

围场地区农田典型药物污染特征与风险评价*

潘 寻¹ 苏 都² 贵伟伟²

(1. 环境保护部环境保护对外合作中心, 北京 100035;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要 对围场地区农田中 5 大类 (磺胺类、四环素类、氟喹诺酮类、大环内酯类以及其他类) 25 种典型药物污染水平进行了调查, 并采用风险熵法对其进行生态风险评价。结果表明: 有 23 种目标污染物被检出, 检出含量范围为 0.38 ~ 6.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 单种污染物最高检出浓度为 101.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以目标物划分, 分别有 7 种和 5 种污染物达到生态高风险和中等风险水平; 以采样区域划分, 41 个土壤点位中分别有 17 个和 12 个达到生态高风险和中等风险水平。畜用药物是围场农田中药物污染物的主要来源, 兽药滥用、粪便自然堆沤等传统农耕模式有造成农田土壤中药物累积的趋势, 因此需严控药物污染源头, 并推进畜禽粪便安全的资源化利用, 以减缓农田土壤中由于药物污染带来的潜在生态风险, 保障围场地区生态环境功能、农田环境质量以及农产品安全品质。

关键词 环境质量监测与评价 围场 农田 药物 生态风险评价

环境中的药物残留主要来源于兽类医药、农用医药、人类服用医药以及化妆品的使用。畜禽养殖业是生态环境中药物污染的重要来源, 诸如抗生素、杀菌剂被广泛用于预防和治疗动物疾病并作为促生长剂添加到饲料中。然而, 大量药物不能被动物吸收代谢而随着动物粪尿排出体外, 连续输入外界环境, 分布到土壤、水和空气中。这些污染物如长期以痕量浓度暴露于环境中, 不但会干扰环境中微生物的正常生长代谢, 对食物链上各级生物产生毒性效应, 而且会诱导抗性基因的产生, 给生态系统和人类健康带来潜在风险和危害^[1-2]。

围场位于河北省最北部, 作为我国重要的农业大县和畜牧大县, 当地传统农耕模式具有一定代表性。一是畜禽粪便资源丰富, 还田率高; 二是畜禽养殖业药物滥用情况普遍; 三是畜禽粪便无害化水平低。此外, 围场地区复种指数高, 环境相对封闭, 都可能导致畜用药物在农田中不断累积、对土壤环境、农产品和地下饮用水安全构成威胁。因此, 本研究以围场农田为研究对象, 调查了 25 种药物的污染特征, 并利用风险熵 (RQ) 法进行了生态风险评估, 以掌握典型药物在当地农田土壤中的污染现状, 识别高风险药物, 并为提出合理的药物综合管理与控制对策, 减缓污染风险, 确保农田土壤环境质量安全, 促进农业生产可持续发展提供科学决策依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点覆盖围场地区全部 37 个乡镇, 以及红松洼、御道口、后沟、机械林场四个省管牧场和林场。每个乡镇选取有代表性农田采样点 1 个, 样品垂直采取农田耕作层 0 ~ 20cm 的剖面土柱。共采集土壤样本 41 个。用土铲采集土壤样品, 由于土壤本身在空间分布上具有一定的不均一性, 故样品多点采集, 每 1 样点采用“S”型采样方法采集 5 个子样, 组成 1 个土壤混合样, 现场去除砂石及生物残留, 采用四分法分出约 1kg 土样, 贴好标签, 带回实验室。将样品均匀平铺于塑料膜上, 置于阴凉通风处自然风干, 木棒粗磨, 取均匀土样约 100g 研磨后过 100 目筛, 供分析测试所用。

* 基金项目: 国家自然科学基金 (51678559)

1.2 仪器与试剂

参照我国药物消费总量和不同种类药物治疗类别,共选择五大类 25 种目标药物,包括磺胺类 (SAs) 的磺胺嘧啶 (SDZ)、磺胺地索辛 (SDM)、磺胺甲基嘧啶 (SMR)、磺胺甲二唑 (SML) 和磺胺甲恶唑 (SMX);四环素 (TCs) 类的金霉素 (CTC)、多西环素 (DOX)、土霉素 (OTC) 和四环素 (TCN);氟喹诺酮类 (FQs) 的环丙沙星 (CIP)、恩诺沙星 (ENR)、洛美沙星 (LOM)、诺氟沙星 (NOR) 和氧氟沙星 (OLF);大环内酯类 (MLs) 的阿奇霉素 (AZN)、克拉霉素 (CLA)、红霉素 (ERY) 和罗红霉素 (ROX);以及其他类 (Others) 的阿替洛尔 (ATE)、美托洛尔 (MET)、普塞洛尔 (PROP)、苯扎贝特 (BF)、咖啡因 (CAF)、卡马西平 (CBZ) 和甲氧苄氨嘧啶 (TMP)。标准品购自美国 Sigma - Aldrich 公司和德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度均大于 98%。

Agilent 1290 高效液相色谱,配自动进样器;Agilent 6420A 三重四级杆串联质谱仪,配有电喷雾电离源 (ESI) 及 Mass Hunter Workstation 数据处理系统。其他仪器包括:24 孔固相萃取装置 (Supelco),12 位氮吹仪 (DC - 12 型,上海安谱),离心机 (J2 - HS, Beckman),冷冻干燥机 (FD - 1 - 50,北京博医康),真空泵 (DOA - 504 - PN, Gast),超声波清洗器 (KQ5200 - DE,上海昆山)。固相萃取柱 (Oasis HLB, 500 mg/6 mL) 购自美国 Waters 公司。

1.3 样品预处理

准确称取 1g 经预处理后的土壤样品,置于 50mL 玻璃离心管中,加入萃取液 (1 : 1 mixture of MeOH and 0.2 M 柠檬酸溶液, pH = 4.4) 10mL,漩涡混合 30s 后超声萃取 30min (40KHz, 120W),离心并收集上清液,重复萃取 2 次,步骤同上。将 3 次操作收集的上清液合并,加水稀释至 300mL,用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤以去除颗粒杂质,随后加入 0.1g Na_2EDTA 。采用固相萃取法对样品中的目标物进行富集,同时去除样品中的干扰基质。详细步骤如下:1) 先后用 5mL 的 MeOH、5mL 的 0.5M HCl 和 5mL 的超纯水活化萃取柱;2) 样品以 5mL/min 的流速通过萃取柱;3) 用 5mL 的 5% MeOH 水溶液和 5mL 超纯水对 HLB 小柱进行清洗;4) 真空抽吸至少 60min,干燥小柱;5) 用 2 × 5mL 的洗脱液淋洗小柱,洗脱液流速控制在 1 ~ 2mL/min,用锥形底玻璃试管接受洗脱液;6) 35℃ 水浴中氮吹近干;7) 用 400 μL MeOH 和 600 μL 超纯水复溶样品;8) 样品经过 0.2 μm PES 针式过滤器过滤后进入 UPLC - MS/MS 分析。

1.4 HPLC - MS/MS 分析

采用 Agilent Zorbax SB - C18 液相色谱柱 (100mm × 2.1mm, 1.8 μm);柱温 30℃;流速 0.3mL/min;进样量 5 μL 。流动相组成:A 为 0.2% 的甲酸水溶液,B 为 ACN;采用流动相线性梯度洗脱,洗脱程序为 (时间 (min), 流动相 B 的比例 (%)):(0, 5), (2, 5), (5, 13), (8, 15), (13, 20), (18, 30), (25, 60), (27, 100), (30, 100), (30.1, 5), (33, 5)。质谱采用电喷雾正离子模式 (ESI +),在多反应监测模式 (MRM) 对目标物进行精确定性定量检测,毛细管电压 4.0kV,脱溶剂气温度 300℃,气流量 12L/min,喷雾气压为 35psi。

1.5 质量控制

方法的验证主要包括标准曲线线性、方法回收率和方法检出限等。25 种目标物的方法的线性范围为 0.5 ~ 500 $\mu\text{g/L}$,相关系数值 (r^2) 均大于 0.99,除 SMX、OTC、AZN 和 CLA 的回收率稳定在 53%、55%、52% 和 152% 外,其他目标物的回收率均在 64% ~ 120% 之间,日内和日间标准偏差均小于 13%,说明方法具有较强的稳定性及适用性。目标物检出限为 0.22 ~ 3.81 $\mu\text{g/kg}$,能够满足土壤中痕量污染物的检测要求。为保证测定过程的稳定性,每隔 25 个样品进 1 次标准工作液校正。

1.6 生态风险评价方法

根据风险评价原理,风险是毒性效应和暴露水平的函数,即暴露在环境中的有毒物质达到一

定水平时才能产生风险。本研究利用 RQ 进行风险评估, 具体公式如下^[3-4]:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

$$PNEC_{aq} = (LC_{50} \text{ or } EC_{50}) / AF \quad (2)$$

$$PNEC_{soil} = K_d \times PNEC_{aq} \quad (3)$$

$$K_d = C_{soil} / C_{aq} \quad (4)$$

公式中: RQ 为风险熵; MEC 为目标物在农田土壤中的实测浓度; PNEC 是可能对生物和生态系统造成潜在影响的浓度, 表征物质产生风险的可能性, 为目标物的生态风险阈值 (即无观察效应环境浓度); LC_{50} 为半致死浓度, EC_{50} 为半最大效应浓度; AF 为评价因子, 采用 Water Framework Directive 的推荐值 1000。目标物的无观察效应环境浓度 ($PNEC_{soil}$) 可通过 $PNEC_{aq}$ 使用公式 (3) 进行估算, 其中 K_d 是指目标物在土壤固、液两相中的分配系数。

通过计算目标物在农田土壤中的 RQ 来评价目标物对土壤环境的危害程度。RQ < 0.1, 低风险; $0.1 \leq RQ < 1$, 中等风险; $RQ \geq 1$, 高风险。

目前, 关于污染物的生态风险评估和研究多集中于单一药品的效应研究, 缺少对混合药物联合毒性的研究。在土壤环境中污染物并不是单一存在的, 而是多种共存。通常在这种情况下, 污染物的环境危害会因为共存作用而增强, 因此本研究利用简单叠加模型计算多种污染物的联合毒性风险熵 RQ_{sum} 。

$$RQ_{sum} = \sum RQ_i \quad (5)$$

公式中, RQ_i 为单一污染物物质的 RQ 值, n 为目标污染物的种类^[5]。

2 污染特征

对 25 种药物在土壤样品中的检出率、检出范围和检出含量 (中位值, 同下) 进行了统计分析, 结果见表 1。25 种目标物中有 23 种被检出, 检出浓度普遍达到 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平。5 种 SAs 全部检出, 检出浓度范围为 $0.68 \sim 3.19 \mu\text{g}/\text{kg}$, 检出率范围为 $24.4 \sim 100.0\%$ 。其中, SMX 检出率高达 100.0% , 检出含量也达到 $3.19 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。与 SAs 相比, TCs 的检出率较低, 4 种 TCs 有 3 种被检出, DOX、OTC、TCN 的检出率分别为 24.4% 、 14.6% 和 17.1% , 检出含量分别为 $0.69 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.85 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.69 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。5 种 FQs 的检出率普遍较低, 在 41 个土壤样品中的检出数均不超过 3 个, 检出浓度在 $1.04 \sim 1.60 \mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。由于 FQs 易在动物机体组织中的残留, 人食用动物组织后 FQs 可在人体内残留蓄积, 容易诱导耐药性的传递, 因此 FQs 残留问题越来越引起人们的关注。虽然农业部已于 2015 年禁止 LOM、NOR 和 OLF 三种药物作为兽药在食品动物中的使用, 但是其仍可在部分土壤样品中检出。4 种 MLs 的污染特征差异较大, CLA 的检出率为 46.3% , 但检出浓度仅有 $0.38 \mu\text{g}/\text{kg}$; ERY 的检出率为 9.8% , 但是检出浓度为 $6.50 \mu\text{g}/\text{kg}$, 在 25 种目标物中最高; AZN 和 ROX 的检出率分别为 9.8% 和 12.2% , 检出浓度分别为 $1.08 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.55 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。值得关注的是, 除了 ERY, 其他三种 MLs 已于 2005 已被农业部禁止作为兽药使用。

本研究所关注的其他类药物中, TMP 为抗菌增效剂, 常与 SAs 协同使用, 是一类常见的人、畜共用药, 结果显示, TMP 的检出率和检出含量分别为 53.7% 和 $1.19 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。除 TMP 外, 其余 6 种药物均仅为人用药, 除 ATZ 未被检出外, CAF 和 CBZ 的检出率较高, 分别为 61.0% 和 92.7% , 检出含量分别为 $1.61 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $1.21 \mu\text{g}/\text{kg}$; MET、PROP 和 BF 的检出率均低于 17.1% , 检出浓度分别为 $1.91 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.44 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $1.35 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。人用药物在农田土壤中检出, 与收集人粪尿作为农田一大肥源有关。

表1 农田土壤药物含量统计结果/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

目标物	检出数	检出率	最小值	最大值	平均值	中位值	
SAs	SDZ	13	31.7%	0.86	8.59	2.62	1.43
	SDM	20	48.8%	0.22	23.66	2.81	0.68
	SMR	12	29.3%	0.94	5.80	2.25	1.69
	SML	10	24.4%	0.45	10.17	2.12	0.96
	SMX	41	100.0%	0.81	101.94	13.34	3.19
TCs	CTC	0	0.0%	0.00	0.00	0.00	0.00
	DOX	10	24.4%	0.50	2.77	0.91	0.69
	OTC	6	14.6%	1.51	4.24	2.27	1.85
	TCN	7	17.1%	0.42	2.38	0.87	0.68
FQs	CIP	1	2.4%	1.29	1.29	1.29	1.29
	ENR	2	4.9%	0.85	1.40	1.13	1.13
	LOM	2	4.9%	1.21	1.99	1.60	1.60
	NOR	2	4.9%	1.03	1.62	1.32	1.32
	OLF	3	7.3%	0.59	1.75	1.13	1.04
MLs	AZN	4	9.8%	0.83	2.07	1.26	1.08
	CLA	19	46.3%	0.17	2.13	0.56	0.38
	ERY	4	9.8%	4.12	31.48	12.15	6.50
	ROX	5	12.2%	0.41	1.80	0.85	0.55
Others	ATE	0	0.0%	0.00	0.00	0.00	0.00
	MET	7	17.1%	0.62	2.28	1.48	1.91
	PROP	7	17.1%	0.40	4.44	1.20	0.44
	BF	4	9.8%	0.92	7.76	2.85	1.35
	CAF	25	61.0%	0.68	10.75	3.25	1.61
	CBZ	38	92.7%	0.21	19.44	2.59	1.21
	TMP	22	53.7%	0.39	10.25	2.43	1.19

3 生态风险评价

对25种典型药物在土壤样品中的生态风险进行统计分析,结果如图1所示。23种检出污染物按生态风险程度可划分为三大类。SDM、SMR、SML、DOX、OTC、TCN、LOM、NOR、AZN、BF和CBZ总计11种污染物在所有检出点中的RQ均小于0.1,生态风险不显著。CIP、ENR、OLF、ROX和CAF5种药物分别在1个、2个、1个、3个和4个检出点中的RQ值达到了中等风险,占各自检出点位的比例分别为100.0%、100.0%、33.3%、60.0%和16.0%。SDZ、SMX、CLA、ERY、MET、PROP和TMP均有部分检出点RQ达到生态高风险的水平。其中,SMX生态中等风险和高风险检出点分别为11个和3个,占有所有检出点位的比例分别为26.9%和7.3%;TMP生态中等风险和高风险检出点分别为16个和3个,占有所有检出点位的比例分别为72.7%和

13.6%；其他5种药物检出点RQ全部达到中等风险或高风险的水平，SDZ、CLA、MET和PROP中等风险检出点分别为8个、11个、5个和5个，高风险检出点分别为5个、12个、2个和2个，这7种药物在环境检出浓度很低的情况下会对生态环境造成较大危害，因此需给予重视。值得关注的是ERY，虽其在41个土壤样本中的检出比例仅为9.8%，但4个检出点的RQ全部达到高风险水平，RQ最高值高达90.3，为单种目标物的RQ最高值。

41个采样点中，有12个采样点 RQ_{sum} 在0.1以下，联合生态风险不显著，占有采样点比例为29.3%；同样有12个采样点 RQ_{sum} 在0.1至1之间，联合生态风险达到中等水平；另外有17个采样点 RQ_{sum} 大于1，具有较高的生态风险，其中 RQ_{sum} 最大值为92.7，多种污染物联合作用，将对土壤环境中的微生物和动物产生严重危害。

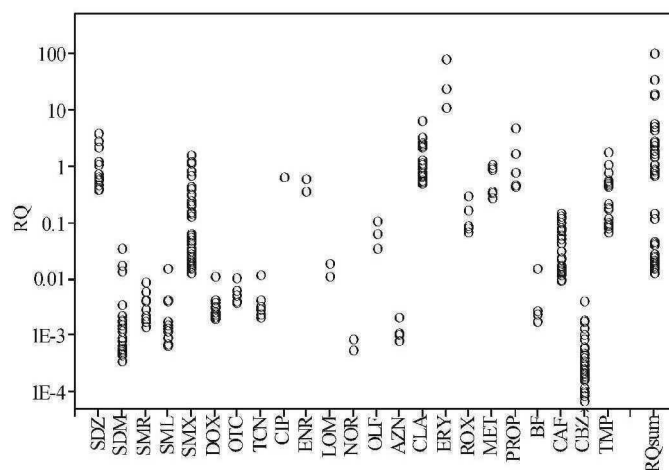


图1 农田土壤药物的RQ统计结果

4 结论与建议

畜用药物的滥用是围场地区农田中污染物的主要来源，药物滥用、畜禽粪便无害化水平低，都可能导致畜用药物在农田中不断累积，对生态环境造成不同程度的危害。未来一是要强化饲料加工业、畜禽养殖业药物的监管，同时引导农户科学使用，从源头控制污染物总量；二是进一步加强药物在堆肥过程中的有效削减降解，实现畜禽粪便合理、安全的资源化利用；三是全面、系统对围场地区农田环境质量进行定期监测，建立农产品产地污染监测预警体系，为提出合理的高风险污染物综合控制与管理对策，保障围场地区生态环境和农产品质量安全提供科学依据。

参考文献

- [1] S Park, K Choi. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems [J]. *Ecotoxicology*, 2008, 17 (6): 526 - 538.
- [2] J C Chee - sanford, R I Mackie, S Koike, et al. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38 (3): 1086 - 1108.
- [3] 严清, 瞿成方, 张怡昕, 等. 重庆主城区水域典型 PhACs 污染水平及生态风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2013, 26 (11): 1179 - 1186.
- [4] European Commission. Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substance [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [5] 严清, 张怡昕, 高旭, 等. 典型医药活性物质在污水处理厂中的归趋及其风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34 (3): 672 - 680.