

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	崔海, 张亚红 (1507)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价

金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文

(河南师范大学环境学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 新乡 453007)

摘要: 采集了新乡市周边不同种类、规模的养殖场施用粪便的土壤以及蔬菜样品, 并采用高效液相-荧光分析法测定了样品中磺胺嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲恶唑这 3 种主要磺胺类药物的残留情况。结果表明, 3 种磺胺类药物在土壤和蔬菜中的总含量范围分别为 $7.60 \sim 176.26 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\text{ND} \sim 32.70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量分别为 $70.73 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中药物平均残留量均低于兽药国际协调委员会规定的生态毒害效应触发值 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。不同种类蔬菜中药物的残留量不同, 青菜、油麦菜、白菜和大葱这 4 种蔬菜中 3 种磺胺类药物的平均残留量最高。所有蔬菜样品中 3 种药物的残留水平未超过磺胺类药物的日允许摄入量, 但仍不能忽略人类长期食用所导致人体抗药细菌或基因的形成。

关键词: 磺胺类药物; 土壤; 蔬菜; 残留; 风险评价

中图分类号: X171.5; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1562-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.04.048

Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock

JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, ZHANG Qin-wen

(Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Soil and vegetable samples were collected from 13 different livestock farms of different sizes in Xinxiang of China, and the residues of three sulfonamides including sulfadiazine, sulfamonomethoxine, and sulfamethoxazole were analyzed by HPLC with a fluorimetric detector. The results indicated that the total concentration ranges of the three sulfonamides in soil and vegetable were $7.60 \sim 176.26 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $\text{ND} \sim 32.70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The mean concentrations were $70.73 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $7.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for soil and vegetables. The residue levels in soil were all lower than the ecotoxic effect trigger value ($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) set by the Veterinary Medicine International Coordination Commission, indicating the low risk for organisms in soil. The concentrations of three sulfonamides varied significantly in different kinds of vegetables and were all lower than the acceptable daily intake values [$50 \mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$] set by Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. But we cannot neglect the potential ecotoxicity and resistance for human via food chain.

Key words: sulfonamides; soil; vegetables; residues; risk assessment

随着我国畜禽养殖业的快速发展, 每年大量的抗生素作为兽药或饲料添加剂被用于动物饲养。由于这些抗生素难以被动物肠胃吸收, 约 30% ~ 90% 以母体或代谢物的形式残留于动物粪便及尿液中^[1]。禽畜粪便包括沼气发酵后的沼渣中都含有丰富有机质, 能够提供农作物生长所需的营养元素, 被认为是绿色有机肥料, 兽药通过厩肥施用的方式进入土壤并累积, 植物便可对其进行吸收和富集^[2]。

磺胺类药物因其具有抗菌谱广、性质稳定、价格低等诸多优点而被广泛作为预防与治疗用药用于畜禽养殖业中。因此, 在各种环境介质中常检测到磺胺类药物的残留^[3~5]。目前, 我国关于磺胺类药物在土壤及蔬菜中的残留研究已有少量报道, 但目前关于磺胺类药物在畜禽养殖场周边施用动物粪便的菜地土壤-蔬菜系统中残留的研究比较少, 由于缺

乏相关方面的研究, 进而影响到对磺胺类药物残留对人体健康和生态环境产生生态风险的评估。因此, 本研究选取新乡市周边具有代表性的各个不同规模和类型的养殖场, 采集了施用粪便的菜地土壤样品和各种蔬菜样品, 并进行了磺胺类兽药残留分析以及健康风险评价, 以期厩肥在农业上的合理化施用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 药品与试剂

收稿日期: 2015-06-05; 修订日期: 2015-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107023); 中国博士后科学基金项目(20110491001); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2015GGJS-087)

作者简介: 金彩霞(1976~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向环境化学、生态毒理学, E-mail: heartjin0509@aliyun.com

磺胺嘧啶(sulfadiazine, SD)、磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine, SMM)和磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)标准品(白色结晶,纯度为99.0%,美国Sigma公司);荧光胺(纯度>99.0%,Alfa Aesar公司);甲醇、乙腈、丙酮(色谱纯,美国Fisher公司);冰乙酸、无水硫酸钠、盐酸(优级纯,天津市德恩化学试剂有限公司);乙二胺四乙酸二钠、正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水为高纯水。

1.1.2 仪器

Waters 高效液相色谱仪; Waters 2475 荧光检测器(Waters, Singapore); Waters 1525 Binary 溶剂输送泵(Waters, Singapore); RE-2000A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器仪器厂); Anke TDL-60B 离心机(上海安亭科学仪器厂); LL3000 冷冻干燥机(上海汇分电子科技有限公司); PHS-3C 型 pH 计(上海大谱仪器有限公司); ZD-85 型气浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂); CX-100 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 样品的采集和制备

土壤和蔬菜样品于2014年9~10月采自河南省新乡市周边13个养殖场,其中7个养猪场、4个养牛场和2个养鸡场。采样点见图1。

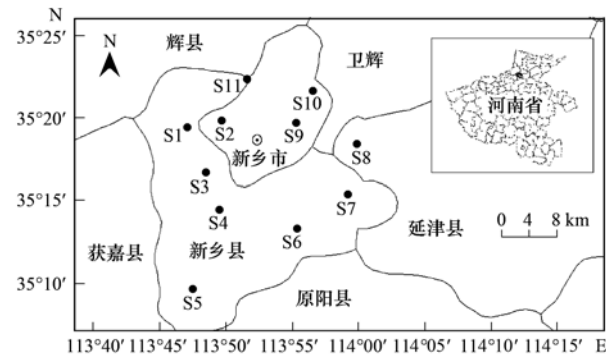


图1 采样地点示意
Fig. 1 Sampling sites of the study area

1.2.1 土壤样品的采集与制备

采集按照环境监测的要求,根据各个采样点菜地的面积和分布状况沿S型路线,避开菜地边缘、作物根部和刚施用过动物粪便的点,采集3~6个点位的土壤样品组成混合样,采集的土壤样品为表层(0~20 cm)。将土样混合均匀,按照四分法缩减样品后装于自封袋。每块菜地采集1个混合土壤样品。土壤样品于-60℃冷冻干燥研磨,并过60目筛后用于磺胺类药物残留量的分析。

1.2.2 蔬菜样品的采集与制备

根据养殖场菜地蔬菜种植情况,采用随机多点位法,采集不同种类的蔬菜,-60℃冷冻干燥,研磨备测。共采集31个蔬菜样品,样品品种见表1。

表1 不同采样点所采集的蔬菜样品的种类

采样点	蔬菜样种类
S1 奶之源养牛场	萝卜
S2 新乡养猪场	空心菜
S3 水鲜园养牛场	白菜、蒜苗
S3 水鲜园养猪场	油麦菜
S4 寺王村养猪场	韭菜
S5 顺祥养牛场	白菜、韭菜、大葱、蒜苗、香菜
S5 顺祥养鸡场	韭菜、菠菜、大葱、苦菊
S6 朗公庙养猪场	韭菜、油麦菜
S7 古固寨养牛场	大葱、生菜
S8 晋村养猪场	白菜、青菜、香菜、空心菜
S9 丰乐里养猪场	白菜、青菜、生菜、大葱、韭菜
S10 志阳养猪场	白菜、大葱
S11 陈堡村养鸡场	白菜

1.3 样品提取方法

1.3.1 土壤样品的提取方法

称取2.0 g土样于50 mL离心管,加入10 mL 甲醇-1%乙酸,振荡2 h,超声10 min,4 000 r·min⁻¹离心10 min,收集上清液,残渣重复提取2次,合并上清液,45℃下旋转浓缩至大约10 mL,转移至50 mL离心管中,用1 mol·L⁻¹ HCl溶液调节pH=4.5,10 mL二氯甲烷萃取3次,合并有机相,萃取液用无水硫酸钠过滤干燥,旋转蒸发器浓缩至近干,N₂吹干,0.1 mol·L⁻¹ HCl定容,过0.45 μm滤膜,备测。

1.3.2 蔬菜样品的提取方法

称取0.2 g蔬菜样品于50 mL离心管,加入10 mL 乙腈、0.1 g Na₂EDTA和0.1 mL冰乙酸,振荡2 h,超声10 min,4 000 r·min⁻¹离心10 min,收集上清液,残渣重复提取2次,合并上清液,用10 mL正己烷重复去脂2次,收集下层溶液,旋转蒸发器浓缩至近干,N₂吹干,0.1 mol·L⁻¹ HCl定容,过0.45 μm滤膜,备测。

1.4 样品衍生化方法

吸取500 μL滤液于2 mL样品瓶中,加入0.6 mol·L⁻¹ 乙酸钠缓冲液500 μL,摇匀,再加入0.02% 荧光胺-丙酮溶液200 μL,摇匀,于18℃恒温水浴反应30 min,衍生化后的样品溶液用HPLC测定。

1.5 HPLC 检测方法与质量控制

安捷伦 C₁₈ 快速分离柱(150 mm×4.6 mm, 3.5

μm), C₁₈ 保护柱(12.5 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为 0.5% 冰乙酸和乙腈, 采用梯度洗脱: 0 min, 乙腈: 0.5% 冰乙酸 = 30: 70, 10 min, 乙腈: 0.5% 冰乙酸 = 55: 45; 激发波长: 405 nm, 发射波长: 495 nm; 进样量 20 μL; 流速: 1 mL·min⁻¹; 柱温: 35℃. 3 种磺胺类抗生素的色谱分离见图 2. 配制浓度范围为 0.05 ~ 5 mg·L⁻¹ 混合标准溶液, 样品衍生化后供 HPLC 测定, 并绘制标准曲线, 相关系数 R² 均大于 0.999. 采用加标法测定回收率和检测限, 在 0.5 ~ 10 mg·kg⁻¹ 添加浓度下平均回收率为 86.5% ~ 94.6%, 变异系数小于 6.4%, 检测限为 1.0 ~ 2.3 μg·kg⁻¹.

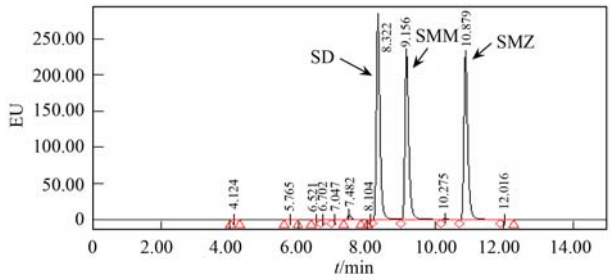


图 2 3 种磺胺类抗生素的高效液相色谱分离
Fig. 2 Chromatograms of 3 sulfonamides

2 结果与讨论

2.1 新乡市 3 种磺胺类药物在菜地土壤样品中的污染特征分析

贮存和发酵等处理手段不能有效去除粪便中兽

药等污染物质^[6-8], 因此, 一定量的兽药仍残留于粪便中, 随着厩肥的施用, 磺胺类药物 (sulfonamides, SAs) 便会进入土壤. 由表 2 可知, 13 个养殖场的菜地土壤样品中均检测出至少一种 SAs 残留, SAs 总含量范围为 7.60 ~ 176.26 μg·kg⁻¹, 平均含量为 70.73 μg·kg⁻¹, 变异系数 (CV) 为 61.6%, 说明不同养殖场菜地土壤 3 种 SAs 的残留情况差别较大. SAs 平均残留量最高和最低的土壤样品分别来自于 S4 和 S7 菜园土, 分别为 176.26 μg·kg⁻¹ 和 7.60 μg·kg⁻¹. 35.7% 的土壤样品中 3 种 SAs 的总含量在 0 ~ 50 μg·kg⁻¹ 之间, 42.9% 的样品其总含量在 50 ~ 100 μg·kg⁻¹ 之间, 21.4% 的样品其总含量大于 100 μg·kg⁻¹. 不同 SAs 的检出率不同, SD 检出率最高为 92.9%, 平均残留量最高 (54.17 μg·kg⁻¹). 这可能是由于 SD 具有蛋白质结合率低、易扩散等特点而成为禽畜养殖业首选抗菌药物, 其使用和消耗量较其它 2 种 SAs 大^[9], 因此, 其在土壤中的残留量相对较高. SMZ 和 SMM 的检出率依次为 72.4% 和 21.4%, 最高残留量分别为 22.57 μg·kg⁻¹ 和 93.97 μg·kg⁻¹, 平均残留量分别为 5.54 μg·kg⁻¹ 和 11.02 μg·kg⁻¹.

与其他文献报道相比, 不同地区土壤中 SAs 的残留量不同. 据报道, SD 和 SMZ 在广州、深圳菜地土壤中最高检出含量分别为 74.0 μg·kg⁻¹ 和 54.5 μg·kg⁻¹, 平均含量为 5.5 μg·kg⁻¹ 和 23.0 μg·kg⁻¹; 在安徽省菜地土壤中最高检出含量分别为 19.18

表 2 3 种磺胺类药物在土壤样品中的污染特征分析¹⁾

Table 2 Concentrations and detection of 3 sulfonamides in soil samples				
磺胺类 SAs	含量范围/μg·kg ⁻¹	平均值/μg·kg ⁻¹	中值/μg·kg ⁻¹	检出率/%
SD	ND ~ 104.63	54.17	62.13	92.9
SMM	ND ~ 93.97	11.02	0	21.4
SMZ	ND ~ 22.57	5.54	4.71	72.4
∑ SAs	7.60 ~ 176.26	70.73	75.01	100.0

1) ND 表示未检出, 未检出样品浓度按照 0 参与平均值的计算

μg·kg⁻¹ 和 38.66 μg·kg⁻¹, 平均含量为 3.46 μg·kg⁻¹ 和 3.89 μg·kg⁻¹^[10]. Li 等^[11] 调查了珠三角地区菜地土壤中 6 种 SAs 的污染状况, 发现 SAs 总残留量为 33.1 ~ 321.4 μg·kg⁻¹, 平均值为 121 μg·kg⁻¹. 不同地区养殖场土壤中 SAs 残留量不同, 这可能主要与施用粪便量、蔬菜种植种类、连续种植或不连续种植模式以及种植时间等有关^[12,13].

不同类型养殖场土壤 3 种磺胺类药物的残留量不同. 在本次调查研究中, 养鸡场土壤 3 种磺胺类药物的平均残留量最高 (112.07 μg·kg⁻¹), 养猪场

次之 (75.98 μg·kg⁻¹), 养牛场最低 (63.48 μg·kg⁻¹). 这可能是由于与牛的生活环境相比, 鸡和猪的生活空间小, 空气环境差, 生病的几率较牛大, 抗生素作为添加剂在鸡和猪饲料中的添加量大于牛饲料. 因此, 随动物粪便进入到养鸡场和养猪场土壤中的磺胺类药物量较养牛场土壤大.

2.2 新乡市 3 种磺胺类药物在蔬菜样品中的污染特征分析

在污染的土壤中, 根系会吸收污染物并在植物体内进行迁移和富集^[14-16]. 由表 3 可知, 在 13 个

养殖场的 31 个蔬菜样品中 3 种 SAs 的检出率为 58.1%,总含量范围为 ND ~ 32.70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 7.08 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数(CV)为 140.6%,说明不同蔬菜样品中 3 种 SAs 的残留情况差别很大. 在 31 个蔬菜样品中,SMZ 的检出率最高为 51.6%,检出含量范围为 ND ~ 6.54 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量为 1.30 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,这可能是由于 SMZ 易于被蔬菜吸收,相关研究表明,植物对磺胺类药物的吸收能力与其辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)有关, $\lg K_{ow}$ 在 0 ~ 2 的范围内,污染物的 $\lg K_{ow}$ 与其吸收能力呈正比. SMZ、SMM 和 SD 的 $\lg K_{ow}$ 分别为 0.89^[17]、0.28^[18] 和 -0.09^[19]. 因此,SMZ 被植物吸收的能力更强,所以其在蔬菜

样品中的检出率高;但由于 SMZ 在土壤中的残留量较低,因此,其检出含量并不高. SD 检出率为 29.0%,检出含量范围为 ND ~ 28.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量最高(5.29 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 一方面可能是由于 SD 在土壤的残留量较高;另一方面 SD 在蔬菜体内利用率不高,积累量较大. SMM 的检出率最低,只有 6.5%,平均残留量亦是最低(0.49 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 64.5%的蔬菜样品中 3 种 SAs 的总含量在 0 ~ 5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,19.4%的蔬菜样品其总含量在 5 ~ 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,16.1%的蔬菜样品其总含量大于 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 从总体上看,3 种 SAs 在蔬菜中的残留浓度均低于土壤.

表 3 3 种磺胺类药物在蔬菜样品中的污染特征分析

Table 3 Concentrations and detection of 3 sulfonamides in vegetable samples				
磺胺类 SAs	含量范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	中值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%
SD	ND ~ 28.99	5.29	0	29.0
SMM	ND ~ 10.69	0.49	0	6.5
SMZ	ND ~ 6.54	1.30	0.79	51.6
$\sum$ SAs	ND ~ 32.70	7.08	1.42	58.1

3 种 SAs 在蔬菜中的残留量不同. 由图 3 可知,蔬菜中 3 种 SAs 平均总残留量从高到低的顺序是:青菜>油麦菜>白菜>大葱>韭菜>菠菜>苦菊>生菜>萝卜,空心菜、香菜和蒜苗中均未检测出 3 种 SAs 残留. SD 在青菜和油麦菜中的平均残留量最高,分别为 22.26 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 17.48 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 在大葱和白菜中也检测出少量 SD,在其他蔬菜中未检测出 SD. SMM 只在白菜和韭菜中检测出来,平均残留量分别为 0.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. SMZ 未在空心菜、香菜和蒜苗中检测出,在其他蔬菜中均被检测出. Hu 等^[20]的研究表明,植物对药物的吸收受药物和植物种类的影响. 另外,3 种 SAs 在蔬菜中的残留浓度也可能与蔬菜的生长阶段、土壤的物理化学性质以及环境条件等有关^[21,22]. Hu 等^[20]调查发现天津菜地蔬菜中 SAs 的含量在 1 ~ 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,SD 的检出率最高. 许珊珊等^[23]对 14

种蔬菜中 3 种 SAs 的残留情况进行了调查,结果表明,3 种 SAs 在 14 种蔬菜中均有不同程度检出,但不同药物的残留污染状况差异很大. SD 和 SMZ 检出含量范围分别为 ND ~ 29.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND ~ 29.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

不同种类蔬菜从土壤中吸收富集兽药的能力不同^[24]. 富集系数(bioconcentration factors, BCF)是指蔬菜中某污染物质的含量与土壤中该物质含量的比值.

$$BCF = C_1/C_0$$

式中, C_1 :蔬菜组织中该物质的含量(以干重计), $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_0 :土壤中该物质的含量(以干重计), $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

该比值的大小反映了蔬菜从土壤中吸收该物质的能力,比值越大,其从土壤吸收该物质的能力越强. 根据一般标准,BCF 值大于 1,说明植物从土壤中吸收富集污染物的能力较强^[25]. 由表 4 可知,蔬菜对 3 种 SAs 的 BCF 值均小于 1,说明蔬菜对 3 种 SAs 的吸收富集能力较弱. 相对来说,韭菜、菠菜、苦菊和生菜对 SMZ 的 BCF 值较大(>0.65),说明这 4 种蔬菜对 SMZ 的吸收富集能力较其他 2 种药物强. 蔬菜对 SMM 几乎没有吸收富集能力,因此, SMM 在蔬菜中的检出率和检出含量均最低. BCF 值的高低与蔬菜根系吸收和转运能力有关,同时也与土壤的理化性质和残留药物种类等有关^[26].

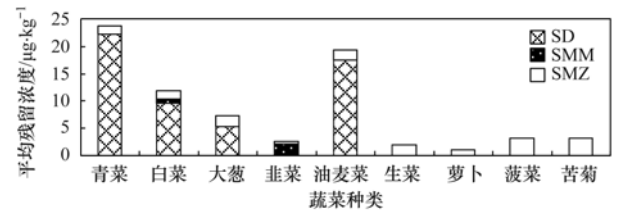


图 3 不同种类蔬菜中 3 种磺胺类药物的平均残留量

Fig. 3 Mean concentrations of 3 sulfonamides in different types of vegetables

表 4 不同蔬菜对 3 种磺胺类药物的富集系数

Table 4 Bioconcentration factors of 3 sulfonamides for different vegetables

蔬菜种类	BCF		
	SD	SMM	SMZ
白菜	0.27	0.11	0.40
大葱	0.37	—	0.57
油麦菜	0.45	—	0.09
青菜	0.46	—	0.55
韭菜	—	0.11	0.78
菠菜	—	—	0.73
苦菊	—	—	0.72
萝卜	—	—	0.21
生菜	—	—	0.68

2.3 环境中 3 种磺胺类药物的风险评价

兽药国际协调委员会规定土壤中抗生素生态毒害效应的触发值为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[27], 本研究中大部分土壤样品的 SAs 总含量低于该触发值, 说明 SAs 存在的生态风险比较低. 但低含量 SAs 也可能通过多种抗生素的协同效应或者基因的水平转移等方式诱导土壤微生物产生抗性^[28], 从而影响对人类和动物疾病的治疗.

长期食用含有 SAs 残留的农产品会导致人体发生过敏反应或引发由耐药细菌引起的化学中毒^[29,30]. 目前, 我国未对蔬菜食品中抗生素的最高残留限量 (maximum residue limit, MRL) 做任何限制, 因此, 对蔬菜中 SAs 进行健康风险评价时参考农业部组织修订的《动物性食品中兽药最高残留限量》中的规定和 JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) 规定的日允许摄入量 (acceptable daily intake, ADI). 《动物性食品中兽药最高残留限量》中规定的 SAs 在肉类中 MRL 为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[31], JECFA 规定 SAs 的 ADI 为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ ^[32]. 假设我国居民平均体重为 60 kg, 每人每天食用肉类 100 g 和蔬菜 500 g, 按照摄入比例计算出蔬菜中 SAs 的 MRL 为肉类食品中 SAs 最高残留限量的 1/5, 即 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以此为依据对蔬菜样品中 SAs 的超标率和污染情况进行评价. 同时根据世界卫生组织规定的磺胺类 ADI 进行蔬菜中 SAs 对人体健康风险的评价.

在所有蔬菜样品中, S8 和 S9 青菜 (分别为 $21.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $25.62\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、S9 白菜 ($32.70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、S10 大葱 ($29.52\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和 S3 油麦菜 ($21.04\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 中 3 种 SAs 的残留水平超过了规定的 MRL, 即大于 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超标率为 16.1%, 所以, 应引起人们对蔬菜中抗生素残留问题的关注;

虽然所有蔬菜样品中 SAs 的残留水平未超过 SAs 的 ADI, 但仍不能忽略人类长期食用会导致人体内抗药细菌或基因的形成^[33].

3 结论

(1) 新乡市周边 13 个养殖场菜地土壤样品中 3 种 SAs 的检出率为 100%, 总含量为 $7.60\sim176.26\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $70.73\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 蔬菜样品中 3 种 SAs 的检出率为 58.1%, 总含量为 $\text{ND}\sim32.70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $7.08\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

(2) 3 种 SAs 在青菜、油麦菜、白菜和大葱这 4 种蔬菜中的平均残留量最高. 蔬菜对土壤中 3 种 SAs 的吸收富集能力较差, 富集系数均小于 1.

(3) 土壤中 3 种 SAs 残留量均低于兽药国际协调委员会规定的生态毒害效应触发值 ($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 有 16.1% 的蔬菜样品 3 种 SAs 含量超过 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 应引起人们对蔬菜中抗生素残留问题的关注; 所有蔬菜样品中 SAs 的残留水平未超过 SAs 的日允许摄入量, 但仍不能忽略人类长期食用会导致人体内抗药细菌或基因的形成.

参考文献:

[1] Alcock R E, Sweetman A, Jones K C. Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment plants I: Selected compounds and physicochemical properties [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(10): 2247-2262.

[2] 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.

[3] Haller M Y, Müller S R, McArdell C S, *et al.* Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*. 2002, **952**(1-2): 111-120.

[4] Jacobsen A M, Halling-Sørensen B. Multi-component analysis of tetracyclines, sulfonamides and tylosin in swine manure by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **384**(5): 1164-1174.

[5] 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.

[6] 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*, 2009, **408**(5): 1069-1075.

[7] Venglovsky J, Sasakova N, Placha I. Pathogens and antibiotic residues in animal manures and hygienic and ecological risks related to subsequent land application [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(22): 5386-5391.

- [8] Vu T K V, Tran M T, Dang T T S. A survey of manure management on pig farms in Northern Vietnam [J]. *Livestock Science*, 2007, **112**(3): 288-297.
- [9] 张从良, 王岩, 王福安. 磺胺类药物在土壤中的微生物降解 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(5): 1658-1662.
- [10] 尹春艳, 骆永明, 滕应, 等. 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2810-2816.
- [11] Li Y W, Wu X L, Mo C H, *et al.* Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta Area, Southern China [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, **59**(13): 7268-7276.
- [12] Li C H, Li Y, Tang L S. The effects of long-term fertilization on the accumulation of organic carbon in the deep soil profile of an oasis farmland [J]. *Plant and Soil*, 2013, **369**(1-2): 645-656.
- [13] Li X W, Xie Y F, Wang J F, *et al.* Influence of planting patterns on fluoroquinolone residues in the soil of an intensive vegetable cultivation area in northern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **458-460**: 63-69.
- [14] 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.
- [15] Dolliver H, Kumar K, Gupta S. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**(4): 1224-1230.
- [16] Kumar K, Gupta S C, Baidoo S S, *et al.* Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**(6): 2082-2085.
- [17] Thiele-Bruhn S, Aust M O. Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, **47**(1): 31-39.
- [18] Bialk H M, Simpson A J, Pedersen J A. Cross-coupling of sulfonamide antimicrobial agents with model humic constituents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4463-4473.
- [19] McClure E L, Wong C S. Solid phase microextraction of macrolide, trimethoprim, and sulfonamide antibiotics in wastewaters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1169**(1-2): 53-62.
- [20] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, Northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(9): 2992-2998.
- [21] Mo C H, Cai Q Y, Tang S R, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the pearl river delta, South China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **56**(2): 181-189.
- [22] Pan M, Wong C K C, Chu L M. Distribution of antibiotics in wastewater-irrigated soils and their accumulation in vegetable crops in the Pearl River Delta, Southern China [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, **62**(46): 11062-11069.
- [23] 许珊珊, 李学德, 花日茂, 等. 蔬菜中 3 种磺胺类药物残留污染调查 [J]. *中国农学通报*, 2011, **27**(19): 156-160.
- [24] 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.
- [25] 吴浩, 卢志军, 黄汉东, 等. 三种植物对土壤磷吸收和富集能力的比较 [J]. *植物生态学报*, 2015, **39**(1): 63-71.
- [26] Li X W, Xie Y F, Li C L, *et al.* Investigation of residual fluoroquinolones in a soil-vegetable system in an intensive vegetable cultivation area in Northern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 258-264.
- [27] Qiao M, Chen W D, Su J Q, *et al.* Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(6): 1047-1052.
- [28] Ghosh S, LaPara T M. The effects of subtherapeutic antibiotic use in farm animals on the proliferation and persistence of antibiotic resistance among soil bacteria [J]. *The ISME Journal*, 2007, **1**(3): 191-203.
- [29] Ferguson J, Baxter A, Young P, *et al.* Detection of chloramphenicol and chloramphenicol glucuronide residues in poultry muscle, honey, prawn and milk using a surface plasmon resonance biosensor and Qflex[®] kit chloramphenicol [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **529**(1-2): 109-113.
- [30] Kim S C, Yang J E, Ok Y S, *et al.* Dissolved and colloidal fraction transport of antibiotics in soil under biotic and abiotic conditions [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2010, **45**(3): 275-285.
- [31] 农业部畜牧兽医局. 农业部发布动物性食品中兽药最高残留限量 [J]. *中国兽药杂志*, 2003, **37**(2): 7-9.
- [32] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Residue evaluation of certain veterinary drugs, meeting 2010-Evaluation of data on ractopamine residues in pig tissues [R]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2010.
- [33] Boehme S, Werner G, Klare I, *et al.* Occurrence of antibiotic-resistant enterobacteria in agricultural foodstuffs [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2004, **48**(7): 522-531.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行