

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM _{2.5} 长期变化影响因素	南洋, 张倩倩, 张碧辉 (499)
我国PCDD/Fs网格化大气排放清单	陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民 (510)
成都平原PM _{2.5} 中碳质组分时空分布特征与来源	史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东 (520)
南京江北新区冬季PM _{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析	邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红 (529)
南京北郊四季PM _{2.5} 中有机物的污染特征及来源解析	李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军 (537)
长三角背景点夏季大气PM _{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析	薛国艳, 王格慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健 (554)
2017年秋季长春市PM _{2.5} 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价	张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟 (564)
京津冀及周边区域PM _{2.5} 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析	朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军 (574)
河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析	齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹 (587)
河南省气溶胶光学特性的时空变化特征	张瑞芳, 于兴娜 (600)
黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM _{2.5} 中水溶性有机气溶胶	黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊 (609)
南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素	杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬 (620)
连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势	乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月 (630)
挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较	羌宁, 史天哲, 缪海超 (638)
西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析	丁铖, 于兴娜, 侯思宇 (647)
4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的生物多样性及群落结构	沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明 (656)
辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析	金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧 (665)
国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性	钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能 (674)
南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义	郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗 (682)
乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价	余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云 (691)
温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系	朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新 (702)
新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化	宣文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆 (713)
环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估	宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春 (728)
洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化	刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞 (734)
西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析	杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李兢, 徐会宁 (743)
透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响	张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田 (750)
微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B	朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠 (756)
锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除	周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏 (763)
载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能	宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章 (773)
复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能	孙婷婷, 高菲, 李莉, 黎睿, 董磊 (784)
磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附	徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇 (792)
污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应	汤宁, 李如忠, 王丰庆, 何瑞亮, 刘超 (801)
生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析	赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红 (809)
磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能	于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军 (815)
四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响	阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品 (823)
异养硝化细菌Pseudomonas aeruginosa YL的脱氮过程及N ₂ O产生特性	杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖 (831)
包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (839)
包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用	周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉 (849)
厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响	张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅 (856)
除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺	李冬, 刘博, 王文琪, 张杰 (867)
桂西南地区地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价	王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 虎瑞, 宋波 (876)
青藏高原表土重金属污染评价与来源解析	杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军 (886)
黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析	莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德 (895)
管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响	宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕊, 李秧秧 (905)
生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响	周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖 (914)
水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制	余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章 (922)
接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制	刘猷, 王磊, 曹湛波, 段灏 (932)
基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较	胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双 (941)
超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素	陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠 (952)
青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律	余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉 (962)
两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制	卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇 (970)
可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤	贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢 (979)
我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析	穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣凤, 李花粉 (986)
畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系	蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国 (997)
4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性	朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来 (1005)
《环境科学》征订启事(553)	
《环境科学》征稿简则(655)	
信息(664, 755, 885)	

超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中 13 种抗生素

陈乾¹, 刘洋¹, 肖丽君², 邹德玉³, 刘海学^{2*}, 吴惠惠^{1*}

(1. 天津农学院园艺园林学院, 天津 300384; 2. 天津农学院农学与资源环境学院, 天津 300384; 3. 天津市植物保护研究所, 天津 300384)

摘要:建立了超高效液相色谱串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)同时检测叶菜类蔬菜中磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类 13 种抗生素的分析方法. 优化蔬菜基质中抗生素的提取液种类、净化方式、洗脱液种类, 以及探讨环境变化和实验条件对实验结果的影响后, 确定最优方案为称取 500 mg 的蔬菜样品, 加入 20 mL 甲醇-McIlvaine- Na_2EDTA 溶液, 超声和离心提取 3 次后, 旋转蒸发至 20 mL 过 HLB 固相萃取柱. 以 6 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 氮吹近干, 用乙腈: 水(体积比 2: 8)混合溶液复溶, 离心、过滤后采用 UPLC-MS/MS 进行检测. 流动相 A 相为 1% 的甲酸水溶液, B 相为乙腈, 梯度洗脱. 结果显示, 小白菜在 300 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 加标时, 13 种抗生素的加标回收率为 38.05%~96.97%, 150 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 加标回收率为 34.52%~111.10%, 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 加标回收率为 41.75%~107.13%, 相对偏差 RSD 值均小于 8.68%. 检出限为 0.4~1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、定量限为 1.5~3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 在不同种类的叶菜上也表现出较好的提取和回收效率, 具有较好的分析应用效果. 实际的样品检测发现, 4 种叶菜不同程度地检测出了抗生素的残留. 总的含量范围(以干重计)为 1.59~32.01 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 小白菜所含抗生素含量最高, 其次为白菜、生菜和茼蒿. 磺胺二甲苯嘧啶为叶菜中含量最高的抗生素种类. 各抗生素检测出的含量虽很低, 但仍不能忽略长期食用带来的潜在健康风险.

关键词:超高效液相色谱; 质谱; 叶菜; 抗生素; 联合检测方法

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0952-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201907101

Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

CHEN Qian¹, LIU Yang¹, XIAO Li-jun², ZOU De-yu³, LIU Hai-xue^{2*}, WU Hui-hui^{1*}

(1. College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. College of Agronomy & Resources and Environment, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 3. Tianjin Institute of Plant Protection, Tianjin 300384, China)

Abstract: An analytical approach was developed to simultaneously determine 13 antibiotics in sulfonamides, quinolones, and macrolides in leafy vegetables by ultra-performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS). After optimizing extracted solutions, purification methods, and eluents of antibiotics in vegetable substrates, and taking into account the influence of environmental changes and experimental conditions on the results, the optimal experimental scheme was determined. This involved ① weighing 500 mg of vegetable samples and adding 20 mL of methanol-McIlvaine- Na_2EDTA solution; ② conducting ultrasonic and centrifugal extraction three times; ③ Allowing rotary evaporation to 20 mL to pass a HLB solid phase extraction column; ④ Eluting the extraction column using 6 mL of methanol, upon which the eluent was dried almost completely; ⑤ Re-dissolving the eluent with a mixed solution of acetonitrile: water (volume ratio of 2: 8); ⑥ Detecting by UPLC-MS/MS after centrifugation and filtering. Phase A and B of UPLC-MS/MS used an aqueous solution of 1% formic acid and acetonitrile, respectively to conduct gradient elution. Results showed that when the pakchoi spiked at 300 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, the spiked recoveries of 13 antibiotics were 38.05%~96.97%. At 150 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, the spiked recoveries were 34.52%~111.10%. At 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, the recoveries of standard addition were 41.75%~107.13%, and the relative deviation (RSD) values were all below 8.68%. The detection limit was 0.4~1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and the limit of quantification was 1.5~3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. This demonstrated good extraction and recovery efficiency on different types of leafy vegetables, and presented a good analytical application effect. The antibiotic residues were detected in four kinds of leafy vegetables in found in markets. The total content ranged from 1.59 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to 32.01 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and the antibiotic content in samples was calculated by dry weight. The content of antibiotics in pakchoi was the highest, followed by Chinese cabbage, lettuce, and coriander. Among the antibiotics detected, sulfadiazine was the most abundant from the selected leafy vegetables. The content of antibiotics was very low, however the potential health risks caused by long-term consumption could not be ignored.

Key words: ultra-high performance liquid chromatography; mass spectrometry; leafy vegetables; antibiotics; detection methods

收稿日期: 2019-07-11; 修订日期: 2019-09-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0201000); 天津市自然科学基金项目(16JCZDJC33600)

作者简介: 陈乾(1994~), 男, 硕士, 主要研究方向为抗生素逆境胁迫对植物生理活动的影响, E-mail: chenqian916@126.com

* 通信作者, E-mail: hxl1965@sina.com; wuhuihui@tjau.edu.cn

抗生素是一类能够治疗人和动物多种疾病,具有抗菌活性的物质,多为微生物的次生代谢产物或人工合成的类似物。然而抗生素进入人或动物体内,仅有 10%~40% 被直接利用,其余部分以原药或代谢体的形式排泄到体外^[1],进入周边环境。一定浓度的抗生素不仅能够毒害水中生物^[2]、破坏土壤微环境、降低土壤肥力^[3]、催生耐药菌株,造成抗性基因污染^[4]、也能够通过食物链威胁到人体健康,甚至致畸、致癌^[5]。前人已在河流^[6~8]、湖泊^[9]、土壤^[10]及动植物体内^[11,12]检测到不同浓度的抗生素残留,由此引发的抗生素污染问题日益引起人们的关注。

叶菜类蔬菜是人们常食用的一种蔬菜,其能够从周围环境中富集抗生素,对此,前人已有一定的研究。金彩霞等^[13]在养殖场周围的菜地蔬菜中检测出不同程度的磺胺类抗生素,迟荪琳等^[14]对比两种叶菜对四环素类抗生素的吸收效果后发现,不同种类的蔬菜对抗生素的富集存在着明显的差异。尹倩等^[15]的研究指出,不同基因型的同种蔬菜对抗生素富集效果也不同。鉴于当前蔬菜抗生素的污染现状,众多适用于蔬菜的抗生素联合检测方法已被开发。Boxall 等^[16]建立了适用于胡萝卜和生菜基质的一种可同时检测 10 种抗生素的液相色谱质谱联用的检测方法。Azanu 等^[17]建立了一种能同时检测阿莫西林和四环素的液相色谱方法。吴小莲等^[18]利用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱建立了蔬菜中 8 种磺胺类抗生素的联合检测方法,吴淑秀^[19]等建立了 4 种喹诺酮类抗生素在芽苗类蔬菜中的检测方法。刘畅^[20]建立了适用于蔬菜基质的 14 种喹诺酮类抗生素的联合检测方法。当前,检测方法多集中在一种或同类的几种抗生素上,对于多种不同类的抗生素建立的方法较少。然而在实际生产中,植物遇到的抗生素胁迫环境往往比较复杂,多含有多种不同类型的抗生素。因此建立一种能够同时检测多类抗生素的联合检测方法尤为重要。

本文研究并建立了一种能够检测叶菜类蔬菜中 3 类 13 种抗生素的联合检测方法,以期为叶菜类蔬菜中抗生素的检测及评估其带来的风险提供一个切实可行的方法,并为未来研究多类抗生素的联合检测方法提供一定的借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药品与试剂

13 种抗生素标准品购于摩贝(上海)生物科技有限公司,品牌为坛墨质检。其中,磺胺类抗生素 5

种,纯度为磺胺嘧啶(sulfadiazine,SDZ)99.0%、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine,SMR)94.0%、磺胺二甲基嘧啶(sulfadimidine,SDMD)99.8%、磺胺二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine,SDM)99.9%、磺胺噻唑(sulfathiazole,STZ)99.9%。喹诺酮类抗生素 7 种,纯度为西诺沙星(cinixacin,CIN)99.0%、氟甲喹(flumequine,FLU)99.0%、氧氟沙星(ofloxacin,OFL)98.3%、噁喹酸(Oxolinic,OXO)99.0%、司帕沙星(sparfloxacin,SPA)99.2%、恩诺沙星(enrofloxacin,ENR)99.0%、环丙沙星(ciprofloxacin,CIP)99.0%。大环内酯类抗生素 1 种,纯度为替米考星(tilmicosin,TIL)99.0%。

乙腈(色谱纯,MERCK,德国)、甲醇(色谱纯,MERCK,德国)、甲酸(质谱纯,Thermo,美国)、EDTA(分析纯)、磷酸氢二钠(分析纯)、磷酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、柠檬酸(分析纯)、乙酸(分析纯)、丙酮(分析纯)和超纯水(Milli-Q 超纯水系统,Waters,美国)。

1.1.2 仪器设备

Waters TQD 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(美国)。睿科 Fotector-02HT 高通量全自动固相萃取仪(中国)。新芝 SB-5200DTDN 超声波清洗机(中国)。Eppendorf Centrifuge 5920 R 高速冷冻离心机(德国)。睿科 Reeko-Auto EVA 全自动氮吹浓缩仪(中国)。METTLER TOLEDO AL204 电子天平(梅特勒,瑞士)。Waters Oasis HLB 200mg 6mL 固相萃取柱(美国)。Cleanert PEP 固相萃取柱(艾杰尔,美国)。Cleanert C18 固相萃取柱(艾杰尔,美国)。Cleanert PSA 填料(艾杰尔,美国)。Millipore ZRQSVR 800 超纯水机(Waters,美国)。FIVEEASY FE28 pH 计(梅特勒,瑞士)。Lab Tech EV311 旋转蒸发仪(莱伯泰科,中国)。VXMNAL 涡旋振荡器(奥豪斯,美国)。

1.1.3 标准溶液与提取液的配制

标准溶液的配制:分别准确称取磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺噻唑、西诺沙星、氧氟沙星、氟甲喹、司帕沙星、噁喹酸、恩诺沙星、环丙沙星和替米考星的标准物质 0.01 g,各加入 0.05 mol·L⁻¹的 NaOH 1 mL,溶解后用体积比为 1:4 的乙腈超纯水溶液稀释制备 200 μg·mL⁻¹的标准储备液。从上述 13 种标准储备液中,各吸取 50 μL,用体积比为 1:4 的乙腈:水溶液稀释,定容至 10 mL,配置 1 μg·mL⁻¹的混合标准液,放于 4℃ 避光保存。

Mcllvaine 缓冲盐溶液:称取 5.25 g 柠檬酸、17.90 g 磷酸氢二钠定容至 250 mL。

提取液的配制: 提取液 A: 甲醇-McIlvaine- Na_2EDTA ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液 (1:1:1, 体积比, 磷酸调 pH 为 3); 提取液 B 由 B_1 、 B_2 两部分组成, B_1 : 甲醇-盐酸 (pH = 1) 溶液 (1:1, 体积比). 提取液 B_2 为丙酮; 提取液 C: 含 1% 乙酸的酸化乙腈溶液; 提取液 D: 甲醇-乙腈-McIlvaine- Na_2EDTA ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (6:4:5:5, 体积比).

1.2 样品预处理

样品为市售有机小白菜, 使用蒸馏水冲洗, 除去表面杂质, 切碎后放入冷冻干燥机中冷冻干燥, 加入液氮研磨至粉末后装入自封袋中, 超低温冰箱 (-80°C) 保存备用.

称取 500 mg 的蔬菜样品 (空白对照为超纯水), 加入 $300 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准液 0.5 mL, 放入 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 提取液. 超声 30 min, $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 提取上清液, 残渣重复提取两次, 合并上清液 (注: 使用提取液 A 和提取液 D 提取, 3 次均为该提取液; 使用提取液 B 提取, 前两次提取使用 B_1 , 第 3 次提取液为 20 mL 的 B_2 ; 使用提取液 C 提取, 需在样品中预先加入 100 mg 的 Na_2EDTA 和 1 g 无水硫酸钠), 旋转蒸发至 20 mL 待过柱.

依次使用 6 mL 甲醇、6 mL 超纯水对 HLB 固相

萃取柱进行活化, 并将样品进行过柱富集, 流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 过柱完成后, 以 6 mL 超纯水润洗, 氮气保护下吹至近干. 以 6 mL 洗脱液洗脱, 收集洗脱液, 氮吹至近干. 用乙腈: 水 (体积比 2:8) 的混合溶液 1 mL 复溶, 涡旋振荡 5 min 后, $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 取上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 有机针孔滤膜后装入棕色进样小瓶, 使用 UPLC-MS/MS 进行定量分析. 结果使用 SPSS 17.0 进行统计分析.

1.3 液相色谱-质谱条件

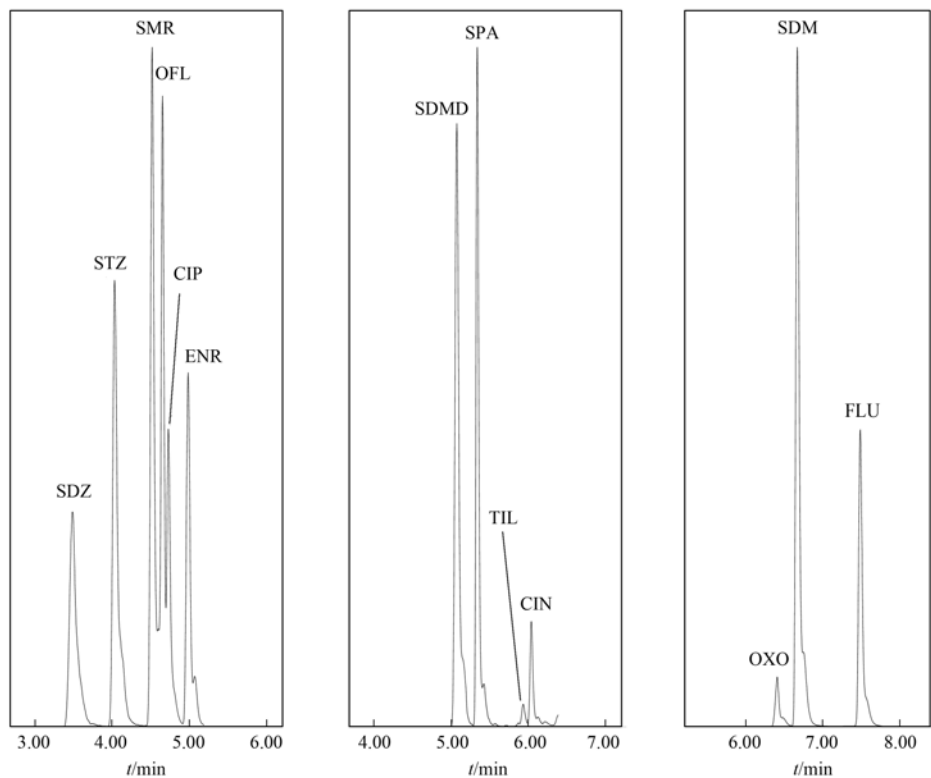
基本质谱条件: ESI (+) 源, 脱溶剂气温度 500°C , 气体流速 $500 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 毛细管电压 (capillary voltage) 3.5 kV, 锥孔电压 25 V, 锥孔气体流速 $150 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. 优化的色谱和质谱参数见表 1 和表 2. 优化后的离子流如图 1 所示.

表 1 13 种典型抗生素液相色谱参数

Table 1 LC parameters of the thirteen selected antibiotics	
项目	色谱参数
色谱柱	WATERS HSS T3 $1.8 \mu\text{m}$ $2.1 \times 100 \text{ mm}$
流速	$0.30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
流动相 A	0.1% 甲酸水溶液
流动相 B	乙腈
梯度程序	0 ~ 1.5 min, 10% B; 1.5 ~ 8 min, 10% ~ 70% B 8 ~ 8.1 min, 70% ~ 10% B; 8.1 ~ 12 min, 10% B

表 2 13 种抗生素 MRM 监测质谱参数

Table 2 Parameters for mass spectrometry MRM analysis of the thirteen selected antibiotics					
抗生素	保留时间/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞能/eV
SDZ	3.22	251.03	91.97	30	28
			155.90	30	16
STZ	3.78	255.98	91.96	32	26
			155.93	32	14
SDMD	4.90	279.05	91.96	38	30
			185.96	38	16
SDM	6.53	311.04	91.96	40	34
			155.93	40	22
SMR	4.33	265.04	91.96	34	28
			155.94	34	16
SPA	5.20	393.11	251.10	46	32
			292.13	46	24
OFL	4.50	362.07	57.95	42	38
			261.05	42	28
CIP	4.71	332.06	231.05	42	36
			245.05	45	24
ENR	4.75	359.97	71.96	42	34
			245.06	42	26
CIN	5.93	263.09	160.96	32	34
			188.98	32	26
FLU	7.36	262.11	125.98	34	48
			202.00	34	32
OXO	6.28	261.99	129.95	30	38
			159.93	30	40
TIL	5.78	869.64	87.92	78	74
			174.08	78	46



抗生素混标的浓度为 300 ng·mL⁻¹

图 1 13 种抗生素标准品的离子流

Fig. 1 Ion-flow curves of the thirteen antibiotic standards

2 结果与讨论

2.1 提取液的选择

取冷冻干燥后研磨样品 500 mg, 分别加入 4 种提取液 20 mL, 超声提取 30 min, 取上清液, 残渣重复提取 2 次合并上清液, 旋转蒸发至 20 mL 后过 HLB 固相萃取柱, 检测结果如图 2 所示。

提取液 A 效果最好, 对于 13 种抗生素的提取效率在 38.05%~96.97% 之间 (其空白水样回收率为 40.17%~98.25%), 略优于提取液 D 的 32.72%~80.45% (其空白水样的回收率为 33.83%~82.97%) 的提取效率, 也优于提取液 B 和提取液

C. 磺胺类抗生素虽不易溶于水, 但形成钠盐后则易溶于水及部分极性溶剂。提取液 A 和提取液 D 含有的高比例的水以及缓冲盐成分, 可能是磺胺类抗生素提取率高的原因。有研究表明, 酸化乙腈提取喹诺酮类抗生素的效率较高^[19], 但与本实验研究结果不符, 原因可能是本实验样品为小白菜, 含有的成分较为复杂, 基质效应显著, 降低了其提取的效果。

2.2 样品净化方式的选择

2.2.1 固相萃取柱 (方式) 的选择

选择合适的净化方式, 能够降低杂质对最终检测结果的影响。当前, 主要使用的蔬菜样品净化方式有 HLB 固相萃取柱净化、PEP 固相萃取柱净

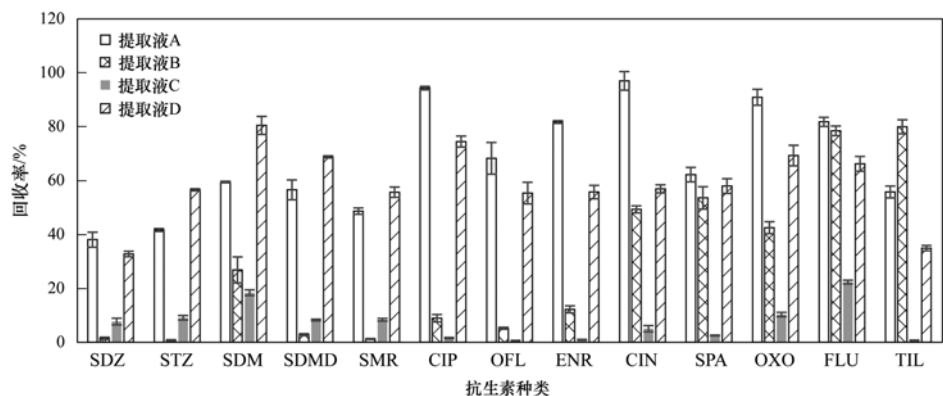


图 2 4 种提取液对目标抗生素提取效率

Fig. 2 Extraction efficacy of four solutions of certain antibiotics

化、C18 固相萃取柱及 Cleanert PSA 填料净化. 使用 HLB 固相萃取柱、PEP 固相萃取柱以及 C18 固相萃取柱进行净化,需提前用 6 mL 甲醇活化,6 mL 水平衡,再将样品进行过柱. 使用 Cleanert PSA 填料净化,需将提取液浓缩至 1 mL,加入 30 mg 填料,充分振荡后,4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后取上清液.

结果如图 3 所示,HLB 对 13 种目标抗生素的提取效果为 38.95%~96.97%,RSD 均小于 8.64%,

PEP 固相萃取柱净化方式回收率为 9.51%~290.91%,使用 Cleanert PSA 填料净化,回收率为 77.34%~379.21%,除 STZ 和 SDZ 外,其余 11 种抗生素的回收率均超过 100%,CIP、CIN、TIL、OXO 这 4 种回收率超过 200%,表明填料净化的方式,并不适合基质成分更为复杂的蔬菜基质的净化. 而 C18 固相萃取柱净化,则表现出回收效果的偏低,仅为 19.01%~69.05%. 所以,本实验采用 HLB 固相萃取柱作为样品的净化方式.

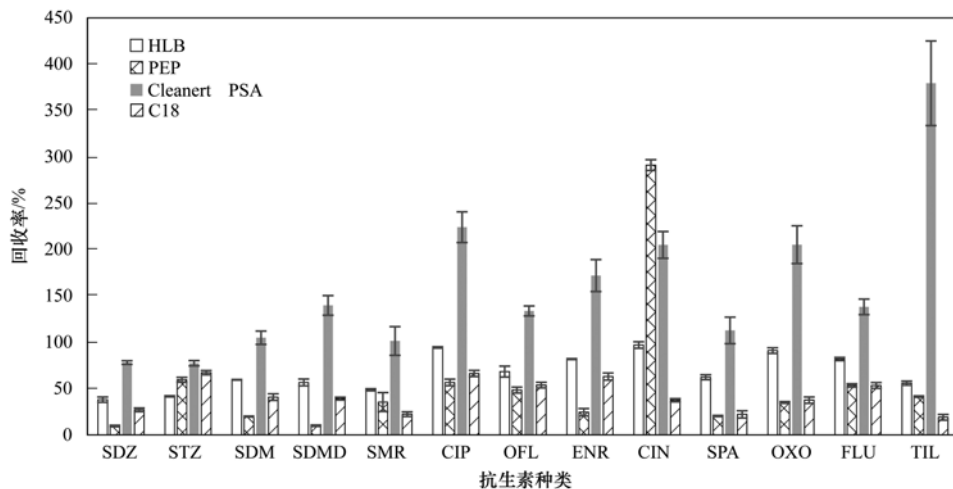


图 3 净化方式对目标抗生素回收率的影响

Fig. 3 Effect of purification on recovery rate of target antibiotics

2.2.2 固相萃取方式的选择

负压型手动固相萃取装置和自动固相萃取仪是当前实验室主要采用的固相萃取装置. 固相萃取的整个过程中,样品过柱的速度与洗脱的速度对目标抗生素的富集与洗脱效率有着很大的影响. 负压型手动固相萃取装置在整个过程中流速主要靠重力和内外压强差控制,流速不易稳定,各平行处理上,回收率易出现较大的差异. 自动固相萃取仪能够实现流速的精确控制,保证富集与洗脱的效率. 两者回收

率对比如图 4 所示,使用自动固相萃取仪,各抗生素的回收率为 38.05%~96.97%,远高于负压型手动固相萃取装置 7.30%~38.05%的效率. 因此,本实验采用自动固相萃取仪作为固相萃取的方式.

2.2.3 洗脱液的选择

洗脱液的性质和抗生素的性质均对洗脱的效果有影响,两者相互作用,决定了最后的洗脱效果. 一般来说,对于 HLB 固相萃取柱,极性越强越有利于抗生素的洗脱,但同时也会将杂质淋洗出,

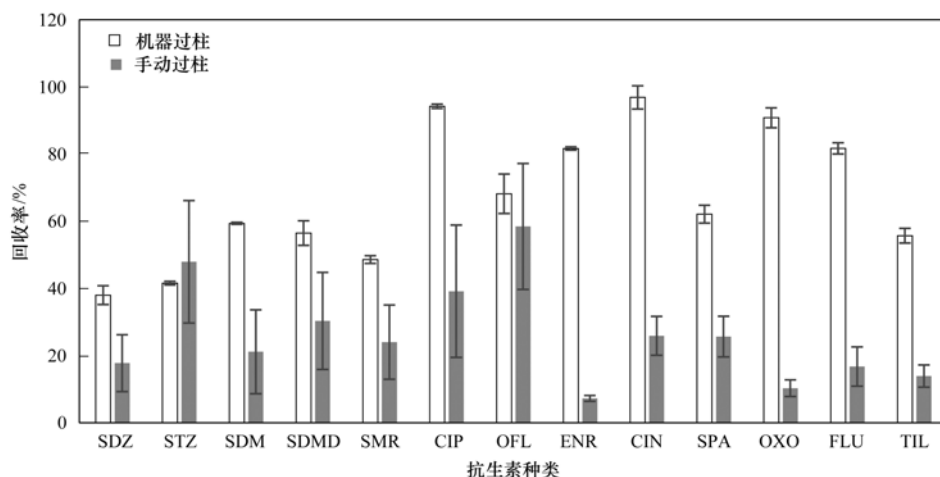


图 4 2 种固相萃取方式对回收率的影响

Fig. 4 Effect of two solid phase extraction methods on recovery rate

影响最终的回收率测定. 本实验比较了甲醇和乙腈的洗脱效果, 结果如图 5 所示, 除 CIN 外, 甲醇

的洗脱效果均优于乙腈. 因此, 本实验采用甲醇作为洗脱液.

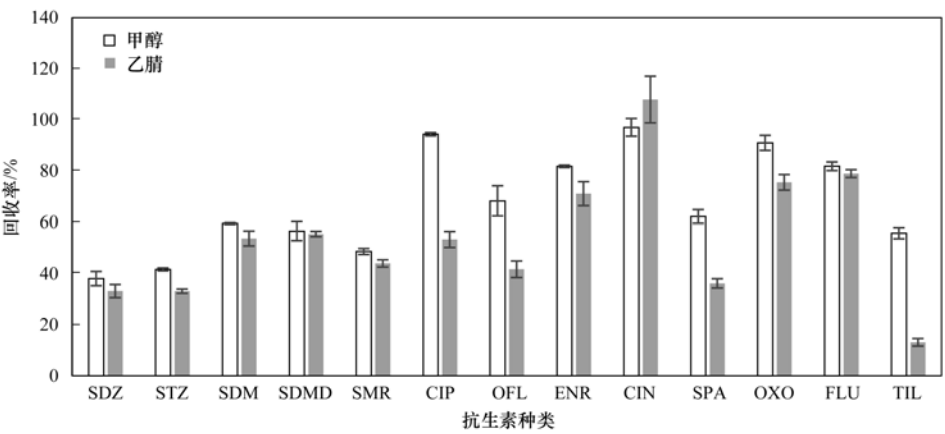


图 5 2 种洗脱液对于回收率的影响

Fig. 5 Effect of two eluents on recovery rate

2.3 实验外部环境及实验条件的影响

有研究表明, 抗生素受外界环境影响较大, Volmer^[22]的研究指出, 喹诺酮类抗生素易在水中发生水解和光解, 且抗生素容易吸附于固体颗粒上^[23], 因此在实验过程中, 控制外界环境及实验条件至关重要. 梳理整个实验环节, 影响较大的因素为整个过程中样品是否受到强光源, 以及在氮吹时, 若完全吹干, 样品挂壁严重, 加入复溶液后, 振荡、涡旋均无法完全复溶, 采用超声能够迅速复溶, 但亦会将杂质溶解入复溶体系. 分析两者对于回收率的影响, 具有一定的实际意义.

2.3.1 强光照对回收率的影响

部分抗生素对光照有着一定的敏感性, 因此, 对比全程光环境对实验结果的影响, 对研究非实验条件的控制有着一定的指导意义.

本实验结果如图 6 所示, 强光条件下 (光照度为 3 100 lx), 磺胺类抗生素的回收率得到了一定的

提高, 对于喹诺酮类抗生素的影响并不一致. 其中 CIN 的回收率达到了 145.78%, OXO 和 FLU 的回收率均超过了 110%. TIL 回收率则下降明显, 仅为 16.73%, 已经不符合实验要求. 因此, 在实验中, 外界的光照环境, 对实验的结果有着较为明显的影响, 因此, 本实验在全部操作过程中, 避免样品接触强光源, 在旋转蒸发和固相萃取等环节, 采用遮光处理.

2.3.2 超声助溶对于回收率的影响

涡旋振荡的处理方式为氮吹至近干, 加入 1 mL 复溶液, 涡旋振荡至混匀, 超声处理组为吹至完全干燥, 加入 1 mL 复溶液, 超声振荡 2 min. 实验结果如图 7 所示, 超声助溶后, 磺胺类抗生素回收率为 51.60%~85.76%, 回收率在正常范围内, 但是 CIP、CIN 和 OXO 这 3 种抗生素的回收率得到了显著地放大, 均超过了 140%. TIL 的回收率显著下降, 仅为 3.50%, 不符合实验的要求. TIL 检测如此低的原因可能是在复溶环境中, 超声破坏了 TIL 的结构,

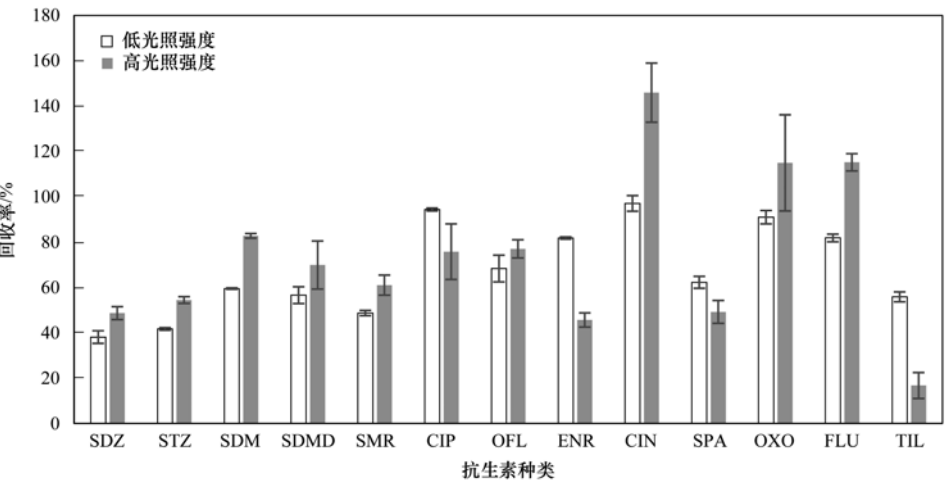


图 6 2 种光环境下回收率的差异

Fig. 6 Difference of recovery in two levels of light intensity

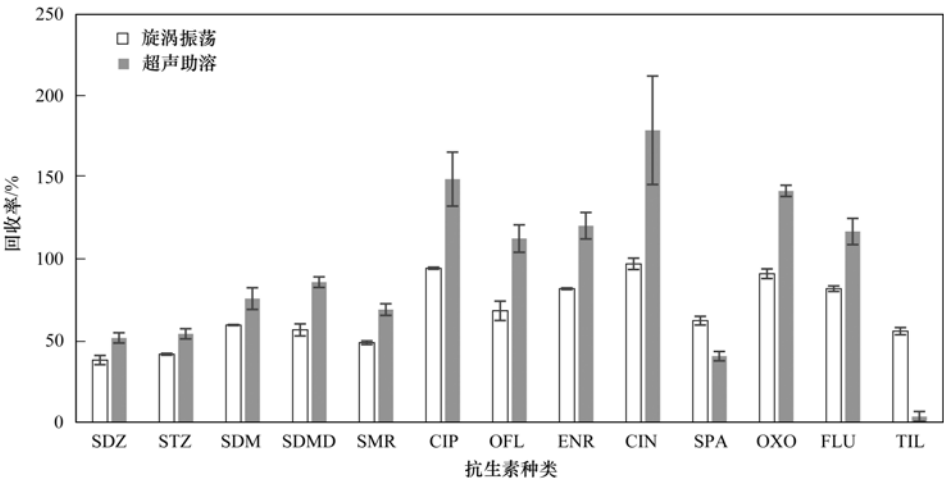


图 7 2 种复溶方式对于回收率的影响

Fig. 7 Effect of two re-dissolution methods on recovery

或生成某种中间产物,故检测率低下,具体原因需要做进一步地探究. 因此,本实验氮吹时,吹至近干,加入复溶剂后,采用涡旋振荡的方式复溶,管壁虽有少量的残留,不影响其回收率.

2.4 方法学质量控制

2.4.1 标准曲线

绘制基质标准曲线,能够降低基质背景对于抗生素检测的干扰. 对空白执行与前处理相同的操作,得到基质溶液,使用基质标准溶液将标准溶液稀释

至 0.4、0.5、1、1.5、2、3、5、10、20、50、100 和 300 ng·mL⁻¹ 的标准溶液,并绘制标准曲线.

2.4.2 方法的检出限与定量限

在实验的浓度范围内,方法表现出了较好的线性关系,相关系数均大于 0.99. 以最低的出峰浓度取信噪比 S:N=3 为对应浓度的方法检出限 (LOD),以 S:N=10 为对应浓度的方法定量限 (LOQ). 具体数值如表 3 所示. 定量限均小于 3 ng·g⁻¹,方法检出限均小于 1 ng·g⁻¹,能够很好地满足实验分析需要.

表 3 13 种抗生素的检出限和定量限

Table 3 Limit of detection and limit of quantitation of the thirteen antibiotics

抗生素	线性关系	相关系数	检出限/ng·g ⁻¹	定量限/ng·g ⁻¹
SDZ	$y = 23.0476x - 0.3107$	0.9926	0.5	2.0
SMR	$y = 39.8327x + 3.157$	0.9961	0.5	1.5
SDMD	$y = 45.0100x + 0.1933$	0.9968	0.5	1.5
SDM	$y = 478.3460x + 21.5790$	0.9959	0.5	1.5
STZ	$y = 30.8186x + 14.0161$	0.9939	0.5	2.0
CIP	$y = 3.2789x - 1.0825$	0.9904	0.4	1.5
OFL	$y = 17.3713x - 9.4529$	0.9906	0.4	2.0
ENR	$y = 6.0733x - 2.4731$	0.9905	0.4	2.0
CIN	$y = 12.5294x + 1.1372$	0.9918	0.4	1.5
SPA	$y = 11.6882x - 7.2379$	0.9904	0.4	2.0
OXO	$y = 39.5343x + 25.8019$	0.9971	0.4	2.0
FLU	$y = 211.3640x + 36.2142$	0.9940	0.4	1.5
TIL	$y = 0.6321x - 0.3668$	0.9911	1.0	3.0

2.5 方法的回收率及精密度

选用小白菜的空白基质,添加 300、150 和 50 ng·mL⁻¹ 这 3 个浓度的混合标准液 0.5 mL,按照前处理的方式进行处理. 获得 3 个浓度下的加标回收率(表 4). 磺胺类抗生素的回收率略低于喹诺酮类抗生素的回收率,50 ng·g⁻¹ 和 150 ng·g⁻¹ 添加的回收率优于 300 ng·g⁻¹. 各回收率的范围均在正常的回收范围内,RSD 值均小于 8.68%,满足分析要求.

2.6 不同类型叶菜的回收率

采用本方法对 4 种常见的叶菜进行加标回收检测,加标为添加 300 ng·mL⁻¹ 的混合标准液 0.5 mL,结果如表 5 所示,其对于叶菜类蔬菜具有很好检测效果. 对小白菜的回收率为 38.05%~96.97%,生菜、茼蒿和白菜的回收率分别为 46.27%~101.87%、52.61%~107.30% 和 65.82%~115.65%,相对偏差 RSD 值均小于 10%,能够满足

表 4 13 种抗生素的加标回收率及相对标准差 (n = 3)

项目	300 ng·g ⁻¹		150 ng·g ⁻¹		50 ng·g ⁻¹	
	加标回收率/%	相对标准差/%	加标回收率/%	相对标准差/%	加标回收率/%	相对标准差/%
SDZ	38.05	7.35	34.52	5.28	41.75	2.19
SMR	45.29	3.79	61.10	4.29	48.65	6.14
SDMD	56.53	6.51	76.35	8.68	52.84	3.44
SDM	59.44	4.85	72.03	3.79	70.97	6.59
STZ	41.64	1.32	47.29	6.40	45.37	7.22
CIP	94.31	6.87	111.10	5.53	88.23	4.01
OFL	68.25	8.64	81.11	4.33	80.02	8.40
ENR	81.73	6.05	95.28	5.64	94.13	5.13
CIN	96.97	3.60	98.52	2.16	102.27	6.40
SPA	62.19	4.28	79.66	1.37	78.19	0.92
OXO	90.91	3.26	108.63	6.11	107.13	7.58
FLU	81.77	2.05	83.92	1.52	83.74	1.18
TIL	55.77	3.94	83.07	3.13	80.79	2.97

表 5 不同蔬菜的加标回收率¹⁾/%

抗生素	小白菜	生菜	茼蒿	白菜
SDZ	38.05	46.27	54.09	67.06
SMR	45.29	52.73	52.61	65.82
SDMD	56.53	63.18	57.94	72.66
SDM	59.44	71.39	62.18	85.71
STZ	41.64	52.39	67.69	71.36
CIP	94.31	101.87	91.35	103.58
OFL	68.25	79.35	69.53	88.32
ENR	81.73	86.29	96.47	98.09
CIN	96.97	98.56	107.30	115.65
SPA	62.19	68.34	72.56	75.89
OXO	90.91	91.68	86.15	103.58
FLU	81.77	89.34	76.41	91.55
TIL	55.77	62.78	67.29	71.64

1) 加标为添加 300 ng·mL⁻¹ 的混合标准液 0.5 mL

叶菜类蔬菜的抗生素检测要求.

2.7 实际样品的检测

利用本方法分析市售叶菜的抗生素残留现状, 结果如表 6 所示. 所购 4 种蔬菜中均有抗生素被检测出. 4 种蔬菜中抗生素的含量及种类均有较大的差异, 其中小白菜中检测的抗生素种类及含量均最高, 检测出 7 种抗生素, 总含量为 32.01 ng·g⁻¹. 白菜、茼蒿和生菜检测出的抗生素含量均低于小白菜. SDMD 为 4 种蔬菜中检测的水平最高的抗生素种类, 但所测数值均低于金彩霞在河南做的同类研究^[13].

不同蔬菜中抗生素检测量的不同, 可能与蔬菜栽培的方式、植物自身的吸附抗生素的特性、病虫害防治的方式, 以及土壤环境^[24]等有关. 小白菜多为露地或温室栽培, 较少有水培的栽培形式, 大量含有抗生素的有机肥拌入土壤可能是其抗生素检测量高的一个主要原因^[25,26]. 保护地中大量的病原菌造

成的病害防治压力, 可能是其抗生素检测水平高的另一个主要原因. 而以鲜食为主的生菜主要以有机栽培和水培为主, 其生长环境中抗生素的含量较少, 其生长环境相对可控, 病原菌防治压力较小, 喷药较少, 可能是其抗生素含量偏低的两个主要原因, 也有研究表明小白菜对抗生素的富集效应强于生菜^[14], 这可能是小白菜抗生素检出水平远高于生菜的另一个原因. 蔬菜中检测出的一定的抗生素残留, 并由此给人体带来的潜在风险, 需引起人们的重视.

表 6 蔬菜中 13 种抗生素的含量 (以干重计)/ng·g⁻¹

抗生素	小白菜	生菜	茼蒿	白菜
SDZ	ND ¹⁾	ND	ND	ND
SMR	6.31	ND	ND	ND
SDM	ND	ND	ND	2.92
SDMD	9.75	ND	3.91	5.57
STZ	ND	ND	ND	3.81
CIP	4.06	ND	ND	5.44
OFL	ND	1.59	ND	ND
ENR	ND	ND	ND	ND
CIN	ND	ND	6.63	3.88
SPA	4.15	ND	ND	2.43
OXO	3.42	ND	ND	ND
FLU	3.07	ND	ND	ND
TIL	1.25	ND	ND	ND
总和	32.01	1.59	10.54	24.05

1) ND 表示未检测出

3 结论

(1) 建立了能够同时检测 3 类 13 种抗生素的超高效液相色谱串联质谱 (UPL C-MS/MS) 的联合检测方法. 方法以 pH = 3 的甲醇-Mcllvaine-Na₂EDTA 溶液为提取溶液, HLB 固相萃取柱为净化方式, 超高效液相色谱串联质谱作为检测方式, 可同时对叶菜中磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基

嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺噻唑、西诺沙星、氟甲喹、氧氟沙星、噁唑酸、司帕沙星、恩诺沙星、环丙沙星和替米考星等 13 种抗生素进行快速测定, 相对偏差 RSD 值均小于 8.68%. 检测限为 $0.4 \sim 1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 定量限为 $1.5 \sim 3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 除少数几种抗生素外, 其加标回收率均超过 50%, 方法操作简单, 且具有很强的适用性. 能够较好地满足当前对叶菜类蔬菜抗生素的检测需求.

(2) 外部条件对于实验的最终结果有着较大的影响, 超声助溶和接触强光源能够显著降低 TIL 的检出浓度, 造成检出的浓度显著低于实际浓度. 因此, 在实验中控制外部的环境对确保实验结果的准确性有着重要的意义.

(3) 对实际的样品检测发现, 4 种叶菜不同程度地检测出了抗生素的残留. 总的含量范围(以干重计)为 $1.59 \sim 32.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 小白菜所含抗生素含量最高, 其次为白菜、生菜和茼蒿. SDMD 为叶菜中含量最高的抗生素种类. 所测样品的抗生素含量虽很低, 但仍不能忽略长期食用带来的潜在健康风险.

参考文献:

- [1] Halling-Sørensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(2): 357-393.
- [2] 赵业, 唐永政, 李秉钧, 等. 四种典型抗生素对刺参幼参的急性毒性研究[J]. *海洋湖沼通报*, 2019, (2): 132-138.
Zhao Y, Tang Y Z, Li B J, *et al.* Acute toxic effects of four typical antibiotics on juvenile of sea cucumber [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2019, (2): 132-138.
- [3] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**(9): 913-920.
- [4] Wu N, Qiao M, Zhan B, *et al.* Abundance and diversity of tetracycline resistance genes in soils adjacent to representative swine feedlots in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(18): 6933-6939.
- [5] 关晶, 高立. 3 种抗肿瘤抗生素对体外培养淋巴细胞染色体的致畸研究[J]. *现代预防医学*, 2011, **38**(6): 1093-1095.
Guan J, Gao L. Study on the chromosome damage of ex vivo cultured lymphocytes by three anticancer antibiotics [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2011, **38**(6): 1093-1095.
- [6] 刘晓晖, 卢少勇. 大通湖表层水体中抗生素赋存特征与风险 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(1): 320-329.
Liu X H, Lu S Y. Occurrence and ecological risk of typical antibiotics in surface water of the Datong Lake, China [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(1): 320-329.
- [7] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
Zhang X J, Bo Y W, Zhang Y, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe River basin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- [8] 周志洪, 赵建亮, 魏晓东, 等. 珠江广州段水体抗生素的复合污染特征及其生态风险 [J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(6): 1034-1041.
Zhou Z H, Zhao J L, Wei X D, *et al.* Co-occurrence and ecological risk of antibiotics in surface water of Guangzhou section of Pearl River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(6): 1034-1041.
- [9] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4596-4604.
Wu X Y, Zou H, Zhu R, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risk of antibiotics in surface water of the Gonghu Bay, Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4596-4604.
- [10] 赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 等. 长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5237-5246.
Zhao F K, Chen L D, Yang L, *et al.* Composition and distribution of antibiotics in soils with different land use types in a typical peri-urban area of the Yangtze River delta [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5237-5246.
- [11] 成玉婷, 吴小莲, 向垒, 等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(3): 1154-1161.
Cheng Y T, Wu X L, Xiang L, *et al.* Distribution and risk assessment of sulfonamide antibiotics in soil from organic vegetable farms in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 1154-1161.
- [12] 郝勤伟, 徐向荣, 陈辉, 等. 广州市南沙水产养殖区抗生素的残留特性 [J]. *热带海洋学报*, 2017, **36**(1): 106-113.
Hao Q W, Xu X R, Chen H, *et al.* Residual antibiotics in the Nansha aquaculture area of Guangzhou [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2017, **36**(1): 106-113.
- [13] 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 等. 养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1562-1567.
Jin C X, Si X W, Wang Z Y, *et al.* Distribution and risk assessment of sulfonamides antibiotics in soil and vegetables from Feedlot livestock [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1562-1567.
- [14] 迟荪琳, 王卫中, 徐卫红, 等. 四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 935-943.
Chi S L, Wang W Z, Xu W H, *et al.* Effects of tetracycline antibiotics on growth and characteristics of enrichment and transformation in two vegetables [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 935-943.
- [15] 尹倩, 黄献培, 李彦文, 等. 不同基因型空心菜对环丙沙星及恩诺沙星的吸收累积特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(2): 407-408.
Yin Q, Huang X P, Li Y W, *et al.* Accumulation features of ciprofloxacin and enrofloxacin by different genotypes of water spinach [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(2): 407-408.
- [16] Boxall A B A, Johnson P, Smith E J, *et al.* Uptake of veterinary medicines from soils into plants [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, **54**(6): 2288-2297.
- [17] Azanu D, Mortey C, Darko G, *et al.* Uptake of antibiotics from irrigation water by plants [J]. *Chemosphere*, 2016, **157**: 107-114.
- [18] 吴小莲, 包艳萍, 向垒, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质

- 谱法同时测定蔬菜中 8 种磺胺类抗生素[J]. 环境化学, 2013, **32**(6): 1038-1044.
- Wu X L, Bao Y P, Xiang L, *et al.* Simultaneous determination of eight sulfonamide antibiotics in vegetables using solid phase extraction and high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(6): 1038-1044.
- [19] 吴淑秀, 公茂金, 刘玉芳. 等. 芽苗类蔬菜中喹诺酮类药物的高效液相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(5): 457-459.
- Wu S X, Gong M J, Liu Y F, *et al.* Determination of quinolones residues in shoots by high performance liquid chromatography-tandem Mass spectrometry [J]. Journal of Environment and Health, 2012, **29**(5): 457-459.
- [20] 刘畅. 改良 QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时检测蔬菜中 14 种喹诺酮类抗生素残留[J]. 分析科学学报, 2019, **35**(1): 124-128.
- Liu C. Determination of quinolones in vegetables by improved QuEChERS/ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2019, **35**(1): 124-128.
- [21] 吴小莲, 向垒, 莫测辉, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱测定蔬菜中喹诺酮类抗生素[J]. 分析化学, 2013, **41**(6): 876-881.
- Wu X L, Xiang L, Mo C H, *et al.* Determination of quinolones in vegetables using ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, **41**(6): 876-881.
- [22] Volmer D A, Hui J P. Study of erythromycin A decomposition products in aqueous solution by solid-phase microextraction/liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2015, **12**(3): 123-129.
- [23] 张哲, 朱齐齐, 赵鹏, 等. 饮用水源中不同粒径颗粒物吸附抗生素特征研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(7): 2090-2098.
- Zhang Z, Zhu Q Q, Zhao P, *et al.* Characteristics of antibiotics adsorption on particles with different diameters in natural waters [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(7): 2090-2098.
- [24] 朱秀辉, 曾巧云, 解启来, 等. 广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(11): 2257-2266.
- Zhu X H, Zeng Q Y, Xie Q L, *et al.* Residues and risk assessment of tetracycline antibiotics in vegetable-growing soils from suburban areas of northern Guangzhou [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(11): 2257-2266.
- [25] 潘兰佳, 唐晓达, 汪印. 畜禽粪便堆肥降解残留抗生素的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(12Q): 191-198.
- Pan L J, Tang X D, Wang Y. Research progress of residual antibiotics degradation in livestock and poultry feces composting [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(12Q): 191-198.
- [26] 孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 等. 农用地土壤抗生素组成特征与积累规律[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1981-1989.
- Sun C C, Zhang S W, Nie C J, *et al.* Composition, characteristics, and accumulation of antibiotics in the soil in agricultural land [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1981-1989.

CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, <i>et al.</i> (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, <i>et al.</i> (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, <i>et al.</i> (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, <i>et al.</i> (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, <i>et al.</i> (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, <i>et al.</i> (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, <i>et al.</i> (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, <i>et al.</i> (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, <i>et al.</i> (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohegou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, <i>et al.</i> (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, <i>et al.</i> (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, <i>et al.</i> (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, <i>et al.</i> (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, <i>et al.</i> (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, <i>et al.</i> (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, <i>et al.</i> (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, <i>et al.</i> (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, <i>et al.</i> (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, <i>et al.</i> (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i> (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, <i>et al.</i> (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, <i>et al.</i> (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-yang, LIU Hong-fei, <i>et al.</i> (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, <i>et al.</i> (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, <i>et al.</i> (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, <i>et al.</i> (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, <i>et al.</i> (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, <i>et al.</i> (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, <i>et al.</i> (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, <i>et al.</i> (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, <i>et al.</i> (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, <i>et al.</i> (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, <i>et al.</i> (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, <i>et al.</i> (1005)