

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 丁工尧, 王素英, 支苏丽

引用本文:

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 等. 天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(1): 202-210.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0694>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估

涂棋, 徐艳, 李二虎, 师荣光, 郑向群, 耿以工

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 97-107 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0823>

三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果

周婧, 支苏丽, 宫祥静, 杨凤霞, 谷艳茹, 丁飞飞, 张克强

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 430-438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1092>

广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估

朱秀辉, 曾巧云, 解启来, 丁丹, 茹淑玲

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2257-2266 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0549>

长三角某城镇典型小流域水体抗生素的污染分布特征

纵亚男, 邵美玲, 梁梦琦, 唐剑锋, 王瑞杰

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 965-973 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1445>

小清河流域抗生素污染分布特征与生态风险评估

李嘉, 张瑞杰, 王润梅, 张华, 姜德娟, 邹涛, 唐建辉, 吕剑

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1384-1391 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.022>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 等. 天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 202-210.

RUAN Rong, ZHANG Ke-qiang, DU Lian-zhu, et al. Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in a family farm breeding environment in Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(1): 202-210.



开放科学 OSID

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉¹, 张克强², 杜连柱², 丁工尧³, 王素英^{1*}, 支苏丽^{2*}

(1. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津 300134; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 为了解我国农村地区家庭养殖环境中抗生素的污染特征, 选取天津市蓟州区 20 户家庭养殖场为研究对象, 采用固相萃取-高效液相色谱-质谱串联法, 分析了 4 大类 37 种兽用抗生素在畜禽粪污中的污染特征及其对周边农田土壤的影响。结果表明, 4 大类抗生素在各种环境介质中均有检出, 废水中检出率(0~80.0%)>粪便中检出率(0~74.4%)>土壤中检出率(0~35.0%), 其中四环素类抗生素检出率高于其余 3 类抗生素。猪粪中抗生素总浓度的平均值(75.78 mg·kg⁻¹)分别为鸡粪(5.80 mg·kg⁻¹)和牛粪(0.26 mg·kg⁻¹)的 13.1 倍和 291.4 倍, 猪场废水中抗生素总浓度的平均值(549.85 μg·L⁻¹)是牛场废水总浓度平均值(5.27 μg·L⁻¹)的 104.3 倍。此外, 针对不同类型猪粪中抗生素残留的研究结果显示, 肥猪粪(156.59 mg·kg⁻¹)>仔猪粪(49.38 mg·kg⁻¹)>母猪粪(23.97 mg·kg⁻¹)。对养殖场周边土壤研究表明, 粪肥施用是土壤中抗生素污染的主要来源, 且猪场周边土壤中抗生素污染倍数最高。研究表明, 家庭养殖环境介质中抗生素污染非常普遍, 其中四环素类抗生素在各环境介质中残留水平均为最高。抗生素的残留对环境产生了一定的生态风险, 粪肥的还田利用可增加土壤中抗生素的生态风险, 且废水中抗生素风险高于土壤中抗生素风险。

关键词: 家庭养殖; 抗生素; 畜禽粪污; 土壤; 风险评估

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)01-0202-09 doi:10.11654/jaes.2020-0694

Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in a family farm breeding environment in Tianjin

RUAN Rong¹, ZHANG Ke-qiang², DU Lian-zhu², DING Gong-yao³, WANG Su-ying^{1*}, ZHI Su-li^{2*}

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. College of Resource and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In this study, to understand the pollution characteristics of antibiotics in family farm breeding environments in rural areas of China, we selected 20 family farms in Jizhou District, Tianjin. The pollution characteristics of 37 types of veterinary antibiotics belonging to 4 classes of livestock and poultry waste, as well as their effects on the surrounding farmland soil, were analyzed by solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-mass spectrometry (SPE-HPLC-MS). The results showed that four types of antibiotics were detected in various environmental media and that the detection rates were in the order of wastewater(0~80.0%)> manure(0~74.4%)> soil(0~35.0%). The detection rates for tetracycline antibiotics were higher than those for others. The mean value of the total concentration of antibiotics in pig manure(75.78 mg·kg⁻¹) was 13.1 times and 291.4 times that of chicken manure(5.80 mg·kg⁻¹) and cattle manure(0.26 mg·kg⁻¹), respectively; the mean value of the total concentration of antibiotics in pig farm wastewater(549.85 μg·L⁻¹) was 104.3 times that

收稿日期: 2020-06-19 录用日期: 2020-09-23

作者简介: 阮蓉(1993—), 女, 天津人, 硕士研究生, 从事畜禽废弃物资源转化研究。E-mail: 2524836224@qq.com

*通信作者: 支苏丽 E-mail: zhisuli87@163.com; 王素英 E-mail: wsying@tjcu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0501407); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2020-jbkyyw-zsl); 国家自然科学基金青年基金项目(41807474)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0501407); Special Fund for Scientific Research on Public Causes(2020-jbkyyw-zsl); The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41807474)

of the cattle farm wastewater ($5.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Additionally, the antibiotic residues in different types of pig manure showed that the mean value of total concentration of antibiotics in fattening pig's manure ($156.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > the mean value of total concentration of antibiotics in piglet manure ($49.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > the mean value of total antibiotics concentration in sow manure ($23.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Research on the farmland soil shows that manure application is the main source of antibiotic pollution in the soil; the antibiotic soil pollution in the pig farm was the highest. The results show that antibiotic pollution in the family farm breeding environments is very common and residual levels of tetracycline antibiotics in all environmental media are the highest. Antibiotic residues pose ecological risks to the environment, which can be increased by the application of manure. Moreover, the risk of antibiotics in wastewater is higher than that in soil.

Keywords: family farm; antibiotics; livestock waste; soil; risk assessment

我国既是抗生素的生产大国,也是抗生素的使用大国^[1]。2013年我国抗生素总产量为 $2.48 \times 10^5 \text{ t}$,使用量为 $1.62 \times 10^5 \text{ t}$,其中 $7.8 \times 10^4 \text{ t}$ 为兽用^[2],兽用抗生素(Veterinary antibiotics, VAs)主要用于预防和治疗病菌引起的动物疾病及促进动物生长。养殖过程中畜禽体对抗生素的吸收是有限的,统计表明约30%~90%的抗生素以原型或代谢产物的形式随畜禽废物排出体外,并持续存在于环境中^[3]。我国畜禽粪污的产生量巨大,2015年^[4]规模化养殖粪污的总产生量为 $3.83 \times 10^{10} \text{ t}$,给环境带来了压力。在畜禽粪污处理后作为有机资源还田的过程中,抗生素也随之进入到生态环境中,一方面改变原有环境中微生物的群落结构,另一方面通过果蔬等植物根系富集或渗入到水体系统^[5-6],进而诱导抗生素抗性基因和耐药菌的产生,最终降低抗生素的治疗率。

近年来,抗生素在环境中的污染问题引起了广泛关注。Hu等^[7]调查了我国北方地区抗生素的残留情况,发现畜禽粪便是环境中抗生素残留的主要来源之一,其中四环素类抗生素残留量高达 $183.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Zhi等^[8]对养殖废水中抗生素的残留研究表明,四环素类抗生素残留浓度高于其他抗生素,最高残留浓度为 $130.67 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;Zhao等^[9]检测出城郊土壤中四环素类抗生素CTC检出浓度最高为 $80.64 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,且CTC对土壤微生物造成高风险。然而,当前大部分报道聚焦于规模化养殖粪污中抗生素残留情况,有关种养结合模式下家庭养殖环境介质中抗生素污染特征鲜有报道。家庭养殖模式虽然可以利用无害化粪污来实现畜牧业绿色发展,但也普遍存在管理不规范、粪污处理工艺和设备不完整等特点^[10]。本文以天津市蓟州区为研究区域,选择20户家庭养殖场作为采样点,采用固相萃取-高效液相色谱串联质谱法对养殖环境中常见的四大类(磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类和四环素类)37种抗生素进行了全面研究。分析了天津市蓟州区家庭养殖环境中抗生素的总体污染特征,比

较了不同来源粪便及废水中抗生素的残留差异,讨论了家庭农场周边土壤中常见抗生素的污染情况,并对土壤和废水中抗生素污染进行了风险评估,为家庭畜禽养殖过程中抗生素的残留现状及污染防控提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 样品采集

蓟州区($39^{\circ}45' \sim 40^{\circ}15' \text{ N}$, $117^{\circ}05' \sim 117^{\circ}47' \text{ E}$)家庭养殖场数量多、分布广,目前已建成生猪、肉牛、肉鸡、蛋鸡、特种养殖等多类养殖基地。据统计^[11],2018年蓟州区生猪存栏196.91万头,出栏278.56万头;牛存栏24.57万头;家禽存栏2 230.98万只,出栏5 435.66万只。

本研究选取蓟州区猪场10家、肉牛场5家和鸡场5家为研究对象,养殖场内配备废水储存池和堆粪棚。粪便样品包括仔猪粪27份、肥猪粪30份、母猪粪30份、蛋鸡粪15份和肉牛粪15份,堆粪棚中生猪干清粪堆放发酵粪便18份,共计135份。废水样品为各养殖场圈舍直接出水口冲洗废水和畜禽尿液的混合液体,包括猪场废水30份和牛场废水15份。土壤样品为各养殖场周边1 km内施用粪肥后的农田试验土壤(猪场30份、鸡场15份、牛场15份)和未施用粪肥的农田对照土壤(猪场30份、鸡场15份、牛场15份)。以上每种样品含3个平行。固体样品多点采样,混合于洁净塑封袋中,液体样品用采样器采样后混合于500 mL采样瓶中,所有样品编号后于低温条件下运回实验室,存储于 $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。养殖场详细分布信息见图1。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器

高效液相色谱串联质谱仪(HPLC-TQD, Waters公司)、冷冻干燥机(TF-FD-27, 田枫实业有限公司)、固相萃取装置(Vac Elut24, Agilent公司)、氮吹仪(N-

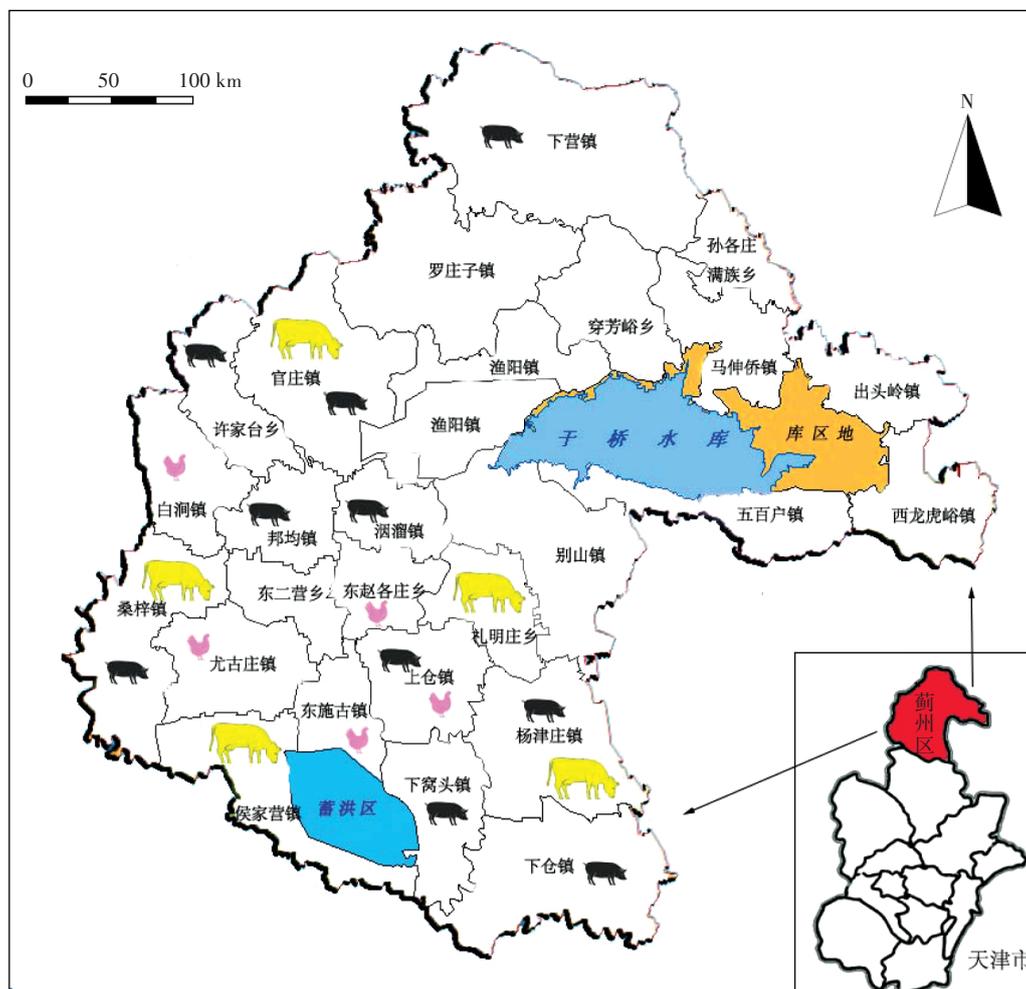


图1 天津市蓟州区采样点分布图

Figure 1 Distribution of the sampling sites in Jizhou District of Tianjin

EVAP™ 112, Organomation 公司)、HLB 固相萃取小柱 (500 mg/6 mL, Waters 公司)、Prime HLB 固相萃取小柱 (200 mg/6 mL, Waters 公司)、低温高速离心机 (H2050R-1, 湘仪离心机仪器有限公司)、超声波清洗器 (KH-300DE, 昆山禾创超声仪器有限公司) 和隔膜真空泵 (GM-0.33A, 津腾实验设备有限公司)。

1.2.2 试剂

甲醇和乙腈 (色谱纯, Merck 公司)、甲酸 (色谱纯, 阿拉丁)、柠檬酸和磷酸氢二钠 (分析纯, 阿拉丁) 以及乙二胺四乙酸二钠和磷酸二氢钾 (分析纯, 国药有限公司)。

抗生素标准品包括四环素类 (TCs) 5 种: 四环素 (Tetracycline, TC)、强力霉素 (Doxycycline, DXC)、去甲基金霉素 (Demeclocycline, DMC)、土霉素 (Oxytetracycline, OTC) 和盐酸金霉素 (Chlorotetracycline, CTC); 大环内酯类 (MLs) 7 种: 克拉霉素 (Clarithromycin, CLA)、罗红霉素 (Roxithromycin, RTM)、螺旋霉素

(Spiramycin, SPI)、替米考星 (Tilmicosin, TIL)、阿奇霉素 (Azithromycin, AZI)、林可霉素盐酸盐单水化合物 (Lincomycin, LIN) 和红霉素 (Erythromycin, ERY); 喹诺酮类抗生素 (FQs) 14 种: 沙拉沙星 (Sarafloxacin, SAR)、氧氟沙星 (Ofloxacin, OFL)、氟甲喹 (Flumequine, FLU)、恩诺沙星 (Enrofloxacin, ENR)、氟罗沙星 (Fleroxacin, FLE)、洛美沙星 (Lomefloxacin, LOM)、二氟沙星 (Difloxacin, DIF)、司帕沙星 (Sparfloxacin, SPA)、萘啶酸 (Nalidixic acid, NAL)、达氟沙星 (Danofloxacin, DAN)、环丙沙星 (Ciprofloxacin, CIP)、西诺沙星 (Cinoxacin, CIN)、奥比沙星 (Orbifloxacin, ORB) 和噁唑酸 (Oxolinic acid, OXO); 磺胺类抗生素 (SAs) 11 种: 磺胺甲基嘧啶 (Sulfamerazine, SMR)、磺胺甲二唑 (Sulfamethizole, SMT)、磺胺二甲嘧啶 (Sulfadimidine, SDMD)、磺胺邻二甲氧嘧啶 (Sulfadoxin, SDX)、磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole, SMX-2)、磺胺喹噁啉 (Sulfaquinoxaline, SQX)、磺胺噁唑 (Sulfamoxol, SMX-1)、

磺胺异噁唑(Sulfisoxazole, SIX)、磺胺甲氧哒嗪(Sulfamethoxy pyridazine, SMP)、磺胺间二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)和磺胺对甲氧嘧啶(Sulfameter, SME)。以上标准品纯度均大于95.0%,购于德国Dr. Ehrenstorfer。将上述抗生素标准品溶解并配制成 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的各标准储备液,储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中,测试前将标准储备液用甲醇逐步稀释成不同浓度的标准工作液,以制备标准曲线。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

固体样品:分别称取冷冻干燥的粪样 1.000 g 和土样 5.000 g 于离心管中,加入 10 mL 提取液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}}:V_{\text{EDTA-McIlvaine缓冲液}}=1:1:2$),超声 15 min ,以 $10\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min ,收集上清液并重复提取1次。合并两次上清液并稀释,以 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 过活化的HLB固相萃取柱,抽真空后用 6 mL 甲醇洗脱HLB固相萃取柱,将洗脱液氮吹至近干,随后用 1 mL 复溶液[0.1% 甲酸水:甲醇($1:1, V/V$)]复溶,经 $0.22\ \mu\text{m}$ 膜过滤后上机测试。

废水样品:取 50 mL 废水样品,添加EDTA并调节pH至3.0左右,以 $10\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min ,收集上清液,将上清液以 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 过活化的Prime HLB固相萃取柱,抽真空后用 6 mL 甲醇:乙腈($1:9, V/V$)洗脱Prime HLB固相萃取柱,后续操作参照固体样品。

1.3.2 仪器检测方法

采用超高效液相色谱-质谱仪进行抗生素测试,质谱为三重四极杆串联质谱,ESI+模式,分段采集。液相的流动相A相为 0.1% 甲酸、B相为乙腈,流速为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $5\ \mu\text{L}$,采取梯度洗脱方式测试。具体洗脱条件及其他参数见参考文献[12]。

1.4 兽用抗生素风险评估

本研究采取风险商值法对养殖环境中抗生素进

行风险评估。风险商(Risk quotient, RQ)是指环境中污染物实际测量浓度(MEC)与预测无效应浓度(PNEC)之间的比值。PNEC根据急性或慢性毒理学的相关浓度(LC_{50} 或 EC_{50})与评价因子(AF)的比值得到,土壤中抗生素相关毒理学数据较少,因此采用水中抗生素预测的无效应浓度($\text{PNEC}_{\text{water}}$)来估算土壤中预测的无效应浓度($\text{PNEC}_{\text{soil}}$)^[13]。

$$\text{RQ}=\text{MEC}/\text{PNEC} \quad (1)$$

$$\text{PNEC}=\text{LC}_{50}(\text{或}\text{EC}_{50})/\text{AF} \quad (2)$$

$$\text{PNEC}_{\text{soil}}=\text{PNEC}_{\text{water}}\cdot K_d \quad (3)$$

式中: EC_{50} 为中位有效剂量,根据敏感物种毒性数据从EPA数据库和生态毒理文献中获得; LC_{50} 为最低效应浓度;AF评价因子根据生物毒性数据设置为1 000; K_d 为水土分配系数,可据文献查询。RQ值将生态风险划分为3个等级: $\text{RQ}\geq 1$ 为高风险; $0.1\leq\text{RQ}<1$ 为中风险; $0.01\leq\text{RQ}<0.1$ 为低风险^[14]。

2 结果与讨论

2.1 家庭养殖环境中抗生素总体赋存特征

家庭养殖环境中各种抗生素检出率以及浓度如图2和表1所示。畜禽粪便中SAs、FQs、MLs和TCs检出率范围分别为 $0\sim 21.5\%$ 、 $2.6\%\sim 43.59\%$ 、 $0\sim 41.0\%$ 和 $46.2\%\sim 74.4\%$,TCs检出率普遍高于其他3类抗生素;从污染浓度看,TCs在粪便中浓度范围最大,为 $\text{ND}\sim 648.48\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,SAs、FQs和MLs的浓度范围分别为 $\text{ND}\sim 2.10$ 、 $\text{ND}\sim 1.73\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\text{ND}\sim 241.39\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,以上4类抗生素在畜禽粪便中的平均浓度依次为 10.02 、 0.01 、 $1.36\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.98\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。关于粪便中抗生素残留浓度,不同学者得出了不同结论:Li等^[15]发现养殖场畜禽粪便中TCs检出浓度最高,其最大浓度($26.20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)低于本研究中最大浓度($648.48\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);Hu等^[7]研究环境介质中抗生素来源时,检

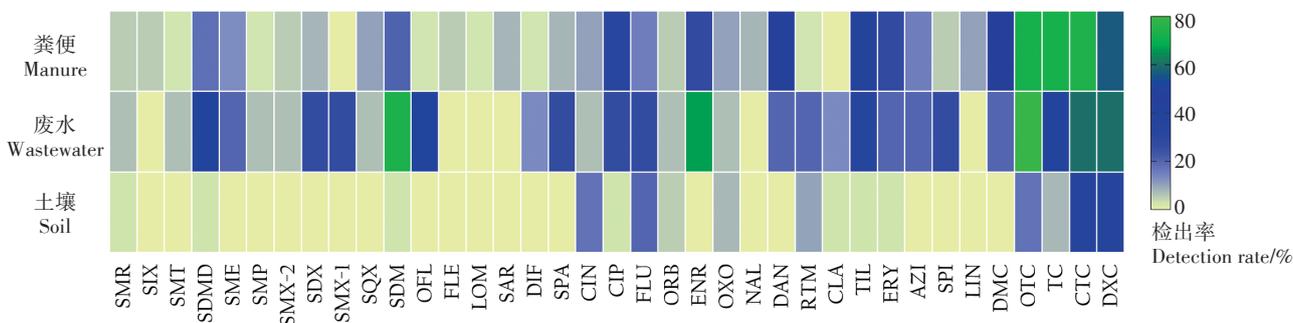


图2 养殖环境中抗生素检出率

Figure 2 Detection rates of various antibiotics in livestock environment

表1 不同环境样品中抗生素浓度
Table 1 Concentration of various antibiotics in different environment samples

抗生素 Antibiotics	粪便 Manure/(mg·kg ⁻¹)			废水 Wastewater/(μg·L ⁻¹)			土壤 Soil/(μg·kg ⁻¹)		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
TCs	648.48	ND	10.02	2 029.21	ND	70.52	926.26	ND	8.13
MLs	241.39	ND	0.98	43.69	ND	0.89	0.61	ND	0.03
FQs	1.73	ND	1.36	13.84	ND	0.26	132.70	ND	0.39
SAs	2.10	ND	0.01	60.52	ND	0.53	0.67	ND	<0.01

ND: 未检出 Not detected.

出粪便中 TCs 浓度范围为 0.40~183.50 mg·kg⁻¹, 检出的最大浓度亦低于本研究; 不同的是, Zhao 等^[1]研究养殖场粪便中抗生素残留时发现, 抗生素残留浓度高达 1 420.76 mg·kg⁻¹, 远大于本研究的最大值。

此外, 本研究发现畜禽废水中 SAs、FQs、MLs 和 TCs 检出率范围分别为 0~73.3%、0~66.7%、0~26.7% 和 20.0%~80.0%, 家庭养殖废水中 MLs 检出率最低, 且 4 大类抗生素在废水中污染浓度依次为 ND~60.52、ND~13.84、ND~43.69 μg·L⁻¹ 和 ND~2 029.21 μg·L⁻¹, 平均浓度分别为 0.53、0.26、0.89 μg·L⁻¹ 和 70.52 μg·L⁻¹。Zhi 等^[8]研究发现规模化畜禽废水处理过程中 TCs 浓度范围最高, 为 0.04~130.67 μg·L⁻¹, 但低于本研究最大检出浓度, FQs 和 SAs 检出范围分别为 0.01~32.09 μg·L⁻¹ 和 0.01~31.92 μg·L⁻¹, 这两类抗生素浓度与本研究相差不大。相比粪便和废水, 养殖场周边农田土壤中抗生素检出种类最少, SAs、FQs、MLs 和 TCs 在土壤中检出率分别为 0~2.5%、0~17.5%、0~10.0% 和 0~35.0%, 污染浓度范围分别为 ND~0.67、ND~132.27、ND~0.61 μg·kg⁻¹ 和 ND~926.26 μg·kg⁻¹, 其中 TCs 平均浓度最高, 为 8.13 μg·kg⁻¹, 其余 3 类抗生素平均浓度均小于 0.40 μg·kg⁻¹。Zhao 等^[9]指出土壤中 TCs 浓度高达 80.64 μg·kg⁻¹, 其余抗生素浓度均低于 20.00 μg·kg⁻¹, 该结果低于本研究。Li 等^[15]检测出养殖场周边土壤中 TCs 浓度高达 423.00 μg·kg⁻¹, FQs 浓度为 ND~389.00 μg·kg⁻¹, 虽然 FQs 浓度范围高于本研究, 但 TCs 浓度低于本研究。

以上 3 种家庭养殖环境介质中 4 大类抗生素都有检出, 抗生素检出率为废水 (0~80.0%) > 粪便 (0~74.4%) > 土壤 (0~35.0%), 其中 TCs 检出率及浓度在各养殖环境介质中均为最高, 这主要是因为 TCs 价格低廉、副作用小、应用广^[16]。家庭养殖环境中抗生素的污染问题已经非常普遍, 应当引起重视。

2.2 家庭养殖粪污中抗生素的污染特征

图 3 为不同畜种粪污中 4 大类抗生素的污染情况。从图 3a 可以看出, 猪粪中 4 大类抗生素均存在,

∑ TCs、∑ MLs、∑ FQs 和 ∑ SAs 浓度范围分别为 ND~774.05、ND~241.51、ND~0.63 mg·kg⁻¹ 和 ND~2.17 mg·kg⁻¹, 其总浓度的平均值依次为 66.44、9.21、0.05 mg·kg⁻¹ 和 0.08 mg·kg⁻¹。Li 等^[17]研究东北规模化养殖场粪便中抗生素残留时发现, 猪粪中 TCs 污染浓度可高达 56.81 mg·kg⁻¹, 而本研究中此类抗生素最高浓度为 774.05 mg·kg⁻¹, 这可能是家庭养殖过程中抗生素使用不规范造成的。如图 3c 所示, 鸡粪中 ∑ TCs、∑ MLs、∑ FQs 和 ∑ SAs 浓度范围分别为 0.08~16.64、ND~0.05、ND~1.96 mg·kg⁻¹ 和 0.004~0.06 mg·kg⁻¹, 且抗生素总浓度的平均值依次为 5.30、0.02、0.47 mg·kg⁻¹ 和 0.02 mg·kg⁻¹, 残留浓度明显低于猪粪。这与任君焄等^[18]调查的东营地区鸡粪中抗生素的污染情况类似, TCs (0.48~1.73 mg·kg⁻¹) 浓度最高, 低于本研究中浓度最大值。家庭养殖牛粪中 SAs 未检出, ∑ TCs 浓度范围为 ND~1.28 mg·kg⁻¹, 其余两类浓度范围均小于 0.01 mg·kg⁻¹, ∑ TCs、∑ MLs 和 ∑ FQs 总浓度的平均值分别为 0.26、3.60×10⁻⁴ mg·kg⁻¹ 和 0.002 mg·kg⁻¹, 这与之前的报道^[18](LOD~1.49 mg·kg⁻¹) 相差较小。由于牛粪中抗生素种类和含量检出较少, 因此未在图 3 中显示。本研究中不同畜种粪便中抗生素污染规律为: 猪粪 (75.78 mg·kg⁻¹) > 鸡粪 (5.80 mg·kg⁻¹) > 牛粪 (0.26 mg·kg⁻¹), 这与 Zhao 等^[1]研究结果一致。不同畜种粪便中各类抗生素残留有所不同, 这可能与养殖场的饲料配比、使用剂量和用药习惯有关。

家庭养殖废水是除粪便外又一种抗生素积累的重要介质。猪场废水中抗生素浓度如图 3b 所示, ∑ TCs、∑ MLs、∑ FQs 和 ∑ SAs 浓度分别为 ND~2 981.61、ND~45.93、ND~14.19 μg·L⁻¹ 和 ND~62.70 μg·L⁻¹, 总浓度的平均值依次为 528.11、9.21、5.15 μg·L⁻¹ 和 7.38 μg·L⁻¹。闫幸等^[19]测定猪场废水中抗生素含量时发现, TCs 为猪场废水中主要残留种类, 残留浓度为 0.40~164.26 μg·L⁻¹。通过比较规模化养殖场废水中抗生素浓度^[20]发现, 规模化猪场废水处理设备齐全, 抗生素残留浓度远低于本研究, 这是因为厌氧和好氧

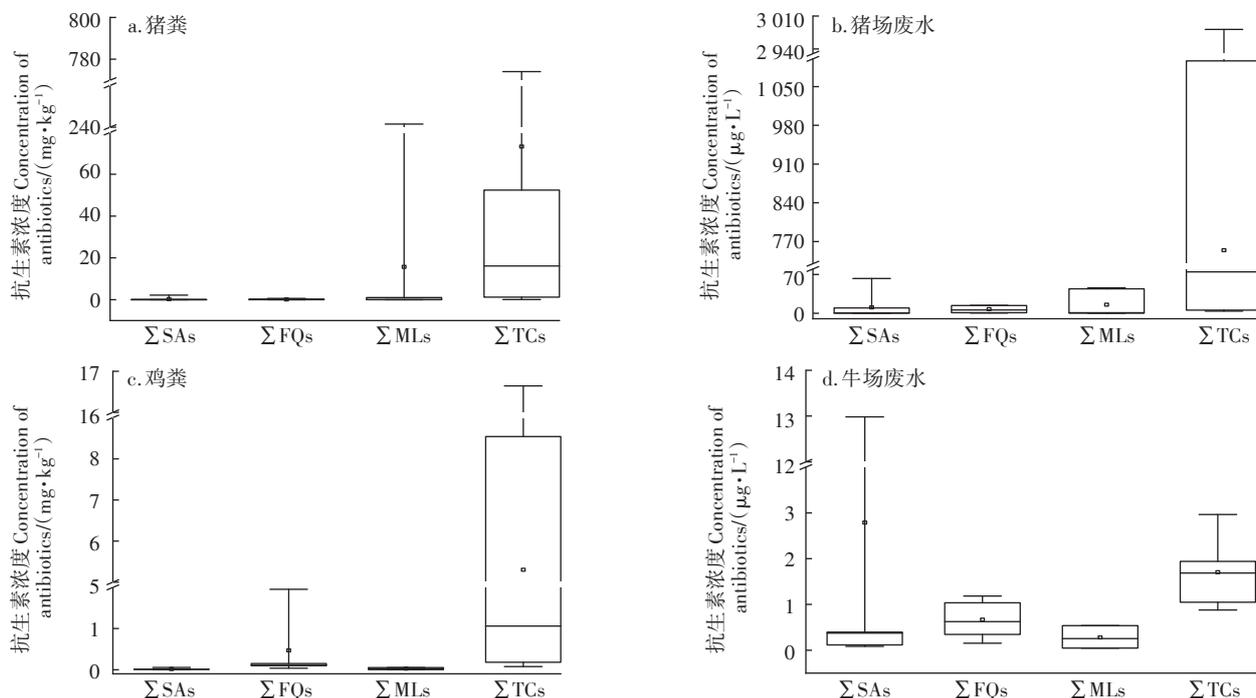


图3 畜禽粪污中各类抗生素残留浓度

Figure 3 Concentrations of different antibiotics in livestock waste

等工艺能有效去除抗生素。在家庭牛场废水中(图3d), Σ SAs、 Σ FQs、 Σ MLs 和 Σ TCs 浓度分别为 0.07~12.98、0.15~1.18、ND~0.54 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.88~2.97 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 总浓度平均值分别为 2.73、0.67、0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.70 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。猪场废水中抗生素总浓度平均值(549.86 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)是牛场废水中(5.27 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 104.3 倍,说明猪场废水中抗生素污染更为普遍。猪场废水中 TCs 浓度最高, FQs 含量最低, 但牛场废水中 SAs 浓度最高, MLs 含量最低, 可能是因为不同畜种抗生素使用习惯不同以及抗生素在水中有不同的性质^[21]。同一畜种的粪便和废水中 4 大类抗生素比例存在区别, 例如 SAs 在牛粪中未检出, 而在牛场废水中则含量最高, 一方面可能与养殖场的给药方式有关, 另一方面与抗生素自身性质相关, 肠道易吸收 SAS, 多经肾小球过滤排泄, 因此养殖废水中有检出。考虑到鸡的养殖模式、生理结构和生活习性, 本研究不涉及鸡场废水。

2.3 不同类型生猪粪便中抗生素的残留情况

由上述分析可知, 生猪粪便中抗生素污染水平最高, 鉴于仔猪、肥猪和母猪生长阶段和所用饲料配方不同, 对不同类型生猪粪便及生猪堆肥粪便中抗生素残留情况进行了研究。整体来看, 猪粪中抗生素总浓度的平均值母猪粪(23.97 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 仔猪粪(49.38 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) < 肥猪粪(156.59 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。从图 4a 至图 4c 可以看出, Σ TCs 在母猪粪、仔猪粪和肥猪粪中残留

范围均为最高, 分别为 0.02~184.45、ND~194.86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.18~774.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 肥猪粪中 Σ TCs 平均值(132.39 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别为仔猪粪(46.63 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和母猪粪平均值(23.57 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 2.8 倍和 5.6 倍。仔猪粪和肥猪粪中 MLs 含量仅次于 TCs, Σ MLs 在仔猪粪、肥猪粪和母猪粪中浓度范围分别为 ND~16.86、ND~241.51 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND~1.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Σ MLs 均值表现为肥猪粪(24.19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 仔猪粪(2.65 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 母猪粪(0.13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。MLs 和 TCs 在肥猪粪便中污染更为普遍。

猪粪中 FQs 与 SAs 检出率小于 11%, Σ FQs 检出浓度 < 1.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 仔猪粪中 Σ FQs 平均浓度(0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)大于母猪粪(0.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和肥猪粪(0.008 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 说明仔猪 FQs 的使用量大于肥猪和母猪。母猪粪 Σ SAs 检出平均浓度(0.22 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)远大于肥猪粪 Σ SAs(0.004 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和仔猪粪 Σ SAs(0.001 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 这与 Pan 等^[22]的研究结果有所不同。整体来看, 4 类抗生素在 3 种类型生猪粪便中整体趋势相似, TCs 是主要的抗生素污染类型。此外, 母猪粪中总浓度平均值最低, 肥猪粪中总浓度平均值最高, 这可能是因为母猪妊娠期对抗生素的用量尤其谨慎, 而肥猪中抗生素主要起到促生长作用, 因此用量更大^[1]。

家庭农场堆肥粪便中抗生素污染情况如图 4d 所示, 在堆肥粪便中 Σ TCs (ND~341.94 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) >

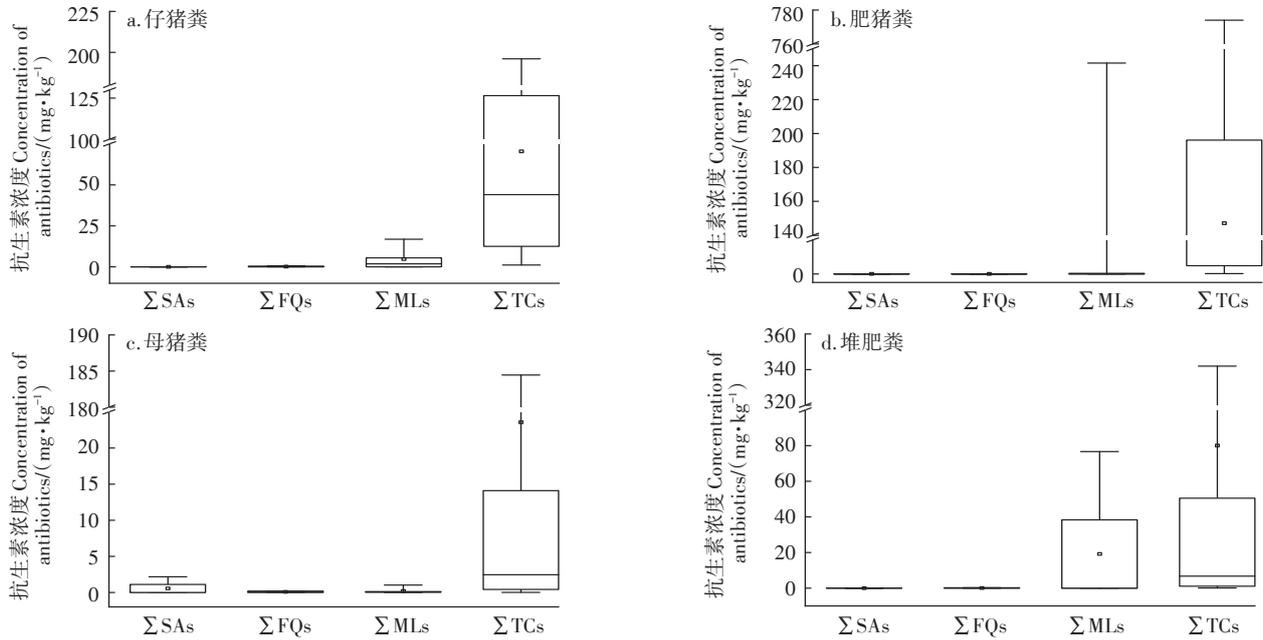


图4 不同种类猪粪中抗生素残留水平

Figure 4 Residual antibiotic levels from different swine manure types

ΣMLs (ND~76.64 $mg \cdot kg^{-1}$) > ΣFQs (ND~0.19 $mg \cdot kg^{-1}$) > ΣSAs (ND~0.02 $mg \cdot kg^{-1}$), 均值分别为 66.71、12.78、0.03 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 0.004 $mg \cdot kg^{-1}$, 这与鲜猪粪中 4 大类抗生素的浓度顺序相似。堆肥后抗生素浓度有所降低, 这一方面是由于微生物的吸收转化作用, 另一方面是抗生素自身性质与高温等环境因素^[23]作用的结果。

2.4 家庭养殖粪肥施用对周边土壤的影响

为明确家庭养殖畜禽粪肥的施用对农田土壤的影响, 本研究对养殖场周边农田土壤中抗生素污染情况做了全面的研究。不同养殖场施粪土和未施粪土中抗生素污染情况如图 5 所示。从污染水平看, 鸡场施粪土中抗生素总浓度(1 291.06 $\mu g \cdot kg^{-1}$)为未施粪土中抗生素总浓度(102.51 $\mu g \cdot kg^{-1}$)的 12.6 倍, 猪场

施粪土中抗生素总浓度(423.48 $\mu g \cdot kg^{-1}$)为未施粪土中抗生素总浓度(12.04 $\mu g \cdot kg^{-1}$)的 35.9 倍, 牛场施粪土中抗生素总浓度(22.48 $\mu g \cdot kg^{-1}$)为未施粪土中抗生素总浓度(2.31 $\mu g \cdot kg^{-1}$)的 9.7 倍。从施用粪肥后土壤中抗生素增加倍数来看, 猪场土壤中抗生素污染倍数最大, 其次是鸡场土壤, 这与不同畜种粪便中抗生素浓度大小一致, 说明粪肥施用是农田土壤中抗生素的主要来源。此外, 调查还发现农场周边土壤中 TCs 浓度最大, 其次是 FQs, 其余两类抗生素检出较少, 这可能与养殖场抗生素使用量有关, 也可能是抗生素在土壤中降解机制不同造成的^[24]。

2.5 养殖环境生态风险评估

农村地区家庭养殖过程中, 养殖废水和施肥土壤中依旧残留大量抗生素, 因此评估抗生素在养殖环境(土壤和废水)中的生态风险意义重大。根据上述结果, 针对废水和土壤中检出浓度较大和检出率较高的 5 种抗生素(OTC、TC、CTC、DXC 和 CIP)进行生态风险评估, 其毒理学数据如表 2 所示。

各种抗生素在环境中的 RQ 值如图 6 和图 7 所示, 废水中抗生素的生态风险高于土壤中抗生素生态风险。从图 6 可知, 废水中 OTC、TC 和 CTC 均呈现出高风险, 其中 OTC 高风险出现的频率最高。猪场废水中这 3 种抗生素高风险频率显著多于牛场废水; DXC 在猪场废水中呈现中、高风险, 而在牛场废水中呈低风险状态; 对于 CIP, 在牛场废水中无检出, 而在

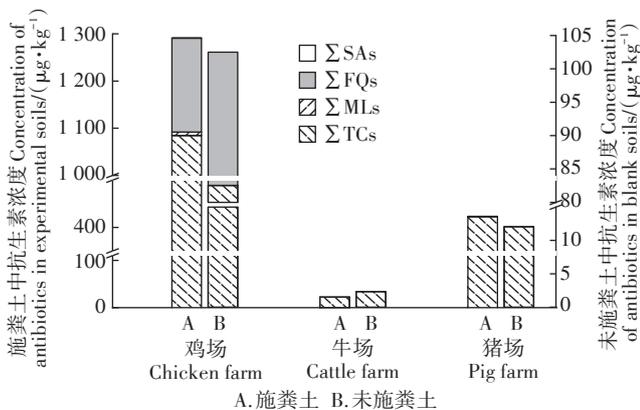


图5 不同类型土壤中抗生素总浓度

Figure 5 Total concentrations of antibiotics in different types of soil

表2 抗生素生态风险参数
Table 2 Antibiotic ecological risk parameters

抗生素 Antibiotics	物种 Species	CAS号	EC ₅₀ / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PNEC _{water} / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	K _d	AF	PNEC _{soil} / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献 Reference
CTC	Cyanobacteria	57-62-5	50	0.05	4 570.9	1 000	228.6	[13]
OTC	Cyanobacteria	79-57-2	207	0.21	1 093.1	1 000	226.3	[25]
TC	Cyanobacteria	60-54-8	90	0.09	6 309.6	1 000	567.9	[26]
DXC	Bactria	564-25-0	32 000	32	724	1 000	23 168	[27]
CIP	Bactria	85721-33-1	2 856 000	2 856	417	1 000	1 190 952	[27]

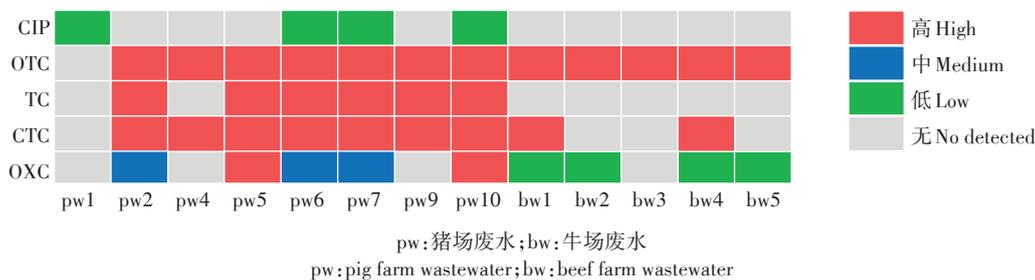


图6 养殖废水中抗生素风险评估
Figure 6 Risk assessment of antibiotics in breeding wastewater

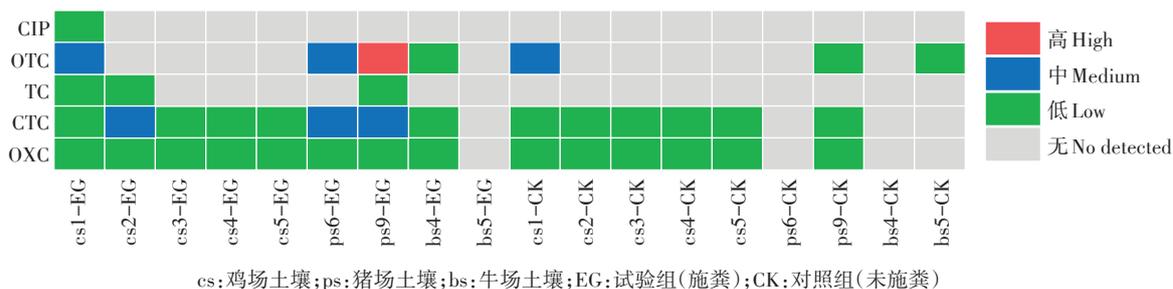


图7 土壤中抗生素风险评估
Figure 7 Risk assessment of antibiotics in soil

猪场废水中为低风险。土壤中5种抗生素RQ值如图7所示,从图中可以看出,土壤中抗生素低风险居多。试验土壤中抗生素风险明显高于未施粪空白土壤;猪场施粪土中抗生素呈现中、高风险,鸡场施粪土中抗生素呈现中、低风险,而牛场施粪土中抗生素均为低风险,这与施肥土壤中抗生素的污染倍数有直接关系。对于不同种类抗生素,CIP和TC在施粪土中呈低风险,而在未施粪土中未检出,OTC和CTC在个别养殖场出现了中风险,值得注意的是OTC是土壤中唯一呈现高风险的抗生素。这显示农村家庭养殖过程中抗生素污染已经成为一个非常严重的问题,只有从源头控制才能降低抗生素对环境的风险。

3 结论

(1)天津市家庭养殖粪污中抗生素残留普遍存在,其中四环素类抗生素检出率和浓度在不同环境介

质中均为最高。

(2)家庭养殖环境介质中抗生素污染水平各不相同,畜禽粪便中猪粪>鸡粪>牛粪;家庭养殖场废水中抗生素浓度规律为猪场>牛场;养殖场周边土壤中抗生素浓度倍数规律为猪场>鸡场>牛场。

(3)抗生素的残留对家庭养殖环境产生了生态风险,猪场废水中典型抗生素的生态风险高于牛场废水;粪肥的施用增加了土壤中抗生素的生态风险,其中猪场土壤中抗生素污染风险程度高于鸡场土壤和牛场土壤。家庭养殖场环境介质中抗生素的污染问题应当引起足够重视。

参考文献:

- [1] Zhao L, Dong Y, Wang H, et al. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5): 1069-1075.
- [2] Zhang Q, Ying G, Pan C, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics

- emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11):6772-6782.
- [3] Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(12):5-17.
- [4] 武淑霞, 刘宏斌, 黄宏坤, 等. 我国畜禽养殖粪污产生量及其资源化分析[J]. 中国工程科学, 2018, 20(5):103-111. WU Shu-xia, LIU Hong-bin, HUANG Hong-kun, et al. Analysis on the amount and utilization of manure in livestock and poultry breeding in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 2018, 20(5):103-111.
- [5] Sun Y, Guo Y, Shi M, et al. Effect of antibiotic type and vegetable species on antibiotic accumulation in soil-vegetable system, soil microbiota, and resistance genes[J]. *Chemosphere*, 2020, 263:128099.
- [6] Wei R, Ge F, Huang S, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10):1408-1414.
- [7] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9):2992-2998.
- [8] Zhi S L, Zhou J, Yang F X, et al. Systematic analysis of occurrence and variation tendency about 58 typical veterinary antibiotics during animal wastewater disposal processes in Tianjin, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165:376-385.
- [9] Zhao F, Yang L, Chen L, et al. Soil contamination with antibiotics in a typical peri-urban area in eastern China: Seasonal variation, risk assessment, and microbial responses[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79(5):200-212.
- [10] 周琳, 杨祯妮, 程广燕. 发展畜禽养殖家庭农场的制约因素及分析——基于上海、浙江两地的调研[J]. 中国畜牧杂志, 2014, 50(20):13-17. ZHOU Lin, YANG Zhen-ni, CHENG Guang-yan. Analysis of restricting factors for the development of livestock raising family farm: Based on the survey in Shanghai and Zhejiang Province[J]. *Chinese Journal of Animal Science*, 2014, 50(20):13-17.
- [11] 天津统计局. 天津统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019:200-201. Tianjin Municipal Bureau of Statistics. Tianjin statistical year book 2019[M]. Beijing: China Statistics Press, 2019:200-201.
- [12] 周婧. 猪粪中兽用抗生素检测方法及其季节性污染特征研究[D]. 东北农业大学, 2019. ZHOU Jing. Research on determination of veterinary antibiotics in manure and their seasonal pollution characteristics[D]. Northeast Agricultural University, 2019.
- [13] 朱秀辉, 曾巧云, 解启来, 等. 广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11):2257-2266. ZHU Xiu-hui, ZENG Qiao-yun, XIE Qi-lai, et al. Residues and risk assessment of tetracycline antibiotics in vegetable-growing soils from suburban areas of northern Guangzhou[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2257-2266.
- [14] Hernando M D, Mezcuca M, Fernández-Alba A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69(2):334-342.
- [15] Li C, 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]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521:101-107.
- [16] Elewa H F, Hilali H, Hess D C, et al. Minocycline for short-term neuroprotection[J]. *Pharmacotherapy*, 2007, 26(4):515-521.
- [17] Li Y X, Zhang X L, Li W, et al. The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, 185(3):2211-2220.
- [18] 任君焄, 徐琳. 山东东营地区畜禽粪便中抗生素残留研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2019(6):56-59. REN Jun-tao, XU Lin. Study on antibiotic residues in animal and poultry feces in Dongying area, Shandong[J]. *Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine*, 2019(6):56-59.
- [19] 阎幸, 余卫娟, 兰亚琼, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定猪栏废水中 10 种抗生素[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(3):273-277. LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, et al. LC-MS/MS determination of 10 antibiotics in swinery waste water with solid phase extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(3):273-277.
- [20] 周婧, 支苏丽, 宫祥静, 等. 三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2):430-438. ZHOU Jing, ZHI Su-li, GONG Xiang-jing, et al. The removal effect of three classes of antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2):430-438.
- [21] Morgan S, Audrey R, Marc G, et al. Fractionation and analysis of veterinary antibiotics and their related degradation products in agricultural soils and drainage waters following swine manure amendment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016:524-535.
- [22] Pan X, Qiang Z, Ben W, et al. Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(5):695-700.
- [23] Ramaswamy J, Prasher S O, Patel R M, et al. The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(7):2294-2299.
- [24] Jechalke S, Heuer H, Siemens J, et al. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil[J]. *Trends in Microbiology*, 2014, 22(9):536-545.
- [25] Lanzky P F, Halting-Sørensen B. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(11):2553-2561.
- [26] 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.
- [27] Yuan F, Hu C, Hu X, et al. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185:1256-1263.