

农田土壤中微囊藻毒素污染特征及风险评价

詹晓静¹, 向 垒^{1,2}, 李彦文^{1,2*}, 莫测辉¹, 邓哲深¹, 黄缤慧¹, 温宏飞¹, 蔡全英¹, 赵海明^{1,2} (1.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, 广东 广州 510632; 2.暨南大学生态学系, 广东 广州 510632)

摘要: 蓝藻水华释放的微囊藻毒素(MCs)通过灌溉、堆肥返田等途径进入农田土壤造成污染.采用固相萃取-高效液相色谱串联质谱方法(HPLC-MS/MS)研究了滇池周边35个代表性农田土壤样品中3种典型微囊藻毒素(MC-LR、MC-RR、MC-YR)的含量、分布特征及风险水平.结果表明,MCs检出率为85.7%,总含量为n.d.~7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中MC-RR检出率(82.9%)和含量(n.d.~5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)最高.3种MCs的健康风险和生态风险均在可接受范围内,健康风险以MC-YR最大,生态风险以MC-LR最大.儿童以口腔暴露MCs为主,成人以皮肤暴露MCs为主,儿童暴露MCs的健康风险高于成人.

关键词: 微囊藻毒素(MCs); 农田土壤; 污染特征; 风险评价; 滇池

中图分类号: X82 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)07-2129-08

Investigation and risk evaluation of microcystins in agricultural soils. ZHAN Xiao-jing¹, XIANG Lei^{1,2}, LI Yan-wen^{1,2*}, MO Ce-hui¹, DENG Zhe-shen¹, HUANG Bin-hui¹, WEN Hong-fei¹, CAI Quan-ying¹, ZHAO Hai-ming^{1,2} (1.Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutions, School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Department of Ecology, Jinan University, Guangzhou 510632, China). *China Environmental Science*, 2015,35(7): 2129-2136

Abstract: Microcystins (MCs) released from cyanobacterial blooms may be transferred to agricultural soil via irrigation water and cyanobacterial compost. Concentration distribution and risk evaluation of three commonly found MCs (including MC-LR, MC-RR, and MC-YR) in 35 soil samples from vegetable fields around heavy eutrophic Dianchi Lake were studied using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Results indicated that MCs were detected in 85.7% of the samples and the total concentrations of MCs ranged from n.d. (below LOQ) to 7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with the average concentration of 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. MC-RR appeared the highest detection rate (82.9%) and concentration (n.d.~5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), followed by MC-LR and MC-YR. Both the health and ecological risks of the three MCs were acceptable. MC-YR displayed the highest health ecological risk, while MC-LR showed the highest ecological risk. Oral intake and dermal contact were primary exposure pathway of MCs to children and adults, respectively. Children suffered higher health risk than adults.

Key words: microcystins; agricultural soils; pollution characterization; risk evaluation; Dianchi Lake

水体富营养化所引发的蓝藻水华污染日趋严重,蓝藻水华向水体中释放各种藻毒素,其中微囊藻毒素(MCs)分布最广、毒性最大,其毒性与有机磷农药毒性相当^[1-2].目前已发现微囊藻毒素异构体约80余种,其中MC-RR、MC-YR和MC-LR检出最普遍、危害最严重^[3],是公认的肝毒素和促癌剂^[1-2].据报道,我国几乎所有重要河流、湖泊、水库甚至城镇及农村地区的池塘、河港内都普遍检出微囊藻毒素,含量高达数

百 $\mu\text{g}/\text{L}$ 或数千 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[4-5].目前对MCs在水环境中的污染特征、环境行为等已开展了大量研究^[1-5],

收稿日期: 2014-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301337,41173101);中央高校基本科研业务专项基金项目(21612103);广东省科技计划省部产学研项目(2013B090600143);广东省自然科学基金项目(2011020003196);广东省高校高层次人才项目;东莞市科技计划项目(201210815000399);暨南大学2014级优秀本科推免生科研创新培育计划项目

* 责任作者,高级工程师, edou6033@163.com

但国内外关于农田土壤中微囊藻毒素污染问题的研究还鲜见报道。

在蓝藻水华频发水域,微囊藻毒素往往通过灌溉、溢流、打捞堆放、堆沤还田等途径进入农田土壤,特别是一些地方在治理蓝藻水华时将其打捞出来作为有机肥施入农田^[6],水中的藻细胞破裂释放高浓度微囊藻毒素污染农田土壤,微囊藻毒素水溶性高,易被农作物吸收积累,影响农作物生长和农产品质量安全,进而通过食物链对人体健康产生危害^[7-9]。

滇池是我国典型的重度富营养化湖泊之一,蓝藻水华常年爆发,水体中微囊藻毒素普遍检出^[10-11],湖水是周边农田灌溉的主要水源,蓝藻水华也常常被打捞堆置于农田土壤用作有机肥,因此存在微囊藻毒素污染农田土壤问题。本研究采用高效液相色谱-串联质谱分析方法对滇池周边 35 个农田土壤样品中典型微囊藻毒素 (MC-LR、MC-RR 和 MC-YR) 的含量和污染特征进行了分析,并对其进行了健康风险和生态风险评价,以为土壤中微囊藻毒素污染控制与农产品安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2012 年 8 月在滇池周边 35 个自然村选取了 35 个蔬菜种植地块(每个地块约 300~600m²)采集土壤样品(图 1),其中 30 个地块常年采用滇池湖水灌溉,4 个地块采用井水灌溉,1 个地块采用雨水和井水灌溉。根据采样点农田面积,用不锈钢取土器在每块菜地耕作层(0~20cm)按蛇形采样法布点,避开菜地边缘、作物根部和刚施肥的样点,采集 9~12 个耕作层土壤样品组成 1 个混合样,除去石块等杂质,用铁铲将上述土壤样品混合均匀后,按四分法取 1kg 左右,装入棕色瓶中,封口运回实验室,冷冻干燥后于 4℃ 冰箱中保存备测,同时测定土壤理化性质。

1.2 样品预处理

土样基本理化性质按照相关方法^[12]进行测定。所采土样其 pH 值、有机质含量及阳离子交换量分别为 6.1~7.35、11.72~131.57g/kg 及 3.33~

32.13cmol/kg,除采样点 12、31、32、35 样品(壤质砂土)外,其余样品均为粉砂壤土(表 1)。

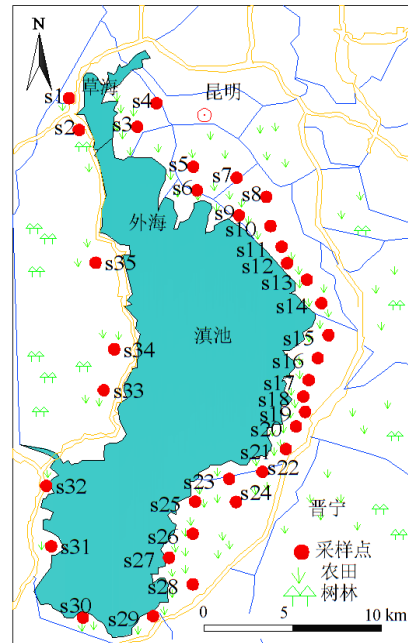


图 1 土壤采样点

Fig.1 Sampling sites

土样中 MCs 的预处理与分析参考李彦文等^[13]报道的方法进行。准确称取 2.00g 土壤样品(过 60 目筛)于 50mL 离心管中,加入 10mL 0.1mol/L EDTA-Na₄P₂O₇ 溶液,静置 10min,涡旋振荡 5min 后超声 30min(300W),8000r/min 离心 5min,收集上清液。重复上述步骤 2 次,合并上清液,过 C₁₈ 固相萃取小柱富集(使用前依次用 5mL 甲醇和 10mL 水进行活化),控制过柱速度为 1mL/min,收集滤出液,再次过柱,用 10mL 高纯水清洗小柱,真空干燥 5min,用 5mL 酸化甲醇洗脱小柱,收集洗脱液。洗脱液氮吹(40℃)浓缩至近干,以甲醇定容至 1mL,过 0.22μm 滤膜,置于进样瓶中,于 4℃ 冰箱中保存备测。

1.3 MCs 测定与质量控制

采用 Agilent Eclipse Plus C₁₈ 柱(150mm×2.1mm,5μm)进行色谱分离,流动相为 0.2% 甲酸(A)和乙腈(B),流动相梯度淋洗程序为:0~2.0min,80% A+20%B;2.0~6.5min,20% A+80%B;

6.6~16min,80% A+20%B,流速为 300 μ L/min;进样 量为 5 μ L.

表 1 滇池周边农田土壤样品理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soil around Dianchi Lake

序号	村庄名	pH 值	有机质(g/kg)	阳离子交换量(cmol/kg)	机械组成			土壤类型
					2~0.05mm 土粒(%)	0.05~0.002mm 土粒(%)	<0.002mm 土粒(%)	
1	小围村	6.62	131.57	32.13	33.0	59.0	8.0	粉砂壤土
2	苏家村	6.46	35.38	20.32	46.0	46.0	8.0	粉砂壤土
3	新庙	6.68	17.57	16.73	30.0	62.0	8.0	粉砂壤土
4	渔户村	7.32	50.60	4.54	48.0	43.0	9.0	粉砂壤土
5	星海村	6.62	43.23	6.33	25.0	65.0	10.0	粉砂壤土
6	福保村	6.46	43.10	23.01	44.0	50.0	6.0	粉砂壤土
7	姚安村	6.68	18.39	4.06	40.0	51.0	9.0	粉砂壤土
8	龙马村	7.11	19.22	20.53	31.0	59.0	10.0	粉砂壤土
9	宝丰村	6.94	41.91	8.99	26.0	64.0	10.0	粉砂壤土
10	海东村	6.66	15.82	3.33	17.0	79.0	4.0	粉砂壤土
11	王官村	6.97	41.03	29.42	30.0	57.0	13.0	粉砂壤土
12	罗家营	6.13	48.51	9.23	66.0	31.0	3.0	壤质砂土
13	江尾村	6.7	19.66	4.87	47.0	46.0	7.0	粉砂壤土
14	可乐村	6.98	47.70	25.91	39.0	56.0	5.0	粉砂壤土
15	乌龙村	6.56	40.86	10.08	28.0	63.0	9.0	粉砂壤土
16	杜家村	6.81	34.32	9.52	48.0	49.0	3.0	粉砂壤土
17	中和村	6.1	40.62	9.41	40.0	54.0	6.0	粉砂壤土
18	土家村	7.35	12.51	6.31	30.0	58.0	12.0	粉砂壤土
19	罗家村	6.72	29.24	25.77	26.0	62.0	12.0	粉砂壤土
20	海晏村	6.32	51.02	10.35	19.0	69.0	12.0	粉砂壤土
21	常乐村	6.86	29.82	5.26	28.0	56.0	16.0	粉砂壤土
22	腰湾村	7.06	11.72	4.75	24.0	40.0	36.0	粉砂壤土
23	三合村	6.51	50.31	7.97	42.0	50.0	8.0	粉砂壤土
24	小吴村	6.55	32.57	21.28	42.0	50.0	8.0	粉砂壤土
25	团山村	6.22	35.98	8.46	39.0	50.0	11.0	粉砂壤土
26	杨叉沟	6.98	32.08	8.37	38.0	52.0	10.0	粉砂壤土
27	石寨村	6.92	32.87	9.99	26.0	65.0	9.0	粉砂壤土
28	牛恋村	7.30	31.99	21.92	39.0	47.0	14.0	粉砂壤土
29	三多村	6.81	21.05	14.38	33.0	52.0	15.0	粉砂壤土
30	墩子村	6.59	37.87	17.87	28.0	61.0	11.0	粉砂壤土
31	仙鹤村	7.17	39.11	10.32	54.0	40.0	6.0	壤质砂土
32	友谊村	6.75	45.80	20.06	52.0	44.0	4.0	壤质砂土
33	白草村	6.77	13.90	11.09	35.0	61.0	4.0	粉砂壤土
34	小七十郎	7.03	48.20	17.61	49.0	41.0	10.0	粉砂壤土
35	富善村	6.79	25.65	12.13	52.0	41.0	7.0	壤质砂土

质谱分析采用正离子扫描,多离子反应检测(MRM)模式,气帘气 25kPa;喷雾电压 5500V,雾化温度为 450 $^{\circ}$ C,雾化气压力 55kPa,加热辅助气压力 50kPa,碰撞气 CAD 为 high.在上述条件下 MC-LR、MC-RR 和 MC-YR 的保留时间分别

为:5.53min,5.22min 和 5.48min.为控制实验质量,保证操作过程准确,每测定 7 个样品间隔设置空白样、样品平行样、样品加标样.空白样中均未检出 MCs,平行样标准偏差低于 1%,3 种 MCs 的检出限量(LOQ)分别为 0.25 μ g/kg(MC-LR),

0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (MC-RR)和 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (MC-YR);样品加标(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)回收率分别为 64%~86%(MC-LR), 62%~79%(MC-RR)和 61%~84%(MC-YR).

1.4 风险评价方法

1.4.1 健康风险评价

根据美国环保局(US EPA)推荐方法^[14],评价土壤中 MCs 对周边居民不同暴露途径的健康风险.以 TCR_0 、 TCR_d 和 TCR_i 分别代表口腔暴露量、皮肤暴露量和呼吸暴露量 $[\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})]$,分别按式(1)~式(3)进行计算.

$$\text{TCR}_0 = [(EF \times ED \times SIR \times C_s) / (BW \times AT \times 10^6)] \quad (1)$$

$$\text{TCR}_d = [(EF \times ED \times AF \times SA \times C_s \times ABS) / (BW \times AT \times 10^6)] \quad (2)$$

$$\text{TCR}_i = [(EF \times ED \times AIR \times C_s) / (BW \times AT \times PEF)] \quad (3)$$

式中: C_s 为土壤 MCs 浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$; ED 为暴露期, a, 成人和儿童分别取值 30 和 10^[15]; EF 为暴露频率, d/a, 取值为 365^[15]; SIR 为土壤摄入率, mg/d, 成人和儿童分别取值 100 和 200^[15]; BW 为体重, kg, 成人和儿童分别取值 70 和 16^[15]; AT 为暴露时间, d, 成人和儿童分别取值 10950 和 3650^[15]; SA 为皮肤面积, cm^2 , 成人、儿童分别取值 4317 和 1593^[16]; ABS 为皮肤吸收因子, 无量纲, 取值 0.13^[14]; AF 为皮肤黏附密度, mg/cm^2 , 取值为 0.2^[14]; AIR 为空气呼吸率, m^3/d , 成人和儿童分别取值 20 和 10^[17]; PEF 为土壤颗粒扩散因子, m^3/kg , 取值为 1.61×10^9 ^[14].

采用风险指数(HI)对 MCs 的非致癌风险进行评价,表征其风险大小. HI 按式(4)进行计算,若其值小于 1,认为 MCs 健康风险可以接受;反之,则认为存在 MCs 健康风险^[18].

$$HI = \text{TCR}/\text{RfD} \quad (4)$$

式中:TCR 为 MCs 暴露量, $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 分别为口腔暴露量(TCR_0)、皮肤暴露量(TCR_d)和呼吸暴露量(TCR_i);RfD 为 MCs 参考摄入量, $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$.

世界卫生组织推荐 MC-LR 的可耐受剂量值(TDI)为 0.04 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ^[19].根据 US EPA 规定,在未规定 RfD 值情况下,其值可用 TDI 值代替^[18].因此,本文以 0.04 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 作为 MC-LR 的 RfD 值进行健康风险评价.采用 Wolf 等^[20]的研究结果,根据 MC-RR 和 MC-YR 与 MC-LR 的等效毒性关系,得到 MC-RR 和 MC-YR 的 RfD 值分别为

0.4 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 和 0.04 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$.

1.4.2 生态风险评价

采用欧洲化学管理局(ECB)推荐方法评价土壤中 MCs 的生态风险^[21-22].该方法以预测环境无效应浓度(PNEC)为基础,以环境暴露浓度(MEC)与 PNEC 之商(RQs)作为评价标准,见式(5).当 RQs 值小于 1 时,认为生态风险可接受,反之则认为存在生态风险,需采取相应防范措施. PNEC 值可通过环境敏感生物的急性毒性数据(半数效应浓度)与评估因子之商求得,见式(6).鉴于目前尚缺乏土壤中 MCs 的毒性数据,因此 PNEC_水值按照平衡分配法,并根据水中敏感生物急性毒性数据,按式(7)计算.

$$RQs = \text{MEC}/\text{PNEC} \quad (5)$$

$$\text{PNEC}_\text{水} = \text{EC}_{50}/\text{AF} \quad (6)$$

$$\text{PNEC}_\text{土} = \text{PNEC}_\text{水} \times K_d \quad (7)$$

式中: EC_{50} 为 MCs 敏感生物半数效应浓度;AF 为评估因子,无量纲;PNEC_水 为 MCs 土壤预测无效应浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; K_d 为 MCs 的土水分配系数, L/kg.

1.5 数据处理

采用 Excel2007 和 Spass17.0 软件进行数据统计,以皮尔逊相关分析法(Pearson)进行相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 农田土壤 MCs 含量水平与分布特征

滇池周边大部分农田土壤样品均不同程度检出 MCs(图 2),只有采用雨水(采样点 5)或地下水灌溉(采样点 20、29、30、34)的样品,其 MCs 含量低于检出限(LOD).MCs 的检出率为 85.7%,其中 14.3%的样品同时检出 3 种 MCs,25.7%的样品同时检出 2 种 MCs. MCs 的总含量为 0~7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与太湖周边农田土壤中 MCs 含量水平相当(2.1~6.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[7].在 3 种藻毒素中 MC-RR 检出率(82.9%)和含量(n.d.~5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)均为最高,其次为 MC-LR 和 MC-YR,前者检出率为 31.43%,含量在 n.d.~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,后者检出率为 25.7%,含量在 n.d.~1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$.这与滇池水体中 MCs 化合物的含量特征基本吻合^[23-24].滇池草海周边农田土壤(采样

点 1~4)中 MCs 的检出率(100%)和平均含量(2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)均高于滇池外海周边农田土壤(采样点 5~35)的检出率(83.9%)和平均含量(1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$),这与滇池草海毗邻昆明市区,水体富营养化及蓝藻水华污染程度更高有关^[25].滇池外海东部、东

北部农田土壤(采样点 6~22)中 MCs 含量(ND~7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)高于滇池西部和东南部,可能因为滇池地区常年盛行西南季风^[9],造成水体表面藻体向东岸、东北岸聚集,使得 MCs 污染更严重.

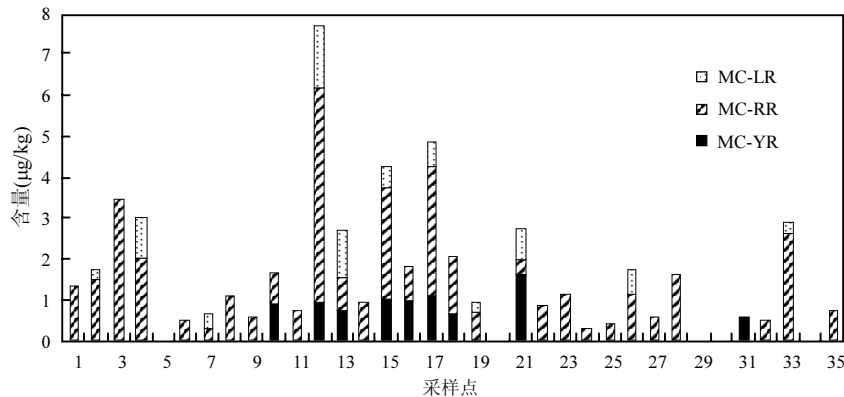


图2 滇池周边农田土壤中3种MCs的含量水平和空间分布

Fig.2 Concentrations and space distributions of three microcystins in agricultural soils around Dianchi Lake

表2 MCs含量与土壤理化性质的相关性

Table 2 Correlations between microcystins and soil physic-chemical properties

MCs	MC-LR	MC-RR	MC-YR	有机质	阳离子交换量
MC-LR	-	0.57**	0.51**	-0.01	-0.36*
MC-RR	-	-	0.30	0.03	-0.07
MC-YR	-	-	-	-0.12	-0.43*

注:**为 $P < 0.01$ 水平显著相关; *为 $P < 0.05$ 水平显著相关

采用雨水或地下水进行灌溉的农田未检出MCs,说明土壤中的MCs来源于灌溉水.相关性

分析结果显示(表2),土壤中3种MCs含量之间存在显著正相关关系,指示其同源性. MC-LR和MC-YR含量与土壤阳离子交换量之间呈显著负相关关系,这与土壤pH值为6.1~7.35之间时MC-LR和MC-YR带负电^[26],易富集于阳离子交换量低的土壤中有关.除此之外,生物(微生物和植物)降解可能也是影响土壤MCs污染分布的重要因素,土壤中MCs降解速率与土壤组成、有机质含量、pH值等因素有关^[27].

2.2 农田土壤中MCs健康风险评价

表3 滇池周边居民对农田土壤中3种MCs的暴露量 $[\times 10^{-7}\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})]$

Table 3 Residents exposure to the microcystins around Dianchi Lake region $[\times 10^{-7}\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})]$

暴露量	暴露途径	MC-LR		MC-RR		MC-YR	
		儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人
平均	口腔暴露	26.25	3.00	137.50	15.71	31.25	3.57
	皮肤暴露	5.44	3.37	28.47	17.64	6.47	4.01
	呼吸暴露	0.0008	0.0004	0.0043	0.0020	0.0010	0.0004
最大	口腔暴露	192.50	22.00	658.75	75.29	206.25	23.57
	皮肤暴露	39.86	24.69	136.42	84.50	42.71	26.46
	呼吸暴露	0.0060	0.0027	0.0205	0.0094	0.0064	0.0029

滇池周边居民可通过口腔摄入、呼吸摄入和皮肤接触等3种途径暴露MCs. 根据美国环境保

护局(US EPA)推荐方法^[14],分别评价滇池周边农田土壤中 MCs 对居民不同暴露途径的暴露量及健康风险.结果表明(表 3),滇池周边土壤中 MCs 对人体的暴露量以 MC-RR 为最大,MC-YR 和 MC-LR 大体相当,儿童的暴露量高于成人,前者以口腔暴露为主,其次为皮肤暴露,后者皮肤暴露和口腔暴露大体相当,呼吸暴露对两者均可忽略.

据此,按式(4)可计算出农田土壤 MCs 对滇池周边儿童及成人不同暴露途径的健康风险(表 4).MC-YR 的健康风险最大,其次为 MC-LR, MC-RR 最小.儿童的健康风险高于成人,前者口腔暴露风险远大于皮肤暴露风险,后者皮肤暴露风险略大于口腔暴露风险.比较而言呼吸暴露风险可忽略不计.

表 4 滇池周边居民对土壤 3 种 MCs 的暴露风险指数($\times 10^{-7}$)

Table 4 Exposure risk index to the microcystins of residents around Dianchi Lake region ($\times 10^{-7}$)

暴露风险	暴露途径	MC-LR		MC-RR		MC-YR	
		儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人
平均暴露风险	口腔暴露	656.25	75.00	343.75	39.29	781.25	89.29
	皮肤暴露	135.90	84.18	71.19	44.10	161.79	100.22
	呼吸暴露	0.020	0.009	0.011	0.005	0.024	0.011
最大暴露风险	口腔暴露	4812.50	550.00	1646.88	188.21	5156.25	589.29
	皮肤暴露	996.62	617.33	341.05	211.26	1067.81	661.43
	呼吸暴露	0.149	0.068	0.051	0.023	0.160	0.073

2.3 农田土壤中 MCs 生态风险评价

文献报道了水中 MC-LR 对 7 种植物幼苗、6 种低等水生生物以及 2 种高等水生生物的急性毒性^[28-41],其中泥鳅幼体对 MC-LR 最为敏感,其 7d 孵化率的 EC_{50} 值为 $164.3\mu\text{g/L}$.上述毒性数据覆盖了植物、低等水生生物和高等水生生物 3 个营养级,按照欧洲化学管理局标准规定^[21-22],评估因子 AF 值取 10,按式(6)可求得 MC-LR 的 $PNEC_{\text{水}}$ 值为 $16.43\mu\text{g/L}$,同时根据 MC-LR 的 K_d 值^[42](0.84L/kg),并按式(7),可求得其 $PNEC_{\text{土}}$ 值为 $13.7\mu\text{g/kg}$.与 MC-LR 相比,水中 MC-RR 及 MC-YR 的毒性数据较少报道,因此其 $PNEC_{\text{水}}$ 值参考 Wolf 等^[20]建立的 MCs 等效毒性关系求得(MC-LR 与 MC-YR 毒性相当,二者毒性为 MC-RR 的 10 倍),分别为 $16.43\mu\text{g/L}$ (MC-YR)和 $164.3\mu\text{g/L}$ (MC-RR),同时根据 MC-YR(1.55L/kg)及 MC-RR(4.01L/kg)的 K_d 值^[42],可求出二者的 $PNEC_{\text{土}}$ 值分别为 $25.5\mu\text{g/kg}$ (MC-YR)和 $658.8\mu\text{g/kg}$ (MC-RR).据此,按式(5)可计算出滇池周边农田土壤 MCs 的生态风险(表 5).MC-LR 的生态风险商(RQs)在 0~0.112 之间,平均为 0.015;MC-RR 的 RQs 值在 0~0.008 之间,平均为 0.002;MC-YR

的 RQs 值在 0~0.0065 之间,平均值为 0.010.可见,滇池周边土壤 3 种 MCs 化合物的生态风险以 MC-LR 最高,其次为 MC-YR,MC-RR 最低,均在可接受范围内.

表 5 滇池周边农田土壤中 3 种 MCs 的生态风险商

Table 5 Ecological risk quotients of three microcystins in agricultural soils around Dianchi Lake

MCs	$PNEC_{\text{水}}$ ($\mu\text{g/L}$)	K_d (L/kg)	$PNEC_{\text{土}}$ ($\mu\text{g/kg}$)	RQs	a-RQs [*]
MC-LR	16.43	0.836	13.7	0~0.112	0.015
MC-RR	164.3	4.01	658.8	0~0.008	0.002
MC-YR	16.43	1.55	25.5	0~0.065	0.010

*注: a-RQs 为平均生态风险商

相比水环境,土壤环境中微囊藻毒素污染水平、环境行为等基础研究只有零星报道,微囊藻毒素各异构体在土壤环境中的基础数据非常有限.在滇池地区,使用蓝藻水华污染水体灌溉的农田土壤中普遍检出微囊藻毒素,尽管经土壤颗粒暴露微囊藻毒素的健康风险处于可以接受水平,相对小于饮用水、水体接触、食用水产品等暴露途径引起的健康风险^[1,6,31-32,36],但对于周边居民,

特别是长期农田劳作人群,土壤低剂量长期微囊藻毒素暴露引起的慢性健康风险,以及不同微囊藻毒素异构体同时存在的联合毒性效应等生态风险不容忽视;另外前期调查发现,污染土壤上种植的农作物(蔬菜)会吸收累积微囊藻毒素^[7],并通过食物链引起健康风险.因此,土壤微囊藻毒素污染应引起关注,其所造成的健康和生态风险需要深入研究.

3 结论

3.1 采用滇池湖水灌溉的农田土壤中, 85.7%的土壤样品检出微囊藻毒素,总含量为 n.d.~7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中以 MC-RR 检出率(82.9%)和含量(n.d.~5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)最高.

3.2 农田土壤中 3 种典型微囊藻毒素的生态风险以 MC-LR 最大, MC-YR 对人类的健康风险最大,儿童暴露 MCs 的健康风险高于成人,前者以口腔暴露为主,后者以皮肤暴露为主.MCs 的健康风险及生态风险在可接受范围内,但 MCs 的长期低剂量暴露引起的慢性健康风险以及不同微囊藻毒素异构体的联合毒性效应等问题需要引起关注和深入研究.

参考文献:

- [1] Hernández J M, López-Rodas V, Costas E, et al. Microcystins from tap water could be a risk factor for liver and colorectal cancer: A risk intensified by global change [J]. *Medical Hypotheses*, 2009,72(5):539-540.
- [2] 王伟琴,金永堂,吴 斌,等.水源水中微囊藻毒素的遗传毒性与健康风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(4):468-476.
- [3] Song L R, Chen W, Peng L, et al. Distribution and bioaccumulation of microcystins in water columns: A systematic investigation into the environmental fate and the risks associated with microcystins in Meiliang Bay, Lake Taihu [J]. *Water Research*, 2007,41(13):2853-2864.
- [4] Wood S A., Holland S A, Stirling L R, et al. Survey of cyanotoxins in New Zealand water bodies between 2001 and 2004 [J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2006,40(4):585-597.
- [5] Chen W, Peng , Wan N, et al. Mechanism study on the frequent variations of cell-bound microcystins in cyanobacterial blooms in Lake Taihu: Implications for water quality monitoring and assessments [J]. *Chemosphere*, 2009,77(11):1585-1593.
- [6] Chen W, Jia Y L, Li E H, et al. Soil-based treatments of mechanically collected cyanobacterial blooms from Lake Taihu: Efficiencies and potential risks [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012,46(11):13370-13376.
- [7] Li Y W, Zhan X J, Xiang L, et al. Analysis of trace Microcystins in vegetables using solid-phase extraction followed by high performance liquid chromatography triple-quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014,62(11):11831-11839.
- [8] Mohamed Z A, Al Shehri A M. Microcystins in groundwater wells and their accumulation in vegetable plants irrigated with contaminated waters in Saudi Arabia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,172(1):310-315.
- [9] Crush J R, Briggs L R, Sprosen J M, et al. Effect of irrigation with lake water containing microcystins on microcystin content and growth of ryegrass, clover, rape, and lettuce [J]. *Environmental Toxicology*, 2008,23(2):246-252.
- [10] 潘晓洁,常锋毅,沈银武,等.滇池水体中微囊藻毒素含量变化与环境因子的相关性研究 [J]. *湖泊科学*, 2006,18(6):572-578.
- [11] 鲍忠祥.滇池浮游植物和微囊藻毒素的时空分布及细菌去除毒素研究 [D]. 昆明:云南大学, 2012.
- [12] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法 [M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [13] 李彦文,黄献培,吴小莲,等.固相萃取-高效液相色谱串联质谱法同时测定土壤中 3 种微囊藻毒素 [J]. *分析化学*, 2013,41(1): 88-92.
- [14] USEPA. Soil screening guidance: user's guide [C]. Office of Solid Waste and Emergency Response United States Environmental Protection Agency, Washington DC, 1996.
- [15] 李良忠,杨 彦,蔡慧敏,等.太湖流域某农业活动区农田土壤重金属污染的风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(S1):60-65.
- [16] State environmental protection administration of China. Introduction of deriving industrial soil environmental quality criteria based on risk assessment [S]. 1998.
- [17] CCME. Canadian soil quality guidelines for contaminated sites human health effects: Benzo [a] pyrene(final report) [R]. Canadian Council of Ministers of the Environment, 1996.
- [18] 杨晓红,蒲朝文,张仁平,等.水体微囊藻毒素污染对人群的非致癌健康风险 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(1):181-185.
- [19] Chorus I, Bartram J. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring, and management [M]. Taylor & Francis: 1999.
- [20] Wolf H U, Frank C. Toxicity assessment of cyanobacterial toxin mixtures [J]. *Environmental Toxicology*, 2002,17(4):395-399.
- [21] USEPA. Framework for Ecological Risk Assessment [R]. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.1992, EPA/630/R-92/001.

- [22] 张亚辉,曹莹,周腾耀,等.我国环境中 PFOS 的预测无效应浓度 [J]. 中国环境科学, 2013,33(9):1670-1677.
- [23] 毛敬英.典型富营养化湖泊微囊藻毒素分布特征及主要影响因素差异性分析 [D]. 成都:西南交通大学, 2012.
- [24] Peng L, Liu Y M, Chen W, et al. Health risks associated with consumption of microcystin-contaminated fish and shellfish in three Chinese lakes: Significance for freshwater aquacultures [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010,73(7):1804-1811.
- [25] 史静,昝晓静,张乃明,等.滇池草海沉积物磷形态、空间分布特征及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2013,33(10):1808-1813.
- [26] Maagd G, Hendriks J, Sijm D, et al. pH-dependent hydrophobicity of the cyanobacteria toxin microcystin LR [J]. *Water Research*, 1999,33(5):677-680.
- [27] Botcher G, Grutzmacher G, Chorus I, et al. Degradation of microcystins: scaling up from test-tube to natural conditions. Geochemical processes in soil and groundwater: measurement, modelling, upscaling [C]// GeoProc 2002Conference, Bremen, Germany, 2003,524-538.
- [28] 李彦文,向垒,莫测辉,等.典型微囊藻毒素对白菜种子发芽的生态毒性 [J]. 农业环境科学学报, 2012,31(10):1879-1883.
- [29] 昝晓静,向垒,李彦文,等.微囊藻毒素(MC-LR)和重金属铬复合污染对白菜种子发芽的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1):203-204.
- [30] 耿志明,顾迎迎,王澎.微囊藻毒素对小白菜、番茄生长发育影响及其在它们体内积累的研究 [J]. 江西农业学报, 2011,23(9): 21-24.
- [31] 李慧明,干晓宇,邓蕾,等.微囊藻毒素(MC-LR)在黑麦草幼苗体内的积累及对其生长的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1):49-53.
- [32] El Khalloufi F, Oufdou K, Lahrouni M, et al. Allelopathic effects of cyanobacteria extracts containing microcystins on *Medicago sativa*-*Rhizobia* symbiosis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011,74(3):431-438.
- [33] Pflugmacher S, Aulhorn M, Grimm B. Influence of a cyanobacterial crude extract containing microcystin-LR on the physiology and antioxidative defence systems of different spinach variants [J]. *New Phytologist*, 2007,175(3):482-489.
- [34] Chen J, Song L, Dai J, et al. Effects of microcystins on the growth and the activity of superoxide dismutase and peroxidase of rape (*Brassica napus* L.) and rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Toxicon*, 2004,43(4):393-400.
- [35] Prieto A, Campos A, Cameán A, et al. Effects on growth and oxidative stress status of rice plants (*Oryza sativa*) exposed to two extracts of toxin-producing cyanobacteria (*Aphanizomenon ovalisporum* and *Microcystis aeruginosa*) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011,74(7):1973-1980.
- [36] 胡正宏,李玉成,郝家胜.微囊藻毒素-LR 对大乳头水螅的急性毒性研究 [J]. 安徽农业科学, 2011,39(29):17937-17938,17941.
- [37] Lindsay J, Metcalf J S, Codd G A. Protection against the toxicity of microcystin-LR and cylindrospermopsin in *Artemia salina* and *Daphnia* spp. Byproduct-treatment with cyanobacterial lipopolysaccharide (LPS) [J]. *Toxicon*, 2006,48(8):995-1001.
- [38] 陈艳,王金秋,王阳,等.微囊藻毒素对褶皱臂尾轮虫的毒性效应和种群增长影响 [J]. 中国环境科学, 2002,22(3):198-201.
- [39] Ward C J, Codd G A. Comparative toxicity of four microcystins of different hydrophobicities to the protozoan, *Tetrahymena pyriformis* [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 1999,86(2):874-882.
- [40] Liu Y D, Song L R, Li X Y, et al. The toxic effects of microcystin-LR on embryo-larval and juvenile development of loach, *Misgurnus mizolepis* Gunther [J]. *Toxicon*, 2002,40(5):395-399.
- [41] Li X Y, Wang J, Liang J B, et al. Toxicity of microcystins in the isolated hepatocytes of common carp (*Cyprinus carpio* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007,67(11):447-451.
- [42] Chen W, Song L R, Gan N Q, et al. Sorption, degradation and mobility of microcystins in Chinese agriculture soils: Risk assessment for groundwater protection [J]. *Environmental Pollution*, 2006,144(3):752-758.

致谢: 样品采集得到云南省环境监测中心站金玉、铁程、李爱军等大力帮助,在此表示感谢。

作者简介: 昝晓静(1989-),女,广东潮州人,暨南大学硕士研究生,从事土壤污染与农产品安全研究.发表论文 4 篇。