

土霉素在土壤中的垂直迁移及其影响因素研究

赵 玲¹, 刘玉芳², 尹平河², 肖娟宜²

(1.暨南大学环境科学系, 广州 510632; 2.暨南大学生命科学技术学院化学系, 广州 510632)

摘 要:采用土柱淋溶法,研究了土霉素在土壤中的垂直迁移特性,探讨了不同土壤类型、淋溶体积、淋溶液 pH 值、施药量等因素对土霉素在土壤中淋溶迁移的影响。结果表明,在红壤、黑钙土、赤红壤 3 种不同类型的土样中,土霉素的迁移深度为:赤红壤>红壤>黑钙土;土霉素主要富集在土壤表层,其含量随土壤深度增加而明显降低;同一深度的土壤中土霉素含量随着淋溶液体积的增加而增大,随 pH 值增大而减小;土霉素在土层中的含量分布、淋溶深度与其施药量均呈正相关;当淋溶液中含有一定量的土霉素溶液时,土霉素在土壤中的迁移深度明显增加。

关键词:土霉素;土壤;迁移;淋溶

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)08-1519-06

Simulation of Vertical Transport and Factors Affecting Transferability of Oxytetracycline in Soil

ZHAO Ling¹, LIU Yu-fang², YIN Ping-he², XIAO Juan-yi²

(1.Department of Environmental Science, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Department of Chemistry, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: To simulate the transport of oxytetracycline, column experiments were used to survey the impact factors in the processes of oxytetracycline transport, such as the soil types, the water volume, the pH of leaching water and pesticide application rates. The results indicated that the depth of migration of oxytetracycline in the soil could be ranked the order of most to least effective as follows: latosolic red soil > red soil > black soil. Oxytetracycline accumulated mainly at the topsoil after leaching. The content of oxytetracycline decreased sharply with the increase of depth in the soil columns. The oxytetracycline content in the same depth increased with increasing volume of solution, and decreased with increasing pH of solution. The oxytetracycline content distribution and leaching depth in the soil was positively correlated with the pesticide application rates. When the leaching solution contains a certain amount of oxytetracycline, the depth of oxytetracycline transport in the soil increased significantly.

Keywords: oxytetracycline; soil; transport; leaching

四环素类抗生素作为一类动物促生长剂和治疗用药广泛应用于畜禽养殖业。据统计我国每年生产抗生素为 2.1×10^5 t, 而四环素类抗生素为 9.7×10^4 t, 占抗生素总量的 46.1%^[1], 其中 70% 以上的抗生素用于畜禽养殖业。土霉素作为四环素类抗生素中使用最早、应用最广泛的抗生素之一, 在养殖业中使用量也最多, 仅 2003 年我国土霉素生产量已达 1.0×10^4 t, 占

当时世界土霉素生产总量的 65%^[2]。进入动物机体后, 大于 21% 的土霉素添加量以母体的形式随粪便排出体外, 在人体中甚至达 80% 以上^[3]。大部分含有土霉素的动物粪便作为一种优良的有机肥料进入土壤中, 且因其稳定的化学结构^[4], 能够在土壤中长期存在。由于土霉素在较低浓度下就可以抑制微生物生长, 诱导耐药性微生物的产生, 破坏土壤微生态平衡; 同时也可以被植物吸收富集^[5-6], 抑制植物生长^[7-8], 通过食物链进入到人体内, 对农产品质量和人体健康^[9]构成了威胁。

近年来, 在河流^[10]、食品^[11-12]、植物^[13]、粪便尿液^[14]、土壤^[15-16]中土霉素均有不同程度检出。在我国土壤和

收稿日期: 2012-01-16

基金项目: 国家基金-广东联合基金重点项目(U1133003); 国家自然科学基金项目(41076068); 暨南大学科技创新重大重点项目

作者简介: 赵 玲(1965—), 女, 副教授, 主要研究方向为水污染控制与固体废弃物资源化利用。E-mail: tyinph@jnu.edu.cn

水产养殖场沉积物中甚至可以分别检测到高达 200、285 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土霉素^[17]。如此高浓度的土霉素进入土壤中,为环境安全带来潜在隐患。因此,研究土霉素在土壤中的迁移转化,对评估土霉素的环境安全性具有重要的意义。有关文献报道了土壤类型、土壤有机质^[18]、黏粒含量^[19]、氧化物^[20]等因素对土壤吸附土霉素的影响,但对土霉素在土壤中受降水和灌溉等淋溶迁移行为方面的研究还鲜见报道。本研究采用模拟土柱淋溶法研究了不同土壤类型、淋溶液体积、淋溶液 pH 值和施药量等因素对土霉素在土壤中迁移的影响,为系统了解土霉素的环境安全性,预测及评价土霉素对地下水的危害影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

液相-质谱联用仪:1100 液相色谱系统(美国 Agilent 公司);ABI4000 Q TRAP 三级四极杆质谱仪(美国 AB 公司),配有电喷雾离子源(ESI);XDB-C18 ($2.1\times 50\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$) 色谱柱;XY-SPE-12A 固相萃取仪(上海析友分析仪器有限公司);Oasis HLB SPE 柱($3.0\text{ mL}\cdot 60\text{ mg}^{-1}$, 美国 Waters 公司);TDL-5 离子机(上海安亭科学仪器厂);BT01 型蠕动泵(北京友仪四方科技发展有限公司)。

土霉素(Oxytetracycline, OTC)购于德国 Dr.Ehrenstorfer 公司,纯度>93.0%,其分子结构式见图 1;甲醇、乙腈购于 Sigma 公司,色谱纯。其他试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

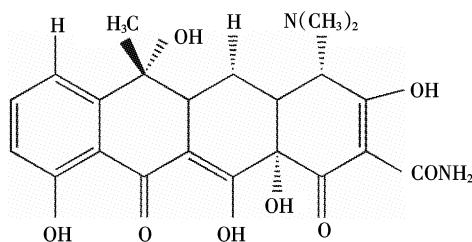


图 1 OTC 的分子结构式^[21]

Figure 1 The molecular structure of OTC

McIlvaine-EDTA 缓冲液配制:柠檬酸 12.9 g,乙二胺四乙酸二钠 37.2 g,磷酸氢二钠 27.5 g,溶于水中并定容到 1 L,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 调节 $\text{pH}=4.0$ 。

3 种供试土壤分别采自我国不同地区,土壤风干磨细后过 20 目筛备用。供试土壤理化性质见表 1。

人工污染土壤制备:分别称取一定量的土霉素,溶于 60 mL 甲醇中,搅拌混合到 200.0 g 土壤中,制备成不同含量的污染土壤,其中所用土壤类型与土柱内土壤相同,在暗处放置 24 h,挥发除去甲醇。

1.2 检测分析方法

检测条件:检测波长 365 nm,柱温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样量 $5.0\text{ }\mu\text{L}$,流速 $200\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相 A 为 0.2%甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈,流动相组分 A:B=85:15,出峰时间为 2.61 min。

质谱条件:电喷雾 ESI 离子源;雾化气(GAS1)为 0.31 MPa;气帘气为 0.10 MPa;加热辅助气(GAS2)为 0.38 MPa;碰撞气 CAD 为 Medium;喷雾电压 IS 为 $-4\text{ }500\text{ V}$;雾化温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测方式为负离子多离子反应检测(MRM)。OTC 用于定性和定量分析的离子对为 $m/z=445.2/410.2$ 。

1.3 试验方法

根据 GB 5084—1992《农田灌溉水质标准》^[23]中水稻的灌溉定额 $800\text{ m}^3\cdot 667\text{ m}^2\cdot \text{a}^{-1}$ 和供试土柱的横截面积计算,其相应的年灌溉量为 9.6 L。水稻生长周期为 4 个月左右,因此设计土柱的最大淋溶量为 4.5 L,土壤厚度为 30 cm。用医用纱布封住有机玻璃柱(高 50 cm,内径 9.5 cm)底口,铺垫 30 g 沙子作为承接层,装入 3 000.0 g 风干供试土壤。将装好土壤后的柱子浸入装有蒸馏水的塑料桶中,使土壤完全润湿。在土柱上端铺垫少量玻璃棉,然后铺入 200.0 g 污染土壤,再均匀铺上适量石英砂,盖上一层滤纸。淋溶液为蒸馏水,并在淋溶液中加入浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 和 CaCl_2 ,以抑制土柱内土霉素的生物降解和土壤离子平衡。用蠕动泵控制淋溶液速度为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,直至达到设计淋溶量后停止,再将填装土柱放置 3 d,使

表 1 供试土壤的基本理化性质^[23]

Table 1 Physicochemical properties of the tested soils

土壤样品	采样地	土壤类型	pH	有机质含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	颗粒组成/%	
						黏粒(<0.001 mm)	粉粒(0.001~0.01 mm)
水稻土	广东广州市	红壤	7.10	27.1	7.7	40.1	18.2
黑土	吉林大安市	黑钙土	7.61	29.1	30.2	38.4	24.3
草地土	广东广州市	赤红壤	5.46	12.4	10.6	57.6	17.6

土壤水分排至自然干状态,对半拆开土柱,按要求分层取样,分析土霉素含量。具体试验设计如下:

(1)取样方法:将土柱拆开后,以玻璃棉为界限去除上层制备的污染土壤,以紧接玻璃棉的下层土壤为0 cm,即表层土壤样品,距玻璃棉5 cm的下层土壤为5 cm处土壤样品,并依此类推。

(2)土霉素在不同土壤中的淋溶迁移特性:按上述填装步骤分别装入红壤土(水稻土)、黑钙土(黑土)、赤红壤(草地土);设定淋溶量为4.5 L蒸馏水。

(3)淋溶液体积对土霉素在土壤中的迁移影响:以红壤土为供试土壤,设定淋溶量为1.5、3.0、4.5 L蒸馏水,换算成相应的降雨量分别为300、600、900 mm。

(4)淋溶液pH对土霉素在土壤中的迁移影响:以红壤土为供试土壤,淋溶液体积为4.5 L,用0.1 mol·L⁻¹的NaOH或HCl调节蒸馏水的pH值分别为5、7、9。

(5)施药量对土霉素在土壤中淋溶的迁移影响:以红壤土为供试土壤,配制浓度分别为1、10、20 mg·kg⁻¹的污染土壤加于不同的土柱上层,用4.5 L的蒸馏水淋溶。

(6)土霉素溶液在土柱中的迁移特性:土柱中装填60 cm供试土壤,直接用4.0 L浓度为1.0 mg·L⁻¹土霉素溶液淋溶。

以上实验每个处理均设3个平行和3次重复实验。

1.4 样品处理

准确称取风干研磨过60目筛的土壤2.0 g于离心管中,加入10.0 mL McIlvaine-EDTA缓冲液,旋转振荡5 min,于60 kHz、300 W下常温超声30 min,在10 000 r·min⁻¹下离心10 min,吸取5.0 mL上清液,弃去所剩上清液。再次加入10.0 mL缓冲液于离心管中,重复以上操作3次,合并提取液,混匀,置于避光处。

用HLB柱对样品进行富集净化,依次用5.0 mL甲醇、5.0 mL McIlvaine-EDTA缓冲液活化HLB柱,再将提取液通过小柱自然流下,过样完毕后用5.0 mL 5%甲醇水溶液淋洗,干燥20 min,以10.0 mL体积比为甲醇:乙腈:草酸=3:3:4的溶液洗脱。氮气吹至近干,以20%的乙腈水溶液定容到1.0 mL,待测。

1.5 数据分析

本文用SPSS 17.0进行数据平均值、标准差、回归及方差(SNK)的统计分析,统计性显著性假设为 $P < 0.05$;数据图形采用Origin 8.0制作,化学分子式采用Chem-Office 2006绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤类型对土霉素的垂直迁移影响

土霉素(OTC)在土壤中有一定的迁移能力,在不同类型的土壤中其迁移能力也有不同,图2为土霉素在红壤土、黑钙土和赤红壤3种土壤中迁移情况。

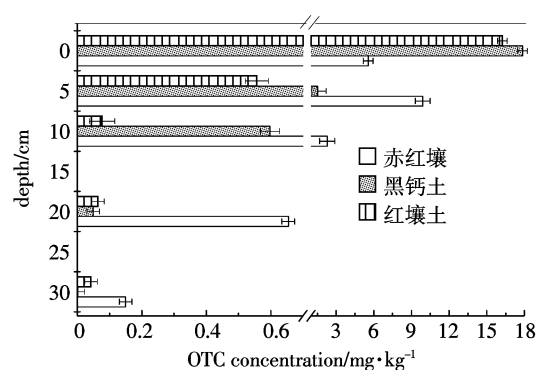


图2 土壤类型对土霉素在土柱中的迁移影响

Figure 2 Concentrations of oxytetracycline in soil columns of different types of soil

由图2可知,土霉素在3种土壤中的迁移深度为红壤土>赤红壤>黑钙土。在表层土壤中黑钙土中土霉素含量最高,其次为红壤土,赤红壤;但在5~30 cm土层,相同深度取样点中的土霉素含量为赤红壤>红壤土>黑钙土,即土霉素在赤红壤中的迁移能力最强,在黑钙土中的迁移能力最弱。方差分析表明,不同土壤类型对土霉素在土壤中的迁移深度影响达到显著差异水平($P < 0.05$)。土霉素在土壤中的吸附行为与土壤组成有密切的关系^[24],尤其以土壤中的有机质、黏粒、铁铝氧化物等因素影响最大,且以上因素含量越高的土壤,对土霉素的吸附量也越大。对照表1中3种供试土壤的理化性质,3种土壤的有机含量依次为黑钙土>红壤土>赤红壤,即有机质含量越高的土壤,土霉素受淋溶迁移的深度越小。因为土壤有机质中带有许多极性官能团,使土壤表面带有大量的负电荷,通过不同的键合作用与土霉素结合,增大了土壤对土霉素的吸附,减缓了土霉素的向下迁移。此外,土壤的pH值、阳离子交换量也有可能对土霉素在土壤中的迁移产生影响。

2.2 淋溶液体积对土霉素的垂直迁移影响

淋溶液体积会影响土霉素在土柱中的纵向迁移和分布,结果见图3。

由图3可知,在表层土壤中,土霉素的含量随淋溶体积的增大而减小;在5~30 cm中,土霉素的含量

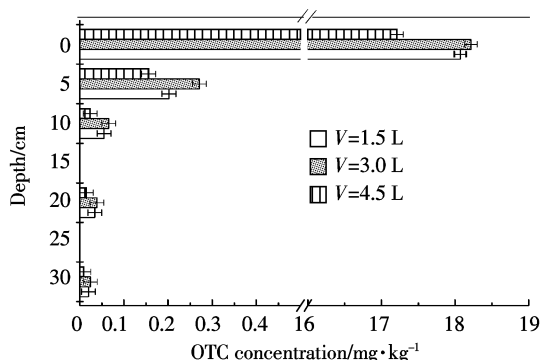


图3 不同淋溶体积对土霉素在填装土柱中的垂直分布影响

Figure 3 Concentrations of oxytetracycline in soil columns of different irrigation conditions

随淋溶液体积的增大而增大,但增大淋溶量,土霉素解吸量增加不明显,说明土壤对 TCs 的吸附能力较强,不易被淋溶液解吸下来。随着土壤剖面深度的增加,土霉素在土壤含量迅速降低;在 5 cm 处土壤中土霉素含量为 $0.16\sim 0.27\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而 10 cm 处土壤中土霉素含量在 $0.023\sim 0.065\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 浓度相差 4~7 倍,变化较大;在 10~30 cm,土壤中各样点的浓度变化相对较小,总体为减小趋势。方差分析显示,同一土壤中,淋溶体积对土霉素在土壤中的迁移深度影响达到显著差异水平($P<0.05$)。收集各填装土柱底部的淋出液,测其浓度,根据所用淋溶液的体积计算随水流出的土霉素的总质量,得出淋溶体积为 1.5、3.0、4.5 L 的淋溶液浓度分别为 1.29 、 2.89 、 $2.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 所含的土霉素总质量为 1.94 、 5.78 、 $9.20\text{ }\mu\text{g}$,即淋溶液中土霉素的总质量随淋溶液体积增大而增大,可能会对下层土壤继续产生污染。

2.3 淋溶液 pH 对土霉素垂直迁移的影响

淋溶液 pH 值会影响土霉素在填装土柱中的垂直分布,结果如图 4。

由图 4 可知,同一深度取样点中,土壤中土霉素的含量随着 pH 的增大而逐渐减小。在垂直方向,土霉素的含量随土壤剖面深度的增加而迅速减小。方差分析显示,同一土壤中,淋溶 pH 值对土霉素在土壤中的迁移深度影响达到显著差异水平($P<0.05$)。收集土柱底端出口的淋出液,并测定其溶液浓度, pH 为 3、5、9 的淋出液浓度分别为 2.34 、 2.77 、 $2.88\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 即随着淋溶液 pH 值的增大,淋出液中土霉素的浓度也增大。其原因是土霉素分子的阳离子基团通过离子交换方式^[9]与黏土表面的负电荷相互结合;随着土壤 pH 值的增加,土霉素中负电荷所占比例不断增加,土壤与土霉素的结合能力逐渐减弱。此外,土壤中有机

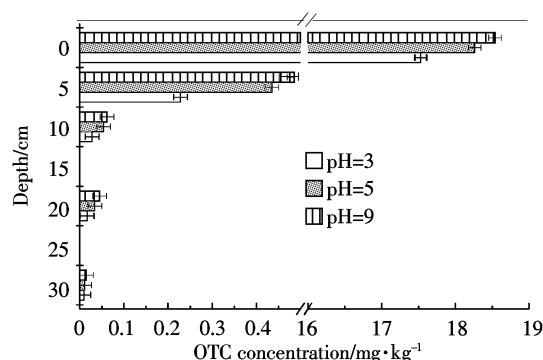


图4 不同 pH 条件下土霉素在土柱中的垂直分布

Figure 4 Concentrations of oxytetracycline in soil columns of different pH of leaching water

官能团也随着 pH 值的增大而趋于离解,黏土表面的负电荷电位也随 pH 值的增大而增加,这些因素均可导致土壤对土霉素的吸附量随着 pH 值的增加而减少^[25],从而增加了淋出液中土霉素的含量。

2.4 土壤中施药量对土霉素垂直迁移的影响

施药量会对土壤中土霉素的垂直分布产生影响,结果如图 5 所示。

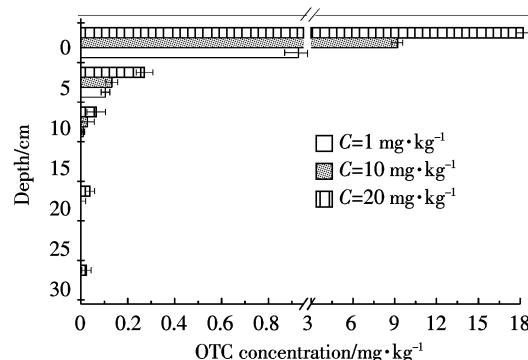


图5 不同施药量条件下土霉素在土柱中的垂直分布

Figure 5 Concentrations of oxytetracycline in soil columns of different application rate

由图 5 可知,随着施药量的增加,在同一深度土壤中检测到的土霉素含量越大,在土壤中迁移的深度也越大。当添加药量为 $20.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,30 cm 土层中有土霉素的检出,淋出液中土霉素浓度为 $1.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;当施药量为 $10.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,检出深度为 20 cm,淋出液中无土霉素检出;当施药量为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,检出深度为 10 cm,淋出液中无土霉素检出。说明随着土霉素施用量增加,土壤中可供淋溶的土霉素量也增大,迁移深度也随之增大,但方差分析显示,同一土壤中,施药量对土霉素在土壤中的迁移深度影响存在显著差异($P>0.05$)。土壤是一个复杂的基质,且土霉素

在土壤中的迁移过程受许多方面的影响,需要更多的研究去探讨证实。

2.5 土霉素在土壤中的垂直迁移

采用含有一定浓度的土霉素溶液作为淋溶液经土柱淋溶后,土霉素在土柱中的垂直分布如图6所示。

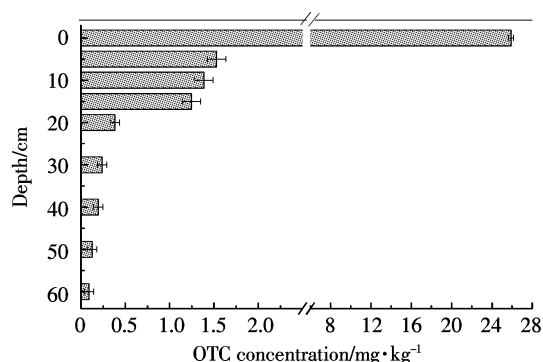


图6 土霉素溶液在土柱中的垂直分布

Figure 6 Distribution of oxytetracycline concentrations in soil columns after leaching OTC solution

由图6可知,土霉素含量随着土柱剖面深度的增加而迅速降低,淋溶液中的土霉素主要富集在表层土壤中,与表层相比,在5 cm处土壤中土霉素的含量分别降低了16倍,淋出液中土霉素浓度为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明大部分的土霉素已被土壤吸附,富集土壤,较难向下迁移。此外,用含有土霉素的溶液淋溶土柱,土霉素更易深入到土壤深层,其迁移深度要比用相同量的蒸馏水淋溶解吸土霉素污染土壤更大。造成这种迁移差异可能是土霉素在污染土壤制备过程中已经达到了吸附平衡,且土壤对土霉素的吸附性较强,较难被淋溶液解吸下来,被上层土壤大量吸附后,进入下层土壤的土霉素含量较少。对于直接淋溶含有土霉素的溶液,在土壤中土霉素的迁移速度较快,上层土壤尚未与土霉素达到吸附平衡即随淋溶液向下迁移,以致下层土壤有机会吸附到更多的土霉素。这也说明用含有土霉素的污染源灌溉土壤时,土霉素在土壤中的迁移性更强。

3 结论

(1)土霉素在3种不同类型土壤中的迁移深度为赤红壤>红壤土>黑钙土。说明土霉素在土壤中的迁移行为和土壤性质有密切关系。

(2)土壤中的土霉素经过淋溶后,会向土壤深处迁移。由于吸附作用,土霉素主要富集在土壤表层。淋溶液体积和土壤中土霉素施用量越大,土壤中土霉素

的深度迁移量越大;淋溶液pH值越大,深度迁移量越小。

(3)用含有土霉素淋溶液进行土柱淋溶时,土霉素向土壤深度方向迁移。土霉素污染土壤和土霉素淋溶液的土柱对比实验表明,土霉素淋溶液更易使土霉素向土壤深度方向迁移,说明用含有土霉素的污染源灌溉土壤时,土霉素更易迁移到土壤深处,并可能造成地下水的污染。

参考文献:

- [1] 刘雨霞, 鲍艳宇. 土壤中四环素类抗生素污染研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 81-85.
LIU Yu-xia, BAO Yan-yu. A review on pollution situation of tetracycline antibiotics in soil environment[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(8): 81-85.
- [2] Ajit K S, Michael T, Meyer, et al. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [3] Roman H, Thomas T, Klaus H, et al. Occurrence of antibiotics on the aquatic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 225: 109-118.
- [4] Liguoro M D, Cibin V, Capolongo F, et al. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming; Evaluation of transfer to manure and soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 203-212.
- [5] Bradel B G, Preil W, Jeske H. Remission of the free-branching pattern of *Euphorbia pulcherrima* by tetracycline treatment[J]. *Journal of Phytotoxicology*, 2000, 148: 587-590.
- [6] 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: 5732-5741.
- [7] 王瑾, 韩剑众. 饲料中重金属和抗生素对土壤和蔬菜的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(4): 90-93.
WANG Jin, HAN Jian-zhong. Effects of heavy metals and antibiotics on soil and vegetables [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(4): 90-93.
- [8] Grote M, Schwake-anduschus C, Michel R, et al. Incorporation of veterinary antibiotics into crops from manured soil[J]. *Landbauforschung Volkenrode*, 2007, 57(1): 25-32.
- [9] 王冰, 孙成, 胡冠九. 环境中抗生素残留潜在风险及其研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 108-111.
WANG Bing, SUN Cheng, HU Guan-jiu. Residue antibiotics in environment: Potential risks and relevant studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(3): 108-111.
- [10] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [11] Marilyn J S, Ahmed M D, Donald W F. Simultaneous multiresidue de-

- termination of tetracyclines and fluoroquinolones in catfish muscle using high performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 586:269–274.
- [12] Bernardete F S, Luiza DE O J, Marcus A G A, et al. Validation of a high-performance liquid chromatographic method with fluorescence detection for the simultaneous determination of tetracyclines residues in bovine milk[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 581:108–117.
- [13] Boxall A B A, Johnson P, Smith E J, et al. Up take of veterinary medicines from soils into plants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(6):2288–2297.
- [14] Paul K, Paul A, Blackwel L, et al. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained caly soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(5):1136–1144.
- [15] Kumar K, Gupta S C, Baidoo S K, et al. Antibiotic up take by plants from soil fertilized with animal manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34:2082–2085.
- [16] 赵 娜. 珠三角地区典型菜地土壤抗生素污染特征研究[D]. 广州:暨南大学, 2007.
- ZHAO Na. The study of antibiotics in the soil of typical vegetable fields in Pearl River Delta[J]. Guangzhou: Jinan University, 2007.
- [17] 王 冉, 刘铁铮, 王 恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. 生态学报, 2006, 26(1):265–269.
- WANG Ran, LIU Tie-zheng, WANG Tian. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: A review[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(1):265–269.
- [18] 鲍艳宇, 周启星, 万 莹. 土壤有机质对土霉素在土壤中吸附-解吸的影响[J]. 中国环境科学, 2009, 29(6):651–655.
- BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, WAN Ying. Effect of soil organic matter on adsorption and desorption of oxytetracycline in soils[J]. *China Environmental Science*, 2004, 29(6):651–655.
- [19] Pkai K S, Ossman F, Giese, J R, et al. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38:4097–4105.
- [20] Cheng G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39:2660–2667.
- [21] Stephen A S, Linda S L. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39:7452–7459.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analytical method of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [23] 国家标准化管理委员会 http://www.sac.gov.cn/cgi-bin/cat_log/quygb.asp.
- [24] 陈迪云, 谢文彪, 吉 莉, 等. 混合有机污染物在土壤中的竞争吸附研究[J]. 环境科学, 2006, 27(7):1377–1382.
- CHEN Di-yun, XIE Wen-biao, JI Li, et al. Competitive sorption of mixed organic pollutants by soils[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(7):1377–1382.
- [25] Raquela F, Allison M. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38:476–483.