

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0122

金彩霞, 司晓薇, 毛蕾, 等. 2015. 磺胺类药物在土壤中的形态转化及降解研究[J]. 环境科学学报, 35(12): 3985-3990

Jin C X, Si X W, Mao L, et al. 2015. Form transformation and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(12): 3985-3990

磺胺类药物在土壤中的形态转化及降解研究

金彩霞*, 司晓薇, 毛蕾, 冯丽丽, 王子英

河南师范大学环境学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 新乡 453007

收稿日期: 2015-01-09 修回日期: 2015-03-30 录用日期: 2015-03-30

摘要: 采用批量平衡试验法研究了磺胺嘧啶和磺胺甲恶唑在添加模拟根系分泌物处理和对照中的形态转化及降解规律. 结果表明, 有机溶剂提取态、水溶态和结合态含量占总量的比例分别为 86.5%~98.5%、0.6%~7.3% 和 0.1%~12.5%. 有机溶剂提取态是 2 种药物在土壤中的主要存在形态. 结合态所占比例随时间的增加而增高, 添加模拟根系分泌物有利于土壤中磺胺嘧啶和磺胺甲恶唑结合态的形成, 对水溶态和有机溶剂提取态形成的影响较小. 土壤中磺胺嘧啶和磺胺甲恶唑的降解遵循一级反应动力学, 可决系数为 0.9273~0.9963. 2 种药物在添加模拟根系分泌物处理中的降解速率大于在对照的降解速率.

关键词: 磺胺嘧啶; 磺胺甲恶唑; 形态; 降解

文章编号: 0253-2468(2015)12-3985-06 中图分类号: X53 文献标识码: A

Form transformation and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in soils

JIN Caixia*, SI Xiaowei, MAO Lei, FENG Lili, WANG Ziyang

Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007

Received 9 January 2015; received in revised form 30 March 2015; accepted 30 March 2015

Abstract: The form transformation and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole were studied in artificial root exudates-soils and control-soil using batch approach. The results indicated that the percentages of organic solvent extractable, water soluble and bound residues were 86.5%~98.5%, 0.6%~7.3% and 0.1%~12.5% of the total residues, respectively. The organic solvent extractable residues were the main form in soils. The proportion of bound residues increased with the time and the formation of them was enhanced by the added artificial root exudates. The degradation of sulfonamides followed the first order reaction kinetics with correlation coefficient between 0.9273 and 0.9963. The added artificial root exudates accelerated the degradation of sulfonamides in soils.

Keywords: sulfadiazine; sulfamethoxazole; form; degradation

1 引言 (Introduction)

磺胺类药物最早用于人类疾病的治疗, 目前大部分磺胺类药物作为兽药用于动物疾病的治疗, 或以低剂量作为生长促进剂添加到动物饲料中 (McArdell et al., 2003). 磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, SD) 和磺胺甲恶唑 (Sulfamethoxazole, SMZ) 是 2 种使用

量较大的磺胺类药物, 在水产养殖、动物饲养等方面广泛使用. 由于磺胺类药物不能被完全代谢, 常以母体或代谢物形式通过动物粪便和尿液排出并进入土壤, 造成在土壤中的残留 (Kümmerer, 2009). 土壤中有有机物污染物残留形态可分为 2 种, 一种是可提取态, 包括水溶态和有机溶剂提取态, 这一部分形态的生物活性比较高, 可直接对生物和环境产生

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21107023); 中国博士后科学基金项目 (No. 20110491001); 河南省自然科学基金项目 (No. 112300410203); 河南省重点科技攻关项目 (No. 142102310272, 132102310335)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21107023), the Postdoctoral Science Foundation of China (No.20110491001), the Natural Science Foundation of Henan Province (No. 112300410203) and Key Project of Science and Technology of Henan Province (No. 142102310272, 132102310335)

作者简介: 金彩霞 (1976—), 女, 副教授, E-mail: heartjin0509@aliyun.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: JIN Caixia (1976—), female, associate professor, E-mail: heartjin0509@aliyun.com; * Corresponding author

影响;另一部分是结合态,则难以被利用.结合态大大增强了污染物在土壤中的持久性(Fuhr and Mittelstaedt,1980; Dec *et al.*,1997).磺胺类药物在土壤中的残留形态不同,其环境效应也不同.研究表明,当环境条件改变或由于微生物作用时,污染物结合态会转化为可提取态重新释放到环境中,造成迟发性威胁(Khan and Ivarson,1981).

根系分泌物(Artificial Root Exudates, ARE)包括糖类、氨基酸、有机酸等化合物,可增加土壤有机质含量,影响土壤理化性质和微生物数量及活性,促进微生物对土壤污染物的分解和转化.研究表明,在土壤中添加有机物可促进结合态的形成(Doyle *et al.*,1998).本试验以磺胺嘧啶(SD)和磺胺甲恶唑(SMZ)为代表,通过添加模拟根系分泌物(ARE)营造根系环境,研究其在土壤中的残留形态及相互转化规律,掌握磺胺类药物在根际环境中的化学行为,以期对土壤中磺胺类药物污染的风险评价和制定污染土壤生态修复措施提供理论依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 试验材料

2.1.1 供试土壤 土壤采自河南师范大学生物园表层土(0~20 cm),属于未受任何化学品污染的洁净土壤,15~20 °C 风干,过1 mm 筛后备用.土壤样品的基本性质如下:pH 6.31;阳离子交换量 12.26 cmol·kg⁻¹;TP(总磷)0.04 mg·kg⁻¹;TK(总钾)0.18 mg·kg⁻¹;有机质 1.65%;粘粒 13.4%;粉粒 24.2%.

2.1.2 药品与试剂 磺胺嘧啶(SD)和磺胺甲恶唑(SMZ)原药(白色结晶,纯度为 99.0%,美国 Sigma 公司);荧光胺(纯度>99.0%,Alfa Aesar 公司);甲醇、乙腈、丙酮(色谱纯,美国 Fisher 公司);冰乙酸、二氯甲烷、盐酸(优级纯);氯化钙、氢氧化钠、无水硫酸钠(分析纯);实验用水为高纯水.

2.1.3 仪器 Waters 高效液相色谱仪;Waters 2475 荧光检测器(Waters, Singapore);Waters 1525 Binary 溶剂输送泵(Waters, Singapore);Anke TDL-60B 离心机;PHS-3C 型 pH 计;ZD-85 型气浴恒温振荡器;CX-100 型超声波清洗器;SE812 型氮吹仪;RE-2000A 旋转蒸发仪.

2.2 土壤处理方法

土壤中药物的初始浓度设为 0、2、5、10mg·kg⁻¹.在自然光照下土样置于培养皿内培养,每天浇 5 mL 模拟根系分泌物储备液(T-ARE)或去离子水使土

壤水分维持在田间最大含水量的 60%.分别于试验第 7、14、28、42、63 d 取样测定 SD 和 SMZ 各形态浓度,同时设置不添加 ARE 的对照处理(T-CK),每组试验均设 3 次重复. ARE 储备液由葡萄糖(20 mmol·L⁻¹)、果糖(20 mmol·L⁻¹)、蔗糖(20 mmol·L⁻¹)、丁二酸(10 mmol·L⁻¹)、苹果酸(10 mmol·L⁻¹)、丝氨酸(5 mmol·L⁻¹)、精氨酸(5 mmol·L⁻¹)和半胱氨酸(5 mmol·L⁻¹)组成(Joner *et al.*,2002).

2.3 样品提取方法

形态分为水溶态、有机溶剂提取态和结合态,参照 Mordaunt 等(2005)采用的连续振荡提取法提取.

2.4 色谱分析方法与质量控制

SunFire C₁₈分析柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm),保护柱(C₁₈, 4.6 mm×20 mm, 5 μm);流动相:0.5%冰乙酸-乙腈(体积比为 60:40);激发波长:405 nm,检测波长:495 nm;进样量 20 μL;流速:1 mL·min⁻¹;柱温:35 °C.配制浓度范围为 0.05~5 mg·L⁻¹混合标准溶液,样品衍生化后供 HPLC 测定,并绘制标准曲线,可决系数 R²均大于 0.999.采用加标法测定回收率和检测限,在 0.5~10 mg·kg⁻¹添加浓度下回收率为 86.5%~94.6%,变异系数小于 6.4%,检测限为 1.0~2.3 μg·kg⁻¹.

3 结果与分析(Result and analysis)

3.1 磺胺类药物在土壤中的形态转化

3.1.1 土壤中的磺胺类药物形态随时间的变化 土壤中磺胺类药物的形态可分为 3 种:水溶态、有机溶剂提取态和结合态.由图 1 可知,在 T-CK 和 T-ARE 中,2 种磺胺类药物水溶态所占比例均较低,仅为 0.6%~7.3%.SD 水溶态所占比例随培养时间延长呈减小趋势(10 mg·kg⁻¹浓度除外).例如,在浓度为 5 mg·kg⁻¹T-CK 中,SD 水溶态在 7、14、28、42 d 和 63 d 时所占比例分别为 4.6%、4.8%、2.2%、1.0%和 1.7%;在同一浓度 T-ARE 中则分别为 2.9%、2.7%、3.2%、2.3%和 1.9%.一方面可能由于水溶态较易被微生物所利用,在土壤中降解速率快,另一方面可能由于水溶态被土壤粘土矿物吸附或与有机质通过螯合作用等发生形态转化(Lertpaitoonpan *et al.*,2009),因此,水溶态所占比例呈下降趋势.SMZ 水溶态所占比例随培养时间变化趋势不明显.

由图 2 可知,有机溶剂提取态所占比例较大,在 86.5%~98.5%之间,是 SD 和 SMZ 在土壤中的主要

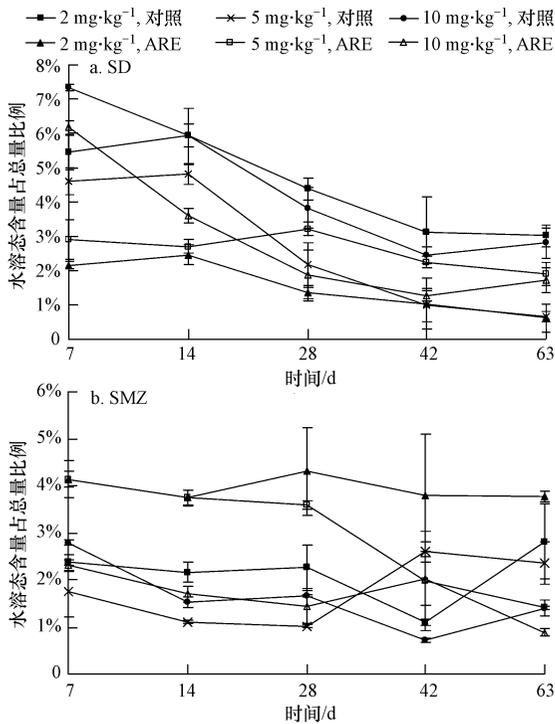


图 1 不同土壤中水溶态所占比例随时间的变化

Fig.1 Proportion of water soluble residues in different soils with the time

存在形态.由于 SD 和 SMZ 是极性疏水性物质,在甲醇等有机溶剂中的溶解度较大,这可能是其含量占总量比例较大的原因之一.SMZ 有机溶剂提取态所占比例随培养时间延长呈下降趋势(10 mg·kg⁻¹ 浓度除外).例如,在浓度为 2 mg·kg⁻¹ T-CK 中,SMZ 有机溶剂提取态在 7、14、28、42 d 和 63 d 所占比例分别为 96.4%、94.5%、93.8%、94.7%和 91.2%;在同一浓度 T-ARE 中则分别为 92.7%、90.7%、86.9%、86.5%和 91.2%.这可能是由于随着降解的发生,SMZ 有机溶剂提取态转化为其它形态,或直接被降解,因此,其比例随培养时间延长呈下降趋势.SD 有机溶剂提取态所占比例随培养时间变化趋势不明显.

由图 3 可知,结合态所占比例较小,在 0.1%~12.5%之间,且随培养时间延长呈增加趋势.例如,在 SD 浓度为 10 mg·kg⁻¹ T-CK 中,在各取样期其结合态含量分别占总量的 0.3%、1.2%、1.6%、2.0%和 5.6%.这可能是由于磺胺类药物与土壤组分间作用力随时间增加而增强,从而降低了污染物的生物有效性,增加了土壤中结合态的量.结合态的形成一方面是由于污染物吸附在土壤粘土矿物颗粒上,继而扩散至土壤空间结构(如微孔)中或被土壤矿物晶

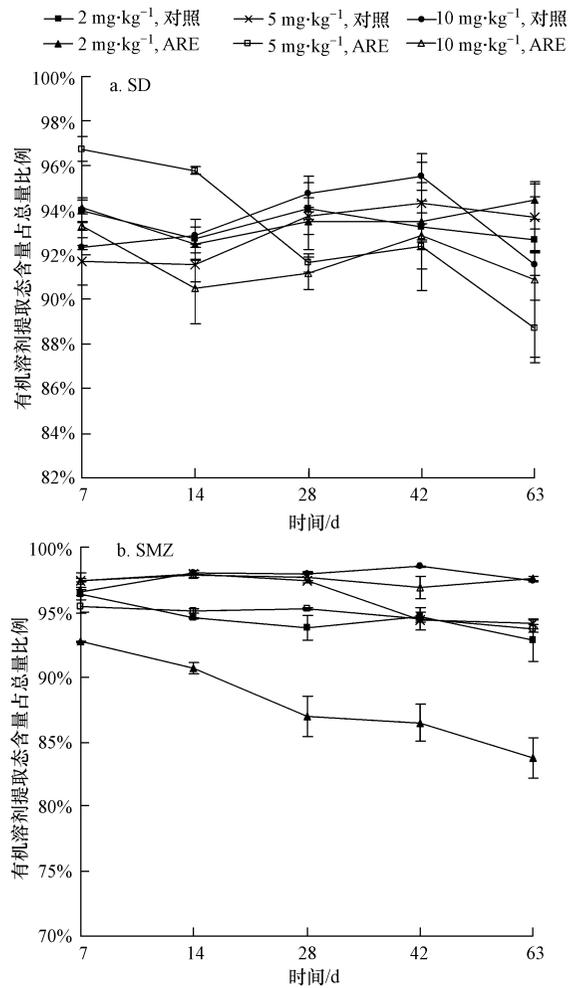


图 2 不同土壤中有有机溶剂提取态所占比例随时间的变化

Fig.2 Proportion of organic solvent extractable residues in different soils with the time

格所捕获 (Nam *et al.*, 1998);另一方面由于土壤有机质主要结构单元包括芳香杂环、氨基酸、多糖、蛋白质等,含有大量官能团包括羧酸、酚类和酯类等 (Gevao *et al.*, 2000),吸附在土壤中的污染物与有机质通过共价键、表面配位螯合等作用形成结合态 (曾跃春等, 2009).在中性或 pH 较高的条件下,磺胺类药物会以阴离子形式出现,如在中性条件下,超过 50% 的 SD ($pK_{a2} = 6.5$) 去质子化以阴离子形式存在,通过离子键等作用与腐殖质中的羧基、酚羟基发生作用形成结合态 (Gevao *et al.*, 2000).另外,微生物也可能是导致结合态形成的原因之一.张连仲 (1986) 研究溴氰菊酯在土壤中结合残留态形成的过程中发现,好气条件下,溴氰菊酯结合态量随时间增加而增加,土壤中细菌和放线菌总量增加了 3 倍,而对照中细菌和放线菌总量基本保持不变,说明某些细菌和放线菌在有机物结合态形成的过

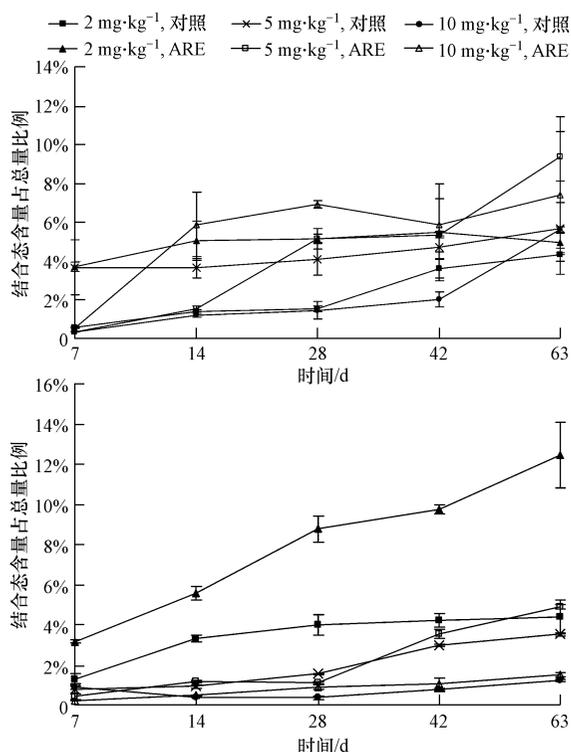


图3 不同土壤中结合态所占比例随时间的变化

Fig.3 Proportion of bound residues in different soils with the time

程中起了积极作用。

另外,在 T-ARE 中,SD 结合态形成量大于 SMZ ($p < 0.05$)。例如,在 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度作用下,63 d 时 SMZ 结合态含量为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,SD 结合态含量为 $0.146 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,约是 SMZ 结合态含量的 5.8 倍。这可能是因为 SD 与土壤有机质或粘土矿物的结合能力较 SMZ 强。结合表 1,由于结合态不易被降解,SD 结合态形成量高于 SMZ,这可能也是 SMZ 比 SD 降解快的原因之一。

3.1.2 ARE 对土壤中磺胺类药物形态转化的影响

由图 3 可知,2 种磺胺类药物在 T-ARE 中结合态所占比例总体上要高于 T-CK。例如,在 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度作用下,28 d 时 SD 和 SMZ 在 T-CK 中结合态所占比例分别为 1.5% 和 0.4%,而在 T-ARE 中结合态所占比例分别为 6.9% 和 0.9%。T-ARE 中 SD 和 SMZ 结合态所占比例约是 T-CK 的 1~7 倍。大量研究表明,化合物易吸附于土壤有机质中,土壤有机质含量增加可以增大化合物在土壤中的吸附量,有利于结合态的形成(郭欣妍等,2013;孔晶晶等,2008)。ARE 包含多种糖类和氨基酸等物质,在土壤中添加 ARE,增加了土壤有机质含量,导致土壤理化性质发生变化,化合物吸附在土壤颗粒或有机

质中的作用力增强,有利于结合态的形成。外源有机物的重复施用也会增加土壤中结合态的形成(Samuel and Pillai,1991),由于 ARE 的添加是每天进行的,这也可能是污染物在 T-ARE 中形成结合态较多的原因之一。

ARE 的添加也会影响 SD 和 SMZ 水溶态及有机溶剂提取态的转化。由图 1 可知,T-CK SD 水溶态所占比例总体上大于 T-ARE。在 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度作用下,63 d 时 T-CK SD 水溶态所占比例为 4.5%,而 T-ARE 仅为 0.6%。这可能是由于土壤微生物对磺胺类药物的降解首先利用的是易于降解的水溶态,ARE 的添加提高了土壤中微生物的活性,增强了对磺胺类药物的降解能力。因此,T-ARE 微生物对水溶态的利用率要高于 T-CK,从而导致 T-CK 水溶态所占比例较 T-ARE 高。同时也可能是由于土壤中水溶态磺胺类药物易于被 ARE 吸附向其他形态发生转化。SD 和 SMZ 有机溶剂提取态的含量较高,性质也相对稳定,受 ARE 的影响较小。

3.2 磺胺类药物在土壤中的降解性

3.2.1 磺胺类药物在土壤中残留量随时间的变化

T-ARE 和 T-CK SD 和 SMZ 的降解情况如图 4 所示。由图 4 可知,在试验条件下,2 种磺胺类药物在 T-ARE 和 T-CK 中的降解均较明显,且规律相似,其残留浓度均随时间的增加而降低。在同一时间和浓度下,SD 和 SMZ 在 T-ARE 中的残留量低于 T-CK。浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ T-CK,SD 在 63 d 时的浓度仅为 $0.347 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降解率可达 83.2%;而浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ T-ARE,SD 在 63d 时的浓度仅为 $0.211 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降解率达到 89.4%。这可能是由于进入土壤中的磺胺类药物发生可逆转化如乙酰化作用或生物降解等造成在土壤中的残留量减少。

3.2.2 磺胺类药物在土壤中的降解动力学 采用一级动力学方程(李松林等,2009)描述磺胺类药物在不同土壤中的降解,即:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

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

式中, C 为 t 时刻土壤中磺胺类药物浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_0 为起始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为降解时间 (d); k 为降解速率常数 (d^{-1}); $t_{1/2}$ 为半衰期 (d)。拟合参数见表 1。

由表 1 可知,2 种磺胺类药物在土壤中的降解速率常数为 $0.0218 \sim 0.0495 \text{ d}^{-1}$,半衰期为 $14.0 \sim$

31.8 d,可决系数为 0.9273~0.9963,这与先前相关文献报道结果一致(10~30 d)(Wang *et al.*, 2006; Kay *et al.*, 2004).在同一浓度下,SD 和 SMZ 在 T-ARE 中降解速率大于 T-CK.2mg·kg⁻¹浓度下,在 T-ARE 中 SD 降解速率常数为 0.0343 d⁻¹;而在 T-CK

中仅为 0.0277 d⁻¹.这可能是由于 ARE 富含葡萄糖、蔗糖等多种有机物,ARE 的添加增加了土壤中有机质含量,改变了土壤的理化性质,创造出更适宜微生物生存的土壤条件,从而进一步促进了微生物的生长繁殖活动,提高了微生物的降解能力.

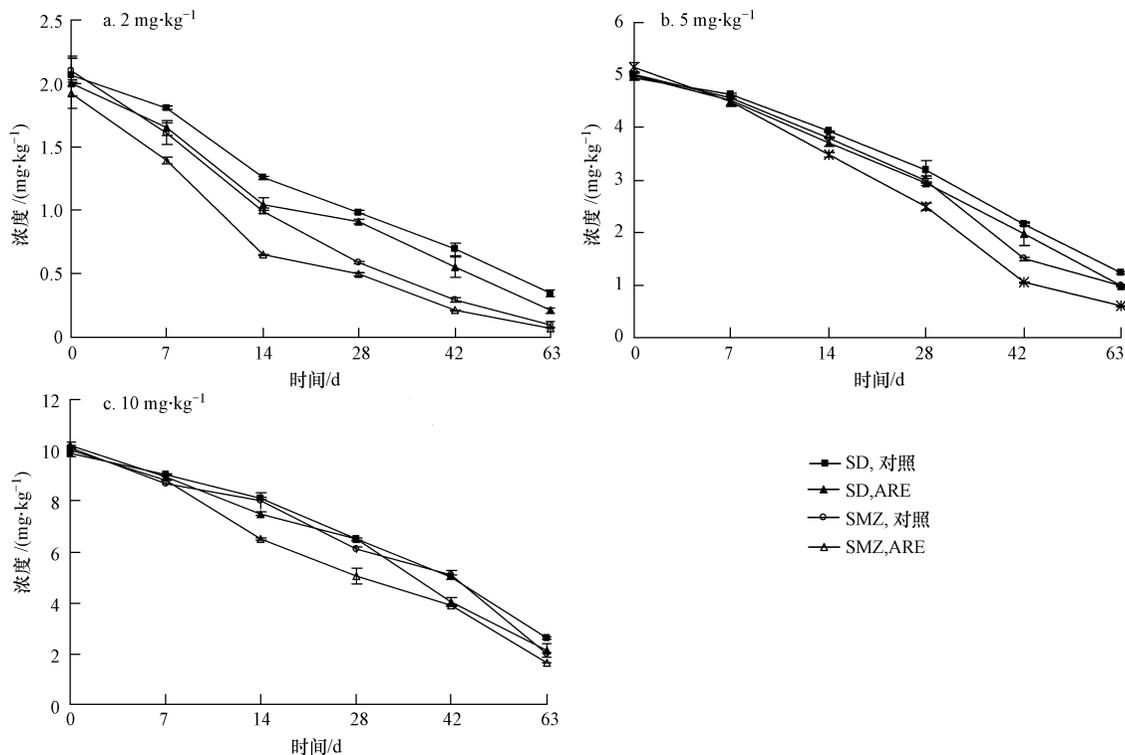


图 4 SD 和 SMZ 在土壤中残留量随时间的变化

Fig.4 Temporal variation of residual concentration of SD and SMZ in soils

表 1 一级动力学方程的拟合特性参数

Table 1 Degradation parameters fitted by first-order kinetics

药品	处理	添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	降解速率 常数/d ⁻¹	可决系数 R ²	半衰期/d
SD	对照	2	0.0277	0.9851	25.0
		5	0.0234	0.9883	29.6
		10	0.0218	0.9704	31.8
	ARE	2	0.0343	0.9645	20.2
		5	0.0268	0.9843	25.9
		10	0.0254	0.9722	27.3
SMZ	对照	2	0.0483	0.9963	14.3
		5	0.0283	0.9727	24.5
		10	0.0254	0.9273	27.3
	ARE	2	0.0495	0.9765	14.0
		5	0.0373	0.9785	18.6
		10	0.0279	0.9675	24.8

由表 1 还可以看出,低浓度作用下的降解速率大于高浓度.T-CK SD 浓度为 2、5、10 mg·kg⁻¹时的降

解速率常数分别为 0.0277、0.0234、0.0218 d⁻¹; T-ARE 亦表现出相同趋势,这与 Hallingsen 等(2003)的研究结果一致,说明初始浓度会影响有机污染物的降解,初始浓度越高,降解速率越小,半衰期越长.这可能是由于磺胺类药物本身就是一类杀菌剂,在高浓度作用下,对土壤中降解性微生物有强烈地抑制或致死作用,能显著改变环境中微生物活性和呼吸作用等群落功能,进而降低了土壤中微生物对污染物的固化或降解能力,导致高浓度下磺胺类药物的降解率降低(王燕等,2012).

通过比较 2 种磺胺类药物的降解速率常数可知,其在土壤中的降解速率大小顺序为:SMZ>SD.这可能与药物抑菌强弱有关,SD 的抑菌作用较强(Jesús García-Galón and Silvia Díaz-Cruz, 2008),对土壤中降解性微生物产生的毒害作用大,微生物降解作用较弱.此外,有研究表明,SMZ 在有自然光敏剂存在的条件下可由自然光照引发光化学降解,这

也可能是 SMZ 降解速率较大的原因之一 (Baran *et al.*, 2011).

由图 4 和表 1 可以看出,磺胺类药物的降解呈先快后慢两个阶段,这与 Beulke 和 Brown (2001) 和 Boxall 等 (2003) 等描述的降解趋势相似. 第一个阶段是快速吸附降解阶段,吸附是化合物在土壤环境中迁移和转化的重要过程,大部分磺胺类药物被土壤有机质或矿物质所吸附,发生微生物或光降解作用,因而降解速率较快 (Lertpaitoonpan *et al.*, 2009). 第二个阶段缓慢低速降解阶段,由于磺胺类药物发挥其抑菌作用造成微生物数量的减少和活性的降低,导致其降解能力下降. 此外,在磺胺类药物长时间作用下,土壤微生物对污染物可能产生一定的抗性,因此,降解后期的降解速率维持在一定的水平. 从形态方面考虑,由于结合态的形成进入成熟阶段,水溶态、有机溶剂提取态和结合态之间的转化达到平衡状态,导致后期降解速率较缓慢.

4 结论 (Conclusions)

1) SD 和 SMZ 在土壤中水溶态和结合态所占比例较小,有机溶剂提取态是其主要的存在形态.

2) ARE 的添加有利于土壤中 SD 和 SMZ 结合态形成,对水溶态和有机溶剂提取态影响较小.

3) SD 在土壤中的降解速率小于 SMZ,而结合态形成量高于 SMZ.

4) SD 和 SMZ 在土壤中的降解遵循相似规律,降解过程先快后慢,且在 T-ARE 中的降解速率大于 T-CK.

责任作者简介: 金彩霞 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境化学、生态毒理学, E-mail: heartjin0509@aliyun.com.

参考文献 (References):

Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, *et al.* 2011. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 196: 1-15

Beulke S, Brown C D. 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 33(6): 558-564

Boxall A B A, Kolpin D W, Halling-Sørensen B, *et al.* 2003. Peer reviewed: Are veterinary medicines causing environmental risks? [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(15): 286A-294A

Dec J, Haider K, Rangaswamy V, *et al.* 1997. Formation of soil-bound residues of cyprodinil and their plant uptake [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(2): 514-520

Doyle R C, Kaufman D D, Burt G W. 1978. Effect of dairy manure and

sludge on ¹⁴C-pesticide degradation in soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26(4): 987-989

Fuhr F, Mittelstaedt W. 1980. Plant experiments on the bioavailability of unextracted [carbonyl-¹⁴C] methabenzthiazuron residues from soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(1): 122-125

Gevao B, Semple K T, Jones K C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review [J]. *Environmental Pollution*, 108(1): 3-14

郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 2013. 5 种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性 [J]. *环境科学学报*, 33(11): 3083-3091

Jesús García-Galán M, Silvia Díaz-Cruz M. 2008. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11): 1008-1022

Joner E J, Corgié S C, Amellal N, *et al.* 2002. Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated rhizosphere [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(6): 859-864

Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. 2004. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(5): 1136-1144

Kümmerer K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment-a review-Part I [J]. *Chemosphere*, 75(4): 417-434

Khan S U, Ivarson K C. 1981. Microbiological release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29(6): 1301-1303

孔晶晶, 裴志国, 温蓓, 等. 2008. 磺胺嘧啶和磺胺噻唑在土壤中的吸附行为 [J]. *环境化学*, 27(6): 736-740

Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. 2009. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 76(4): 558-564

李松林, 周亚平, 刘俊吉. 2009. 物理化学 (第 5 版) [M]. 北京: 高等教育出版社. 516-518

McArdell C S, Molnar E, Suter M J F, *et al.* 2003. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(24): 5479-5486

Mordaunt C J, Gevao B, Jones K C, *et al.* 2005. Formation of non-extractable pesticide residues: observations on compound differences, measurement and regulatory issues [J]. *Environmental Pollution*, 133(1): 25-34

Nam K, Chung N, Alexander M. 1998. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene [J]. *Environmental Science & Technology*, 32(23): 3785-3788

Samuel T, Pillai M K K. 1991. Impact of repeated application on the binding and persistence of ¹⁴C-DDT and ¹⁴C-HCH in a tropical soil [J]. *Environmental Pollution*, 74(3): 205-216

Sorensen H, Sengelev G, Ingerslev F, *et al.* 2003. Reduced antimicrobial potencies of oxytetracycline, tylosin, sulfadiazin, streptomycin, ciprofloxacin, and olaquinox due to environmental processes [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44(1): 7-16

Wang Q Q, Guo M X, Yates S R. 2006. Degradation kinetics of manure-derived sulfadimethoxine in amended soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(1): 157-163

王燕, 宋剑, 李芳柏. 2012. 磺胺嘧啶对土壤氮矿化及相关微生物参数的影响 [J]. *土壤*, 44(5): 782-787

曾跃春, 高彦征, 凌婉婷, 等. 2009. 土壤中有机污染物的形态及植物可利用性 [J]. *土壤通报*, 40(6): 1479-1484

张连仲. 1986. 溴氰菊酯的结合残留 [J]. *环境化学*, 5(4): 19-27