

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛满萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘巍巍, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品品 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟苏琳, 徐卫兰 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性

王卫中, 迟荪琳, 徐卫红*

(西南大学资源与环境学院, 重庆 400715)

摘要: 四环素类抗生素 (TCs) 会随畜禽粪便的施用而残留在农田土壤, 对蔬菜生长和土壤生态带来风险. 本文通过温室土壤盆栽试验, 外源添加 3 种不同水平的土霉素 (OTC)、四环素 (TC) 和金霉素 (CTC), 研究了 TCs 对生菜的生理毒性和在生菜中的吸收转运特性, 同时研究了 TCs 在土壤中的降解和对土壤酶活性以及土壤微生物数量的影响. 结果表明, OTC、TC 和 CTC 降低了生菜的生物量, 减少了叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素的含量, 抑制了净光合速率, 提高了 SOD、POD 和 CAT 活性; 生菜对 TCs 的吸收量根系 > 地上部分, 随土壤施加的 TCs 增加吸收量增加, 而生物富集系数和转运系数降低; 通过人体预测每日摄入量 (EDI) 和人体每日允许摄入量 (ADI) 的比值计算 TCs 暴露引起的人体健康潜在风险值 (HQ), 当土壤中 OTC、TC 和 CTC 含量低于 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 生菜可食部位的健康风险较低 ($\text{HQ} < 0.1$); TCs 在不同土壤中的降解速率: 对照土 > 根际土 > 非根际土, OTC 在土壤中的降解速率显著低于 TC 和 CTC; 高含量的 TCs ($150 \sim 1350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 处理显著抑制土壤脲酶和根际土的过氧化氢酶活性, 减少土壤细菌和真菌的数量.

关键词: 四环素类抗生素 (TCs); 生菜; 生理效应; 富集转运; 土壤酶

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1545-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005087

Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics

WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong*

(College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Residual tetracycline antibiotics (TCs) in farmland soils with the application of livestock manure cause risks to the growth of vegetables and soil ecology. Here, pot experiments are carried out using through exogenous addition of different levels of oxytetracycline (OTC), tetracycline (TC), and chlortetracycline (CTC), to study the physiological toxicity, uptake, and transportation of TCs in lettuce. The subsequent degradation of TCs in soil was also evaluated along with analyses of soil enzyme activity and microbial population dynamics. The results showed that the biomass of lettuce decreased with application of TCs as well as the chlorophyll-a, chlorophyll-b, and carotenoid content. Consequently, net photosynthetic rates were inhibited, and SOD, POD, and CAT increased under the stress imposed by the TCs. With an increase in the level of TC application, uptake by lettuce plants increased while the bioconcentration and translocation factors decreased. When OTC, TC, and CTC in the soil were below $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the health risk from the edible parts of lettuce was low ($\text{HQ} < 0.1$). The TC degradation rate in different soils was ranked in the order of control soil > rhizosphere soil > bulk soil. The OTC degradation rates in the soils were significantly lower than for TC and CTC. TCs ($150 \sim 1350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) significantly inhibited urease and rhizosphere catalase activity in soil and reduced the number of soil culturable bacteria and fungi.

Key words: tetracycline antibiotics (TCs); lettuce; physiological effect; enrichment and transport; soil enzyme

四环素类抗生素 (tetracyclines, TCs) 是全球范围内应用最为广泛的抗生素之一, 主要用于疾病治疗和动物促生长. 由于 TCs 在动物体内不完全被吸收, 60%~90% 以原药及代谢物的形式通过粪尿排泄出去^[1], 作为有机肥施入农田, 造成土壤抗生素污染残留. 我国是世界上生产和消费 TCs 量最大的国家, 2013 年消耗的 TCs 达 6 950 t^[2]. 我国许多省份土壤 TCs 含量高达几十到几千 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过了欧盟规定的 $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的风险阈值^[3~5].

有研究发现抗生素会影响蔬菜作物的生长发育, 在水培条件下外源添加抗生素, 对 3 种水生植物生长产生影响^[6], 抑制番茄根系的生长^[7], 对小麦

幼苗产生生理胁迫^[8]. 现有的报道大多是在营养液中添加高含量抗生素研究其对种子或幼苗的生理影响, 通过土培研究抗生素对植物后期生长影响和生理毒性的报道相对较少^[9].

抗生素影响植物生长的同时, 也会被植物吸收富集, 通过食物链进入人体, 从而对人类健康造成威胁^[10,11]. Azanu 等^[12] 在含有四环素的灌溉水中种

收稿日期: 2020-05-09; 修订日期: 2020-08-27

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-23); 国家科技支撑计划项目 (2007BAD87B10); 国家重点研发计划项目 (2018YFD0201200)

作者简介: 王卫中 (1988~), 男, 博士研究生, 博士后, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: wangweizhonggood@163.com

* 通信作者, E-mail: xuwei_hong@163.com

植出的胡萝卜和生菜中检测出了四环素; Micheline 等^[13]的研究表明植物吸收的抗生素主要累积在根部,而 Hu 等^[14]的研究发现抗生素分布叶 > 茎 > 根, Ahmed 等^[15]的研究则发现蔬菜中抗生素分布根系 > 叶片 > 果实,可见对于抗生素在植物的转运富集规律还需要进一步研究^[16]. 人体通过食物链摄入的抗生素量高于每日允许摄入量(ADI)时会对健康产生风险^[17], Ahmed 等^[15]在抗生素污染土壤上种植了黄瓜、番茄和生菜并测定了磺胺类和四环素类抗生素在可食部位中的含量, Azanu 等^[17]测定医院废水浇灌的茼蒿可食部位抗生素含量,结果均显示蔬菜可食部位积累的抗生素远低于安全限量,对人体健康不会产生威胁. 土壤中的抗生素含量达到多高水平时才能使得蔬菜富集抗生素含量到达威胁人体健康的触发值值得研究.

抗生素对土壤微生物和土壤酶活性也会产生影响,并诱导产生抗性菌和抗性基因^[18], 抗生素本身在土壤中也会发生降解^[19]. 植物的根际效应是影响土壤生态的重要因素,非常有必要对其在抗生素污染条件下的土壤生态变化及抗生素的降解作用进行研究.

生菜是人们喜爱生食的蔬菜,且对抗生素更为敏感^[9],适合作为抗生素风险指示作物. 因此,本文以生菜为供试作物,以 3 种典型的 TCs(OTC、TC 和 CTC)为研究对象,通过土培试验,分析不同水平(0、50、150、450 和 1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 TCs 对生菜的生长和生理影响,及其在生菜体内的累积和转运特性,并对可食部位 TCs 残留做了人体健康风险评估,同时比较 TCs 对根际、非根际和对照土壤中酶活性及土壤可培养微生物数量的影响,以期对抗生素对植物的毒性作用研究累积资料,并为蔬菜生产中抗生素的健康风险控制提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试作物

生菜(*Lactuca sativa* L. var. *ramosa* Hort.), 品种名为绿秀,种子购买于北京东升种业公司. 种子浸种消毒后在玻璃培养皿中培养,发芽 2 cm 后移植到营养钵,长至 3 叶一心后挑选生长一致的移栽.

1.1.2 供试土壤

采自重庆市北碚区西南大学的国家紫色土监测基地旁边,土壤类型为紫色土,土壤采集后自然风干,剔除石块等杂物,磨碎过 5 mm 筛备用. 土壤基础理化性质为: pH 5.23, 有机质 8.87 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮 1.54 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 碱解氮、有效磷和速效钾分别为

74.59、38.59 和 65.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, TCs 含量低于检测限.

1.1.3 供试药品

3 种四环素类抗生素(TCs), 分别为土霉素(OTC)、四环素(TC)和金霉素(CTC), USP 级(BBI Life Science, China).

1.2 试验设计与方法

本试验于 2016 年 4 月 19 日~2016 年 6 月 9 日在西南大学资源环境学院玻璃温室内进行. 试验选用 3 种抗生素(TC、OTC 和 CTC), 每种抗生素设置 5 个污染水平, 分别为 0、50、150、450 和 1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 每个处理重复 4 次, 随机排列. 采用根袋法^[20]把盆内土壤分为根际土和非根际土, 各处理再设置不种蔬菜的土壤作为对照土.

抗生素通过逐级混匀的方法与土壤干拌混匀, 老化 1 d. 采用 17~12 cm(上下口径)×15 cm(高)的塑料花盆, 每盆装入 2 kg 的土壤, 用 500 目尼龙网制成 12 cm(高)×16 cm(周长)的根袋, 0.3 kg 土装入根袋内, 1.7 kg 土在盆内根袋外, 每盆定植三叶一心的生菜幼苗 3 株于根袋内. 各处理分别以 NH_4NO_3 、 KH_2PO_4 和 KCl 作为基肥提供氮(N) 180 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、磷(P_2O_5) 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、钾(K_2O) 150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 第 30 d 以尿素(N) 60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 追肥一次. 作物生长期定期灌溉, 使土壤田间持水量保持在 70% 左右. 期间对照土壤的管理同种植生菜的土壤保持一致.

移栽后的第 40 d 测定生菜的光合系统参数, 第 41 d 取样测定光合色素含量, 第 51 d 收获, 测定植株根系和地上部分的生物量, 取一部分样品清洗后立即测定抗氧化酶活性, 另一部分样品反复用纯水清洗, 根系用超声波清洗去掉泥土, 然后冷冻干燥后研磨粉碎, 储存在 -20℃ 下用于测定抗生素含量, 同时测定样品含水量.

分别采集根际土、非根际土和对照土. 根际土采用抖根法^[20]采集, 抖去根上土壤后, 用毛刷刷取根系表面附着的土壤作为根际土; 根袋外的土为非根际土壤; 未种植物的土壤为对照土. 土样一部分 4℃ 冷藏以备测定土壤酶活性、土壤微生物数量, 另一部分冷冻干燥后用于测定 TCs 含量.

1.3 样品分析方法

1.3.1 光合系统参数

光合系统参数的测定使用便携式光合系统测定仪(Li-6400, LI-COR, USA), 在生菜生长旺期, 选一个天气晴朗的日子, 在 09:00~11:00 点, 测定各处理生菜中部叶片, 重复 4 次, 导出净光合速率(P_n)、气孔导度(G_s)、胞间二氧化碳(C_i)和蒸腾速率(T_r)

等参数的数据。

1.3.2 光合色素含量

采用丙酮提取-分光光度法^[21],用打孔取样器均匀取 0.2 g 生菜叶片,在 10 mL 95% 的乙醇溶液中室温浸提 18 h,浸提液测定 470、649 和 665 nm 下吸光度,计算叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素和叶绿素总含量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以鲜重计)。

1.3.3 生菜抗氧化酶活性测定

酶液的提取,取生菜叶片或根系 2 g,在预冷的磷酸缓冲溶液(pH 7.8)研磨成匀浆,低温离心获得提取液。超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)活性用氮蓝四唑光化学还原法测定,以 560 nm 下的吸光值计算酶活性,以抑制 NBT 光化学还原 50% 的酶量为一个酶活力单位,单位为 $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$; 过氧化物酶(peroxidase, POD)活性的测定采用愈创木酚,以每分钟增加 1.0 D_{470} 酶量为一个酶活力单位,单位 $\text{U} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$; 过氧化氢酶(catalase, CAT)活性采用紫外分光光度法,以 240 nm 下的吸光值计算酶活性,每 1 min 减少 0.01 D_{240} 的酶量为一个酶活力单位,单位为 $\text{U} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$,以上均以鲜重计^[22]。

1.3.4 植株和土壤中 TCs 含量测定

样品前处理参照文献[23,24]中的方法并进行优化,具体过程如下:样品在冷冻干燥机(FD-1A-50,上海争巧科学仪器有限公司)中冻干后,研磨过 1 mm 筛,准确称取匀质的土壤样品 2.000 0 g 或植株样品 1.000 0 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 提取液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA-McIlvaine}$: 甲醇 = 1:1),漩涡振荡混匀 1 min,超声 10 min,然后在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,收集上清液;再分别用 8 mL 和 6 mL 提取液重复提取两次,合并 3 次提取的上清液,其中植物样品的上清液要用 10 mL 的正己烷反复洗涤,静置后去除上层正己烷。上清液于 40°C 旋转蒸发至体积浓缩为 12 mL 左右。固相萃取小柱 Poly-Sery HLB SPE[6 mL/500 mg, ANPEL Laboratory Technologies(Shanghai) Inc., China]依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化,提取液以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速全部通过小柱,然后分别用 5 mL 超纯水和 5 mL 5% 的甲醇溶液淋洗小柱,真空抽干 20 min,以 5 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸甲醇溶液洗脱小柱,收集洗脱液,在 40°C 下氮吹至近干,用甲醇定容至 1 mL,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,存于自动进样瓶中。

样品使用 HPLC-MS/MS (LCMS-8030, SHIMADZU, Japan) 进行测定,测定条件和参数如下。液相条件:柱温 40°C ,流速为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 $2 \mu\text{L}$,梯度洗脱程序为:1~3 min, 15%~40% B 相;3~4 min, 40%~95% B 相;4~5 min, 95%

B 相;5~5.1 min, 15% B 相;5.1~8 min, 15% B 相,其中 A 相为含 0.3% 甲酸的水溶液,B 相为含 0.3% 甲酸的乙腈溶液。质谱条件,离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:正离子扫描;监测模式为多反应监测模式(MRM);干燥气: N_2 ;干燥气温度: 400°C ;干燥气流速: $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;雾化器压力:30 psi;毛细管电脉压:4500 V。该条件下 OTC、TC 和 CTC 的定量下限分别为 14、7 和 $21 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

使用 OTC、TC 和 CTC 标品(Sigma 公司,美国,纯度 $\geq 98.0\%$) 配制溶液,测定 3 种抗生素的回收率,OTC、TC 和 CTC 在土壤和蔬菜中的回收率分别为 82.1%、77.1%、72.1% 和 76.3%、77.0%、87.4%,回收率满足分析要求。

1.3.5 土壤酶活性测定

土壤过氧化氢酶活性测定采用高锰酸钾滴定法,以每 g 土 1 min 内分解 H_2O_2 的质量(mg)表示;土壤脲酶活性测定采用靛酚蓝比色法,以每 g 土 24 h 生成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的量(mg)表示^[25]。

1.3.6 土壤微生物和抗性菌数量测定

细菌采用牛肉膏蛋白胨琼脂培养基培养,真菌采用马丁-孟加拉红培养基培养,放线菌采用改良高氏一号培养基培养,以平板表面涂抹法计数^[26]。

1.4 数据分析

用 Excel 2010 和 SPSS 21.0 对数据进行计算和统计分析,对不同处理数据进行单因素方差分析(ANOVA)和 Duncan 多重比较。

植物对 TCs 的富集可以用生物浓缩系数(BCF)值,采用公式(1)进行计算^[9,13,27]。TCs 从植物根部向地上部的转运能力用转运系数(TF)值表示,采用公式(2)计算^[9,13]。人体对通过饮食对抗生素的每日预测摄入量(EDI)根据公式(3)计算,抗生素对人体健康的风险商(HQ)根据公式(4)计算^[28,29]。

$$\text{BCF} = \frac{\text{抗生素在植物不同部位的含量}}{\text{抗生素在土壤环境中的初始含量}} \quad (1)$$

$$\text{TF} = \frac{\text{地上部抗生素含量}}{\text{根部抗生素含量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{EDI} = C \times \text{FIR} / \text{BW} \quad (3)$$

$$\text{HQ} = \text{EDI} / \text{ADI} \quad (4)$$

式中, C 为食品中的抗生素含量($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,以鲜重计),鲜基含量以干基含量和含水量换算得到;FIR 为每日摄取食物的量(kg),世界卫生组织(WHO)建议每天摄入 400 g 蔬菜^[30],中国居民膳食指南(2016)^[31]建议中小学生和成年人每人每天对蔬菜的需求量为 300~500 g,本文取每日摄食蔬菜 400 g 计算;BW 为人体平均体重(kg),参照文献[32]的

规定,分别设定成年人体重为 65 kg,儿童(7 岁)体重为 25 kg;ADI 值参照 WHO 的规定^[30].

2 结果与分析

2.1 土壤 TCs 对生菜生物量的影响

由表 1 可知,TCs 对生菜的生长表现出抑制的

作用.与对照(CK)相比,生菜地上部、根系和总植株鲜重随着抗生素施加含量的升高而降低.同等含量下,3 种抗生素对生菜生物量的抑制作用也表现出一些差异性.主体间效应检验显示,TCs 的种类和含量对生菜生物量均表现为极显著的影响($P < 0.001$),且两者存在交互作用.

表 1 不同含量 TCs 对生菜生物量的影响¹⁾

Table 1 Effects of tetracycline treatments on lettuce biomass				
TCs 种类	TCs 水平 /mg·kg ⁻¹	地上部(FW) /g·pot ⁻¹	根系(FW) /g·pot ⁻¹	总植株(FW) /g·pot ⁻¹
CK	0	92.50 ± 1.95a	11.83 ± 1.30a	104.33 ± 2.93a
	50	82.71 ± 4.63b	9.01 ± 0.56cdef	91.73 ± 5.00b
	150	82.16 ± 3.90b	9.28 ± 0.52cd	91.44 ± 3.61b
	450	82.74 ± 2.66b	8.34 ± 0.58def	91.08 ± 2.40b
OTC	1 350	62.57 ± 3.90d	8.27 ± 0.38ef	70.84 ± 3.71de
	50	64.80 ± 4.80d	8.58 ± 0.29cdef	73.38 ± 4.79d
	150	73.38 ± 4.19c	9.52 ± 0.35c	82.9 ± 4.45c
	450	56.04 ± 5.16e	10.73 ± 0.59b	66.77 ± 5.07e
TC	1 350	49.06 ± 3.19f	8.38 ± 0.08def	57.44 ± 3.27f
	50	65.25 ± 3.64d	8.27 ± 0.55ef	73.53 ± 3.41d
	150	66.89 ± 1.01d	9.31 ± 0.87cd	76.19 ± 1.62d
	450	48.67 ± 3.34f	9.14 ± 0.28cde	57.80 ± 3.34f
CTC	1 350	47.25 ± 4.50f	8.07 ± 0.46f	55.32 ± 4.11f
	种类	103.46 ***	7.26 ***	103.31 ***
	含量	55.42 ***	15.72 ***	60.63 ***
	种类 × 含量	11.70 ***	6.23 ***	11.16 ***

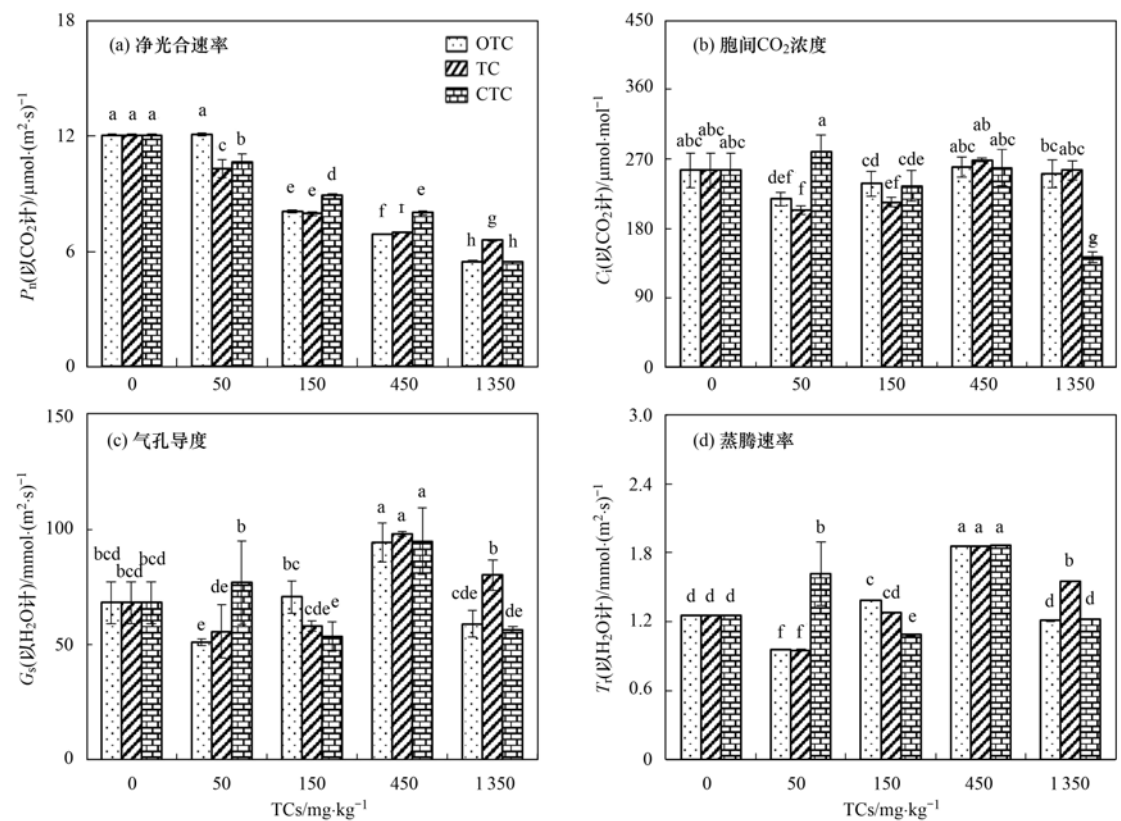
1)数值(平均值±标准差,n=4)后的不同小写字母表示同一列存在显著性差异($P < 0.05$);***表示不同处理多重比较在 $P < 0.001$ 水平具有显著性差异;FW表示鲜重,下同

2.2 TCs 对生菜光合作用的影响

如图 1(a)所示,TCs 处理显著抑制了生菜的净光合速率(P_n),生菜的 P_n 随 TCs 含量水平的升高而显著降低(除 TC 在 50 mg·kg⁻¹和 OTC 在1 350 mg·kg⁻¹水平处理),与对照相比,OTC、TC 和 CTC 处理的 P_n 分别降低了 0 ~ 54.6%、14.5% ~ 45.5% 和 11.5% ~ 54.8%;生菜的 P_n 在同一含量不同种类 TCs 间,50 mg·kg⁻¹水平时,OTC > CTC > TC,150 mg·kg⁻¹和 450 mg·kg⁻¹时 CTC 显著高于 OTC 和 TC,1 350 mg·kg⁻¹时 TC 显著高于 OTC 和 CTC.生菜的胞间二氧化碳浓度(C_i)见图 1(b),与对照相比,OTC 和 TC 在 50 mg·kg⁻¹和 150 mg·kg⁻¹水平下均显著降低,CTC 在 150 mg·kg⁻¹和 1 350 mg·kg⁻¹水平下显著降低,而在 50 mg·kg⁻¹和 450 mg·kg⁻¹水平下和 CK 差异不显著.生菜的气孔导度[G_s ,见图 1(c)]和蒸腾速率[T_r ,见图 1(d)],与对照相比,OTC 和 TC 表现出先升高(50 ~ 450 mg·kg⁻¹)再降低(450 ~ 1 350 mg·kg⁻¹)的趋势,CTC 在 50 和 450 mg·kg⁻¹时显著高于 CK,而在 150 和 1 350 mg·kg⁻¹时显著低于 CK.

2.3 TCs 对生菜光合色素含量的影响

由图 2 可知,在不同 TCs 处理下,生菜叶绿素含量表现不同,总体上显示抑制作用.与对照相比,OTC、TC 和 CTC 处理下生菜叶绿素总量(Chl-t)分别降低 24.6% ~ 43.6%、15% ~ 56.6% 和 2.7% ~ 28%,叶绿素 a(Chl-a)含量降低 27% ~ 46.2%、15% ~ 59.6% 和 4.2% ~ 29.1%,叶绿素 b(Chl-b)含量降低 18.7% ~ 39.8%、15.3% ~ 50.3% 和 0.6% ~ 28.1%,类胡萝卜素(Chl-c)含量降低 28.6% ~ 48.7%、15.4% ~ 65.3% 和 4.2% ~ 27.2%.与对照相比,不同含量(50 ~ 1 350 mg·kg⁻¹)处理下的 TCs 处理叶绿素总量分别降低 15.1% ~ 31.9%、16.4% ~ 46.0%、2.7% ~ 56.6% 和 13.0% ~ 43.6%,叶绿素 a 含量分别降低 15.5% ~ 33.8%、18.0% ~ 48.0%、4.2% ~ 59.6% 和 15.1% ~ 46.2%,叶绿素 b 含量分别降低 15.4% ~ 29.8%、14.5% ~ 42.2%、0.6% ~ 50.3% 和 10.6% ~ 39.8%,类胡萝卜素含量分别降低 15.4% ~ 32.5%、19.8% ~ 49.4%、4.2% ~ 65.3% 和 20.0% ~ 48.7%.OTC 处理的叶绿素总量、叶绿素 a、叶绿素 b 和胡萝卜素这 4 项指标均比 CK 显著性降低,但在 50 ~ 450 mg·kg⁻¹的 3 个



不同小写字母代表所有处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$), 下同

图1 不同含量的TCs对生菜 C_i 、 P_n 、 G_s 和 T_r 的影响

Fig. 1 Effects of tetracycline treatments on C_i , P_n , G_s , and T_r in lettuce

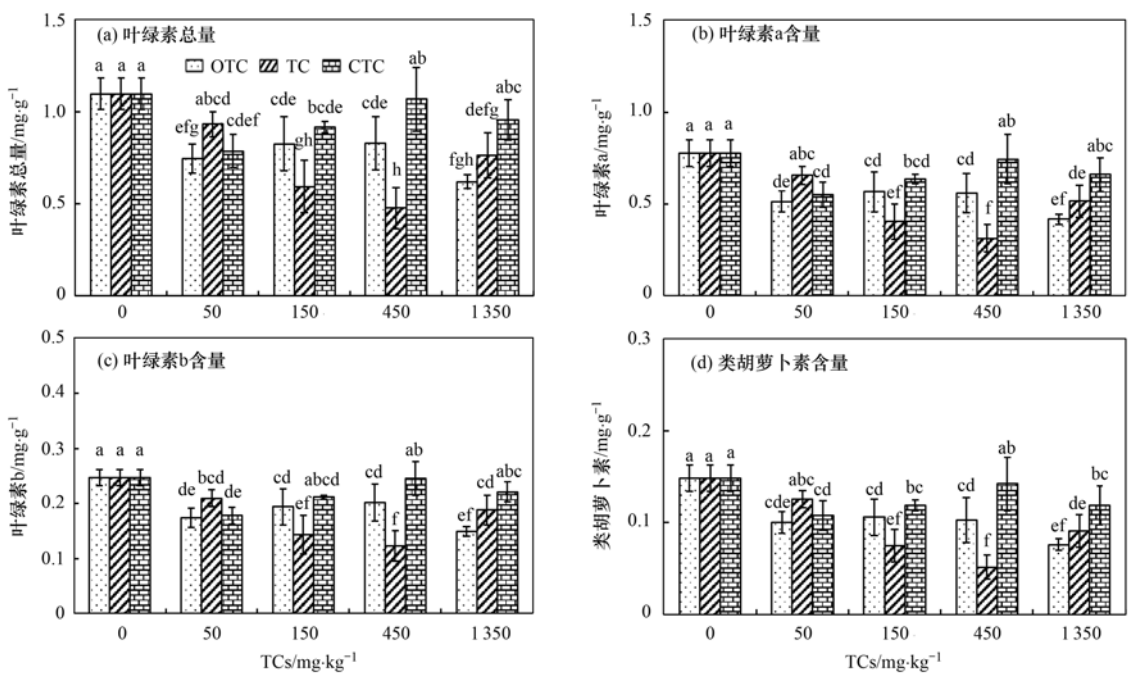


图2 不同含量的TCs对生菜光合色素的影响

Fig. 2 Effects of tetracycline antibiotic treatment on the chlorophyll content of lettuce

含量梯度差异不明显,在1350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平下含量显著低于低含量水平处理;TC的4项指标都随着含量的增加表现先降低(0~450 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)后升高(450~1350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的趋势;CTC处理在50

~450 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的含量区间内4项指标均随含量的增加而增加,在1350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 含量处理下显著降低.不同种类抗生素间,在低含量(50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理时,4项指标均表现TC显著高于OTC和CTC处

理,而在 150 和 450 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 含量时则显著低于 OTC 和 TC 处理,在高含量 (1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时 CTC 显著高于 OTC 和 TC.

2.4 TCs 对生菜抗氧化酶活性的影响

抗氧化酶(SOD、POD 和 CAT)可以反映出生菜对 TCs 胁迫在生理上的响应,不同 TCs 处理下,生菜抗氧化酶活性变化如图 3 所示.在低含量水平(50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)时,SOD、POD 和 CAT 含量和对照相比大部分未出现显著性增长,而在含量水平高于 150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,所有 TCs(除 OTC 150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理的 3 种抗氧化酶均显著高于对照处理,且随着含量水平的增加,3 种抗氧化酶活性也增加.不同酶活性之间的增长幅度也不同,不同含量 TCs 处理下 SOD 增长幅度地上部和根系分别为 19.5%~179% 和 22.4%~143%,POD 的增长幅度分别为 5.1%~49.4% 和 4.2%~40%,CAT 的增长幅度分别为 0%~59.9% 和 32.6%~99.2%,总体上看所有 TCs 处理下各种酶的增长幅度 SOD>CAT>POD,生菜不同部位的敏感度根系>地上部.

2.5 生菜对 TCs 的吸收和富集转运特征

由表 2 可知,生菜根系和地上部分对 TCs 具有吸收能力,生菜抗生素含量随土壤施加的抗生素含

量增加而增加;不同部位的 TCs 含量根系>地上部分;在 50~150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平下,生菜对抗生素的吸收量 CTC>OTC>TC,在 450~1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平下,CTC>TC>OTC.生菜地上部对 TCs 的生物富集系数在 0.002 9~0.016 1 之间,根系的富集系数在 0.014 9~0.055 2 之间,根系富集能力强于地上部,随着土壤 TCs 含量升高,生菜对 TCs 的富集系数呈现降低趋势,从 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 TCs 在 地上部和根系的富集系数在 0.008 1~0.016 1 和 0.026 5~0.055 2,降低至 1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的 0.001 1~0.002 9 和 0.015 3~0.022 6.不同 TCs 种类之间 CTC 的富集能力显著高于 OTC 和 CTC.生菜对 TCs 的转运系数在 6.1%~30.5% 之间,转运系数随着土壤 TCs 含量升高而显著降低,不同种类 TCs 的转运系数在不同含量水平下表现不同,在 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,3 种 TCs 的转运系数没有表现出显著性差异,在 150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 CTC 的转运系数显著高于 TC 和 OTC,在 450 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 OTC 转运系数显著低于 TC 和 CTC.TCs 的种类和含量对植株 TCs 含量、生物富集系数和转运系数均有显著性影响,且两者对植株 TCs 含量、生物富集系数和转运系数存在交互作用.

表 2 生菜对 TCs 的吸收和生物富集系数 (BCF) 及转运系数 (TF)

Table 2 Concentration, bioconcentration factors, and translocation factors of tetracyclines in lettuce

TCs 种类	TCs 水平 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	植株 TCs 含量 (DW) ¹⁾ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		生物富集系数 (BCF)		转运系数 (TF) / %
		地上部	根系	地上部	根系	
OTC	50	0.431 ± 0.039g	1.459 ± 0.095h	0.009 ± 0.001b	0.029 ± 0.002c	29.525 ± 0.774a
	150	0.714 ± 0.018f	3.819 ± 0.232g	0.005 ± 0.000c	0.025 ± 0.002cd	18.712 ± 0.675c
	450	0.934 ± 0.041e	6.713 ± 0.284f	0.002 ± 0.000d	0.015 ± 0.001f	13.942 ± 1.199de
	1 350	1.143 ± 0.057d	20.617 ± 0.689c	0.001 ± 0.000e	0.015 ± 0.001f	5.552 ± 0.460g
TC	50	0.406 ± 0.021g	1.329 ± 0.039h	0.008 ± 0.000b	0.027 ± 0.001cd	30.554 ± 0.702a
	150	0.654 ± 0.037f	3.952 ± 0.198g	0.004 ± 0.000c	0.026 ± 0.001cd	16.602 ± 1.756cd
	450	0.996 ± 0.041de	10.954 ± 0.891e	0.002 ± 0.000d	0.024 ± 0.002cd	9.139 ± 1.117f
	1 350	1.498 ± 0.105c	24.578 ± 0.755b	0.001 ± 0.000e	0.018 ± 0.001ef	6.102 ± 0.615fg
CTC	50	0.807 ± 0.038ef	2.761 ± 0.242gh	0.016 ± 0.001a	0.055 ± 0.005a	29.412 ± 3.961a
	150	1.346 ± 0.063c	5.434 ± 0.528f	0.009 ± 0.000b	0.036 ± 0.004b	24.828 ± 1.257b
	450	2.201 ± 0.127b	16.561 ± 0.791d	0.005 ± 0.000c	0.037 ± 0.002b	13.286 ± 0.130de
	1 350	3.947 ± 0.206a	30.535 ± 1.527a	0.003 ± 0.000d	0.023 ± 0.001de	12.960 ± 1.324e
含量		567.83 ***	148.82 ***	323.66 ***	141.07 ***	19.23 ***
种类		428.43 ***	1489.33 ***	695.72 ***	78.74 ***	243.89 ***
含量 × 种类		95.71 ***	26.74 ***	30.79 ***	15.93 ***	6.20 ***

1) DW 表示干重

2.6 TCs 健康风险评估

由表 3 可知,随着土壤中添加 TCs 含量的提高,生菜可食部位的残留的 TCs 含量随着升高,TCs 的人体预测每日摄入量 (EDI) 以及暴露的人体健康潜在风险值 (HQ) 也会相应增加.由于儿童每日食用的蔬菜相对于自身体重比值更高,因此儿童的健康

比成人更容易受到抗生素暴露的威胁,数据显示,CTC 在土壤中的含量达到 1 350 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时成人 HQ>0.1,3 种 TCs 分别在 450 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,儿童 HQ>0.1,其余处理均<0.1,而所有的处理下的 HQ 均不超过 1.3 种抗生素的 HQ 大小为 CTC>TC≈OTC.

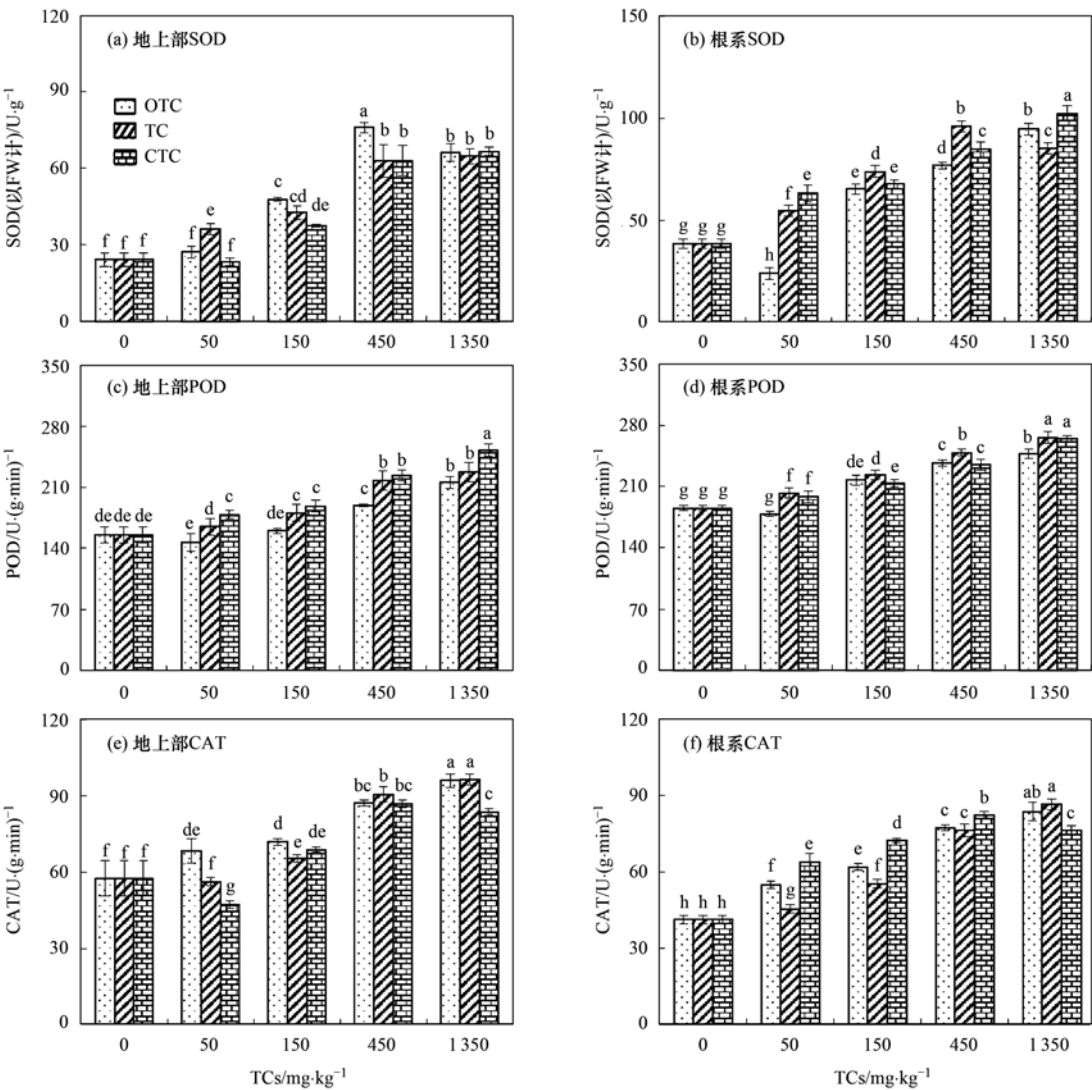


图3 不同含量的TCs对生菜抗氧化酶(SOD、POD和CAT)活性的影响

Fig. 3 Effects of different tetracycline antibiotic treatment on antioxidative enzymes (SOD, POD, and CAT) activities in lettuce

表3 通过摄食生菜摄入的四环素类抗生素对人体健康的潜在风险

Table 3 Potential health risks from exposure to tetracycline residues via lettuce consumption

TCs 种类	TCs 水平 /mg·kg ⁻¹	可食部分(FW) /mg·kg ⁻¹	EDI/μg·(kg·d) ⁻¹		ADI /μg·(kg·d) ⁻¹	HQ	
			成人	儿童		成人	儿童
OTC	50	17.351 ± 0.905h	0.107 ± 0.006h	0.278 ± 0.014h	5	0.019 ± 0.001h	0.049 ± 0.003h
	150	28.405 ± 1.587g	0.175 ± 0.010g	0.454 ± 0.025g	5	0.031 ± 0.002g	0.080 ± 0.004g
	450	42.075 ± 1.728f	0.259 ± 0.011f	0.673 ± 0.028f	5	0.045 ± 0.002f	0.118 ± 0.005f
	1350	70.208 ± 4.928f	0.432 ± 0.030f	1.123 ± 0.079f	5	0.076 ± 0.005f	0.197 ± 0.014f
TC	50	19.711 ± 1.806h	0.121 ± 0.011h	0.315 ± 0.029h	5.7	0.024 ± 0.002h	0.063 ± 0.006h
	150	29.343 ± 0.728g	0.181 ± 0.004g	0.469 ± 0.012g	5.7	0.036 ± 0.001g	0.094 ± 0.002g
	450	45.622 ± 1.997ef	0.281 ± 0.012ef	0.730 ± 0.032ef	5.7	0.056 ± 0.002ef	0.146 ± 0.006ef
	1350	53.443 ± 2.643de	0.329 ± 0.016de	0.855 ± 0.042de	5.7	0.066 ± 0.003de	0.171 ± 0.008de
CTC	50	36.962 ± 1.747fg	0.227 ± 0.011fg	0.591 ± 0.028fg	10	0.023 ± 0.001fg	0.059 ± 0.003fg
	150	57.995 ± 2.705d	0.357 ± 0.017d	0.928 ± 0.043d	10	0.036 ± 0.002d	0.093 ± 0.004d
	450	103.272 ± 5.94b	0.636 ± 0.037b	1.652 ± 0.095b	10	0.064 ± 0.004b	0.165 ± 0.010b
	1350	175.745 ± 9.193a	1.082 ± 0.057a	2.812 ± 0.147a	10	0.108 ± 0.006a	0.281 ± 0.015a

2.7 TCs在土壤和植物中的含量与植物生理指标的相关性

相关性分析的结果如表4所示,在土壤中添加不同水平的TCs与生菜生物量呈显著负相关

(地上部 $r = -0.852, P < 0.01$; 根系 $r = -0.769, P < 0.01$),与 P_n 呈显著负相关($r = -0.808, P < 0.01$),与地上部和根系抗氧化酶活性均呈现正相关($P < 0.01$),与植株TCs含量

呈显著正相关(地上部 $r = 0.640$, $P < 0.05$, 根系 $r = 0.947$, $P < 0.01$). 地上部 TCs 含量与地上部生物量呈显著负相关($r = -0.584$, $P < 0.05$), 与根系 TCs 含量呈显著正相关($r = 0.824$, $P <$

0.01), 根系 TCs 含量与生菜生物量呈显著负相关(地上部 $r = -0.811$, $P < 0.01$; 根系 $r = -0.682$, $P < 0.05$), 与地上部和根系 SOD、POD 和 CAT 均呈显著负相关.

表 4 生菜不同部位生物量、TCs 含量与其生理特性的相关性

Table 4 Correlation analysis of biomass, tetracyclines content in different part of lettuce, and physiological characteristics

	土壤 TCs 含量	地上部 TCs 含量	根系 TCs	地上部鲜重	根系 鲜重	P_n	C_i	G_s	T_r	Chl-t
土壤 TCs 含量	1									
地上部 TCs 含量	0.640 *	1								
根系 TCs 含量	0.947 **	0.824 **	1							
地上部鲜重	-0.852 **	-0.584 *	-0.811 **	1						
根系鲜重	-0.769 **	-0.293	-0.682 *	0.827 **	1					
P_n	-0.808 **	-0.570	-0.781 **	0.834 **	0.794 **	1				
C_i	-0.199	-0.516	-0.275	0.132	0.037	0.098	1			
G_s	0.052	0.028	0.121	-0.333	-0.235	-0.284	0.659 *	1		
T_r	0.104	0.123	0.184	-0.358	-0.213	-0.360	0.629 *	0.972 **	1	
Chl-t	-0.060	0.447	0.113	0.091	0.244	0.156	-0.308	-0.081	-0.095	1
Chl-a	-0.089	0.428	0.087	0.131	0.282	0.191	-0.312	-0.103	-0.118	0.999 **
Chl-b	0.007	0.484	0.179	-0.004	0.145	0.070	-0.282	-0.003	-0.018	0.991 **
Chl-c	-0.185	0.336	-0.017	0.242	0.381	0.300	-0.274	-0.139	-0.153	0.984 **
地上部 SOD	0.716 **	0.496	0.703 *	-0.853 **	-0.797 **	-0.890 **	0.028	0.526	0.540	-0.032
根系 SOD	0.718 **	0.633 *	0.767 **	-0.706 *	-0.593 *	-0.921 **	-0.005	0.408	0.492	-0.116
地上部 CAT	0.768 **	0.406	0.732 **	-0.808 **	-0.877 **	-0.791 **	0.117	0.421	0.410	-0.177
根系 CAT	0.743 **	0.538	0.761 **	-0.711 **	-0.609 *	-0.737 **	0.318	0.516	0.573	0.002
地上部 POD	0.822 **	0.822 **	0.924 **	-0.722 **	-0.548	-0.802 **	-0.134	0.329	0.401	0.071
根系 POD	0.853 **	0.635 *	0.866 **	-0.860 **	-0.800 **	-0.945 **	-0.073	0.385	0.437	-0.110
	Chl-a	Chl-b	Chl-c	地上部 SOD	根系 SOD	地上部 CAT	根系 CAT	地上部 POD	根系 POD	
Chl-a	1									
Chl-b	0.984 **	1								
Chl-c	0.990 **	0.956 **	1							
地上部 SOD	-0.075	0.077	-0.181	1						
根系 SOD	-0.139	-0.049	-0.242	0.788 **	1					
地上部 CAT	-0.219	-0.068	-0.317	0.896 **	0.659 *	1				
根系 CAT	-0.035	0.096	-0.123	0.767 **	0.739 **	0.833 **	1			
地上部 POD	0.047	0.139	-0.060	0.733 **	0.896 **	0.694 *	0.803 **	1		
根系 POD	-0.143	-0.014	-0.264	0.880 **	0.922 **	0.815 **	0.787 **	0.901 **	1	

1) * 和 ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 水平具有显著性差异

2.8 TCs 在根际土中的残留与降解

如图 4 所示,在经过了 51 d 的培养之后,土壤中的 TCs 自然降解使得其含量比初始施加量大幅度降低(CK 处理没有抗生素检测出来所以数据不展示),TCs 残留量在根际、非根际和对照种土壤之间比较,对照土在各 TCs 处理下均显著低于根际土和非根际土,根际土的 TCs 残留量在 OTC 含量 $\geq 450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 TC $1350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水平下显著高于非根际土,其余处理下残留量均低于非根际土壤,总体上比较,TCs 在 3 种土壤上的残留非根际土 > 根际土 > 对照土,降解速率对照土 > 根际土 > 非根际土. 不同种类 TCs 之间,OTC 降解速率显著低于 TC 和 CTC,培养结束时 OTC 在各含量水平的残留量平均是 TC 和 CTC 的 4.41 倍和 4.56 倍.

2.9 TCs 对土壤酶活性的影响

如图 5 所示,土壤过氧化氢酶在 3 种土壤中的活性大小依次为:根际土 > 非根际土 > 对照土. 与对照相比,根际土中的过氧化氢酶活性在不同含量 OTC 处理先随含量升高而显著增加,然后在 $450 \sim 1350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时降低,TC 各含量处理差异不显著,CTC 处理在 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时显著增加,在 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时显著降低.

土壤脲酶活性,非根际土 > 根际土 > 对照土,在根际土中,TCs 在根际土和非根际土各处理脲酶活性显著低于 CK 处理.

2.10 TCs 对土壤微生物数量的影响

由表 5 可知,根际土壤中的细菌数量和放线菌数量显著高于非根际土壤和对照土壤,根际土壤中,

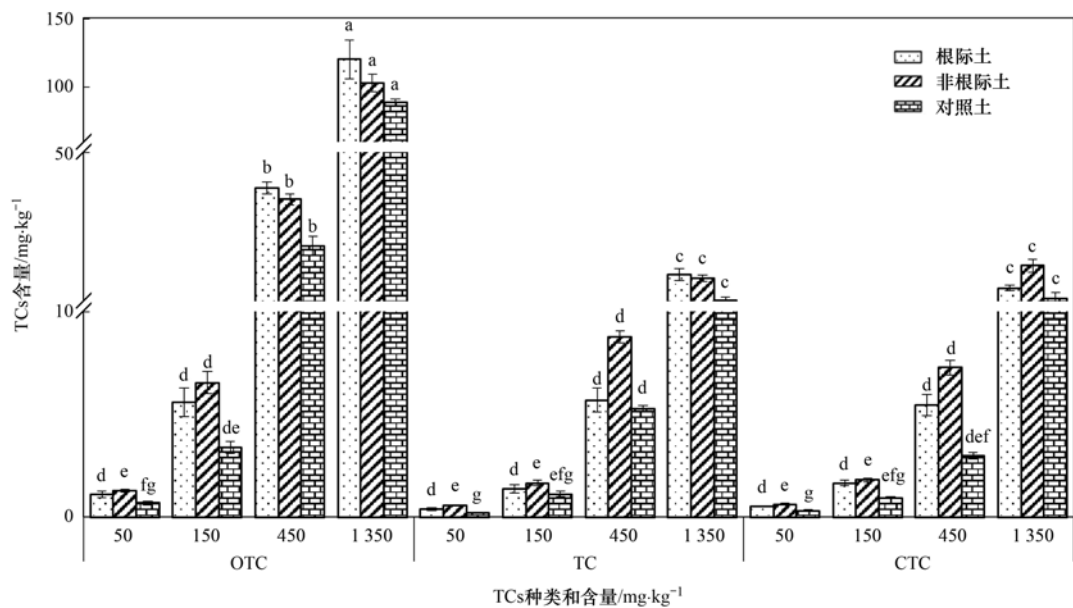


图 4 根际土、非根际土和对照土中 TCs 残留量

Fig. 4 Concentrations of tetracyclines in rhizosphere, bulk, and control soils

表 5 TCs 对根际土、非根际土和对照土中微生物数量的影响

Table 5 Effects of tetracyclines on microbial populations in rhizosphere, bulk, and control soils

TCs 种类	TCs 水平 /mg·kg ⁻¹	细菌数量 × 10 ⁴ /cfu·g ⁻¹			真菌数量 × 10 ² /cfu·g ⁻¹			放线菌数量 × 10 ³ /cfu·g ⁻¹		
		根际土	非根际土	对照土	根际土	非根际土	对照土	根际土	非根际土	对照土
CK		214 ± 7c	61 ± 1b	26 ± 4b	15 ± 1cde	36 ± 2bc	70 ± 13b	37 ± 2de	12 ± 3de	7 ± 1cd
OTC	50	309 ± 4a	19 ± 2f	38 ± 6a	17 ± 1bed	37 ± 6ab	81 ± 9a	54 ± 1c	7 ± 1ef	13 ± 1a
	150	273 ± 15b	32 ± 1de	41 ± 4a	12 ± 3e	31 ± 2cd	25 ± 6efg	20 ± 3g	16 ± 1cd	9 ± 1bc
	450	129 ± 6e	13 ± 2f	28 ± 5b	30 ± 1a	42 ± 3a	17 ± 1ghi	32 ± 2ef	17 ± 1cd	11 ± 1ab
	1 350	45 ± 8g	13 ± 1f	13 ± 1ef	18 ± 1bc	16 ± 1hij	6 ± 1i	51 ± 5c	13 ± 2de	6 ± 1cde
TC	50	211 ± 21c	63 ± 1b	12 ± 0f	13 ± 1cde	24 ± 3efg	18 ± 1fgh	26 ± 4fg	8 ± 1ef	5 ± 1de
	150	205 ± 21c	43 ± 7c	23 ± 1bc	20 ± 3b	20 ± 2fgh	35 ± 1de	28 ± 1f	6 ± 1f	6 ± 1de
	450	89 ± 1f	28 ± 8e	21 ± 1bcd	15 ± 1cde	13 ± 1ij	53 ± 1c	37 ± 4de	10 ± 1ef	12 ± 1a
	1 350	68 ± 2fg	16 ± 1f	14 ± 1def	17 ± 4bcd	10 ± 1j	12 ± 1hi	76 ± 0a	36 ± 1b	4 ± 1e
CTC	50	170 ± 4d	91 ± 4a	20 ± 6bcde	12 ± 1e	37 ± 1ab	64 ± 7b	39 ± 1d	21 ± 2c	11 ± 1ab
	150	204 ± 28c	86 ± 1a	18 ± 3cdef	12 ± 1e	25 ± 1def	42 ± 2cd	21 ± 4g	32 ± 1b	6 ± 1cde
	450	145 ± 12de	67 ± 5b	12 ± 3f	16 ± 2bcde	30 ± 4cde	29 ± 4ef	66 ± 0b	47 ± 6a	5 ± 1de
	1 350	65 ± 5fg	37 ± 4cd	26 ± 0b	13 ± 1de	19 ± 2ghi	28 ± 1efg	78 ± 1a	35 ± 4b	13 ± 1a

OTC 和 TC 处理的细菌数量随 TCs 含量的增加而降低,CTC 处理的细菌数量随含量增加先增加(50 ~ 150 mg·kg⁻¹)后降低(150 ~ 1 350 mg·kg⁻¹),非根际土中 OTC 和 CTC 在 50 ~ 150 mg·kg⁻¹ 的范围内细菌数量差异不明显,但在 150 ~ 1 350 mg·kg⁻¹ 及 TC 在 50 ~ 1 350 mg·kg⁻¹ 的范围内随 TCs 施加水平升高而降低.土壤真菌数量在 CK、OTC 50 mg·kg⁻¹ 及 CTC 50、150 和 1 350 mg·kg⁻¹ 水平下,均表现出对照土 > 非根际土 > 根际土,TCs 显著降低了土壤中真菌的数量(对照土在 OTC 50 mg·kg⁻¹ 及非根际土在 OTC 150 mg·kg⁻¹),不同种类 TCs 处理下的真菌数量在不同含量水平表现不一.随着 TCs 含量的升高,OTC 和 CTC 处理的 3 种土壤真菌数量均显著降低.

3 讨论

3.1 TCs 对生菜生物量的影响

抗生素通过抑制植原体活性^[33]、叶酸^[34] 和营养物质吸收^[13] 等而抑制植物的生长. Micheli 等^[13] 研究磺胺类抗生素对玉米和柳树生物量影响时,含量为 10 mg·kg⁻¹ 时对两种植物的影响和空白对比没有显著性差异,而在 200 mg·kg⁻¹ 时两种植物的生物量显著降低;鲍艳宇^[35] 的小麦发芽试验中,土壤中 TC 和 OTC 在 250 ~ 2 500 mg·kg⁻¹ 对小麦芽呈促进作用,TC 在 5 000 ~ 25 000 mg·kg⁻¹ 及 OTC 在 10 000 ~ 25 000 mg·kg⁻¹ 范围内芽伸长受到抑制.本研究中,TCs 在 50 mg·kg⁻¹ 时即开始对生菜的生长产生抑制作用,且生物量随着 TCs 含量的升

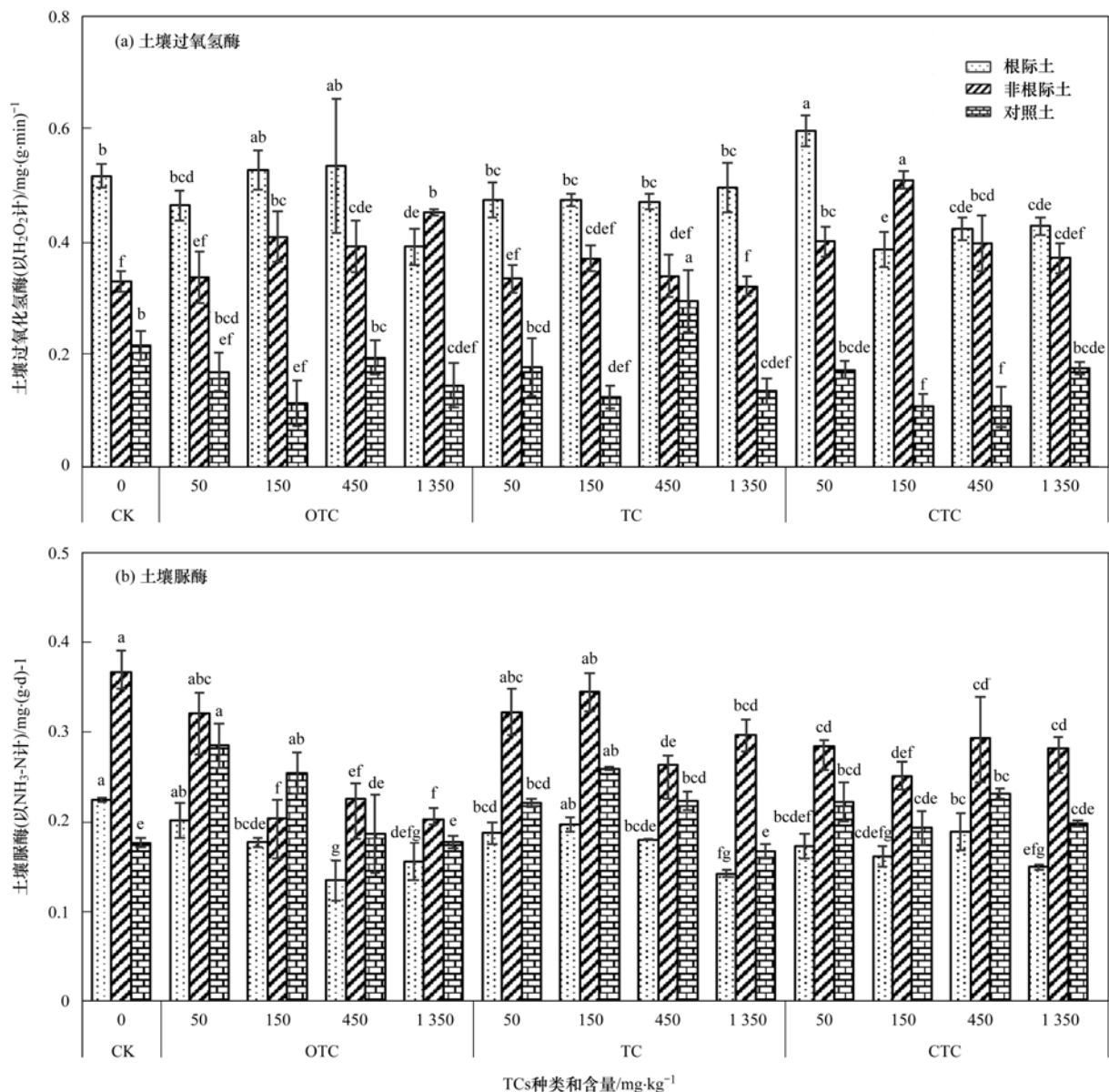


图5 TCs对根际土、非根际土和对照土中过氧化氢酶和脲酶活性的影响

Fig. 5 Effects of tetracyclines on soil enzyme activity in rhizosphere, bulk, and control soils

高而降低. 抗生素对植物的影响受抗生素种类、含量和植物种类、生长介质等多种因素影响^[9,35,36], 在低含量时往往对植物无影响或产生促进作用, 在高含量时表现抑制现象.

3.2 TCs对生菜光合作用和叶绿素含量的影响

本研究中, TCs处理显著抑制了生菜的 P_n , 对 G_s 、 C_i 和 T_r 的影响规律不明显. 张继旭等^[37]的研究指出随着烟草的生育进程, TC对光合作用先表现出抑制作用, 到了成熟期后表现促进作用. TCs能够影响光合电子传递速率以及光合色素的合成^[38]. 3种TCs中, TC对生菜 P_n 的抑制作用最强, 可能是同类抗生素下的不同抗生素含有的不同官能团, 而不同程度地抑制光合过程中某些关键酶的活性^[39].

Bradel等^[33]的研究发现, 当OTC含量升高时,

紫花苜蓿的叶子泛黄. 在本研究中, TCs处理下叶绿素a、叶绿素b、类胡萝卜素和叶绿素总量分别降低4.2%~59.6%、0.6%~50.3%、4.2%~65.3%和2.7%~56.6%. TCs抑制叶绿素含量可能是因为TCs与叶绿体合成酶结构相似, 因此TC抑制了叶绿体合成酶的活性^[33,40].

3.3 TCs对生菜抗氧化酶活性的影响

植物遭受胁迫时会产生大量的活性氧从而导致SOD、POD和CAT含量升高. Ma等^[41]的研究发现在土壤中添加的OTC含量为25 mg·kg⁻¹时, 空心菜根的SOD显著增加. 本研究中, 生菜在遭受TCs胁迫时, 在50 mg·kg⁻¹含量条件下生菜的抗氧化酶的含量变化不一致, 而在150 mg·kg⁻¹及以上含量时3种抗氧化酶含量均比对照显著性增高. 但大多数抗生

素对植物抗氧化酶影响是在水培条件下进行的,Xie等^[42]在水培条件的小麦种植试验中,TC在0~25 mg·L⁻¹的范围内对根系抗氧化酶活性无显著影响,而在25 mg·L⁻¹以上时,根系抗氧化酶活性随着TC含量升高而升高;Vilvert等^[6]采用OTC处理3种水生植物24 h后,在0.5~2.5 μg·L⁻¹的范围内大部分处理的POD和CAT含量即显著性高于对照;这些研究植物对抗生素的敏感性因抗生素种类、含量以及培养介质等因素的不同而异^[35,36].本研究中TCs对生菜不同部位的POD和CAT活性影响有差异,可能是由于抗生素会损害呼吸电子传递链中的正常电子流等代谢过程,也会诱导产生H₂O₂而干扰POD和CAT的活性^[43].由此可见,TCs会对植物生长产生氧化胁迫,但其作用机制和影响因素还需要进一步地研究.

3.4 TCs在蔬菜体内的吸收和富集转运特征

TCs被植物吸收后可以通过食物链进入人体,从而对人体健康产生威胁.本研究中,3种TCs在植物体内的含量为0.406~30.535 mg·kg⁻¹(以鲜重计),远高于Boxall等^[23]的研究结果[3~38 μg·kg⁻¹(以鲜重计)]和Dolliver等^[44]的研究中磺胺嘧啶在植物体内的含量[8~100 μg·kg⁻¹(以鲜重计)];但低于Michellini等^[13]报道的施加200 mg·kg⁻¹磺胺嘧啶时玉米根、茎和叶磺胺嘧啶含量分别是5464、113和665 mg·kg⁻¹,柳树根和茎磺胺嘧啶含量分别是5331 mg·kg⁻¹和708 mg·kg⁻¹;与迟荪琳等^[45]的研究结果比较接近.有研究表明,抗生素通过被动扩散被植物吸收,通过根系中的凯氏带运输,然后通过木质部和韧皮部分别转运至茎叶和果实^[46].TCs的吸收累积不仅取决于作物的种类和品种,还与土壤性质及抗生素本身的性质密切相关,本研究及相关研究均证明有机肥源抗生素存在向高等植物迁移累积的现象,而这种累积可随食物链的传递最终进入人体.

3.5 TCs残留通过饮食摄入人体的健康风险

对于非药用抗生素在通过饮食长期低剂量暴露对人体健康造成的威胁,通常采用风险商法(HQ)进行评估^[15,28,29,47].该方法同时适用于饮用水、动物性食品、蔬菜和粮食等,通常认为HQ>1时存在风险^[15,47,48],但也有学者认为HQ>0.1时便有潜在的风险^[28,29].在已有的调查研究中,饮用水和动物性食品有部分样品抗生素超标^[28,29],但在查阅的研究中尚未发现有蔬菜抗生素超标现象.如Hanna等^[49]对山东省的菜田蔬菜中的10种抗生素进行了风险评估,结果各种蔬菜中的HQ值均低于0.03,即均没有表现出健康风险.也有学者通过盆栽试验外源添

加抗生素对蔬菜安全性进行风险评估,如刘娣^[47]对不同类型的土壤中添加20 mg·kg⁻¹的TC、CTC和OTC,生长出的小白菜HQ值均低于0.002;Ahmed等^[15]也对含有20 mg·kg⁻¹的TC、CTC和OTC土壤种植出的黄瓜、西红柿和生菜进行测定,结果同样是蔬菜中的抗生素含量远低于ADI标准,对人体健康不构成威胁.本试验在土壤中添加的TCs含量均远高于土壤背景值,但是在收获的生菜通过健康风险评估得到的HQ值也均<1,只有CTC在土壤中的含量达到1350 mg·kg⁻¹时成人HQ>0.1,3种TCs分别在450 mg·kg⁻¹以上,儿童HQ>0.1,其余处理均<0.1,因此,可以认为,当TCs在土壤中的含量不超过150 mg·kg⁻¹时,抗生素通过蔬菜的途径对人体健康的威胁可以忽略不计.虽然如此,也不能排除有别的蔬菜对抗生素的富集能力更强,风险更高,如小白菜在土壤TCs含量为150 mg·kg⁻¹时TCs的富集能力接近生菜的5倍^[45].此外,盆栽试验虽然可以很好地模拟蔬菜对抗生素的富集,但在实际生产中仍需要大田试验去验证蔬菜通过有机肥施入导致的抗生素残留的风险.

需要说明的是,使用该方法进行评估时,每日食用蔬菜的量和人体体重是影响HQ结果的重要参数.Hanna等^[49]采用的蔬菜消费量为成人276 g·d⁻¹,儿童228.8 g·d⁻¹,该数值参考的是2002年中国国家统计局公布的居民蔬菜日均消费量,与目前中国居民蔬菜消费值相差较大;也有学者采用生菜消费2.3 g·d⁻¹进行计算^[15],该方法适宜于对多种蔬菜同时评估是进行加权计算,对单一蔬菜进行评估时显然会使结果偏低;本文参考的是中国膳食指南(2016)^[31]的推荐值,这和刘娣^[47]所采用的标准是一致的,该指南中成人和青少年对蔬菜的消费为300~500 g·d⁻¹,本文取平均值400 g·d⁻¹,该数值同WHO推荐值(400 g·d⁻¹)一致,也便于进行国际间比较.对人体体重选择上,Mahmoud等^[29]采用成人60 kg儿童10 kg进行计算,Prosser等^[28]和Liu等^[48]则采用成人70 kg,儿童12 kg,其中儿童体重为1~3岁的幼儿体重参考值,该年龄段人群对蔬菜的食用量非常少且缺少参考数据,因而不适用于蔬菜抗生素风险评估,本文采用的是中国7岁儿童平均体重(约25 kg)作为参考值,对应的蔬菜摄食量为中小学青少年的膳食指南中的400 g·d⁻¹,由于7岁以上的儿童青少年体重逐年增大,因而得到的风险值为该年龄段的最高值,也最为保险.

3.6 TCs在土壤中的降解

抗生素可以通过光解、水解、氧化降解和生物降解等多种途径发生降解^[50],本研究中盆栽土壤在

培养期间发生了自然降解,其中 OTC 降解速率显著慢于 TC 和 CTC,这和 Chen 等^[51]的研究结果类似.不同土壤中的 TCs 降解速率对照土 > 根际土 > 非根际土,这可能是因为抗生素降解受到多种因素的影响,除了植物直接吸收的因素外,根际土壤生物活性强,抗生素容易发生生物降解而含量降低;对照土由于没有植物的郁闭,土壤受到更多的阳光照射,抗生素很容易发生光解;而非根际土中的抗生素可能溶解在水分中,随着根系吸收水分而迁移至根际土壤. Micheli 等^[13]通过类似的方法研究玉米和柳树根际土壤磺胺类抗生素的降解,结果在根际土、非根际土和对照土中抗生素并没有表现出规律性的降解速率.土壤是一个非常复杂的环境,要了解抗生素在土壤中的降解规律需要进一步开展研究.

3.7 TCs 和生菜对土壤酶活性的影响

土壤酶活性对外来有机污染物具有高度的敏感性,因而常作为一项生态毒理学指标.本研究中,TCs 对土壤过氧化氢酶的影响有些表现促进,一些无显著影响或抑制,这和施加抗生素种类和含量有关系.对脲酶表现出抑制的作用.这可能因为 TCs 加入土壤后,与土壤脲酶分子中的活性部位巯基接合,形成较稳定的化合物,抑制了脲酶的活性^[52].研究外源添加四环素时,在较低含量下即引起了土壤过氧化氢酶和脲酶的较大波动,但随着时间的推移,在第 50 d 时对土壤酶活性没有显著影响,一方面因为土壤中抗生素降解致使含量较低,另一方面因为土壤微生物对抗生素产生适应性.本研究中,土壤过氧化氢酶活性根际土 > 非根际土 > 对照土,这是因为根际土壤根系分泌物和残渣使得微生物数量多,活性高,而土壤脲酶活性非根际土 > 根际土 > 对照土,这可能和土壤追施尿素与采样测酶的间隔时间有关系.

3.8 TCs 和生菜对土壤微生物丰度的影响

细菌、真菌和放线菌数量是比较直观和快捷反映土壤微生物丰度的指标.本试验测定了 3 种 TCs 在不同含量梯度下对根际土壤、非根际土壤和空白土壤中的 3 类微生物数量.结果显示:3 类微生物在土壤中的数量细菌 > 放线菌 > 真菌,与 Mancini 等^[53]的研究结果类似.细菌和真菌数量在不同土壤中:根际土 > 非根际土 > 对照土.在根际土和非根际土中,3 种 TCs 在 150 ~ 1 350 mg·kg⁻¹ 的含量区间细菌和真菌数量均随着含量的升高而降低.抗生素进入土壤后,通常会对土壤微生态系统产生破坏,抑制土壤微生物的生长与繁殖^[54,55].四环素类抗生素对微生物的生态毒性体现在,四环素类抗生素通过同细菌核糖体 30S 亚基 A 位点的结合,从而阻止酰胺

基-tRNA 与该位点的结合,抑制细菌翻译过程进而影响菌体蛋白质的合成,从而抑制细菌的生长繁殖^[56].四环素类抗生素对微生物毒性效应的高低主要取决于抗生素、微生物和土壤的种类,以及抗生素的剂量和作用时间等.

4 结 论

(1) TCs 可以降低生菜光合色素含量,抑制生菜光合作用,同时激发抗氧化酶活性升高,继而减少生菜的生物量.生菜的生物量、净光合速率会随着土壤 TCs 含量的升高而降低,SOD、POD 和 CAT 会随着土壤 TCs 含量的升高而降低,根系的抗氧化酶活性敏感程度高于地上部分,不同种类的 TCs 在不同的含量水平下的毒性效果表现不同.

(2) 生菜对 TCs 的吸收量随土壤 TCs 含量增加而增加,富集能力和转运系数随土壤 TCs 含量增加而降低;不同部位的 TCs 富集系数根系 > 地上部分;不同种类 TCs 的转运系数在不同含量水平下表现不同.

(3) TCs 残留通过生菜摄入人体所构成的安全风险非常小.土壤 TC、CTC 和 OTC 含量 ≤ 150 mg·kg⁻¹ 时生长的生菜对儿童没有健康风险 (HQ < 0.1),CTC 含量 ≤ 450 mg·kg⁻¹ 时、TC 和 OTC 含量 ≤ 1 350 mg·kg⁻¹ 时对成人没有健康风险 (HQ < 0.1).

(4) TCs 在盆栽土壤中会发生自然降解,不同土壤中的降解速率:对照土 > 根际土 > 非根际土,OTC 在土壤中的降解速率显著低于 TC 和 CTC.

(5) 高含量的 TCs (150 ~ 1 350 mg·kg⁻¹) 处理显著抑制土壤中的脲酶和根际土中的过氧化氢酶活性,减少土壤细菌和真菌的数量.

参考文献:

- [1] Mc Ardell C S, Molnar E, Suter M J F, *et al.* Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt valley watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5479-5486.
- [2] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.
- [3] Zhang H B, Zhou Y, Huang Y J, *et al.* Residues and risks of veterinary antibiotics in protected vegetable soils following application of different manures [J]. *Chemosphere*, 2016, **152**: 229-237.
- [4] Wei R C, Ge F, Zhang L L, *et al.* Occurrence of 13 veterinary drugs in animal manure-amended soils in Eastern China [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 2377-2383.
- [5] Sun J T, Zeng Q T, Tsang D C W, *et al.* Antibiotics in the agricultural soils from the Yangtze River Delta, China [J].

- Chemosphere, 2017, 189: 301-308.
- [6] Vilvert E, Contardo-Jara V, Esterhuizen-Londt M, *et al.* The effect of oxytetracycline on physiological and enzymatic defense responses in aquatic plant species *Egeria densa*, *Azolla caroliniana*, and *Taxiphyllum barbieri* [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2017, **99**(1): 104-116.
- [7] Yu Q X, Ahammed G J, Zhou Y H, *et al.* Nitric oxide is involved in the oxytetracycline-induced suppression of root growth through inhibiting hydrogen peroxide accumulation in the root meristem [J]. Scientific Reports, 2017, **7**, doi: 10.1038/srep43096.
- [8] Riaz L, Mahmood T, Coyne M S, *et al.* Physiological and antioxidant response of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings to fluoroquinolone antibiotics[J]. Chemosphere, 2017, **177**: 250-257.
- [9] Pan M, Chu L M. Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops[J]. Science of the Total Environment, 2017, **599-600**: 500-512.
- [10] Chung H S, Lee Y J, Rahman M M, *et al.* Uptake of the veterinary antibiotics chlortetracycline, enrofloxacin, and sulphathiazole from soil by radish [J]. Science of the Total Environment, 2017, **605-606**: 322-331.
- [11] Zhang C, Xue J M, Cheng D M, *et al.* Uptake, translocation and distribution of three veterinary antibiotics in *Zea mays* L. [J]. Environmental Pollution, 2019, **250**: 47-57.
- [12] Azanu D, Morley C, Darko G, *et al.* Uptake of antibiotics from irrigation water by plants[J]. Chemosphere, 2016, **157**: 107-114.
- [13] Michelini L, Reichel R, Werner W, *et al.* Sulfadiazine uptake and effects on *Salix fragilis* L. and *Zea mays* L. plants[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, **223**(8): 5243-5257.
- [14] 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.
- [15] Ahmed M B M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Distribution and accumulative pattern of tetracyclines and sulfonamides in edible vegetables of cucumber, tomato, and lettuce[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, **63**(2): 398-405.
- [16] Kang D H, Gupta S, Rosen C, *et al.* Antibiotic uptake by vegetable crops from manure-applied soils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, **61**(42): 9992-10001.
- [17] Azanu D, Styriahave B, Darko G, *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana [J]. Science of the Total Environment, 2018, **622-623**: 293-305.
- [18] Wang W Z, Chi S L, Xu W H, *et al.* Effects of long-term application of chicken manure on content of tetracycline antibiotics and change of resistant bacteria in soil[J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2018, **16**(2): 1143-1153.
- [19] Shi H, Bai C H, Luo D L, *et al.* Degradation of tetracyclines in manure-amended soil and their uptake by litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(6): 6209-6215.
- [20] Szmigielska A M, Van Rees K C J, Cieslinski G, *et al.* Low molecular weight dicarboxylic acids in rhizosphere soil of durum wheat[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, **44**(4): 1036-1040.
- [21] Lichtenthaler H K, Wellburn A R. Determinations of total carotenoids and chlorophylls *a* and *b* of leaf extracts in different solvents[J]. Biochemical Society Transactions, 1983, **11**(5): 591-592.
- [22] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 164-168.
- Li H S. Principles and techniques of plant physiological biochemical experiment[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010. 164-168.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 关松荫. 土壤酶及其研究方法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [26] Tian Y Q, Zhang X Y, Liu J, *et al.* Microbial properties of rhizosphere soils as affected by rotation, grafting, and soil sterilization in intensive vegetable production systems [J]. Scientia Horticulturae, 2009, **123**(2): 139-147.
- [27] Yu X L, Liu X X, Liu H, *et al.* The accumulation and distribution of five antibiotics from soil in 12 cultivars of Pak Choi [J]. Environmental Pollution, 2019, **254**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113115.
- [28] Prosser R S, Sibley P K. Human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in plant tissue due to biosolids and manure amendments, and wastewater irrigation[J]. Environment International, 2015, **75**: 223-233.
- [29] Mahmoud M A M, Abdel-Mohsein H S. Hysterical tetracycline in intensive poultry farms accountable for substantial gene resistance, health and ecological risk in Egypt- manure and fish [J]. Environmental Pollution, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113039.
- [30] Pennant M, Steur M, Moore C, *et al.* Comparative validity of vitamin C and carotenoids as indicators of fruit and vegetable intake: a systematic review and meta-analysis of randomised controlled trials [J]. British Journal of Nutrition, 2015, **114**(9): 1331-1340.
- [31] 中国营养学会. 中国居民膳食指南(2016)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016.
- [32] 国家体育总局. 2014 年国民体质监测公报[EB/OL]. 国家体育总局. <http://www.sport.gov.cn/n16/n1077/n1227/7328132.html>, 2015-11-25.
- [33] Bradel B G, Preil W, Jeske H. Remission of the free-branching pattern of *Euphorbia pulcherrima* by tetracycline treatment[J]. Journal of Phytopathology, 2000, **148**(11-12): 587-590.
- [34] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. Chemosphere, 2003, **52**(7): 1233-1244.
- [35] 鲍艳宇. 四环素类抗生素在土壤中的环境行为及生态毒性研究[D]. 天津: 南开大学, 2008.
- Bao Y Y. Environmental behavior and eco-toxicity of tetracycline antibiotics in soils[D]. Tianjin: Nankai University, 2008.
- [36] Liu L, Liu Y H, Liu C X, *et al.* Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in *Phragmites australis* under hydroponic conditions[J]. Ecological Engineering, 2013, **53**: 138-143.
- [37] 张继旭, 申国明, 孔凡玉, 等. 四环素对烤烟生长发育及光合作用的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(1): 48-56.

- Zhang J X, Shen G M, Kong F Y, *et al.* Effect of tetracycline on the growth and photosynthesis of flue-cured tobacco[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(1): 48-56.
- [38] Opris O, Copaciu F, Soran M L, *et al.* Influence of nine antibiotics on key secondary metabolites and physiological characteristics in *Triticum aestivum*; leaf volatiles as a promising new tool to assess toxicity[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **87**: 70-79.
- [39] Aristilde L, Melis A, Sposito G. Inhibition of photosynthesis by a fluoroquinolone antibiotic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(4): 1444-1450.
- [40] Kasai K, Kanno T, Endo Y, *et al.* Guanosine tetra- and pentaphosphate synthase activity in chloroplasts of a higher plant; association with 70S ribosomes and inhibition by tetracycline[J]. *Nucleic Acids Research*, 2004, **32**(19): 5732-5741.
- [41] Ma T T, Zhou L Q, Chen L K, *et al.* Oxytetracycline toxicity and its effect on phytoremediation by *Sedum plumbizincicola* and *Medicago sativa* in metal-contaminated soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, **64**(42): 8045-8053.
- [42] Xie X J, Zhou Q X, Lin D S, *et al.* Toxic effect of tetracycline exposure on growth, antioxidative and genetic indices of wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18**(4): 566-575.
- [43] Gomes M P, Goncalves C A, De Brito J C M, *et al.* Ciprofloxacin induces oxidative stress in duckweed (*Lemna minor* L.): implications for energy metabolism and antibiotic-uptake ability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **328**: 140-149.
- [44] Dolliver H, Kumar K, Gupta S. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**(4): 1224-1230.
- [45] 迟莉琳, 王卫中, 徐卫红, 等. 四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 935-943.
- Chi S L, Wang W Z, Xu W H, *et al.* Effects of tetracycline antibiotics on growth and characteristics of enrichment and transformation in two vegetables [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 935-943.
- [46] Miller E L, Nason S L, Karthikeyan K G, *et al.* Root uptake of pharmaceuticals and personal care product ingredients [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(2): 525-541.
- [47] 刘娣. 土壤-蔬菜系统中四环素类抗生素迁移积累与污染的细胞诊断方法[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Liu D. Tetracycline transformation, accumulation and *in vitro* diagnosis model in soil-vegetable system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [48] Liu X J, Liang C Z, Liu X H, *et al.* Occurrence and human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in real agricultural systems with long-term reclaimed wastewater irrigation in Beijing, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110022.
- [49] Hanna N, Sun P, Sun Q, *et al.* Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China; its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. *Environment International*, 2018, **114**: 131-142.
- [50] Zhao X F, Yi X B, Wang X Q, *et al.* Highly efficient visible-light-induced photoactivity of carbonized polyimide aerogel for antibiotic degradation [J]. *Nanotechnology*, 2020, **31**(23), doi: 10.1088/1361-6528/ab7585.
- [51] Chen W R, Huang C H. Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with manganese oxide[J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(5): 1092-1100.
- [52] Han J C, Zhang C G, Cheng J, *et al.* Effects of biogas residues containing antibiotics on soil enzyme activity and lettuce growth [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6): 6116-6122.
- [53] Mancini A, Pucciarelli S. Antibiotic activity of the antioxidant drink effective microorganism-X (EM-X) extracts against common nosocomial pathogens: an *in vitro* study [J]. *Natural Product Research*, 2020, **34**(11): 1575-1580.
- [54] Su J Q, Wei B, Xu C Y, *et al.* Functional metagenomic characterization of antibiotic resistance genes in agricultural soils from China[J]. *Environment International*, 2014, **65**: 9-15.
- [55] Bloem E, Albiñá A, Elving J, *et al.* Contamination of organic nutrient sources with potentially toxic elements, antibiotics and pathogen microorganisms in relation to P fertilizer potential and treatment options for the production of sustainable fertilizers: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 225-242.
- [56] Schnappinger D, Hillen W. Tetracyclines: antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms [J]. *Archives of Microbiology*, 1996, **165**(6): 359-369.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polymers to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)