

典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估

涂棋, 徐艳, 李二虎, 师荣光, 郑向群, 耿以工

引用本文:

涂棋, 徐艳, 李二虎, 等. 典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 97–107.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0823>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长三角某城镇典型小流域水体抗生素的污染分布特征

纵亚男, 邵美玲, 梁梦琦, 唐剑锋, 王瑞杰

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 965–973 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1445>

小清河流域抗生素污染分布特征与生态风险评估

李嘉, 张瑞杰, 王润梅, 张华, 姜德娟, 邹涛, 唐建辉, 吕剑

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1384–1391 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.022>

广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估

朱秀辉, 曾巧云, 解启来, 丁丹, 茹淑玲

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2257–2266 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0549>

三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果

周婧, 支苏丽, 宫祥静, 杨凤霞, 谷艳茹, 丁飞飞, 张克强

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 430–438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1092>

兽用抗生素研究的文献计量学分析

李红娜, 阿旺次仁, 李斌绪, 叶婧, 朱昌雄

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2297–2306 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0659>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

涂 棋, 徐 艳, 李二虎, 等. 典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 97–107.

TU Qi, XU Yan, LI Er-hu, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical chicken farms and surrounding soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(1): 97–107.

典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估

涂 棋¹, 徐 艳^{1*}, 李二虎², 师荣光^{1*}, 郑向群¹, 耿以工²

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 天津市农业生态环境监测与农产品质量检测中心, 天津 300193)

摘 要:为了解畜禽养殖场中抗生素污染特征和生态风险,选取天津市5家典型规模化养鸡场,分别采集新鲜鸡粪、周边近土,及远离养鸡场的对照远土,用UPLC-MS/MS法检测分析5类兽用抗生素[磺胺类(SAs)、四环素类(TCs)、喹诺酮类(QLs)、大环内酯类(MAs)、 β -内酰胺类(β -lactams)]的污染现状,利用风险商值(RQ)法对养鸡场周边土壤环境中的抗生素污染进行生态风险评价,并提出消减典型兽用抗生素的对策。结果表明:天津市5家典型养鸡场新鲜鸡粪样中 Σ SAs、 Σ TCs、 Σ QLs、 Σ MAAs、 $\Sigma\beta$ -lactams的均值分别为4.11、143.34、90.46、258.14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和4.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,养鸡场周边近土及对照远土的土壤样品中 Σ SAs、 Σ TCs、 Σ QLs、 Σ MAAs、 $\Sigma\beta$ -lactams检出浓度范围分别为3.15~8.51、9.92~133.95、2.48~13.72、0.03~2.33、0.01~0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;环境因子与抗生素浓度的冗余分析结果显示,TP、pH及TN对土壤样品中抗生素浓度的影响较大,占抗生素浓度差异性总解释方差的56.35%;生态风险评价结果表明,养鸡场土壤样品中磺胺嘧啶(SD)、磺胺甲恶唑(SMX)生态风险最高,全部表现为高风险。总体上,养鸡场周边近土RQ值高于对照远土的RQ值;RQ差值表明,养鸡场a、b周边近土中4大类抗生素均存在较高的生态风险。因此,养殖场及其周边土壤中抗生素污染应从源头控制使用,在畜禽粪便污染过程中寻找抗生素消减关键技术,降低抗生素的生态风险。

关键词:抗生素;污染特征;风险评估;养鸡场

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)01-0097-11 doi:10.11654/jaes.2019-0823

Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical chicken farms and surrounding soils

TU Qi¹, XU Yan^{1*}, LI Er-hu², SHI Rong-guang^{1*}, ZHENG Xiang-qun¹, GENG Yi-gong²

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Agricultural Ecological Environment Monitoring and Agricultural Product Quality Testing Center, Tianjin 300193, China)

Abstract: In order to understand the occurrence and ecological risks of antibiotics in livestock and poultry farms, five typical large-scale chicken farms in Tianjin were selected to collect fresh chicken manure, nearby soil, and clean control soil away from the chicken farms. The occurrence of five types of veterinary antibiotics[sulfonamides(SAs), tetracyclines(TCs), quinolones(QLs), macrolides(MAs), and β -lactams(β -lactams)] was detected and analyzed using the UPLC-MS/MS method. The risk quotient(RQ) method was used to evaluate the ecological risk of antibiotics pollution in the soil environment around the chicken farm, and countermeasures for reducing the typical veterinary antibiotics were proposed. The results showed that the average values of Σ SAs, Σ TCs, Σ QLs, Σ MAAs, and $\Sigma\beta$ -lactams in fresh chicken manure samples of five typical chicken farms in Tianjin were 4.11, 143.34, 90.46, 258.14, and 4.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The detected concentrations of Σ SAs, Σ TCs, Σ QLs, Σ MAAs, and $\Sigma\beta$ -lactams in soil samples surrounding the chicken farm and control soil

收稿日期:2019-07-25 录用日期:2019-10-24

作者简介:涂 棋(1995—),女,湖北广水人,硕士研究生,从事农业环境学研究。E-mail:Turkeytu@163.com

*通信作者:师荣光 E-mail:winsomesky@163.com;徐 艳 E-mail:xuyan@aepi.org.cn

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2019-jbkyywf-xy);国家自然科学基金青年科学基金项目(41807369)

Project supported: Special Fund for Scientific Research on Public Causes(2019-jbkyywf-xy); The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41807369)

samples far from the chicken farm were 3.15~8.51, 9.92~133.95, 2.48~13.72, 0.03~2.33, and 0.01~0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The redundancy analysis showed that TP, pH, and TN had a significant influence on the concentration of antibiotics in the soil samples, and accounted for 56.35% of the total explanatory variance of the antibiotic concentration differences. The results of the ecological risk assessment showed that sulfadiazine and sulfamethoxazole had the highest ecological risks in the soil surrounding the chicken farm, all of which showed high risk. In general, the RQ value of the soil surrounding the chicken farm was higher than that of the control soils far from the chicken farm. The difference in the RQ showed that there were high ecological risks of the four types of antibiotics near the soil of chicken farms a and b. Therefore, the antibiotics pollution in the farm and its surrounding soil should be controlled from the source, and key technologies for antibiotics reduction should be determined in the process of livestock manure pollution to reduce the ecological risk of antibiotics.

Keywords: antibiotics; pollution characteristics; risk assessment; chicken farm

抗生素作为可抑制微生物生长、繁殖乃至杀死微生物的自然产生、部分合成或全合成的一类化合物, 现已广泛应用于动物感染性疾病的预防和治疗以及促进畜牧业的增长^[1]。我国作为世界上最大的抗生素生产和消费国, 抗生素年用量约为 1.62×10^8 kg, 其中 52% 用于牲畜^[2]。在美国, 每年销售的 1.35×10^7 kg 抗生素约 80% 用于动物生产^[3]。然而应用于畜禽的抗生素无法被畜禽完全吸收, 多达 30%~90% 的残留化合物通过畜禽粪便或尿液排出^[4]。大量抗生素残留引起的细菌耐药问题堪忧。有研究者发现, 土霉素 (OTC) 和金霉素 (CTC) 是动物粪便中回收频率最高的两种抗生素, 鸡粪和猪粪中 OTC 浓度最高, 分别达到 $417\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5] 和 $764\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[6]。Zhao 等^[7] 检测到鸡粪中诺氟沙星的残留浓度高达 $225\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此, 畜禽粪便作为养殖环境中抗生素的重要存储库, 成为周边环境中的抗生素的主要排放源^[4]。值得关注的是, 释放到环境中的抗生素对本地微生物群落造成选择性压力, 从而诱导出耐药菌, 引起大范围细菌耐药^[8]。

目前, 许多专家学者已经在养殖场及其周边环境检测出了多种类且高残留的抗生素。Zhi 等^[9] 对天津市养殖场废水处理过程中的废水样品的 58 种兽药抗生素进行了分析, 四环素类抗生素 (TCs) 在原废水中的残留浓度最高, 尤其 CTC 的残余浓度高达 $130.67\pm 5.90\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。赵晶等^[10] 发现上海市养殖场及周边环境的不同采样介质中喹诺酮类抗生素 (QLs) 均有较高检出率 (53.3%~100%), 在粪肥和土壤中 QLs 浓度均值高于周边地表水和蔬菜样, 表明 QLs 在粪肥-土壤-蔬菜系统中具有一定的迁移能力。成玉婷等^[11] 发现磺胺类抗生素 (SAs) 在有机蔬菜基地土壤中总浓度最高值为 $973\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且检出率均 $\geq 94\%$, 推测因长期大量施用粪肥, 致使土壤中含有大量有机质, 这些有机质可与抗生素发生吸附作用使其在土壤中累积^[12]。这些研究结果表明, 粪肥的抗生素多种类

不同程度被检出并向周边环境中迁移。

欧洲已在 2005 年完全停止使用抗生素作为生长促进剂^[13]。中国政府也意识到抗生素滥用、过度使用及耐药性等问题的严重性, 已经颁布了一些相关的政策法规^[14]。然而土壤中抗生素的残留浓度仍处于较高水平, 亟需评估其生态风险。常用的污染物生态风险评估方法主要有 3 种: 风险商值法 (Risk quotient, RQ)、物种敏感性分布法 (Species sensitivity distribution, SSD) 和概率生态风险法 (Probabilistic ecological risk assessment, PERA)^[15]。其中 RQ 法对毒理数据的要求较少, 操作难易程度低^[16], 已被广泛用于评估环境中抗生素潜在生态风险的大小^[17-19], 且 RQ 值可以分为 3 个污染等级^[20]: $0.01\leq\text{RQ}<0.1$, 为低风险; $0.1\leq\text{RQ}<1$, 为中等风险; $\text{RQ}\geq 1$, 为高风险, 易于说明污染风险程度。

本研究选取天津市 5 个不同规模的养鸡场, 采集养鸡场新鲜鸡粪、周边近土及对照远土 3 类样品, 用超高效液相色谱-质谱联用 (UPLC-MS/MS) 方法检测样品中 5 大类抗生素, 分析各类抗生素的污染特征及各抗生素与环境因子的相关性, 从而识别关键影响因素, 并综合文献中各抗生素急性毒性数据, 预测本研究土壤环境中抗生素抗性选择的无效应浓度, 借鉴 RQ 法对土壤环境中抗生素进行生态风险评估, 最终提出相应的消减对策, 为日后畜禽养殖业抗生素污染防治和粪肥合理化施用提供依据。

1 材料和方法

1.1 样品采集

本试验的新鲜鸡粪样分别采集于天津市汉沽区 (a 养鸡场)、津南区 (b 养鸡场)、静海区 (c 养鸡场) 和西青区 (d、e 养鸡场) 的 5 个中小型典型养鸡场, 其养殖规模依次约为 0.8 万、0.8 万、5 万、1.1 万只和 0.9 万只, 周边近土样采集于各养鸡场的周边土壤 (10 m 附

近处),对照远土样采集于远离各养鸡场50 m附近区域土壤,各样本均取3个平行样混合均匀作为代表样本,分别为:鸡粪样、周边近土样和对照远土样,5个养鸡场共计15个样品。根据四分法取1 kg左右装入带盖棕色瓶中,及时运回实验室,于-20℃冰箱保存备测。鸡粪样本、近土样和远土样分别用F、S、K来表示,5个养鸡场依次用a、b、c、d和e命名,例Fa是a养鸡场的鸡粪样。所采样的5个养鸡场采样期间均未暴发疫病。

1.2 理化性质测定

鸡粪测定pH、全氮、全磷及有机质依据标准《有机肥料》(NY 525—2012)^[21],土壤测定pH、全氮、全磷及有机质参照《土壤农化分析》^[22]。全氮、全磷采用全自动连续流动分析仪(AA3)测定。有机质的测定采用重铬酸钾容量法。用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定鸡粪和土壤样品中7种重金属元素的总浓度(总Zn、Cu、As、Cr、Cd、Ni和Pb)。

1.3 抗生素测定

1.3.1 抗生素及试剂

鉴于抗生素在养殖场的广泛应用,本研究选取五类18种抗生素作为目标筛选化合物。其中5种磺胺类抗生素(SAs):磺胺嘧啶(Sulfadiazine,SD)、磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole,SMX)、磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidine,SM2)、磺胺氯吡嗪(Sulfachlorpyridazine,SCP)、甲氧苄啶(Trimethoprim,TMP);4种四环素类抗生素(TCs):四环素(Tetracycline,TC)、土霉素(Oxytetracycline,OTC)、金霉素(Chlortetracycline,CTC)、强力霉素(Doxycycline,DXC);3种喹诺酮类抗生素(QLs):环丙沙星(Ciprofloxacin,CIP)、恩诺沙星(Enrofloxacin,ENR)、氧氟沙星(Ofloxacin,OFL);3种大环内酯类抗生素(MAs):红霉素(Erythromycin,ETM)、罗红霉素(Roxithromycin,ROX)、泰乐菌素(Tylosin,TYL);3种β-内酰胺类抗生素(β-lactams):氨苄青霉素(Ampicillin,AMP)、头孢氨苄(Cefalexin,CLX)、呋喃唑酮(Furazolidone,FUR)。回收率指示物:¹³C₆-磺胺嘧啶、甲氯环素、洛美沙星及¹³C₃-咖啡因分别作为磺胺类、四环素类、喹诺酮类及剩余类抗生素的替代物。内标指示物:西玛通。色谱纯试剂:甲醇、乙腈;分析纯试剂:柠檬酸、丙酮、甲酸、NaH₂PO₄、Na₂EDTA、NaOH、HCl等。

1.3.2 样品前处理及测试分析

养鸡场鸡粪及土壤样品预处理提取液及混合标准储备液的制备采用万位宁等实验方法^[23]。首先添

加提取液(重复3次)及4种替代物于鸡粪和土壤样品中超声提取目标抗生素,合并稀释提取液,过SAX和HLB串联组装的萃取柱,固相萃取(SPE)纯化目标抗生素,氮气吹至近干,加入内标物储备液定容过滤膜,随后使用UPLC-MS/MS联用技术对目标抗生素进行上机检测。仪器的色谱和质谱工作条件参考已优化的方法^[23]。标准曲线的线性相关系数 R^2 均≥0.99,达到分析要求。在分析过程中执行了严格的质量保证和质量控制,抗生素替代物的回收率为52.3%~89.2%。

1.4 风险评估

本研究采用RQ法来评估18种抗生素在土壤中的残留对生态系统抗性选择的潜在风险。本研究中土壤预计无影响浓度($PNEC_{soil}$)的计算方法参考欧盟《关于风险评价技术导则文件》^[24]与相关文献^[18-19,25]中的内容进行估算。

抗生素的RQ值按下式(1)计算^[25]:

$$RQ = MEC / PNEC \quad (1)$$

式中: MEC 为实测环境浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $PNEC$ 是指用于抗生素耐药性选择的预测无效应浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

抗生素在土壤中毒性数据较少,且难以对 $PNEC_{soil}$ 值进行估算,因此采用公式(2)根据水体中抗生素的 $PNEC$ 值^[25]计算土壤中抗生素的 $PNEC$ 值^[18]:

$$PNEC_{soil} = PNEC_{water} \times K_{dsoil} \quad (2)$$

式中: $PNEC_{soil}$ 和 $PNEC_{water}$ 分别用于预测土壤和水环境中抗生素抗性选择的无效应浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 $PNEC_{water}$ 值(表1)通过收集急性或慢性毒理学实验数据,并结合美国环保署EPA ECTOX数据库得出^[18]; K_{dsoil} 为土壤-水的分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$PNEC_{water} = EC_{50} / AF \quad (3)^{[18-19]}$$

式中: EC_{50} 为急性毒性参考因子,半最大效应浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; AF 为评估因子,根据欧盟《关于风险评价技术导则文件》提出的5种分类方法^[24],考虑到目标抗生素毒性数据只有1个短期试验,且有研究表明急性毒性试验风险评估 AF 为1000,慢性毒性试验风险评估 AF 为100^[26],综合考虑后 AF 取值1000。

为了最大化估计土壤中抗生素的影响,选择现有研究中土壤类型相近的各抗生素土壤最低 K_d 值对 $PNEC_{soil}$ 进行估计^[27]。

1.5 数据分析

Excel 2010处理数据,Origin 2017画图,采用冗余度分析(RDA)评价养鸡场及其周边土壤环境中理化性质与抗生素浓度的关系。

表1 预测土壤中目标抗生素的无影响浓度

Table 1 Predicts the unaffected concentration of target antibiotics in soil

化合物 Compounds	登记号 CAS	半最大效应浓度 EC ₅₀ /mg·L ⁻¹	水无效应浓度 PENC _{water} /μg·L ⁻¹	土壤分配系数 K _d /L·kg ⁻¹	土壤无效应浓度 PENC _{soil} /μg·kg ⁻¹
SD	68-35-9	0.11	0.11	1.4 ^[28]	0.15
SMX	723-46-6	0.039 5	0.039 5	1.15 ^[29]	0.05
SM2	57-68-1	1.27	1.27	2.4 ^[28]	3.05
SCP	80-32-0	32.25	32.25	0.9 ^[30]	29.03
TMP	738-70-5	6.9	6.9	7.4 ^[31]	51.06
TC	64-75-5	0.09	0.09	1093 ^[32]	98.37
OTC	79-57-2	1.04	1.04	417 ^[33]	433.68
CTC	57-62-5	0.219	0.219	1280 ^[34]	280.32
DOX	564-25-0	0.316	0.316	725 ^[18]	229.10
CIP	85721-33-1	1.1	1.1	417 ^[35]	458.70
ENR	93106-60-6	0.049	0.049	260 ^[36]	12.74
OFL	82419-36-1	0.021	0.021	1471 ^[37]	30.89
ETM	114-07-8	0.022	0.022	130 ^[32]	2.86
TYL	1401-69-0	0.95	0.95	5.4 ^[38]	5.13

注：目标抗生素 EC₅₀数据来源于美国环保署的 EPA ECTOX 数据库。
Note: The target antibiotic EC₅₀ data are from the EPA ECTOX database of the US Environmental Protection Agency.

2 结果与讨论

2.1 养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征

采集于5个典型养鸡场及其周边土壤中3类样品的5大类抗生素均普遍检出(表2),其中除SM2、ETM及FUR外,鸡粪样中剩余抗生素的检出率均达到100%,鸡粪样中 Σ SAs、 Σ TCs、 Σ QLs、 Σ MAs、 $\Sigma\beta$ -lactams的均值分别为4.11、143.34、90.46、258.14 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和4.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,3类样品的检出率依次为:鸡粪样>周边近土样>对照远土样;包括周边近土和对照远土的土壤样品中5大类抗生素检出率依次为:TCs>QLs>SAs>MAs> β -lactams,各土壤样品中采样点 Σ TCs、 Σ QLs、 Σ SAs、 Σ MAs、 $\Sigma\beta$ -lactams的检出浓度范围分别为9.92~133.95、2.48~13.72、3.15~8.51、0.03~2.33 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.01~0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Wei等^[8]研究了我国畜禽粪便施肥菜园土壤中17种兽药抗生素的残留情况发现:TCs(82.75 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>QLs(12.78 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>MAs(12.24 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>SAs(2.61 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>AMs(0.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),该研究中各类抗生素平均浓度高于本研究中近土样的检出浓度且低于鸡粪样的检出浓度,表明粪肥施用于蔬菜农田土壤中可直接提高抗生素残留。

本研究中四环素类抗生素(TCs)具有最高检出率和检出浓度。TC、OTC、CTC、DXC均被100%检出(表2)。除去Fb采样点中远高于其他抗生素浓度的

DXC的异常值,各抗生素平均浓度依次为OTC(50.07 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>TC(22.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>DXC(15.59 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>CTC(8.92 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),本研究结果与罗凯等^[39]TCs浓度检出水平一致。其中TCs的组成以OTC为主,表明OTC在畜禽粪便及粪污灌溉区均具有较高的检出浓度^[17]。在采集养鸡场的3类样品(即鸡粪、近土及远土对照样)中,4种四环素类抗生素总浓度(Σ TCs)均值分别为1 543.34、54.76、23.65 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Σ TCs呈现逐渐衰减的趋势。且TCs的K_d值较高(见表1),增强其在土壤中吸附聚积的潜能,从而影响土壤中微生物的群落组成,促使其产生抗性菌,存在不可忽视的生态环境风险^[40]。

喹诺酮类抗生素(QLs)总检出率及检出浓度低于TCs。CIP、ENR、OFL在鸡粪样中均100%检出,鸡粪样检出总浓度范围为18.74~337.04 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,鸡粪样中的QLs检出残留量较高,可能由于QLs作为饲料添加剂,广泛应用于畜禽养殖业,以促进畜禽生长及疾病的预防。在近土及远土对照样中,ENR和OFL全检出,其中ENR的递减趋势较为明显。整体上,3种QLs的浓度变化为:鸡粪样>近土样>远土对照样,表明QLs污染有向周边土壤迁移的趋势^[41]。

磺胺类抗生素(SAs)的检出率和检出浓度低于QLs。SAs的检出浓度水平依次为:SD>SMX>TMP>SCP>SM2。其中SD的检出量最高,在1.35~5.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平,占总浓度的29.67%~91.11%;其次为SMX,

表2 养鸡场及其周边土壤中5大类抗生素的总体检出水平
Table 2 Total detection levels of five major classes of antibiotics in chicken farms and surrounding soil

抗生素 Antibiotics	鸡粪样 F				近土样 S				远土样 K			
	检出率 Occurrence Rate/%	最大值 Maximum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值 Minimum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 Average/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率 Occurrence Rate/%	最大值 Maximum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值 Minimum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 Average/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率 Occurrence Rate/%	最大值 Maximum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值 Minimum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 Average/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
SD	100	1.84	1.35	1.66±0.17	100	4.92	1.85	3.36±0.97	100	5.10	1.61	3.49±1.24
SMX	100	1.20	0.07	0.58±0.41	100	5.07	0.48	1.87±1.67	100	1.68	0.51	1.17±0.39
SM2	40	0.10	<LOD	0.06±0.04	80	0.12	<LOD	0.08±0.03	80	0.05	<LOD	0.04±0.02
SCP	100	0.95	0.36	0.61±0.21	60	0.14	<LOD	0.06±0.06	40	0.03	<LOD	0.03±0.01
TMP	100	2.51	0.05	1.24±0.82	20	0.80	<LOD	0.8±0	40	0.07	<LOD	0.05±0.02
ΣSAs		4.93	3.09	4.11±0.67		8.51	3.43	6.17±1.68	100	6.48	3.15	4.77±1.29
TC	100	138.92	5.33	51.46±51.68	100	20.60	2.87	7.95±6.5	100	20.30	0.86	6.61±7.3
OTC	100	300.98	39.84	103.92±100.1	100	105.83	8.50	34.45±36.54	100	29.62	6.00	11.83±8.95
CTC	100	73.35	4.45	22.59±26.46	100	10.51	1.72	3.89±3.36	100	0.41	0.13	0.29±0.12
DXC	100	6 677.24	7.43	1 365.36±2 656.18	100	18.23	3.32	8.47±5.38	100	12.08	1.75	4.93±3.72
ΣTCs	100	6 732.56	86.53	1 543.34±2 597.5	100	133.95	22.52	54.76±40.55	100	36.36	9.92	23.65±10.37
CIP	100	23.27	8.46	14.3±5.46	40	3.22	<LOD	2.31±0.92	0	<LOD	<LOD	<LOD
ENR	100	308.73	3.87	67.7±120.54	100	5.58	1.26	3.08±1.57	100	2.88	0.82	1.48±0.73
OFL	100	26.97	2.39	8.45±9.33	100	6.36	1.67	2.8±1.79	100	1.93	1.57	1.72±0.13
ΣQLs	100	337.04	18.74	90.46±123.53		13.72	3.40	6.8±3.77		4.69	2.48	3.2±0.8
ETM	0	<LOD	<LOD	<LOD	40	1.13	<LOD	0.67±0.46	0	<LOD	<LOD	<LOD
ROX	100	0.52	0.05	0.2±0.17	100	0.31	0.05	0.18±0.11	100	0.20	0.03	0.14±0.06
TYL	100	1 274.20	0.30	257.94±508.15	80	0.89	<LOD	0.42±0.32	60	1.29	<LOD	0.48±0.57
ΣMAs		1 274.31	0.51	258.14±508.11		2.33	0.20	0.79±0.8		1.39	0.03	0.42±0.49
AMP	100	7.67	0.79	2.44±2.63	20	0.06	<LOD	0.06±0	40	0.40	<LOD	0.21±0.2
CLX	100	1.28	0.94	1.12±0.13	0	<LOD	<LOD	<LOD	0	<LOD	<LOD	<LOD
FUR	40	1.67	<LOD	1.26±0.41	40	0.04	<LOD	0.03±0.02	0	<LOD	<LOD	<LOD
Σβ-lactams		10.28	1.93	4.06±3.14		0.07	<LOD	0.02±0.03		0.40	<LOD	0.08±0.16

注:<LOD为低于检出限。
Note:<LOD indicates below detectable of limit.

浓度范围为0.07~5.07 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占总浓度的2.27%~59.58%, 两者共占总浓度的33.63%~100.00%。本研究中鸡粪样、近土样和远土对照样中SAs的总浓度范围分别为3.09~4.93、3.43~8.51 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和3.15~6.48 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 3类样品中ΣSAs并未有逐渐降低的趋势, 这可能与SAs水溶性较强且难以降解的特性有关^[42], 磺胺类抗生素的 K_d 值较低(表1), 在土壤中的迁移能力较强, 且作为早期最常用的抗生素种类之一, SAs在长期使用的过程中不断向附近土壤进行迁移, 导致周边土壤的磺胺浓度不断积累, 接近甚至超过了粪便中的浓度; 但其中养鸡场c和e中ΣSAs的浓度为: 对照远土样>周边近土样>鸡粪样, 这可能由于c、e养鸡场的对照远土样受外部的SAs源污染。

3种大环内酯类抗生素(MAs)检出率及检出浓度依次为: TYL>ROX>ETM。TYL作为兽医临床常用的

抗菌药物之一, 在鸡粪样中全部检出, 采样点总检出率为80%, MAs中TYL有从鸡粪样向近土样转移的趋势(图1d); TYL在Fb采样点处具有异常浓度为1 274.20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 推测b养鸡场在采样前期过量使用TYL, 用于促生长和防治感染性疾病。ROX检出率高达100%, 检出浓度值较低, 其浓度范围为0.03~0.52 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表2); ETM在鸡粪样中低于检出限, 表明ETM并未广泛应用于本研究的5个养鸡场中。

5个养鸡场及其周边土壤中β-内酰胺类抗生素(β-lactams)的检出率和检出浓度均低于TCs、QLs、SAs及MAs 4类。3种β-lactams均有较低的检出率和检出浓度, 依次为: AMP>CLX>FUR(如图1e)。β-lactams主要存在于鸡粪样中, 周边土壤环境几乎未检出(表2), 无明显的迁移变化。其中, AMP、CLX在鸡粪样中100%检出且检出浓度相近, AMP在近土样和远

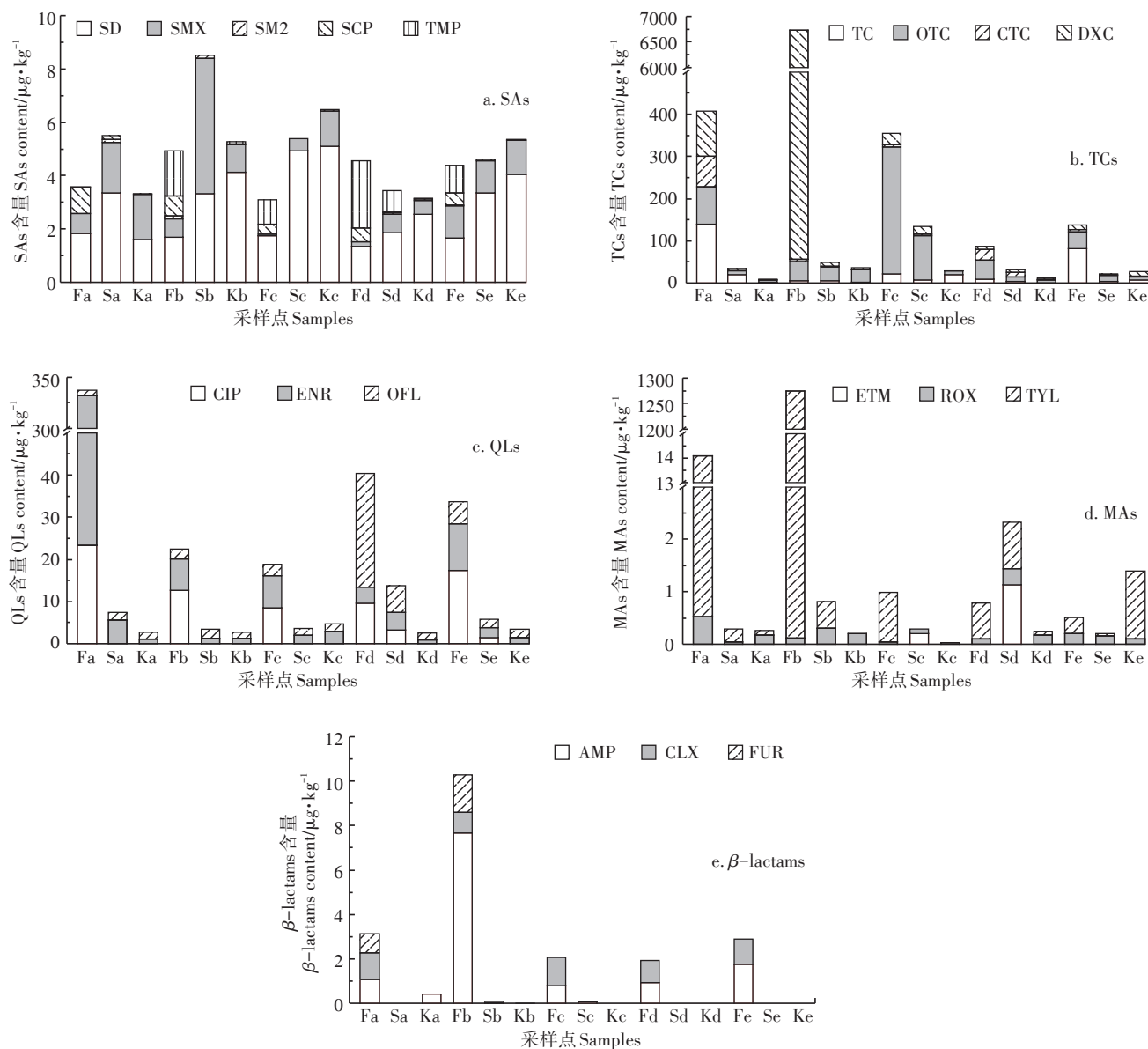


图1 养鸡场及其周边土壤中抗生素的浓度水平和分布特征

Figure 1 Concentration and distribution of antibiotics in the chicken farm and its surrounding soil

土样均较低检出率且微量检出,CLX在土样中未检出,可能是由于AMP、CLX微量添加于饲料,用来畜禽疾病预防。

2.2 抗生素与环境因子的相关关系

5个典型养鸡场及其周边土壤中3类样品的理化性质见表3。由表3可知,新鲜鸡粪样的pH均值为6.68,普遍偏酸性,周边近土和对照远土样普遍偏碱性;鸡粪样的含水率、TN、TP和TOC均值较高。整体上,3类样品的理化因子(pH除外)浓度依次为:鸡粪>周边近土>对照远土。

为了评价养鸡场周边土壤中环境因子[包括理化因子:pH、含水率、TN、TP、TOC;重金属因子:Total

(As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb及Zn)]对抗生素浓度的影响,本研究采用冗余分析(RDA),结果表明,18种抗生素在第I轴和第II轴的解釋量分别为34.8%和24.5%,RDA分析中第I、II轴解释了土壤样品中抗生素浓度数据总方差的59.3%,对抗生素浓度与环境因子关系的累积解釋量达75.3%,因此,第I、II轴在一定程度上反映抗生素浓度与环境因子的关系(图2)。

RDA图中射线的长度代表对模型贡献率的大小,射线越长,贡献率越大;射线的夹角代表其相关性,夹角的余弦值等于两者的相关系数,环境因子射线在抗生素浓度射线上的垂直投影越长,则对抗生素浓度影响越大^[43]。养鸡场周边土壤样品中18种抗生

表3 养鸡场及其周边土壤中各采样点的理化性质
Table 3 Physical and chemical properties of each sampling point in the chicken farm and its surrounding soils

采样点 Sampling point	粪肥/土壤类型 Manure/Soil type	酸碱度 pH	含水率 Moisture content/%	总氮 Total nitrogen/ g·kg ⁻¹	总磷 Total phosphorus/ g·kg ⁻¹	有机碳 Total organic carbon/%	总重金属 Total heavy metal/ μg·kg ⁻¹
Fa	鸡粪	6.44±0.02	73.56±1.97	19.71±1.09	16.20±0.68	53.60±0.19	1 185.45±22.54
Fb	鸡粪	5.58±0.01	66.84±1.10	50.69±1.24	9.86±0.92	38.84±0.11	885.94±23.11
Fc	鸡粪	6.64±0.02	75.39±0.33	29.66±0.75	11.36±0.46	40.00±0.11	1 492.59±81.04
Fd	鸡粪	6.52±0.02	70.96±1.22	34.13±1.15	18.13±0.85	42.33±0.29	1 976.53±43.17
Fe	鸡粪	8.25±0.01	67.25±0.28	39.51±0.99	20.07±0.40	32.31±0.29	1 725.74±86.50
F均值		6.68±0.87	70.80±3.37	34.74±2.18	15.13±3.17	41.42±6.94	1 453.25±385.53
Sa	潮土	8.22±0.22	10.45±0.09	0.84±0.01	0.48±0.03	0.90±0.00	685.87±25.03
Sb	褐土	7.88±0.01	17.65±0.15	1.66±0.05	1.08±0.02	1.93±0.04	1 384.77±32.69
Sc	灌淤土	8.22±0.03	17.28±0.20	3.66±0.04	2.44±0.04	2.74±0.08	574.59±35.25
Sd	湿土	7.63±0.00	22.41±0.18	2.49±0.01	2.35±0.06	2.31±0.03	830.08±12.76
Se	潮土	8.00±0.01	17.47±0.11	1.05±0.04	0.39±0.03	1.08±0.03	527.30±21.04
S均值		7.99±0.22	17.05±3.82	1.94±1.03	1.35±0.89	1.79±0.71	800.52±310.18
Ka	灌淤土	8.07±0.01	9.70±0.18	1.60±0.02	0.61±0.03	2.18±0.04	688.07±18.30
Kb	岩性土	8.23±0.03	9.41±0.16	1.26±0.05	0.75±0.02	1.27±0.03	581.57±32.36
Kc	灌淤土	8.19±0.03	5.33±0.19	0.61±0.00	0.38±0.01	0.47±0.03	475.78±28.60
Kd	褐土	8.18±0.01	11.90±0.58	0.61±0.05	0.46±0.02	0.78±0.05	477.68±19.45
Ke	灌淤土	8.04±0.02	16.18±0.33	0.88±0.00	0.37±0.01	0.78±0.03	332.51±13.15
K均值		8.14±0.07	10.50±3.54	0.99±0.39	0.51±0.15	1.10±0.60	511.12±118.78

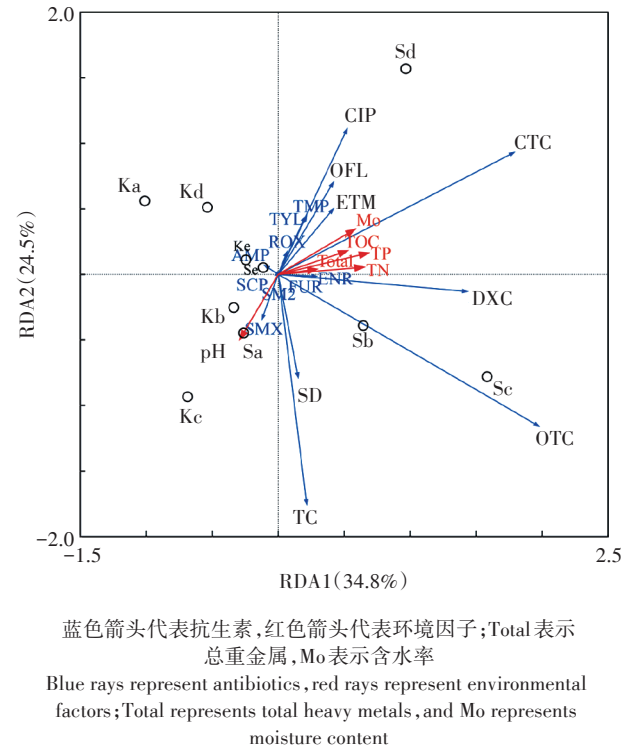


图2 5大类抗生素与环境因子的冗余分析

Figure 2 Redundant analysis of five major classes of antibiotics and environmental factors

素的射线分布如图2所示,TCs、QLs、SAs、MAs和β-lactams 5大类抗生素的相关性不大,除TCs外,其余抗生素分布较集中,但射线较短;TCs(OTC、CTC、TC和DXC)的射线较长但分布较分散。环境因子TP、pH、TN射线均较长,对抗生素浓度差异性的解释分别为29.27%、15.08%和12.00%。其中,pH与SMX正相关,与CIP、TMP、TYL等负相关;TP与SCP正相关,Mo、TOC与CTC正相关,TN、Total与DXC、ENR正相关。可以得出,不同的抗生素与大多数的单一环境因子之间没有明显的规律,通常受所有环境因子共同累加的影响。常规环境因子与重金属通过影响抗生素在土壤中的吸附作用,从而影响抗生素在土壤溶液中的浓度、迁移能力、生物学效应及其降解效率^[44]。

2.3 养鸡场周边土壤中抗生素的生态风险评估及消减对策

2.3.1 生态风险评估

由于目标抗生素已有的土壤毒理数据较少,采用RQ法来进行初步评价研究^[18]。本研究中β-lactams在土壤中检出率和检出浓度均较低(图1e),故暂未评估其生态风险,ROX未检索到相关的土壤分配系数(即K_d值),故不考虑其生态风险。抗生素从粪肥

到土壤的迁移是一个复杂的过程。在实际环境中,很难计算从粪便到土壤的抗生素浓度^[17]。本研究将重点讨论在养鸡场周边近土(图3S)和对照远土(图3K)中14种抗生素的生态风险。

整体上,养鸡场周边近土RQ值高于对照远土的RQ值,这可能与周边近土可直接接触鸡粪有关,鸡粪含有的抗生素可直接迁移转化到周边近土中去^[8]。由图3可知,周边近土样和对照远土样中,以SMX、SD生态风险最高,RQ值远大于1,均全部表现为高风险,两者为养鸡场土壤样品中最严重的抗生素污染物,需采取减量使用等消减措施;SM2、TC、OTC、DXC、ENR、OFL、ETM及TYL的RQ值均在0.01~1范围内,表现为中低风险,对土壤微生物有一定程度伤害,应给予重视;SCP、TMP、CIP以及远土样中的CTC均小于0.01,暂时表现为无风险,在后期风险评估中仍需关注。TCs、QLs和MAs的RQ值小于1,3类抗生素表现为有中低风险,对环境造成一定选择压力^[8],若考虑各抗生素的联合作用,风险水平更需加强关注^[45]。

表4为5个养鸡场周边近土的各类抗生素总含量减去对照远土的各类抗生素总含量,排除外源抗生素的影响,得出RQ差值,用以评估由于养鸡场来源对

表4 养鸡场周边近土与对照远土4大类抗生素的生态风险差值

Table 4 Ecological risk difference of four major antibiotics in the near-soils and control remote soils around the chicken farm

养鸡场 Chicken farms	$RQ_{\Sigma SAs}$	$RQ_{\Sigma TCs}$	$RQ_{\Sigma QLs}$	$RQ_{\Sigma MAs}$
a	16.02	0.22	0.36	0.03
b	83.92	0.08	0.02	0.10
c	-19.90	0.17	-0.08	0.07
d	-0.19	0.08	0.42	0.55
e	-6.54	-0.06	0.08	-0.24

注: ΣSAs 为SD、SMX、SM2、SCP和TMP的总浓度; ΣTCs 为TC、OTC、CTC和DXC的总浓度; ΣQLs 为CIP、ENR和OFL的总浓度; ΣMAs 为ETM和CLX的总浓度。

Note: ΣSAs is the total concentration of SD, SMX, SM2, SCP and TMP; ΣTCs is the total concentration of TC, OTC, CTC and DXC; ΣQLs is the total concentration of CIP, ENR and OFL; ΣMAs is ETM and CLX the total concentration.

周边近土抗生素的影响。由表4可知, ΣSAs 在a、b养鸡场中的生态风险最高,在剩余养鸡场中的RQ差值小于0,这可能由于c、d和e养鸡场的对照远土受外部的SAs源污染。 ΣTCs 、 ΣQLs 和 ΣMAs 3大类抗生素的RQ差值大于0.01的均有4个养鸡场,表明3大类抗生素均有一定程度的生态风险;养鸡场a、b的4

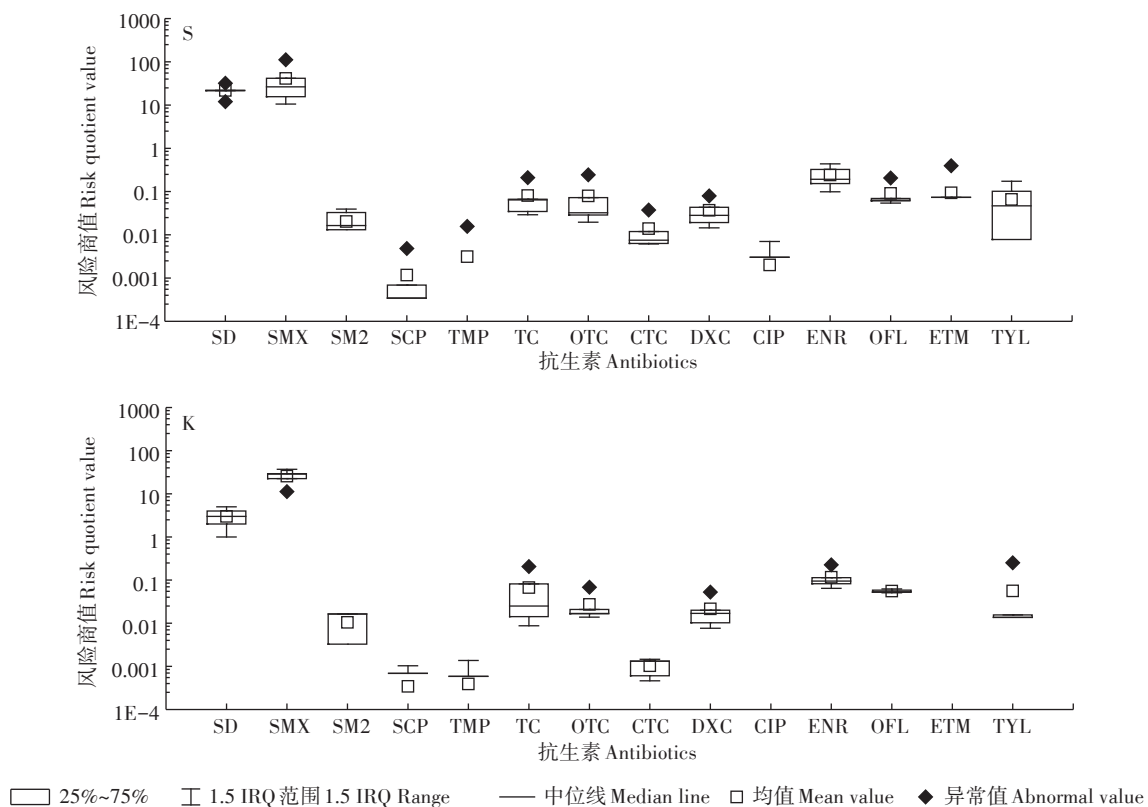


图3 养鸡场周边近处土壤(S)及远处对照土壤(K)中主要抗生素的RQ值

Figure 3 Risk quotient of predominant antibiotics in the soil(S) near the chicken farm and in the remote control soil(K)

大类抗生素均存在较高的生态风险,对周边土壤造成不同程度的污染。因此亟需开展有关畜禽粪便-土壤-作物系统中抗生素环境行为与调控等方面的研究^[11]。

2.3.2 污染消减对策

目前国家已出台了相关法律法规和行动计划,但抗生素污染问题仍较为突出。亟需提出消减对策,其关键途径之一是源头控制抗生素的使用^[14]。首先建议国家加大相关法律法规执行力度、制定使用规范,并建立部门联合管理机制;其次,政府需加强养殖业从业人员教育,引导农户科学合理地使用抗生素;第三,主管部门应定期抽查养殖场,严格控制其使用抗生素的种类和剂量,建立残留药物的防控监测系统;第四,大力推广具有高效性、安全性、不易产生抗性的抗生素替代品。途径二是畜禽粪便施用前的无害化处理,常用的生物处理方式有好氧堆肥和厌氧发酵^[46],此外,也可通过粪便分离减缓抗生素残留^[47]。途径三是在粪肥利用过程中,通过调控施用量、施用频率、施用时间等因素加速土壤中抗生素的消减^[48]。最终从源头上控制抗生素的使用,在粪肥处理和末端利用中开发和优化去除抗生素残留技术,消减抗生素残留,遏制动物源细菌耐药,进而降低抗生素的生态风险,保障养殖业生产安全。

3 结论

(1)养鸡场及其周边土壤中5大类抗生素均普遍检出,检出率依次为:TCs>QLs>SAs>MAs> β -lactams。3类采样点中检出率及检出浓度依次为:粪便样>近土样>远土样,TCs和QLs的总浓度有依次衰减的趋势,暗示有向土壤环境迁移转化的可能。

(2)关键环境因子TP、pH和TN对目标抗生素浓度差异性解释方差的贡献率分别为29.27%、15.08%和12.00%,且抗生素的浓度差异、吸附能力等通常受所有环境因子共同累加的影响。

(3)养鸡场周边近土样生态风险高于对照远土样,TCs、QLs和MAs均表现为中低风险;周边近土与对照远土的RQ差值表明,各养鸡场已经对周边土壤产生不同程度的污染。

(4)消减抗生素的对策应从抗生素使用源头、畜禽粪便处理过程和末端进入土壤3个方面着手。

参考文献:

[1] 尹福斌,李 超,董红敏,等. 畜禽粪便中残留抗生素对厌氧消化影

响的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2016, 18(5):171-177.

YIN Fu-bin, LI Chao, DONG Hong-min, et al. Research progress on effect of antibiotic on anaerobic digestion treatment in animal manure[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2016, 18(5):171-177.

[2] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11):6772-6782.

[3] Done H Y, Venkatesan A K, Halden R U. Does the recent growth of aquaculture create antibiotic resistance threats different from those associated with land animal production in agriculture?[J]. *The AAPS Journal*, 2015, 17(3):513-524.

[4] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A. 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.

[5] Zhang H B, Luo Y M, Wu L H, et al. Residues and potential ecological risks of veterinary antibiotics in manures and composts associated with protected vegetable farming[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8):5908-5918.

[6] Pan X, Qiang Z M, Ben W W, et al. Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(5):695-700.

[7] 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.

[8] Wei R, He T, Zhang S, et al. Occurrence of seventeen veterinary antibiotics and resistant bacterias in manure-fertilized vegetable farm soil in four provinces of China[J]. *Chemosphere*, 2018, 215:234-240.

[9] Zhi S L, Zhou J, Yang F X, et al. Systematic analysis of occurrence and variation tendency about 58 typical veterinary antibiotics during animal wastewater disposal processes in Tianjin, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165:376-385.

[10] 赵 晶,毕春娟,陈振楼,等. 上海市崇明岛养殖场周边环境中的喹诺酮类抗生素的含量特征[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(2):120-126.

ZHAO Jing, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, et al. Contents of fluoroquinolone-type antibiotics in the surroundings of livestock farms in Chongming Island of Shanghai[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(2):120-126.

[11] 成玉婷,吴小莲,向 垒,等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3):1154-1161.

CHENG Yu-ting, WU Xiao-lian, XIANG Lei, et al. Distribution and risk assessment of sulfonamide antibiotics in soil from organic vegetable farms in Guangzhou[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(3):1154-1161.

[12] 王 娜. 环境中磺胺类抗生素及其抗性基因的污染特征及风险研究[D]. 南京:南京大学, 2014.

WANG Na. Pollution characteristics and risk of sulfonamides antibiotics and their resistance genes in the environment[D]. Nanjing: Nan-

- ing University, 2014.
- [13] European Union. Ban on antibiotics as growth promoters in animal feed enters into effect[R]. Brussels: European Union, 2005.
- [14] 王娜, 王咎畅, 郭欣妍, 等. 兽药抗生素环境风险控制管理政策探析[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(7): 586-591.
- WANG Na, WANG Zan-chang, GUO Xin-yan, et al. Management policies for control of environmental risks of veterinary antibiotics[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(7): 586-591.
- [15] 刘昔, 王智, 王学雷, 等. 应用物种敏感性分布评价中国湖泊水体中重金属污染的生态风险[J]. 湖泊科学, 2018, 30(5): 1206-1217.
- LIU Xi, WANG Zhi, WANG Xue-lei, et al. Ecological risks assessment of selected heavy metals in the waters of Chinese lakes based on species sensitivity distributions[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, 30(5): 1206-1217.
- [16] 张姚姚. 污染场地中氟喹诺酮类抗生素的风险评价、污染行为及控制研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- ZHANG Yao-yao. Research on risk assessment, pollution behavior and control of fluoroquinolone antibiotics in contaminated sites[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [17] Li C, Chen J Y, Wang J H, et al. Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015(521-522): 101-107.
- [18] Zhao F K, Yang L, Chen L D, et al. Soil contamination with antibiotics in a typical peri-urban area in eastern China: Seasonal variation, risk assessment, and microbial responses[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79(5): 200-212.
- [19] Wu X L, Xiang L, Yan Q Y, et al. Distribution and risk assessment of quinolone antibiotics in the soils from organic vegetable farms of a subtropical city, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 399-406.
- [20] Hernando M D, Mezcuca M, Fernandez-Alba A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 334-342.
- [21] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准: 有机肥料 NY 525—2012[S]. 北京: 中国农业出版社, 2012.
- Ministry of Agriculture of PRC. Agricultural industry standard of the People's Republic of China: Organic fertilizer NY 525—2012[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2012.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 1999: 296-338.
- LU Ru-kun. Soil agrochemistry analysis protocols[M]. Beijing: China Agriculture Science Press, 1999: 296-338.
- [23] 万位宁, 陈熹, 居学海, 等. 固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法同时检测畜禽粪便中多种抗生素残留[J]. 分析化学, 2013, 41(7): 993-999.
- WAN Wei-ning, CHEN Xi, JU Xue-hai, et al. Simultaneous determination of residual antibiotics in livestock manure by solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(7): 993-999.
- [24] European Chemicals Bureau. Technical guidance document on risk assessment[R]. European Communities: European Commission Joint Research Center, 2003, 93-101.
- [25] Chen H Y, Jing L J, Teng Y G, et al. Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 409-418.
- [26] Li Y X, Zhang X L, Li W, et al. The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(3): 2211-2220.
- [27] Zhang M, He L Y, Liu Y S, et al. Fate of veterinary antibiotics during animal manure composting[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 1363-1370.
- [28] Thurman B E M, Lindsey A M E. Transport of antibiotics in soil and their potential for groundwater contamination[R]. Brighton: Presented at 3rd SETAC World Congress, 2000: 22-25.
- [29] Tang J P, Wang S, Fan J J, et al. Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water-sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 1301-1310.
- [30] Boxall A, Blackwell P, Cavallo R, et al. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems[J]. *Toxicology Letters (Shannon)*, 2002, 131(1/2): 19-28.
- [31] Lin K, Gan J. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(3): 240-246.
- [32] Pan M, Chu L M. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545: 48-56.
- [33] Rabolle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 715-722.
- [34] Gupta S, Singh A, Kumar K, et al. Antibiotic losses in runoff and drainage from manure-applied fields[R]. Retrieved from the University of Minnesota Digital Conservancy, 2003.
- [35] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 731-739.
- [36] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(4): 1459-1463.
- [37] Conkle J L, Lattao C, White J R, et al. Competitive sorption and desorption behavior for three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(11): 1353-1359.
- [38] Sassman S A, Sarmah A K, Lee L S, et al. Sorption of tylosin and tylosin Aaldol by soils[R]. Denver: Presented at the Soil Science Society of America National Meeting, 2003.
- [39] 罗凯, 李文红, 章海波, 等. 南京典型设施菜地有机肥和土壤中四环素类抗生素的污染特征调查[J]. 土壤, 2014, 46(2): 330-338.
- LUO Kai, LI Wen-hong, ZHANG Hai-bo, et al. Pollution characteris-

- tics of tetracycline antibiotics in typical protected vegetable organic fertilizer of Nanjing City[J]. *Soils*, 2014, 46(2):330-338.
- [40] Lin H, Sun W C, Zhang Z L, et al. Effects of manure and mineral fertilization strategies on soil antibiotic resistance gene levels and microbial community in a paddy-upland rotation system[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211(3):332-337.
- [41] 成登苗, 李兆君, 张雪莲, 等. 畜禽粪便中兽用抗生素削减方法的研究进展[J]. 中国农业科学, 2018, 51(17):3335-3352.
- CHENG Deng-miao, LI Zhao-jun, ZHANG Xue-lian, et al. Removal of veterinary antibiotics in livestock and poultry manure: A review[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2018, 51(17):3335-3352.
- [42] 许 静, 王 娜, 孔德洋, 等. 有机肥源磺胺类抗生素在土壤中的降解规律及影响因素分析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(2):550-556.
- XU Jing, WANG Na, KONG De-yang, et al. Dynamics and degradation mechanism of antibiotic sulfonamides in soils with organic manure amendment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(2):550-556.
- [43] 朱美玲, 贡 璐, 张龙龙. 塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析[J]. 环境科学, 2015, 36(7):2678-2685.
- ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long. Soil enzyme activities and their relationships to environmental factors in a typical oasis in the upper reaches of the tarim river[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(7):2678-2685.
- [44] 史艳财. 猪粪、沼液农用重金属和抗生素的生态风险及生物调控研究[D]. 广州:华南农业大学, 2016.
- SHI yan-cai. Ecological risk of heavy metals and antibiotics in pig manure and slurry application and its biological regulation[D]. Guangzhou:South China Agricultural University, 2016.
- [45] Backhaus T, Faust M. Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: A conceptual framework[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5):2564-2573.
- [46] 孙 薇. 畜禽粪便厌氧发酵过程中抗生素抗性基因变化机理研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2017.
- SUN Wei. Variation mechanism of antibiotic resistance genes during anaerobic digestion with livestock manure[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2017.
- [47] 仇天雷, 高 敏, 韩梅琳, 等. 鸡粪堆肥过程中四环素类抗生素及抗性细菌的消减研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(4):795-800.
- QIU Tian-lei, GAO Min, HAN Mei-lin, et al. Decreases of tetracyclines and antibiotics-resistant bacteria during composting of chicken manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(4):795-800.
- [48] 张俊亚, 魏源送, 陈梅雪, 等. 畜禽粪便生物处理与土地利用全过程中抗生素和重金属抗性基因的赋存与转归特征研究进展[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4):935-946.
- ZHANG Jun-ya, WEI Yuan-song, CHEN Mei-xue, et al. Occurrence and fate of antibiotic and heavy metal resistance genes in the total process of biological treatment and land application of animal manure: A review[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(4):935-946.