

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第11期

Vol.35 No.11

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊夏季近地层臭氧及其前体物体积分数变化特征 邵平, 安俊琳, 杨辉, 林旭, 吉东生 (4031)

亚青会期间南京污染气体与气溶胶中水溶性离子的分布特征 邹嘉南, 安俊琳, 王红磊, 邵平, 段卿, 薛国强, 庞博 (4044)

亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系 袁亮, 银燕, 李琦, 肖辉, 李力 (4052)

2013年10月长株潭城市群一次持续性空气污染过程特征分析 廖志恒, 范绍佳, 黄娟, 孙家仁 (4061)

在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究 付怀于, 闫才青, 郑玫, 蔡靖, 李小滢, 张延君, 周振, 傅忠, 李梅, 李磊, 张远航 (4070)

PM₁₀可替代源成分谱的建立方法及其应用 陈强, 景毅, 吴焕波, 王芳 (4078)

夏季东海和南黄海一氧化碳的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究 王敬, 陆小兰, 杨桂朋, 徐冠球 (4085)

三峡库区典型农田小流域水体汞的时空分布特征 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇 (4095)

浑太水水体中不同粒径有机胶体荧光光谱特性 刘娜娜, 李斌, 刘瑞霞, 宋永会, 吴畏 (4103)

深圳湾流域 TN 和 TP 入海年通量变化规律研究 赵晨辰, 张世彦, 毛献忠 (4111)

滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性 熊强, 焦立新, 王圣瑞, 彭希琰 (4118)

金山湖闸坝型水体表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价 周晓红, 刘龙梅, 陈曦, 陈志刚, 张金萍, 李义敏, 刘彪 (4127)

西藏普莫雍错湖芯沉积物中重金属的垂向分布特征及生态风险评估 谢婷, 罗东霞, 杨瑞强 (4135)

西安市雨水径流中重金属季节性污染特征及分析 袁宏林, 李星宇, 王晓昌 (4143)

城市不同下垫面降雨径流多环芳烃(PAHs)分布及源解析 武子澜, 杨毅, 刘敏, 陆敏, 于英鹏, 汪青, 郑鑫 (4148)

粗放型绿色屋面填料的介质组成对出水水质的影响 陈昱霖, 李田, 顾俊青 (4157)

饮用水处理中不同来源生物活性炭微生物群落多样性和结构研究 杜尔登, 郑璐, 冯欣欣, 高乃云 (4163)

压力强化混凝除藻工艺中藻毒素安全性研究 蒋新跃, 栾清, 丛海兵, 徐思涛, 刘玉娇, 朱学源 (4171)

基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究 王旭东, 张银辉, 王磊, 张慧慧, 夏四清 (4176)

臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究 曹飞, 袁守军, 张梦涛, 王伟, 胡真虎 (4185)

电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究 刘春苗, 丁杰, 刘先树, 程旺斌 (4192)

铁镧复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(III)吸附性能研究 张伟, 陈静, 张高生 (4198)

重金属铬胁迫下水蚯蚓的生理响应研究 楼菊青, 杨东叶, 曹永青, 孙培德, 郑平 (4205)

光质对蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)生长特征及生化组成的影响研究 唐青青, 方治国, 嵇雯雯, 夏会龙 (4212)

常温低基质下碱度和溶解氧对厌氧氨氧化的影响 任玉辉, 王科, 李相昆, 马凯丽, 张杰 (4218)

Fe²⁺和 Fe³⁺对厌氧氨氧化污泥活性的影响 李祥, 黄勇, 巫川, 王孟可, 袁怡 (4224)

CSTR 中亚硝化颗粒污泥的变化过程研究 阴方芳, 刘文如, 王建芳, 吴鹏, 沈耀良 (4230)

盐度对好氧颗粒污泥硝化过程中 N₂O 产生量的影响 王珊珊, 梁红, 高大文 (4237)

硫酸盐还原反应器污泥驯化过程中微生物群落变化分析 曾国驱, 贾晓珊, 郑小红, 杨丽平, 孙国萍 (4244)

利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响 王成, 夏学齐, 张义, 廖启林, 杨忠芳, 季峻峰 (4251)

北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 乔肖翠, 崔亚丰 (4257)

环境因素对土壤中几种典型四环素抗性基因形成的影响 张俊, 罗方园, 熊浩徽, 焦少俊, 叶波平 (4267)

稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征 刘若萱, 贺纪正, 张丽梅 (4275)

典型岩溶土壤微生物丰度与多样性及其对碳循环的指示意义 靳振江, 汤华峰, 李敏, 黄炳富, 李强, 张家喻, 黎桂文 (4284)

变温环境对典型石灰土有机碳矿化的影响 王莲阁, 高若红, 丁长欢, 慈恩, 谢德体 (4291)

铁氧化物与电子供体基质交互作用对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯影响 刘翠英, 徐向华, 王壮, 姚童言 (4298)

植物套种及化学强化对重金属污染土壤的持续修复效果研究 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂, 龙新宪 (4305)

不同取样尺度下亚高山草甸土壤呼吸的空间变异特征 李洪建, 高玉凤, 严俊霞, 李君剑 (4313)

不同开垦年限黑土温室气体排放规律研究 李平, 郎漫, 徐向华, 李煜姗, 朱淑娟 (4321)

转 Cry1Ac 基因抗虫棉与其亲本棉花根际真菌多样性的比较 潘建刚, 焦海华, 白志辉, 齐鸿雁, 马安周, 庄国强, 张洪勋 (4329)

天津污灌区内气态汞的污染特征及在叶菜类蔬菜中的富集 郑顺安, 韩允垒, 郑向群 (4338)

1-硝基萘和 1,2-萘醌的联合细胞毒性和致 DNA 损伤 尚羽, 蒋玉婷, 张玲, 李怡 (4345)

鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究 卜贵军, 于静, 邱慧慧, 罗世家, 周大寨, 肖强 (4352)

污泥预植重金属 Cu 炭化及炭中重金属的稳定性研究 窦晓敏, 陈德珍, 戴晓虎 (4359)

上层曝气式生物反应器填埋工艺特性的研究 田颖, 王坤, 徐期勇 (4365)

硝酸盐连续回灌对生物反应器填埋场 N₂O 产生的影响 卞荣星, 孙英杰, 李晶晶, 张欢欢 (4371)

中国碳强度下降和碳排放增长的行业贡献分解研究 蒋晶晶, 叶斌, 计军平, 马晓明 (4378)

泛长三角地区工业污染重心演变路径及其驱动机制研究 赵海霞, 蒋晓威, 崔建鑫 (4387)

基于污染防治技术模拟的造纸行业环境管理方法研究 张雪莹, 温宗国 (4395)

大气棕色碳的研究进展与方向 闫才青, 郑玫, 张远航 (4404)

《环境科学》征稿简则(4094) 《环境科学》征订启事(4126) 信息(4243, 4266, 4274, 4328)

北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征

苏思慧, 何江涛*, 杨蕾, 乔肖翠, 崔亚丰

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用 Geoprobe 在北京东南郊地区实施了土壤剖面钻探, 针对 8 种不同类型土地利用状况的土壤剖面进行土壤采集工作, 11 个采样点共采集 86 个土壤样品, 分析了土壤样品的理化参数, 并且采用高效液相色谱法对土壤样品中 5 种氟喹诺酮类抗生素(FQs)进行了定量分析. 结果表明, 北京地区土壤样品中 5 种氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值为 $46.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 组成以氧氟沙星(OFL)为主, 其次为诺氟沙星(NOR), 而恩诺沙星(ENR)、环丙沙星(CIP)和洛美沙星(LOM)的含量很低; 不同土壤剖面中氟喹诺酮类抗生素的含量和组成差异明显. 5 种氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值随土壤深度的增加呈现降低的趋势. OFL、NOR、LOM 和 ENR 的平均含量随着深度增加而降低; CIP 的平均含量随深度增加先降低后升高. 对 42 个位于浅层(0~3 m)的土壤样品进行模糊聚类分析, 结果表明, 蔬菜大棚、树林、再生水灌区、地下水灌区(清灌区)、养殖场、排污河沉积物的浅层土壤样品中的喹诺酮类抗生素具有相似的组成特征, 即抗生素污染水平较低、种类较少; 而制药企业及垃圾填埋场的组成特征与前者明显不同, 即抗生素污染水平中等、种类较多.

关键词: 氟喹诺酮类抗生素; 土壤; 污染物; HPLC 分析方法; 聚类分析方法

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)11-4257-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.11.031

Contamination Characteristics of Fluoroquinolones in Different Kinds of Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing

SU Si-hui, HE Jiang-tao, YANG Lei, QIAO Xiao-cui, CUI Ya-feng

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Eighty-six soil samples were collected using Geoprobe soil sampler from 11 borehole profiles of Beijing Southeast suburb. The sampling sites could be divided into 8 kinds of landuse. Physical and chemical properties of samples were analyzed. The concentrations of 5 fluoroquinolones (FQs) were analyzed by the high-performance liquid chromatography. Results show that the average value of total concentrations of 5 FQs is $46.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ofloxacin (OFL) is the predominant among them, and then is norfloxacin (NOR). Last comes to enrofloxacin (ENR), ciprofloxacin (CIP) and lomefloxacin (LOM). There are significant differences in FQs concentrations and kinds among the 8 land use types of soil profiles. The average value of total concentrations of 5 FQs decrease with an increasing of soil depth. The average concentration of OFL, NOR, LOM and ENR decrease with an increasing of soil depth. But CIP has the opposite result. Based on FQs concentrations from 42 soil samples with a depth among 0 to 3 meters, contamination characteristics of FQs were analyzed by fuzzy hierarchial clustering. Sampling sites of vegetable greenhouse, woods, sewage irrigation zone, groundwater irrigation zone, livestock and poultry farm, sediments from sewage river have similar components and contents of FQs, with less kinds and low concentration. In contrast, sampling sites of pharmaceutical enterprises and refuse landfill have more kinds and medium concentration of FQs.

Key words: fluoroquinolones antibiotics; soil; pollutants; HPLC; clustering method

喹诺酮类抗生素 (fluoroquinolones, FQs) 是目前临床处方率仅次于 β -内酰胺类的抗感染药物, 主要适于治疗呼吸道、胃肠道、泌尿道、皮肤软组织及关节等感染性疾病. 目前中国已开发并投入批量生产的氟喹诺酮类药物, 以诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星生产量最大, 约占国内氟喹诺酮类抗菌素总产量的 98%^[1]. 作为氟喹诺酮类药物的消耗大国, 各类污水排放、污水灌溉、再生水回灌、固废堆放等对我国地下水系统构成了新型污染物的直接或潜在污染. 氟喹诺酮类抗生素进入环境后, 通过吸附、降解、迁移以及生物富集等一系列运移过程在土

壤、水、沉积物以及植物中重新进行分配^[2,3]. 喹诺酮类抗生素具有较强的生物活性及生物降解缓慢的特点, 可作为环境外援性化合物对环境生物及生态产生影响, 并最终对人类的健康和生存造成不利影响^[4-9].

本研究针对工农业比较发达的北京市东南郊大

收稿日期: 2014-03-28; 修订日期: 2014-06-25

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201309001-4, 201209053-2)

作者简介: 苏思慧 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水环境, E-mail: susihui1990@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jtthe@cugb.edu.cn

兴区、朝阳区进行了采样,测试了北京地区地面 10 m 以下土壤中氟喹诺酮类抗生素的含量,分析了具有不同土地使用类型典型地段土壤剖面中 5 种氟喹诺酮类抗生素的残留情况,及其在土壤中的垂向分布规律.总结了含量水平分布特征,以期为进一步探讨包气带-含水层中药物类污染特征及来源提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于北京市东南部,位于东经 $116^{\circ}24' \sim 116^{\circ}39'$,北纬 $39^{\circ}38' \sim 39^{\circ}55'$ 之间,属暖温带半湿润季风气候,属于华北平原的一部分.地势总体自西北向东南略倾斜,海拔高度在 14 ~ 52 m 之间.采样区的成土母质为永定河、潮白河冲洪积物,土壤类型主要为潮土.流经该区域的河流主要有北运河、凉水河、凤河、新风河、大龙河等,均为接纳上游城

市污水的排污河.全区的地下水位在 6.0 ~ 20 m,地下水成为生产生活用水主要来源^[10].

1.2 样品采集

采用北京建工集团土壤采样设备 Geoprobe 于 2013 年 11 月在北京东南郊实施了土壤剖面钻探.共布设 11 个采样点,采样点分布图见图 1.采样点类型包括:蔬菜大棚 1 个,防风树林(空白对照采样点)1 个,污灌农田 2 个,清灌农田 1 个,畜禽养殖 2 个,制药企业 2 个,垃圾填埋场 1 个,干涸排污河沉积物 1 个.钻孔深度 6 ~ 12 m 不等,共采集土壤样品 86 个.土壤样品采集原则:浅部取样的密度要大于深部,潜部采样间距为 0.5 ~ 1 m;深部采样间距可适当加大,为 1 ~ 5 m;此外,岩性、颜色、结构、含水量、气味明显变化时取样.每个钻孔的采样数量在 10 个左右,具体采样情况见表 1.土样用密封袋避光保存,带回实验室后置于 0 ~ 4℃ 冰箱保存.

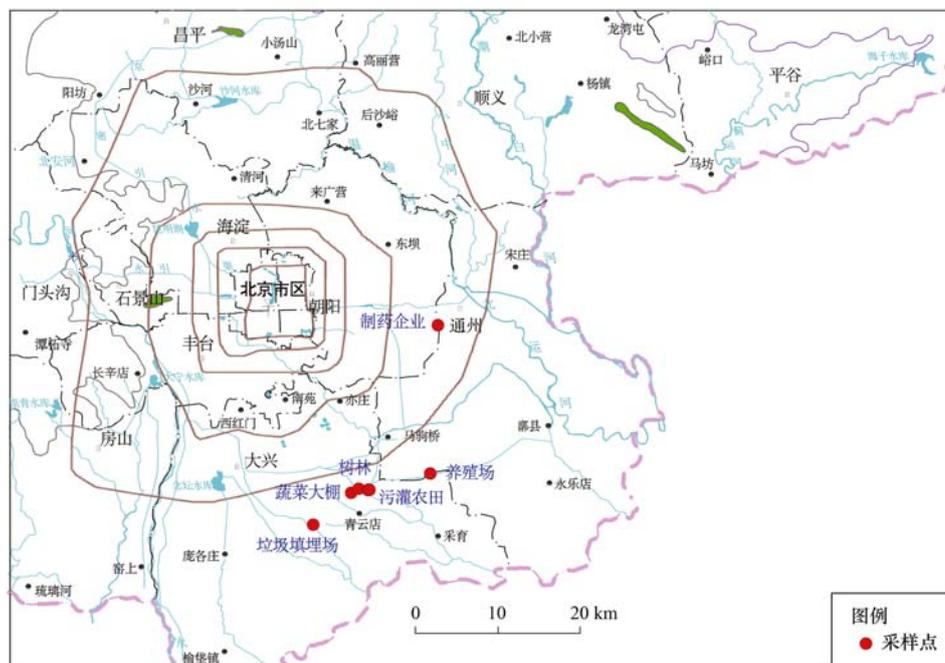


图 1 研究区土壤采样点分布示意

Fig. 1 Map of general locations of soil sampling sites

1.3 样品测试

采用高效液相色谱法对 5 种喹诺酮类抗生素进行测试,5 种抗生素的理化性质见表 2.土壤样品的 pH、Eh 以及温度采用电位法测定;土壤含水率采用质量法测定;土壤黏粒含量采用沉降法测定;有机质含量采用 550℃ 灼烧法测定;阳离子交换容量采用醋酸铵交换法.

1.3.1 土壤及沉积物预处理

土壤和沉积物样品经冷冻干燥后,研磨过 0.3 μm 孔径筛,称取 2.0 g 放入离心管中,避光保存.加 10 mL 50% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -5% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (92:8, 体积比)混合液,振荡 20 min,超声提取 10 min,5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,上清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤后收集到棕色样品瓶中.反复提取 3 次后,合并

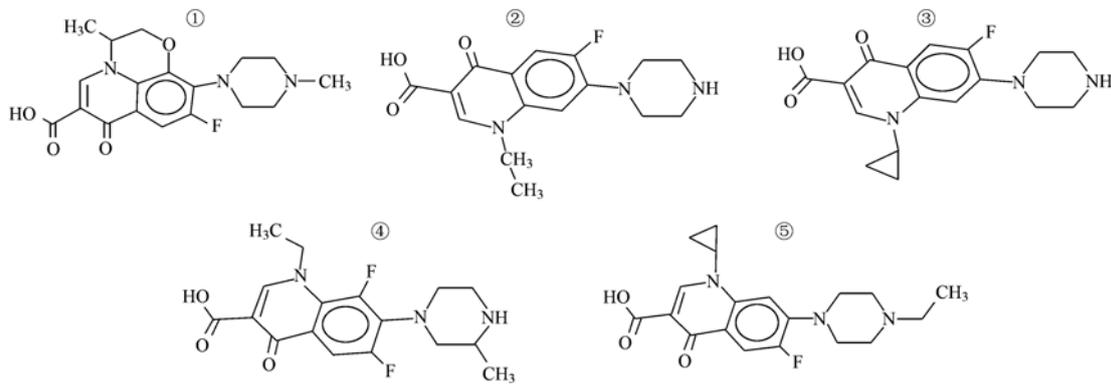
表 1 北京地区土壤样品采集情况
Table 1 Sampling of soils in Beijing Area

| 采样点类型 | 类型 | 简称 | 钻孔深度/m | 地下水位埋深/m | 土壤采样数量 |
|---------|-----------|-----|--------|----------|--------|
| 蔬菜大棚 | 集约化蔬菜种植基地 | DP | 12 | 5.07 | 10 |
| 树林 | 空白点 | KB | 14 | 4.3 | 8 |
| 污灌农田 | 再生水灌区 | WG1 | 8.4 | 4.4 | 7 |
| | | WG2 | 6 | 2.5 | 7 |
| 清灌农田 | 地下水灌区 | QG | 6 | 3.6 | 7 |
| 养殖场 | 畜禽养殖区 | YZ1 | 10.8 | 2.3 | 8 |
| | | YZ2 | 9.6 | 2.4 | 7 |
| 制药企业 | 工业区 | GY1 | 12 | 8.6 | 12 |
| | | GY2 | 12 | 9.7 | 10 |
| 垃圾填埋场 | 垃圾场 | LJ | 9.6 | | 7 |
| 排污河底沉积物 | 河床沉积物 | LJS | | | 3 |

表 2 氟喹诺酮类抗生素的理化参数

Table 2 Physical and chemical parameters of fluoroquinolones

| 名称 | 英文名 | CAS 登录号 | 化学结构式 | 分子式 | 相对分子质量 | pK _a | lgK _{OW} |
|------------|---------------|------------|-------|--|--------|-----------------|-------------------|
| 氧氟沙星 (OFL) | Ofloxacin | 82419-36-1 | ① | C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄ | 361.37 | 6.0, 8.3 | -0.39 |
| 诺氟沙星 (NOR) | Norfloxacin | 70458-96-7 | ② | C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃ | 319.33 | 6.3, 8.4 | -1.03 |
| 环丙沙星 (CIP) | Ciprofloxacin | 85721-33-1 | ③ | C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ | 331.34 | 6.0, 8.8 | 0.28 |
| 洛美沙星 (LOM) | Lomefloxacin | 98079-51-7 | ④ | C ₁₇ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃ | 351.35 | 5.8, 9.3 | -0.30 |
| 恩诺沙星 (ENR) | Enrofloxacin | 93106-60-6 | ⑤ | C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃ | 359.4 | 6.27, 8.3 | 0.70 |



提取液并加超纯水稀释至 300 mL. 将已稀释的提取液通过 HLB 固相萃取柱 (6 mL, 500 mg) 萃取, 样品过柱前, HLB 柱依次用 6 mL CH₃OH 和 6 mL H₂O 进行活化. 过柱时, 流速控制在 1~3 mL·min⁻¹ 左右. 样品过完后, 用 10 mL 超纯水 (洗去 Na₂EDTA) 冲洗小柱, 抽真空干燥 2 h, 用 10 mL 酸化乙腈 (CH₃CN: 0.05 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 溶液 = 5:1, 体积比) 洗脱, 收集洗脱液, 于平行蒸发仪中浓缩至 1 mL 以下, 超纯水定容至 1 mL 待测.

1.3.2 分析测试

样品测试采用 LC-20A 高效液相色谱 (SPD-20A 紫外检测器, 日本岛津公司), Inertsil ODS-SP C18 型分析柱 (4.6 × 250 mm, 5 μm, 日本岛津公司), LC Solution 色谱工作站; VisiprepTM-DL 型固相

萃取装置 (Supelco, USA), Oasis HLB SPE 柱 (6 mL, 500 mg, 美国 Waters 公司). 条件: 柱温为 40℃; 柱平衡时间为 30 min; 流动相 A 为 5% H₃PO₄ 溶液 (pH = 2.5); 流动相 B 为甲醇和乙腈的混合液 (甲醇: 乙腈 = 60:40, 体积比), p_{ump} B = 20%; 检测波长为 280 nm; 流速为 1.0 mL·min⁻¹; 进样量为 10 μL.

向 7 个 2 g 土壤样品中加入 10 μL 1 mg·L⁻¹ 标准混合溶液, 在优化的实验条件下, 进行 7 次平行测定, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 10% (n = 7). 氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星和恩诺沙星的方法检出限分别为 0.6、0.8、1.5、1.0 和 1.2 μg·kg⁻¹; 方法回收率分别为 73.5%、72.5%、93.2%、76.8% 和 83.5%. 为控制实验过程中人为

污染,保证操作过程准确可靠,实际样品测试中还设置空白样、样品平行样,空白样中未检出抗生素,平行样相对标准偏差均 $<5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同剖面土壤中喹诺酮类抗生素组成及含量水平分析

对 11 个采样点的 86 个土壤样品中的氟喹诺酮类抗生素的含量进行统计分析(结果见图 2),可知土壤样品中 5 种氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值为 $46.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。86 个土壤样品中,氧氟沙星检出 76 个,检出率高达 88.37% ,诺氟沙星检出 75 个,检出率高达 87.21% 。氧氟沙星和诺氟沙星的平均检出含量较高,分别为 $31.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。氧氟沙星和恩诺沙星的最大检出含量较高,分别达 $122.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $94.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。从统计数据来看,土壤样品中氟喹诺酮类抗生素组成以氧氟沙星为主,其次为诺氟沙星,而恩诺沙星、环丙沙星和洛美沙星的含量很低。通过将北京地区与其他地区土壤或蔬菜中抗生素含量对比(见图 3),可知北京地区土壤中抗生素含量水平处于中等水平^[11~15]。

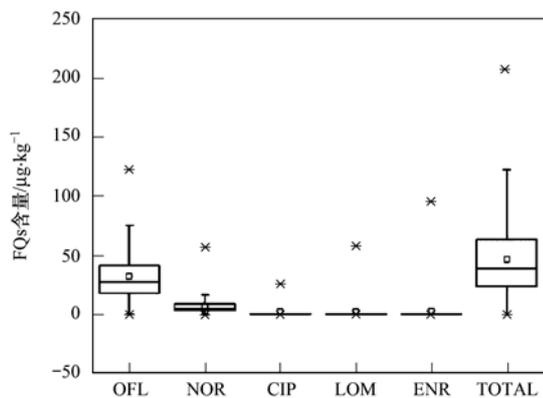


图 2 86 个土壤样品 5 种 FQs 总含量水平

Fig. 2 Total concentrations of detected FQs of 86 soil samples

从图 4 可以看出,不同土壤剖面中氟喹诺酮类抗生素的含量差异明显。5 种喹诺酮类抗生素的总含量以养殖场、制药企业剖面的最高,中位值含量分别为 $58.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $53.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其次是清灌区、再生水灌区、垃圾场和蔬菜大棚,中位值含量分别为 44.5 、 39.8 、 33.2 和 $28.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而河床沉积物和树林最低,中位值含量分别为 $21.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $19.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

养殖场墙根外有一条排污用的污水沟,养殖场剖面 YZ1 距污水沟约 2 m,而 YZ2 距污水沟约 10

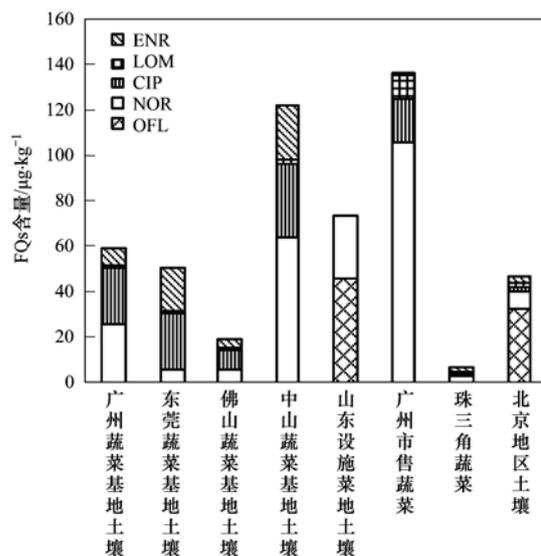


图 3 北京地区与其他地区土壤或蔬菜中喹诺酮类抗生素含量对比

Fig. 3 Comparison of FQs levels from soils or vegetables of different areas

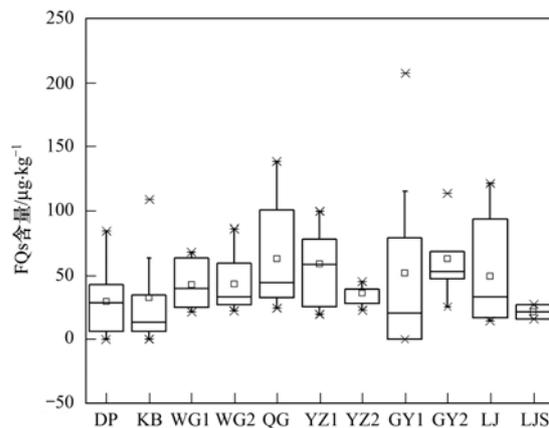


图 4 典型土壤剖面 5 种 FQs 总含量水平

Fig. 4 Total concentrations of detected FQs of different soil profiles

m. 污水沟的地表水中检测到氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星和恩诺沙星的含量分别为 1545.4 、 1544.9 、 650.7 、 3815.6 和 $684.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该污水沟作为直接污染源对 YZ1 和 YZ2 土壤剖面产生重要影响,因此,YZ2 剖面喹诺酮类抗生素平均含量低于 YZ1 剖面。制药企业剖面南侧有一东西走向的污水沟,水质较差,有臭味,污水沟两侧随处可见白色垃圾。制药企业剖面 GY1 距污水沟约 1 m,而 GY2 距污水沟约 8 m。污水沟的地表水中检测到氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星和恩诺沙星的含量分别为 692.4 、 31.8 、ND、 768.4 和 $684.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。污水沟底泥中检测到氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星和恩诺沙星的含量分

别为 32.3、17.2、5.5、57.6 和 94.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。制药企业剖面北侧为苗木种植田地, GY1 距苗木种植田地约 12 m, 而 GY2 距苗木种植田地约 5 m。在污水沟与苗木种植田地的共同影响下, GY2 剖面喹诺酮类抗生素平均含量高于 GY1 剖面。

从图 5 可以看出, 不同土壤剖面中氟喹诺酮类抗生素的组成差异明显。蔬菜大棚土壤剖面以氧氟沙星、环丙沙星和诺氟沙星为主; 树林土壤剖面以氧氟沙星、诺氟沙星和环丙沙星为主; 制药企业剖面以氧氟沙星、恩诺沙星和诺氟沙星为主; 再生水灌区、清灌区、养殖场、垃圾场、排污河沉积物剖面以氧氟沙星为主。

潘霞等^[16]的研究表明, 不同土地利用方式下, 14 种抗生素的含量与组成在土壤剖面上存在明显分异, 设施菜地表层土壤抗生素积累和残留明显高于林地和果园。影响土壤中抗生素的含量与环境行为的因素很多, 包括抗生素种类、气候条件、土壤特性、土地利用方式、耕作方式(如种植、施肥、灌溉)等^[4,5,9,17~19]。因此, 在环境因素与抗生素本身理化性质的影响下, 不同土壤剖面中氟喹诺酮类抗生素的含量和组成差异明显。

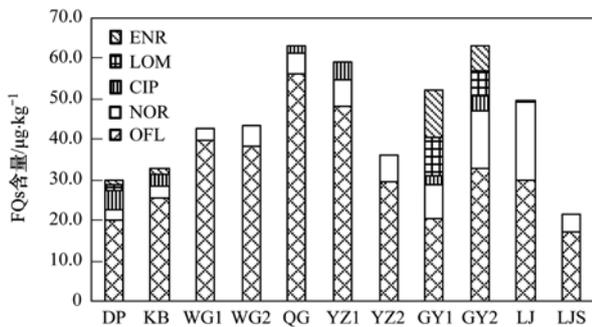


图 5 北京地区典型土壤剖面 5 种喹诺酮类抗生素平均含量柱状图

Fig. 5 Average concentrations of detected FQs from different soil profiles

2.2 土壤剖面垂向分布特征分析

将 86 个土壤样品按深度进行垂向分段, 分别统计位于浅层(0~3 m)、中层(3~6 m)、深层(6~12 m)3 个层位的土壤样品中抗生素总含量的平均值, 并绘制其柱状图(图 6)。86 个土壤样品中有浅层土壤样品 43 个, 中层土壤样品 22 个, 深层土壤样品 21 个。由图 6 可知, 5 种氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值随土壤深度的增加呈现降低的趋势。浅层土壤样品中 5 种目标抗生素总含量的平均值约为 56.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以氧氟沙星、诺氟沙星、恩诺沙星为

主, 约占总含量的 89%。中层土壤样品中 5 种目标抗生素总含量的平均值约为 41.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以氧氟沙星、诺氟沙星为主, 约占总含量的 95%。深层土壤样品中 5 种目标抗生素总含量的平均值约为 28.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星为主, 约占总含量的 97%。与潘霞等^[16]抗生素的含量随土层深度增加迅速下降的结论基本一致。

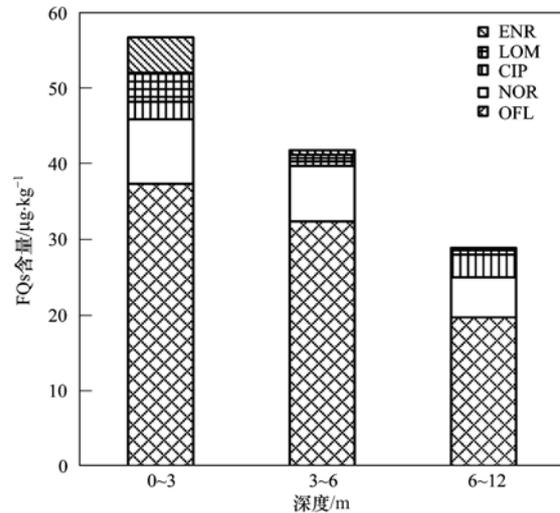


图 6 北京地区不同深度土壤样品中 5 种喹诺酮类抗生素平均含量柱状图

Fig. 6 Average concentrations of detected FQs from soil samples with different depths in Beijing area

从单个目标抗生素的角度出发, 5 种抗生素平均含量随深度的变化不尽相同。由图 7 可知: OFL、NOR、LOM 和 ENR 的平均含量随着深度增加而降低; CIP 的平均含量随深度增加先降低后升高。Babić 等^[20]的研究表明, 恩诺沙星可发生光解反应, 且环丙沙星是其光解产物之一。这可能是造成浅层土壤中 CIP 含量较中层高的一个重要原因。同时考虑到该区地下水埋深约在 6~12 m 之间, 因此推测可能是地下水中 CIP 与周围土壤发生吸附作用^[21,22], 从而导致深层土壤中 CIP 含量升高。药物在地下环境中的运移主要取决于自身的理化特性和环境特征两方面, 其中污染物性质、土壤有机质含量、水力条件和氧化还原条件是决定药物土壤/地下水残留量的重要因素^[23]。因此, 产生此现象的主要影响因子仍需进一步研究。

将各钻孔土壤样品按深度进行垂向分段, 并绘制其箱形图(图 8)。观察图 8 变化趋势可知: 对于 60% 的土壤剖面, 浅层到中层土壤中的 5 种抗生素总含量的平均值随着深度增加而降低; 另 40% 的土壤剖面, 浅层到中层土壤中的抗生素变化趋势与

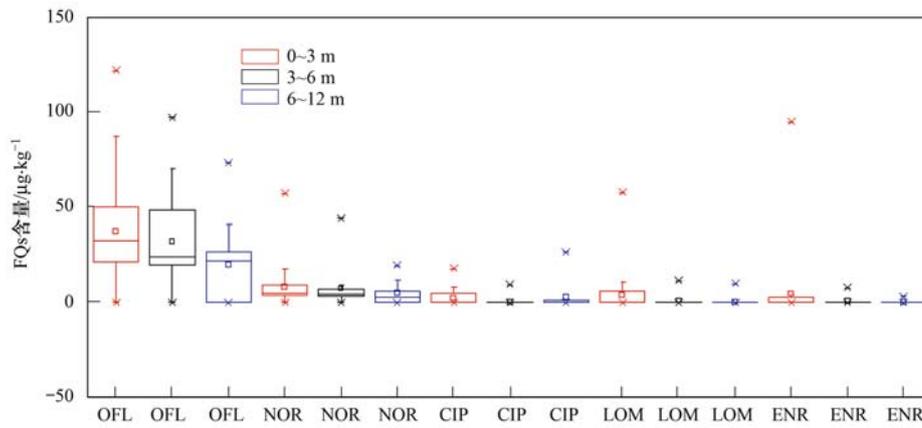


图 7 北京地区 86 个土壤样品中 5 种 FQs 垂向含量分布箱形图

Fig. 7 Distributions of different FQs in different depths from 86 soil samples in Beijing area

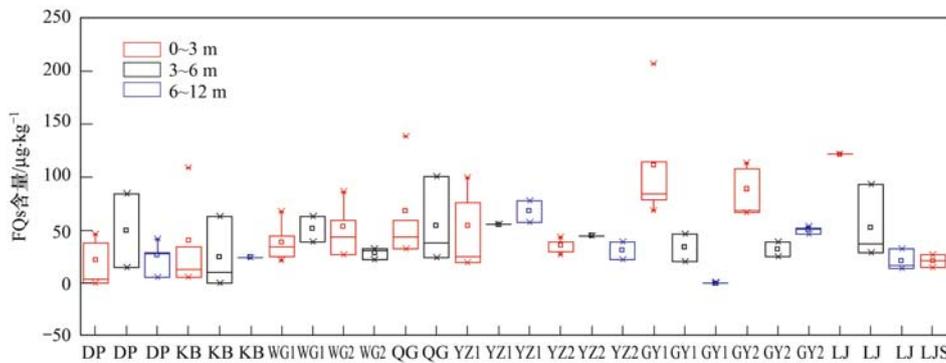


图 8 北京地区不同土壤剖面 5 种 FQs 垂向总含量分布箱形图

Fig. 8 Distributions of total detected FQs in different depths from different soil profiles in Beijing area

之相反. 对于 71% 的土壤剖面, 中层到深层土壤中的 5 种抗生素总含量的平均值随着深度增加而降低; 另 29% 的土壤剖面, 中层到深层土壤中的抗生素变化趋势与之相反. 由此可知, 全部土壤样品中氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值随土壤深度的增加总体呈现降低的趋势, 考虑到其含量变化大都受到人为活动、土地利用方式、环境条件以及抗生素本身理化性质的影响, 因而表现在单个土壤剖面上目标抗生素总含量的平均值随土壤深度的增加略有

不同^[9,18].

土壤理化参数是影响抗生素在包气带及地下水含水层介质中迁移转化的重要指标. 选取除制药企业污水沟底泥与河底沉积物外的 49 个土壤样品作为对象, 对 Eh、pH、土壤含水率、容重、黏粒含量、有机质含量、CEC 以及各抗生素含量进行两两相关性分析, 分析结果见表 3. 从中可知, Eh、pH、容重以及 CEC 与抗生素含量呈显著性弱相关. CIP 与含水率、黏粒含量呈正相关, 与其他 4 种抗生素趋势

表 3 氟喹诺酮类抗生素含量与环境因子相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation between FQs content and environmental factors

| 分析项目 | OFL | NOR | CIP | LOM | ENR |
|-------|----------------|----------------|--------|-----------------|--------|
| Eh | 0.145 | 0.306* | 0.062 | 0.227 | 0.254 |
| pH | -0.140 | -0.318* | -0.062 | -0.228 | -0.256 |
| 含水率 | -0.205 | -0.175 | 0.042 | -0.083 | -0.023 |
| 容重 | -0.312* | -0.161 | -0.043 | -0.367** | -0.185 |
| 黏粒含量 | -0.069 | -0.272 | 0.200 | -0.052 | -0.097 |
| 有机质含量 | -0.071 | -0.189 | 0.152 | 0.220 | 0.028 |
| CEC | -0.157 | -0.128 | 0.105 | 0.328* | 0.022 |

1) ** 表示 Sig. (2-tailed) < 0.01; * 表示 Sig. (2-tailed) < 0.05

聚类结果进行分析讨论。

通过风险商 (risk quotients, RQs) 来评价药物在环境中的生态风险^[30~33]。RQs 可以通过污染物的环境预测浓度 (predicted environmental concentration, PEC) 或者实际监测浓度 (measured environmental concentration, MEC) 除以预测无效应浓度 (predicted no-effect concentration, PNEC) 求

得^[34~36]。通过对比 0~3 m 的土壤样品中 5 种抗生素的 MEC 及 PNEC 可知 (见表 4): 对于 OFL 和 NOR, 93% 的土壤样品处于高风险状态, 7% 的土壤样品处于低风险状态; 对于 CIP, 31% 的土壤样品处于高风险状态, 69% 的土壤样品处于低风险状态; 对于 LOM 和 ENR, 24% 的土壤样品处于高风险状态, 76% 的土壤样品处于低风险状态。

表 4 氟喹诺酮类抗生素的毒理学数据

Table 4 Aquatic toxicity data of FQs

| 名称 | 敏感物种 | EC50 ¹⁾ /mg·L ⁻¹ | PNEC _{water} ²⁾ /μg·L ⁻¹ | K _{oc} ³⁾ /L·kg ⁻¹ | f _{oc} ⁴⁾ | K _d /L·kg ⁻¹ | PNEC _{soil} /μg·kg ⁻¹ |
|-----|------------------------|---|--|--|-------------------------------|---------------------------------------|--|
| OFL | <i>Vibrio fischeri</i> | 0.023 | 0.023 | 0.990 | 0.008~0.031 | 0.007~0.031 | 0.172~0.714 |
| NOR | <i>Vibrio fischeri</i> | 0.022 | 0.022 | 0.405 | 0.008~0.031 | 0.003~0.013 | 0.067~0.279 |
| CIP | <i>Lemna minor</i> | 0.062 | 0.062 | 0.992 | 0.008~0.031 | 0.007~0.031 | 0.464~1.926 |
| LOM | <i>Vibrio fischeri</i> | 0.022 | 0.022 | 1.027 | 0.008~0.031 | 0.008~0.032 | 0.170~0.708 |
| ENR | <i>Lemna minor</i> | 0.107 | 0.107 | 1.611 | 0.008~0.031 | 0.012~0.050 | 1.300~5.399 |

1) EC50 为半最大效应浓度, 相关数据来自文献^[34~36]; 2) $PNEC_{water} = EC50/1000$, $PNEC_{soil} = PNEC_{water} \times K_d \times 1000$ ^[33]; 3) K_{oc} 使用 KOCWIN v2.00 软件中 K_{ow} 经验值法计算得到; 4) $f_{oc} = \text{土壤有机质含量} \times 0.58$, 土壤有机质含量为实测值

11 个土壤剖面 0~3 m 的土壤样品共计 43 个, 由于制药企业污水沟底泥样品中抗生素总含量高达 $200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 污染水平较高, 可以作为制药企业的污染来源之一, 因此聚类时将其排除。根据聚类分析的结果可以将这 42 个土壤样品分为 3 大类 (见图 10)。聚类 1 包括 27 个土壤样品, 这些土壤样品中的抗生素以 OFL、NOR 为主, 抗生素总含量约为 $20 \sim 60 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 污染水平较低、抗生素种类较少, 再生水灌区、清灌区、养殖场、排污河沉积物的土壤样品 75% 以上都分布在此类, 蔬菜大棚、树林的土壤样品 50% 分布在此类。聚类 2 包括 3 个土壤样品, 这些土壤样品中的抗生素以 OFL、CIP、NOR 为主, 抗生素总含量约为 $100 \sim 140 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 污染水平较高、抗生素种类较少。聚类 3 包括 12 个土壤样

品, 这些土壤样品中 OFL、NOR、CIP、LOM、ENR 均有检出, 抗生素总含量约为 $70 \sim 110 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 污染水平中等、抗生素种类较多, 制药企业和垃圾填埋场的土壤样品均在此类。

由聚类分析结果可知, 蔬菜大棚、树林、再生水灌区、清灌区、养殖场、排污河沉积物的浅层土壤样品中的喹诺酮类抗生素具有相似的组成特征, 即抗生素污染水平较低、种类较少; 而制药企业及垃圾填埋场的组成特征与前者明显不同, 即抗生素污染水平中等、种类较多。现有的调查资料有限, 识别污染来源的种类及贡献率尚有难度, 后续研究中会针对此问题继续深入探讨。

3 结论

(1) 北京东南郊典型土壤剖面样品中 5 种氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值为 $46.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 组成以氧氟沙星为主, 其次为诺氟沙星, 而恩诺沙星、环丙沙星和洛美沙星的含量很低。不同土壤剖面中氟喹诺酮类抗生素的含量和组成差异明显。

(2) 5 种氟喹诺酮类抗生素总含量的平均值随土壤深度的增加呈现降低的趋势。5 种目标抗生素总含量变化可归纳为: 浅层 (含量) > 中层 (含量) > 深层 (含量)。OFL、NOR、LOM 和 ENR 的平均含量随着深度增加而降低的特征明显; CIP 的平均含量随深度增加先降低后升高。

(3) 蔬菜大棚、树林、养殖场以及制药企业 4 个典型剖面喹诺酮类抗生素垂向分布特征各不相

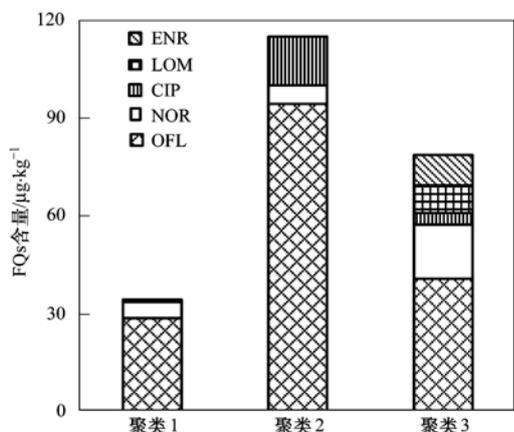


图 10 土壤剖面 0~3 m 土壤样品聚类结果 FQs 含量水平柱状图

Fig. 10 Hierarchical clustering analysis results of soil samples with a depth between 0 to 3 meters

同。即不同土地利用类型是影响土壤中抗生素残留量的重要因素。

(4) 对 42 个位于浅层(0~3 m)的土壤样品进行模糊聚类分析,结果显示,蔬菜大棚、树林、再生水灌区、清灌区、养殖场、排污河沉积物的浅层土壤样品中的喹诺酮类抗生素具有相似的组成特征,即抗生素污染水平较低、种类较少;而制药企业及垃圾填埋场的组成特征与前者明显不同,即抗生素污染水平中等、种类较多。

致谢:感谢北京市水文地质工程地质大队以及清华大学环境学院对本研究的支持。北京市水文地质工程地质大队提供相关水文地质资料,并在采样点布设以及野外采样工作中提供了技术指导。清华大学环境学院提供了土壤样品的理化参数,包括有机质含量及 CEC。

参考文献:

- [1] 吕咏梅. 氟喹诺酮类药物市场与研究进展[J]. 有机氟工业, 2004(3): 41-44.
- [2] Lapworth D J, Baran N, Stuart M E, *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 2012, **163**: 287-303.
- [3] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(7): 1233-1244.
- [4] Bruchet A, Hochereau C, Picard C, *et al.* Analysis of drugs and personal care products in French source and drinking waters: the analytical challenge and examples of application [J]. *Water Science & Technology*, 2005, **52**(8): 53-61.
- [5] Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, **266**(3): 175-189.
- [6] Lapen D R, Topp E, Metcalfe C D, *et al.* Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosolids[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **399**(1-3): 50-65.
- [7] Larsbo M, Lapen D R, Topp E, *et al.* Simulation of pharmaceutical and personal care product transport to tile drains after biosolids application[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, **38**(3): 1274-1285.
- [8] Paul T, Miller P L, Strathmann T J. Visible-light-mediated TiO₂ photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4720-4727.
- [9] 王敏,唐景春. 土壤中的抗生素污染及其生态毒性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2010, **29**(增刊): 261-266.
- [10] 陆安祥,赵云龙,王纪华,等. 不同土地利用类型下氮、磷在土壤剖面中的分布特征[J]. *生态学报*, 2007, **27**(9): 3923-3929.
- [11] 国彬. 农用畜禽废物抗生素的污染特征和环境归宿研究[D]. 广州:暨南大学, 2009.
- [12] 李彦文,张艳,莫测辉,等. 广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(10): 2445-2449.
- [13] 邵义萍,莫测辉,李彦文,等. 长期施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的含量与分布特征[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(6): 816-821.
- [14] 吴小莲,向垒,莫测辉,等. 长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2442-2447.
- [15] 尹春艳,骆永明,滕应,等. 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2810-2816.
- [16] 潘霞,陈励科,卜元卿,等. 畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, **28**(5): 518-525.
- [17] 管荷兰,于海凤,王嘉宇. 氟喹诺酮类抗生素在土壤中的归趋及其生态毒性研究进展[J]. *生态学杂志*, 2012, **31**(12): 3228-3234.
- [18] 齐会勉,吕亮,乔显亮. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. *土壤*, 2009, **41**(5): 703-708.
- [19] 邵义萍. 珠三角地区蔬菜基地土壤中典型抗生素的污染特征研究[D]. 广州:暨南大学, 2010.
- [20] Babić S, Periša M, Škorić I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media[J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(11): 1635-1642.
- [21] 高鹏,莫测辉,李彦文,等. 高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(6): 1740-1744.
- [22] 陈森,俞花美,葛成军,等. 环丙沙星在热带土壤中的吸附-解吸特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2013, **35**(2): 38-42.
- [23] 林双双,张亚雷,石璐,等. 地下水药物的赋存、源解析及运移机理[J]. *环境化学*, 2012, **31**(12): 1849-1854.
- [24] 董莉丽,郑粉莉. 黄土丘陵区土地利用类型对土壤微生物特征和碳密度的影响[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2009, **37**(4): 88-94.
- [25] 黄宏,李圆杏,杨红伟. 水环境中抗生素的光降解研究进展[J]. *环境化学*, 2013, **32**(7): 1335-1341.
- [26] 刘伟,王慧,陈小军,等. 抗生素在环境中降解的研究进展[J]. *动物医学进展*, 2009, **30**(3): 89-94.
- [27] 张心昱,陈利顶,李琪,等. 不同农业土地利用类型对北方传统农耕地土壤养分含量及垂直分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(2): 377-381.
- [28] 肖秋美,王建武,唐艺玲. 土壤-蔬菜系统中环丙沙星的降解与生物累积特征[J]. *应用生态学报*, 2012, **23**(10): 2708-2714.
- [29] 吕颖,张玉玲,党江艳,等. 抗生素在地下环境中的淋溶迁移能力分析[J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(6): 21-25.
- [30] Technical guidance document in support of Commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances [M]. Office for Official Publ. of the European Communities, 1996.

相反. OFL、NOR 与有机质含量、CEC 呈负相关, 与其他 3 种抗生素趋势相反. 由此可知, CIP 含量受到土壤理化参数的影响, 与其他 4 种抗生素明显趋势不同, 因此可能也是造成 CIP 含量随深度先降低后升高的一个重要影响因素. 同时, 进一步印证了土壤中抗生素的种类与残留量受到多种环境因素的共同影响.

2.3 典型土壤剖面垂向分布特征对比分析

选取检出抗生素种类较多的蔬菜大棚剖面和制药企业 1 剖面, 检出抗生素含量较高的养殖场 1 剖面以及检出抗生素含量较低的树林剖面作为典型土壤剖面进行对比分析(见图 9).

蔬菜大棚表层土壤中的抗生素含量低于树林表层土壤中的抗生素含量(见图 9). 该蔬菜大棚长期施用鸡粪作为肥料, 国彬等的研究^[11]表明动物粪便中喹诺酮类抗生素含量高达 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 若只考虑污染源的输入强度, 蔬菜大棚的抗生素含量应高于树林. 而实际却与预测相反, 推测原因可能是蔬菜大棚表层有长期的农耕活动, 加快了土壤中植物凋落物的更新, 增强了土壤中微生物的活性, 同时加快了抗生素的光解和生物降解^[24-27]. 肖秋美等^[28]的研究显示, 土壤中的环丙沙星均能被 4 种蔬菜的根系吸收并转移至茎叶部分, 而且吸收环丙沙星的量随着土壤中环丙沙星含量的增加而增加. 因此, 土

壤表层的植被对抗生素的选择性吸收作用也是影响土壤中抗生素残留量的重要因素.

养殖场浅层土壤中抗生素的平均含量低于制药企业表层土壤中抗生素的平均含量, 制药企业深层土壤中抗生素的平均含量低于养殖场深层土壤中抗生素的平均含量(见图 9). 养殖场剖面土壤样品中目标抗生素的种类主要为 OFL、NOR、CIP, 制药企业剖面土壤样品中目标抗生素的种类主要为 OFL、NOR、LOM、ENR. 由 2.1 节可知, 养殖场剖面地表污染源与制药企业剖面污染源明显不同, 抗生素含量和组成也不尽相同. 因此, 土壤中抗生素的种类与残留量不只受到环境因素以及抗生素本身理化性质的影响, 其污染来源的组成、含量以及贡献率更是一个不容忽视的因素^[17].

蔬菜大棚与养殖场剖面中的抗生素含量随着土壤深度的增加呈现波动趋势(见图 9). 吕颖等^[29]利用 GUS 评价法估算各类抗生素的淋溶迁移性, 其中氧氟沙星、洛美沙星、诺氟沙星以及环丙沙星具有较高的淋溶迁移性. 因此, 抗生素本身的淋溶迁移性也可能是导致个别中层及深层土壤中抗生素含量高于表层土壤的一个重要原因. 随取样深度增加, 位于潜水面以下的含水层介质会与地下水重新建立水岩平衡, 从而改变含水层介质中抗生素的残留量.

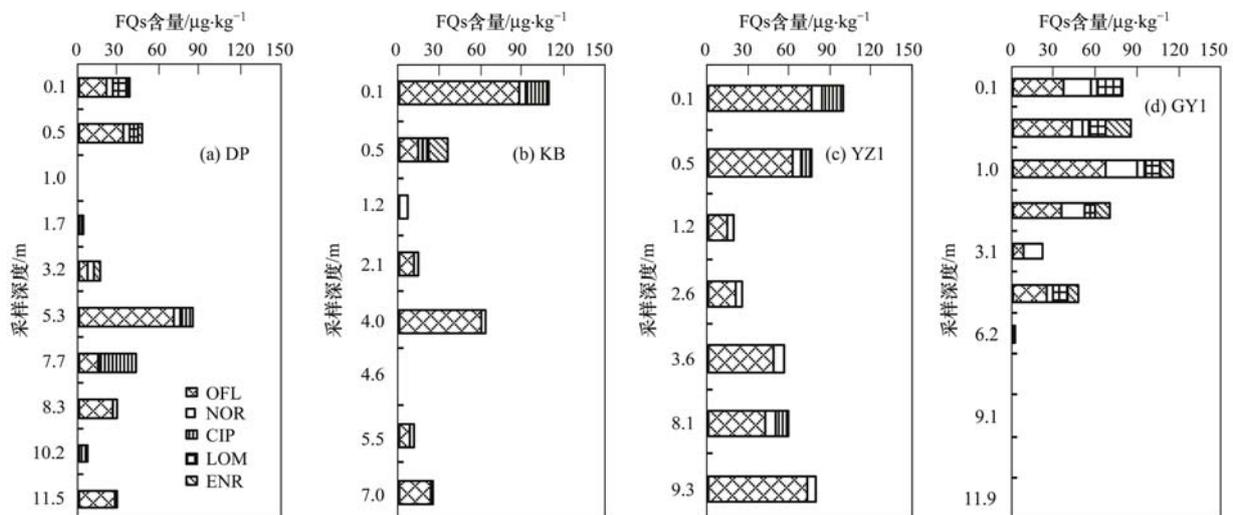


图 9 4 个典型土壤剖面 FQs 含量分布柱状图

Fig. 9 Concentrations of detected FQs in four soils profiles at different depths

2.4 不同深度土壤聚类分析

经多种尝试, 最终聚类方法选择“ward 法”, 度量标准选择“平均 Euclidean 距离”, 标准化方法选择最常用的“Z 得分”. 考虑到土壤样品较多, 且不

同层位的土壤之间差异较大, 因此将 10 个钻孔的土壤样品按深度分成 3 组, 分别为 0~3 m、3~6 m、6~12 m, 利用 SPSS 20.0 软件对已分组的土壤样品进行聚类分析. 本研究选取 0~3 m 的土壤样品的

- [31] Hernando M D, Mezcuca M, Fernández-Alba A R, *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342.
- [32] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(17): 3645-3651.
- [33] Zhao J L, Ying G G, Liu Y S, *et al.* Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the Pearl River system, South China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, **29**(6): 1377-1384.
- [34] Backhaus T, Scholze M, Grimme L H. The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2000, **49**(1-2): 49-61.
- [35] Ebert I, Bachmann J, Kühnen U, *et al.* Toxicity of the fluoroquinolone antibiotics enrofloxacin and ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(12): 2786-2792.
- [36] Hernando M D, De Vettori S, Martínez Bueno M J, *et al.* Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(4): 724-730.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjkx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

| | |
|---|---|
| Variation Characteristics of Surface Ozone and Its Precursors During Summertime in Nanjing Northern Suburb | SHAO Ping, AN Jun-lin, YANG Hui, <i>et al.</i> (4031) |
| Distribution Characteristics of Pollution Gases and Water Soluble Ion in Aerosol During the Asian Youth Games of Nanjing, China | ZOU Jia-nan, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4044) |
| Aerosol Concentration Variation in Nanjing During Asian Youth Games and the Relationship Between Aerosol Concentration and Visibility | YUAN Liang, YIN Yan, LI Qi, <i>et al.</i> (4052) |
| Characteristic Analysis of a Multi-day Pollution Event in Chang-Zhu-Tan Metropolitan Area During October 2013 | LIAO Zhi-heng, FAN Shao-jia, HUANG Juan, <i>et al.</i> (4061) |
| Application of On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter | FU Huai-yu, YAN Cai-qing, ZHENG Mei, <i>et al.</i> (4070) |
| Establishment and Application of Replaceable Source Profiles of PM ₁₀ | CHEN Qiang, JING Yi, WU Huan-bo, <i>et al.</i> (4078) |
| Distribution, Flux and Biological Consumption of Carbon Monoxide in the East China Sea and the South Yellow Sea in Summer | WANG Jing, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4085) |
| Spatial and Temporal Distribution of Mercury in Water of a Small Typical Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region | WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (4095) |
| Fluorescence Characteristics of Fractionated Colloidal Organic Matter in Freshwater from Hunhe and Taizihe Watersheds | LIU Na-na, LI Bin, LIU Rui-xia, <i>et al.</i> (4103) |
| Variations of Annual Load of TN and TP in the Deep Bay Watershed, Shenzhen | ZHAO Chen-chen, ZHANG Shi-yan, MAO Xian-zhong (4111) |
| Characteristics and Bioavailability of Organic Phosphorus from Different Sources of Sediments in Dianchi Lake | XIONG Qiang, JIAO Li-xing, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (4118) |
| Heavy Metals Distribution Characteristics and Ecological Risk Evaluation in Surface Sediments of Dammed Jinshan Lake | ZHOU Xiao-hong, LIU Long-mei, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4127) |
| Vertical Distribution Pattern and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Sediment Core from Pumoyum Co, Tibet | XIE Ting, LUO Dong-xia, YANG Rui-qiang (4135) |
| Heavy Metals Pollution and Analysis of Seasonal Variation Runoff in Xi'an | YUAN Hong-lin, LI Xing-yu, WANG Xiao-chang (4143) |
| Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Rainfall Runoff | WU Zi-lan, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4148) |
| Influence of the Substrate Composition in Extensive Green Roof on the Effluent Quality | CHEN Yu-lin, LI Tian, GU Jun-qing (4157) |
| Investigation of the Microbial Diversity and Structure of Biological Activated Carbon from Different Sources in Drinking Water Treatment Process | DU Er-deng, ZHENG Lu, FENG Xin-xin, <i>et al.</i> (4163) |
| Microcystin Safety Study During <i>Cyanobacteria</i> Removal by Pressure Enhanced Coagulation Process | JIANG Xin-yue, LUAN Qing, CONG Hai-bing, <i>et al.</i> (4171) |
| Membrane Fouling Based on Change of Membrane Characteristic Parameters During Ultrafiltration of Protein | WANG Xu-dong, ZHANG Yin-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (4176) |
| Impact Factors and Degradation Mechanism for the Ozonation of Acetaminophen in Aqueous Solution | CAO Fei, YUAN Shou-jun, ZHANG Meng-tao, <i>et al.</i> (4185) |
| Degradation of Benzothiazole in Electro-Assisted Microbial Reactor | LIU Chun-miao, DING Jie, LIU Xian-shu, <i>et al.</i> (4192) |
| Preparation and Evaluation of Fe-La Composite Oxide Nanoadsorbent for As(III) Removal from Aqueous Solutions | ZHANG Wei, CHEN Jing, ZHANG Gao-sheng (4198) |
| Physiological Responses of Tubificidae to Heavy Metal Chromium Stress | LOU Ju-qing, YANG Dong-ye, CAO Yong-qing, <i>et al.</i> (4205) |
| Effects of Light Quality on the Growth Characteristics and Biochemical Component of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | TANG Qing-qing, FANG Zhi-guo, JI Wen-wen, <i>et al.</i> (4212) |
| Influence of Alkalinity and DO on ANAMMOX Bioreactor at Normal Temperature and Low Substrate Concentration | REN Yu-hui, WANG Ke, LI Xiang-kun, <i>et al.</i> (4218) |
| Effect of Fe ²⁺ and Fe ³⁺ on the Activity of ANAMMOX | LI Xiang, HUANG Yong, WU Chuan, <i>et al.</i> (4224) |
| Research on Change Process of Nitrosation Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor | YIN Fang-fang, LIU Wen-ru, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (4230) |
| Effects of Salinity on N ₂ O Production During Nitrification Using Aerobic Granular Sludge | WANG Shan-shan, LIANG Hong, GAO Da-wen (4237) |
| Analysis of Microbial Community Variation in the Domestication Process of Sludge in a Sulfate-reducing Reactor | ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan, ZHENG Xiao-hong, <i>et al.</i> (4244) |
| Quantifying the Influence of Different Matrices on Pb Accumulation in the Soil from Nanjing and Suspended Matter from the Lower of the Yangtze River with Pb Isotopic Technique | WANG Cheng, XIA Xue-qi, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4251) |
| Contamination Characteristics of Fluoroquinolones in Different Kinds of Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing | SU Si-hui, HE Jiang-tao, YANG Lei, <i>et al.</i> (4257) |
| Effect of Environmental Factors on the Formation of Several Typical Tetracycline Resistance Genes in Soil | ZHANG Jun, LUO Fang-yuan, XIONG Hao-hui, <i>et al.</i> (4267) |
| Response of Nitrification/Denitrification and Their Associated Microbes to Soil Moisture Change in Paddy Soil | LIU Ruo-xuan, HE Ji-zheng, ZHANG Li-mei (4275) |
| Microbial Community Abundance and Diversity in Typical Karst Ecosystem to Indicate Soil Carbon Cycle | JIN Zhen-jiang, TANG Hua-feng, LI Min, <i>et al.</i> (4284) |
| Effects of Variable Temperature on Organic Carbon Mineralization in Typical Limestone Soils | WANG Lian-ge, GAO Yan-hong, DING Chang-huan, <i>et al.</i> (4291) |
| Influence of the Interaction Between Iron Oxide and Electron Donor Substances on 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane (DDT) Reductive Dechlorination in Hydragic Acrisols | LIU Cui-ying, XU Xiang-hua, WANG Zhuang, <i>et al.</i> (4298) |
| Continuous Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Co-Cropping System Enhanced with Chelator | WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (4305) |
| Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow at Different Sampling Scales | LI Hong-jian, GAO Yu-feng, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4313) |
| Study on Regularity of Greenhouse Gas Emissions from Black Soil with Different Reclamation Years | LI Ping, LANG Man, XU Xiang-hua, <i>et al.</i> (4321) |
| Comparison Between Transgenic Insect-Resistant Cotton Expressing CryI _{Ac} Protein and Its Parental Variety in Rhizospheric Fungal Diversity | PAN Jian-gang, JIAO Hai-hua, BAI Zhi-hui, <i>et al.</i> (4329) |
| Concentrations of Mercury in Ambient Air in Wastewater Irrigated Area of Tianjin City and Its Accumulation in Leafy Vegetables | ZHENG Shun-an, HAN Yun-lei, ZHENG Xiang-qun (4338) |
| Combined Effects of 1-Nitropyrene and 1,2-Naphthoquinone on Cytotoxicity and DNA Damage in A549 Cells | SHANG Yu, JIANG Yu-ting, ZHANG Ling, <i>et al.</i> (4345) |
| Influence of Organic Matter Evolution During Composting on the Bioavailability of Heavy Metals | BU Gui-jun, YU Jing, DI Hui-hui, <i>et al.</i> (4352) |
| Carbonization of Heavy Metal Cu Implanted Sewage Sludge and Stability of Heavy Metal in the Resulting Char | DOU Xiao-min, CHEN De-zhen, DAI Xiao-hu (4359) |
| Technological Characteristics of Bioreactor Landfill with Aeration in the Upper Layer | TIAN Ying, WANG Shen, XU Qi-yong (4365) |
| Impact of Nitrate Continuous Injection on N ₂ O Releases from Bioreactor Landfill | BIAN Rong-xing, SUN Ying-jie, LI Jing-jing, <i>et al.</i> (4371) |
| Research on Contribution Decomposition by Industry to China's Carbon Intensity Reduction and Carbon Emission Growth | JIANG Jing-jing, YE Bin, JI Jun-ping, <i>et al.</i> (4378) |
| Shifting Path of Industrial Pollution Gravity Centers and Its Driving Mechanism in Pan-Yangtze River Delta | ZHAO Hai-xia, JIANG Xiao-wei, CUI Jian-xin (4387) |
| Method for Environmental Management in Paper Industry Based on Pollution Control Technology Simulation | ZHANG Xue-ying, WEN Zong-guo (4395) |
| Research Progress and Direction of Atmospheric Brown Carbon | YAN Cai-qing, ZHENG Mei, ZHANG Yuan-hang (4404) |

《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11月15日 第35卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 11 Nov. 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