

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源 李琦路,李军,刘向,徐维海,张干 (2533)

河北张家口市大气污染观测研究 邵平,王莉莉,安俊琳,周彦丽,王跃思 (2538)

大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟 黄丽华,莫创荣,徐永福,贾龙 (2551)

膜生物反应器处理甲苯性能及机制 叶杞宏,魏在山,肖盼,李华琴,张再利,樊青娟 (2558)

厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析 张红玉,邹克华,杨金兵,李国学,杨青原,张锋 (2563)

北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究 徐志伟,张心昱,任玉芬,孙晓敏,王效科,王升忠 (2569)

枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价 李昆,赵高峰,周怀东,曾敏,廖柏寒,吴正勇,张盼伟,柳敏 (2574)

三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险 吴正勇,赵高峰,周怀东,李科林,李昆,张盼伟 (2580)

东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征 陈静,王琳玲,朱湖地,王贝贝,刘黄诚,曹梦华,苗竹,胡丽,陆晓华,刘光虹 (2586)

三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征 安立会,张艳强,郑丙辉,刘玥,宋双双,李子成,陈浩,赵兴茹,林进 (2592)

长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价 王岚,王亚平,许春雪,安子怡 (2599)

江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性 李磊,王云龙,蒋玫,袁骥,沈新强 (2607)

扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响 李大鹏,黄勇 (2614)

干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用 张宇,刘德富,纪道斌,杨正健,陈媛媛 (2621)

常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响 李强,高祥,丁武泉,朱启红,欧媛,刘瑜 (2628)

温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应 周栋,陈振楼,毕春娟 (2634)

沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征 于兴修,李振炜,刘前进,井光花 (2644)

城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响 杨峰,王鹏举,杨珊珊,吴金水,胡荣桂 (2652)

基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究 边金云,王飞儿,杨佳,俞浩,楼莉萍,俞丹萍 (2659)

基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析 白凤姣,李天宏 (2667)

黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应 卫伟,贾福岩,陈利顶,吴东平,陈瑾 (2674)

强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 周玲玲,张永吉,叶河秀,张一清 (2680)

九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测 王青,林惠荣,张舒婷,于鑫 (2685)

布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究 孙海美,白姣姣,孙卫玲,邵军 (2691)

曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究 彭晓兰,刘聪,陈吕军 (2701)

城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析 郭云,杨殿海,卢文健 (2709)

IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析 朱文秀,黄振兴,任洪艳,阮文权 (2715)

原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化 郑蓓,葛小鹏,于志勇,原盛广,张文婧,孙景芳 (2723)

UV/H₂O₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果 李新,刘勇弟,孙贤波,徐宏勇,钱飞跃,李欣珏,李暮 (2728)

蛋白核小球藻 *Chlorella pyrenoidosa*-15 的异养培养条件优化及污水养殖 王秀锦,李兆胜,邢冠岚,李卓凝,袁红莉,杨金水 (2735)

“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究 戴友芝,郭丽丽,史雷,刘智勇,高宝钗 (2741)

树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色 戚绪亮,刘翔,刘波,王林,王小春,方超 (2747)

TiO₂/PS/Fe₃O₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能 王雪姣,任学昌,念娟妮,肖举强,王刚,常青 (2752)

微波加热下苯的催化氧化性能研究 张钰彩,卜龙利,王晓晖,刘海楠,张浩 (2759)

纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究 高丽英,汤兵,梁玲燕,黄绍松,付丰连,罗建中 (2766)

好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述 苏德足,邓绣坤,郑丽,王畅,金旺红,沈俊 (2773)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究 叶运弟,孙水裕,郑莉,刘宝建,许燕滨,占星星,刘敬勇 (2780)

微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响 宋永伟,刘奋武,周立祥 (2786)

实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化 饶本强,李华,熊瑛,兰书斌,李敦海,刘永定 (2793)

西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态 吴艳,江长胜,郝庆菊 (2804)

典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究 尹春艳,骆永明,滕应,章海波,陈永山,赵永刚 (2810)

土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响 胡斌,梁东丽,赵文龙,缪树寅 (2817)

土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应 张晶,林先贵,刘魏魏,尹睿 (2825)

可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复 张志远,王翠苹,刘海滨,孙红文 (2832)

广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究 蔡永兵,李玲,魏晓飞,张国平,李海霞,付志平 (2840)

北京市近郊区土壤砷累积特征 戚浩,王美娥,汪自强,欧阳志云 (2849)

抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究 陈春,周启星,刘潇威 (2855)

臭氧污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响 寇太记,于伟伟,朱建国,朱新开 (2862)

尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响 陆英,程翔,邢波,孙中恩,孙德智 (2868)

铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究 胡田田,仓龙,王玉军,司友斌,周东美 (2875)

pH 和 Ni²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响 罗沛,孙红文,张鹏 (2882)

铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究 刘娟,陈迪云,张静,宋刚,罗定贵 (2889)

环丙沙星在潮土中的吸附特性 崔皓,王淑平 (2895)

中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究 洪塗,陈德珍,王渡,黄慷 (2901)

H₂S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状 郝郑平,姜广玉,张鑫,曲思秋 (2909)

《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684,2714,2848,2916)

典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究

尹春艳^{1,2}, 骆永明^{1,2,3}, 滕应^{1,2}, 章海波¹, 陈永山¹, 赵永刚⁴

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003; 4. 江苏省环境监测中心, 南京 210036)

摘要: 利用超声波提取, 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱分析方法, 分析了山东省某典型设施菜地的 20 个蔬菜大棚土壤中 14 种抗生素的含量与分布特征. 结果表明, 在所有的土样中均检测出抗生素, 其中 4 种四环素类抗生素 (如四环素、土霉素、金霉素和强力霉素) 是该地区主要的抗生素种类, 单个化合物的检出率均为 100%, 其含量范围分别在 2.11 ~ 139.16、6.06 ~ 332.02、1.82 ~ 391.31、2.20 ~ 248.56 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间. 4 种四环素类抗生素总含量 $\sum(\text{TCs})$ 为 26.79 ~ 1 010.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 274 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素也均有检出, 其中喹诺酮类抗生素总含量 $\sum(\text{QNs})$ 在 0 ~ 1 017.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量 73.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率为 85%, 而磺胺类和大环内酯类抗生素单个化合物的检出浓度很低, 未检出氯霉素类抗生素. 分析结果还发现, 该设施菜地种植不同蔬菜的土壤中抗生素种类和含量差异很大. 值得注意的是, 个别大棚土壤诺氟沙星 (QNC) 和氧氟沙星 (OFC) 含量分别高达 373.73 和 643.34 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均远远地超过抗生素生态毒害效应触发值 (100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 可见, 设施菜地土壤抗生素污染问题应引起关注.

关键词: 设施菜地土壤; 抗生素; 污染特征; 积累; 粪肥

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2810-07

Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils

YIN Chun-yan^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, TENG Ying^{1,2}, ZHANG Hai-bo¹, CHEN Yong-shan¹, ZHAO Yong-gang⁴

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 4. Environmental Monitoring Centre of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China)

Abstract: The occurrence and distribution of 14 selected antibiotics in soils from 20 protected vegetable fields in Shandong province were investigated by ultrasonic extraction and UPLC-MS/MS. The results showed that antibiotics were detected in all the soil samples, the dominant antibiotics were tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline and doxycycline with 100% detection rate, the concentration of which in soil ranged from 2.11-139.16, 6.06-332.02, 1.82-391.31, 2.20-248.56 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The total concentration of four compounds $\sum(\text{TCs})$ ranged from 26.79-1 010.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, with an average of 274 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. All the sulfonamides (SAs), quinolones (QNs) and macrolides antibiotics (MACs) were also detected, except for chloramphenicols. The total concentration of QNs [$\sum(\text{QNs})$] in soils ranged from 0-1 017.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and the average concentration was 73.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with detection rate of 85%, and the individual concentrations of SAs and MACs were quite low in soils. The results also showed that the distribution and concentration of antibiotics in soils grown different vegetables were quite different. Notably, the individual concentrations of QNs (NFC, OFC) were 373.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 643.34 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, which far exceeded the trigger value of the ecological risk (100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Thus, more attention should be paid to antibiotics pollution in protected vegetable soils.

Key words: protected vegetable soil; antibiotics; pollution characteristics; accumulation; manure

伴随着集约化畜牧养殖业快速发展, 据统计我国平均每年约有上千万 t 的抗生素和化工合成的抗生素类药物作为兽药或饲料添加剂被用于养殖业中^[1]. 饲料中常用的抗生素金霉素、土霉素和磺胺类药物的添加剂量一般为 50 ~ 100、25 ~ 75、100 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[2]. 这些抗生素并不能被全部吸收, 约占用药量的 30% ~ 90% 又以原药和代谢产物的形式经动物的粪便和尿液排出^[3]. 我国规模化养殖场

每年畜禽粪便产量高达 17.3 亿 t, 80% 以上没有经过综合处理施于农田^[4,5]. 在设施蔬菜生产中, 某些地区有机粪肥施用量占施肥总量的 61% ~ 88%^[6].

收稿日期: 2011-11-18; 修订日期: 2012-03-11

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项项目 (201109018-4, 2010467016)

作者简介: 尹春艳 (1982 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为设施农田土壤环境质量控制, E-mail: cyyin@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: ymluo@yic.ac.cn

目前国内外主要是针对畜禽粪施肥造成土壤抗生素污染问题进行研究, 畜禽粪便成为农田土壤抗生素污染的主要带入途径之一^[7,8].

土壤中抗生素残留浓度范围为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 到 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级^[7-9], 抗生素的污染问题已引起人们的广泛关注^[10]. 抗生素抗性基因作为一种新型污染物在土壤中广泛存在^[11,12]. 目前共已检测到大于 38 个四环素类抗生素的抗性基因在环境中存在^[13]. 在农田土壤中反复施用含有抗生素的有机粪肥确实导致土壤中微生物抗生素抗性水平的增加^[14,15], 且抗生素进入到农田, 还可以与植物之间发生迁移^[16-18]. 然而我国针对典型设施农业土壤抗生素的污染特征以及积累情况的研究还很匮乏. 鉴此, 本研究调查了某典型设施蔬菜基地抗生素的含量水平、分布特征及积累规律, 以期为典型设施农业土壤抗生素污染控制和农产品安全保障提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

甲醇(色谱纯)和甲酸(分析纯, >98%)购自德国 Merck 公司; 柠檬酸、磷酸氢二钠和乙二胺四乙酸二钠(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司(上海). 四环素、土霉素、金霉素、强力霉素、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺二甲嘧啶等 7 种抗生素购自德国 Dr 公司, 其他抗生素购自中国药品生物制品检定所.

EDTA-McIlvaine 缓冲液配制: 称取柠檬酸

12.9 g, 磷酸氢二钠 27.5 g, 乙二胺四乙酸二钠 37.2 g 溶于水中并定容到 1 L (pH 4.0).

抗生素采用超高效液相色谱/串联质谱 (Waters Aquity/TQD) 进行分析, 携带 Masslynx 4.0 工作站; 色谱柱为 BEH C₁₈, 100 mm × 2.0 mm, 1.7 μm ; 旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司); 固相萃取真空富集装置(德国 DNW 公司); 氮吹仪(北京帅恩科技有限责任公司); LC-SAX 固相萃取小柱(3 mL/500 mg, 美国 Supelco 公司); HLB 固相萃取柱(6 mL/500 mg, 美国 Waters 公司); 0.22 μm 针头过滤器(天津津腾实验设备有限公司).

1.2 样品采集

土壤样品于 2010 年 6 月采自山东省某地区典型设施蔬菜基地的 20 个蔬菜大棚, 大棚之间的间隔大约 2 ~ 3 m, 大棚面积平均约为 500 m² 或 1000 m². 这些大棚主要是种植黄瓜、西红柿、丝瓜或圆椒, 复种重茬现象普遍存在, 或者偶尔黄瓜-西红柿、黄瓜-丝瓜、西红柿-丝瓜、西红柿-圆椒等轮种. 据调查, 当地大棚平均每年施用的底肥(鸡粪、鸭粪、猪粪)在 10 t 左右(大棚适宜的施肥量为平均每年每亩 6 t 左右), 此外每次灌溉时还施用冲施肥(复合肥), 大约 10 d 施一次. 在采样时整个大棚按 S 型随机取 5 个点, 采表层 0 ~ 20 cm 的土样. 最后将 5 个点的土样混合均匀, 按四分法缩减样品后带回实验室. 一部分冷冻干燥用于分析抗生素含量, 一部分于室内风干后粉碎过筛用于理化性质分析. 采样点具体信息见表 1.

表 1 采样点土壤的基本理化性质及种植情况

Table 1 Physicochemical characteristics and the cultivate condition of the sampling soils

编号	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	黏粒 ($<2\ \mu\text{m}$)	pH	全氮 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全钾 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效钾 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效磷 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	种植年限 /a	种植种类
1	29.4	23.7	19.0	6.68	2.2	1.9	18.0	800	320	20	黄瓜, 西红柿
2	25.5	20.7	18.3	6.66	2.0	1.8	19.0	600	278	20	西红柿, 黄瓜
3	29.5	18.6	10.3	7.62	2.1	1.3	16.0	720	408	19	黄瓜, 圆椒
4	19.5	20.4	6.57	7.80	1.3	1.4	19.0	500	114	18	西红柿, 圆椒
5	33.0	22.7	19.5	7.30	2.2	2.2	17.8	840	318	15	西红柿, 黄瓜
6	26.5	12.2	13.1	6.94	2.0	1.2	18.6	520	357	15	黄瓜, 圆椒
7	20.4	9.7	11.8	7.22	1.7	1.0	16.6	420	239	15	黄瓜, 西红柿
8	20.4	20.3	8.3	7.78	1.4	1.3	17.1	420	193	11	西红柿, 黄瓜
9	19.2	15.2	8.83	7.87	1.5	1.4	18.1	700	239	11	小黄瓜, 西红柿
10	16.8	18.8	10.9	7.83	1.1	0.9	18.3	470	78	8	西红柿, 圆椒
11	20.1	13.0	11.4	7.95	1.3	1.0	17.9	480	126	8	西红柿, 圆椒, 黄瓜
12	26.2	17.5	11.2	7.46	1.8	1.2	16.4	640	321	7	丝瓜
13	26.5	18.2	12.0	7.34	2.2	1.2	17.0	700	260	7	丝瓜
14	34.8	18.2	20.5	7.03	2.8	1.5	17.8	1 680	436	7	丝瓜, 黄瓜
15	22.4	21.6	7.18	7.80	1.7	1.3	18.4	770	147	7	西红柿, 圆椒
16	22.9	20.9	18.4	7.40	1.8	1.0	17.1	600	256	7	丝瓜
17	22.0	20.4	15.1	7.61	1.7	1.4	18.8	820	153	7	圆椒, 西红柿
18	13.8	19.6	12.3	7.72	1.1	0.8	18.2	260	116	6	圆椒, 黄瓜
19	17.7	22.5	18.1	7.73	1.5	0.8	19.6	370	170	4	丝瓜, 黄瓜, 西红柿
20	27.3	16.2	8.48	7.60	1.9	1.1	17.3	535	398	2	黄瓜, 西红柿

1.3 样品前处理及 UPLC-MS/MS 分析

土壤样品前处理及分析条件参考文献[19,20]的方法:准确称取 5.0 g 土壤于 80 mL 的玻璃离心管中,加入甲醇/EDTA-McIlvaine 缓冲液混合液(体积比 1:1)20 mL,超声提取 30 min,3 000 r·min⁻¹离心 10 min,收集上清液.之后再按照上述方法提取 2 次,合并提取液,旋转蒸发掉甲醇,再用超纯水稀释至 100 mL,通过 LC-SAX 和 HLB 串联柱进行萃取富集.串联柱先用 10 mL 甲醇、10 mL 超纯水进行活化.富集完毕后,用 10 mL 超纯水清洗串联柱,去掉 LC-SAX 小柱,用氮气吹 HLB 小柱,以去除水分.

HLB 小柱用含 0.1% 甲酸的甲醇以 1 滴·s⁻¹ 的速度进行洗脱,收集到的洗脱液于氮吹仪上用氮气吹至 <1 mL,准确加入内标¹³C-咖啡因 10 μL 后再用甲醇(含 0.1% 甲酸)定容至 1 mL,涡旋混匀后经针头过滤器(0.22 μm)过滤,供 UPLC-MS/MS 分析测定.拟分析的抗生素 MS/MS 测定参数见表 2. 色谱柱温度 30℃,流速 0.3 mL·min⁻¹,进样量 5 μL. 流动相:A 相(含 0.1% 甲酸的超纯水),B 相(含 0.1% 甲酸的甲醇).采用梯度洗脱模式,程序设置如下:A:B (90:10)线性变化(0~10 min)至 A:B(0:100),并保持 10 min.

表 2 拟分析的抗生素及其 MS/MS 测定参数^[19,20]

Table 2 Analytic compounds of antibiotics and the optimized MS/MS parameters

名称	缩写	相对分子质量	母离子 (质核比 m/z)	子离子 (质核比 m/z)	碰撞电位 /V	锥孔电压 /V
四环素	TC	444.45	445.3	154, 410, 427	30, 20, 10	35, 35, 30
土霉素	OTC	460.44	461.3	381, 426, 443	30, 20, 10	40, 41, 41
金霉素	CTC	478.89	479.1	154, 444, 462	30, 20, 15	35, 35, 35
强力霉素	DXC	444.45	445.1	154, 410, 428	30, 20, 15,	35, 35, 35
磺胺嘧啶	SD	250.28	251.1	91.9, 155.9	30, 15	30, 30
磺胺甲噁唑	SMX	253.28	254.2	92.2, 107.9	30, 20,	30, 30
磺胺二甲嘧啶	SM ₂	278.33	279.1	91.9, 155.9, 186	30, 20, 20	35, 35, 35
诺氟沙星	NFC	319.34	320.05	276.4, 302.2	20, 20,	40, 40
氧氟沙星	OFC	361.38	362	302, 261	20, 20,	40, 40
红霉素	ETM-H ₂ O	733.95	734.5	158, 576.3	35, 20	35, 35
罗红霉素	RTM	837.07	837.6	158, 679.4	39, 20	35, 35
氯霉素	CPC	323.13	321.1	152, 257.1	20, 10	30, 30
甲砜氯霉素	TPC	356.23	354.1	185, 290	20, 10	35, 35
氟苯尼考	FFC	358.2	356.1	185, 336	20, 10	30, 30

1.4 方法回收率与质量控制

根据文献[19,20]的方法,采用内标法对样品浓度进行定量分析,线性方程浓度范围由 1~80 μg·L⁻¹ 的 7 个浓度组成,其 R^2 值大于 0.99,超出线性范围的浓度采用直线内插法求得.土壤添加回收率在 40%~80% 之间,与他人研究结果相似^[8,9,21].7 次重复的方法回收率的标准偏差在 2.0%~20.1% 之间,说明该方法具有良好的重现性及可靠性.

2 结果与分析

2.1 典型设施菜地土壤中抗生素的污染特征

土壤中抗生素的检出含量见表 3. 所有土壤样品均不同程度地检测出四环素类抗生素,4 种四环素类抗生素总含量 $\sum(TCs)$ 最高达 1 010.11 μg·kg⁻¹,平均为 274 μg·kg⁻¹. 其中仅 15% 的样品含量低于 100 μg·kg⁻¹; 75% 的样品含量在 100~400 μg·kg⁻¹ 之间; 10% 的样品含量高于 800

μg·kg⁻¹ (图 1). 四环素类抗生素单个化合物检出率均为 100%, 其中土霉素的最高检出含量为

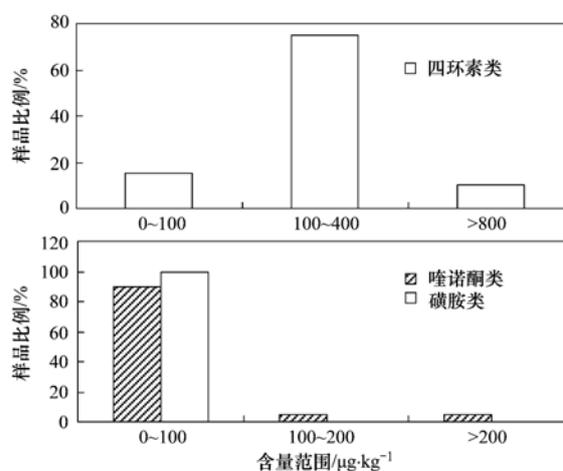


图 1 设施菜地土壤中四环素类、喹诺酮类和磺胺类抗生素的总含量分布特征

Fig. 1 Distribution of total concentrations of TCs, QNs and SAs antibiotics in protected vegetable soils

332.02 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均 107.15 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 四环素最高含量为 139.16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均 29.30 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 金霉素最高含量为 391.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 71.24 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 强力霉素最高含量为 248.56 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 66.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 该设施菜地土壤中 4 种四环素类抗生素的污染程度依次为土霉素 > 金霉素 > 强力霉素 > 四环素, 土霉素污染程度高可能与土霉素廉价, 而在禽畜养殖中使用量最大有关.

与四环素类抗生素相比, 设施菜地土壤中磺胺类抗生素的检出含量较低, 均低于 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 3, 图 1), 磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑的检出率分别为 75%、95%、65%, 其含量范围分别为 ND (检测限以下) ~ 8.43, 0.01 ~ 29.86, ND ~

0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 其中磺胺二甲嘧啶的检出含量最高, 均值为 2.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其次为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑, 均值分别为 0.75 和 0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

在所检测的 2 种喹诺酮类抗生素中, 诺氟沙星的检出含量范围为 ND ~ 373.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 27.97 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 氧氟沙星的检出含量范围在 ND ~ 643.34 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均 45.08 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 都主要集中在 0 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间 (表 3 和图 1). 但是此次调查中个别土壤样品中诺氟沙星和氧氟沙星含量竟分别高达 373.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 643.34 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 氯霉素类抗生素没有被检出, 而大环内酯类抗生素虽然检出结果较低但其较高的检出率 (> 70%) 需引起注意, 可能存在较大的低剂量抗性筛选风险.

表 3 设施菜地土壤中 14 种抗生素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Concentrations of 14 antibiotics in protected vegetable soils/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

名称	英文缩写	范围	均值	检出率 ($n=20$) /%	检出限 ²⁾ LOQ/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	半衰期 $t_{1/2}/\text{d}$
四环素	TC	2.11 ~ 139.16	29.30	100	0.1	17 ^[22]
土霉素	OTC	6.06 ~ 332.02	107.15	100	1.0	17 ^[22]
金霉素	CTC	1.82 ~ 391.31	71.24	100	1.0	18.5 ^[23]
强力霉素	DXC	2.20 ~ 248.56	66.31	100	0.1	— ³⁾
四环素类	\sum (TCs)	26.79 ~ 1 010.11	274.00	100		
磺胺嘧啶	SD	ND ¹⁾ ~ 8.43	0.75	75	0.1	99 ^[24]
磺胺甲噁唑	SMX	ND ~ 0.50	0.17	65	0.1	—
磺胺二甲嘧啶	SM ₂	0.01 ~ 29.86	2.79	95	0.1	102.4 ^[25]
磺胺类	\sum (SAs)	0.01 ~ 33.62	3.91	100		
诺氟沙星	NFC	ND ~ 373.73	27.97	55	0.1	91.2 ^[26]
氧氟沙星	OFC	ND ~ 643.34	45.08	65	0.1	—
喹诺酮类	\sum (QNs)	0 ~ 1 017.06	73.05	85		
红霉素	ETM-H ₂ O	ND ~ 0.02	0.003	70	0.1	20 ^[27]
罗红霉素	RTM	0.03 ~ 2.14	0.29	100	0.1	—
大环内酯类	\sum (MACs)	0.00 ~ 2.14	0.30	100		
氯霉素	CPC	ND	0	0	1	—
甲砜氯霉素	TPC	ND	0	0	1	—
氟苯尼考	FFC	ND	0	0	1	—

1) ND 表示未检出; 2) 方法检出限; 连续做 7 个重复, 计算该分析方法条件下的方法检出限 LOQ ($\text{LOQ} = S \times t_{n-1}$, 0.99; S 为 7 个重复的标准差; $n-1$ 为自由度; 0.99 为 99% 的置信区间 LOQ); 3) “—” 表示没有数据

2.2 种植不同蔬菜大棚土壤中抗生素的含量与组成特征

种植不同蔬菜土壤中四环素类、喹诺酮类、磺胺类抗生素的含量及组成特征差异明显 (图 2). 土霉素、金霉素、四环素和强力霉素这 4 种化合物在种植黄瓜、西红柿、丝瓜、圆椒的大棚土壤中均被检出. 在种植西红柿、丝瓜、圆椒的大棚土壤中土霉素的平均检出含量最高, 尤其是种植丝瓜的土壤中含量高达 160 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 同时种丝瓜的土壤中金霉素与强力霉素的平均含量也较高, 分别为 137

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 148 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 在种植黄瓜的大棚土壤中, 土霉素与强力霉素的检出含量大体相当. 而种植西红柿的大棚土壤中则金霉素的含量仅次于土霉素. 总体上在种植西红柿和丝瓜的大棚土壤中四环素类抗生素污染较严重, 而在种植黄瓜和圆椒的土壤中污染相对较轻. 对于喹诺酮类抗生素, 在种植黄瓜、西红柿的土壤中氧氟沙星、诺氟沙星均有检出; 而在种植丝瓜的土壤中仅检测出氧氟沙星, 在种植圆椒的土壤中仅检测出诺氟沙星. 喹诺酮类抗生素在种植黄瓜的土壤中污染较严重. 与四环素类

和喹诺酮类抗生素相比,磺胺类抗生素在种植不同蔬菜的土壤中检出量很低. 在种植丝瓜的土壤中磺胺二甲嘧啶平均检出含量最高($6.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),其次为磺胺嘧啶,但在种植圆椒的土壤中没有检测出磺胺嘧啶.

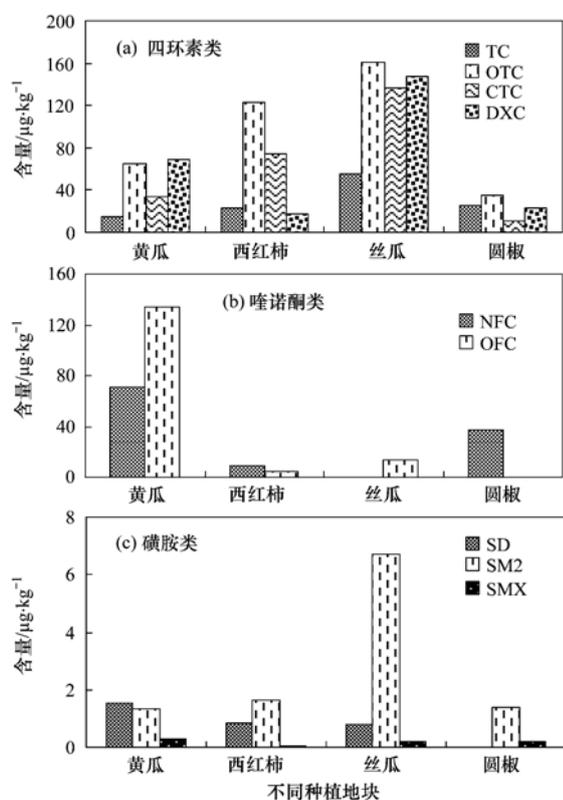


图2 种植不同蔬菜土壤中四环素类、喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量特征

Fig. 2 Concentrations of TCs, SAs and QNs antibiotics in soils grown different vegetables

3 讨论

四环素类和磺胺类抗生素在农田土壤中普遍存在(表3). 据报道,四环素、土霉素、金霉素在东莞市的菜地土壤中的平均含量分别为 1.32 、 8.95 、 $5.13 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[28]; 在广州、深圳的菜地土壤中平均含量分别为 44.1 、 9.6 、 $31.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[9]; 在土耳其土壤中四环素类抗生素的检出含量范围在 $19 \sim 144 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[21]. 而磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲噁唑在广州、深圳^[9]的菜地土壤中最高检出含量分别为 74 、 93.5 、 $54.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 5.5 、 16 、 $23.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在安徽菜地土壤中的最高检出含量分别为 19.18 、 32.09 、 $38.66 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值分别为 3.46 、 3.43 、 $3.89 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[29]. 在东莞市蔬菜基地和珠江三角洲长期施用有机粪肥的某菜地土壤中检测到诺氟沙星, 平均含量大约 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[30,31]. 与

已有的这些报道相比,本研究区典型设施菜地土壤中四环素类抗生素和喹诺酮类抗生素污染较严重,其中土霉素和金霉素的最高检出含量(分别为 $332 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $391 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)是迄今为止报道最高的,而磺胺类抗生素污染较轻.

设施菜地土壤利用强度大,有机肥施用量是露天菜地施入量的 $4 \sim 10$ 倍,在山东某些地区有机粪肥最高施用量达 $198\ 750 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ^[32]. 我国畜禽粪肥中四环素类抗生素含量高达数十至数百 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[33-35]. 如我国山东省养殖场猪粪中金霉素最高检出含量为 $764.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土霉素的最高检出含量为 $172.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[36]; 而在我国东部大型规模化养殖场的猪粪中土霉素最高检出含量为 $354 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[20]. 浙北地区规模化养殖场畜禽粪中四环素、土霉素、金霉素平均残留量分别为 1.57 、 3.10 、 $1.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,施用畜禽粪肥的农田表层土壤土霉素、四环素和金霉素的平均残留量分别为未施畜禽粪肥农田的 38 、 13 和 12 倍^[7]. 广州、深圳各种菜地土壤中四环素类和磺胺类抗生素总量高低顺序为:养殖场菜地 > 无公害菜地 > 普通菜地 > 绿色蔬菜基地^[9]. 说明菜地土壤大量施加含有抗生素的有机肥后,加重了土壤抗生素污染. 由于典型规模化养殖场废水处理工艺对抗生素去除效率不高^[37],因此含有抗生素的猪粪和鸡鸭粪施于菜地是菜地土壤中抗生素的主要来源. 喹诺酮类抗生素是人畜共用抗生素,在我国城市污水、饮用水中均检测到该类抗生素^[38,39],如我国医疗诊所污水中含有氧氟沙星 $1.660 \sim 4.240 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,诺氟沙星 $0.136 \sim 1.620 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[40]. 广州市 96% 市售蔬菜样品中不同程度检测到喹诺酮类抗生素,其中诺氟沙星平均检出含量为 $104.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,并且叶菜类 > 瓜果类 > 根茎类蔬菜^[41]. 因此,土壤中累积的喹诺酮类抗生素具有通过食物链危害人类健康的风险.

本研究区典型设施农区蔬菜大棚是由农户自己生产经营,由于种植习惯、农产品市场需求、销售渠道等因素,复种重茬现象普遍存在. 该设施农区种植不同蔬菜种类的土壤中抗生素种类和含量差异很大,这与文献^[9,31]的研究结果相似. 究其原因可能主要是与农户的施肥方式有关,如施用的粪肥种类、施用量、粪肥中含有的抗生素种类和含量,施肥后取样时间等有关. 一般地土壤中抗生素消减速率与施用量呈负相关,与时间呈正相关^[23]. 此外,研究区个别大棚种植种类单一,未出现轮作现象(如种植丝瓜的个别大棚),因此不同植物的生态根

系分泌物不同导致植物根际微生物种群和结构的差异及其对外源抗生素的利用及降解能力的差异,也是造成种植不同蔬菜土壤中抗生素的含量和组成差异的重要原因^[42]。抗生素在大棚土壤中的积累规律既取决于抗生素本身的性质,又取决于土壤的性质。如土壤对磺胺类抗生素的吸附作用随时间的增加而增强^[43]。高强度利用下的大棚土壤,其基本理化性质发生了很大的改变,如 pH、有机质含量、阳离子交换量、黏粒组成等(表 1)。已有的研究表明,土壤的理化性质直接影响着抗生素在土壤中的环境化学行为,如四环素类抗生素在酸性、黏粒含量高的土壤中吸附性强;土壤对磺胺嘧啶的吸附性随土壤有机碳含量及 pH 变化而变化等^[44,45]。抗生素类药物在土壤中的积累,势必对土壤微生物群落造成影响^[46],导致微生物对抗生素抗性水平的上升。由于人类直接与环境中的细菌接触,土壤中抗性基因的传播最终会导致人类患某些传染性疾病而无法治愈。

为发展可持续农业及保障农产品安全,应禁止抗生素滥用,从源头上减少抗生素进入土壤;应深入开展抗生素在设施农业特殊的土壤生态环境中的环境归趋及生态毒性效应方面的研究;应深入研究抗生素在有机粪肥-土壤-植物之间的迁移规律。

4 结论

(1) 典型设施菜地土壤中抗生素污染严重,以四环素类抗生素污染为主,其中单体最高达 $391 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(2) 土壤中喹诺酮类抗生素的污染不容忽视,检出率均大于 55%,且个别大棚土壤诺氟沙星和氧氟沙星含量竟分别高达 373.73 和 $643.34 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,具有通过食物链危害人类健康的风险。检出含量低,但是具有较高检出率的大环内酯类抗生素也应引起注意,会导致土壤微生物的耐药性。

参考文献:

- [1] 余伯良. 减少使用抗生素饲料添加剂的途径[J]. 黑龙江畜牧兽医, 1998, (4): 21-22.
- [2] 王瑾, 韩剑众. 饲料中重金属和抗生素对土壤和蔬菜的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(4): 90-93.
- [3] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [4] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(1): 15-20.
- [5] 史奕, 赵牧秋, 王俊, 等. 设施菜地土壤-植物系统中有机肥源抗生素的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊): 240-244.
- [6] 张彦才, 李巧云, 翟彩霞, 等. 河北省大棚蔬菜施肥状况分析与评价[J]. 河北农业科学, 2005, 9(3): 61-67.
- [7] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(3): 69-73.
- [8] Karci A, Balcioglu I A. Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(16): 4652-4664.
- [9] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1762-1766.
- [10] 孔维栋, 朱永官. 抗生素类兽药对植物和土壤微生物的生态毒理学效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(1): 1-9.
- [11] 吴楠, 乔敏, 朱永官. 猪场土壤中 5 种四环素抗性基因的检测和定量[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(5): 705-710.
- [12] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251.
- [13] Kobayashi T, Suehiro F, Tuyen B C, et al. Distribution and diversity of tetracycline resistance genes encoding ribosomal protection proteins in Mekong river sediments in Vietnam [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2007, 59(3): 729-737.
- [14] 汪勇, 林先贵, 王一明, 等. 长期施用粪肥对农田土壤中细菌四环素抗性水平的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(14): 5944-5945, 5947.
- [15] Heuer H, Solehati Q, Zimmerling U, et al. Accumulation of sulfonamide resistance genes in arable soils due to repeated application of manure containing sulfadiazine [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(7): 2527-2530.
- [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] Lillenberg M, Litvin S V, Nei L, et al. Enrofloxacin and ciprofloxacin uptake by plants from soil [J]. Agronomy Research, 2010, 8(1): 807-814.
- [18] Wu C X, Spongberg A L, Witter J D, et al. Uptake of pharmaceutical and personal care products by soybean plants from soils applied with biosolids and irrigated with contaminated water [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6157-6161.
- [19] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 茗溪流域典型断面底泥 14 种抗生素污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 667-672.
- [20] Chen Y S, Zhang H B, Luo Y M, et al. Occurrence and assessment of veterinary antibiotics in swine manures: A case study in east China [J]. Environmental Chemistry, 2012, 57(6): 606-614.
- [21] Cengiz M, Balcioglu I, Oruc H H. Detection of oxytetracycline and chlortetracycline residues in agricultural fields in Turkey [J]. Journal of Biological and Environmental Science, 2010, 4(10):

- 23-27.
- [22] 陈永山. 典型流域土壤及水体酞酸酯和抗生素测定方法优化、污染特征及风险消减研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2010. 85-86.
- [23] 张健, 关连珠, 颜丽. 不同畜禽粪便所含金霉素在土壤中的动态变化及降解途径[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(6): 1125-1130.
- [24] 文春波. 磺胺嘧啶在土壤中的迁移和降解研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2007. 28-30.
- [25] 王冉, 刘铁铮, 耿志明, 等. 兽药磺胺二甲嘧啶在土壤中的生态行为[J]. 土壤学报, 2007, **44**(2): 307-311.
- [26] 李保莹. 土壤中诺氟沙星的吸附与微生物降解研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010. 38-39.
- [27] 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.
- [28] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 东莞市蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量与分布[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(1): 90-95.
- [29] 陈海燕, 花日茂, 李学德, 等. 不同类型菜地土壤中3种磺胺类抗生素污染特征研究[J]. 安徽农业科学, 2011, **39**(23): 14224-14226, 14229.
- [30] 邵义萍, 莫测辉, 吴小莲, 等. 东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(4): 839-845.
- [31] 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.
- [32] 余海英, 李廷轩, 周建民. 设施土壤次生盐渍化及其对土壤性质的影响[J]. 土壤, 2005, **37**(6): 581-586.
- [33] 陈昇, 董元华, 王辉, 等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(1): 385-389.
- [34] Hu X G, Yi L, Zhou Q X, *et al.* Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid Chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, **36**(9): 1162-1166.
- [35] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(5): 1069-1075.
- [36] Pan X, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China [J]. Chemosphere, 2011, **84**(5): 695-700.
- [37] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(11): 2205-2212.
- [38] Xu W H, Zhang G, Li X D, *et al.* Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China [J]. Water Research, 2007, **41**(19): 4526-4534.
- [39] Yiruhan, Wang Q J, Mo C H, *et al.* Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(7): 2350-2358.
- [40] Chang X S, Meyer M T, Liu X Y, *et al.* Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1444-1450.
- [41] 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.
- [42] Mo C H, Cai Q Y, Li H Q, *et al.* Potential of different species for use in removal of DDT from the contaminated soils [J]. Chemosphere, 2008, **73**(1): 120-125.
- [43] Stoob K, Singer H P, Mueller S R, *et al.* Dissipation and transport of veterinary sulfonamide antibiotics after manure application to grassland in a small catchment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(21): 7349-7355.
- [44] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. Chemosphere, 2009, **76**(4): 558-564.
- [45] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **139**(19): 7452-7459.
- [46] Hammesfahr U, Heuer H, Manzke B, *et al.* Impact of the antibiotic sulfadiazine and pig manure on the microbial community structure in agricultural soils [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2008, **40**(7): 1583-1591.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yang, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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@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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行