



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

环丙沙星和镉复合污染土壤中镉的生物可给性及其动态变化

郭剑波, 常旭卉, 陈龙, 刘小萋, 王淑平

引用本文:

郭剑波, 常旭卉, 陈龙, 等. 环丙沙星和镉复合污染土壤中镉的生物可给性及其动态变化[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(2): 185–190.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0174>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响

任心豪, 陈乔, 李锦, 贺飞, 吴思沛, 郭军康

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 119–126 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0012>

红叶甜菜-花生和油葵-花生轮作修复土壤Cd的能力

涂鹏飞, 谭可夫, 陈璘涵, 杨洋, 袁婧, 陈奕暄, 杨耀东, 曾清如

农业资源与环境学报. 2020, 37(4): 609–614 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0065>

生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应

王期凯, 郭文娟, 孙国红, 林大松, 徐应明, 刘静茹, 于士雷

农业资源与环境学报. 2015(6): 583–589 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0149>

钝化材料的老化对水稻土中Cd钝化稳定性的影响

单志军, 陈勇红, 张丽, 刘岩, 焦位雄, 林大松

农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 167–175 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0218>

耐镉邻苯二甲酸二辛酯降解菌的筛选及特性研究

刘标, 喻孟元, 王震, 杜东霞, 陈薇, 许丽娟, 吴迎奔, 吴民熙, 刘惠知, 尹红梅

农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 208–214 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0114>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郭剑波, 常旭卉, 陈龙, 等. 环丙沙星和镉复合污染土壤中镉的生物可给性及其动态变化[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(2): 185–190.

GUO Jian-bo, CHANG Xu-hui, CHEN Long, et al. Bioaccessibility and dynamic dissolution of cadmium from compound-contaminated soils containing cadmium and ciprofloxacin[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(2): 185–190.



开放科学 OSID

环丙沙星和镉复合污染土壤中镉的生物可给性及其动态变化

郭剑波, 常旭卉, 陈龙, 刘小苒, 王淑平*

(中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

摘要:为研究环丙沙星(CIP)和镉(Cd)复合污染土壤中Cd的生物可给性,通过向无污染土壤中添加不同浓度的环丙沙星(对照: $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, I: $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, II: $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, III: $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和Cd($80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)进行老化实验,运用*in vitro*和SHIME模型评估老化后土壤Cd的生物可给性。结果表明:不同老化天数(第1 d:D1,第30 d:D30,第60 d:D60)复合污染土壤中Cd的生物可给性有所差异。随着土壤老化时间的延长,重金属Cd的生物可给性不断降低,表现为 $D60 < D30 < D1$ 。复合污染土壤中随着环丙沙星浓度的增加,D1、D30和D60胃阶段Cd的生物可给性有所变化,但处理间差异均不显著($P > 0.05$);D1和D30小肠阶段Cd的生物可给性呈逐渐降低的趋势,D60小肠阶段Cd的生物可给性呈增加的趋势;在结肠阶段,D30和D60各处理(D30 CIP I + Cd处理除外)Cd的生物可给性均高于对照处理,且CIP III + Cd处理达到最大。胃阶段不同停留时间(20、40、60 min)Cd生物可给性动态变化结果显示,60 min时Cd的生物可给性达到最大,20 min时各处理土壤中Cd的生物可给性变幅最大,Cd的生物可给性在胃阶段不同停留时间变化呈先快后慢趋势。研究表明,环丙沙星和Cd复合污染土壤中Cd的生物可给性在胃阶段较高,在小肠和结肠阶段较低。环丙沙星的添加对胃阶段Cd的生物可给性无显著影响,而对小肠和结肠阶段Cd的生物可给性有一定的影响,与未添加环丙沙星的对照处理相比,添加25、50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 环丙沙星显著提高了老化30 d结肠阶段和老化60 d小肠阶段Cd的生物可给性。

关键词:环丙沙星;镉;复合污染;生物可给性;动态变化;土壤老化

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2021)02-0185-06

doi: 10.13254/j.jare.2020.0174

Bioaccessibility and dynamic dissolution of cadmium from compound-contaminated soils containing cadmium and ciprofloxacin

GUO Jian-bo, CHANG Xu-hui, CHEN Long, LIU Xiao-tong, WANG Shu-ping*

(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To understand the bioaccessibility of cadmium (Cd) in compound-contaminated soils containing cadmium and ciprofloxacin, uncontaminated soils were artificially polluted with cadmium and ciprofloxacin at 4 different treatment rates (CK: $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, CIP: I $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, II $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and III $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cd: $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). A pot experiment was performed with three soil aging times to investigate the risk of Cd to human health using *in vitro* digestion method and SHIME model. The results showed that there was no significant difference in the bioaccessibility of Cd among different soil aging times in compound-contaminated soils. Besides, the bioaccessibility of Cd decreased with soil aging time ($D60 < D30 < D1$). There was no significant difference in bioaccessibility of Cd, in the gastric phase, within the four treatments and among the soil aging times. With the increase in concentration of ciprofloxacin in compound-contaminated soils, the bioaccessibility of Cd differed between D1, D30, and D60 but no significant differences were observed. The bioaccessibility of Cd decreased for D30 and increased for D60 in the colon phase. In addition, the CIP I + Cd (except for D30), CIP II + Cd, CIP III + Cd treatments

收稿日期:2020-04-02 录用日期:2020-07-17

作者简介:郭剑波(1994—),男,山西忻州人,硕士研究生,从事人体健康风险评估研究。E-mail: guojianbo17@mails.ucas.ac.cn

*通信作者:王淑平 E-mail: wshuping@ucas.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41877501)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877501)

<http://www.aed.org.cn>

improved the bioaccessibility of Cd compared with CK+Cd. The CIP III +Cd treatment was the highest for D30 and D60. The sampling time were 20, 40, and 60 min for the gastric phase. The results showed that the bioaccessibility of Cd reached maximum at 60 min. Besides, the highest increase in bioaccessibility of Cd among different treatments was at 20 min. In addition, the change in the bioaccessibility of Cd was initially fast and then slowed down at different residence times in the gastric phase. The results indicated that ciprofloxacin had a certain effect on the bioaccessibility of Cd in compound-contaminated soils.

Keywords: ciprofloxacin; cadmium; compound-contaminated; bioaccessibility; dynamic dissolution; soil aging

畜禽粪便作为有机肥料施入土壤后,其残留的重金属和抗生素不仅影响土壤肥力和作物的产量与品质^[1-2],而且最终将通过食物链危害人类的健康^[3]。土壤中的镉(Cd)主要分布在地表0~20 cm处^[4],且土壤中Cd的环境容量小、毒性大^[5]。2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国耕地土壤点位超标率为19.4%,主要污染物为镉、铜、镍、砷、汞、铅、滴滴涕和多环芳烃^[6]。抗生素在动物体内的分解较少,有30%~90%以母体化合物或代谢产物形式随粪便排出体外^[7-8],使得畜禽粪便成为抗生素污染环境的主要途径之一。Morales-Muoz等^[9]借助动态微波辅助提取和在线实时监测的方法对西班牙某污染土壤进行了检测,发现在使用粪肥的土壤中环丙沙星和诺氟沙星的平均浓度分别为4.4 mg·kg⁻¹和8 mg·kg⁻¹。Zhao等^[10]对采自中国8个省(市、自治区)的大型畜禽养殖场的143个畜禽粪便样品进行了检测,结果显示所有样品中均检出环丙沙星,最大浓度为45.59 mg·kg⁻¹。此外,研究表明畜禽粪便中残留的高浓度抗生素和重金属会引起养殖场及周边土壤抗生素和重金属的复合污染^[11-13]。抗生素具有一个或多个官能团,并且这些官能团均可与金属离子发生络合作用,重金属-抗生素的络合作用不仅影响各自的环境行为和生物效应,而且在复合污染体系中对环境效应起主导作用,其联合毒性存在协同、拮抗,甚至加和等复杂的毒理效应^[14-16]。

人体暴露于环境中Cd的途径主要包括食用受污染的食物或饮用水、吸入土壤或空气中含有Cd颗粒物以及接触Cd烟雾和灰尘^[17-18],其中无意的口部摄入特别是儿童户外活动时经手-口摄入被认为是土壤重金属人体暴露的重要途径之一^[19-21]。在人体健康风险评价中,基于生理学的体外实验(*in vitro*)模型是进行重金属生物可给性评估的有效工具。生物可给性是指在人体胃肠环境中可溶并可供吸收的重金属的含量,而生物有效性是指吸收到体内重新分布的重金属含量^[22]。由于小肠对重金属的不完全吸收,生物可给性一般大于生物有效性,但生物可给性在一定程

度上能反映生物有效性。体外实验具有操作简单、快速,费用较低等优点,因而受到国内外研究者广泛关注^[23-25]。因此,利用体外实验研究土壤环境样品中重金属Cd人体生物可给性能够更加准确地评价Cd对人体健康的潜在风险。但目前有关Cd生物可给性的研究多集中在重金属单一污染上,对于复合污染的研究相对较少。因此,本研究选取环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)和重金属Cd作为土壤污染物质,基于PBET(Physiologically based extraction test)+SHIME(Simulator of human intestinal microbial ecosystems of infants)模型研究环丙沙星和Cd复合污染土壤中Cd的生物可给性,为评价土壤中抗生素和Cd复合污染对人体健康的潜在风险提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本研究所用的无污染土壤于2017年采自河北省安新县王家寨,供试土壤为潮土,按照中国土壤系统分类为干润雏形土(Ustic cambosols)。采集0~20 cm土层土壤,土壤有机质含量为26.3 g·kg⁻¹,土壤pH值为7.91,碱解氮含量为112 mg·kg⁻¹。供试土壤未检测出Cd和环丙沙星。

1.2 土壤老化试验

采集新鲜土样过2 mm筛,充分混匀,放置于人工气候箱中25℃恒温培养一周,以活化土壤微生物。然后取土装盆(培养盆规格:顶部直径12.0 cm×底部直径8.5 cm×高10.0 cm),每盆装232 g鲜土,培养盆中土壤含水量为田间最大持水量的70%左右,置于人工气候箱中25℃非密闭培养,并模拟实际光照周期变化(昼夜各12 h),通过称质量法补充培养盆中土壤损失的水分,以保持土壤含水量恒定。

试验共设置4个处理:CK+Cd(外源添加Cd 80 mg·kg⁻¹),CIP I +Cd(外源添加CIP 5 mg·kg⁻¹+Cd 80 mg·kg⁻¹),CIP II +Cd(外源添加CIP 25 mg·kg⁻¹+Cd 80 mg·kg⁻¹),CIP III +Cd(外源添加CIP 50 mg·kg⁻¹+Cd 80 mg·kg⁻¹),3次重复。Cd添加量以目前已知肥料中含

量为依据^[26],抗生素药物添加量设定以已知畜禽粪便中CIP的含量为依据^[10]。试验分别于土壤培养的第1、30、60 d取样。培养后的土壤样品风干,一部分保存于4℃冰箱,用于土壤理化性质测定,另一部分保存于-20℃冰箱,用于后续体外培养试验。

1.3 体外模拟试验

主要采用PBET+SHIME模型中的方法,具体操作步骤如下:

(1)胃阶段:配制模拟胃液(以配制600 mL胃液为例,分别称取柠檬酸0.3 g、苹果酸0.3 g、乳酸252 μL、冰乙酸300 μL置于烧杯中,加水600 mL,用12 mol·L⁻¹浓HCl调pH至1.5,再加胃蛋白酶0.75 g,混匀,添加NaCl 5.265 g),称取土样0.3 g于50 mL的离心管内,将30 mL模拟胃液和土样混合于离心管内,使得固液比为1:100,每个样品3个平行,混匀微调pH(1.5±0.1)后,置于37℃、150 r·min⁻¹的恒温振荡仪中(0.5 h时测定pH)。在1 h时,吸取反应液10 mL,以4 000 r·min⁻¹的速度离心10 min,重复3次,过0.45 μm滤膜,-20℃保存待测。

(2)小肠阶段:用NaHCO₃粉末将胃阶段反应液pH调至7.0,加入胰酶0.018 g、胆盐0.06 g,继续置于37℃、150 r·min⁻¹的恒温振荡仪中,2 h时测定pH,并用1 mol·L⁻¹HCl或NaHCO₃微调,使pH维持在7.0±0.1。在4 h时,吸取反应液10 mL,离心,过0.45 μm滤膜,-20℃保存待测。

(3)结肠阶段:将小肠液转移至100 mL的厌氧血清瓶内,并从SHIME模型的降结肠阶段吸取30 mL菌液加入,使土液比为1:100,迅速通入氮气20 min以保证厌氧条件,加盖密封后继续置于37℃、150 r·min⁻¹的恒温振荡仪中。在48 h时,吸取反应液10 mL,离心,过0.45 μm滤膜,-80℃保存待测。

1.4 计算方法

土壤中重金属Cd在模拟胃阶段和肠阶段的生物可给性计算公式如下:

$$BA(\%) = (C_{IV} \times V_{IV}) / (T_s \times M_s) \times 100\%$$

式中:BA为Cd的生物可给性,%;C_{IV}是模拟实验中各阶段Cd的浓度,mg·L⁻¹;V_{IV}为各阶段反应器中反应液的体积,L,本实验为0.03 L;T_s是土壤样品中Cd的总量,mg·kg⁻¹;M_s为加入反应器中的土样的质量,kg,本实验为0.000 3 kg。

1.5 数据处理

所有数据均采用Excel 2016整理,使用SPSS 22.0进行单因素ANOVA方差分析,采用Duncan方法进行

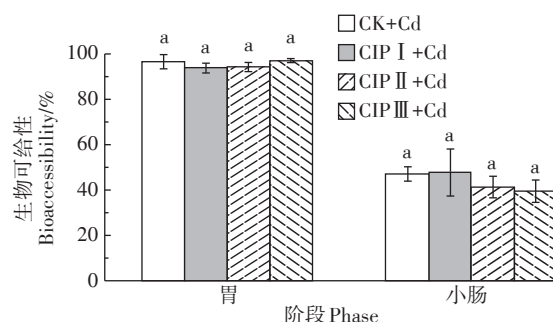
显著性检验,用Origin 2018软件进行作图。数据以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 不同老化时间复合污染土壤中Cd的生物可给性

2.1.1 第1 d重金属Cd在胃肠阶段的生物可给性

由图1可知,D1复合污染土壤中不同浓度CIP对Cd在胃肠阶段的生物可给性影响不同。胃阶段各处理Cd生物可给性无显著差异。在小肠阶段,随着CIP浓度的增加,重金属Cd的生物可给性呈逐渐降低的趋势。在结肠阶段,没有检出溶解态Cd。



同一阶段的相同字母表示处理间无显著差异($P>0.05$),不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同

The same letter for the same phase indicates no significant difference among treatments ($P>0.05$); The different letters for the same phase indicate significant differences among treatments ($P<0.05$).

The same below

图1 第1 d不同处理在胃肠阶段Cd的生物可给性

Figure 1 Effects of CIP on the bioaccessibility of Cd among the gastric and small intestinal phase on Day 1

2.1.2 第30 d重金属Cd在胃肠阶段的生物可给性

由图2可知,D30复合污染土壤中不同浓度CIP对Cd在胃肠阶段的生物可给性影响不同。胃阶段CIP II+Cd处理Cd生物可给性最大,相较于CK+Cd增加10.36个百分点,但差异不显著($P>0.05$);CIP I+Cd处理和CIP III+Cd处理生物可给性相较于对照处理分别增加5.82个百分点和5.33个百分点,但差异不显著($P>0.05$);在小肠阶段,随着CIP浓度的增加,Cd在小肠阶段的生物可给性呈现逐渐降低的趋势,但与对照处理之间差异均未达到显著水平($P>0.05$);在结肠阶段,随着CIP浓度的增加,各处理的生物可给性呈现增加的趋势,其中CIP III+Cd处理Cd生物可给性最大,相较于对照处理显著增加1.73倍($P<0.05$),CIP II+Cd处理相较于对照处理显著增加1.56倍($P<0.05$)。

2.1.3 第60 d重金属Cd在胃肠阶段的生物可给性

由图3可知,D60复合污染土壤中不同浓度CIP

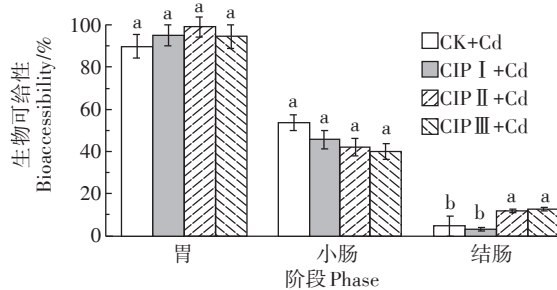


图2 第30 d不同处理在胃肠阶段Cd的生物可给性

Figure 2 Effects of CIP on the bioaccessibility of Cd among the gastric, small intestinal and colon phase on Day 30

对Cd在胃肠阶段的生物可给性影响不同。胃阶段CIP I +Cd处理生物可给性最大,为91.32%,相较于CK+Cd增加3.82个百分点,但差异不显著($P>0.05$),CIP II +Cd处理和CIP III +Cd处理Cd生物可给性相较于对照处理均降低,但差异不显著($P>0.05$),高浓度的CIP导致Cd在胃阶段的生物可给性降低;在小肠阶段,随着CIP浓度的增加,Cd的生物可给性呈现逐渐增加的趋势,其中CIP III +Cd处理Cd生物可给性最大,为31.30%,相较于对照处理显著增加2.38倍($P<0.05$),CIP II +Cd处理Cd生物可给性相对于对照处理显著增加1.60倍($P<0.05$);在结肠阶段,随着CIP浓度的增加,各处理的生物可给性呈现增加的趋势,其中CIP III +Cd处理Cd生物可给性最大,为9.19%,各处理Cd生物可给性相较于对照处理差异均未达到显著水平($P>0.05$)。

2.2 复合污染土壤中胃阶段Cd的生物可给性动态变化

表1为胃阶段不同停留时间Cd的生物可给性动态变化。通常,在PBET方法中,土壤在胃阶段的停留时间设定为1 h,因此,本研究考察了0~60 min胃阶段Cd生物可给性动态变化。由表1可得,不同处理Cd在胃阶段生物可给性的变化不同,且随着在胃中停留时间的增加,Cd的生物可给性呈增加的趋势,但

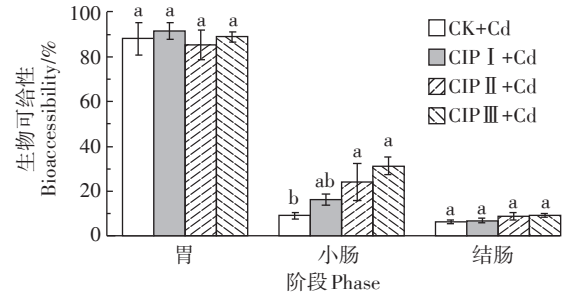


图3 第60 d不同处理在胃肠阶段Cd的生物可给性

Figure 3 Effects of CIP on the bioaccessibility of Cd among the gastric, small intestinal and colon phase on Day 60

增幅有所不同。胃阶段停留20 min时,各处理土壤中Cd的生物可给性变幅最大,Cd生物可给性在停留60 min时达到最大。各处理Cd生物可给性变化均是先快后慢,在胃阶段生物可给性的变化趋势相似,而且同一停留时间不同处理间Cd生物可给性差异均不显著($P>0.05$)。

3 讨论

不同老化天数复合污染土壤中Cd的生物可给性有所差异。随着土壤老化时间的延长,Cd的生物可给性不断降低,其潜在环境风险也相应地下降。研究表明,随着老化时间的延长,土壤中有效态Cd含量逐渐下降最后趋于稳定^[27-30],而使其环境风险也相应降低。同时也有研究证明,喹诺酮类抗生素可以与很多金属离子形成稳定的络合物,影响各自的生物效应^[31-32]。本研究发现Cd在小肠阶段的生物可给性低于胃阶段。可能是因为从胃阶段到小肠阶段*in vitro* pH升高,以及胰酶和胆盐的加入,使得土壤对Cd离子的吸附力加强,而且Cd与其他金属离子形成沉淀的机会增大,从而导致肠液中Cd的浓度降低,这与其他众多研究结果相一致^[19-20,25]。复合污染各处理土壤中Cd生物可给性与CK+Cd相比有所不同,

表1 不同处理在胃阶段Cd的生物可给性动态变化(%)

Table 1 Dynamic dissolution of Cd in gastric phase under different treatments (%)

老化时间 Aging time/d	停留时间 Retention time/min	CK+Cd	CIP I +Cd	CIP II +Cd	CIP III +Cd
30	20	72.2±7.56a	77.56±5.04a	83.20±3.75a	89.89±4.08a
	40	88.52±2.91a	89.89±4.08a	85.89±2.08a	93.11±0.63a
	60	89.79±5.51a	94.90±4.94a	99.09±4.74a	94.58±5.55a
60	20	81.14±0.30a	83.61±0.79a	77.72±4.44a	78.43±2.06a
	40	83.73±1.63a	85.78±0.61a	82.47±0.37a	79.34±2.22a
	60	87.75±1.94a	93.22±0.59a	85.34±0.65a	87.34±3.30a

注:同行相同字母表示处理间无显著差异($P>0.05$)。

Note: The same letter in a line indicates no significant difference among treatments ($P>0.05$).

其原因可能是CIP有多个官能团,并且这些官能团均可与金属离子发生络合作用,Cd-CIP的络合作用影响了Cd的生物效应^[33-34]。随着CIP浓度的增加,D30胃阶段Cd的生物可给性呈逐渐增大的趋势,可能是由于吸收了完整的CIP-Cd复合物,该结果与黄日祥^[35]研究四环素能促进金属矿物溶解的结果一致,其研究发现四环素通过表面结合吸附到金属矿物表面,从而促进金属矿物的溶解。D30小肠阶段Cd的生物可给性呈逐渐降低的趋势,可能是因为CIP与Cd离子的络合反应,在加入CIP后引起土壤中游离态Cd离子含量减少。小肠阶段D60各处理Cd生物可给性与D30各处理Cd生物可给性变化趋势相反,D60小肠阶段的Cd的生物可给性相较于对照呈逐渐增加的趋势,这可能是因为CK+Cd处理土壤中Cd的老化特征表现为有效态Cd含量在30~60 d内快速降低^[29],而且有研究表明不同浓度组合条件下,CIP与Cd反应会生成不同的络合物^[31,36]。此外,污染物在特定时间的生物可给性可能无法全面反映人体胃阶段的动态溶解和吸收情况,因此本研究考察不同停留时间(20、40、60 min)生物可给性动态变化。结果显示,各处理复合污染土壤中Cd的生物可给性变化速率均呈先快后慢趋势,与尹乃毅等^[37]的研究结果基本一致。此外,在胃阶段Cd生物可给性动态变化研究中,由于*in vitro* pH较低,有利于土壤中Cd的溶出,故20 min时Cd的生物可给性变幅均很高。不同老化天数条件下不同停留时间的生物可给性有所差异,这可能是因为CIP-Cd有机物络合态的溶解差异,而且土壤中金属最先溶出的形态为可交换态,之后碳酸盐结合态溶解会释放出大量的Cd离子,而且各形态之间可能会相互转化,进而影响金属的溶出率。

4 结论

(1)环丙沙星和Cd复合污染土壤中Cd的生物可给性在胃阶段较高,在小肠和结肠阶段较低。

(2)环丙沙星的添加对胃阶段Cd的生物可给性无显著影响,而对小肠和结肠阶段Cd的生物可给性有一定的影响,与未添加环丙沙星的对照处理相比,添加25、50 mg·kg⁻¹环丙沙星显著提高了老化30 d结肠阶段和老化60 d小肠阶段Cd的生物可给性。

(3)胃阶段不同浓度环丙沙星与Cd复合污染土壤中,Cd的生物可给性随停留时间的动态变化不同,但均呈先快后慢趋势。

参考文献:

- [1] Wu B, Jiang W, Wu F. Methodological aspects about determination of plant defensive phenolics in response to stress[J]. *Current Analytical Chemistry*, 2013, 9(3):360-367.
- [2] 王丽,陈光才,宋秋华,等. 杭州城郊养殖场畜禽粪便主要养分及有害物质分析[J]. 上海农业学报, 2014, 30(2):85-89. WANG Li, CHEN Guang-cai, SONG Qiu-hua, et al. Analysis on main nutrients and hazardous substance of both pig and poultry manures from farms in Hangzhou suburbs[J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2014, 30(2):85-89.
- [3] 陈晨,郭雪雁,王萌,等. 基于体外模拟法评价蔬菜中Cd的健康风险与污染土壤修复效果[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(1):144-150. CHEN Chen, GUO Xue-yan, WANG Meng, et al. Human health risk assessment of Cd in vegetables and the remediation effect of Cd-polluted soil evaluated using an in-vitro simulation test[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(1):144-150.
- [4] 任仁,张敦信. 化学与环境[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:321-322. REN Ren, ZHANG Dun-xin. Chemistry and environment[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2002:321-322.
- [5] 孙依欣. 含镉和环丙沙星有机肥对生菜中抗性基因及微生物群落的影响[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2017:5-6. SUN Yi-xin. Effects of compost containing cadmium and ciprofloxacin on antibiotic resistance genes and microbial community in lettuce[D]. Yingling:Northwest A&F University, 2017:5-6.
- [6] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1689-1692. CHEN Neng-chang, ZHENG Yu-ji, HE Xiao-feng, et al. Analysis of the Report on the national genecol survey of soil contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1689-1692.
- [7] Zhang X L, Li Y X, Liu B, et al. Prevalence of veterinary antibiotics and antibiotic-resistant *Escherichia coli* in the surface water of a livestock production region in northern China[J]. *PLoS ONE*, 2014, 9(11):1-11.
- [8] Gutiérrez I R, Watanabe N, Harter T, et al. Effect of sulfonamide antibiotics on microbial diversity and activity in a Californian *Mollic Haploxyra*[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2010, 10(3):537-544.
- [9] Morales-Muoz S, Luque-García J L, Luque de Castro M D. Continuous microwave-assisted extraction coupled with derivatization and fluorimetric monitoring for the determination of fluoroquinolone antibacterial agents from soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1059(1/2):25-31.
- [10] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5):1069-1075.
- [11] Ji X L, Shen Q H, Liu F, et al. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235/236:178-185.
- [12] 王霜,邓良伟,王兰,等. 猪场粪污中重金属和抗生素的研究现状[J]. 中国沼气, 2016, 34(4):25-33. WANG Shuang, DENG Liang-wei, WANG Lan, et al. The heavy metals and antibiotics in swine manure: A review[J]. *China Biogas*, 2016, 34(4):25-33.
- [13] 王瑞,魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染

- 特征及其控制[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9): 1705-1709.
- WANG Rui, WEI Yuan-song. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9): 1705-1709.
- [14] Efthimiadou E K, Sanakis Y, Raptopoulou C P, et al. Crystal structure, spectroscopic, and biological study of the copper(II) complex with third-generation quinolone antibiotic sparflaxacin[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, 16(14): 3864-3867.
- [15] Kong W D, Zhu Y G, Fu B J, et al. The veterinary antibiotic oxytetracycline and Cu influence functional diversity of the soil microbial community[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 129-137.
- [16] Gao M L, Zhou Q, Song W H, et al. Combined effects of oxytetracycline and Pb on earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2014, 37(2): 689-696.
- [17] 陈晓晨, 牛佳, 崔岩山, 等. 城市表层土壤中铅的生物可给性及其对人体的健康风险评价: 以首钢厂区附近小区域为例[J]. 环境科学, 2010, 31(12): 3028-3035. CHEN Xiao-chen, NIU Jia, CUI Yan-shan, et al. Bioaccessibility of lead in urban topsoil and its health risk assessment: A case study of a small area near Shougang Group[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(12): 3028-3035.
- [18] 唐翔宇, 朱永官. 土壤中重金属对人体生物有效性的体外试验评估[J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(3): 55-57. TANG Xiang-yu, ZHU Yong-guan. Advances in invitro tests in evaluating bioavailability of heavy metals in contaminated soil via oral intake[J]. *Journal of Environment and Health*, 2004, 21(3): 55-57.
- [19] 姜林, 彭超, 钟茂生, 等. 基于污染场地土壤中重金属人体可给性的健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2014, 27(4): 406-414. JIANG Lin, PENG Chao, ZHONG Mao-sheng, et al. Health risk assessment based on bioaccessibility of heavy metals in contaminated sites[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(4): 406-414.
- [20] 李继宁, 侯红, 魏源, 等. 株洲市农田土壤重金属生物可给性及其人体健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2013, 26(10): 1139-1146. LI Ji-ning, HOU hong, WEI Yuan, et al. Bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil from Zhuzhou, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(10): 1139-1146.
- [21] 李华, 李海龙, 朱宇恩, 等. 基于人体可给性的重金属污染场地健康风险评估[J]. 地球环境学报, 2015, 6(1): 60-66. LI Hua, LI Hai-long, ZHU Yu-en, et al. Healthy risk assessment based on bioavailability of heavy metals in contaminated sites[J]. *Journal of Earth Environment*, 2015, 6(1): 60-66.
- [22] Matamoros S, Gras L C, Le V F, et al. Development of intestinal microbiota in infants and its impact on health[J]. *Trends in Microbiology*, 2013, 21(4): 167-173.
- [23] 崔岩山, 陈晓晨. 土壤中镉的生物可给性及其对人体的健康风险评估[J]. 环境科学, 2010, 31(2): 403-408. CUI Yan-shan, CHEN Xiao-chen. Bioaccessibility of soil cadmium and its healthy risk assessment[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2): 403-408.
- [24] 崔岩山, 陈晓晨, 付瑾. 污染土壤中铅、砷的生物可给性研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(2): 480-486. CUI Yan-shan, CHEN Xiao-chen, FU Jin. Progress in study of bioaccessibility of lead and arsenic in contaminated soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(2): 480-486.
- [25] 付瑾, 崔岩山. In vitro 系统评价胃肠液 pH 及土液比对铅、镉、砷生物可给性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 245-251. FU Jin, CUI Yan-shan. In vitro model system to evaluate the influence of pH and soil-gastric/intestinal juices ratio on bioaccessibility of Pb, Cd and As in two typical contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 245-251.
- [26] 高志岭, 刘建玲, 廖文华. 磷肥施用与镉污染的研究现状及防治对策[J]. 河北农业大学学报, 2001, 24(3): 90-94. GAO Zhi-ling, LIU Jian-ling, LIAO Wen-hua. Situation of cadmium pollution caused by application of phosphate fertilizer and the countermeasure of prevention and control of cadmium[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2001, 24(3): 90-94.
- [27] Sayen S, Guillon E. Aging effect on Zn retention on a calcareous soil: Column experiments and synchrotron X-ray micro-spectroscopic investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 545-556.
- [28] 李传飞, 李廷轩, 张锡洲, 等. 外源镉在几种典型农耕土壤中的稳定化特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 85-92. LI Chuan-fei, LI Ting-xuan, ZHANG Xi-zhou, et al. Stabilization characteristics of cadmium in some typical agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 85-92.
- [29] 刘彬, 孙聪, 陈世宝, 等. 水稻土中外源 Cd 老化的动力学特征与老化因子[J]. 中国环境科学, 2015, 35(7): 2137-2145. LIU Bin, SUN Cong, CHEN Shi-bao, et al. Dynamic characteristics and ageing factors of Cd added to paddy soils with various properties[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7): 2137-2145.
- [30] 郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 等. 外源 Cr(III)在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因素研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 698-704. ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-chen, et al. Aging process of Cr(III) in 22 typical soils of China and influence factors analysis[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2): 698-704.
- [31] Sultana N, Arayne M S, Siddiqi A Z, et al. Synthesis and antibacterial studies of ciprofloxacin-metal complexes[J]. *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences*, 2019, 28(6): 422-429.
- [32] Golovneva I I, Golovnev N N, Kirik S D. Synthesis and characterization of ciprofloxacin compounds with cadmium(II) and mercury(II) chlorides[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 51(3): 415-420.
- [33] Iztok T. The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 232(1/2): 27-47.
- [34] Bayen S, Worms I, Parthasarathy N, et al. Cadmium bioavailability and speciation using the permeation liquid membrane[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 575(2): 267-273.
- [35] 黄日祥. 环丙沙星与重金属的交互作用对蚯蚓的生物有效性和毒性的影响[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009: 7-8. HUANG Ri-xiang. Influence of the interaction between ciprofloxacin and heavy metal on their bioavailability and toxicity to earthworm (*Eisenia fetida*)[D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2009: 7-8.
- [36] Juan R A, Toledo C. Synthesis and antibacterial activity of metal complexes of ciprofloxacin[J]. *Transition Metal Chemistry*, 2001, 26(1/2): 228-231.
- [37] 尹乃毅, 崔岩山, 张震南, 等. 土壤中金属的生物可给性及其动态变化的研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(2): 317-325. YIN Nai-yi, CUI Yan-shan, ZHANG Zhen-nan, et al. Bioaccessibility and dynamic dissolution of metals in contaminated soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(2): 317-325.