环境科学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.3
第40卷 第3期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 40 卷 第 3 期
2019 年 3 月 15 日

目 次

万方知库
Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第 40 卷 第 3 期 2019 年 3 月
Vol. 40, No. 3 Mar., 2019

4 种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去除及机制

王大鹏[1,2], 张娴[1*], 颜昌宙[1]
(1. 中国科学院城市环境研究所, 城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 乙酰化代谢物是磺胺类药物的重要代谢产物. 为研究 4 种常见磺胺类药物及其乙酰化代谢物在污水厂中的去除机制, 根据污水停留时间采集厦门某 A^2/O 型工艺污水厂不同处理单元的污水和污泥样品, 采用固相萃取-高效液相色谱串联质谱法检测目标化合物. 结果显示, 8 种目标物中有 6 种在水体中被检测出, 污泥中有 5 种目标物被检测出. 计算总去除率及各个处理单元间的去除率, 结果表明, 磺胺二甲基嘧啶在污水厂中总去除率几乎为 0, 而其他 5 种化合物都有不同程度的去除, 但不同目标物在各处理单元的去除率不同. 利用质量平衡, 分析各物质可能的去除机制, 磺胺二甲基嘧啶可能去除机制为污泥吸附, 磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶和磺胺甲噁唑可能的去除机制均为生物降解.

关键词: 磺胺类药物; 乙酰化代谢物; 去除率; 污水处理厂(WWTPs); 质量平衡
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)03-1347-06 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201804094

Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant

WANG Da-peng[1,2], ZHANG Xian[1*], YAN Chang-zhou[1]
(1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Acetyl metabolites are the major metabolites of sulfonamides. In order to investigate the removal mechanism of four commonly used sulfonamides and their metabolites in wastewater treatment plants, sulfonamides and their corresponding acetyl metabolites in wastewater and sludge in a wastewater treatment plant equipped with A^2/O in Xiamen City were sampled. Sample selection was based on the hydraulic retention time. Solid phase extraction followed by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was applied to analyze the target compounds. Results showed that six out of eight of the target compounds were detected in the wastewater, while five were detected in the sludge. Based on the removal efficiencies overall and of the different compartments, the concentration of sulfamethazine was almost unchanged during wastewater treatment plant (WWTP) processes, the other sulfonamides were removed with different removal efficiencies. Removal efficiencies varied for every compartment. The potential removal pathways were analyzed based on the mass balance of the target compounds. The removal pathway of sulfamethazine was sludge adsorption, while the potential removal mechanism of sulfamerazine, sulfadiazine, and sulfamethoxazole was biodegradation.

Key words: sulfonamides; acetyl metabolites; removal efficiency; wastewater treatment plants (WWTPs); mass balance

我国是抗生素生产和使用大国, 2013 年我国抗生素生产及使用量分别为 24.8 万 t 及 16.2 万 t[1]. 磺胺类药物(sulfonamide, SAs)是一种常用的抗生素, 具有对氨基苯磺酰胺的结构, 主要用于预防和治疗细菌感染疾病[2]. 进入人体及动物体的磺胺类药物不能完全吸收, 大部分以原型及其代谢物随尿液及粪便排出体外[3]进入污水处理厂(wastewater treatment plants, WWTPs), 污水处理厂是城市污水的重要受纳体, 但是目前的污水厂很难有效地去除磺胺类等抗生素药物[4,5]. 过量使用磺胺类药物会导致其在水环境中大量残留, 水环境中的磺胺类药物在国内外被广泛检出[6,7], 不能完全去除的磺胺类药物随污水处理厂出水排入自然水体中[8], 导致磺胺类药物在水生生物体内累积, 危害其健康. 除此之外, 磺胺类药物的滥用可能会引起耐药性, 对生态环境和人类造成危害[9,10]. 乙酰化代谢物是磺胺类药物的主要代谢产物[11,12], 乙酰化代谢物在尿中溶解度低, 析出结晶后增加了对肾脏的毒性[13]. 目前国内虽然有乙酰化代谢物的相关研究,但大多数研究者都是研究其在动物源性食品[14~16]以及血清样品[17]中的含量, 在环境中的含量研究目前尚处于起步阶段.

由于某些抗生素会在污泥相中吸附, 水相的去除率并不能准确地反映抗生素的去除情况, 质量平衡分析是一种有效地研究抗生素在环境中的归趋及其对环境的质量负荷的方法[18,19]. Yan 等[20]研究

收稿日期: 2018-04-12; **修订日期**: 2018-09-18
基金项目: 国际科技合作项目(2011DFB91710)
作者简介: 王大鹏(1989~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为新兴污染物的检测与分析, E-mail: dpwang@iue.ac.cn
* 通信作者, E-mail: xzhang@iue.ac.cn

了包括磺胺类药物在内的 21 种医药活性物质在某污水处理厂中的质量平衡，发现大部分药物在污水厂的主要去除途径是生物降解，少部分是污泥吸附作用. 综上，研究环境中乙酰化代谢物含量，计算质量平衡，分析其与母体化合物相互转化规律及可能的降解机制，对研究这些化合物在污水处理厂中的环境行为及开展环境风险管理具有重要意义.

本文选取 4 种常见的磺胺类药物及其相应的乙酰化代谢物为研究对象，采用高效液相色谱串联质谱（HPLC-MS/MS）检测其在厦门某污水处理厂中的浓度，探讨了目标物在污水处理厂的分布规律，通过质量平衡分析，考察污水处理厂中磺胺类药物与乙酰化代谢物的转化过程及其可能的去除机制，以期为今后进一步考察磺胺类药物及其代谢物在污水及污泥中的迁移转化提供参考数据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱串联四级杆质谱仪（液相色谱，LC20-AD，日本岛津公司；四级杆质谱仪，3200QTRAP，美国 ABI 公司），配备电喷雾离子源（ESI）；Milli-Q 超纯水仪（美国 Millipore 公司）.

标准品磺胺嘧啶（sulfadiazine，SD，99%）、磺胺甲噁唑（sulfamethoxazole，SMZ，99%）、磺胺甲基嘧啶（sulfamerazine，SM1，99.5%）、磺胺二甲基嘧啶（sulfamethazine，SM2，99.6%）和乙酰化磺胺甲噁唑（Acetyl-sulfamethoxazole，Ac-SMZ，99%）购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司，乙酰化磺胺甲基嘧啶（*N*-acetyl sulfamerazine，Ac-SM1，98%）、乙酰化磺胺嘧啶（*N*-acetyl sulfadiazine，Ac-SD，97%）和乙酰化磺胺二甲基嘧啶（*N*-acetyl sulfamethazine，Ac-SM2，98%）购自加拿大 TRC 公司，同位素标记的内标物 $^{13}C_6$ 磺胺嘧啶（$^{13}C_6$-sulfadiazine，$^{13}C_6$-SD，99.4%）和替代物 $^{13}C_6$ 磺胺甲噁唑（$^{13}C_6$-sulfamethoxazole，$^{13}C_6$-SMZ，99.7%）购自德国 Witega 公司. 本研究使用的有机试剂均为色谱纯，甲醇购自美国 TEDIA 公司，甲酸购自上海阿拉丁试剂公司. 本实验用的超纯水由 Milli-Q 系统提供. SAX 固相萃取小柱（500 mg，6 mL）购自美国 Agilent 公司，Oasis HLB 固相萃取小柱（500 mg，6 mL）购自美国 Waters 公司.

1.2 样品采集

本文选取了厦门某污水处理厂作为研究对象，其污水进水主要来自城市生活污水，总服务面积约 36 km^2，服务人口半径约 20 万人，本文选取该污水处理厂 A^2/O 工艺的二期工程. A^2/O 工艺是目前处理我国城市污水常见的脱氮除磷工艺，其去除污染物机制是利用微生物对污染物的生物降解. 该工艺处理效果稳定可靠，运行管理较简单.

采用 4 L 的棕色玻璃瓶采集污水，根据污水厂各个处理单元的水力停留时间，按照污水处理过程采样，减小不同批次的污水带来的误差. 同时采集污泥样品，污水采样点分别为沉砂池（S1），厌氧进水（S2）、缺氧进水（S3）、好氧进水（S4）、好氧出水（S5）、二沉池出水（S6）和紫外出水（S7）. 污泥采样除了在厌氧、缺氧、好氧区（S2 ~ S5）随污水采样之外，同时采集剩余污泥（S8）及脱水污泥（S9），采样时采集 3 份平行样品. 采集水样后加入硫酸调节至 pH 3.0，低温保存带回实验室并于 48 h 内处理完. 采样时间为 2016 年 8 月. 采样点位如图 1 所示.

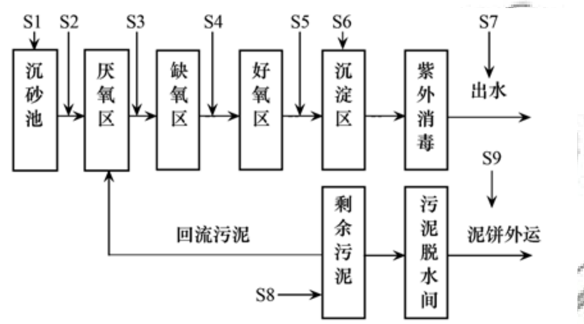


图 1 污水厂采样点位分布示意

Fig. 1 Schematic diagram of the WWTP

1.3 样品前处理及检测

样品前处理与检测方法参照笔者之前开发的方法测定，500 mL 水样用微孔滤膜过滤后用 HLB 固相萃取小柱富集，污泥样品用柠檬酸盐缓冲液萃取，收集萃取液，用 SAX 与 HLB 串联提取与富集，使用 HPLC-MS/MS 测定样品.

1.4 质量控制和质量保证

本文采用 $^{13}C_6$-SD 作为内标，$^{13}C_6$-SMZ 作为替代物. 替代物在萃取前加入到污泥和污水中以监控整个分析过程，加入内标以校正基质效应. 设置 3 份平行控制误差，样品检测时，每隔 10 个样品回测一次标样进行质量控制. 所有的数据都经过严格的质量控制，通过加标测量回收率，本文选取了 2 种浓度，加入 20 $ng \cdot L^{-1}$ 和 100 $ng \cdot L^{-1}$ 混合标准溶液. 污水的回收率为 70.8% ~ 130.6%，污泥的回收率为 88.0% ~ 129.2%. 污水检出限为 0.19 ~ 2.06 $ng \cdot L^{-1}$，污泥检出限为 0.61 ~ 2.31 $ng \cdot g^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 目标化合物在污水处理厂污水和污泥的含量分布

采集并检测厦门市某污水处理厂中污水及污泥

中磺胺类药物及其乙酰化代谢物含量，结果如图 2 所示，8 种化合物在污水中检测出来 6 种，SM1 和 Ac-SD 没有被检测出. 污泥只检测出 5 种目标化合物，Ac-SMZ、SM1 及其代谢物 Ac-SM1 没有被检测出. Li 等[21]研究了两个污水处理厂中磺胺类的浓度，SM2 和 SD 浓度均较低. 在污水进水中 Ac-SMZ 浓度最高，为 109.4 ng·L^{-1}，而在所有的污泥样品中均没有检测到该物质，该结果和 Göbel 等[22]的研究一致，该研究在污泥中加入 100 μg·kg^{-1}含量的 Ac-SMZ，结果导致污泥中的 SMZ 含量增加，但却没有在污泥中检测到，所以 Göbel 推测 Ac-SMZ 会在污泥环境中迅速转化为 SMZ. 本研究中污泥的目标化合物含量较低，Huang 等[23]研究了污泥中几种抗生素的含量，其中磺胺类抗生素在污泥中的含量也较低，SD、SMZ 和 SM2 平均含量分别为 8.7、12.35 和 14.9 ng·g^{-1}.

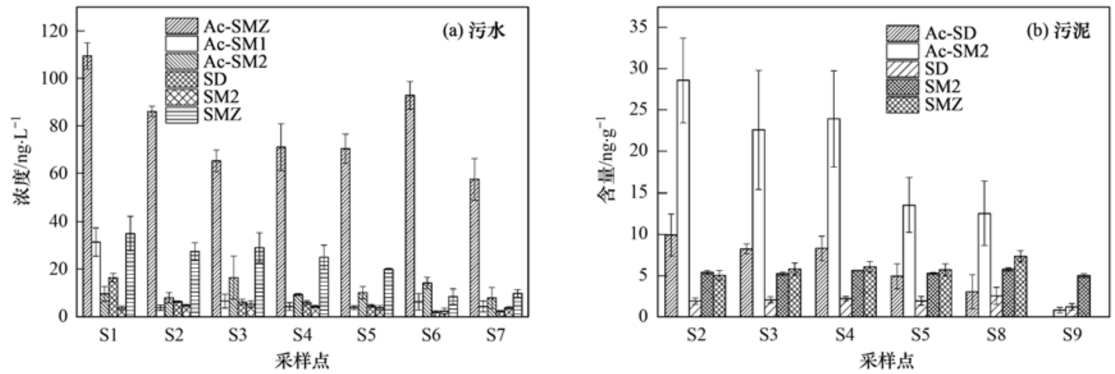


图 2　目标物在污水处理厂污水及污泥中的含量

Fig. 2　Concentrations of target compounds in the wastewater and sludge in the WWTP

由图 2 可以看出，在厌氧进水的磺胺类抗生素及其母体的浓度明显低于进水的目标化合物浓度，这可能是由于从厌氧开始的生化池相比于进水，存在大量污泥，而污泥吸附是磺胺类药物在污水处理厂的主要降解行为之一[24,25].

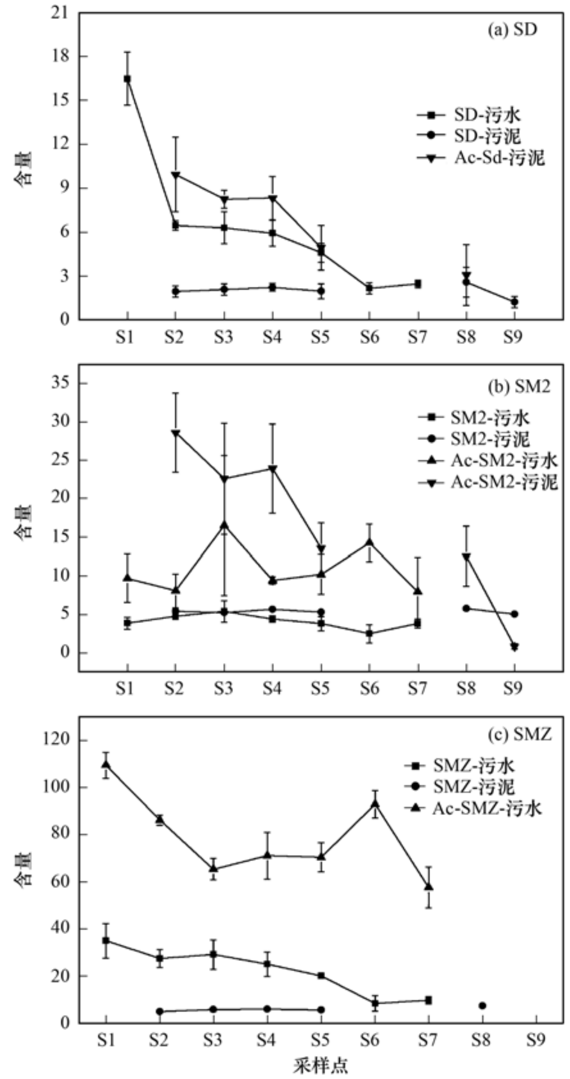
各个磺胺类药物和其相应的乙酰化代谢物在污水与污泥中的含量变化情况如图 3 所示，其中 SM1 由于在污水和污泥中未被检出，故没有列出，可以看出 SD 整体随污水处理厂工艺呈下降趋势，其中 SD 在污水，Ac-SD 在污泥下降趋势较为明显，SD 在污泥中随各个污水处理单元变化基本不明显，Ac-SD 在污水中则未检出. SD 随污水浓度降低明显，而污泥含量基本不变，但其相应的乙酰化代谢物并未显著提高，可能有两种原因，一是 SD 在污水处理过程中转化为其他代谢物，二是 SD 在污水处理过程中产生了微生物降解，使 SD 浓度降低. 而 SM2 在随各污水厂处理单元呈现波动的情况，特别是 Ac-SM2 在污水和污泥中呈现此消彼长的情况，这可能是因为 Ac-SM2 随污水处理厂各处理单元在污泥中不断吸附和解吸，而母体化合物 SM2 在污水和污泥中随处理单元进程变化不明显. SMZ 的含量变化情况整体与 SD 类似.

2.2　目标化合物的去除率

污水及污泥在污水厂各处理单元及整个过程的去除率如图 4 和图 5 所示，去除率的计算公式为：

$$R(\%) = [1 - (c_e/c_i)] \times 100 \qquad (1)$$

式中，$R(\%)$代表某一处理单元的去除率，c_i 表示某一处理单元进水浓度，c_e 表示某一处理单元出水浓度. 污水中磺胺类药物及其乙酰化代谢物的去除率中(图 4)，总去除率除了 SM2 几乎不变之外，其余 5 种均有不同程度的去除，Ac-SM1 和 SD 去除效果明显，分别为 86.1% 和 85.2%，SMZ 也有较高的去除(71.9%). Li 等[26]的研究发现 SD 和 SMZ 在城市污水处理厂中具有较高的去除率，其研究香港两个污水处理厂的去除率，其中，一个污水厂中 SD 和 SMZ 的去除率为 72.8% 和 68.2%，另一个污水厂 SMZ 去除率高达 95.7%，而 SD 未检出. 而对于不同的处理单元，污水在初沉池去除效果明显，这可能是由于进入生化池段，存在大量污泥，目标物在污泥中发生快速吸附作用. 二沉池阶段的去除率，磺胺类母体化合物为正去除，乙酰化代谢物为负去除，推测该阶段的母体化合物转化为乙酰化代谢物. 而在紫外阶段则和二沉池情况相反，母体化合物出现负去除，这可能是化合物结合体结构在紫外条件下发生改变形成自由体，使得基质中的物质间的相互作用发生改变，从而导致更多的目标物被检出[27]. 而对于污泥中目标化合物的去除率(图 5)，总体来说，Ac-SD 和 SMZ 的去除率都是 100%，Ac-SM2 也有较高的去除率，高达 97.2%，SM2 去除效果最差，为 7.3%. 在各处理单元中，脱水造成的目标物去除率是最高的，其次是在好氧区.



污泥中物质的单位:ng·g⁻¹; 污水中物质的单位:ng·L⁻¹

图3 母体化合物与乙酰化代谢物在污水过程的转化

Fig. 3 Transformation of parent compounds and their acetyl metabolites during WWTP treatment

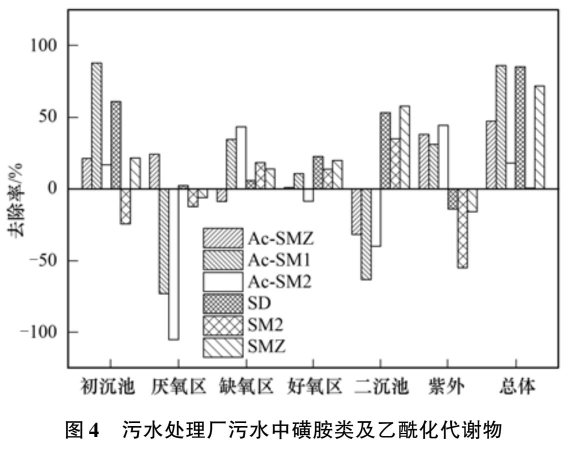


图4 污水处理厂污水中磺胺类及乙酰化代谢物在各个处理单元及总体的去除率

Fig. 4 Removal efficiency of target compounds in wastewater for different compartments and overall process in the WWTP

2.3 目标物在污水处理厂可能的去除机制

通过质量平衡分析可以更好地了解磺胺类药物

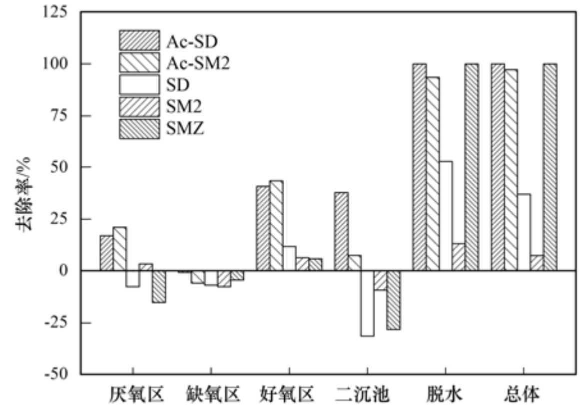


图5 污水处理厂污泥中磺胺类及乙酰化代谢物在各个处理单元及总体的去除率

Fig. 5 Removal efficiency of target compounds in sludge of different compartments and in overall process in the WWTP

及其代谢物在污水处理厂中可能的去除机制. 质量平衡分析通过日质量流量与损失计算, 按以下公式计算:

$$M_i = Q_w \times C_i \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$M_e = Q_w \times C_e \times 10^{-6} \tag{3}$$

$$M_s = Q_s \times C_s \times 10^{-3} \tag{4}$$

$$M_l = M_i - M_e - M_s \tag{5}$$

$$M_{l率} = M_l / M_i \tag{6}$$

式中, M_i、M_e、M_s 分别代表进水、出水、污泥的日质量流量($g \cdot d^{-1}$), C_i、C_e、C_s 分别代表进水($ng \cdot L^{-1}$)、出水($ng \cdot L^{-1}$)和剩余污泥($ng \cdot g^{-1}$)的目标物含量, Q_w 和 Q_s 分别代表污水和污泥的日流量, 采样期间平均污水和剩余污泥日流量分别为 3 万$m^3 \cdot d^{-1}$和 3.9 $t \cdot d^{-1}$. M_l 和 $M_{l率}$分别为质量流量损失和质量流量损失率. 计算目标化合物的质量流量及损失, 结果如表 1 所示.

由表 1 可以得知, 磺胺类化合物的污水质量流量高于污泥质量流量, 这可能是由于磺胺类药物的辛醇/水分配系数(K_{OW})较低, 水溶性较强, 更容易溶解到水相当中, 而污泥相的吸附较差. 此外, 除了 SM2 之外, 目标物均出现一定程度的质量损失, 即在污水处理过程中产生了生物降解或转化. 例如 SMZ 及其乙酰化代谢物 Ac-SMZ 在污水处理过程中的总体质量损失分别为 69.2% 和 47.3%, 说明 SMZ 在污水厂中的主要去除机制是生物降解, 这与前文通过图 3 的推测一致, 而 SM2 及其乙酰化代谢物 Ac-SM2 在污水处理过程中的总体质量损失分别为 -19.1% 和 1.2%, Ac-SM2 的质量损失接近零, 而 SM2 的质量损失出现负值, 这说明 SM2 在污水处理过程中的去除机制基本没有生物降解, 同时, SM2 和 Ac-SM2 的污泥质量流量占进水质量流量的 19.1% 和 16.9%, 而 SD 和 SMZ 的这一占比分别为

2.0% 和 2.8%，其余化合物则为零，这说明 SM2 在污水处理过程的可能去除机制为污泥吸附，而出现负值的原因可能是其他代谢物转化为母体化合物. SD 与 SM1 的去除机制则与 SMZ 一致，在本研究中主要为生物降解. 这与高俊红等[28]的研究结果相似，其研究了兰州污水厂中 9 种磺胺类分布特征，并通过质量平衡分析，发现生物转化或降解是其主要的去除机制.

表 1　目标物的质量流量及质量平衡

Table 1　Mass load and mass balance of target compounds

化合物	M_i/g·d^{-1}	M_e/g·d^{-1}	M_s/g·d^{-1}	M_l/g·d^{-1}	$M_{l率}$/%
Ac-SMZ	3.282	1.728	0	1.554	47.3
Ac-SM1	0.944	0.131	0	0.813	86.1
Ac-SM2	0.290	0.238	0.049	0.004	1.2
SD	0.495	0.073	0.010	0.411	83.2
SM2	0.115	0.114	0.022	-0.022	-19.1
SMZ	1.05	0.295	0.029	0.726	69.2

3　结论

（1）使用 HPLC-MS/MS 检测厦门某 A^2/O 型污水厂中的 4 种磺胺类及其相应的乙酰化代谢物的浓度，8 种目标物中有 6 种在水体中被检测出，污泥中有 5 种目标物被检测出，与其他污水处理厂相比处于一个正常水平，Ac-SMZ 在污泥中会迅速转化为 SMZ.

（2）磺胺类及其相应的乙酰化代谢物在污水处理厂各处理单元的去除率，除了 SM2 总去除率基本为 0 之外，其余 5 种化合物均有不同程度的去除.

（3）SM2 在污水处理厂中的主要去除机制是污泥吸附，SD、SM1、SMZ 在污水处理厂中的主要去除机制是生物降解.

参考文献：

[1] 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.

[2] 金磊，姜蕾，韩琪，等. 华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价[J]. 环境科学，2016，**37**(7)：2515-2521.
Jin L, Jiang L, Han Q, *et al*. Distribution characteristics and health risk assessment of thirteen sulfonamides antibiotics in a drinking water source in East China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2515-2521.

[3] Lertpaitoonpan 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.

[4] 甘秀梅，严清，高旭，等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学，2014，**35**(5)：1817-1823.
Gan X M, Yan Q, Gao X, *et al*. Occurrence and fate of typical antibiotics in a wastewater treatment plant in southwest China [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1817-1823.

[5] 柴玉峰，张玉秀，陈梅雪，等. 冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除[J]. 环境科学，2018，**39**(6)：2724-2731.
Chai Y F, Zhang Y X, Chen M X, *et al*. Distribution and treatment of antibiotics in typical WWTPs in small towns in China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2724-2731.

[6] 张晓娇，柏杨巍，张远，等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学，2017，**38**(11)：4553-4561.
Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al*. Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe river basin, China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4553-4561.

[7] Hossain A, Nakamichi S, Habibullah-Al-Mamun M, *et al*. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals in river surface water of Bangladesh[J]. Environmental Research, 2018, **165**: 258-266.

[8] Sun Q, Lv M, Hu A Y, *et al*. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **277**: 69-75.

[9] Martinez J L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(11): 2893-2902.

[10] Xu J, Xu Y, Wang H M, *et al*. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river[J]. Chemosphere, 2015, **119**: 1379-1385.

[11] Zonaras V, Tyrpenou A, Alexis M, *et al*. Determination of sulfadiazine, trimethoprim, and N^4-acetyl-sulfadiazine in fish muscle plus skin by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. Withdrawal-time calculation after in-feed administration in gilthead sea bream (*Sparus aurata* L.) fed two different diets [J]. Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 2016, **39**(5): 504-513.

[12] Andriamalala A, Vieublé-Gonod L, Dumeny V, *et al*. Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products[J]. Chemosphere, 2018, **191**: 607-615.

[13] Kishida K, Furusawa N. Application of shielded column liquid chromatography for determination of sulfamonomethoxine, sulfadimethoxine, and their N_4-acetyl metabolites in milk[J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1028**(1): 175-177.

[14] 刘思思，杜鹃，陈景文，等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱-串联质谱联用测定莱州湾海水养殖区野生鱼肌肉中 19 种抗生素及 2 种磺胺代谢产物残留[J]. 色谱，2014，**32**(12)：1320-1325.
Liu S S, Du J, Chen J W, *et al*. Determination of 19 antibiotic and 2 sulfonamide metabolite residues in wild fish muscle in

mariculture areas of Laizhou Bay using accelerated solvent extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, **32**(12): 1320-1325.

[15] Meng Z, Shi Z H, Liang S X, *et al*. Residues investigation of fluoroquinolones and sulphonamides and their metabolites in bovine milk by quantification and confirmation using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2015, **174**: 597-605.

[16] Li H, Sun H W, Zhang J X, *et al*. Highly sensitive and simultaneous determination of sixteen sulphonamide antibiotics, four acetyled metabolites and trimethoprim in meat by rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Control, 2013, **31**(2): 359-365.

[17] Zhang Y, Zhou W E, Li S H, *et al*. A simple, accurate, time-saving and green method for the determination of 15 sulfonamides and metabolites in serum samples by ultra-high performance supercritical fluid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2016, **1432**: 132-139.

[18] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, *et al*. Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China [J]. Water Research, 2017, **123**: 655-667.

[19] Petrie B, McAdam E J, Lester J N, *et al*. Obtaining process mass balances of pharmaceuticals and triclosan to determine their fate during wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2014, **497-498**: 553-560.

[20] Yan Q, Gao X, Huang L, *et al*. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: mass balance analysis and consumption back-calculated model [J]. Chemosphere, 2014, **99**: 160-170.

[21] Li J N, Cheng W X, Xu L K, *et al*. Occurrence and removal of antibiotics and the corresponding resistance genes in wastewater treatment plants: effluents' influence to downstream water environment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(7): 6826-6835.

[22] Göbel 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.

[23] Huang Y J, Cheng M M, Li W H, *et al*. Simultaneous extraction of four classes of antibiotics in soil, manure and sewage sludge and analysis by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with the isotope-labelled internal standard method[J]. Analytical Methods, 2013, **5**(15): 3721-3731.

[24] Yang S F, Lin C F, Lin A Y C, *et al*. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions[J]. Water Research, 2011, **45**(11): 3389-3397.

[25] García Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Removal of sulfonamide antibiotics upon conventional activated sludge and advanced membrane bioreactor treatment [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, **404**(5): 1505-1515.

[26] Li B, Zhang T, Xu Z Y, *et al*. Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, **645**(1-2): 64-72.

[27] 周海东, 黄霞, 文湘华. 城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展 [J]. 环境工程学报, 2007, **1**(12): 1-9.
Zhou H D, Huang X, Wen X H. Progress of the studies on occurrence and fate of new emerging micro-pollutants-PPCPs in municipal wastewaters [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, **1**(12): 1-9.

[28] 高俊红, 王兆炜, 张涵瑜, 等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2016, **36**(10): 3765-3773.
Gao J H, Wang Z W, Zhang H Y, *et al*. Occurrence and the fate of typical antibiotics in sewage treatment plants in Lanzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(10): 3765-3773.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 3

Mar. 15, 2019

CONTENTS