Mutagenicity Negative)
LCM-TP358	477.89	2233.90	0.01(Mutagenicity Negative)
LCM-TP326	129.21	364.75	-0.01(Mutagenicity Negative)
LCM-TP360	1380.21	2113.15	-0.02(Mutagenicity Negative)
LCM-TP328	221.90	2117.80	0.16(Mutagenicity Negative)

3 结论(Conclusion)

(1) UV/H₂O₂ 体系是污水处理厂中降解 LCM 的一种有效途径, 在该反应体系中, 30 min 后 LCM(10 mg·L⁻¹) 的去除率达到 98% 以上, 且降解过程服从准一级反应动力学模型。

(2) 该反应在酸性和中性条件下是有利的, 但在强碱性条件下反应明显被抑制, 腐殖酸等共存有机物的存在可明显降低反应速率。

(3) 中间产物的鉴定以及毒性预测的结果表明, LCM 在降解过程中会产生生物毒性大于母体的中间产物, 对水质安全存在潜在威胁。

参考文献 (References)

- [1] ANDREOZZI 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.
- [2] van EPPS A, BLANEY L. Antibiotic residues in animal waste: Occurrence and degradation in conventional agricultural waste management practices [J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2(3): 135-155.
- [3] ANDREOZZI R, CANTERINO M, MAROTTA R, et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 243-250.
- [4] HE H, JI Q Y, GAO Z Q, et al. Degradation of tri(2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation [J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124388.
- [5] YIN K, DENG L, LUO J M, et al. Destruction of phenicol antibiotics using the UV/H₂O₂ process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 867-877.
- [6] WOLS B A, HOFMAN-CARIS C H M, HARMSSEN D J H, et al. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂ [J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5876-5888.
- [7] ALFANO O M, BRANDI R J, CASSANO A E, et al. Degradation kinetics of 2, 4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82(1/2/3): 209-218.
- [8] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 51-59.
- [9] PAOLA A D, ADDAMO M, AUGUGLIARO V, et al. Photodegradation of lincomycin in aqueous solution [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2006, 2006: 047418.
- [10] LIAO Q N, JI F, LI J C, et al. Decomposition and mineralization of sulfaquinoxaline sodium during UV/H₂O₂ oxidation processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 494-502.
- [11] AHMAD I, BANO R, MUSHARRAF S G, et al. Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, 302: 1-10.
- [12] WANG F G, WANG W J, YUAN S J, et al. Comparison of UV/H₂O₂ and UV/PS processes for the degradation of thiamphenicol in aqueous solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 348: 79-88.
- [13] LIU N, SIJAK S, ZHENG M, et al. Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and

- UV/Fe(II) processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 826-834.
- [14] CZARNIAK P, BODDY M, SUNDERLAND B, et al. Stability studies of lincomycin hydrochloride in aqueous solution and intravenous infusion fluids [J]. *Drug Design, Development and Therapy*, 2016, 10: 1029-1034.
- [15] XU B, GAO N Y, CHENG H F, et al. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 954-959.
- [16] PORRAS J, BEDOYA C, SILVA-AGREDO J, et al. Role of humic substances in the degradation pathways and residual antibacterial activity during the photodecomposition of the antibiotic ciprofloxacin in water [J]. *Water Research*, 2016, 94: 1-9.
- [17] GARBIN J R, MILORI D M B P, SIMÕES M L, et al. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(9): 1692-1698.
- [18] MANO T, NISHIMOTO S, KAMESHIMA Y, et al. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 221-229.
- [19] CALZA P, MEDANA C, PADOVANO E, et al. Identification of the unknown transformation products derived from lincomycin using LC-HRMS technique [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 47(6): 751-759.
- [20] GAO B, DONG S N, LIU J D, et al. Identification of intermediates and transformation pathways derived from photocatalytic degradation of five antibiotics on ZnIn₂S₄ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 826-840.
- [21] KIM I Y, KIM M K, YOON Y, et al. Kinetics and degradation mechanism of clofibric acid and diclofenac in UV photolysis and UV/H₂O₂ reaction [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(31/32/33): 6211-6218.