

菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究

李彦文^{1,2}, 莫测辉^{1*}, 赵娜¹, 邵义萍¹, 包艳萍¹, 王纪阳³, 李明阳³, 梁伟明³

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 暨南大学水生生物研究所, 广州 510630; 3. 东莞市农产品质量安全监督检测所, 东莞 523086)

摘要:利用超声波提取-固相萃取-高效液相色谱紫外检测器, 分析了广州、深圳等地菜地土壤中3种四环素类(TCs)和6种磺胺类(SAs)抗生素的污染特征. 结果表明, 四环素类单个化合物检出率为19.35%~96.77%, 平均含量为9.6~44.1 $\mu\text{g/kg}$, 总含量($\sum\text{TCs}$) 在ND~242.6 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均为84.8 $\mu\text{g/kg}$, 以四环素为主; 磺胺类单个化合物检出率为25.81%~93.50%, 平均含量为4.9~51.4 $\mu\text{g/kg}$, 总含量($\sum\text{SAs}$) 在33.3~321.4 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均为121 $\mu\text{g/kg}$, 以磺胺甲噁唑、磺胺-5-甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶为主. 菜地土壤中抗生素的含量与国外的相当, 但检出率较高. 不同蔬菜基地土壤中 $\sum\text{TCs}$ 和 $\sum\text{SAs}$ 的高低次序均为养殖场菜地>无公害蔬菜基地>普通蔬菜基地>绿色蔬菜基地. 同一蔬菜基地种植不同蔬菜的土壤中抗生素的种类与含量有较大差异. 菜地土壤的抗生素污染问题应引起关注.

关键词:蔬菜基地; 土壤; 抗生素; 磺胺类; 四环素类

中图分类号:X53; X833 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)06-1762-05

Investigation of Sulfonamides and Tetracyclines Antibiotics in Soils from Various Vegetable Fields

LI Yan-wen^{1,2}, MO Ce-hui¹, ZHAO Na¹, TAI Yi-ping¹, BAO Yan-ping¹, WANG Ji-yang³, LI Ming-yang³, LIANG Wei-ming³

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Dongguan Institute of Supervision and Testing for Agricultural Product Quality Safety, Dongguan 523086, China)

Abstract The occurrence and distribution of 9 selected antibiotics, that involved with oxytetracycline (OTC), tetracycline (TC), chlortetracycline (CTC), sulfamethazine (SM₂), sulfadiazine (SDZ), sulfamerazine (SMR), sulfameter, (SMT), sulfamethoxazole (SMZ) and sulfadimethoxine (SDM), were screened at 14 typical vegetable fields located in Shenzhen, Guangzhou, Huizhou, Dongguan regions, with high-performance liquid chromatography (HPLC). Data showed that almost all soil samples were unavoidably contaminated with antibiotics. The sum concentration of 3 tetracyclines (TCs) and 6 sulfonamides (SAs) in soils ranged from undetected to 242.6 $\mu\text{g/kg}$ and 33.3 to 321.4 $\mu\text{g/kg}$ respectively, while the medium concentrations were 84.8 $\mu\text{g/kg}$ of tetracyclines and 121 $\mu\text{g/kg}$ of sulfonamides. The individual detectable probability of the two groups of antibiotics ranged from 19.35% to 96.77% (TCs) and from 25.81% to 93.50% (SAs). TC, SMZ, SMT and SM₂ were more abundant in soil among the selected antibiotics. The study also suggested that the total amount of both TCs and SAs in different vegetable fields ranked as hogger vegetable field > non-pollution vegetable field > routine vegetable field > greenfood vegetable field, and there should exist some relationship between vegetable planting and antibiotics amount in soil which was related to different fertilization, irrigation and vegetable species. The concentrations of the selected antibiotics are comparable to those reported from the other countries in the world, but the detectable probability of the antibiotics in our study site is higher than that from the reference data. More attention should be paid to antibiotics pollution of soil in vegetable fields.

Key words: vegetable fields; soils; antibiotics; sulfonamides; tetracyclines

人类医疗中大量使用抗生素, 动物养殖中也大量使用抗生素以防病治病、提高饲料利用率和促进动物生长. 我国是抗生素生产和使用大国, 并且近年来生产使用抗生素的种类和数量增长迅速^[1]. 抗生素使用后通常大部分以药物原形随粪尿排出^[2]. 而抗生素在污水处理厂的去除率并不高^[3-5], 导致大量抗生素进入地表水, 造成河流抗生素污染^[6,7], 并可能通过灌溉水进入农业土壤. 动物用抗生素造成猪粪、鸡粪等禽畜废物中抗生素的含量普遍较

高^[8,9], 并通过有机肥施用而直接造成土壤污染^[10], 危及农产品安全. 但目前国内外关于土壤中抗生素污染特征的研究还很少, 主要是针对局部土壤施用

收稿日期: 2009-01-05; 修订日期: 2009-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(30671208, 40773062); 广东省自然科学基金重点项目(07117909); 广东省科技计划项目(2005B20801002, 2006B20601003); 东莞市科技计划项目(2007108101110)

作者简介: 李彦文(1973~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染生态学, E-mail: edou6033@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tchmo@jnu.edu.cn

畜禽废物造成抗生素污染问题的研究有少量报道^[8,11,12],而关于区域土壤中抗生素污染问题还鲜见研究报道.因此本研究对珠三角不同地区14个蔬菜基地的31个土壤样品中3种四环素类抗生素和6种磺胺类抗生素的污染特征进行分析,以期为土壤抗生素污染控制与农产品安全提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

甲醇、乙腈均为色谱纯(Sigma公司);实验用水均为高纯水;其它化学试剂均为分析纯.

磺胺类(SAs)抗生素6种化合物分别为磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SMR)、磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine, SM₂)、磺胺-5-甲氧嘧啶(sulfameter, SMT)、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine, SDM)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMZ),标准品均产自德国Ehrenstorfer GmbH公司,纯度>98%.四环素类(TCs)抗生素3种化合物分别为四环素(tetracycline, TC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)和金霉素(chlortetracycline, CTC),标准品购自国家药检所,纯度>96%.

抗生素标准溶液:准确称取各种抗生素标准品溶于乙腈,配制成100 μg/mL的各种抗生素标准储备液,取各种储备液适量,用乙腈稀释成混合标准母液,取混合标准母液以乙腈逐步稀释,配制成正曲线工作液,其浓度范围0.01~1.00 μg/mL.标准储备液避光于冰箱中冷藏保存.

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37.2 g,溶于水并定容到1 L(pH=4.0).

Shimadzu LC-20AT 型高效液相色谱仪(UV 检测器);LC Solution 工作站;Visiprep™-DL 型固相萃取装置(Supelco);LC-SAX 固相萃取小柱(3 mL/500 mg, Supelco);LC-18 固相萃取小柱(3 mL/500 mg, Supelco).

1.2 样品采集与预处理

土壤样品采自珠三角地区广州、东莞、深圳、惠州、鹤山等地的14个蔬菜生产基地,其中2个为养猪场施用粪尿种植的菜地,9个为普通蔬菜基地,2个为无公害蔬菜基地,1个绿色蔬菜基地.根据各基地种植不同蔬菜地块,分别按环境监测要求布点采集表层(30 cm)土壤组成混合样,按四分法缩减样品,于室内风干后粉碎过60目筛备测.

土壤样品预处理^[13]:准确称取2 g土样置于三角瓶中,加入甲醇/EDTA-McIlvaine 缓冲液混合液5 mL,振荡、超声提取各10 min,离心并收集上清液.残渣再用上述方法反复提取2次,合并提取液,浓缩至5 mL,浓缩液通过LC-SAX与LC-18串联柱(串联柱先后用6 mL甲醇、6 mL水进行预处理),萃取富集后,用6 mL高纯水清洗串联柱,真空干燥10 min,拆下LC-SAX小柱,用3 mL甲醇洗脱LC-18小柱,收集洗脱液并浓缩至近干,用甲醇-水溶液(60/40,体积比)定容至1 mL,待测.

1.3 HPLC 分析与质控

HPLC 分析条件:Shimadzu LC-20AT 高效液相色谱仪(UV 检测器);LC Solution 工作站;Waters ODS-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×250 mm);检测波长270 nm;进样量20 μL;流动相乙腈-0.01 mol/L磷酸溶液(20:80,体积比).3种四环素类抗生素和6种磺胺类抗生素的色谱分离图见图1.

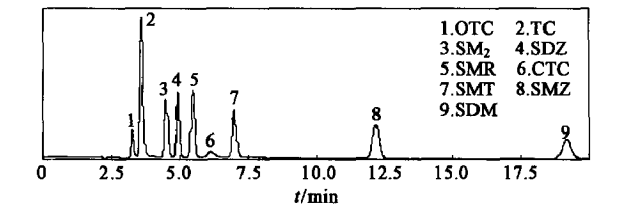


图1 四环素类和磺胺类抗生素的高效液相色谱分离图(1 μg·mL⁻¹)

Fig.1 Chromatogram for the separation of TCs and SAs antibiotics

以浓度为0.01、0.03、0.06、0.20、0.50、1.00 μg/mL的9种抗生素混合标准溶液做工作曲线,外标法定量.9种抗生素在土壤中的加标回收率和检测限见表1.

表1 土壤中四环素类和磺胺类抗生素的回收率和检测限			
Table 1 Recovery and quantity limits of TCs and SAs antibiotics in soils			
种类	抗生素名称	回收率 /%	检测限 /μg·kg ⁻¹
四环素类	四环素(TC)	62.0±1.4	1.2
	土霉素(OTC)	77.1±2.0	6.5
	金霉素(CTC)	75.8±2.0	23.0
磺胺类	磺胺二甲嘧啶(SM ₂)	80.6±1.4	2.8
	磺胺嘧啶(SDZ)	72.1±1.5	2.3
	磺胺甲基嘧啶(SMR)	82.8±0.7	2.0
	磺胺-5-甲氧嘧啶(SMT)	81.0	3.1
	磺胺甲噁唑(SMZ)	72.1±0.4	5.5
	磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)	71.0±0.5	11.8

2 结果与分析

2.1 土壤中四环素类抗生素的污染特征

各菜地土壤中四环素类抗生素的含量特征见表 2. 除 1 个样品外,其余样品均不同程度检出四环素类抗生素,其总含量($\sum TCs$)最高达 242.6 $\mu g/kg$,大部分样品含量低于 100 $\mu g/kg$ (图 2),平均为 84.8 $\mu g/kg$,含量最高和最低(未检出)的土壤样品分别来自广州地区的养殖场菜地和普通蔬菜基地.其中四环素的检出率高达 96.77%,最高含量为 74.4 $\mu g/kg$,均值为 44.1 $\mu g/kg$;土霉素的检出率为 19.35%,最高含量为 79.7 $\mu g/kg$,均值为 9.6 $\mu g/kg$;金霉素的检出率为 35.48%,最高含量为 104.6 $\mu g/kg$,均值为 31.1 $\mu g/kg$.因此,无论是从检出率还是从平均值来看,3 种四环素类抗生素的污染程度依次为四环素>金霉素>土霉素.

表 2 蔬菜基地土壤中四环素类和磺胺类抗生素的含量¹⁾

Table 2 Concentrations of TCs and SAs antibiotics in soils from vegetable fields

抗生素	含量范围 / $\mu g \cdot kg^{-1}$	均值 / $\mu g \cdot kg^{-1}$	检出率/%
四环素(TC)	ND ~ 74.4	44.1	96.77
土霉素(OTC)	ND ~ 79.7	9.6	19.35
金霉素(CTC)	ND ~ 104.6	31.1	35.48
四环素类抗生素($\sum TCs$)	ND ~ 242.6	84.8	96.77
磺胺嘧啶(SDZ)	ND ~ 74	5.5	29.03
磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)	ND ~ 40.4	4.9	25.81
磺胺甲基嘧啶(SMR)	ND ~ 85.5	13.4	48.39
磺胺二甲嘧啶(SM ₂)	ND ~ 93.5	16.0	51.61
磺胺-5-甲氧嘧啶(SMT)	ND ~ 120.4	51.4	87.10
磺胺甲噁唑(SMZ)	ND ~ 54.5	23.5	93.50
磺胺类抗生素($\sum SAs$)	33.3 ~ 321.4	121.0	100

1) ND 表示未检出,并按 0 参与平均值计算

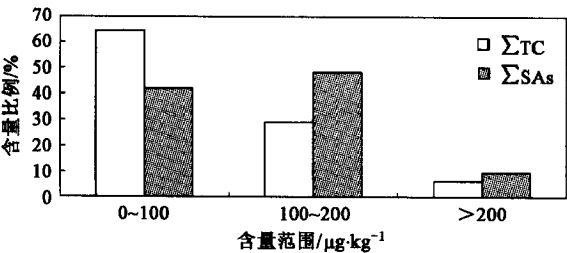


图 2 蔬菜基地土壤中四环素类和磺胺类
抗生素的总含量分布特征

Fig.2 Distribution of total concentrations of TCs and SAs
in soils from vegetable fields

2.2 土壤中磺胺类抗生素的污染特征

全部土壤样品中均检出 2 种以上磺胺类抗生素,其总含量($\sum SAs$)在 33.3 ~ 321.4 $\mu g/kg$ 之间,平均为 121.0 $\mu g/kg$ (表 2),含量最高和最低的土壤样品分别来自广州地区养猪场菜地和惠州地区普通

蔬菜基地.近 50%样品的含量在 100 ~ 200 $\mu g/kg$ 之间,含量低于 100 $\mu g/kg$ 的土壤样品也占 41.9%(图 2).不同磺胺类抗生素之间,检出率>50%的有 SMZ(93.5%)、SMT(87.1%)和 SM₂(51.61%),其平均含量也相对较高,分别为 23.5、51.4 和 16.0 $\mu g/kg$.其余 3 种磺胺类抗生素 SDZ、SDM 和 SMR 的检出率在 25.81% ~ 48.39% 之间,平均含量在 4.9 ~ 13.4 $\mu g/kg$ 之间.因此,从检出率和平均值来看,主要是 SMZ、SMT、SM₂,其次是 SMR,而 SDZ 和 SDM 较低.80.6%的土壤样品以 SMZ 和 SMT 为主,两者之和占 $\sum SAs$ 的 50% 以上.

2.3 不同种植方式土壤中抗生素的污染特征

不同蔬菜基地土壤中磺胺类和四环素类抗生素的含量分布特征有明显不同(图 3).就磺胺类和四环素类抗生素平均总含量而言,其高低次序均为养殖场菜地>无公害蔬菜基地>普通蔬菜基地>绿色蔬菜基地.其中养殖场菜地土壤中磺胺类抗生素的平均总含量(246.2 $\mu g/kg$)分别是绿色蔬菜基地(53.5 $\mu g/kg$)、普通蔬菜基地(135.45 $\mu g/kg$)和无公害蔬菜基地(189.51 $\mu g/kg$)的 4.6 倍、1.8 倍和 1.3 倍,四环素类抗生素的平均总含量(213.64 $\mu g/kg$)分别是绿色蔬菜基地(22.57 $\mu g/kg$)、普通蔬菜基地(53.16 $\mu g/kg$)和无公害蔬菜基地(195.69 $\mu g/kg$)的 9.5 倍、4.0 倍和 1.1 倍.养殖过程中大量使用的抗生素通常大部分随粪尿排除^[2],粪尿中抗生素含量较高^[8,9].而养殖场菜地以猪粪尿进行施肥,并用只经简单处理后的养殖场污水进行浇灌,从而造成土壤抗生素污染^[10].就磺胺类和四环素类抗生素单个化合物而言,养殖场菜地土壤中 6 种磺胺类和 3 种四环素类抗生素全部被检出,在同一类中其含量差异也相对较小.普通蔬菜基地和无公害蔬菜基地土壤中也几乎都检出各种抗生素,但其含量差异很大.绿色蔬菜基地土壤中检出的抗生素种类较少,其中磺胺类只检出磺胺甲基嘧啶(SMR)和磺胺甲噁唑(SMZ),四环素类只检出四环素.

同一蔬菜基地种植不同蔬菜的土壤中抗生素的含量分布特征也差异较大(图 4).对于磺胺类抗生素,种植各种蔬菜的土壤中主要是磺胺-5-甲氧嘧啶(SMT),其次为磺胺甲噁唑(SMZ),其中种植西红柿的土壤中以磺胺甲基嘧啶(SMR)为主,种植萝卜的土壤中磺胺嘧啶(SDZ)的含量也相对较高.对于四环素类抗生素,种植各种蔬菜的土壤中主要是金霉素(CTC),其次是四环素(TC).但种植卷心菜和西红

柿的土壤中仅检出四环素,而种植枸杞的土壤中 3 种四环素类抗生素均检出,且其含量大体相当。

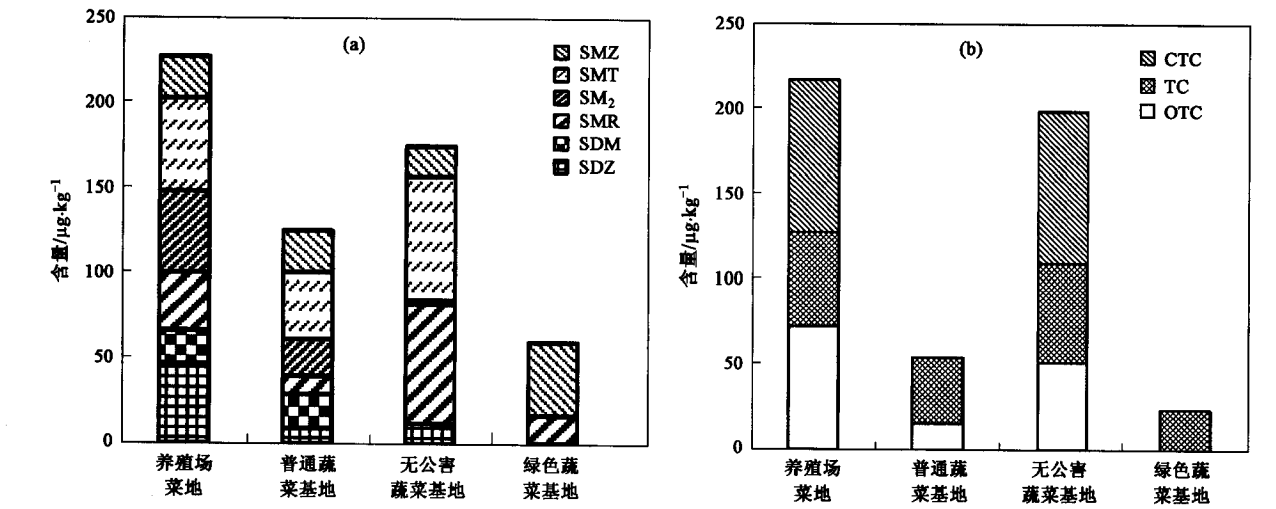


图 3 不同蔬菜基地土壤中四环素类和磺胺类抗生素的含量特征
Fig.3 Contents of TCs and SAs antibiotics in soils from different vegetable fields

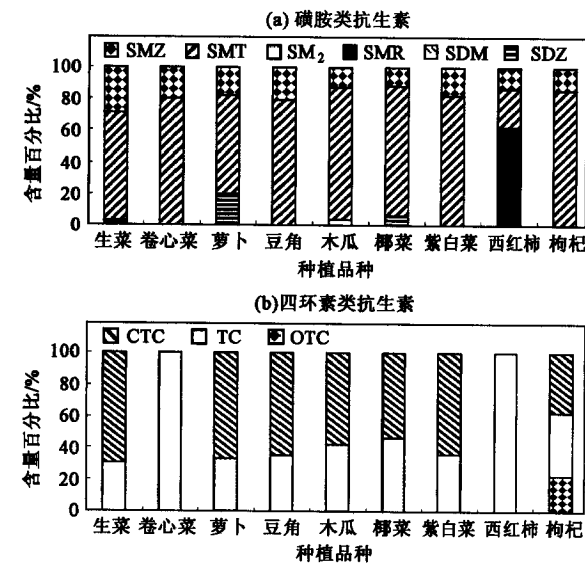


图 4 同一基地种植不同蔬菜土壤中磺胺类和四环素类抗生素的含量特征
Fig.4 Contents of TCs and SAs antibiotics in soils grown different vegetables

3 讨论

人类医疗和动物养殖中大量使用的抗生素通过各种途径不断进入环境^[14,15].国外一些河流中可检出数十种抗生素^[16],我国珠三角地区一些河流中抗生素的含量甚至与国外污水中的相当^[6].受抗生素污染的水体可通过灌溉途径进入农业土壤中.尤其是抗生素含量较高的畜禽废物^[17],通常作为有机肥广泛施用,由此带入农业土壤中抗生素的数量甚至

不亚于农药施用量^[18].Jemba^[19]估算了荷兰每年通过施肥和灌溉进入土壤表层中抗生素的含量高达 870 $\mu\text{g}/\text{kg}$.目前国内外主要是针对畜禽废物施肥造成土壤抗生素污染问题进行研究.Hamscher 等^[20]分析了以畜禽废物施肥的土壤中 TC、CTC 和 SM₂ 的含量分别为 199、7 和 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$.Krispin 等^[21]分析了畜禽废物施肥后土壤中 SDZ 的含量为 450 $\mu\text{g}/\text{kg}$,3 个月含量为 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$.马驿等^[12]分析了养猪场周围菜地土壤中恩诺沙星和环丙沙星含量为 140.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 75.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$,30d 后其中浓度变化不大.Christian 等^[22]研究表明,施用粪肥 7 个月后土壤中仍能在检测到 SM₂.因此,土壤中抗生素的污染问题是不容忽视的.但目前针对区域土壤中抗生素污染特征的研究还鲜有报道.Elena 等^[23]对澳大利亚农田土壤研究表明,23%样品中检出 CTC,17%样品中检出环丙沙星和恩诺沙星,含量最高达 370 $\mu\text{g}/\text{kg}$.本研究中的珠三角地区广州、深圳各种菜地土壤中 3 种四环素类和 6 种磺胺类抗生素,其含量与上述文献报道的畜禽废物施肥后土壤中的含量总体上相当,而且检出率(19.35%~97.77%)也比澳大利亚农田土壤中的高.特别是无公害蔬菜基地和绿色蔬菜基地土壤中也检出各种抗生素,有些含量甚至与普通蔬菜基地、养殖场菜地的相当或更高(见图 3).这与无公害蔬菜和绿色蔬菜生产中更强调有机肥的施用有关,施用的有机肥来源可能就是含抗生素的畜禽废物.但总体而言绿色蔬菜基地土壤中检出的抗生素种类较少,含量也更低.因为绿色蔬菜基地对

环境的要求更严格,不使用污水灌溉,施用的畜禽废物有机肥在高温堆肥处理过程中抗生素也显著降低^[24].普通蔬菜基地虽然主要施用化肥,施用畜禽废物有机肥很少,但可能通过灌溉水而导致土壤抗生素污染.同一蔬菜基地种植不同植物的土壤中抗生素的种类与含量有较大差异,除了与不同的施肥和灌溉方式有关外,也可能与不同植物-土壤系统中抗生素的环境行为与降解特征有关.

土壤抗生素污染可对土壤微生态系统造成严重破坏,甚至影响土壤肥力和植物生长^[25],并可能被植物吸收累积,通过蔬菜等植物性食品危害人体健康.一直以来人们比较重视肉奶蛋等动物性食品中抗生素污染问题的研究与控制,亟待加强土壤-植物系统中抗生素的环境归宿与农产品安全的研究与控制.

4 结论

广州、深圳等地菜地土壤中四环素类单个化合物检出率为 19.35% ~ 96.77%, 平均含量为 9.6 ~ 44.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 总含量 ($\sum \text{TCs}$) 在 ND ~ 242.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均为 84.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以四环素为主; 磺胺类单个化合物检出率为 25.81% ~ 93.5%, 平均含量为 4.9 ~ 51.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 总含量 ($\sum \text{SAs}$) 在 33.3 ~ 321.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均为 121 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以磺胺甲噁唑、磺胺-5-甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶为主. 不同蔬菜基地土壤中 $\sum \text{TCs}$ 和 $\sum \text{SAs}$ 的高低次序均为养殖场菜地 > 无公害蔬菜基地 > 普通蔬菜基地 > 绿色蔬菜基地. 土壤-植物系统中抗生素的环境归宿与农产品安全的研究与控制是今后值得重视的研究方向.

参考文献:

- [1] Bruce J R, Paul K S L, Michael M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**: 913-920.
- [2] Halling-Sorensen B, Nors Nielsen 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.
- [3] Gulkowska A, Leung H W, So M K, *et al.* Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China [J]. *Water Res*, 2008, **42**: 395-403.
- [4] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1779-1783.
- [5] Peng X Z, Wang Z D, Kuang W X, *et al.* A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China [J]. *Science of Total Environment*, 2006, **371**: 314-322.
- [6] 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中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2458-2462.
- [7] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, *et al.* Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis [J]. *Water Res*, 2001, **120**: 30-40.
- [8] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, **11**(6): 822-829.
- [9] Campagnolo E R, Johnson K R, Karpati A, *et al.* Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations [J]. *Sci Total Environ*, 2002, **299**: 89-95.
- [10] Golet E M, Strehler A, Alder A C, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**: 5455-5462.
- [11] 孔维栋, 朱永官. 抗生素类兽药对植物和土壤微生物的生态毒理学效应研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2007, **2**(1): 1-9.
- [12] 马驿, 陈杖榴. 猪场及其周围环境中恩诺沙星残留的检测 [J]. *中国兽医医药杂志*, 2007, (6): 11-16.
- [13] 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.
- [14] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review [J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2003, **166**: 145-167.
- [15] Sengeløv G, Agersø Y, Halling-Sørensen B, *et al.* Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry [J]. *Environ Int*, 2003, **28**: 587-595.
- [16] Schwab B W, Hayes E P, Fiori J M, *et al.* Human pharmaceutical in US surface waters: A human health risk assessment [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2005, **42**: 296-312.
- [17] Winkler C, Grafe A. Use of veterinary drugs in intensive animal production: evidence for persistence of tetracycline in pig slurry [J]. *J Soils Sed*, 2000, **1**: 66-70.
- [18] Haller M Y, Stephan R, Christa M S, *et al.* Quantification of veterinary antibiotics (Sulfonamides and Trimethoprim) in animal manure by high-performance liquid chromatography with spectrometry [J]. *J Chrom A*, 2002, **952**: 111-120.
- [19] Jemba P K. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2002, **93**: 267-278.
- [20] 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]. *Anal Chem*, 2002, **74**: 1509-1518.
- [21] Krispin S, Heinz S P, Sandra S, *et al.* Exhaustive extraction of sulfonamide antibiotics from aged agricultural soils using pressurized liquid extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1128**: 1-9.
- [22] Christian T, Schneider R J, Farber H A, *et al.* Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters [J]. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 2003, **31**: 6-44.
- [23] 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**: 570-579.
- [24] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用 [J]. *中国农业科学*, 2006, **39**(2): 337-343.
- [25] Luciana M, Salvatore C, Maurizio F. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1233-1244.