

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.04.002

刘欣雨, 张建强, 黄雯, 等. 中国土壤中抗生素赋存特征与影响因素研究进展. 土壤, 2021, 53(4): 672–681.

中国土壤中抗生素赋存特征与影响因素研究进展^①

刘欣雨, 张建强, 黄雯, 肖宇凡, 杨红薇, 何杨*

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756)

摘要: 近年来, 环境介质中的抗生素污染问题日益严重, 本文系统地回顾了近 10 年来中国土壤中抗生素赋存现状, 其中磺胺类(sulfonamides, SAs)、氟喹诺酮类(fluoroquinolones, FQs)、四环素类(tetracyclines, TCs)和大环内酯类(macrolides, MLs)残留浓度较高, 具有明显的地域性差异; 同时对比评述了京津冀、长三角和珠三角地区土壤抗生素残留差异及污染来源, 阐释了抗生素理化性质、土壤性质与土地利用类型和环境条件对土壤中抗生素残留的影响, 并从微观污染机理和宏观污染调查两方面提出了今后的研究方向与发展重点, 以为土壤抗生素污染机理认识与污染控制技术发展提供参考。

关键词: 抗生素; 土壤; 赋存特征; 影响因素

中图分类号: X53; X592 **文献标志码:** A

Occurrence Characteristics and Influencing Factors of Antibiotics in Soils of China: A Review

LIU Xinyu, ZHANG Jianqiang, HUANG Wen, XIAO Yufan, YANG Hongwei, HE Yang*

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

Abstract: In recent years, antibiotic pollution has been becoming more and more serious in the environment. In this paper, the occurrence characteristics of antibiotics in soils of China over the past decade were systematically reviewed, in which sulfonamides, fluoroquinolones, tetracyclines and macrolides have high concentrations and significant differences in different areas. The variations of residual antibiotics and pollution sources of the Beijing-Tianjin-Hebei, Yangtze River Delta and Pearl River Delta areas in soils were compared and reviewed. The physicochemical properties of antibiotics and the effects of soil properties, land use types and environmental conditions on antibiotic residues in soils were elucidated. The future directions and emphases of research and development were put forward from two aspects of pollution mechanism and pollution investigation in order to provide a reference for the mechanism exploration and control technology of soil antibiotics contamination.

Key words: Antibiotics; Soil; Occurrence characteristics; Influencing factors

近年来, 随着抗生素的生产和消费量持续增加, 抗生素对环境带来的污染日益受到关注, 同时,《G20 峰会宣言》也持续呼吁国际社会应对抗生素耐药性问题。目前, 中国是世界上最大抗生素生产国和消费国, 每年大约生产 21 万 t 抗生素, 2009 年中国抗生素消费量约为 14.7 万 t, 2013 年增长到 16.2 万 t^[1-3], 据测算, 2013 年抗生素排放量约为 5.38 万 t, 其中 54% 通过多种途径进入土壤环境^[2]。中国目前主要使用并检出的抗生素有 36 种, 其中, 常见的土壤抗生素类型包括磺胺类(sulfonamides, SAs)、氟喹诺酮类(fluoroquinolones, FQs)、四环素类(tetracyclines, TCs)和大环内酯类(macrolides, MLs)等^[4-5]。鉴于目前中

国尚无土壤中抗生素污染及管控限制要求, 抗生素土壤残留对人体健康与生态安全造成的潜在威胁值得深入研究。截至 2019 年 1 月, 抗生素污染调查研究多集中于中国沿海发达经济区, 其在土壤中残留浓度处于 $10^{-3} \sim 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[6], 同时, 多数研究局限于地块尺度, 缺乏对中国土壤中抗生素赋存特征的宏观多尺度对比分析, 并且对其持留影响分析尚不完善。因此, 本文综合分析并总结了近年中国土壤中抗生素的来源、污染特征及影响因素等研究, 重点对比评述了中国土壤抗生素赋存特征与影响因素, 并提出了进一步发展方向和建议, 以期能为土壤抗生素持留、迁移、降解等机制研究与相关控制技术研发提供参考。

①基金项目: 四川省科技计划项目(2018GZ0415)资助。

* 通讯作者(yanghe@swjtu.edu.cn)

作者简介: 刘欣雨(1997—), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染与修复方面研究。E-mail: 1787761685@qq.com

1 土壤中抗生素来源与生态风险

兽用抗生素与医用抗生素的使用,以及抗生素生产企业的排污是环境中抗生素的3种来源,其中,兽用抗生素使用量已超过总量的52%,成为环境介质中抗生素的最主要来源^[7],抗生素在环境中的来源与归趋见图1。中国在动物饲料中使用抗生素始于1989年,主要用于禽畜抗病与促进生长,添加浓度一般为 $2.50 \times 10^3 \sim 1.25 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[8]。近几年兽用抗生素生产量占比呈逐年上升趋势,2013年常见的36种抗生素生产量为92 700 t,其中兽用抗生素生产量占84.3%,预计到2030年,全球肉产品生产量将上升30%^[7],随之也将带来抗生素生产和消费的同步增加。由于兽用抗生素的低吸收率,30%~90%以代谢产物的形式随畜禽粪便和尿液进入土壤,导致养殖场周边土壤中抗生素残留水平较高^[9]。畜禽粪便散排是中国土壤抗生素污染的主因之一,超出英国和北欧大部分地区抗生素污染量6倍^[8]。然而,从2016年至今,中国在《土壤污染防治行动计划》(2016)^[10]、《农业农村绿色发展工作要点》(2019)^[11]及《种植业工作要点》(2020)^[12]等一系列文件中,持续鼓励畜禽粪便还田,而各类动物粪便(如鸡粪、猪粪等)中抗生素残留均值范围为 $8.10 \sim 19.95 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[9],其中,在施加猪粪的土壤中残留可高达 $1\ 000 \mu\text{g}/\text{kg}$,不施粪肥的土壤比施加粪肥的土壤抗生素含量低2个数量级^[13]。另外,中国目前尚无关于环境介质中抗生素的排放限值、质量限制,同时也未纳入环境监测与环境管理体系,并且缺乏对畜禽粪肥综合利用的技术规范^[7]。因此,土壤环境的粪源抗生素污染问题将日益严重。

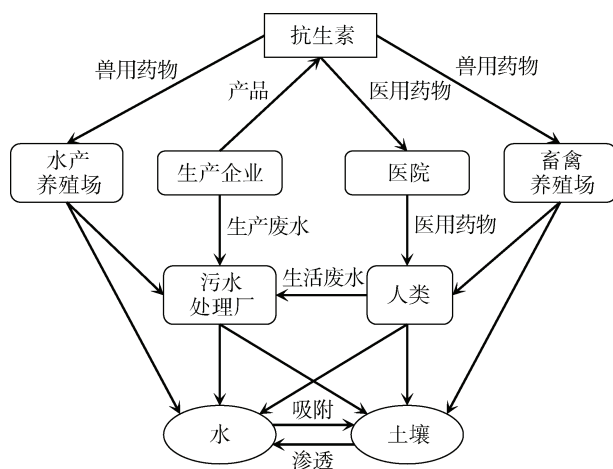


图1 环境中抗生素的来源与归趋

Fig. 1 Sources and fates of antibiotics in environment

由于具有抗菌特性,进入土壤环境的抗生素仅可通过生物降解、水解、光解或植物根部吸收等途径被少量去除,而残留的痕量抗生素却会对微生物、动植物和土壤生态造成一定的毒害和抑制作用^[14-15]。

首先,抗生素对土壤细菌具有直接的抑制作用。土壤细菌菌落数随土霉素(oxytetracycline, OTC)含量增加而减少,且这种影响持续长达20 d^[16],而恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)对土壤放线菌和细菌同样存在抑制作用^[14]。其次,农作物的生长也会被抗生素抑制。OTC对小麦和白菜生长的抑制率高达50%^[17];存在四环素(tetracycline, TC)和诺氟沙星(norfloxacin, NOR)的条件下,大豆生长速度(2.0~2.2 cm/d)略小于对照组(2.5~2.8 cm/d)^[18];而SAs对水稻生长的影响最为明显,其中水稻种子对磺胺甲基异噁唑(sulfamethoxazole, SMX)最敏感^[15]。另外,中国长期施用畜禽粪便的土壤中已发现耐药超级细菌和抗性基因,抗性基因多样性和丰度也显著增加,如SAs抗性基因*sul1*、*sul2*, FQs抗性基因*qnrS*和TCs抗性基因*tetA*、*tetL*等^[6,19-20]。

环境介质中抗生素的生态毒性多以半数效应浓度(EC₅₀)予以量化。在水体绿藻等水生生物中环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)和氧氟沙星(ofloxacin, OFL)EC₅₀介于 $1.00 \times 10^{-3} \sim 2.00 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{L}$ ^[21], OTC和TC的EC₅₀分别为1.04、3.31 mg/L^[22],具有中高毒性;而磺胺甲氧哒嗪(sulfamethoxypyridazine, SMP)、甲氧苄啶(trimethoprim, TMP)和氟苯尼考(flurfenicol, FF)的EC₅₀分别为19.52、16 mg/L^[23]和 $1.80 \times 10^4 \text{ mg}/\text{L}$ ^[24],毒性较低。而在太湖生态系统中,CIP、OFL、OTC和TC的生态风险分别为 1.35×10^2 、41.9、4.54和 5.59×10^{-1} ,具有高风险,长期残留对藻类产生急性或慢性毒性效应^[22]。而SMP和TMP的生态风险为 2.78×10^{-4} 和 1.30×10^{-2} ,FF的生态风险超过0.1,具有中低风险^[23,25]。以上数据表明前四者危害远大于后三者,不同种类抗生素的生态毒性和风险具有较大差异性。

土壤中抗生素残留在影响土壤生态环境的同时,还可通过食物链进入人体。据报道,在中国南海鱼类中检出17种抗生素,平均浓度范围为 $1.30 \times 10^{-5} \sim 0.79 \mu\text{g}/\text{kg}$,中国居民通过食用水产品每日的抗生素暴露量在 $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[26];而饮用水中的FF进入人体内后吸收率低,约64%会通过尿液排出^[27],儿童每日暴露量为 $1.90 \times 10^{-4} \sim 2.20 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[28]。部分抗生素(FQs、TCs)可在人体中缓慢低剂量累积,引起器官损伤和功能异常^[7,14],或引起过敏反应、激素

样作用及致畸、致癌和致突变作用, 并造成病原菌耐药性增加^[29]。

综上所述, 痕量的抗生素具有高毒性、生态风险高的特点, 土壤作为抗生素富集的一种环境载体, 在环境条件改变后, 土壤中的抗生素可以通过地表径流、壤中流、地下径流等形式解吸释放到水体环境, 加速扩散, 增加人体暴露程度。因此, 土壤中抗生素的赋存特征与影响因素严重影响生态安全与人体健康^[30]。

2 中国土壤中抗生素的赋存特征

目前中国土壤中抗生素残留水平处于 0.002 ~ 2 260.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[31-32]范围, 截至 2019 年 1 月^[33]的土壤抗生素残留检出^[6,20,31-32,34-53]详见表 1。其中, 华东地区土壤抗生素残留浓度为 0.002 ~ 397.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[31,45]、华北地区为 0.01 ~ 127.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[35,48]、华中地区为 0.70 ~

54.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[43,44]、华南地区为 0.11 ~ 78.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[33,38]、西南地区为 0.10 ~ 908.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[45,49]、西北地区为 1.85 ~ 75.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[37]、东北地区为 4.18 ~ 2 260.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[32]。

Zhang 等^[2]研究土壤抗生素排放强度遵循黑河-腾冲线(胡焕庸线)所设定的总体人口趋势, 其中华东和华南流域的排放强度是中国西部流域的 6 倍以上。但因西部经济欠发达地区抗生素污染关注度低于东部发达地区, 缺乏水和土壤抗生素相关调查研究, 且中国中西部及北部(如西藏、新疆、青海、内蒙古等)经济发展水平受限制, 种植业使用有机肥比例较东部发达地区偏高, 土壤中很可能存在潜在的抗生素高残留问题^[54]。

目前在中国土壤中以 SAs、FQs、TCs 和 MLs 四类抗生素残留浓度较高, 且出现明显的地域性差异, 主要集中在经济发达、城市化水平高和人口稠

表 1 中国各区域土壤抗生素检出平均浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 1 Mean concentrations of soil antibiotics detected in various areas in China

区域	省份	年份	最小平均浓度	最大平均浓度	中位平均浓度	土地利用类型	参考文献	
华东	上海	2010	0.01	90.73	1.53	草地	[52]	
		2012	0.30	22.40	1.15	菜地	[45]	
		2014	0.01	27.70	2.07	菜地	[6]	
	江苏	2012	0.30	397.60	2.25	菜地	[45]	
		2016	0.35	30.62	2.32	耕地	[51]	
	浙江	2016	0.00	29.21	0.03	果园、林地、水田	[31]	
		安徽	2011	3.99	17.51	8.02	菜地	[34]
	江西	2014	0.69	186.00	12.21	耕地	[46]	
	山东	2010	0.00	107.15	2.79	菜地	[47]	
华北	福建	2012	0.40	58.90	3.15	养殖场	[36]	
		北京	2010	0.01	97.75	0.57	草地	[52]
			2013	28.70	127.00	104.00	耕地	[35]
	2015		0.28	46.34	7.02	菜地	[20]	
	天津	2009	2.00	120.00	19.00	耕地、林地	[50]	
	山西	2017	0.01	2.54	0.05	耕地	[48]	
	河北	2011	0.49	33.15	7.25	耕地	[41]	
	华中	河南	2014	5.54	54.17	11.02	养殖场	[43]
		湖北	2014	0.70	47.60	9.50	养殖场	[44]
华南	广东	2007	1.51	78.31	21.04	菜地	[38]	
		2013	1.10	66.70	8.10	菜地	[39]	
		2014	4.90	61.00	17.65	湿地	[53]	
		2016	2.60	43.20	8.85	菜地	[40]	
		2019	0.11	24.32	10.37	菜地	[33]	
西南	四川	2011	185.00	908.00	262.00	菜地	[49]	
	云南	2012	0.10	12.50	2.40	菜地	[45]	
西北	甘肃	2015	1.85	75.57	18.38	菜地	[37]	
东北	黑龙江	2015	18.27	87.53	37.97	菜地	[42]	
	辽宁	2013	4.18	2260.64	237.61	养殖场	[32]	

密的地区，如中国三大发达城市群(京津冀、长三角与珠三角)土壤中四类抗生素残留水平高(图 2)，污染问题严重^[2]。其中，SAs 数据主要集中在北京、天津、上海、安徽和河南，FQs 数据主要集中在山东、山西和上海，TCs 数据主要集中在黑龙江、江西和四川。大部分检出地区各种抗生素类型均有分布，单一类型

抗生素分布的省份仅为安徽、甘肃、河南、黑龙江、江西和四川。中国土壤 SAs 和 TCs 浓度范围为 0.01 ~ 127.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[35,52]和 0.405 ~ 46.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[33]，与美国^[55]相当但高于意大利^[56]和法国^[57]，而中国 FQs 和 MLs 浓度范围为 0.003 ~ 120.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[31,50]和 0.003 ~ 24.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[33,47]，高于德国^[2]。

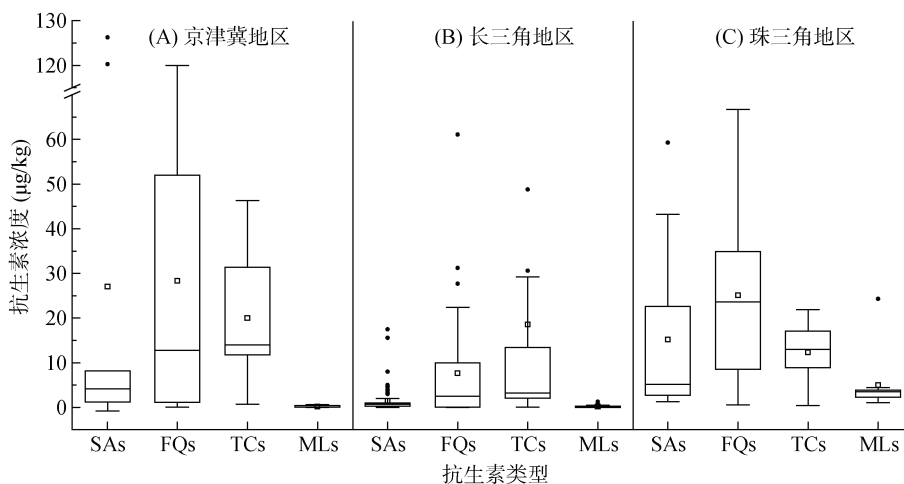


图 2 京津冀(A)、长三角(B)和珠三角(C)地区土壤中四大类抗生素分布箱形图

Fig. 2 Box plot of four major categories of antibiotics in Beijing-Tianjin-Hebei (A), Yangtze River Delta (B) and Pearl River Delta (C) areas

2.1 京津冀地区

京津冀地区土壤中，共检出 20 种抗生素，以 SAs、FQs 和 TCs 为主，残留浓度范围 0.01 ~ 127.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[35,52]，中位浓度 9.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[50]，低于珠三角地区的农田土壤，与奥地利和马来西亚土壤抗生素残留水平相当^[58]。如图 2A 所示，京津冀地区土壤残留 SAs 浓度为 0.01 ~ 127.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[35,52]，FQs 浓度为 0.065 ~ 120.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[52]，TCs 浓度为 0.68 ~ 46.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[20,41]，其中 NOR 检出率最高，达到 100%，且浓度高达 66.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[13]。不同土地利用类型中抗生素残留具有差异性。例如，北京市普通农田中 TCs 浓度处于 43.59 ~ 101.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、FQs 浓度处于 ND ~ 7.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、SAs 浓度处于 0.48 ~ 21.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[20]，而在温室土壤中 3 类抗生素检出最大值均高于普通农田，且抗性基因 *sull*、*sul2* 和 *tetL* (检出率 100%) 相对丰度也普遍高于普通农田^[20]。而污灌区耕地土壤中抗生素残留浓度则高出其他利用类型土壤 3 个数量级，其中 OTC 浓度高达 212 mg/kg ，三氯生(triclosan, TCS)、TMP 和扑米酮(primidone, PMT) 等广谱抗生素浓度范围高达为 1.6 ~ 4.3 mg/kg ^[59]，这可能与污灌区土壤直接受纳含有高浓度抗生素水体有关，并且土壤中检出的抗生素类型与施肥种类具有较高的一致性^[20,58]，这表明粪污可能是京津冀地区土壤抗生素的主要来源^[58]。

2.2 长三角地区

SAs、FQs、TCs 和 MLs 为主的 32 种抗生素在长三角地区土壤中被检出(残留浓度为 0.002 ~ 397.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，且残留浓度逐年显著降低^[31,45]。如图 2B 所示，长三角地区土壤中 FQs 与 TCs 残留浓度明显高于 SAs 与 MLs^[6,45]，且在菜地中最易构成潜在的生态风险^[6]。其中，FQs 在养殖场土壤中残留较高，平均浓度高达 144 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[60]，而 13 种常见的抗生素在菜地土壤中检出，残留浓度范围较大(4.55 ~ 2 010 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，这均说明不同抗生素理化性质可预示其在土壤中残留程度。而在长江流域水体及饮用水中同样检出了土壤中残留较高的 TCs，浓度处于 ng/L 级别^[4]，说明土壤残留的抗生素可通过多种途径(如地表径流等)进入水体环境，甚至是饮用水，进而增加人体暴露程度^[7,28]，对人体健康造成威胁。

2.3 珠三角地区

珠三角地区土壤高残留抗生素种类与京津冀地区相似，主要为 SAs、FQs 和 TCs(包括 20 种抗生素)，浓度范围处于 0.405 ~ 78.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[33,38]。如图 2C 所示，珠三角地区土壤抗生素残留中位浓度与均值浓度差异最小，均值浓度排序为 FQs(48.85 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > TCs (12.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > MLs(1.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > SAs(0.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[61]。

珠三角地区养殖产业较京津冀地区和长三角地区发达,因此,养殖业常用的 SAs 在 3 个地区土壤中残留也最高^[38],其中位浓度为 5.22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[38],而京津冀地区和长三角地区其中位浓度分别为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[50]和 0.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[45]。如在广州市养殖场土壤中抗生素检出率高达 80% 以上,其中磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SMZ)浓度范围为 12.8 ~ 41.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[62]。相似地,在普通菜地中抗生素检出率高于 62%^[61],并以 OTC、SMZ 为主,浓度分别为 ND ~ 3.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 ND(未检出) ~ 0.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[61],养殖场土壤抗生素检出浓度均显著高于普通菜地。同时在污灌耕地中发现 NOR 浓度高达 66.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[39],多种抗生素土壤中残留浓度显著高于生活废水^[13,63],并且该地区残留浓度随养殖废水灌溉强度增加而增加^[40]。这说明污水中的抗生素并没有被处理设置有效地净化。有报道称,现有城市污水处理设施对抗生素处理效果并不明显,污水中痕量的抗生素也影响污水处理设施的运行效果,如以 A²/O 工艺为核心技术的污水处理工艺对 OFL 和 SMX 的去除率为 42% 和 36%,去除率较低^[64];另外,污水处理系统虽然对 TCs 具有一定的去除效果,但同时其抗性基因 *tetA*、*tetL* 等在污水处理过程中浓度反而升高,影响污水的处理效果^[65-66]。采用此类污水进行污灌将导致残留的抗生素进一步被土壤颗粒吸附富集,形成新的污染源^[67]。

综上所述,中国人口最密集、工业最发达的 3 大地区土壤中抗生素残留以 FQs、TCs、SAs 和 MLs 为主,且 FQs 和 TCs 的中位浓度显著高于 SAs 和 MLs,京津冀地区和珠三角地区相对于长三角地区土壤中 SAs、FQs 和 TCs 抗生素残留浓度均有更大的范围,而 MLs 在各地土壤中残留浓度均普遍偏低,这说明抗生素种类(理化性质)可导致其残留差异。另外,长三角地区土壤抗生素残留浓度显著低于京津冀地区和珠三角地区,且各地区不同土地利用类型中抗生素的赋存量均有显著不同,这可归因于各地土壤理化性质、环境条件(如气候、降雨等)、土地利用类型的不同^[68-71]。

3 土壤中抗生素残留的影响因素

在自然土壤中抗生素的残留主要受限于其环境行为,抗生素仅可通过降解或植物根系吸收等途径被少量去除,而吸附-解吸与迁移行为则决定了土壤中抗生素的残留。大量相关研究表明,吸附-解吸与迁移行为受控于抗生素理化性质、土壤性质、土地利用类型和环境条件^[3,69,72-73]。

3.1 抗生素理化性质

抗生素理化性质可预示着其在土壤中的持留状态^[50,74]。总结现有研究发现,不同土壤对各类抗生素吸附能力为: FQs>TCs>MLs>SAs^[4-5]。土壤对 TCs 和 FQs 的吸附能力 K_d 分别高达 503.1 ~ 5742 L/kg 与 160.7 ~ 786.1 L/kg,而对 SAs 的 K_d 则处于 3.173 ~ 7.893 L/kg 水平^[62,75]。作为疏水性有机物,研究者采用 K_{ow} 描述与土壤有机质的可逆吸附交换能力,一般来说, $\log K_{ow}$ 越高,吸附量就越高^[59],当 $\log K_{ow}<2.5$ 时,吸附能力低;当 $\log K_{ow}>4$ 时,则具有较高的吸附能力^[76]。如 MLs 中红霉素(erythromycin, ERY)、罗红霉素(roxithromycin, ROX)的 $\log K_{ow}$ 分别为 2.5 ~ 3.0 和 2.1 ~ 2.8,而 SAs 中 SMZ 和 SMX 为 0.89 和 -0.43,因此,前者更易吸附于土壤^[52]。另外,抗生素在水土环境中不同的存在形态也影响着与土壤颗粒的吸附过程,进而影响其残留浓度。多数抗生素属于离子极性有机化合物,在不同的 pH 环境下会解离出不同的阴阳离子和中性离子官能团^[74],如 SAs 中苯胺基($pK_a=5.7 \sim 8$)和酰胺基($pK_a=1.6 \sim 2.6$)^[74],FQs 中羧基($pK_a=5.5 \sim 6.3$)和胺基($pK_a=7.6 \sim 9.3$)等。而对于 $pK_a(7.7 \sim 8.9)$ 较高的 MLs,则需要在碱性的水土环境下才能更好地持留^[77]。

3.2 土壤性质与土地利用类型

土壤物理化学性质、水力学性质以及人为作用也同样会影响其中抗生素的赋存状态。

首先,土壤基本理化性质(如黏粒、有机质含量、pH 等)对抗生素的吸附具有显著影响。土壤对泰乐菌素(tylosin, TYL)的吸附量与黏粒含量呈显著相关^[78],黏土对 TC 的吸附量(4 602 $\mu\text{g}/\text{kg}$)明显高于砂土(157 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[79]。而王东升和李鑫^[80]研究表明,壤土对 TCs 的吸附能力显著强于黏土与砂土,这归因于壤土虽然黏粒含量低于黏土,但有机质含量更高,并具有适宜 TCs 吸附的 pH 环境。不同土壤环境中 pH 会影响抗生素的吸附,如在 pH 为 5.58 ~ 6.64、7.63 ~ 8.22 和 8.04 ~ 8.23 的土样中, SAs 的检出浓度分别为 0.06 ~ 1.66、0.06 ~ 3.36 和 0.03 ~ 3.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[23]。土壤 pH 不仅决定了土壤颗粒表面电荷形态和阳离子交换能力^[52,81],并且影响抗生素电离程度^[74]。例如,在 pH 3 时,土壤对 TCs 的吸附量是 pH 11 时的 2 倍^[82],当 pH 逐渐升高,TCs 与土壤颗粒之间的静电斥力增大,导致对抗生素的吸附下降^[83]。土壤有机质作为土壤介质中重要的吸附剂,其含量与组成是影响土壤抗生素残留特征中的重要因素。刘玉芳^[84]研究发现,土壤对抗生素的吸附量随土壤有机质含量增加而增

加,有机质较大的比表面积和复杂官能团,可增加土壤表面吸附位点或络合腐殖质,从而提高土壤吸附能力^[41]。有试验表明,青霉素在去除和未去除有机质的土壤中吸附量分别为 117.80 mg/kg 和 145.10 mg/kg^[85]。另外,金属离子的存在会影响抗生素与土壤有机质的吸附行为,主要表现在两个方面:一方面,单价金属离子与抗生素的阳离子争夺土壤颗粒上的吸附位点,抑制抗生素的吸附;另一方面,多价金属离子能与抗生素中的羟基和苯环官能团发生螯合作用或形成金属桥键,使抗生素在土壤有机质中的吸附系数提高,增强抗生素积累^[86]。

其次,在不同土壤层位之间抗生素的残留具有显著差异。Ostermann 等^[87]研究菜地中 SMZ 的浓度,其中 0~20、20~60、60~90、90~120 和 120~160 cm 分别为 90、23、3.6、2.1 和 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,抗生素浓度随土壤深度依次递减,这可能是由于在垂向迁移的过程中 SMZ 被沿程土壤颗粒吸附。相似地, Pan 等^[39]研究表明,连续污灌导致抗生素在土壤中发生吸附与迁移,强吸附的 TC 更易停留在表层(0~10 cm)。相反地,多数低吸附性抗生素具有较强的溶解度,表现出良好的迁移能力,易累积在深层土壤^[88],例如, FF 残留最大值(11.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)出现在深层土壤,高于表层土壤(4.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[89]。另外,由于不同土壤层位之间

土壤理化性质差异较大,这会导致抗生素表现出不同的吸附迁移行为。有报道称,同种抗生素在不同层位的 K_d 存在数量级的差异(1~10⁴ L/kg),且与不同层位土壤的阳离子含量呈正相关关系,土壤阳离子交换量越高,土壤吸附阳离子的能力也越强,其对抗生素在土壤中的吸附行为影响越大^[75,90]。

另外,受到人类农业活动的影响,土地利用类型是影响土壤抗生素分布的主要因素(占比 57.7%)^[91]。养殖场周边土壤、菜地、耕地具有抗生素高残留^[92-93],且显著高于其他土地利用类型,其残留浓度顺序大致为:养殖场土壤>湿地>菜地、耕地>草地、水田、林地、果园(表 2)。其中,养殖场土壤中检出浓度可高达 mg/kg 级别,超出其他土地利用类型 2~3 个数量级。而耕地和菜地中抗生素残留处于同等水平,二者施肥稳定性较高,抗生素残留波动也较小^[94]。果园、林地、草地和水田的中位浓度显著低于耕地与菜地,这可归因于此四类土地利用类型中有机肥源抗生素来源较小。值得注意的是,湿地作为土壤与水体的过渡带,富集了大量的抗生素,其残留浓度与养殖场土壤中位浓度相当,具有较强的缓冲能力、较高的微生物多样性与较多大量的水生植物,使之成为水土环境中阻控抗生素迁移的主要土地处理设施之一^[95]。

表 2 中国不同土地利用类型的抗生素残留浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 2 Antibiotic residue concentrations in different land use types in China

统计值	果园 ^[31]	林地 ^[31,50]	草地 ^[52]	水田 ^[31]	菜地 ^[38,47,49]	湿地 ^[53]	耕地 ^[41,46,48]	养殖场土壤 ^[32,36,44]
最小浓度	0.003	0.002	0.007	0.003	0.003	4.900	0.010	0.400
最大浓度	2.255	52.000	97.752	29.207	908.000	61.000	186.000	2260.640
中位浓度	0.028	0.028	0.719	0.058	5.180	17.650	4.660	16.900

3.3 环境条件

环境条件和土壤中抗生素残留也具有显著相关性^[96]。一方面,温度升高不仅可以加速吸附平衡,还有利于增加土壤比表面积,使得土壤与抗生素充分接触,增加传质和化学反应速率^[82]。中国南北气候温度差异较大,抗生素含量在高纬度的京津冀地区(中位浓度为 8.981 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[52])要低于低纬度的珠三角地区(中位浓度为 11.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[40])。当环境温度从 8 $^{\circ}\text{C}$ 提升至 37 $^{\circ}\text{C}$ 时,能增加 TCs 在设施土壤中的吸附量,其吸附容量从 59.88 L/kg 上升至 252.79 L/kg^[97]。另一方面,降雨事件是驱动土壤中污染物迁移的重要过程。抗生素通过地表径流、壤中流与地下径流等方式发生水平迁移。有研究表明,TCs 在地表径流中浓度为 0.086 0~0.370 8 $\mu\text{g}/\text{L}$,在地下径流中为 0.085 4~

0.246 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[98],浓度大体相当,说明在低强度降雨条件下径流和渗流对抗生素迁移的影响有限;而持续较多的降雨可导致 TCs 随渗流向下迁移的总量大大增加,甚至峰值浓度可达 36 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[98]。另外,降雨事件也加速了抗生素的垂向迁移,在强降雨条件下,土壤更易在深层 20~40 cm 土层中吸附抗生素,如迁移性较高的 SAs 最易在深层土壤地下水环境中被检测到^[87];而在低强度降雨条件下,大多数抗生素集中于表层 0~10 cm 土层^[99],这说明以水力学驱动力的土壤水文过程也可改变土壤中抗生素的残留状态。

4 展望

近年来,随着中国土壤抗生素残留与吸附等方面的研究逐步深入,取得了一些成果,但在微观污染机

理、宏观污染调查方面仍旧存在诸多问题有待于思考和解决。

在微观机理方面,近几年对多种土壤类型、多种抗生素、多因素的吸附研究逐渐增多,研究热点集中在 3 个方面:首先,研究者试图通过统计学等方式探索多土壤性质与抗生素性质之间的共性吸附机理,揭示土壤中影响吸附机理的关键物质;其次,通过多种光谱学手段推断土壤颗粒与抗生素之间的键合作用,但由于土壤基质的复杂性,目前的研究很难获得有力的证据支撑研究者的理论假设;最后,对抗生素与其他污染物的复合污染问题的关注持续升温,并多集中于“土壤-重金属-抗生素”三元吸附体系,同时溶解性有机质等有机物质对抗生素吸附影响的研究也在近几年出现快速增长。然而,不可否认的是,目前现有研究仍无法明确地阐释土壤对抗生素的微观吸附机理,这可能是受观测技术与模型方法的局限:一方面,土壤中多矿物成分与多种有机质组分严重干扰光谱技术,加之自然土壤中抗生素残留量较小,因此,很难利用现有的观测技术捕捉二者的键合作用;另一方面,当前研究中采用的模型分析方法多为经验模型,其模型反映出的机理过程十分有限,且模型研究进展相对缓慢。因此,需要深入探索土壤颗粒与抗生素分子间相互作用的观测技术,讨论单一矿物、有机质及矿物-有机质体系对抗生素的吸附机理,并逐步探讨经验模型中参数的物理含义。

在宏观层面上,当前研究区域与时间尺度仍不够平衡,已有的研究多集中于沿海或经济发达地区,而中西部省份的关注较少,由于中国幅员辽阔,土壤类型、土地利用类型差异巨大,很难对土壤抗生素残留水平进行对比、评价,因此,需要关注不同土壤类型与土地利用类型的抗生素污染状况,注重持续性,以更全面、准确掌握区域土壤抗生素污染分布。在来源方面,抗生素的使用广泛,遍布医疗行业、养殖业、农业等,并且尚未监控各污水处理设施的排放环节,上述因素导致很难精确核算其使用量与排放量。因此,在养殖业中应鼓励集约化养殖,农业中调控有机肥施用量、施用频率、施用时间等,减少抗生素的源头排放。另外,在时间尺度上,持续性的定位跟踪调查研究相对缺乏,导致尚不明晰土壤残留的累积效应;土壤中抗生素的残留受到来源、环境条件与人为等多种因素影响,宏观上的共性研究成果仍存有争议,这些问题都有待进一步深入研究。

综上所述,有必要在中国大力实施有机肥还田的背景下,针对不同地区、多种土壤类型和土地利用类

型开展长期多尺度的调查研究,并且强化介观尺度(地块尺度)研究,将宏观污染调查与微观吸附迁移机理的研究成果有效衔接,为抗生素环境质量标准限制、污染排放限值的制定及农田污染控制技术研发提供基础数据。

参考文献:

- [1] Luo Y, Mao D Q, Rysz M, et al. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe river, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7220-7225.
- [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] 赵英姿, 徐振, 颜冬云, 等. 大环内酯类抗生素在土壤中的迁移转化与毒性效应分析[J]. *土壤*, 2014, 46(1): 23-28.
- [4] Li S, Shi W Z, Liu W, et al. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005-2016)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 906-917.
- [5] Li W H, Shi Y L, Gao L H, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1307-1315.
- [6] Sun J T, Zeng Q T, Tsang D C W, et al. Antibiotics in the agricultural soils from the Yangtze River Delta, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 301-308.
- [7] 罗迪君. 国内抗生素的主要来源和污染特征[J]. *绿色科技*, 2019(14): 159-161.
- [8] Qiao M, Ying G G, Singer A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172.
- [9] Gu D M, Feng Q Y, Guo C S, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in manure, soil, wastewater, groundwater from livestock and poultry farms in Xuzhou, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103(4): 590-596.
- [10] 土壤污染防治行动计划[J]. *中国环保产业*, 2016, 6: 5-11.
- [11] 李明睿. 《2019年农业农村绿色发展工作要点》解读[J]. *山西农经*, 2019, 21, 17-18.
- [12] 农业农村部种植业管理司. 2020年种植业工作要点[J]. *中国农垦*, 2020, 3, 7-10.
- [13] 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.
- [14] 李红燕, 陈兴汉. 环境中抗生素的污染现状及危害[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(5): 82-84, 95.

- [15] 漆辉, 马莎, 张乙涵, 等. 抗生素残留在土壤环境中的行为及其生态毒性研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(18): 10906–10908, 10951.
- [16] Yang Q X, Zhang J, Zhu K F, et al. Influence of oxytetracycline on the structure and activity of microbial community in wheat rhizosphere soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(7): 954–959.
- [17] 金彩霞, 刘军军, 陈秋颖, 等. 兽药污染土壤对小麦和白菜根伸长抑制的毒性效应[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(7): 1358–1362.
- [18] Boonsaner M, Hawker D W. Accumulation of oxytetracycline and norfloxacin from saline soil by soybeans[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(7): 1731–1737.
- [19] Graham D W, Knapp C W, Christensen B T, et al. Appearance of β -lactam resistance genes in agricultural soils and clinical isolates over the 20 th century[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21550.
- [20] 张兰河, 王佳佳, 哈雪姣, 等. 北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4395–4401.
- [21] Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. Chemosphere, 2020, 251: 126351.
- [22] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4596–4604.
- [23] 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.
- [24] Kołodziejska M, Maszkowska J, Białk-Bielińska A, et al. Aquatic toxicity of four veterinary drugs commonly applied in fish farming and animal husbandry[J]. Chemosphere, 2013, 92(9): 1253–1259.
- [25] Song C, Zhang C, Fan L M, et al. Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in fishponds around Tai Lake, China[J]. Chemosphere, 2016, 161: 127–135.
- [26] Zhang R J, Yu K F, Li A, et al. Antibiotics in coral reef fishes from the South China Sea: Occurrence, distribution, bioaccumulation, and dietary exposure risk to human[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135288.
- [27] 孙雷, 张骊, 徐倩, 等. 氟苯尼考的毒性及残留检测方法研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2009, 43(6): 49–52.
- [28] Wang H X, Wang N, Wang B, et al. Antibiotics in drinking water in Shanghai and their contribution to antibiotic exposure of school children[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(5): 2692–2699.
- [29] 董玉瑛, 张阳, 郭幸丽, 等. 畜牧业中抗生素的环境归趋·危害与防治[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2512–2513, 2519.
- [30] Liu X, Wang Z, Wang X, 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.
- [31] 赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 等. 长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5237–5246.
- [32] An J, Chen H W, Wei S H, et al. Antibiotic contamination in animal manure, soil, and sewage sludge in Shenyang, northeast China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(6): 5077–5086.
- [33] 刘彩媚, 林泳欣, 谢晓仪, 等. 广州市城-郊梯度上典型蔬菜地土壤抗生素污染研究[J]. 广东农业科学, 2019, 46(6): 59–67.
- [34] 陈海燕, 花日茂, 李学德, 等. 不同类型菜地土壤中3种磺胺类抗生素污染特征研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14224–14226, 14229.
- [35] Ostermann A, Siemens J, Welp G, et al. Leaching of veterinary antibiotics in calcareous Chinese croplands[J]. Chemosphere, 2013, 91(7): 928–934.
- [36] 刘锋, 廖德润, 李可, 等. 畜禽养殖基地磺胺类喹诺酮类和大环内酯类抗生素污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4): 847–853.
- [37] 谢超然. 干旱区设施菜地土壤磺胺类抗生素污染特征及吸附行为初步研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [38] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素[J]. 分析化学, 2008, 36(7): 954–958.
- [39] Pan M, Wong C K C, Chu L M. Distribution of antibiotics in wastewater-irrigated soils and their accumulation in vegetable crops in the Pearl River Delta, Southern China[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(46): 11062–11069.
- [40] 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估[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1154–1161.
- [41] 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估[J]. 华北农学报, 2011, 26(S2): 146–151.
- [42] 郎朗, 狄静波, 王戈, 等. 哈尔滨市蔬菜基地四环素类抗生素的污染现状[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(8): 153–159.
- [43] 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 等. 养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1562–1567.
- [44] Tong L, Qin L T, Xie C, et al. Distribution of antibiotics in alluvial sediment near animal breeding areas at the Jiangnan Plain, Central China[J]. Chemosphere, 2017, 186: 100–107.
- [45] Zhang H B, Zhou Y, Huang Y J, et al. Residues and risks of veterinary antibiotics in protected vegetable soils following application of different manures[J]. Chemosphere, 2016, 152: 229–237.
- [46] 张涛, 郭晓, 刘俊杰, 等. 江西梅江流域土壤中四环素类抗生素的含量及空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1493–1501.
- [47] 尹春艳, 骆永明, 滕应, 等. 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2810–2816.

- [48] Zhu Y E, Miao J R, Wen H X, et al. The occurrence and spatial distribution of typical antibiotics in soils along the Fenhe River in Shanxi Province[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(2): 889–899.
- [49] 张林. 彭州菜地土—肥体系中四环素类抗生素检测及其污染性状分析[D]. 成都: 四川农业大学, 2011.
- [50] Hu W, Ma L L, Guo C S, et al. Simultaneous extraction and determination of fluoroquinolones, tetracyclines and sulfonamides antibiotics in soils using optimised solid phase extraction chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, 92(6): 698–713.
- [51] Zhao F K, Yang L, Chen L D, et al. Co-contamination of antibiotics and metals in peri-urban agricultural soils and source identification[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(34): 34063–34075.
- [52] Gao L H, Shi Y L, Li W H, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in urban soil in Beijing and Shanghai, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(15): 11360–11371.
- [53] Liu X, Liu Y, Xu J R, et al. Tracking aquaculture-derived fluoroquinolones in a mangrove wetland, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 916–923.
- [54] 王中林. 当前种植业施肥现状及科学施肥技术综述[J]. *科学种养*, 2019(7): 8–10.
- [55] Kim S C, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 50–57.
- [56] Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 1042–1048.
- [57] Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 84–95.
- [58] 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.
- [59] Chen F, Ying G G, Kong L X, et al. Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1490–1498.
- [60] 赵晶, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海市崇明岛养殖场周边环境中的氟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.
- [61] 邵义萍. 珠三角地区蔬菜基地土壤中典型抗生素的污染特征研究[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 柯润辉, 蒋榆林, 黄清辉, 等. 上海某城市污水处理厂污水中药物类个人护理用品(PPCPs)的调查研究[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(6): 1146–1155.
- [65] 黄圣琳, 何势, 魏欣, 等. 污水处理厂中四环素类抗生素残留及其抗性基因污染特征研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(6): 1779–1785.
- [66] McKinney C W, Loftin K A, Meyer M T, et al. Tet and Sul antibiotic resistance genes in livestock lagoons of various operation type, configuration, and antibiotic occurrence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6102–6109.
- [67] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1817–1823.
- [68] Zhang Z Y, Sun K, Gao B, et al. Adsorption of tetracycline on soil and sediment: Effects of pH and the presence of Cu(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 856–862.
- [69] Kim Y, Lim S, Han M, et al. Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types[J]. *Geoderma*, 2012, 185/186: 97–101.
- [70] Wang Z Y, Yu X D, Pan B, et al. Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface-modified carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 978–984.
- [71] Ji L L, Wan Y Q, Zheng S R, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5580–5586.
- [72] 陈励科, 马婷婷, 潘霞, 等. 复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究[J]. *土壤学报*, 2015, 52(1): 104–111.
- [73] 邵珍珍, 林青, 徐绍辉. 不同离子强度下 SiO₂ 胶体对磺胺嘧啶土壤吸附迁移行为的影响[J]. *土壤学报*, 2018, 55(2): 411–421.
- [74] Zhi D, Yang D X, Zheng Y X, et al. Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251: 109598.
- [75] 伊丽丽, 焦文涛, 陈卫平. 不同抗生素在剖面土壤中的吸附特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(12): 2357–2363.
- [76] 崔晓波, 曲文彦, 高文秀. 水体抗生素污染现状及藻类生态风险评估[J]. *山西农业科学*, 2017, 45(12): 2056–2062.
- [77] Kim S C, Carlson K. Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1301–1315.
- [78] Srinivasan P, Sarmah A K, Manley-Harris M. Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 695–703.

- [79] Chessa L, Pusino A, Garau G, et al. Soil microbial response to tetracycline in two different soils amended with cow manure[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(6): 5807–5817.
- [80] 王东升, 李鑫. 不同质地土壤中四环素类抗生素的吸附解吸特性研究[J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(1): 227–231.
- [81] Quaik S, Embrandiri A, Ravindran B, et al. Veterinary antibiotics in animal manure and manure laden soil: Scenario and challenges in Asian countries[J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2020, 32(2): 1300–1305.
- [82] 刘志富. 典型抗生素在土壤上的吸附—解吸及迁移性研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- [83] 宋现财. 四环素类抗生素在活性污泥上的吸附规律及其机理研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [84] 刘玉芳. 四环素类抗生素在土壤中的迁移转化模拟研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [85] 马静静. 内蒙古牧区土壤中兽药青霉素的残留及吸附研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2010.
- [86] Bondarczuk K, Markowicz A, Piotrowska-Seget Z. The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application[J]. *Environment International*, 2016, 87: 49–55.
- [87] Ostermann A, Gao J, Welp G, et al. Identification of soil contamination hotspots with veterinary antibiotics using heavy metal concentrations and leaching data—A field study in China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(11): 7693–7707.
- [88] 赵方凯, 杨磊, 乔敏, 等. 土壤中抗生素的环境行为及分布特征研究进展[J]. *土壤*, 2017, 49(3): 428–436.
- [89] Wei R C, Ge F, Zhang L L, et al. Occurrence of 13 veterinary drugs in animal manure-amended soils in Eastern China[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2377–2383.
- [90] Hou J, Pan B, Niu X K, et al. Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in comparison to Pyrene and bisphenol A[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2826–2832.
- [91] 赵方凯, 杨磊, 李守娟, 等. 长三角典型城郊土壤抗生素空间分布的影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1163–1171.
- [92] He L Y, He L K, Liu Y S, et al. Microbial diversity and antibiotic resistome in swine farm environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 197–207.
- [93] 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.
- [94] Li J Q, Pei J M, Pendall E, et al. Spatial heterogeneity of temperature sensitivity of soil respiration: A global analysis of field observations[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020, 141: 107675.
- [95] 程宪伟, 梁银秀, 祝惠, 等. 人工湿地处理水体中抗生素的研究进展[J]. *湿地科学*, 2017, 15(1): 125–131.
- [96] 潘兰佳, 唐晓达, 汪印. 畜禽粪便堆肥降解残留抗生素的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(S2): 191–198.
- [97] 段军波. 四环素类抗生素在设施土壤环境下的吸附降解及其植物毒性[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [98] 贺德春, 许振成, 吴根义, 等. 施用粪肥菜地中四环素类抗生素的迁移特征[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 32–36.
- [99] Zhao F K, Chen L D, Yang L, et al. Effects of land use and rainfall on sequestration of veterinary antibiotics in soils at the hillslope scale[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114112.