

Research Article



CrossMark

Open Access

수계 내 테트라사이클린, 설파다이아졸, 트리톤 X-100 혼합물의 광분해

윤성호¹, 이성종¹, 조은혜^{2*}, 문준관³

¹한국외국어대학교 자연과학대학 환경학과, ²전남대학교 농업생명과학대학 농생명화학과,
³국립한경대학교 농업생명과학대학 식물생명환경과학과

Photodegradation of Mixtures of Tetracycline, Sulfathiazole, and Triton X-100 in Water

Seong Ho Yun¹, Sungjong Lee¹, Eun Hea Jho^{2*} and Joon-Kwan Moon³ (¹Department of Environmental Science, College of Natural Sciences, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 17035, Korea, ²Department of Agricultural and Biological Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea, ³Department of Applied Resources and Environment, School of Applied Science in Natural Resources & Environment, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea)

Received: 11 January 2021/ Revised: 27 January 2021/ Accepted: 2 February 2021

Copyright © 2021 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Seong Ho Yun
<https://orcid.org/0000-0001-5860-8797>

Sungjong Lee
<https://orcid.org/0000-0001-8244-1093>

Eun Hea Jho
<https://orcid.org/0000-0003-0098-7338>

Joon-Kwan Moon
<https://orcid.org/0000-0001-9944-7475>

Abstract

BACKGROUND: Chemicals such as antibiotics and surfactants can enter agricultural environment and they can be degraded by natural processes such as photolysis. These chemicals exist in mixtures in the environment, but studies on degradation of the mixtures are limited. This study compares the photodegradation of Triton X-100 (TX) and antibiotics [tetracycline (TC) and sulfathiazole (STH)] when they are in a single solution or in mixtures.

METHODS AND RESULTS: TC, STH, and TX solutions were exposed to UV-A for the photodegradation tests for 14 days. The residual TC, STH, and TX concentrations were analyzed by using HPLC. The TC degradation was similar regardless of the presence of TX, while the TX

degradation was lower in the presence of TC. The STH degradation was similar regardless of the presence of TX, while the TX degradation was greater in the presence of STH. However, the STH degradation was slower in the TC-STH-TX mixture than in the STH-TX mixture. Also, the TX degradation was negligible in the TC-STH-TX mixture. The results show that the photodegradation of TC, STH, and TX can be different in mixtures. This can be attributed to the different emission and absorption wavelengths of each compound and interaction between these compounds and photoproducts.

CONCLUSION: Overall, this study emphasizes that photodegradation of single chemicals and chemical mixtures can be different, and more studies on single compounds as well as mixtures are required to understand the fate of chemicals in the environment in order to manage them properly.

Key words: Antibiotics, Photolysis, Sulfathiazole, Tetracycline, Triton X-100

*Corresponding author: Eun Hea Jho
Phone: +82-62-530-2134; Fax: +82-62-530-2139;
E-mail: ejho001@jnu.ac.kr

서론

농업 환경에서는 항생물질, 농약 등과 같이 다양한 화학물질이 농업 생산성을 향상시키기 위한 목적으로 널리 이용되고 있다. 이 중 항생제는 가축의 질병을 예방·치료할 목적으로 농업 환경에서 널리 이용되고 있다[1, 2]. 가축에게 투여된 항생제는 극히 일부만 생체 내로 흡수되고 대부분 배설물을 통해 배출되며[3], 이러한 배설물은 종종 농작물 재배를 위한 영양원으로 활용된다. 이로 인해 농경지 토양으로 항생물질이 유입되고, 환경 중 미생물들의 항생제 내성을 유발한다[4, 5]. 농경지 토양으로 유입된 항생물질은 유출수 등을 통해 주변 하천 등으로 이동되어 토양 및 물을 아우르는 농업 환경에 영향을 줄 수 있다[6]. 환경 내 항생물질은 토양에 흡착 및 미생물에 대한 유해한 영향 등으로 인해 잔류할 수 있고, 점차적으로 환경 중에 축적될 수 있기에 항생물질에 대한 장기간 노출로 인한 잠재적 위험이 증가하고 있다[7].

농업 환경에서는 항생물질 외에도 살충제, 제초제 등의 농약도 널리 이용되고 있다. 농약 제제에는 유효성분(active ingredients) 외에도 유효성분의 효과를 증진시키기 위해 비활성물질이라고도 불리는 계면활성제, 염료, 습윤제 등의 보조제가 사용된다[8]. 기존 일부 연구에서는 이러한 보조제들이 비표적 생물에 유해한 영향을 줄 수 있음을 보고하고 있다[8-10]. 또한 농약 제제의 독성 영향은 제제 내 유효성분보다는 제제 내 혼합 화학물에 크게 기인한다고 보고된 바 있다[11]. 농업 환경에 살포된 농약 제제는, 특히 계면활성제, 유출수 등을 통해 주변 수계로 흘러 들어가 수생태계에도 유해한 영향을 미칠 수 있다[12, 13].

광분해는 환경 내 존재하는 오염물질을 분해할 수 있는 자연 과정(natural process) 중 하나이다. 이에 기존 연구들은 자연광, 모사 태양광(simulated sun light), 자외선(UV)과 같은 여러 다른 광원을 이용해 다양한 오염물질의 광분해에 대해 연구하였다[14, 15]. 특히, 환경 매체 내 여러 항생물질의 광분해 정도를 살펴보면 빛의 강도, 다른 파장의 UV, 물의 pH, 온도, 초기 농도, 유기탄소 또는 음이온과 같은 물질의 존재 등 다양한 인자들이 대상 오염물질의 광분해에 미치는 영향을 고찰하였다[14, 16, 17]. 또한 계면활성제의 경우 촉매 또는 과산화수소와 같은 산화제 존재 여부가 광분해에 미치는 영향을 연구하였다[14, 18].

화학물질의 사용으로 인해 농업 환경에는 항생제, 농약, 계면활성제 등 다양한 종류의 오염물질과 함께 존재하고, 각 물질의 환경 내 거동은 물질 간 상호작용에 의해서 영향을 받을 수 있다. 기존의 항생제 또는 계면활성제 광분해 연구에서는 항생물질 또는 계면활성제 물질을 단독으로 사용한 연구가 대부분이다. 다른 물질의 간섭에 대한 연구가 일부 수행되었지만, 이는 환경 내 이온, 유기물 등이 광분해에 미치는 영향을 연구한 것이 대부분이다. 예를 들어, 기존 연구에서 계면활성제 물질이 소수성을 가지는 제초제와 같은 농약의 광분해에 미치는 영향을 알아본 바 있다[19]. 또한 본 연구진은 항생물질의 단일물질과 혼합물질에서의 광분해를 비교한 바

있다[15, 20]. 하지만 항생물질과 계면활성물질과 같이 다른 종류의 오염물질이 혼합물로 존재하는 환경에서 이들의 광분해에 대한 연구는 찾아보기 어렵다.

환경에서는, 특히, 농업환경에서는 작물에 따라 다양한 농약이 사용되고 있고, 이러한 농약 제품에는 유효성분 외에도 계면활성제와 같은 다양한 비활성물질들이 함께 혼합되어 있어, 농약을 적용할 때 이러한 물질들이 함께 환경으로 유입될 수 있다. 농약을 통해서 유입되는 물질 외에도 퇴비 등의 사용에 의해 다양한 항생제 성분이 농업환경으로 유입될 수 있다. 이렇듯 다양한 물질이 함께 존재하는 경우, 이들의 광분해는 단일 물질로 존재할 경우와 다를 수 있다. 테트라사이클린 계열의 항생물질과 설파아미드 계열의 항생물질은 국내에서 흔하게 사용되는 항생물질 계열이다. 따라서 퇴비를 통해 환경으로 유입될 수 있는 가능성이 크다. 또한 Triton X-100의 경우 농업을 포함해 다양한 용도로 활용되고 있는 계면활성제이다. 따라서 본 연구에서는 계면활성제 중 Triton X-100과 항생제 중 테트라사이클린과 설파디아아졸을 대상 물질로 이들 물질이 단독으로 또는 혼합물로 존재할 때 광분해 정도를 비교하는 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

화학물질

테트라사이클린 계열의 테트라사이클린(tetracycline; TC)과 설파아미드 계열의 설파디아아졸(sulfathiazole; STH)을 본 연구의 대상 항생물질로 사용하였다. TC ($\geq 88.0\%$, HPLC-grade)와 STH ($\geq 98.0\%$, analytical standard)는 시그마알드리치 사(Munich, Germany)에서 구매하였다. 각 항생물질을 메탄올(HPLC-grade, $\geq 99.9\%$, J.T.Baker, UK)에 녹여 모액(stock solution)을 만든 후 희석하여 실험용액을 만들었다. 실험에 사용한 계면활성물질은 트리톤 X-100 (TritonTM X-100; TX) (laboratory grade)으로 시그마알드리치 사(Munich, Germany)에서 구매하였다.

광분해 실험 방법

광분해 실험에 사용한 TC, STH, TX의 초기 농도는 115 ± 8.0 , 96 ± 4.5 , 260 ± 1.2 mg/L였다. TC, STH, TX 용액을 단일용액 또는 혼합용액으로 준비한 후 석영 페트리 접시에 40 mL 씩 넣고 UV-A(352 nm, 15 W, Sankyo Denki Co., Ltd., Japan)를 조사하여 14일간 광분해 실험을 수행하였다. 용액 표면과 UV 램프 사이 거리는 11.5 cm였고, 이 때 표면에서 UV 측정기(UVA-365, Lutron)를 이용해 측정된 UV 강도는 1.45 mW/cm²였다. 실험에 사용한 시료는 TC 단일용액, STH 단일용액, TC-TX의 혼합용액, STH-TX의 혼합용액, TC-STH의 혼합용액, 그리고 TC-STH-TX의 혼합용액이었다. UV를 조사하지 않은 어두운 조건의 시료를 대조군으로 사용하였다. 실험은 두 번 반복 수행하였고, TC, STH, TX 농도 변화를 보기 위해 시료를 채취하였다.

분석방법

시료 내 TC, STH, TX 잔류 농도는 High performance liquid chromatography (YL 9100, Republic of Korea)를 사용하여 분석하였다. TC와 STH 분석을 위해서 Xterra RP C18 칼럼(250 mm × 4.6 mm × 5 μm, Waters, USA)을 사용하였고, STH 분석을 위해서 Acclaim™ Surfactant Plus LC 칼럼(250 mm × 4.6 mm × 5 μm; Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하였다. TC는 0.01 M 옥살산(extra grade, 99.5-100.2%, 대정화금, 한국)과 아세토니트릴(HPLC Ultra Gradient Solvent, J.T. Baker, UK)을 이동상 용매(85:15 v/v)로 사용하여 355 nm에서 측정하였다. STH는 0.025 M 아세트산 암모늄(Purity >97.0%, Kanto Chemical Co., Inc., Japan)과 아세토니트릴을 이동상 용매(85:15 v/v)로 사용하여 265 nm에서 측정하였다. TX는 10 mM 아세트산 암모늄과 아세토니트릴을 이동상 용매(90:10 v/v)로 사용하여 225 nm에서 측정하였다. 이동상의 유속은 1 mL/min 이었고, 칼럼 온도는 상온이었다. TC, STH, TX의 검출한계는 각각 0.872, 0.043, 1.747 mg/L였다.

14일간 실험을 하는 중 증발로 인한 농축 효과를 제거하기 위해 각 시료 채취 때마다 시료 무게를 측정하고, 시료 내 잔류 농도를 측정하여 잔류 물질의 질량을 산정하여 질량을 기준으로 시간에 따른 변화를 살펴보았다.

결과 및 고찰

단일용액과 혼합용액에서 TC와 TX의 광분해

Fig. 1(a)는 UV-A에 의한 TC의 광분해 결과를 보여준다. 대조군에서는 14일 동안 TC가 12±1.6% 감소하였다. UV를 조사하지 않은 대조군에서의 TC 저감은 가수분해에 의한 것으로 볼 수 있다[21]. TC의 경우, 어두운 조건에서 20일 동안 <10% 저감했다고 보고된 바 있다[21].

UV를 조사한 시료에서는 14일 만에 TC가 모두 감소되었다(Fig. 1(a)). 반응 시작 후 7일과 14일차 TC 농도가 통계적으로 유의한 차이가 없다고 본다면, TC는 7일 만에 모두 감소되었다고 할 수 있다. 처음 7일간 TC 농도 변화는 1차 반응식에 적용하여 감소 속도를 0.21 d⁻¹로 구할 수 있다. TC-TX의 혼합용액에서도 TC 저감 속도는 0.21 d⁻¹로 TC 단일용액과 비슷하였다(Fig. 1(a)). TC의 경우 355 nm에서, TX의 경우 225 nm에서 각각 분석하였다. 다시 말해, TC의 경우 흡광도가 높은 355 nm와 광분해에 사용한 UV-A의 파장인 352 nm가 가까운 범위이기 때문에 TX에 비해 상대적으로 UV-A의 흡수가 클 것이다(Fig. 2). 따라서 TX의 존재 여부와 상관없이 TC의 저감 정도는 비슷한 것으로 볼 수 있다. 비슷하게 기존 수행한 연구에서 TC와 STH의 혼합물에서의 TC 저감 정도는 TC 단일 용액에서의 저감 정도와 유사한 차이를 보이지 않는 비슷한 수준이었다[15].

반면 TX 단일용액의 대조군의 경우 14일 동안 16±1.5% 저감하였고, UV를 조사한 경우 42±7.2% 저감하였다(Fig. 1(b)). 광분해에 의한 TX 농도 저감은 광이온화(photoionization)가

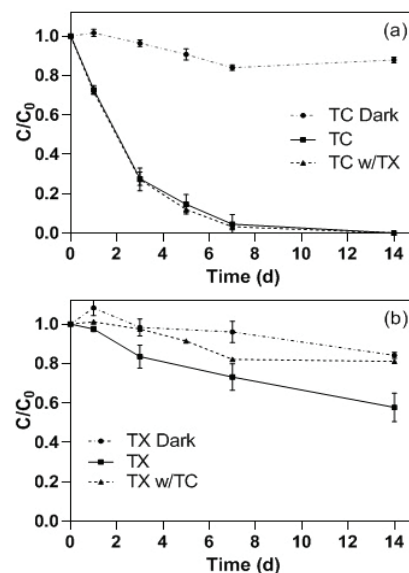


Fig. 1. Removal of (a) tetracycline (TC) by UVA in a TC-only solution (TC) and in a TC-Trition X-100 mixture (TC w/TX) and (b) TX in a TX-only solution (TX) and in a TC-TX mixture (TX w/TC). TC Dark and TX Dark are the controls under dark conditions.

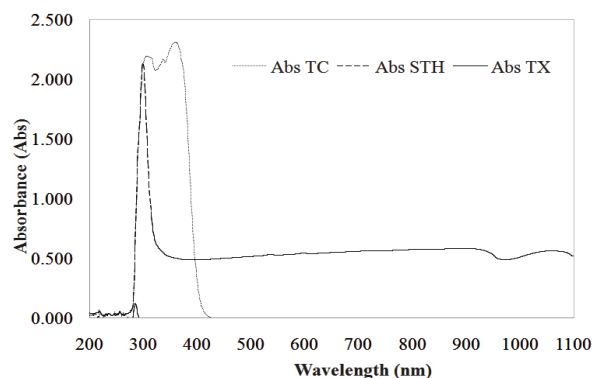


Fig. 2. Absorbance (Abs) spectrum of tetracycline (TC) solution, sulfathiazole (STH) solution, and Trition X-100 (TX) solution.

크게 기여한다고 보고되었다[22]. 하지만 TC-TX 혼합용액의 경우 TX는 19% 정도 감소하여, TX 단일용액과 비교해 감소하는 정도가 줄어든 것을 볼 수 있다(Fig. 1(b)). 또한 혼합용액에서의 감소 정도는 UV를 조사하지 않은 대조군에서의 분해 정도와 큰 차이를 보이지 않는 수준이었다(p -value = 0.36) (Fig. 1(b)). 이러한 현상의 일부는 TX가 가장 높은 흡광도를 보이는 파장(i.e., 285 nm, Fig. 2)보다 UV-A 파장이 길고, 따라서 TC에 비해 상대적으로 UV-A를 흡수하는 정도가 적기 때문이라고 설명할 수 있다. 본 연구에서는 225 nm에서 TX 흡광도를 측정하였지만 기존 연구에서는 225 nm 외에 260-290 nm 범위에서도 흡광도를 측정한 바 있다[23]. 이들 파장 모두 UV-A 파장보다 파장이 짧다. 또한 TC-TX 혼합용액에서는 TC가 UV-A를 흡수하고 분해되면서 TX가 흡수할 수 있는 UV-A의 양이 감소하였기 때문에 TX 저감이 낮은 것이

라고 볼 수 있다. 또한 TC의 방출파장(emission wavelength)이 400-600 nm의 범위를 갖는 것에 비해, TX의 흡수파장(excitation wavelength 또는 absorpbtion wavelength)이 짧기 때문에 흡수되는 정도가 낮다[24]. 기존 연구에서는 혼합 용액에서 계면활성제 물질의 분해는 살펴본 바가 없었다. 하지만 계면활성제 성분이 존재할 때 농약 물질의 광분해에 미치는 영향을 살펴본 바는 있다[19]. TX와 같은 계면활성제는 용해도가 낮은 특정 제조제의 광분해 속도를 향상시킬 수 있기도 하지만 그렇지 않은 경우도 있다고 보고되어 있다[19].

단일용액과 혼합용액에서 STH와 TX의 광분해

Fig. 3(a)는 UV-A에 의한 STH의 광분해 결과를 보여준다. TC와 비슷하게 대조군에서는 14일 동안 STH가 $16 \pm 3.4\%$ 저감하였다. 이는 STH의 자체분해(self-decomposition) 또는 가수분해에 의한 것으로 설명할 수 있다[25,26]. UV를 조사한 시료에서는 14일 만에 STH가 모두 저감되었다(Fig. 1(a)). 반응 시작 후 7일과 14일차 STH 농도가 통계적으로 유의한 차이가 없기 때문에, 처음 7일간 STH 농도 변화는 1차 반응식에 적용하여 저감 속도를 0.10 d^{-1} 로 구할 수 있다. STH와 TX의 혼합용액에서도 STH 저감 속도는 0.10 d^{-1} 로 STH만 있을 때와 비슷하였다(Fig. 3(a)). STH의 경우 본 연구에서는 265 nm에서 측정하였지만, 기존 다른 연구에서는 STH가 258 nm와 284 nm에서 높은 흡광도를 보였다고 보고한 바 있다[27]. 본 실험에서 사용한 STH의 경우 가장 높은 흡광도는 299 nm에서 관찰되었다(Fig. 2). TX의 경우도 비슷한 파장 범위에서 흡광도 측정이 가능하지만, STH에 비해 흡수계수는 낮다[23, 27]. 따라서 TX와 STH가 경쟁을 한다면 STH가 UV-A 흡수에 더 우세할 것으로 예상할 수 있

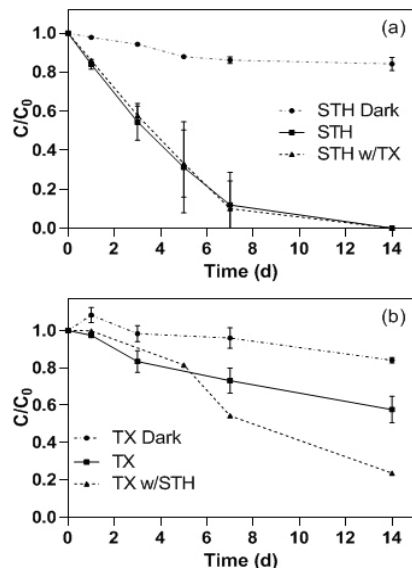


Fig. 3. Removal of (a) sulfathiazole (STH) by UVA in a STH-only solution and in a STH-Trition X-100 mixture (STH w/TX) and (b) TX in a TX-only solution (TX) and in a STH-TX mixture (TX w/STH). STH Dark and TX Dark are the controls under dark conditions.

고, 이는 TX의 존재와 상관없이 STH의 분해정도가 비슷한 현상을 일부 설명할 수 있다.

반면 STH-TX 혼합용액에서의 TX의 분해는 TC-TX 혼합 용액의 경우와 다른 결과를 보여주었다(Fig. 3(b)). STH-TX 혼합용액에서 TX의 저감정도가 TX 단일용액보다 컸다. 이는 TX와 STH가 UV-A의 흡수를 위해 단순히 경쟁만 했다는 것으로는 설명할 수 없다. 흡수된 파장은 다시 방출될 때 더 긴 파장으로 방출된다. 예를 들어, 기존 연구에서 STH의 물에서의 최대 흡수파장은 261 nm였고, 방출파장은 342 nm였다[28]. 마찬가지로 TX의 최대 흡수파장은 229 nm와 275 nm, 방출파장은 302 nm로 보고된 바 있다[29]. 따라서 STH의 방출파장(342 nm)이 TC의 방출파장(400-600 nm)에 비해 짧고, UV-A의 파장과 비슷한 파장 범위이기 때문에, STH-TX 혼합 용액에서 STH의 존재는 TX의 저감에 영향을 줄 수 있다. STH가 TX에 비해 자외선 흡수에 대해 경쟁력이 크지만 STH가 UV-A의 에너지를 흡수한 후 방출파장이 UV-A 파장과 비슷한 범위를 가지기 때문에 TX의 저감에 기여할 수 있다. 이는 STH-TX 혼합용액에서 TX 저감 증가를 일부 설명할 수 있다. 하지만 TX 단일용액에 비해 STH-TX 혼합용액에서 TX의 저감이 큰 것을 모두 설명할 수는 없다. 기존 연구에서는 STH의 광분해 후 황산염 이온의 농도가 증가함을 보고하였다[15]. 이는 STH의 광분해 중 황산염 라디칼과 같은 반응성 물질이 생성되어 TX와 같은 물질의 분해를 촉진한 것을 뒷받침 할 수 있다[30,31]. 따라서 UV-A 파장에 대한 경쟁뿐 아니라, 용액 속 물질 간의 상호작용으로 인해 STH-TX 혼합용액에서 TX 저감이 단일용액에서보다 증가했다고 할 수 있다.

TC, STH, TX 혼합용액에서의 광분해

Fig. 4는 TC-STH 혼합용액과 TC-STH-TX 혼합용액에서 UV-A에 의한 TC와 STH의 광분해 및 TX 결과를 보여준다. TC의 경우, TC-STH 혼합용액과 TC-STH-TX 혼합용액에서 분해는 비슷한 경향을 보였다(Fig. 4(a)). TC 단일용액과 마찬가지로 7일 안에 대부분의 TC가 저감되었고, 14일에는 완전히 제거되었다. STH의 경우도 TC와 비슷한 경향을 보였다. TX의 존재여부와 관계없이 TC-STH 혼합용액에서의 STH 분해는 비슷하였다(Fig. 4(b)). 한편, STH 단일용액과 비교했을 때 TC-STH 혼합용액에서의 STH 분해 속도가 느려진 것을 알 수 있다(Fig. 3(a), Fig. 4(b)). 이는 TC와 STH 중 TC가 UV-A를 상대적으로 잘 흡수하고, TC가 방출하는 파장은 STH가 흡수하는 파장에 비해 상대적으로 긴 파장이기 때문에 분해가 저해되는 것으로 볼 수 있다. TX의 경우, TC-STH-TX 혼합용액에서의 분해는 대조군과 비교했을 때 유의하게 차이를 보이지는 않았다(Fig. 4(c)). 이는 TC-TX의 혼합용액에서 분해정도가 대조군과 비교해 유의한 수준이 아니었다는 경향과 유사하다(Fig. 1(b)). 또한 TC-STH 혼합용액에서 STH의 분해가 저감된 것을 볼 때 TC, STH, TX 혼합용액에서는 UV-A에 대한 경쟁과 UV-A보다 긴 방출파장으로 인해 TX가 저감하기에 충분한 에너지를 흡수하지 못하여 분해정도가 유의하지 않을 것으로 볼 수 있다. 이와 같이

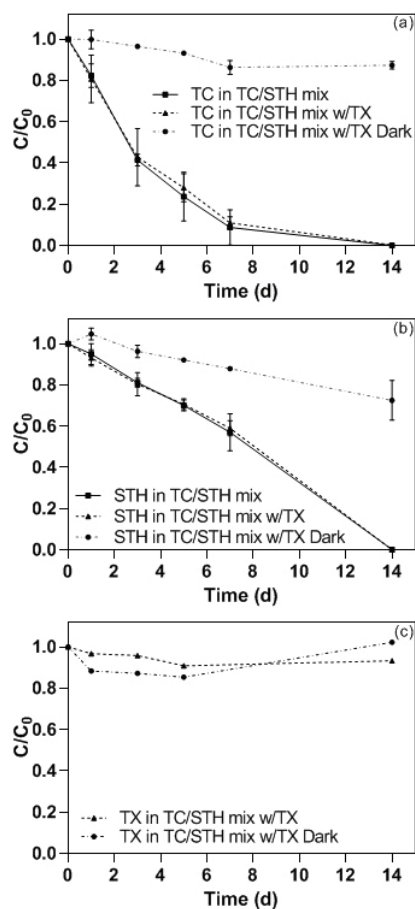


Fig. 4. Changes in (a) tetracycline (TC), (b) sulfathiazole (STH), and (c) Triton X-100 (TX) in the TC-STH-TX mixture (TC/STH mix w/TX). The experiments for the TC and STH measurements were carried out in duplicate, while the TX measurement was done with a single sample. Samples labelled with Dark are the controls under dark conditions.

단일 용액과 혼합 용액에서 항생제와 계면활성제의 저감 정도가 다를 수 있다. 이는 단일 물질에 대한 실험을 기반으로 물질의 거동을 이해하고 관리하려고 할 때 실제 환경에서 적절한 관리를 어렵게 하고, 관리의 효율을 떨어뜨릴 수 있다. 따라서 단일 물질에 대한 이해뿐만 아니라 혼합 물질 내 각 물질의 거동에 대한 이해가 필요하다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was financially supported by Chonnam National University (Grant number: 2020-52388). This work was also supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2018R1C1B600270).

References

- Manzetti S, Ghisi R (2014) The environmental release and fate of antibiotics. *Marine Pollution Bulletin*, 79, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.005>.
- Van Boeckel TP, Glennon EE, Chen D, Gilbert M, Robinson TP, Grenfell BT, Levin SA, Bonhoeffer S, Laxminarayan R (2017) Reducing antimicrobial use in food animals. *Science*, 357, 1350-1352. <http://doi.org/10.1126/science.aao1495>.
- Sarmah AK, Meyer MT, Boxall AB (2006) A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, 725-759. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>.
- Martínez JL (2008) Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science*, 321, 365-367. <https://doi.org/10.1126/science.1159483>.
- Mejri L, Hassouna M (2016) Characterization and selection of *Lactobacillus plantarum* species isolated from dry fermented sausage reformulated with camel meat and hump fat. *Applied Biological Chemistry*, 59, 533-542. <https://doi.org/10.1007/s13765-016-0192-5>.
- Pan M, Chu LM (2017) Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops. *Science of the Total Environment*, 599, 500-512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.214>.
- Jechalke S, Heuer H, Siemens J, Amelung W, Smalla K (2014) Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. *Trends in Microbiology*, 22, 536-545. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.023>.
- Mullin CA, Fine JD, Reynolds RD, Frazier MT (2016) Toxicological risks of agrochemical spray adjuvants: organosilicone surfactants may not be safe. *Frontiers in Public Health*, 4, 92. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00092>.
- Nobels I, Spanoghe P, Haesaert G, Robbens J, & Blust R. (2011) Toxicity ranking and toxic mode of action evaluation of commonly used agricultural adjuvants on the basis of bacterial gene expression profiles. *PLoS One*, 6(11), e24139. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0024139>.
- Ciarlo TJ, Mullin CA, Frazier JL, Schmehl DR (2012) Learning impairment in honey bees caused by agricultural spray adjuvants. *PLoS One*, 7, e40848. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040848>.
- Druart C, Scheifler R, De Vaufléury A (2010) Towards

- the development of an embryotoxicity bioassay with terrestrial snails: Screening approach for cadmium and pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.099>.
12. Wang R, Yuan Y, Yen H, Grieneisen M, Arnold J, Wang D, Wang C, Zhang M (2019) A review of pesticide fate and transport simulation at watershed level using SWAT: Current status and research concerns. *Science of The Total Environment*, 669, 512-526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.141>.
 13. Santos, V. S. V., Silveira, E., & Pereira, B. B. (2019). Ecotoxicological assessment of synthetic and biogenic surfactants using freshwater cladoceran species. *Chemosphere*, 221, 519-525. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.077>.
 14. Ríos F, Olak-Kucharczyk M, Gmurek M, Ledakowicz S (2017) Removal efficiency of anionic surfactants from water during UVC photolysis and advanced oxidation process in H₂O₂/UVC system. *Archives of Environmental Protection*, 43, 20-26. <https://doi.org/10.1515/aep-2017-0003>.
 15. Yun SH, Jho EH, Jeong S, Choi S, Kal Y, Cha S (2018) Photodegradation of tetracycline and sulfathiazole individually and in mixtures. *Food and Chemical Toxicology*, 116, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.03.037>.
 16. Gómez-Pacheco CV, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, López-Peñalver JJ (2012) Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Journal*, 187, 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.096>.
 17. Niu J, Li Y, Wang W (2013) Light-source-dependent role of nitrate and humic acid in tetracycline photolysis: kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 92, 1423-1429. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.049>.
 18. Saïen J, Ojaghloo Z, Soleymani AR, Rasoulifard MH (2011) Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 167, 172-182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.017>.
 19. Tanaka FS, Wien RG, Mansager ER (1981) Survey for surfactant effects on the photodegradation of herbicides in aqueous media. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29, 227-230.
 20. Jho EH, Yun SH, Thapa P, Nam JW (2020) Changes in the aquatic ecotoxicological effects of Triton X-100 after UV photodegradation. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11362-2>.
 21. Garcia-Rodríguez A, Matamoros V, Fontàs C, Salvadó V (2013) The influence of light exposure, water quality and vegetation on the removal of sulfonamides and tetracyclines: a laboratory-scale study. *Chemosphere*, 90, 2297-2302. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.092>.
 22. Ghosh HN, Palit DK, Sapre AV, RamaRao KVS, Mittal JP (1994) Photophysical and photochemical properties of Triton X-165 in aqueous and methanolic solutions. *Photochemistry and Photobiology*, 59, 405-411. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1994.tb05056.x>.
 23. Laven, J., Senatore, D. and K Wijting, W., 2011. The partitioning of octyl phenol ethoxylate surfactant between water and sunflower oil. *The Open Colloid Science Journal*, 4, 37-41. <https://doi.org/10.2174/1876530001104010037>.
 24. Glazier SA, Horvath JJ (1995) Feasibility of fluorescence detection of tetracycline in media mixtures employing a fiber optic probe. *Analytical Letters*, 28, 2607-2624. <https://doi.org/10.1080/00032719508007413>.
 25. Choi KJ, Son HJ, Kim SH (2007) Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Science of the Total Environment*, 387, 247-256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.024>.
 26. Białk-Bielińska A, Stolte S, Matzke M, Fabiańska A, Maszkowska J, Kołodziejska M, Liberek B, Stepnowski P, Kumirska J (2012) Hydrolysis of sulphonamides in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 221, 264-274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.044>.
 27. Zhu G, Sun Q, Wang C, Yang Z, Xue Q (2019) Removal of sulfamethoxazole, sulfathiazole and sulfamethazine in their mixed solution by UV/H₂O₂ process. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 1797. <https://doi.org/10.3390/ijerph16101797>.
 28. Prabhu AAM, Venkatesh G, Rajendiran N (2010) Spectral characteristics of sulfa drugs: effect of solvents, pH and β -cyclodextrin. *Journal of Solution Chemistry*, 39, 1061-1086. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9559-0>.
 29. Zhao J, Wei YJ (2006) Fluorescence spectra and fluorescence quantum yield of triton X-100. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, 26, 1523-1525.

-
30. Lin JC, Lo SL, Hu CY, Lee YC, Kuo J (2015) Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 542-547. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.06.006>.
 31. Kwong KC, Chim MM, Davies JF, Wilson KR, Chan MN (2018) Importance of sulfate radical anion formation and chemistry in heterogeneous OH oxidation of sodium methyl sulfate, the smallest organosulfate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 2809-2820. <https://doi.org/10.5194/acp-18-2809-2018>.