

广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价

成玉婷¹, 吴小莲¹, 向 垒¹, 莫测辉^{1*}, 蔡全英¹, 李彦文¹, 李 慧¹, 李鹤建², 苏青云² (1.暨南大学环境学院, 广东省环境污染控制与修复材料工程中心, 广东 广州 510632; 2.东莞市农产品质量安全监督检测所, 广东 东莞 523086)

摘要: 研究了广州市典型有机蔬菜基地土壤中 8 种磺胺类抗生素(SAs)的污染特征和风险水平.结果表明,8 种 SAs 在土壤中普遍检出(检出率>94%),总含量为 0.73~973 $\mu\text{g}/\text{kg}$,单个化合物以 SMZ 和 ST 含量最高.不同蔬菜基地土壤以及种植不同蔬菜土壤中 SAs 的组成分布和含量水平差异较大,根茎类蔬菜(平均含量 289 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>瓜果类蔬菜(平均含量 143 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>叶菜类蔬菜(平均含量 98.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$),大棚土壤中 SAs 平均含量(8.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)低于露天土壤(18.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$).生态风险评价显示 SMZ 风险最高(50%以上样品为中等或高风险),其次为 SD、SDM 和 ST(20%~50%样品为中等或高风险),SM2、SM 和 SPD 生态风险较低(80%样品为低风险).与珠三角普通蔬菜基地相比,广州有机蔬菜基地土壤中 SAs 的检出率及含量均较高.

关键词: 磺胺; 抗生素; 有机蔬菜基地; 土壤; 风险评价

中图分类号: X82 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2017)03-1154-08

Distribution and risk assessment of sulfonamide antibiotics in soil from organic vegetable farms in Guangzhou.

CHENG Yu-ting¹, WU Xiao-lian¹, XIANG Lei¹, MO Ce-hui^{1*}, CAI Quan-ying¹, LI Yan-wen¹, LI Hui¹, LI He-jian², SU Qing-yun² (1.Guangdong Provincial Research Center for Environment Pollution Control and Remediation Materials, School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Dongguan Institute of Supervision and Testing for Agricultural Product Quality Safety, Dongguan 523086, China). *China Environmental Science*, 2017,37(3): 1154~1161

Abstract: Distribution and risk assessment of 8 sulfonamide antibiotics (SAs) in soils from different organic vegetable farms in Guangzhou were investigated in the present study. Results showed that all of the 8 SAs were widely detected in the soils (detection rate $\geq 94\%$), with the concentrations ranging from 0.73~973 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Among the SAs, SMZ and ST were the predominant compounds. Distributions and concentrations of the SAs varied in different organic vegetable farms and in soils grown different vegetables, root vegetables (average concentration 289 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > fruit vegetables (average concentration 143 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > leaf vegetables (average concentration 98.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$). In addition, the average concentrations of SAs in greenhouse soils (8.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$) were significantly lower than those in open-field soils (18.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Risk assessments showed that SMZ posed the highest ecological risks with more than 50% of soils over medium risks, followed by SD, SDM, and ST with 20%~50% of soils over medium risks. SM2, SM, and SPD posed relatively low ecological risk with 80% of soils under low risk. Compared with conventional vegetable farms in the Pearl River Delta, the detection rates and the concentrations of SAs in organic vegetable farms in Guangzhou were significantly higher.

Key words: sulfonamide; antibiotics; organic vegetable farm; soil; risk assessment

随着社会经济的快速发展,人们对高品级食品尤其是有机食品的需求日益增加^[1].目前全球有上百个国家开展有机农业生产,其用地达 3100 万 hm^2 ,销售额达 58.5 亿欧元^[2].我国自本世纪以来也大力发展有机农业,现有有机农场面积积达 230 万 hm^2 以上^[3].与传统农业模式不同,有机农

收稿日期: 2016-07-26

基金项目: 国家基金委-广东省政府联合基金(NSFC)重点项目(U1501233);广东省自然科学基金研究团队项目(2016A030312009);广东省应用型科技研发专项(2015B020235008);国家自然科学基金(41573093,41273113)

* 责任作者, 教授, tchmo@jnu.edu.cn

业禁用农药、化肥等合成产品,提倡使用有机肥并对产地环境质量有严格要求^[3]。因此,大多有机农场均直接或间接的使用禽畜粪便作为肥料,并导致其中污染物大量进入土壤^[1]。

抗生素是禽畜粪便中的主要污染物之一^[1],其含量可高达数百甚至上千 mg/kg^[4]。施用禽畜粪肥可导致抗生素大量进入农田土壤,进而被农作物吸收积累^[5-7],并威胁人类健康。目前,已有大量研究报道了关于农田土壤抗生素污染问题,但主要集中于普通农业生产基地,关于有机农业土壤中抗生素污染特征、风险水平的研究尚鲜见报道。零星的研究显示,我国北方和东部地区有机蔬菜基地土壤中普遍检出磺胺类、四环素、喹诺酮等抗生素,含量可达数个 mg/kg 水平^[8-9]。

珠三角地区农业现代化水平高,有众多规模化有机蔬菜生产基地,产品远销港澳地区甚至欧美国家。不同于我国其它地区,珠三角为亚热带气候,全年高温、多雨(高湿度),农业种植频率高(一年可种多茬),导致抗生素等污染物在其土壤中的污染特征、环境行为等与其它地区有较大差别^[1,10-11]。为此,本文以珠三角中心城市广州的典型有机蔬菜基地为研究对象,研究磺胺类抗生素在其土壤中的污染特征和风险水平,以期为保障珠三角有机蔬菜基地农产品安全,避免贸易壁垒提供基础数据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1100 高效液相色谱仪(Agilent,美国);4000TRAP 质谱仪(ABSCIEX,美国);3K15 台式冷冻离心机(Sigma,德国);旋转蒸发仪(RE-3000,中国);Heto PowerDry LL3000 冻干机(Thermo,中国);超声波清洗器(SB25-12DTS,中国);VisiprepTM-DL 型固相萃取装置(Supelco,美国);Oasis HLB 固相萃取柱(Waters,美国);DC-24 系列氮吹仪(安谱,中国);IKA MS3 漩涡混合器(IKA,德国);GM-0.33 II 隔膜真空泵(津腾,中国);0.22 μ m 过滤膜(Waters,美国)。

8 种磺胺类(SAs)抗生素标准品分别为磺胺嘧啶(SD)、磺胺吡啶(SPD)、磺胺噻唑(ST)、磺

胺甲基嘧啶(SM1)磺胺二甲嘧啶(SM2)磺胺-5-甲氧嘧啶(SM)、磺胺甲噁唑(SMZ)、磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)均购自德国 Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度>98%;甲醇、乙腈均为色谱纯,购自 Sigma 公司;其它化学试剂包括柠檬酸、磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠等均为分析纯,购自广州化学试剂厂;实验用水为高纯水。

标准溶液的配制:准确称取 0.0100g 不同磺胺类化合物标准品分别溶于乙腈,稀释定容至 100mL,配制成浓度为 100 μ g/mL 的标准储备液,在 4 $^{\circ}$ C 下避光保存,使用期为 1 个月。为消除样品基质成分影响,使标准溶液与样品溶液具有相同的离子化条件,标准工作液由土壤基质萃取液(提取方法见 1.3 部分)稀释标准储备液制备,其浓度范围为 0.01~10.00 μ g/mL 的校正曲线工作液。

EDTA-McIlvaine 提取液的配制:分别称取柠檬酸 12.9g,磷酸氢二钠 27.5g,乙二胺四乙酸二钠 37.2g 定容于 1L 高纯水,并用 1mol/L 的盐酸调节其 pH 为 4.0,即制得 EDTA-McIlvaine 提取液。

1.2 样品采集

土壤样品采集于广州市 5 个典型有机蔬菜基地,即番禺东升农场(记作 PY)、华隆农场(记作 HL)、全新汉华农场(记作 QX)、新安村农场(记作 XA)和从化东升农场(记作 CH),其占地面积为 13.3~1000.5hm²、年产量在 1000~3000t。各蔬菜基地中,CH 农场种植叶菜(如菜心、上海青等)、瓜果类蔬菜(如茄子、毛瓜等)、根茎类蔬菜(如胡萝卜、生姜等),其余农场主要种植叶菜类蔬菜(如菜心、生菜、油麦菜等)。CH 农场主要施用猪粪作为肥料,其余农场则以鸡粪或商品有机肥作为肥料。各蔬菜基地主要以地下水作为灌溉水。

根据各蔬菜基地的规模及现场条件,共采集 68 个土壤样品,其中大棚土壤 17 个,露天土壤 51 个,所采土壤均为蔬菜种植土壤,且不同蔬菜基地每个品种蔬菜均分别采样。不同蔬菜基地中 PY、HL、QX、XA 和 CH 分别采集 30、7、9、5 和 17 个样品,其中根茎类、瓜果类和叶菜类蔬菜土壤样品分别为 5、7 和 56 个。采样时,利用全球定位系统定位,避开菜地边缘、作物根部和刚施肥的位置,利用不锈钢取土器在每块菜地按照“之”

字形采样法采集 9~12 个表层土壤(20cm)样品组成 1 个混合样,根据四分法取 1kg 左右装入带盖棕色瓶中,及时运回实验室,冷冻干燥后于 4℃冰箱保存备用。

1.3 样品预处理

土壤样品预处理根据课题组前期方法^[12]并进行适当改进。具体为:准确称取 1.00g 土壤样品置于 10mL 离心管中,加入 EDTA-McIlvaine 提取液 5mL,涡旋振荡 1min,超声提取 15min,离心(6000r/min) 8min 收集上清液。残渣按上述方法再提取 2 次,合并上清液于鸡心瓶中,旋转蒸发至 5mL 左右,过 HLB 固相萃取小柱(依次经 6mL 甲醇和 6mL 高纯水活化)萃取富集,用 6mL 高纯水清洗 HLB 小柱,真空干燥 20min,以 3mL 甲醇洗脱 HLB 小柱,收集全部洗脱液,并在 40℃水浴下氮吹至近干,用甲醇-水(60/40, V/V)溶液定容至 1mL,过 0.22μm 滤膜后,于 4℃冰箱保存备用。

1.4 HPLC-MS/MS 分析

1.4.1 色谱条件 色谱柱为 Water Acquity C18(5μm, 2.1mm×150mm);柱温为 35℃,柱平衡时间为 30min;流动相为水-乙腈(90/10, V/V;含 0.1% 甲酸),采用等梯度洗脱模式,流速为 20μL/min;进样量为 10μL。

1.4.2 质谱条件 离子源为电喷雾离子源(ES⁺),

采用正离子扫描,多反映检测(MRM)模式,气帘气为 25psi;质谱分辨率 40,半峰高 0.7,雾化气 80psi,干燥气为 60psi;离子源温度为 110V,锥孔气流 50L/Hr,去溶剂气流 600L/Hr;去溶剂温度为 350℃,提取电压 4V,透镜电压 0.1V,毛细管电压 3.5kV,锥孔电压 34V,碰撞气 CAD 为 high。

1.4.3 质量控制与质量保证 为保证实验质量,样品测定时,每 10 个样品间隔设置空白加标样、基质加标样及其平行样(3 个)。空白加标样及基质加标样加标浓度均为 10μg/kg,前者以无污染土壤(采自华南农业大学试验田的水稻土)加入标准工作液(100μg/L)制备,后者以本研究所采集土壤加入标准工作液(10μg/mL)制备,加标后二者均老化 12h。空白样品回收率以其测定浓度及加标浓度之比获得,基质加标样品回收率则以其加标样品测定浓度减去未加标样品浓度再除以其加标浓度获得。结果显示,目标化合物的检测限(LOD)为 0.01~0.30μg/kg,空白加标样和基质加标样的回收率在 72%~95%之间,标准偏差(RSD)小于 8%。同时,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。

2 结果与讨论

2.1 土壤中磺胺类抗生素的污染特征

表 1 广州市有机蔬菜基地磺胺类抗生素含量(干重)

Table 1 Concentrations (dry weight) of sulfonamides antibiotics in soils from organic vegetable farms in Guangzhou

参数	SM2	SM	SMZ	SDM	SD	SPD	ST	SM1	SAs
检出率(%)	100	99	100	100	100	94	100	100	100
最小值(μg/kg)	0.04	n.d.	0.04	0.05	0.17	n.d.	0.03	0.02	0.73
最大值(μg/kg)	214	536	688	138	98.3	25.7	284	17.5	973
平均值(μg/kg)	11.8	16.7	43.2	5.9	4.8	2.6	27.2	3.6	116
百分比 (%)	<0.01μg/kg	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	5.88	n.d.	n.d.
	0.01~1μg/kg	61.8	67.7	51.5	44.1	54.4	51.5	75.0	45.6
	1~30μg/kg	27.9	17.7	23.5	54.4	42.7	42.7	4.4	54.4
	30~100μg/kg	7.4	11.8	7.4	n.d.	2.9	n.d.	8.8	n.d.
	>100μg/kg	2.9	1.5	17.7	1.5	n.d.	n.d.	118	n.d.

注:“n.d.”表示未检出,本文目标化合物的检出限为0.01~0.30μg/kg。

2.1.1 有机蔬菜基地土壤 SAs 污染特征 广州市典型有机蔬菜基地土壤中 8 种磺胺类抗生素均普遍检出(检出率>94%),其中 SMZ、SDM、SD、

SM1 和 SM2 检出率高达 100%。土壤 SAs 的总含量在 0.73~973μg/kg 之间(表 1),平均总含量为 116μg/kg,其中 25%的土壤样品 SAs 含量超过国

际兽药指导委员会规定的土壤生态效应触发值 (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$),其余样品的 SAs 含量主要分布于 1-30 μg 浓度区间 (66.2%).就单个化合物而言,SMZ 和 ST 含量最高,平均含量分别为 43.2 和 27.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超过 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 样品的百分率分别为 17.65%和 11.76%,这与二者被广泛作为兽药使用,并在禽畜粪便中普遍检出有关^[13-14].

2.1.2 不同有机蔬菜基地土壤 SAs 污染特征 不同蔬菜基地土壤中 SAs 组成和含量分布存在较大差异.在 SAs 组成方面,PY 农场土壤以 SD 和 SM2 为主,HL 农场土壤以 SMZ 和 SM1 为主,QX 农场土壤以 SMZ 和 SD 为主,XA 农场土壤以 SMZ、SD、SDM 为主,CH 农场土壤以 SMZ 和 ST 为主;在浓度水平方面,PY、HL、QX、XA、CH 农场土壤的平均含量分别为 1.6、20.4、25.7、15.4、435 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (图 1).CH 农场土壤中较高(为其他农场土壤平均含量 18.4~265 倍)的 SAs 含量与其主要施用猪粪作为肥料有关.前人研究显示,粪肥中 SAs 含量可达数十 mg/kg ,且以猪粪含量最高(1.9~13.4 mg/kg)^[15].同时,粪肥中含有大量有机质,这些有机质所带的活性官能团如羟基、羧基、甲氧基等可与有机污染物发生络合、吸附作用,从而使其在土壤中积累^[16].因此,长期大量施用猪粪的 CH 农场,其土壤中 SAs 的含量远高于施用商品有机肥或鸡粪的其他农场.

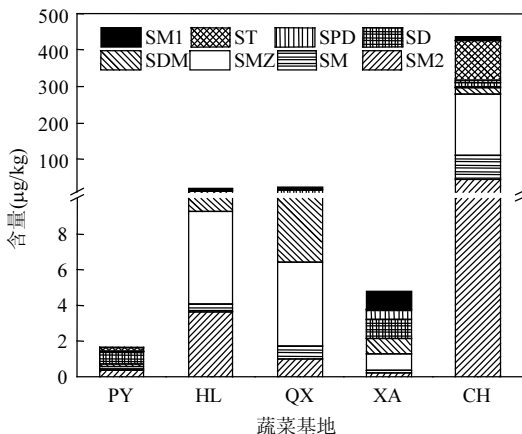


图 1 不同有机蔬菜基地土壤中 SAs 的平均含量与组成特征
Fig.1 Average concentrations and distribution of sulfonamides in soils from various organic vegetables farms

2.1.3 种植不同种类蔬菜土壤中 SAs 污染特征 土壤种植作物种类的差异也是影响 SAs 含量的重要因素.广州市典型有机蔬菜基地不同种类作物土壤中 SAs 总平均含量的大小顺序为根茎类蔬菜土壤 (289 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>瓜果类蔬菜土壤 (143 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>叶菜类蔬菜土壤 (98.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$).不同种类作物土壤中 SAs 含量差异与其肥料施用量差异密切相关^[1,17],以蔬菜品种较为齐全的 CH 农场为例,其每年施用于果菜和根茎类蔬菜土壤的肥料量 (15 t/hm^2) 高于施用于叶菜类蔬菜的肥料量 (4.5-7.5 t/hm^2)^[17],因此导致前两类蔬菜土壤中 SAs 含量更高.除此之外,不同种类作物对 SAs 的吸收积累差异及根际降解差异也是影响土壤中 SAs 含量的重要因素^[17],但这些方面还需要深入研究.

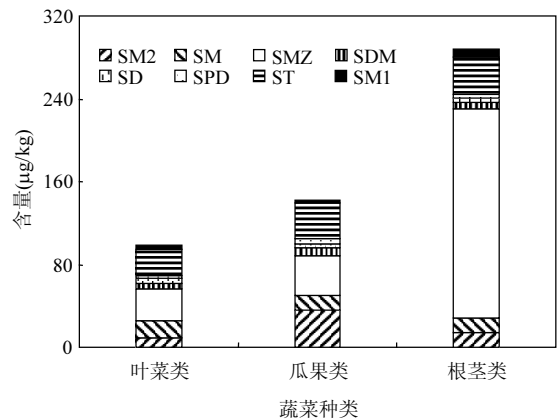


图 2 不同蔬种类土壤中 SAs 的平均含量
Fig.2 Average concentrations of sulfonamides in soils cultivated different vegetables

2.1.4 大棚和露天土壤中 SAs 污染特征 大棚种植和露天种植在施肥和环境因素等方面存在显著差异,从而导致土壤污染物在这两种条件下呈现不同的污染特征^[1].前人已对大棚和露天种植土壤中重金属及农药等的污染特征进行了大量报道,然而有关这两种种植条件下土壤中抗生素尤其是 SAs 污染特征的研究还鲜见报道^[1,18].为此,本文探究了有机蔬菜基地大棚和露天种植土壤中 SAs 的污染特征.结果显示,8 种 SAs 均在大棚(检出率 100%)和露天(检出率 98.8%)种植土

壤中检出;除SD外,前者土壤中各SAs平均含量(8.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)均低于后者(18.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$).大棚条件温度通常比露天条件温度高5~10 $^{\circ}\text{C}$,适当的高温有利于土壤微生物降解抗生素,尤其在高温、高湿的广州地区(年均温度26.5 $^{\circ}\text{C}$ 、年均湿度77%),土壤微生物降解作用更为显著^[19],因此大棚种植土壤中SAs平均含量低于露天种植土壤.值得注意的是,尽管露天蔬菜各SAs的平均值高于大棚蔬菜,但二者含量范围差异并不显著($P>0.05$),这可能还涉及其他因素,需进一步研究.另有研究显示,北京蔬菜基地大棚种植土壤中SAs平均含量高于露天种植土壤,这与大棚土壤种植频率高于露天,施用禽畜粪肥更多^[18],以及北京年均气温(11.8 $^{\circ}\text{C}$)和年均湿度(55%)相对较低,土壤微生物降解作用较低有关.

2.2 有机及普通蔬菜基地SAs污染特征比较

由于对农药、化肥的禁用及对产地环境的严格限制,有机蔬菜基地土壤污染物含量(重金属、农药等)通常较低(远低于普通蔬菜基地),但由于其大量使用禽畜粪便作为肥料,导致其土壤中可

检出各类抗生素^[10,17].本文比较了有机及普通蔬菜基地中5种普遍检出SAs(SM2、SM、SMZ、SDM、SD)的污染特征(表2).结果显示,与重金属和农药等污染物不同,有机蔬菜基地土壤SAs的检出率和含量与普通蔬菜基地相当,甚至高于后者.以我国东部省份城市(南京、上海、徐州等)为例,其有机蔬菜基地土壤各SAs(除SD外)含量(0.4~3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和检出率(61.6%~100%)总体与普通基地相当(检出量0.4~4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,检出率57.6%~100%)^[8].而在珠三角城市(广州、东莞、中山等),有机蔬菜基地土壤中各SAs含量(ND~688 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和检出率(99%~100%)显著高于普通蔬菜基地(平均检出量ND~120 $\mu\text{g}/\text{kg}$,检出率0~100%)^[10,20].

尽管东部省份城市和珠三角城市蔬菜基地土壤中SAs污染特征存在差异(这与两个地区气候、种植模式、施肥量等因素差异有关),但两个地区有机蔬菜基地土壤均存在较为严重的抗生素污染.因此,我国有机蔬菜基地抗生素污染问题应引起高度重视.

表2 不同有机及普通蔬菜基地SAs含量特征($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 2 Comparison of sulfonamide levels in soils from organic vegetable farm and traditional vegetable farm

蔬菜基地	位置	SM2		SM		SMZ		SDM		SD		参考文献
		CR	DR	CR	DR	CR	DR	CR	DR	CR	DR	
有机蔬菜基地	南京	0.9 (0.7~1.3)	72.2	2.0 (0.8~3.7)	61.1	0.6 (0.4~0.9)	83.3	0.9 (0.6~1.3)	100	0.6 (0.5~0.8)	94.4	[8]
有机蔬菜基地	上海	0.8 (0.7~1.0)	63.6	0.8 (0.7~1.0)	81.8	0.5 (0.4~0.6)	90.9	0.6 (0.6~0.7)	100	0.7 (0.6~0.9)	100	[8]
有机蔬菜基地	广州	11.4 (0.04~213)	100	16.7 (ND~536)	99	43.2 (0.04~688)	100	5.9 (0.05~138)	100	4.8 (0.17~98)	100	本文
普通蔬菜基地	南京	0.9 (0.5~1.6)	86.7	2.0 (0.8~3.4)	93.3	0.5 (0.4~0.6)	80	1.0 (0.9~1.3)	100	0.6 (0.5~0.9)	73.3	[8]
普通蔬菜基地	徐州	1.0 (0.5~4.3)	84.8	1.0 (0.7~2.9)	57.6	0.6 (0.4~1.9)	81.8	0.8 (0.6~3.0)	97	0.6 (1.5~20.1)	90.9	[8]
普通蔬菜基地	广州	5.5 (ND ^a ~74)	29	51.4 (ND ^a ~120)	87	23.5 (ND ^a ~54.5)	94	4.9 (ND ^a ~40.4)	26	13.4 (ND ^a ~85.5)	48	[10]
普通蔬菜基地	东莞	0.69 (0.03~2.6)	100	0.08 (ND ^b ~0.63)	97.3	0.18 (ND ^b ~0.78)	59.5	0.04 (ND ^b ~0.18)	89.2	0.05 (ND ^b ~0.22)	81.1	[20]
普通蔬菜基地	中山	ND ^b	0	ND ^b	0	(ND ^b ~62.5)	100	(ND ^b ~0.39)	74.5	(ND ^b ~0.26)	80.4	[20]

注:CR表示平均值(最小值~最大值);DR表示检出率(%);ND^a表示目标化合物的检出限为2.0~11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$;ND^b表示目标化合物的检出限为2.8~11.6 ng/L ;本文仅列举在蔬菜基地中普遍检出的5种SAs化合物.

2.3 生态风险评价

尽管国际兽药指导委员会规定了土壤中

SAs 的生态效应触发值($100\mu\text{g}/\text{kg}$),但由于不同 SAs 的毒性和环境行为差异较大,该值仅能初步评价 SAs 总量的风险,而无法对 SAs 各化合物的风险进行评价.为此,本文根据欧洲化学管理局标准^[21],以 SAs 水体无效应浓度($\text{PNEC}_{\text{water}}$)与 K_d (土水分配系数)之积计算其土壤无效应浓度($\text{PNEC}_{\text{soil}}$),并以土壤中各 SAs 的实际浓度与其 $\text{PNEC}_{\text{soil}}$ 之比(RQ)评价其生态风险,其中 RQ 值 $0.01\sim 0.1$ 为低风险,RQ 值 $0.1\sim 1$ 为中风险,RQ 值 >1 为高风险^[22].SAs 的 $\text{PNEC}_{\text{water}}$ 根据敏感生物 EC_{50} 值与评估因子(AF)之比求得.目

前有关水体中 SAs 毒性研究的报道主要针对水生细菌(4 种)、低等水生植物(藻类、浮萍等 6 种)、无脊椎动物(7 种)、鱼类(5 种)等^[23-34],其中大部分 SAs 的敏感生物均为藻类,与此不同 SM2 和 SPD 的敏感生物分别为浮萍和细菌(表 3).由于目前尚缺乏有关 SM1 的 K_d 值报道,本文主要研究 7 种 SAs 的生态风险水平^[26,29,32-34].考虑到现有 SAs 毒性数据总体涵盖了水体的 3 个营养级(低等植物、低等动物、高等动物),故 AF 取值 $10^{[39]}$,由此可计算出各 SAs 的 $\text{PNEC}_{\text{soil}}$,列于表 3.

表 3 磺胺类抗生素的敏感种类及无影响浓度(PNEC)

Table 3 Predicted no-effect concentrations (PNEC) and the most sensitive species to sulfonamides antibiotics

化合物	种类	毒性效应	生物毒性 EC_{50} (mg/L)	$\text{PNEC}_{\text{water}}$ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	K_d (L/kg)	$\text{PNEC}_{\text{soil}}$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
SM2	Aquatic plant(<i>Lemna gibba</i>)	生长 7d	1.277	127.7	$2.2^{[37]}$	280.9	[32]
SM	Algae	生长	3553.73	355373	$0.16^{[35]}$	56859.7	[33]
SMZ	Algae(<i>Chlorella vulgaris</i>)	生长 24-48h	0.0062	0.62	$2.19^{[38]}$	1.4	[26]
SDM	Algae(<i>Selenastrum capricornotum</i>)	生长 72h	2.3	230	$0.17^{[35]}$	39.1	[29]
SD	Algae(<i>Chlorella vulgaris</i>)	生长 24-48h	0.0049	0.49	$4.07^{[36]}$	2.0	[26]
SPD	Bacterium(<i>Vibrio fischeri</i>)	生长 15min	27.4	2740	$0.37^{[35]}$	1013.8	[34]
ST	Algae(<i>Chlorella vulgaris</i>)	生长 24-48h	0.064	6.4	$5.9^{[37]}$	37.8	[26]

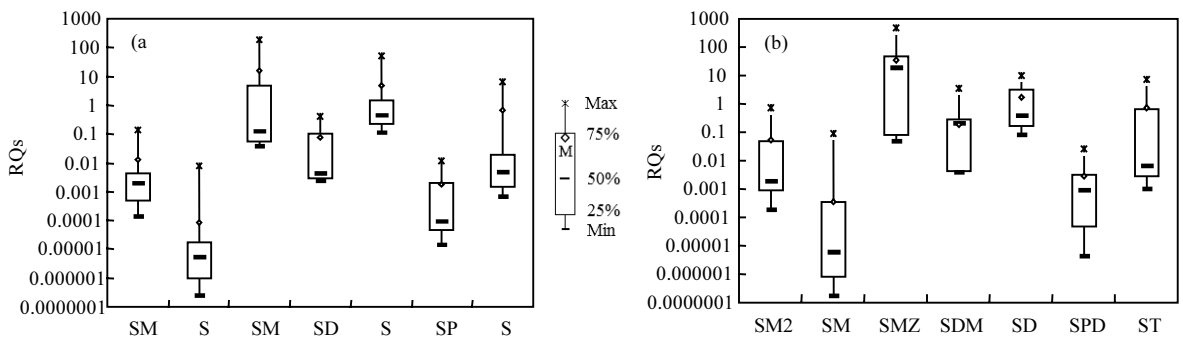


图 3 大棚(a)和露天(b)有机蔬菜基地土壤中 SAs 的 RQs 值

Fig.3 The calculated risk quotients of greenhouse (a) and open field (b) for sulfonamide antibiotics in soils of various organic vegetables farms

“Max”表示最大值;“Min”表示最小值;“M”表示平均值

由各 SAs 的 $\text{PNEC}_{\text{soil}}$ 值,计算出其在广州市有机蔬菜基地大棚和露天土壤中的生态风险.结果表明,大棚土壤中各 SAs 的生态风险总体低于露天土壤,但二者均以 SMZ 生态风险最高,其

50%以上土壤样品中 SMZ 的 RQ 值均大于 0.1,表现为中等或高风险.与 SMZ 相比,大棚和露天土壤中 SD、SDM 和 ST 的生态风险略低,只有 20%~50%左右样品中两种化合物的 RQ 值大于

0.1,表现为中等或高风险.与此不同,大棚和露天土壤中其余 SAs 化合物(SMZ、SM 和 SPD)的生态风险相对较低,80%以上样品中这些化合物的 RQ 均小于 0.1,表现为低风险(图 3).可见,广州市有机蔬菜基地土壤各 SAs 中 SMZ 生态风险最高,其次为 SD、SDM 和 ST,SMZ、SM 和 SPD 生态风险较低.由于除 SAs 外,在有机蔬菜基地土壤中普遍检出喹诺酮^[17]、四环素^[1]等抗生素,因此亟待开展关于有机蔬菜基地土壤-作物系统中抗生素环境行为与调控等方面的研究.

3 结 论

3.1 广州市有机蔬菜基地土壤中 8 种磺胺类抗生素(SAs)均普遍检出(检出率>94%),总含量为 0.73~973 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中以 SMZ 和 ST 含量最高.不同蔬菜基地及种植不同蔬菜土壤中 SAs 污染特征差异较大.大棚及露天土壤中均普遍检出 SAs,但前者平均含量低于后者.

3.2 土壤中各 SAs 均表现出一定生态风险,其中 SMZ 生态风险最高,其次为 SD、SDM 和 ST,SMZ、SM 和 SPD 生态风险较低.

3.3 广州有机蔬菜基地土壤中 SAs 检出率及含量均显著高于珠三角普通蔬菜基地.因此,亟待开展关于有机蔬菜基地土壤-作物系统中抗生素环境行为与污染调控等方面的研究.

参考文献:

- [1] Xiang L, Wu X L, Jiang Y N, et al. Occurrence and risk assessment of tetracycline antibiotics in soil from organic vegetable farms in a subtropical city, south China [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016,23(14):1-12.
- [2] Willer H. Organic Farming in Europe-An Overview [J]. *Fibl & Ifoam*, 2010,(8):136-140.
- [3] 徐田伟.发展有机农业与农业面源污染控制 [J]. *环境保护与循环经济*, 2009,29(4):45-47.
- [4] Ling Z, Yuan H D, Hui W. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2010,408(5):1069-1075.
- [5] 吴小莲,向 垒,莫测辉,等.长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征 [J]. *环境科学*, 2013,34(6):2442-2447.
- [6] 吴小莲,莫测辉,严青云,等.东莞市蔬菜基地蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(5):910-916.
- [7] 李彦文,张 艳,莫测辉,等.广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究 [J]. *环境科学*, 2010,31(10):2445-2449.
- [8] Zhang H, Zhou Y, Huang Y, et al. Residues and risks of veterinary antibiotics in protected vegetable soils following application of different manures [J]. *Chemosphere*, 2016,152:229-237.
- [9] Hu X, Zhou Q, Yi L. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. *Environ. Pollut.*, 2010,158(9):2992-2998.
- [10] Li Y W, Wu X L, Mo C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta area, southern China [J]. *Journal. Agric. Food Chem.*, 2011,59(13):7268-7276.
- [11] 邵义萍,莫测辉,李彦文,等.东莞市蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量与分布 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(1):90-95.
- [12] 吴小莲,包艳萍,向 垒,等.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 8 种磺胺类抗生素 [J]. *环境化学*, 2013, 32(6):1038-1044.
- [13] Hou J, Wan W, Mao D, et al. Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of Northern China [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014,22(6):4545-4554.
- [14] Lee S S, Kim S C, Kim K R, et al. Seasonal Monitoring of Residual Veterinary Antibiotics in Agricultural Soil, Surface Water and Sediment Adjacent to a Poultry Manure Composting Facility [J]. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 2010,29(3):273-281.
- [15] 邵义萍,罗晓栋,莫测辉,等.广东省畜牧粪便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.
- [16] 凌婉婷,徐建民,高彦征,等.溶解性有机质对土壤中有有机污染物环境行为的影响 [J]. *应用生态学报*, 2004,15(2):326-330.
- [17] 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 subtropical city, Southern China [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2014,487(1):399-406.
- [18] Cheng L, Chen J, Wang J, et al. Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2015,521-522(1):101-107.
- [19] Wang Q Q, Bradford S A, Zheng W, et al. Sulfadimethoxine degradation kinetics in manure as affected by initial concentration, moisture, and temperature [J]. *J. Environ. Qual.*, 2006,35(6): 2162-2169.
- [20] 邵义萍.珠三角地区蔬菜基地土壤中典型抗生素的污染特征研

- 究 [D]. 广州:暨南大学, 2010.
- [21] Wolf H U, Frank C. Toxicity assessment of cyanobacterial toxin mixtures [J]. *Environmental Toxicology*, 2002,17(4):395-399.
- [22] 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 substances, part II; 2003:100-103.
- [23] Yang L H, Ying G G, Su H C, et al. Growth-inhibiting effects of 12antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2008,27(5):1201-1208.
- [24] Boxall A, Blackwell P, Cavallo R, et al. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems [J]. *Toxicology Letters*, 2002,131(2):19-28.
- [25] Park S, Choi K. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems [J]. *Ecotoxicology*, 2008,17(6):526-538.
- [26] García-Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D, et al. Combining chemical analysis and ecotoxicity to determine environmental exposure and to assess risk from sulfonamides [J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(6):804-819.
- [27] Kim Y, Choi K, Jung J, et al. Aquatic Toxicity of Acetaminophen, Carbamazepine, Cimetidine, Diltiazem and Six Major Sulfonamides, and Their Potential Ecological Risks in Korea [J]. *Environment International*, 2007,33(3):370-375.
- [28] Ferrari B, Mons R, Vollat B, et al. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004,23(5):1344-1354.
- [29] Eguchi K, Nagase H, Ozawa M, et al. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae [J]. *Chemosphere*, 2004,57(11):1733-1738.
- [30] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, et al. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2005,346(1-3):87-98.
- [31] Brain R A, Ramirez A J, Fulton B A, et al. Herbicidal Effects of Sulfamethoxazole in *Lemna gibba*: Using p-Aminobenzoic Acid As a Biomarker of Effect [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(23):8965-8970.
- [32] Brain R A, Johnson D J, Richards S M, et al. Effects of 25pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004,23(2):371-382.
- [33] Li N, Zhang X, Wu W, et al. Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China [J]. *Chemosphere*, 2014,111C:327-335.
- [34] GarcíaGalán M J, González B S, López R R, et al. Ecotoxicity evaluation and removal of sulfonamides and their acetylated metabolites during conventional wastewater treatment [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2012, 437(20):403-412.
- [35] Zhang Y L, Lin S S, Dai C M, et al. Sorption-desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: effect of soil type, dissolved organic matter, and pH [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014,21(9):5827-5835.
- [36] Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, et al. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems [J]. *Chemosphere*, 2008,73(8):1344-1350.
- [37] Gong W W, Liu X H, He H, et al. Quantitatively modeling soil-water distribution coefficients of three antibiotics using soil physicochemical properties [J]. *Chemosphere*, 2012,89(7):825-831.
- [38] Srinivasan P, Sarmah A K, Manley-Harris M. Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2014,472(4):695-703.
- [39] 詹晓静,向 垒,李彦文,等.农田土壤中微囊藻毒素污染特征及风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(7):2129-2136.
- 作者简介:** 成玉婷(1991-),女,湖南郴州人,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 2 篇.