

畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面 重金属与抗生素分布的影响

潘霞^{1,2}, 陈励科¹, 卜元卿³, 章海波¹, 吴龙华^{1①}, 滕应¹, 骆永明^{1,4} (1. 中国科学院南京土壤研究所/土壤环境与污染修复重点实验室, 江苏南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 环境保护部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042; 4. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003)

摘要: 采集不同类型的畜禽有机肥及施用后的土壤,测定其重金属浓度,同时利用超声波提取-SPE-LC/MS/MS方法分析土壤中14种抗生素的污染特征,研究长期施用畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响。结果表明,猪粪、羊粪、鸡粪3种畜禽有机肥中最易造成土壤污染的是猪粪,Cu、Zn和Cd含量分别为197.0、947.0和1.35 mg·kg⁻¹。不同土地利用方式下,施用有机肥均使重金属在土壤剖面呈现表聚现象,以设施菜地最为突出,Zn和Cd积累明显,0~20 cm土层含量分别为203和0.48 mg·kg⁻¹。不同土地利用方式下,14种抗生素的含量与组成在土壤剖面上存在明显分异,随土层深度增加含量迅速下降,但在>80~100 cm土层仍有检出;设施菜地表层土壤抗生素含量为39.5 μg·kg⁻¹,积累和残留明显高于林地和果园,特别是四环素类和氟喹诺酮类,含量分别为34.3和4.75 μg·kg⁻¹。可见,农田土壤长期大量施用畜禽有机肥可引起重金属和抗生素的复合污染,具潜在生态风险。

关键词: 畜禽有机肥; 蔬菜地; 果园; 土壤剖面; 重金属; 抗生素

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2012)05-0518-08

Effects of Livestock Manure on Distribution of Heavy Metals and Antibiotics in Soil Profiles of Typical Vegetable Fields and Orchards. PAN Xia^{1,2}, CHEN Li-ke¹, BU Yuan-qing³, ZHANG Hai-bo¹, WU Long-hua¹, TENG Ying¹, LUO Yong-ming^{1,4} (1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation/ Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China; 4. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Samples of different kinds of animal and poultry manures and of soils from typical vegetable fields and orchards of Hangzhou area that had been applied with these manures, were collected separately for analysis of concentrations of heavy metals and pollution of 14 selected antibiotics to study the effects of long-term application of the manures on distribution of heavy metals and antibiotics in soil profiles of these fields. Results show that of the three kinds of livestock and poultry manures, pig manure was the most liable to soil pollution, for it contained 197.0 mg·kg⁻¹ of Cu, 947.0 mg·kg⁻¹ of Zn and 1.35 mg·kg⁻¹ of Cd. Among the lands under different patterns of land use, greenhouse vegetable lands were the most prominent in having heavy metals accumulated in the surface soil, especially Zn and Cd, being 203 and 0.48 mg·kg⁻¹, respectively, in the 0-20 cm soil layer. The 14 selected antibiotics, including tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), chlortetracycline (CTC), doxycycline (DXC), sulfadiazine (SD), sulfamethoxazole (SMZ), sulfamethazine (SMX), norfloxacin (NFC), ofloxacin (OFC), enythromycin-H₂O (ETM-H₂O), roxithromycin (RTM), chloramphenicol (CPC), thiamphenical (TPC) and florfenicol (FFC), varied significantly in concentration and distribution in soil profiles with land use pattern. They decreased rapidly in concentration with soil depth, but some of them were still detectable in the 80-100 cm soil layer. Compared to orchards, the vegetable lands had more antibiotics accumulated in the surface soil layer as residue, which was 39.5 μg·kg⁻¹ in concentration and composed mainly of TCs and fluoroquinolones antibiotics, reaching 34.3 and 4.75 μg·kg⁻¹, respectively. Obviously, long-term application of livestock manure in

收稿日期: 2012-03-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40930739); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-G053); 环保公益性行业科研专项(201109018-4-2)

① 通信作者 E-mail: lhwu@issas.ac.cn

farmland might result in the combined pollution of heavy metals and antibiotics, and is apparently a potential ecological risk.

Key words: livestock and poultry manure; vegetable garden; orchard; soil profile; heavy metal; antibiotics

畜禽有机肥因富含有机质及农作物生长所需的氮、磷等营养物质而被广泛应用于农业生产^[1-2]。但由于大量含重金属元素的饲料添加剂和抗生素类兽药的使用^[3-6],使畜禽有机肥成分发生了质的变化,有害物质因其生物利用率较低,绝大多数会随粪尿排出^[7-9]。因此,需要重新研究和评估畜禽有机肥施用带来的潜在生态环境风险^[10-12]。

饲料中添加的重金属主要是 Cu、Zn 和 Cd^[13-14]。随着饲料中 Cu 和 Zn 添加量的增加,其在粪便中的排泄量几乎呈直线上升,畜禽粪中 Cu、Zn 和 Cd 占重金属排泄量的 95% 以上,只有少量通过尿液排泄^[15]。畜禽粪肥已成为农业土壤中 Cu、Zn 和 Cd 等重金属的重要来源之一,在土壤中施用猪粪会导致重金属元素积累,Cu 和 Zn 的积累尤其明显^[10,16],其对土壤 Cu 和 Zn 积累的年贡献率分别为 37%~40% 和 8%~17%^[17]。畜禽有机肥中的 Cd 也极易在土壤中积累,长期施用会增加农田土壤的生态风险^[18]。但传统观念认为有机肥比化肥安全,从而忽视了畜禽有机肥施用带来的环境风险。

畜禽养殖过程中,抗生素等兽药也会通过饲料添加和防疫注射等途径大量使用。据报道,美国用于动物生产的抗生素量为 11 200 t·a⁻¹,欧共体每年在养殖业上的消耗量达 5 000 t 以上。对畜禽动物使用的抗生素等兽药有 60%~90% 以母体药物的形式随粪便排出体外^[19],并通过农用途直接进入土壤和水体环境,从而触发抗性基因污染等一系列生态效应^[20]。在长期施用动物粪便的表层土壤中,土霉素和氯四环素的最大残留量分别高达 32.3 和 26.4 mg·kg⁻¹^[21]。张慧敏等^[22]对比施用与未施用畜禽粪便的土壤中四环素类抗生素残留量,发现施用畜禽粪便土壤中抗生素含量提高了十几乃至几十倍。

针对畜禽有机肥农用带来的潜在重金属和抗生素污染问题,笔者采集杭州周边地区(富阳和余杭)规模化养殖场畜禽有机肥样品以及施用这些有机肥的农田土壤样品,探讨多年施用畜禽有机肥土壤中的重金属和抗生素复合污染情况,以期为畜禽有机肥农用的安全性评估及其相关标准的制定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

富阳市位于浙江省西部,余杭区位于杭嘉湖平

原南端。两地皆为典型的水稻种植区,近年为提高经济效益而改变产业结构,将水稻田改种瓜果蔬菜,同时加大了肥料等投入。选取土地利用方式较多且位于规模化养殖场周围的富阳市 3 处以及余杭区 1 处种植基地开展研究。富阳的种植基地规模化经营更为成熟,其有机肥施用量较高,农产品种类较多且产值较高,种植及施用有机肥历史在 10 a 以上,而余杭种植基地有机肥施用历史较短。两地土壤类型主要为潮土、水稻土和红壤。

1.2 样品采集与前处理

2010 年 4 月初从富阳市及余杭区的 4 处种植基地共采集样品 31 个,包括 27 个土壤样品以及对应的 4 个畜禽有机肥样品,同时用 GPS 对 4 处种植基地定位,样品详细信息见表 1。在 0~100 cm 深度分层采集土壤剖面样品,每 20 cm 为 1 层,部分地块因为地质条件限制而减少深层剖面样采集。每个采样地块用不锈钢土钻采集 1 个土壤剖面,每层采集多点混合土样,经混合均匀后用四分法留取 1 kg 左右土壤作为该层样品。

取 20 g 左右土样,冷冻干燥,过 0.25 mm 孔径筛后保存于 -80 °C 冰箱中,用于土壤抗生素测定。其余土样在室内风干后,去除杂物,研磨后分别过 1 和 0.15 mm 孔径尼龙筛,装入无色聚乙烯样品袋,备用。

1.3 测定方法

土壤全量及提取态 Cu、Zn、Pb 和 Cd 测定方法参照鲁如坤^[23]的《土壤农业化学分析方法》。

抗生素测定除前处理方法略有改动外,后续测定工作均参考陈永山等^[24]的方法。土样预处理方法:准确称取过 0.25 mm 孔径筛的土样 5.000 0 g 于 80 mL 玻璃离心管中,加入 V(甲醇):V(EDTA-McIlvaine 缓冲液)=1:1 的混合液 30 mL,超声提取 40 min,离心并收集上清液。残渣中再加入上述缓冲液混合液 20 mL,超声提取 30 min,重复提取 2 次,合并提取液,浓缩至 30 mL,浓缩液通过 LC-SAX 与 HLB 串联柱(串联柱先后用 10 mL 甲醇、10 mL 水进行预处理)进行萃取富集;富集完毕后用 10 mL 超纯水清洗串联柱,去掉 LC-SAX 小柱,用氮气吹 HLB 小柱 20 min,以去除小柱上的水分;用 10 mL 甲醇(含 φ 为 0.1% 的甲酸)以 1.0 mL·min⁻¹ 的速度洗脱小柱(其中 2 mL 先浸泡小柱),收集到的洗脱液在氮吹仪上用氮气吹至体积 < 1 mL,准确加入

内标¹³C-咖啡因 10 μL 后,用甲醇(含 φ 为 0.1% 的甲酸)定容至 1 mL,涡旋混匀后经 0.22 μm 孔径针

头过滤器过滤、保存,备 UPLC-MS/MS 测定用。

表 1 畜禽有机肥和土壤样品采集情况

Table 1 Sampling of livestock manures and soils

| 采样地点 | 样品数 | 土壤样品 | | 畜禽有机肥 | | 样点位置 |
|-----------|-----|----------------|---|-------|-----|---------------------|
| | | 土地利用方式 | 样品情况 | 有机肥种类 | 样品数 | |
| 富阳 | | | | | | |
| 中莎村种植基地 | 21 | 设施菜地、露天菜地、桂树林地 | 设施菜地 2 个、露天菜地和桂树林地各 1 个 0~100 cm 土壤剖面样品 | 猪粪 | 1 | 30°18' N, 120°19' E |
| 高桥波尔山羊养殖场 | | | | 羊粪 | 2 | 30°07' N, 119°55' E |
| 高桥畜禽养殖场 | | | | 鸡粪 | 1 | 30°06' N, 119°55' E |
| 余杭 | | | | | | |
| 径山镇种植基地 | 7 | 水稻田、梨园、露天菜地、茶园 | 水稻田 1 个 0~20 cm 表层土壤样品,其余样点各 1 个 0~40 cm 土壤剖面样品 | | | 30°18' N, 119°52' E |

1.4 数据处理

采用 Excel 2007 和 SPSS 16.0 软件进行数据统计和差异显著性检验,采用 Origin 7.0 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 畜禽有机肥中重金属含量

因调查以分析长期施用畜禽有机肥后土壤中污染物含量为主,故仅采集几种典型土地利用方式对应施用的畜禽有机肥样品,其重金属测定结果见表 2。由表 2 可见,不同类型畜禽有机肥中重金属含量差异明显,3 种畜禽有机肥中最易造成土壤污染的是猪粪,其次是羊粪。采集样品的养羊场和养鸡场平时以自然放养为主,并配以自产蔬菜作为食料的补充,一般不外购饲料;而猪粪来源于集约化养殖场,该养殖场以商品饲料为主食。故而与山羊和肉鸡相比,猪对重金属的摄入量要高得多,猪粪中重金属浓度也远高于羊粪和鸡粪。但无论何种畜禽有机肥,含量较高的重金属元素均为 Cu 和 Zn。Cu 可抑制动物内脏中细菌的滋生,促进动物对养分的吸收,Zn 可治疗腹泻,它们是饲料中添加最为广泛的 2 种元素,过量添加及较低的生物利用率造成其在畜禽粪便中的富集。猪粪中 Cu、Zn 和 Cd 含量分别为 197.0、947.0 和 1.35 mg·kg⁻¹。与董占荣等^[25]对杭州市郊规模化养殖场猪粪中重金属含量的测定结果相比,除 Cu 含量略低外,其他元素相近。

参考农业部发布的 NY 525—2012《有机肥料》^[26]标准值,研究区畜禽有机肥 Pb 和 Cd 含量并未超标,但考虑到重金属在土壤中的积累作用以及形态差异等因素,长期施用畜禽有机肥仍可能造成

一定的生态风险。

表 2 畜禽有机肥中重金属平均含量

Table 2 Mean concentrations of heavy metals in manures

| 有机肥类型 | mg·kg ⁻¹ | | | |
|-------------------|---------------------|-------|------|------|
| | Cu | Zn | Pb | Cd |
| 猪粪 | 197.0 | 947.0 | ND | 1.35 |
| 羊粪 | 40.8 | 211.0 | 21.9 | 0.58 |
| 鸡粪 | 14.8 | 88.7 | 21.4 | 0.16 |
| 标准值 ¹⁾ | | | ≤50 | ≤3 |

ND 为未检出。1) NY 525—2012《有机肥料》。

2.2 土地利用方式对土壤重金属及抗生素分布的影响

2.2.1 土壤重金属含量及其分布特征比较

畜禽有机肥施入土壤会导致重金属在土壤表层积累,长期施用下由于淋溶等作用,表层土壤重金属会向下迁移,引起地下水污染。而不同土地利用方式可改变土壤物质组成和土壤物质成分的迁移转化过程,对土壤性质和重金属积累及其有效性产生重要影响,其影响的结果可以通过土壤剖面中物质组成和性质差异体现出来^[27]。故分别在富阳和余杭两地采集不同土地利用方式下的土壤剖面,测定不同深度土壤重金属含量,以探索不同土地利用方式下的重金属垂直分布规律。

富阳和余杭两处种植基地皆长期施用猪粪,但猪粪来源不同。据调查,农户一般将新鲜猪粪发酵后或直接施入土壤,深度约 20 cm,年施用量(以鲜质量计)约 360 t·hm⁻²,其中富阳地区年施用量及施用年限总体上均高于余杭地区,且菜地高于林地。图 1 是富阳中莎村种植基地不同土地利用方式

下土壤重金属全量的剖面分布,3种不同土地利用方式土壤皆长期施用来源相同的猪粪。由图1可见,表层(0~20 cm)土壤Cu含量明显高于深层土壤,而自亚表层(>20~40 cm)以下,土壤Cu含量趋于稳定。对照田(不施用有机肥的水稻田)0~100 cm深度土壤Cu含量范围为15.3~17.9 mg·kg⁻¹,中莎村种植基地3种不同土地利用方式表层

及亚表层土壤Cu含量均高于对照土壤,且与GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中的二级标准值(农田,≤50 mg·kg⁻¹;果园,≤150 mg·kg⁻¹)相比,菜地表层土壤均超标。3种利用方式土壤Cu的富集系数(表层平均浓度与亚表层平均浓度之比)均>2.0,呈明显的表聚现象。

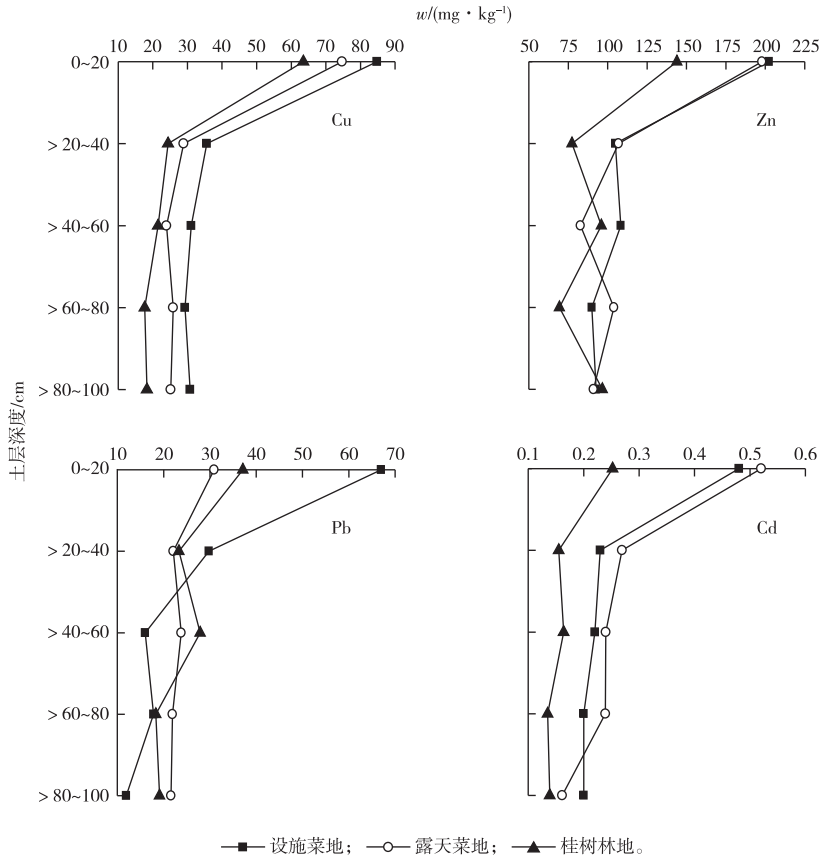


图1 富阳种植基地不同土地利用方式土壤重金属全量的剖面分布

Fig.1 Distribution of heavy metals in soil profiles of lands different in land use in Fuyang

Zn也是动植物生长必不可少的微量元素,在饲料生产过程中都会加入Zn。对照田0~100 cm深度土壤Zn含量范围为84.1~94.5 mg·kg⁻¹,且Zn浓度随土层深度增加没有太大变化。从图1可以看出,3种土地利用方式均表现为表层土壤Zn含量最高,且远高于对照值,富集系数均>1,存在表聚现象。设施菜地、露天菜地和桂树林地表层土壤Zn含量分别为203、198和144 mg·kg⁻¹,仅1个样品超过GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中的二级标准值(≤200 mg·kg⁻¹)。随土层深度增加,中莎村种植基地土壤Zn含量呈明显波动变化,且不同土地利用方式下变化趋势不一致,设施菜地和桂树林地在>40~60 cm深度出现一个峰值,露天菜

地则在>60~80 cm深度出现一个峰值,表明Zn在这3类土壤中均具有一定的向下迁移现象,但程度不一。

Pb不是必需元素,饲料中添加量小,故猪粪中Pb含量较低,取自富阳中莎村种植基地的猪粪样品中未检测出Pb。Pb的毒性比Cu和Zn大,但在土壤和植物体中的迁移性相对较弱^[28]。因而3种土地利用方式下土壤Pb累积均主要体现在表层,表层土壤Pb含量均高于对照土壤(22.3 mg·kg⁻¹),但表层以下与对照土壤没有显著差异。

Cd也不是必需元素,由表2可知,猪粪Cd含量为1.35 mg·kg⁻¹。Cd具有很强的动物毒性,在土壤中的化学活性也较高,易被作物吸收进入食物

链,对人体健康造成威胁。由图1可见,土壤Cd含量的垂直分布特征与Cu类似,3种土地利用方式均表现为表层土壤Cd含量最高,均高于对照土壤(0.20 mg·kg⁻¹),其中设施菜地和露天菜地超过GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中的二级标准(≤0.30 mg·kg⁻¹),亚表层以下Cd含量迅速下降且趋于稳定。与其余3种重金属相似,土壤Cd也存在表聚现象。据报道,Cd的迁移能力较强^[29],但笔者调查中深层土壤Cd含量并未出现峰值,这可能与施用的畜禽有机肥中Cd含量较低有关。

总体上,在施用猪粪来源及成分相似的前提下,不同土地利用方式会造成土壤中积累的重金属种类及量存在差异。2种蔬菜地的重金属积累效应要比桂树林地明显得多,尤其是Zn和Cd。2种蔬菜地中又以设施菜地更为突出,这可能与设施菜地大量施用畜禽有机肥以提高作物的生长速度有关,此外,设施菜地环境封闭,重金属的降水淋溶作用弱,且蒸腾作用易促进重金属迁移到土壤表层。

表3 余杭径山镇种植基地不同土地利用方式土壤pH值及重金属含量的剖面分布

Table 3 Distribution of pH and heavy metal concentration in soil profiles of lands different in land use in Yuhang

| 土层深度/ cm | 土地利用 方式 | pH值 | 全量/(mg·kg ⁻¹) | | | | 提取态含量/(mg·kg ⁻¹) | | | |
|-------------|------------|------|---------------------------|------|-------|------|------------------------------|-------|------|------|
| | | | Cu | Zn | Pb | Cd | Cu | Zn | Pb | Cd |
| 0~20 | 水稻田 | 5.39 | 11.80 | 54.6 | 18.20 | 0.07 | 7.15 | 21.80 | 7.62 | 0.05 |
| | 梨园 | 4.51 | 25.30 | 70.1 | 5.88 | 0.04 | 9.33 | 41.60 | 4.60 | 0.03 |
| | 蔬菜地 | 4.97 | 10.90 | 54.8 | 20.50 | 0.05 | 4.28 | 26.20 | 3.91 | 0.04 |
| | 茶园 | 3.53 | 5.15 | 42.6 | 8.92 | ND | 0.47 | 2.75 | 4.25 | ND |
| >20~40 | 梨园 | 5.40 | 9.90 | 29.3 | 14.50 | 0.03 | 3.73 | 9.16 | 3.94 | 0.02 |
| | 蔬菜地 | 5.66 | 5.63 | 29.8 | 17.70 | 0.01 | 2.63 | 5.72 | 2.89 | ND |
| | 茶园 | 3.58 | 9.83 | 56.5 | 4.82 | ND | 0.44 | 1.38 | 4.09 | ND |

ND为未检出。

2.2.2 抗生素含量及其分布特征比较

图2是富阳中莎村种植基地不同土地利用方式下土壤抗生素含量的垂直分布情况。共测定5类抗生素:四环素类,强力霉素(DXC)、四环素(TC)、土霉素(OTC)和金霉素(CTC);磺胺类,磺胺嘧啶(SD)、磺胺甲噁唑(SMX)和磺胺二甲嘧啶(SMT);氟喹诺酮类,诺氟沙星(NFC)和氧氟沙星(OFC);大环内酯类,脱水红霉素(ETM-H₂O)和罗红霉素(RTM);氯霉素类,氯霉素(CPC)、甲矾霉素(TPC)和氟苯尼考(FFC)。

设施菜地表层土壤4种四环素类抗生素含量最高,占14种抗生素总量的86.7%,特别是金霉素,含量高达18.2 μg·kg⁻¹;氟喹诺酮类含量也较高,占14种抗生素总量的12.0%;剩余3类检出量较低,这可能与有机肥种类和抗生素性质等因素有

为进一步分析施用来源及成分相似的畜禽有机肥时,土地利用方式及施肥对土壤重金属积累的影响,在余杭采集4种不同利用方式的土壤剖面,其中茶园因为基本不施用有机肥或者年施用量较少,可作为对照,梨园施用量最大,其次为菜地和水稻田。4种土地利用方式下土壤Cu、Zn、Pb和Cd全量(表3)均低于GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中的二级标准(Cu,农田和果园分别为≤50和≤150 mg·kg⁻¹;Zn,≤200 mg·kg⁻¹;Pb,≤250 mg·kg⁻¹;Cd,≤0.30 mg·kg⁻¹),但表层重金属含量高于亚表层。总体上表层茶园土壤重金属全量相对较低,梨园最高,提取态重金属含量与全量的分布规律类似。

比较余杭与富阳两地的调查结果,富阳种植基地土壤重金属含量较高,除富阳对照土壤重金属含量较高外,可能还与两地畜禽有机肥成分差异以及年施用次数、施用方式等因素有关,也可能与农药的使用有关^[30],具体原因有待进一步探讨。

关。有研究表明,通常磺胺类抗生素在粪肥中的含量较高,而在施用粪肥土壤中的含量较低,但氟喹诺酮类和四环素类抗生素的情况则相反^[31],两者在土壤中的含量较高。除了磺胺类以外,其余抗生素在表层土壤中均有检出,需要引起重视,因为抗性基因的污染和传播已经成为新的环境问题^[32-33]。氯霉素作为食用动物的禁用药品虽然仍有检出,但含量较低,考虑可能为禁用前的残留。由于四环素类化合物在土壤中的吸附性较强,其含量随土层深度增加迅速降低,在>40 cm土层含量较低且趋于稳定,这与前人的研究结果^[34-35]相似。随土层深度增加,氟喹诺酮类含量下降幅度较小,在>20 cm土层取代四环素类成为土壤中的主要抗生素种类。另外作为新型氯霉素的替代品,甲矾霉素在>60~80 cm土层检出量较高,占14种抗生素总量的

93.0%, 但至 >80~100 cm 土层又迅速降低。

露天菜地的抗生素总量测定结果与设施菜地相近, 四环素类依旧是主要污染物, 其次为氟喹诺酮类, 两者占 14 种抗生素总量的比例分别为 90.6% 和 9.1%; 至亚表层, 抗生素总量同样迅速降

低, 在 >20 cm 土层四环素类抗生素含量占 14 种抗生素总量的比例依旧最高。桂树林地表层土壤中四环素类抗生素依旧是主要污染物, 其次为氟喹诺酮类; 在 >20 cm 土层四环素类抗生素含量占 14 种抗生素总量的比例依旧为最高。

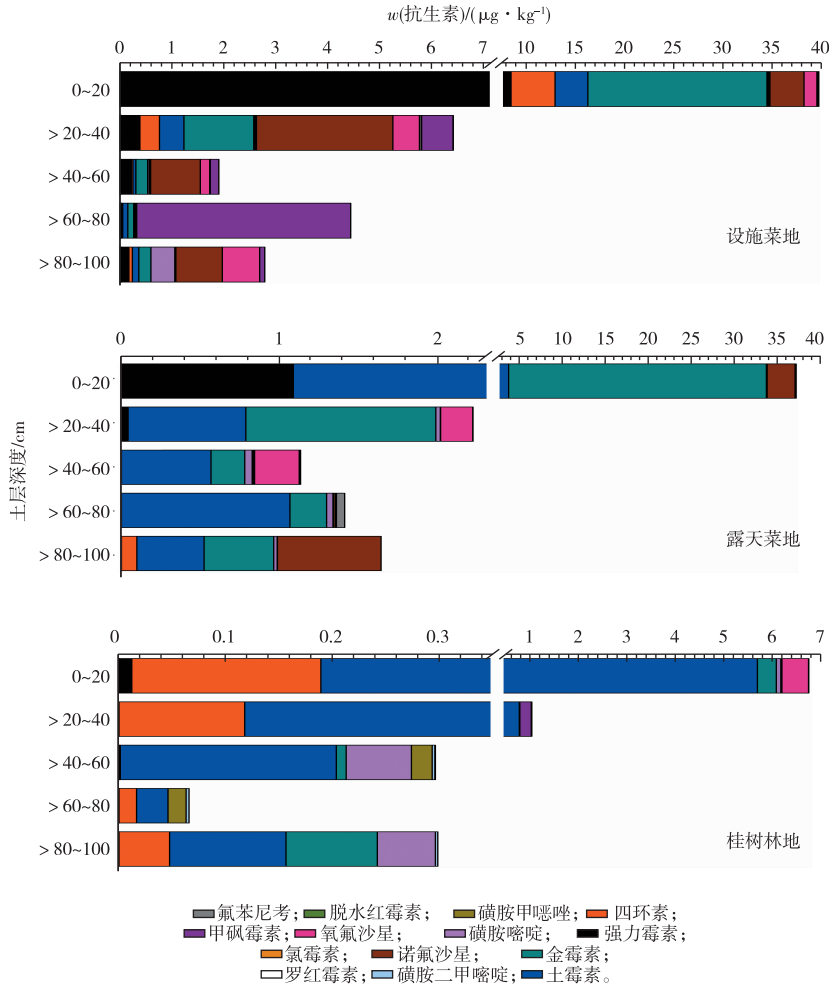


图2 富阳种植基地不同土地利用方式土壤抗生素组成及其含量特征

Fig. 2 Composition and concentrations of antibiotics in soil profiles of lands different in land use in Fuyang

比较 3 种土地利用方式下土壤抗生素含量与组成的差异, 桂树林地表层土壤抗生素总量明显低于设施菜地和露天菜地, 这与 3 种土地利用方式土壤中的重金属含量变化相一致, 表明土地利用方式和有机肥施用量对该地区农田土壤中重金属与抗生素含量有明显影响。总体而言, 3 种土地利用方式下的主要污染物均为四环素类抗生素, 但具体组成因土地利用方式的不同而有所不同。如 2 种菜地表层土壤含量最高的四环素类抗生素是金霉素, 而桂树林地土壤则是土霉素。2 种菜地之间又有所不同, 露天菜地表层土壤金霉素含量是设施菜地的 1.65 倍; 但在设施菜地中 0~100 cm 土层始终表现

为金霉素含量占四环素类总量的比例最高, 而露天菜地中 40 cm 以下土层变为土霉素含量占四环素类总量的比例最高。这种差异与植物根系生理生化特征和农户生产方式差异所致的抗生素环境行为不同有关, 不同耕作方式直接影响土壤中抗生素的活动性、迁移性及其在土壤剖面中的分布^[36]。

次要污染物氟喹诺酮类抗生素在 2 种菜地中的检出率明显高于桂树林地, 氧氟沙星在设施菜地 0~100 cm 深度均有检出, 表层土壤最高含量为 1.30 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在露天菜地 0~60 cm 深度均有检出, 而桂树林地仅在表层检出。其余 3 种氟喹诺酮类抗生素在土壤中的分布情况也因土地利用方式不同而

有所不同。甲砒霉素在设施菜地0~100 cm深度均有检出,且在>60~80 cm土层为含量最高的抗生素,而露天菜地和桂树林地仅分别在>60~80和>20~40 cm土层有检出,且含量较低,所占比例较小。磺胺嘧啶在3种土壤中的含量均较低,但在桂树林地由于各类抗生素含量与菜地相比明显下降,使得其占抗生素总量的比例有所上升,特别是在>40~60和>80~100 cm土层。至于大环内酯类抗生素,其在3种土壤中检出率均较低,这可能与区域用药特征以及物质的迁移性等有关^[37]。

相对而言,菜地由于施用畜禽有机肥较多,土壤中的抗生素,特别是四环素类和氟喹诺酮类污染比林地土壤更为严重。菜地中又以设施菜地的污染较为突出,这与重金属的测定结果一致,表明该地区设施菜地由于大量施用畜禽有机肥带来的土壤重金属和抗生素复合污染问题需要引起进一步关注。

表4是余杭地区水稻田、梨园、菜地和茶园土壤抗生素的检测结果。这4种土地利用方式下表层土壤抗生素总量由高到底依次为梨园、水稻田、菜地

和茶园,这与重金属的测定结果一致,也与该地区有机肥的施用情况相对应。表层土壤中,水稻田的主要污染物为四环素类抗生素,此外还有少量的氯霉素类,其余3种抗生素大多未被检出;而梨园的主要污染物虽然也是四环素类,但占抗生素总量的比例稍低,其次为氯霉素类和磺胺类,占14种抗生素总量的比例分别为58.5%、30.3%和11.2%;菜地则表现为四环素类、磺胺类以及氟喹诺酮类3者占抗生素总量的比例近似;茶园土壤氟喹诺酮类占14种抗生素总量的比例最高,为74.0%。

梨园>20 cm深度土壤抗生素总量、氯霉素以及四环素类含量均随土壤深度的增加而下降,但磺胺类含量却明显增加,占14种抗生素总量的比例升至56.0%;菜地亚表层土壤抗生素总量为表层的4.5倍,这是由于其余种类抗生素含量都降低的情况下,氯霉素类含量却增加了几百倍,其中氯霉素的增幅幅度巨大,不排除有违规使用的可能性;而茶园亚表层抗生素的种类分布与表层相似,只是含量明显降低。

表4 余杭种植基地不同土地利用方式土壤抗生素组成及其含量特征

| 土层深度/ cm | 土地利用 方式 | DXC | TC | OTC | CTC | SD | SMX | SMT | NFC | OFC | ETM-H ₂ O | RTM | CPC | TPC | FFC |
|-------------|------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|----------------------|-----|------|------|------|
| 0~20 | 水稻田 | 2.41 | 0.39 | 0.46 | 3.26 | 0.01 | ND | 0.06 | ND | ND | ND | ND | 0.15 | 0.23 | 0.08 |
| | 梨园 | 4.26 | 0.71 | 1.32 | 5.83 | 2.27 | 0.01 | 0.05 | ND | ND | ND | ND | 1.61 | 2.53 | 2.13 |
| | 蔬菜地 | ND | 0.02 | 0.40 | 0.12 | 0.02 | ND | 0.50 | ND | 0.53 | ND | ND | ND | 0.04 | ND |
| | 茶园 | ND | 0.04 | 0.07 | ND | 0.21 | 0.01 | ND | ND | 0.94 | ND | ND | ND | ND | ND |
| >20~40 | 梨园 | 1.76 | 0.43 | 0.05 | 1.58 | 5.27 | ND | 0.03 | ND | ND | ND | ND | ND | 0.34 | ND |
| | 蔬菜地 | ND | 0.08 | ND | 0.03 | ND | 0.01 | 0.12 | ND | ND | ND | ND | 2.32 | 1.54 | 3.25 |
| | 茶园 | ND | ND | ND | ND | 0.05 | ND | ND | ND | 0.28 | ND | ND | ND | ND | ND |

DXC—强力霉素; TC—四环素; OTC—土霉素; CTC—金霉素; SD—磺胺嘧啶; SMX—磺胺甲噁唑; SMT—磺胺二甲噻唑; NFC—诺氟沙星; OFC—氧氟沙星; ETM-H₂O—脱水红霉素; RTM—罗红霉素; CPC—氯霉素; TPC—甲砒霉素; FFC—氟苯尼考。ND为未检出。

3 结论

长期施用畜禽有机肥可导致重金属和抗生素在蔬果地表层土壤积累。在施用相似畜禽有机肥的前提下,不同重金属的积累量因土地利用方式以及施肥量不同而异,蔬菜地比果园土壤更易引起重金属积累,特别是Zn和Cd,蔬菜地中又以设施菜地较为突出。虽然该次调查的土壤样品中抗生素含量并没有超过国际兽用药品注册基准研究委员会规定的土壤环境阈值($100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[24],但若长期施用依然存在一定生态风险,且在本次调查涉及到的所有土地利用方式下土壤剖面>20 cm土层仍能检测出一定量的抗生素,表明抗生素污染不仅存在

于土壤表层,还有可能向下迁移造成地下水污染。农田土壤长期施用畜禽有机肥可能造成重金属和抗生素的复合污染,并有可能引起更为复杂的生态风险,亟待深入研究。

参考文献:

- [1] WEBER J, KARCZEWSKA A, DROZD J, *et al.* Agricultural and Ecological Aspects of a Sandy Soil as Affected by the Application of Municipal Solid Waste Composts[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(6): 294-1302.
- [2] HARGREAVES J C, ADL M S, WARMAN P R. A Review of the Use of Composted Municipal Solid Waste in Agriculture[J]. *Agriculture Ecosystem & Environment*, 2008, 123(1/2/3): 1-14.
- [3] TUFFT L S, NOCKELS C F. The Effects of Stress, *Escherichia coli*,

- Dietary Ethylenediaminetetraacetic Acid, and Their Interaction on Tissue Trace Elements in Chicks [J]. *Poultry Science*, 1991, 70 (12): 2439 - 2449.
- [4] MOORE P A, DANIEL T C, SHARPLEY A N, *et al.* Poultry Manure Management; Environmentally Sound Options [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 1995, 50(3): 321 - 327.
- [5] PHILLIPS I, CASEWELL M, COX T, *et al.* Does the Use of Antibiotics in Food Animals Pose a Risk to Human Health? A Critical Review of Published Data [J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2004, 53(1): 28 - 52.
- [6] ZHAO L, DONG Y H, WANG H. 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.
- [7] LI Y X, CHEN T B. Concentrations of Additive Arsenic in Beijing Pig Feeds and the Residues in Pig Manure [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2005, 45(4): 356 - 367.
- [8] 黄治平, 徐斌, 张克强, 等. 连续四年施用规模化猪场猪粪温室土壤重金属积累研究 [J]. *农业工程学报*, 2007, 23(11): 239 - 244.
- [9] BARKER A V, BRYSON G M. Bioremediation of Heavy Metal and Organic Toxicants by Composting [J]. *The Scientific Word Journal*, 2002, 2: 407 - 420.
- [10] NICHOLSON F A, CHAMBERS B J, WILLIAMS J R, *et al.* Heavy Metal Contents of Livestock Feeds and Animal Manures in England and Wales [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70(1): 23 - 31.
- [11] CHRISTEN K. Chickens, Manure, and Arsenic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 35(9): 184A - 185A.
- [12] BOLAN N S, ADRIANO D C, MAHIMAIRAJ S. Distribution and Bioavailability of Trace Elements in Livestock and Poultry Manure By-Products [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 34(3): 291 - 338.
- [13] CANG L, WANG Y J, ZHOU D M, *et al.* Heavy Metals Pollution in Poultry and Livestock Feeds and Manures Under Intensive Farming in Jiangsu Province, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(3): 371 - 374.
- [14] 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.
- [15] 闫秋良, 刘福柱. 通过营养调控缓解畜禽生产对环境的污染 [J]. *家禽生态*, 2002, 23(3): 68 - 70.
- [16] MORENO-CASELLES J, MORAL R, PEREZ-MURCIA M D, *et al.* Fe, Cu, Mn and Zn Input and Availability in Calcareous Soils Amended With the Solid Phase of Pig Slurry [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2005, 36(4/5/6): 525 - 534.
- [17] NICHOLSON F A, SMITH S R, ALLOWAY B J, *et al.* An Inventory of Heavy Metal Inputs to Agricultural Soil in England and Wales [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1/2/3): 205 - 219.
- [18] 刘荣乐. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量现状与分析 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(2): 392 - 397.
- [19] HALLING-SORENSEN B, NIELSEN S N, LANZKY P F, *et al.* Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment; A Review [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 357 - 393.
- [20] ELMUNDI G K, MORRISON S M. Role of Excreted Chlorotetracycline in Modifying the Decomposition Process in Feedlot Waste [J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 1971, 6(2): 129 - 135.
- [21] HAMSCHER G, SCZESNY S, ABU-QARE A, *et al.* Substances With Pharmacological Effects Including Hormonally Active Substances in the Environment: Identification of Tetracyclines in Soil Fertilized With Animal Slurry [J]. *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift*, 2000, 107(8): 332 - 334.
- [22] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 华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.
- [23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1999: 205 - 226.
- [24] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 苕溪流域典型断面底泥 14 种抗生素污染特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 667 - 672.
- [25] 董占荣, 陈一定, 林咸永, 等. 杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态 [J]. *浙江农业学报*, 2008, 20(1): 35 - 39.
- [26] NY 525—2012, 有机肥料 [S].
- [27] 孙维侠, 史学正, 于东升. 土壤有机碳的剖面分布特征及其密度的估算方法研究 [J]. *土壤*, 2003, 35(3): 236 - 241.
- [28] 余国营, 吴燕玉. 土壤环境中重金属元素的相互作用及其对吸持特性的影响 [J]. *环境化学*, 1997, 16(1): 30 - 36.
- [29] MICO C, RECATALA L, PERIS A, *et al.* Assessing Heavy Metal Sources in Agricultural Soils of an European Mediterranean Area by Multivariate Analysis [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 863 - 872.
- [30] 蔡道基, 单正军, 朱忠林, 等. 铜制剂农药对生态环境影响研究 [J]. *农药学报*, 2001, 3(1): 61 - 68.
- [31] KARCI A, BALCIOGLU I A. Investigation of the Tetracycline, Sulfonamide, and Fluoroquinolone Antimicrobial Compounds in Animal Manure and Agricultural Soils in Turkey [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(16): 4652 - 4664.
- [32] 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.
- [33] MARTÍNEZ J L. Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Natural Environments [J]. *Science*, 2008, 321(5587): 365 - 367.
- [34] TOLLS J. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils; A Review [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 17(5): 3397 - 3406.
- [35] SASSMAN S A, LEE L S. Sorption of Three Tetracyclines by Several Soils; Accessing the Role of pH and Cation Exchange [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(15): 7452 - 7459.
- [36] BLACKWELL P A, KAY P, ASHAUER R, *et al.* Effects of Agriculture Conditions on the Leaching Behavior of Veterinary Antibiotics in Soils [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 13 - 19.
- [37] DAVIS J G, TRUMAN C C, KIM S C, *et al.* Antibiotic Transport via Runoff and Soil Loss [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(6): 2250 - 2260.

作者简介: 潘霞 (1988—), 女, 浙江台州人, 硕士生, 主要研究方向为环境污染过程与生态修复。E-mail: panxia1006@gmail.com