

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018091901

陈珊, 许凡, 张玮, 等. 磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1557-1569.

CHEN Shan, XU Fan, ZHANG Wei, et al. Research progress in pollution situation and environmental behavior of Sulfonamides[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1557-1569.

磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展*

陈 珊^{1,2,3} 许 凡^{1,2,3} 张 玮^{1,2,3**} 唐文乔^{1,2,3} 王丽卿^{1,2,3**}

- (1. 上海海洋大学农业部鱼类营养与环境生态研究中心, 上海, 201306;
2. 上海海洋大学水产种质资源发掘与利用教育部重点实验室, 上海, 201306;
3. 上海海洋大学水产科学国家级实验教学示范中心, 上海, 201306)

摘 要 抗生素广泛应用于医疗、畜牧业和水产养殖业,但过量使用可对环境产生危害.磺胺类抗生素是一类常用的兽用抗生素,具有成本低、抗菌谱广等特性,能预防动物疾病和促进机体生长,被广泛应用于世界各地.然而,磺胺类抗生素难被机体吸收,常随粪便和尿液排出体外,继而发生一系列的环境行为,并造成环境污染.本文介绍了抗生素的分类、来源及危害,重点阐述了磺胺类抗生素的国内外污染现状、环境行为和毒性效应,为后续治理抗生素污染提供基础资料.

关键词 磺胺类抗生素, 污染现状, 环境行为, 毒性效应.

Research progress in pollution situation and environmental behavior of Sulfonamides

CHEN Shan^{1,2,3} XU Fan^{1,2,3} ZHANG Wei^{1,2,3**} TANG Wenqiao^{1,2,3} WANG Liqing^{1,2,3**}

- (1. Centre for Research on Environmental Ecology and Fish Nutrient of the Ministry of Agriculture, Shanghai, 201306, China;
2. Key Laboratory of Exploration and Utilization of Aquatic Genetic Resources, Ministry of Education, Shanghai, 201306, China;
3. National Demonstration Center for Experimental Fisheries Science Education, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

Abstract: Antibiotics are widely used in pharmaceuticals industry, animal husbandry and aquaculture. However, excessive use of antibiotics can cause harm to the environment. Sulfonamides are a group of commonly used veterinary antibiotics, which have low cost and broad-spectrum antibacterial activity. And it can prevent animal diseases and promote the growth of animals. However, sulfonamides are poorly absorbed by animal body, and often excreted unchanged in faeces and urine, subsequently suffering a series of environmental behaviors and causing environmental pollution. This review introduced the classification, source and hazard of antibiotics, and elaborated on the pollution situation, environmental behavior and toxic effect of sulfonamides at domestic and foreign, in order to provide basic information for the subsequent treatment of antibiotic pollution.

Keywords: sulfonamides, pollution situation, environmental behavior, toxicity effect.

抗生素是指动物、植物和微生物等生物在其生命活动过程中所产生的或由其他方法获得的,能在低

2018 年 9 月 19 日收稿 (Received: September 19, 2018).

* “十三五”国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07207002-03) 资助.

Supported by the Major Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Project of National "Thirteenth Five-Year" Plan (2017ZX07207002-03).

** 通讯联系人, Tel: 13052350578, 15692165276, E-mail: weizhang@shou.edu.cn, lqwang@shou.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13052350578, 15692165276, E-mail: weizhang@shou.edu.cn, lqwang@shou.edu.cn

微浓度下有选择地抑制或影响它种生物功能的有机物质^[1].按其化学结构主要分为 β -内酰胺类(β -lactams, β -Ls)、氨基糖苷类(aminoglycosides,AGs)、喹诺酮类(quinolones,QNs)、大环内酯类(macrolides,MCs)、四环素类(tetracyclines,TCs)、林可霉素类(lincomycin,LMs)、多粘霉素(polymyxins,PMs)、氯霉素类(chloramphenicols,CPs)、硝基呋喃类(nitrofurans,NFs)、磺胺类(sulfonamides,SAs)等^[2].

抗生素在各个领域应用广泛且使用量巨大,依据来源分为工业用抗生素、医用抗生素、兽用抗生素和农用抗生素,其迁移转化及生态影响见图 1^[3].抗生素药物进入环境后,会导致病原菌产生耐药性,诱导食用动物产生抗生素抗性基因(ARGs)^[4],对环境中水生生物^[5]乃至人体健康造成极其严重的危害^[6].大部分抗生素具有物理化学性质稳定,不易降解且半衰期长,抑制致病微生物繁殖,促进生物生长却难被消化系统吸收等特性.

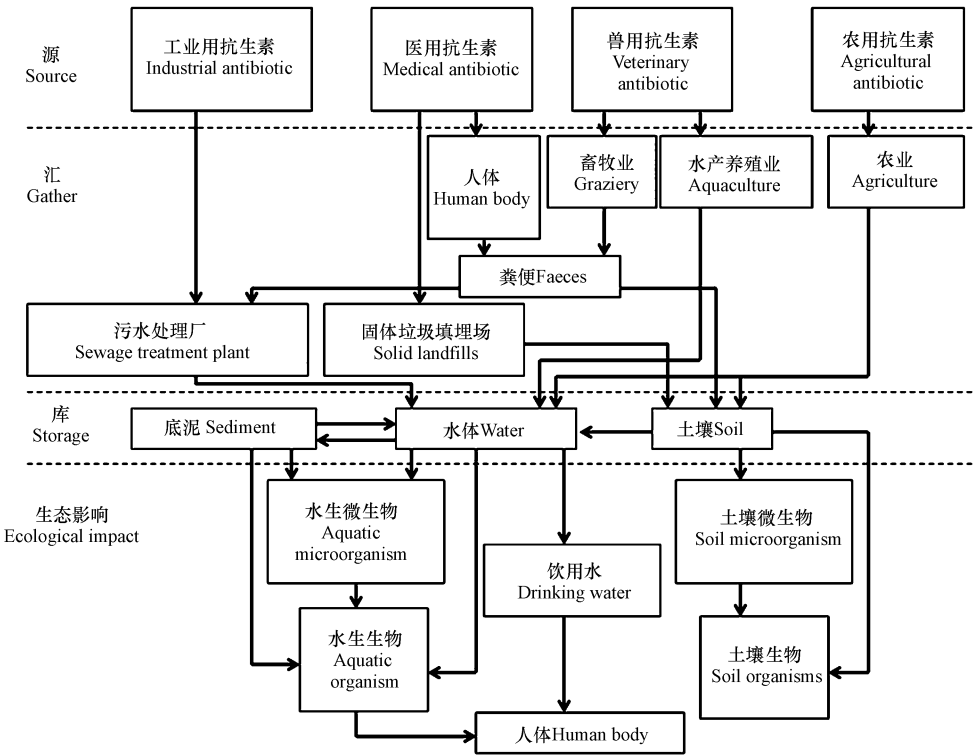
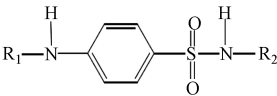


图 1 抗生素的来源、迁移转化和生态影响流程图^[3]

Fig.1 Flow chart of antibiotic source,migration,transformation and ecological impact^[3]

磺胺类抗生素(sulfonamides,SAs)是我国生产、使用和销售量最大的抗生素之一,是一类人工合成的广谱抑菌药,1935 年正式应用于临床.主要包括磺胺嘧啶(sulfadiazine)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine)、磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine)、磺胺二甲氧嘧啶(sulfadimoxine)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfametoxymethazine)、磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine)等,基本性质见表 1^[7].其结构通式为对氨基苯磺酰胺,由不同磺酰胺基对位氨基(N4)上的 R1 基团和磺酰胺基的 R2 基团构成不同种类,若游离氨基 R1 被羧酸取代为酰胺化合物,则失去抗菌作用^[8].磺胺类药物具有成本低、抗菌谱广、较高的稳定性和较强的亲水性等特性,能预防动物疾病和促进机体生长,通过干扰细菌的叶酸合成而抑制其生长繁殖,被广泛用于医疗、畜牧业和水产养殖业等.

磺胺类抗生素结构通式:



本文以 SAs 作为分析和总结对象,对其国内外使用现状、残留现状、环境行为和毒性效应进行了综述,并对今后可重点研究方向进行展望.

表 1 主要磺胺类抗生素基本性质^[7]

Table 1 Basic properties of major Sulfonamides^[7]

名称 Name	英文缩写 Abbreviation	结构式 Structure	物化性质 Physical and chemical properties	用途 Function	分子量 Molecular weight	酸离 解常数 pK _a	辛醇-水 分配系数 lg K _{ow}
磺胺嘧啶	SD		白色或类白色结晶或粉末,无臭,无味,遇光渐变暗.熔点 252—258 ℃.微溶于水,乙醇和丙酮,易溶于稀盐酸、氢氧化钠溶液或氨水.	广谱且具有较强抗菌作用,疗效较好,内服吸收迅速,排泄较慢,在血中有效浓度较高.	250.28	6.52	-0.0314
磺胺甲噁唑	SMX		白色结晶性粉末,无臭,味微苦.熔点 168 ℃.极微溶于水,易溶于稀酸、稀碱液或氨水.	SAs 中最常用的品种,广谱且具有较强抗菌作用,主治大肠杆菌和变形杆菌引起的急性、慢性尿路感染.	253.28	5.60	0.2235
磺胺甲基嘧啶	SMI		白色或淡黄色晶体或结晶性粉末,无臭,味微苦.熔点 234—238 ℃.遇日光色渐变深.微溶于水、乙醇和丙酮,易溶于稀无机酸、氢氧化碱溶液或氨水.	适用于对溶血性链球菌和肺炎球菌所引起的感染,具有较高的疗效.适用于肺炎、丹毒、脑膜炎等病.吸收较快,毒性较小.	264.30	7.10	0.1944
磺胺二甲基嘧啶	SM2		白色或乳白色晶体或粉末,无臭,味苦.熔点 197—199 ℃.难溶于水、乙醇,易溶于稀酸或稀碱液.	适用于治疗溶血性链球菌、脑膜炎球菌、肺炎球菌等的感染疾病.	278.33	7.40	0.4687
磺胺二甲氧嘧啶	SDM		白色结晶性粉末,熔点 200 ℃.难溶于水,微溶于乙醚和氯仿,溶于强碱、碳酸碱和稀盐酸溶液.	广谱且具有较强抗菌作用,疗效较好,内服吸收迅速,排泄较慢,在血中有效浓度较高.	310.33	6.80	0.5131
磺胺对甲氧嘧啶	SMD		白色或微黄色结晶性粉末,无臭,味微苦.熔点 214—216 ℃.极微溶于水、乙醇、乙醚,易溶于碱液.	适用于敏感菌所致的尿路感染、慢性支气管炎、肠道感染和皮肤软组织感染.	280.30	6.98	0.3400
磺胺间甲氧嘧啶	SMM		白色或类白色结晶性粉末,无臭,无味.熔点 204—206 ℃,遇光易被氧化而渐变暗.极微溶于水 and 乙醇,易溶于稀酸、稀碱液.	适用于敏感菌所致的尿路感染、肠道感染和皮肤软组织感染.	280.30	6.05	0.3513

1 国内外污染现状 (Pollution situation at domestic and foreign)

1.1 使用现状

不论在发达国家还是发展中国家, SAs 是使用量最大的兽药之一. 在 1995—1999 年间, 肯尼亚平均

每年在食用动物中投入使用 14600 kg 抗生素,其中 SAs 占 56%,高达 3104 kg;根据动物研究所报告指出,1999 年美国使用抗生素总量为 9300 t,SAs 使用量占 2.3%;2000 年,英国关于 4 类 SAs 销售总量为 545—14224 kg,最高销量为 SD;同年,新西兰在农业生产中 SAs 销售量占 7%^[9].21 世纪初期,SAs 在挪威、英国、瑞士和丹麦等欧洲国家分别占其使用的总兽用抗生素的 25%、19%、15%和 12%;在韩国,SAs 使用量高达 237 t·a⁻¹,是欧洲国家的 3.2—158 倍^[10].

我国是生产和使用抗生素的大国,SAs 的产量和使用量一直持续增长.自 20 世纪 40 年代,我国上海、江苏等地开始生产 SAs^[11].20 世纪 50 年代,SAs 的生产进入一个高速发展时期,品种多达 30 余种,产量高达 1000 t.20 世纪 80 年代,SAs 的产量为 5000 t,90 年代中期已突破 1 万 t.2003 年的产量超过 2 万 t,已达世界总量的 60%,年使用量已占世界年使用量的 25%^[12],其中约 4500 t 在中国境内作为兽药使用.2008 年,SAs 占总兽药的比例超过 20%以上^[13].2013 年,SAs 的使用量达到了 7920 t,其中用于兽药的占 76%,用于医药的占 11%^[14].

1.2 环境残留现状

1.2.1 地表水

目前,SAs 是地表水中常见的污染物之一,在世界范围内的检出率和浓度均相对较高,其地表水残留情况见表 2.Luo 等^[15]调查得到海河主干及支流中 SAs 在 4 类抗生素(其余包括 QNs、TCs、MCs)中浓度最高,范围为 24—385 ng·L⁻¹;频率最高,范围为 76%—100%.徐维海等^[16]对珠江广州河段水体中抗生素分别在枯季和洪季的含量水平进行研究,得出 SAs 浓度分别为 107—336 ng·L⁻¹和 2—179 ng·L⁻¹,枯季含量高于洪季含量.SAs 中关于 SMX 的相关报道较多,例如 Kolpin 等^[17]对美国 30 个州 139 条河流进行普查,80%的水体被检出存在一种或多种有机污染物,共计 95 种,其中抗生素占 21 种.检出浓度和频率较高的是 SMX,频率为 19%,最大浓度为 1.9 μg·L⁻¹;Watkinson 等^[18]在地表水体中同样调查得出 SMX 在所有药物残留中浓度最高,为 2 μg·L⁻¹,检出频率为 73%,将其归因于 SMX 具有较强亲水性和较低的 K_{ow},易转移至水环境中且不易降解的特性;叶计朋等^[19]检测出深圳河中 SMX 最高含量为 880 ng·L⁻¹,甚至高于某些发达国家污水中药物含量;Kim 等^[20]对韩国地表水体中的抗生素进行检测,SMX 检出浓度的平均值为 20 μg·L⁻¹.

表 2 磺胺类抗生素地表水残留情况
Table 2 The situation of residual Sulfonamides in surface water

作者 Author	名称 Name	研究区域 Study area	SAs 最大残留浓度 Maximum residual concentration
Luo 等 ^[15]	SAs (SD、SMX、SCP)	海河	24—385 ng·L ⁻¹
徐维海等 ^[16]	SAs (SD、SM2、SMX)	珠江广州河段(枯季)	107—336 ng·L ⁻¹
		珠江广州河段(洪季)	2—179 ng·L ⁻¹
Kolpin 等 ^[17]	SMX	美国	1.9 μg·L ⁻¹
Watkinson 等 ^[18]	SMX	澳大利亚	2 μg·L ⁻¹
叶计朋等 ^[19]	SMX	深圳河	880 ng·L ⁻¹
Kim 等 ^[20]	SMX	韩国	1.7—36 ng·L ⁻¹
Yan 等 ^[21]	SPD	长江	219 ng·L ⁻¹
Cui 等 ^[22]	SMX	长江	1.26—51.86 ng·L ⁻¹
	SD		20.82 ng·L ⁻¹
Jiang 等 ^[23]	SM2	黄浦江	313.44 ng·L ⁻¹
沈群辉等 ^[24]	SAs (SD、SM2、SMX)	黄浦江	0.97—1.96 μg·L ⁻¹

华东地区 SAs 的使用量在中国 7 个地区中名列榜首^[14],特别是长江三角洲地区,是我国主要检出水域之一.在 2011—2012 年间,Yan 等^[21]对于长江口主要抗生素的 4 次连续监测实验中,4 种 SAs 的检出率均为 100%.其中磺胺吡啶(SPD)的最高浓度为 219 ng·L⁻¹.随后,Cui 等^[22]在 2014 年间同样对长江口进行季节监测,其中 SMX、SD 的检出率最高,分别为 100%、92.31%.Jiang 等^[23]在 2009 年 6、12 月对黄浦江水中的抗生素进行监测发现,SPD、SD、SMX、SM2 检出率 100%,SM2 平均浓度在 12 月检测到的所

有抗生素中最高,高达 $313.44\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而在 6 月平均浓度最高的抗生素为四环素(TC).沈群辉等^[24]研究黄浦江 2010 年枯水季抗生素的含量情况,结果表明污染较严重的是 SAs,浓度范围为 $0.97\text{—}1.96\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其次是 TCs.

1.2.2 养殖业废水

国外有关畜禽养殖业废水中 SAs 残留的报道相对较少^[25],而国内畜禽养殖业的规模较国外庞大,然而国内各地养殖废水中抗生素残留问题非常严重,SAs 在养殖业废水中的残留情况见表 3.在我国东部,Wei 等^[26]检测了江苏省 21 家大规模家禽养殖场、乳牛场和养猪场的废水及邻近河水中的兽用抗生素,发现 SAs 中 SM2、SD 和 SMX 是检出率最高的抗生素,最高浓度分别达到 211 、 17.0 、 $63.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,然而河水中的抗生素明显低于养殖废水中的.姜蕾等^[27]调查了上海市生活污水、养猪场和甲鱼养殖场废水中抗生素的污染情况,发现 SAs 检出频率最高,尤其是 SMX、SM2 和磺胺甲氧嘧啶(SME).在我国南部,Tong 等^[28]检测了湖北省 2 家养猪场废水的多类抗生素,SAs 中 SM1 浓度最高,最高检出浓度为 $12.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.国彬等^[29]调查了广州养殖场鱼塘各类抗生素的含量,检出率为 $\text{TCs}>\text{SAs}>\text{FQs}$,平均含量分别为 5.16 、 2.82 、 $0.92\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,含量最高的 SAs 是 SMD,为 $4.78\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.王敏等^[30]调查了福建省 5 种不同生物类群的滨海养殖水体中抗生素的污染情况,其中氟喹诺酮类(FQNs)和 SAs 是主要残留的抗生素,虾池中的抗生素含量最高.在我国的北部,Ben 等^[31]对山东共 21 养猪场的 41 个样品废水进行了 3 类抗生素(SAs、TCs 和 MCs)的检测,分别检出 5、3 和 1 种,SM2 的浓度最高.阮悦斐等^[32]对天津近郊养殖水体中 3 类抗生素(QNs、TCs 和 SAs)进行检测,SMX 检测出的浓度为 $14.31\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 3 磺胺类抗生素养殖业废水残留情况
Table 3 The situation of residual Sulfonamides in wastewater of livestock and aquaculture

作者 Author	名称 Name	研究区域 Study area	SAs 最大残留浓度 Maximum residual concentration
Wei 等 ^[26]	SM2	江苏省	$211\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
	SD		$17.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
	SMX		$63.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
姜蕾等 ^[27]	SMX、SM2、SME	上海市	$<5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Tong 等 ^[28]	SM1	湖北省	$12.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
国彬等 ^[29]	SMD	广州市	$4.78\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
王敏等 ^[30]	SMX	福建省	$18.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$
Ben 等 ^[31]	SM2	山东省	$400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
阮悦斐等 ^[32]	SMX	天津市	$14.31\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

1.2.3 污水厂

当今的污水厂对 SAs 的去除效率不高,无法彻底去除残留的药物,往往处理后的污水中仍有抗生素的存在,随着污水排放进入水环境中,其污水厂残留情况见表 4.Diaz-Cruz 等^[33]在西班牙的污水处理厂检测到 SD 浓度为 $34.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,SMX 浓度高达 $241.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.Hirsch 等^[12]在德国污水处理厂出水中检测到 MCs、SAs、PCs 和 TCs,其中 SMX 的最高残留浓度高达 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.常红等^[34]调查了北京 6 个污水处理厂中 SAs 的浓度水平,检出的 SMX、SPD、SM1、SD 和磺胺甲二唑(SMT)5 种抗生素的浓度在进水中分别为 1.20 ± 0.45 、 0.29 ± 0.25 、 0.048 ± 0.012 、 0.35 ± 0.52 、 $0.33\pm 0.21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中分别为 1.40 ± 0.74 、 0.22 ± 0.19 、 0.021 ± 0.008 、 0.22 ± 0.21 、 $0.01\pm 0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.徐维海等^[35]调查了我国香港和广州的 4 家污水处理厂 8 种常用抗生素的含量水平,结果显示,SMX、SM2 和 SD 检出率分别为 79%、43%和 14%,SMX 在污水中的含量范围在 $16\text{—}118\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.

1.2.4 地下水

地下水狭义上是指地下 1000 m 以下的水,然而有报道指出,80%受污染的地下水多是在地表以下 20 m^[36].有许多报道证实,地下水中发现了兽药的存在,大多抗生素被发现于农业、养殖地区的地下水中^[25,37],其中 SAs 地下水残留情况见表 5.Sarmah 等^[9]在研究中指出,在农田的地下水中检测到 SM2 的浓度分别为 $0.08\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,远超过限制浓度 $0.02\text{—}0.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.Sacher 等^[38]在对德国巴

登—符腾堡州的地下井水的抗生素检测中,SMX 的检出率为 10%,最高检测浓度为 410 ng·L⁻¹.洪蕾洁等^[39]采集了上海市崇明岛的地下水水样,检测了水中的 10 种 SAs,4 种抗生素 SMX、SMD、SM1、SDM 被检出,检出浓度分别为 241.5、123.3、38.5、23.8 ng·L⁻¹,与该地区有大量的畜禽养殖场有关.

表 4 磺胺类抗生素污水厂残留情况
Table 4 The situation of residual Sulfonamides in sewage plants

作者 Author	名称 Name	研究区域 Study area	SAs 最大残留浓度 Maximum residual concentration
Diaz-Cruz 等 ^[33]	SD	西班牙	34.3 ng·L ⁻¹
	SMX		241.6 ng·L ⁻¹
Hirsch 等 ^[12]	SMX	德国	出水 2 μg·L ⁻¹
常红等 ^[34]	SMX	中国北京	进水 1.20±0.45 μg·L ⁻¹
			出水 1.40±0.74 μg·L ⁻¹
			进水 0.29±0.25 μg·L ⁻¹
	SPD		出水 0.22±0.19 μg·L ⁻¹
			进水 0.048±0.012 μg·L ⁻¹
	SM1		出水 0.021±0.008 μg·L ⁻¹
			进水 0.35±0.52 μg·L ⁻¹
	SD		出水 0.22±0.21 μg·L ⁻¹
			进水 0.33±0.21 μg·L ⁻¹
	SMT		出水 0.01±0 μg·L ⁻¹
徐维海等 ^[35]	SMX	中国香港、广州	进出水 16—118 ng·L ⁻¹

表 5 磺胺类抗生素地下水残留情况
Table 5 The situation of residual Sulfonamides in groundwater

作者 Author	名称 Name	研究区域 Study area	SAs 最大残留浓度 Maximum residual concentration
Sarmah 等 ^[9]	SM2	德国	0.08、0.16 μg·L ⁻¹
Sacher 等 ^[38]	SMX	德国巴登—符腾堡州	410 ng·L ⁻¹
洪蕾洁等 ^[39]	SMX	中国上海崇明岛	241.5 ng·L ⁻¹
	SMD		123.3 ng·L ⁻¹
	SM1		38.5 ng·L ⁻¹
	SDM		23.8 ng·L ⁻¹

1.2.5 土壤

抗生素以多种途径进入土壤,主要来源有:农业、养殖业等使用后的残留物;人类、畜禽等排泄物的直接排入或间接作为施用肥料进入土壤;医院、家庭等丢弃的过期抗生素等,并造成土壤中抗生素的积累.SAs 土壤残留情况见表 6.Boxall 等^[5]在研究中指出抗生素对土壤微生物有极强的毒性,蚯蚓对抗菌药非常敏感.在兽药中可能有 56 种组分将会释放到环境土壤中,影响土壤生态平衡.García-Galán 等^[40]调查了农田土壤中 22 种 SAs 的含量发现,SM2 的最高浓度为 20.42 ng·g⁻¹,平均浓度为 8.53 ng·g⁻¹.国彬等^[41]对广州市 18 个规模化养殖场周边土壤中的 SAs 进行分析,结果显示当地土壤中以 SM2 为主,含量为 1.75 μg·kg⁻¹,其它 3 种 SMX、SM1 和 SMD 均未被检出.沈群辉等^[42]调查了畜禽养殖场周边农田土壤中 6 种抗生素的含量,结果表明 SD、SMX 和 SM2 的含量范围分别为 1.93—2.45、1.32—2.21、1.29—1.63 mg·kg⁻¹.

1.2.6 水体沉积物

各种含有抗生素的污水和固体废弃物进入污水厂、固体垃圾填埋场,流经水体、土壤,最终在水体底泥沉积物中残留,其中 SAs 在水体沉积物中残留情况见表 7.Le 等^[43]检测越南 4 个虾塘底泥中 SMX 和甲氧苄氨嘧啶(TMP)抗生素的含量较高.沈群辉等^[24]调查了黄浦江底泥中的 TCs、SAs 和 CPs,其中 SAs 的质量分数最高,范围是 25.98—117.29 μg·kg⁻¹.Zhou 等^[44]调查了黄河、海河和辽河三河底泥中的 17 种常用抗生素,结果发现 SAs 的检出浓度低于 FQNs 和土霉素(OTC).但梁惜梅等^[45]调查了珠江口不同水

产养殖区沉积物中的抗生素含量水平,均未检出 SAs,其他 3 类抗生素检出率大小顺序为 QNs>TCs>MCs,平均质量浓度在 0.97—85.25 ng·g⁻¹之间。

表 6 磺胺类抗生素土壤残留情况

Table 6 The situation of residual sulfonamides in soil

作者 Author	名称 Name	研究区域 Study area	SAs 最大残留浓度 Maximum residual concentration
García-Galán 等 ^[40]	SM2	西班牙	20.42 ng·g ⁻¹
国彬等 ^[41]	SM2	广州市	1.75 μg·kg ⁻¹
沈群辉等 ^[42]	SD	上海市松江	1.93—2.45 mg·kg ⁻¹
	SMX		1.32—2.21 mg·kg ⁻¹
	SM2		1.29—1.63 mg·kg ⁻¹

表 7 磺胺类抗生素水体沉积物残留情况

Table 7 The situation of residual Sulfonamides in sediment

作者 Author	名称 Name	研究区域 Study area	SAs 最大残留浓度 Maximum residual concentration
Le 等 ^[43]	SMX	越南	4.77—820.49 μg·kg ⁻¹
	TMP		9.02—734.61 μg·kg ⁻¹
沈群辉等 ^[24]	SAs (SD,SM2,SMX)	黄浦江	25.98—117.29 μg·kg ⁻¹
Zhou 等 ^[44]	SD	黄河、海河和辽河	1.18—22 ng·g ⁻¹
	SM2	海河	5.67 ng·g ⁻¹
梁惜梅等 ^[45]	SAs	珠江口	未检出

2 环境行为 (Environmental behavior)

SAs 的环境行为分为吸附和迁移、非生物降解和生物降解.非生物降解包括光降解、水解和化学氧化降解,生物降解包括微生物降解和植物吸收.

2.1 吸附和迁移

土壤对兽药 的吸附能力和兽药自身的迁移行为是影响抗生素污染土壤生态环境的重要因素,研究土壤中抗生素的污染情况对评估兽药对环境是否安全有着重要意义.SAs 的吸附性能比其他类型抗生素弱而迁移能力较强,因此,易迁移至地表水或地下水中污染水质.Boxall 等^[46] 研究发现,无论是室内还是野外实验均验证了磺胺氯哒嗪 (SCP) 的吸附系数很低,而迁移能力强.SCP 在施用到土壤中后,迅速迁移并在排水系统中检测到其浓度高达 590 μg·L⁻¹.SCP 具有强迁移能力同样被 Kay 等证实^[47].Kay^[48] 等对 SAs、TCs 和 MCs 进行土柱淋溶试验,结果表明,SCP 在淋溶实验的淋出液中最高浓度为 0.77 μg·L⁻¹,损失量不超过 0.00015%.土壤有机质含量的增加会促进 SAs 的吸附能力.Lertpaitoonpan 等^[49] 研究了 SM2 在土壤中的吸附行为,结果表明吸附系数随土壤有机质含量增大而增大,随 pH 的增大而减小,吸附系数在 0.23—3.91 L·kg⁻¹之间.Sukul 等^[50] 则研究了 SD 在添加和未添加粪便的土壤中的吸附行为,结果表明添加粪便后的土壤试样大大提升了对 SD 的吸附值,为 6.9—40.2 L·kg⁻¹,而直接添加 SD 组的吸附值为 0.1—24.3 L·kg⁻¹.不同的 SAs 种类吸附能力不同.陈昇^[51] 研究太湖地区的水稻土对 4 种 SAs 的吸附特征发现,SAs 在水稻土中物理吸附能力较弱,吸附能力强弱顺序: SMM>SCP>SM1>SM2.

2.2 光降解

光降解是抗生素转化的重要途径之一,按照降解机理主要分为直接光降解和间接光降解.SAs 的直接光降解分为两种途径,一种是在自然光或紫外线的照射下,SAs 吸收光子成为激发态,导致有机物直接降解的反应;另一种是 SAs 自敏化光解,有机物分子吸收光能后变成激发态,在还原过程中将能量转移给³O₂或 H₂O,产生 ROS (Reactive oxygen species,如:单线态氧¹O₂和羟基自由基·OH 等),活性物质 ROS 将基态分子氧化降解的过程.间接光降解指环境中的物质(如:光敏化剂,多相催化剂)吸收光能,变

成激发态产生 ROS(超氧阴离子 $O_2^{\cdot-}$ 等)引起有机物降解的反应^[52].光敏化剂多为小型溶解性有机物,例如腐殖酸(Humic acid, HA)、富里酸(Fulvic acid, FA)等;多相催化剂多为 TiO_2 等.主要反应类型有 4 种:光氧化(Photooxidation)、光还原(Photoreduction)、光水解(Photohydrolysis)和光重排及异构化(Rearrangement and photoisomerization)^[53].

光敏化剂、多相催化剂等光化学活性物质、pH 和其他因素(例如:光照、初始浓度)等是影响 SAs 光降解途径和效率的关键因子.Zepp 等^[54]研究表明 HA 和 FA 都能有效地作用于有机物的光降解,包括 SAs.Abellán 等^[55]对 UV/ TiO_2 光催化降解 SMX 进行了研究,发现 TiO_2 在 $0.5\text{--}1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围时,SMX 和 TOC 的浓度随 TiO_2 的增加而下降,当 TiO_2 浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时有 82% 的 SMX 被降解;pH 对 SAs 光降解也会产生影响.孙兴霞等^[56]研究了两种 SAs 分别在纯水中的自敏化光降解过程以及 FA 对其光降解的影响得出,SM2 和 SMX 的自敏化机理不同,SM2 自敏化光解是仅通过自敏化产生的 $\cdot OH$ 起作用, 1O_2 不能使其降解;SMX 自敏化光解是通过 $\cdot OH$ 和 1O_2 共同起作用;不同浓度的 FA 会促进 SAs 的降解.Batista 等^[57]发现 3 种不同的光照条件对 SD、SM1、SM2 光降解具有一定的影响,均能使 SAs 浓度降低到 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下.

2.3 水解

水解也是抗生素转化的一种重要方式,但目前对于 SAs 水解性能持有两种观点.一种观点认为,SAs 易溶于水而发生不同程度的水解,但在中性 pH 条件下的降解速率可忽略不计^[58].SAs 是具有酸碱解离基团的抗生素化合物,极易受 pH 影响其存在和解离形式.另一种观点认为,SAs 不易发生水解^[60].Halling-Sørensen^[59]研究表明,当水体环境是碱性时,MA 易发生水解作用,但 SAs、QNs 很难发生水解作用.Trovó 等^[61]研究发现在 pH 值为 2.5、4.8 和 9.1 时,SMX 没有发生水解反应.刘娟^[62]研究了不同温度、pH 和水体分别对水解 9 种 SAs 的影响发现,SAs 的残留率基本无变化,均在 100% 左右.

2.4 化学氧化降解

氧化降解是一种效果显著的化学降解方法.常用的氧化降解手段有:活化过硫酸盐技术、臭氧氧化法和 Fenton 法等.活化过硫酸盐(PS)技术是一种新兴的高级氧化方法.过硫酸盐(HSO_5^- 、 $S_2O_8^{2-}$)可被多种方法活化成具有强氧化性的硫酸根自由基 $SO_4^{\cdot-}$,常用的有过渡金属离子活化、微波活化等^[52].Ji 等^[63]利用亚铁离子活化过硫酸盐作用于 SMX,实验结果表明,SMX 得到了有效的氧化降解,而且当有螯合剂(柠檬酸盐和 EDTA 盐)存在时,SMX 的降解效率进一步提高.臭氧氧化法和 Fenton 法也是比较常用的降解方法.薛罡等^[64]研究了用臭氧氧化法降解 SMX,同时探究了 pH、臭氧投加量、SMZ 含量、自由基清除剂的去除等因素的影响.结果表明,在碱性条件下, $\cdot OH$ 氧化 SMZ 生成对氨基苯磺胺、 NO_3^- 以及有机酸等小分子物质.Trovó 等^[60]研究了 Fenton 法对 SMX 的降解,不同的介质、 H_2O_2 的浓度和 Fe^{2+} 浓度都会不同程度地影响 SMX 的降解和 DOC 的去除.

2.5 微生物降解

微生物法是一种利用微生物的代谢过程降解有机物达到去除污染物目的的方法.微生物对 SAs 的转化、降解主要有以下 2 种作用机理:一是共同代谢,即微生物分解或部分转化 SAs;二是混合基质增长,即微生物利用 SAs 作为碳源和能源,将其完全矿化^[65].SAs 有较强的抑菌性,特别是革兰氏阳性细菌和革兰氏阴性细菌,同时对某些真菌、衣原体、球虫和弓形虫等有抑制作用^[66],这可能是导致微生物降解比例小的原因.有许多研究表明,微生物对 SAs 生物降解作用很低^[67-68].González 等^[69]研究结果表明,在传统活性污泥中 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 需要降解 60d,生物降解率很低.宋存义等^[65]研究表明,膜生物反应器中,SMX 随污泥龄的增大去除率反而较低,说明 SAs 生物降解率较低.Guo 等^[70]提到活性污泥中的微生物对于 SAs、MA 具有相当低的去除率,但藻类与活性污泥的联合作用对其具有较好的降解能力.Alexy 等^[71]研究了 18 种抗生素的生物降解效果和其对环境细菌的影响发现,大部分抗生素很难被生物降解,包括 SMX.张从良等^[66]对 6 种 SAs 在砂土中的微生物降解速率进行探究,SD、SM2、SMD、SMM、SDM 和 SMX 的降解速率常数 K 分别为 0.0013、0.0010、0.0070、0.0015、0.0039、 0.0070 d^{-1} ,低于非生物降解作用.

2.6 植物降解与吸收

植物降解是指利用植物和根际微生物去除和转化土壤、沉积物、地下水、地表水甚至大气中有机物

的一项新技术^[72].降解机理包括:植物萃取/促进、植物平衡、植物固定、植物转化/降解、植物挥发和根系降解^[73].不同的植物酶会在转化过程中起作用,例如:脱卤素酶、漆酶、腈水解酶、硝基还原酶、过氧化物酶和磷酸酶等^[74].有关植物降解抗生素的研究鲜有报道.目前,该环境行为处于起步阶段,更多学者关注的是抗生素对植物的毒性效应^[74]和吸收能力^[75].Dolliver 等^[75]以 3 种农作物和 SM2 作为研究对象,研究了植物在 45 d 后对 SM2 的吸收能力.结果发现,3 种农作物均可吸收 SM2,植物体内抗生素浓度为 0.1—1.2 mg·kg⁻¹植物干重.Migliore 等^[76-77]添加 200 mg·L⁻¹的 SDM 严重影响了小米,豌豆,玉米和大麦的根系、胚轴及叶子生长,同样研究发现 SDM 在 3 种野草中也具有一定的累积效应^[78].

3 降解产物的毒性效应 (Toxicity effect)

SAs 经过人和动物消化后仍会有 30%—90%以母体或代谢物形式排出^[79],经历一系列的环境行为后,以不同的形式存在于各类环境介质中,残留物的累积毒性效应日渐显现.目前,关于 SAs 母体的毒性报道研究较多^[80-82],但由于 SAs 降解产物的毒性可能将大于目标产物,因此进一步评估降解产物的毒性显得尤为重要^[60].SMX 经光芬顿反应发生的两种转换途径分别为羟基自由基攻击苯环和异恶唑环,检测到 10 种中间产物,其中化合物 C1、C2、C6、C9 首次被报道.用不同的 H₂O₂浓度(30—210 mg·L⁻¹)分别作用于大型溞和费氏弧菌 48 h 和 30 min,浓度大于 120 mg·L⁻¹和 180 mg·L⁻¹时,生长抑制率增加,毒性效应增强,可能由于羧酸的产生^[60].Baran 等^[83]研究了 UV/TiO₂光降解 4 种 SAs 的产物毒性及其生物降解性能,实验发现没有一种 SAs 有良好生物降解性.SAs 光降解中间产物对于绿藻的毒性 EC₅₀值低于母体,且与光照时间和降解速率有关.Sharma 等^[84]利用高铁酸盐氧化降解水体中 5 种 SAs,结果显示当高铁酸钾和 SMX 的摩尔比为 4:1 时,SMX 能够被完全氧化降解,产生的副产物毒性小,能使对氨基苯甲酸的含量增加.Dodd 等^[85]利用自由氯(HOCl/OCl⁻)降解城市污水中 SMX,结果表明在自由氯初始浓度为 20 μmol·L⁻¹,SMX 初始浓度为 2 μmol·L⁻¹,pH 为中性和温度为 25 ℃的条件下,其半衰期为 23 s,然而饮用降解生成的副产物亚氯酸盐的水可能会对人体产生毒性.

4 展望 (Expectation)

目前,对于抗生素这一新兴污染物的关注越来越广泛.SAs 在国内外的生产和使用量均占据较高比例,且用量逐年上升.大量 SAs 的生产将会导致抗生素的滥用以及引起更严重的环境残留问题.在国内,由于 SAs 在养殖等行业的滥用,环境中抗生素的污染问题日益严重,并且对于 SAs 后续治理和彻底根除仍未得到有效的解决办法.本文综述了有关 SAs 环境行为的研究,重点突出 SAs 进入生态环境后的多种迁移转化途径,同时体现了 SAs 中主要抗生素的降解去除效率,为有效降解和去除环境中的 SAs 等抗生素提供资料.总体而言,目前关于环境中残留的 SAs 的物理、化学和生物作用等环境行为仅局限于表面现象的描述,缺乏对机理的研究;又常以兽药原型作为研究对象,忽略了降解和代谢产物的环境行为.因此,今后应重点研究 SAs 的降解机理和探究其降解产物的毒性效应成为进一步消除环境抗生素的有效途径,为抗生素的生态毒理学评估提供可靠依据.

参考文献 (References)

- [1] 东天,马溪平,王闻焯,等. 抗生素光降解研究进展[J]. 环境科学与技术,2014,37(S1):108-113.
DONG T, MA X P, WANG W Y, et al. Research progress on photodegradation of antibiotics[J]. Environmental Science & Technology, 2014,37(S1):108-113 (in Chinese).
- [2] 彭艳,丁世敏,刘冀,等. 水环境中抗生素的光化学降解研究进展[J]. 广州化工,2016,44(10):14-17.
PENG Y, DING S M, LIU Q, et al. Research progress on photochemical degradation of antibiotics in water environment[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016,44(10):14-17 (in Chinese).
- [3] 王路光,朱晓磊,王靖飞,等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险[J]. 工业水处理,2009,29(5):10-14.
WANG L G, ZHU X L, WANG J F, et al. Antibiotic residual in environmental water body and its potential risks[J]. Industrial Water Treatment, 2009,29(5):10-14 (in Chinese).
- [4] 汪涛,杨再福,陈勇航,等. 磺胺类抗性基因的产生及演变研究进展[J]. 环境污染与防治,2017,39(11):1251-1255.
WANG T, YANG Z F, CHEN Y H, et al. Review on the ptoction and evolution of sulfonamide resistance genes[J]. Environmental Pollution & Control, 2017,39(11):1251-1255 (in Chinese).

- [5] BOXALL A B A, KOLPIN D W, HALLING-SORENSEN B, et al. Are veterinary medicines causing environment risks? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(15): 286-294.
- [6] 唐松林. 单分散聚合物 SPE 微球的合成及其在抗生素等新兴有机污染物检测中的应用[D]. 南京: 南京大学, 2014.
TANG S L. Synthesis of mono-dispersed polymeric microspheres and their application to SPE of detection of antibiotics and other emerging organic contaminants[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014 (in Chinese).
- [7] 吴维. 天津市供水系统中抗生素检测与控制方法的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
WU W. Study on determination and controlling antibiotics in water supply system in Tianjin[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012 (in Chinese).
- [8] 孙丰霞. 污水处理系统中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑的优化处理研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.
SUN F X. Study on opymizational treatment of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in the sewage treatment system[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014 (in Chinese).
- [9] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B. 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.
- [10] KIM K R, OWENS G, KWON S I, et al. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2011, 214(1-4): 163-174.
- [11] 张伦. 磺胺类药物产销现状及趋势[J]. *中国药房*, 2005, 16(8): 571-573.
ZHANG L. The current situation in production, marketing and tendency of sulfonamides[J]. *China Pharmacy*, 2005, 16(8): 571-573 (in Chinese).
- [12] HIRSCH R, TERNES T, HABERER K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 225(1-2): 109-118.
- [13] 杨灿. 2 种磺胺类抗生素在草甸黑土中的吸附/解吸及淋溶特性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015.
YANG C. The adsorption/desorption and leaching properties of 2 Sulfa Antibiotics in meadow black soil[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2015 (in Chinese).
- [14] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [15] LUO Y, XU L, RYSZ M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [16] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. *环境科学*, 2006, 27(12): 2458-2462.
XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12): 2458-2462 (in Chinese).
- [17] 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.
- [18] WATKINSON A J, MURBY E J, KOLPIN D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2711-2723.
- [19] 叶计册, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. *生态环境*, 2007, 16(2): 384-388.
YE J P, ZOU S C, ZHANG G, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, south China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2007, 16(2): 384-388 (in Chinese).
- [20] KIM S D, CHO J, KIM I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters[J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1013-1021.
- [21] YAN C, YANG Y, ZHOU J, et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment[J]. *Environmental Science*, 2013, 175: 22-29.
- [22] CUI C, HAN Q, JIANG L, et al. Occurrence, distribution, and seasonal variation of antibiotics in an artificial water source reservoir in the Yangtze River delta, East China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(20): 19393-19402.
- [23] JIANG L, HU X, YIN D, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 822-828.
- [24] 沈群辉, 冀秀玲, 傅淑珺, 等. 黄浦江水域抗生素及抗性基因污染初步研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(10): 1717-1723.
SHEN Q H, JI X L, FU S J, et al. Preliminary studies on the pollution levels of antibiotic and antibiotic resistance genes in Huangpu River, China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(10): 1717-1723 (in Chinese).
- [25] 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]. *Science of the Total Environment*, 2002, 299(1): 89-95.
- [26] WEI R, GE F, HUANG S, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1408-1414.
- [27] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 371-374.

- JIANG L, CHEN S Y, YANG R, et al. Occurance of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang Delta, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3): 371-374 (in Chinese).
- [28] TONG L, LI P, WANG Y, et al. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(8): 1090-1097.
- [29] 国彬, 姚丽贤, 刘忠珍, 等. 广州市兽用抗生素的环境残留研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(5): 938-945.
- GUO B, YAO L X, LIU Z Z, et al. Environmental residues of veterinary antibiotics in Guangzhou City, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5): 938-945 (in Chinese).
- [30] 王敏, 俞慎, 洪有为, 等. 5 种典型滨海养殖水体中多种类抗生素的残留特性[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(5): 934-939.
- WANG M, YU S, HONG Y W, et al. Residual characterization of multi-categorized antibiotics in five typical aquaculture waters [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(5): 934-939 (in Chinese).
- [31] BEN W, PAN X, QIANG Z. Occurrence and partition of antibiotics in the liquid and solid phases of swine wastewater from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(4): 870-875.
- [32] 阮悦斐, 陈继森, 郭昌胜, 等. 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2586-2593.
- RUAN Y F, CHEN J M, GUO C S, et al. Distribution characteristics of typical antibiotics in surface water and sediments from freshwater aquaculture water in Tianjin Suburban Areas, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12): 2586-2593 (in Chinese).
- [33] DIAZ-CRUZ M S, GARCIA-GALAN M J, BARCELO D. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1193(1-2): 50-59.
- [34] 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 H, HU J Y, WANG L Z, et al. Investigation of Sulfonamides in urban sewage treatment plants [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2): 159-164 (in Chinese).
- [35] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1779-1783.
- XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Occurrence, distribution and fate of antibiotics in sewage treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(8): 1779-1783 (in Chinese).
- [36] BEST E P, ZAPPI M E, FREDRICKSON H L, et al. Screening of aquatic and wetland plant species for phytoremediation of explosives-contaminated groundwater from the Iowa Army Ammunition Plant [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2010, 829(1): 179-194.
- [37] HOLM J V, RUEGGE K, BJERG P L, et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grinsted, Denmark) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(12): 3074.
- [38] SACHER F, LANGE F T, BRAUCH H J, et al. Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 938(1): 199-210.
- [39] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 652-657.
- HONG L J, SHI L, ZHANG Y L, et al. Simultaneous determination of 10 sulfonamide antibiotics in water by solidphase extraction and high performance liquid chromatograph [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 652-657 (in Chinese).
- [40] GARCIA-GALAN M J, DIAZ-CRUZ S, BARCELO D. Multiresidue trace analysis of Sulfonamide Antibiotics and their metabolites in soils and sewage sludge by pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography-electrospray-quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1275: 32-40.
- [41] 国彬, 姚丽贤, 何兆恒, 等. 土壤中磺胺类抗生素的检测方法优化及残留、降解研究[J]. *土壤通报*, 2012, 43(2): 386-390.
- GUO B, YAO L X, HE Z H, et al. Method optimization for determination of sulfonamides and their residual and degradation in soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(2): 386-390 (in Chinese).
- [42] 沈群辉. 养殖场及周边农田土壤抗生素抗性基因和重金属污染初步研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- SHEN Q H. Preliminary studies on the pollution levels of antibiotic resistance genes and heavy metals in feedlots and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China [D]. Shanghai: Donghua University, 2013 (in Chinese).
- [43] LE T X, MUNEKAGE Y, KATO S. Antibiotic resistance in bacteria from shrimp farming in mangrove areas [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 349(1-3): 95-105.
- [44] ZHOU L J, YING G G, ZHAO J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. *Environmental Science*, 2011, 159(7): 1877-1885.
- [45] 梁楷梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(2): 304-310.
- LIANG X M, SHI Z, HUANG X P. Occurrence of antibiotics in typical aquaculture of the Pearl River Estuary [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(2): 304-310 (in Chinese).
- [46] BOXALL A, BLACKWELL P, CAVALLO R, et al. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(1): 19-28.

- [47] KAY P, BLACKWELL P A, BOXALL A B. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 23(5): 1136-1144.
- [48] KAY P, BLACKWELL P A, BOXALL A B A. A lysimeter experiment to investigate the leaching of veterinary antibiotics through a clay soil and comparison with field data [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(2): 333-341.
- [49] LERTPAITONPAN W, ONG S K, MOORMAN T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 558-564.
- [50] SUKUL P, LAMSHOFT M, ZUHLKE S, et al. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1344-1350.
- [51] 陈昇, 张劲强, 钟明, 等. 磺胺类药物在太湖地区典型水稻土上的吸附特征 [J]. *中国环境科学*, 2008, 28(4): 309-312.
CHEN H, ZHANG J Q, ZHONG M, et al. Adsorption of Sulfonamides on paddy soil of Taihu Lake region [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(4): 309-312 (in Chinese).
- [52] 吴娜娜, 钱虹, 李亚峰. 水中磺胺类抗生素去除技术研究进展 [J]. *建筑与预算*, 2017(6): 43-50.
WU N N, QIAN H, LI Y F. Research progress in the removal of Sulfonamides in water [J]. *Construction Budget*, 2017(6): 43-50 (in Chinese).
- [53] 徐浩. 海口市城区地表水中抗生素残留状况调查和典型抗生素光降解模拟实验研究 [D]. 海口: 海南大学, 2013.
XU H. The Study of simultaneous setermination of 6 antibiotics and the concentration characteristics of antibiotics in HaiKou surface water and photodegradation of antibiotics [D]. Haikou: Hainan University, 2013 (in Chinese).
- [54] ZEPP R G, BAUGHMAN G L, SCHLOTZHAUER P F. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: I. Sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances [J]. *Chemosphere*, 1981, 10(1): 109-117.
- [55] ABELLÁN M N, BAYARRI B, GIMÉNEZ J, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(3-4): 233-241.
- [56] 孙兴霞, 许毓. 水中磺胺类抗生素的光降解及富里酸对其光降解的影响 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2013, 43(8): 654-660.
SUN X X, XU Y. Photodegradation of Sulfa Antibiotics and the impact of fulvic acids on it in water [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2013, 43(8): 654-660 (in Chinese).
- [57] BATISTA A P S, PIRES F C C, TEIXEIRA A C S C. Photochemical degradation of Sulfadiazine, Sulfamerazine and Sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 286: 40-46.
- [58] HUANG C H, RENEW J E, SMEBY K L. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis [J]. *Journal of Contemporary Water Research & Education*, 2001, 120(1): 30-40.
- [59] HALLINGSØRENSEN B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 731-739.
- [60] TROVÓ A G, NOGUEIRA R F, AGUERA A, et al. Degradation of Sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation [J]. *Water Research*, 2009, 43(16): 3922-3931.
- [61] TROVÓ A G, NOGUEIRA R F, AGUERA A, et al. Photodegradation of Sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1292-1298.
- [62] 刘娟. 磺胺类抗生素在城市污水处理厂的分布与迁移转化研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2012.
LIU J. The occurrence and transformation of Sulfonamide Antibiotics in municipal wastewater treatment plant [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2012 (in Chinese).
- [63] JI Y, FERRONATO C, SALVADOR A, et al. Degradation of ciprofloxacin and Sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 800-808.
- [64] 薛罡, 斜晨, 江晨舟. 臭氧降解给水系统中磺胺甲噁唑的试验研究 [J]. *水处理技术*, 2010, 36(3): 67-69, 77.
XUE G, DOU C, JIANG C Z. Investigation on the degradation of Sulfamethoxazole in water supply system by ozonization [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(3): 67-69, 77 (in Chinese).
- [65] 宋存义, 汪翠萍, 李晖. 污水处理中几种去除药物及个人护理用品方法的机理及效果比较 [J]. *环境工程学报*, 2009, 3(11): 1921-1930.
SONG C Y, WANG C P, LI H. Mechanism and efficiency comparison between techniques of removing pharmaceuticals and personal care products in waste water treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(11): 1921-1930 (in Chinese).
- [66] 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 C L, WANG Y, WANG F A. Microbial degradation of Sulfonamides in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1658-1662 (in Chinese).
- [67] AL-AHMAD A, DASCHNER F D, KUMMERER K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria [J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 1999, 37(2): 158-163.
- [68] INGERSLEV F, HALLING-SØRENSEN B. Biodegradability properties of Sulfonamides in activated sludge [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 19(10): 2467-2473.
- [69] GONZÁLEZ O, ESPLUGAS M, SANS C, et al. Performance of a sequencing batch biofilm reactor for the treatment of pre-oxidized

- Sulfamethoxazole solutions[J]. Water Research,2009,43(8):2149-2158.
- [70] GUO R, CHEN J. Application of alga-activated sludge combined system (AASCS) as a novel treatment to remove Cephalosporins[J]. Chemical Engineering Journal,2015,260:550-556.
- [71] ALEXY R, KUMPEL T, KUMMERER K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test[J]. Chemosphere,2004,57(6):505-512.
- [72] NEWMAN L A, REYNOLDS C M. Phytodegradation of organic compounds[J]. Current Opinion and Technology,2004,15(3):225-230.
- [73] SUSARLA S, MEDINA V F, MCCUTCHEON S C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination[J]. Ecological Engineering,2002,18(5):647-658.
- [74] LIU F, YING G G, TAO R, et al. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities[J]. Environmental Science,2009,157(5):1636-1642.
- [75] DOLLIVER H, KUMAR K, GUPTA S. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil[J]. Journal of Environment Quality,2007,36(4):1224-1230.
- [76] MIGLIORE L, BRAMBILLA G, COZZOLINO S, et al. Effect on plants of Sulphadimethoxine used in intensive farming (*Panicum miliaceum*, *Pisum sativum* and *Zea mays*) [J]. Agriculture Ecosystems & Environment,1995,52(2-3):103-110.
- [77] MIGLIORE L, BRAMBILLA G, CASORIA P, et al. Effect of Sulphadimethoxine contamination on barley (*Hordeum distichum* L, Poaceae, Liliposida) [J]. Agriculture Ecosystems & Environment,1996,60(2):121-128.
- [78] MIGLIORE L, CIVITAREALE C, BRAMBILLA G, et al. Effects of Sulphadimethoxine on cosmopolitan weeds (*Amaranthus retroflexus* L, *Plantago major* L. and *Rumex acetosella* L.) [J]. Agriculture Ecosystems & Environment,1997,65(2):163-168.
- [79] 赵涛, 丘锦荣, 蒋成爱, 等. 水环境中磺胺类抗生素的污染现状与处理技术研究进展[J]. 环境污染与防治,2017,39(10):1147-1152.
- ZHAO T, QIU J R, JIANG C A, et al. Research progress in pollution status and treatment technologies of Sulfonamides in aquatic environment[J]. Environmental Pollution & Control,2017,39(10):1147-1152 (in Chinese).
- [80] HUANG D J, HOU J H, KUO T F, et al. Toxicity of the veterinary sulfonamide antibiotic sulfamonomethoxine to five aquatic organisms. Environmental Toxicology and Pharmacology,2014,38:874-880.
- [81] KIM Y, CHOI K, JUNG J, et al. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea[J]. Environment International,2007,33:370-375.
- [82] LIU B Y, NIE X P, LIU W Q, et al. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2011,74:1027-1035.
- [83] BARAN W, SOCHACKA J, WARDAS W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions[J]. Chemosphere,2006,65(8):1295-1299.
- [84] SHARMA V K, MISHRA S K, NESNAS N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) [$\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$] [J]. Environmental Science & Technology,2006,40(23):7222-7227.
- [85] DODD M C, HUANG C H. Transformation of the antibacterial agent Sulfamethoxazole in reactions with chlorine: Kinetics, mechanisms, and pathways[J]. Environmental Science & Technology,2004,38(21):5607-5615.