

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



2020

Vol.41 No.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析 方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)

基于在线观测的天津市 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)

2017~2018年北京大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)

北京南部城区 PM_{2.5} 中碳质组分特征 董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)

成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析 冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)

南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源 谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)

2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估 朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)

保定市大气污染变化趋势及特征 苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)

郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势 卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)

郑州市少数民族运动会期间 O₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估 赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)

我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征 柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)

典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响 张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)

不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及其减排分析 张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)

天津市2017年移动源高时空分辨率排放清单 刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)

四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征 徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)

抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选 李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)

宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征 张军, 梁青芳, 高煜 (4504)

潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)

泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析 韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)

长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素 江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)

沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征 王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)

基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估 冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)

降水空间异质性和非点源关键源区识别面积变化的影响 高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)

硅藻群落指示的近50年来大理西湖湖泊生态系统演变规律 张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)

海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征 王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)

内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算 王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)

透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响 姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)

铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)

纳米 Cu⁰@Fe₃O₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制 石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)

紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬煜, 杜尔登, 郑璐 (4626)

污水生物处理工艺低温下微生物种群结构 尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐焱, 杨敏 (4636)

不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析 陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文焯 (4644)

全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析 齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)

不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性 袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)

潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应 吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)

不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征 孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)

酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响 张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)

稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响 陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)

解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氮挥发 杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)

外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响 霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾纭, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)

水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期 邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)

铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价 周艳, 王金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)

浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势 魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)

重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析 王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)

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 彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)

《环境科学》征订启事 (4435) 《环境科学》征稿简则 (4445) 信息 (4606, 4625, 4732)

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

彭秋, 王卫中, 徐卫红*

(西南大学资源与环境学院, 重庆 400715)

摘要: 近年来新型有机污染物抗生素在环境中的残留及对生态环境的风险成为国内外研究的热点. 在畜禽养殖业中四环素类抗生素(tetracycline antibiotics, TCs)使用量最大, 在畜禽粪便中的残留量也最高. 本文采用调查研究结合室内分析, 客观评价了重庆市主要大型养殖场畜禽粪便和主要蔬菜基地菜田土壤中3种农用四环素类抗生素[土霉素(OTC)、四环素(TC)和金霉素(CTC)]可能存在的环境生态风险. 结果表明, 2014年猪粪和鸡粪中的OTC、TC、CTC和TCs总量($\sum TCs$)的平均值分别为13.05、91.81、62.48、167.34 $mg \cdot kg^{-1}$ 和4.25、4.6、28.55、37.40 $mg \cdot kg^{-1}$. 2019年所调查的样品中猪粪和鸡粪中的OTC、TC、CTC和 $\sum TCs$ 平均含量分别为3.39、4.82、5.92、15.95 $mg \cdot kg^{-1}$ 和1.10、1.35、4.22、5.16 $mg \cdot kg^{-1}$, 相比2014年, 2019年重庆市畜禽粪便中TCs含量有大幅度的下降, TCs的检出率也有所降低. 鸡粪中的TCs生态风险较猪粪要低, 2019年畜禽粪便中的TCs生态风险较2014年大幅度降低, 不同抗生素间总体比较, 风险商值以CTC > OTC > TC. 重庆主要蔬菜基地及周边地区菜田土壤中OTC、TC、CTC和 $\sum TCs$ 的平均含量分别为18.92、39.10、21.80和79.81 $\mu g \cdot kg^{-1}$. TCs含量大小顺序为养殖场附近菜田 > 无公害蔬菜基地 > 普通菜田; 在养殖场附近的菜田中, 露地TCs含量普遍高于大棚, 而在无公害蔬菜基地, TCs含量表现为大棚 > 露地. 从菜田TCs的生态风险商值整体上看, 各类种植模式下的HQ均 < 1, 即无高风险. 3种TCs的HQ值以CTC > OTC > TC. 土壤 $\sum TCs$ 含量以叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类, 种植不同类型蔬菜的菜田土壤TCs含量略有差异, 可能跟不同蔬菜栽培模式、畜禽粪便种类及施肥量有关系.

关键词: 畜禽粪便; 菜田土壤; 蔬菜; 四环素类抗生素(TCs); 生态风险商值

中图分类号: X171.5; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4757-10 DOI: 10.13227/j.hjks.202003229

Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing

PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong*

(College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The residue of new organic pollutant antibiotics in the environment and their risks to the ecological environment have become important research issues at home and abroad. China is the largest country of antibiotic production and antibiotic use. Tetracycline antibiotics (TCs) have been used in large quantities, and they also have the highest residue in animal manure. Tetracycline antibiotics in animal manure are easily accumulated in the soil, and disturb the soil microbial community; furthermore, they are absorbed by crops and remain in agricultural products, thereby threatening human health and ecological security. At present, the pollution of antibiotics in animal manure and soil of southwest China has not been reported. An investigation and analysis were conducted to evaluate the environmental ecological risks of three agricultural tetracycline antibiotics [oxytetracycline (OTC), tetracycline (TC), and chlortetracycline (CTC)] in livestock manure of large farms and soil of main vegetable base in chongqing. The results showed that the average contents of OTC, TC, CTC, and TCs ($\sum TCs$) in pig and chicken manure in 2014 was 13.05, 91.81, 62.48, 167.34 $mg \cdot kg^{-1}$, and 4.25, 4.60, 28.55, 37.40 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively. The average contents of OTC, TC, CTC, and $\sum TCs$ in pig and chicken manure in 2019 were 3.39, 4.82, 5.92, 15.95 $mg \cdot kg^{-1}$, and 1.10, 1.35, 4.22, 5.16 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively. The content of TCs in livestock and poultry manure of Chongqing in 2019 decreased significantly as compared to that in 2014. The ecological risk of TCs in chicken manure was lower than that in pig manure, and the ecological risk of TCs in livestock manure in 2019 was significantly lower than that in 2014. Moreover, the risk quotient was in the order of CTC > OTC > TC. The average contents of OTC, TC, CTC, and $\sum TCs$ in the soil of the main vegetable bases and surrounding areas in Chongqing were 18.92, 39.10, 21.80, and 79.81 $\mu g \cdot kg^{-1}$, respectively. The content of TCs was in the order of vegetable field near the farm > pollution-free vegetable base > common vegetable field. In the vegetable field near the farm, the content of TCs in open vegetable field was generally higher than that in greenhouse field.

收稿日期: 2020-03-23; 修订日期: 2020-04-05

基金项目: 农业部现代农业产业技术体系建设专项(CARS-23); 国家科技支撑计划项目(2007BAD87B10); 国家重点研发计划项目(2018YFD0201200)

作者简介: 彭秋(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为植物营养与环境生态, E-mail: 970273474@qq.com

* 通信作者, E-mail: xuwei_hong@163.com

In contrast, in the pollution-free vegetable base, the content of TCs in the greenhouse field was higher than that in the pen field. The ecological risk quotients (HQ values) of TCs in the vegetable field were lower than 1 under various planting modes. The HQ values of the three TCs were in the order of CTC > OTC > TC. The content of \sum TCs in soil was in the order of leaves > melons > solanoids > legumes. The difference in contents of soil TCs was found in different vegetable fields with different vegetable types, and it may be related to the different vegetable cultivation patterns, type, and amount of livestock manure.

Key words: livestock manure; vegetable soil; vegetables; tetracycline antibiotics (TCs); ecological risk quotient

我国是抗生素生产和消耗最大的国家^[1]. 抗生素被广泛应用于畜禽养殖业^[2]. 据统计,我国养殖业中消耗的抗生素达 8.4 万 t,占抗生素总消耗量的 52%,尽管世界上不少国家对抗生素的使用进行了限制,但实际上全球养殖业抗生素滥用现象仍然较为普遍. 抗生素在动物体内不能完全被吸收,大约 40%~90% 以母体或代谢物的形式随粪尿排出体外,导致畜禽粪便中抗生素残留达到较高水平^[3]. 在 Zhang 等^[4]调查的 36 种主要的抗生素中,我国经人体和动物代谢后排泄到环境中的量为 5.4 万 t·a⁻¹,其中动物占比 84.0% (猪占 44.4%,鸡占 18.8%). 连续、大量地抗生素通过粪肥进入土壤和水体环境并不断积累,造成了农田土壤和水体的抗生素污染^[1,5].

四环素类药物因其廉价高效和广谱的优势,在畜禽饲养业使用量最大,在畜禽粪便中的残留也最高^[2]. 我国每年消耗的四环素类抗生素(tetracycline antibiotics, TCs)为 6 950 t,其中土霉素 1 360 t,四环素 1 450 t,金霉素 262 t,这些四环素类抗生素主要用于畜禽养殖中,其中养猪消耗 3 300 t,养鸡消耗 1 130 t,分别占总消耗量的 44.5% 和 16.3%^[4]. 四环素类抗生素的固-液吸附分配系数(K_d 值)相对其它种类抗生素更高,在土壤中更容易吸附累积^[6]. 残留在土壤中的四环素类抗生素一方面扰乱土壤微生物群落,导致抗性基因传播^[7],同时会被蔬菜作物吸收,在农产品中残留,进而威胁人体健康与生态安全^[1,8].

我国蔬菜种植面积约 20 万 km² (3 亿亩),蔬菜年产量 7.9 亿 t,接近全世界的 1/2^[9]. 在蔬菜生产中,粪便作为有机肥的施入量大且大多不经过无害化处理,是菜田抗生素的主要来源,也导致菜田土壤抗生素污染尤为严重^[1,8]. 菜田土壤抗生素污染是农业面源污染研究的重要课题,调查土壤及施用的有机肥(主要是畜禽粪便)中的抗生素残留,对认识抗生素污染现状和进行环境风险评估非常必要. 目前有关我国土壤抗生素残留的资料多见于东部沿海省份^[10-12]. 我国西南地区每年消耗四环素类抗生素 1 880 t^[4],有关该区域畜禽粪便和土壤中抗生素污染调查却鲜见报道. 本文通过调查重庆地区大型养殖场畜禽粪便及主要蔬菜基地土壤中四环素类抗生

素残留含量,客观评价重庆地区畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素可能的环境生态风险,以期为畜禽粪便合理利用及蔬菜的安全生产提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 调查区域概况

重庆市城区 29°35'N、106°33'E,属于亚热带季风性湿润气候,幅员面积 8.24 万 km²,常住人口 3 048.43 万人(2016 年),包括 38 个区县(26 区、8 县和 4 自治县). 据统计,重庆 2018 年出栏肉猪 1 758 万头,产值 244 亿元;出栏家禽 2.1 亿只,产值 176 亿元^[13]. 畜禽养殖业较为密集的区域为城市发展新区和部分都市功能扩展区,下辖:合川、长寿、璧山、铜梁、潼南、荣昌、江津、綦江、南川、大足、永川、涪陵、北碚和渝北等区.

1.2 采样时间、地点与方法

采样分别于 2014 年 9 月下旬和 2019 年 4~5 月,其中 2014 年采集了有代表性的 14 家养猪场和 12 家养鸡场的畜禽粪便样品,2019 年采集了 31 家养猪场和 24 家养鸡场的畜禽粪便样品,104 个菜田土壤样品,其中养殖场附近菜田 43 个样品,5 个无公害蔬菜基地 42 个样品,普通菜田 19 个样品.

猪粪样品采自养猪场粪便堆放处,鸡粪样品采自鸡舍内,随机多点取样,保留约 500 g 左右置入洁净的塑料样品盒,放入装有冰盒的采样箱带回实验室,样品采集具体方法按照《GB/T 25169-2010 畜禽粪便监测技术规范》操作. 土壤样品采用 5 点混合采样法采集菜田表层土壤(0~15 cm),四分法留取 500 g 左右放入样品盒. 使用 Magellan Triton GPS 手持机(E300)记录采样点的坐标信息,采用 ArcGIS 10.3.1 绘制采样点分布示意,猪粪和鸡粪采样点见图 1,土壤样品采样点见图 2.

5 个无公害蔬菜基地详细信息如下.

重庆市璧山区七塘蔬菜基地, 29.78°N, 106.29°E. 属于中亚热带湿润季风气候,年平均气温 18℃左右,年降雨量 1 000 mm 左右,年平均日照时数 1 051.0 h; 土壤为紫色土. 栽培模式为抱子芥菜、四季豆、菊花菜、青豆和辣椒等蔬菜产品轮作.

重庆市璧山区八塘蔬菜基地, 29.84°N,

106.30°E. 属于中亚热带湿润季风气候, 年平均气温 18℃左右, 年降雨量 1 000 mm 左右, 年平均日照时数 1 051.0 h. 土壤为紫色土. 栽培模式为小胡萝卜、卷心菜、绿叶菜、秋葵和葱等蔬菜产品轮作.

重庆市潼南区桂林蔬菜基地, 30.24°N, 105.81°E. 属亚热带湿润季风气候, 年平均气温 17.9℃, 无霜期长, 年平均霜期仅 5.5 d. 年均降雨量为 990 mm 左右, 年平均日照时数为 1 228.4 h. 土壤为沙壤土. 栽培模式为辣椒、番茄、冬瓜、苦瓜、黄瓜和萝卜等蔬菜产品轮作.

重庆市铜梁区平滩镇蔬菜基地, 29.84°N, 105.88°E. 属亚热带季风性湿润气候, 年平均气温 18.0℃左右, 年均无霜期 325 d, 年均降雨量 1 000 mm 左右, 年平均日照 1 090.0 h, 土壤类型为紫色土. 栽培模式为番茄、苦瓜、莴苣和油麦菜等蔬菜产品轮作.

重庆市合川区肖家镇蔬菜基地, 30.16°N, 106.28°E. 属亚热带季风性气候, 年平均气温 18.4℃左右, 年平均降雨量 1 552.7 mm, 年日照时间 1 342.6 h, 土壤类型为紫色土. 栽培模式为茄子、苦瓜、甘蓝和萝卜等蔬菜产品轮作.

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理

样品在 -20℃ 下冷冻 3 d, 使用冷冻干燥机冻干, 研磨过 1 mm 筛, 置于 -20℃ 下低温保存备测.

土壤样品提取: 准确称取 2.000 0 g 土壤样品放入 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 提取液, 漩涡振荡混匀 1 min, 超声 10 min, 然后在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 收集上清液; 再分别用 8 mL 和 6 mL 重复提取两次, 合并 3 次提取的上清液, 然后于 40℃ 旋转蒸发至体积浓缩为 12 mL 左右. 固相萃取: SPE 小柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化, 提取液以 1 mL·min⁻¹ 的流速全部通过小柱, 然后分别用 5 mL 超纯水和 5 mL 5% 的甲醇溶液淋洗小柱, 真空抽干 20 min, 以 5 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的草酸甲醇溶液洗脱小柱, 收集洗脱液, 在 40℃ 下氮吹至近干, 用甲醇定容至 1 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 存于自动进样瓶中.

粪便样品提取: 准确称取 1.000 0 g 猪粪/鸡粪样品于 50 mL 离心管中, 加入提取液提取(过程同土壤样品), 合并后的提取液加入 5 mL 正己烷除脂, 然后于 40℃ 旋转蒸发至体积浓缩为 12 mL 左右. SPE 小柱和 SAX 小柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化, 提取液以 1 mL·min⁻¹ 的流速全部通过小柱, 其余样品处理过程和土壤样品处理过程相同.

前处理方法主要参考 Jacobsen 等的方法^[14] 并进行了优化. 粪便样品采用高效液相色谱仪

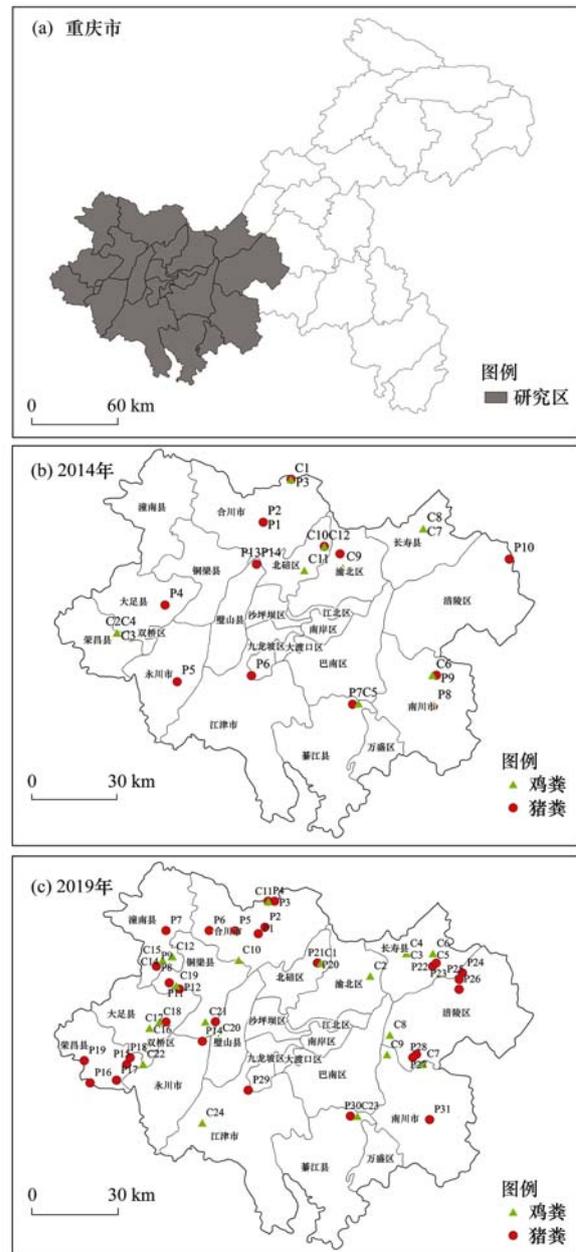


图 1 猪粪和鸡粪采样点分布示意

Fig. 1 Schematic diagram of pig manure and chicken manure sampling location

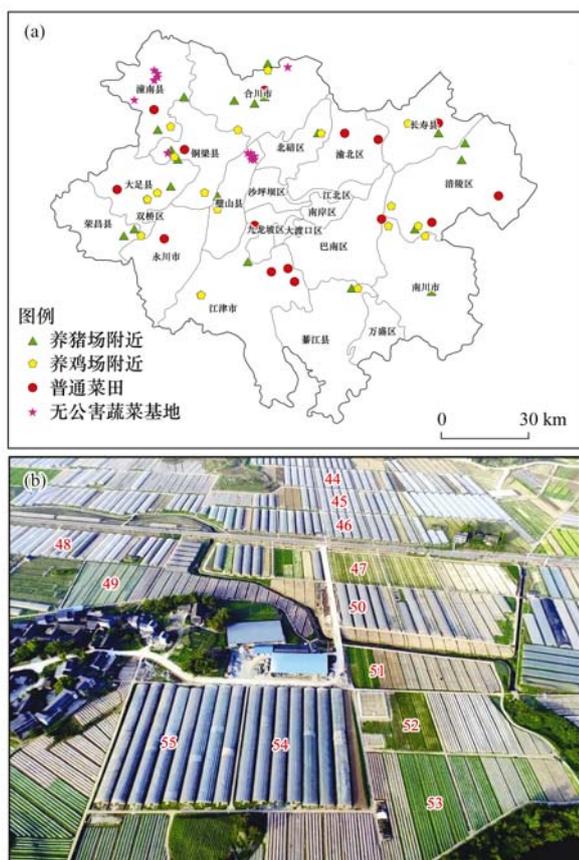
(HPLC)测定, 土壤样品采用液相色谱串联质谱仪(LC-MS/MS)测定.

1.3.2 液相(HPLC)条件

HPLC 分析条件: 设置柱温 25℃; 进样量 10 μL; 检测波长 355 nm; 以 0.01 mol·L⁻¹ 草酸溶液为水相(A相), 乙腈: 甲醇 = 2: 1 的混合液为有机相(B相), 流动相比比例为 76: 24 (体积比) 等度洗脱 25 min, 流速为 1 mL·min⁻¹.

1.3.3 超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)测定条件

HPLC 测定条件: 色谱柱为 ZORBAX SB-C18 (1.8 μm, 2.1 × 100 mm, Agilent, America); 柱温



(a) 研究区土壤采样点分布, (b) 其中的一个无公害蔬菜基地的采样点分布

图2 土壤采样点分布示意

Fig. 2 Schematic diagram of soil sampling location

表1 3种TCs在土壤、猪粪和鸡粪中的定量限和回收率

Table 1 Recovery and quantity limits of TCs in soil, swine, and chicken manure

TCs	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			回收率/%		
	土壤	猪粪	鸡粪	猪粪	鸡粪	土壤
OTC	0.3	31.3	31.3	80.2 ± 6.7	71.6 ± 9.6	82.1 ± 6.5
TC	0.3	49.5	49.5	71.2 ± 11.2	77.4 ± 8.9	77.1 ± 4.4
CTC	0.5	98.7	98.7	68.5 ± 9.7	64.9 ± 7.8	72.1 ± 8.5

度(predicted environmental concentrations, PECs)通过公式(2)计算^[16,17]. 土壤环境中的抗生素预测无影响浓度(predicted no-effect concentrations, PNECs)根据公式(3)计算^[18].

$$\text{HQ} = \text{PECs}/\text{PNESs} \quad (1)$$

$$\text{PECs} = (C_m \times M)/(100D + M) \quad (2)$$

$$\text{PNECs} = \text{TOXs}/\text{AF} \quad (3)$$

式中, C_m 代表畜禽粪便中抗生素的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); M 代表畜禽粪便的施入量($\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$), 本研究取常规施用量猪粪 $22.5 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$, 鸡粪 $15 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$; D 代表土壤质量($\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$), 通常用单位面积(1 hm^2)耕层土壤($0 \sim 20 \text{ cm}$)的质量, 这里按土壤容重平均值 $1500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 计算^[19], AF 为评价因子.

TOX 为抗生素对环境中的生物毒性值, 用中位

40°C , 流速为 $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 $2 \mu\text{L}$, 流动相 A 为水相(含 0.3% 甲酸的水溶液); 流动相: 含 0.3% 甲酸的水溶液(A相)和含 0.3% 甲酸的乙腈溶液(B相), 梯度洗脱程序为: $1 \sim 3 \text{ min}$ $15\% \sim 40\%$ B相; $3 \sim 4 \text{ min}$, $40\% \sim 95\%$ B相; $4 \sim 5 \text{ min}$ 95% B相; $5 \sim 5.1 \text{ min}$, 15% B相; $5.1 \sim 8 \text{ min}$, 15% B相.

质谱条件: 离子源为电喷雾离子源(ESI); 离子源温度为 120°C ; 扫描方式为正离子扫描; 监测模式为多反应监测模式(MRM); 干燥气为 N_2 ; 干燥气温度为 400°C ; 干燥气流速: $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 雾化器压力: 30 psi ; 毛细管电脉压: 4500 V . TC、OTC 和 CTC 的母离子(质核比 m/z) 分别为 445.10 、 461.15 和 479.5 , 子离子(质核比 m/z) 分别为 $410.05/426.97$ 、 $426.10/442.93$ 和 $444.15/153.76$, 锥孔电压分别为 33 、 35 和 35 V , 碰撞能分别为 18 、 17 和 20 V .

1.3.4 质量控制

用 TCs 混合标准工作液配制系列浓度梯度的混合液做标准曲线, 用内标法测定量限, 用外标法测回收率, 定量限和回收率结果如表 1.

1.3.5 抗生素生态风险与健康风险评估方法

土壤中抗生素的生态风险评估常用风险系数(hazard quotient, HQ)来表示^[15], 见公式(1). 畜禽粪便的风险系数可以通过畜禽粪便施入土壤后土壤抗生素的含量来评估, 土壤中抗生素的预测环境浓

有效剂量(median effective concentration, EC_{50})表示. 目前对抗生素的 EC_{50} 以其所参考的毒理学测试物种而异, 大体可以分为 3 种类型: ①以环境敏感生物蓝细菌和铜绿微囊藻作为环境敏感生物, 敏感物种的抗生素毒理学数据可以通过 USEPA ECOTOS 数据库(<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>) 查询^[20], 土壤中的抗生素浓度或预测浓度值除以抗生素的水土分配系数(K_d)所得到的环境抗生素预测浓度^[21,22], 查询和计算出的毒理学数据见表 2; ②直接以抗生素对土壤的微生物的 EC_{50} 值(见表 2)作为评估标准, 该值可以从文献[23]中查到; ③以生长在土壤上单作物作为敏感物种, 如 Jin 等^[24] 和 Zhang 等^[25] 采用抗生素对大白菜根伸长的抑制 EC_{50} 值作为风险评估的标准.

$$\begin{aligned} \text{PNEC}_{\text{soil}} &= \text{PNEC}_{\text{water}} \times K_d \\ &= (\text{EC}_{50}/\text{AF}) \times K_d \end{aligned} \quad (4)$$

3 种评估方法各有优劣,以蓝细菌作为环境敏感生物的优点是蓝细菌的毒理学数据比较可靠,缺陷是该方法需要通过复杂的计算,因而难免会出现较大的

误差;以土壤微生物作为敏感生物的方法比较直接,但土壤微生物容易产生抗性,因而其 EC_{50} 值易发生变化;以蔬菜的 EC_{50} 值作为评估标准有利于计算有机肥带来的抗生素对蔬菜生长及产量的影响,但由于蔬菜的 EC_{50} 值往往较高,因而容易低估抗生素的风险。

表 2 四环素类抗生素 (TCs) 生态风险参数

Table 2 Ecological risk parameters for tetracycline antibiotics (TCs)

化合物	物种	EC_{50} / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	评价因子 (AF)	$\text{PNEC}_{\text{water}}$ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	K_d	$\text{PNEC}_{\text{soil}}$ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	文献
OTC	蓝细菌 (Cyanobacteria)	207	1 000	0.21	1 093.1	226.3	[20]
TC		90	1 000	0.09	6 309.6	567.9	[21]
CTC		50	1 000	0.05	4 570.9	228.6	[22]
OTC	土壤微生物	50 000	1 000			50.0	
TC		270 000	1 000			270.0	[23,26]
CTC		53 000	1 000			53.0	
OTC	大白菜 (<i>Brassica chinensis</i> L.)	32 726	1 000			327.0	
TC		84 832	1 000			848.0	[24,25]
CTC		16 083	1 000			161.0	

1.4 图形制作与数据处理

采用 ArcGIS 10.3.1 绘制采样点分布示意图,采用 SPSS23.0 对数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 重庆地区畜禽粪便中 TCs 含量变化特征

3 种四环素类抗生素在猪粪和鸡粪中的含量变化特征及检出率如表 3 所示。2014 年在所调查的重庆市 14 个养猪场和 12 个养鸡场的畜禽粪便中,TC 检出率达到 100%,其次是 CTC 和 OTC,在猪粪和鸡粪样品中的检出率分别为 85.7%、85.7% 和 91.7%、58.3%,总体检出率(3 种 TCs 检出率的平均值):猪粪(90.5%) > 鸡粪(83.3%)。从含量来看,OTC、TC 和 CTC 在猪粪中的最低含量为低于检测限(ND) ~ 1.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高值分别为 53.71、427.39 和 493.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值分别为 13.1、91.8 和 62.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在鸡粪中的最低含量为低于检测限(ND) ~ 0.12 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高值分别为 23.0、23.0 和 163.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 4.3、4.6 和 28.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;猪粪的 TCs 总含量平均值为 167.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,鸡粪的 TCs 总含量平均值为 37.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,猪粪是鸡粪的 4.5 倍。残留量最高的样品来自于綦江区的一家母猪养殖场,OTC、TC 和 CTC 残留分别高达 10.92、313.39 和 493.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,残留量最低的样品是长寿区一家大型养鸡场(存栏量约 20 万只)发酵处理过的鸡粪,OTC、TC 和 CTC 残留量分别为 ND、0.68 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND。总体来看,3 种 TCs 的污染程度猪粪 > 鸡粪,猪粪中 TC > CTC > OTC,鸡粪中 CTC > TC > OTC。

2019 年所调查的 31 份猪粪样品和 24 份鸡粪

样品中,TCs 总检出率较 2014 年略有降低,分别为 82.8% 和 77.8%,其中 OTC 的检出率分别为 83.9% 和 79.2%,TC 的检出率分别为 83.9% 和 83.3%,CTC 的检出率分别为 80.6% 和 70.8%,各类四环素类抗生素在猪粪中的检出率均高于鸡粪。粪便中的 TCs 含量均较 2014 年有大幅度地下降,其中猪粪中的 OTC、TC、CTC 和 \sum TCs 平均值分别为 3.39、4.82、5.92 和 15.95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最小值均低于检出限,最大值分别为 11.59、53.14、23.06 和 71.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;鸡粪中的 OTC、TC、CTC 和 \sum TCs 平均值分别为 1.10、1.35、4.22 和 5.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最小值均低于检出限,最大值分别为 9.17、11.21、5.90 和 18.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。3 种 TCs 的污染程度猪粪 > 鸡粪,CTC > TC > OTC。

2019 年猪粪和鸡粪中的四环素类抗生素含量及检出率均较 2014 年有大幅度地下降,猪粪中 OTC、TC、CTC 和 \sum TCs 含量分别降低了 74%、94.75 和 90.5%。

2.2 重庆地区畜禽粪便中 TCs 风险评估

计算得到的猪粪、鸡粪中 TCs 的 PNECs 值和 HQ 值列入表 4。在所调查的畜禽粪便样品中,2014 年猪粪样品中的 OTC、TC 和 CTC 预测环境浓度分别高达 97.15、683.45 和 465.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,鸡粪样品 3 种 TCs 浓度分别为 21.14、22.89 和 142.04 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,而到了 2019 年,猪粪样品分别降低到 7.86、14.13 和 19.84 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,鸡粪样品分别降低到了 6.40、5.04 和 4.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总体上猪粪 TCs 的 PNECs 仍高于鸡粪。

根据 HQ 值的大小可以将风险系数分为 3 类,

表 3 猪粪、鸡粪中 TCs 残留情况¹⁾

Table 3 Tetracyclines residues in swine and chicken manure

采样年份	TCs	猪粪				鸡粪			
		样本数 /个	检出率 /%	范围值 /mg·kg ⁻¹	平均值 /mg·kg ⁻¹	样品数 /个	检出率 /%	范围值 /mg·kg ⁻¹	平均值 /mg·kg ⁻¹
2014	OTC	14	85.7	ND ~ 53.7	13.1	12	58.3	ND ~ 23.0	4.3
	TC	14	100.0	1.04 ~ 427.4	91.8	12	100.0	0.12 ~ 23.0	4.6
	CTC	14	85.7	ND ~ 493.3	62.5	12	91.7	ND ~ 163.8	28.6
	∑ TCs	14	90.5	1.04 ~ 817.6	167.3	12	83.3	0.22 ~ 168.6	37.4
2019	OTC	31	83.9	ND ~ 11.6	3.4	24	79.2	ND ~ 9.2	1.1
	TC	31	83.9	ND ~ 53.1	4.8	24	83.3	ND ~ 11.2	1.4
	CTC	31	80.6	ND ~ 23.1	5.9	24	70.8	ND ~ 5.9	4.2
	∑ TCs	31	82.8	ND ~ 71.9	16.0	24	77.8	0.11 ~ 18.1	5.2

1) ND 表示未检出,按 0 计算平均值

表 4 猪粪和鸡粪中 TCs 的风险评估

Table 4 Risk assessment of TCs in pig manure and chicken manure

采样年份	粪便种类	TCs 种类	PNECs /mg·kg ⁻¹	HQ 值		
				蓝细菌	土壤微生物	大白菜
2014	猪粪	OTC	0.097	1.943	0.429	0.297
		TC	0.683	2.531	1.204	0.806
		CTC	0.465	8.776	2.035	2.889
	鸡粪	OTC	0.021	0.423	0.093	0.065
		TC	0.023	0.085	0.040	0.027
		CTC	0.142	2.680	0.621	0.882
2019	猪粪	OTC	0.008	0.156	0.034	0.024
		TC	0.014	0.051	0.024	0.016
		CTC	0.020	0.380	0.088	0.125
	鸡粪	OTC	0.006	0.129	0.028	0.020
		TC	0.005	0.019	0.009	0.006
		CTC	0.004	0.077	0.018	0.025

即 $HQ > 1$ 属于高风险, $1 \geq HQ > 0.1$ 属于中等风险, $HQ \leq 0.1$ 属于低风险^[27]. 以蓝细菌为环境敏感生物评估畜禽粪便的生态风险商时, 2014 年猪粪中 OTC、TC 和 CTC 的高风险比例分别为 50%、43% 和 43%, 中等风险比例分别为 21%、43% 和 36%, 低风险比例分别为 29%、14% 和 21%; 鸡粪中 OTC、TC 和 CTC 的高风险比例分别为 25%、0 和 50%, 中等风险比例分别为 17%、33% 和 36%, 低风险的比例分别为 58%、83% 和 17%; 2019 年猪粪中 OTC、TC 和 CTC 的高风险比例为 0、0 和 7%, 中等风险的比例分别为 53%、13% 和 70%, 低风险比例分别为 47%、87% 和 23%; 鸡粪中 OTC、TC 和 CTC 的高风险比例均为 0, 中等风险的比例分别为 50%、4% 和 29%, 低风险的比例分别为 50%、96% 和 71%. 由于蓝细菌对 TCs 的生物毒性更加敏感, 其次为土壤微生物, 大白菜最不敏感, 所以 3 种评估方法得到的 HQ 值分别为: 蓝细菌 > 土壤微生物 > 大白菜, 综合比较, 鸡粪中的 TCs 生态风险较猪粪要低, 2019 年畜禽粪便中的 TCs 生态风险较 2014 年大幅度降低, 不同抗生素间总体比较, 风险值: CTC > OTC > TC.

2.3 重庆地区菜田土壤中 TCs 含量特征

重庆地区菜田土壤中 TCs 的含量特征见表 5. 在调查的 104 块菜田中, 土壤中 OTC、TC、CTC 和 ∑ TCs 的平均含量分别为 18.92、39.10、21.80 和 79.81 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同类型的菜田中, TCs 含量表现为: 养殖场附近菜田 > 无公害蔬菜基地 > 普通菜田; 在养殖场附近的菜田中, 露地普遍 TCs 含量高于大棚, 而在无公害蔬菜基地, TCs 含量普遍表现为大棚 > 露地, 普通菜田中 TCs 含量表现各不相同.

按照不同类别蔬菜来划分菜田种类得到的结果如表 6 所示. 本次调查中叶菜类有莴苣、牛皮菜、木耳菜、甘蓝、空心菜和苕尖这 6 种蔬菜, 茄果类包括番茄、辣椒、茄子和秋葵 4 种蔬菜, 瓜类蔬菜包括丝瓜、南瓜、黄瓜、苦瓜、冬瓜和西葫芦这 6 种蔬菜, 豆类蔬菜只有豇豆 1 种. 4 类蔬菜菜田土壤中的 TCs 含量比较可知, OTC 含量: 瓜类 > 豆类 ≈ 叶菜类 ≈ 茄果类, TC 含量: 叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类, CTC 含量: 叶菜类 > 瓜类 ≈ 茄果类 > 豆类, TCs 总含量: 叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类, 种植不同类型蔬菜的菜田 TCs 略微有所差异, 可能跟不同蔬菜的施

表 5 土壤中 TCs 残留情况

Table 5 Residues of Tetracyclines in soil

TCs 种类	菜田类型	种植方式	样本数 /个	范围值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	检出率/%	总平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
OTC	养殖场附近	大棚	16	0.98 ~ 55.1	18.9	19.1	100.0	18.9
		露地	27	0 ~ 121.2	19.8	25.6	92.6	
	无公害基地	大棚	19	1.69 ~ 39.7	17.0	9.8	100.0	
		露地	23	0.74 ~ 23.5	8.7	6.1	100.0	
	普通菜田	大棚	9	0 ~ 22.2	4.2	7.2	44.4	
		露地	10	0 ~ 6.0	2.9	2.3	80.0	
TC	养殖场附近	大棚	16	0 ~ 109.2	39.1	34.2	94.1	39.1
		露地	27	0 ~ 507.2	49.3	96.1	96.4	
	无公害基地	大棚	19	0.89 ~ 68.6	25.7	15.5	100.0	
		露地	23	0.69 ~ 54.6	17.9	14.3	100.0	
	普通菜田	大棚	9	0 ~ 29.3	12.7	10.0	77.8	
		露地	10	17.36 ~ 17.4	3.7	5.6	80.0	
CTC	养殖场附近	大棚	16	2.39 ~ 64.3	21.8	18.8	100.0	21.8
		露地	27	0.98 ~ 160.3	34.9	33.4	100.0	
	无公害基地	大棚	19	1.68 ~ 62.1	23.5	14.3	100.0	
		露地	23	0 ~ 55.2	14.9	13.3	82.6	
	普通菜田	大棚	9	0 ~ 25.5	7.6	9.0	77.8	
		露地	10	0 ~ 45.5	8.1	13.8	70.0	
\sum TCs	养殖场附近	大棚	16	24.05 ~ 170.1	79.8	49.1	100.0	79.8
		露地	27	9.24 ~ 677.7	104.0	127.7	100.0	
	无公害基地	大棚	19	14.26 ~ 130.4	66.2	25.3	100.0	
		露地	23	7.82 ~ 97.0	41.4	26.2	100.0	
	普通菜田	大棚	9	0 ~ 68.0	24.5	20.5	77.8	
		露地	10	1.39 ~ 49.2	14.8	15.5	100.0	

表 6 不同种植蔬菜类别土壤中 TCs 残留情况

Table 6 Residue of TCs in soil of different vegetable classes

TCs 种类	种植蔬菜类别	样本数 /个	范围值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率 /%	总平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
OTC	叶菜类	34	ND ~ 53.1	12.2	13.8	91.2	13.7
	茄果类	33	ND ~ 55.2	11.9	14.3	84.8	
	瓜类	24	ND ~ 121.2	18.6	24.0	95.8	
	豆类	13	0.97 ~ 55.1	13.0	15.2	100.0	
TC	叶菜类	34	ND ~ 507.2	43.0	86.6	94.1	28.9
	茄果类	33	ND ~ 125.5	22.1	25.9	93.9	
	瓜类	24	0.98 ~ 68.6	26.1	19.2	100.0	
	豆类	13	ND ~ 59.6	14.7	16.9	84.6	
CTC	叶菜类	34	ND ~ 160.3	22.2	29.0	88.2	21.4
	茄果类	33	ND ~ 80.1	20.07	20.3	93.9	
	瓜类	24	ND ~ 77.6	23.1	21.4	91.7	
	豆类	13	ND ~ 45.5	20.0	12.9	92.3	
\sum TCs	叶菜类	34	ND ~ 677.7	77.4	114.1	97.1	64.1
	茄果类	33	ND ~ 205.4	54.1	45.0	97.0	
	瓜类	24	ND ~ 254.5	67.8	55.3	100.0	
	豆类	13	ND ~ 106.1	47.7	31.1	100.0	

肥种类及施肥量有关系。

2.4 重庆地区菜田土壤中 TCs 风险评估

根据公式(1)计算得到不同类型菜田 TCs 的生态风险值(HQ)如表 7 所示. 整体上看, 各类种植方式下的 HQ 均 < 1 , 其中 $\text{CTC} > \text{OTC} > \text{TC}$. 其中 OTC、TC 和 CTC 的 HQ 均以养殖场附近的露地种植模式最高, 其次为养殖场附近的大棚模式, 无公害蔬菜基

地和普通菜田均较低, 其中无公害蔬菜基地各种 TC 的 HQ 均低于 0.1; 普通菜田在大棚种植模式下 TC 的 HQ 及两种种植模式下的 CTC 的 HQ 均 > 0.1 而 < 1 , 其它均低于 0.1.

不同种类蔬菜的菜田土壤 TCs 的 HQ 值如表 8 所示. 各类蔬菜的菜田 TCs 的 HQ 值均没有显著性差异.

表 7 不同类型菜田 TCs 生态风险值

Table 7 Hazard quotient values of TCs for different types of vegetable fields

TCs 种类	种植模式	菜田类型	HQ 值		
			蓝细菌	土壤微生物	大白菜
OTC	大棚	养殖场附近	0.084 ± 0.084	0.378 ± 0.382	0.058 ± 0.058
		无公害基地	0.075 ± 0.043	0.34 ± 0.195	0.052 ± 0.030
		普通菜田	0.021 ± 0.033	0.094 ± 0.151	0.014 ± 0.023
	露地	养殖场附近	0.087 ± 0.113	0.395 ± 0.512	0.06 ± 0.078
		无公害基地	0.038 ± 0.027	0.173 ± 0.122	0.026 ± 0.019
		普通菜田	0.013 ± 0.010	0.059 ± 0.045	0.009 ± 0.007
TC	大棚	养殖场附近	0.069 ± 0.060	0.145 ± 0.127	0.046 ± 0.040
		无公害基地	0.045 ± 0.027	0.095 ± 0.058	0.03 ± 0.018
		普通菜田	0.025 ± 0.017	0.053 ± 0.035	0.017 ± 0.011
	露地	养殖场附近	0.087 ± 0.169	0.183 ± 0.356	0.058 ± 0.113
		无公害基地	0.032 ± 0.025	0.066 ± 0.053	0.021 ± 0.017
		普通菜田	0.007 ± 0.010	0.014 ± 0.021	0.004 ± 0.007
CTC	大棚	养殖场附近	0.095 ± 0.082	0.411 ± 0.354	0.135 ± 0.117
		无公害基地	0.103 ± 0.062	0.443 ± 0.269	0.146 ± 0.089
		普通菜田	0.037 ± 0.040	0.162 ± 0.171	0.053 ± 0.056
	露地	养殖场附近	0.153 ± 0.146	0.659 ± 0.631	0.217 ± 0.208
		无公害基地	0.065 ± 0.058	0.28 ± 0.250	0.092 ± 0.082
		普通菜田	0.036 ± 0.060	0.153 ± 0.260	0.05 ± 0.086

表 8 种植不同类蔬菜菜田土壤 TCs 生态风险

Table 8 Hazard quotient values of TCs in different vegetable fields

蔬菜类别	TCs 种类	HQ 值		
		蓝细菌	土壤微生物	大白菜
叶菜类	OTC	0.054 ± 0.061	0.245 ± 0.276	0.037 ± 0.042
	TC	0.076 ± 0.153	0.159 ± 0.321	0.051 ± 0.102
	CTC	0.097 ± 0.127	0.418 ± 0.548	0.138 ± 0.180
茄果类	OTC	0.053 ± 0.063	0.238 ± 0.287	0.036 ± 0.044
	TC	0.039 ± 0.046	0.082 ± 0.096	0.026 ± 0.030
	CTC	0.088 ± 0.089	0.379 ± 0.383	0.125 ± 0.126
瓜类	OTC	0.082 ± 0.106	0.373 ± 0.481	0.057 ± 0.074
	TC	0.046 ± 0.034	0.097 ± 0.071	0.031 ± 0.023
	CTC	0.101 ± 0.094	0.435 ± 0.404	0.143 ± 0.133
豆类	OTC	0.057 ± 0.067	0.259 ± 0.305	0.04 ± 0.047
	TC	0.026 ± 0.030	0.055 ± 0.063	0.017 ± 0.020
	CTC	0.088 ± 0.056	0.378 ± 0.243	0.124 ± 0.080

3 讨论

由于大型养鸡场养殖密度大,防疫要求高,抗生素使用量相对较大,加之鸡的消化道短,鸡粪中抗生素含量较高,且更容易通过粪便在土壤和农产品中富集^[22].但本次调查的重庆市畜禽粪便样品中,2014年和2019年猪粪的TCs生态风险均高于鸡粪.原因可能是大型养鸡场在鸡饲养过程中使用了其它抗生素,而四环素类抗生素施用量相对较少,此外可能也跟采样时间、次数有关.提示重庆市大型、规模化生猪养殖场排放的未经处理粪便所带来的抗生素潜在污染应引起广泛的关注.本次调查发现,除2014年猪粪样品中TC的平均值最高外,其余3类

样品均为CTC的平均值最高.张志强^[28]对天津地区的部分畜禽粪便调研结果也发现四环素类抗生素中CTC的含量高于其余2种抗生素.总体来讲,3种抗生素的检出率均较高,同一个样品中经常可以同时检测到2~3种四环素类抗生素,个别粪样抗生素残留水平高达数十甚至数百个 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.不同地区粪样的TCs含量表现出较大的差异,这主要受养殖场规模和光温条件、抗生素用量及种类偏好,取样时距给药时间长短等因素影响.

按照欧盟规定的标准^[15],引发环境风险的土壤中抗生素含量 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 估算,菜田每年种植2~3茬,每公顷以鸡粪、猪粪、牛粪为主要成分的有机肥施入总量大多在75 t以上(湿基,按60%含水量

计),当有机肥中抗生素含量在 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上时,由当季有机肥带入土壤中的抗生素就会超过生态安全触发线.从重庆地区畜禽粪样及有机肥的调查结果看,OTC、TC 和 CTC 残留超过这个触发线的猪粪和鸡粪样品比例分别为 50%、85.7%、42.9% 和 25%、16.7%、58.3%.根据笔者的估算,OTC、TC 和 CTC 残留在猪粪和鸡粪的风险系数 HQ 平均值除了鸡粪中 OTC 和 TC 的 HQ 值低于 1 外,其余都高于 1,猪粪和鸡粪中 OTC、TC 和 CTC 的高风险比例为 50%、43%、43% 和 25%、0、50%.Li 等^[27] 调查的东北三省的畜禽粪便中 OTC、TC 和 CTC 的 HQ 同样高达 15.75、1.40 和 7.60,相比较而言,重庆地区畜禽粪便的总体 HQ 值要低于东三省,但 TC 和 CTC 略高于东三省.

畜禽粪便有机肥是土壤抗生素的重要来源^[5].孔晨晨等^[29] 研究农用地土壤抗生素的积累规律认为,施用畜禽粪便是造成土壤抗生素污染的主要途径,同时土壤性质也对土壤抗生素含量有一定的影响.抗生素从畜禽粪便向土壤中转移是一个复杂的过程,转移过程存在吸附与解吸,降解、渗滤等理化反应,抗生素总量会有所减少.在本次调查的样品中,土壤中 TCs 含量和畜禽粪便中 TCs 呈现良好的相关性,同时土壤中实际 TCs 含量要低于畜禽粪便的 PECs 值,说明畜禽粪便在转移过程中有所减少.

不同的土壤利用方式也会造成土壤抗生素含量的差异.潘霞等^[30] 的研究发现,菜园土壤抗生素含量大于果园和林地.本研究发现菜园土壤 OTC 含量大小顺序为:瓜类 > 豆类 ≈ 叶菜类 ≈ 茄果类;菜园土壤 TC 含量大小顺序为:叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类;菜园土壤 CTC 含量大小顺序为:叶菜类 > 瓜类 ≈ 茄果类 > 豆类;菜园土壤 TCs 总含量大小顺序为:叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类.说明种植不同种类蔬菜的土壤抗生素含量也不相同.这可能与不同种类蔬菜的抗生素吸收富集能力和施用的畜禽粪便种类及施用量有关.

重庆地区农田土壤中 OTC、TC 和 CTC 的 HQ 值均 < 1,其中 OTC、TC 和 CTC 的 HQ 值均以养殖场附近的露地种植模式最高,其次为养殖场附近的大棚模式,无公害蔬菜基地和普通菜田均较低,其中无公害蔬菜基地各种 TCs 的 HQ 均低于 0.1;普通菜田在大棚种植模式下 TC 的 HQ 及两种种植模式下 CTC 的 HQ 值为 $0.1 < \text{HQ} < 1$,其它均低于 0.1.该结果与 Li 等^[2] 的报道相似.各类种植方式下均以 CTC > OTC > TC.其中 OTC、TC 和 CTC 的 HQ 以养殖场附近的露地种植模式最高,其次为养殖场附近的大棚模式,无公害蔬菜基地和普通菜田均较低,其

中无公害蔬菜基地各种 TCs 的 HQ 均低于 0.1;普通菜田在大棚种植模式下 TC 的 HQ 及两种种植模式下 CTC 的 HQ 值为 $0.1 < \text{HQ} < 1$,其它均低于 0.1.

由于此项调查的土壤均来自随机选取的农田,畜禽粪便有机肥来源、质量以及种植作物均存在较大差异,尚不能得出施肥量、有机肥种类以及施用时间与 TCs 残留之间的直接关系.因此,从源头上控制进入土壤的四环素类抗生素总量才是防治四环素类抗生素残留的最佳途径.

4 结论

(1)2014 年调查的重庆市畜禽粪便中,猪粪的 TCs 总含量比鸡粪高 4.47 倍.2019 年畜禽粪便中的 TCs 生态风险较 2014 年大幅度降低,TCs 的风险值以 $\text{CTC} > \text{OTC} > \text{TC}$,鸡粪中的 TCs 生态风险仍低于猪粪.

(2)重庆主要蔬菜基地及周边菜田土壤 $\text{TC} > \text{CTC} > \text{OTC}$.不同类型的菜田中,TCs 含量表现为:养殖场附近菜田 > 无公害蔬菜基地 > 普通菜田;在养殖场附近的菜田中,露地普遍 TCs 含量高于大棚,而在无公害蔬菜基地 TCs 含量普遍表现为大棚 > 露地,普通菜田中 TCs 含量表现各不相同.

(3)种植不同类别蔬菜的土壤 OTC 含量大小顺序为:瓜类 > 豆类 ≈ 叶菜类 ≈ 茄果类;土壤 TC 含量大小顺序为:叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类;土壤 CTC 含量大小顺序为:叶菜类 > 瓜类 ≈ 茄果类 > 豆类;土壤 TCs 总含量大小顺序为:叶菜类 > 瓜类 > 茄果类 > 豆类.

参考文献:

- [1] Wang W Z, Chi S L, Xu W H, *et al.* Influence of long-term chicken manure application on the concentration of soil tetracycline antibiotics and resistant bacteria variations [J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2018, **16**(2): 1143-1153.
- [2] 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.
- [3] Chung H S, Lee Y J, Rahman M, *et al.* Uptake of the veterinary antibiotics chlortetracycline, enrofloxacin, and sulphathiazole from soil by radish[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **605-606**: 322-331.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Zhao X, Wang J H, Zhu L S, *et al.* Field-based evidence for enrichment of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in manure-amended vegetable soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **654**: 906-913.
- [8] 迟菽琳, 王卫中, 徐卫红, 等. 四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 935-943.
- Chi S L, Wang W Z, Xu W H, *et al.* Effects of tetracycline antibiotics on growth and characteristics of enrichment and transformation in two vegetables [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 935-943.
- [9] 毛盛勇, 叶植材. 中国统计摘要[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [10] Tang X J, Lou C L, Wang S X, *et al.* Effects of long-term manure applications on the occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in paddy soils: Evidence from four field experiments in south of China[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, **90**: 179-187.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 杨弘毅, 李涛明. 重庆统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
- [14] 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.
- [15] Souza S M L D, Vasconcelos E C D, Dziedzic M, *et al.* Environmental risk assessment of antibiotics: an intensive care unit analysis[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(7): 962-967.
- [16] 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.
- [17] Mahmoud M A M, Abdel-Mohsein H S. Hysterical tetracycline in intensive poultry farms accountable for substantial gene resistance, health and ecological risk in Egypt-manure and fish [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**: 113039, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113039.
- [18] Yang Y Y, Chen X, Cao X H, *et al.* Antibiotic resistance genes in surface water of eutrophic urban lakes are related to heavy metals, antibiotics, lake morphology and anthropic impact[J]. *Ecotoxicology*, 2017, **26**(6): 831-840.
- [19] Spaepen K R I, van Leemput L J J, Wislocki P G, *et al.* A uniform procedure to estimate the predicted environmental concentration of the residues of veterinary medicines in soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, **16**(9): 1977-1982.
- [20] Lanzky P F, Halting-Sørensen B. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms[J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(11): 2553-2561.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Yang Q X, Wang R F, Ren S W, *et al.* Practical survey on antibiotic-resistant bacterial communities in livestock manure and manure-amended soil[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2016, **51**(1): 14-23.
- [24] Jin J H, Yang Z H, Xiong W P, *et al.* Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 408-418.
- [25] Zhang Z D, He L Y, Huang Z, *et al.* *Myroides xuanwuensis* sp. nov., a mineral-weathering bacterium isolated from forest soil [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2014, **64**: 621-624.
- [26] Li Y X, Zhang X L, Li W, *et al.* The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(3): 2211-2220.
- [27] 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.
- [28] 张志强. 设施菜田土壤四环素类抗生素污染与有机肥安全施用[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- Zhang Z Q. Study on soil tetracyclines antibiotics pollution and safe application of manure in greenhouse vegetable field [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013.
- [29] 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.
- [30] 潘霞, 陈励科, 卜元卿, 等. 畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, **28**(5): 518-525.
- Pan 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.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area(“2+26” Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPERS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101(Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvo-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)