

施肥方式对蔬菜地土壤中 8 种抗生素残留的影响

鲍陈燕¹, 顾国平², 徐秋桐¹, 章明奎^{1*}

(1.浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310058; 2.绍兴市农业科学研究院, 浙江 绍兴 312003)

摘要:从浙江省杭州、嘉兴和绍兴等 3 个地级市采集了 4 种不同施肥方式下(分别为施用畜禽粪+化肥、商品有机肥+化肥、沼渣+化肥和单施化肥)的蔬菜地表层土壤样品 44 个,分析了 4 类 8 种抗生素(包括四环素类抗生素的土霉素、四环素和金霉素,喹诺酮类抗生素的恩诺沙星,磺胺类抗生素的磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲噁唑及大环内脂类抗生素的泰乐菌素)的残留情况,探讨了施肥方式对蔬菜地土壤中抗生素残留的影响。结果表明,蔬菜地土壤中抗生素的检出率和残留含量与施肥方式密切相关。8 种检测的抗生素中土霉素的检出率和残留含量明显高于其他种类的抗生素,土霉素的平均含量占 8 种抗生素总量平均值的 67.03%。抗生素的检出率和平均含量由高至低依次为:土霉素>磺胺二甲嘧啶>恩诺沙星>四环素>磺胺甲噁唑、泰乐菌素>金霉素>磺胺嘧啶;四环素类抗生素>磺胺类抗生素。土壤中各类抗生素的检出率及含量均为施用畜禽粪的蔬菜地>施用商品有机肥的蔬菜地>施用沼渣的蔬菜地>单施化肥的蔬菜地,施用畜禽粪的蔬菜地土壤中抗生素残留量明显高于其他蔬菜地。试验结果表明,畜禽粪是蔬菜地土壤抗生素的主要来源,商品有机肥和沼渣的施用对蔬菜地土壤中抗生素的残留也有一定的贡献。

关键词:蔬菜地;抗生素残留;畜禽粪;土壤

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2014)04-0313-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0094

Residues of Eight Antibiotics in Vegetable Soils Affected by Fertilization Methods

BAO Chen-yan¹, GU Guo-ping², XU Qiu-tong¹, ZHANG Ming-kui^{1*}

(1.College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2.Shaoxing Academy of Agricultural Sciences, Shaoxing 312003, China)

Abstract: Total forty-four representative soil samples were collected from vegetable fields in Hangzhou, Jiaxing, and Shaoxing city of Zhejiang Province for measuring concentrations of eight antibiotics, including chlorotetracycline, tetracycline, oxytetracycline, enrofloxacin, sulfadiazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole, and tylosin. Effects of four fertilization methods (application of livestock and poultry manure, application of commercial organic fertilizer, application of biogas residue and application of chemical fertilizer) on residues of the antibiotics in the soils were investigated. The results showed that the detection proportions and concentrations of the antibiotics in the soils varied with application methods of fertilizers and species of antibiotics. The concentration of chlorotetracycline in the soils was much higher than those of other antibiotics. Mean percentage proportion of chlorotetracycline in total residues of eight antibiotics was 67.03%. The detection proportions and concentrations of the antibiotics decreased in the sequence of chlorotetracycline>sulfamethazine>enrofloxacin>tetracycline>sulfamethoxazole, tylosin>oxytetracycline>sulfadiazine. The detection proportion and concentration of the tetracyclines were greater than those of the sulfonamides. The residues of the antibiotics in the soils applied with livestock and poultry manure were much greater than those of other vegetable soils, and the detection proportions and concentrations of the antibiotics in the soils decreased in the sequence of fields with application of livestock and poultry manure>fields with application of commercial organic fertilizer>fields with application of biogas residue>fields with application of chemical fertilizer. The results indicate that the livestock and poultry manure is the main source of antibiotics in vegetable soils, and application of commercial organic fertilizer and biogas residue also have certain contribution to antibiotics residues in vegetable soils.

Keywords: vegetable land; antibiotics residues; livestock and poultry manure; soil

随着抗生素在人畜疾病治疗与预防中的广泛应用,抗生素在环境中的残留、对环境致病菌耐药性

的产生及对土壤、水体等生态环境中微生物、生物多样性的影响已引起了人们极大的关注^[1-4]。由于动物对抗生素的吸收利用及在体内的降解率较低,抗生素被机体吸收后,除少部分经过代谢反应生成无活性的产物外,约 60%~90%的以原形通过粪便和尿液排出体外进入环境^[5-6]。农业土壤被认为是环境中抗生素重要归宿地之一,而其中的蔬菜地因施肥量高、集中分布

收稿日期:2014-04-14

基金项目:国家自然科学基金项目(21177108)

作者简介:鲍陈燕(1991—),女,安徽枞阳人,硕士研究生,主要从事土壤抗生素污染的环境效应方面的研究。

E-mail: 1094739152@qq.com

* 通信作者:章明奎 E-mail: mkzhang@zju.edu.cn

在人口稠密区,其受抗生素污染的风险也最高。近年来,人们对土壤、水体中抗生素的残留进行了研究,发现抗生素在环境中的残留量可在 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级至 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级之间变化^[5-8]。尽管人们认为施肥和污水灌溉是抗生素进入农田的重要途径,但至今有关施肥方式对土壤中抗生素残留影响的研究报道不多。为此,本文以浙江省杭州、嘉兴和绍兴等 3 个地级市蔬菜种植区为研究对象,采集 4 种不同施肥方式下(分别为施用畜禽粪+化肥、商品有机肥+化肥、沼渣+化肥和单施化肥)的蔬菜地表层土壤样品 44 个,分析了 4 类 8 种抗生素(包括四环素类抗生素的土霉素、四环素和金霉素,喹诺酮类抗生素的恩诺沙星,磺胺类抗生素的磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑和大环内脂类抗生素的泰乐菌素)的残留情况,探讨施肥对蔬菜地土壤中抗生素残留的影响。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

分析土壤样品采自杭州、嘉兴和绍兴等 3 个地级市的蔬菜地。在田间调查的基础上,根据近 5 年施肥方式的不同,把蔬菜地分为 4 类:(1)施用畜禽粪和化肥的蔬菜地:主要分布在养殖场周围,畜禽粪未经处理直接施入蔬菜地;(2)施用商品有机肥和化肥的蔬菜地;(3)施用沼渣和化肥的蔬菜地;(4)单施化肥的蔬菜地。共采集土壤样品 44 个,采样深度均为 0~15 cm,每一个样品由采样田块中 7~10 份样混合而成。以上 4 类施肥方式的蔬菜地土壤样品各为 11 个。样品经充分混匀后,用四分法保留 250 g,经冻干后研磨过 2 mm 土筛用于分析。

1.2 分析方法

土壤中抗生素分析参照文献[9-10],用甲醇/pH4 的 EDTA-McIlvaine ($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA+ $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 + $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸)缓冲液混合液(体积比为 1:1)超声提取,提取的土液比为 1:6,每次提取时间为 35 min,提取后离心并收集上清液。重复提取 2 次,合并提取液,浓缩至 25 mL 左右。浓缩液通过经用 10 mL 甲醇与 10 mL 水进行预处理的 LC-SAX 与 HLB 串联柱进行萃取富集。富集后的提取物用甲醇(含体积分数 0.1% 的甲酸)定容,用高效液相色谱仪(HPLC)测定。所用 HPLC 为 Water 1525 Binary HPLC Pump, Water 717 plus Auto sampler, Water 2487 UV Detector; 色谱柱为 Waters Xterra MS C18。进样量为 20 μL ,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相为乙腈/0.5%醋酸(体积比

45:55)。抗生素标样购自 Sigma 公司,纯度 $\geq 99\%$ 。预备试验表明,采用以上方法土霉素、四环素、金霉素、恩诺沙星、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑和泰乐菌素的回收率分别为 69.6%~81.2%、73.3%~82.5%、70.3%~83.4%、79.7%~89.6%、73.6%~93.3%、85.7%~94.4%、75.6%~88.3%和 86.3%~93.4%,平均分别为 74.2%、77.1%、75.4%、83.6%、88.8%、89.8%、84.1%和 89.7%,最低检测限分别为 2.00、1.50、2.10、1.95、2.70、2.00、2.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 各类抗生素的检出率

在分析的 44 个土样中,8 种抗生素的总检出率(指有一种以上抗生素检出的土样占总土样的百分数)为 81.82%,这表明研究的多数蔬菜地土壤中都存在数量不等的抗生素残留。不同种类的抗生素检出率有一定差异,四环素类抗生素(包括土霉素、四环素、金霉素)的总检出率为 75.00%,其中土霉素、四环素和金霉素的检出率分别为 59.09%、43.18%和 38.64%;喹诺酮类抗生素(指恩诺沙星)检出率为 47.73%;磺胺类抗生素(包括磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑)的总检出率为 61.36%,其中磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲噁唑的检出率分别为 25.00%、50.00%和 40.91%;大环内脂类抗生素(指泰乐菌素)检出率为 40.91%。总体上,土壤中 8 种抗生素的检出率由高至低依次为:土霉素>磺胺二甲嘧啶>恩诺沙星>四环素>磺胺甲噁唑、泰乐菌素>金霉素>磺胺嘧啶;土壤中四环素类抗生素的总检出率高于磺胺类抗生素的总检出率。

2.2 各类抗生素的残留量

44 个土样中 8 种抗生素的总残留量在 0~1 420.96 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 101.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数达 242%(表 1)。土壤中 8 种测定的抗生素含量也都有很大的变化,它们的变异系数在 140%~322%之间,以土霉素和恩诺沙星的含量变异最大,而磺胺甲噁唑和磺胺二甲嘧啶的变异相对较小。供试土壤中 8 种抗生素的残留以土霉素最高,平均为 67.91 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土霉素的平均含量占 8 种抗生素平均总量的 67.03%。其他 7 种抗生素的平均含量由高至低依次为:恩诺沙星>磺胺二甲嘧啶>泰乐菌素>四环素>金霉素>磺胺甲噁唑>磺胺嘧啶,它们占 8 种抗生素平均总量的比例分别为 11.55%、6.24%、5.69%、4.40%、2.13%、1.63%和 1.34%。四环素类抗生素的总残留量平均约为磺胺类抗生素

的 8 倍。总体上,8 种抗生素的残留含量的变化趋势基本上与它们的检出率一致,即检出率比例较高的抗生素在土壤中的残留浓度也较高。

虽然各类抗生素的平均浓度较低,但它们的最高值都达到相当水平(表 1),这表明某些蔬菜地存在一定的抗生素污染风险。

2.3 不同施肥方式土壤中抗生素残留的差异

蔬菜地土壤中各类抗生素的检出率及残留含量与施肥方式密切相关(表 2),均呈现出施用畜禽粪的蔬菜地>施用商品有机肥的蔬菜地>施用沼渣的蔬菜地>单施化肥的蔬菜地。对于施用畜禽粪的蔬菜地,其 8 种抗生素的总检出率达 100%,即所有施用畜禽粪的蔬菜地均有一种以上抗生素检出。而施用商品有机肥、沼渣的蔬菜地及单施化肥的蔬菜地土壤中 8 种抗生素的总检出率分别为 90.91%、81.82%和 54.55%;施用畜禽粪的蔬菜地土壤的 8 种抗生素的总含量平均值为 362.61 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别约为施用商品有机肥、沼渣的蔬菜地及单施化肥的蔬菜地土壤的 14、32 倍和 63 倍。施用过畜禽粪的蔬菜地土壤中抗生素检出率

及残留浓度明显高于其他蔬菜地。这一结果表明,畜禽粪是蔬菜地土壤中抗生素的主要来源。而施用商品有机肥和施用沼渣的蔬菜地土壤中仍有少量的抗生素残留,并高于单施化肥的蔬菜地,这可能是生产商品有机肥及用于沼气发酵的部分材料来源于畜禽养殖场,在有机肥生产过程和沼气生产过程中这些抗生素没有被完全降解而残留在有机肥及沼渣中。唐春玲等^[11]测定表明,一些经过处理的有机肥中仍可残留少量的抗生素。而在单施化肥的某些蔬菜地中也有少量抗生素检出,这可能与这些蔬菜地历史上施用过含抗生素畜禽粪或由其他途径导致抗生素污染有关,具体原因有待进一步探讨。

在各类施肥方式的蔬菜地中,抗生素的检出及残留含量的变化趋势较为相似,均以土霉素为最高,磺胺嘧啶最低,四环素类抗生素的残留含量明显高于磺胺嘧啶类抗生素。

3 讨论

蔬菜是我国居民的重要食品,其质量的优劣直接

表 1 供试样品中 8 种抗生素的含量

Table 1 Concentrations of eight antibiotics in the tested soils

统计值	土霉素	四环素	金霉素	恩诺沙星	磺胺嘧啶	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲噁唑	泰乐菌素	四环素类	磺胺嘧啶类	总量
最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 324.00	36.80	15.80	214	13.25	35.4	9.66	43.2	1 360.8	54.04	1 420.96
最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	67.91	4.46	2.16	11.70	1.36	6.32	1.65	5.76	74.53	9.32	101.31
标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	218.69	8.61	3.62	33.75	2.92	10.28	2.30	11.12	225.09	13.63	245.27
变异系数/%	322	193	168	288	215	163	140	193	302	146	242

表 2 不同施肥蔬菜地土壤样品中 8 种抗生素检出率及其含量

Table 2 Concentrations of eight antibiotics in vegetable soils affected by fertilization methods

抗生素	畜禽粪		商品有机肥		沼渣		化肥	
	平均值±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%	平均值±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%	平均值±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%	平均值±标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%
土霉素	260.55±388.76	90.91	7.40±8.12	54.55	2.26±2.33	54.55	1.44±2.20	36.36
四环素	14.14±12.99	72.73	1.53±1.92	45.45	1.55±2.60	36.36	0.59±1.32	18.18
金霉素	5.25±5.59	63.64	1.38±2.03	36.36	1.54±2.27	36.36	0.47±1.05	18.18
恩诺沙星	39.91±60.74	72.73	3.92±5.18	45.45	2.00±2.68	45.45	0.97±1.74	27.27
磺胺嘧啶	3.52±4.25	63.64	1.93±3.02	36.36	0.00	0.00	0.00	0.00
磺胺二甲嘧啶	17.37±14.99	72.73	5.00±5.66	54.55	1.60±1.97	45.45	1.29±2.27	27.27
磺胺甲噁唑	3.49±2.96	72.73	1.72±2.11	45.45	1.05±1.51	36.36	0.32±1.06	9.09
泰乐菌素	18.38±16.65	63.64	2.79±3.55	45.45	1.23±1.75	36.36	0.64±1.46	18.18
四环素类	279.94±394.75	90.91	10.32±9.79	81.82	5.35±4.15	72.73	2.50±2.93	54.55
磺胺嘧啶类	24.38±19.08	72.73	8.65±7.59	81.82	2.65±2.87	54.55	1.61±2.32	36.36
总量	362.61±397.45	100.00	25.68±14.92	90.91	11.24±7.75	81.82	5.72±7.51	54.55

关系到人们的身体健康,因此蔬菜地土壤污染问题已引起人们广泛的关注。一般来说,蔬菜中的有毒或有害物质主要来源于土壤,而土壤中的污染物与土地经营、管理方式及周围环境密切相关。其中,化肥、农药等的施用及工业废弃物的排放是土壤中污染物积累的重要来源。与重金属不同,农田土壤中的抗生素来源较为单一,主要来源于畜禽粪等有机肥的施用和污水的灌溉^[1],因此,畜禽粪便的施用频率、畜禽粪便中抗生素的残留水平直接影响进入农田抗生素的数量,从而影响农田中抗生素的积累。国内外的研究表明,畜禽粪便中抗生素的残留已是较为普遍的现象。Zhao 等^[12]对中国 8 个省份的大型畜牧及家禽养殖场采集了 143 个畜禽粪便样品检测发现,在猪、牛粪便中环丙沙星、恩诺沙星及四环素的含量都达到几十 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;鸡粪中残留的恩诺沙星量可高达 $1\,420.76\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[13];邵义萍等^[14]、沈颖等^[15]、胡献刚等^[16]的研究也发现我国不同地区的畜牧粪便中都有不同浓度的抗生素检出;我国东部大型规模化养猪场的猪粪中土霉素最高检出量达 $354\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17]。这些含高量抗生素的畜禽粪便施入土壤后可导致抗生素在土壤中的残留。Aga 等^[18]对抗生素在动物-粪便-土壤中的迁移研究表明,长期施用含抗生素粪肥可导致土壤中抗生素残留,其检测到的土壤中残留的抗生素浓度达到 $0.1\sim 2\,683\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。张慧敏等^[8]对浙北地区 41 个施用过畜禽粪便的农田土样的检测结果表明,表土层土霉素、四环素和金霉素的平均残留量分别是 0.350 、 $0.107\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.119\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率均在 90% 左右,分别是未施用畜禽粪便的农田中抗生素浓度的 38、13、12 倍。Ostermann 等^[19]检测出北京郊区表土中磺胺类抗生素、金霉素和恩诺沙星浓度分别达 110 、 $111\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $62\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Mart 等^[20]和 Karci 等^[21]分别在澳大利亚和土耳其施用过粪肥的土壤中检测到四环素类、磺胺类和甲氧苄氨嘧啶及氟喹诺酮类等化合物的残留。本研究检测出的土壤中抗生素残留水平在 $0\sim 1\,420.96\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 $101.31\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在以上文献报道的范围之内。

由于各地养殖业中使用的抗生素种类差异及各类抗生素在环境中的稳定性不同,农田施用含抗生素的畜禽粪便后残留在土壤中的抗生素组成也存在地区性的差异。本研究检测的土壤中抗生素主要为四环素类抗生素,这可能与研究区养殖业中普遍施用四环素类抗生素及土霉素等抗生素在土壤环境中较为稳定有关。据国内外文献,四环素类抗生素在各种环境

土壤中普遍存在,但不同地区土壤中的残留有很大的变化。据报道^[22-23],土壤中不同种类抗生素的质量浓度在 $0.1\sim 2\,683\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,其中以土霉素的残留量最大,可达 $2\,683\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。赵娜^[24]对珠三角地区 4 种不同类型的菜地土壤中四环素类和磺胺类抗生素的检测发现,土壤中四环素类抗生素的平均含量高于磺胺类,并且养猪场菜地土壤中残留的抗生素明显高于无公害蔬菜基地、普通蔬菜基地及绿色蔬菜基地。潘霞等^[25]对浙江富阳和余杭等地施用有机肥的设施菜地土壤进行分析发现,各土壤样品中的四环素类抗生素含量最高,占各类抗生素总含量的 86.7%。Ham-scher 等^[26]检测到土壤中四环素和金霉素的残留分别为 $86.2\sim 199\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.6\sim 7.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,Hu 等^[27]检测到中国北方土壤中四环素和金霉素的残留质量浓度分别为 $20.9\sim 105\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $33.1\sim 1\,079\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Aust 等^[28]研究发现加拿大土壤中四环素的浓度为 $52.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

抗生素属于有机化合物,其在一定条件可发生降解。本研究结果表明,虽然商品有机肥、沼气发酵的部分原料也来自畜禽养殖业,但施用商品有机肥和沼渣的蔬菜地土壤中抗生素的残留明显低于施用畜禽粪的蔬菜地,这说明在商品有机肥制备过程中和沼气发酵过程中原料中的抗生素大部分已发生降解,因此,在畜禽粪便农用前对其进行必要的处理是减免农田土壤抗生素污染的有效途径。但由于处理技术的局限,目前有机肥生产过程中对于抗生素的去除还不够完善,导致所售有机肥中仍有大量的抗生素残留,因而含有抗生素的商品有机肥也可能是农业土壤中的抗生素的重要来源。据唐春玲等^[11]报道,上海地区市售 40 种有机肥中均存在不同含量的四环素类抗生素残留。我国现行的有机肥标准(NY 525—2012)至今未将抗生素残留指标列入其中。因此,有必要通过研究在有机肥的标准中补充有关抗生素的残留限定值,这对提高有机肥的质量和维持生态环境安全具有重要意义。

4 结论

研究结果表明,浙江省蔬菜地土壤中残留的抗生素以土霉素为主,其残留的平均含量占 8 种抗生素残留总量平均值的 67.03%。各种抗生素的检出率和平均残留含量由高至低依次为:土霉素>磺胺二甲嘧啶>恩诺沙星>四环素>磺胺甲噁唑、泰乐菌素>金霉素>磺胺嘧啶;四环素类抗生素>磺胺类抗生素。各类抗生

素的检出率及残留含量均呈现出施用畜禽粪的蔬菜地>施用商品有机肥的蔬菜地>施用沼渣的蔬菜地>单施化肥的蔬菜地。研究认为,畜禽粪是蔬菜地土壤抗生素的主要来源,商品有机肥和沼渣的施用对蔬菜地土壤中抗生素的残留也有一定的贡献。建议畜禽粪在施用前对其进行堆肥处理,以减免抗生素进入农田、污染生态环境。

参考文献:

- [1] Diaz-Cruz M S, Lopez D E, Alda M J, et al. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(6): 340-350.
- [2] Ingerslev F, Halling-Sorensen B. Biodegradability of metronidazole, o-laquinox, and tylosin and formation of tylosin degradation products in aerobic soil-manure slurries[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2001, 48: 311-320.
- [3] Kummer K, Henninger A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent[J]. *Clinical Microbiology and Infection*, 2003, 9(12): 1203-1214.
- [4] Eggen T, Normann A, Grave K, et al. Uptake and translocation of metformin, ciprofloxacin and narasin in forage and crop plants[J]. *Chemosphere*, 2011, 85: 26-33.
- [5] Halling-Sorensen B, Nielsen S N, Lansky P F, et al. Occurrence, fate, and effects of pharmaceuticals in the environment: a review[J]. *Chemosphere*, 1998, 36: 357-365.
- [6] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: a review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166: 145-167.
- [7] Li Y W, Wu X L, Mo C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Peral River Delta area, southern China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(33): 7268-7276.
- [8] 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. (in Chinese)
- [9] 刘虹, 张国平, 刘丛强. 固相萃取-色谱测定水、沉积物及土壤中氯霉素和3种四环素类抗生素[J]. *分析化学*, 2007, 35(3): 315-319.
LIU Hong, ZHANG Guo-ping, LIU Cong-qiang. Determination of chloramphenicol and three tetracyclines by solid phase extraction and high performance liquid chromatography-ultraviolet detection[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(3): 315-319. (in Chinese)
- [10] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 苕溪流域典型断面底泥14种抗生素污染特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 667-672.
CHEN Yong-shan, ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, et al. Investigation of 14 selected antibiotics in sediments of typical cross sections of Tiaoxi River[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3): 667-672. (in Chinese)
- [11] 唐春玲, 张文清, 夏玮, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定有机肥中四环素类抗生素药物残留[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(2): 92-95.
TANG Chun-ling, ZHANG Wen-qing, XIA Wei, et al. Determination of tetracycline antibiotic residues in organic manure by SPE-HPLC[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2011(2): 92-95. (in Chinese)
- [12] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2010, 408(5): 1069-1075.
- [13] Yu Z Y, Yediler A, Yang M, et al. Leaching behavior of enrofloxacin in three different soils and the influence of a surfactant on its mobility[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 435-439.
- [14] 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): 1188-1193.
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]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1188-1193. (in Chinese)
- [15] 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. (in Chinese)
- [16] 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. (in Chinese)
- [17] Chen Y S, Zhang H B, Luo Y M, et al. Occurrence and assessment of veterinary antibiotics in swine manures: a case study in east China[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 57(6): 606-614.
- [18] Aga D S, O'Connor S, Ensley S, 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.
- [19] Ostermann A, Siemens J, Welp G, et al. Leaching of veterinary antibiotics in calcareous Chinese croplands[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 928-934.
- [20] Mart N C, Gonz L B 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.
- [21] Karci A, Balciog L 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.
- [22] Brambilla G, Patrizi M, De Filippis SP, et al. Oxytetracyclines as environmental contaminant in arable lands[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 586(1/2): 326-329.
- [23] Hamscher G, Pawelzick H T. Different behaviour of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid ma-

- nure[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4): 861–868.
- [24] 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[D]. Guangzhou: Jinan University, 2007.(in Chinese)
- [25] 潘 霞, 陈励科, 卜元卿, 等. 畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 518–525.
PAN Xia, CHEN Li-ke, BU Yuan-qing, et al. Effects of livestock manure on distribution of heavy metals and antibiotics in soil profiles of typical vegetable fields and orchards[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5): 518–525.(in Chinese)
- [26] Hamscher G, Sczesny S, Hoper 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]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7): 1509–1518.
- [27] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and ground water from organic vegetable bases, northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992–2998.
- [28] 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: 1243–1251.