

跬步集

第四期 2015年4月

我们以积极的态度
选择自己的奔跑舞台.....



中国科学院广州地球化学研究所
有机地球化学国家重点实验室
张干研究组内部月刊

目录

3/我和印度洋的第一次亲密接触	刘 昕
8/多氯联苯微生物降解研究	江龙飞
12/土壤微生物生态多样性分布研究进展	孙迎韬
15/水溶性有机碳的分离与制备	莫杨之
19/手性多氯联苯的文献综述（一）	王少锐
23/碳同位素自然丰度分析在自然生态系统微环境动态研究中的应用	姜懿珊
28/北江全河段流域抗生素污染特征水平和来源初探	蒋昊余

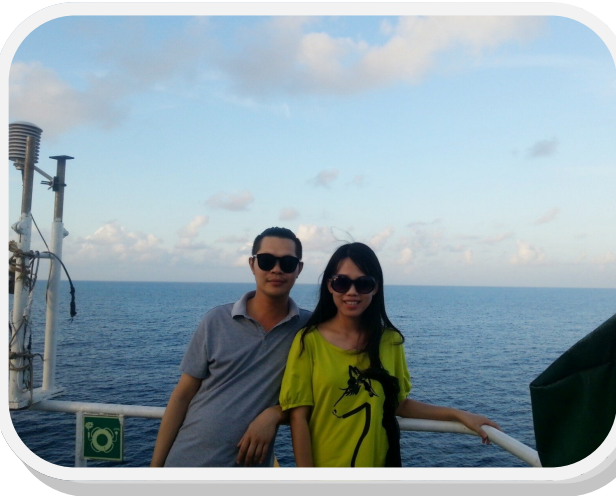


我和印度洋的第一次亲密接触

刘昕

当初听说有机会出海考察，目的地是斯里兰卡，心里就痒痒的。这机会可是难得，虽然有些许担忧，但无论如何都想和印度洋来一次亲密接触啊。于是在办理好所有手续，简单备船后，终于在2015年3月8日，我登上了基金委赴东印度洋共享航次“实验1号”。这是一艘3061吨位的双体船，海上航行相对稳定，再加上春季航次风浪不大，应该会是一次相对舒适的出行。船上伙食不错，一天四餐，中晚餐3荤2素并配有汤和水果，宵夜常为清水挂面或广式煲粥，如果吃不习惯，你大可以开个小灶，甚至叫上一帮朋友，打个边炉。船上24小时有热水供应，随时可以冲凉洗衣。另配有实验室、会议室甚至KTV，基本满足大家所需。

R是我在船上见到的第一个人，来自广东湛江，许多船员来自湛江，多半是熟悉海洋又吃苦耐劳的缘故。他看起来酷酷的，留一小辫，穿一橙色连体工作服，操一口不太标准的普通话，人却极为热情，主动帮大家搬运行李、固定仪器。R干起活来



（我和R）

细致有条理，解决问题不紧不慢。大家亲切地称他为教授，他的确是个好学的人，剪得了头发，钓得了鱼，还是个砍价能手。



Q皮肤白皙，微胖，贵州贵阳人，也是我的室友之一。我和她的见面极为自然，简单介绍彼此后，便一边聊着天一边收拾着行李，仿佛回到大学新生入学第一天。

在之后的30多天里，我们形影不离。南海所的博士生X和船员三副D也和我们志趣相投，相聊甚欢，吃喝玩乐小分队就这样诞生了。

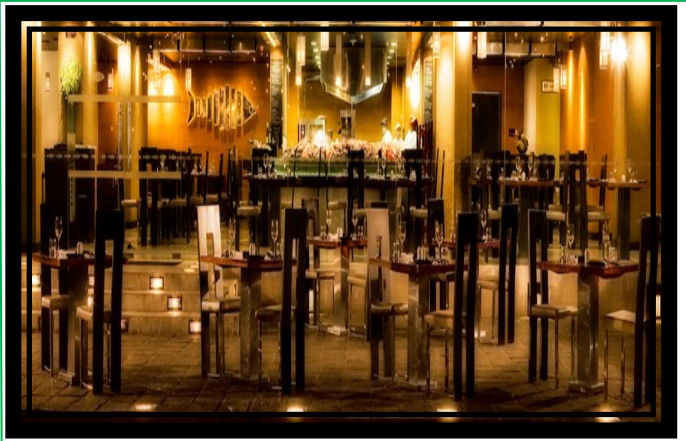
印象深刻的是，抵达Colombo Port的第一天，我们没有跟随大班人马去往附近的免税店，而是偷偷溜出了码头，游荡在喧闹的科伦坡大街上。科伦坡的街道并不宽敞，双行道，极少的交通指示灯，满街的三轮摩托和低飞的乌鸦。那天下着大雨，来往的车辆溅起道路的积水，弄湿了我们的双脚。我们快乐地走着，紧盯着街道两边的建筑和过往的人流，像是发现新大陆一样异常欣喜。然后走进了一家购物场所，大多数商铺却已关门。橱窗里满是宝石和红茶，一个还未打烊的商铺老板用中文向我们吆喝道红宝石、蓝宝石（起初还以为他在喊我们博士呢）。

在陌生的街道漫无目的地走，和陌生人的简单交谈，让我极为享受，X也一样，Q却有些抱怨，她是不喜欢走路的。我们去People's bank换了钱，向警察问了路，竟误打误撞进了科伦



坡最高档的酒店之一 Cinnamon Hoel。

酒店负一层散落着高级餐厅和Bar，因为下雨，许多餐厅空无一人，这时的 Lagoon 显得十分惹眼。这是一家海鲜餐厅，只接受预约，几番沟通，终于同意为我们安排一中间不



靠窗的4人桌，用餐时间仅有1小时，同行的男士还必须裹上花色长布，遮住露在外面的小腿。点餐过程并不顺利，没有做足功课，看到满是英文没有图片的海鲜菜单，有点头大。好不容易，点了3份头盘，1份海鲜主盘，1份炒饭，3杯纯净水，花费13,000多卢比。好在服务周到，酱汁浓郁，配上新鲜龙虾，口感极佳。我们几个吃货，自然是没有满足的，但考虑到价格颇贵，最终还是忍住了。出餐厅天已黑，雨已停，Bar已然热闹起来。我和小伙伴们这回有了经验，和三轮车司机事先谈好价格，从 Gate 2 入港口，回到了“实验1号”，开始和身边的朋友津津乐道这次意外之旅。





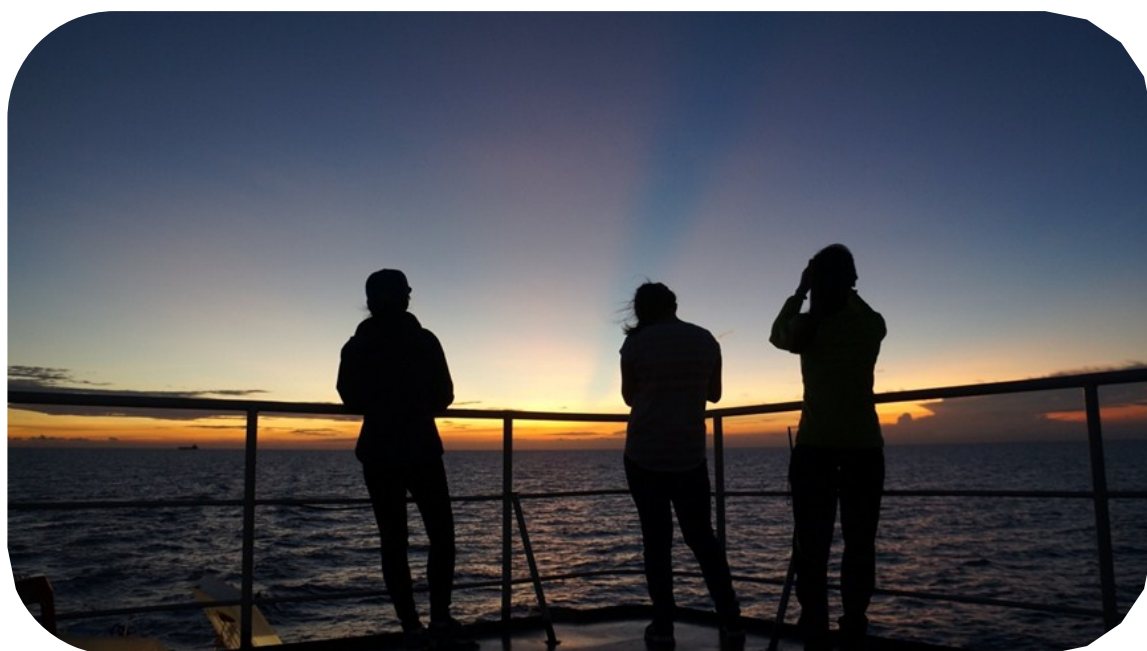
这次出海的人数是远低于计划上报人数的，这和高校学生签证申请失败有关。但出海任务大体不变，要在位于印度洋明达威海峡西南面外海海域3条断面上作业，即苏门答腊岛外海与海岸线平行东南 - 西北走向在南北半球1条断面、中东印度洋南北方向80°E 1条断面、赤道断面1条，主要观测项目包括海面气象，海水地质观测和生物拖网。简单点说，船舶走航期间得有人定时投放GPS探空气球、XBT（抛弃式探水温度计）和XCTD（抛弃式电导深水温度计），作站期间得有人开动绞车放置CTD并采集海水、生物和沉积样品。再换句话说，船上所有科考人员都得参与作业，即使作业内容和你毫无相关。3班倒的排班，每6小时一班，一班5到6人。这是件好事，因为有事可做，有所期待。

Q是个细心的人，能迅速准备好所需实验材料，麻利地采回所有样品并迅速做完预处理，她会在每一次的操作中找出可改善的部分，做到更快更好。X聪明伶俐，应变迅速，我也总是被他嘲笑。作站期间，我们默契配合，X开绞车，我和Q采集海水，D将样品提回实验室开始分样，样品瓶早已润洗完毕贴好标签，我测pH，Q测溶解氧和滤水，X开完绞车后负责记录实验数据，D看着时间差不多，又回去开船啦。D绝对的复合型人才，会采样做实验，还会开船。

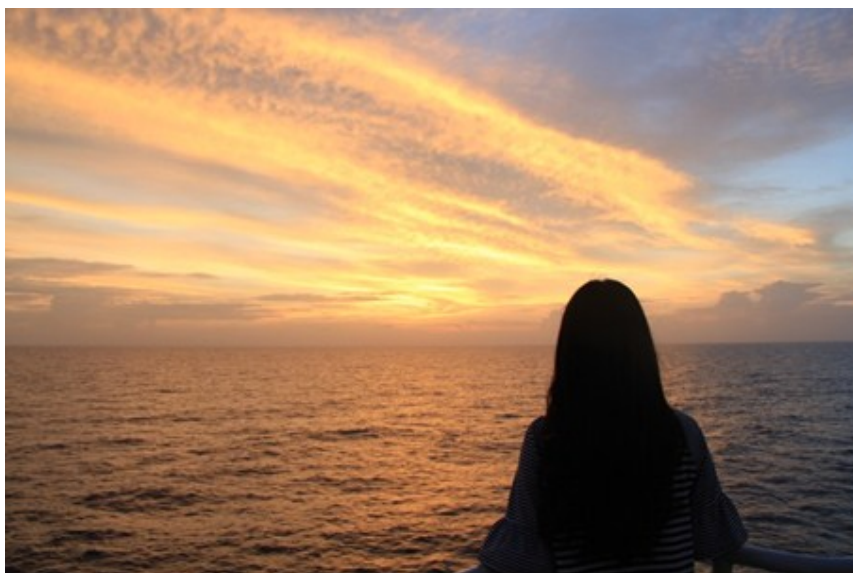


配合
默契的
我们

海上的日子很规律，常常忘了时间。海上的睡眠很浅，容易发梦，梦里有船，我们会靠岸，我在不同时空里乱窜。看日出日落，看满天繁星是常有的事。我们在穿越巽他海峡之前，由于担心海盗来袭，成立了防海盗巡逻小组，晚上值班，白天休息。我们就这样躺在甲板上，面对着银河星斗，听着海水碰撞船体的声音，聊天许愿。那天是值早班，我们聚集在船尾，静静地旁观着大自然在新旧两个世界间进行着的壮丽无比的转换。早上5点过后，天空依旧黑暗，大概过了十来分钟，天边开始出现一丝微红，我们赶紧拿出相机，选好位置，希望抓住这一轮红日从海上腾跃而起的壮景。天边愈加红了，日头依旧不见，是云彩遮住了它的脸庞，待我们完全看清，早已超出海平面了。不过，金色朝霞照亮蓝天碧海的那一刻已将我美晕。有人将日出过程比成生命的孕育过程，想想很是贴切。



一起看日出的日子



我常常独自站在船头，耳塞里依旧循环播放着James Blunt的《Back to Bedlam》专辑，望着平静如湖面的印度洋，追着近在咫尺而远在天涯的日落和白云，任凭海风吹乱我的头发，不去思考，感受着自然的宁静。

多氯联苯微生物降解研究

江龙飞

多氯联苯是一种十分稳定的氯代环状化合物，由于其具有良好的隔热性能并且不易燃烧，被广泛用作散热剂、阻燃剂。虽然多氯联苯已被禁用，但是其化学稳定的特性使得世界上很多地区的污染依旧严重。相较于化学物理方法，生物降解更为彻底，更为经济(Uhlik et al., 2009)，吸引了越来越多科研工作者的注意。



经过研究发现，多氯联苯可以被白腐真菌、细菌和酵母等微生物降解(Sasek et al., 1993)。多年的研究筛选出了大量的功能菌，*Sphingomonas aromaticivorans* F199, *Comamonas testosteroni*, *Alcaligenes eutrophus* H850, *Rhodococcus globurulus* P6 (Barton and Crawford, 1988; Bopp,

1986; Joshi and Walia, 1995; Romine et al., 1999) 等菌株均被发现具有 PCBs 降解功能。

在微生物降解过程中，至少有四种关键的酶起着作用：联苯双加氧酶、二氢二醇脱氢酶、2,3-二羟基联苯双加氧酶和 2-羟基-6-酮基-6 苯基-2,4-二烯酸水解酶(Hayase et al.,

1990)。Hayase 从分离得到的 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* KF707 和 *Pseudomonas paucimobilis* Q1 菌株中克隆得到了相应的关键酶 (Furukawa and Miyazaki, 1986; Taira et al., 1988)，并与其他降解微生物功能基因的比较，发现 PCBs 降解菌主要分为三个大类：第一类与菌株 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* KF707 具有极为相似的 *bph* 操纵子；第二类与 KF707 同源，但是其限制性酶切图谱不同；第三类与 *Pseudomonas*

paucimobilis Q1 相似，与 KF707 在基因型和蛋白序列上均不具有同源性 (Hayase et al., 1990)。

随着研究的深入，微生物在降解过程中与植物的相互关系受到了重视。人们将植物对根际微生物降解功能的影响大致分为以下几种情况：植物的次级代谢产物诱导了微生物降解功能基因的表达 (Singer et al., 2003)；为微生物代谢提供足够的营养条件，如糖，氨基酸，有机酸等 (Jordahl et al., 1997)，研究发现，植物产生的类黄酮，香豆素等化合物可以促进 PCBs 降解功能微生物的生长，水杨酸可以作为碳源培养 PCBs 降解菌 (Singer et al., 2000)；提高土壤中的含氧量，改变土壤颗粒等等。Leigh et al. 通过调查成熟树木根部土著 PCBs 降解微生物的丰度、降解效率，发现植物对微生物降解影响具有种的特异性 (Leigh et al., 2006)。

目前，人们对 PCBs 的微生物降解方式和途径有了相当的了解。为了更好的了解 PCBs 降解过程，挖掘新的微生物资源，找到新的高效率降解菌，人们试图通过新技术研究未被培养的 PCBs 降解微生物。原位荧光杂交、同位素阵列、纳米磁性颗粒材料等新技术被不断开发出来，以期研究环境中未培养微生物的功能。但这些方法都难以直接将微生物与功能联系起来，稳定性同位素探针法解决了这一难题。随着该技术的应用，越来越多具有 PCBs 降解能力的未培养微生物被发现：*Achromobacter* spp., *Variovorax* spp., *Methylovorus* spp (Uhlik et al., 2009)。Sul et al. 甚至获得了含有 PCBs 降解关键基因的质粒，长约 31.8 kb (Sul et al., 2009)。相信随着技术的进步，PCBs 降解修复问题终将解决。

References :

- Barton, M.R., Crawford, R.L., 1988. Novel Biotransformations of 4-Chlorobiphenyl by a *Pseudomonas* Sp. *Appl Environ Microb* 54, 594-595.
- Bopp, L.H., 1986. Degradation of Highly Chlorinated Pcb's by *Pseudomonas* Strain Lb400. *J Ind Microbiol* 1, 23-29.
- Furukawa, K., Miyazaki, T., 1986. Cloning of a Gene-Cluster Encoding Biphenyl and Chlorobiphenyl Degradation in *Pseudomonas-Pseudoalcaligenes*. *J Bacteriol* 166, 392-398.
- Hayase, N., Taira, K., Furukawa, K., 1990. *Pseudomonas-putida* Kf715 Bphabed Operon Encoding Biphenyl and Polychlorinated Biphenyl Degradation - Cloning, Analysis, and Expression in Soil Bacteria. *J Bacteriol* 172, 1160-1164.
- Jordahl, J.L., Foster, L., Schnoor, J.L., Alvarez, P.J.J., 1997. Effect of hybrid poplar trees on microbial populations important to hazardous waste bioremediation. *Environ Toxicol Chem* 16, 1318-1321.
- Joshi, B., Walia, S., 1995. Characterization by Arbitrary Primer Polymerase Chain-Reaction of Polychlorinated Biphenyl (Pcb)-Degrading Strains of *Comamonas-testosteroni* Isolated from Pcb-Contaminated Soil. *Can J Microbiol* 41, 612-619.
- Leigh, M.B., Prouzova, P., Mackova, M., Macek, T., Nagle, D.P., Fletcher, J.S., 2006. Polychlorinated biphenyl (PCB)-degrading bacteria associated with trees in a PCB-contaminated site. *Appl Environ Microb* 72, 2331-2342.
- Romine, M.F., Stillwell, L.C., Wong, K.K., Thurston, S.J., Sisk, E.C., Sensen, C., Gaasterland, T., Fredrickson, J.K., Saffer, J.D., 1999. Complete sequence of a 184-kilobase catabolic plasmid from *Sphingomonas aromaticivorans* F199. *J Bacteriol* 181, 1585-1602.
- Sasek, V., Volfova, O., Erbanova, P., Vyas, B.R.M., Matucha, M., 1993. Degradation of Pcb's by White-Rot Fungi, Methylophilic and Hydrocarbon Utilizing Yeasts and Bacteria. *Biotechnol Lett* 15, 521-526.
- Singer, A.C., Crowley, D.E., Thompson, I.P., 2003. Secondary plant metabolites in phytoremediation and biotransformation. *Trends Biotechnol* 21, 123-130.
- Singer, A.C., Gilbert, E.S., Luepromchai, E., Crowley, D.E., 2000. Bioremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil using carvone and surfactant-grown bacteria. *Appl Microbiol Biot* 54, 838-843.

Sul, W.J., Park, J., Quensen, J.F., Rodrigues, J.L.M., Seliger, L., Tsoi, T.V., Zylstra, G.J., Tiedje, J.M., 2009. DNA-Stable Isotope Probing Integrated with Metagenomics for Retrieval of Biphenyl Dioxygenase Genes from Polychlorinated Biphenyl-Contaminated River Sediment. *Appl Environ Microb* 75, 5501-5506.

Taira, K., Hayase, N., Arimura, N., Yamashita, S., Miyazaki, T., Furukawa, K., 1988. Cloning and Nucleotide-Sequence of the 2,3-Dihydroxybiphenyl Dioxygenase Gene from the Pcb-Degrading Strain of *Pseudomonas-Paucimobilis* Q1. *Biochemistry-Us* 27, 3990-3996.

Uhlik, O., Jecna, K., Mackova, M., Vlcek, C., Hroudova, M., Demnerova, K., Paces, V., Macek, T., 2009. Biphenyl-Metabolizing Bacteria in the Rhizosphere of Horseradish and Bulk Soil Contaminated by Polychlorinated Biphenyls as Revealed by Stable Isotope Probing. *Appl Environ Microb* 75, 6471-6477.



土壤微生物生态多样性分布研究进展

孙迎楠

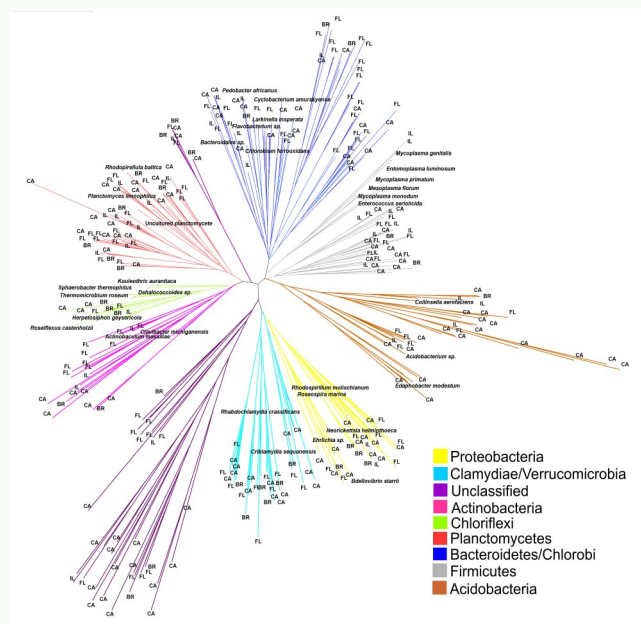
土壤微生物时空分布研究进展。微生物多样性的时空分布是近年来微生物生态学的研究重点。Baas-Becking(1934)最早认为环境因子决定微生物群落分布,即微生物空间分布模型主要是由环境异质(environmental heterogeneity)造成的,而非扩散限制(dispersal limitation)。最新研究表明,土壤微生物群落结构多样性随生境而呈现一定并非完全随机的分布格局(Green et al., 2008; Ramette and Tiedje, 2007)。其中,环境差异和地理隔离是影响微生物多样性分布格局的两个主要因素(Martiny et al., 2006)。地理隔离对植物和动物的分布起决定作用,但其对土壤微生物是否具有相同的影响,目前对此研究较少且观点不一(Green and Bohannan, 2006)。目前的研究关于微生物生物地理分布提出更为复杂的模型。有研究提出不同尺度(几米到几千米)微生物分布具有区域特异性(Cho and Kim, 2000; Franklin and Mills, 2003; Martiny et al., 2006)。

环境因子。大量学者开始评估环境因子对细菌群落扩散限制的重要性,研究发现,环境因子

显著影响细菌的群落结构(Angel et al., 2010; Horner-Devine et al., 2004),其中 pH 对局部、区域以及大陆尺度细菌群落空间变异具有较大影响(Lauber et al., 2009; Rousk et al., 2010; Tripathi et al., 2012)。Tripathi(2014)等利用高通量测序技术研究马来西亚热带雨林空间距离和环境因素对土壤微生物结构和群落多样性影响,其结果表明与空间距离相比,环境因素对土壤微生物结构和多样性变异起决定性作用。其中环境因素中 pH 对其影响最显著,其次是总氮和海拔。Singh 等(2013)研究云南三座山(哀牢山、中甸山、西双版纳)的 8 个森林保护区环境因子对表层土壤细菌群落结构多样性影响,测试土壤 pH、有机质、TC、TN、TP、交换态 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} (每个样品指标重复三次),结果表明海拔、C/N 比、交换态 K^{+} 、 Ca^{2+} 对土壤细菌群落结构多样性影响较大。

微生物生态网络构建研究进展。基于相关性的网络分析和网络思路已经广泛应用于各个领域,用于研究复杂系统中单个实体的相互关

系(Proulx et al., 2005)。相对于动植物生态网络的研究历史，微生物群落的生态网络研究史较短，近年来正成为微生物生态学研究的一个热点问题(Chaffron et al., 2010; Faust and Raes, 2012)。构建微生物网络模型就是将模型代表的复杂系统简单化。目前构建的模型用于预测的主要有以下三大类：基于功能模型 (Function-based models)，包括功能模型、多样性模型和异构网络模型；生物气候模型 (Bioclimatic models)，包括逻辑回归、分类回归树和神经网络；基于个体模型 (Individual-based models)。



微生物群落个体在生态网络中分工协作，又互相竞争，维持生态系统的结构和功能的稳定(Zhou et al., 2010)。探究微生物群落的生态网络有助于人类了解微生物在生态系统中的角色和功能，同时有助于我们了解微生物组成结构随环

境变化的动态响应及潜在机制(Chaffron et al., 2010; Zhou et al., 2010)。但是，由于测序技术和分析工具的限制，至今构建微生物生态网络模型常常无法准确地预测微生物多样性的时空格局(Fierer and Ladau, 2012)。

Reference

Angel, R., Soares, M.I.M., Ungar, E.D., Gíllor, O., 2010. Biogeography of soil archaea and bacteria along a steep precipitation gradient. *Isme Journal* 4, 553-563.

Becking, L.G.M.B., 1934. Preliminary studies on the chlorophyll spectrum. *P K Akad Wet-Amsterd* 37, 674-678.

Chaffron, S., Rehrauer, H., Pernthaler, J., von Mering, C., 2010. A global network of coexisting microbes from environmental and whole-genome sequence data. *Genome Res* 20, 947-959.

Cho, J.C., Kim, S.J., 2000. Computer-assisted PCR-single-strand-conformation polymorphism analysis for assessing shift in soil bacterial community structure during bioremediational treatments. *World J Microb Biot* 16, 231-235.

Faust, K., Raes, J., 2012. Microbial interactions: from networks to models. *Nat Rev Microbiol* 10, 538-550.

Fierer, N., Ladau, J., 2012. Predicting microbial distributions in space and time. *Nat Methods* 9, 549-551.

Franklin, R.B., Mills, A.L., 2003. Multi-scale variation in spatial heterogeneity for microbial community structure in an eastern Virginia agricultural field. *FEMS microbiology ecology* 44, 335-346.

Green, J., Bohannan, B.J.M., 2006. Spatial scaling of microbial biodiversity. *Trends Ecol Evol* 21, 501-507.

Green, J.L., Bohannan, B.J.M., Whitaker, R.J., 2008. Microbial biogeography: From taxonomy to traits. *Science* 320, 1039-1043.

Horner-Devine, M.C., Carney, K.M., Bohannon, B.J.M., 2004. An ecological perspective on bacterial biodiversity. *P Roy Soc B-Biol Sci* 271, 113-122.

Lauber, C.L., Hamady, M., Knight, R., Fierer, N., 2009. Pyrosequencing-Based Assessment of Soil pH as a Predictor of Soil Bacterial Community Structure at the Continental Scale. *Applied and environmental microbiology* 75, 5111-5120.

Martiny, J.B.H., Bohannon, B.J.M., Brown, J.H., Colwell, R.K., Fuhrman, J.A., Green, J.L., Horner-Devine, M.C., Kane, M., Krumins, J.A., Kuske, C.R., Morin, P.J., Naeem, S., Ovreas, L., Reysenbach, A.L., Smith, V.H., Staley, J.T., 2006. Microbial biogeography: putting microorganisms on the map. *Nat Rev Microbiol* 4, 102-112.

Proulx, S.R., Promislow, D.E.L., Phillips, P.C., 2005. Network thinking in ecology and evolution. *Trends Ecol Evol* 20, 345-353.

Ramette, A., Tiedje, J.M., 2007. Biogeography: an emerging cornerstone for understanding prokaryotic diversity, ecology, and evolution. *Microbial ecology* 53, 197-207.

Rousk, J., Baath, E., Brookes, P.C., Lauber, C.L., Lozupone, C., Caporaso, J.G., Knight, R., Fierer, N., 2010. Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil. *Isme Journal* 4, 1340-1351.

Singh, D., Shi, L.L., Adams, J.M., 2013. Bacterial Diversity in the Mountains of South-West China: Climate Dominates Over Soil Parameters. *Journal of microbiology* 51, 439-447.

Tripathi, B.M., Kim, M., Singh, D., Lee-Cruz, L., Lai-Hoe, A., Ainuddin, A.N., Go, R., Rahim, R.A., Husni, M.H.A., Chun, J., Adams, J.M., 2012. Tropical Soil Bacterial Communities in Malaysia: pH Dominates in the Equatorial Tropics Too. *Microbial ecology* 64, 474-484.

Tripathi, B.M., Lee-Cruz, L., Kim, M., Singh, D., Go, R., Shukor, N.A., Husni, M.H., Chun, J., Adams, J.M., 2014. Spatial scaling effects on soil bacterial communities in Malaysian tropical forests. *Microbial ecology* 68, 247-258.

Zhou, J.Z., Deng, Y., Luo, F., He, Z.L., Tu, Q.C., Zhi, X.Y., 2010. Functional Molecular Ecological Networks. *Mbio*.



水溶性有机碳的分离与制备

莫扬之

有机气溶胶是气溶胶的重要组成，对人体健康、能见度和气候有着重要的影响。有机气溶胶的化学组成是其在大气过程的主要影响因素，可是有机气溶胶组成十分复杂，目前对其在分子层面的了解十分有限。按照其水溶程度可以粗略的划分为非水溶性有机碳（WINOC）和水溶性有机碳（WSOC）。由于WSOC对云凝结核的形成相对于WSOC成有着更重要的作用，了解其化学组成则更有意义。当前通过各种衍生化技术，所能测定的WSOC分子只占总WSOC的很少一部分，而且都是分子量相对较少的分子。近年来有研究通过发现在WSOC中有相当一部分组成是无法从分子层面上鉴定大分子有机物，这部分为类腐殖质物质（HULIS）(Krivácsy et al., 2001)。如果需要对WSOC的来源和性质特征进行更深入的了解，新的分离制备方法是必不可少的。本文主要介绍一些对WSOC的分离与制备的技术：

Decesari et al.用弱阴离子交换（DEAE,75*7.5mm）柱把WSOC分为了三个主要的组分，对WSOC的解释率提高到75%以上，并且每一个组分都有不同的指示意义。中性组分（NC）主要为一些多元醇化合物，认为生物质燃烧是其主要来源；一二元酸（MDA）来自于初级源或二次光化学过程；多元酸（PA）类似于HULIS，可以来自生物质燃烧或人为工业源的排放(Decesari et al., 2005; Decesari et al., 2001; Decesari et al., 2002; Decesari et al., 2006; Mayol-Bracero et al., 2002)。

Krivácsy et al.用反相C18柱两步固相萃取WSOC，按照其疏水程度WSOC分为了三部分：（1）高度疏水，高共轭，弱酸性；（2）中等疏水，共轭和酸性；（3）高度亲水，低共轭，中性；其中的组分（1）和（3）占到90%以上，用富里酸参照物进行分离发现，80%的参照物集中在组分（1），20%在组分（2）。现实样品的紫外和红外

光谱也与参照物的相似，因此作者认为这两个组分主要为 HULIS。值得注意的是，通过单标实验发现此方法并不是完全准确地把 WSOC 按照其性质分类，一些低分子的有机酸（如草酸和甲酸）能够连续穿透两个 SPE 柱，因此组分（3）并不是完全都是中性组分，但由于此类低分子量的有机酸只占 WSOC 的一小部分，对总体结果的研究影响不大。有研究应用此方法结合碳同位素技术分析雨水中 WSOC 的来源，其中的疏水性组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 在石化源的范围之内与 ^{14}C 的结果一致(Avery et al., 2013)。

Duarte and Duarte 用 XAD-8 与 XAD-4 对 WSOC 进行两步萃取，分为两大类，分别为高疏水性，高共轭的 XAD-8 eluates（约占 WSOC 的 55—60%）和低分子量，高亲水的 XAD-4 eluates（约占 9%），回收率为 63—71%。因为这个方法使用的是有机的洗脱液，所以可以消除无机离子对光谱分析的影响，可以更精确测得 WSOC 的元素比和碳/有机物转换系数。

Sullivan and Weber 把 XAD-8 柱连接在在线 WSOC 分析仪上用于研究 WSOC 的季节变化规律，用单标进行测试发现，多于 3 或 4 个碳的一二元酸、芳香酸、酚类和碳基化合物表现出疏水性特征（ WSOC_{xr} ），少于 4 或 5 个碳的氨基和碳基化合物、一二元酸和糖类能有通过 XAD-8 柱（ WSOC_{xp} ），还有一类化合物虽然附着在 XAD-8 柱上，但是无法用淋洗液洗出（ WSOC_{xru} ）。应用这套系统对亚特兰大的 WSOC 进行在线分析，其中夏季 WSOC 在 OC 的占比比冬季高 10%， WSOC_{xp} 在 OC 中的占比增加是 WSOC 比例增加的主要原因，这与夏季的光化学强度增加，大气中的有机物更容易被氧化生成极性更强的产物有关。在之后接上一个体积排阻柱（SEC）可以将上述两部分进一步分为酸性、中性和碱性组分（ $\text{WSOC}_{\text{xp-a}}$ 、 $\text{WSOC}_{\text{xp-n}}$ 、 $\text{WSOC}_{\text{xp-organic base}}$ 和 $\text{WSOC}_{\text{xrr-a}}$ 、 $\text{WSOC}_{\text{xrr-n}}$ 、 $\text{WSOC}_{\text{xrr-organic base}}$ ）。用单标进行确认， $\text{WSOC}_{\text{xp-a}}$ 主要为一些短链脂肪酸， $\text{WSOC}_{\text{xp-n}}$ 为糖、多元醇和短链羰基， $\text{WSOC}_{\text{xrr-a}}$ 为芳香酸， $\text{WSOC}_{\text{xrr-n}}$ 为苯酚类物质， $\text{WSOC}_{\text{xp-organic base}}$ 与 $\text{WSOC}_{\text{xrr-organic base}}$ 都是一些胺基类有机化合物。对他们之

间的相关性进行分析，在夏季的时候除了 $\text{WSOC}_{\text{xtr-n}}$ 外，其余几个组分的相关性都较好，且与 EC、CO 和一些 VOCs 的相关性都很好，这几个组分认为是机动车尾气的 SOA 源；在冬季，这几个组分相互之间的相关性都很好，认为除了有机机动车尾气的 SOA 源外，生物质燃烧的加入增加了 $\text{WSOC}_{\text{xtr-n}}$ 与其他几个组分相关性。值得注意的是用 ^{13}C —NMR 对每个组分进行分析与单标校准的结果有所不一致：（1）用单标校准时，一般 WSOC_{xtr} 组分是芳香化合物为主的，但是用 ^{13}C —NMR 测定发现，这个组分主要以烷基 C 占到了 60%，芳香 C 只占很少一部分。（2）实际样品中 $\text{WSOC}_{\text{xtr-n}}$ 比 $\text{WSOC}_{\text{xtr-a}}$ 高，但 ^{13}C —NMR 却发现中性基团比酸性官能团少。对于（1）由于单标的化合物相对于气溶胶中的化合物来说只是微不足道，实际中保留在 WSOC_{xtr} 组分的可能是以烃基化合物为主或者是芳香环上发生了较多的烷基取代；第二种情况的解释是当在芳香酸的苯环上发生—OH 取代时 $\text{WSOC}_{\text{xtr-a}}$ 组分会漂移至 $\text{WSOC}_{\text{xtr-n}}$ ，所以在实际中 $\text{WSOC}_{\text{xtr-n}}$ 应当包含着很大一部分的酸性组分(Sullivan and Weber, 2006b)。

综上所述，各种的制备分离技术均表明 HULIS 主要是 WSOC 中的疏水性组分，且占 WSOC 的比例较大；由于所有分离技术用来校准的单标只占大气有机组分的很少一部分，所以只能大致地将 WSOC 分类，并不能完全精确分离。

Reference

Avery, G.B., Biswas, K.F., Mead, R., Southwell, M., Willey, J.D., Kieber, R.J., Mullaugh, K.M., 2013. Carbon isotopic characterization of hydrophobic dissolved organic carbon in rainwater. *Atmos Environ* 68, 230-234.

Decesari, S., Facchini, M., Fuzzi, S., McFiggans, G., Coe, H., Bower, K., 2005. The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmospheric Environment* 39, 211-222.

Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J.-P., 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 35, 3691-3699.

Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A., Smith, D., 2002. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment* 36, 1827-1832.

Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., 2006. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 375-402.

Duarte, R.M., Duarte, A.C., 2005. Application of non-ionic solid sorbents (XAD resins) for the isolation and fractionation of water-soluble organic compounds from atmospheric aerosols. *Journal of atmospheric chemistry* 51, 79-93.

Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészáros, E., Molnár, Á., Hoffer, A., Mészáros, T., Sárvári, Z., Temesi, D., Varga, B., 2001. Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoeh. *Journal of Atmospheric Chemistry* 39, 235-259.

Mayol-Bracero, O., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M., Decesari, S., Facchini, M., Fuzzi, S., Artaxo, P., 2002. Water soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 107, LBA 59-51-LBA 59-15.

Sullivan, A.P., Weber, R.J., 2006a. Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 111.

Sullivan, A.P., Weber, R.J., 2006b. Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 2. Isolation of acid, neutral, and basic fractions by modified size-exclusion chromatography. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 111.



手性多氯联苯的文献综述（一）

王少锐

1 手性化合物的定义及对映体组成特征的表示方法

1904 年, Kelvin 将手性(chirality)首次定义为“任何一个不能与其镜像完全重叠的集合构型或点群”。手性分子是指存在一对互为镜像关系而又不能重合的对映体,称之为



对映异构体(enantiomer),简称对映体。一对对映体具备了相同的熔点、溶解度、沸点、折光率和光谱性质等物理性质,当与非手性试剂作用时,其化学性质也相同。然而,手性对映体对平面偏振光的不同旋光特性使得对映体可分为右旋体(+)及左旋体(-)。当等量的一对

对映体混合时,则不再对平面偏振光的旋转性,称之为外消旋体(racemate)。当外消旋化合物与手性试剂作用、或在手性溶剂及手性催化剂作用下时,左旋体及右旋体的活性及反应速率则表现出极大的差异。

目前,主要以对映体组成比值(Enantiomeric Ratio, ER)和对映体组成分数(Enantiomeric Fraction, EF)来评价其组成特征。其计算公式如下:

$$ER = \frac{(+)}{(-)} \quad (1)$$

$$EF = \frac{(+)}{(+)+(-)} \quad (2)$$

若对映体的(+)、(-)构型流出顺序未知时,ER和EF的计算公式则可调整为:

$$ER = \frac{\text{第一流出组分峰面积}}{\text{第二流出组分峰面积}} \quad (3)$$

$$EF = \frac{\text{第一流出组分峰面积}}{\text{第一流出组分峰面积} + \text{第二流出组分峰面积}} \quad (4)$$

因而,当一对对映体等量混合时,ER=1,EF=0.5。一般情况下,采用EF值来评价对映体混合物比例要比ER值更加准确。源于EF值在0~1之间变动,其在大于0.5和小于0.5两个方向上变化的单位值是一致的;而ER值在0跟无穷之间变动,其在大于1和小于1两个方向上的变化的单位值是不同的。

2 手性化合物的环境生物行为

外源手性化合物总以外消旋体混合物的形式进入环境介质,经历非酶促的环境过程时,如光解、水解、沉降、挥发等,其对映体比值不会改变;而当其与生命物质接触时,由于糖类、蛋白质、酶、激素、固醇、荷尔蒙、信息素、磷脂质、核酸等生物大分子具有高度专一的立体选择性,因而手性化合物对映异构体与生物体内的酶、受体、离子通道等作用靶点结合时会表现出不同的立体选择性,从而表现出生物活性、代谢和累计效应等方面的特性差异,最终导致其在外界环境或生物体内的非外消旋组成及不同的环境危害。例如有机氯除草剂异丙甲草胺,其S-构型具备除草性能,但其R-构型却可致突变;有机磷农药溴磷,其R-构型对家蝇、小鼠和母鸡的神经毒性比S-构型要大得多。因此,手性化合物对映体组成变化也被用于识别生命体中酶促反应的过程,同时为手性化合物于环境介质中的迁移转化途径提供依据。

2.1 手性多氯联苯的基本信息

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)于1881年首次由德国人合成,1929年美国开始大规模生产。PCBs由于具有化学稳定性、低挥发性、高绝缘性和不可燃性等特质而被广泛应用于阻燃剂、增塑剂、润滑剂以及电容器和变压器中的热交换剂和绝缘油。

2.2 手性多氯联苯在土壤/底泥中的选择性行为

2003 年, Pakdesusuk 等首次研究了美国 Hartwell 湖底泥中 PCB132 和 PCB149 的还原脱氯过程, 没有发现对映体选择性, 而 PCB91 和 PCB95 的还原脱氯过程存在明显的对映体选择性, 说明联苯环上氯原子的取代情况可能影响 PCB 消解的对映体选择性。对英国 West Midlands 的表层土壤及室外空气中 PCB95、136 和 149 的 EF 值研究发现, 空气中 PCBs 基本以外消旋体存在, 而表层土壤中 PCB95 以第二流出组分为主, PCB136 和 149 则以第一流出组分为主, 说明空气中的 PCBs 并非来自土壤中 PCBs 的二次挥发。用手性 PCBs 的对映体 EF 值作指示标记研究新泽西州海港港口中的 PCBs 的来源是发现, PCB91、95、136 和 149 在港口空气中是外消旋的, 但 PCB95 在水和底泥中则是以非外消旋体形式存在, 空气中的 PCBs 并非来自本地污染和港口的挥发。在 PCBs 的 209 种同系物中, 只有 19 种手性 PCBs 能够在室温条件下稳定存在, 包括 PCB45、84、88、91、95、131、132、135、136、139、144、149、171、174、175、176、183、196 和 197 (表一)。这 19 种同系物具有 3-4 个邻位取代氯原子, 其在常温下形成的势垒阻止了苯环间碳链共价键的旋转, 这类 PCBs 被称为阻转类 PCBs (Atropisomeric PCBs)。资料显示, PCB45、84、88、91、95、132、136、144、149、171、174、183 在商品 PCBs 混合物中含量超过 1% (w/w), 其中 PCB95、132、149 和 174 的含量达到 2% 以上。而水和总悬浮物中 PCBs 的手性特征与哈德森河上游排放相关, 说明底泥中的非外消旋污染物主要来自哈德森河上游而非空气。

	取代基位置	分子量	CAS
PCB45	2,2',3,6-Tetrachlorobiphenyl	256.91	70362-45-7
PCB84	2,2',3,3',6-Pentachlorobiphenyl	291.97	52663-60-2
PCB88	2,2',3,4,6-Pentachlorobiphenyl	291.97	55215-17-3
PCB91	2,2',3,4',6-Pentachlorobiphenyl	326.43	68194-05-8
PCB95	2,2',3,5',6-Pentachlorobiphenyl	326.43	38379-99-6
PCB131	2,2',3,3',4,6-Hexachlorobiphenyl	360.86	61798-70-7
PCB132	2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphenyl	360.86	38380-05-1
PCB135	2,2',3,3',5,6'-Hexachlorobiphenyl	360.86	52744-13-5
PCB136	2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl	360.86	38411-22-2
PCB139	2,2',3,4,4',6-Hexachlorobiphenyl	360.86	56030-56-9
PCB144	2,2',3,4,5',6-Hexachlorobiphenyl	360.86	68194-14-9
PCB149	2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphenyl	360.86	38380-04-0
PCB171	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphenyl	395.32	52663-71-5
PCB174	2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphenyl	395.32	38411-25-5
PCB175	2,2',3,3',4,5',6-Heptachlorobiphenyl	395.32	40186-70-7
PCB176	2,2',3,3',4,6,6'-Heptachlorobipheny	395.32	52663-65-7
PCB183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl	395.32	52663-69-1
PCB196	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octachlorobiphenyl	429.75	42740-50-1
PCB197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorobiphenyl	429.75	33091-17-7

碳同位素自然丰度分析在自然生态系统微环境动态研究中的应用

姜懿珊

1 碳同位素自然丰度分析在自然生态系统土壤微生物群落动态研究中的应用

自然生态系统中，活体微生物细胞膜中的磷脂通常有着与微生物碳源直接相关的碳同位素指纹特征[1]。这已经广泛用于实验室培养实验中检测土壤微生物的碳源[2, 3]。土壤有机质由一系列不同周转时间的组分组成，通过这些组分的碳同位素水平可以直接反映环境因素对土壤碳组分动态变化的影响程度。在土地改用以后，通过碳同位素水平估计新植被类型输入后对土壤有机质造成的影响，计算旧植被残体及保留时间的指数式衰减[4]。通过土壤稳定同位素 (^{13}C) 水平检测，有科学家发现在植被改变 23 年后土壤主体中糖和蛋白质的 ^{13}C 水平开始减少[5]。由此可见，土壤有机质并不都能很快从同位素水平反映出环境条件的变化。然而，土壤有机质的不稳定性和易降解性，使得微生物得以对新老有机碳进行利用并快速循环[6]。1950s 至 1960s 进行的核试验所释放的放射性碳同位素 (^{14}C) 使大气 ^{14}C 水平上升了约 1000%并由大气沉降作用逐年下降。在此过程中， ^{14}C 水平成为了天然地示踪因子，明确地区分出高 ^{14}C 水平代表的新土壤有机质和低 ^{14}C 水平代表的老土壤有机质。计算大气 ^{14}C 与不同周转速率土壤组分耦合后的 ^{14}C 水平，便可以清楚地评估这一地区土壤有机碳的周转状态[7-9]。通过对土壤有机碳组分和微生物碳同位素水平的综合评估，可以进一步对该地区土壤碳动态以及不同微生物群落活动状态进行研究。

2 碳同位素自然丰度分析在自然生态系统土壤碳动态研究中的应用

对于那些有明确记录的植被类型变化的生态系统（通常是 C3 植被改种 C4 植被），新旧植被光合产物对土壤投入 ^{13}C 水平的差异，可以在几十年时间范围内通过土壤有机质稳定碳同位素 (^{13}C) 的变化速率反映出来[10]。这种方法在碳动态研究中提供了许多重要的证据，然而对于植被类型改变的需要使得其不能被广泛应用于所有生态系统当中，也不能可靠地反映千年时间范围内的碳动态研究。

放射性碳同位素 (^{14}C) 有效地弥补了 ^{13}C 在时间范围上的限制。这种宇宙核素可以

恒定地在产生于宇宙射线并与大气和地球表面进行交换作用。 ^{14}C 核素不稳定，会自发地放射 β 粒子（电子），衰变为 ^{14}N ，半衰期为 5730 年。宇宙射线、大气、海洋和其它陆地碳库放射性衰变综合作用下，大气中的二氧化碳中 ^{14}C 原子含量粗略估计为万亿（ 10^{12} ）分之一。通过原来大气二氧化碳中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 浓度的下降程度可以推断碳原子从开始放射性衰变到完全脱离大气、稳定存储到某个碳库中的离逝时间。这种案例可能存在于埋藏在地质沉积层中的一粒完整保存的植物种子或者碳酸盐背壳当中。土壤有机质作为一种持续接受植物新碳输入和承受降解作用碳损失的碳库，其 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同时反映了放射性衰变和降解衰变[11, 12]。

大部分土壤有机质 ^{14}C 研究应用于单个土壤剖面中。将这些点扩散到面需要一个可以在多维角度预测这些因素对碳储量和碳动态变化的框架设计。目前比较认同的框架设计是 state factor 方法[12-14]：将可测量的土壤性质（如有机质含量）与物种 state factor 联系起来，包括气候，植被，基质，地形和时间。Amundson & Jenny 在 1997 年又基于人类对地表塑造的巨大影响增加了第六种 state factor：人类活动。这个框架的价值在于，在开展研究过程中，我们可以在取样时缩小其它 state factor 差距在分离研究其中某种 state factor 的影响。

基于以上理论基础，国内外科学家使用碳同位素分析对土壤碳循环开展了大量研究：

1. 测算土壤中某恒定物质（与土壤环境不进行碳交换）的碳年龄。样品中对于那些公园 1960 年以前固定的碳，放射性碳同位素测算要进行大气 ^{14}C 波动校正。这种波动校正的精密度有限，因此 ^{14}C 在区分公元前 1650 至公元 1950 年固定的碳年龄时，可能不是十分准确。但对于 1960 年以后固定的碳，年龄测算的偏差仅为 1-2 年。这种手段可以应用于烧焦的样品材料[15]或指认未完全分解的有机质残片中[16]。

2. 碳源示踪。例如比较不同土壤基质中土壤呼吸二氧化碳的同位素值来分析哪种基质作为碳源的贡献最大[17]。

3. 土壤碳库与大气二氧化碳连续碳交换速率的测算示踪因子。土壤是一个开放系统，新鲜土壤有机质源源不断地从这个系统中进出。1960 年以前的有机质的 ^{14}C 水平可

以推测其对大气 ^{14}C 的平均分解速率[18, 19]。核试验所产生 ^{14}C 的加入使 ^{14}C 水平变为示踪近几年、几十年甚至几百年土壤地气交换的一个更灵敏的示踪因子。 ^{14}C 所反映出的时间是大气碳原子通过植物固定后开始计算的, 因此并不需要进行植物分解速率的直接测量就可以获得它们对大气有机碳降解速率的信息。

4. 在短时间(几年)范围内探究有机碳分配的有效示踪因子。我们对使用 ^{14}C 作为示踪因子对有机碳分配研究的认识, 大部分来源与早期的研究[20-22]。然而, 这些使用放射性手段改变环境条件所开展的研究都基于幼苗培养阶段, 并未实际深入到野外自然环境中去。野外研究中, 有科学家使用过使用 ^{13}C 培养和分子脉冲标记的方法[23, 24]。此外, 低水平的放射性同位素标记方法作为更加灵敏的示踪因子目前也已经实现了[25-27]。

Reference

1. Boschker, H.T.S., Middelburg, J.J. (2002) Stable isotopes and biomarkers in microbial ecology. *FEMS Microbiology Ecology* 40, 85–95.
2. Abraham, W.R., Hesse, C., Pelz, O. (1998) Ratios of carbon isotopes in microbial lipids as an indicator of substrate usage. *Applied & Environmental Microbiology* 64, 4202–4209
3. Hanson, J.R., Macalady, J.L., Harris, D., Scow, K.M.. (1999) Linking toluene degradation with specific microbial populations in soil. *Applied & Environmental Microbiology* 65, 5403–5408.
4. Gleixner, G., Bol, R., Balesdent, J. (1999) Molecular insight into soil carbon turnover. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13, 1278–1283.
5. Gleixner, G., Poirier, N., Bol, R., Balesdent, J. (2002) Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry* 33, 357–366.
6. Gleixner, G., Kramer, C., Hahn, V., Sachse, D. (2005) The effect of biodiversity on carbon storage in soils. In: Scherer-Lorenzen, M., Koerner, C., Schulze, E.-D. (Eds.), *Ecological Studies*, vol.176: Forest Diversity and Function: Temperate and Boreal Systems. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 165-183.
7. Goh, K.M.. (1991) Bomb carbon. In: Coleman, D.C., Fry, B. (Eds.), *Carbon Isotope Techniques*. Academic Press Inc., San Diego, CA, pp. 147–151.

8. Harkness, D.D., Harrison, A.F., Bacon, P.J. (1986) The temporal distribution of “bomb” ^{14}C in a forest soil. *Radiocarbon* 28, 328–337.
9. Trumbore, S.E., Vogel, J.S., Southon, J.R.. (1989) AMS ^{14}C measurements of fractionated soil organic matter: an approach to deciphering the soil carbon cycle. *Radiocarbon* 31, 644–654.
10. Balesdent J, Mariotti A, Guillet B. (1987) Natural C-13 abundance as a tracer for studies of soil organic-matter dynamics. *Soil Biol. Biochem.* 19:25–30
11. Trumbore S. (2000) Age of soil organic matter and soil respiration: Radiocarbon constraints on belowground C dynamics. *Ecol. Appl.* 10:399–411
12. Torn MS, Swanston CW, Castanha C, Trumbore SE. (2009) Storage and turnover of natural organic matter in soil. In *IUPAC Series on Biophysico-chemical Processes in Environmental Systems; Volume 2-Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems*, ed. PM Huang, N Senesi. In Press
13. Amundson R, Jenny H. (1997) Thinking of biology: On a state factor model of ecosystems. *BioScience* 47:536–43
14. Jenny H. (1941) *Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Pedology*. New York/London: McGraw-Hill
15. Pessenda LCR, Gouveia SEM, Aravena R. (2001) Radiocarbon dating of total soil organic matter and humin fraction and its comparison with C-14 ages of fossil charcoal. *Radiocarbon* 43:595–601
16. Trumbore SE, Harden JW. (1997) Accumulation and turnover of carbon in organic and mineral soils of the BOREAS northern study area. *J. Geophys. Res.* 102:28817–30
17. Trumbore S. (2006) Carbon respired by terrestrial ecosystems—recent progress and challenges. *Glob. Change Biol.* 12:141–53
18. Agnelli A, Trumbore SE, Corti G, Ugolini FC. (2002) The dynamics of organic matter in rock fragments in soil investigated by C-14 dating and measurements of C-13. *Eur. J. Soil Sci.* 53:147–59
19. Torn MS, Trumbore SE, Chadwick OA, Vitousek PM, Hendricks DM. (1997) Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature* 389:170–73
20. Isebrands JG, Dickson RE. (1991) Measuring carbohydrate production and distribution: radiotracer techniques and applications. In *Techniques and Approaches in Forest Tree Ecophysiology*, ed. JP Lassoie, TM Hinckley, pp. 357–92. Boca Raton, FL: CRC Press

21. Hanson PJ, Edwards NT, Garten CT, Andrews JA. (2000) Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: a review of methods and observations. *Biogeochemistry* 48:115–46
22. Kuzyakov Y, Domanski G. (2000) Carbon input by plants into the soil. *Rev. J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163:421–31 Lal R. 2003. Global potential of soil carbon sequestration to mitigate the greenhouse effect. *Crit. Rev. Plant Sci.* 22:151–84
23. Keel SG, Siegwolf RTW, Korner C. (2006) Canopy CO₂ enrichment permits tracing the fate of recently assimilated carbon in a mature deciduous forest. *New Phytol.* 172:319–29
24. Keel SG, Siegwolf RTW, Jaggi M, Korner C. (2007) Rapid mixing between old and new C pools in the canopy of mature forest trees. *Plant Cell and Environment* 30:963–972
25. Czimczik CI, Treseder KK, Carbone MS, Trumbore SE. (2005) Radiocarbon—a low-impact tool to study nutrient transport by soil fungi under field conditions. *New Phytol.* 166:595–600
26. Carbone MS, Czimczik CI, McDuffee KE, Trumbore SE. 2007. Allocation and residence time of photosynthetic products in a boreal forest using a low-level C-14 pulse-chase labeling technique. *Glob. Change Biol.* 13:466–77
27. Hanson PJ, Swanston CW, Garten CT, Todd DE, Trumbore SE. (2005) Reconciling change in Oi-horizon carbon-14 with mass loss for an oak forest. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:1492–502

北江全河段流域抗生素污染特征水平和来源初探

蒋昊余

摘要：北江流域城镇密集，人口繁多，禽畜水产养殖业发达，对北江全河段水环境中 44 个采样点的抗生素进行分析，四类计 10 种抗生素均有不同程度的检出，大环内酯类药物是最主要的污染物。表层水的抗生素平均浓度（129.4 ng/L）高于沉积物（49.9 ng/L），83.3%的采样点沉积物样品 11 种抗生素的总量都低于 18 ng/g。各抗生素在北江流域中污染分布情况均有不同。根据污染源数量总体分布情况上下游高于中游，上中游一带以禽畜养殖为主，下游一带以水产养殖和城市污染排放为主。表层水中抗生素下游含量高于上中游，由于迁移总体水平逐步偏高，抗生素在沉积物中的富集主要集中在北江中下游交界段。表层水中，磺胺甲恶唑和氯霉素的检出率达 100%。所检出的抗生素中以磺胺甲恶唑（14.7 ng/L）和阿奇霉素（25.0 ng/L）的平均浓度最高。沉积物中，平均浓度最高的依次是阿奇霉素（35.9 ng/L）、氧氟沙星（5.4 ng/L）和四环素（3.3 ng/L）。除此之外，北江源头长河水库和孔江水库也检测出多类抗生素。临武污水处理厂排出水中受人为影响含大量高浓度抗生素。多处点源污染结果表明人类活动强度对抗生素污染排放和分布造成直接影响。

关键词：抗生素，北江，沉积物，来源

继 1928 年人类第一次发现青霉素后，抗生素被广泛的应用于人类和动物的疾病治疗，同时也被作为添加剂，大量用于水产养殖和禽畜饲养。全球每年使用的抗生素含量估计在 100,000 到 200,000 吨，自 1940 年来，全球使用的抗生素超过 1000,000,000 吨^[1, 2]，中国每年使用的抗生素约有 2,500 吨^[3]。抗生素不能被生物体完全吸收，所以高达 80-90%的抗生素通过尿液和粪便以母体的形式排放到环境中^[4, 5]。在动物体内，污水处理厂，养殖厂，地表水，地下水，土壤，沉积物，甚至于自来水中都检测到抗生素^[6-8]。抗生素可在环境中迁移、转化、分配、降解和消亡，其行为与归趋主要受吸附、非生物和生物过程等多种因素影响。抗生素在水体环境中的分配受本身性质（亲水性、极性和空间构型等）和水体综合因素的影响，如河水径流量和流速，PH，盐度。

抗生素在人类医疗、禽畜养殖、水产业和农业等方面频繁与大量使用，除直接导致环境中的化学污染外，更使得生物体在环境中产生细菌耐药性，从而导致抗生素对环境中各种各样的抗性菌株提供了持续性抗性选择压力和维持力^[9]，进而导致抗生素抗性基因（ARGs）不断地进行演变、重配，甚至快速传播，致使大量的微生物携带 ARGs，细菌的耐药性增强，对作用物活性降低或完全失效，将严重危害人类身体健康与环境生态安全。

目前，对抗生素的河流研究多集中在部分区域^[10-13]，鲜见人类活动强度变化下整条河流的研究。本文以珠江的第二大水系，北江作为研究对象，于北江源头，经韶关、清远、佛山和广州南沙等珠江三角洲区域直至南海入海口，共采集了 44 个表层河流水样和中下游段 23 个沉积物样品，以探究北江全河段流域抗生素污染特征水平和来源。北江流经区域受人类活动程度影响，越往下游人口越密集、工业越发达、河流水道众多，为抗生素及其抗性基因污染扩散创造了条件。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

CNW 固相萃取装置 (上海安谱科学仪器有限公司)、沙芯溶液过滤器 (天津腾仪器公司)、快速混匀器 (QL-901 江苏海门麒麟医用仪器厂)、SPNB - 15型氮吹仪 (广州安能特仪器公司)、旋转蒸发仪(Heidolph , Germany)、全自动高速冷冻离心机(Eppendorf Centrifuge 5804R , Germany) ; HPLC MS/MS 三重四级杆液-质联用仪(TSQ Quantum Ultra , USA)、色谱柱(Thermo Hypersil GOLD Dim(mm) , 100 ×2.1 , 1.9 μ m); HPLC MS/MS 三重四级杆液-质联用仪 (Agilent 1260 ,USA-AB SCIEX TRIPLE QUAD 4500 ,USA)、色谱柱(Agilent Eclipse Plus C18 3.0×150mm , 3.5 μ m)、保护柱 (Agilent Poroshell 120 EC-C18 3.0 ×5mm , 2.7 μ m)。

氢氧化钠 (广州化学试剂厂)、乙醇和甲醇 (色谱纯 , oceanpak alexative chemical 公司 , 瑞典); 各种抗生素 (四环素、磺胺甲噁唑)(Dr.Ehrenstorfer 公司 , 德国)、氧氟沙星 (TCI 公司 , 日本); $^{13}\text{C}_3$ - 咖啡因 (Cambridge Isotope Laboratories , 美国)。亲水性改性聚醚砜微孔滤膜 : 孔径 0.22 μ m , 直径 150 mm (Pall 公司 , 美国); Oasis HLB 固相萃取小柱 (500 mg , 6 mL , WATERS , USA , 填料为 N-乙烯基 吡啶烷酮和二乙烯苯共聚物), CNWBOND SAX 强阴离子交换柱 (500mg , 6mL , 德国CNW科技公司), HPLC-MS/MS 系统所用试剂均为色谱纯。甲醇 (Xingmake公司 , 德国)。整个实验过程所用水均为 Milli-Q 水 (美国 milli-pore 公司 Mill-Q 超纯水制备)。

1.2 样品采集与处理

所有样品于2013年3月与2013年6月从北江源头长河水库与开始采集 ,经韶关、

清远、佛山、广州，沿水流南下，至珠江口南沙岛，共设44个采样点，采样点分布如图1所示。根据污染源分布情况，将北江流域分为上、中、下游三段区域。上游段为自韶关以上的水域（#1~12）；中游段为韶关至韩村（#13~26）；下游段为青岐以下至南沙（#27~44）。污染源数量总体分布情况上下游高于中游，上中游一带以禽畜养殖为主，下游一带以水产养殖和城市污染排放为主。每个采样点采集量不少于1.5L，共44个表层水样品，于-4℃保存尽快用0.22 μm滤膜将1.5 L水样进行过滤处理。而沉积物样品采集仅在上游源头长河水库，及下游从石角至南沙段，采样过程使用抓泥斗抓取河流中央较少受人为干扰的表层沉积物，混匀后，取约400g分装成至两个密封袋（一份用于测抗生素浓度，一份用于ARGs的研究），置于冰盒保存，运回后放-80℃保存，尽快分析处理。沉积物样品共采集24个。沿途记录采样具体位置、时间、天气、温度等。

将经过滤后的水样进行解冻，定容至 1L，并于水样中加入 100 ng (100 μL×1mg/mL) 的回收率指示物 $^{13}\text{C}_3$ -咖啡因。使用 HLB 固相萃取柱直接进行富集和净化，最后将溶液用 0.22 μm 针头式过滤器进行过滤并转移至 1.5 mL 棕色的进样瓶中，放置于-20℃的冰箱中保存，待 HPLC-MS-MS 测定。

将沉积物进行冷冻干燥，研磨过 60 目筛后。准确称取 4.000g 样品置于 30mL 玻璃离心管中，加入 10mL 萃取缓冲液（含 1mmol/LNa₂EDTA 的 0.1 mol/L 柠檬酸缓冲液(pH=3)与甲醇 1：1 混合）和 100ng $^{13}\text{C}_3$ -caffeine (surrogates) 于样品中，涡旋混匀 1 min，然后再加入 10mL 萃取缓冲液，常温下超声 15min，在 3500r/min 转离心 3min，转移上清液于 250ml 平底烧瓶；残留物继续重复提取 4 次，将上清液合并至同平底烧瓶中，旋转蒸发（旋蒸温度低于 50℃），加入超纯水稀释至 200mL。向烧瓶中加入 1mL Na₂EDTA 溶液（0.2g/mL），以消除金属离

子干扰。同时加入 50ng 目标化合物(n=3)进行加标测回收率试验。接着使用 SAX 柱和 HLB 柱串接进行富集和进化，转移到 1.5mL 棕色进样瓶中后，氮吹至干，再用 50%的甲醇水定容到 200 μ L，14000rpm 离心 10min，轻轻转移上清至进样瓶内套管中，尽快进行 HPLC-MS/MS 分析测样。

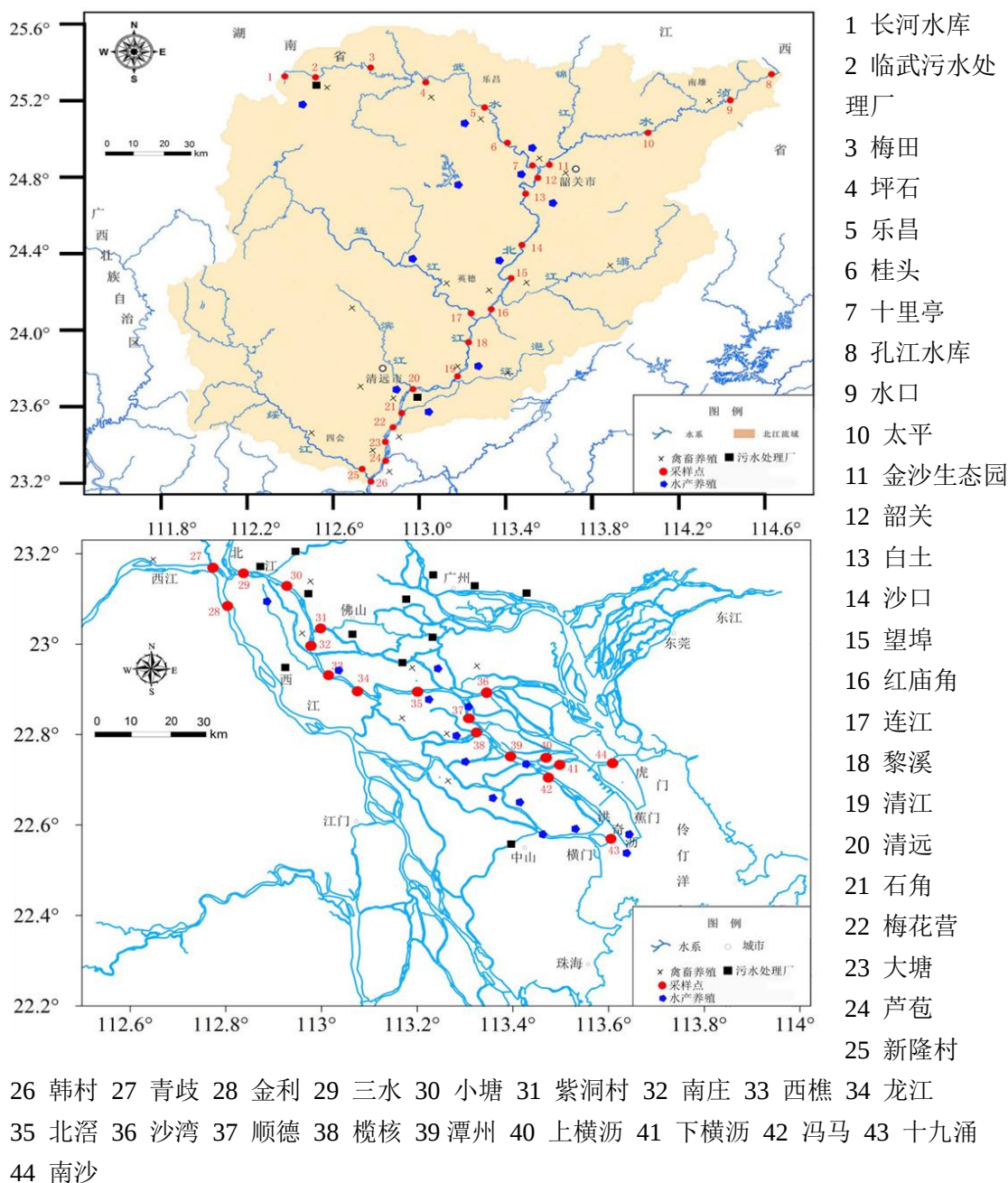


图 1 北江全河段采样点分布

Fig.1 Sampling locations along Beijiang River from source to estuary

1.3 仪器分析

表层水检测使用的色谱柱为 Thermo Hypersil GOLD Dim(mm), 100×2.1, 1.9 μm 高效液相色谱柱。流动相 A 为甲醇溶液, 流动相 B 为 0.1%甲酸溶液; 流速, 300 μL·min⁻¹; 进样量, 10μL。采用梯度洗脱进行分离, 每个梯度完成后平衡时间为 10 min。选择电喷雾离子源 (ESI), 正离子扫描模式; 毛细温度 300℃, 电喷雾温度 400℃; 电喷雾电压为 3200 V; 鞘气压力为 35 ARB, 离子吹扫气压力为 0 ARB; 辅助气阀流速 8.00 ARB; 鞘气和辅助气均为氩气; 检测方式为多反应选择监测 (MRM) 离子模式。

沉积物使用的色谱柱为 Agilent Eclipse Plus C18, 3.0×150mm, 3.5μm, 柱前接保护柱 (Agilent Poroshell 120 EC-C18 3.0 x 5mm, 2.7μm)。流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液, 流动相 B 为甲醇溶液; 流速, 400 μL·min⁻¹; 进样量, 20 μL。采用梯度洗脱进行分离, 每个梯度完成后平衡时间为 10 min。选择电喷雾离子源 (ESI), 正离子扫描模式; 离子化温度 (TEM) 400℃; 离子化电压 (IS) 为 5000 V; 喷雾气 (GS1) 气压力为 60 psi, 辅助加热气 (GS2) 压力为 50 psi; 气帘气 (CUR) 压力为 20psi; 碰撞气和辅助气均为氮气; 扫描方式为多离子反应监测 (MRM) 模式。

1.4 质量与控制

水样处理过程中加入一个溶剂空白和过程空白, 避免背景污染。同时, 配置一系列浓度范围在 5~100 ppb 的混合标准溶液进行测定, 选择定量离子质谱信号响应值对浓度作图, 得到 10 种抗生素的标准曲线。仪器在此范围内线性良好, 相关系数大于 0.99。样品中 ¹³C₃-咖啡因的回收率均在 72.92% 以上, 属于可以接受范围, 能够满足检测要求。由于河水基质简单, 因此以信噪比 S/N ≥ 3 时的各抗生素

的浓度作为定量测定限。相对偏差在5%以内。

由于对不同种抗生素的回收率有一定的差异,且回收率相对较低,采用的超声仪为超声清洗仪而并非超声萃取仪,河流沉积物的回收率仅在 11.6%~66.1% 之间,萃取效率较低,实验有待改进。由于沉积物基质比较复杂,以信噪比 $S/N \geq 3$ 各抗生素的浓度作为定性检测限,以 $S/N \geq 10$ 时的浓度作为定量限。根据称样量,浓缩因子为 20,计算出抗生素在沉积物中的方法定量检测限为 0.002~0.0265 ng/g。配置一系列浓度范围在 0-200 ppb 的混合标准溶液进行测定,选择一对响应值高的离子对作为定量离子。外标法定量,选择定量离子质谱信号响应值对浓度作图,得到 11 种抗生素的外标曲线。11 种抗生素在 0.5-200 ng/ppb 的范围内线性良好,相关系数大于 0.99。

2 结果与讨论

2.1 北江水中各类抗生素总体分布情况

北江水中表层水和沉积物中各类抗生素主要分布情况如图 2 所示。由于四环素和磺胺醋酰分别在表层水及沉积物中未检出,故不考虑在内。由图可见,四类计 10 种抗生素在北江流域都有不同程度的检出。表层水的抗生素平均浓度(129.4 ng/L) 高于沉积物 (49.9 ng/L)。表层水中抗生素下游含量高于上中游,具有随河流流向中下游,抗生素含量总体水平逐步偏高的趋势。原因应为下游城市和人口激增,药物使用和排放增加,城镇工业区较为集中。然而,沉积物的高值却相对集中在中下游交界段。这主要与抗生素的特性相关,这四类药物均具有强的吸附特性,易吸附到沉积物、悬浮物等颗粒物质上。结合图 1,中游段污染源以禽畜养殖业为主,说明这些药物更易来源于禽畜养殖业。然而,作为北江水源的长河水库和孔江水库,也受到抗生素一定程度污染,研究发现一方面是因为两个水

库都是大型鱼塘，投放了一定量的抗生素；另一方面，根据报道，水库附近的村庄居民将生活废水和固体垃圾排入其中造成污染，且由于附近临武县、信丰与南雄县当地禽畜养殖业较为发达，通过雨水冲刷、地表径流和蓄水等多种途径，最终导致残留的抗生素对源头水造成了污染。另外，#17 为代表的支流连江与北江中游段对比，以及西江中下游的#27 和#28 与北江下游进行对比，污染情况皆与北江相似但总值略低。

表层水中，磺胺类药物含量较为均衡(平均浓度 28.3ng/g)，喹诺酮类抗生素波动强烈(平均浓度 17.0ng/g)，大环内酯类药物是最主要的污染物（平均浓度 38.1 ng/g）。同样，在沉积物中，大环内酯类抗生素所占比例最高（平均浓度 39.3 ng/g），其次是四环素（平均浓度3.3 ng/g）、喹诺酮类（平均浓度 6.9 ng/g）和磺胺类药物（平均浓度 0.34 ng/g）。根据不同药物的分配系数差异性，喹诺酮类药物的 K_d 明显高于其他三类化合物^[14]。但是，喹诺酮类药物污染程度却不是最高的，说明在这几类药物当中，人类活动使用大环内酯类药物最为频繁。

表层水抗生素浓度检出最高的依次是#13和#39，可考虑受#13附近的韶关，#39上游附近的佛山和广州城市污水影响，沿途的点源污染和北江的水流动力因素影响，抗生素在此处达到最高值。下游平均含量最高的采样点集中在#29 ~ #35 之间，由图1可见，这些采样点紧挨着佛山，且分布较多污水处理厂，可认为污水处理厂是北江的主要污染贡献源。北江的中下游中，大部分采样点的沉积物抗生素总含量都低于16 ng/g，除了#31，#33，#38和#41这4个采样点。据分析，该4个采样点均为点源污染，#41，#33附近分布有医院，化工业和工业，受认为受城市和工业影响严重。#38和#31采样点分别紧挨着水产养殖场和生猪养殖场，这两个产业均存在抗生素滥用现象，导致所在区域的沉积物抗生素浓度偏高。

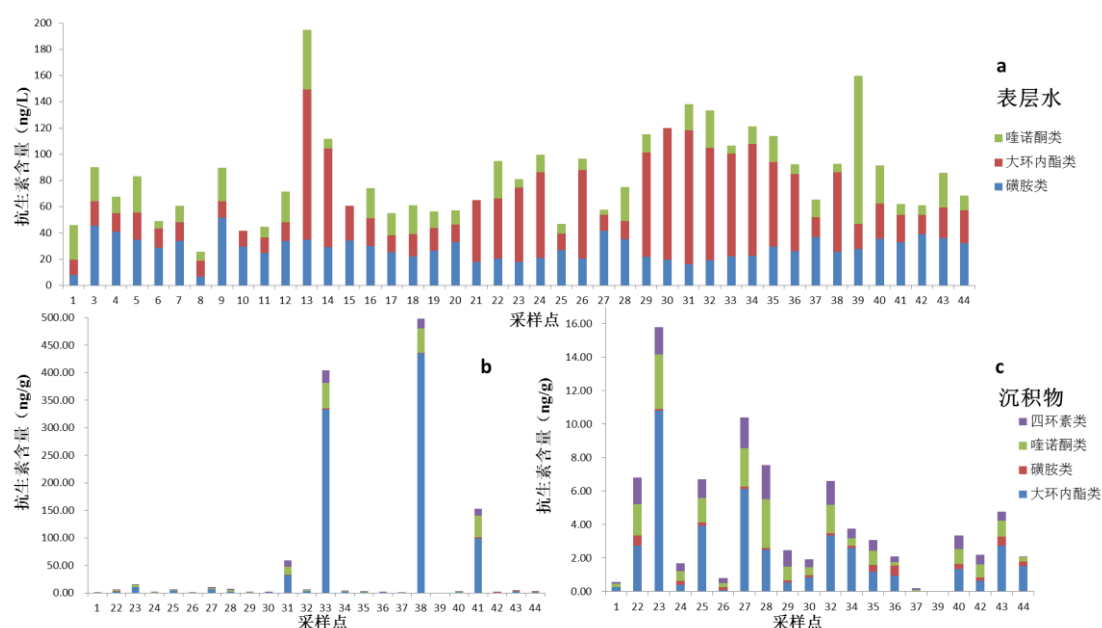


图 2 各类抗生素分布示意图。

a,表层水中喹诺酮类抗生素分布；b,沉积物中喹诺酮类抗生素分布；c,部分沉积物样品放大图。

Fig.2 Total abundance of antibiotics in the sampling locations. a, quinolones in surface water; b, quinolones in sediments; c, enlarged figure for some sampling locations in the sediments.

2.2 磺胺类抗生素分布情况

磺胺类抗生素是应用较早的一类人工合成广谱抗菌药物,具有对氨基苯磺胺结构的药物,其稳定性强,价格低廉,所以不仅用于人类疾病治疗,更大量用于家畜、家禽和水产养殖疾病预防和饲料添加剂。由于磺胺类药物性质相对稳定,亲水性强,极易通过排泄和雨水冲刷等方式进入到水环境中,沉积物中含量低。从图3可以看出,在北江表层水中检出的磺胺类抗生素中以磺胺甲恶唑平均含量为最高(14.7ng/L),检出率达100%,说明该药物目前使用量最大,污染最为严重。沉积物中平均含量最高的是磺胺甲嘧啶(0.2ng/L)。磺胺醋酰检出率低,仅有个别表层水样中有检出。在这三种磺胺类药物中,磺胺甲恶唑在临床医药使用量最高,磺胺嘧啶与磺胺甲嘧啶属中效药,已减少生产。

表层水中,磺胺类药物总含量在7.8 ng/L –51.5ng/L范围之间。磺胺甲恶唑上

下游含量高于中游，而磺胺甲噁唑则随地表径流往下游进行迁移富集，含量逐渐升高。上游武水段3#梅田与4#坪石受矿业与化工厂污染严重，9#水口附近有大型野猪和荷兰鼠养殖场，27#青岐附近有大型水产养殖厂，受点源污染，检出量高。且27#青岐和28#金利属于西江的中下游，其污染情况一定程度上也反映了西江的抗生素污染情况。与北江进行对比，其污染整体情况与北江下游情况类似。由于磺胺类抗生素的土壤水分配系数 K_d 低，水溶性很好，因此在表层土壤的吸附能力很弱磺胺类抗生素在北江中下游沉积物中的浓度很低[15]，多数采样点未检出，磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺二甲噁唑，最高浓度分别仅有0.24 ng/g，0.59 ng/g，0.60 ng/g。沉积物污染以点源污染为主，主要集中在下游段出海口附近。

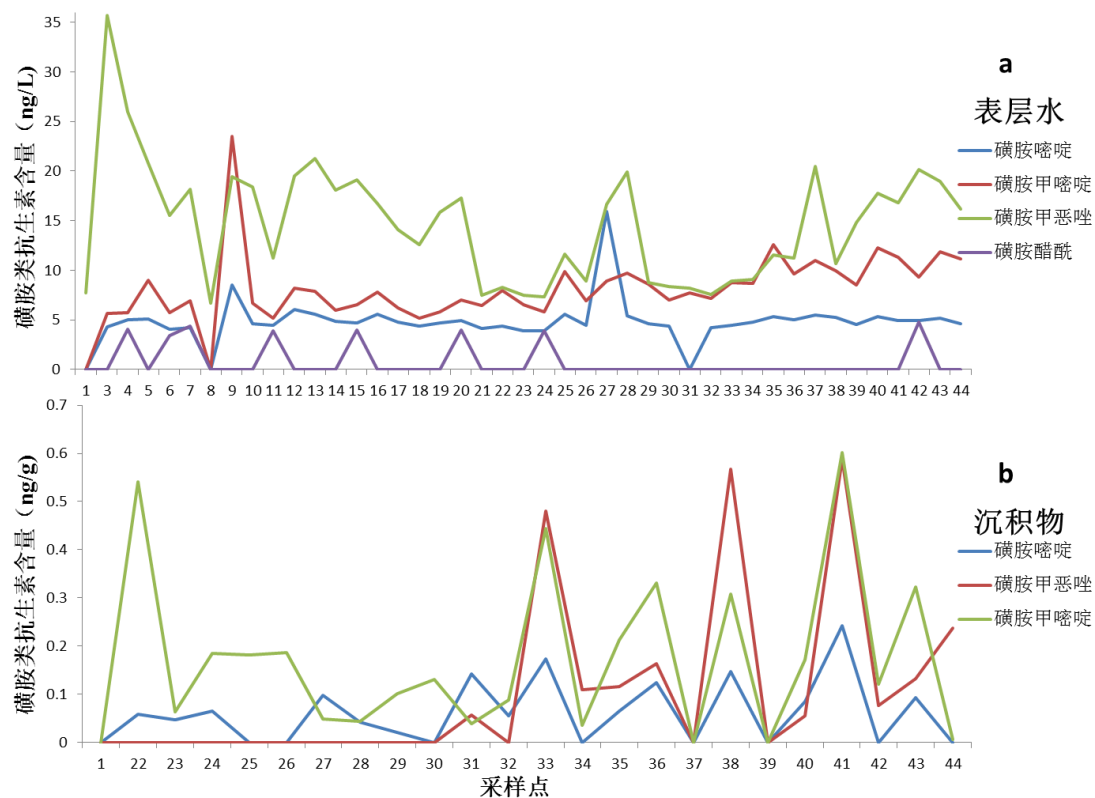


图 3 磺胺类抗生素分布示意图。

a,表层水中喹诺酮类抗生素分布；b,沉积物中喹诺酮类抗生素分布

Fig. 3 Total abundance of sulfonamides in the sampling locations. a, sulfonamides in surface water; b, sulfonamides in sediments

2.3 大环内酯类抗生素分布情况

大环内酯类抗生素能有效治疗和预防各种组织传染，其种类和数量自 1952 年推出以来不断扩充。尤其是作为增长剂被广泛应用与家禽和水产养殖中。该类抗生素在中国的用量仅次于 β -内酰胺类药物。由图 4 可以看出，虽然大环内酯类抗生素多为碱性亲脂性化合物，不溶于水，但是在北江水体中依然能够检测出大量的大环内酯抗生素污染（表层水 11.7-114.6ng/L），迁移性强，整体情况中下游明显高于上游含量，且人口密集的城镇含量较村庄高，尤以阿奇霉素为首要污染物。

阿奇霉素在四种大环内酯类药物中检出量最高（表层水 0.5-106.8ng/L，沉积物 0-415.5ng/g），波动性大。由于其对革兰阴性杆菌的作用比红霉素明显增强，且阿奇霉素在人体内半衰期较罗红霉素和克拉霉素长，更易在体内积蓄，酸性环境下稳定，因此在人类医疗用药及禽畜水产养殖业得到广泛运用，使用量大。因此，北江河流中下游阿奇霉素的含量检出量很高，且主要以点污染源为主。沉积物中除个别附近有水产和禽畜养殖场的#31，#33，#38 和#41 采样点具有不少于 29ng/L 的含量外，其余采样点均低于 10ng/L，图 4c。

表层水中，罗红霉素与克拉霉素分布趋势基本持衡，除个别采样点未建除外，其余含量水平均低于 10ng/L。在表层水中分布均匀，说明极易迁移。相较以往北江环境中罗红霉素的含量水平^[16]，此次检测结果相对较低，原因可能是采样时期处于丰水期，正值雨季之后，造成水体中抗生素含量水平偏低。沉积物中，罗红霉素，阿奇霉素和脱水红霉素的检出率分别为 83.3%，75.0%和 87.5%，克拉霉素检出率低，只有 33.3%。红霉素抗生素虽然使用时间较长，但由于其对胃酸不稳定，且副反应多，所以近年来用量下降，在环境中的残留减少。

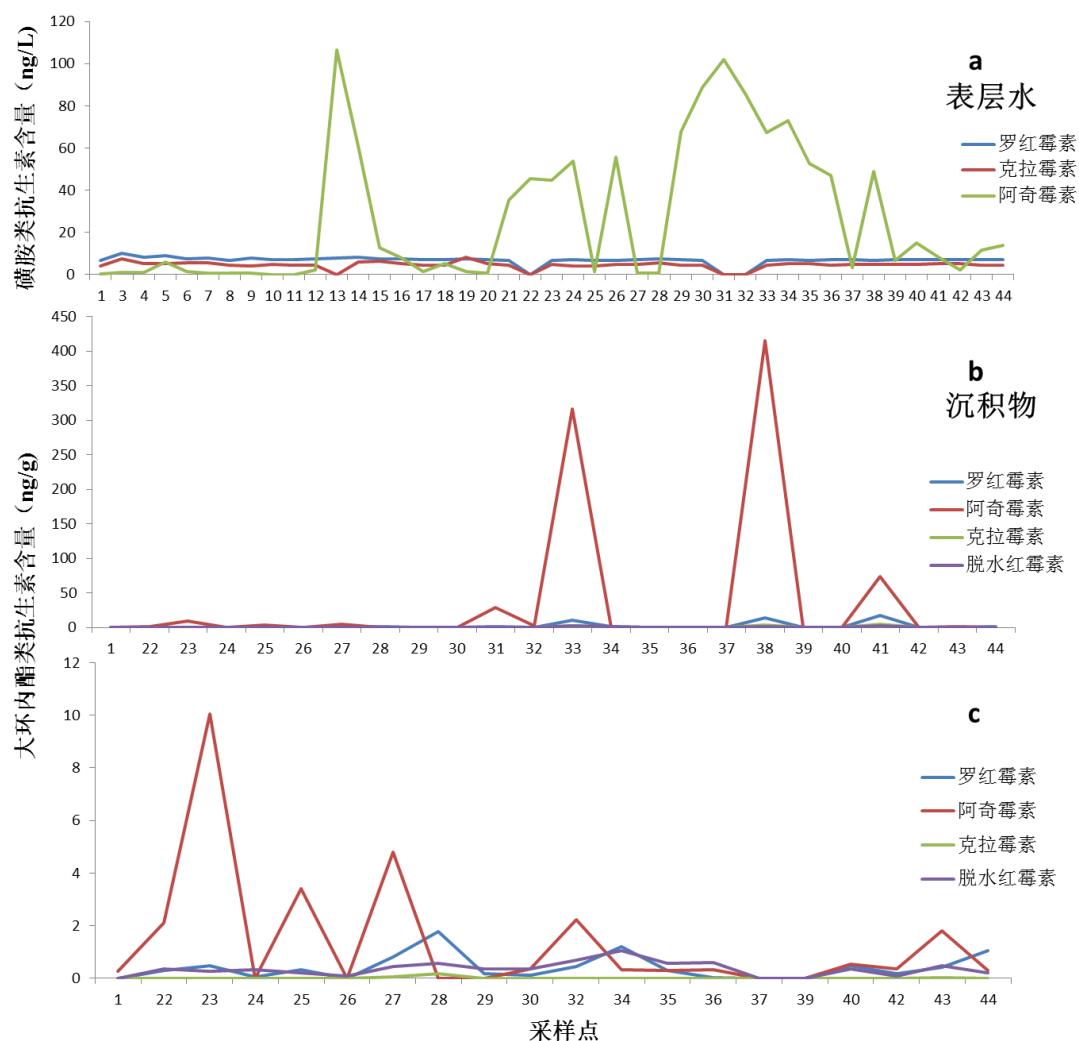


图 4 大环内酯类抗生素分布示意图。

a.表层水中喹诺酮类抗生素分布；b.沉积物中喹诺酮类抗生素分布；c.部分沉积物样品放大图。
Fig. 4 Total abundance of macrolides in the sampling locations. a, macrolide in surface water; b, macrolides in sediments ; c, enlarged figure for some sampling locations in the sediments.

2.4 喹诺酮类抗生素分布情况

喹诺酮类抗生素是人工合成的含4-喹诺酮基本结构的抗菌药，此类药物对多种革兰阴性菌有杀菌作用，广泛用于泌尿生殖系统疾病、胃肠疾病，以及呼吸道、皮肤组织的革兰阴性细菌感染的治疗，人畜通用。氧氟沙星和诺氟沙星为喹诺酮类最主要的用药，两者检出率较高，环境中的含量分别为，表层水 25.5 ~ 101.3 ng/L，沉积物 0~44.0 ng/L。氧氟沙星的环境残留程度高于诺氟沙星。沿途的抗生素污染主要以点源污染为主，部分采样点明显处于高值。

表层水中，除39#潭村检出氧氟沙星浓度高达101.3 ng/L外，其余采样点的氧氟沙星均在27.6 ng/L和25.5 ng/L以内，该原因可能为潭村附近药厂大量污染排放所致。诺氟沙星分布较为平均，除10#太平，15#望埠，21#石角两种喹诺酮类药物均未检出外，其余采样点总含量在3.5-45.8 ng/L 之间。沉积物、悬浮物等颗粒物对喹诺酮类药物具有强的吸附或促进其降解特性。在沉积物样品中，除#31，#33，#38和#41采样点受明显污染外，其余地方分布较均匀，且浓度均低于3 ng/g。

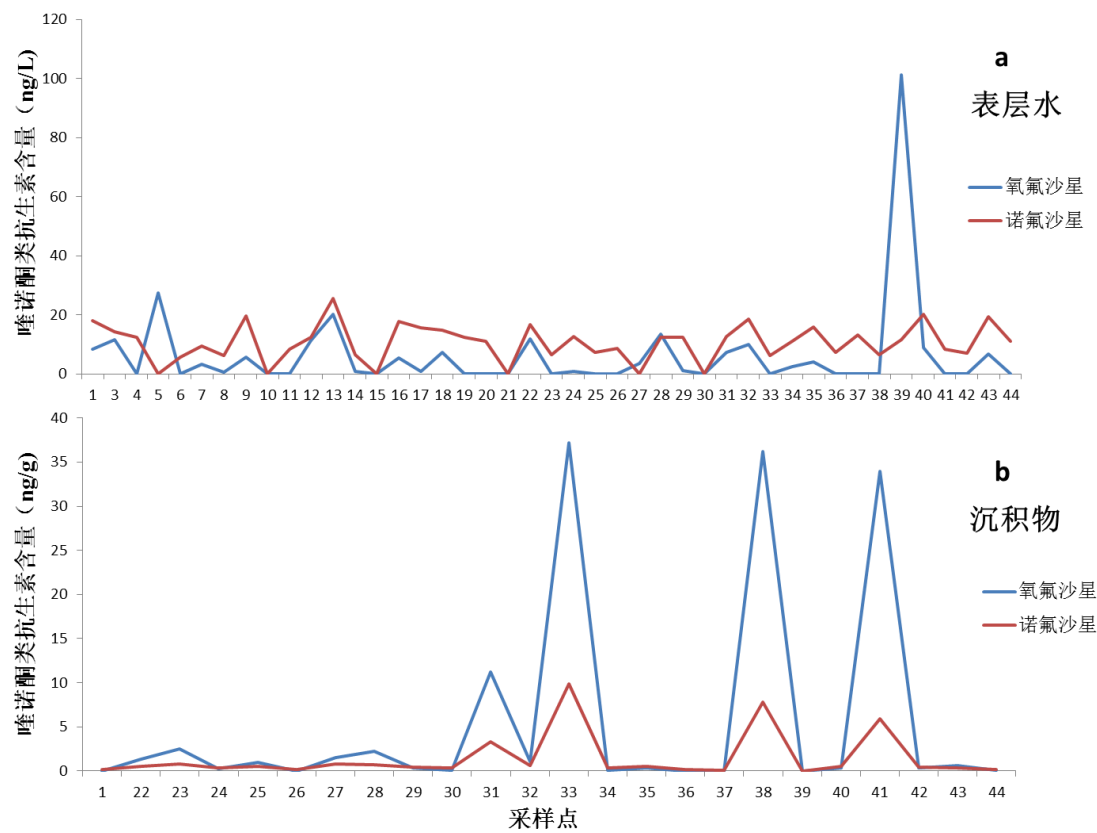


图 5 喹诺酮类抗生素分布示意图。a,表层水中喹诺酮类抗生素分布；b,沉积物中喹诺酮类抗生素分布

Fig. 5 Total abundance of quinolones in the sampling locations. a, quinolones in surface water; b, quinolones in sediments

2.5 氯霉素和四环素抗生素分布情况

作为第一个人工合成的广谱抗生素，氯霉素属于酰胺醇类抗生素，同时作为抑菌性光谱抗生素，具有有效价高、抗菌谱广、价格低廉等特点，曾广泛用于人类、

畜牧业和水产养殖。但氯霉素具有很强的副作用,且耐药性细菌广泛分布,欧盟、美国及日本等国家已经禁止在水产养殖和畜牧业中使用氯霉素。早在2002年,氯霉素就被我国政府列为食用动物的禁用药,但在北江流域中仍有广泛检出(图6),检出率达100%。其含量较其他类抗生素低,在水环境中较为稳定,均在2.4-3.8ng/L范围内。由于使用量大大减少,近年来对氯霉素研究较少,环境中仍有普遍检出的原因,可能是禁用前的残留,也可能在养殖生产中存在非法使用的情况。从图6来看,氯霉素的分布情况上游略高于中下游,主要原因可能为上游径流量小,人口分布较为集中,禽畜养殖场密集,而下游河流水道错综复杂,稀释作用较为明显所致。

自然环境的土壤中存在的大量链霉菌也能够产生四环素,但这些四环素对土壤环境的影响是微不足道的^[17],人类活动更能对土壤环境产生明显效应。四环素类抗生素为广谱抗菌药,广泛用于人类与动物疾病的治疗,尤其在水产养殖业,四环素的滥用现象最为严重。由于四环素类化合物与土壤颗粒和土壤有机质都有很强的吸附能力,且水体中易光解^[18],因此四环素在环境中的归趋主要是在土壤和河流沉积物中,所以四环素在北江沉积物中浓度较高,其检出率高达95.8%,最高浓度达22.8 ng/g。由图6可见四环素在北江下游含量很高, #31, #33, #38, #41附近广泛分布的水产养殖业,为环境中四环素主要的贡献源。

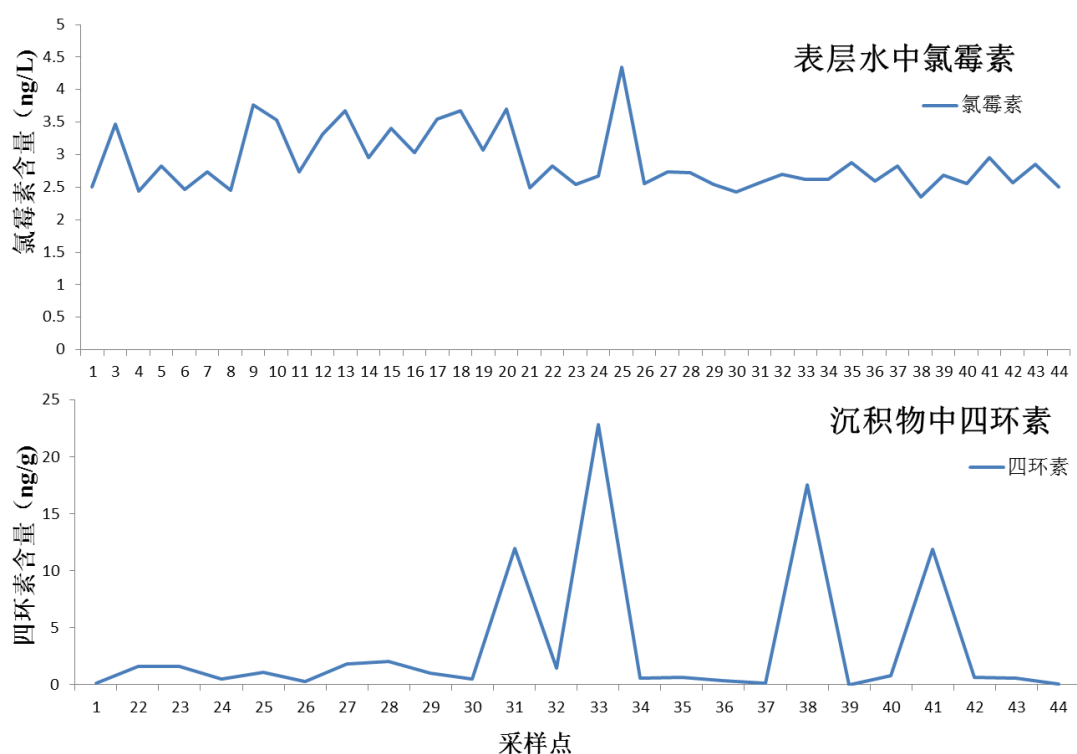


图 6 氯霉素和四环素分布示意图

Fig. 6 Total abundance of chloramphenicol and tetracycline in the sampling locations

2.6 污水处理厂各类抗生素的检出情况

除沿北江采集的 43 个采样点外，上游段 2#临武污水处理厂作为唯一在污染源采集的样品，检测值远高于其他各采样点结果，如图 7 所示。这说明人类活动强度对抗生素集中排放有着重大关系，是造成抗生素在环境中污染的主要原因。与北江水环境情况不同，喹诺酮类抗生素是污水处理厂主要的污染物，这一方面说明喹诺酮类抗生素是人类活动的主要用药。另一方面，由于样品采集于出水口，结果远低于其他污水处理厂入水口的研究^[19]，这表面污水处理厂工艺如活性污泥法^[20, 21]等，对部分抗生素的去除有一定效果，但对喹诺酮类抗生素去除效率低^[21]。

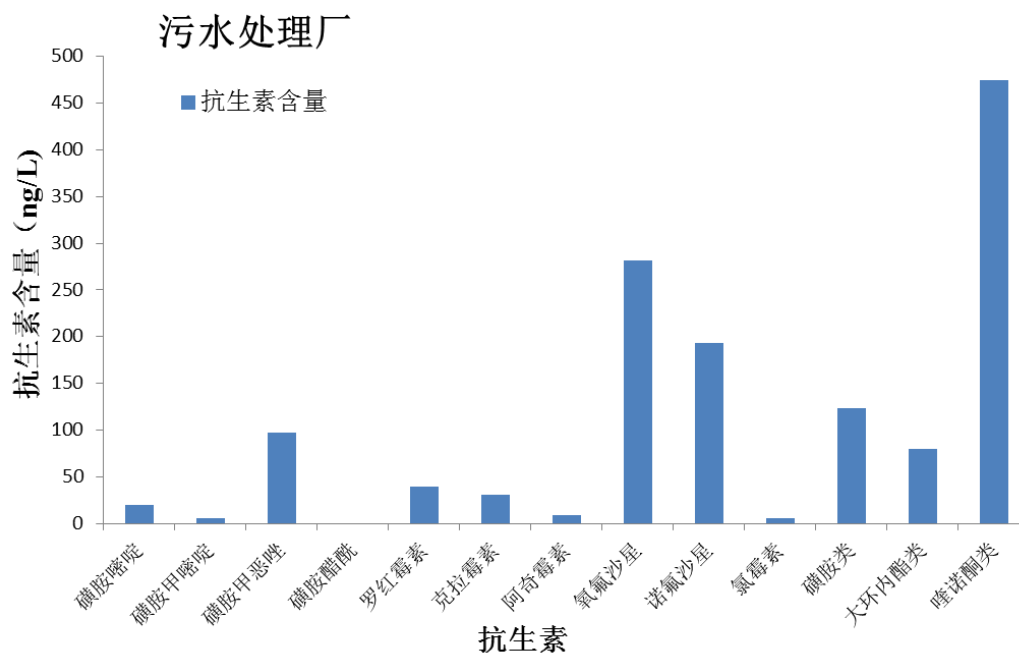


图 7 污水处理厂抗生素检出情况

Fig. 7 The occurrence of antibiotics in the waste water treat plant

Reference

1. Andersson, D.I. and D. Hughes, Antibiotic resistance and its cost: is it possible to reverse resistance? *Nature Reviews Microbiology*, 2010. **8**(4): p. 260-271.
2. D'Costa, V.M., et al., Antibiotic resistance is ancient. *Nature*, 2011. **477**(7365): p. 457-461.
3. Xu, W., et al., Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research*, 2007. **41**(19): p. 4526-4534.
4. Kuemmerer, K., Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere*, 2009. **75**(4): p. 417-434.
5. Kuemmerer, K., Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. *Chemosphere*, 2009. **75**(4): p. 435-441.
6. Dalsgaard, I. and J. Bjerregaard, ENROFLOXACIN AS AN ANTIBIOTIC IN FISH. *Israel Journal of Entomology*, 1991(87): p. 300-302.
7. Batt, A.L. and D.S. Aga, Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination. *Analytical Chemistry*, 2005. **77**(9): p. 2940-2947.
8. Yiruhan, et al., Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *Environmental Pollution*, 2010. **158**(7): p. 2350-2358.
9. Davies, J. and D. Davies, Origins and Evolution of Antibiotic Resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2010. **74**(3): p. 417-+.
10. Min, W., et al., Residual characterization of multi-categorized antibiotics in five typical aquaculture waters. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011. **20**(5): p. 934-939.

11. 秦延文, 张雷, 时瑶, 马迎群, 常旭, 刘志超, 大辽河表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2015. **03**: p. 361-368.
12. Qiao-jun, W., et al., The concentration characteristics of fluoroquinolone antibiotics in the aquatic environment of Guangzhou. *Ecologic Science*, 2009. **28**(3): p. 276-280.
13. Zhang, R., et al., Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China. *Science of the Total Environment*, 2013. **450**: p. 197-204.
14. 徐维海, 典型抗生素类药物在珠江三角洲水环境中的分布、行为与归宿[D]. 中国科学院广州地化所, 2007.
15. Thiele, S., Adsorption of the antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long-term differently fertilized loess Chernozem. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 2000. **163**(6): p. 589-594.
16. 林殷, 水中典型抗生素测定及其在黄河和北江河段的污染现状研究[D]. 中山大学, 2008.
17. Hansen, L.H., et al., Detection of oxytetracycline production by *Streptomyces rimosus* in soil microcosms by combining whole-cell biosensors and flow cytometry. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001. **67**(1): p. 239-244.
18. 李华, 水体中四环素类抗生素的光化学行为研究[D]. 华中科技大学, 2011.
19. Rodriguez-Mozaz, S., et al., Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*, 2015. **69**: p. 234-242.
20. Carvalho, P.N., et al., Activated sludge systems removal efficiency of veterinary pharmaceuticals from slaughterhouse wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013. **20**(12): p. 8790-8800.
21. Xu, J., et al., Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, 2015. **119**: p. 1379-85.



本期编辑： 孙迎韬

校 对： 江龙飞 莫杨之