环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第45卷 第1期
2024年1月15日

目 次

第45卷第1期
2024年1月
环 境 科 学
Environmental Science
Vol.45 No.1
Jan., 2024

水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价

张楷文[1,2], 张海燕[1], 孔聪[1], 顾润润[1], 田良良[1], 杨光昕[1], 王媛[1], 陈冈[3*], 沈晓盛[1*]
(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090; 2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 3. 上海市金山区水产技术推广站, 上海 201599)

摘要: 为探究水产养殖环境中农兽药物污染暴露水平及其对生态环境的风险影响,以上海地区水产养殖环境为例,于2022年7~9月采集40家主要水产养殖场中水体、底泥以及投入品,采用超高压液相色谱-静电场轨道离子阱质谱法分析其农兽药物的含量及种类,并通过风险商值(RQ)法对底泥和水体中的农兽药物污染进行生态风险评估. 结果表明,204份样品(水样72份、泥样72份和投入品60份)中共筛出13种药物,分别是扑草净、多菌灵、西草净、扑灭津、氟苯尼考、西玛津、金刚烷胺、地西泮、甲氧苄啶、环丙沙星、氧氟沙星、甲苯咪唑和恩诺沙星,其中水样中12种,浓度在0.016~2.084 $\mu g\cdot L^{-1}$之间. 泥样中7种,含量在0.018~23.101 $\mu g\cdot kg^{-1}$之间. 投入品中4种,含量在1.979~101.940 $\mu g\cdot kg^{-1}$之间. 水体与底泥同时发现的药物有7种. 风险商值评价结果显示,农兽药残留在水产养殖场底泥和水体中均存在高中风险,其中生态风险最高的药物为多菌灵,RQ值分别为3.848和1.580,表现为高风险. 建议加强养殖环境中农兽药物外源进入的控制与管理,以保护水产养殖环境的生态系统健康.

关键词: 养殖环境; 农兽药; 暴露水平; 风险评估; 上海地区
中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2024)01-0151-08 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.202212160

Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment

ZHANG Kai-wen[1,2], ZHANG Hai-yan[1], KONG Cong[1], GU Run-run[1], TIAN Liang-liang[1], YANG Guang-xin[1], WANG Yuan[1], CHEN Gang[3*], SHEN Xiao-sheng[1*]
(1. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China; 2. College of Food Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Jinshan District Aquatic Technology Promotion Station, Shanghai 201599, China)

Abstract: To explore the exposure level of pesticides and veterinary drugs in an aquaculture environment and its impact on the ecological environment, this study took the aquaculture environment in Shanghai as an example, and samples of water, sediment, and inputs from 40 major aquaculture farms were collected from July to September 2022. The types and contents of pesticides and veterinary drugs were screened using high-performance liquid chromatography-electrostatic field orbital ion trap mass spectrometry, and the risk quotient (RQ) method was used to assess the ecological risk of pesticide contamination in water and sediment. The results showed that 13 drugs were screened out from 204 samples (72 samples of water, 72 samples of mud, and 60 samples of input), namely, chlorpromazine, carbendazim, thiophanate, diazepam, florfenicol, simazine, amantidine, diazepam, trimethoprim, ciprofloxacin, ofloxacin, mebendazole, and enrofloxacin. Among them, 12 species were found in water samples with concentrations ranging from 0.016 $\mu g\cdot L^{-1}$ to 2.084 $\mu g\cdot L^{-1}$. The concentrations of seven species in the mud samples ranged from 0.018 $\mu g\cdot kg^{-1}$ to 23.101 $\mu g\cdot kg^{-1}$. The results showed that there were four types of inputs, ranging from 1.979 $\mu g\cdot kg^{-1}$ to 101.940 $\mu g\cdot kg^{-1}$. Seven drugs were found in both water and sediment. The risk quotient (RQ) results showed that there were some high and middle risks in both water and sediment samples of aquaculture farms, and the ecological risks of carbendazim were the highest in both water and sediment samples of aquaculture farms; the RQ values were 3.848 and 1.580, respectively, indicating high risk. It is suggested to strengthen the control and management of exogenous pesticides and veterinary drugs in aquaculture environments to protect the ecosystem health of the aquaculture environment.

Key words: aquaculture environment; pesticide and veterinary drug; exposure level; risk assessment; Shanghai area

饲料、饲料添加剂及兽药等投入品是水产养殖过程必须使用的生产资料,这类产品的质量和使用不但直接影响到水产养殖行业的健康发展,还关系到养殖产品的食品安全,以及对养殖环境中水体和底泥的生态安全. 目前,我国水产品养殖主要以集约化和高密度化的养殖模式生产,这种养殖模式势必产生养殖过程中高度的疾病风险,因而需要使用大量的各种控制养殖环境及预防和治疗水产品疾病的渔药投入品. 正常情况下,在科学合理使用渔药投入品的条件下,药物残留不会对养殖水产品及养殖环境造成残留超标和污染,但由于我国水产养殖的大多数从业人员不仅对各种水产用兽药的特性、科学使用药物技术与方法缺少必要的专业知识,而且在从事的水产养殖过程中对各种水生养殖动物病害的预防没有正确的认识,随意使用和滥用药物的现象

收稿日期: 2022-12-19; **修订日期:** 2023-03-10
基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目(2020-02-08-00-07-F01464)
作者简介: 张楷文(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为养殖水产品环境中农兽药暴露评估,E-mail: zkw19970303@163.com
* 通信作者,E-mail: foodsmc98@126.com; nau_chenggang@163.com

严重[1,2]. 除此之外,一些其他投入品如饲料、饲料添加剂、水质改良剂等投入品中也频繁检出多种不同含量的隐形添加的农兽药物[3~5],这些药物的不规范使用以及隐形添加是导致我国养殖水产品中药物残留超标不合格的主要原因.

由于药物在水产动物体内吸收是有限的,仅有20% ~ 30%的抗生素等药物能被吸收和利用,绝大部分最终随着食物残渣和粪便排放进入水环境[6,7],进入水环境后的药物极易吸附并蓄积在沉积物中,较难降解[8]. 若长期低浓度药物暴露在养殖水体和底泥中,养殖环境中的微生物区系不但极易受到改变,还促进了细菌产生抗生素等药物抗性基因的产生,引起一系列的遗传毒性效应[7~9],进而通过食物链的传播将水产品中的药物传递给消费者并造成一定的健康危害. 为了进一步评估水产养殖环境中农兽药暴露对养殖水产品及生态环境的影响,本文以上海地区的主要水产养殖场为例,开展水产养殖环境中水体、底泥以及投入品中的农兽药暴露水平及其生态风险研究,以期为监管部门提供有效的参考和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 化学药剂

基于水产养殖中可能使用的各种药物,筛查对象以266种、22类农兽药作为被筛查药物数据库. 筛查用农兽药标准物质从德国Dr. Ehrenstorfer公司采购. 甲酸(色谱纯)购于德国Fluka公司;甲醇(色谱纯)、乙腈(质谱纯、色谱纯)购于美国J. T. Baker公司;EDTA-Na_2(乙二胺四乙酸二钠),纯度99.5%,购于国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸镁购于德国Sigma-Aldrich公司;超纯水(Milli-Q Advantage),美国Millipore公司.

1.2 样品采集

本研究于2022年7 ~ 9月在上海市奉贤区、崇明区、青浦区、金山区、浦东新区、闵行区和松江区的40家水产养殖场中的水体、底泥和投入品进行取样,每个养殖场抽取水样、泥样和投入品1 ~ 2个,共采集样品204份,其中水样72份、泥样72份和投入品60份(饲料14份、饲料添加剂27份和渔用药品19份),采样地点分布如图1所示. 水样按照《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)进行采样,泥样根据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)采集.

1.3 样品制备及检测

按照参考文献[5]的筛查方法进行并略有修改,具体如下.

水样前处理:取1 000 mL水样,用快速定性滤纸

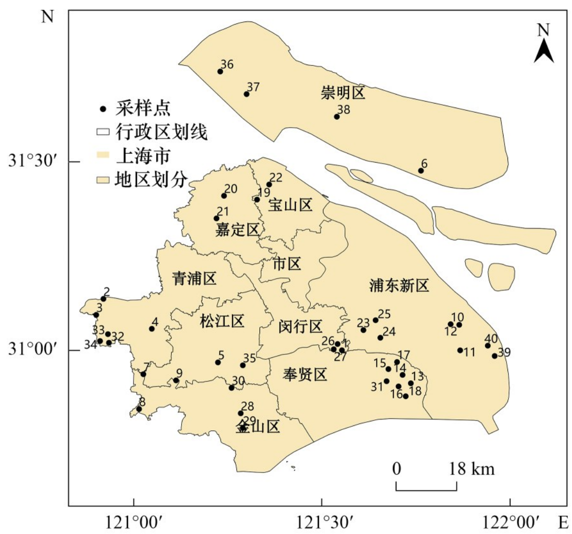

图1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites

(Titan 9 cm)进行真空抽滤,去除悬浮物和泥沙等杂质后,取15 mL甲醇活化的HLB(1 g)固相萃取柱,通过蠕动泵对水样进入富集(50 mL·min^{-1}). 富集完成后,用甲醇水溶液(15 mL 5%)依次淋洗,并用鸡心瓶收集洗脱液,采用旋转蒸发仪将其蒸发至近干后,用甲醇(1 mL)复溶,涡旋30 s后取上清液,待机分析备用.

泥样前处理:称取底泥样品(5.00 ± 0.05)g,用纯甲醇(5 mL)进行超声提取5 min后,在以2 500 r·min^{-1}的转速涡旋10 min. 直到样品彻底溶解后,离心10 min(4℃、3 500 r·min^{-1}),取上清液进行上机分析. 对于离心不完全的样品,取上层溶液2 mL于离心管进行离心10 min(4℃、10 000 r·min^{-1})后,取上清液上机分析.

投入品样前处理:首先充分均质投入品基质,称取投入品(5.00 ± 0.05)g,并加入无水$MgSO_4$ 500 mg,再加入1%甲酸乙腈溶液10 mL,涡旋1 min后,超声10 min后,冷冻离心10 min(5℃,10 000 r·min^{-1}),取出上清液;再加入10 mL 1%甲酸乙腈溶液溶解残渣,重复上述提取过程后,合并提取液,并在40 ℃下旋蒸至干,再用1%甲酸乙腈溶液1 mL复溶,等比取500 μL水和500 μL复溶液进行混匀后,离心10 min(5℃,10 000 r·min^{-1}),再取200 μL上清液与800 μL水充分混匀,过水相滤膜(0.22 μm)后上机分析.

仪器参数确定:采用超高压液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用仪(Dionex Ultimate 3000)分析样品. 色谱分析参数:色谱柱(ACQUITY UPLC HSS T3,2.1 × 100 mm,1.8 μm),柱温为35℃,流速为0.5 mL·min^{-1},进样量为4 μL;流动相A含0.1%甲酸水溶液,流动相B含0.1%的乙腈;梯度洗脱步骤为:0 ~ 1.0 min保持1% B相;1.0 ~ 8.0 min,B相由1%升至

99%；8.0～10.0 min，维持B相在99%；10.0～10.1 min，B相返回1%比例；10.0～12.0 min，维持B相在1%. 质谱参数：可加热电喷雾离子源，喷雾电压设置在正离子状态3 200 V，鞘气设置为10 L·min^{-1}，加热温度350℃，辅气为2.5 L·min^{-1}，吹扫气为0.25 L·min^{-1}，离子传输管设置温度在325℃. 质谱扫描方式为Full MS-ddMS^2，其中Full MS数据用于筛选及鉴定化合物，ddMS^{2}获得的化合物离子碎片信息用于确证使用.

筛查标准：对实际样品与药物标准品进行比对分析时：标准品与母离子质荷比相对偏差＜3×10^{-6}；保留时间差异＜0.10 min；同位素质荷比的相对偏差＜1×10^{-5}，同位素相对丰度偏差＜25%. 数据采集软件Xcalibur，通过Tracefinder软件建立药物数据库进行信息比对. 采用空白基质液配制阳性药物标准溶液，化合物回收率介于60%～120%.

1.4 风险评价方法

鉴于RQ法对毒理数据量要求不多，且评估直观容易，在环境中农兽药残留潜在生态风险评估中有一定应用[10]. 本工作采用RQ法评估农兽药在水产养殖环境中残留的生态风险. RQ值以3个等级评估污染风险，其中低污染风险介于0.01～0.1，中等污染风险介于0.1～1，高风险则定义为≥1.

水体中农兽药的RQ值按式(1)和式(2)计算：

$$RQ = MEC/PNEC_{water} \tag{1}$$

$$PNEC_{water} = EC_{50}/AF \tag{2}$$

式中，$PNEC_{water}$为水体中农兽药的预测无效应浓度，μg·L^{-1}；MEC为实测环境浓度，μg·L^{-1}或μg·kg^{-1}. EC_{50}为急性毒性参考因子，mg·L^{-1}；AF为评估因子，急性毒性试验设置为1 000，慢性毒性试验设置为100[11]. 本研究以最大化评估水产养殖环境中农兽药残留的影响，以目标药物相关研究的毒性数据为基础，并从最坏情况的角度考虑，以选择最敏感的水生生物的PNEC值来计算RQ.

由于底泥中农兽药毒性数据较少，且难以估算其$PNEC_{sed}$值，因此采用公式(3)，水体中的PNEC值来计算底泥中的PNEC值：

$$PNEC_{sed} = PNEC_{water} \times K_{dsed} \tag{3}$$

式中，$PNEC_{sed}$为底泥(参照土壤)中农兽药抗性选择无效应含量的预测，μg·kg^{-1}，其中$PNEC_{water}$值为相关研究中兽药的急性/慢性毒理学数据；K_{dsed}为底泥-水分配系数，L·kg^{-1}.

1.5 数据分析

农兽药数据分析采用Tracefinder和Xcalibur软件进行，通过Excel对筛查得到的阳性农兽药物数据进行分析，以Origin 2018软件进行作图，通过RQ法评估农兽药的污染特征和生态风险.

2 结果与讨论

2.1 筛查方法有效性评价

针对筛查出的13种农兽药物(水体12种、底泥7种和投入品4种)，通过基质加标的方式对筛查方法进行性能评价. 首先在空白水体、底泥和投入品(饲料)中进行低浓度水平加标，通过检查信噪比，确定该筛查方法水体中最低检出限(富集水体体积200 mL)为0.1 μg·L^{-1}，定量限为0.5 μg·L^{-1}，底泥中最低检出限为0.2 μg·kg^{-1}，定量限为1.0 μg·kg^{-1}，投入品中最低检出限为0.5 μg·kg^{-1}，定量限为1.0 μg·kg^{-1}.

在空白水体样品中添加12种农兽药的混合标准工作液，加标浓度为1、5和20 μg·L^{-1}；在空白底泥样品中添加7种农兽药的混合标准工作液，加标含量为1、5和20 μg·kg^{-1}；在空白投入品(饲料)中添加4种农兽药的混合标准工作液，加标含量为20、50和200 μg·kg^{-1}；每个浓度重复6次. 结果显示，在1～20 μg·L^{-1}添加浓度范围内，12种药物在水体中的回收率为60.1%～90.3%，相对标准偏差(RSD)为2.9%～7.6%；在1～20 μg·kg^{-1}范围内，7种药物在底泥中的回收率为71.4%～90.1%，相对标准偏差为4.5%～10.2%；在20～200 μg·kg^{-1}范围内，4种药物在投入品(饲料)中的回收率为60.3%～88.7%，相对标准偏差为9.8%～13.5%. 这表明该方法具有较好的准确度和精密度，可以用来筛查水体、底泥以及投入品中农兽药的残留量.

2.2 养殖水体、底泥及投入品中农兽药物暴露水平及特征

本研究中养殖水体、底泥和投入品中共检出农兽药13种(表1)，其中水体中检出12种，包括农药(6种)：多菌灵(carbendazim，Car)、扑灭津(propazine，Pre)、西草净(simetryne，Sin)、扑草净(prometryn，Prn)、氟苯尼考(florfenicol，Flo)和西玛津(simazine，Sie)，兽药(6种)：地西泮(diazapam，Dia)、氧氟沙星(ofloxacin，Ofo)、金刚烷胺(amantadine，Ama)、环丙沙星(ciprofloxacin，Cip)、甲氧苄啶(trimethoprim，Tri)和甲苯咪唑(mebendazole，Meb). 底泥中检出7种，包括5种农药：多菌灵、扑草净、西草净、扑灭津和西玛津，2种兽药：环丙沙星和甲苯咪唑. 投入品中检出4种，包括3种农药：扑草净、多菌灵和西草净，1种兽药：恩诺沙星(enrofloxacin，Enr). 从检出药物的频率来看，水体中农兽药检出率依次为：扑草净＝多菌灵＞西草净＞金刚烷胺＞地西泮＞甲氧苄啶＞扑灭津＞环丙沙星＝氟苯尼考＞西玛津＝氧氟沙星＝甲苯咪唑，检出率在1%～85%，扑草净和多菌灵的最高，均为85%，检出浓度最大值分别为2.084 μg·L^{-1}

和 1.215 μg·L^{-1}. 底泥中农兽药检出率依次为：多菌灵 > 环丙沙星 > 西草净 > 扑草净 > 扑灭津 > 西玛津 > 甲苯咪唑，检出率在 2% ~ 48%，多菌灵的最高（48%），检出含量最大值为 13.023 μg·kg^{-1}. 投入品中农兽药检出率依次为：多菌灵 > 恩诺沙星 > 扑草净 > 西草净，检出率在 4% ~ 54%，多菌灵的最高（54%），检出含量最大值为 101.940 μg·kg^{-1}.

水体中检出最多的农药主要是扑草净和多菌灵，其中多菌灵浓度在 0.016 ~ 1.215 μg·L^{-1}之间，扑草净浓度在 0.013 ~ 2.084 μg·L^{-1}之间．多菌灵作为一种高效、低毒、内吸、广谱性苯并咪唑杀菌剂，按照我国农药毒性分级标准，将多菌灵列为低毒杀菌剂，并广泛应用于蔬果生产中，但在水产养殖中不能使用[12 ~ 14]. 世界卫生组织（WHO）将多菌灵列为危险化学品[15]，欧盟将其列为内分泌干扰物[16]. 虽然多菌灵没有体现出很强的毒性，但长期暴露在养殖水体和底泥等环境中，对养殖水产品如对虾等会产生毒性，影响养殖生产[17]. 扑草净作为一种选择内吸传导型三嗪类除草剂，也被广泛应用在农业生产中[18 ~ 20]，但有研究显示，扑草净对水生动物早期发育有影响，20 mg·L^{-1}的扑草净能影响斑马鱼的生长发育，使鱼体体长缩短，并导致心脏水肿和心率异常[21]，海水青鳉胚胎暴露于 1 000 μg·L^{-1}扑草净则影响了孵化时间，增加了胚胎的心率和孵化失败率，诱导了卵黄囊收缩和心脏畸形[22]，而 0.51 μg·L^{-1}的环境水域引起凡纳滨对虾的肝胰腺组织和肠道组织病理学变化[23]. 此外，水体中还零星发现了其它几种农药，若在长期多种农药联合暴露下，将可能通过食物链的传递，对人类身体健康构成潜在威胁[24]. 除了检出农药外，水体中还检出地西泮和氧氟沙星，按照农业农村部渔业渔政管理局发布的《水产养殖用药明白纸 2022 年 1、2 号》文的规定[25]，两种药物均不能在水产养殖中使用，这些结果表明在水产养殖过程中可能存在违规使用农兽药的现象，对养殖水产品的质量安全具有潜在的食用风险．底泥和投入品饲料中检出最多的药物与水体相似，主要是多菌灵，检出率分别是 48% 和 54%，而在水体中的检出率也达到 85%，这些结果表明，在上海地区的水产养殖过程中，多菌灵被广泛地使用．多菌灵的 K_d 值由于较高[7]，有较高的底泥中吸附聚积潜能，这对破坏底泥中的微生物群落结构的组成以及产生抗性细菌构成了一定程度的生态风险．

水体、底泥和投入品中均筛出的药物为多菌灵、扑草净和西草净（如图 2），其中多菌灵在水体、底泥和投入品中的平均值分别为 0.183 μg·L^{-1}、4.986 μg·kg^{-1} 和 64.711 μg·kg^{-1}，扑草净的平均值分别为 0.256 μg·L^{-1}、11.579 μg·kg^{-1} 和 5.060 μg·kg^{-1}，西草净的平均值分别为 0.023 μg·L^{-1}、1.389 μg·kg^{-1} 和 17.821 μg·kg^{-1}，整体上呈现投入品 > 底泥 > 水体的分布趋势．这个结果表明，养殖水产品受农药的影响和残留问题是随着农药广泛使用而产生的，农药进入水产养殖生态系统的方式通常有两种，一是内源式主动违规使用进入，通过养殖活动中的前期清塘和后期杀虫进入养殖系统．二是外源式被动使用进入，通过渔用投入品、渔业用水等途径进入养殖系统．从本次水体、底泥和投入品中检测发现药物的种类、剂量以及功能来看，大多数药物的引入跟养殖活动的投入品使用密切相关．尤其是多菌灵药物，投入品中的 16 个饲料样品中 14 个样品均检测出多菌灵，浓度均远高于水体和底泥中的检出量．

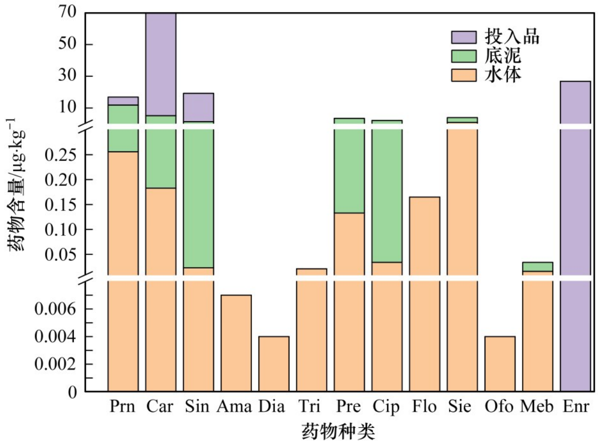

图 2　农兽药在上海地区水产养殖场中的浓度水平和分布特征

Fig. 2　Concentration and distribution of pesticides and veterinary drugs in aquaculture farms in Shanghai

2.3　养殖水体、底泥及投入品中检出农兽药的生态风险

表 2 是水体和底泥中筛查出的农兽药对应的最敏感无效应浓度．农兽药残留对养殖环境的风险大小与 RQ 值相关，RQ 值越大，风险越大．由图 3 和图 4 可知，筛出的相同药物的 RQ 值在水体和底泥中的平均水平均高于底泥．这可能与投入品的使用方式密切相关，养殖者通常直接泼洒投入品（渔药、饲料和饲料添加剂）到养殖池塘，以及水产生物体未能吸收的药物通过粪便直接排泄至水体，与此同时，投入品中的农兽药物也可直接进入养殖水体．多菌灵的 RQ 值为 3.848，在养殖水体中筛查到的化合物中生态风险最高．其次是西草净，RQ 值为 1.877，按照 RQ 方法进行评价，这两种药物的生态风险表现为高风险．扑草净、金刚烷胺、扑灭津、氟苯尼考、西玛津和氧氟沙星这 6 种药物的 RQ 值在 0.1 ~ 1 之间，均为中等风险．地西泮、环丙沙星和甲苯咪唑的 RQ 值小于 0.1，属于低风险．池塘底泥中多菌灵的生态风险最高，RQ 值为 1.580；西草净、扑草净和西玛津这 3 种药物

表 1　农兽药在上海地区水产养殖场水体、底泥及投入品中的含量水平 1)

Table 1　Total detection levels of pesticides and veterinary drugs in water, sediment, and input products of aquaculture farms in Shanghai

药物名称	水体样品				底泥样品				投入品			
	检出率/%	最大值/μg·L^{-1}	最小值/μg·L^{-1}	平均值/μg·L^{-1}	检出率/%	最大值/μg·kg^{-1}	最小值/μg·kg^{-1}	平均值/μg·kg^{-1}	检出率/%	最大值/μg·kg^{-1}	最小值/μg·kg^{-1}	平均值/μg·kg^{-1}
扑草净	85	2.084	0.013	0.256 ± 0.401	4	23.101	0.057*	11.579 ± 11.522	8	8.140	1.979	5.06 ± 3.081
多菌灵	85	1.215	0.016	0.183 ± 0.733	48	13.023	2.575	4.986 ± 2.447	54	101.940	31.247	64.711 ± 16.283
西草净	43	0.195	0.001	0.023 ± 0.041	17	4.395	0.186	1.389 ± 1.261	4	17.821	17.821	17.821 ± 0.000
金刚烷胺	35	0.012	0.002	0.007 ± 0.003	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
地西泮	18	0.005	0.002	0.004 ± 0.001	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
甲氧苄啶	11	0.118	0.002	0.021 ± 0.037	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
扑灭津	4	0.363	0.006	0.133 ± 0.163	4	6.24	0.397	3.319 ± 2.922	0	ND	ND	ND
环丙沙星	3	0.051	0.017	0.034 ± 0.017	29	2.161	1.864	2.084 ± 0.296	0	ND	ND	ND
氟苯尼考	3	0.253	0.076	0.165 ± 0.089	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
西玛津	1	0.875	0.875	0.875 ± 0.000	2		3.088 (单份样品)		0	ND	ND	ND
氧氟沙星	1	0.004	0.004	0.004 ± 0.000	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
甲苯咪唑	1	0.016	0.016	0.016 ± 0.000	2		0.018* (单份样品)		0	ND	ND	ND
恩诺沙星	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	13	56.230	7.122	26.786 ± 21.208

1)ND 表示未检出,*表示低于检出限,以峰面积比进行定量

的 RQ 值在 0.1 ~ 1 之间,均为中等风险. 环丙沙星、扑灭津和甲苯咪唑 3 种药物的 RQ 值小于 0.1,属于生态低风险.

养殖水体、底泥及投入品污染是造成水生生物中污染物残留的主要因素之一[26],由于药物在水产生物体内的不完全代谢、药物滥用以及隐性添加等原因,这些药物可通过养殖废水等途径进入自然水体,造成环境污染[27~30]. 多菌灵和西草净在养殖水体中存在的风险最高,表明该药物对养殖水体中微生物区系和浮游植物生长的影响更大[31,32],排放到自然水体后造成的潜在污染也更大. 因此,有效控制养殖活动中农兽药物的使用是降低或缓解生态风险的重要途径之一.

表 2　水体与土壤中农兽药的预测无效应浓度 1)

Table 2　Predicted unaffected concentration of target pesticides and veterinary drugs in water and sediment

种类	半最大效应浓度 (EC_{50})/mg·L^{-1}	水无效应浓度 ($PENC_{water}$)/μg·L^{-1}	土壤-水分配系数 (K_{dsed})/L·kg^{-1}	底泥无效应含量 ($PENC_{sed}$)/μg·kg^{-1}
西草净	0.011[3]	0.011	167.5[33]	1.84
扑草净	1.1	1.1[34]	167.5[33]	184.25
多菌灵	0.025[3]	0.025	127[3]	3.18
扑灭津	1.1	1.1[34]	167.5[34]	184.25
环丙沙星	1.1	1.1[35]	417[36]	458.70
甲苯咪唑	3.924[37]	3.924	127[38]	498.35
金刚烷胺	0.014 2[39]	0.014 2	—	—
甲氧苄啶	6.9[35]	6.9	—	—
地西泮	0.073[3]	0.073	—	—
氧氟沙星	0.021[35]	0.021	—	—
西玛津	1.1	1.1[34]	9.32[40]	10.25
氟苯尼考	1.3[41]	1.3	—	—

1)"—"表示文章中没有相关数据

由表 3 可见,扑草净、多菌灵和西草净同时存在于水体和底泥中,多菌灵和西草净在养殖池塘水体与底泥中生态风险之和均大于 1,为高风险,扑草净的生态风险之和在 0.1 ~ 1 之间,为中风险. 一些研究发现,农兽药物的联合作用通常可分为独立作用、相加作用和相互作用,协同和拮抗作用属于相互作用范畴,其毒性及作用机制比单个更为复杂[42],农兽药物混合物的毒性可能比单个化合物的毒性更大[43,44]. 朱新月等[45]对 30 种农兽药及其二元、三元组合对 CYP3A4 酶的联合毒性研究发现,含有氨基甲酸

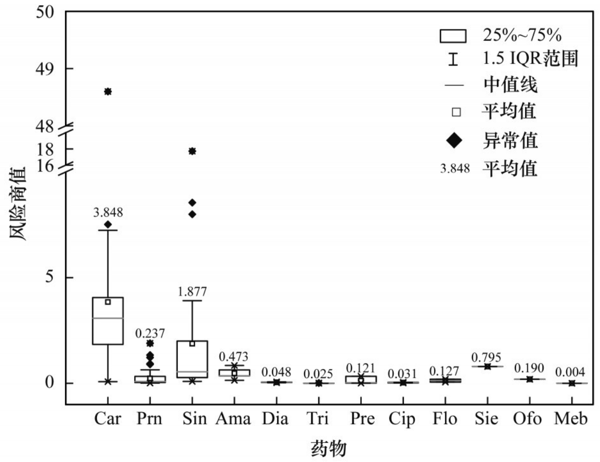

图 3 上海地区水产养殖场水体中农兽药的风险商值(RQ)

Fig. 3 Risk quotient of pesticides and veterinary drugs in water of aquaculture farms in Shanghai

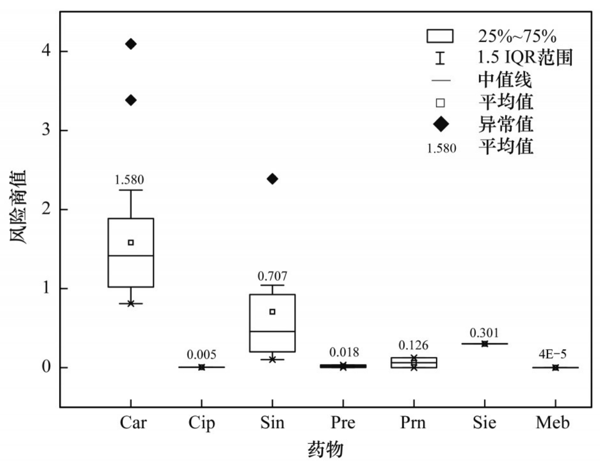

图 4 上海地区水产养殖场底泥中农兽药的风险商值(RQ)

Fig. 4 Risk quotient of pesticides and veterinary drugs in sediment of aquaculture farms in Shanghai

酯结构的农兽药如多菌灵,虽然其本身对 CYP3A4 酶的毒性显示较弱甚至无毒性作用,但在与其他农兽药混合使用时,体现出较强的协同作用. 马添翼等[46]对两种除草剂和两种杀虫剂对蛋白核小球藻的联合毒性作用研究表明,农药混合使用过程中的毒性在一段暴露时间内呈现为加和作用,但随着暴露时间的增长,联合毒性表现逐渐从加和作用转变为拮抗作用. 考虑到各农兽药的联合毒性的影响,将筛出的所有药物的生态风险进行加和,分析单个养殖池塘水体与底泥中可能的最大风险程度,这可能略高于实际生态风险,但在一定的程度上可用来指示水产养殖环境中农兽药物造成的生态风险的高低,对预防的预警作用具有一定的实际指导意义. 由表 4 可见,17 家中仅 1 家水产养殖场单个池塘的 RQ 值小于 0.1,为低风险;2 家 RQ 值在 0.1 ~ 1 之间,为中风险;其余 14 家 RQ 值均大于 1,最高可达 29.943,生态风险均属于高风险,表明农兽药的使用对水产养殖场环境中水体和底泥均构成不同程度的药物残留风险,这对养殖环境及养殖水产品的质量安全构成了潜在的安全风险,因此有必要进一步开展水产品养殖过程中的农兽药控制及在环境中的归趋行为、联合毒性作用与调控方面的研究.

表 3 养殖水体及其底泥中共存药物的生态风险(RQ)之和

Table 3 Sum of RQ value of drugs in water and sediment of aquaculture pond

药物种类	$\sum$RQ
多菌灵	5.428
扑草净	0.363
西草净	2.584
扑灭津	0.139
环丙沙星	0.036
西玛津	1.096
甲苯咪唑	0.004

表 4 17 家水产养殖场中单个养殖池塘生态风险(RQ)

Table 4 RQ value of aquaculture pond in 17 aquaculture farms

养殖场	池塘号	$\sum$RQ	养殖场	池塘号	$\sum$RQ
F1	1	12.745	F10	18	15.226
	2	8.775	F11	19	5.018
F2	3	7.333		20	12.981
	4	29.943	F13	23	4.459
F3	5	9.688		24	8.010
	6	14.732	F17	30	0.063
F5	9	1.764	F19	33	3.590
F6	10	6.503	F21	35	0.798
	11	7.073	F22	36	4.598
F7	12	9.604		37	2.299
	13	6.868	F23	38	0.231
F8	14	4.380	F29	45	5.296
	15	5.015		46	8.030
F9	16	8.946			
	17	4.434			

3 结论

(1)水产养殖环境(上海地区为例)中水体和底泥均暴露出不同农兽药物的污染,其中水体中发现农兽药污染 12 种,浓度在 0.016 ~ 2.084 $\mu g \cdot L^{-1}$之间,其中农药 6 种,兽药 6 种包括 2 种水产禁止使用的药物. 底泥中发现农兽药污染 7 种,含量在 0.018 ~ 23.101 $\mu g \cdot kg^{-1}$之间,其中农药 5 种,兽药 2 种. 多菌灵、扑草净和西草净是养殖环境中水体和底泥中同时存在的主要药物.

(2)通过风险商值评估养殖环境中农兽药污染的生态风险结果表明,存在高中风险的水产养殖环境占 75% 以上.

(3)从水产养殖环境中农兽药污染暴露风险看,有必要加强研究农兽药物进入养殖环境后的归趋行

为，以减少农兽药物对养殖水产品和环境的污染，达到环境友好和安全生产的目的．

参考文献：

[1] 林靖钧，李瑞雪，林华，等．我国水产养殖水体中抗生素的污染特征[J]．净水技术，2022，**41**(3)：12-19.
Lin J J，Li R X，Lin H，*et al*. Pollution characteristics of antibiotics in aquaculture water at home[J]. Water Purification Technology，2022，**41**(3)：12-19.

[2] 郭荷梅．水产品中药物残留的危害与渔药规范使用[J]．渔业致富指南，2021，(12)：55-58.

[3] 刘洋锋，张海燕，孔聪，等．上海地区水产养殖环境及非药品类渔药投入品中农兽药的污染特征及风险评估[J]．农业环境科学学报，2022，**41**(9)：2055-2063.
Liu Y F，Zhang H Y，Kong C，*et al*. Pollution characteristics and risk assessment of pesticides and veterinary drugs in aquaculture environment and non-drugs fishery inputs in Shanghai，China[J]. Journal of Agro-Environment Science，2022，**41**(9)：2055-2063.

[4] 刘洋锋，孔聪，张海燕，等．基于高分辨质谱法筛查养殖水体中地西泮含量[J]．食品安全质量检测学报，2021，**12**(8)：3300-3305.
Liu Y F，Kong C，Zhang H Y，*et al*. Screening of diazepam content in aquaculture water based on high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality，2021，**12**(8)：3300-3305.

[5] 汪洋．超高压液相色谱—四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查养殖水产品及渔用投入品中多种类药物的研究[D]．上海：上海海洋大学，2018.
Wang Y. Study on multi-residue screening in fishery input and aquaculture products by UPLC-Q/Orbitrap HRMS[D]. Shanghai：Shanghai Ocean University，2018.

[6] Zhang Y X，Chen H Y，Jing L J，*et al*. Ecotoxicological risk assessment and source apportionment of antibiotics in the waters and sediments of a peri-urban river[J]. Science of the Total Environment，2020，**731**，doi：10.1016/j. scitotenv. 2020. 139128.

[7] 李十盛，高会，赵富强，等．水产养殖环境中抗生素抗性基因的研究进展[J]．中国环境科学，2021，**41**(11)：5314-5325.
Li S S，Gao H，Zhao F Q，*et al*. Research progress on the occurrence and influencing factors of antibiotic resistance genes in aquaculture environment[J]. China Environmental Science，2021，**41**(11)：5314-5325.

[8] 贾斌，庾旸，马海川，等．我国长三角地区淡水池塘养殖水产品中抗生素残留及对人体暴露的贡献评价[J]．农业环境科学学报，2022，**41**(2)：238-245.
Jia B，Yu Y，Ma H C，*et al*. Antibiotic residues and human exposure evaluation in freshwater aquaculture products from Yangtze River Delta，China[J]. Journal of Agro-Environment Science，2022，**41**(2)：238-245.

[9] 张羡宇，马鹏飞，李娜，等．抗生素及其抗性基因在水产养殖环境中的污染与消除技术研究进展[J]．水产学杂志，2022，**35**(2)：92-101.
Zhang X Y，Ma P F，Li N，*et al*. A review：pollution status and removal technology of antibiotics and antibiotic resistance genes in aquaculture[J]. Chinese Journal of Fisheries，2022，**35**(2)：92-101.

[10] 方林发，叶苹苹，方标，等．重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估[J]．环境科学，2022，**43**(11)：5244-5252.
Fang L F，Ye P P，Fang B，*et al*. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in vegetable field in Kaizhou，Chongqing[J]. Environmental Science，2022，**43**(11)：5244-5252.

[11] 张小红，陶红，王亚娟，等．银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估[J]．环境科学，2021，**42**(10)：4933-4941.
Zhang X H，Tao H，Wang Y J，*et al*. Pollution characteristics and risk assessment of tetracycline antibiotics in farmland soil in Yinchuan[J]. Environmental Science，2021，**42**(10)：4933-4941.

[12] 尚菲．双碳点比率荧光法检测果蔬残留多菌灵[J]．分析试验室，2021，**40**(6)：664-669.
Shang F. Detection of carbendazim residues in fruits and vegetables by dual-carbon dots based ratiometric fluorescence sensor[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory，2021，**40**(6)：664-669.

[13] 何姝，董慧峪，任南琪．我国东南地区饮用水源地多种农药的赋存特征及健康风险评估[J]．环境科学，2023，**44**(1)：180-188.
He S，Dong H Y，Ren N Q. Occurrence and health risk assessment of multiple pesticides in drinking water sources of Southeast China[J]. Environmental Science，2023，**44**(1)：180-188.

[14] Liu H R，Xie L Y Z，Wang Y W，*et al*. Construction of a portable immunosensor for the sensitive detection of carbendazim in agricultural products using a personal glucose meter[J]. Food Chemistry，2023，**407**，doi：10.1016/j. foodchem. 2022. 135161.

[15] Salihu M，Ajayi B O，Adedara I A，*et al*. 6-Gingerol-rich fraction prevents disruption of histomorphometry and marker enzymes of testicular function in carbendazim-treated rats[J]. Andrologia，2017，**49**(10)，doi：10.1111/and. 12782.

[16] Xu X M，Chen J Y，Li B R，*et al*. Carbendazim residues in vegetables in China between 2014 and 2016 and a chronic carbendazim exposure risk assessment[J]. Food Control，2018，**91**：20-25.

[17] 李亚梦．稻虾综合种养模式下多菌灵在克氏原螯虾中的残留特征、归趋与富集效应研究[D]．上海：上海海洋大学，2020.
Li Y M. Studies on residual characteristics，fate and accumulation effect of carbendazim in *Procambarus clarkii* under integrated shrimp in rice field[D]. Shanghai：Shanghai Ocean University，2020.

[18] Yang Y，Li S N，Wang Z Q，*et al*. Acute toxicity，bioaccumulation and elimination of prometryn in tilapia (*Oreochromis niloticus*)[J]. Chemosphere，2022，**300**，doi：10.1016/j. chemosphere. 2022. 134565.

[19] Kong W W，Huang S L，Shen B X，*et al*. Experimental study on effects of prometryn exposure scenarios on *Microcystis aeruginosa* growth and N and P concentrations[J]. Environmental Science and Pollution Research，2022，**30**(5)：12138-12151.

[20] 马丽莎，尹怡，田斐，等．QuEChERS-气相色谱质谱法快速测定水产品中扑草净残留[J]．南方水产科学，2022，**18**(4)：170-176.
Ma L S，Yin Y，Tian F，*et al*. Rapid determination of prometryn in aquatic products by QuEChERS combined with gas chromatography mass spectrometry[J]. South China Fisheries Science，2022，**18**(4)：170-176.

[21] Min N Y N，Park H，Hong T，*et al*. Developmental toxicity of prometryn induces mitochondrial dysfunction，oxidative stress，and failure of organogenesis in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Journal of Hazardous Materials，2023，**443**，doi：10.1016/j. jhazmat. 2022. 130202.

[22] Samreen, Zhang X N, Wang J, *et al*. Environmental relevant herbicide prometryn induces developmental toxicity in the early life stages of marine Medaka (*Oryzias melastigma*) and its potential mechanism[J]. Aquatic Toxicology, 2022, **243**, doi: 10.1016/j.aquatox.2022.106079.

[23] 周桂娴,马荣荣,杨宗英,等. 扑草净、辛硫磷和亚甲基蓝制剂对凡纳滨对虾的急性毒性及组织病理改变[J]. 生态毒理学报, 2020, **15**(6): 279-289.
Zhou G X, Ma R R, Yang Z Y, *et al*. Acute toxicity of prometryn, phoxim, and methylene blue and their histopathological effects on *Penaeus vannamei*[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, **15**(6): 279-289.

[24] Tran H N, Nguyen N B, Ly N H, *et al*. Core-shell Au@ZIF-67-based pollutant monitoring of thiram and carbendazim pesticides [J]. Environmental Pollution, 2023, **317**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.120775.

[25] 《水产养殖用药明白纸2022年1、2号》公布[J]. 中国水产, 2022,(12): 24.

[26] Wielens Becker R, Wilde M L, Salmoria Araújo D, *et al*. Proposal of a new, fast, cheap, and easy method using DLLME for extraction and preconcentration of diazepam and its transformation products generated by a solar photo-Fenton process[J]. Water Research, 2020, **184**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116183.

[27] Lei H J, Yang B, Ye P, *et al*. Occurrence, fate and mass loading of benzodiazepines and their transformation products in eleven wastewater treatment plants in Guangdong Province, China[J]. Science of the Total Environment, 2021, **755**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142648.

[28] 杨光昕,汤云瑜,程逸凡,等. 鱼饵料中地西泮含量调查及其对水产品养殖影响分析[J]. 中国渔业质量与标准, 2022, **12**(4): 1-9.
Yang G X, Tang Y Y, Cheng Y F, *et al*. Investigation of diazepam content in fish bait and analysis of its impact on aquaculture[J]. China Fishery Quality and Standards, 2022, **12**(4): 1-9.

[29] Zhao X L, Huang X Y, Peng W J, *et al*. Chlorine disinfection byproduct of diazepam affects nervous system function and possesses gender-related difference in zebrafish[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, **238**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113568.

[30] Yang B, Peng T, Cai W W, *et al*. Transformation of diazepam in water during UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine advanced oxidation processes[J]. Science of the Total Environment, 2020, **746**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141332.

[31] 戈建珍,傅文慧,张露,等. 多菌灵在果园白三叶青贮中的降解及其对微生物群落的影响[J]. 草业学报, 2022, **31**(7): 64-75.
Ge J Z, Fu W H, Zhang L, *et al*. Degradation of carbendazim in orchard white clover silage and its effect on the microbial fermentative community[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2022, **31**(7): 64-75.

[32] 袁美乐. 珊瑚-虫黄藻共生体对高温和扑草净共胁迫的响应[D]. 天津: 天津大学, 2020.
Yuan M L. The response of coral-symbiont to the stress of high temperature and prometryn[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.

[33] Vitoratos A, Fois C, Danias P, *et al*. Investigation of the soil sorption of neutral and basic pesticides[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, **227**(11), doi: 10.1007/s11270-016-3076-8.

[34] 徐雄,李春梅,孙静,等. 我国重点流域地表水中29种农药污染及其生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2016, **11**(2): 347-354.
Xu X, Li C M, Sun J, *et al*. Residue characteristics and ecological risk assessment of twenty-nine pesticides in surface water of major river-basin in China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, **11**(2): 347-354.

[35] 涂棋,徐艳,李二虎,等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2020, **39**(1): 97-107.
Tu Q, Xu Y, Li E H, *et al*. Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical chicken farms and surrounding soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(1): 97-107.

[36] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming[J]. Chemosphere, 2000, **40**(7): 731-739.

[37] 刘永涛,李乐,杨红,等. 3种渔用药物对斜生栅藻的毒性效应研究[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(2): 261-267.
Liu Y T, Li L, Yang H, *et al*. Toxic effects of three fishery drugs on *Scenedesmus obliquus*[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, **26**(2): 261-267.

[38] Berglöf T, van Dung T, Kylin H, *et al*. Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils[J]. Chemosphere, 2002, **48**(3): 267-273.

[39] Jacob A, Sood R, Chanu V, *et al*. Amantadine resistance among highly pathogenic avian influenza viruses (H5N1) isolated from India[J]. Microbial Pathogenesis, 2016, **91**: 35-40.

[40] Flores C, Morgante V, González M, *et al*. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile[J]. Chemosphere, 2009, **74**(11): 1544-1549.

[41] 孙继超,董朕,张继瑜,等. 氟苯尼考毒性的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2020, **59**(12): 9-12.
Sun J C, Dong Z, Zhang J Y, *et al*. Research progress on the toxicity of florfenicol[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2020, **59**(12): 9-12.

[42] 苟练,庞定国,徐培渝. 有机磷农药联合毒性研究进展[J]. 环境卫生学杂志, 2017, **7**(6): 475-480.
Gou L, Pang D G, Xu P Y. Progress on the research of combined toxicity induced by organophosphorus pesticides[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2017, **7**(6): 475-480.

[43] 张晓婷,宋静文,刘红玲. 全局敏感性分析在环境相关浓度除草剂混合效应识别中的应用[J]. 科学通报, 2022, **67**(23): 2802-2810.
Zhang X T, Song J W, Liu H L. Application of global sensitivity analysis in identification of herbicides cocktail effects at environment-related concentrations[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, **67**(23): 2802-2810.

[44] Topping C J, Aldrich A, Berny P. Overhaul environmental risk assessment for pesticides[J]. Science, 2020, **367**(6476): 360-363.

[45] 朱新月,陈立森,何深贵,等. 基于荧光探针技术检测30种农兽药及其二元、三元组合对CYP3A4酶的联合毒性[J]. 农药学学报, 2022, **24**(3): 552-562.
Zhu X Y, Chen L S, He S G, *et al*. Detecting the combined toxicity of 30 pesticides and veterinary drugs and their binary and ternary combinations toward CYP3A4 based on fluorescence probe technology[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, **24**(3): 552-562.

[46] 马添翼,张瑾,周娜娜,等. 两种除草剂与两种杀虫剂对蛋白核小球藻的联合毒性作用评估[J]. 环境化学, 2022, **41**(7): 2221-2233.
Ma T Y, Zhang J, Zhou N N, *et al*. Evaluation of joint toxicity of two herbicides and two insecticides on *Chlorella pyrenoidosa*[J]. Environmental Chemistry, 2022, **41**(7): 2221-2233.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 45 No. 1

Jan. 15, 2024

CONTENTS