

邵义萍, 莫测辉, 吴小莲, 等. 2011. 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, 31(4): 839-845
Tai Y P, Mo C H, Wu X L, et al. 2011. Occurrence of quinolone antibiotics in soils from vegetable fields of Dongguan City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(4): 839-845

东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的污染特征研究

邵义萍^{1,2}, 莫测辉^{1,*}, 吴小莲¹, 李彦文¹, 王纪阳³, 苏青云³, 黄献培¹

1. 暨南大学环境工程系, 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632
2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650
3. 东莞市农产品质量安全监督检测所, 东莞 523086

收稿日期: 2010-09-11 修回日期: 2010-12-28 录用日期: 2010-12-29

摘要: 抗生素作为新兴环境污染物在区域农业土壤污染特征研究中鲜见报道. 本文利用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱分析方法, 调查了东莞市 18 个区镇 24 个代表性蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素 (QNs) 的含量与分布特征. 结果表明, 4 种喹诺酮类化合物的检出率均在 90% 以上, 以环丙沙星 (平均含量 $24.93 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和恩诺沙星 (平均含量 $19.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 为主, 总含量 (ΣQNs) 为 $0 \sim 554.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 主要在 $10 \sim 50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 $50.23 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同基地土壤中喹诺酮类化合物的含量和组成特征有明显差异, 主要包括恩诺沙星和环丙沙星两个化合物为主、环丙沙星单个化合物为主、诺氟沙星和环丙沙星两个化合物为主和洛美沙星单个化合物为主 4 种组成模式. 相同蔬菜基地不同土壤样品之间化合物的含量总体上差异不大, 但不同蔬菜品种或基因型土壤中化合物的含量及组成特征有一定差异. 研究结果显示, 东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素含量普遍较低, 但部分含量超过了抗生素生态毒害效应触发值 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

关键词: 区域农业; 蔬菜基地; 土壤; 污染; 监测; 喹诺酮类抗生素

文章编号: 0253-2468(2011)04-839-07 中图分类号: X53 文献标识码: A

Occurrence of quinolone antibiotics in soils from vegetable fields of Dongguan City

TAI Yiping^{1,2}, MO Cehui^{1,*}, WU Xiaolian¹, LI Yanwen¹, WANG Jiyang³, SU Qingyun³, HUANG Xianpei¹

1. Department of Engineering, Jinan University, Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510632
2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650
3. Dongguan Institute of Supervision and Testing for Agricultural Product Quality Safety, Dongguan 523086

Received 11 September 2010; received in revised form 28 December 2010; accepted 29 December 2010

Abstract: Although they are an emerging class of pollutants, antibiotics in regional agricultural soils are rarely studied. We investigated the concentration and distribution of four quinolone antibiotics (QNs) in the soils from 24 typical vegetable fields in 18 towns of Dongguan city using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The results showed that there were very high detection rates (above 90%) observed for four compounds, dominated by ciprofloxacin (CIP, average concentration of $24.93 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and enrofloxacin (ENR, average concentration of $19.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). The total concentrations of the four compounds ranged from 0 (below LOQ) to $554.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and focused between 10 and $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, with

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 30671208, 40773062); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (No. 21610410, 21609709); 广东省自然科学基金重点项目 (No. 07117909); 广东省科技计划项目 (No. 2005B20801002, 2006B20601003, 2010B020311006); 东莞市科技计划项目 (No. 2007108101110); 广东省高校高层次人才项目; 广州市科技计划项目 (No. 10A82070466)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 30671208, 40773062), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. 21610410, 21609709), the Key Project of Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 07117909), the Program of Guangdong Science and Technology Department (No. 2005B20801002, 2006B2060 1003, 2010B020311006), the Program of Dongguan Science & Technology Department (No. 2008108101110), the High-level Talents Program of Guangdong Universities and the Program of Guangzhou Science & Technology Department (No. 10A82070466)

作者简介: 邵义萍 (1983—), 女, E-mail: tyntyp@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: tchmo@jnu.edu.cn

Biography: TAI Yiping (1983—), female, E-mail: tyntyp@163.com; * Corresponding author, E-mail: tchmo@jnu.edu.cn

an average of $50.23 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The concentration and constituents of the quinolone compounds in the soils from different vegetable fields were various, consisting mainly of four models, i. e. the first model dominated by both ENR and CIP, the second model dominated by CIP alone, the third model dominated with both NOR and CIP, and the last model dominated with single LOM. However, the concentrations of QNs in different soil samples from the same vegetable fields were in general comparative. While the concentration and constitute of quinolone compounds in soils grown different variety or genotype of vegetable varied to some extent. It is therefore concluded that the concentrations of quinolone antibiotics in soils from vegetable fields of Dongguan city were generally lower, But some of them were above the trigger value of ecological risk ($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Keywords: regional agriculture; vegetable field; soils; pollution; monitoring; quinolone antibiotics

1 引言(Introduction)

喹诺酮类等抗生素被大量使用于人类医疗以及动物养殖中用以防病治病、提高饲料利用率和促进动物生长. 如德国作为饲料添加剂的抗生素年用量达 1179t (Kools *et al.*, 2008), 在我国更是高达 6000t (侯放亮, 2003). 抗生素使用后通常大部分以药物原形随粪尿排出 (Halling-Sørensen *et al.*, 1998). 其中人用抗生素汇集到污水处理厂中含量高达数十 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Lishman *et al.*, 2006), 且其去除率普遍不高 (Saioa *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2007; Peng *et al.*, 2006), 致使流域水体受到抗生素污染 (Xu *et al.*, 2007; Metcalfe *et al.*, 2003), 并通过农业灌溉进入土壤. 规模化养殖动物粪便也普遍富含抗生素, 甚至高达数十 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上 (Aust *et al.*, 2008; Martínez-Carballo *et al.*, 2007; Karıcı *et al.*, 2009; 胡献刚等, 2008), 并且广泛作为有机肥料用于农业生产, 特别是用在蔬菜和果树生产, 其输入量甚至不亚于农药 (Haller *et al.*, 2002). 因此, 不管是人用还是兽用抗生素, 均可能通过各种途径进入农业环境, 造成土壤抗生素污染 (Aust *et al.*, 2008; Martínez-Carballo *et al.*, 2007; Karıcı *et al.*, 2009; 李彦文等, 2009; Hamscher *et al.*, 2002), 并通过干扰土壤微生物的群落结构与功能 (Kong *et al.*, 2006; Thiele *et al.*, 2005) 而影响土壤肥力, 甚至被作物吸收累积 (Kong *et al.*, 2007; Redshawa *et al.*, 2008) 而危及农产品质量安全. 而且土壤抗生素污染还通过地表径流和淋滤作用进一步造成地表水、地下水抗生素污染 (Wu *et al.*, 2009; Arikana *et al.*, 2008; Weiss *et al.*, 2008), 并引发细菌耐药性 (Michal *et al.*, 2004), 严重威胁生命健康. 因此, 抗生素已成为新兴的重要环境有机污染物和近年来环境科学研究的国际热点, 但研究工作主要集中在水体污染及其生态效应方面 (Wu *et al.*, 2009; Arikana *et al.*, 2008; Weiss *et al.*, 2008; Wollenberger *et al.*, 2000), 而对于土壤污染及其生态效应的研究较少 (Aust *et al.*, 2008; Martínez-Carballo *et al.*, 2007; Karıcı

et al., 2009; 李彦文等, 2009; Hamscher *et al.*, 2002), 在我国还少见报道 (李彦文等, 2009; Kong *et al.*, 2006; 张慧敏等, 2008), 尤其是对于区域农业土壤中抗生素污染特征的研究鲜见报道 (李彦文等, 2009; 邵义萍等, 2010).

喹诺酮类是人畜共用抗生素, 广泛用于人类和动物的多种感染性疾病治疗等 (Hartmann *et al.*, 1998; Turiel *et al.*, 2006). 我国是抗生素生产与使用大国, 甚至普遍存在滥用抗生素现象. 珠三角地区城市污水、河水中喹诺酮类抗生素的含量较高 (Xu *et al.*, 2007; Peng *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2007), 甚至饮用水中也检出喹诺酮类抗生素 (Yi *et al.*, 2010). 含抗生素灌溉水可造成土壤污染, 与施用含抗生素的粪肥一样成为土壤中抗生素的重要来源 (胡献刚等, 2008; 邵义萍等, 2011). 东莞市是珠三角地区一个人口密集、工农业并重以及城市化与社会经济发展十分迅速的新兴城市, 以蔬菜生产为主. 为此, 本文选择东莞市蔬菜基地和人畜共用的喹诺酮类抗生素为研究对象, 调查了该地区蔬菜基地土壤中抗生素的含量水平与空间分布特征, 为控制抗生素污染与保障农产品安全提供科学依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 仪器与试剂

研究中所使用的主要仪器与试剂包括高效液相色谱仪 (Agilent1100), 电喷雾 (ESI) 离子源串联质谱仪 (AB4000QTRAP); 恒温震荡器 (SHZ-82); 超声波清洗器 (KQ-250E); 低速离心机 (KDC-1042); 固相萃取装置 (VisiprepTM-DL, Supelco); Oasis HLB 固相萃取柱 (3mL/60mg, Supelco); 数控恒温水浴 (KL512J).

喹诺酮类 (QNs) 抗生素 4 种化合物分别为诺氟沙星 (NOR)、环丙沙星 (CIP)、洛美沙星 (LOM)、恩诺沙星 (ENR). 标准品均产自德国 Ehrenstorfer GmbH 公司, 纯度大于 98%. 甲醇、乙腈均为色谱纯 (Sigma 公司), 其它化学试剂均为分析纯, 实验用水

为高纯水. 喹诺酮类化合物标准品母液配制: 准确称取 0.0100g 标准品溶于少量乙酸溶液, 用乙腈/水 (20/80, 体积比) 稀释定容至 100mL 配制成浓度为 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准品储备液, 在 4°C 下避光保存. 实验中各种浓度的标准品工作液均用乙腈/水 (20/80, 体积比) 按一定比例稀释得到. 校正曲线工作液浓度范围为 $0.001 \sim 0.5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. 50% 硝酸镁溶液: $50\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100mL 水, 可提前配制, 室温保存. 氨水溶液: 按 10mL 25% 氨水加入 100mL 水的比例配制, 现配现用.

2.2 样品采集与预处理

东莞市蔬菜生产基地主要由各农户生产经营, 以复合肥施用为主, 灌溉水有河水、水库水、井水和污水等. 根据基地类型 (普通蔬菜基地、无公害蔬菜基地)、规模大小、环境质量状况和蔬菜品种等因素, 选择东莞市 18 个区镇的 24 个代表性蔬菜基地, 分别采集表层土壤 (0~20cm) 1~5 个样品, 以全球定位系统定位. 根据环境监测要求, 多点位采集土壤组成混合样, 按四分法缩减, 共 37 个样品, 于室内风干粉碎过 60 目筛备测. 样品预处理方法参考文献 (邵义萍等, 2009; Turiel *et al.*, 2006) 进行改进. 准确称取 1.00g 土壤样品置于 10mL 离心管中, 加入 50% 硝酸镁-氨水溶液 (96/4, 体积比) 4mL, 振荡 5min, 超声提取 15min, 离心 ($4500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 8min, 收集上清液. 残渣再用上述方法反复提取 2 次. 合并上清液, 再过 HLB 固相萃取小柱 (先后过 6mL 甲醇和 6mL 水) 萃取富集. 用 6mL 水清洗小柱, 真空干燥 10min, 再用 3mL 1% 乙酸-乙腈洗脱小柱. 洗脱液在 40°C 水浴下用氮气吹至近干, 用乙腈-水 (20/80, 体积比) 定容至 1mL, 溶液过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜收集于样品瓶中待测.

2.3 LC-MS/MS 分析与质控

色谱条件: 色谱柱: Ailent Eclipse Plus C18 ($5\mu\text{m}, 2.1\text{mm} \times 150\text{mm}$); 柱温: 20°C ; 柱平衡时间 30min; 流动相: 水-乙腈 (80/20, 体积比; 含 1% 甲酸) 等度洗脱, 流速: $0.2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量: $5\mu\text{L}$. 质谱条件: 离子化模式: ESI(+); 雾化气: 60psi; 干燥气: 50psi; 气帘气: 20psi; 离子源电压: 5500V; 去溶剂温度: 600°C ; 碰撞气压水平: 高压. 4 种喹诺酮类抗生素 ($1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 LC-MS/MS 色谱图见图 1. 以 5.0、50.0 和 $500.0\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3 个加标浓度进行喹诺酮类化合物的回收率测定, 并根据 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准品工作液色谱峰的 10 倍信噪比 (S/N) 确定定量限, 结果见表 1. 为控制实验过程中人为污染, 保证操作过程准确, 每 10 个样品间隔设置空白样、样品平行样、样品加标样, 并且在进样过程中同时进固定浓度标样进行质量控制. 空白中均未检出 4 种喹诺酮类化合物, 平行样品测试结果标准偏差均 $< 8\%$.

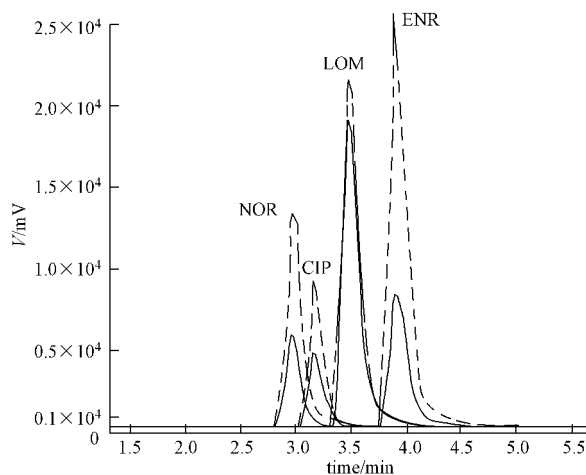


图 1 4 种喹诺酮类抗生素 ($1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 LC-MS/MS 色谱图

Fig. 1 LC-MS/MS chromatogram of four quinolone antibiotics ($1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

表 1 土壤中 4 种喹诺酮类抗生素的回收率、检测限与定量限

Table 1 Recovery, limit of detection, limit of quantification of quinolone antibiotics in soil

化合物	加标回收率			检测限 $I/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	定量限 $I/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
	$5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$50\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$500\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		
诺氟沙星	$63.6\% \pm 8.3\%$	$59.9\% \pm 7.8\%$	$54.8\% \pm 1.1\%$	0.09	0.31
环丙沙星	$56.8\% \pm 9.7\%$	$55.3\% \pm 3.9\%$	$60.8\% \pm 2.4\%$	0.20	0.67
洛美沙星	$61.9\% \pm 4.3\%$	$60.2\% \pm 3.0\%$	$72.7\% \pm 2.2\%$	0.04	0.12
恩诺沙星	$76.5\% \pm 3.1\%$	$64.9\% \pm 4.5\%$	$72.0\% \pm 1.4\%$	0.09	0.31

3 结果与分析(Results and discussions)

3.1 蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的含量特征

东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类化合物的含量特征见表 2. 4 种喹诺酮类化合物的总含量(Σ QNs) 在 0(低于定量限) \sim 554. 1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 50. 23 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 主要在 10 \sim 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间(占 57%), 低于 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和高于 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤样品分别占 27% 和 13% (图 2). 各化合物的检出率均在 90% 以上, 远高于澳大利亚施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的检出率(17%) (Martínez-Carballo *et al.*, 2007). 其中只有环丙沙星的检出率为 100%, 但最小值低于定量限. 各化合物含量低于定量限的土壤样品分别为诺氟沙星 5%、环丙沙星 16%、洛美沙星 19%、恩诺沙星 19%, 最高含量顺序为恩诺沙星(424. 4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 环丙沙星(296. 13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 诺氟沙星(21. 81 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 洛美沙星

(4. 02 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 平均含量顺序为环丙沙星(24. 93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 恩诺沙星(19. 85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 诺氟沙星(4. 80 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 洛美沙星(0. 67 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 因此, 绝大部分土壤样品以环丙沙星或(和) 恩诺沙星为主, 极少数以诺氟沙星或洛美沙星为主, 这与广东省规模化养猪场猪粪中喹诺酮类化合物的组成特征相近(邵义萍等, 2011), 可能暗示了土壤中抗生素的兽药来源或主要影响. 同时检出 4 个、3 个和 2 个化合物的土壤样品分别占 70%、14% 和 5%, 仅检出 1 个化合物的土壤样品占 8%, 4 个化合物均低于定量限的土壤样品占 3%, 可见大部分土壤样品能同时检出 4 种喹诺酮类化合物. 但各化合物的含量主要在 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下, 分别占样品数的 89% (诺氟沙星)、51% (环丙沙星)、100% (洛美沙星) 和 78% (恩诺沙星). 含量大于 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的有环丙沙星(13%) 和恩诺沙星(8%), 而且两者分别有 5% 和 3% 的样品含量在 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上(图 3).

表 2 东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的含量特征

Table 2 Concentrations of quinolone antibiotics in vegetable field soils of Dongguan city

化合物	统计值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				检出率
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	
诺氟沙星	21. 81	ND	4. 80	5. 1	95%
环丙沙星	296. 13	NQ	24. 93	63. 5	100%
洛美沙星	4. 02	ND	0. 67	0. 9	92%
恩诺沙星	424. 40	ND	19. 85	87. 7	97%
Σ QNs	554. 10	0	50. 23	125. 6	100%

注: ND-低于检测限, NQ-低于定量限, 均按 0 参与统计.

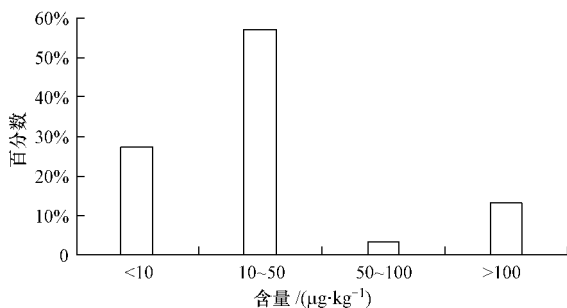


图 2 土壤中喹诺酮类抗生素总含量分布特征

Fig. 2 Total content distribution of quinolones in soil

目前关于区域土壤中喹诺酮类抗生素含量特征的研究还鲜见报道, 仅有少数局部施用粪肥或城市污泥作为有机肥的土壤中喹诺酮类抗生素污染特征报道. 土耳其施用粪肥(6 个月后) 土壤中恩诺沙星的含量在 20 \sim 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间(Karci *et al.*, 2009); 澳大利亚施用粪肥(1 \sim 2 个月后) 土壤中恩

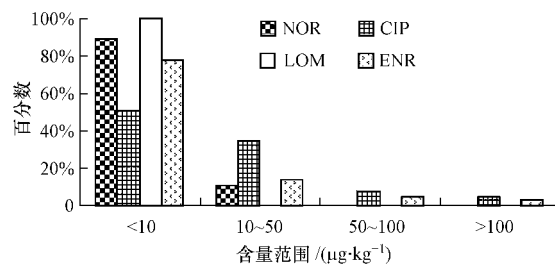


图 3 土壤中单个喹诺酮类化合物含量分布特征

Fig. 3 Content distribution of quinolone compounds in soil

诺沙星和环丙沙星的含量分别为 370 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 450 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Martínez-Carballo *et al.*, 2007); 瑞士施用城市污泥(8 \sim 21 个月后) 土壤中诺氟沙星和环丙沙星的含量分别为 270 \sim 320 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 270 \sim 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Golet *et al.*, 2002); 我国南方某养猪场中施用粪肥菜地土壤中恩诺沙星和环丙沙星的含量分别为 140. 7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 75. 6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (马驿等,

2007), 而某长期施用粪肥的无公害蔬菜生产基地土壤中 4 种喹诺酮类化合物的含量均低于 $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (邵义萍等, 2010). 可见, 东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的含量相对而言普遍较低, 但是各化合物的检出率均很高, 而且有的蔬菜基地土壤中环丙沙星和恩诺沙星的含量高于兽药国际协调委员会 (VICH) 筹划指导委员会提出的抗生素生态毒害效应触发值 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Karcı *et al.*, 2009), 对土壤生物群落结构与功能构成潜在威胁, 同时可能导致细菌耐药性问题, 因此需要进一步研究与控制.

3.2 不同区镇蔬菜基地土壤中喹诺酮类化合物的空间分布特征

不同蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的含量有明显的空间分布差异 (图 4), 与各蔬菜基地生产条件 (施肥、灌溉、蔬菜品种、轮作等)、周围环境状况等不同有关, 如同处麻涌镇的两个蔬菜基地之间和谢岗镇的两个蔬菜基地之间, 土壤中喹诺酮类化合物含量均相差很大. 共有 4 个蔬菜基地 (17%) 土壤中喹诺酮类化合物的总含量 (ΣQN s) 在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上, 主要受污水灌溉或污染河水灌溉的

影响, 其中有 2 个基地土壤中单个化合物 (环丙沙星、恩诺沙星) 的含量大于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 其余蔬菜基地均低于 $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且大部分 (63%) 低于 $30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 4), 以水库水、井水灌溉的蔬菜基地均较低. 各蔬菜基地土壤中喹诺酮类化合物的含量与组成特征主要存在 4 种模式, 一是以恩诺沙星和环丙沙星两个化合物为主, 如企石镇蔬菜基地; 二是以环丙沙星单个化合物为主, 如麻涌镇蔬菜基地; 三是以诺氟沙星和环丙沙星两个化合物为主, 如东城区蔬菜基地; 四是以洛美沙星单个化合物为主, 如高埗镇蔬菜基地 (图 4). 绝大部分 (84%) 蔬菜基地土壤中 4 种喹诺酮类化合物均同时被检出. 同一蔬菜基地不同土壤样品之间喹诺酮类化合物的含量总体上差异不大, 可能与同一蔬菜基地通常使用相同来源的灌溉水有关. 但少数蔬菜基地不同土壤样品之间含量差异较大, 可能与各农户采用的生产条件 (施肥、蔬菜品种、轮作等) 不同有关. 不同生产条件会造成土壤中抗生素降解性、迁移性等环境行为的不同 (Blackwell *et al.*, 2009), 从而可能导致其含量与组成特征的差异.

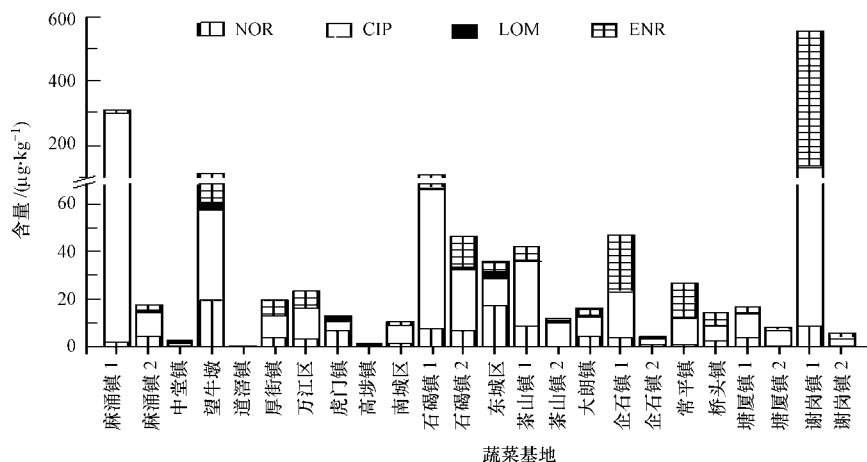


图 4 东莞市不同区镇蔬菜基地土壤中喹诺酮类化合物的含量与组成特征

Fig. 4 Contents and constituents of quinolone compounds in various vegetable field soils of Dongguan city

3.3 不同品种蔬菜土壤中喹诺酮类抗生素的含量与组成特征

同一蔬菜基地不同蔬菜品种土壤中喹诺酮类抗生素的含量及组成特征也有一定差异 (图 5). 道滘镇蔬菜基地大叶通菜土壤中喹诺酮类化合物低于检测限或定量限, 其余蔬菜品种土壤中喹诺酮类化合物的总含量 ΣQN s ($0.56 \sim 0.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 虽然相差不大, 但红苋菜土壤中包括诺氟沙星和洛美沙

星, 其它只有诺氟沙星; 万江区蔬菜基地不同蔬菜土壤中喹诺酮类化合物的总含量 ΣQN s ($17.99 \sim 31.56 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 差异较大, 但化合物的组成特征相似, 即均以环丙沙星为主, 其次是诺氟沙星和恩诺沙星, 且两者含量相当, 而洛美沙星的含量均很低. 不同蔬菜品种或基因型的根际微生态与根际土壤中污染物降解的不同 (Cai *et al.*, 2008), 以及不同蔬菜品种或基因型对土壤中污染物吸收累积的不

同(Cai *et al.*, 2008),可能导致不同蔬菜品种土壤中喹诺酮类抗生素的含量及组成特征的差异.如不同品种(基因型)通菜对土壤中邻苯二甲酸酯的吸收和降解存在显著差异(Cai *et al.*, 2008).

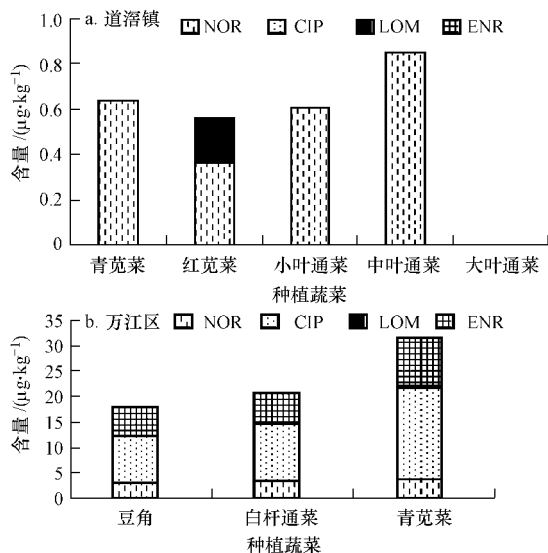


图5 种植不同蔬菜土壤中喹诺酮类化合物的含量与组成特征

Fig. 5 Contents and constituents of quinolones in soils grown different vegetables within the same field

4 结论(Conclusions)

1) 东莞市蔬菜基地土壤中4种喹诺酮类化合物的检出率均在90%以上,总含量主要在 $10 \sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,以环丙沙星(平均 $24.93 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)和恩诺沙星(平均 $19.85 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)为主.

2) 不同蔬菜基地之间化合物的含量和组成特征有明显的空间分布差异,主要包括恩诺沙星和环丙沙星两个化合物为主、环丙沙星单个化合物为主、诺氟沙星和环丙沙星两个化合物为主和洛美沙星单个化合物为主4种组成模式.

3) 相同蔬菜基地土壤样品之间化合物的含量总体上差异不明显,但不同蔬菜品种或基因型土壤中化合物的含量及组成特征有一定差异. 4) 总体上,东莞市蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的含量普遍较低,但部分含量超过了抗生素生态毒害效应触发值($100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

责任作者简介: 莫测辉(1965—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事土壤有机污染与修复、土壤有机污染与农产品安全等研究工作. E-mail: tchmo@jnu.edu.cn.

参考文献(References):

- Arikana O A, Rice C, Codling E. 2008. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed [J]. *Desalination*, 226: 121-133
- Aust M O, Godlinski F, Travis G R, *et al.* 2008. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle [J]. *Environmental Pollution*, 156: 1243-1251
- Blackwell P A, Kay P, Ashauer R, *et al.* 2009. Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils [J]. *Chemosphere*, 75: 13-19
- Cai Q Y, Mo C H, Zeng Q Y, *et al.* 2008. Potential of *Ipomoea aquatica* cultivars in phytoremediation of soils contaminated with di-n-butyl phthalate [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 62: 205-211
- Golet E M, Strehler A, Alder A C, *et al.* 2002. Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction [J]. *Analytical Chemistry*, 74: 5455-5462
- Haller M Y, Muller S R, Mc Ardell C S, *et al.* 2002. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 952: 111-120
- Halling-Sørensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review [J]. *Chemosphere*, 36(2): 357-393
- Hamscher G, Szecseny S, Hoper H, *et al.* 2002. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 74(7): 1509-1518
- Hartmann A, Alder A C, Koller T, *et al.* 1998. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of human genotoxicity in native hospital wastewater [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17: 377-382
- 侯放亮. 2003. 饲料添加剂应用大全 [M]. 北京: 中国农业出版社. 1-45
- Hou F L. 2003. A Complete Guide to Application of Feed Additives [M]. Beijing: China Agricultural Publishing House. 1-45 (in Chinese)
- 胡献刚, 罗义, 周启星, 等. 2008. 固相萃取-高效液相色谱法测定畜牧粪便中13种抗生素药物残留 [J]. *分析化学*, 36(9): 1162-1166
- Hu X G, Luo Y, Zhou Q X, *et al.* 2008. Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Chinese J Anal Chem*, 36(9): 1162-1166 (in Chinese)
- Karci A, Balcioğlu I A. 2009. Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey [J]. *Science of the Total Environment*, 407: 4652-4664
- Kong W D, Zhu Y G, Fu B J, *et al.* 2006. The veterinary antibiotic oxytetracycline and Cu influence functional diversity of the soil

- microbial community [J]. *Environmental Pollution*, 143: 129-137
- Kong W D, Zhu Y G, Liang Y C, *et al.* 2007. Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalfa (*Medicago sativa* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 147: 187-193
- Kools S A E, Moltmann J F, Knacker T. 2008. Estimating the use of veterinary medicines in the European union [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50: 59-65
- 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 2009. 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*, 30(6): 1762-1766
- Li Y W, Mo C H, Zhao N, *et al.* 2009. Investigation of sulfonamides and tetracyclines antibiotics in soils from various vegetable fields [J]. *Environmental Science*, 30(6): 1762-1766 (in Chinese)
- Lishman L, Smyth S A, Sarafin K, *et al.* 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada [J]. *Sci Total Environ*, 367: 544-558
- 马骅, 陈杖榴. 2007. 猪场及其周围环境中恩诺沙星残留的检测 [J]. *中国兽医医药杂志*, (6): 11-16
- Ma Y, Chen Z L. 2007. Measurement of Enrofloxacin remained in hog farms and their circumference [J]. *Journal of Traditional Chinese Veterinary Medicine*, (6): 11-16 (in Chinese)
- Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Scharf S, *et al.* 2007. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria [J]. *Environmental Pollution*, 148: 570-579
- Metcalfe C D, Miao X S, Koenig B G, *et al.* 2003. Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower great lakes, Canada [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(12): 2881-2889
- Michal R, Pedro J, Alvarez J. 2004. Amplification and attenuation of tetracycline resistance in soil bacteria: quifer column experiments [J]. *Water Research*, 38: 3705-3712
- Peng X Z, Wang Z D, Kuang W X, *et al.* 2006. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China [J]. *Sci Total Environ*, 371: 314-322
- Redshawa C H, Wootton V G, Rowland S J. 2008. Uptake of the pharmaceutical fluoxetine hydrochloride from growth medium by Brassicaceae [J]. *Phytochemistry*, 69: 2510-2516
- Saioa Z, Lennart M, Lennart M. 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden [J]. *Sci Total Environ*, 407: 2760-2770
- 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 2009. 固相萃取-高效液相色谱-荧光检测土壤中喹诺酮类抗生素 [J]. *分析化学*, 37(12): 1733-1737
- Tai Y P, Mo C H, Li Y W, *et al.* 2009. Determination of quinolones in soils using solid-phase extraction and HPLC-FLD [J]. *Chinese J Anal Chem*, 37(12): 1733-1737 (in Chinese)
- 邵义萍, 罗晓栋, 莫测辉, 等. 2011. 广东省畜牧粪便中喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量与分布特征研究 [J]. *环境科学*, 32(4): 278-283
- Tai Y P, Luo X D, Mo C H, *et al.* 2011. Preliminary investigation of quinolone and sulfonamide antibiotics in feces from large-scale swine and cattle feeding operations of Guangdong province [J]. *Environmental Science*, 32(4): 278-283 (in Chinese)
- 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 2010. 长期施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的含量 [J]. *中国环境科学*, 30(6): 328-332
- Tai Y P, Mo C H, Li Y W, *et al.* 2010. Concentration and distribution of quinolone antibiotics in soil chronically fertilized with manures [J]. *China Environmental Science*, 30(6): 328-332 (in Chinese)
- Thiele S, Beck I C. 2005. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass [J]. *Chemosphere*, 59(4): 457-465
- Turiel E, Martín-Esteban A, Tadeo J L. 2006. Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV [J]. *Analytica Chimica Acta*, 562(1): 30-35
- Weiss K, Schüssler W, Porzelt M. 2008. Sulfamethazine and flubendazole in seepage water after the sprinkling of manured areas [J]. *Chemosphere*, 72: 1292-1297
- Wollenberger L, Halling-Sørensen B, Kusk K O. 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna* [J]. *Chemosphere*, 40(7): 723-730
- Wu C X, Witter J D, Sponberg A L, *et al.* 2009. Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin [J]. *Water Research*, 43: 3407-3416
- Xu W H, Zhang G, Li X D, *et al.* 2007. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China [J]. *Water Research*, 41: 4526-4534
- Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* 2007. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 145: 672-679
- Yi R H, Wang Q J, Mo C H, *et al.* 2010. Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao [J]. *Environmental Pollution*, 158(7): 2350-2358
- 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 2008. 华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*, 24(3): 69-73
- Zhang H M, Zhang M K, Gu G P. 2008. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from North Zhejiang Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 24(3): 69-73 (in Chinese)