



Effect of Complexation of Humic Acid with Iron Minerals on Microbial Degradation of Sulfamethoxazole

Chen Xueyan, Jiang Jie^{*}

College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing, China

Email address:

xueyan_chen@126.com (Chen Xueyan), jiangjie@bjfu.edu.cn (Jiang Jie)

^{*}Corresponding author

To cite this article:

Chen Xueyan, Jiang Jie. Effect of Complexation of Humic Acid with Iron Minerals on Microbial Degradation of Sulfamethoxazole. *Science Discovery*. Vol. 7, No. 5, 2019, pp. 330-336. doi: 10.11648/j.sd.20190705.22

Received: October 28, 2019; **Accepted:** November 25, 2019; **Published:** December 3, 2019

Abstract: Microbial *Shewanella oneidensis* MR-1 can degrade sulfamethoxazole (SMX) and act as a microorganism with strong electron donating properties, which can accelerate the degradation of SMX when it cooperates with electronic shuttle and disproportionated iron. By adding different TOC concentrations, different molecular weight humic acids, and magnetite and hematite suspensions, the optimal system growth conditions, ie, the temperature of 30°C, pH = 7, the TOC concentration, The effect of humic acid with different molecular weights and the addition and synergistic addition of different iron minerals on the degradation of SMX by *Shewanella oneidensis* MR-1. The study found that humic acid stock solution, small molecule humic acid, iron mineral and both of them will accelerate the degradation of SMX by microbial MR-1. The concentration of small molecule humic acid will degrade SMX by *Shewanella oneidensis* MR-1. The effect of the humic acid is greater than that of the original solution. The addition of magnetite and hematite suspension to the reactor alone promotes the degradation of SMX by *Shewanella oneidensis* MR-1, and the addition of humic acid will improve the degradation rate of SMX.

Keywords: *Shewanella oneidensis* MR-1, Sulfamethoxazole, Humic Acid, Iron Mineral

腐殖酸与铁矿物的络合对微生物降解磺胺甲恶唑的影响

陈雪妍, 姜杰^{*}

北京林业大学环境科学与工程学院, 北京, 中国

邮箱

xueyan_chen@126.com (陈雪妍), jiangjie@bjfu.edu.cn (姜杰)

摘要: 微生物*Shewanella oneidensis* MR-1可以降解磺胺甲恶唑(SMX), 并作为具有强给电子性能的微生物, 与电子穿梭体、部分铁矿物协同作用时可加速对SMX的降解。文章通过添加不同TOC浓度、不同分子量大小的腐殖酸以及磁铁矿和赤铁矿悬浊液, 研究了在微生物最适生长条件即温度为30°C、pH=7时不同体系包括TOC浓度、分子量大小不同的腐殖酸与不同铁矿物单独添加及协同添加的作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。研究发现, 腐殖酸原液、小分子腐殖酸、铁矿物以及二者同时添加皆会加速微生物MR-1对SMX的降解, 小分子腐殖酸的浓度变化对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响相比于原液腐殖酸的影响更大, 铁矿物悬浊液单独添加于反应器内对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的促进作用比较明显, 同时加入腐殖酸则会加速对SMX的降解作用。

关键词: *Shewanella oneidensis* MR-1, 磺胺甲恶唑, 腐殖酸, 铁矿物

1. 引言

抗生素经常被用于畜牧业以及人类医用中进行微生物生长及感染的抑制[1], 世界上每日都有大量的抗生素被投入使用, 据2009年的调查显示, 每年将近10万-20万吨[2]的抗生素被投入使用, 而我国对世界卫生组织推荐抗生素的使用量可占据世界用量的80%, 而且短时间内若无同功能替代品, 抗生素的使用量只增不减。大多数抗生素的人体吸收率较低, 因此人体的抗生素用量的70%—90%[3]容易被排入到环境中, 大多数抗生素半衰期皆较长[4], 所以抗生素经常富集于土壤、水体中, 难以降解, 不仅容易造成环境中微生物的抗药性, 产生“超级细菌”使得目前抗生素失去其原有的效用[5], 早于2018年有科学家发现对部分抗生素产生抗药性的超级细菌的感染会使人体产生较为严重的反应, 甚至导致死亡。除此之外, 环境中的抗生

素会随着食物链进入到人类体内, 对土壤、水体环境、植物生长、人类生活造成一定的损伤。

磺胺甲恶唑作为人工合成的抗生素, 多用于畜牧业, 因此在粪便覆盖的过的土壤中以及农场附近的水体中皆含有大量的抗生素[6]。李彦文[7]等经调查分析发现, 我国部分地区的土壤中的磺胺类抗生素的存在含量可达 $4.9\sim 51.4\ \mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$, Ji等人[8]调查发现上海黄浦江上游的土壤及粪便中磺胺类的药物浓度可达 $5.85\sim 33.37\ \text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, 其中磺胺甲恶唑的浓度可高达 $9.36\ \text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ 。SMX在环境中是难以降解的[9], 并且会通过各种方式进入人体, 对人体造成诸如溶血性贫血、肝脏损害、肾脏损害等较为严重的病症, 2017年10月27日, 被世界卫生组织国际癌症研究机构规划为致癌物质之一, 因此对环境中磺胺类抗生素的去除, 成为现代环保部门极为重视的一项任务。

Patricia J.M. Reie[10]等发现微生物 *Achromobacter denitrificans* PR1对磺胺类药物有着较为有效的降解, 并且产物毒性相比于原药物毒性大大降低。相比于物理、化学对SMX的去除过程中产生毒性物质, 微生物降解SMX具有安全、低价等优点[11], 有研究表明微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1可以用于降解SMX[9, 12], *Shewanella oneidensis* MR-1作为异化铁还原菌可以在还原Fe(III)[13]的同时获取自身生长的能量, 加速对污染物质的降解能力。在土壤与水体沉积物中, 多发现腐殖质的存在[14], 而腐殖质由于其包含羧基、酚羟基、醇羟基、甲氧基等官能团[15]以及醌基、酚基等官能团的存在[16, 17], 所以腐殖酸可以作为电子穿梭体加速微生物对污染物质的降解[18]。

本研究在此基础上研究在不同浓度、不同分子量的腐殖酸与铁矿物协同作用对微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响, 研究不同机制下微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1对SMX的降解效果。

2. 材料和方法

2.1. 菌株、试剂与仪器

菌株: *Shewanella oneidensis* MR-1来自中国科学院生态中心, -80°C 保存。

试剂: SBM溶液 (MgSO_4 , KH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{SO}_4$, HEPES, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)、buffer溶液 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , KOH 与 HCl 调节pH)、腐殖酸 (PPHA)、磁铁矿悬浊液 (Fe_3O_4)、赤铁矿悬浊液 (Fe_2O_3)、甲醇 (分析纯)、乙酸 (色谱纯)、乙腈 (色谱纯)、超纯水等。

磺胺甲恶唑标准溶液的配制: 准确称取磺胺甲恶唑固体200 mg, 加入一定量甲醇进行溶解, 利用去离子水定容到1 L, 配置成浓度为 $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲恶唑标准溶液, 避光与 4°C 保存, 待用。实验中所用磺胺甲恶唑溶液皆由储备液稀释而成。

小分子腐殖酸的配制: 将已配置好的腐殖酸原液倒入分子量大小为14000 Da的透析袋置于装了buffer的烧杯中, 避光透析9天, 将内液、外液分装, 置于 4°C 的冰箱待用。

色谱条件设置: 进样体积为 $10\ \mu\text{L}$, 柱温为 30°C , 流速为 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 波长为266 nm, 流动相为0.4%乙酸: 乙腈=30%: 70%。

仪器: 高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent 1260)、酶标仪、离心机、恒温振荡器等。

2.2. 培养基

LB固体培养基: 2.5 g酵母浸粉、5 g胰蛋白胨、5 g氯化钠、7.5 g琼脂粉, 置于烧杯中进行溶解、搅拌并混合均匀后加热, 利用灭菌锅 121°C 灭菌30 min, 冷却一定时间进行倒板, 凝固后的LB固体培养基 4°C 保存待用。

LB液体培养基: 2.5 g酵母浸粉、5 g胰蛋白胨、5 g氯化钠, 搅拌并混合均匀后, 置于灭菌锅 121°C 灭菌30 min, 常温放置待用。

2.3. 微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1的培养

将微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1从固体培养基接种到LB液体培养基内, 置于 30°C 恒温振荡箱内避光培养16 h, 将制得的菌液进行离心、洗涤, 并利用SBM溶液定容到相应OD值待用。

3. 实验方法

3.1. 不同OD的微生物对SMX的降解

设置反应器总体积为40 mL, 在反应器内添加SMX储备液使反应器内SMX浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 微生物OD值为0.2, 配制PPHA溶液使其浓度为浓度为 $0.5\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 按照TOC浓度分别稀释为5、10、15、20 $\text{mg}\ \text{C}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 按照相应比例加入到反应器内, 剩余体积以LB液体培养基进行补足, 盖紧胶塞瓶盖后进行抽真空充氮气使得反应器内呈现厌氧状态, 将反应器置于 30°C 的恒温振荡箱内避光震荡6日, 每日取样, 加入一定量体积浓度为 $1\ \text{mol/L}$ 的盐酸溶液, 震荡离心, 将上清液过 $0.22\ \mu\text{m}$ 水相滤膜待测。

3.2. 腐殖酸对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响

配制PPHA溶液使其浓度为浓度为0.5 mg.ml⁻¹, 按照TOC浓度分别稀释为5、10、15、20 mg C.L⁻¹的溶液, 按照相应比例加入到上述3.1的反应器内, 微生物OD值设置为0.2, 重复操作, 将反应器置于30 °C 的恒温振荡箱内避光震荡6日, 每日取样, 加入一定量体积浓度为1mol.L⁻¹的盐酸溶液, 震荡离心, 将上清液过0.22 μm水相滤膜待测。

3.3. 铁矿物对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响

配制浓度为5 mmol.L⁻¹的磁铁矿悬浊液(Fe₃O₄)、赤铁矿悬浊液(Fe₂O₃), 添加一定量的悬浊液于反应器内, 使得反应器内铁矿物悬浊液浓度为5 mmol.L⁻¹, 微生物OD值为0.2, 继续进行3.1所述步骤。

3.4. 腐殖酸与铁矿物协同作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响

将腐殖酸利用buffer溶液稀释到不同浓度, 分别单独、协同5 mmol.L⁻¹的铁矿物悬浊液, 置于反应器与添加到反应器内, 实验方法同3.1。

4. 结果与讨论

4.1. 不同OD的微生物对SMX的降解

实验选取反应温度为30°C , pH值为7的实验室条件模拟土壤环境, 实验设计了反应器中微生物浓度的OD值分别为0.1、0.2、0.5、1, 测定反应器中初始浓度为10 mg.L⁻¹的磺胺甲恶唑在6天内的浓度的变化。



图1 添加不同OD的微生物MR-1的反应器。

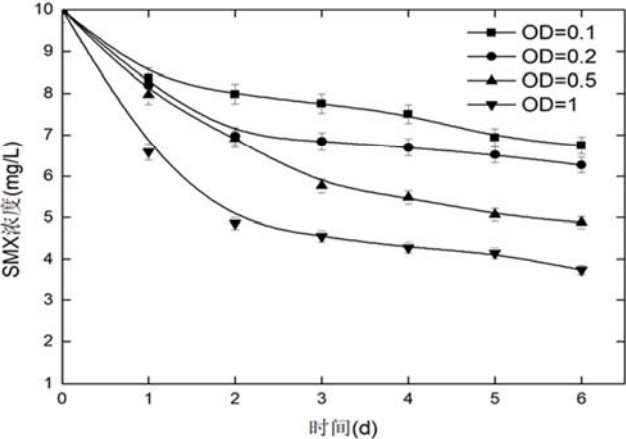


图2 不同浓度的MR-1降解SMX的效果。

图2是初始OD值不同的微生物对反应器内10 mg.L⁻¹的SMX的降解效果及趋势, 该图显示当微生物初始OD值分别为0.1、0.2、0.5、1时对SMX的降解率分别为33%、37.3%、51%、63%。

从结果可以看出, 随着微生物接种量的增加, 反应器内SMX的残留量逐渐减小, 并且不同初始OD的微生物MR-1降解SMX 的削减速率K值分别为0.0658、0.0778、0.1196、0.1639, 根据K值的变化可以明显看出不同初始OD值的微生物添加于反应器内对10 mg.L⁻¹ 的SMX的降解效果是随微生物于反应器内的接种量的增多成一定正相关关系。

相比于土著微生物厌氧避光条件下, 在一周内对SMX的降解率仅为30%左右[19], 添加外源微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1对SMX的降解率更高, 并且微生物MR-1在湖泊、海洋等水体、地下沉积物中皆可发现[20], 亦可利用环境中有机污染物质、高价金属及其盐类作为电子受体进行自身的生长代谢。

4.2. 腐殖酸对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响

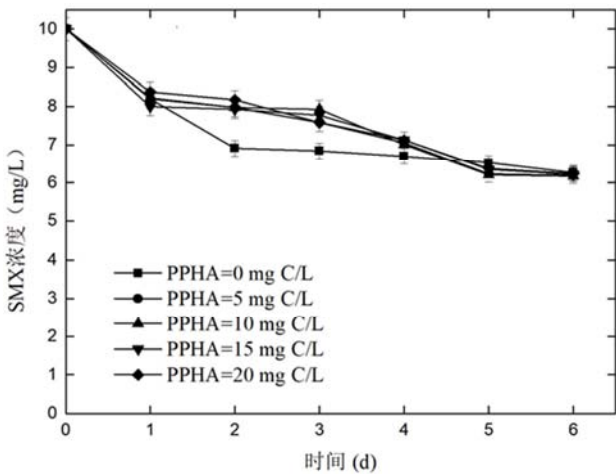


图3 原腐殖酸PPHA的添加对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。

在反应器内添加浓度分别为0、5、10、15、20 mg C.L⁻¹的腐殖酸原液，实验发现腐殖酸原液的添加在实验第5天起对微生物降解SMX有一定的促进作用，而实验前四日内，腐殖酸对降解效果无明显促进作用，推测是因为原液腐殖酸的团聚体较多，对抗生素SMX有一定的吸附性[21]阻碍了微生物对SMX的降解，随着时间推移，腐殖酸对SMX有一定的解吸后，微生物再对SMX进行降解。

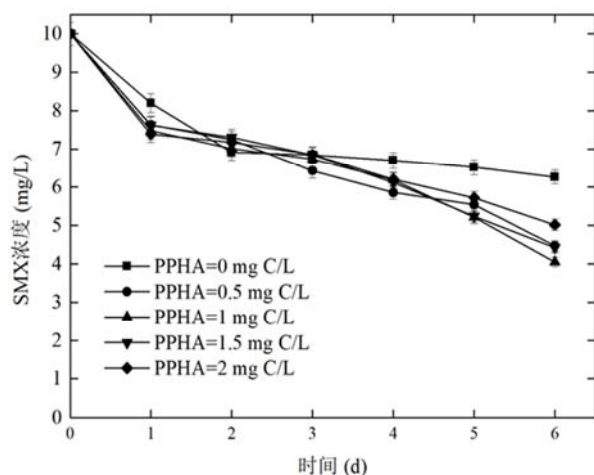


图4 小分子腐殖酸PPHA的添加对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。

为研究是否是由于原液腐殖酸团聚体的吸附性导致图3现象的出现，将原液腐殖酸经过分子量为14000 Da的透析袋进行透析，为期9日，将得到的腐殖酸外液以0、0.5、1、1.5、2 mg C.L⁻¹的浓度加入到反应器内，实验6日得到图4，该图显示小分子的腐殖酸添加后的第一日内对SMX的降解促进作用最明显且迅速，第2—6日的呈现比较平稳的降解趋势，说明小分子的腐殖酸与微生物MR-1对SMX的降解呈现协同作用。

小分子腐殖酸的添加对微生物降解SMX得到的降解率分别为37.3%、55.3%、59.5%、55.7%、49.8%，说明小分子腐殖酸对微生物降解SMX有一定的促进作用，并且相比于原液腐殖酸的促进效果明显，是因为经过透析后，腐殖酸大分子团聚体被截留在透析袋内，减小了腐殖酸团聚体对SMX的吸附性，并且经过透析的小分子腐殖酸会暴露出更多氧化还原官能团[22, 23]，加速微生物降解SMX。

4.3. 铁矿物对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响

在反应器内分别添加磁铁矿悬浊液(Fe₃O₄)、赤铁矿悬浊液(Fe₂O₃)使其浓度为5 mmol.L⁻¹，微生物OD值为0.2，研究铁矿物的添加，在30℃、pH=7的条件下，对微生物*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响如图5所示，显示磁铁矿悬浊液(Fe₃O₄)、赤铁矿悬浊液(Fe₂O₃)的添加皆会加速微生物MR-1对SMX的降解，相比无外加因素时微生物对SMX的37.3%的降解率添加磁铁矿、赤铁矿悬浊液的反应在6日后微生物MR-1对SMX的降解率分别可达61.8%、64.5%，说明磁铁矿、赤铁矿悬浊液的添加大大促进了微生物MR-1对SMX的降解效果。

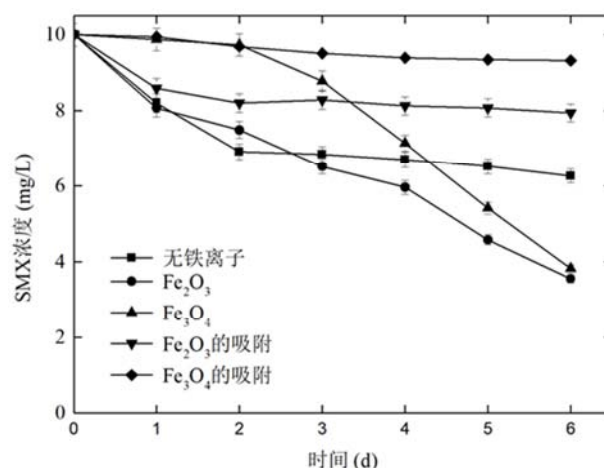


图5 添加铁矿物对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。

分别进行了赤铁矿悬浊液与磁铁矿悬浊液对SMX的吸附性实验，实验发现赤铁矿悬浊液对SMX的吸附性较大，主要的吸附发生在实验前两日，自第3日到实验结束，SMX的浓度变化不再明显，赤铁矿悬浊液对SMX的吸附性大于磁铁矿悬浊液对SMX的吸附，约为磁铁矿吸附的1.17倍，主要原因是赤铁矿的比表面积小于磁铁矿的比表面积[24]，因此赤铁矿悬浊液的吸附性大于磁铁矿悬浊液的吸附性。

微生物MR-1作为异化铁还原菌，可以通过胞外呼吸将电子转移给Fe(III)，Fe(III)作为电子受体能够接受电子进而还原成为Fe(II)，并提供给微生物MR-1一定的生长能量，促进微生物MR-1的生长代谢过程，而SMX的降解与微生物MR-1的生长代谢紧密联系，因此加速了微生物MR-1对SMX的降解。

磁铁矿中包含68.96%的Fe₂O₃，作为电子受体的Fe(III)在此反应器内的实际浓度为3.448 mmol.L⁻¹，相比于添加5 mmol.L⁻¹的赤铁矿悬浊液，接受电子而被还原为Fe(II)的铁离子量少，相比于赤铁矿悬浊液对微生物降解SMX的促进作用更小。

刘小红[25]等人利用Fe(OH)₃作为铁矿物研究其对微生物MR-1降解SMX的影响，实验发现Fe(OH)₃对SMX降解的促进作用更加明显，是因为Fe(OH)₃对SMX的吸附性更小，更易被微生物MR-1还原。但是相对于Fe(OH)₃，环境中铁矿物多以赤铁矿和磁铁矿的形式存在，因此利用赤铁矿、磁铁矿作为促进微生物MR-1降解SMX的铁矿物更加方便工程的操作，不需要外加大量铁矿物，可以减少一定的实际项目工程的成本。

4.4. 腐殖酸与铁矿物协同作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响

在反应器内分别添加赤铁矿、磁铁矿悬浊液使其浓度为5 mmol.L⁻¹，腐殖酸PPHA的浓度分别为0、5、10、15、20 mg C.L⁻¹。

图6(a)为腐殖酸PPHA与赤铁矿悬浊液协同作用于*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的降解曲线，降解率分别为64.5%、70.1%、72.7%、74.9%、76.3%，实验发现PPHA协同赤铁矿对微生物降解SMX具有一定的促进作用，并且促进作用大于赤铁矿悬浊液单独添加对微生物降解

SMX的促进效果, 但不同浓度的腐殖酸PPHA在赤铁矿悬浊液的添加下对微生物降解SMX的促进效果相似。

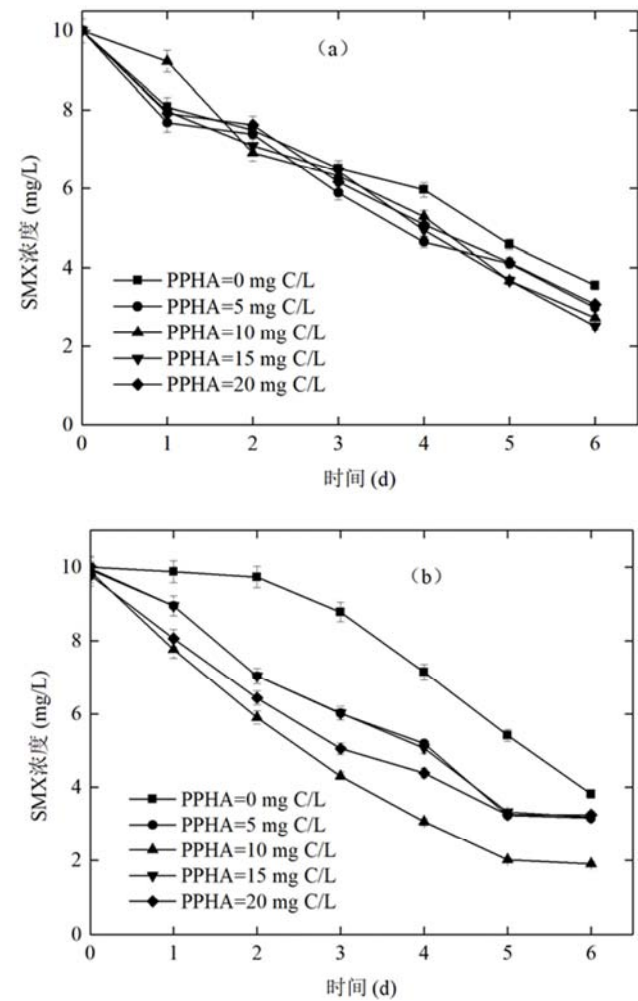


图6 腐殖酸与铁矿物悬浊液协同作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。

有研究发现, 赤铁矿可以各种方式吸附在*Shewanella oneidensis* MR-1细胞表面[26], 会减少微生物MR-1与腐殖酸的接触面积, 微生物将电子传递给腐殖酸的能力被削弱, 因此不同浓度的腐殖酸与一定浓度的赤铁矿悬浊液协同作用时, 对于*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的促进能力相似。

图6 (b) 为不同浓度的PPHA与磁铁矿悬浊液协同作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响曲线, 该图显示PPHA的添加相比于单独添加磁铁矿悬浊液, 会极大地促进微生物 MR-1对SMX的降解, 降解率分别为61.8%、68.4%、81%、68.1%、67.5%, 说明PPHA与磁铁矿悬浊液共同添加于反应器内会加速微生物对SMX的降解, 但是随着PPHA的浓度的增大, 促进效果逐渐减小, 因为腐殖酸可以作为电子穿梭体接受微生物传递出的电子, 并将电子转移到电子受体, 当腐殖酸浓度升高时, 开始与电子受体竞争*Shewanella oneidensis* MR-1传递的电子, 因此出现浓度升高而降解率减小的现象出现。

将图6 (a)、(b) 比较发现, 相比于腐殖酸协同赤铁矿悬浊液, 腐殖酸协同磁铁矿悬浊液对微生物降解SMX的降解效果更好, 原因是微生物MR-1的细胞膜表面多包含MtrA、MtrB、MtrC 和 OmcA 等细胞色素, 可用于电子传递[27, 28], 赤铁矿对SMX的具有一定包裹性且大于磁铁矿对SMX的包裹性, 减少微生物MR-1与电子受体的接触。磁铁矿具有一定的磁性, 容易在溶剂中形成小型团聚体[26], 减少对SMX的包裹, 可以加强微生物对腐殖酸以及铁矿物的电子传递, 因此可以体现磁铁矿协同腐殖酸体系的有效性。

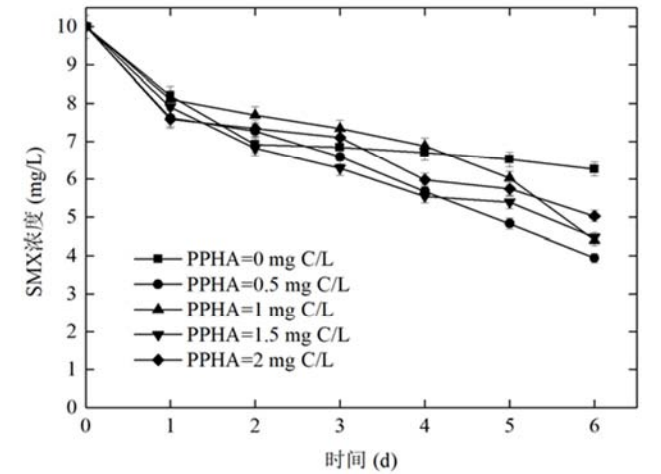


图7 小分子腐殖酸与赤铁矿的协同作用对对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。

将于14000Da的透析袋内透析9日的腐殖酸外液即小分子腐殖酸以TOC浓度分别为0、0.5、1、1.5、2 mc C.L⁻¹置于反应器内, 添加赤铁矿悬浊液使其浓度为5 mmol.L⁻¹, 实验发现小分子的腐殖酸PPHA与赤铁矿悬浊液协同作用会促进*Shewanella oneidensis* MR-1对SMX的降解, 降解率分别为37.3%、60.6%、56%、55.3%、49.7%。

相比于原液腐殖酸对反应降解的促进作用, 小分子腐殖酸协同赤铁矿悬浊液对反应降解的促进作用更小, 可以认为是小分子腐殖酸的TOC浓度较小, 包含的氧化还原官能团更少, 发挥的电子穿梭体的作用更小, 但是相比于原液腐殖酸协同赤铁矿作用所得相同日期内不同浓度对SMX降解率的数值差, 不同浓度的小分子腐殖酸的添加导致的数值更, 说明小分子腐殖酸可以穿透赤铁矿对微生物的包裹体进而与微生物MR-1发生一定的电子传递, 进而证明了赤铁矿对微生物MR-1一定的吸附性。

5. 结论

本实验通过在微生物*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的反应器内添加腐殖酸原液、小分子腐殖酸、磁铁矿与赤铁矿悬浊液, 研究腐殖酸与铁矿物单独及其协同作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的影响。

实验发现: 腐殖酸原液在不同浓度下对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的促进效果不明显, 主要是由于腐殖酸对SMX的吸附性导致; 小分子腐殖酸相对于原液腐

殖酸对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的促进作用更加明显,主要是由于小分子腐殖酸对SMX的吸附性较小且能够暴露出更多氧化还原官能团。赤铁矿悬浊液对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的促进作用大于磁铁矿的促进作用,腐殖酸原液与铁矿悬浊液的协同作用对*Shewanella oneidensis* MR-1降解SMX的促进作用大于二者单独添加时的促进作用。*Shewanella oneidensis* MR-1可以在Fe(III)存在的情况下进行还原并获取自身生长所需能量,腐殖酸作为电子穿梭体可以加速电子传递[29]及Fe(III)的还原,加速反应的进程。

腐殖质在土壤环境及水体环境中皆可以发现,并且铁矿物在自然界中的存在范围较广,因此与*Shewanella oneidensis* MR-1协同作用可以用于多种污染物质的降解。并且相比于利用化学法如Fenton氧化法[30]会利用过多化学物质如H₂O₂,对环境产生一定的污染,微生物MR-1体系、微生物-铁矿物体系、微生物-铁矿物-腐殖酸体系则对环境更加友好。本文通过实验*Shewanella oneidensis* MR-1协同其他物质对SMX的降解效果对SMX的降解的研究提供了一定的理论基础,可以用于水体、土壤环境中SMX及其他磺胺类抗生素的降解。

参考文献

- [1] Schlüsener, M. P.; Kai, B. J. E. P., Persistence of antibiotics such as macrolides, tiamulin and salinomycin in soil. 2006, 143 (3), 565-571.
- [2] Klaus, K. J. C., Antibiotics in the aquatic environment--a review--part II. 2009, 75 (4), 417-434.
- [3] Sheng, W.; Wang, F.; Chen, Y.; Tao, L.; Zhang, S. J. E. S.; Research, P., The joint toxicity effect of five antibiotics and dibutyl phthalate to luminescent bacteria (*Vibrio fischeri*). 2018, (12), 1-8.
- [4] Thiele, S. J. J. o. P. N.; Bodenkunde, S. S. Z. f. P. u., Adsorption of the antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long-term differently fertilized loess Chernozem. 2015, 163 (6), 589-594.
- [5] Kades, E. J. N. U. L. R., Preserving a Precious Resource: Rationalizing the Use of Antibiotics. 2005, 99 (2), 611-675.
- [6] Jie, H.; Weining, W.; Daqing, M.; Chong, W.; Quanhua, M.; Songyan, Q.; Yi, L. J. E. S.; International, P. R., Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of Northern China. 2015, 22 (6), 4545.
- [7] 李彦文;莫测辉;赵娜;张瑞京;分析化学,亦J.,高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素.2008, 36 (7), 954-958.
- [8] Ji, X.; Shen, Q.; Liu, F.; Ma, J.; Xu, G.; Wang, Y.; Wu, M. J. J. o. H. M., Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China. 2012, 235-236 (20), 178-185.
- [9] Mao, F.; Liu, X.; Wu, K.; Zhou, C.; Si, Y. J. B., Biodegradation of sulfonamides by *Shewanella oneidensis* MR-1 and *Shewanella* sp. strain MR-4. 2018, 29 (11), 1-12.
- [10] Reis, P. J. M.; Reis, A. C.; Ricken, B.; Kolvenbach, B. A.; Manaia, C. M.; Corvini, P. F. X.; Nunes, O. C. J. J. o. H. M., Biodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by *Achromobacter denitrificans* PR1. 2014, 280, 741-749.
- [11] Jiang, B.; Li, A.; Cui, D.; Cai, R.; Ma, F.; Wang, Y. J. A. M.; Biotechnology, Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by *Pseudomonas psychrophila* HA-4, a newly isolated cold-adapted sulfamethoxazole-degrading bacterium. 2014, 98 (10), 4671-4681.
- [12] 异化铁还原对*Shewanella oneidensis* MR-1降解磺胺类抗生素和还原Cr(VI)的影响. 安徽农业大学, 2018.
- [13] Density and Distribution of Amphipods in Oneida Lake, New York, after the Introduction of the Exotic Amphipod. 2011.
- [14] Huang, D. Y.; Zhuang, L.; Cao, W. D.; Xu, W.; Zhou, S. G.; Li, F. B. J. J. o. S.; Jss, S., Comparison of dissolved organic matter from sewage sludge and sludge compost as electron shuttles for enhancing Fe(III) bioreduction. 2010, 10 (4), 722-729.
- [15] Stevenson, F. J. J. S. S., Humus chemistry : genesis, composition, reactions. 1982, 135 (2), 129-130.
- [16] Cervantes, F. J.; Bok, F. A. M.; De; Tuan, D. D.; Stams, A. J. M.; Gatzke, L.; Field, J. A., %J Environmental Microbiology, Reduction of humic substances by halofermenting, sulphate-reducing and methanogenic microorganisms. 2010, 4 (1), 51-57.
- [17] Keller, J. K.; Weisenborn, P. B.; Megonigal, J. P. J. S. B.; Biochemistry, Humic acids as electron acceptors in wetland decomposition. 2009, 41 (7), 1518-1522.
- [18] Lovley, D. R.; Fraga, J. L.; Blunt-Harris, E. L.; Hayes, L. A.; Coates, J. D. J. A. H. E. H., Humic Substances as a Mediator for Microbially Catalyzed Metal Reduction. 2010, 26 (3), 152-157.
- [19] 钟振兴;张远;徐建;郭昌胜;李蕾;陈玉成;ZHONGZhen-xing;ZHANGYuan;XUJian;农业环境科学学报, G.-s. J., 磺胺甲恶唑在沉积物中的降解行为研究. 2012, 31 (4), 819-825.
- [20] Groh, J. L.; Luo, Q.; Ballard, J. D.; Krumholz, L. R. J. A.; Microbiology, E., A Method Adapting Microarray Technology for Signature-Tagged Mutagenesis of *Desulfovibrio desulfuricans* G20 and *Shewanella oneidensis* MR-1 in Anaerobic Sediment Survival Experiments. 71 (11), 7064-7074.
- [21] Liu, X.; Lu, S.; Ying, L.; Wei, M.; Zheng, B. J. R. A., Adsorption of sulfamethoxazole (SMZ) and ciprofloxacin (CIP) by humic acid (HA): Characteristics and mechanism. 2017, 7 (80), 50449-50458.
- [22] Yang, Z.; Kappler, A.; Jiang, J. J. E. S.; Technology, Reducing Capacities and Distribution of Redox-Active Functional Groups in Low Molecular Weight Fractions of Humic Acids. 2016, 50 (22), acs.est.6b02645.

- [23] 有机质各组分还原水铁矿及相关官能团的研究. 北京林业大学, 2016.
- [24] 铁氧化物及其腐殖质复合体对六价铬的吸附研究. 湖南大学, 2016.
- [25] 刘小红. 异化铁还原对*Shewanella oneidensis* MR-1降解磺胺类抗生素和还原Cr(VI)的影响. 安徽农业大学.
- [26] *Shewanella oneidensis* MR-1对铁氧化物的还原与汞的生物甲基化研究. 安徽农业大学, 2014.
- [27] Myers, C. R.; Myers, J. M., Cloning and sequence of *cymA*, a gene encoding a tetraheme cytochrome c required for reduction of iron(III), fumarate, and nitrate by *Shewanella putrefaciens* MR-1. 1977, 179 (4), 1143-52.
- [28] Beliaev, A. S.; Saffarini, D. A., *Shewanella putrefaciens* *mtrB* Encodes an Outer Membrane Protein Required for Fe(III) and Mn(IV) Reduction. 1998, 180 (23), 6292.
- [29] 姜杰; 杨滨; 任谦; 环境化学, 孙. J., 土壤腐殖质氧化还原电位及其相应电子转移能力分布. 2015, (2), 219-224.
- [30] Neyens, E.; Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. 2003, 98 (1), 33-50.