环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎，丁琪琪，金苗，薛滨，张路，姚书春，王兆德，卢少勇，赵中华

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2021年10月
第42卷 第10期
Vol.42 No.10

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第42卷 第10期
2021年10月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第42卷第10期 2021年10月
Vol.42, No.10 Oct., 2021

银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估

张小红[1,2], 陶红[1,2], 王亚娟[3*], 马志义[1], 周泽英[1]
(1. 宁夏大学地理科学与规划学院, 银川 750021; 2. 宁夏(中阿)旱区资源评价与环境调控重点实验室, 银川 750021; 3. 宁夏大学经济管理学院, 银川 750021)

摘要: 采集银川市农田表层土壤样品共43个,采用高效液相色谱法检测了土霉素(OTC)、四环素(TC)、金霉素(CTC)和强力霉素(DOC)的含量,结合空间克里金插值方法,分析了银川市农田土壤中这4种四环素类抗生素(TCs)的污染特征及空间分布状况,采用风险商值法评价了农田土壤中OTC、TC、CTC和DOC的生态风险.结果表明,四环素类抗生素在所有土壤样品中均有检出,土壤中 $\sum$TCs 含量在40.68~1 074.42 $\mu g \cdot kg^{-1}$之间,平均值为462.24 $\mu g \cdot kg^{-1}$,在 $\sum$TCs 中平均占比为:CTC(69.26%)>OTC(16.34%)>TC(12.86%)>DOC(1.54%), CTC为主要污染物;在空间分布上OTC、CTC和DOC这3种抗生素的浓度呈现中部高四周低的趋势,而TC则在西北部浓度最高;在不同种植类型土壤中 $\sum$TCs 的平均含量为:设施菜地(596.01 $\mu g \cdot kg^{-1}$)>牧草地(487.04 $\mu g \cdot kg^{-1}$)>耕地(437.52 $\mu g \cdot kg^{-1}$)>园地(404.99 $\mu g \cdot kg^{-1}$);生态风险评价结果显示,农田土壤中OTC、TC、CTC和DOC的风险平均值分别为0.14、0.69、0.14和1.02,其中23.26%样品的TC与6.98%样品的DOC处于高风险水平,应当引起重视.

关键词: 四环素类抗生素(TCs); 农田土壤; 污染特征; 生态风险评估; 银川
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2021)10-4933-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202012241

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan

ZHANG Xiao-hong[1,2], TAO Hong[1,2], WANG Ya-juan[3*], MA Zhi-yi[1], ZHOU Ze-ying[1]
(1. School of Geography and Planning, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Key Laboratory (China-Arab) of Resource Evaluation and Environmental Regulation of Arid Region in Ningxia, Yinchuan 750021, China; 3. School of Economics and Management, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A total of 43 surface soil samples were collected from Yinchuan farmland and high performance liquid chromatography (HPLC) was used to measure the concentrations of oxytetracycline (OTC), tetracycline (TC), chlortetracycline (CTC), and doxycycline (DOC). The pollution characteristics and spatial distribution of TC were further analyzed using spatial Kriging interpolation, and the ecological risks of OTC, TC, CTC, and DOC in farmland soils were also assessed. Tetracycline antibiotics were detected in all the soil samples at concentrations ranging from 40.68 to 1 074.42 $\mu g \cdot kg^{-1}$ and an average of 462.24 $\mu g \cdot kg^{-1}$. The average proportions were ranked $\sum$TCs: CTC (69.26%) > OTC (16.34%) > TC (12.86%) > DOC (1.54%), and CTC pollution was the most serious among. The space tended to be high in the middle and low in the periphery, but the concentrations of TC were highest in the northwest. The average contents of $\sum$TCs in different soils was ranked as follows: vegetable field (596.01 $\mu g \cdot kg^{-1}$) > pasture (487.04 $\mu g \cdot kg^{-1}$) > cultivated land (437.52 $\mu g \cdot kg^{-1}$) > garden plot (404.99 $\mu g \cdot kg^{-1}$). The average risk values of OTC, TC, CTC, and DOC in farmland soils were 0.14, 0.69, 0.14, and 1.02, respectively. TC and DOC represented a high level of risk in 23.26% and 6.98% of the samples, respectively, which requires particular attention.

Key words: tetracycline antibiotics (TCs); farmland soil; pollution characteristics; risk assessment; Yinchuan

抗生素作为一种抗菌药物,在预防人类疾病、促进动物生长以及病虫害防治等方面具有重要贡献.近年来,抗生素被大量使用,其带来的环境污染问题日益严重,成为国内外研究热点之一,而土壤作为抗生素最终归宿地之一,已引起众多学者的关注[1].据统计,中国抗生素的使用量占世界一半,其中52%用于农业生产中[2].抗生素种类众多,常见的包括β类酰胺类、喹酮类、大环内酯类、四环素类、磷霉素和磺胺类等.其中,四环素类抗生素(tetracyclineantibiotics, TCs)每年使用量可达12 000 t[3],相比其它类抗生素,使用量更多,加之其固-液吸附分配系数(K_d)更高[4],在土壤中更易被吸附累积,含量更高.它可破坏土壤环境中的微生物群落,引起抗菌基因的产生,同时干扰土壤生态系统的物质循环与能量流动,打破原有生态系统的平衡;其次,吸附于土壤中的TCs可被植物(如小麦和番茄等)吸收,进而通过食物链进入人体,危害人类健康.

目前,土壤中关于TCs研究主要集中在污染特

收稿日期: 2020-12-25; **修订日期**: 2021-03-25
基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划项目(2018BEG03005);宁夏回族自治区自然科学基金项目(2021AAC03009, 2020AAC03054)
作者简介: 张小红(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤有机污染与修复,E-mail:1748194359@qq.com
* 通信作者,E-mail:358437013@qq.com

征分析[5~8]、来源分析[1,9,10]、风险评价[11]、生物效应[12]、环境降解[13,14]及迁移转化[15]等方面. 在国内外已开展的土壤 TCs 污染特征研究表明,我国土壤中 TCs 污染与德国[16,17]、英国[18]、土耳其[19]和加拿大[20]等其他国家相比更加严重,已经达到 $mg\cdot kg^{-1}$数量级[21],面临较高的生态风险. 在污染浓度较高的东部沿海地区,畜禽粪便的施用是土壤中 TCs 残留的主要因素,畜禽粪便处理率不足,其中约 80% 的畜禽粪便未经处理直接施用到土壤中[9,22],商业有机肥、鱼塘底泥及污染水灌溉也是 TCs 来源之一[23]. 抗生素一旦通过畜禽粪便进入土壤,便会在土壤环境中长期存在[24].

银川市为宁夏的主要农业区,其粮食和蔬菜等生产为本区域粮食蔬菜的供给具有重要作用,其畜禽主要养殖牛、羊和猪,每年畜禽粪尿产量可达 20 多万 t[25]. 目前我国关于土壤中 TCs 污染特征的研究主要集中在东南沿海地带,如珠江三角洲和浙江等地,而西北地区的相关研究较少[1]. 近几年,宁夏有机污染问题引起了一些学者的关注,开展了 PAEs、PAH、PCB 和 HCHs 等污染物的相关研究[26~32],但尚未有针对宁夏土壤中 TCs 相关的研究报道. 基于此,本研究采集宁夏银川市农田表层土壤,采用高效液相色谱法测定土壤中 TCs 含量,分析 TCs 空间分布及组成特征,并评估银川市农田土壤的生态风险,以期为宁夏土壤 TCs 污染防控及生态风险管理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2020 年 8 月采集银川市农田 0 ~ 20 cm 耕作层土壤样品共 43 个,具体采样点位置如图 1 所示. 按照梅花形方法采样,每个采样地块选取 5 ~ 6 个点组合成一个混合土样,剔除土样中的动植物残体、石块等表层杂物,四分法后留取 1 kg 左右土壤装入牛皮纸袋带回实验室,并用 GPS 记录采样点坐标信息. 将带回的土样放入冰箱中冷冻 4 h 左右,取出后真空冷冻干燥 30 h 左右,将干燥后的土样进行研磨,过 60 目尼龙筛,存储于棕色玻璃瓶中,于 −20℃ 环境中保存备用. 在所有采样点中 5、18、19、24、30、31 和 35 号为菜地土壤(主要种植西红柿、黄瓜等); 6、8、15、17、21 和 34 号为园地土壤(主要种植枣树、葡萄、桃树等), 2、3 和 7 号为牧草地土壤(种植苜蓿); 其余 27 个均为耕地土壤(主要种植玉米和水稻).

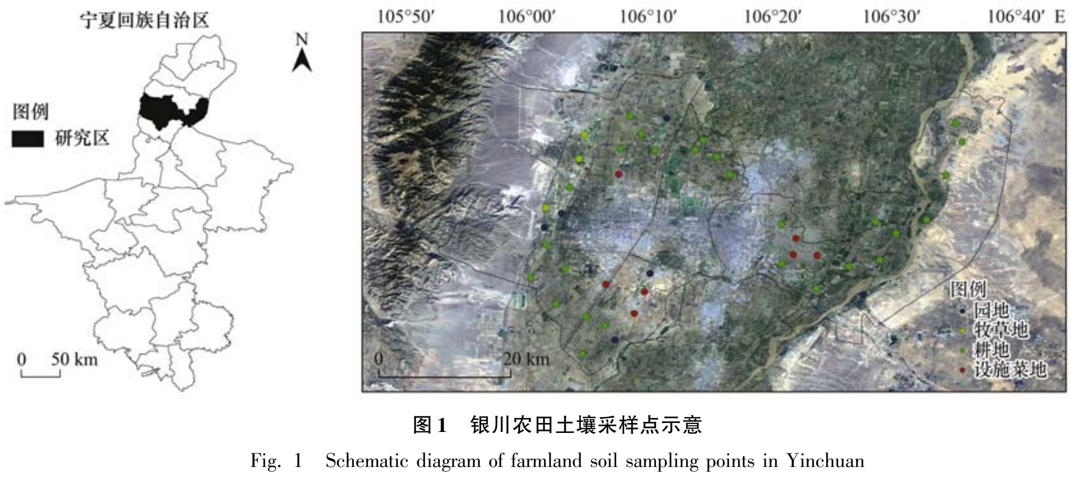

图 1 银川农田土壤采样点示意

Fig. 1 Schematic diagram of farmland soil sampling points in Yinchuan

1.2 样品处理

准确称取 5.00 g 土壤于 50 mL 尖平底离心管中,加入 5 mL EDTA-Mcllvaine 缓冲溶液与 5 mL 甲醇,涡旋 30 s,超声提取 15 min,以 4 500 $r\cdot min^{-1}$ 的转速离心 15 min,收集上清液,重复上述步骤 3 次,合并上清液. 于 35℃ 条件下氮吹上清液至 20 ~ 25 mL,然后用超纯水将其稀释到 200 mL. 固相萃取时,预先将 SAX 小柱与 HLB 连接,加入 6 mL 甲醇和 6 mL 超纯水对固相萃取柱进行活化,加入 pH = 3 的酸化水平衡柱子,然后在真空状态下,使提取液以 3 ~ 5 $mL\cdot min^{-1}$ 流速上柱,对样品进行萃取富集. 样品富集完,取下 SAX 小柱,用 5% 甲醇水淋洗 HLB 小柱,最后用 6 mL 甲醇对目标物进行洗脱. 将洗脱液于 35℃ 下氮吹至净干,加入 200 ng 地美环素,用流动相定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜存于 2 mL 棕色进样瓶中,放置于冰箱中待测.

1.3 测试条件

采用安捷伦高效液相色谱仪对样品进行定性定量分析. 色谱测试条件, 色谱柱为 Agilent C_{18}(5 μm × 4.6 mm × 250 mm); 紫外检测波长为 270 nm; 进样量 20 μL; 流速 0.8 $mL\cdot min^{-1}$; 柱温 30℃; 流动相 A 为甲醇, B 为 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ 三氯乙酸, C 为 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ 草酸, D 为乙腈. 梯度洗脱程序是: 0 ~ 6 min 为 20% B、75% C 和 4% D; 6 ~ 12 min 为

20% B、50% C 和 24% D；12 ~ 16 min 为 20% B、30% C 和 40% D；16 ~ 25 min 为 20% B、75% C 和 4% D. TCs[包括：土霉素(oxytetracycline, OTC)；四环素(tetracycline, TC)；金霉素(chlorotetracycline, CTC)；强力霉素(doxycycline, DOC)]及内标物在液相色谱图中的出峰时间及分离效果见图 2.

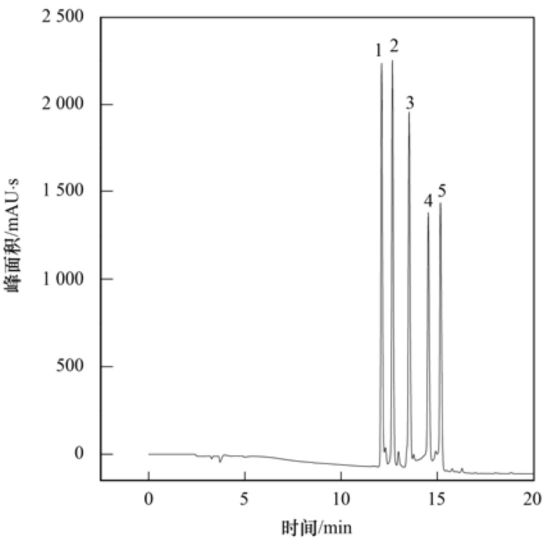

图 2　TCs 及内标物色谱图

Fig. 2　Chromatogram of TCs and internal standards

1.4　质量控制

为避免实验过程中的人为污染，保证实验数据的准确性，在实验前，对方法进行验证，测得空白加标回收率在70.3%~95.3%之间，样品加标回收率67.8%~94.2%之间，符合实验微量分析要求. 在实验过程中每隔 10 个样品，均设置 1 个空白样品、平行样品与加标样品，在测试过程中，每隔 20 个样品测 1 次固定浓度梯度的标准样品. 空白样品中均未检出 4 种 TCs，平行样品的相对标准偏差均 <4%，整个过程中，加标样品的回收率为 68.4% ~ 95.1%，符合实验要求. 样品采用内标法定量，各目标物标准曲线 R^2 均大于 0.99，满足要求.

1.5　生态风险评估

常用的有机污染物生态风险评估方法有 3 种：物种敏感性分布法、概率生态风险法及风险商值法. 土壤中 TCs 生态风险评估大多采用风险商值法(RQ)进行评价，具体公式如下：

$$\mathrm{RQ} = \mathrm{MEC}/\mathrm{PNEC}_{\mathrm{soil}} \tag{1}$$

$$\mathrm{PNEC}_{\mathrm{soil}} = \mathrm{PNEC}_{\mathrm{water}} \times K_{\mathrm{d}} \tag{2}$$

$$\mathrm{PNEC}_{\mathrm{water}} = \mathrm{EC}_{50}/\mathrm{AF} \tag{3}$$

式中，MEC 为四环素类抗生素实测含量，$\mathrm{PNEC}_{\mathrm{soil}}$ 为四环素类抗生素土壤预测无效应含量，$\mathrm{PNEC}_{\mathrm{water}}$ 为四环素类抗生素水预测无效应浓度，K_{d} 为土壤-水分配系数，其值从已有研究中筛选获取. $\mathrm{PNEC}_{\mathrm{water}}$ 基于已有研究报道的最小急性毒性数据与种间差异评价因子 AF 所得，当采用急性毒性数据时，AF 取值 1 000；当采用慢性毒性数据时，AF 取 100. 具体数值参照表 1. 根据 RQ 的值，可以划分为 3 个等级：$0.01 < \mathrm{RQ} \leq 0.1$ 为低风险；$0.1 < \mathrm{RQ} < 1$ 为中风险；$\mathrm{RQ} \geq 1$ 为高风险[33].

表 1　4 种 TCs 的最敏感物种和无效应浓度预测值

Table 1　Predicted values of the most sensitive species and effect-free concentrations of four kinds of TCs

化合物	物种	毒性	生态毒性(EC_{50}) /$\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$	$\mathrm{PNEC}_{\mathrm{water}}$ /$\mathrm{\mu g \cdot L^{-1}}$	K_{d}	$\mathrm{PNEC}_{\mathrm{soil}}$ /$\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$	文献
OTC	蓝细菌(铜绿微囊藻)	急性	1.0	1.0	6 309.6	631	[34]
TC	蓝细菌(铜绿微囊藻)	急性	0.17	0.17	1 093	85.2	[35]
CTC	蓝细菌(铜绿微囊藻)	急性	1.8	1.8	4 570.9	2 266	[36]
DOC	细菌(枯草芽孢杆菌)	急性	0.009	0.009	301.95	9.0	[37]

2　结果与讨论

2.1　农田土壤中 TCs 含量及组成特性

银川市农田土壤中 TCs 污染水平见表 2，所有土壤样品中均检出 TCs，$\sum$TCs 含量范围为 40.68 ~ 1 074.42 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$，平均值为 462.24 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$，中位数为 431.24 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$. 在所有土壤样品中，OTC、TC、CTC 和 DOC 的检出率分别为 58.14%、74.42%、100% 和 6.98%，含量平均值为：CTC(311.26 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$) > OTC(84.88 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$) > TC(54.14 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$) > DOC(8.95 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$). 兽药国际协调委员会提出土壤中抗生素生态毒害效应的触发值为 100 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$[38]，本研究中 11 个样品中 OTC 含量，9 个样品 TC 含量，36 个样品 CTC 含量，2 个样品 DOC 含量均超过 100 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$，表明银川市农田土壤已受到 TCs 污染. 在 43 个土壤样品中，3 个样品(占样品总数的 6.98%)的 $\sum$TCs 小于 100 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$，17 个样品 $\sum$TCs(占样品总数的 39.53%)在 100 ~ 400 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$之间，20 个样品 $\sum$TCs(占样品总数的 46.51%)在 400 ~ 1 000 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$之间，3 个样品 $\sum$TCs(占样品总数的 6.98%)大于1 000 $\mathrm{\mu g \cdot kg^{-1}}$，变异系数为 0.61，属于中等变异，表明外界因素对农田土壤中 TCs 的累积具有重要的影响，除了土壤母质等自然因素影响农田土壤 TCs 的累积，人为活动是农田土壤中 TCs 累积的重要影响因素.

表 2 银川市农田土壤中 TCs 含量特征1)/μg·kg^{-1}

Table 2 TCs content in farmland soils of Yinchuan/μg·kg^{-1}

项目	范围	平均值±标准差	中位数	变异系数	检出率/%
OTC	ND~489.90	84.88±123.85	38.58	1.46	58.14
TC	ND~232.49	57.14±51.22	47.07	0.90	74.42
CTC	33.99~772.01	311.26±194.99	313.87	0.63	100.00
DOC	ND~220.81	8.95±38.61	ND	4.31	6.98
$\sum$TCs	40.68~1074.42	462.24±281.05	431.24	0.61	100.00

1) ND 表示未检出,按 0 计算

所有采样点中 OTC、TC、CTC 和 DOC 含量所占 $\sum$TCs 质量分数见图 3. 在所检测土壤样品中, CTC 在 $\sum$TCs 中所占质量分数最高,范围为 24.13%~100.00%,平均值为 69.26%;其次为 OTC 与 TC,占 $\sum$TCs 质量分数范围分别为 0.00%~65.11% 和 0.00%~35.99%,平均值分别为 16.34% 与 12.86%;最后为 DOC,占 $\sum$TCs 质量分数范围为 0.00%~34.79%,平均值为 1.54%. 因此,在 4 种 TCs 中,农田土壤中主要组成成分为 CTC.

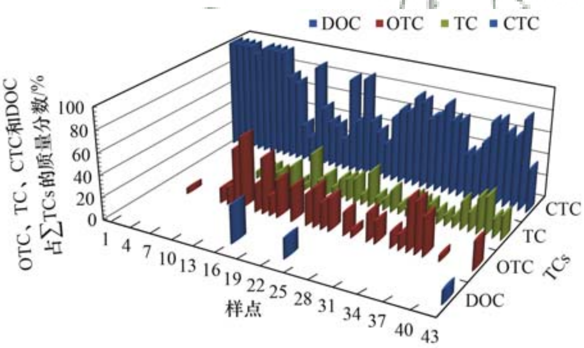

图 3 农田土壤中 OTC、TC、CTC 和 DOC 所占 $\sum$TCs 质量分数

Fig. 3 Mass fraction of OTC, TC, CTC, and DOC accounting for $\sum$TCs in farmland soils

经济发展水平、土地利用方式、人类活动强度因素等不同均可导致土壤中 TCs 含量不同[39,40],我国不同区域土壤中 TCs 污染程度存在一定的差异. 例如:杭州稻田、蔬菜和园地土壤中 TCs 总量在 0~1360.8 μg·kg^{-1}之间[41],山东蔬菜土壤中 TCs 总量在 26.79~1010.11 μg·kg^{-1}之间[42],这些区域 TCs总量范围与本研究区TCs总量范围相差不大,基本处于同一污染水平;广州蔬菜土壤中 TCs 总量在 0.11~48.45 μg·kg^{-1}之间[43],珠三角地区蔬菜土壤 TCs 总量在 1.35~22.52 μg·kg^{-1}之间[44],赣州的耕地、林地、草地和其他土壤中 TCs 总量在 10.94~181.99 μg·kg^{-1}之间[45],北京的蔬菜和农田土壤 TCs 总量在 13.80~260.28 μg·kg^{-1}之间[46],与本研究结果相比,这些区域 4 种 TCs 的总量范围值均低于本研究区;而莆田的农田和蔬菜土壤中 TCs 总量在 8.1~3064.2 μg·kg^{-1}之间[47],上海农田土壤中 TCs 总量在6100~33370 μg·kg^{-1}之间[48],浙江北部农田土壤中 TCs 总量在 80~6006 μg·kg^{-1}之间[49],以上研究虽然只检测了 3 种 TCs,但 TCs 总量范围值均高于本研究区,其中最高值是本研究区最高值的 30 多倍,污染程度明显高于银川市. 总体而言,银川市农田土壤 TCs 污染程度在我国处于中等水平.

2.2 银川市农田土壤中 TCs 空间分布特征

将 OTC、TC、CTC、DOC 及 $\sum$TCs 数据在 SPSS 进行正态分布检验,均满足正态分布. 在 GS+ 中进行地统计分析,根据残差(RSS)最小以及决定系数(R^2)最大的原则获取最佳理论模型及相关参数(表 3),结果显示,OTC 与 DOC 的最佳理论模型为高斯模型(Gaussian),TC 与 $\sum$TCs 的最佳理论模型为指数模型(Exponential). 块基比表明系统变量空间相关性的程度. OTC、TC、DOC 和 $\sum$TCs 的块基比均小于 0.25,说明系统具有强烈的空间相关性, CTC 的块基比在 0.25~0.75 之间,表明系统具有中等的空间相关性,能较好反映空间变异的结构特征.

表 3 最优半方差函数理论模型及相关参数

Table 3 Optimal theoretical model of semi-variance function and relevant parameters

项目	块金值 (C_0)	偏基台值 (C)	块基比 [$C_0/(C+C_0)$]	决定系数 (R^2)	残差 (RSS)	有效变程 (A)	模型
OTC	1450	13610	0.096	0.428	1.56E+08	0.0364	Gaussian
TC	718	2172	0.248	0.469	1.12E+07	0.0030	Exponential
CTC	16290	20960	0.437	0.556	4.61E+08	0.1720	Spherical
DOC	1	1802	0.001	0.278	7.57E+06	0.0381	Gaussian
$\sum$TCs	100	76080	0.001	0.604	2.22E+09	0.0870	Exponential

利用 ArcGIS 软件分别对 $\sum$TCs、OTC、TC、CTC 和 DOC 数据进行空间克里金插值,得到银川市农田土壤中 $\sum$TCs、OTC、TC、CTC 和 DOC 的空间分布(图 4). 从图 4 中可以看出, $\sum$TCs 空间分布与 OTC、CTC 和 DOC 具有一定的相似性,均为中部高四周低. $\sum$TCs、OTC、CTC 和 DOC 污染较为严重的区域主要为设施菜地土壤,这与土地利用方式有一定的联系[50]. 相对而言,设施菜地土壤与其他利用类型土壤相比,施用粪肥更多,粪肥中含有大量的有机质,这些有机质所携带的羟基、羧基等活性官能团极易与土壤中的有机污染物发生络合和吸附作用,含有抗生素的粪便被施用到农用地土壤中,从而使得抗生素在土壤中累积[51]. TC 污染较为严重的区域主要集中在银川西北部,这与粪肥施用量等有关,西北部主要为连片的玉米地及稻田,且周围有较多的小型畜牧养殖场,未经处理的畜禽粪便施用到土壤中,造成西北部 TC 的高残留.

2.3 不同种植类型土壤中 TCs 的污染及组成特征

不同种植类型土壤中 TCs 的含量如表 4 所示. 土壤中 $\sum$TCs 平均含量: 设施菜地 (596.01 μg·kg^{-1}) > 牧草地 (487.04 μg·kg^{-1}) > 耕地 (437.52 μg·kg^{-1}) > 园地 (404.99 μg·kg^{-1}), 变异系数分别为 0.59、0.54、0.65 和 0.59, 均属于中等

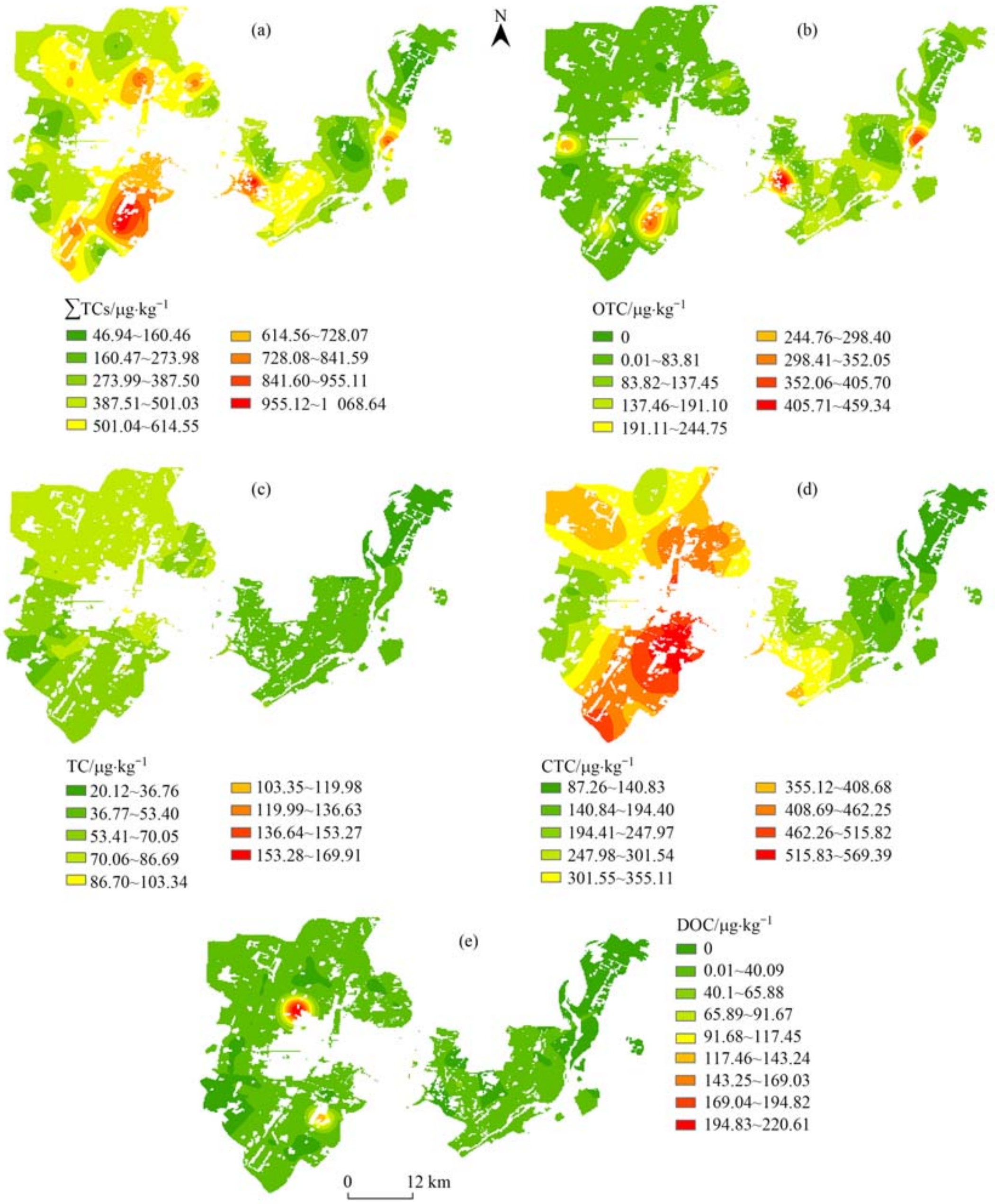

图 4 银川农田土壤 OTC、TC、CTC、DOC 和 $\sum$TCs 的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution diagram of OTC, TC, CTC, DOC, and $\sum$TCs in farmland soils in Yinchuan

程度变异，表明同一区域内不同类型土壤中 $\sum$TCs 含量存在较明显差异. 在所测土壤样品中，设施菜地 TCs 总量最高，原因是设施菜地土地利用强度高，且长期处于高温、高湿和无雨水淋溶的环境中，加之在高投入、高产出和单一栽培的生产模式下，大量化肥、农药、有机肥及未处理畜禽粪便等施用，在经过一定年限后，抗生素在土壤中不断累积，最终造成土壤污染[5]. 其次是牧草地 $\sum$TCs 相对较高，本研究中采集样品地均为苜蓿地，为当地畜牧用地，种植苜蓿喂养畜禽，畜禽产生的畜禽粪便又被施入到苜蓿地中，由此造成牧草地中 TCs 污染相对严重. 耕地和园地中的 $\sum$TCs 含量差别不明显.

表 4 不同种植类型土壤中 TCs 残留情况/μg·kg^{-1}

Table 4 TCs residues of different planting types of soils/μg·kg^{-1}

类型	数目	范围	均值 ± 标准差	中值	变异系数
设施菜地	7	226.09 ~ 1074.42	596.01 ± 350.23	538.21	0.59
耕地	27	40.68 ~ 1046.65	437.52 ± 282.55	431.37	0.65
牧草地	3	184.88 ~ 640.55	487.04 ± 261.70	635.71	0.54
园地	6	160.64 ~ 772.01	404.99 ± 238.67	321.09	0.59

图 5 为不同种植类型土壤中 OTC、TC、CTC 和 DOC 占 $\sum$TCs 的质量分数. 在设施菜地、耕地、牧草地和园地这 4 种不同种植类型土壤中，主要组成成分均为 CTC，占 $\sum$TCs 平均质量分数分别为 51.72%、73.46%、71.12% 和 69.91%，均超过一半以上，这是由于 CTC 主要用于促进动物生长的饲料中，长时间喂养动物，动物产生的畜禽粪便被施用到土壤中，造成 CTC 的高残留[52]; OTC 与 TC 占 $\sum$TCs 平均质量分数均在 10.00% ~ 30.00% 之间，DOC 仅在设施菜地中检出. 不同种植类型土壤中 CTC、TC、OTC 和 DOC 所占 $\sum$TCs 质量分数均存在一定的差异性，这与粪肥的施用及外源生活中抗生素的排放有一定的关联[50]. 不同作物正常生长所需的养分不同，粪肥的使用量不同，加之不同种植作物对 TCs 的吸收程度不同[53]，导致种植类型对土壤 TCs 的组成特征产生了一定的影响.

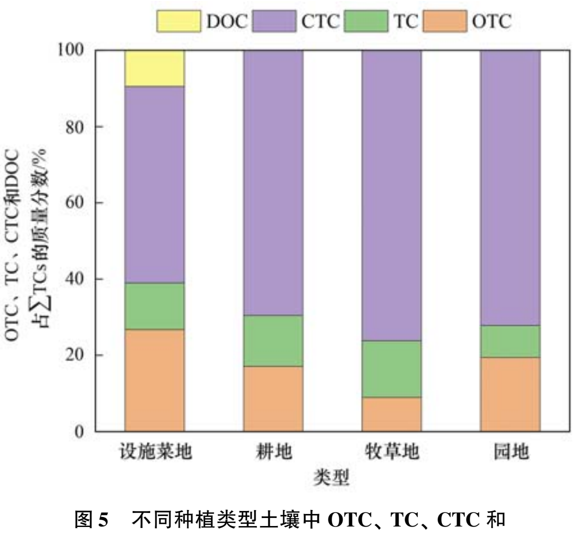

图 5 不同种植类型土壤中 OTC、TC、CTC 和 DOC 占 $\sum$TCs 质量分数

Fig. 5 Mass fraction of OTC, TC, CTC, and DOC accounting for $\sum$TCs in different planting soils in soils

2.4 土壤中 TCs 的风险评价

本研究采取风险商值法评估银川市农田土壤中 OTC、TC、CTC 和 DOC 对生态系统产生的风险. 如图 6 所示，OTC 风险商值范围为 0.00 ~ 0.78，平均值为 0.14，TC 风险值范围为 0.00 ~ 2.73，平均值为 0.69，CTC 风险值范围为 0.02 ~ 0.34，平均值为 0.14，DOC 风险值范围为 0.00 ~ 24.53，平均值为 1.02. 由图 7 可知，其中部分样品的 TC 与 DOC 具有较高的生态风险，由 TC 与 DOC 引起高风险样品比例分别占 23.26%、6.98%；而由 OTC、TC 和 CTC 引起中风险样品的比例占 39.53%、55.81% 和 62.79%；18.61% 样品的 OTC 含量及 37.21% 样品的 CTC 含量处于低风险. 由此可知，银川农田土壤中 TC 对生态系统存在较大的威胁.

尽管 TCs 并不像其他有机污染物(如多环芳烃)具有高风险性[54~56]，但 TCs 残留可促进 TCs 耐药菌及耐药基因的产生. 目前，银川农田土壤已受到 TCs 严重的威胁，应引起有关部门的重视.

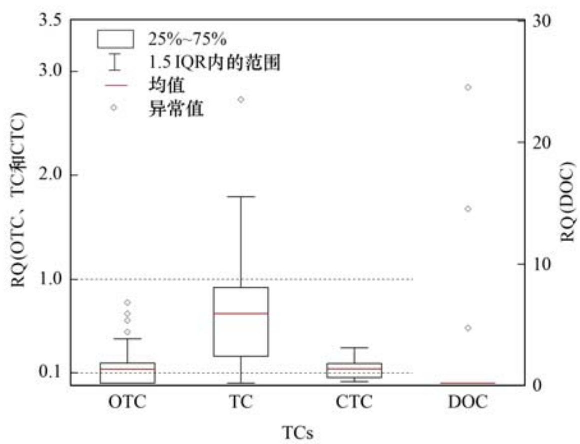

图 6 农田土壤中 TCs 风险评价

Fig. 6 TCs risk assessment of farmland soils

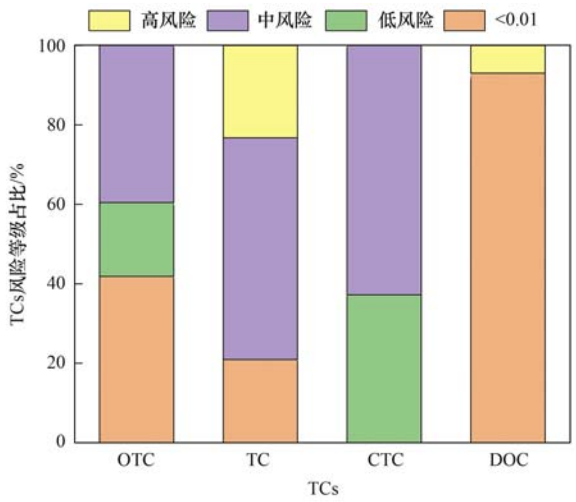

图 7　农田土壤样点 TCs 风险等级所占百分比

Fig. 7　Percentage of TCs risk levels of farmland soils

3　结论

（1）银川市农田土壤样品中均检测出 TCs，CTC 检出率最高，达 100%；其中含量平均值大小为：CTC（311.26 $\mu g\cdot kg^{-1}$）> OTC（84.88 $\mu g\cdot kg^{-1}$）> TC（54.14 $\mu g\cdot kg^{-1}$）> DOC（8.95 $\mu g\cdot kg^{-1}$），CTC 是主要污染物. 与我国其它区域 TCs 含量相比，本研究区农田土壤 TCs 污染程度处于中等水平.

（2）空间克里金插值表明，农田土壤中 $\sum$TCs、OTC、CTC、DOC 空间分布特征均为中部高，四周低，西北部地区 TC 污染较为严重，结合现状分析，TCs 高污染区域主要由粪肥施用量过多引起.

（3）在不同种植类型土壤中，$\sum$TCs 的平均含量为：设施菜地 > 牧草地 > 耕地 > 园地. 且不同种植类型土壤中 OTC、TC、CTC 和 DOC 所占 $\sum$TCs 质量分数均不相同，这与土壤种植类型有一定的关系.

（4）生态风险评价结果表明部分土壤样品 TC 和 DOC 为高风险，占比分别为 23.26% 和 6.98%，OTC、TC 和 CTC 处于中风险区的占比分别为 39.53%、55.81% 和 62.79%，银川农田土壤已受到 TCs 严重的威胁，应引起有关部门的重视.

参考文献：

[1] 曾巧云，丁丹，檀笑. 中国农业土壤中四环素类抗生素污染现状及来源研究进展[J]. 生态环境学报，2018，**27**(9)：1774-1782.
Zeng Q Y, Ding D, Tan X. Pollution status and sources of tetracycline antibiotics in agricultural soil in China: a review[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(9): 1774-1782.

[2] 刘昌孝. 全球关注：重视抗生素发展与耐药风险的对策[J]. 中国抗生素杂志，2019，**44**(1)：1-8.
Liu C X. Global concern: strategies for antibiotic development and risk of resistance[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2019, **44**(1): 1-8.

[3] 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.

[4] Lin H, Chapman S J, Freitag T E, *et al*. Fate of tetracycline and sulfonamide resistance genes in a grassland soil amended with different organic fertilizers[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **170**: 39-46.

[5] 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.
Luo K, Li W H, Zhang H B, *et al*. Pollution characteristics of tetracycline antibiotics in typical protected vegetable organic fertilizer of Nanjing City[J]. Soils, 2014, **46**(2): 330-338.

[6] 李彦文，莫测辉，赵娜，等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究[J]. 环境科学，2009，**30**(6)：1762-1766.
Li Y W, Mo C H, Zhao N, *et al*. Investigation of sulfonamides and tetracyclines antibiotics in soils from various vegetable fields[J]. Environmental Science, 2009, **30**(6): 1762-1766.

[7] 王纪华，韩平，李成. 北京郊区设施菜地重金属和抗生素分布特征及风险评价[A]. 第十四届华北六省(市、区)农学会学术年会论文集[C]. 呼和浩特：内蒙古自治区农学会，2016. 5.

[8] 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, 2006, **152**: 229-237.

[9] 王冲，罗义，毛大庆. 土壤环境中抗生素的来源、转归、生态风险以及消减对策[J]. 环境化学，2014，**33**(1)：19-29.
Wang C, Luo Y, Mao D Q. Sources, fate, ecological risks and mitigation strategies of antibiotics in the soil environment[J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(1): 19-29.

[10] 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.

[11] 彭秋，王卫中，徐卫红. 重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价[J]. 环境科学，2020，**41**(10)：4757-4766.
Peng Q, Wang W Z, Xu W H. Ecological risk assessment of tetracycline antibiotics in livestock manure and vegetable soil of Chongqing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(10): 4757-4766.

[12] 王卫中，迟荪琳，徐卫红. 四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性[J]. 环境科学，2021，**42**(3)：1545-1558.
Wang W Z, Chi S L, Xu W H. Biological effect of tetracycline antibiotics on a soil-lettuce system and its migration degradation characteristics[J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1545-1558.

[13] 陈莉，贾春虹，刘冰洁，等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定土壤中四环素类抗生素及其降解产物[J]. 地学前缘，2019，**26**(6)：1-6.
Chen L, Jia C H, Liu B J, *et al*. Determination of tetracyclines and their degradation products in soil using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Earth Science Frontiers, 2019, **26**(6): 1-6.

[14] 祁为宁. 四环素类抗生素的微生物降解机理[D]. 贵阳：贵州师范大学，2019.
Qi W N. Microbial degradation mechanism of tetracycline

antibiotics[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2019.

[15] 王静松, 姚一凡. 四环素类抗生素在环境中的迁移转化[J]. 山东化工, 2020, **49**(15): 240-241, 247.
Wang J S, Yao Y F. Migration and transformation of tetracycline antibiotics in environment[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, **49**(15): 240-241, 247.

[16] Hamscher G, Sczesny S, Höper 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.

[17] Hamscher G, Pawelzick H T, Höper H, *et al*. Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, **24**(4): 861-868.

[18] Jacobsen A M, Halling-Sørensen B, Ingerslev F, *et al*. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1038**(1-2): 157-170.

[19] Karct A, Balctoğlu 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.

[20] Carlson J C, Mabury S A. Dissipation kinetics and mobility of chlortetracycline, tylosin, and monensin in an agricultural soil in Northumberland County, Ontario, Canada[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, **25**(1): 1-10.

[21] 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.

[22] 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.

[23] 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.

[24] Wang Q Q, Yates S R. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, **56**(5): 1683-1688.

[25] 宁夏回族自治区统计局. 宁夏统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
Ningxia Hui Autonomous Region Bureau of Statistics. Ningxia statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2018.

[26] 王占祥, 郭久久, 穆熙, 等. 宁东基地大气PAHs污染特征及呼吸暴露风险[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(7): 3102-3112.
Wang Z X, Guo J J, Mu X, *et al*. Pollution characteristics and inhalation exposure risk of atmospheric PAHs in Ningdong Base[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(7): 3102-3112.

[27] 田大年, 党丽慧, 丁润梅, 等. 银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 3068-3077.
Tian D N, Dang L H, Ding R M, *et al*. Distribution, sources, and ecological risk assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the surface waters of the Yinchuan Wetlands[J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3068-3077.

[28] 丁润梅, 田大年, 李兆君, 等. 宁东工业园区土壤多环芳烃的污染特征与来源[J]. 环境与健康杂志, 2018, **35**(10): 909-912.
Ding R M, Tian D N, Li Z J, *et al*. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of Ningdong Industrial Park[J]. Journal of Environment and Health, 2018, **35**(10): 909-912.

[29] 李光耀, 金军, 何畅, 等. 黄河表层沉积物中类二英多氯联苯水平分布[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3358-3364.
Li G Y, Jin J, He C, *et al*. Levels and distribution of the dioxin-like polychlorinated biphenyls(PCBs) in the surface sediment of the Yellow River[J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3358-3364.

[30] 梁浩花, 王亚娟, 陶红, 等. 银川市东郊设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(9): 3703-3713.
Liang H H, Wang Y J, Tao H, *et al*. Pollution characteristics of phthalate esters(PAEs) in soils of facility vegetable bases and health risk assessment in eastern suburb of Yinchuan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(9): 3703-3713.

[31] 李玲, 李丰宝, 田雨, 等. 宁夏地表水环境中有机氯农药六六六和滴滴涕的残留现状与健康风险评价[J]. 宁夏医科大学学报, 2014, **36**(5): 539-544.
Li L, Li F B, Tian Y, *et al*. Residue situation and health risk of HCHs and DDTs in surface water of Ningxia[J]. Journal of Ningxia Medical University, 2014, **36**(5): 539-544.

[32] 张小红, 王亚娟, 陶红, 等. 宁夏土壤中PAEs污染特征及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(9): 3930-3941.
Zhang X H, Wang Y J, Tao H, *et al*. Study on pollution characteristics and health risk assessment of phthalates in soil of Ningxia[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(9): 3930-3941.

[33] 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.

[34] Yang L H, Ying G G, Su H C, *et al*. Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, **27**(5): 1201-1208.

[35] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al*. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms[J]. Science of the Total Environment, 2005, **346**(1-3): 87-98.

[36] Park S, Choi K. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems[J]. Ecotoxicology, 2008, **17**(6): 526-538.

[37] Suda T, Hata T, Kawai S, *et al*. Treatment of tetracycline antibiotics by laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole[J]. Bioresource Technology, 2012, **103**(1): 498-501.

[38] Qiao M, Chen W D, Su J Q, *et al*. Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(6): 1047-1052.

[39] 孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 等. 农用地土壤抗生素组成特征与积累规律[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1981-1989.
Kong C C, Zhang S W, Nie C J, *et al*. Composition, characteristics, and accumulation of antibiotics in the soil in

agricultural land[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1981-1989.

[40] 曹梦, 张世文, 聂超甲, 等. 不同利用方式的农用地土壤中抗生素分布特征与驱动力分析[J]. 干旱区资源与环境, 2019, **33**(8): 78-84.
Cao M, Zhang S W, Nie C J, *et al*. Spatial variability and driving force of tetracyclines in agricultural soils under different land use types[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2019, **33**(8): 78-84.

[41] 鲍陈燕, 顾国平, 徐秋桐, 等. 施肥方式对蔬菜地土壤中 8 种抗生素残留的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2014, **31**(4): 313-318.
Bao C Y, Gu G P, Xu Q T, *et al*. Residues of eight antibiotics in vegetable soils affected by fertilization methods[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2014, **31**(4): 313-318.

[42] 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.
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.

[43] 邰义萍, 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.

[44] 邰义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 长期施用粪肥菜地土壤中四环素类抗生素的含量与分布特征[J]. 环境科学, 2001, **32**(4): 1182-1187.
Tai Y P, Mo C H, Li Y W, *et al*. Concentrations and distribution of tetracycline antibiotics in vegetable field soil chronically fertilized with manures[J]. Environmental Science, 2001, **32**(4): 1182-1187.

[45] 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.

[46] 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.
Zhang L H, Wang J J, Ha X J, *et al*. Distribution characteristics of antibiotic resistance genes in vegetable soils in Beijing[J]. Environmental Science, 2016, **37**(11): 4395-4401.

[47] Huang X, Liu C X, Li K, *et al*. Occurrence and distribution of veterinary antibiotics and tetracycline resistance genes in farmland soils around swine feedlots in Fujian Province, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(12): 9066-9074.

[48] 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.

[49] 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 H M, Zhang M K, Gu G P. 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.

[50] 裴浩鹏. 不同土地利用类型土壤抗生素和耐药基因的分布特征及影响因素研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020.
Pei H P. Study on distribution characteristics and influencing factors of antibiotics and antibiotics resistance genes in different land use types[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.

[51] Martínez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments[J]. Science, 2008, **321**(5887): 365-367.

[52] 王冉, 魏瑞成, 刘铁铮, 等. 畜禽排泄物中金霉素残留的测定方法[J]. 江苏农业学报, 2007, **23**(6): 634-637.
Wang R, Wei R C, Liu T Z, *et al*. Determination of chlortetracycline residues in excrement of livestock and poultry by HPLC[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2007, **23**(6): 634-637.

[53] 黄福义, 周曙仡聃, 王佳妮, 等. 不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 2975-2980.
Huang F Y, Zhou S Y D, Wang J N, *et al*. Profiling of antibiotic resistance genes in different croplands[J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 2975-2980.

[54] Blackwell P A, Kay P, Ashauer R, *et al*. Effects of Agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils[J]. Chemosphere, 2009, **75**(1): 13-19.

[55] Agersø Y, Pedersen A G, Aarestrup F M. Identification of Tn5397-like and Tn916-like transposons and diversity of the tetracycline resistance gene *tet*(M) in enterococci from humans, pigs and poultry[J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2006, **57**(5): 832-839.

[56] Man Y B, Kang Y, Wang H S, *et al*. Cancer risk assessments of Hong Kong soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 770-776.

HUANJING KEXUE Vol. 42 No. 10

Environmental Science (monthly) Oct. 15, 2021

CONTENTS