

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究 郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)

基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究 罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)

湿地水环境健康评价方法及案例分析 李玉凤, 刘红玉, 郝敬锋, 郑因, 曹晓 (346)

北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价 单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)

漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别 徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)

黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用 安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)

沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响 李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)

沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响 王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)

长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)

洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究 张文斌, 余辉 (399)

降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析 彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)

浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响 刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)

基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演 刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)

基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究 张红, 黄家柱, 李云梅, 徐祎凡, 刘忠华, 徐昕 (429)

好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化 李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响 别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)

Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究 蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)

羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究 白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)

天然菱铁矿改性及强化除砷研究 赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)

零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 廖娣劫, 杨琦, 李俊琦 (469)

水体中氧氟沙星的光化学降解研究 邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)

阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究 季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)

吡啶在紫外光辐射下的生物降解 方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)

蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化 朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)

ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究 曹玉娟, 张扬, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)

丝状菌污泥致密过程的强化条件研究 李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)

亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究 罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)

我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究 李东玲, 吴焯, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)

北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究 齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)

道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究 徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)

Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析 陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)

UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响 宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)

干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性 唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)

九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究 郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)

秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究 姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)

我国典型非木浆造纸二噁英排放研究 王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)

典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布 邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)

电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征 王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)

北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)

上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)

海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价 尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)

三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价 王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)

大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究 赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)

不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究 尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)

应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测 朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)

软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化 王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)

固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)

五氟酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究 金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)

建筑陶瓷碳计量与优化模型研究 彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)

《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)

固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的10种磺胺类抗生素

洪蕾洁¹, 石璐¹, 张亚雷^{1,2*}, 周雪飞^{2*}, 朱洪光³, 林双双¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 3. 同济大学现代农业科学与工程研究院, 国家设施农业工程技术研究中心, 上海 200092)

摘要: 建立了一种采用固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中10种磺胺类抗生素的方法. 样品经自制 PEP 固相萃取小柱富集净化、乙腈-二氯甲烷(2:1, 体积比)洗脱后, 用高效液相色谱-紫外检测器测定. 检测波长 $\lambda = 268$ nm, 柱温 33°C, 流动相为乙腈-0.4% 乙酸/水(体积比), 采用梯度洗脱程序, 实现了10种待测组分的基线分离, 线性范围为 10 ~ 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 去离子水和实际水样的加标回收率范围分别为 73.4% ~ 95.6% 和 70.2% ~ 92.5% (磺胺除外, 分别为 8.5% 和 8.0%). 整个分析方法的检出限为 1.42 ~ 7.25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 应用此方法对上海市黄浦江部分河段江水、崇明岛地表水及地下水的测定表明在这几种不同水体环境中, 不同频率地检出了磺胺类药物, 浓度范围为 13.3 ~ 241.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 从而证明该方法具有快速简便、灵敏高效等优点, 可满足实际工作的需要.

关键词: 磺胺; 固相萃取; 高效液相色谱; 抗生素; 环境水体

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0652-06

Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography

HONG Lei-jie¹, SHI Lu¹, ZHANG YA-lei^{1,2}, ZHOU Xue-fei², ZHU Hong-guang³, LIN Shuang-shuang¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze Water Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. National Engineering & Technology Research Center for Facility Agriculture, Modern Agricultural Science & Engineering Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A solid-phase extraction (SPE)-high performance liquid chromatography (HPLC) method has been developed for simultaneous determination of 10 sulfonamide antibiotics in water. The analytes were first enriched and purified through a PEP solid-phase extraction column, and eluted with acetonitrile-dichloromethane solution (2:1, V/V), then detected by a HPLC with a UV detector. The detection wavelength was 268 nm and the column temperature was 33°C, using gradient elution process with acetonitrile - 0.4% acetic acid/water (V/V) as the mobile phase to achieve baseline separations of these 10 analytes. The linearity range was 10 - 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The recovery ranges of standard addition for deionized water and real water samples were 73.4% - 95.6% and 70.2% - 92.5%, respectively (except for sulfonamide, were 8.5% and 8.0%). The limit of detection was 1.42 - 7.25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Application of this method for parts of Huangpu River in Shanghai, surface water and groundwater in Chongming Island showed that sulfonamide antibiotics were detected in different frequencies in different aqueous environments, with the concentration range of 13.3 - 241.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, proving this method is easy, rapid, sensitive and efficient to meet the needs of actual work.

Key words: sulfonamides (SAs); solid-phase extraction (SPE); high performance liquid chromatography (HPLC); antibiotics; environmental waters

磺胺类药物(sulfonamides, SAs)是20世纪30年代出现的一类能有效防治全身性细菌性感染的合成抗菌药,其作为预防与治疗用药被广泛用于家禽及水产品养殖过程中. 随着社会的飞速发展,近年来磺胺类药物作为广谱抗菌药被大量使用到人工养殖的动物身上,药物残留及其代谢产物持续不断地进入环境土壤及水体中,对环境质量和生态系统安全造成隐患^[1~6].

SAs 通常以 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ~ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平存在于环境

中. 国外有不少研究者对当地地表水及地下水中 SAs 的赋存情况做了调查,如美国多年前就开展了

收稿日期: 2011-09-07; 修订日期: 2011-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072172, 41070641); 科技部农业科技成果转化资金项目(2010GB23600672); 上海市科委项目(10595812500); 中国博士后科学基金项目(20100480625); 中国博士后科学基金特别项目(201104274)

作者简介: 洪蕾洁(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境中药品及个人护理品(PPCPs)的检测及去除, E-mail: njhhlj@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangyalei@tongji.edu.cn; yizhou7321@163.com

全国范围内 139 条河流中抗生素赋存情况的调查. Lindsey 等^[7]在美国的地下水中检测到 $0.22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑,在美国 5 个州的地表水中检测到的磺胺二甲氧嘧啶 ($0.06 \sim 15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、磺胺二甲嘧啶 ($0.22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、磺胺甲噁唑 ($1.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和磺胺噻唑 ($0.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); Ye 等^[8]在美国北卡罗来纳州的饮用水中检出磺胺甲噁唑 ($3.0 \sim 3.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$); Batt 等^[9]在美国爱达荷州作为饮用水水源的地下水水井中检测到磺胺二甲嘧啶 ($0.076 \sim 0.22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和磺胺二甲氧嘧啶 ($0.046 \sim 0.068 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); Hirsch 等^[10]在德国农业区内地下水的 59 个采样点中的 2 个采样点检出磺胺二甲嘧啶 ($0.16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和磺胺甲噁唑 ($0.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); García-Galán 等^[11,12]在西班牙加泰罗尼亚的 7 个地下水体中检测到平均浓度分别为 $2.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑及磺胺间二甲氧嘧啶,在东北部的埃布罗河流域中检测到 $11 \sim 112 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑; Holm 等^[13]在曾处置制药业废弃物的垃圾填埋场周围的地下水中检出高达 $10\,440 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺类药物. 与国外相比,国内在此方面的研究则起步较晚.

虽然自然水体中 SAs 的浓度随时空不同,但大都集中在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1} \sim \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平,仍处于痕量级,而环境基质复杂,样品检测前的分离、富集步骤必不可少,而固相萃取 (SPE) 是目前水样或液态样品最常用的预处理手段^[14,15]. 对磺胺类抗生素的分析检测是认识其在环境中赋存及迁移转化规律的基础. 目前此类药物的测定主要是通过色谱和质谱联用技术进行^[16-23]. 色谱后接质谱或串联质谱可提高定量分析的选择性和灵敏度,但也势必大大增加分析检测的原始成本和运行费用. 高效液相色谱法 (HPLC) 与其他液质、气质联用或后接串联质谱的方法相比较而言价格低得多. 此外,使用气相色谱检测抗生素类药物时还存在复杂的衍生化前处理步骤,而 HPLC 则无需此类操作,因而在满足检测需求的同时也更加简便快速^[24].

本研究建立了一种采用固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中 10 种磺胺类抗生素的方法. 目标分析物被选为广泛使用的人用和兽用磺胺类抗生素,这些物质或在以往的研究中已在天然水体中检出或可能在环境中存在. 分析物的固相萃取行为亦被研究并优化了其 HPLC 检测方法. 该方法已成功应用于实际水体中目标抗生素的测定.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本研究所用有机溶剂均为色谱纯,其与磺胺类药物标准品 (纯度 $\geq 99.9\%$) 均购自上海 Sigma-Aldrich 公司; PEP 和 C18 固相萃取填料购自博纳艾杰尔科技有限公司,HLB 购自上海安谱科学仪器有限公司; 固相萃取空管及筛板购自深圳逗点生物技术有限公司; 实验用水均为去离子水. 所选用的 10 种磺胺类抗生素分别为: 磺胺 (Sulfanilamide, SA; CAS No. 63-74-1)、磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, SD; CAS No. 68-35-9)、磺胺吡啶 (Sulfapyridine, SPD; CAS No. 144-83-2)、磺胺甲基嘧啶 (Sulfamerazine, SM1; CAS No. 127-79-7)、磺胺甲二唑 (Sulfamethizol, SMX; CAS No. 144-82-1)、磺胺二甲嘧啶 (Sulfadimidine, SM2; CAS No. 57-68-1)、磺胺对甲氧嘧啶 (Sulfameter, SMD; CAS No. 651-06-9)、磺胺氯吡嗪 (Sulfachloropyridazine, SCP; CAS No. 80-32-0)、磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole, SMX; CAS No. 723-46-6)、磺胺间二甲氧嘧啶 (Sulfadimethoxine, SDM; CAS No. 122-11-2).

Agilent 1200 型高效液相色谱仪, 12 管防交叉污染固相萃取装置 (美国 SUPELCO).

标准溶液的配制: 称取 SAs 标准品各 10 mg 于 50 mL 棕色容量瓶中, 乙腈定容, 配成质量浓度均为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备液, 于 -18°C 避光存放. 移取一定量的 10 种标准储备液, 用乙腈定容, 配制成浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SAs 混合标准工作溶液. 混合标准工作溶液用 0.4% 乙酸/水 (体积比) 溶液定容, 配制成不同浓度的混合标准工作溶液.

B-R 缓冲溶液的配制: 100 mL 的 3 种酸混合液 (磷酸、乙酸、硼酸, 均为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中加入不同体积的 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液后, 即得相应 pH 值的缓冲溶液^[25].

1.2 实际水样的采集与预处理

于 2011 年 7 月采集上海市黄浦江部分河段江水、崇明岛地下水及地表水水样, 置于棕色玻璃瓶中, 调节 $\text{pH} < 3$, 于 4°C 保存, 并于 3 d 内处理. 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后加酸调节 pH 为 6 左右, 之后可直接进行固相萃取.

1.3 固相萃取步骤

选取自装填的 PEP 固相萃取小柱来处理水样. 装填步骤如下: 在固相萃取空管内先装入下层筛板, 装入一定量的填料后再装入上层筛板, 压实. 水样的

固相萃取步骤如下:3 mL 甲醇、3 mL 去离子水(pH = 6)活化,上样流速 $\leq 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 mL 5% 甲醇-水溶液(体积比,pH = 6)淋洗,真空泵抽 30 min;小柱干燥后用 10 mL 乙腈-二氯甲烷(2:1,体积比)洗脱,于 45℃ 温和氮气下吹至近干,用 0.4% 乙酸/水(体积比)定容至 1 mL,待测. 去离子水的加标水平为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,上样体积为 100 mL,PEP 填料量为 30 mg;实际水样的加标水平为 $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,上样体积为 1 L,PEP 填料量为 300 mg.

1.4 高效液相色谱检测

1.4.1 色谱条件

使用 SHIMADZU Shim-pack VP-ODS(250 mm \times 4.6 mm) 色谱柱. 高效液相色谱的检测波长 $\lambda = 268 \text{ nm}$,柱温 33℃,流动相为乙腈和 0.4% 乙酸/水(体积比),采用梯度洗脱程序(见表 1),进样量为 100 μL ,流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	乙腈/%	0.4% 乙酸-水(体积比)/%
0	4	96
5	30	70
9	35	65
11	45	55
12	4	96
20	4	96

1.4.2 标准曲线及定量参数

用 0.4% 乙酸/水(体积比)溶液将 SAs 混合标准工作液稀释成 $1 \sim 5000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 系列浓度的混合工作液,如前所述的色谱条件对混合标准工作液依次进样 3 次,分别以各种物质的质量浓度 c ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 对峰面积 A 进行线性回归分析. 将混合标样用初始流动相稀释至 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 并进样 10 次,以标准偏差比上标准曲线的斜率乘以信噪比 3 计算仪器检出限(instrument detection limit,IDL),以信噪比 10 计算仪器定量限(instrument quantity limit,IQL). 在不同的实验日($n = 6$)进样,计算日间精密度. 分析方法的检出限(limit of detection,LOD)以及方法定量限(limit of quantification,LOQ)以富集倍数为 1 000 的整个 SPE-HPLC 流程为基础计算,整个流程重复 3 次,计算出不同水样的方法精密度.

2 结果与讨论

2.1 固相萃取方法优化

2.1.1 固相萃取填料的选择

固相萃取柱的核心是其中的吸附填料. 本研究

曾选用 C18、HLB 和 PEP 固相萃取填料作为对象. SAs 在 C18 上的保留很弱,除 SA 外的 9 种 SAs 在 HLB 上的回收率范围为 64.6% ~ 85.5%,低于 PEP 柱 73.3% ~ 95.6% 的回收率范围. C18 是硅胶上接十八烷基的反相键合硅胶,HLB 和 PEP 是官能化聚苯乙烯/二乙烯苯极性高分子材料,具有亲水亲脂特性,对各类极性、非极性化合物具有均衡的吸附作用. 然而,HLB 填料价格高昂,PEP 填料的价格却仅为 HLB 的一半. 因而最终选择自装填的 PEP 小柱进行萃取.

SA 低回收率的原因可由正辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)来解释. SA 的 $\lg K_{ow}$ 为 -0.7142 ,远小于而其他 9 种 SAs 的 $\lg K_{ow}$ ($-0.0830 \sim 0.8869$),而 $\lg K_{ow}$ 值越小表明该物质在水相中的溶解度越大,越不易在固相中保留,从而造成 SA 回收率较低.

2.1.2 萃取体系 pH 值对 SPE 效果的影响

用 B-R 缓冲溶液配制 pH 2 ~ 10 的水溶液,加标浓度为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,使用 PEP 固相萃取小柱,富集倍数为 100. 不同萃取 pH 体系下对 10 种 SAs 回收率的实验结果见图 1. 从中可知,当萃取 pH 值为 6 左右时,各种 SAs 达到较高的回收率(SA 除外,为 3.5% ~ 8.5%),回收率范围为 73.4% ~ 95.6%. 磺胺类药物的基本化学结构为对氨基苯磺酰胺,由于芳香第一胺呈弱碱性,而磺酰氨基呈弱酸性,故本类药物呈酸碱两性,固相萃取体系的 pH 值很大程度地影响目标物质的回收率. 因而选取萃取体系的 pH = 6.

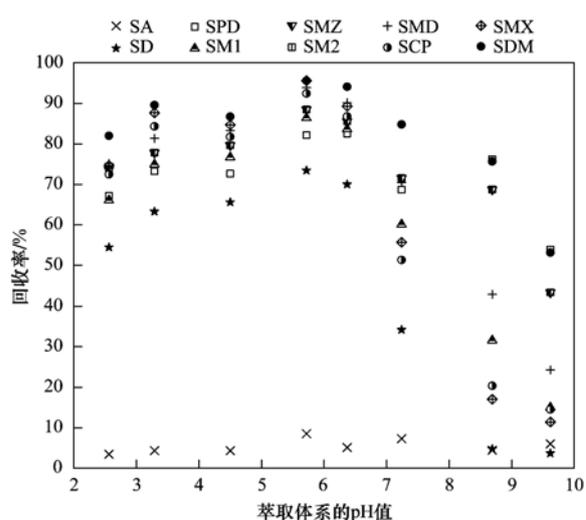


图 1 萃取体系的 pH 值对 SAs 固相萃取回收率的影响(10 mL 甲醇洗脱)

Fig. 1 Influences of pH on recoveries of SAs in SPE(eluted by 10 mL methanol)

2.1.3 洗脱溶剂及体积

实验比较了甲醇、乙酸甲醇、乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙腈-二氯甲烷这 6 种常用溶剂对目标物质的洗脱效果, 洗脱体积均为 10 mL. 各洗脱溶剂对 SAs 的回收率数据见表 2. 从中可知, 乙腈-二氯甲烷 (2:1, 体积比) 的洗脱效果最好. 不

同体积下乙腈-二氯甲烷 (2:1, 体积比) 对 SAs 的回收率数据 (因篇幅所限未列出) 表明, 当洗脱体积为 10 mL 时, 大部分目标物质的洗脱效果良好. 对去离子水的 SPE 实验表明, 10 种 SAs 的加标回收率范围为 73.4% ~ 95.6% (SA 除外, 为 8.5%).

表 2 不同洗脱溶剂对 SAs 的回收率¹⁾/%

Table 2 Recovery of SAs of different elution/%

SAs	甲醇	1% 乙酸/甲醇 (体积比)	乙腈	乙酸乙酯	二氯甲烷	乙腈-二氯甲烷 (2:1, 体积比)
SA	3.3	2.8	3.8	2.2	4.6	8.5
SD	57.5	43.7	53.1	28.9	61.8	73.4
SPD	63.3	48.4	58.2	34.1	71.2	82.2
SM1	66.9	49.8	57.5	36.0	72.6	86.4
SMZ	58.9	32.1	45.4	31.3	74.7	88.5
SM2	71.4	53.5	61.0	35.0	79.5	88.5
SMD	75.1	51.0	56.3	36.6	80.0	93.9
SCP	78.1	55.2	58.2	36.1	82.7	92.4
SMX	78.7	59.3	62.0	41.0	85.9	94.6
SDM	77.2	49.2	55.2	41.2	80.0	95.6

1) 洗脱溶剂体积均为 10 mL, 体系 pH = 6

2.2 高效液相色谱方法优化

2.2.1 进样量的选择

进样量的大小决定响应信号的强弱, 加大进样量可相应增强信号强度, 从而增加色谱峰的峰高, 使待测物质的检测下限更低. 液相色谱的进样量多为 20 μ L, 为了降低待测物质的检测限, 使该方法能应用于实际水体的测定, 本研究采用 100 μ L 为进样量. 实验结果表明, 10 种 SAs 在 10 ~ 2 000 μ g \cdot L⁻¹ 浓度范围内出峰效果良好, 因而最终选取 100 μ L 的进样量.

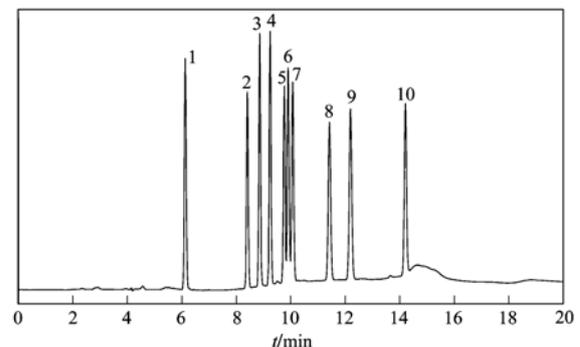
2.2.2 柱温的选择

实验发现温度可以很大程度地影响待测组分的分离效果. 本实验研究了 25 ~ 40 $^{\circ}$ C 范围内柱温对色谱分离的影响, 发现在柱温 33 $^{\circ}$ C 时, 10 种 SAs 达到了最大程度的基线分离, 而低于或高于此温度时, 即使是相差 \pm 1 $^{\circ}$ C 也不能很好地实现第 5 峰磺胺甲二唑和第 6 峰磺胺二甲嘧啶的分离, 此时发生信号重叠.

2.2.3 流动相的选择

磺胺类药物分子结构中的氨基具有弱碱性, 调节流动相的 pH 值可以抑制弱碱的解离, 进而改变组分的保留时间, 改善其分离度. 实验研究了 0.2% ~ 2% 范围内酸度对色谱分离的影响. 结果表明, 酸度较高时 10 种磺胺类药物很难达到基线分离; 酸度过低时, 色谱的峰形不尖锐, 有轻微的拖尾现象.

综合上述各因素, 最终采用乙腈和 0.4% 乙酸/水 (体积比) 为流动相, 采用梯度洗脱程序, 实现了 10 种待测组分的基线分离. 标准色谱图如图 2 所示. 除 SMZ、SM2 和 SMD 的色谱峰 (分别为第 5 ~ 7 峰) 有少量重叠外, 其他各组分间分离度大, 峰形尖锐, 峰对称性好. 应用此色谱条件可获得良好的分离和适宜的保留时间, 各组分在 20 min 内得到很好分离.



SAs 混标的浓度为 100 μ g \cdot L⁻¹,

其中: 1. SA; 2. SD; 3. SPD; 4. SM1; 5. SMZ; 6. SM2;

7. SMD; 8. SCP; 9. SMX; 10. SDM

图 2 10 种 SAs 的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 10 SAs

2.2.4 标准曲线及相关参数

定性分析方法采用标准样品的保留时间来进行样品的定性, 定量采用外标法, 所得标准曲线和相关参数见表 3. 从中可知, 10 种 SAs 在 10 ~ 2 000

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内具有极好的线性,相关度 R^2 均大于0.999 5. 经测定 SAs 混合标样的仪器检出限为 $0.53 \sim 0.91 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 仪器定量限为 $1.77 \sim 3.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 日间精密度均小于 5%; 以富集倍数为 1 000 的整个 SPE-HPLC 流程为基础计算的方法检出限 LOD 和定量限 LOQ 分别为 $1.42 \sim 3.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.73 \sim 10.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (SA 除外, 其 LOD 和 LOQ 分别为 $7.25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $24.17 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 对实际水体的方法相对标准偏差 $< 10\%$.

表 3 标准曲线和相关参数

Table 3 Standard curve and calibration parameters

SAs	线性范围 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Calibration 方程 ¹⁾	R^2
SA	10 ~ 2 000	$c = 0.946 0 \times A - 1.128 1$	1.000 0
SD	10 ~ 2 000	$c = 1.177 4 \times A + 1.805 5$	1.000 0
SPD	10 ~ 2 000	$c = 0.911 2 \times A + 6.709 9$	0.999 5
SM1	10 ~ 2 000	$c = 0.889 5 \times A + 0.920 5$	1.000 0
SM2	10 ~ 2 000	$c = 1.109 0 \times A + 0.727 7$	1.000 0
SMZ	10 ~ 2 000	$c = 0.935 0 \times A + 1.738 8$	1.000 0
SMD	10 ~ 2 000	$c = 0.981 5 \times A + 1.110 8$	1.000 0
SCP	10 ~ 2 000	$c = 1.029 4 \times A + 1.221 5$	0.999 9
SMX	10 ~ 2 000	$c = 0.908 1 \times A + 0.759 1$	1.000 0
SDM	10 ~ 2 000	$c = 1.015 1 \times A - 1.593 2$	1.000 0

1) c 为物质浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), A 为峰面积

2.3 实际水样的测定

本研究采用 SPE-HPLC 方法对上海市不同水环境中 10 种 SAs 的赋存情况进行了调查, 主要考察了黄浦江部分河段江水、崇明岛地下水及地表水. 该方法对实际水体的加标回收率范围为 $70.2\% \sim 92.5\%$ (SA 为 8.0%), $\text{RSD} < 10\%$. 检测结果详见

表 4 水体中 10 种 SAs 的检出浓度¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 4 Concentrations of 10 SAs detected in water samples/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

物质	黄浦江(富集倍数:1 000)		崇明岛(富集倍数:1 000)	
	入海口	闵行区河段	地表水	地下水
磺胺	nd	13.3	nd	nd
磺胺嘧啶	< LOD	45.3	nd	nd
磺胺吡啶	nd	nd	nd	nd
磺胺甲基嘧啶	nd	< LOD	nd	38.5
磺胺甲二唑	19.7	25.9	nd	nd
磺胺二甲嘧啶	14.6	nd	nd	nd
磺胺对甲氧嘧啶	< LOD	< LOD	49.9	123.3
磺胺氯哒嗪	42.3	< LOD	nd	nd
磺胺甲噁唑	nd	< LOD	236.1	241.5
磺胺间二甲氧嘧啶	17.3	nd	19.5	23.8

1) nd 表示未检出, < LOD 表示小于检出限

3 结论

(1) 本研究建立了一种 SPE-HPLC 法同时测定水体中 10 种磺胺类抗生素的方法. 该方法的检出限

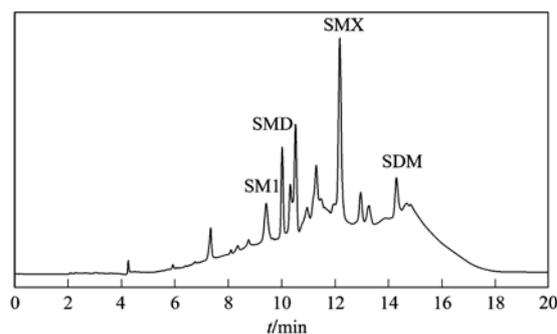


图 3 崇明岛地下水的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of groundwater in Chongming Island

表 4, 其中崇明岛地下水的色谱图如图 3 所示. 结果表明: 崇明岛地下水及地表水中 10 种 SAs 的检出频率较低, 检出浓度在 $19.5 \sim 241.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间; 黄浦江部分河段江水中 10 种 SAs 的检出频率较高, 检出浓度在 $13.3 \sim 45.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 在这几种不同水环境中, 磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺间二甲氧嘧啶的检出频率最高, 在崇明岛地下水及地表水中检出的 SAs 浓度相对流经上海市区的黄浦江江水高, 尤其是磺胺甲噁唑; 在崇明岛地下水中检出如此高浓度磺胺类药物的原因可能是崇明岛相对市区建有数目众多的畜禽养殖场, 抗生素使用量大. 上海这几个水样中磺胺类抗生素的浓度与诸如美国、德国等发达国家相比虽然较小, 但中国属于水质性缺水国家, 污染形势依然严峻, 对抗生素的滥用现象必须更加重视.

和定量限分别为 $1.42 \sim 3.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.73 \sim 10.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (SA 除外, 其 LOD 和 LOQ 分别为 $7.25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $24.17 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 对实际水样的回收率范围为 $70.2\% \sim 92.5\%$. 经过对上海市黄浦江部分河段

江水、崇明岛地下水及地表水中 10 种 SAs 赋存情况的调查分析,发现在这 10 种不同水环境中磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺间二甲氧嘧啶的检出频率最高,而磺胺甲噁唑在崇明岛地下及地表水中的检出浓度最大。

(2)该方法前处理简单,分离效果好,具有快速简便、灵敏高效等优点,可满足实际工作的需要。

参考文献:

- [1] Ternes T A, Joss A. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management[M]. London: IWA Publishing, 2009. 7.
- [2] Richardson S D, Ternes T A. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2011, **83**(12): 4614-4648.
- [3] Prasse C, Schlusener M P, Schulz R, *et al.* Antiviral drugs in wastewater and surface waters: a new pharmaceutical class of environmental relevance? [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(5): 1728-1735.
- [4] 代朝猛,周雪飞,张亚雷,等. 环境介质中药物和个人护理品的潜在风险研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, **31**(2): 77-80.
- [5] 周雪飞,张亚雷,代朝猛. 城市污水处理系统去除药物和个人护理用品(PPCPs)的机理研究[J]. 环境保护科学, 2009, **35**(2): 77-80.
- [6] 安婧,周启星. 药品及个人护理用品(PPCPs)的污染来源、环境残留及生态毒性[J]. 生态学杂志, 2009, **28**(9): 1878-1890.
- [7] Lindsey M E, Meyer M, Thurman E M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2001, **73**(19): 4640-4646.
- [8] Ye Z Q, Weinberg H S. Trace analysis of trimethoprim and sulfonamide, macrolide, quinolone, and tetracycline antibiotics in chlorinated drinking water using Liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2007, **79**(3): 1135-1144.
- [9] Batt A L, Snow D D, Aga D S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA[J]. Chemosphere, 2006, **64**(11): 1963-1971.
- [10] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. Science of the Total Environment, 1999, **225**(1-2): 109-118.
- [11] García-Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin: removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment [J]. Environment International, 2011, **37**(2): 462-473.
- [12] García-Galán M J, Garrido T, Fraile J, *et al.* Application of fully automated online solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry for the determination of sulfonamides and their acetylated metabolites in groundwater[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, **399**(2): 795-806.
- [13] Holm J V, Ruegge K, Bjerg P L, *et al.* Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**(5): 1415-1420.
- [14] Poole C F. New trends in solid-phase extraction[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, **22**(6): 362-373.
- [15] Matsuoka S, Yoshimura K. Recent trends in solid phase spectrometry: 2003- 2009. A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, **664**(1): 1-18.
- [16] Reverté S, Borrull F, Pocurull E, *et al.* Determination of antibiotic compounds in water by solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-(electrospray) mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003, **1010**(2): 225-232.
- [17] Gehring T A, Griffin B, Williams R, *et al.* Multiresidue determination of sulfonamides in edible catfish, shrimp and salmon tissues by high-performance liquid chromatography with postcolumn derivatization and fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography B, 2006, **840**(2): 132-138.
- [18] Zuehlke S, Duennbier U, Heberer T. Determination of polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2004, **76**(22): 6548-6554.
- [19] Löffler D, Ternes T A. Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003, **1021**(1-2): 133-144.
- [20] 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.
- [21] De Zayas-Blanco F, García-Falcón M S, Simal-Gúndara J. Determination of sulfamethazine in milk by solid phase extraction and liquid chromatographic separation with ultraviolet detection [J]. Food Control, 2004, **15**(5): 375-378.
- [22] Hao C Y, Lissemore L, Nguyen B, *et al.* Determination of pharmaceuticals in environmental waters by liquid chromatography/electrospray ionization/tandem mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, **384**(2): 505-513.
- [23] Shi L, Zhou X F, Zhang Y L, *et al.* Development of an analytical method for eight fluoroquinolones using solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2010, **90**(14-15): 1085-1098.
- [24] 石璐,周雪飞,张亚雷,等. 环境中药物及个人护理品(PPCPs)的分析测试方法[J]. 净水技术, 2008, **27**(5): 56-63.
- [25] 印永嘉. 大学化学手册[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1985. 35.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium (VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Proocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG YA-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《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)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

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@reces. 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@reces. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行