

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳棋, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTESX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建峰 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估

方林发^{1,2}, 叶苹苹^{1,2}, 方标¹, 范晓霞^{1,2}, 高坤鹏^{1,2}, 李士洋², 陈新平^{1,2}, 肖然^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆市土壤肥料资源高效利用重点实验室, 重庆 400715; 2. 西南大学长江经济带农业绿色发展研究中心, 重庆 400715)

摘要: 农田土壤抗生素累积及其导致的生态风险已成为国内外研究的热点. 采用调查问卷和实验分析相结合的方式, 研究了重庆市开州区菜地土壤中四环素类、磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类和氯霉素类这5类抗生素的赋存特征, 分析了抗生素含量和土壤理化指标的相关性, 并评估其潜在生态环境风险. 结果表明, 菜地土壤存在抗生素累积, 五大类共18种抗生素被检出, 且以四环素类和喹诺酮类抗生素为主. 喹诺酮类抗生素检出率最高(15.38%~100%), 其中氧氟沙星和诺氟沙星检出率达100%; 四环素类抗生素含量最高(0~42.88 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其中土霉素含量最高为42.88 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 菜地土壤中抗生素总量为1.64~233.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 其中, 空心菜地(89.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 白菜地(32.53 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 辣椒地(32.16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 西红柿地(32.13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 黄瓜地(26.46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 草地(7.32 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 相关性分析结果表明, 土壤中总抗生素含量与有机肥施用量呈显著正相关关系($P < 0.05$), 与土壤pH呈显著负相关关系($P < 0.05$); 土壤中喹诺酮类和磺胺类抗生素含量和土壤含水量呈显著负相关关系($P < 0.05$), 而喹诺酮类抗生素含量与土壤速效磷、有机质含量呈显著正相关关系($P < 0.05$). 潜在生态环境风险评估结果显示: 开州区菜地土壤中四环素类和喹诺酮类抗生素具有中度生态风险, 其中62%~92%和62%~100%土样的喹诺酮类抗生素对土壤动物和微生物具有潜在毒性.

关键词: 菜田; 抗生素; 有机肥; 生态环境风险评估; 三峡库区

中图分类号: X53; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-5244-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202201221

Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing

FANG Lin-fa^{1,2}, YE Ping-ping^{1,2}, FANG Biao¹, FAN Xiao-xia^{1,2}, GAO Kun-peng^{1,2}, LI Shi-yang², CHEN Xin-ping^{1,2}, XIAO Ran^{1,2*}

(1. Chongqing Key Laboratory of Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Interdisciplinary Research Center for Agriculture Green Development in Yangtze River Basin, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The accumulation of antibiotics in farmland and its ecological risk have become a research hotspot at home and abroad. The objective of this study was to investigate the occurrence and accumulation of antibiotics and their potential environmental and ecological risks in vegetable fields in Kaizhou district of Chongqing country. The occurrence characteristics of antibiotics including tetracyclines, sulfonamides, quinolones, macrolides, and chloramphenicols were detected using experimental analysis. The results showed that there was an accumulation of antibiotics in the vegetable soil, and 18 antibiotics in five categories were detected (0~42.88 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), mainly for tetracyclines and quinolones. The detection rate of quinolone antibiotics was the highest (15.38%-100%), especially for norfloxacin and ofloxacin (100%), whereas the tetracyclines presented the highest concentration (0~42.88 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). The amount of total antibiotics in the vegetable soil was 1.64~233.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, whereas different vegetable soils showed the following trend: water spinach soil (89.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > cabbage soil (32.53 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > pepper soil (32.16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > tomato soil (32.13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > cucumber soil (26.46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > grassland (7.32 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). The correlation results showed that there was a significantly positive correlation between total antibiotic residues and organic fertilizer application ($P < 0.05$) but a significantly negative correlation with soil pH ($P < 0.05$). Quinolones and sulfonamides were negatively correlated with soil water content ($P < 0.05$), whereas quinolones positively correlated with soil available phosphorus and organic matter content ($P < 0.05$). The potential eco-environmental risk assessment results showed that tetracyclines and quinolones in vegetable soil in Kaizhou district had certain ecological risks, of which 62%-92% and 62%-100% of soil samples with quinolones had potential toxicity to soil animals and microorganisms.

Key words: vegetable field; antibiotics; organic fertilizer; ecological risk assessment; Three Gorges Reservoir area

长期以来,兽用抗生素在促进畜牧业发展方面起到了重要的作用.同时抗生素过度使用导致的环境问题对人类健康和生态系统功能造成了极大的威胁^[1~3].据报道,我国每年兽用抗生素的用量达2.83~6.93万t,其中60%~90%的抗生素并不能被动物吸收而以原药的形式随畜禽粪尿排出^[4].随着含抗生素畜禽粪尿的农田施用,土壤中抗生素不断累积(达 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级水平),对食品安全、土壤功能和周边生态环境均造成了严重威

胁^[2,5,6].此外,抗生素累积诱导的抗生素耐药菌和抗性基因的扩散,进一步加剧了人们对环境抗生素污染的关注^[7].

由于常年较高有机肥的施用(约30 t·hm⁻²),菜地土壤抗生素污染更为严重^[8,9].有研究表明,菜

收稿日期: 2022-01-22; 修订日期: 2022-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A2047)

作者简介: 方林发(1994~),男,博士研究生,主要研究方向为农业面源污染与养分资源管理, E-mail: fanglifu@163.com

* 通信作者, E-mail: xiaoran0012@swu.edu.cn

地土壤抗生素含量范围为 $0.39 \sim 2860.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [10], 远高于粮油作物土壤 ($0 \sim 111.80 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和果园土壤 ($0 \sim 123.60 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) [11]. 此外, 受气候条件、人类活动和农事管理等因素的影响, 菜地土壤抗生素的污染特征呈现明显的区域差异. Zeng 等 [10] 对我国不同省份菜地土壤抗生素调研发现, 我国东部沿海省份菜地土壤抗生素含量 ($130.0 \sim 1869.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 高于中部 ($158.0 \sim 1051.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和西部省份 ($1.07 \sim 32.16 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 目前有关我国菜地土壤抗生素累积的研究主要集中于华东 [12~14] 和华南 [15] 等沿海省份, 对西南地区菜地土壤抗生素污染现状的调研与评估工作相对较少.

重庆开州区是三峡库区第二大畜禽养殖规模的区县, 也是全市重要的蔬菜生产基地. 2019 年全区畜禽养殖总量达 272.15 万猪当量, 单位耕地畜禽废弃物负荷达 $9.74 \text{ 猪当量}\cdot\text{hm}^{-2}$, 高于全国平均水平 ($8.50 \text{ 猪当量}\cdot\text{hm}^{-2}$). 随着“果菜茶有机肥替代化肥”和“畜禽养殖废弃物资源化利用整县推进”等政策的实施, 畜禽粪尿及其资源化产品(堆肥、沼液和沼渣)的施用比例不断上升. 然而, 关于该区域菜地土壤抗生素的污染现状依然不清楚. 本研究通过调研重庆开州区典型蔬菜种植区菜地土壤和有机肥中抗生素含量, 分析影响抗生素累积的环境因素并评估抗生素的潜在环境生态风险, 以期有机替代背景下区域蔬菜安全生产提供理论依据和数据参考.

1 材料与方法

1.1 调查区域概况

研究区域位于重庆市开州区 ($107.93^{\circ} \sim 108.90^{\circ}\text{E}$, $30.83^{\circ} \sim 31.69^{\circ}\text{N}$), 是三峡库区的腹部核心地带. 区域以亚热带季风气候为主, 春早夏热, 冬季暖和多雾, 多年平均气温 $10.8 \sim 18.7^{\circ}\text{C}$, 多年平均降水量达 1224.7 mm . 该区域土壤类型以紫色土、水稻土、黄壤和冲积土为主. 2018 年全区蔬菜种植面积为 18.66 万 hm^2 , 占作物种植面积的 24.25% , 蔬菜产量达 58.03 万 t , 占库区蔬菜总产量的 5.23% [16].

1.2 样品采集和土壤理化性质分析

于 2021 年 4 月中旬采集了代表性土壤样品 18 个, 包括不受人为扰动的草地(对照)和白菜地、黄瓜地、西红柿地、辣椒地和空心菜地的土壤样品. 采用“S”型 5 点采样法, 采集表层土壤 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 土样混合均匀, 四分法留取一份 300 g 土样放入自封袋, 立即放入带冰袋的保温盒内带回实验室, 放入 -20°C 冰箱, 冷冻 3 d 后使用冷冻干燥机干燥, 研磨

过 60 目筛后置于洁净的自封袋中, 置于 -80°C 低温避光保存备用; 另取一份 500 g 土放入自封袋, 常温带回实验室后立即测定土壤铵态氮、硝态氮和土壤含水率, 其余土样自然风干后研磨测定土壤 pH、有机质、有效磷和速效钾含量, 具体方法参考文献 [17].

1.3 抗生素种类和含量分析测试

1.3.1 试剂与仪器

主要仪器: 高效液相色谱串联质谱仪 (LC/MS8060, SHIMADZU, Japan); 旋转蒸发器 (RE-5299, 上海亚荣生化仪器厂); 氮吹仪 (DC-24H-RT, 上海安谱实验科技股份有限公司); 涡旋混合仪 (XW-80A, 上海沪西分析仪器厂有限公司); 固相萃取装置 (57044, Supelco); 超声提取仪 (SB-5200DT, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 冷冻干燥机 (SCIENTZ-10N, 宁波新芝生物科技股份有限公司).

主要试剂及耗材: 四环素类(四环素、土霉素、氯四环素、强力霉素), 磺胺类(磺胺嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、乙酰磺胺、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、甲氧苄啶、磺胺噻唑、醋磺胺甲噁唑、磺胺喹噁啉), 喹诺酮类(氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、洛美沙星、氟罗沙星、双氟沙星), 大环内酯类(红霉素、罗红霉素、林可霉素、阿奇霉素、泰乐菌素)和氯霉素类(甲矾霉素). 以上标准品均购于德国 DrEhrenstorfer 公司. Oasis HLB 小柱购于美国 Waters ($6\text{cc}/200 \text{ mg}$) 公司. 甲醇、乙腈、甲酸、正己烷和氨水均为色谱纯, 购于上海 Anpel 公司.

1.3.2 样品前处理

土壤样品提取: 称取 2.000 g 样品, 每份样品中加入内标使用液 $100 \mu\text{L}$, 浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 混匀, 于 $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$ 避光保存 12 h , 打开瓶盖, 待甲醇挥发; 加入 $0.5 \text{ g Na}_4\text{EDTA}$ 和 20 mL 乙腈-McIlvaine 缓冲液, 涡旋振荡 20 s , 超声 15 min , $4500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 室温下离心 10 min , 收集上清液; 重复提取一次, 合并两次提取液, 将上清液调至 $\text{pH} = 3$ 左右, 然后过 $0.7 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜, 然后于 40°C 旋转蒸发器浓缩; 使用 HLB 柱子前, 先用 10 mL 甲醇和 10 mL 纯水活化, 保证柱头浸润; 将过滤液通过 HLB, 提取液以 $5 \sim 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过小柱; 然后用 10 mL 水淋洗 HLB 柱子; 真空抽滤 HLB 柱子, 抽滤 20 min , 除去水分; 让 10 mL 甲醇洗脱 HLB, $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速, 收集洗脱液; 氮气 40°C 吹干洗脱液, 然后用 1 mL 甲酸-乙酸铵-乙腈溶液复溶, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 冷存待上机测定.

1.3.3 超高效液相色谱串联质谱测定条件

色谱柱:C18 柱(100 mm×2.1 mm,1.8 μm)或等效色谱柱,在色谱柱前段连接在线过滤器,以去除流动相和样品中细小颗粒物.柱温:40℃;样品室温度:10℃;流动相:缓冲液(0.2%甲酸和2 mmol·L⁻¹乙酸铵)(A)和乙腈(B);流速:0.3 mL·min⁻¹;进样体积:10 μL;梯度洗脱程序:0.5 min 10% B,5 min 15% B,7 min 20% B,11 min 40% B,15 min 60% B.

质谱条件:离子源为电喷雾离子源(ESI);喷雾电压(毛细管电压):3 000 V;干燥气温度(雾化温度):280℃;干燥气体流速:11 L·min⁻¹;雾化器压力:138 kPa(20 psi);离子监测方式:MRM 多离子反应监测方式.

1.3.4 质量控制

用甲醇配置的 27 种抗生素混合标准曲线配置的系列浓度梯度的混合液做标准曲线,所有抗生素的 $R^2 > 0.99$. 以系列标准浓度为横坐标和对应信噪比(S/N)为纵坐标进行线性拟合,3 倍 S/N(S/N = 3)和 10 倍 S/N(S/N = 10)处的浓度为检出限(LOD)和定量限(LOQ),范围分别为 0.002~0.843 μg·L⁻¹和 0.007~2.294 μg·L⁻¹. 以试剂样品加标测定回收率,土壤样品中分别加入 10 ng·g⁻¹和 100 ng·g⁻¹两个梯度的混标,各梯度设置两个平行.各抗生素在土样中的回收率为 65.0%~125.0%,RSD 为 2.3%~11.6%.

1.4 抗生素生态风险评估

土壤中抗生素的生态风险评估采用风险商值法(risk quotient,RQ).RQ 值的计算公式如下:

$$RQ = MECs/PNECs \quad (1)$$

$$PNECs = TOXs/AFs \quad (2)$$

式中,MECs(measured environmental concentration)表示每个样品的实际测定含量(μg·kg⁻¹);PNECs(predicted no-effect concentration)表示预测无效应含量(μg·kg⁻¹);TOXs(μg·kg⁻¹)表示抗生素对土壤微生物的毒性,该值可以用中位有效剂量代替(median effective concentration,EC₅₀);AF 表示评价因子,急性毒性试验设置为 1 000,慢性毒性试验设置为 100^[18]. 本文数值由文献查得(表 1),若文献直接提供 PNECs 值,则采用该值;若未提供,则通过急性毒性试验的 EC₅₀ 值计算得到.根据 RQ 值的高低可以将土壤中抗生素的生态风险系数划分为 3 个等级:RQ < 0.1 属于低风险;0.1 ≤ RQ < 1 属于中风险;RQ ≥ 1 属于高风险.

由于测试物种的不同,抗生素的 EC₅₀ 或其所参考 PNECs 值存在差异,大体可以分为 4 种类型:

①以水生生物蓝细菌门铜绿微囊藻作为环境敏感生物,土壤中的抗生素含量或预测含量除以抗生素的水土分配系数(K_d)所得到的水体抗生素预测含量,查询和计算出的毒理学数据见表 1;②以抗生素对土壤的微生物的 EC₅₀ 值作为评估标准;③以抗生素对土壤动物的 EC₅₀ 值为评估标准,主要是以蚯蚓为敏感生物;④以生长在土壤上的作物作为敏感物种,采用抗生素对大白菜根伸长的抑制 EC₅₀ 值作为风险评估的标准.由于本研究中土壤样品中磺胺类、大环内酯类和氯霉素类抗生素基本无检出,且并未获得对应的敏感生物的 EC₅₀ 值或 PNECs 值,无法进行生态风险评估,故本研究仅对四环素和喹诺酮类抗生素进行潜在生态风险评估.

表 1 9 种典型四环素类和喹诺酮类抗生素的 PNECs 值/μg·kg⁻¹

Table 1 PNECs values for nine typical antibiotics of tetracyclines and quinolones/μg·kg⁻¹

类别	名称	敏感物种	PNECs	文献
强力霉素		水生生物	3 160.0	[19]
		土壤微生物	9.00	[20]
		土壤动物	30.00	[21]
		作物根系	45.44	[21]
四环素		水生生物	2 019.1	[19]
		土壤微生物	30.00	[22]
		土壤动物	2 733.0	[23]
		作物根系	84.83	[24]
四环素类		水生生物	2 262.2	[19]
		土壤微生物	50.00	[25]
		土壤动物	5 000.0	[23]
		作物根系	32.72	[26]
土霉素		水生生物	2 285.5	[19]
		土壤微生物	27.00	[22]
		土壤动物	96.10	[27]
		作物根系	16.08	[26]
氯四环素		水生生物	163.70	[19]
		土壤微生物	10.00	[28]
氧氟沙星		水生生物	512.60	[19]
		土壤微生物	40.00	[29]
		土壤动物	10.00	[30]
		作物根系	49.40	[31]
喹诺酮类	环丙沙星	水生生物	256.40	[19]
		土壤微生物	37.10	[32]
		土壤动物	6.40	[33]
		作物根系	360.00	[26]
恩诺沙星		水生生物	31.34	[19]
		土壤微生物	8.98	[34]
		土壤动物	10.01	[35]
		作物根系	265.00	[36]
洛美沙星		水生生物	4 137.0	[19]

1.5 统计分析

采用 Microsoft Excel 进行数据处理,所有数据用 SPSS 20.0 进行统计分析,用 Origin 2021 (OriginLab)和 R 语言(corplot 包)进行相关性分析

和绘图.

2 结果与分析

2.1 菜地土壤基本理化性质

由表 2 可知,区域菜地土壤呈中性和偏酸性 (pH:3.96 ~ 7.68). 其中,强酸性 (<4.50)、酸性 (4.50 ~ 5.50)、弱酸性 (5.50 ~ 6.50) 和中性 (6.50 ~ 7.50) 土壤占比分别为 16.7%、22.2%、16.7% 和 44.4%. 该区域土壤有机质含量处于中低等水平

(7.52 ~ 15.85 g·kg⁻¹),其中有机质含量为 10 ~ 20 g·kg⁻¹的样品占比最高,达 88.9%. 土壤养分方面,土壤铵态氮含量偏低,但硝态氮累积量较高,表明区域菜地土壤氮素淋溶风险较高. 菜地土壤磷素有不同程度的累积,速效磷含量高 (>20 mg·kg⁻¹)、适中 (10 ~ 20 mg·kg⁻¹) 和较低 (<10 mg·kg⁻¹) 水平的土壤占比分别为 22.2%、38.9% 和 38.9%. 土壤速效钾含量偏高, >150 mg·kg⁻¹ 的土样占比超过 94.4%.

表 2 不同类型蔬菜土壤基础理化性质¹⁾

Table 2 Soil properties of different vegetable fields

作物类型	pH	ω(有机质) /g·kg ⁻¹	ω(铵态氮) /mg·kg ⁻¹	ω(硝态氮) /mg·kg ⁻¹	ω(速效磷) /mg·kg ⁻¹	ω(速效钾) /mg·kg ⁻¹
对照 1	7.06 ± 0.02b	7.52 ± 0.21e	1.81 ± 0.46f	43.32 ± 1.52e	9.59 ± 0.46e	229.67 ± 21.90b
对照 2	6.64 ± 0.11c	11.96 ± 1.40a	1.12 ± 0.12f	46.71 ± 0.56d	9.66 ± 0.02e	169.76 ± 21.90e
对照 3	7.46 ± 0.25a	12.21 ± 1.42a	1.21 ± 0.32f	47.66 ± 3.08d	8.61 ± 2.01e	171.30 ± 13.40e
白菜地 1	6.44 ± 0.47c	9.54 ± 3.64d	1.54 ± 0.43f	39.16 ± 3.73e	13.11 ± 0.47c	392.27 ± 22.30a
白菜地 2	5.77 ± 0.12d	14.71 ± 3.89a	2.15 ± 0.91f	33.88 ± 5.46e	12.45 ± 1.94c	137.88 ± 4.24f
白菜地 3	4.85 ± 0.21e	10.73 ± 3.95b	10.81 ± 0.97d	67.28 ± 5.63e	18.48 ± 4.51b	270.41 ± 56.50b
黄瓜地 1	5.14 ± 0.09e	14.24 ± 4.38a	5.34 ± 2.17e	92.88 ± 11.71b	26.76 ± 2.56a	275.27 ± 10.10b
黄瓜地 2	5.38 ± 0.48d	11.76 ± 1.06	1.35 ± 0.89f	56.4 ± 2.82d	16.97 ± 1.61b	188.80 ± 45.20d
黄瓜地 3	6.04 ± 0.21d	11.01 ± 3.95b	48.96 ± 0.97b	106.28 ± 5.63b	17.78 ± 4.51b	237.88 ± 55.50a
西红柿地 1	6.75 ± 0.12b	10.37 ± 1.51c	1.34 ± 0.25f	16.79 ± 1.04g	4.31 ± 0.49f	203.11 ± 7.07c
西红柿地 2	6.93 ± 0.02b	12.51 ± 1.22a	0.98 ± 0.13f	12.04 ± 0.31g	5.01 ± 0.31f	193.80 ± 7.71d
西红柿地 3	7.07 ± 0.07b	10.81 ± 2.42b	1.23 ± 2.42f	12.43 ± 0.29g	9.45 ± 0.58e	154.02 ± 20.50e
辣椒地 1	7.35 ± 0.19a	12.02 ± 0.61a	2.67 ± 0.35f	99.66 ± 15.6b	22.81 ± 1.39a	248.19 ± 41.70b
辣椒地 2	7.68 ± 0.02a	13.07 ± 1.49a	1.47 ± 0.46f	77.48 ± 10.70c	21.08 ± 1.41a	189.10 ± 14.60d
辣椒地 3	4.56 ± 0.03f	15.85 ± 2.37a	64.85 ± 2.54a	232.59 ± 12.60a	21.72 ± 2.00a	270.14 ± 31.10b
空心菜地 1	4.01 ± 0.17f	15.64 ± 1.10a	21.06 ± 1.28c	48.02 ± 7.59d	11.45 ± 2.48d	272.21 ± 21.00b
空心菜地 2	4.4 ± 0.13f	14.87 ± 0.47a	11.68 ± 0.74d	32.82 ± 9.97f	9.79 ± 0.76e	187.51 ± 52.30d
空心菜地 3	3.96 ± 0.03g	15.46 ± 1.53a	5.17 ± 0.53e	99.58 ± 12.2b	13.48 ± 0.63c	227.34 ± 4.92b

1) 同一列不同小写字母表示不同作物类型土壤理化指标间差异达显著水平 (P < 0.05)

2.2 菜地土壤中抗生素累积特征

在所有土壤样品中共检出 5 类共 18 种抗生素 (表 3). 喹诺酮类和四环素类抗生素的检出率较高, 分别为 15.38% ~ 100% 和 7.70% ~ 46.15%. 四环素类抗生素的含量最高 (0 ~ 42.88 μg·kg⁻¹), 其次是喹诺酮类 (0 ~ 34.34 μg·kg⁻¹) 和大环内酯类抗生素 (0 ~ 6.45 μg·kg⁻¹). 就单个抗生素而言, 土霉素含量最高 (42.88 μg·kg⁻¹), 其次是环丙沙星 (34.34 μg·kg⁻¹) 和诺氟沙星 (32.23 μg·kg⁻¹).

不同类型菜地土壤中总抗生素含量存在明显的差异且高于对照土壤, 说明农业生产活动导致了土壤抗生素的累积^[37] (图 1). 菜地土壤中总抗生素的含量按空心菜地 (89.73 μg·kg⁻¹) > 白菜地 (32.53 μg·kg⁻¹) > 辣椒地 (32.16 μg·kg⁻¹) > 西红柿地 (32.13 μg·kg⁻¹) > 黄瓜地 (26.46 μg·kg⁻¹) > 对照 (7.32 μg·kg⁻¹) 依次递减. 空心菜地的四环素类抗生素含量最高 (47.63 μg·kg⁻¹), 而其他菜地含量较低 (0.57 ~ 4.09 μg·kg⁻¹); 白菜地磺胺类抗生素含

量 (7.88 μg·kg⁻¹) 最高, 其次是辣椒地 (4.93 μg·kg⁻¹) 和黄瓜地 (3.17 μg·kg⁻¹), 西红柿地、空心菜地和对照土壤磺胺类抗生素含量最低 (0.29 ~ 0.58 μg·kg⁻¹); 菜地土壤中喹诺酮类抗生素含量依次为: 空心菜地 (40.36 μg·kg⁻¹) > 西红柿地 (27.46 μg·kg⁻¹) > 辣椒地 (24.76 μg·kg⁻¹) > 黄瓜地 (22.72 μg·kg⁻¹) > 白菜地 (19.58 μg·kg⁻¹) > 对照 (4.97 μg·kg⁻¹).

2.3 土壤中抗生素残留的影响因素

相关性分析表明, 土壤中抗生素的含量与土壤有机质、速效磷、速效钾、铵态氮和硝态氮含量呈正相关关系 (P < 0.05), 与土壤 pH 值和含水率呈负相关关系 (P < 0.05) [图 2(a)]. 土壤中大环内酯类抗生素含量与土壤铵态氮含量表现为显著负相关关系 (R = -0.99, P < 0.05). 磺胺类抗生素含量和土壤含水率存在显著负相关关系 (R = -0.73, P < 0.05). 喹诺酮类抗生素含量和土壤速效磷、有机质含量存在显著正相关关系 (R = 0.56, P < 0.05), 但

表 3 菜地土壤中抗生素残留情况

Table 3 Antibiotic residues of vegetable soil

类别	名称	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	中位数 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率 /%
四环素类	强力霉素	0	11.25	1.49	0	38.46
	四环素	0	25.31	2.13	0	15.38
	土霉素	0	42.88	4.71	0	46.15
	氯四环素	0	13.50	1.03	0	7.70
磺胺类	磺胺嘧啶	0	0	0	0	0
	磺胺间甲氧嘧啶	0	0.56	0.04	0	7.70
	磺胺甲噁唑	0	0	0	0	0
	乙酰磺胺	0	0	0	0	0
	磺胺间二甲氧嘧啶	0	0	0	0	0
	磺胺二甲基嘧啶	0	0	0	0	0
	甲氧苄啶	0	0	0	0	0
	磺胺噻唑啉	0	0.58	0.17	0	30.77
	醋磺胺甲噁唑	0	10.63	2.37	0.58	53.85
	磺胺噻唑	0	0.29	0.02	0	7.70
喹诺酮类	氧氟沙星	0.58	7.87	2.79	2.29	100
	诺氟沙星	1.75	32.23	11.62	9.35	100
	环丙沙星	0	34.34	10.2	6.75	76.92
	恩诺沙星	0	6.45	2.09	1.17	92.31
	洛美沙星	0	14.06	2.55	1.15	84.62
	氟罗沙星	0	2.93	0.27	0	15.39
	双氟沙星	0	1.76	0.31	0	30.77
大环内酯类	红霉素	0	0	0	0	0
	罗红霉素	0	0	0	0	0
	林可霉素	0	1.16	0.09	0	7.70
	阿奇霉素	0	6.45	0.59	0	15.39
	泰乐霉素	0	0	0	0	0
氯霉素类	甲砒霉素	0	0.58	0.05	0	7.70

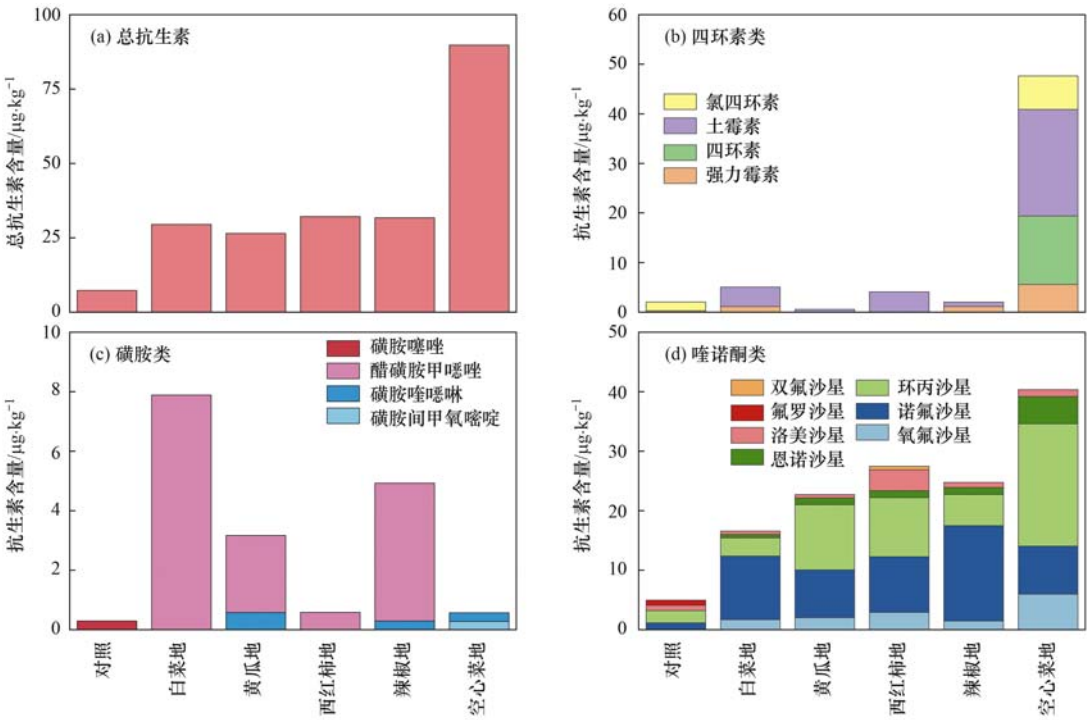
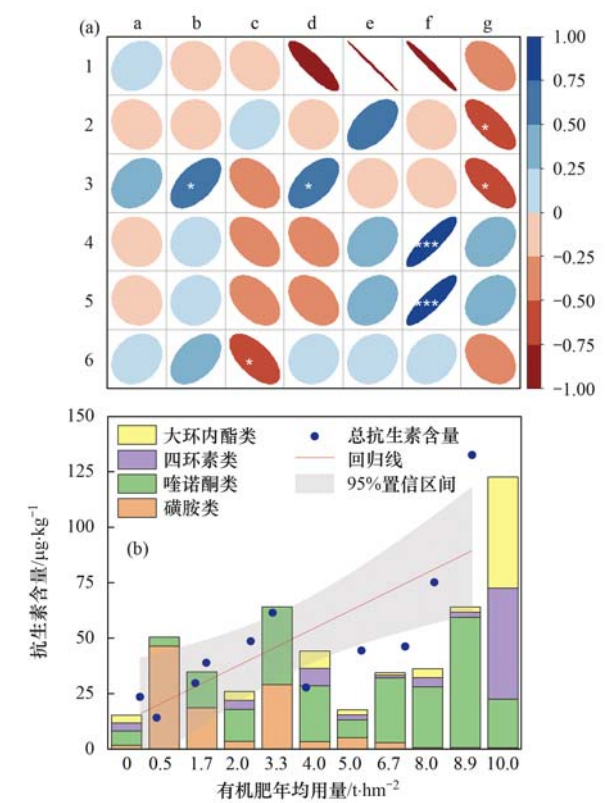


图 1 不同蔬菜类型土壤中抗生素残留量

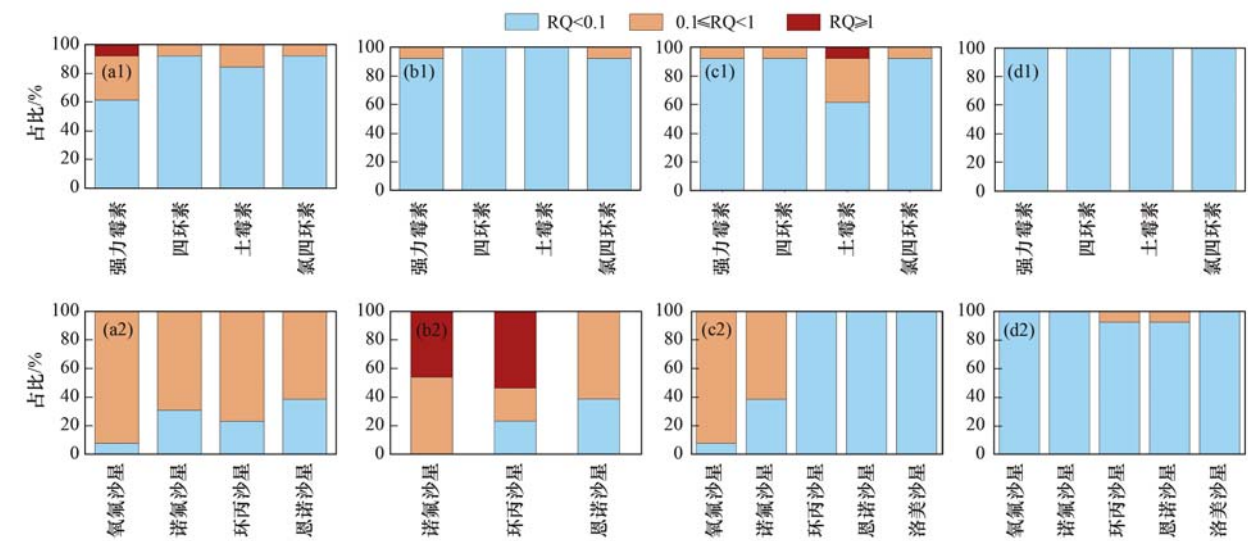
Fig. 1 Antibiotic residues in different types of crops



1. 大环内酯类, 2. 磺胺类, 3. 喹诺酮类, 4. 四环素类, 5. 氯霉素类, 6. 抗生素总和; a. 速效钾含量, b. 速效磷含量, c. pH 值, d. 土壤有机质含量, e. 土壤铵态氮含量, f. 土壤硝态氮含量, g. 土壤含水率; 通过斯皮尔曼检验土壤理化指标和抗生素含量间相关性, 椭圆大小对应 R 值, 正、反斜椭圆分别对应正、负 R 值; * 表示在 0.05 水平显著相关, *** 表示在 0.001 水平极显著相关

图 2 土壤抗生素残留的影响因素分析

Fig. 2 Analysis of factors influencing antibiotic residues in soil



(a1) 和 (a2) 为土壤微生物, (b1) 和 (b2) 为土壤动物, (c1) 和 (c2) 为作物, (d1) 和 (d2) 为水生生物

图 3 不同有机肥及蔬菜类型的土壤抗生素风险评估

Fig. 3 Risk quotient of antibiotic residues in different vegetable soils and different organic manures

3 讨论

本研究结果表明, 喹诺酮类和四环素类抗生素

和土壤含水率存在显著负相关关系 ($R = -0.67$, $P < 0.05$). 四环素类和氯霉素类抗生素含量和土壤硝态氮含量存在极显著正相关关系 ($R = 0.87$, $P < 0.001$). 此外, 土壤抗生素残留量和有机肥施用量存在显著正相关关系 [图 2(b)].

2.4 菜地土壤中抗生素生态风险评估

以土壤微生物为敏感生物评价时发现, 8% 土壤样品中强力霉素具有高风险 [图 3(a1)], 而由强力霉素、四环素、土霉素和氯四环素引起的中度风险样品的比例分别占 31%、8%、15% 和 8%; 由氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星引起中度风险样品比例分别占 92%、69%、77% 和 62% [图 3(a2)]. 46% 和 54% 样品中的诺氟沙星和环丙沙星对土壤动物具有高风险, 而由强力霉素、氯四环素、诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星引起的中度风险样品分别占 8%、8%、54%、23% 和 62% [图 3(b1) 和 3(b2)]. 以生长在土壤中的作物为敏感物种时, 8% 土样中的土霉素具有高风险, 而 8% 土样中的强力霉素、四环素和氯四环素对植物毒性处于中风险 [图 3(c1)], 且 31%、92% 和 62% 土样中土霉素、氧氟沙星和诺氟沙星对作物具中度风险 [图 3(c2)]. 当以水体中蓝细菌为环境敏感性生物来评价土壤抗生素的生态风险时, 仅环丙沙星和恩诺沙星处于中等风险, 点位占比仅为 8% [图 3(d1) 和 (d2)].

在开州区菜地土壤中广泛分布, 检出率 (7.70% ~ 100%) 和含量 ($0 \sim 42.88 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 均高于其它类抗生素. 该区域抗生素含量低于华北平原农田土壤 (0

~506.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[12,38]、广东菜地土壤(0~104.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[15]、长三角农田土壤(0~324.72 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37]和南京设施蔬菜地(0~432.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[39],却高于云南(0~15.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[40]和贵阳菜地土壤(0~32.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[41].我国农田土壤中四环素类和喹诺酮类抗生素含量的空间差异可能和当地的抗生素使用量有关.Zhang等^[42]对我国抗生素使用量调研发现,华北(3 170 t)和华东(2 520 t)地区四环素类抗生素用量高于西南地区(1 880 t),并且华北(7 290 t)、华东(6 700 t)和华中(5 960 t)地区喹诺酮类抗生素用量高于西南地区(3 850 t).然而,虽然华南地区土壤中四环素类和喹诺酮类抗生素含量高于西南地区,但是华南地区这两类抗生素用量(1 060 t和1 970 t)却低于西南地区(1 880 t和3 850 t),可能与区域人类活动强度、农户施肥习惯和土壤理化性质等因素有关^[37,43].

有研究表明有机肥施用是农田抗生素的主要来源^[37].本研究中土壤抗生素总含量和有机肥用量表现显著正相关关系[图2(b)],且菜地土壤抗生素含量高于草地,表明有机肥施用是菜地土壤抗生素累积的主要原因.此外,有机肥施用也是导致空心菜地抗生素含量高于其他菜地的主要原因.结合实地调研结果,由于一年四季不间断生长和采收,空心菜有机肥施用量(约8.80 $\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$)远高于其他蔬菜作物(6.68 $\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$).但是,白菜地土壤磺胺类抗生素含量高于其他菜地,原因可能与土壤类型及其理化性质有关.本研究中,除甲氧苄啶和磺胺嘧啶外,土壤中磺胺类抗生素检出率极低或未检出,这一方面和抗生素的特性有关,由于磺胺类抗生素的吸附常数较低($K_d < 10 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$)和土壤吸附能力弱而迁移能较强,导致磺胺类抗生素容易随水流失^[44,45].图2中的相关结果也验证了该结果,即土壤含水量越高的土壤,磺胺类抗生素含量越低.另一方面与调查菜地土壤类型有关,所调研的蔬菜土壤主要位于小江河流附近,土壤为冲积性沙土,土壤对抗生素的吸附能力弱,导致抗生素更容易淋滤^[46].此外,不同蔬菜作物对于抗生素的吸收、根际微生物群落和活性的差异也是导致不同类型菜地土壤抗生素累积差异的原因^[26~29].

本研究表明,开州区菜地土壤中喹诺酮类抗生素的生态风险较高,主要是诺氟沙星和环丙沙星对土壤微生物和土壤动物存在较大的威胁,中、高度风险比例分别为23%~77%和46%~54%,可能与土样中诺氟沙星和环丙沙星的平均含量较高有关(表3).此外,环丙沙星对土壤微生物和动物的PNECs值比水生生物和作物根系PNECs值低,表明

诺氟沙星和环丙沙星对土壤微生物和土壤动物的危害较大.Li等^[47]对北京菜地土壤抗生素调查和风险评估也发现,诺氟沙星和环丙沙星对土壤微生物具较高的风险,且在低含量情况下易造成生态风险^[45,48].土壤抗生素残留会影响陆生生物,改变土壤中生物的活性和组成,特别是会促使产生抗生素抗性基因和耐药菌,对动物和人体健康构成威胁^[49].因此,为维护土壤生态安全和农产品食用安全,应加强兽药抗生素使用监管,适量减少开州区畜禽养殖场抗生素使用.需要相关部门从源头控制抗生素使用量,加强养殖场畜禽粪便和有机肥中抗生素的监测,减少其向土壤的输入,并加强对土壤中抗生素的风险管控.

4 结论

(1)重庆开州区蔬菜土壤共检出5类18种抗生素,氧氟沙星和诺氟沙星检出率最高,达100%;土壤中四环素类和喹诺酮类抗生素为主要污染物,平均含量在0.27~11.62 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间.

(2)不同蔬菜类型土壤中总抗生素含量依次为:空心菜地>白菜地>辣椒地>西红柿地>黄瓜地>草地;且空心菜地四环素类和喹诺酮类抗生素含量也高于其他菜地,结合问卷分析,这主要和有机肥施用量有一定的关系.

(3)生态风险评估结果表明,8%土壤中土霉素对水生生物和作物具有高风险,而由诺氟沙星和环丙沙星引起的土壤动物高毒性风险样品比例分别占46%和54%,开州区菜地土壤四环素类和喹诺酮类抗生素具有一定的生态风险.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Kuppusamy S, Kakarla D, Venkateswarlu K, *et al.* Veterinary antibiotics (VAs) contamination as a global agro-ecological issue: a critical view [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, **257**: 47-59.
- [3] Wang J H, Wang L J, Zhu L S, *et al.* Antibiotic resistance in agricultural soils: source, fate, mechanism and attenuation strategy [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, **52**(6): 847-889.
- [4] Tiseo K, Huber L, Gilbert M, *et al.* Global trends in antimicrobial use in food animals from 2017 to 2030 [J]. *Antibiotics*, 2020, **9**(12), doi: 10.3390/antibiotics9120918.
- [5] Zhi D, Yang D X, Zheng Y X, *et al.* Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **251**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109598.
- [6] Xie W Y, Shen Q, Zhao F J. Antibiotics and antibiotic resistance from animal manures to soil: a review [J]. *European*

- Journal of Soil Science, 2018, **69**(1): 181-195.
- [7] Wang F, Fu Y H, Sheng H J, *et al.* Antibiotic resistance in the soil ecosystem: a one health perspective[J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2021, **20**, doi: 10.1016/j.coesh.2021.100230.
- [8] Wu L, Pan X, Chen L K, *et al.* Occurrence and distribution of heavy metals and tetracyclines in agricultural soils after typical land use change in east China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, **20** (12): 8342-8354.
- [9] 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.
- [10] Zeng Q T, Sun J T, Zhu L Z. Occurrence and distribution of antibiotics and resistance genes in greenhouse and open-field agricultural soils in China[J]. Chemosphere, 2019, **224**: 900-909.
- [11] Chen C Q, Li J, Chen P P, *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic resistances in soils from wastewater irrigation areas in Beijing and Tianjin, China[J]. Environmental Pollution, 2014, **193**: 94-101.
- [12] Pan Z, Yang S D, Zhao L X, *et al.* Temporal and spatial variability of antibiotics in agricultural soils from Huang-Huai-Hai Plain, northern China[J]. Chemosphere, 2021, **272**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129803.
- [13] Zhao F K, Yang L, Chen L D, *et al.* Soil contamination with antibiotics in a typical peri-urban area in eastern China: seasonal variation, risk assessment, and microbial responses[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **79**: 200-212.
- [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] 刘彩媚, 林泳欣, 谢晓仪, 等. 广州市城-郊梯度上典型蔬菜地土壤抗生素污染研究[J]. 广东农业科学, 2019, **46**(6): 59-67.
- Liu C M, Lin Y X, Xie X Y, *et al.* Study on antibiotic pollution in soils of typical vegetable fields along an urban-suburban gradient in Guangzhou[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2019, **46**(6): 59-67.
- [16] 肖伯成, 唐开. 开州区畜禽养殖污染防治工作情况调查报告[J]. 兽医导刊, 2019, (14): 9.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [18] 张小红, 陶红, 王亚娟, 等. 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[J]. 环境科学, 2021, **42** (10): 4933-4941.
- Zhang X H, Tao H, Wang Y J, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of tetracycline antibiotics in farmland soil in Yinchuan[J]. Environmental Science, 2021, **42** (10): 4933-4941.
- [19] Bengtsson-Palme J, Larsson D G J. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: proposed limits for environmental regulation[J]. Environment International, 2016, **86**: 140-149.
- [20] 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.
- [21] Litskas V D, Karamanlis X N, Prousalis S P, *et al.* The xenobiotic doxycycline affects nitrogen transformations in soil and impacts earthworms and cultivated plants[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2019, **54** (14): 1441-1447.
- [22] Thiele-Bruhn S, Beck I C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass[J]. Chemosphere, 2005, **59**(4): 457-465.
- [23] Havelkova B, Beklova M, Kovacova V, *et al.* Ecotoxicity of selected antibiotics for organisms of aquatic and terrestrial ecosystems[J]. Neuro Endocrinology Letters, 2016, **37**(S1): 38-44.
- [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] Vaclavik E, Halling-Sørensen B, Ingerslev F. Evaluation of manometric respiration tests to assess the effects of veterinary antibiotics in soil[J]. Chemosphere, 2004, **56**(7): 667-676.
- [26] Zhang H B, Luo Y M, Wu L H, *et al.* Residues and potential ecological risks of veterinary antibiotics in manures and composts associated with protected vegetable farming[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, **22** (8): 5908-5918.
- [27] Lin D S, Zhou Q X, Xu Y M, *et al.* Physiological and molecular responses of the earthworm (*Eisenia fetida*) to soil chlortetracycline contamination[J]. Environmental Pollution, 2012, **171**: 46-51.
- [28] Xu J M, Liu X H, Lv Y, *et al.* Response of *Cyperus involucreatus* to sulfamethoxazole and ofloxacin-contaminated environments: growth physiology, transportation, and microbial community[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **206**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111332.
- [29] Amarakoon I, Fahrenhorst A, Rose K, *et al.* 17 β -estradiol mineralization in human waste products and soil in the presence and the absence of antimicrobials[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2016, **51**(10): 655-660.
- [30] Zhu D, An X L, Chen Q L, *et al.* Antibiotics disturb the microbiome and increase the incidence of resistance genes in the gut of a common soil collembolan[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(5): 3081-3090.
- [31] Pan M, Chu L M. Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **126**: 228-237.
- [32] Sidhu H, O'connor G, Ogram A, *et al.* Bioavailability of biosolids-borne ciprofloxacin and azithromycin to terrestrial organisms: microbial toxicity and earthworm responses[J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 18-26.
- [33] Wang C R, Rong H, Liu H T, *et al.* Detoxification mechanisms, defense responses, and toxicity threshold in the earthworm *Eisenia fetida* exposed to ciprofloxacin-polluted soils[J]. Science of the Total Environment, 2018, **612**: 442-449.
- [34] Wang J H, Wang L J, Zhu L S, *et al.* Individual and combined effects of enrofloxacin and cadmium on soil microbial biomass and the ammonia-oxidizing functional gene[J]. Science of the Total Environment, 2018, **624**: 900-907.
- [35] Li Y S, Hu Y X, Ai X J, *et al.* Acute and sub-acute effects of

- enrofloxacin on the earthworm species *Eisenia fetida* in an artificial soil substrate [J]. *European Journal of Soil Biology*, 2015, **66**: 19-23.
- [36] Timmerer U, Lehmann L, Schnug E, *et al.* Toxic effects of single antibiotics and antibiotics in combination on germination and growth of *Sinapis alba* L. [J]. *Plants*, 2020, **9**(1), doi: 10.3390/plants9010107.
- [37] 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.
- [38] 张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 等. 北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 385-393.
- Zhang R F, Song Y, Gao H Z, *et al.* Distribution characteristics of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in Beijing vegetable base soils [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 385-393.
- [39] 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.
- [40] 蓝贤瑾, 刘益仁, 吕真真, 等. 氟喹诺酮类抗生素在我国农田土壤中残留及其风险研究进展[J]. *江西农业学报*, 2019, **31**(9): 108-115.
- Lan X J, Liu Y R, Lv Z Z, *et al.* Research advance in residues and ecological risks of fluoroquinolone antibiotics in agricultural soil in China [J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2019, **31**(9): 108-115.
- [41] 刘艳萍, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 贵阳市某蔬菜地养殖废水浇灌土壤重金属、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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] Pan M, Chu L M. Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **599-600**: 500-512.
- [46] Burkhardt M, Stamm C. Depth distribution of sulfonamide antibiotics in pore water of an undisturbed loamy grassland soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**(2): 588-596.
- [47] 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.
- [48] Wei R C, He T, Zhang S X, *et al.* Occurrence of seventeen veterinary antibiotics and resistant bacterias in manure-fertilized vegetable farm soil in four provinces of China [J]. *Chemosphere*, 2019, **215**: 234-240.
- [49] 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 等. 宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2981-2991.
- Zhang J H, Chen R H, Liu J L, *et al.* Distribution characteristics of antibiotics and antibiotic resistance genes in manure and surrounding soil of cattle farms in Ningxia [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2981-2991.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)