

学校编码: 10384
学号: 33120121151637

密级_____

廈門大學

硕士学位论文

红树林湿地沉积物对河口水体中典型磺胺
类抗生素锁定能力的比较研究

Comparasion study on the effects of mangrove wetland
sediments on the sequestration of typical sulfonamides from
the estuarine water

张宇

指导教师姓名: 胡宏友 副教授
黄晓佳 教授

专业名称: 环境工程

论文提交日期: 2015年4月

论文答辩时间: 2015年5月

2015年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	IV
缩略语表.....	VII
第一章 绪论	1
1.1 磺胺类抗生素概述.....	1
1.2 土壤/沉积物中磺胺类锁定行为及其影响因素.....	6
1.2.1 锁定行为.....	6
1.2.2 影响因素.....	8
1.3 红树林湿地磺胺类抗生素的污染.....	11
1.3.1 红树林概述.....	11
1.3.2 红树林湿地磺胺类抗生素污染研究进展.....	12
1.4 土壤/沉积物中磺胺类分析方法.....	13
1.4.1 仪器分析方法.....	13
1.4.2 前处理方法.....	14
1.5 研究目的和研究目标.....	15
1.6 研究内容和技术路线.....	16
第二章 基于 SCSE-HPLC-MS/MS 的潮滩间隙水和沉积物痕量磺胺类 抗生素检测方法的研究及应用评估	18
2.1 引言.....	18
2.2 材料与方法.....	19
2.2.1 间隙水和沉积物中 SAs 提取及分析流程.....	19
2.2.2 SCSE 制备及萃取优化条件设计.....	20
2.2.3 仪器和试剂.....	21
2.2.4 标准溶液的配制.....	22
2.2.5 仪器条件.....	22
2.2.6 SCSE 制备与组装.....	24

2.2.7 沉积物磺胺类残留萃取步骤.....	25
2.2.8 潮滩间隙水萃取步骤.....	27
2.3 结果与讨论.....	27
2.3.1 SCSE 最优萃取条件.....	27
2.3.2 方法验证.....	33
2.3.3 回收率实验.....	37
2.4 本章小结.....	37
第三章 不同林龄秋茄红树林沉积物对磺胺类抗生素锁定能力的影响研究.....	41
3.1 引言.....	41
3.2 材料和试剂.....	42
3.2.1 样方区概况.....	42
3.2.2 样方布局及沉积物采样.....	42
3.2.3 沉积物中磺胺类赋存的形态分析.....	44
3.3 数据统计与分析.....	45
3.3.1 分配比计算.....	45
3.3.2 统计分析.....	46
3.4 结果.....	46
3.4.1 沉积物中磺胺类的赋存.....	46
3.4.2 沉积物理化性质及赋存形态浓度.....	53
3.4.3 磺胺类与沉积物理化因子之间的相关性分析.....	56
3.5 讨论.....	60
3.6 小结.....	63
第四章 红树林与不同湿地群落对锁定能力差异的影响研究.....	64
4.1 引言.....	64
4.2 材料和试剂.....	65
4.2.1 采方区概况.....	65
4.2.2 样方布局及沉积物采样.....	65

4.2.3 沉积物中磺胺类赋存的形态分析.....	66
4.2.4 数据统计与分析.....	66
4.3 结果.....	67
4.3.1 不同群落沉积物赋存形态与含量分析.....	67
4.3.2 不同群落各层沉积物理化性质.....	72
4.3.3 不同群落沉积物磺胺类与理化之间的相关性分析.....	77
4.4 讨论.....	79
4.5 小结.....	81
第五章 PCA 和 CCA 对锁定能力与环境因子的相关性分析	82
5.1 数据分析.....	82
5.2 结果.....	82
5.3 讨论.....	85
5.4 小结.....	85
第六章 结论与展望	86
6.1 研究成果与结论.....	86
6.2 创新点.....	87
6.3 不足与展望.....	87
参考文献.....	89
附录.....	103
致谢.....	104

Contents

Abstract(In Chinese).....	I
Abstract(In English).....	错误!未定义书签。
Abbreviations.....	VII
Chapter 1 Preface.....	1
1.1 Introduction to sulfonamides	1
1.2 Sulfonamides sequestracion behavior and influence factor at soil/sediment..	6
1.2.1 Sequestration behavior.....	6
1.2.2 Influence factors.....	8
1.3 Sulfonamides pollution in mangrove	11
1.3.1 Introduction to mangrove.....	11
1.3.2 Research progress of sulfonamides at mangrove wetland	12
1.4 Analysis method of sulfonamides at soil/sediment.....	13
1.4.1 Instrument analysis methods.....	13
1.4.2 Pretreatment method	14
1.5 Research objective	15
1.6 Research content and technical route.....	16
Chapter 2 Detection method study for trace sulfonamides at pore water and sediment base on SCSE-HPLC-MS/MS and application assessment	18
2.1 Introduction.....	18
2.2 Materials and methods	19
2.2.1 Extraction and the analysis process of sulfonamides at pore water and sediment	19
2.2.2 Preparation and extraction condition optimization design for SCSE ...	20
2.2.3 Instruments and reagenst.....	21
2.2.4 Preparation for standard solution	22

2.2.5 Instrument conditions.....	22
2.2.6 Preparation and assemble for SCSE	24
2.2.7 Extraction process for sulfonamides at sediment.....	25
2.2.8 Extraction process for water	27
2.3 Results and discussions.....	27
2.3.1 Optimal extraction condition for SCSE	27
2.3.2 Method validation	33
2.3.3 Recovery experiments.....	37
2.4 Summary	37
Chapter 3 Studies of different ages of <i>K. obovata</i> effect on sequestration of sulfonamides at sediment	41
3.1 Introduction.....	41
3.2 Materials and methods	42
3.2.1 Introduction to study area	42
3.2.2 Site and sampling layout.....	42
3.2.3 Analysis of occurrence fraction of sulfonamides at sediment.....	44
3.3.3 Data statistics and analysis.....	45
3.3.1 Distribution ratio calculation	45
3.3.2 Statistics analysis	46
3.3 Results.....	46
3.3.1 Sulfonamides occurrence at sediment.....	46
3.3.2 Properties of sediment and concentrations of occurrence fraction	53
3.3.3 Correalation analysis between sulfonamides concentration and sediment properties	56
3.4 Discussion.....	60
3.5 Summary	63
Chapter 4 Studies of different communities sediments effect on sequestraion of sulfonamides.....	64

4.1 Introduction.....	64
4.2 Materials and methods	65
4.2.1 Introduction to study area	65
4.2.1 Site and sampling layout.....	65
4.2.3 Analysis of occurrence fraction of sulfonamides at sediment.....	66
4.2.3 Data statistics and analysis.....	66
4.3 Results.....	67
4.3.1 Sulfonamides occurrence at sediment of different communities.....	67
4.3.2 Properties of different communities sediments.....	72
4.3.3 Correlation analysis between sulfonamides concentration and properties of different communities sediment	77
4.4 Discussion	78
4.5 Summary	81
Chapter 5 Correlation analysis between sequestration of sulfonamides and environmental factors by PCA and CCA.....	82
5.1 Data statistics and analysis.....	82
5.2 Results.....	82
5.3 Discussions	85
5.4 Summary	85
Chapter 6 Conclusions and perspectives	86
6.1 Main conclusions	86
6.2 Innovations.....	87
6.3 Deficiencies and prospects.....	87
References	89
Appendix.....	103
Acknowledgement	104

表索引

表 1.1 12 种磺胺类理化参数列表	5
表 2.1 SCSE 萃取条件优化考察因素	21
表 2.2 磺胺类质谱测定条件	23
表 2.3 磺胺类质谱洗脱程序	23
表 2.4 不同制备条件的 SCSE 萃取性能	28
表 2.5 磺胺类水体中目标物工作曲线线性范围、检出限、定量限和精密性	33
表 2.6 不同前处理方法检出限和回收率比较	35
表 2.7 沉积物中磺胺类目标物工作曲线线性范围、检出限和定量限	36
表 2.8 实际水样中磺胺类加标回收率	39
表 2.9 沉积物样品中磺胺类加标回收率	40
表 3.1 在不同林龄秋茄红树林沉积物中 12 种磺胺类易提取态浓度、间隙水浓度和分配比	48
表 3.2 秋茄红树林不同林龄段和斑块沉积物中 12 种磺胺类的易提取态浓度、锁定态浓度和总浓度	50
表 3.3 不同林龄秋茄红树林群落和斑块对沉积物理化性质双因素检验	52
表 3.4 秋茄红树林不同沉积物团聚体粒径分布和理化性质	55
表 3.5 沉积物理化性质与易提取态总浓度、锁定态总浓度、总磺胺类浓度和间隙水浓度之间的 Pearson 相关系数	57
表 3.6 沉积物理化性质与锁定态浓度之间的 Pearson 相关系数	58
表 3.7 环境中 12 种磺胺类浓度比较	59
表 4.1 不同群落和沉积物层对磺胺类锁定态双因素检验	70
表 4.2 不同群落各层沉积物指标单因素方差分析结果	77
表 4.3 不同群落在各层沉积物理化性质与磺胺类锁定态的 Pearson 相关性分析	78
表 5.1 群落沉积物与磺胺类锁定态浓度 PCA 结果	84
表 5.2 沉积物理化性质与磺胺类锁定浓度 CCA 结果	84

Table Index

Tab. 1.1 List of physicochemical properties of 12 sulfonamides	5
Tab. 2.1 The stir cake sorption extraction optimize conditions	错误!未定义书签。
Tab. 2.2 The test conditions of mass spectrum for sulfonamides	错误!未定义书签。
Tab. 2.3 Elution programming of mass spectrum	错误!未定义书签。
Tab. 2.4 Extraction efficiencies of different SCSE	错误!未定义书签。
Tab. 2.5 Linear dynamic range, LODs, LOQs and precisions for the sulfonamides in the water.....	错误!未定义书签。
Tab. 2.6 Comparison of the limits of detected and the recovery rate for different sample pretreatment methods	错误!未定义书签。
Tab. 2.7 Linear dynamic range, LODs, LOQs and precisions for the sulfonamides in the sediment.....	错误!未定义书签。
Tab. 2.8 Results of detection and recoveries of water sample spiked with sulfonamides	错误!未定义书签。
Tab. 2.9 Recoveries of sediment sample spiked with sulfonamides	错误!未定义书签。
Tab. 3.1 12 sulfonamides concentrations of easily-accessible fraction in sediment and pore water and its partition ratio at different ages of <i>K. obovata</i>	48
Tab. 3.2 12 sulfonamides concentration of easily-accessible fraction, residual fraction and total at different ages and patch of <i>K. obovata</i> sediment.....	50
Tab. 3.3 Two-way ANOVA test of different <i>K. obovata</i> age and patch effects on the properities of sediment.....	52
Tab. 3.4 The distribution of aggregation size and properities of sediment at different ages of <i>K. obovata</i>	55
Tab. 3.5 The Pearson correlation coefficient between soil properties and each total concentration of easily-accessible fraction, residual fraction, total fraction and pore water.....	57

Tab. 3.6 The Pearson correlation coefficient between soil properties and residual fraction concentration	58
Tab. 3.7 Comparison the concentrations of 12 typical sulfonamides in the environment	59
Tab. 4.1 Two-way ANOVA test of different communities and layers effects on the residual fraction	70
Tab. 4.2 The One-way ANOVA results of properties of different communities at three different sediment layers.....	77
Tab. 4.3 Pearson correlation coefficient between sulfonamides and sediment properties of each layers at different communities.....	78
Tab. 5.1 PCA results of concentration of residual fraction sulfonamides and communities.....	84
Tab. 5.2 CCA results of concentrations of residual fraction sulfonamides and properties of sediments	84

图索引

图 1.1 磺胺类总体结构图.....	2
图 1.2 常用的 12 种磺胺类结构示意图.....	4
图 1.3 磺胺类沉积物锁定过程.....	7
图 2.1 红树林潮滩间隙水和沉积物中痕量磺胺类测定方法的主要操作步骤	20
图 2.2 完全连续萃取过程.....	26
图 2.3 SCSE 萃取过程.....	27
图 2.4 VPBDB 红外光谱图.....	29
图 2.5 VPBDB 电镜(a)和汞压孔径分布图(b).....	29
图 2.6 不同条件对萃取效果的影响.....	31
图 2.7 萃取和解析时间对萃取效果的影响.....	31
图 2.8 最优条件下 SCSE 对磺胺类萃取对比.....	32
图 3.1 不同林龄秋茄红树林采样点概况图.....	43
图 3.2 不同林龄秋茄红树林沉积物 11 种磺胺类赋存浓度比较.....	47
图 3.3 秋茄红树林不同林龄沉积物中磺胺类 $K_{W/E}$ 值和 $K_{E/S}$ 值.....	53
图 4.1 不同群落采样点概况.....	66
图 4.2 不同群落沉积物中磺胺类赋存浓度与总浓度.....	68
图 4.3 不同群落在同一层沉积物磺胺类锁定态浓度与总浓度.....	69
图 4.4 不同层沉积物中磺胺类赋存浓度与总浓度.....	71
图 4.5 不同时间磺胺类在秋茄红树林沉积物中的赋存浓度与总浓度的变化	72
图 4.6 不同群落在不同沉积物层团聚体粒径部分.....	74
图 4.7 不同群落各层沉积物指标.....	75
图 4.8 不同群落各层沉积物总有机碳和总氮含量.....	76
图 5.1 不同群落沉积物磺胺类锁定态浓度 PCA 分析.....	83
图 5.2 沉积物理化性质与磺胺类锁定态浓度 CCA 分析.....	84

Figure Index

Fig. 1.1 Chemical structure of sulfonamide group	2
Fig. 1.2 Structures of 12 sulfonamides.....	4
Fig. 1.3 The sequestration process of sulfonamides in the sediment	7
Fig. 2.1 The main process of trace analysis method of sulfonamides in the mangrove pore water and sediment	20
Fig. 2.2 The process of completely sequential extraction.....	26
Fig. 2.3 The process of Stir Cake Sorption Extraction	27
Fig. 2.4 FTIR Spectrum of VPBDB.....	29
Fig. 2.5 SEM image(a) and pore size distribution profile(b) of VPBDB	29
Fig. 2.6 The effect of different conditions in sample on extraction efficiency.....	31
Fig. 2.7 The effect of extraction and desorption time in sample matrix on extraction efficiency.....	31
Fig. 2.8 The compares of SCSE for sulfonamides under the optimum condition	32
Fig. 3.1 The total information of sampling area at different ages of <i>K. obovata</i> ..	43
Fig. 3.2 Concentrations comparison of 11 sulfonamides total and occurrence at different ages of <i>K. obovata</i>	47
Fig. 3.3 Concentration Partition ratio of sulfonamides easily-accessible fraction and residual fraction at different ages of <i>K. obovata</i>	53
Fig. 4.1 The total information of sampling site.....	66
Fig. 4.2 The sulfonamides concentration of occurrence and total fraction at different layers of different communities.....	68
Fig. 4.3 The sulfonamides concentration of residual fraction and total fraction at same layers of different communities	69
Fig. 4.4 The sulfonamides concentration of easily-asseccible fraction and residual fraction at different layers of different communities	71
Fig. 4.5 The change with time of sulfonamides concentration of occurrence and total at different <i>K. obovata</i> sediment.....	72

Fig. 4.6 The distribution of aggregate size at different layers of different communities.....	74
Fig. 4.7 The sediments properties of each layers at different communities.....	75
Fig. 4.8 The content of total organic carbon and nitrogen of different sediment layers at different communities.....	76
Fig. 5.1 Principle component analysis of residual fraction concentration of sulfonamides and communities.....	83
Fig. 5.2 Principle component analysis of residual fraction concentration of sulfonamides and properties of sediments.....	84

厦门大学博硕士学位论文摘要

摘要

作为陆地污染物进入海洋的屏障,红树林已然成为众多典型污染物汇聚的场所之一。近年来,海产养殖业的大肆兴起更是加重了抗生素在红树林区的直接污染。锁定态是控制土壤抗生素归宿的主要因素,具有环境存在时间长,危害大等特点,可通过再释放重回到环境中,对环境造成长期危害。对典型磺胺类在红树林群落沉积物中锁定能力的研究对于探索抗生素在红树林区的环境行为和红树林湿地抗生素污染控制及修复功能评估具有现实意义。本文选取了 12 种水产、禽畜及人用较为频繁的典型磺胺类药物,分别为磺胺甲噁二唑(sulfamethizole, SMT)、磺胺二甲基异噁啉(sulfaisodimidine, SIM)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)、磺胺吡啶(sulfapyridine, SPD)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfamethoxydiazin, SMD)、磺胺氯达嗪(sulfachlorpyridazine, SCP)、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfadimethoxypyrimidine, SDP)、磺胺喹恶啉(sulfaquinolone, SQA)、磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)、磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SD)、磺胺甲嘧啶(Sulfamerazine, SMZ)、磺胺二甲基嘧啶(sulfadimidine, SDM),依托九龙江口秋茄红树林湿地,分析了这 12 种磺胺类抗生素在不同林龄秋茄红树林群落沉积物以及红树林群落与互花米草和短叶茳茳群落沉积物间的易提取态和锁定态含量,通过比较研究,以探讨群落林龄及群落类型对沉积物磺胺类的锁定能力差异及影响因素。主要研究成果如下:

(1) 为了便于准确分离磺胺类痕量的赋存形态,本研究基于搅拌饼固相萃取技术(SCSE)建立了 SCSE-HPLC-MS/MS 对潮滩间隙水中痕量磺胺类的检测方法,以及 MAE-SCSE-HPLC-MS/MS 对沉积物痕量磺胺类的检测方法。通过对方法的验证表明,SCSE-HPLC-MS/MS 对潮滩间隙水中痕量磺胺类的检测方法具有较好的动态线性范围($R^2 > 0.99$, 除了 SIM),检出限(LODs)和定量限(LOQs)分别在 0.0012-0.010 $\mu\text{g/L}$ 和 0.0040-0.033 $\mu\text{g/L}$ 内,精密度较好(RSD 均 $< 10\%$),其回收率在 72-110%内,重现性 RSDs 均小于 12%,具有较好的回收率和重现性。MAE-SCSE-HPLC-MS/MS 对沉积物痕量磺胺类的检测方法同样也具有较好的动态线性范围(7 种目标物 $R^2 > 0.99$, 其余 5 种 $R^2 > 0.97$),检出限(LODs)和定量限(LOQs)分别在 0.0020-0.0100 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.0069-0.0335 $\mu\text{g/kg}$ 之间,加标回收率在

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.