

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 刁海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

农用地土壤抗生素组成特征与积累规律

孔晨晨, 张世文*, 聂超甲, 胡青青

(安徽理工大学地球与环境学院, 淮南 232001)

摘要: 选取我国北部典型农副产品生产基地, 利用 HPLC-MS/MS 测定土样中四环素类(tetracycline antibiotics, TCs)、大环内脂类(macrolide antibiotics, MLs)以及磺胺类(sulfonamide antibiotics, SAs)共10种抗生素的残留含量, 研究不同种类抗生素的组成及空间分布, 并对其分布特征与距养殖场、公路、河流间距离的关系, 以及不同种植模式、不同土壤性质对抗生素组成与积累规律的影响进行初步探讨. 结果表明, 研究区土壤抗生素含量值处于较低水平, 但检出率较高, 总量的检出率高达100%. 研究区土壤抗生素的主要成分为TCs, 约占总量的94%, 不同抗生素的变异系数较大. 区内土壤抗生素的空间分布及积累规律受人类活动强度的影响, 其中抗生素含量与距养殖场距离呈显著负相关($P < 0.05$); 距河流50 m内的样点3类抗生素的检出率均达100%; 不同种植模式下抗生素含量的积累规律为: 果园 > 菜地 > 菜果混种地, 且桃园及露天菜地中抗生素的来源、含量与核桃园、大棚菜地及菜果混种地块有明显区别. 研究选用土壤pH、有机质(SOM)、阳离子交换量(CEC)、总氮(TN)、有效磷(AP)、速效钾(AK)表征土壤性质, 通过冗余分析显示, 土壤pH、SOM、CEC、AP、AK这5种土壤特性对抗生素含量的影响较大, 其中AK的影响强度最大, TN的影响则相对较弱. 研究认为区内土壤抗生素的组成与积累程度受人类活动及土壤性质的共同作用.

关键词: 农用地; 土壤; 抗生素; 组成特征; 空间分布; 积累规律

中图分类号: X53; X825 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1981-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201809018

Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land

KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen*, NIE Chao-jia, HU Qing-qing

(School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Exploring the composition and accumulation of antibiotics in agricultural land soil for soil for quality management of agricultural land and control of antibiotic pollution is of great significance. A total of 95 soil samples were collected from farmland soil in a typical agricultural and sideline production base of northern China. In this study, the concentrations of 10 antibiotics, including tetracycline antibiotics (TCs), macrolide antibiotics (MLs), and sulfonamide antibiotics (SAs), were determined in soil samples from different land use types using HPLC-MS/MS. In addition, the composition and spatial distribution of the antibiotics were compared. The relationships between the concentration distributions and the distance from livestock farms, highways, and rivers were analyzed. Moreover, the composition and accumulation of antibiotics in the soil with different planting patterns and soil properties were preliminarily discussed. The results showed that the concentrations of antibiotics in the soil were low-level, while the detection rate was high; in particular, the detection rate of the total amount of antibiotics was as high as 100%. In the study area, TCs were the dominant antibiotic types, accounting for 94% of the total. The coefficient variation (CV) was high, which reflected a significant difference in the spatial variation of these antibiotics. The spatial distribution and accumulation of antibiotics in the soil in this area were affected by the intensity of human activity. The detection rate and concentrations of the various antibiotics decreased with increasing distance between the soil sample and livestock farms, highways, and rivers. Among these, there was a significant negative correlation between the concentration of antibiotics and the distance between livestock farms and the soil samples ($P < 0.05$). The detection rate of three types of antibiotics in soil samples from within 50 meters of a river reached 100%. The total concentration of the 10 antibiotics was the highest in orchards, followed by vegetable plots, and mixed fruit and vegetable areas. Furthermore, the sources and concentrations of antibiotics in a peach orchard and open-air vegetable field were significantly different from those in a walnut orchard, greenhouse vegetable field, and mixed field. Moreover, the soil pH, soil organic matter (SOM), cation exchange capacity (CEC), total nitrogen (TN), available phosphorus (AP), and available potassium (AK) were selected to characterize soil properties. Redundancy analysis showed that soil properties such as pH, SOM, CEC, AP, AK have a greater impact on the distribution of antibiotics. The distribution of antibiotics was most closely related to AK, and the effect of TN was relatively weak. The results of this study suggested that the composition and accumulation of soil antibiotics in the area were affected by human activities and soil properties.

Key words: agricultural lands; soil; antibiotics; composition characteristics; spatial distribution; accumulation

抗生素能有效杀灭病原体, 因而被广泛应用于健康领域. 随着畜牧业的发展, 抗生素被广泛用作饲料添加剂以提高饲养效率^[1,2]. 近年来, 随着社会经济的快速发展, 人们对健康有机食品的需求与日俱增^[3]. 全球已有数百个国家开展有机农业的生

产, 我国自本世纪以来大力发展有机农业, 现已有

收稿日期: 2018-09-03; 修订日期: 2018-10-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0300801); 国家自然科学基金项目(41471186)

作者简介: 孔晨晨(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究土壤质量监测与评价, E-mail: 494393177@qq.com

* 通信作者, E-mail: mamin1190@126.com

有机农场面积达 230 万 hm^2 ^[4]. 有机农业与传统农业模式不同, 其提倡使用有机肥, 禁用农药化肥等合成品. 大多数农业生产基地直接或间接地将含有抗生素的禽畜粪便、污泥、污水等作为有机肥或灌溉用水施于农田土壤. 尽管在农田利用前会对畜禽粪便进行堆肥、腐熟, 或蚯蚓养殖等处理, 但这些处理方式对抗生素的去除效率并不高^[5], 因此土壤便成为抗生素在环境中的重要归属场所^[6,7]. 虽然环境中抗生素的残留对人体没有直接危害, 但养殖业和医疗行业对抗生素的长期大量不规范使用, 使其不断输入到土壤中^[8], 抗生素通过物理、化学、生物反应发生一系列迁移、降解、吸附等环境行为后被植物吸收累积, 并经由食物链进入人体, 从而加剧细菌耐药性的产生和传播, 最终威胁生态系统和人类健康^[9-13]. 近年来, 抗生素已然成为一类新型的重要环境有机污染物.

目前已有学者开展了农用地土壤抗生素方面的研究, 但大多是针对某一特定土地利用类型下某单一类别抗生素的空间分布、污染特征或风险评估^[14-16], 以及抗生素在土壤中的迁移转化、生态毒性等方面^[17,18], 而对于不同种植模式, 多类抗生素的组成特征、空间分布及积累规律方面的综合性研究则相对缺乏. 在众多种类的抗生素中, TCs 价格低廉, 是世界各国养殖、畜牧业中使用最多、最广泛的一类抗生素^[19,20]. 我国每年有 5 000 ~ 7 000 t 土霉素 (oxytetracycline, OTC) 和 750 ~ 1 000 t 金霉素 (chlortetracycline, CTC) 用于动物养殖^[21]. MLs 已被广泛应用于细菌感染的治疗和预防, 如牛、羊、猪和家禽的呼吸道疾病、肠道感染^[22]. SAs 自 1935 年便应用于临床治疗, 是人工合成抗菌药物中应用最早的一类, 因此作为畜禽饲料药物添加剂被广泛使用. 但 SAs 不易被分解吸收, 约有 60% ~ 90% 会以原药或代谢物的形式随动物粪便排出体外, 最终进入到环境中^[23]. 针对上述情况, 本文选取我国北部典型农副产品生产基地, 通过对研究区土壤采样及系统分析, 揭示土样中上述三类抗生素 (共检测 10 种) 的含量特征, 对不同种类抗生素含量的空间分布进行插值预测, 并就其含量分布与养殖场、公路、河流间距离的关系, 以及不同种植模式、不同土壤性质对抗生素组成特征与积累规律的影响进行初步探讨, 以期快速为社会经济发展背景下农用地土壤安全利用提供科学参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于 $116^{\circ}57'E \sim 117^{\circ}15'E$, $40^{\circ}4'N \sim$

$40^{\circ}17'N$ 的某农副产品生产基地, 属典型的北温带大陆性半湿润季风气候, 主要土壤类型有褐土、潮土以及少量水稻土. 研究区内主要土地利用类型为果园和菜地, 其中果园以种植桃树为主. 区内农用地普遍施用以鸡粪、羊粪等禽畜粪便为主的有机肥, 且存在部分规模化禽畜养殖场.

1.2 采样与分析

1.2.1 样品采集与预处理

利用 ArcGIS 软件对研究区内果园和菜地的空间分布进行采集和网格化. 根据控制区域和分层抽样的原则, 进行网格分布设计. 果园网格大小为 $235 \text{ m} \times 235 \text{ m}$, 菜地为 $160 \text{ m} \times 160 \text{ m}$. 考虑研究区内不同土壤类型, 不同种植模式, 以及养殖场、公路、河流的分布情况, 共布设样点 95 个, 利用 GPS 精确定位进行土样采集, 采样点分布情况如图 1 所示. 根据采样地块的大小和形状, 采用梅花法、蛇形法或棋盘法对 10 个样本进行随机抽样. 采集土样深度为 0 ~ 25 cm, 用四分法取样品约 1 kg, 每个样品均用密封袋包装并标记, 放置于装有干冰的保温箱带回实验室, 于 -20°C 保存并立即冷冻干燥处理.

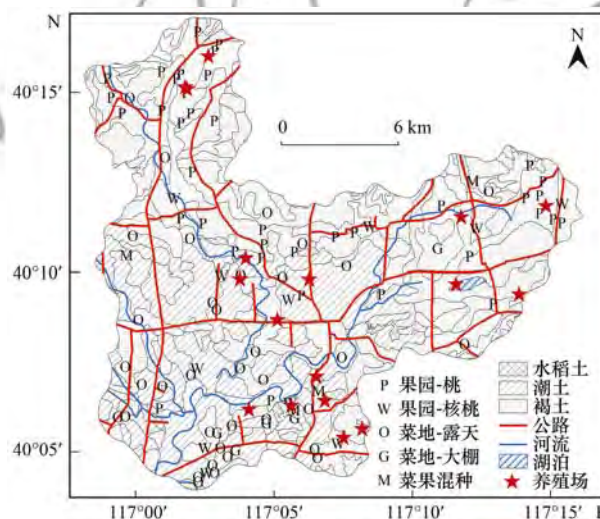


图 1 研究区采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling points in the study area

1.2.2 试剂与样品检测

本研究对 4 种 TCs: 四环素 (tetracycline, TC)、土霉素 (oxytetracycline, OTC)、强力霉素 (doxycycline, DXC)、金霉素 (chlortetracycline, CTC), 2 种 MLs: 红霉素 (erythromycin, ERY)、罗红霉素 (roxithromycin, ROX), 4 种 SAs: 磺胺甲基嘧啶 (sulfamerazine, SMR)、磺胺 2 甲氧嘧啶 (sulfadimethoxine, SDM)、磺胺 5 甲氧嘧啶 (sulfamethoxydiazine, SMD)、磺胺甲噁唑 (sulfamethoxazole, SMZ) 共 10 种抗生素进行检测.

10 种抗生素的标准品均购于北京北纳创联生物技术有限公司. 本实验分析中所用的柠檬酸、甲酸、磷酸二氢钠、乙二胺四乙酸(EDTA)为分析纯, 购自北京化学试剂公司(中国). 乙腈和甲醇是 HPLC 级, 购自 Fisher Scientific(美国). 溶液配制、淋洗等所用水均为超纯水, 由 Aquapro Ultrapure Water System 超纯水机提供. 以乙腈为原料标准溶液, 制备 ERY ($1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、ROX ($1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、CTC ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、TC ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 DXC ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 在甲醇中制备其他 5 种抗生素 ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的标准溶液. 将所有的标准溶液储存在 -20°C 冰箱中. 通过在 200 mL 水中溶解 2.8 g 柠檬酸、13.9 g 磷酸二氢钠和 8.2 g EDTA, 制备 EDTA-McIlvaine 缓冲溶液.

称取 2 g 土壤样品到 50 mL 离心管中, 用 8 mL 提取液(甲醇/EDTA-McIlvaine 缓冲液, 体积比为 1/1)通过涡旋彻底混合 5 min. 然后将样品在 $3\,800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min. 用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤上清液 1 mL, 用 HPLC-MS/MS 进行抗生素的识别与定量测定. HPLC-MS/MS 系统(Agilent technologies, USA) 由 1200 系列液相色谱仪组成, 该液相色谱仪与配备有电喷雾电离界面(ESI)的三重四极杆质谱仪(6410 Triple Quad) 偶联. 通过 HPLC 反相 C18 柱 ($50\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}\times 3.5\text{ }\mu\text{m}$, Agilent technologies, USA) 分离 10 种目标抗生素. 色谱柱温保持在 30°C , 进样量为 $5\text{ }\mu\text{L}$, 流速为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为 0.1% 甲酸水溶液, 采用梯度洗脱程序, 程序设置如表 1 所示. 10 种抗生素标准曲线线性方程的 R^2 均大于 0.99.

1.2.3 回收率测定

3 类抗生素的检测限(LOD)分别为 TCs: $0.75\sim 1.20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, MLs: $0.01\sim 0.04\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, SAs: $0.10\sim 2.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 以 4 个加标浓度(10、50、100、 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 进行 3 类目标抗生素的回收率测定, 其回收率为 TCs: $70\%\sim 99\%$, MLs: $37\%\sim$

53% , SAs: $71\%\sim 108\%$, 回收率的标准偏差(RSD)在 $1\%\sim 20\%$ 之间, 表明该方法具有良好的精密度及重现性.

表 1 抗生素的梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program for the antibiotics			
时间/min	甲醇/%	0.1% 甲酸水溶液/%	流速/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
0	5	95	0.3
1	5	95	0.3
5	25	75	0.3
8.5	90	10	0.3
9.5	90	10	0.3
10	5	95	0.3
13	5	95	0.3

1.2.4 数据处理与图件绘制

所有数据均采用平均值 $\pm$ 标准偏差来表示, 采用 IBM SPSS 21.0 软件进行数据的描述统计、相关性分析及主成分分析, 影响因素的贡献率通过 Canoco4.5 线性模型的冗余分析实现, 数据的空间预测及绘图在 ArcGIS 10.2 地统计分析工具中进行.

2 结果与分析

2.1 土壤中抗生素的含量特征及相关性分析

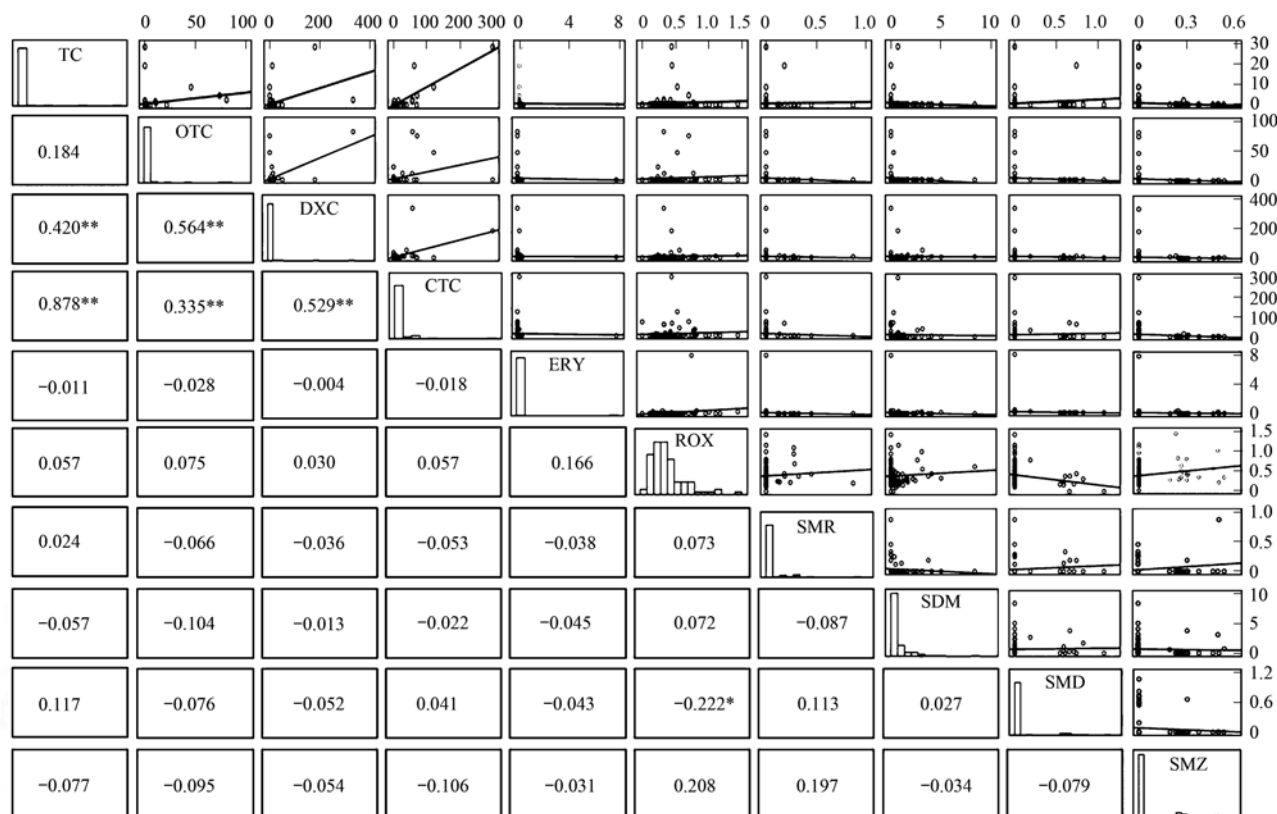
不同抗生素在土壤中含量变化特征及检出率如表 2 所示. 其中 MLs 检出率高达 98% , SAs 和 TCs 的检出率分别为 78% 、 62% . TCs 中, DXC 及 CTC 最大值达 $333.62\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $297.42\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其含量远超过国际兽药指导委员会规定的土壤生态效应触发值 ($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). MLs 中 ERY、ROX 平均含量较低, 分别为 $0.10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\pm 0.81\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\pm 0.25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 但 ROX 检出率高达 98% , SDM 在 SAs 中含量及检出率均高于其它 3 种. 整体上, 研究区土壤中抗生素的主要成分为 TCs, 约占总量的 94% , 除个别样点中 DXC 及 CTC 含量出现较大值外, 整个研究区不同抗生素含量均处于较低水平. 此外, 不同抗生素变异系数较大, 可见研究区内土壤抗生素含量存在较大的空间差异性.

表 2 土壤中不同抗生素含量描述性统计

Table 2 Statistical descriptions of the concentrations of the different antibiotics in the soil samples						
抗生素类型		最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	变异系数	检出率/%
TCs	TC	n. d.	28.31	0.75 ± 3.61	4.83	15
	OTC	n. d.	81.00	2.70 ± 12.28	4.55	15
	DXC	n. d.	333.62	8.93 ± 38.94	4.36	52
	CTC	n. d.	297.42	10.00 ± 35.45	3.55	29
MLs	ERY	n. d.	7.84	0.10 ± 0.81	7.75	12
	ROX	n. d.	1.43	0.40 ± 0.25	0.63	98
SAs	SMR	n. d.	0.87	0.04 ± 0.12	3.39	12
	SDM	n. d.	8.39	0.66 ± 1.27	1.91	56
	SMD	n. d.	1.07	0.08 ± 0.22	2.93	12
	SMZ	n. d.	0.53	0.06 ± 0.13	2.28	18

对检测的 10 种抗生素含量进行 Pearson 相关性分析, 结果如图 2, 其中下三角形显示不同配对变量之间的相关系数, 对角线中直方图表示相应变量的数据值分布, 上三角形为不同配对变量之间的局部加权散点图, 其中黑线为其线性拟合线. 由图 2 可见, TCs 中 TC-DXC($r=0.420$)、TC-CTC($r=0.878$)、OTC-DXC($r=0.564$)、OTC-CTC($r=0.335$)、DXC-

CTC($r=0.529$) 5 组抗生素均呈显著正相关($P<0.01$), 可见 TCs 内部不同抗生素相关性较强. ROX-SMZ($r=0.208$) 为显著正相关, 而 ROX-SMD($r=-0.222$) 呈显著负相关($P<0.05$), 其余组合相关性不显著. 表现为显著正相关的几组抗生素, 说明其一般具有某种同源关系或存在复合污染情形, 而呈现负相关性则说明可能不具有同源性.



* * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

图 2 不同抗生素的 Pearson 相关矩阵

Fig. 2 Matrix of the Pearson correlations for the different antibiotics

2.2 土壤中抗生素浓度空间分布特征

经验贝叶斯克里格法在重金属空间分布及环境风险评估方面已成为热点, 但在抗生素的研究中还较少出现. 本研究尝试使用该方法结合 ArcGIS 软件中的地统计分析工具对研究区土壤抗生素的空间分布情况进行科学预测, 结果如图 3 所示.

图 3 中研究区抗生素总量在 $0.77 \sim 86.89 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 其含量的整体水平不高, 主要聚集于研究区西北角及东北角. TCs 含量处于 $0 \sim 75.86 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其分布与抗生素总量的分布格局基本一致, TCs 含量在总量的占比高可能是导致这种分布格局的主要原因; MLs 含量值较低, 为 $0.21 \sim 1.41 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在研究区的正南方向有小部分聚集; SAs 含量亦较低, 值为 $0.09 \sim 5.22 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 主要聚集地带为研究区西北角及中部部分区域, 其余区域均无明显聚集现象.

2.3 土壤中不同抗生素的组成特征与积累规律

已有研究表明, 土壤中抗生素的存在状态及含量变化会不同程度地受人类活动强度(如禽畜养殖密度、道路距离、海拔等), 不同土地利用模式以及土壤本身性质(pH、有机质、含水量等)的影响^[16,24,25]. 结合研究区实际情况, 本文选择样点与禽畜养殖场、公路、河流间的距离, 不同种植模式以及不同土壤性质为影响因素, 研究区内土壤中不同抗生素的组成特征与积累规律.

2.3.1 养殖场、公路及河流周边土壤抗生素积累规律

将研究区各样点抗生素进行检出含量值划分, 其含量与养殖场、公路及河流的空间分布情况如图 4 所示.

不同抗生素的检出率及含量基本随土壤样点与养殖场、公路、河流间距离的增大而逐渐降低, 其

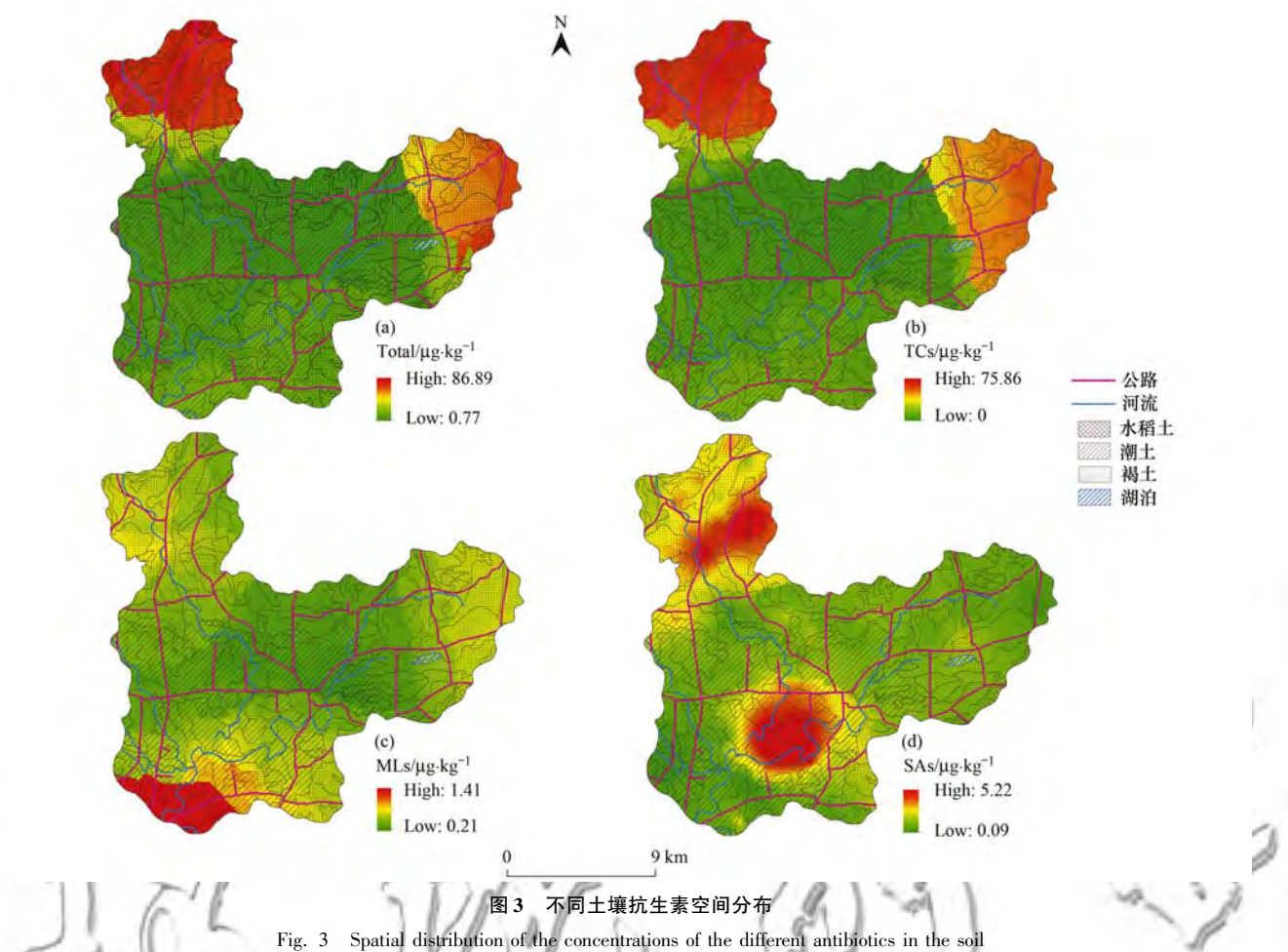


Fig. 3 Spatial distribution of the concentrations of the different antibiotics in the soil

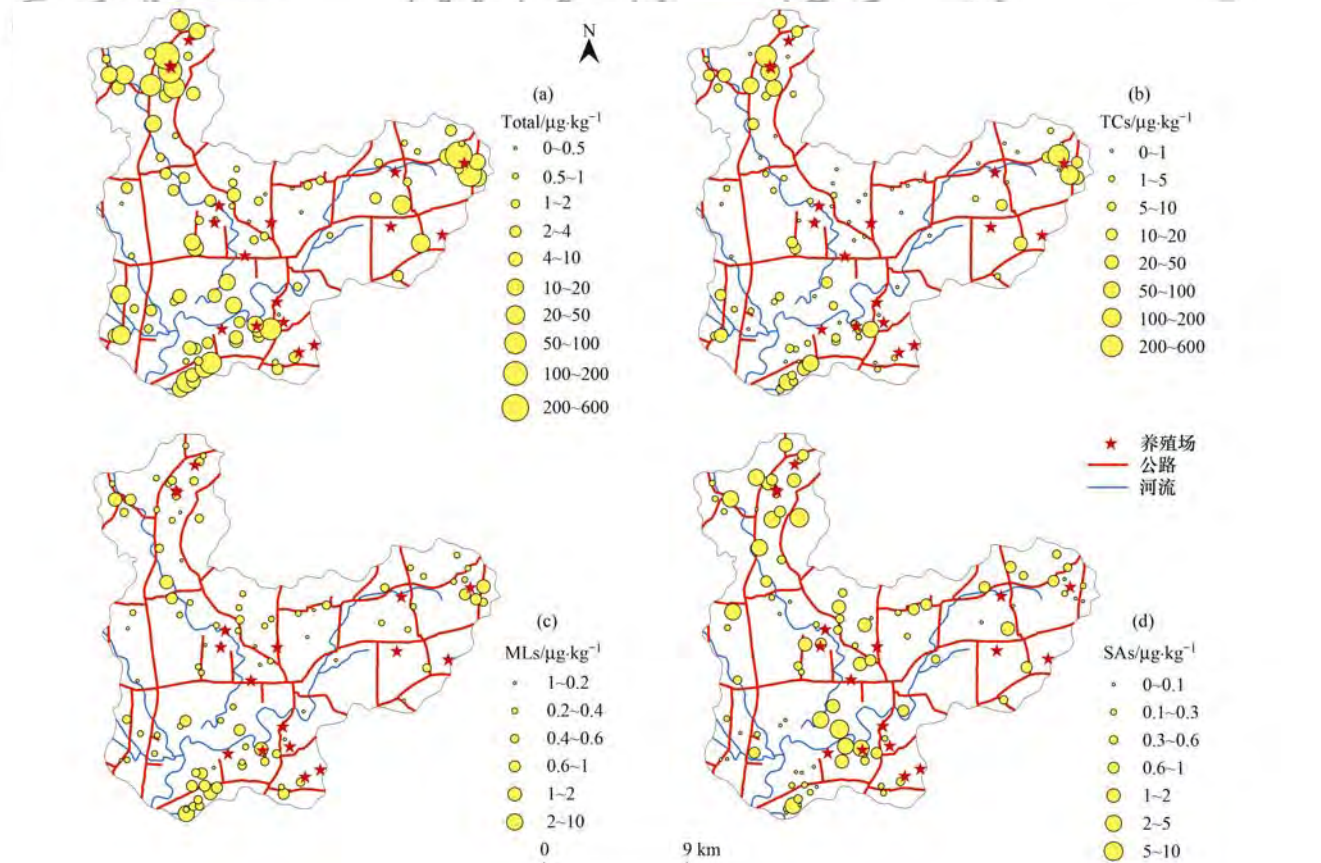


Fig. 4 Distribution characteristics of the concentrations of the antibiotics in the soil around livestock farms, highways, and rivers

中距离河流 50 m 内的样点 3 类抗生素检出率均达 100%，含量均值分别为 TCs: $40.05 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、MLs: $0.93 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、SAs: $2.84 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，同样高于 50 m 以外的样点含量均值。图 4(a) 中抗生素总量的检出率为 100%，含量范围在 $0.30 \sim 508.06 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间，其中抗生素最高含量出现在西北及东北角，主要围绕该区域养殖场四周分布。TCs 浓度处于 n. d. $\sim 506.77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间[图 4(b)]，高含量的聚集区域与抗生素总量的分布格局相似。图 4(c) 及图 4(d) 中 MLs、SAs 整体含量较低，分别在 n. d. $\sim 8.58 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、n. d. $\sim 8.39 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间，其中 MLs 含量较高值出现在研究区东北角的禽畜养殖场周边，中下部禽畜养殖场、公路、河流汇集区，以及正南部公路及河流边沿；SAs 含量较大值主要出现在研究区西北至东南方向的对角线上，沿养殖场、公路、河流附近分布。通过相关性分析显示，样点抗生素含量与距离禽畜养殖场间的距离呈显著负相关($P < 0.05$)，相关系数为 -0.214 ，推测区内人类活动强度在不同程度

上影响了该区域抗生素的分布情况。

2.3.2 不同种植模式抗生素的组成特征与积累规律

研究区土地的农业利用方式主要为果园和菜地，果园以种植桃树为主，还有部分区域种植核桃；菜地可分为露天和大棚两种，此外，还有少量区域为菜果混种地块。图 5(a) 为不同种植模式下不同土壤抗生素的检出含量值，区内 10 种抗生素含量分布不均，但整体呈现的趋势为：果园 > 菜地 > 菜果混种，且桃园的检出含量远高于其它种植类型。大棚菜地与露天菜地抗生素的检出含量较为接近，但在不同抗生素的具体分布上略有差异。整体上，不同种植类型均以 TCs 的检出含量最高，而 MLs 和 SAs 则相对较低。对不同种植类型各样点抗生素含量的 PCA 分析结果显示[图 5(b)]，桃园及露天菜地土壤中抗生素的来源、含量残留与其它种植类型具有差异性，而核桃园、大棚菜地及菜果混种地块样点抗生素含量、组成及来源的区别较弱，可见不同种植模式对区内抗生素的组成与分布产生了影响。

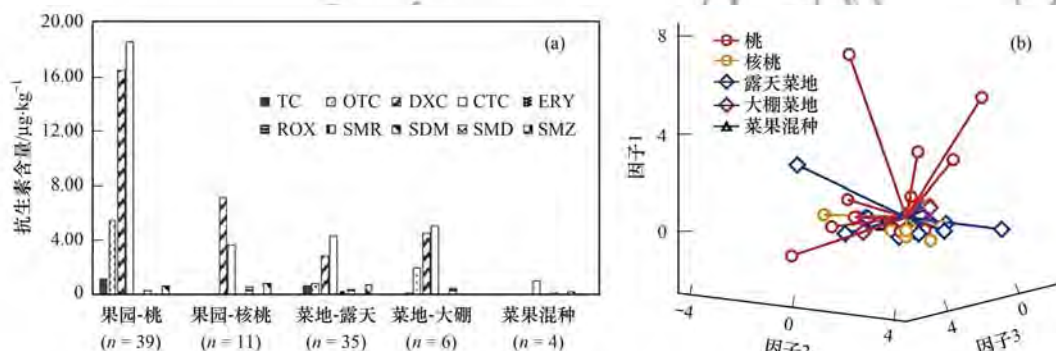


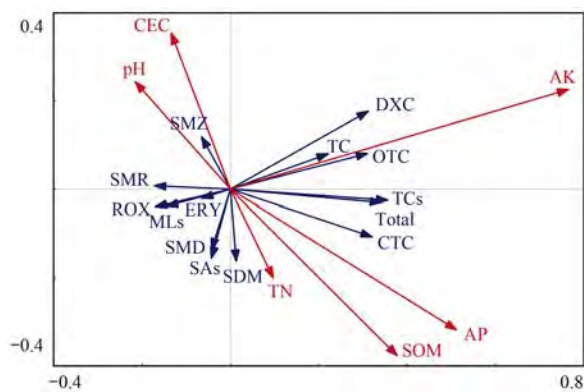
图 5 不同种植模式土壤抗生素含量组成及载荷三维散点图

Fig. 5 Composition of the antibiotics in the soil and three-dimensional scatter plots for factor loading in different planting patterns

2.3.3 不同土壤性质对抗生素组成特征与积累规律的影响

选择土壤 pH、SOM、CEC、TN、AP、AK 来表征土壤性质，探究土壤本身特性对抗生素含量积累的影响，冗余分析结果如图 6 所示。

整体上，土壤 pH、SOM、CEC、AP、AK 这 5 种因子对土壤抗生素含量的影响较大，最为密切的是 AK，相较而言 TN 的影响较弱。AK、AP、SOM 与抗生素总量、TCs (包括其中 4 种抗生素) 含量呈正相关，且通过 Pearson 相关分析显示 SOM 与 TCs 呈显著正相关($P < 0.05$)，相关系数为 0.221。AK 与其它两类 (共 6 种) 抗生素呈明显负相关，尤其与 MLs (包括 ERY、ROX) 含量基本接近反相关。土壤 pH 及 CEC 对抗生素总量及 TCs 呈负相关性，对 SAs 中 SMZ、SMR 具有较强正相关性，而对同属 SAs 的 SDM、SMD 则呈现出负相关，MLs (包括 ERY、ROX) 浓度与 CEC 基本无相关性，即其不会随 CEC



蓝线表示不同抗生素，红线表示土壤性质

图 6 土壤性质与抗生素含量间的冗余分析

Fig. 6 Redundancy analysis of the quantitative correlations between the antibiotic concentrations and soil properties

的变化而变化。可见土壤性质中的各土壤因子均能在不同程度上显著影响着土壤中抗生素的组成与积累。

3 讨论

TCs 在研究区土壤抗生素中比重较高, 占总量的 94%, 少量样点 DXC 及 CTC 含量较高, 但相较于国内外其他区域来说, 其含量则相对较低。据报道, 上海某饲养场附近农田土壤中 TCs 总含量最高达到 $6\,400\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[26]; 辽宁和天津部分邻近集约化养殖场的农田土壤中, TCs 检测率达 100%, 其中 CTC 浓度为 $1\,520.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最高甚至达 $10\,967.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[2]; Hamscher 等^[27]对长期施用动物排泄物的表层土壤的研究发现 CTC 的最大残留量达 $26.4\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于本研究 2~3 个数量级。抗生素的不同吸附能力在一定程度上决定其在土壤中的含量, TCs 的吸附能力较强, 吸附系数 K_d 处于 $290\sim1\,620\ \text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 较高的吸附系数使 TCs 在土壤表层具有较强的持久存在能力, 而 MLs 与 SAs 含量相对较低可能由于其水溶性大、土壤吸附系数 K_d 值较低、迁移能力较强、半衰期短等原因, 尤其是 SAs 在农田土壤中 24 h 后的回收率不超过 15%^[28~31]。尽管研究区内 MLs 和 SAs 两类抗生素的含量远低于 TCs, 但 3 类抗生素检出率均较高, 且抗生素总量的检出率达 100%, 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并结合科学的农艺措施来控制土壤抗生素的积累现象。

研究区抗生素含量的整体水平不高, 主要聚集于西北角及东北角, 该区域以种植桃为主要农产品, 桃树的需肥量很大, 必须得到足够的肥料供应, 才能达到生长健壮、丰产稳产。研究区普遍施用有机肥, 且以鸡粪、羊粪为主, Zhang 等^[1]通过调查国内包含本研究所选抗生素在内的 36 种抗生素的使用量, 发现有 84.3% 用于动物饲养, 仅 15.6% 用于人类健康, 并且农田土壤与有机肥具有相似的抗生素组成特征, 认为禽畜粪便作为有机肥施用于农田是土壤中抗生素的主要来源^[26]。因此研究区西北及东北角桃园粪肥的大量施用, 可能是导致该区域抗生素聚集的主要原因。

土壤中抗生素含量较大值基本分布于研究区养殖密度较高区域, 由于规模化禽畜养殖场的废水处理工艺对抗生素去除效率不高^[32], 粪肥中含有大量有机质, 这些有机质所带的活性官能团如羟基、羧基、甲氧基等可与有机污染物发生络合、吸附作用, 从而使抗生素在土壤中积累, 含有抗生素的禽畜粪施于农用地便成为土壤中抗生素的重要来源^[33], 这与本文 Pearson 相关性分析结果相一致, 即抗生素含量与距离畜养殖场的距离呈显著负

相关。人类活动对生态系统的干扰始于道路结构^[34,35], 人类活动总倾向于临近公路、河流的区域, 因而活动强度会随着距离道路、河流及城镇间距离的增加而逐渐减弱。村镇一般位于公路或河流附近, 且可能存在小规模禽畜养殖, 产生的粪便以及日常含有抗生素的生活或医疗废水进入土壤后不断累积, 从而使抗生素含量升高。研究区部分土样尽管分布在养殖场、公路或河流附近, 但其含量并未达到较高水平, 究其原因可能与粪肥的来源、种类及抗生素含量、施肥方式、施肥后取样时间、土壤特性、耕作条件等因素有关, 而各种因素之间又可能会产生相互影响^[36]。如施用粪肥土壤中抗生素含量会随时间推移发生变化, 鸡粪中抗生素的降解速率较猪粪中的快等^[37]。

研究区不同种植模式土样中抗生素含量组成存在差异, 结果显示果园高于菜地。潘霞等^[38]的研究发现, 菜地表层土壤抗生素总量明显高于林地与果园, 这与本研究结果有所不同, 主要原因在于研究区果园主要种植需肥量较大的桃与核桃, 有机肥的长期大量施用导致该区域土壤抗生素含量偏高。相比之下, 区内桃园、露天菜地种植面积较广, 长期大面积大量施肥会导致土壤抗生素含量较高且有较明显的外源输入情况, 此外, 大面积种植无法进行经常性均匀轮作, 同样会延缓抗生素的降解速度。一般来说大棚温度较露天条件高 $5\sim10^\circ\text{C}$, 适当的高温高湿有利于抗生素的降解, 该研究区年均温度及湿度较低, 大棚土壤种植频率比露天高, 施用禽畜粪便更多^[15], 众多因素共同作用导致研究区露天菜地与大棚菜地抗生素含量及组成存在一定差异。此外, 抗生素在土壤中的含量与环境行为也会受土壤 pH 值、SOM 等土壤性质的调节^[39,40], 本研究的分析结果显示土壤性质中的各土壤因子均在不同程度上影响着土壤中抗生素的组成与积累。已有研究显示, SOM 所带的活性官能团可与有机污染物发生物理化学作用, 从而影响抗生素在土壤中积累, 酸性强的土壤对抗生素具有较强的吸附能力, 如 TCs 在酸性土壤中吸附性强, 土壤对磺胺嘧啶的吸附性随 SOM 浓度及 pH 变化而变化等^[41,42], 这些均与本研究结果相似。

4 结论

(1) 研究区 TCs、MLs、SAs 平均含量处于较低水平, 但 3 类抗生素检出率较高, 抗生素总量的检出率达 100%, 因而今后各抗生素间的联合毒性尤其是耐药性问题不容忽视。TCs 为研究区抗生素的主要成分, 约占总量的 94%, 其中 DXC 及 CTC 最

大值已达 $333.62 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $297.42 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过国际兽药指导委员会规定的土壤生态效应触发值 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 应适当加强该区域 TCs 的使用管理. 空间预测显示抗生素含量整体水平较低, 主要聚集于研究区西北角及东北角.

(2) 区内土壤抗生素的残留含量与距养殖场、公路及河流间的距离, 不同种植模式, 不同土壤性质有关. 不同抗生素的检出率及含量基本随土壤样点与养殖场、公路、河流间距离的增大而降低, 其中抗生素含量与距离禽畜养殖场的距离呈显著负相关 ($P < 0.05$), 距离河流 50 m 内的样点 3 类抗生素的检出率均达到 100%. 不同种植模式下抗生素含量整体趋势为: 果园 > 菜地 > 菜果混种地, 主要原因为果园种植需肥量较大的桃与核桃. PCA 结果显示桃园及露天菜地中抗生素的来源、含量与其它种植类型具有差异性. 土壤 pH、SOM、CEC、AP、AK 这 5 种因子对土壤抗生素含量影响较大, 最为密切的是 AK, 而 TN 的影响较弱.

(3) 研究区土壤抗生素的组成特征与积累规律受人类活动及土壤性质的共同作用, 其中有机肥 (主要为禽畜粪便) 的施用是区内农用地土壤抗生素的重要来源. 因此, 为发展可持续农业及保障农产品安全, 需从源头上减少抗生素进入土壤, 并不断深入研究抗生素在有机粪肥-土壤-植物之间的迁移规律.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Hou J, Wan W N, Mao D Q, *et al.* Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of northern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(6): 4545-4554.
- [3] Xiang L, Wu X L, Jiang Y N, *et al.* Occurrence and risk assessment of tetracycline antibiotics in soil from organic vegetable farms in a subtropical city, south China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(14): 13984-13995.
- [4] 徐田伟. 发展有机农业与农业面源污染控制[J]. *环境保护与循环经济*, 2009, **29**(4): 45-47.
- [5] 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]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, **57**(6): 606-614.
- [6] Guo J H, Selby K, Boxall A B A. Assessment of the risks of mixtures of major use veterinary antibiotics in European surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(15): 8282-8289.
- [7] 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 Research*, 2008, **42**(1-2): 395-403.
- [8] Tasho R P, Cho J Y. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **563-564**: 366-376.
- [9] 佟娟, 魏源送. 污水处理厂削减耐药菌与抗性基因的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(11): 2650-2659.
- Tong J, Wei Y S. State-of-the-art removal of antibiotic resistance bacteria (ARB) and antibiotic resistance gene (ARG) in wastewater treatment plants (WWTPs) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(11): 2650-2659.
- [10] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. *生态毒理学报*, 2007, **2**(3): 243-251.
- Zhou Q X, Luo Y, Wang M E. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: a review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, **2**(3): 243-251.
- [11] Rosi-Marshall E J, Kelly J J. Antibiotic stewardship should consider environmental fate of antibiotics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(9): 5257-5258.
- [12] 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.
- Zhao F K, Yang L, Qiao M, *et al.* Environmental behavior and distribution of antibiotics in soils: a review[J]. *Soils*, 2017, **49**(3): 428-436.
- [13] Carvalho I T, Santos L. Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario [J]. *Environment International*, 2016, **94**: 736-757.
- [14] 朱秀辉, 曾巧云, 解启来, 等. 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[J]. *农业环境科学学报*, 2017, **36**(11): 2257-2266.
- Zhu X H, Zeng Q Y, Xie Q L, *et al.* Residues and risk assessment of tetracycline antibiotics in vegetable-growing soils from suburban areas of northern Guangzhou[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(11): 2257-2266.
- [15] 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 Y T, Wu X L, Xiang L, *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.
- [16] 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.
- Zhang T, Guo X, Liu J J, *et al.* Concentration and spatial distribution of tetracycline antibiotics in soil of Meijiang river catchment, Jiangxi Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(4): 1493-1501.
- [17] Avisar D, Primor O, Gozlan I, *et al.* Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, **209**(1-4): 439-450.
- [18] Wang Y J, Jia D A, Sun R J, *et al.* Adsorption and cosorption of tetracycline and copper (II) on montmorillonite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(9): 3254-3259.
- [19] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 兽药抗生素的环境暴露水平及其环境归趋研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(9): 76-86.
- Guo X Y, Wang N, Xu J, *et al.* Research progress on

- environmental exposure levels and environmental fate of veterinary antibiotics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(9): 76-86.
- [20] 王慧珠, 罗义, 徐文青, 等. 四环素和金霉素对水生生物的生态毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2008, **27**(4): 1536-1539.
Wang H Z, Luo Y, Xu W Q, *et al.* Ecotoxic effects of tetracycline and chlortetracycline on aquatic organisms [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, **27**(4): 1536-1539.
- [21] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. *环境化学*, 2013, **32**(9): 1619-1633.
Gao L H, Shi Y L, Li W H, *et al.* Environmental behavior and impacts of antibiotics[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(9): 1619-1633.
- [22] McGlinchey T A, Rafter P A, Regan F, *et al.* A review of analytical methods for the determination of aminoglycoside and macrolide residues in food matrices[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **624**(1): 1-15.
- [23] 刘艳萍, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 贵阳市某蔬菜地养殖废水灌溉土壤重金属、抗生素复合污染研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(3): 1074-1082.
Liu Y P, Liu H Y, Wu L H, *et al.* Co-contamination of heavy metals and antibiotics in soils under husbandry wastewater irrigation in Guiyang City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(3): 1074-1082.
- [24] 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.
Zhao F K, Chen L D, Yang L, *et al.* Composition and distribution of antibiotics in soils with different land use types in a typical Peri-urban area of the Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5237-5246.
- [25] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 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[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(9): 1743-1748.
Tai Y P, Mo C H, Li Y W, *et al.* Concentrations and distributions of tetracycline antibiotics in soils of green and organic vegetable fields in Guangzhou, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(9): 1743-1748.
- [26] Ji X L, Shen Q H, Liu F, *et al.* Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235**: 236: 178-185.
- [27] Hamscher G, Sczesny S, Abu-Qare A, *et al.* Substances with pharmacological effects including hormonally active substances in the environment: identification of tetracyclines in soil fertilized with animal slurry [J]. *DTW. Deutsche Tierärztliche Wochenschrift*, 2000, **107**(8): 332-334.
- [28] Accinelli C, Koskinen W C, Becker J M, *et al.* Environmental fate of two sulfonamide antimicrobial agents in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, **55**(7): 2677-2682.
- [29] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(9): 3468-3473.
- [30] Cheng M M, Wu L H, Huang Y J, *et al.* Total concentrations of heavy metals and occurrence of antibiotics in sewage sludges from cities throughout China [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, **14**(6): 1123-1135.
- [31] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(5): 1136-1144.
- [32] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(11): 2205-2212.
Chen Y S, Zhang H B, Luo Y M, *et al.* A preliminary study on the occurrence and dissipation of antibiotics in swine wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(11): 2205-2212.
- [33] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有有机污染物环境行为的影响[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(2): 326-330.
Ling W T, Xu J M, Gao Y Z, *et al.* Influence of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soils [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, **15**(2): 326-330.
- [34] Hu X S, Zhang L Y, Ye L M, *et al.* Locating spatial variation in the association between road network and forest-biomass carbon accumulation[J]. *Ecological Indicators*, 2017, **73**: 214-223.
- [35] Xie H L, He Y F, Xie X. Exploring the factors influencing ecological land change for China's Beijing - Tianjin - Hebei region using big data[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **142**: 677-687.
- [36] 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.
- [37] Wang Q Q, Yates S R. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2008, **56**(5): 1683-1688.
- [38] 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.
Pang X, Chen L K, Bu Y Q, *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.
- [39] 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 等. 北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4257-4266.
Su S H, He J T, Yang L, *et al.* Contamination characteristics of fluoroquinolones in different kinds of soil profiles in southeast suburb of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4257-4266.
- [40] 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.
- [41] Yin C Y, Luo Y M, Teng Y, *et al.* Pollution characteristics and accumulation of antibiotics in typical protected vegetable soils [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2810-2816.
- [42] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7452-7459.
- [42] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(4): 558-564.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)