

设施菜地土壤-植物系统中有机肥源 抗生素的影响研究进展

史 奕,赵牧秋,王 俊,宋玉芳

(中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室,辽宁 沈阳 110016)

摘 要:有机肥一直被认为是培肥土壤和有机农业的理想肥料,但实验证实,含有抗生素残留的禽畜粪便作为有机肥施于农田,是农田土壤抗生素的主要来源之一。在针对设施菜地土壤-植物系统中有机肥源抗生素的影响等方面的研究进展进行综述的基础上,提出了开展有机肥源抗生素在设施菜地土壤-植物系统中迁移转化规律研究的建议。

关键词:有机肥;抗生素;设施菜地土壤-植物系统

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)增刊-0240-05

Effect of Antibiotics from Organic Manure on Protected Vegetable Soil - Plant System: A Review

SHI Yi, ZHAO Mu - qiu, WANG Jun, SONG Yu - fang

(Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Organic manure is regarded as ideal manure for amendment soils and organic agriculture, however, previous studies have approved that the application of animal manure to agricultural land is an important source of antibiotics in the agricultural soils. The newly progress in the effects of antibiotics from organic manure on greenhouse soil - plant system were reviewed. Despite the detection of antibiotics, little was known about their distribution, mobility and persistence in greenhouse soil - plant system. Future systematic research in this field were also recommended.

Keywords: organic manure; antibiotics; greenhouse soil - plant system

抗生素(Antibiotics, 曾称抗菌素), 是微生物(细菌、放射菌、真菌等)的发酵产物, 对特异微生物的生长有抑制或杀灭作用^[1]。目前所称的抗生素也包括用化学合成或半合成法生产的具有相同或相似结构或结构不同但功效相同的物质, 从使用范围来看农用抗生素可分为植用抗生素和畜用抗生素两大类。随着科学技术的发展和进步, 人们对农用抗生素的研究, 已远远超出了“抗菌”的范围, 越来越多的研究利用抗生素来作防治动、植物的疫病、虫害、草害。在畜禽、水产饲料中添加高浓度抗生素时, 可预防、治疗疫病, 添加低浓度时可提高日增重和改善饲料转化率^[2]。美国联邦政府食品药品监督管理局(FOA)批准使

用于畜牧业的抗生素等促生长饲料添加剂有 55 种, 其中四环素类药物是临床上使用最多、最广泛的一类抗生素, 由于具有水溶性较好、体内代谢后大部分以原形排出以及在环境中不易发生生物降解等特点, 成为容易在水环境中储存和蓄积的一类抗生素^[3]。因此, 1997 年欧盟各国已经开始了对环境中兽用抗生素的风险评估研究^[4], 并对人用医药和兽用抗生素予以严格的限定^[5]。美国在 2001 年也开始了水体中抗生素残留的大范围调查和研究, 已经从地下水和饮用水中分离出 50 多种药物及其代谢产物, 并在美国联邦政府食品药品监督管理局网站(<http://www.fda.gov/cvm/efoi/ea/ea.htm>)提供兽用抗生素环境风险评价信息。有关抗生素在土壤-水-植物系统内的吸附、迁移、转化已经成为全球环境学者关注的热点^[6-8]。

收稿日期:2009-04-10

基金项目:国家科技支撑计划项目(2007BAD89B03, 2007BAD71B06)

作者简介:史 奕(1961—), 女, 博士, 研究员, 主要从事农业生态环境方面研究。E-mail: shiyi@iae.ac.cn

1 畜用抗生素的环境影响

自20世纪90年代初以来,畜用抗生素在我国畜牧业生产中得到了广泛应用,近年畜用抗生素年平均消费已达6 000 t,并集中应用于经济发达地区^[1]。尽管抗生素作为兽药和饲料添加剂在畜禽疾病防治和生长促进方面发挥了较大的作用,但抗生素通过口服或肌肉注射进入动物体内并不能被完全吸收,大部分随尿粪等排出体外。研究结果表明,四环素和磺胺类药物以母体或代谢物的形式随尿或粪便排出体外的量可占抗生素用药量的40%~90%^[9-11],即使按推荐剂量使用,四环素和磺胺类药物在液体厩肥中的浓度依然超过66和40 mg·L⁻¹,而且磺胺类药物吸附于粪便,即使堆肥发酵过程中的高温,仍不能改变这些物质进入环境的形态^[12]。Kay等^[13]研究显示,在施用猪粪24 h后灌溉(3~4 mm·h⁻¹),随后在径流液中检测到磺胺类药物浓度达703.2 μg·L⁻¹,土霉素71.7 μg·L⁻¹,而这还没超过磺胺类药物施用量的0.42%,土霉素的0.07%。Ingerslev和Halling-Sørensen发现^[14],畜禽粪便中,土霉素降解一半约需44 d,四环素约需105 d,金霉素约需160 d。Hammesfahr等^[15]研究了磺胺嘧啶经由猪粪对农业土壤微生物群落结构的影响,结果表明,在培养4 d后,磷脂脂肪酸(PLFA)浓度,随施厩肥量增加而增加;磺胺嘧啶的加入减少细菌/真菌比例;在32 d后,残留的磺胺嘧啶浓度≤27%堆肥浓度,甚至在2个月后,可浸提的磺胺嘧啶浓度呈指数减少,但土壤微生物群落结构仍受到影响。可见,有相当比例的兽药抗生素以母体药物或代谢产物的形式通过禽畜粪便进入土壤中,并且在施用粪肥的土壤中长期滞留,从而对土壤环境造成了潜在的威胁。

2 农田土壤中抗生素的来源

人们一般认为有机肥培肥土壤是最安全的,实际上这种认识是不全面的。特别应注意的是,当前农村中的有机肥有不少是来自含抗生素或重金属等饲料饲养的畜禽排泄物。陈昇等^[16]采集了江苏省各地不同种类的集约化畜禽养殖场共178个畜禽粪便样品,检测了样品中8种磺胺类药物残留情况,结果表明,磺胺类药物残留的检出率普遍较高,其中磺胺二甲嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺检出率均高于50%,磺胺嘧啶检出率最低但也高于30%。在平均残留量上磺胺甲嘧啶、磺胺氯哒嗪最大,这些磺胺类药物进入环境必

然会对环境产生重要影响。胡献刚等^[17]选择天津市4个畜牧养殖基地,按照牲畜发育不同阶段采集20个样品测定抗生素残留,结果发现,在20个样品中均发现土霉素的存在,浓度范围9.7~173.2 mg·kg⁻¹。张慧敏等^[18]采样分析了浙北地区畜禽粪便样和施用畜禽粪肥的农田土壤中3种四环素类抗生素(土霉素、四环素和金霉素)残留状况,结果表明,施用畜禽粪肥农田表层土壤土霉素、四环素和金霉素的平均残留量分别为未施畜禽粪肥农田的38、13和12倍。可见畜禽粪肥是农田土壤抗生素的重要来源。

随着我国城市和乡镇规模化养殖快速发展,含有抗生素的畜禽粪便的年产出量在不断增加。据估算,到2010年,全国畜禽粪便的排放量将达45亿t^[19]。由于80%以上的畜禽粪便没有经过综合处理而直接被施于农田,其生态与环境安全的风险很大^[20]。如果经常大量施用农肥,将使抗生素淋溶可能性增加^[21]。Hamscher等^[22]结果表明,多年施用养猪场粪尿(含四环素4.0 mg·kg⁻¹)土壤中,四环素在0~10 cm土壤中含量为86.2 μg·kg⁻¹,10~20 cm为198.7 μg·kg⁻¹,20~30 cm为171.7 μg·kg⁻¹。并认为四环素可生成代谢产物4-epi-TC,随着土层深度的增加,其代谢产物可由粪尿源源不断地向土壤深处释放,从而造成四环素含量随土层深度不断增加,四环素在环境中还有很高的持久性^[8]。Aust等^[23]发现,在商业养殖场40 cm深的土壤中可以检测到金霉素。Aga等^[24]每日喂给每头牛75 mg土霉素,喂养约5个月后,将牛粪作为氮肥施入土壤,结果表明,22 d后0~5 cm土壤中四环素类抗生素及其代谢产物总含量为281.3 mg·kg⁻¹,70 d后为67.2 mg·kg⁻¹,144 d后为3.6 mg·kg⁻¹,甚至施用液体粪肥6个月后还能检测到磺胺类药物2 μg·kg⁻¹^[25]。因此,大量未经无害化处理或经简单堆肥处理的含有抗生素残留的畜禽粪便作为有机肥施于农田,是土壤环境中兽用抗生素的主要来源之一。

3 设施菜地土壤-植物系统中有机肥源抗生素的影响

随着我国农业种植结构的调整,设施菜地面积不断扩大,2006年全国设施农业种植蔬菜面积达72.3万hm²;在无霜期短的东北地区,设施栽培更成为蔬菜生产的主要方式,2006年东北地区设施农业种植蔬菜面积达11.4万hm²^[26]。由于蔬菜是喜肥作物,为满足蔬菜生长需求,加之设施菜地的高产出、高效

益特点,农民往往盲目大量施用化肥和有机肥,施肥量远远超过作物需求。这不仅造成肥料的浪费,而且导致菜地养分过量累积,威胁土壤和水体环境安全。以往,人们把施肥带来的负面效应很大程度上归结于施用化肥所造成。长期以来,传统有机肥在保肥养地等方面的良好作用,使得人们更偏重于关注施用有机肥的优点。基于此,国外倡导的有机农业和我国发展的绿色食品生产都将有机肥作为理想的肥料^[27]。加之养殖业的蓬勃发展,设施菜地中有机肥施用量占施肥总量的比重越来越高,许多地区高达 60% ~ 87%^[28]。据肖千明和杨永华^[29]研究,在中国设施蔬菜生产比较早的辽宁省,设施菜地猪厩肥和鸡粪的施用量可达 $150 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。近年来,随着对施肥概念认识的提高,肥料施用量趋于合理,但我国不少地方有机肥平均施用量仍超过 $100 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ ^[30]。赵娜^[31]分析了珠三角地区养猪场菜地、普通蔬菜基地、无公害蔬菜基地、绿色蔬菜基地等 4 种不同类型的菜地土壤中四环素类、磺胺类抗生素,检测发现所有土壤样品中均检出一种以上抗生素,土壤中四环素类抗生素的平均含量高于磺胺类,不同类型菜地土壤中抗生素的总含量高低顺序为:养猪场菜地 > 无公害蔬菜基地 > 普通蔬菜基地 > 绿色蔬菜基地。说明菜地土壤大量施加含有抗生素的有机肥后,加重了土壤抗生素污染。

蔬菜是人们日常生活中不可缺少的食物,其质量对人体的健康有严重影响。蔬菜又是十分重要的经济作物,是农业的重要支柱之一。随着社会的发展和人民生活水平的不断提高,人们对安全、优质、营养的“无公害蔬菜”的要求越来越高,其生产已成为社会发展的必然趋势。目前,就农业生产中污染物而言,FAO(联合国粮农组织)迄今已公布了相关限制标准共 2 522 项,美国则高达 4 000 多项,其他发达国家的控制标准达数百项甚至上千项,而我国农产品质量标准中仅涉及 62 种化学污染物,所颁布的无公害农产品标准中,也仅规定了农药残留、重金属和硝酸盐含量控制标准^[32-33]。换句话说,目前我国“无公害蔬菜”领域主要是研究和控制无机污染物(有机农药除外),而忽视了抗生素的环境行为及影响。研究表明,抗生素可通过食物链传输,尤其是对于一些难降解、易吸附的种类,如磺胺类和四环素类,人畜粪便作为肥料施用用于农田可能导致通过食物链积累的风险^[34]。王瑾和韩剑众^[35]对长期施用规模养殖场猪粪和未施猪粪土壤调查结果表明,施用粪肥的土壤和韭

菜根中均检测出土霉素和金霉素。张学政等^[36]综合近年来的研究成果发现,藻类和多种作物可吸收抗生素,例如:大麦、玉米、马铃薯、莴苣、豌豆、菜豆、萝卜、胡萝卜、黄瓜等。Kumar 等^[37]研究发现,玉米、洋葱、甘蓝吸收金霉素,不吸收泰乐菌素。金霉素在植物组织内的浓度较小($2 \sim 17 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 鲜重),但浓度随施肥量增加而增加。来自温室实验的结果显示,硫胺甲嘧啶在作物组织内浓度范围 $0.1 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干重,其浓度与肥料中硫胺甲嘧啶浓度相关,45 d 生长期,硫胺甲嘧啶在作物组织内总累积量不到施用肥料量的 0.1%^[38]。

由此可见,动物粪便-土壤-植物系统中抗生素药物的迁移转化是一个非常值得关注的环境问题。我国是抗生素消费大国,并且滥用抗生素的情况十分严重,深入了解抗生素的迁移转化以及植物吸收累积等特性,将有助于对全面解析抗生素污染物的环境行为,为有效去除抗生素的污染风险提供帮助。

4 研究展望

抗生素作为一种新型的有机污染物,在国内已经引起一些学者的重视。近年来,我国学者纷纷撰文对抗生素在土壤-水-植物系统内的吸附、迁移、转化等问题进行综述^[39-45],但还仅集中抗生素在土壤中的吸附-解吸特征和初步的环境毒理方面^[46-50]。我国有机肥来源及种类与国外有一定差别,不同种类有机肥的养分及有害物质的含量差异较大^[51-52],土壤环境中抗生素的污染概况还不清楚,特别是针对我国北方设施菜地生产条件,有机肥施用对设施菜地土壤-植物系统中抗生素的迁移转化规律、在土壤剖面垂直迁移及对水体的影响还少有报道。因此,需对我国主要有机肥种类的抗生素成分及其在土壤、水体中的迁移规律进行长期系统监测,不同有机肥源抗生素对蔬菜不同部位富集的影响等也需进行深入研究,为设施菜地有机肥源抗生素的消减及风险评估提供科学依据。

参考文献:

- [1]侯放亮. 饲料添加剂应用大全[M]. 北京:中国农业出版社,2003.
- [2]朱昌雄,宋 渊. 我国农用抗生素的现状与发展趋势探讨[J]. 中国农业科技导报,2006,8(6):17-19.
- [3]Boxall A B A, Kolpin D W, Halling-Sorensen B, et al. Are veterinary medicines causing environmental risks? [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37:286-294.
- [4]EMEA. Note for guidance: Environmental risk assessment for veterina-

- ry medicinal products other than GMO containing and immunological products [R]. London, UK. European Agency for the Evaluation of Medicinal Products Rapport EMEA/CVM P,055/96. 1997:42.
- [5] Regulation (EC) No. 1831/2003 of the European Parliament and of the Council of 22 September 2003 on Additives for Use in Animal Nutrition [S]. Brussels; European Commission (EC), 2003.
- [6] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. 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.
- [7] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment [J]. *Ecological Indicators*, 2008, 8: 1–13.
- [8] Kümmerer K. Pharmaceuticals in the environment – sources, fate, effects and risks (Part II) [M]. Berlin Springer, 2008: 75–93.
- [9] Hailing – Sørensen B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2001, 40: 451–460.
- [10] Haller M Y, Mümler S R, McArdell C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography – mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952: 111–120.
- [11] Boxall A B, Fogg L A, Blackwell P A, et al. Veterinary medicines in the environment [J]. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 180: 1–91.
- [12] Winckler C, Grafe A. Use of veterinary drugs in intensive animal production: Evidence for persistence of tetracycline in pig slurry [J]. *J Soils Sediments*, 2001, 1: 66–70.
- [13] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land [J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 951–959.
- [14] Ingerslev F, Halling – Sørensen B. Biodegradability of metronidazole, olaquinox, and tylosin and formation of tylosin degradation products in aerobic soil – manure slurries [J]. *Ecotoxicol Environ*, 2001, 48: 311–320.
- [15] Hammesfahr U, Heuer H, Manzke B, et al. Impact of the antibiotic sulfadiazine and pig manure on the microbial community structure in agricultural soils [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2008, 40: 1583–1591.
- [16] 陈 昇, 董元华, 王 辉, 等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 385–389.
- [17] 胡献刚, 罗 义, 周启星, 等. 固相萃取 – 高效液相色谱法测定畜牧粪便中 13 种抗生素药物残留 [J]. *分析化学*, 2008, 36(9): 1162–1166.
- [18] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留 [J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(3): 69–73.
- [19] 朱海生, 陈志宇, 栾冬梅. 畜禽粪便的综合利用 [J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2004, 4: 59–60.
- [20] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(6): 822–829.
- [21] Wehran A, Kasteel R, Simunek J, et al. Transport of sulfadiazine in soil columns – experiments and modelling approaches [J]. *J Contam Hydrol*, 2007, 89: 107–135.
- [22] Hamscher G, Szczesny S, Höper H, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high – performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74: 1509–1518.
- [23] Aust M O, Godlinski F, Travis G R, et al. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156: 1243–1251.
- [24] Aga D S, O'Connor S, Ensley S, et al. Determination of the persistence of tetracycline antibiotics and their degradates in manure – amended soil using enzyme – linked immunosorbent assay and liquid chromatography – mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 7165–7171.
- [25] Hamscher G, Pawelzick H T, Höper H, et al. Different behaviour of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24: 861–868.
- [26] 第二次全国农业普查主要数据公报 [R/OL]. <http://www.agri.gov.cn/zcfg/bmgz/P020080225530759091841.doc>. 2008 – 02 – 22.
- [27] 李淑仪, 郑惠典, 廖新荣, 等. 蔬菜施不同肥料对产量和土壤肥力的贡献 [J]. *生态环境*, 2005, 14(2): 266–270.
- [28] 张彦才, 李巧云, 翟彩霞. 河北省大棚蔬菜施肥状况分析与评价 [J]. *河北农业科学*, 2005, 9(3): 61–67.
- [29] 肖千明, 杨永华. 辽宁省蔬菜保护地土壤肥力现状分析 [J]. *辽宁农业科学*, 1997(3): 17–21.
- [30] 赵凤艳, 陈翠玲. 氮肥用量对蔬菜产量和品质的影响 [J]. *农业系统科学与综合研究*, 2001, 17(1): 43–44.
- [31] 赵 娜. 珠三角地区典型菜地土壤抗生素污染特征研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2007.
- [32] 金肇熙, 周向阳, 王多加, 等. 深圳市无公害蔬菜生产基地环境质量标准研究 [J]. *农业环境与发展*, 2000, 17(4): 8–10.
- [33] 赵其国. 净土洁食问题 [N]. *科学时报*, 2003 – 06 – 09.
- [34] Díaz – Cruz M S, López de Alda M J, Barcelo 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.
- [35] 王 瑾, 韩剑众. 饲料中重金属和抗生素对土壤和蔬菜的影响 [J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24 (4): 90–93.
- [36] 张学政, 李 帷, 李艳霞, 等. 抗生素环境行为及特征研究进展 [J/OL]. http://www.china-pops.net/yjnew_view.asp?id=250, 2008 – 12 – 23.
- [37] Kumar K, Gupta S C, Chan der Y, et al. Antibiotic use in agriculture and their impact on terrestrial environment [J]. *Adv in Agron*, 2005, 87: 1–54.
- [38] Dolliver H, Kumar K, Gupta S. Sulfamethazine uptake by plants from manure – amended soil [J]. *J Environ Qual*, 2007, 36: 1224–1230.
- [39] 张劲强, 董元华, 安 琼, 等. 兽药抗生素在土壤环境中的行为 [J]. *土壤*, 2005, 37(4): 353–356.

- [40]王 冉,刘铁铮,王 恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. 生态学报,2006, 26(1):265-270.
- [41]王 冰,孙 成,胡冠九. 环境中抗生素残留潜在风险及其研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3):108-111.
- [42]孔维栋,朱永官. 抗生素类兽药对植物和土壤微生物的生态毒理学效应研究进展[J]. 生态毒理学报,2007, 2(1):1-9.
- [43]李兆君,姚志鹏,张 杰,等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. 生态毒理学报,2008,3(1):15-20.
- [44]周启星,罗 义,王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报,2007,2(3):243-251.
- [45]董玉瑛,张 阳,郭幸丽,等. 畜牧业中抗生素的环境归趋·危害与防治[J]. 安徽农业科学, 2008,36(6):2512-2513, 2519.
- [46]刁晓平,孙英健,孙振钧,等. 3种兽药对土壤微生物呼吸的影响[J]. 中国农业大学学报,2006,11(2):39-43.
- [47]张劲强,董元华. 诺氟沙星在4种土壤中的吸附-解吸特征[J]. 环境科学, 2007,28(9):2134-2140.
- [48]张劲强,董元华. 诺氟沙星的土壤吸附热力学与动力学研究[J]. 土壤学报,2008, 45(5):978-986.
- [49]章明奎,王丽平,郑顺安. 两种外源抗生素在农业土壤中的吸附与迁移特性[J]. 生态学报,2007,28(2):761-766.
- [50]王丽平,章明奎,郑顺安. 土壤中恩诺沙星的吸附-解吸特性和生物学效应[J]. 土壤通报,2008,39(2):393-397.
- [51]姚丽贤,李国良,党 志. 集约化养殖禽畜粪中主要化学物质调查[J]. 应用生态学报,2006,17(10):1989-1992.
- [52]李书田,刘荣乐,陕 红. 我国主要禽畜粪便养分含量及变化分析[J]. 农业环境科学学报,2009,28(1):179-184.