

广州市某绿色和有机蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量与分布特征

邵义萍^{1,2,3}, 莫测辉^{3*}, 李彦文³, 吴小莲³, 黄献培³, 向 垒³

(1.中国科学院华南植物园, 广州 510650; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.暨南大学环境工程系 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘 要:利用高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)分析方法,探讨了广州地区施用粪肥的“绿色蔬菜基地”和“有机蔬菜基地”土壤中4种四环素类抗生素(四环素、土霉素、金霉素和强力霉素)的含量与分布特征。结果表明:土壤中4种四环素类抗生素的总含量在0.11~48.45 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为12.64 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;各抗生素的检出率为69%~92%,平均含量为0.98~6.59 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以土霉素为主;有机蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的平均总含量比绿色蔬菜基地土壤中的高;同一基地不同品种蔬菜地土壤中4种四环素类抗生素的组成及含量特征有一定差异。研究区土壤中四环素类抗生素的含量低于土壤中抗生素生态毒害效应触发值(100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),对土壤生物群落结构与功能的生态毒害风险较小。

关键词:绿色蔬菜基地;有机蔬菜基地;四环素类抗生素;土壤污染

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)09-1743-06 doi:10.11654/jaes.2014.09.011

Concentrations and Distributions of Tetracycline Antibiotics in Soils of Green and Organic Vegetable Fields in Guangzhou, China

TAI Yi-ping^{1,2,3}, MO Ce-hui^{3*}, LI Yan-wen³, WU Xiao-lian³, HUANG Xian-pei³, XIANG Lei³

(1. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institution, Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Extensive uses of tetracycline antibiotics (TCs) in animal production have caused soil contamination via manure applications. In this study, we investigated the concentrations and distributions of four TCs including tetracycline, oxytetracycline, chlortetracycline and doxycycline in soils from green and organic vegetable fields in Guangzhou using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Total concentrations of these four TCs ranged from 0.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 48.45 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, averaging at 12.64 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Detection frequencies were 69% to 92% for the soil samples. The average concentration of individual antibiotics was from 0.98 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 6.59 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, dominated with oxytetracycline. Higher TCs concentrations were found in organic than in green vegetable fields. Concentrations and composition of tetracycline compounds in soils were different among different varieties or genotype of vegetables. So far the ecological risk of these four TCs in the soils was low as their concentrations were well below the ecotoxic effect trigger value (100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) set by the Steering Committee of Veterinary International Committee on Harmonization. Further investigation including environmental fate, plant uptake, and human exposure to antibiotics via plant-derived food should be conducted.

Keywords: green vegetable field; organic vegetable field; tetracycline antibiotics; soil pollution

收稿日期:2014-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(41173101, 41301337);广东省自然科学基金重点项目(2011020003196);中央高校基本科研业务费专项资金项目(21612103);广东省科技计划项目(2010B020311006);广东省高校高层次人才项目;广州市科技计划项目(2010A82070466);东莞市科技研究计划项目(201210815000399)

作者简介:邵义萍(1983—),女,博士后,研究方向为环境污染物特征与修复。E-mail:tyntyp@163.com

* 通信作者:莫测辉 E-mail:tchmo@jnu.edu.cn

四环素类等抗生素在规模化动物养殖中广泛用于防病治病、提高饲料利用率和促进动物生长^[1-2]。抗生素使用后通常以药物原形随粪尿排出^[3],规模化养殖动物粪便中抗生素含量普遍较高^[4-8],甚至达每千克数十毫克以上^[4-11]。动物粪便通常作为有机肥料用于农业生产,特别是用在蔬菜和果树生产^[9,12],可造成土壤抗生素残留污染^[4-6,13-14],其输入量不亚于农药施用量^[9],并可通过干扰土壤微生物的群落结构与功能^[15-16]而影响土壤肥力,甚至可被作物吸收累积^[17-18]而危及农产品质量安全。

目前关于抗生素污染的研究工作主要集中在水体污染及其生态效应方面^[19-22],而对于土壤污染及其生态效应的研究较少^[4-6,13-14],在我国还鲜见报道^[10,15,23-25]。特别是绿色蔬菜、有机蔬菜等经有关机构认证的蔬菜基地,更强调有机粪肥的施用,对动物粪便中抗生素含量没有限制要求,因而其土壤中抗生素的污染问题更令人关注。

本文选择人畜共用的四环素类抗生素为研究对象,探讨广州市施用粪肥的某绿色蔬菜基地和有机蔬菜基地土壤中4种四环素类抗生素的含量与分布特征,以期为土壤抗生素污染控制与保障农产品安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

样品预处理和分析中所使用的仪器设备主要有固相萃取装置(Visiprep™-DL, Supelco)、Oasis HLB固相萃取柱(3 mL/60 mg, Supelco)、数控恒温水浴、恒温振荡器、超声波清洗器、低速离心机以及高效液相色谱仪(Agilent 1100)、电喷雾(ESI)离子源串联质谱仪(AB4000QTRAP)。

研究的4种四环素类(TCs)抗生素分别为四环素(TC)、土霉素(OTC)、金霉素(CTC)、强力霉素(DC),标准品均产自德国 Ehrenstorfer GmbH公司,纯度大于98%。甲醇、乙腈均为色谱纯(Sigma公司),其他化学试剂均为分析纯,实验用水为高纯水。

四环素类抗生素标准品母液配制:准确称取标准品各0.010 0 g,溶于甲醇并定容至100 mL,配制成浓度为100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的工作母液,于4℃冰箱中避光保存,使用期为6个月。实验所用各种浓度的标准液用乙腈/水(20/80, V/V)按一定比例稀释,配制成浓度范围为0.2~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的校正曲线工作液。

EDTA-McIlvaine 缓冲液配制:称取柠檬酸 12.9

g,磷酸氢二钠 27.5 g,乙二胺四乙酸二钠(EDTA)37.2 g,溶于水中并定容到1 L(pH=4.0)。

1.2 样品采集与预处理

土壤样品采自广州市某绿色蔬菜生产基地和有机蔬菜生产基地,前者约270 hm^2 ,后者约33 hm^2 ,主要种植的认证蔬菜品种有芥兰、菜心、芥菜、豆角和上海青等,有机肥(猪粪、鸡粪等)年施用量为7500~15 000 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。根据采样时种植蔬菜品种结合环境条件等因素,选择了地势平坦、肥力均匀的采样地块共13个,每个地块采用对角线取样法进行采样,相同种植类型的地块分别以5~8个点位采集表层土壤(20 cm)组成混合样,再用四分法保留1 kg左右的土壤。其中来自绿色蔬菜基地的土壤混合样品5个,来自有机蔬菜基地的土壤混合样品8个(其中2个土样分别来自两处种植菜心的地块,在比较种植不同蔬菜土壤中四环素含量组成时,取平均值)。土壤pH为5.0~7.2(水土比为2.5:1),有机质含量为20~35 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (重铬酸钾容量法)。

样品采集后按四分法缩减,于室内风干后粉碎过60目筛备测,样品预处理方法参考文献[26]进行。准确称取1.00 g干土样品置于10 mL离心瓶中,加入甲醇/EDTA-McIlvaine(1:1)缓冲液5 mL,依次振荡和超声提取各15 min,离心(4500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)收集上清液。残渣按上述方法反复提取2次。合并上清液,利用旋转蒸发仪在40℃水浴中减压蒸发至1 mL左右,再经固相萃取柱净化富集。

固相萃取HLB小柱处理:先后用6 mL甲醇和6 mL EDTA-McIlvaine 缓冲液活化固相萃取小柱,再用6 mL高纯水淋洗小柱;将上述经旋转蒸发后的清液过固相萃取小柱,控制流速为60~120 $\text{滴}\cdot\text{min}^{-1}$ 。先用6 mL水淋洗小柱,真空干燥10 min,再用3 mL甲醇洗脱小柱,控制流速约为30 $\text{滴}\cdot\text{min}^{-1}$ 。收集洗脱液于40℃水浴下用氮气吹至近干,用甲醇/水(60/40, V/V)溶液定容至1 mL,溶液过0.22 μm 滤膜后收集于样品瓶中待测。

1.3 LC-MS/MS 分析

色谱条件:色谱柱,20RBAX XDB-C18 (2.1 mm×50 mm);流动相为水(0.4%甲酸)-乙腈(0.1%甲酸)(80:20, V/V);进样体积5 μL 。质谱条件:离子源为ESI源;离子源I(GS1)和II(GS2)的气体流量分别为50、60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,气帘气流量为10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,气体均为 N_2 ;离子源温度为500℃;离子源电压为4500 V;检测方式为多反应选择监测(MRM)离子模式。以3个加标

浓度(10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)进行四环素类抗生素的回收率测定^[25],土壤中土霉素、四环素、金霉素和强力霉素的回收率分别为 108%±4%、91%±4%、89%±2% 和 102%±4%,4 种四环素类抗生素检测限在 0.03~0.06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,定量限为 0.11~0.22 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.4 质量控制与保证

为控制实验过程中人为污染,保证操作过程准确,每 4 个样品间隔设置空白、样品平行样、样品加标样,并且在进样过程中同时进固定浓度标样进行质量控制。空白中均未检出 4 种四环素类抗生素,平行样品测试结果标准偏差均<1%,整个分析流程的回收率在 81.0%~96.1%之间。

2 结果与讨论

2.1 土壤中四环素类抗生素的含量

研究区为获得品质认证的蔬菜基地,对生产要求严格,注重施用有机粪肥,因此土壤中四环素类抗生素主要来源于粪肥的施用。土壤中 4 种四环素类抗生素总含量(ΣTCs) 在 0.11~48.45 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 12.64 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1),全部低于 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,半数以上低于 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (61.5%),在 10~30 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 30~50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间的样品各占 23.1%和 15.4%(图 1)。4

种四环素类抗生素的检出率为 69%~92%,含量基本在 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下(图 2),土霉素和金霉素最高含量分别为 46.62、20.19 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量顺序为土霉素(6.59 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>金霉素(3.93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>四环素(1.13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>强力霉素(0.98 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。可见,研究区土壤中四环素类抗生素组成以土霉素为主,其次为金霉素,而四环素和强力霉素的含量较低。大部分土壤样品能同时检出 4 种四环素类抗生素,但各抗生素的含量基本在 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下。

不同地区土壤中四环素类抗生素含量差异较大(表 2),最高可达每千克几毫克,最低不到 1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。影响土壤中抗生素含量的因素很复杂,与地区分布相关的气候因素如温度、湿度等与土壤中抗生素的环境

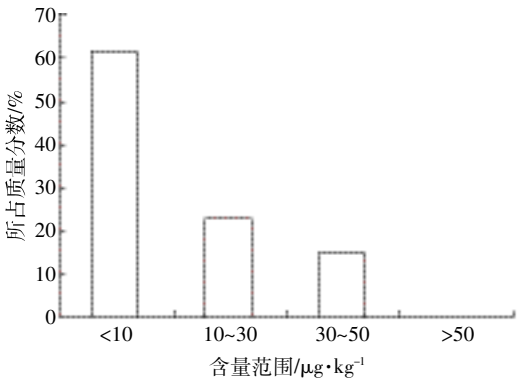


图 1 土壤中四环素类抗生素总含量区间分布

Figure 1 Distribution of total tetracyclines in soils

表 1 蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量特征

Table 1 Concentrations of tetracyclines in soils from vegetable fields

四环素类抗生素 Tetracyclines	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±标准偏差 Mean±SD / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率 Detection/ %
土霉素 Oxytetracycline	46.62	NQ	6.59±12.75	92
四环素 Tetracycline	3.97	ND	1.13±1.31	92
金霉素 Chlortetracycline	20.19	ND	3.93±5.87	69
强力霉素 Deoxytetracycline	3.29	ND	0.98±1.13	92
ΣTCs	48.45	0.11	12.64±15.59	100

注:ND 表示低于检测限,NQ 表示低于定量限,均按 0 参与统计。

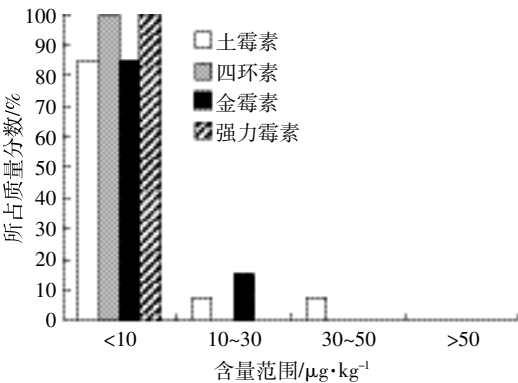


图 2 四环素类各抗生素含量分布

Figure 2 Distribution of different tetracycline antibiotics in soils

表 2 文献报道施用粪肥土壤中四环素类抗生素的检出率、最高含量和平均含量

Table 2 Detection rates and maximum and mean contents of tetracyclines in manure-amended soils reported in literature

四环素类抗生素 Tetracyclines	检出率 Detection rates/%	最高含量 Maximum/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均含量 Mean/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
土霉素 Oxytetracycline	19 ^[13] 、89 ^[24] 、93 ^[23] 、100 ^[6,25]	9.6 ^[13] 、11.6 ^[25] 、103.4 ^[24] 、500 ^[6] 、5200 ^[23]	2.7 ^[25] 、9.0 ^[24] 、9.6 ^[13] 、350 ^[23]
四环素 Tetracycline	77 ^[25] 、84 ^[24] 、88 ^[23] 、97 ^[13]	1.3 ^[24] 、4.9 ^[25] 、74.4 ^[13] 、600 ^[23]	0.6 ^[25] 、1.3 ^[24] 、44.1 ^[13] 、43.4~86.2 ^[14] 、110 ^[22]
金霉素 Chlortetracycline	23 ^[5] 、31 ^[25] 、33 ^[6] 、35 ^[13] 、59 ^[24] 、93 ^[23]	4.4 ^[25] 、76 ^[24] 、104.6 ^[13] 、600 ^[23]	0.9 ^[25] 、5.1 ^[24] 、3.7~6.6 ^[14] 、31.1 ^[13] 、120 ^[23]
强力霉素 Deoxytetracycline	62 ^[24] 、100 ^[25]	6.9 ^[25] 、44.6 ^[24]	3.1 ^[25] 、5.5 ^[24]

行为影响有关,通常高温、高湿有利于抗生素的降解^[29]。除了与气候因素相关的地区分布以外,还有其他重要的控制因素,如粪肥来源、种类及其中抗生素含量、施肥方式、施肥后取样时间、土壤特性、耕作条件等都会影响施用粪肥土壤中抗生素的含量,而且这些因素之间又可能相互影响。施用粪肥土壤中抗生素的含量随着时间推移可能发生很大变化^[30],鸡粪中抗生素的降解速率比猪粪中的快^[29],砂壤质土壤中抗生素的降解速率比砂质土壤中的快^[31]。

与文献报道的施用粪肥土壤中四环素类抗生素检出的含量相比较(表2),本研究区土壤中四环素类抗生素的含量较低。本研究区“绿色蔬菜基地”和“有机蔬菜基地”更强调有机粪肥的施用,由于粪肥在施用前通常经过堆肥处理,其中抗生素已得到有效降解^[28]。与不施用粪肥相比,施用粪肥可促进土壤中抗生素的降解,而且粪肥施用量越大土壤中抗生素降解越快^[29]。连续施肥可能促进了土壤微生物的活动性,从而有利于抗生素的进一步降解,导致土壤中抗生素含量不累积甚至降低^[30]。这可能是研究区施用粪肥土壤中抗生素的含量甚至比一般农业土壤如东莞市普通蔬菜生产基地土壤中抗生素含量^[24]更低的原因,农田土壤中抗生素来源途径包括污水灌溉等^[32]。此外,类似于土壤有机污染植物修复作用^[33],蔬菜生产中较高的复种指数和经常性轮作也有利于施用粪肥土壤中抗生素的降解而减轻污染程度,导致研究区土壤中喹诺酮类抗生素含量较低,且低于兽药国际协调委员会(VICH)筹划指导委员会提出的土壤中抗生素生态毒害效应的触发值($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[6],对土壤生物群落结构与功能的毒害风险较小。据报道,潜育灰壤在四环素存在下孵化8周后,当浓度为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时代谢熵仍受到显著影响^[34],而本研究土壤中土霉素和金霉素的最高含量分别已达到 $46.6210 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $20.19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时本研究区土壤中4种四环素类抗生素的检出率均较高,且多数土壤样品中同时检出3种以上四环素类抗生素,各抗生素之间的联合毒性尤其是耐药性问题不容忽视。因此,需要进一步深入研究,为粪肥的合理处理、利用,并结合科学的农艺措施来控制土壤抗生素污染提供科学依据。

2.2 两种蔬菜种植基地土壤中四环素类抗生素的含量与组成特征

不同蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量分布特征有明显不同(图3),有机蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的平均总含量($13.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)是绿色蔬菜

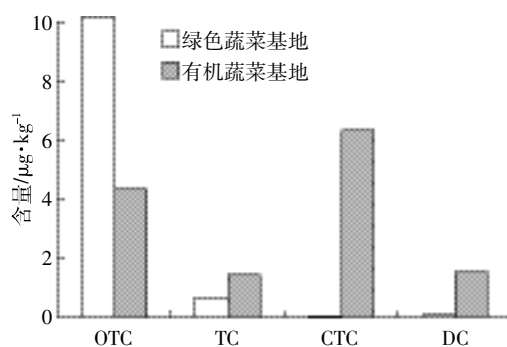


图3 两种植基地土壤中四环素类抗生素含量和组成特征
Figure 3 Contents and compositions of tetracyclines in soils from green and organic vegetable fields

基地($10.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的1.3倍,可能与有机蔬菜基地更加强调整施用有机肥有关。单个四环素类抗生素而言,有机蔬菜基地土壤中四环素、金霉素和强力霉素的含量均高于在绿色蔬菜基地土壤中相应的含量,以金霉素为主;而绿色蔬菜基地土壤中以土霉素为主,其含量($10.17 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)远高于有机蔬菜基地土壤中土霉素的含量($4.35 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.3 不同品种蔬菜地土壤中四环素类抗生素的组成与含量特征

4种四环素类抗生素在同一蔬菜基地不同品种蔬菜地土壤中的含量差异明显(图4)。绿色蔬菜基地不同品种蔬菜地土壤中四环素类抗生素总含量为 $0.23\sim 48.45 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中菜心地和茄子地土壤中 ΣTCs 较高,而芥兰地、豆角地和葱地土壤中 ΣTCs 较低;在抗生素组成上,不同蔬菜地土壤中均以土霉素为主,其次是四环素。有机蔬菜基地不同品种蔬菜地土壤中四环素类抗生素的总含量(ΣTCs)变化在 $1.23\sim 41.53 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,差异较大,由高到低依次为奶白菜地土($41.53 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>芥菜地土($15.86 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>上海青地土($14.01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>菜心地土($13.07 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>芥兰地土($6.72 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>番薯地土($3.81 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>绍菜地土($1.23 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);其次,在抗生素组成上也有差异,单个化合物以强力霉素为主的有绍菜地土和芥兰地土,以金霉素为主的有番薯地土、奶白菜地土、菜心地土、芥菜地土和上海青地土。本研究区不同植物种植地土壤中四环素类抗生素含量差异明显,可能与不同植物对抗生素吸收累积不同有关^[17]。不同植物根际对土壤中有机污染物的降解情况差异明显,如不同品种(基因型)蔬菜对土壤中邻苯二甲酸酯的吸收和降解存在显著差异^[33],可能与植物根系分泌物等生理生化特征以及根际微生物种群结构与功能的差异^[35]等因素有关。另外,

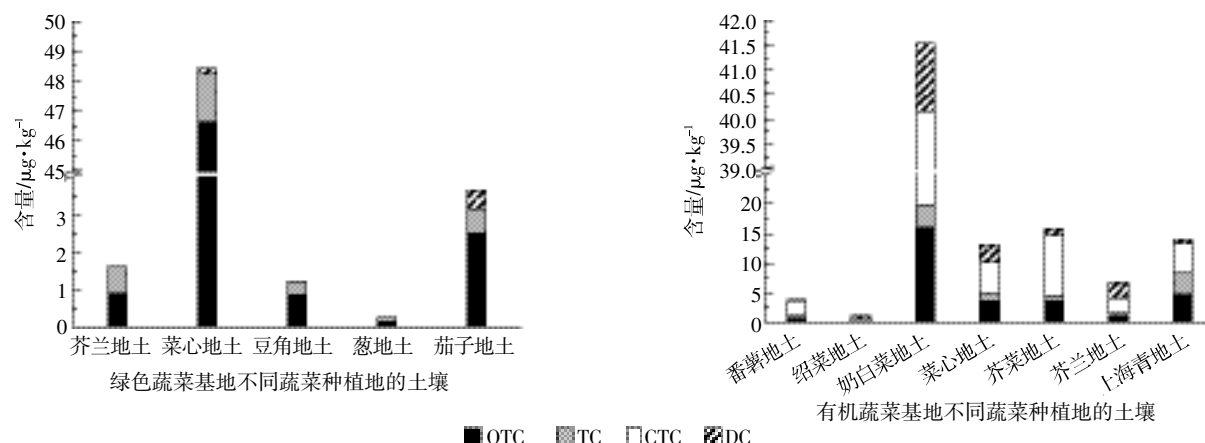


图4 不同品种蔬菜种植地土壤中四环素类抗生素组成特征

Figure 4 Contents of four tetracyclines in soils grown with different species of vegetables

蔬菜基地内不同农户之间生产方式(如施肥、灌溉、轮作等)不同也会造成土壤中四环素类抗生素的降解性、迁移性等环境行为的不同^[6],如前面已提及的关于粪肥施用条件不同会造成土壤中抗生素降解特征差异,从而导致同一蔬菜基地种植不同蔬菜土壤中四环素类抗生素含量与组成特征的差异。

3 结论

广州某绿色蔬菜基地和有机蔬菜基地土壤中4种四环素类抗生素普遍检出,平均含量在0.98~6.59 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,以土霉素为主;有机蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的平均总含量比绿色蔬菜基地土壤中的含量高;同一蔬菜基地不同品种蔬菜地土壤中4种四环素类抗生素的组成及含量特征差异明显。总体上土壤中四环素类抗生素的含量较低,对土壤生物群落结构与功能的生态毒害风险较小。

参考文献:

- [1] Stefan A E K, Johann F M, Thomas K. Estimating the use of veterinary medicines in the European union[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, 50(1):59-65.
- [2] 侯放亮. 饲料添加剂应用大全[M]. 北京:中国农业出版社, 2003. HOU Fang-liang. The application of feed additive[M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2003.
- [3] Halling-Sørensen B, Nors N S, lanzky P F, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2):357-393.
- [4] Aust M O, Godlinski F, Travis G R, et al. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):1243-1251.
- [5] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Scharf S, et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2):570-579.
- [6] Karci A, Balcioglu I A. Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(16):4652-4664.
- [7] 胡献刚, 罗义, 周启星, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定畜牧粪便中13种抗生素药物残留[J]. *分析化学*, 2008, 36(9):1162-1166. HU Xian-gang, LUO Yi, ZHOU Qi-xing, et al. Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(9):1162-1166.
- [8] 邵义萍, 罗晓栋, 莫测辉, 等. 广东省畜牧粪便中喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量与分布特征研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(4):278-283. TAI Yi-ping, LUO Xiao-dong, MO Ce-hui, et al. Occurrence of quinolone and sulfonamide antibiotics in swine and cattle manures from large-scale feeding operations of Guangdong Province[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2011, 32(4):278-283.
- [9] Haller M Y, Muller S R, McArdell C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics(sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952(1-2):111-120.
- [10] 沈颖, 魏源送, 郭睿, 等. 超高效液相色谱串联质谱检测猪粪中残留的四环素类抗生素[J]. *环境化学*, 2009, 28(5):747-752. SHEN Ying, WEI Yuan-song, GUO Rui, et al. Determination of tetracyclines residues in swine manure by UPLC/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(5):747-752.
- [11] 刘新程, 董元华, 王辉. 江苏省集约化养殖畜禽排泄物中四环素类抗生素残留调查[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3):1177-1182. LIU Xin-cheng, DONG Yuan-hua, WANG Hui. Residues of tetracyclines in animal manure from intensive farm in Jiangsu Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3):1177-1182.
- [12] 张笑归, 宁国辉, 刘树庆, 等. 张家口葡萄产区土壤抗生素含量及其潜在生态环境风险评价[J]. *华北农学报*, 2011, 26(增刊):146-151. ZHANG Xiao-gui, NING Guo-hui, LIU Shu-qing, et al. Study on eco-environment risk assessment of antibiotics concentrations in soil and

- environment in the grapes region of Zhangjiakou[J]. *Acta Agriculture Boreali-Sinica*, 2011, 26(Suppl): 146–151.
- [13] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1762–1766.
- LI Yan-wen, MO Ce-hui, ZHAO Na, et al. Investigation of sulfonamides and tetracyclines antibiotics in soils from various vegetable fields[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6): 1762–1766.
- [14] Gerd H, Silke S, Heinrich H, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(7): 1509–1518.
- [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] Thiele S, Beck I C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(4): 457–465.
- [17] 吴小莲, 莫测辉, 严青云, 等. 东莞市蔬菜基地蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(5): 910–916.
- WU Xiao-lian, MO Ce-hui, YAN Qing-yun, et al. Content levels and health risk of quinolone antibiotics from vegetables of Dongguan farms[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5): 910–916.
- [18] Redshaw C H, Wootton V G, Rowland S J. Uptake of the pharmaceutical Fluoxetine Hydrochloride from growth medium by *Brassicaceae*[J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(13): 2510–2516.
- [19] Wu C X, Witter J D, Sponberger A L, et al. Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western lake Erie basin[J]. *Water Research*, 2009, 43(14): 3407–3416.
- [20] Arikana O A, Rice C, Codling E. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed[J]. *Desalination*, 2008, 226(1–3): 121–133.
- [21] Weiss K, Schüssler W, Porzelt M. Sulfamethazine and flubendazole in seepage water after the sprinkling of manured areas[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(9): 1292–1297.
- [22] Wollenberger L, Halling-Sørensen B, Kusk K O. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 723–730.
- [23] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(3): 69–73.
- ZHANG Hui-min, ZHANG Ming-kui, GU Guo-ping. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang Province[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3): 69–73.
- [24] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 东莞市蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量与分布[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(1): 90–95.
- TAI Yi-ping, MO Ce-hui, LI Yan-wen, et al. Concentration and distribution of tetracycline antibiotics in soils from vegetable fields of Dongguan City[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(1): 90–95.
- [25] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 长期施用粪肥菜地土壤中四环素类抗生素的含量与分布特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(4): 1182–1187.
- TAI Yi-ping, MO Ce-hui, LI Yan-wen, et al. Concentrations and distribution of tetracycline antibiotics in vegetable field soil chronically fertilized with manures[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1182–1187.
- [26] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 固相萃取-高效液相色谱-荧光检测土壤中喹诺酮类抗生素[J]. *分析化学*, 2009, 37(12): 1733–1737.
- TAI Yi-ping, MO Ce-hui, LI Yan-wen, et al. Determination of quinolones in soils using solid phase extraction and high performance liquid chromatography-fluorimetric detection[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(12): 1733–1737.
- [27] Gianfranco B, Michele P, Stefania P D F, et al. Oxytetracycline as environmental contaminant in arable lands[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 586(1–2): 326–329.
- [28] Li Y W, Wu X L, Mo C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta Area, Southern China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(13): 7268–7276.
- [29] Wang Q Q, Yates S R. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(5): 1683–1688.
- [30] Diana S A, Seamus O, Steve E, et al. Determination of the persistence of tetracycline antibiotics and their degradates in manure-amended soil using enzyme-linked immunosorbent assay and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(18): 7165–7171.
- [31] Anne M J, Bent H S, Flemming I, et al. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038(1–2): 157–170.
- [32] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体抗生素的含量特征及其季节变化[J]. *环境科学*, 2006, 27(12): 2458–2462.
- XU Wei-hai, ZHANG Gan, ZOU Shi-chun, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12): 2458–2462.
- [33] Mo C H, Cai Q Y, Li H Q, et al. Potential of different species for use in removal of DDT from the contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 120–125.
- [34] Sören T B. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166(2): 145–167.
- [35] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. PAEs污染下2种基因型菜心根际土壤微生物特征及差异性[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(3): 466–473.
- ZENG Qiao-yun, MO Ce-hui, CAI Quan-ying, et al. The microbial characteristics and differences in rhizospheric soils contaminated with PAEs grown high/low PAEs accumulation genotypes of *Brassica parachinensis* [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(3): 466–473.
- [36] Blackwell P A, Kay P, Ashauer R, et al. Effects of agricultural conditions on the leaching behavior of veterinary antibiotics in soils[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 13–19.