ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第35卷 第7期
2014年7月15日

目 次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究 …… 张小玲,夏祥鳌,车慧正,汤洁,唐宜西,孟伟,董璠 (2439)
北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究 …… 姚波,周凌晞,刘钊,张根,夏玲君 (2449)
浙江临安大气本底站CO浓度及变化特征 …… 方双喜,周凌晞,栾天,马千里,王红阳 (2454)
南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 …… 段卿,安俊琳,王红磊,缪青 (2460)
西安冬季非灰霾天与灰霾天 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机氮污染特征比较 …… 程玉婷,王格慧,孙涛,成春雷,孟静静,任艳芹,李建军 (2468)
沙尘天气对兰州市 PM_{10} 中主要水溶性离子的影响 …… 王芳,陈强,张文煜,郭勇涛,赵连彪 (2477)
上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究 …… 梁宗敏,杜睿,杜鹏瑞,王亚玲,李梓铭 (2483)
重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量 …… 彭玉龙,王永敏,覃蔡清,王定勇 (2490)
宁波人为源VOC清单及重点工业行业贡献分析 …… 李璇,王雪松,刘中,吴梁,翁燕波,胡杰 (2497)
包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选 …… 王海林,王俊慧,祝春蕾,聂磊,郝郑平 (2503)
氨水混合吸收剂脱除 CO_2 实验研究 …… 夏芝香,项群扬,周旭萍,方梦祥 (2508)
焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究 …… 孙鹏程,李晓璐,成钢,陆勇,吴昌敏,罗锦洪 (2515)
2012年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源 …… 邢建伟,线薇微,绳秀珍 (2520)
千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异 …… 王明珠,张运林,施坤,高赟,刘刚,蒋浩 (2528)
千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析 …… 殷燕,吴志旭,刘明亮,何剑波,虞左明 (2539)
太湖夏季水体中尿素的来源探析 …… 韩晓霞,朱广伟,许海,Steven W. Wilhelm,秦伯强,李兆富 (2547)
鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征:以军山湖为例 …… 刘霞,钱奎梅,谭国良,邢久生,李梅,陈宇炜 (2557)
不同营养湖泊沉积物中 $^{210}Pb_{ex}$ 和营养盐垂向分布特征及相关性分析 …… 王小雷,杨浩,顾祝军,张明礼 (2565)
地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究 …… 姜烈,何江涛,姜永海,刘菲 (2572)
预压力混凝沉淀除藻工艺中DOC变化规律研究 …… 陈雯婧,丛海兵,徐亚军,王巍,蒋新跃,刘玉娇 (2579)
类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附 …… 王红宇,刘艳 (2585)
粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学 …… 孙德帅,郑强强,张晓东,方龙 (2590)
SDS对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响 …… 王建涛,孟昭福,杨亚提,杨淑英,李彬,马麟莉,许绍娥 (2596)
老化的生物质炭性质变化及对菲吸持的影响 …… 唐伟,郭悦,吴景贵,黄兆琴,代静玉 (2604)
TiO_2 光催化降解PFOA的反应动力学及机制研究 …… 李明洁,喻泽斌,陈颖,王莉,刘晴,刘钰鑫,何丽丽 (2612)
荧光猝灭法研究洛克沙胂与腐殖酸的相互作用 …… 朱江鹏,梅婷,彭云,葛思怡,李时银,王国祥 (2620)
改性活性碳纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究 …… 马楠,田耀金,杨广平,谢鑫源 (2627)
催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨 …… 王梦月,马鲁铭 (2633)
聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为反硝化固体碳源的脱氮特性研究 …… 刘佳,沈志强,周岳溪,曹蓉,李元志 (2639)
某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解 …… 青宪,黄锦琼,余小巍,张素坤,杨艳艳,任明忠,温玉龙 (2645)
嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究 …… 卫丹,万梅,刘锐,王根荣,张汎达,文晓刚,赵远,陈吕军 (2650)
提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法 …… 李晓玲,彭永臻,柴同志,朱建平,王淑莹 (2658)
滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中PAHs的分布及生态风险评价 …… 郭雪,毕春娟,陈振楼,王薛平 (2664)
舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征 …… 江敏,Le Huy Tuan,梅卫平,阮慧慧,吴昊 (2672)
青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析 …… 谢婷,张淑娟,杨瑞强 (2680)
福建鹫峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价 …… 黄焕芳,祁士华,瞿程凯,李绘,陈文文,张莉,胡婷,石燎 (2691)
不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析 …… 张鸿,赵亮,何龙,柴之芳,沈金灿,杨波 (2698)
桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素 …… 李磊,任景玲,刘素美,蒋增杰,杜金洲,方建光 (2705)
引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价:以银川市兴庆区为例 …… 王幼奇,白一茹,王建宇 (2714)
三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征 …… 李楚娴,孙荣国,王定勇,赵铮,张金洋,马明,张成 (2721)
广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价 …… 何秀婷,王奇,聂湘平,杨永涛,程章 (2728)
青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价 …… 张春荣,吴正龙,姚春卉,高宗军 (2736)
焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评价研究 …… 伯鑫,王刚,温柔,赵春丽,吴铁,李时蓓 (2742)
Cd、Cu和Pb复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响 …… 王辉,谢鑫源 (2748)
3种氯酚对噬热四膜虫的毒性效应 …… 李雅洁,崔益斌,蒋丽娟,窦静,李梅 (2755)
施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究 …… 陈喆,铁柏清,雷鸣,刘孝利,叶长城,罗梅梅,毛懿德 (2762)
保护性耕作对后茬冬小麦土壤 CO_2 和 N_2O 排放的影响 …… 潘莹,胡正华,吴杨周,孙银银,盛露,陈书涛,肖启涛 (2771)
渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系 …… 贾曼莉,郭宏,李会科 (2777)
蒸汽-空气混合注射修复TCE污染的二维土箱实验研究 …… 王宁,彭胜,陈家军 (2785)
铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究 …… 牟姝君,李秀芬,任月萍,王新华 (2791)
连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征 …… 赵晨阳,魏源送,葛振,钟佳,才兴,张媛丽,李洪枚 (2798)
冬季猪粪固体堆放过程中 NH_3、N_2O 和NO排放特征研究 …… 丁钢强,韩圣慧,袁玉玲,罗琳,王立刚,李虎,李萍 (2807)
填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究 …… 黄友福,许心雅,范良鑫,方艺民 (2816)
渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究 …… 王东梅,刘丹,刘庆梅,陶丽霞,刘颖 (2822)
中国铅流变化的定量分析 …… 马兰,毛建素 (2829)
半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展 …… 赵志瑞,侯彦林 (2834)
《环境科学》征稿简则(2679) 《环境科学》征订启事(2735) 信息(2476,2556,2713,2770)

广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价

何秀婷[1,2,3],王奇[1],聂湘平[1,2*],杨永涛[1],程章[1]

(1. 暨南大学生命科学技术学院水生生物研究所,广州 510632; 2. 广东省高校水体富营养化与赤潮防治重点实验室,广州 510632; 3. 华南理工大学轻工与食品学院,广州 510640)

摘要: 采用高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)分析了广东沿海大亚湾和阳江两个典型海水养殖区中沉积物以及 7 种养殖鱼类肌肉和肝脏组织中磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺二甲嘧啶(SM2)和磺胺甲基异噁唑(SMX)的残留量,并依据药品最高残留量(MRL)值和每日允许摄入量(ADI)值对海水养殖鱼类中磺胺类抗生素污染进行人体健康风险评价. 结果表明,在所有沉积物样品中都能检出磺胺类抗生素. 含量(干重)范围为: 2.1 ~ 35.2 ng·g^{-1},检出率大小顺序为 SDZ (85.7%) > SM2 (71.4%) > SMX (28.6%). 大亚湾养殖区磺胺药物在沉积物和鱼类样品中的检出频率大于阳江养殖区. 3 种磺胺类药物在鱼肝脏组织中的含量显著高于在肌肉组织中的含量 ($P < 0.05$). SDZ、SM2 和 SMX 在鱼体肌肉组织中的含量(湿重)范围分别为 11.6 ~ 37.9、16.3 ~ 27.8 和 4.9 ~ 20.0 ng·g^{-1}. 3 种磺胺类药物的平均日摄入量范围为 3.37 ~ 36.72 ng·kg^{-1},仅占食用肉类 ADI 的最高限值(50 μg·kg^{-1})的 0.007% ~ 0.073% (< 1% ADI),健康风险为可以忽略,膳食安全性高.

关键词:广东沿海; 磺胺类抗生素; 海洋养殖; 污染; 风险评价

中图分类号: X171.5; X820.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2014)07-2728-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2014.07.041

Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China

HE Xiu-ting [1,2,3], WANG Qi[1], NIE Xiang-ping [1,2], YANG Yong-tao [1], CHENG Zhang[1]

(1. Institute of Hydrobiology, School of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Aquatic Eutrophication and Control of Harmful Algal Blooms of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510632, China; 3. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Concentrations of sulfonamides including sulfadiazine (SDZ), sulfadimidin (SM2) and sulfamethoxazole (SMX) in sediments, muscle and liver tissues of 7 kinds of fish species collected from two marine aquaculture regions along the coast of Guangdong Provice were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) equipped with a ultraviolet detector. Assessment of the health risks were conducted based on the values of maximum residue limits (MRL) and acceptable daily intake (ADI). The results showed that sulfonamides were found in all the sediment samples. The concentrations (dry wet) ranged from 2.1-35.2 ng·g^{-1}, the detected frequency of the 3 sulfonamide antibiotics ranked as SDZ (85.7%) > SM2(71.4%) > SMX (28.6%). The detection rate of sulfonamides in samples from Daya Bay was higher than that from Hailing Island. Higher concentrations were detected in liver tissues rather than in muscle tissues ($P < 0.05$). The residues of SDZ, SM2 and SMX in fish muscle tissues (wet weight) ranged from 11.6-37.9, 16.3-27.8 and 4.9-20.0 ng·g^{-1}, respectively. The calculated daily intakes of sulfonamides in the present study ranged from 3.37-36.72 ng·kg^{-1}, which accounted for 0.007%-0.073% of the ADI (50 μg·kg^{-1}). Health risks to human body were negligible as the estimated intake was less than 1% ADI, therefore the security of dietary was high.

Key words: coast of Guangdong Province; sulfonamides (SAs); marine aquaculture; pollution; risk assessment

我国是世界上唯一水产养殖高于捕捞产量的国家,大规模、高密度、集约化的养殖模式,致使各种鱼病害日益严重,各种抗生素在水产养殖中被广泛应用于防疾病、提高饲料利用率和促进动物生长[1,2]. 而在生产和使用的过程中由于普遍缺乏法律法规的指导和约束,抗生素的滥用和非法使用现象严重,一方面对水生态环境造成污染,另一方面导致水产品中药物残留,通过食物链传递,威胁着人类健康[3~5].

磺胺类药物(sulfonamides, SAs)是一类具有抗菌谱广、疗效强、方便安全、价格低廉等优点的抗生素,在畜牧和水产养殖中广泛应用[6,7]. 联合国法典委员会(CAC)、欧盟和美国等对食品和饲料中磺胺类药物的总限量为不得超过 0.1 mg·kg^{-1}. 抗生素进入动物体内后有 40% ~ 90% 会以母体或代谢

收稿日期: 2013-12-02; **修订日期**: 2014-02-24

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金项目(U0633006); 国家科技支撑计划项目(2012BAD18B01)

作者简介: 何秀婷(1981 ~),女,博士研究生,主要研究方向为水环境污染与生态毒理, E-mail: melodyho@163.com

* 通讯联系人, E-mail: txpnie@jnu.edu.cn

物的形式随尿液和粪便排出体外进入环境[8,9]. SAs 进入环境会造成水体和土壤污染,被植物吸收蓄积[10~12],通过摄食进入人体后的 SAs 能破坏人的造血系统而造成溶血性贫血症,磺胺二甲嘧啶等也存在潜在致癌性[13,14]. 我国环境中磺胺类药物的污染情况严重. 李彦文等[15]在珠三角地区蔬菜基地土壤中检出磺胺类药物的含量范围为 33.3 ~ 321.4 μg·kg^{-1},Luo 等[16]检测到磺胺类药物在海河中的含量高达 385 ng·L^{-1},叶赛等[17]发现渤海水域受磺胺类药物污染. 国内多个城市的地表水和沉积物中也能检测到磺胺类药物的残留[18~20]. 磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲基异噁唑是磺胺类抗生素的典型代表.

广东沿海地区河流纵横,池塘,水库广泛分布,水产养殖业发达. 由于地理环境和饮食习惯的影响,水产品是当地居民膳食的重要组成部分之一. 因此水产养殖环境中抗生素的残留及其健康风险评价值得关注. 目前国内外对抗生素残留的研究有许多是关于分析检测方法建立[21~23]和药代动力学方面的报道[24],在广东沿海地区环境样品中抗生素的残留也有相关研究报告[25~28]. 但目前关于该地区养殖鱼类中抗生素残留特征和食品安全评价的研究还很少. 本研究调查了广东沿海两个典型海水养殖区中 3 种磺胺类抗生素在水体环境以及养殖鱼类中的含量状况,初步评估食用海水养殖鱼类摄入磺胺类抗生素对人体的健康风险,以期为抗生素的安全使用提供基础依据.

1　材料与方法

1.1　样品采集

样品分别采自广东沿海地区两个重要的海水养殖区：大亚湾某海水养殖区和阳江某海水养殖区(见图 1),大亚湾养殖区采样点包括 S0：对照区(远离养殖区约 3 km 处对开海面)、S1：鱼排养殖区、S2：牡蛎养殖区、S3：珍珠贝养殖区；阳江养殖区采样点包括 S4、S5、S6 为均为不同的鱼排养殖区. 采样样品包括沉积物,深度为 0 ~ 10 cm 及篮子鱼、美国红鱼、红鳍笛鲷、黄鳍鲷、黑鲷、紫红笛鲷和卵形鲳鲹这 7 种鱼类样品,样品信息见表 1.

使用彼得逊采泥器采集沉积物至少 200 g,用锡纸包好装进封口袋；同时采集大小相近养殖鱼类,每种 3 条,测定体重和体长后马上解剖,背部肌肉和肝脏用锡纸包好置于冰壶冷藏. 样品在当天运回实验室后,放入 -20℃冰箱保存.

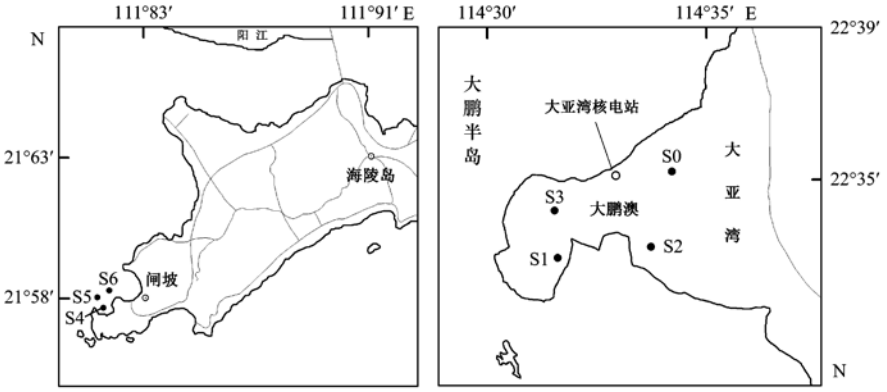

图 1　广东沿海大亚湾与阳江海水养殖区采样点

Fig. 1　Locations of sampling sites of Daya Bay and Yangjiang

表 1　样品信息

Table 1　Information of collected samples

采样点	鱼种类	采样数量	平均体长/cm	平均体重/g
大亚湾某海水养殖区	篮子鱼 (*Siganus fusculatus*)	3	21.5 ±2.5	157.0 ±49.0
	美国红鱼 (*Sciaenops ocellatus*)	3	40.0 ±2.3	690.0 ±76.3
	红鳍笛鲷 (*Lutianus erythroptrus*)	3	31.1 ±1.6	477.7 ±24.8
	黄鳍鲷 (*Sparus latus*)	3	21.3 ±1.0	171.0 ±24.3
阳江某海水养殖区	美国红鱼 (*Sciaenops ocellatus*)	3	49.3 ±1.5	1230.0 ±115.3
	黑鲷 (*Sparus macrocephalus*)	3	25.3 ±2.1	315.0 ±68.7
	黄鳍鲷 (*Sparus latus*)	3	22.3 ±0.6	231.7 ±25.6
	紫红笛鲷 (*Lutianus argentimaculatus*)	3	44.7 ±2.1	1 480.0 ±203.0
	卵形鲳鲹 (*Trachinotus ovatus*)	3	40.7 ±1.5	1 033.3 ±57.7

1.2 仪器与试剂

Aglient 1100 型高效液相色谱仪(带紫外检测器,配自动进样器); 德国 MARTIN CHRIST 公司冷冻干燥器; 美国 Organomation N-EVAP^{TM}111 型氮吹装置; Eppendorf 5804 高速冷冻离心机; 3510E-DTH 超声波清洗器; Thermo Orion 3 Star 精密 pH 计; 国产金坛匀浆机.

3 种磺胺类抗生素分别为磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺二甲嘧啶(SM2)、磺胺甲基异噁唑(SMX). 标准品均产自 Sigma 公司,纯度 >98%. 乙腈为色谱纯(Sigma 公司),其他化学试剂均为国产分析纯,实验用水为暨南大学附属医院制药厂专用四蒸水.

标准母液的配制: 精确称取 3 种磺胺药物各 10.0 mg, 0.1% 盐酸预溶并配成 3 种药物浓度均为 10 μg·mL^{-1}的混合溶液,在 4℃冰箱保存,使用期为 3 个月. 混合标准工作液配制: 用流动相($V_{0.1\%甲酸}$∶$V_{乙腈}$=78∶22)稀释为 10、20、50、100、200、500 和 1 000 ng·mL^{-1}的浓度梯度,使用期为 1 个月.

1.3 样品预处理与分析

将鱼肉捣碎后,精密称取 5.0 g 样品,放入 30 mL 匀浆杯中,加乙腈 10 mL 和 10 g 无水硫酸钠,10 000 r·min^{-1}匀浆 1 min,匀浆液转入 50 mL 离心管中,用 10 mL 乙腈清洗刀头及匀浆杯,转入离心管,混匀,中速振荡 5 min, 12 000 r·min^{-1} 5℃低温离心 10 min,倾取上清液,先用氮气吹干至 10 mL 再分别用 10 mL 正己烷萃取两次,弃上层. 氮气吹干,加入 1.0 mL 流动相溶解,转入到 2 mL 离心管 12 000 r·min^{-1} 5℃离心 10 min,取上清经 0.20 μm 过滤头过滤进样.

沉积物样品经过冻干、粉碎和过筛 (<330 μm),准确称取 5.0 g 样品放入离心管,加乙腈 10 mL 和 10 g 无水硫酸钠用漩涡混匀器混匀提取 5 min,静置 10 min. 离心提取步骤跟鱼肉样品等同.

磺胺类抗生素的色谱条件为色谱柱: Aglient TC-C18 (250 mm×4.6 mm, I. D., 5 μm); 流动相: 水 (含 0.1% 甲酸)-乙腈(78∶22,体积比); 流速:0.8 mL·min^{-1}; 柱温: 30℃; 紫外检测器检测波长: 270 nm; 进样量: 10 μL. SDZ、SM2 和 SMX 的保留时间分别为 7.2 min、9.6 min 和 18.6 min.

1.4 质量控制与质量保证

磺胺类抗生素采用外标法定量. 配制一系列质量浓度范围 10 ~ 1 000 ng·mL^{-1}的混合标准溶液进行测定,得到质量浓度-峰面积标准曲线,相关系数均大于或等于 0.999. 每批样品在预处理同时做空白、空白加标和样品加标实验进行质量控制,结果如表 2 所示. 沉积物样品中 3 种磺胺类抗生素的回收率在 82.3% ~ 108.6%,检测限为 0.63 ~ 1.01 ng·g^{-1}. 鱼肉样品中 3 种磺胺类抗生素的回收率在 79.5% ~113.6%,检测限为 1.20 ~2.00 ng·g^{-1}.

表 2 鱼组织中 3 种磺胺类药物的加标回收率和检出限 (n=5)

Table 2 Recoveries and limits of detection in fish muscle tissues (n=5)

磺胺类药物	样 品	回收率 ± 标准偏差/%			检测限 (LOD) /ng·g^{-1}
		40 ng·g^{-1}	100 ng·g^{-1}	200 ng·g^{-1}	
磺胺嘧啶	沉积物(干重)	92.7 ± 6.23	83.5 ± 5.13	86.5 ± 4.34	0.63
	鱼组织(湿重)	82.6 ± 5.32	83.0 ± 2.19	80.6 ± 7.43	1.20
磺胺二甲嘧啶	沉积物(干重)	96.2 ± 5.24	103.4 ± 9.81	97.3 ± 3.52	0.78
	鱼组织(湿重)	106.2 ± 4.52	113.6 ± 10.4	105.3 ± 2.35	1.23
磺胺甲基异噁唑	沉积物(干重)	108.6 ± 2.15	93.5 ± 3.39	82.3 ± 7.46	1.01
	鱼组织(湿重)	103.6 ± 3.21	79.5 ± 4.43	102.3 ± 5.32	2.00

1.5 统计学方法

结果以平均值 ± 标准偏差(Mean ± SD) 表示. 数据采用 SPSS 19.0 统计软件进行分析.

2 结果与分析

2.1 养殖区沉积物中 3 种磺胺类抗生素的含量与分布特征

海水养殖水体中 3 种磺胺类抗生素的含量见图 2.

大亚湾某海水养殖区 4 个采样点沉积物样品中均能检出磺胺类药物的残留. 对照区(S0)SDZ 的含量(干重)为 2.1 ng·g^{-1}, SM2 和 SMX 未检出. 鱼类养殖区和牡蛎养殖区沉积物中 SDZ 和 SM2 含量分别为 2.1 ng·g^{-1}、6.5 ng·g^{-1}和 7.4 ng·g^{-1}、4.9 ng·g^{-1},未能检测到 SMX. 珍珠贝养殖区中 3 种磺胺药物均能检出,SDZ、SM2 和 SMX 含量分别为 6.1、5.3 和 2.9 ng·g^{-1}.

阳江某海水养殖区 3 个采样点的沉积物样品中也能检出磺胺类药物的残留,其中鱼类养殖区一(S4)检测到较高含量的 SM2,高达 35.2 ng·g^{-1}. 鱼类养殖区二(S5)沉积物中 3 种磺胺药物都有检出,

SDZ、SM2 和 SMX 含量分别为 11.5、3.1 和 5.3 ng·g^{-1}. 对照区(S6)只有较低浓度的 SDZ 检出,含量为 6.1 ng·g^{-1}.

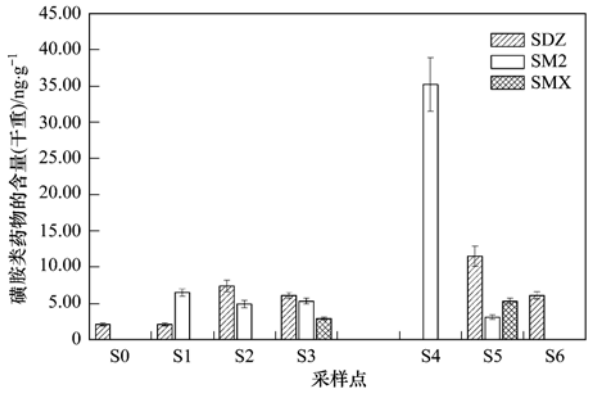

图 2　大亚湾和阳江海水养殖区沉积物中 3 种磺胺类药物的残留

Fig. 2　Residues of sulfonamides in sediments from different marine aquaculture areas of Daya Bay and Yangjiang

2.2　大亚湾某海水养殖鱼类中 3 种磺胺类抗生素的含量

大亚湾某海水养殖区中 3 种磺胺类抗生素的含量见表 3.

SDZ在鱼肌肉中的含量要低于肝脏,肝脏中 SDZ 含量(湿重)范围为 11.7 ~ 112.5 ng·g^{-1},大小顺序为:美国红鱼 > 篮子鱼 > 红鳍笛鲷 > 黄鳍鲷. 只有美国红鱼和红鳍笛鲷肌肉中有 SDZ 检出,含量分别为 37.9 ng·g^{-1}和 15.7 ng·g^{-1}.

SM2 只有在篮子鱼肌肉中有检测,含量为 27.8 ng·g^{-1}. 4 种鱼肝脏中 SM2 含量由高到低依次为:篮子鱼 > 美国红鱼 > 红鳍笛鲷 > 黄鳍鲷,含量范围为 10.6 ~ 142.3 ng·g^{-1}.

SMX 在黄鳍鲷肌肉中有检出,含量为 4.9 ng·g^{-1}. 4 种鱼肝脏中均可检出 SMX 残留,由高到低依次为黄鳍鲷 > 篮子鱼 > 美国红鱼 > 红鳍笛鲷,含量范围为 13.4 ~ 112.8 ng·g^{-1}.

2.3　阳江某海水养殖鱼类中 3 种磺胺类抗生素的含量

在阳江海水养殖区采集的 5 种养殖鱼类中,SDZ 只在美国红鱼和卵形鲳鲹肌肉中有检出,含量分别为 11.6 ng·g^{-1}和 23.3 ng·g^{-1}. SDZ 在肝脏中含量以紫红笛鲷和美国红鱼最高,分别为 152.0 ng·g^{-1}和 141.2 ng·g^{-1},黄鳍鲷次之,含量为 97.5 ng·g^{-1},黑鲷和卵形鲳鲹含量最低,分别为 53.1 ng·g^{-1}和 50.8 ng·g^{-1}(表 3).

表 3　大亚湾某海水养殖区和阳江某海水养殖区采集鱼体内磺胺类药物残留分析(湿重)/ng·g^{-1}

Table 3　Concentrations of sulfonamides in fish tissues collected from different marine aquaculture areas of Daya Bay and Yangjiang (wet wt)/ng·g^{-1}

鱼体组织	药物	大亚湾某海水养殖区				阳江某海水养殖区				
		篮子鱼	美国红鱼	红鳍笛鲷	黄鳍鲷	美国红鱼	黑鲷	黄鳍鲷	紫红笛鲷	卵形鲳鲹
肌肉	SDZ	n. d.[1)]	37.9 ± 4.2	15.7 ± 1.8	n. d.	11.6 ± 1.7	n. d.	n. d.	n. d.	23.3 ± 2.5
	SM2	27.8 ± 3.2	n. d.	n. d.	n. d.	16.3 ± 1.8	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	SMX	n. d.	n. d.	n. d.	4.9 ± 0.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	20.0 ± 2.0
肝脏	SDZ	74.4 ± 8.2	112.5 ± 12.3	47.3 ± 5.8	11.7 ± 0.0	141.2 ± 15.4	53.1 ± 6.1	97.5 ± 10.2	152.0 ± 16.8	50.8 ± 5.2
	SM2	142.3 ± 15.7	128.2 ± 12.5	77.4 ± 7.8	10.6 ± 1.3	146.5 ± 16.4	10.5 ± 0.95	17.1 ± 2.0	6.9 ± 0.68	17.7 ± 1.8
	SMX	67.3 ± 7.7	18.2 ± 2.5	13.4 ± 1.4	112.8 ± 13.1	25.2 ± 2.3	n. d.	n. d.	64.9 ± 6.9	74.0 ± 8.1

1)n. d. 为未检出

SM2 只在美国红鱼肌肉中有检出,含量为 16.3 ng·g^{-1}. 其肝脏中的含量也是在美国红鱼中最高,达到 146.5 ng·g^{-1},在另外 5 种鱼肝脏中含量较低,范围为 6.9 ~ 17.7 ng·g^{-1}.

5 种鱼中 SMX 只在卵形鲳鲹肌肉中有检出,含量为 20.0 ng·g^{-1}. 此外,黑鲷与黄鳍鲷肌肉和肝脏中均未检出 SMX. 卵形鲳鲹、紫红笛鲷和美国红鱼肝脏中磺胺甲基异噁唑含量逐渐降低,依次为 74.0、64.9 和 25.2 ng·g^{-1}.

3　讨论

3.1　沉积物中 3 种磺胺类抗生素的残留状况

沉积物样品中,SDZ 的检出率最高,SM2 次之,SMX 最低. 沉积物中抗生素药物的来源主要是:①水生动物排放的粪便;②以饲料添加剂的形式应用于水产养殖. 本研究中 SDZ 相对稳定,检出率最高,可能与其在环境中的降解速度有关. 有研究表明, SMX 在土壤中的降解速度比 SDZ 快[29]. 磺胺类抗生素在沉积物中的降解速度也受光照、有机质及温度等因素影响[30]. 磺胺类抗生素在沉积物中会发生缓慢的光降解[31,32], 在高有机质含量沉积物中药物的降解更快, 在自然水体环境中, 温度升高也会提高沉积物中微生物的活性, 从而加快了药物的生物降解效率[33]. 抗生素的残留量同时也与样品的采集时间与施用时间直接相关. 在连续使用抗生素后采集样品, 进入生物体内和环境中的抗生素

由于未充分分解而仍有较高的浓度. 在非给药期间采集样品, 样品中的抗生素浓度会比较低.

大亚湾和阳江养殖区均有 20 余年的养殖历史,在大亚湾养殖区域,鱼类养殖区、珍珠贝养殖区和牡蛎养殖区的沉积物中的药物含量均高于对照区. 可能由于渔农在养殖区施用抗生素药物造成,养殖过程中抗生素直接或经过鱼类和其他海洋生物代谢在沉积物中累积,而对照区离养殖区较远,沉积物中抗生素含量相对较低.

在大亚湾养殖区,除去对照点,另外 3 个养殖区都能检测到磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶,其磺胺药物的检出频率大于阳江养殖区. 大亚湾养殖区沿岸地区经济发达、人口密集,有研究表明附近河段受到抗生素严重污染[26,27],抗生素的残留除了养殖本身投加外,其他部分可能来源于排放到附近河流的受污染生活、工业废水. 大亚湾采样点位于一个半封闭型谷湾[34],水体交换性差,导致渔药残留量相对较高. 阳江养殖区沉积物中磺胺药物检出率和平均含量比大亚湾低,阳江的养殖环境比大亚湾开阔,有良好的海水交换条件,但采样点 S4 中磺胺二甲嘧啶的含量高达 35.2 $ng\cdot g^{-1}$,这一异常现象可能是与渔农近期施用抗生素渔药有关.

目前,国内已有相关养殖水体中磺胺类抗生素残留的报道,阮悦斐等[35]在天津淡水养殖场沉积物中检出浓度范围在 1.15 ~ 21.67 $ng\cdot g^{-1}$之间的 5 种磺胺类药物,陈传斌[36]在江苏省某养猪场周边底泥检出浓度范围在 7.1 ~ 34.3 $ng\cdot g^{-1}$的 SM2,与本研究结果相当. 梁惜梅等[28]在珠江口典型水产养殖塘沉积物中均未检出 3 种目标磺胺类抗生素,低于本研究结果. 陈永山等[18]在苕溪周边某大型养猪场排水口底泥中检验出高达 251.6 $ng\cdot g^{-1}$的 SDZ,禽畜养殖的抗生素污染程度要高于渔业养殖.

实验分析未采集养殖区的水样,磺胺类药物难溶于水,本实验方法对 3 种目标磺胺类药物在水样中的检测限为 5 $ng\cdot mL^{-1}$,高于环境中一般检测结果给出的最高背景值 3.36 $ng\cdot mL^{-1}$[26]. 有报道表明在珠江口典型水产养殖区,磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲基异噁唑在所有水样中均未检出[28].

3.2 鱼类组织中 3 种磺胺类抗生素的残留状况

磺胺类抗生素属于亲水亲脂性化学物,实际养殖过程中一般的给药方式是通过饲料给药,其中被鱼类摄食的部分抗生素进入鱼体被代谢或者被积累,没被摄食的残饵与排泄物的抗生素进入水体和沉积物中. 肝脏中磺胺类药物的含量一般比肌肉中的要高,肝脏是重要的解毒器官,在药物代谢的过程中有可能累积一定浓度的药物[37],也有研究表明抗生素的残留在肌肉中的浓度大于其在肝脏中的浓度. 这与给药的时间,外界条件和鱼的种类相关. Samuelsen[38] 报道了一种含有磺胺间二甲嘧啶(SDM)的合成药物在大西洋鲑体内的药代动力学,以 25 $\mu g\cdot g^{-1}$的剂量连续给药 5 d 后,SDM 在肌肉中的残留量比肝脏中要高,但在肝脏中却消除最慢. 孙玉增等[39]研究 SM2 在黑鲳体内药代动力学,结果表明 SM2 在肝脏中消除较血液和肌肉要快,给药后肌肉中的药物浓度大于肝脏.

大亚湾养殖区的篮子鱼、美国红鱼和阳江养殖区的紫红笛鲷、美国红鱼肝脏中都能检出有较高浓度的磺胺类药物残留,这可能与鱼的习性和食性相关,紫红笛鲷和美国红鱼分别属肉食性和杂食性鱼类,主要以小杂鱼、虾、贝类为食,有研究表明肉食性鱼类由于处在水体食物链的上层而对环境污染物的残留有放大作用[40]; 另一方面,沉积物中的药物残留可能是其在鱼体内积累的另一个可能的途径,特别是生活在底层鱼类,常会进食底层的藻类或鱼虾类,而这些生物吸收了沉积物中残留的药物,篮子鱼则属底栖鱼类.

3.3 养殖鱼类中磺胺类抗生素的健康风险评价

动物性食品中抗生素残留污染及其健康风险评价日益受到消费者的重视. 世界各国均有关于磺胺类抗生素残留的最高限量标准(MRLs),美国、欧盟和中国规定水产品中磺胺类抗生素的最高残留限量(MRL)为 100 $\mu g\cdot kg^{-1}$[41]. 其中 SM2 最高残留限量为 25 $\mu g\cdot kg^{-1}$,在本次调查的鱼类中只有大亚湾养殖区篮子鱼肌肉组织中的 SM2 超标. 但在肝脏样品中以磺胺类抗生素的总量计算超标率为 88.9%,其中 SM2 的超标率为 44.4%.

联合国粮食及农业组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)规定 SM2 的日允许摄入量(ADI, acceptable daily intake)为 50 $\mu g\cdot kg^{-1}$体重,成人以 60 kg 计[42],本研究参照 SM2 的 ADI 值对鱼类中磺胺类抗生素的残留进行健康风险评价. 在广东沿海每人平均每天摄入鱼类约为 164.4 g[42],大亚湾 3 种磺胺类药物 SDZ、SM2 和 SMX 在鱼肉组织中的平均含量为 13.40、6.95 和 1.23 $ng\cdot g^{-1}$,相应的日平均摄入量分别为 36.72、19.04 和 3.37 $ng\cdot kg^{-1}$; 在阳江养殖区,同样计算得出 SDZ、SM2 和 SMX 日平均摄入量分别为 19.13、8.93 和 10.96 $ng\cdot kg^{-1}$.

占 ADI 值的范围为 0.007% ~0.073%（表 4），低于 1% 的 ADI 值，健康风险为可以忽略，膳食安全性高[43]. 除了海水养殖鱼类，人们每天所摄食的鱼类还包括淡水养殖鱼类和野生鱼类，所得计算结果会有所偏差.

由此说明，大亚湾和阳江海水养殖鱼类肌肉组织中磺胺类药物残留水平低，膳食安全性也高. 但除了海鱼外，人体每天还摄入其他食物，如海产贝类、蔬菜水果、禽畜肉蛋、和水等. 在这些食品中都会检出磺胺类药物和其他抗生素残留[44~48]. 有研究表明长期暴露在低浓度污染物下的生物会受到危害[49]，长期使用摄入含有低浓度抗生素的食物将影响人体的健康，其中高敏感个体对于抗生素会发生过敏反应[50]，也会导致人体产生耐药基因[51]. 肝脏样品中的药物的残留量较高，尽管肝脏一般不会被直接食用，但通常会作为饲料生产的下脚料或直接重新投喂到养殖区中，容易通过食物链传递，使养殖区内的水生生物受到“二次药物暴露”. 因此要加强抗生素使用的风险管理，制定合理控制水产养殖药物使用的策略.

表 4　海水养殖鱼类磺胺类药物的 ADI 贡献率

Table 4　ADI contribution rate of sulfonamides through marine cultured fish consumption by human in China

抗生素种类	采样点	平均含量/ng·g^{-1}	每日摄入量/ng·kg^{-1}	ADI/%
SDZ	大亚湾	13.40	36.72	0.073
	阳江	6.98	19.13	0.038
SM2	大亚湾	6.95	19.04	0.038
	阳江	3.26	8.93	0.018
SMX	大亚湾	1.23	3.37	0.007
	阳江	4.00	10.96	0.022

4　结论

（1）在 6 个采样点的所有沉积物样品中都能检出磺胺类抗生素的残留. 检出率大小顺序为 SDZ（85.7%）> SM2（71.4%）> SMX（28.6%）.

（2）大亚湾养殖区磺胺药物的检出率大于阳江养殖区. 3 种磺胺类药物在鱼肝脏组织中的含量都高于在肌肉组织中的含量.

（3）鱼体内 3 种磺胺类药物残留浓度的大小顺序为：SDZ > SM2 > SMX.

（4）鱼类肌肉组织中，除大亚湾养殖区篮子鱼肌肉组织中的 SM2 超标外，其他肌肉样品中的 3 种磺胺类物质均符合无公害食品水产品中的限量标准. 膳食安全性评价表明，鱼肉组织中 3 种磺胺类药物膳食摄入量仅占 ADI 值的范围为 0.007% ~ 0.073%（<1% ADI），健康风险为可以忽略.

参考文献：

[1] 冷向军，李小勤. 水产饲料中抗生素的应用 [J]. 饲料研究，2003，(10)：38-41.

[2] 袁宗辉. 饲料药物学 [M]. 北京：中国农业出版社，2001. 1-42.

[3] Schwaiger J，Ferling H，Mallow U，*et al*. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part 1：Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout [J]. Aquatic Toxicology，2004，**68**(2)：141-150.

[4] Brooks B W，Chambliss C K，Stanley J K，*et al*. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream [J]. Environmental Toxicology and Chemistry，2005，**24**(2)：464-469.

[5] Mimeault C，Woodhouse A J，Miao X S，*et al*. The human lipid regulator，gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish，Carassius auratus [J]. Aquatic Toxicology，2005，**73**：44-54.

[6] Boxall A B A，Fogg L A，Blackwell P A，*et al*. Veterinary medicines in the environment [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology，2004，**180**：1-91.

[7] Gao J，Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals [J]. Environmental Science and Technology，2005，**39**(24)：9509-9516.

[8] Thiele-Bruhn S，Aust M O. Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology，2004，**47**(1)：31-39.

[9] Hartmann A，Alder A C，Koller T，*et al*. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater [J]. Environmental Toxicology and Chemistry，1998，**17**(3)：377-382.

[10] Ben W W，Qiang Z M，Adams C，*et al*. Simultaneous determination of sulfonamides，tetracyclines and tiamulin in swine wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A，2008，**1202**(2)：173-180.

[11] Jacobsen A M，Halling-Sørensen B，Ingerslev F，*et al*. Simultaneous extraction of tetracycline，macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction，followed by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A，2004，**1038**(1-2)：157-170.

[12] Dolliver H，Kumar K，Gupta S. Sulfamethazine uptake by plants

from manure-amended soil [J]. Journal of Environmental Quality, 2007, **36**(4): 1224-1230.
[13] 徐维海, 林黎明, 朱校斌, 等. 水产品中 14 种磺胺类药物残留的 HPLC 法同时测定 [J]. 分析测试学报, 2004, **23**(5): 122-124.
[14] Sengeløv G, Agersø Y, Halling-Sørensen B, *et al*. Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry [J]. Environmental International, 2003, **28**(7): 587-595.
[15] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1762-1766.
[16] 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 and Technology, 2011, **45**(5): 1827-1833.
[17] 叶赛, 张奎文, 姚子伟, 等. 环渤海水域磺胺类药物的含量特征 [J]. 大连海事大学学报, 2007, **33**(2): 71-74.
[18] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 苕溪流域典型断面底泥 14 种抗生素污染特征 [J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 667-672.
[19] 闾幸, 余卫娟, 兰亚琼, 等. 嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查 [J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3368-3373.
[20] 伍婷婷, 张瑞杰, 王英辉, 等. 邕江南宁市区段表层沉积物典型抗生素污染特征 [J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 336-344.
[21] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素 [J]. 分析化学, 2008, **36**(7): 954-958.
[22] 马强, 王超, 王星, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中的 22 种磺胺类药 [J]. 分析化学, 2008, **36**(12): 1683-1689.
[23] 张海琪, 宋琍琍, 徐晓林, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定大黄鱼中 20 种磺胺类药物残留 [J]. 分析化学, 2007, **35**(2): 268-272.
[24] 艾晓辉, 刘长征, 周运涛. 不同水温和给药方式下磺胺甲噁唑在草鱼体内的药动力学研究 [J]. 水生生物学报, 2005, **29**(2): 210-214.
[25] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al*. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Environmental Pollution, 2007, **145**(3): 672-679.
[26] 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.
[27] 叶计朋, 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.
[28] 梁惜梅, 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.
[29] 李明亮. 环境中磺胺类药物的降解行为及影响因素的研究 [D]. 郑州: 河南师范大学, 2012. 23-29.
[30] 葛林科, 张思玉, 谢晴, 等. 抗生素在水环境中的光化学行为 [J]. 中国科学(B 辑): 化学, 2010, **40**(2): 124-135.
[31] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(14): 3933-3940.
[32] Halling-Sørensen B, Lykkeberg A, Ingerslev F, *et al*. Characterisation of the abiotic degradation pathways of oxytetracyclines in soil interstitial water using LC-MS-MS [J]. Chemosphere, 2003, **50**(10): 1331-1342.
[33] 钟振兴, 张 远, 徐 建, 等. 磺胺甲恶唑在沉积物中的降解行为研究 [J]. 农业环境科学学报, 2012, **31**(4): 819-825.
[34] 吴桑云, 王文海. 海湾分类系统研究 [J]. 海洋学报, 2000, **22**(4): 83-89.
[35] 阮悦斐, 陈继淼, 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.
[36] 陈传斌. 养殖场及周边环境中典型兽药的暴露水平和生态风险评估 [D]. 南京: 南京大学, 2013. 34-35.
[37] 王群, 刘淇, 唐雪莲. 诺氟沙星在养殖鲈鱼体内的代谢动力学和残留研究 [J]. 水产学报, 2004, **28**(B12): 13-18.
[38] Samuelsen O B. Simultaneous determination of ormethoprim and sulfadimethoxine in plasma and muscle of Alantic Salmon (Salmo-salar) [J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1994, **660**(2): 412-417.
[39] 孙玉增, 张世娟, 秦华伟, 等. 磺胺二甲嘧啶在黑鲳体内的药物代谢动力学和残留消除研究 [J]. 中国动物检疫, 2010, **27**(2): 39-41.
[40] Cheung K C, Leung H M, Kong K Y, *et al*. Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment [J]. Chemosphere, 2007, **66**(3): 460-468.
[41] 农业部畜牧兽医局. 农业部发布动物性食品中兽药最高残留限量 [J]. 中国兽药杂志, 2003, **37**(2): 7-9.
[42] Dickman M D, Leung K M C. Mercury and organochlorine exposure from fish consumption in Hong Kong [J]. Chemosphere, 1998, **37**(5): 991-1015.
[43] Vragović N, Bažulić D, Njari B. Risk assessment of streptomycin and tetracycline residues in meat and milk on Croatian market [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, **49**(2): 352-355.
[44] 包艳萍, 李彦文, 莫测辉, 等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中 6 种磺胺类抗生素 [J]. 环境化学, 2010, **29**(3): 513-518.
[45] 王长青. 东台市蛋鸡兽药使用现状和残留分析及控制对策研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2006. 35-58.
[46] 张志刚. 鲜猪肉中磺胺类抗生素残留的检测与分析 [J]. 肉类研究, 2012, **26**(5): 22-24.
[47] 纪焕红, 徐韧, 叶属峰, 等. 上海市售海产贝类中磺胺类药物残留水平及膳食安全性评价 [J]. 毒理学杂志, 2009, **23**(2): 170-172.
[48] Peng X Z, Tan J H, Tang C M, *et al*. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim,

and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, **27**(1): 73-79.
[49] Withgott J. Ubiquitous herbicide emasculates frogs [J]. Science, 2002, **296**(5567): 447-448.
[50] Hershkovich J, Broides A, Kirjner L, *et al*. Beta lactam allergy and resensitization in children with suspected beta lactam allergy [J]. Clinical and Experimental Allergy, 2009, **39**(5): 726-730.
[51] 李翠枝, 刘艳辉, 郭军. 抗生素和其他兽药残留的危害 [J]. 中国乳品工业, 2004, **32**(10): 17-22.

欢迎订阅 2014 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊.

《环境科学》自创刊以来,始终坚持"防治污染,改善生态,促进发展,造福人民"的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等.

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI); 数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等.

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续.

《环境科学》2014 年为大 16 开本,90 元/册,全年 12 期.

国内统一刊号:CN11-1895/X　国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205　国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱)　邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjkx@ rcees. ac. cn;网址:www. hjkx. ac. cn

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 35 No. 7

Jul. 15, 2014

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes ..... ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, *et al.* (2439)

In-situ Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station ..... YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, *et al.* (2449)

Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province ..... FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, *et al.* (2454)

Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer ..... DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, *et al.* (2460)

Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of $PM_{2.5}$ in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods ..... CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, *et al.* (2468)

Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM_{10} in Lanzhou, China ..... WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, *et al.* (2477)

Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area ..... LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, *et al.* (2483)

Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing ..... PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, *et al.* (2490)

Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo ..... LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, *et al.* (2497)

Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry ..... WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, *et al.* (2503)

Experimental Study on CO_2 Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent ..... XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, *et al.* (2508)

Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China ..... SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, *et al.* (2515)

Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012 ..... XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen (2520)

Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu ..... WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, *et al.* (2528)

Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors ..... YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, *et al.* (2539)

Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer ..... HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, *et al.* (2547)

Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake ..... LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, *et al.* (2557)

Vertical Distribution and Relationship Between $^{210}Pb_{ex}$ Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes ..... WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, *et al.* (2565)

Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method ..... JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, *et al.* (2572)

Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment ..... CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, *et al.* (2579)

Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides ..... WANG Hong-yu, LIU Yan (2585)

Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash ..... SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, *et al.* (2590)

Effect of SDS on the Adsorption of Cd^{2+} onto Amphoteric Modified Bentonites ..... WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, *et al.* (2596)

Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption ..... TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, *et al.* (2604)

Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO_2 Dispersion and Its Mechanism ..... LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, *et al.* (2612)

Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment ..... ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, *et al.* (2620)

Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol ..... MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, *et al.* (2627)

Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron ..... WANG Meng-yue, MA Lu-ming (2633)

Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification ..... LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, *et al.* (2639)

Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill ..... QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, *et al.* (2645)

Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaxing ..... WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, *et al.* (2650)

New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System ..... LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, *et al.* (2658)

Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas ..... GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, *et al.* (2664)

Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China ..... JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, *et al.* (2672)

Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau ..... XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2680)

Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China ..... HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, *et al.* (2691)

Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas ..... ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, *et al.* (2698)

Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay ..... LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-mei, *et al.* (2705)

Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia: A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City ..... WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (2714)

Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish ..... LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, *et al.* (2721)

Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China ..... HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, *et al.* (2728)

Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City ..... ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, *et al.* (2736)

Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions ..... BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, *et al.* (2742)

Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils ..... WANG Hui, XIE Xin-yuan (2748)

Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa *Tetrahymena thermophila* ..... LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, *et al.* (2755)

Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium ..... CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, *et al.* (2762)

Effects of Conservation Tillage on Soil CO_2 and N_2O Emission During the Following Winter-Wheat Season ..... PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, *et al.* (2771)

Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei ..... JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke (2777)

Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box ..... WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun (2785)

Effect of Cu^{2+} on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell ..... MU Shu-jun, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, *et al.* (2791)

Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile ..... ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, *et al.* (2798)

Emissions of NH_3, N_2O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter ..... DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, *et al.* (2807)

Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages ..... HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, *et al.* (2816)

Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation ..... WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, *et al.* (2822)

Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China ..... MA Lan, MAO Jian-su (2829)

Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N_2 Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation ..... ZHAO Zhi-rui, HOU Yan-lin (2834)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　汤鸿霄　陈吉宁　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环 境 科 学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2014 年 7 月 15 日　第 35 卷　第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 35　No. 7　Jul. 15, 2014

主　　管	中国科学院	**Superintended** by	Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored** by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	**Co-Sponsored** by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	欧 阳 自 远	**Editor-in -Chief**	OUYANG Zi-yuan
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱（海淀区双清路 18 号，邮政编码：100085） 电话：010-62941102，010-62849343 传真：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	**Edited** by	The Editorial Board of Environmental Science（HUANJING KEXUE） P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel：010-62941102, 010-62849343; Fax：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出　　版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717	**Published** by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	**Printed** by	Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科 学 出 版 社 电话：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com	**Distributed** by	Science Press Tel：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订　购　处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 （北京 399 信箱）	**Foreign**	China International Book Trading Corporation（Guoji Shudian）, P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国 内 定 价：90.00 元　　国外发行代号：M 205

国 内 外 公 开 发 行