

喹诺酮类抗生素在土壤中的迁移行为及影响因素研究

张旭^{1,2}, 向垒^{2,3}, 莫测辉^{2*}, 李彦文^{2,3}, 蔡全英², 黄献培^{2,3}, 吴小莲^{2,3}, 李慧²

(1.广东省环境监测中心, 广州 510308; 2.暨南大学环境学院, 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632; 3.暨南大学生态学系, 广州 510632)

摘要:通过土柱淋溶实验探讨了4种典型喹诺酮类抗生素诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、洛美沙星(LOM)、恩诺沙星(ENR)在土壤中的迁移行为及影响因素(污染程度、淋溶液 pH 和淋溶时间)。结果表明,喹诺酮类抗生素在低污染程度($\leq 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)下只迁移至 40~50 cm 层($0.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),在高污染程度($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)下可迁移至 90~100 cm 层($4.7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),不同化合物的迁移能力强弱顺序为 NOR>CIP>LOM>ENR;在酸性条件(pH=5)下各化合物的迁移能力最强,可迁移至 70~80 cm 层($3.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),在其余条件(pH=3、7、9)下只迁移至 40~50 cm 层($0.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$);淋溶时间较短($\leq 3 \text{ d}$)时只迁移至 30~40 cm 层($0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),淋溶时间为 5 d 时可迁移至 90~100 cm 层($4.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。因此,土壤中喹诺酮类抗生素在污染较严重、长时间降水尤其是弱酸性降水时易于迁移。

关键词:喹诺酮类抗生素;土柱淋溶;迁移行为;影响因素

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)07-1345-06 doi:10.11654/jaes.2014.07.013

Migration Behavior and Influence Factors of Quinolone Antibiotics in Soil

ZHANG Xu^{1,2}, XIANG Lei^{2,3}, MO Ce-hui^{2*}, LI Yan-wen^{2,3}, CAI Quan-ying², HUANG Xian-pei^{2,3}, WU Xiao-lian^{2,3}, LI Hui²

(1.Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510308, China; 2.Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutions, School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3.Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Migration behaviors of four typical quinolone antibiotics (NOR, CIP, LOM and ENR) in soil and their influence factors (soil contamination extent, leaching water pH value and leaching days) were investigated using soil column leaching tests. Results showed that quinolone antibiotics migrated only to 40~50 cm ($0.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) in lower soil contamination ($\leq 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), but they could migrate to 90~100 cm ($4.7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) in higher soil contamination ($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Migration ability of the quinolone compounds decreased in the order of NOR > CIP > LOM > ENR. They had stronger migration ability to 70~80 cm depth ($3.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) in leaching water pH=5 than the other pH conditions. Migration ability of quinolone compounds in five days' leaching (90~100 cm, $4.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) was significantly higher than that in three days' leaching (30~40 cm, $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Accordingly, quinolone antibiotics in soil are inclined to migrate under more pollution and precipitation especially acidic precipitation.

Keywords: quinolone antibiotics; soil column leaching; migration behavior; influence factors

兽用抗生素在动物养殖过程中大量被使用^[1-3],通常大部分抗生素都以药物原形随粪尿排出^[4]。动物粪尿作为有机肥施用导致抗生素大量进入农田土壤^[5]。部分农田土壤中可同时检出多种抗生素,以喹诺酮类抗生素污染最为严重,高达 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级^[6-9]。鉴于抗生

素及其代谢产物毒性较大,且在土壤环境中性质稳定,难以降解,学术界已针对其在土壤环境中的生态毒性、含量水平以及在农作物体内的残留情况等方面开展了广泛研究^[6,8-9]。

与多氯联苯、多环芳烃等有机污染物不同^[10-11],土壤中抗生素通常水溶性较高^[12],可随降雨和浇灌向下迁移,从而对地下水质量造成威胁^[13]。然而,目前关于抗生素在土壤中迁移行为的研究还很薄弱,且主要针对个别抗生素的迁移行为进行研究^[14-15]。因此,本文以华南地区典型土壤(赤红壤)为供试土壤,通过土柱淋溶实验,对4种典型喹诺酮类抗生素的迁移行为及影

收稿日期:2014-06-21

基金项目:国家自然科学基金项目(41173101,41301337);广东省自然科学基金重点项目(2011020003196);广东省高校高层次人才项目;东莞市科技计划项目(2012108102043)

作者简介:张旭(1986—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤有机污染与修复。E-mail:715865086@qq.com

* 通信作者:莫测辉 E-mail:tchmo@jnu.edu.cn

响因素(污染程度、淋溶液 pH 和淋溶时间)进行研究,以期为抗生素的生态风险评价和地下水质量保障提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

供试 4 种典型喹诺酮类抗生素为诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、洛美沙星(LOM)、恩诺沙星(ENR),均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司(纯度均>98.0%)。乙腈、甲醇(色谱纯)购自美国 Sigma 公司,其余试剂为分析纯,均购自广州化学试剂厂。实验用水为高纯水。

供试土壤(赤红壤)采自华南农业大学树木园表层土壤(0~30 cm),风干粉碎过 2 mm 筛备用。其 pH、有机质含量、阳离子交换量分别为 6.1、12.3 g·kg⁻¹ 和 7.7 cmol·kg⁻¹,机械组成以砂粒和粘粒为主,粉粒较少,含量分别为 42%、40%和 18%。经测定,供试土壤中 4 种喹诺酮类抗生素含量均低于检出限。

1.1.2 实验仪器

高效液相色谱仪(Agilent100,美国)、电喷雾(ESI)离子源串联质谱(AB4000QRAP,美国)、高速冷冻离心机(HC-3081R,中国)、旋转蒸发仪(RE-2000,中国)、固相萃取装置(Visiprep™-DL,美国)、超声波仪(KQ-250E,中国)、数控恒温水浴氮吹仪(KL512J,中国)。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤柱的制备及淋溶条件

依据世界经合组织(OECD-312)标准方法进行土柱淋溶实验。将过 2 mm 筛的供试土壤填入内径为 10 cm,长 120 cm,底部填有 5 cm 砂石的有机玻璃淋溶柱(每隔 10 cm 有采样孔);边填充边轻敲柱壁,以使填充土壤均匀、密实。100 cm 土壤填充完毕后,计算装入土量,求得所填土壤密度为 1.24 g·cm⁻³。在所填土壤上方盖一层滤纸,并加盖 5 cm 砂石以便均匀布水。用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂(含 0.01 mol·L⁻¹ NaN₃ 以灭

菌)水溶液预饱和土柱,静置平衡 3 d 后,将配制的受 4 种典型喹诺酮类抗生素一定程度污染的土壤(老化 3 d)填充于土柱顶端砂石上方,填充厚度约为 2 cm。以 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液为淋溶液,模拟 200 mm 降雨量(1.2 mL·min⁻¹)进行淋溶实验。待淋溶液完全流出土柱后,分别采集土柱各层(10 cm·层⁻¹、共 10 层)土壤,冷冻干燥后备测。

以上述条件分别考查污染程度、淋溶液 pH 以及淋溶时间对喹诺酮类抗生素迁移行为的影响。以污染程度(0.8、4、20 mg·kg⁻¹)为考察因子时,淋溶液 pH 为 7,淋溶时间为 3 d;以淋溶液 pH(3、5、7、9)为考察因子时,污染土层浓度为 4 mg·kg⁻¹,淋溶时间为 3 d;以淋溶时间(1、3、5 d)为考察因子时,污染土层浓度为 4 mg·kg⁻¹,淋溶 pH 为 7。上述各因素淋溶实验均重复进行 1 次,前后两次实验各土层中 4 种喹诺酮类抗生素含量的标准偏差在 15%以内。

1.2.2 抗生素分析方法及质量控制

根据文献[6]进行喹诺酮类抗生素的测定。为保证实验质量,每间隔 10 个样品分别测定 1 次平行样,空白加标样以及土壤基质加标样。质控样品测试结果显示,抗生素各化合物平行样相对标准偏差均小于 10%,空白样中所试抗生素各化合物均未检出,且空白加标回收率在 90%~95%之间;土壤基质加标回收率在 70%~80%之间。各喹诺酮类抗生素的定量限在 0.007~0.026 μg·kg⁻¹ 之间,达到分析测试要求。

2 结果与讨论

2.1 污染程度对喹诺酮类抗生素迁移行为的影响

污染程度显著影响喹诺酮类抗生素在土柱中的迁移特征。污染土层浓度越高,喹诺酮类抗生素淋溶浓度就越高,迁移距离越深。当污染土层浓度小于 4 mg·kg⁻¹ 时,表层(0~10 cm)土壤喹诺酮类抗生素含量在 1.2~3.5 μg·kg⁻¹ 之间,随着土层深度的增加,其含量迅速减少,在 40~50 cm 深度含量为 0.2 μg·kg⁻¹,在 50~60 cm 未检出(表 1)。当污染土层浓度为 20 mg·kg⁻¹ 时,各土层喹诺酮类抗生素均显著增加,其中表

表 1 污染程度对土壤中喹诺酮类抗生素迁移行为的影响
Table 1 Effects of polluted extent on migration behavior of quinolone antibiotics in soil

浓度/mg·kg ⁻¹	深度/cm									
	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~80	80~90	90~100
0.8	3.5	2.0	—	—	0.2	—	—	—	—	—
4.0	1.2	0.1	—	0.1	—	—	—	—	—	—
20	99.3	1.6	3.6	14.0	—	1.4	2.5	2.6	3.1	4.7

注:“—”为低于检测限。

层(0~10 cm)土壤增幅最大,含量达到 $99.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,随着土层深度的增加,含量也迅速减少,但仍可迁移至 90~100 cm 深度($4.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。因此,表层土壤喹诺酮类抗生素污染越严重,其向下迁移的能力就越强。这与前人研究磺胺类抗生素^[6]以及多环芳烃^[10]等污染物的情况一致。

就各化合物而言,当污染土层浓度较低($0.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时,只观察到 3 种化合物(NOR、LOM 和 CIP)发生迁移,其中 LOM 和 CIP 只可迁移至 10~20 cm 层,而 NOR 可迁移至 40~50 cm 层(图 1)。当污染土层喹诺酮浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,4 种化合物的迁移均可被观察到,其中 NOR、LOM 和 CIP 可迁移

至深层土壤(80~100 cm),而 ENR 只迁移至浅层(<40 cm)。就各土层而言,表层土(0~20 cm)中以 LOM (73%,0~10 cm 土层)或 CIP(76%,10~20 cm 土层)为主,中层土(20~70 cm)以 NOR 所占比例最大(38%~100%),其次为 CIP(8%~64%)和 LOM(5%~36%),深层土(70~100 cm)CIP 所占比例最大(33%~54%),其次是 LOM(19%~46%)和 NOR(0~48%)。上述结果表明喹诺酮类化合物迁移能力大小顺序总体为 $\text{NOR} > \text{CIP} > \text{LOM} > \text{ENR}$ 。

污染物在土壤中的吸附/解吸能力决定了其在土壤中的迁移能力^[17]。一般而言,污染物吸附能力越强,解吸能力越弱,其迁移能力就越弱;反之亦然。喹诺酮类抗生素含有强配位体羰基($\text{C}=\text{O}$)、氟原子基团($-\text{F}$)以及离子交换基团羧基($-\text{COOH}$),这些基团可通过配合作用力、静电吸引力以及范德华力使其强烈吸附于土壤颗粒,从而不易迁移^[18]。因此,淋溶过程中,随深度增加土壤中喹诺酮类抗生素含量迅速减少,尤其在污染土层浓度较低时 CIP 和 LOM 只能迁移至表层土壤(10~20 cm),而 ENR 未发生迁移。此外,4 种喹诺酮化合物中,NOR 分子量最小,结构最为简单,只含 1 个氟原子基团且不含环状脂肪烃基团,因此在土壤中吸附作用较弱^[19-20],活性较强,更易迁移。

2.2 淋溶液 pH 对喹诺酮类抗生素迁移行为的影响

设置污染浓度为 $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,淋溶 3 d,考查了淋溶液 pH 对喹诺酮类抗生素迁移行为的影响。结果表明,各淋溶液 pH 条件下,喹诺酮类抗生素均在表层土(0~10 cm)中含量最高,随着深度增加而迅速减少。当淋溶液为强酸性($\text{pH}=3$)时,表层土壤中喹诺酮类抗生素含量为 $19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2),可迁移至 20~30 cm 深度($2.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);当淋溶液为酸性($\text{pH}=5$)时,尽管表层土壤中喹诺酮类抗生素含量不高($3.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),但可迁移至 70~80 cm 深度($3.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);当淋溶液为中性($\text{pH}=7$)时,表层喹诺酮类抗生素进一步下降至 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,只能迁移至 30~40 cm 深度($0.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);当淋溶液为碱性($\text{pH}=9$)时,表层土壤中喹诺酮类抗生素显著提高($469 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),但只能迁移至 40~50 cm 深度。

就各化合物而言,当淋溶液为强酸性($\text{pH}=3$)时,表层 0~10 cm 以 LOM 为主(52.3%),其次为 ENR(33.6%),10~20 cm 土层中只检出 NOR 和 CIP,且以前者为主(92.5%),20~30 cm 土层只检测到 NOR,在 30 cm 以下深度未检出(图 2)。当淋溶液为酸性($\text{pH}=5$)时,4 种喹诺酮类化合物的迁移能力显著提高,均

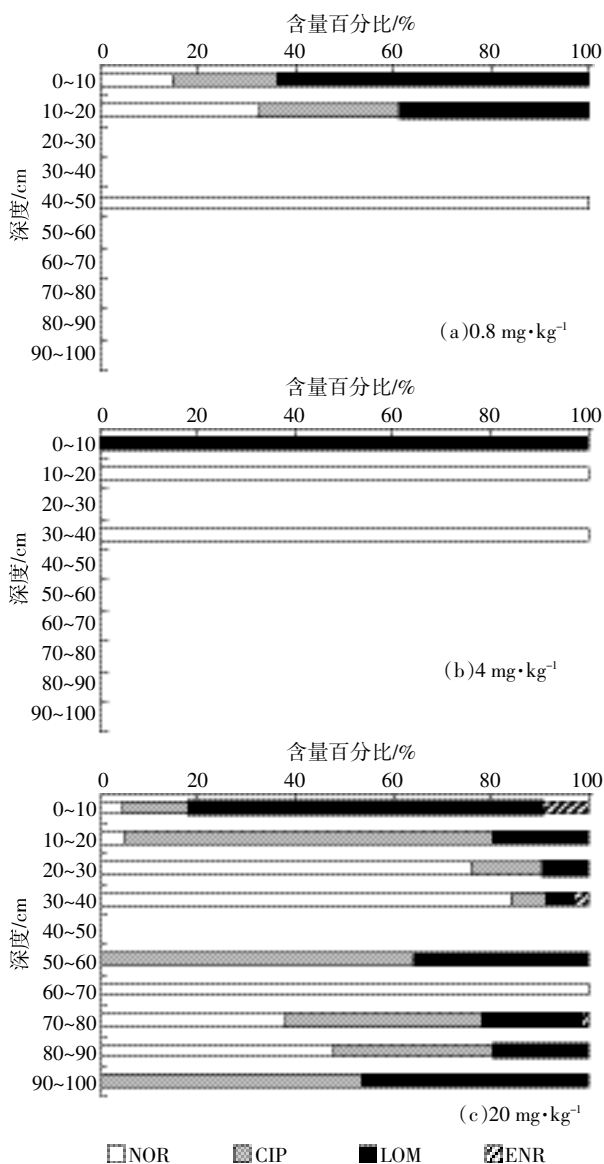


图 1 污染程度对土壤中喹诺酮类抗生素迁移行为的影响

Figure 1 Effects of pollution extent on migration behavior of quinolone antibiotics in soil

表2 淋溶液 pH 对土壤中喹诺酮类抗生素迁移行为的影响

Table 2 Effects of leaching water pH value on migration behavior of quinolone antibiotics in soil

pH	深度/cm									
	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~80	80~90	90~100
3	19.0	2.2	2.8	—	—	—	—	—	—	—
5	3.3	3.0	2.2	2.3	1.9	2.0	4.9	3.0	—	—
7	1.2	0.1	—	0.1	—	—	—	—	—	—
9	469.1	9.7	—	0.5	0.3	—	—	—	—	—

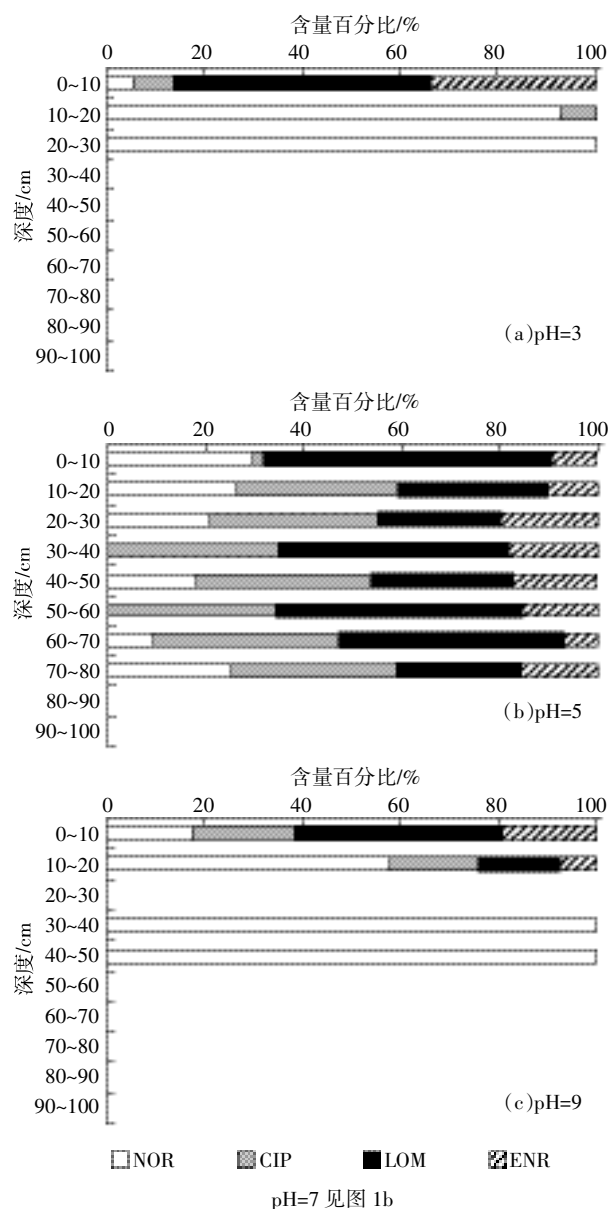


图2 淋溶液 pH 对土壤中喹诺酮类化合物迁移行为的影响
Figure 2 Effects of leaching water pH value on migration behavior of quinolone compounds in soil

可迁移至70~80 cm 深度, 各土层中其比例大小顺序总体为 LOM(25.0%~58.7%)>CIP(2.1%~37.9%)>

NOR(9.1%~29.8%)>ENR(6.9%~16.7)。当淋溶液为中性(pH=7)时,只观察到 LOM 和 NOR 发生迁移,其中 NOR 可迁移至 30~40 cm 深度,LOM 只迁移至 0~10 cm 深度。当淋溶液为碱性(pH=9)时,0~10 cm 土层以 LOM 为主(42.3%),其余三者均相当,10~20 cm 土层以 NOR 为主;土层深度大于 20 cm,只能检出 NOR,可迁移至 40~50 cm 深度。

喹诺酮类抗生素含有羧基和氨基,在不同 pH 条件下,由于质子化或去质子化作用可形成带不同电荷的离子化有机物。当 pH 低于其 PK_{a1} 值时,喹诺酮类抗生素带正电荷;当 pH 高于其 PK_{a2} 值时,喹诺酮类抗生素带负电荷;当 pH 介于其 PK_{a1} 值与 PK_{a2} 值之间时,喹诺酮类抗生素同时带正电荷和负电荷^[21]。本研究 4 种喹诺酮类抗生素的 PK_{a1} 值均在 6.1 左右, PK_{a2} 值在 8.0 左右^[22]。因此,当淋溶液 pH 为 3 时,它们带正电荷,主要通过静电引力被吸附在带负电的土壤颗粒表面,从而导致其迁移能力较弱(20~30 cm 深度);当淋溶液 pH 为 5 时,尽管它们仍带正电,但 pH 的增加极大减弱了其所带正电荷的比例,导致其在土壤颗粒表面的吸附能力减弱而迁移能力增强,可迁移至 70~80 cm 深度;当淋溶液 pH 为 7 时,4 种喹诺酮类抗生素为兼性化合物,主要以氢键和范德华力吸附在土壤颗粒表面,因氢键作用强度较大导致吸附作用较强,从而较难迁移,只能迁移至 30~40 cm 层;当淋溶液 pH 为 9 时,喹诺酮类抗生素带负电,由于排斥作用较难吸附在带负电的土壤颗粒表面,导致其在表层土壤中的淋溶浓度显著提高。但在淋溶过程中,土壤中水溶性有机物(DOM)特别是带正电荷的 DOM 也被淋溶,并与喹诺酮类抗生素发生有机分配作用而沉积在土壤中^[23],从而导致喹诺酮类抗生素淋溶浓度大幅下降且难以进一步迁移。上述结果表明,弱酸性淋溶液最有利于喹诺酮类抗生素向下迁移。考虑到目前我国酸雨频发,且其 pH 大多为 5 左右,酸雨淋溶造成喹诺酮类抗生素更易迁移,其环境风险问题应引起重视。

2.3 淋溶时间对喹诺酮类抗生素迁移行为的影响

淋溶时间对喹诺酮类抗生素在土壤中的迁移行为也有显著影响(表 3)。当淋溶时间为 1 d 时,表层(0~10 cm)土壤中喹诺酮类抗生素含量为 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,只能迁移至 10~20 cm 深度($0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。当淋溶时间为 3 d 时,表层(0~10 cm)土壤中喹诺酮类抗生素含量与淋溶 1 d 时相当,但可迁移至 30~40 cm 深度($0.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。当淋溶时间为 5 d 时,喹诺酮类抗生素的迁移能力显著增强,表层土壤含量达到 $10.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,可迁移至 90~100 cm 深度。

就各化合物而言(图 3),当淋溶时间较短(1、3 d)时,只观察到 LOM 和 NOR 发生迁移,其中 LOM 只能迁移至 0~10 cm 深度,但在此深度土壤中所占比例较高(57%~83%)。而 NOR 在淋溶 1 d 时可迁移至 10~20 cm 深度,淋溶 3 d 时迁移深度增加至 30~40 cm。当淋溶时间为 5 d 时,喹诺酮类抗生素迁移能力显著增强,各化合物均能迁移至 90~100 cm 土层,其中 0~10 cm 土层以 LOM 为主(51%),随深度的增加,各土层均以 NOR 为主(34%~54%),其次为 CIP(23%~39%)和 LOM(12%~27%),ENR(1%~17%)所占比例最少。上述结果表明,淋溶时间越长,各喹诺酮类化合物迁移能力越强,与前人对土霉素^[1]、除草剂^[17]等有机污染物的研究结果一致。

随着淋溶时间的增加,淋溶液对吸附于土壤颗粒表面喹诺酮类抗生素的冲刷作用不断增强,显著降低了喹诺酮类抗生素与土壤颗粒间的相互作用(静电引力、范德华力、氢键作用等),从而使得其在土壤中的吸附作用显著减弱,而迁移能力显著增强,其中以分子量最小、结构最为简单的 NOR 迁移能力最强。

3 结论

污染土层浓度($0.8\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、淋溶液 pH(3、5、7、9)以及淋溶时间(1、3、5 d)均显著影响喹诺酮类 NOR、CIP、LOM 和 ENR 抗生素在土壤(赤红壤)中的迁移行为。污染土层浓度高、淋溶时间长或淋溶液 pH 为 5 时,4 种喹诺酮类抗生素迁移能力较强,其中以

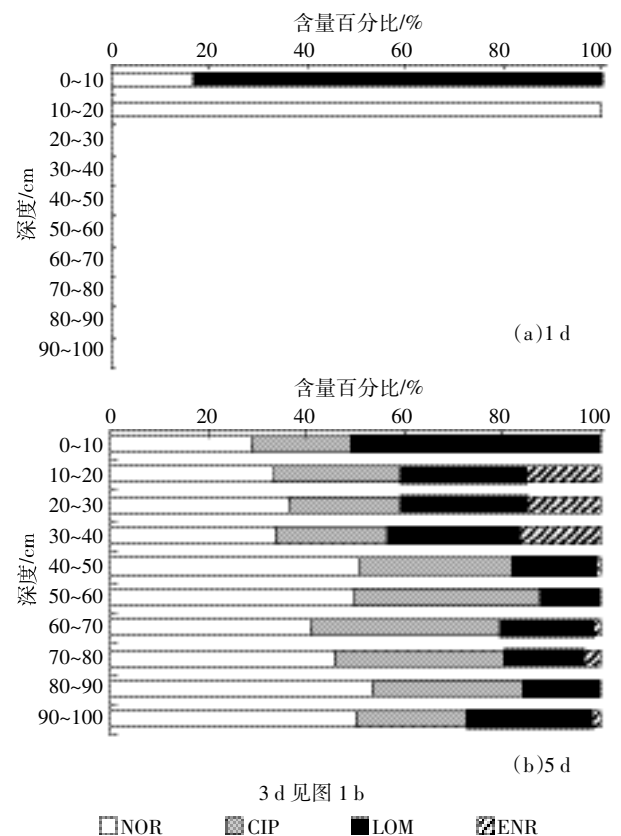


图 3 淋溶时间对土壤中喹诺酮类化合物迁移行为的影响

Figure 3 Effects of leaching days on migration behavior of quinolone compounds in soil

NOR 迁移能力最强。因此,酸雨淋溶造成喹诺酮类抗生素更易迁移,其环境风险问题应引起重视。

参考文献:

- [1] Schlüsener M P, Kai B. Persistence of antibiotics such as macrolides, tiamulin and salinomycin in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006,143 (3): 565-571.
- [2] 吕 旋,向 奎,李彦文,等. 环丙沙星-镉复合污染对高/低积累型菜心种子发芽的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(4): 819-820. LÜ Xuan, XIANG Lei, LI Yan-wen, et al. Influences of ciprofloxacin-cadmium combined pollution on seed germination and seedling growth of ciprofloxacin high- and low-accumulating *Brassica parachinensis* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(4): 819-820.
- [3] 邵义萍,莫测辉,吴小莲,等. 绿色和有机蔬菜基地土壤中喹诺酮类

表 3 淋溶时间对土壤中喹诺酮类抗生素迁移行为的影响

Table 3 Effects of leaching days on migration behavior of quinolone antibiotics in soil

时间/d	深度/cm									
	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~80	80~90	90~100
1	1.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	1.2	0.1	—	0.1	—	—	—	—	—	—
5	10.6	9.4	13.8	15.2	7.0	2.9	4.7	4.1	4.6	4.0

- 抗生素的污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1):125-130.
- TAI Yi-ping, MO Ce-hui, Wu Xiao-lian, et al. Occurrence of quinolone antibiotics in the soils from a green and an organic vegetable fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(1):125-130.
- [4] Diaz-Cruz M S, López de Alda M J, Barceló D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(6): 340-351.
- [5] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: A review [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2003, 166(2):145-167.
- [6] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 长期施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的含量与分布特征[J]. 中国环境科学, 2010, 30(6): 816-821.
- TAI Yi-ping, MO Ce-hui, Li Yan-wen, et al. Concentration and distribution of quinolone antibiotics in long-term manure-amended soils[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(6): 816-821.
- [7] 邵义萍, 罗晓栋, 莫测辉, 等. 广东省畜牧粪中喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量与分布特征研究[J]. 环境科学, 2011, 32(4):1188-1193.
- TAI Yi-ping, LUO Xiao-dong, MO Ce-hui, et al. Occurrence of quinolone and sulfonamide antibiotics in swine and cattle manures from large-scale feeding operations of Guangdong Province[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4):1188-1193.
- [8] Wu X L, Xiang L, Yan Q Y, et al. Distribution and risk assessment of quinolone antibiotics in the soils from organic vegetable farms of a sub-tropical city, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487(4):399-406.
- [9] 国彬, 莫测辉, 张茂生, 等. 典型抗生素在土壤-水-蔬菜系统中迁移分布的研究[J]. 生态科学, 2009, 28(2):169-173.
- GUO Bin, MO Ce-hui, ZHANG Mao-sheng, et al. The distribution and transfer of typical antibiotics in soil-water-vegetable system[J]. *Journal of Ecological Science*, 2009, 28(2):169-173.
- [10] 何奉朋, 张枝焕, 汪淑洁. 多环芳烃在土壤剖面中迁移行为的土柱淋滤模拟研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5):988-996.
- HE Feng-peng, ZHANG Zhi-huan, WANG Shu-jie. Modeling vertical migration characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil columns by leaching[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5): 988-996.
- [11] 赵兴敏, 王春玲, 董德明, 等. 重金属和有机氯农药在沈阳郊区农田土壤中的吸附和迁移[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9):1880-1887.
- ZHAO Xing-min, WANG Chun-ling, DONG De-ming, et al. Sorption and transportation of heavy metals and organochlorine pesticides in agricultural soils from a Shenyang suburb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9):1880-1887.
- [12] Migliore L, Cozzolino S, Fion M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(7): 1233-1244.
- [13] 陈昇, 张劲强, 钟明, 等. 磺胺类药物在太湖地区典型水稻土上的吸附特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28(4): 309-312.
- CHEN Hao, ZHANG Jin-qiang, ZHONG Ming, et al. Adsorption of sulfonamides on paddy soil of Taihu Lake region[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(4): 309-312.
- [14] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [15] Thiele S. Adsorption of the antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long-term differently fertilized loess chernozem[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163(12): 589-594.
- [16] 李曼, 陈卫平, 魏福祥, 等. 典型磺胺类抗生素在土柱中的淋溶规律研究[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 4042-4049.
- LI Man, CHEN Wei-ping, WEI Fu-xiang, et al. Leaching characteristics of sulfadiazine and sulfamethoxazole in soil column[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 4042-4049.
- [17] 齐会勉, 吕亮, 乔显亮. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. 土壤, 2009, 41(5): 703-708.
- QI Hui-mian, LÜ Liang, QIAO Xian-liang. Progress in sorption of antibiotics to soils[J]. *Soils*, 2009, 41(5): 703-708.
- [18] Zhang H, Huang C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1502-1512.
- [19] 高鹏, 莫测辉, 李彦文, 等. 高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1740-1744.
- GAO Peng, MO Ce-hui, LI Yan-wen, et al. Preliminary study on the adsorption of quinolones to kaolin[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1740-1744.
- [20] 莫测辉, 黄显东, 吴小莲, 等. 蒙脱石对喹诺酮类抗生素的吸附平衡及动力学特征[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2011, 38(6): 64-68.
- MO Ce-hui, HUANG Xian-dong, WU Xiao-lian, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of quinolone antibiotics on montmorillonite[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2011, 38(6): 64-68.
- [21] Carrasquillo A J, Bruland G L, Macky A, et al. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure[J]. *Environment Science and Technology*, 2008, 42(20): 7634-7642.
- [22] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39(23): 9166-9173.
- [23] Yan W, Hu S, Jing C. Enrofloxacin sorption on smectite clays: Effects of pH, cations, and humic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372(1): 141-145.
- [24] 赵玲, 刘玉芳, 尹平河, 等. 土霉素在土壤中的垂直迁移及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(8): 1519-1524.
- ZHAO Ling, LIU Yu-fang, YIN Ping-he, et al. Simulation of vertical transport and factors affecting transferability of oxytetracycline in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(8): 1519-1524.
- [25] 田超, 项艳, 王米道, 等. 异丙隆在土壤中的淋溶迁移及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2121-2127.
- TIAN Chao, XIANG Yan, WANG Mi-dao, et al. Leaching behaviors of isoproturon in soils and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2121-2127.