

磺胺甲恶唑在沉积物中的降解行为研究

钟振兴^{1,2}, 张 远^{2*}, 徐 建², 郭昌胜², 李 蕾², 陈玉成¹

(1.西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2.中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 流域水生态保护技术研究室, 北京 100012)

摘 要:为评价磺胺类抗生素在沉积物中降解行为,以最常用的磺胺类药物——磺胺甲恶唑(SMZ)为对象,通过不同的环境条件下室内模拟实验,研究了其在沉积物中的降解动态以及相关环境因素(微生物、含氧量、光照、沉积物种类和药物起始浓度等)对降解过程的影响情况。结果表明,SMZ在沉积物中的降解途径主要为兼性厌氧微生物降解,非生物降解等其他降解途径只占较小比例。SMZ的降解速率与沉积物的有机质含量密切相关,高有机质含量的沉积物中SMZ的降解更快,沉积物中的光敏剂也能促进SMZ的降解。高浓度的SMZ通过抑制沉积物微生物的活性,使得其降解显著下降。

关键词:抗生素;磺胺甲恶唑;沉积物;降解

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)04-0819-07

Degradation of Sulfamethoxazole in Sediments

ZHONG Zhen-xing^{1,2}, ZHANG Yuan^{2*}, XU Jian², GUO Chang-sheng², LI Lei², CHEN Yu-cheng¹

(1.College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, and Laboratory of Riverine Ecological Conservation and Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract:Antibiotics in the environment have drawn much concern recently by both scientific and regulatory communities, mainly due to their spread and maintenance of bacterial resistance. To investigate the environmental fate and transport of antibiotics in aquatic system is thus necessary for their risk assessment and pollution control. Sulfamethoxazole(SMZ) was one of the most routinely used sulfonamides antibiotics, which was widely found in the environment. In this study, a series of experiment were conducted to determine the effect of variables including initial SMZ concentration, different redox condition, sediments with different properties, microorganism and light on SMZ degradation in sediments. The results showed that the SMZ degradation in sediments was mainly attributed to the facultative anaerobes degradation, while abiotic degradation played a minor role. SMZ degradation in the sediment with high organic matter content was faster than in the sediment with low organic matter content, probably due to the higher microorganism density thereby microorganism activity caused by high organic matter. Other environmental factors such as the inorganic photosensitizer in sediment may also accelerate the degradation of SMZ through photocatalytic reactions. SMZ degradation was inhibited at high initial SMZ concentration, probably due to the inhibition of microorganism activities by high SMZ levels.

Keywords:antibiotics; sulfamethoxazole; sediment; degradation

磺胺类抗生素(Sulfonamides, SAs)是一类人工合成的、具有广谱抗菌效果的药物,它们被广泛地应用

于人类医疗、畜牧养殖和水产养殖等行业^[1]。磺胺类药物在被服用后,45%~90%的药物在1~2 d内以母体或代谢产物形式随尿液粪便直接排出,进入到下水道或是自然环境中^[2-3]。很多国家的土壤、地表水、沉积物、地下水和近海岸底栖生物体内都检测到了磺胺类药物的存在^[4-12]。这些环境中的磺胺药物会影响整个生态系统的良性循环,并可能诱导产生大量的耐药致病菌,最终将影响人类的健康^[6,13]。

收稿日期:2011-11-01

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目“湖泊水环境质量演变与水环境基准研究”(2008CB418201);国家自然科学基金项目(51178438)

作者简介:钟振兴(1985—),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事环境中抗生素迁移转化的研究。E-mail:xing2006z@163.com

* 通讯作者:张 远 E-mail:zhangyuan@craes.org.cn

有研究表明,磺胺类药物进入环境后降解较慢,极有可能长期残留^[4]。对于磺胺类药物在自然水体和土壤中的降解转化,已经有较多的研究^[15-16],但是对于这类药物在沉积物中降解转化的报道很少。研究磺胺类药物在沉积物中不同环境条件下的降解转化规律,对准确有效地评估磺胺抗生素对环境及人类健康危害的风险有重要意义。

本文以磺胺甲恶唑(SMZ)为研究对象,通过对其在沉积物中的残留动态分析,以及沉积物类型、微生物、光照、氧化还原条件等不同环境条件对磺胺甲恶唑在沉积物中降解的影响,研究不同环境条件下磺胺甲恶唑的降解,揭示磺胺类药物的迁移转化规律及环境风险。

1 材料和方法

1.1 沉积物

实验所用的沉积物采集于太湖和滇池。沉积物经冷冻干燥、挑拣剔除动植物残体及沙石,研磨过 60 目(0.3 mm)筛后备用。利用本研究采用的分析方法,两种沉积物中磺胺甲恶唑的浓度均低于最低检出限而未检出。所用沉积物的部分理化性质见表 1。

表 1 两种沉积物的部分理化性质

Table 1 Selected physicochemical properties of two sediments

沉积物	OM/g·kg ⁻¹	pH	电导率/μS·cm ⁻¹	粒径/mm
太湖沉积物	18.01	6.35	120.3	≤0.3
滇池沉积物	56.61	6.92	549.0	≤0.3

注:OM 为沉积物有机质。

1.2 主要试剂和仪器

磺胺甲恶唑(SMZ, C₁₀H₁₁N₃O₃S, 99.9%)购自东京化学试剂有限公司(Tokyo, Japan)。甲醇(色谱纯)和乙腈(色谱纯)购自 J&K chemical(北京)。所用的其他试剂均为分析纯。

所用仪器和材料:Agilent 1200 型高效液相色谱仪(HPLC, 美国 Agilent 公司),十二孔固相萃取装置(美国 Supelco 公司),KL512J 数控恒温水浴氮吹仪(北京康林科技有限责任公司),Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL·200 mg⁻¹, Waters 公司),Glove bag(美国 Glas-Col 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 SMZ 在沉积物中的降解实验

称取 5.00 g 沉积物,加入到含有 5 mL 去离子水的 50 mL 聚丙烯离心管中,随后向其中加入一定体积

的 SMZ 标准溶液,使沉积物中 SMZ 含量为 10 mg·kg⁻¹。将制备的悬浊液振荡混匀。

实验分为厌氧避光、好氧避光、好氧光照 3 组,每组都分别设有灭菌组和不灭菌组。实验温度保持在 25 ℃。灭菌组向样品中加入 NaN₃(1 g·kg⁻¹),厌氧组是将样品置入充满氮气的 Glove bag 中以达到厌氧效果。实验过程中,适时向样品中补充去离子水,保持 1:1 的水土质量比。分别在降解的第 0、1、3、5、7、10、15、25、40、55 d 取样分析。每个实验组重复 3 次。

为研究不同初始浓度对 SMZ 在沉积物中的降解影响,设置沉积物中 SMZ 初始浓度分别为 2、10、30 mg·kg⁻¹。其余实验过程同上。

1.3.2 样品处理与分析

向装有沉积物的离心管中加入 0.4 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、5 mL 乙腈和 5 mL 磷酸盐缓冲液,漩涡振荡 10 min,超声 10 min,8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 并收集上清液。重复提取 3 次,合并提取液,经 0.45 μm 尼龙膜过滤后,加去离子水稀释至 250 mL。用 3 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 调节 pH 到 3 左右,经过 HLB 柱固相萃取富集净化。分别以 10%、20% 甲醇溶液 5 mL 淋洗杂质,再真空抽干 HLB 柱,用 5 mL 甲醇淋洗,收集淋出液,氮吹至近干并以甲醇定容至 1 mL, HPLC 分析检测。添加 2~30 mg·kg⁻¹ 的 SMZ 标准液,SMZ 在太湖和滇池沉积物中的平均回收率分别为 84.6% 和 78.3%。

1.3.3 检测方法

溶液中的 SMZ 用 Agilent 1200 型高效液相色谱仪分析检测,配备二极管阵列检测器、Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18(2.1 mm×100 mm, 3.5 μm)色谱柱以及 Agilent Zorbax Eclipse Plus C18(2.1 mm×12.5 mm, 5 μm)保护柱。在样品的分析过程中,柱温保持 30℃,流动相为 35% 的甲醇和 65% 的水(含 0.1% 的甲酸),流速 0.2 mL·min⁻¹,采用等度洗脱方式,进样量为 10 μL。SMZ 的保留时间为 3.61 min。方法对 SMZ 最低检出限为 10.75 μg·kg⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 降解动力学方程

污染物在沉积物中的降解常用一级反应动力学方程来描述,即:

$$C=C_0e^{-kt} \quad (1)$$

$$t_{1/2}=\ln 2/k \quad (2)$$

式中: C_0 为污染物在沉积物中的初始浓度, mg·kg⁻¹; C 为 t 时刻沉积物中污染物的残留量, mg·kg⁻¹; k 为污

染物在沉积物中的降解速率常数, d^{-1} ; t 为降解反应时间, d ; $t_{1/2}$ 为污染物降解半衰期, d 。

本研究结果表明, SMZ 在沉积物中的降解可以用一级反应动力学方程来描述。采用 SPSS16.0 进行统计分析, $P < 0.05$ 表明实验数值显著性相关, $P < 0.01$ 表明数值极显著相关。拟合曲线的相关系数大多在 0.87~0.97 之间(表 2~表 4)。

表 2 磺胺甲恶唑在太湖沉积物中的降解动力学参数

Taihu sediment					
培养条件	降解动力学方程	$t_{1/2}/d$	R^2	降解率	
厌氧避光 灭菌	$c=8.996\ 8e^{-0.009t}$	78.8	0.96	32.0%	
厌氧避光 不灭菌	$c=10.775e^{-0.071t}$	9.8	0.95	96.8%	
好氧避光 灭菌	$c=7.993e^{-0.005t}$	144.4	0.87	26.1%	
好氧避光 不灭菌	$c=10.018e^{-0.065t}$	10.6	0.92	94.9%	
好氧光照 灭菌	$c=7.969e^{-0.007t}$	99	0.92	33.8%	
好氧光照 不灭菌	$c=8.270e^{-0.070t}$	9.9	0.89	95.9%	

表 3 磺胺甲恶唑在不同沉积物中的降解动力学参数

different sediments					
沉积物	培养条件	降解动力学方程	$t_{1/2}/d$	R^2	降解率
太湖	好氧避光 灭菌	$c=7.993e^{-0.005t}$	144.4	0.87	26.1%
太湖	好氧避光 不灭菌	$c=10.018e^{-0.065t}$	10.6	0.92	94.9%
滇池	好氧避光 灭菌	$c=8.230e^{-0.015t}$	47.2	0.97	59.2%
滇池	好氧避光 不灭菌	$c=3.056e^{-0.056t}$	12.4	0.53	95.8%

表 4 不同浓度的磺胺甲恶唑在太湖沉积物中的降解动力学参数

different initial concentrations in Taihu sediment					
浓度	降解动力学方程	$t_{1/2}/d$	R^2	降解率	
$2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$c=1.355e^{-0.046t}$	15.0	0.92	90.7%	
$10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$c=10.490e^{-0.064t}$	10.8	0.93	95.7%	
$30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$c=24.803e^{-0.007t}$	100.5	0.92	35.5%	

2.2 微生物对 SMZ 降解的影响

3 种培养条件下 SMZ 的降解曲线如图 1 所示。实验进行 55 d 后 SMZ 在灭菌的沉积物中分别降解了 32%、26.1%和 33.8%(图 1A、B、C), 而在不灭菌的沉积物中, 相同时间内 SMZ 的降解率分别达到 96.8%、94.9%和 95.9%, 表明非生物降解的贡献率在 26.1%~33.8%, 生物降解的贡献率达到 62.1%~68.8%, 微生物降解是 SMZ 降解的主要途径。Gobel 等^[11]研究了苏格兰的 2 个污水处理厂通过活性污泥去除 SMZ 的效果, 结果显示 SMZ 经生物处理可以得到很好的去除。

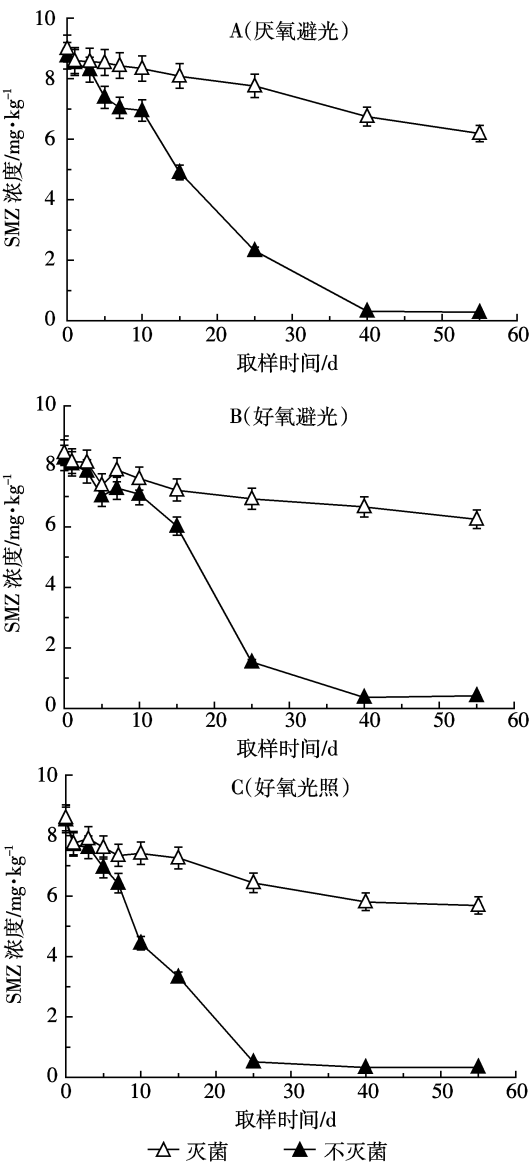


图 1 磺胺甲恶唑在太湖沉积物中不同条件下的降解
Figure 1 Degradation kinetics of sulfamethoxazole in Taihu sediment under different conditions

Castiglioi 等^[17]研究 SMZ 在意大利的 6 个污水处理厂的去除效果, SMZ 在夏季和冬季的去除率分别为 71%和 17%, 表明夏季温度升高提高了污泥中微生物的活性, 从而加快了 SMZ 的生物降解效率。国外部分污水处理厂中的生物处理对 SMZ 的去除率可以到达 40%~80%^[18-19]。降解动力学表明, 灭菌样品中 SMZ 的降解速率远低于不灭菌样品的降解速率, 灭菌样品中 SMZ 的半衰期是不灭菌样品的 8~13 倍(表 2)。沉积物在经过灭菌处理后, 微生物活性降低, SMZ 的降解过程被显著抑制。

2.3 好氧厌氧条件对 SMZ 降解的影响

SMZ 在太湖沉积物中不同含氧状态下的降解过

程如图 1(A、B)所示。在厌氧避光和好氧避光的条件下,不灭菌和灭菌时 SMZ 的降解效率分别是 96.8%、32%和 94.9%、26.1%,微生物厌氧和好氧降解的贡献率分别为 64.8%和 68.8%,没有明显的差异,说明培养环境中含氧量的变化对 SMZ 的降解没有显著的影响。由表 2 所示的降解速率和半衰期表明,在灭菌和不灭菌两组实验中,SMZ 在厌氧条件下的降解速率常数(0.008 8、0.071 d⁻¹)都比在好氧条件(0.004 8、0.065 1 d⁻¹)下要大,说明本研究中 SMZ 在沉积物中的降解很可能是由兼性厌氧微生物完成的。Xu 等^[20]在含有 SMZ 的水和沉积物中分离出较多兼性厌氧微生物,它们对 SMZ 有一定的抗性,很可能是降解 SMZ 的主要贡献者。Liu 等^[21]研究证实 SMZ 经厌氧降解后半衰期为 7 d,这些结论与本研究得到的 SMZ 厌氧降解半衰期为 9.8 d 是比较接近的。Mohring 等^[22]也指出 SMZ 在粪肥中能够通过厌氧发酵而降解。

2.4 光照对 SMZ 降解的影响

SMZ 在太湖沉积物中光照和避光状态下的降解曲线如图 1(B、C)所示。避光灭菌和光照灭菌培养条件下,55 d 内 SMZ 的降解率分别为 26.1%和 33.8%;在避光不灭菌和光照不灭菌培养下,55 d 内 SMZ 的降解率分别为 94.9%和 95.9%,这些结果表明,光照对于 SMZ 在沉积物中的降解没有显著的影响。对比表 2 中避光组及光照组的降解速率及半衰期,同样可以看出光照对 SMZ 在沉积物中的降解影响甚微。Boreen 等^[23]研究指出磺胺甲恶唑等磺胺类抗生素会发生较为缓慢的光降解。Hailing-Screensen 等^[24]通过研究土壤间隙水中兽药抗生素的非生物降解途径,发现磺胺类抗生素在液体中存在光降解,且主要发生在土壤表层几厘米以内。此外,在灭菌条件下 SMZ 的降解,除了少量是被光作用而降解的外,其余大部分很可能是水解、化学降解及微电解共同作用的结果。张从良等^[25]研究证实,磺胺甲恶唑等 6 种磺胺类药物在砂土中存在较为显著的水解和化学降解现象。

2.5 SMZ 在不同类型沉积物中的降解

为考察沉积物性质对 SMZ 降解的影响,分别研究了 SMZ 在太湖和滇池沉积物中的降解过程,结果如图 2 和表 3。对比 SMZ 降解效率可知,在同样的灭菌处理下,55 d 内 SMZ 在太湖、滇池沉积物中的降解率分别为 26.1%和 59.2%。在滇池沉积物不灭菌条件下,SMZ 在 10 d 左右就几乎被完全降解(95.8%),而在太湖沉积物中需要 40 d 才达到相近的降解效率(94%),说明 SMZ 在滇池沉积物中的降解比在太湖

沉积物中快很多。这些明显的差异很可能是由于两种沉积物的组成不同引起的。

以前的研究^[26-27]证实自然环境中广泛存在的无机物质如 NO₃⁻、NO₂⁻、Fe³⁺、Fe²⁺、NaCl、TiO₂ 等都具有强的光敏化作用,可以加速抗生素在环境中的降解。有报道^[28-29]表明,在滇池沉积物和孔隙水都检测到较高浓度的含铁化合物和硝酸盐,滇池沉积物较高的电导率也证实这一点,这些光敏剂很可能通过光催化反应促进 SMZ 在沉积物中的降解,从而使得在灭菌条件下,SMZ 在滇池沉积物中的降解比太湖沉积物快很多。Andreozzi 等^[30]指出当溶液中存在 NO₃⁻(5.0~15.0 mg·L⁻¹)时,可以显著降低 SMZ 的降解半衰期。Baran 等^[31]研究发现,向土壤和粪肥中加入一定量的含铁化合物和硝酸盐时,可以明显加快磺胺抗生素的光化学降解速率。

在不灭菌实验组中,SMZ 在滇池沉积物中的降解比在太湖沉积物中快很多,这很可能与沉积物中有机质含量有关,滇池有机质含量是太湖的 3.1 倍。相关研究报道证实^[32-35],沉积物有机质是沉积物微生物的生命活动所需养分和能量的主要来源,沉积物中微生物的种群、数量和活性都随有机质含量增加而增加,

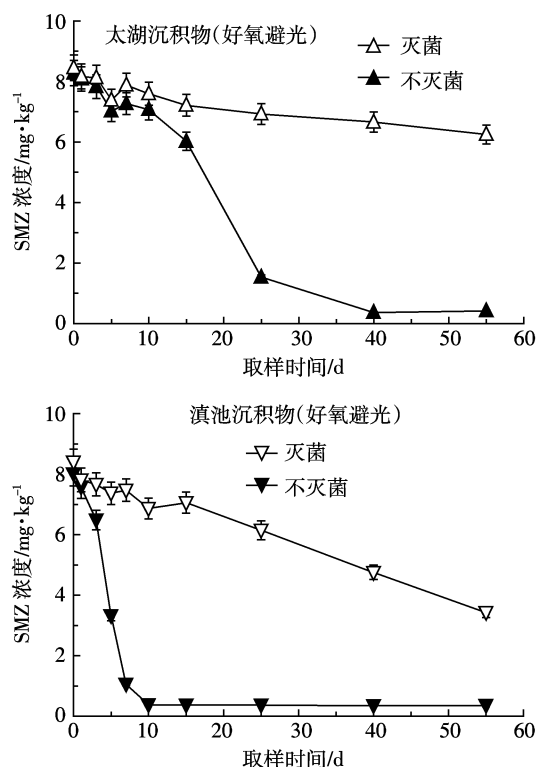


图 2 磺胺甲恶唑在不同沉积物中的降解

Figure 2 Degradation kinetics of sulfamethoxazole in Taihu and Dianchi sediments

具有极显著的正相关。滇池沉积物中有机质含量较高,能够为微生物提供充足的营养成分,使得沉积物中的微生物种类、数量都比太湖沉积物微生物多,从而能够较快地降解沉积物中的 SMZ。魏中青等^[36]研究指出,红枫湖沉积物中有机质的含量控制着微生物的种类、数量及活性,微生物又通过利用有机质而达到降解有机质的目的,两者相互影响,变化一致。与此同时,不灭菌条件下滇池沉积物中含有的光敏物质也能部分地促进 SMZ 的降解。

另外,有研究人员^[37-38]指出,磺胺类抗生素在酸性条件下易于水解,而在 pH 中性的条件下,水解几乎可以忽略不计。本研究中沉积物 pH 值在 7 附近,对 SMZ 降解的影响可以忽略。

2.6 不同初始浓度的 SMZ 在沉积物中的降解

SMZ 作为一种常用的抗生素,其在沉积物中被微生物降解的同时也会对微生物产生抑制作用,因此有必要探讨不同浓度的 SMZ 在沉积物中的降解效率及其对沉积物微生物的抑制作用。3 种浓度的 SMZ 在太湖沉积物中降解曲线如图 3 所示。在好氧光照不灭菌的条件下,2、10、30 mg·kg⁻¹ 3 种浓度的 SMZ 在太湖沉积物中的降解效率(55 d)分别为 90.7%、95.7%、35.5%,两种低浓度(2、10 mg·kg⁻¹)的 SMZ 的降解速率比高浓度的快很多。表 4 所示的降解速率常数和降解半衰期都明确显示高浓度 SMZ 在太湖沉积物中降解很慢($k=0.0069\text{ d}^{-1}$, $t_{1/2}=100.6\text{ d}$)。这与较高浓度的 SMZ 对沉积物中微生物活性产生了显著抑制作用有关^[25,39]。刘锋等^[40]研究指出,在土壤施药前期,较低浓度的 SMZ 对微生物呼吸影响不很明显,而浓度高于 10 mg·kg⁻¹ 时,浓度愈高的 SMZ 对土壤微生物呼吸作用抑制愈强,在 100 mg·kg⁻¹ 时对土壤微生物呼吸的抑制率最高可达 34.43%。原因可能是向土壤中投加

的药物量超过了影响土壤呼吸作用的浓度阈值,并且可能杀死了某些微生物,因此呈现出较强的抑制效应^[41-42]。刁晓平等^[43]研究的结果表明,磺胺二甲基嘧啶对所测的 4 种土壤细菌的生长均有一定的抑制作用,这种抑制作用随药物浓度的降低而出现下降的趋势,并且表现出明显的时间差异,24 h 的抑制率高于 48 h。本研究的结果也证明了高浓度的磺胺类药物对沉积物中微生物活性的抑制作用。

3 结论

(1)光照及好氧条件对 SMZ 在沉积物中降解效率影响甚微,而灭菌则会使 SMZ 的降解效率降低 50%以上,说明 SMZ 的降解主要是由沉积物中兼性厌氧微生物完成的。

(2)沉积物的有机质含量会显著影响 SMZ 在沉积物中的降解。SMZ 在高有机质含量沉积物中的降解更快,沉积物中的光敏剂如 NO₃⁻、NO₂⁻、Fe³⁺、Fe²⁺等也可能促进 SMZ 的降解。

(3)高浓度的 SMZ 会抑制沉积物中微生物的活性,甚至杀死部分微生物,从而降低 SMZ 在沉积物中的降解效率。

参考文献:

- [1] Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9509-9516.
- [2] Mcevoy G K. AHFS Drug Information; American Society of Health-System Pharmacists; Bethesda, MD, 2004.
- [3] Ingerslev F, Sorensen H B. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2000, 19(10): 2467-2473.
- [4] Miao X S, Bishay F, Chen M, et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3533-3541.
- [5] 常红, 胡建英, 王乐征, 等. 城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J]. *科学通报*, 2008, 53(2): 159-164.
CHANG Hong, HU Jian-ying, WANG Le-zheng, et al. Investigation of sulfonamide antibiotics in urban sewage treatment plants[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2): 159-164.
- [6] Koplin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [7] Managaki S, Murata A, Takada H, et al. Distribution of macrolides sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: Ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(23): 8004-8010.

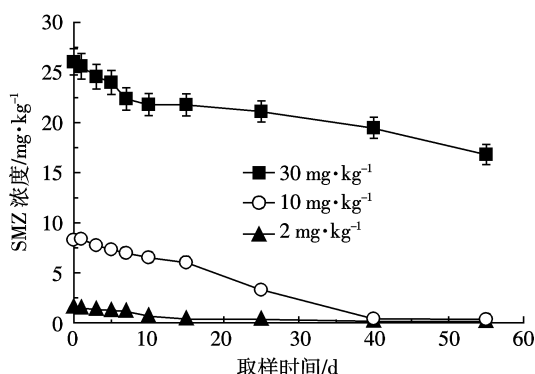


图3 不同浓度的磺胺甲恶唑在太湖沉积物中的降解

Figure 3 Degradation kinetics of sulfamethoxazole at different initial concentrations in Taihu sediment

- [8] Holm J V, Rugge K, Bjerg P L, et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted Denmark)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5): 1415–1420.
- [9] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *Science Total Environment*, 1999, 225: 109–118.
- [10] Sacher F, Gabriel S, Metzinger M, et al. Arzneimittelwirkstoffe im Grundwasser—Ergebnisse eines Monitoring-Programms in Baden-Württemberg (Active pharmaceutical ingredients in groundwater—the results of a monitoring program in Baden-Württemberg (Germany))[J]. *Vom Wasser*, 2002, 99: 183–196.
- [11] Gobel A, Thomsen A, Mcardell C S, et al. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 3981–3989.
- [12] 那广水, 周传光, 王震, 等. HPLC-MSPMS法同时测定近岸底栖生物中的15种磺胺类抗生素残留量[J]. 环境科学研究, 2009, 22(4): 434–437.
NA Guang-shui, ZHOU Chuan-guang, WANG Zhen, et al. Simultaneous determination of fifteen sulfonamide residues in macrobenthos by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Research of Environmental Science*, 2009, 22(4): 434–437.
- [13] Davidson J. Genetic exchange between bacteria in the environment[J]. *Plasmid*, 1999, 42(2): 73–91.
- [14] Thiele S. Adsorption of the antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long-term differently fertilized loess Chernozem[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163(6): 589–594.
- [15] 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. Ecotoxicology and ecological behavior of sulfamethazine in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(2): 307–311.
- [16] 金彩霞, 陈秋颖, 吴春艳, 等. 环境条件对土壤中磺胺间甲氧嘧啶降解的影响[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(9): 10–14.
JIN Cai-xia, CHEN Qiu-ying, WU Chun-yan, et al. Effect of environmental condition on the degradation of sulfamonomethoxine in soil[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2009, 31(9): 10–14.
- [17] Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, et al. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 357–363.
- [18] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2918–2926.
- [19] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, et al. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3421–3429.
- [20] Xu B J, Mao D Q, Luo Y, et al. Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 7069–7076.
- [21] Liu F, Ying G G, Yang J F, et al. Dissipation of sulfamethoxazole, trimethoprim and tylosin in a soil under aerobic and anoxic conditions[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 7: 370–376.
- [22] Mohring S A I, Strzysch I, Fernandes M R, et al. Degradation and elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation: A promising step on the way to sustainable pharmacy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 2569–2574.
- [23] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment; Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(14): 3933–3940.
- [24] Hailing-Sørensen B, Lykkeberg A, Ingerslev F, et al. Characterisation of the abiotic degradation pathways of Oxytetracyclines in soil in interstitial water using LC-MS-MS[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(10): 1331–1342.
- [25] 张从良, 王岩, 王福安. 磺胺类药物在土壤中的微生物降解[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1658–1662.
ZHANG Cong-liang, WANG Yan, WANG Fu-an. Microbial degradation of sulfonamides in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1658–1662.
- [26] Baran W, Adamek E, Sobczak A, et al. The comparison of photocatalytic activity of Fe-salts, TiO₂ and TiO₂/FeCl₃ during the sulfanilamide degradation process[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 81–84.
- [27] Mack J, Bolton J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1999, 128: 1–13.
- [28] 胡俊, 刘永定, 刘剑彤. 滇池沉积物间隙水中氮、磷形态及相关性的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1391–1396.
HU Jun, LIU Yong-ding, LIU Jian-tong. Studying on the form and the relativity of nitrogen and phosphorus in the pore water of sediment in Dianchi Lake[J]. *Journal of Acta Science Circumstantiae*, 2005, 25(10): 1391–1396.
- [29] Li R B, Yang H, Zhou Z G, et al. Fractionation of heavy metals in sediments from Dianchi Lake, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17: 265–272.
- [30] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 1319–1330.
- [31] Baran W, Adamek E, Ziemianska J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence human health[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 1–15.
- [32] Guo M J, Cao J, Wang C Y, et al. Microbial biomass and nutrients in soil at different stages of secondary forest succession in Ziwulin, Northwest China[J]. *Forest Ecology and Management*, 2005, 217: 117–125.
- [33] 董莉丽, 郑粉莉. 土地利用类型对土壤微生物量和有机质的影响[J]. 水土保持通报, 2009, 29(6): 10–15.
DONG Li-li, ZHENG Fen-li. Effects of land-use types on soil microbial biomass and organic matter[J]. *Bulletin Soil and Water Conservation*, 2009, 29(6): 10–15.
- [34] Boetius A, Damm E. Benthic oxygen uptake, hydrolytic potentials and microbial biomass at the Arctic continental Slope[J]. *Deep-Sea Research I*, 1998, 45: 239–275.

- [35] 冯 峰, 王 辉, 方 涛, 等. 东湖沉积物中微生物量与碳、氮、磷的相关性[J]. 中国环境科学, 2006, 26(6):342-345.
FENG Feng, WANG Hui, FANG Tao, et al. The correlation between microbial biomass and carbon, nitrogen, phosphorus in the sediments of Lake Donghu[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(6):342-345.
- [36] 魏中青, 刘丛强, 梁小兵, 等. 贵州红枫湖沉积物中有机质的降解与微生物作用[J]. 科学通报, 2005, 14(7):1486-1489.
WEI Zhong-qing, LIU Cong-qiang, LIANG Xiao-bing, et al. Effects of microorganism on the organic matter degradation in sediment from Hongfeng Lake, Guizhou[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 14(7):1486-1489.
- [37] Huang C H, Renew J E, Smeby L K, et al. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Water Resource Update*, 2001, 120:30-40.
- [38] Volmer D A, Hui J P M. Study of erythromycin a decomposition products in aqueous solution by solid-phase microextraction/liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1998, 12(3):123-129.
- [39] Haller M Y, Muller S R, Mc Ardell C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics(sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952, (1/2):111-120.
- [40] 刘 锋, 应光国, 周启星, 等. 抗生素类药物对土壤微生物呼吸的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(5):1280-1285.
LIU Feng, YING Guang-guo, ZHOU Qi-xing, et al. Effects of antimicrobial drugs on soil microbial respiration [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5):1280-1285.
- [41] 刁晓平, 孙英健, 孙振钧, 等. 3 种兽药对土壤微生物呼吸的影响[J]. 中国农业大学学报, 2006, 11(2):39-43.
DIAO Xiao-ping, SUN Ying-jian, SUN Zhen-jun, et al. Effects of three kinds of veterinary drugs on microbe respiration in different soils [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2006, 11(2):39-43.
- [42] 徐 珍, 郭正元, 黄 帆, 等. 唑螨酯对土壤呼吸作用和过氧化氢酶活性的影响[J]. 农药, 2006, 45(10):692-694.
XU Zhen, GUO Zheng-yuan, HUANG Fan, et al. Effects of fenpyroximate on catalase in soil and soil respiration[J]. *Agrochemicals*, 2006, 45(10):692-694.
- [43] 刁晓平, 孙英健, 孙振钧, 等. 磺胺二甲基嘧啶对土壤微生物活动的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4):694-697.
DIAO Xiao-ping, SUN Ying-jian, SUN Zhen-jun, et al. Effects of sulfamethazine on microbial activity in different types of soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(4):694-697.