

蔬菜中喹诺酮类抗生素污染探查与风险评价:以广州市超市蔬菜为例

吴小莲^{1,2}, 莫测辉^{1,2*}, 李彦文^{1,2}, 王纪阳³, 苏青云³, 黄显东^{1,2}, 屈相龙^{1,2}

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 广东省高校水土环境毒害性污染物防治与生物修复重点实验室, 广州 510632; 3. 东莞市农产品质量安全监督检测所, 东莞 523086)

摘要:基于超声提取-固相萃取(MW-SPE)预处理方法和高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)分析技术,对广州市超市蔬菜中4种喹诺酮类抗生素(QNs)的污染状况进行探查与健康风险评价。结果表明4种喹诺酮类化合物的检出率均大于90%,蔬菜(干重,下同)中单个化合物最高含量约150 $\mu\text{g}/\text{kg}$,总含量($\sum$ QNs)在10.16~193.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均为74.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中瓜果类(91.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>根茎类(82.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>叶菜类(52.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$),绿色蔬菜(104.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>无公害蔬菜(79.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>有机蔬菜(62.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>普通蔬菜(61.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。食用蔬菜而摄入CIP+ENR的平均值和最高值分别为1.8 μg 和3.7 μg ,低于食用肉类而摄入CIP+ENR的最高限值(10 μg)。可见,蔬菜中普遍检出喹诺酮类抗生素,虽然其含量和健康风险相对较低,但其长期摄入与协同作用的潜在健康风险不容忽视。

关键词:蔬菜;喹诺酮类抗生素;污染;HPLC-MS/MS;风险评价

中图分类号:X835 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)06-1703-07

Investigation and Heath Risk Assessment of Quinolone Antibiotics in Vegetables: Taking Supermarket Vegetables of Guangzhou City for an Exemple

WU Xiao-lian^{1,2}, MO Ce-hui^{1,2}, LI Yan-wen^{1,2}, WANG Ji-yang³, SU Qing-yun³, HUANG Xian-dong^{1,2}, QU Xiang-long^{1,2}

(1. Department of Environment Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510632, China; 3. Dongguan Institute of Supervision and Testing for Agricultural Product Quality Safety, Dongguan 523086, China)

Abstract: Quinolones (QNs) including norfloxacin (NOR), enrofloxacin (ENR), ciprofloxacin (CIP) and lomefloxacin (LOM) in vegetables sampled from supermarkets of Guangzhou were determined using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The detected frequencies of four quinolone compounds in vegetables were all above 90%. The maximum concentration of individual compounds was about 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Total concentrations of quinolones ($\sum$ QNs) ranged from 10.16 to 193.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (D. W.), with the average of 74.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the orders for different kinds of vegetables as followed: melon-fruit vegetable (91.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > rhizome vegetable (82.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > leafy vegetable (52.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$), and green vegetable (104.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > pollution-free vegetable (79.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > organic vegetable (62.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > routinely cultivated vegetable (61.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$). The average intake and the maximum intake of CIP + ENR for human body via vegetable consumption were 1.8 μg and 3.7 μg respectively, which were lower than those with the maximum intake limit (10 μg) via meat consumption. So it can be concluded that quinolone antibiotics in vegetables were frequently detected. Though their concentrations and health risks to human body were relatively lower, potential health risk should not be neglected for long term intake and synergism of various antibiotics.

Key words: vegetables; quinolone antibiotics; pollution; HPLC-MS/MS; risk assessment

抗生素不仅被大量用于人类医疗,也广泛用于动物(畜禽、水产等)养殖中以防病治病、提高饲料利用率和促进动物生长。如德国作为饲料添加剂的抗生素年用量达1 179 t^[1],在我国高达6 000 t^[2]。抗生素使用后通常大部分以药物原形随粪尿排出^[3]。人用抗生素在污水厂进出水中含量均较高,致使流域水体受到抗生素污染^[4-11]。规模化养殖场动物粪便中抗生素的浓度高达几十、甚至几百mg/kg^[12-17]。因此,抗生素大

量且源源不断地进入环境,已成为一类新型重要有机

收稿日期:2010-08-25;修订日期:2010-10-25

基金项目:国家自然科学基金项目(30671208,40773062);中央高校基本科研业务费专项(21610410,21609709);广东省自然科学基金重点项目(07117909);广东省科技计划项目(2005B20801002,2006B20601003,2010B020311006);广东省高校高层次人才项目;东莞市科技研究计划项目(2007108101110);惠州市科技研究计划项目(2009B010001009)

作者简介:吴小莲(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染与农产品安全,E-mail:221gte@163.com

* 通讯联系人,E-mail:tchmo@jnu.edu.cn

污染物和研究热点之一。目前对各种水体(地表水、海水、地下水和自来水)中抗生素污染问题的研究相对较多^[4-11],而对土壤中抗生素污染问题的研究较少。富含抗生素的动物粪便作为有机肥施用会导致土壤抗生素污染^[14-18]。区域性农业土壤中也存在抗生素污染问题^[19]。土壤中各种抗生素能够被蔬菜等农作物吸收累积^[20-24],从而危及农产品安全和人体健康。

长期通过食物链摄入暴露于低浓度抗生素特别是多种抗生素之间的协调毒害作用对人体健康尤其是孕妇和胎儿发育有严重危害。如四环素类抗生素影响胎儿骨骼生长,磺胺类影响胎儿器官发育而致畸形和造成胎儿溶血性贫血。因此,动物性食品中抗生素残留污染及其健康风险问题一直受到人们的广泛关注和大量研究,国内外对于动物养殖中抗生素使用以及动物性食品中抗生素残留污染控制均有相应的规范和标准^[25-26]。但目前对于蔬菜等植物性食品中抗生素污染及其健康风险问题还鲜见研究报道^[20-24]。喹诺酮类抗生素在人类医疗和动物养殖中均广泛使用,在环境和蔬菜中普遍检出^[12,16,18,20]。笔者前期基于高效液相色谱(HPLC)分析技术的研究结果表明蔬菜中喹诺酮类抗生素的污染状况与健康风险问题不容忽视^[27]。但 HPLC 分析技术对于蔬菜等基质复杂样品的分析结果在准确度上尚需进一步确认。为此,本研究基于更高精度和可靠性的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)分析技术,进一步对广州市超市蔬菜中喹诺酮类抗生素的污染状况进行探查和健康风险评价,以期为保障蔬菜等植物性食品的质量安全和人体健康提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 型高效液相色谱仪,API4000 型电喷雾(ESI)离子源串联质谱仪;LL3000 型冷冻干燥仪;SHZ-82 恒温振荡器;KQ-250E 超声波清洗器;HC-3018R 高速冷冻离心机;旋转蒸发仪;Visiprep™-DL 型固相萃取装置(Supelco);Oasis HLB 固相萃取柱(3 mL/60 mg,Supelco);氮气浓缩装置。

4 种喹诺酮类(QNs)抗生素包括诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、洛美沙星(LOM)和恩诺沙星(ENR)。标准品均产自德国 Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度>98%。甲醇、乙腈均为色谱纯(Sigma 公司),其它化学试剂均为分析纯,实验用水为高纯水。

标准品母液的配制:准确称取 0.01 g 喹诺酮类

化合物标准品,溶于 1 mL 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液,用乙腈/高纯水($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{高纯水}}=20:80$)稀释定容至 100 mL,配制成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,在 4℃ 下避光保存,使用期为 6 个月。混合标准工作液配制:分别取 4 种化合物标准品储备液 1 mL,用乙腈/高纯水($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{高纯水}}=20:80$)稀释定容成 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准母液,使用期为 3 个月。酸化乙腈溶液配制:乙腈/盐酸($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{高纯水}}=250:2$)。

1.2 样品采集

于 2009 年 3~5 月期间同时在广州市 3 个大型超市(HRWJ、HYD、JZD)中采集来自广东(番禺、从化、佛山、博罗、增城等)、山东等地的各种蔬菜样品 41 份(红萝卜 9 份、小青瓜 6 份、菜心 6 份、土豆 5 份、茄子 3 份、上海青 3 份、空心菜 3 份、苦瓜 2 份、白菜 2 份、生菜 2 份)。其中按蔬菜食用器官划分不同类型蔬菜为根茎类 14 份、叶菜类 16 份、瓜果类 11 份;按蔬菜标识情况划分不同品级蔬菜,即有机蔬菜 13 份、绿色蔬菜 8 份、无公害蔬菜 10 份,未经标识的蔬菜为普通蔬菜 10 份。不同蔬菜品级均包括了根茎类、叶菜类和瓜果类,并尽可能分别采集相应品种蔬菜样品以便相互之间进行对比。但不同超市中蔬菜种类特别是蔬菜品级的差异较大,因此来自不同超市和不同蔬菜样品的份额有所不同。样品采集后先用自来水轻洗表面灰尘,再过蒸馏水 2 次,冷冻干燥后用研磨机磨碎备测。

1.3 样品预处理

蔬菜样品预处理方法参考文献[20,28~30]进行优化。准确称取 1.00 g 蔬菜样品置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 酸化乙腈,振荡 5 min 后超声提取 15 min,然后在 10℃ 下离心(12 000 r/min) 15 min。收集上清液,残渣用上述方法反复提取 2 次,合并上清液,于旋转蒸发仪上减压蒸发,然后过 HLB 固相萃取小柱(先后用 6 mL 甲醇、6 mL 水过柱活化)萃取富集。用 6 mL 高纯水清洗小柱,真空干燥 10 min,再用 6 mL 1% 乙酸-乙腈洗脱小柱。洗脱液在 40℃ 水浴下用氮气吹至近干,用乙腈-水($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{高纯水}}=20:80$)定容至 1 mL,溶液过 0.22 μm 膜待测。

1.4 HPLC-MS/MS 分析

1.4.1 色谱条件

高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)分析条件参考文献[19,20,31]进行优化。色谱柱:Ailent Eclipse Plus C18(5 μm , 2.1 mm $\times$ 150 mm);柱温:20℃;柱平衡时间 30 min;流动相:水-乙腈($V_{\text{高纯水}}:V_{\text{乙腈}}=80:20$;含 0.1% 甲酸),流速:0.2 mL/min;

进样量:5 μ L.

1.4.2 质谱条件

离子源:电喷雾离子源;扫描方式:正离子扫描;检测方式:多反应检测(MRM);质谱分辨率:半峰高0.7;雾化气:0.41 MPa;干燥气:0.35 MPa;气帘气:0.14 MPa;离子源电压:5 500 V;去溶剂温度:600℃;碰撞气压水平:HIGH. 其它质谱分析参数见表 1.

表 1 4 种喹诺酮类化合物的色谱-质谱参数
Table 1 HPLC-ESI-MS/MS parameters for four quinolone compounds

化合物	保留时间/min	MS ⁿ	前体离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量(CE)	Declustering potential(DP)	Collision cell exit potential(CXP)	碎片离子(<i>m/z</i>)
NOR	2.91	MS ²	320.2	31	70	9	302.3 233.3
CIP	3.12	MS ²	332.2	27	50	9	288.3 245.3
LOM	3.44	MS ²	352.2	25	60	8	308.3 265.3
ENR	3.89	MS ²	360.3	29	50	10	316.4 245.4

1.4.3 质量控制与质量保证

为控制实验过程中人为污染,保证操作过程准确,每批样品都进行加标回收率测定.每 10 个样品间隔设置样品平行样、样品加标平行样进行质量控制.样品平行样的相对标准偏差均 < 5%.样品中 4 种喹诺酮类化合物的加标回收率在 51% ~ 96% 之间,RSD < 10%.为消除样品基质影响,以样品提取液作为标准溶液的稀释液(计算样品含量时扣除用基质稀释的标样中样品含量),可使标准溶液和样品溶液具有相同的离子化条件.测定各化合物质量浓度为 0.5、1、5、10、50、100 μ g/L 的基质混合标准溶液,并进行线性回归,相关系数为 0.999 8 ~ 1.000 0.4 种喹诺酮类化合物的检测限($S/N > 3$) 在 0.06 ~ 0.09 μ g/L 之间.

右.洛美沙星(LOM)的含量均低于 10 μ g/kg.4 种喹诺酮类化合物的总含量($\sum$ QNs) 在 10.16 ~ 193.25 μ g/kg 之间,多数(75%) 低于 100 μ g/kg,平均值为 74.38 μ g/kg.上述检测结果总体上明显低于笔者前期基于 HPLC 分析技术对广州市超市蔬菜样品的检出结果^[27].这一方面可能与不同来源蔬菜样品中喹诺酮类抗生素的含量不同有关,本研究所检测的蔬菜样品与前期不同.另一方面更可能与 2 种分析技术对蔬菜样品中喹诺酮类抗生素分析结果的准确度存在差异有关.土壤、蔬菜等环境样品基质复杂,且其中抗生素含量通常属于微量甚至痕量级,因而分析技术要求较高.HPLC 分析技术是基于目标化合物的保留时间和出峰面积来进行定性定量的,对于基质复杂样品而言,受到基质干扰较大,直接影响分析结果的准确度.而 HPLC-MS/MS 分析技术是以目标化合物的特征离子对来进行定性定量的(表 1),可以说排除了基质的干扰,因而分析结果更为准确可靠.但 HPLC-MS/MS 的仪器设备费和分析测试费均很昂贵.另外,与土壤中对比显示,蔬菜中 4 种喹诺酮类化合物的含量组成特征与珠三角蔬菜基地土壤中具有相似性^[18,31],即均以诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星为主,而洛美沙星含量较低.

2 结果与讨论

2.1 蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量水平

广州市超市蔬菜(干重)中喹诺酮类抗生素的含量与分布特征见表 2 和图 1.4 种喹诺酮类化合物的检出率均在 93% 以上,其中恩诺沙星(ENR)达 100%.诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星的最高含量(干重)分别为 148.92、108.11 和 85.19 μ g/kg,主要在 10 ~ 50 μ g/kg 之间,平均含量均为 25 μ g/kg 左

表 2 广州市超市蔬菜(干重)中喹诺酮类抗生素的含量特征/ μ g $\cdot$ kg⁻¹
Table 2 Concentrations of quinolones in vegetables(D. W.) from supermarkets of Guangzhou/ μ g $\cdot$ kg⁻¹

化合物	最大值	最小值	平均值	标准偏差	检出率/%
诺氟沙星(NOR)	148.92	ND ¹⁾	23.22	29.92	98
环丙沙星(CIP)	108.11	ND	24.2	22.88	98
洛美沙星(LOM)	6.62	ND	1.44	1.66	93
恩诺沙星(ENR)	85.19	5.05	25.52	19.36	100
总含量($\sum$ QNs)	193.25	10.16	74.38	45.94	100

1) ND 表示低于检测限,按 0 参与统计

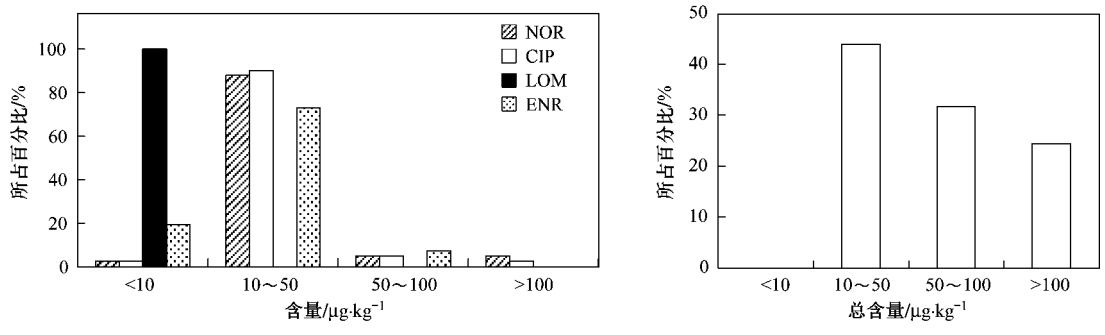


图 1 广州市超市蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量分布特征

Fig. 1 Concentration distribution of quinolones in vegetables from supermarkets in Guangzhou

2.2 不同类型蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量特征

不同类型蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量特征差异较大(表 3、图 2、图 3)。根茎类、叶菜类和瓜果类蔬菜中喹诺酮类抗生素总含量($\sum QNs$)分别为 37.32 ~ 118.86、10.56 ~ 193.25 和 18.18 ~ 172.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最高含量顺序为叶菜类(193.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 瓜果类(172.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 根茎类(118.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。但根茎类蔬菜中 $\sum QNs$ 主要低于 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而叶菜类和瓜果类蔬菜中 $\sum QNs$ 主要在 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上,平均值高低顺序为瓜果类(91.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 叶菜类(82.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 根茎类(52.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。不同类型蔬菜中喹诺酮类化合物的分布特征差异明显,如根茎类以恩诺沙星为主,其含量高低为根茎类(29.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 叶菜类(23.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$) $\approx$ 瓜果类(23.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$),叶菜类以环丙沙星为主,其含量高低为叶菜类(33.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 瓜果类(25.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 根茎类(12.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$),瓜果类以诺氟沙星为主,其含量高低为瓜果类(40.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 叶菜类(23.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 根茎类(9.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。不同类型蔬菜中喹诺酮类化合物分布差异与其亲脂性、离子化率和蛋白结合率有关,亦与蔬菜组织中 pH 值有关^[32]。同一类型不同种类蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量特征也差别较大。如叶菜类蔬菜中上海青 > 生菜 > 空心菜 > 白菜 > 菜心,瓜果类蔬菜中青瓜 > 扁豆 > 茄子 > 凉瓜。这主要与不同蔬菜的生理生化特征及其对抗生素的吸收富集能力不同有关^[33,34],也与其生产环境污染状况和生产条件等因素不同有关^[18,19,31]。

2.3 不同品级蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量特征

喹诺酮类抗生素总含量($\sum QNs$)在普通蔬菜、无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜中分别为

表 3 不同类型蔬菜(干重)中喹诺酮类抗生素

总含量特征/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Total concentrations of quinolones in different kinds of vegetable(D. W.)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

蔬菜类型	最大值	最小值	平均值	标准偏差	变异系数/%
根茎类	118.86	37.32	52.30	42.29	46.32
叶菜类	193.25	10.56	82.09	34.09	65.17
瓜果类	172.44	18.18	91.29	51.98	63.32

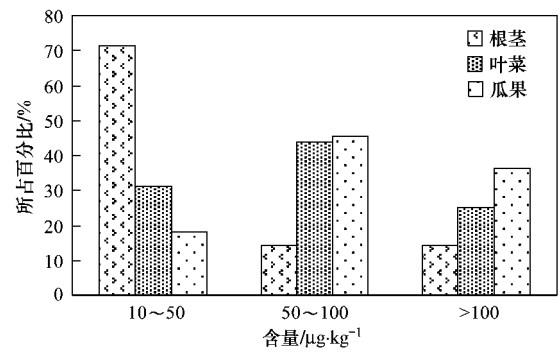


图 2 不同类型蔬菜喹诺酮类抗生素总含量分布特征

Fig. 2 Distribution of $\sum QNs$ in different kinds of vegetable

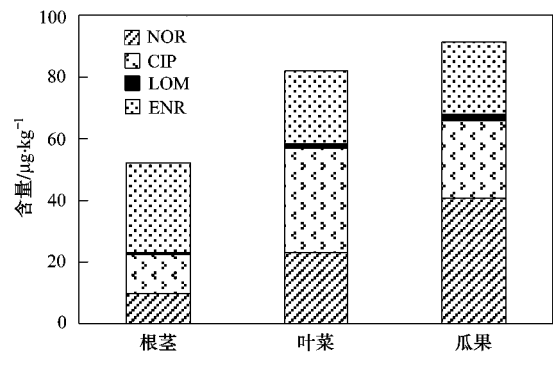


图 3 不同类型蔬菜中喹诺酮类抗生素组成特征

Fig. 3 Constitution of $\sum QNs$ in different kinds of vegetable

24.94 ~ 100.38、22.35 ~ 172.44、36.45 ~ 193.25 和 10.16 ~ 159.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均值分别为 61.23、79.06、104.50 和 63.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 4)。 $\sum$ QNs 最高值和平均值高低顺序均为绿色蔬菜 > 无公害蔬菜 > 有机蔬菜 > 普通蔬菜。普通蔬菜中 $\sum$ QNs 主要在 50 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间 (约占 50%) 和 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下 (约占 40%),绿色蔬菜中 $\sum$ QNs 主要在 50 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间 (约占 40%) 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上 (约占 50%),有机蔬菜中 $\sum$ QNs 主要在 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下 (约占 60%),而无公害蔬菜中 $\sum$ QNs 则较均匀地分布在不同含量范围内 (图 4)。不同品级蔬菜中各喹诺酮类化合物平均含量最高值均为绿色蔬菜。但不同品级蔬菜之间除了诺氟沙星的含量差异较大以外,即绿色蔬菜 (43.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 无公害蔬菜 (27.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 普通蔬菜 (15.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > 有机蔬菜 (13.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$),其余 3 个化合物则差异较小 (图 5)。不同品级蔬菜之间喹诺酮类化合物组成也有一定差异 (图 5),普通蔬菜和有机蔬菜以恩诺沙星和环丙沙星为主,其次为诺氟沙星;无公害蔬菜以诺氟沙星和恩诺沙星为主,其次为环丙沙星;绿色蔬菜以诺氟沙星为主,其次为环丙沙星和恩诺沙星。

表 4 不同品级蔬菜 (干重) 中喹诺酮类抗生素总含量特征 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Total concentrations of quinolones in different levels of vegetable (D. W.) / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

蔬菜品级	范围	平均值	标准偏差	变异系数 / %
普通蔬菜	24.94 ~ 100.38	61.23	28.14	45.96
无公害蔬菜	22.35 ~ 172.44	79.06	47.11	59.59
绿色蔬菜	36.45 ~ 193.25	104.50	51.82	49.59
有机蔬菜	10.16 ~ 159.75	63.24	44.62	70.56

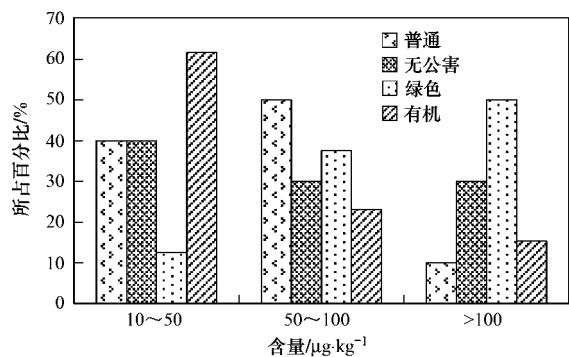


图 4 不同品级蔬菜中喹诺酮类抗生素总含量分布特征

Fig. 4 Distribution of $\sum$ QNs in different levels of vegetable

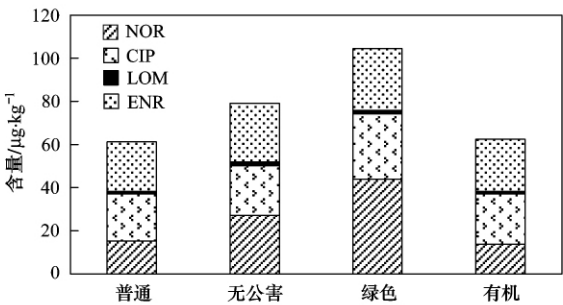


图 5 不同品级蔬菜中喹诺酮类抗生素组成特征

Fig. 5 Constitute of $\sum$ QNs in different levels of vegetable

不同品级蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量差异与其生产环境、生产条件等因素不同有关。无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜均是经过不同机构认证的所谓安全蔬菜,但只控制重金属、残留农药和硝酸盐三类污染物,而对于新型污染物抗生素并未被列为污染控制指标。因此,相对于普通蔬菜,无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜是所谓安全蔬菜仅指重金属、残留农药和硝酸盐而言,并未包括抗生素。不同品级蔬菜在产地环境质量、肥料施用等方面有明显不同要求。未经认证的普通蔬菜在产地环境质量和肥料施用等方面并无限定要求,而从无公害蔬菜到绿色蔬菜再到有机蔬菜,对产地环境质量和肥料施用等方面的限定要求越来越严格,也越来越强调施用有机肥,尤其是对于有机蔬菜甚至不允许施用化肥而只能施用有机肥。而另一方面,规模化养殖场动物粪便普遍作为有机肥施用于蔬菜生产,其中普遍含有各种抗生素^[12~17],可被蔬菜吸收累积^[20~24,27]。有机蔬菜生产中对于有机肥等方面的质量要求比绿色蔬菜更为严格,如动物粪便经堆肥处理后作为有机肥施用可有效降低抗生素污染^[35]。由于更强调有机肥施用,且普遍来源于动物粪便的有机肥富含抗生素,而抗生素并未被列为污染控制指标,因此无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜中抗生素的含量甚至比普通蔬菜还高^[27]。有机肥来源 (抗生素含量)、施用量、施用方式以及气候条件等不同直接影响土壤和蔬菜中抗生素含量高低^[18]。普通蔬菜通常以施用化肥为主,但产地环境质量未受到限定,污水灌溉或含有抗生素的灌溉水会造成土壤和蔬菜抗生素污染^[11,19,27],污染程度主要与灌溉水水质等方面有关。

2.4 广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素健康风险评价

动物性食品中抗生素残留污染及其健康风险问题已受到人们重视^[25]。但抗生素作为新型污染物目前在蔬菜中尚无控制标准。因此,依照我国规定动物

性食品中喹诺酮类抗生素 ENR (以 CIP + ENR 计) 的最高残留限量 (MRL) $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和世界卫生组织规定 ENR (以 CIP + ENR 计) 日允许摄入量 (ADI) $2 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ^[26], 结合我国居民日常膳食习惯, 对广州超市蔬菜食品中喹诺酮类抗生素的健康风险进行初步评价。《中国居民膳食指南》(2007) 建议每人每天食用肉类为 100 g , 蔬菜 500 g (叶菜类、瓜果类和根茎类蔬菜分别占 50%、30% 和 20%)。因此, 人体每天食用肉类而摄入的 CIP + ENR 应低于 $10 \mu\text{g}$ 。根据蔬菜含水率测定结果换算得到新鲜蔬菜中 CIP + ENR 含量, 并计算获得人体每天食用广州市超市蔬菜 (叶菜类、瓜果类和根茎类蔬菜分别占 50%、30% 和 20%) 而摄入 CIP + ENR 的平均值和最高值分别为 $1.8 \mu\text{g}$ 和 $3.7 \mu\text{g}$, 均低于食用肉类而摄入 CIP + ENR 的最高限值 ($10 \mu\text{g}$), 也低于人体 (60 kg 计) 日允许摄入量 ($120 \mu\text{g}$)。总体上看广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素对人体的健康风险较小。但一些极低浓度的污染物在长期暴露和联合作用下对生物产生了严重危害^[36]。因此, 人体长期摄入低浓度抗生素的健康风险, 如耐药性和影响胎儿发育等问题不容忽视。

3 结论

蔬菜样品基质复杂和抗生素含量低微的特点对样品预处理和检测技术提出更高的要求。高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 分析技术提供了广州市超市蔬菜中喹诺酮类抗生素更准确可靠的分析结果, 表明蔬菜中喹诺酮类抗生素普遍被检出, 虽然其含量和健康风险相对较低, 但多种抗生素化合物长期摄入及其协同作用的潜在健康风险值得关注。蔬菜等植物性食品中抗生素污染问题亟待更系统深入的研究。

参考文献:

- [1] Kools S A E, Moltmann J F, Knacker T. Estimating the use of veterinary medicines in the European union [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology 2008, **50**(1): 59-65.
- [2] 侯放亮. 饲料添加剂应用大全 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [3] Halling-Sørensen 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.
- [4] Lishman L, Smyth S A, Sarafin K, *et al.* Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada [J]. Science of the Total Environment 2006, **367**(2-3): 544-558.
- [5] Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland [J]. Water Research 2007, **41**(5): 1001-1012.
- [6] Zorita S, Mårtensson L, Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden [J]. Science of the Total Environment 2009, **407**(8): 2760-2770.
- [7] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA [J]. Science of the Total Environment 2006, **361**(1-3): 196-207.
- [8] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, *et al.* Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(10): 3421-3429.
- [9] Metcalfe C D, Miao X S, Koenig B G, *et al.* Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower great lakes, Canada [J]. Environmental Toxicology and Chemistry 2003, **22**(12): 2881-2889.
- [10] Peng X Z, Wang Z D, Kuang W X, *et al.* A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China [J]. Science of the Total Environment 2006, **371**(1-3): 314-322.
- [11] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2458-2462.
- [12] 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.
- [13] Haller M Y, Muller 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**(1-2): 111-120.
- [14] 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**(3): 1243-251.
- [15] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Scharf S, *et al.* Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria [J]. Environmental Pollution 2007, **148**(2): 570-579.
- [16] Karcó 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.
- [17] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙江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.
- [18] 邵义萍, 李彦文, 莫测辉, 等. 长期施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的含量 [J]. 中国环境科学, 2010, **30**(6): 328-332.

- [19] 李彦文,莫测辉,赵娜,等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究[J]. 环境科学 2009, **30**(6):1762-1766.
- [20] 张艳,李彦文,莫测辉,等. 高效液相色谱-荧光测定蔬菜中喹诺酮类抗生素[J]. 广东农业科学 2009, (6):176-180.
- [21] 包艳萍,李彦文,莫测辉,等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中6种磺胺类抗生素[J]. 环境化学 2010, **29**(3):513-518.
- [22] 姚圆,莫测辉,李彦文,等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中四环素类抗生素[J]. 环境化学 2010, **29**(3):536-541.
- [23] 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, **118**(9):2992-2998.
- [24] Holly D, Kuldip K, Satish G. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2007, **36**(4):1224-1230.
- [25] 侯为道,傅小鲁,杨元,等. 动物性食品中兽药残留水平及膳食安全性评价[J]. 现代预防医学 2004, **31**(1):47-49.
- [26] 农业部畜牧兽医局. 农业部发布动物性食品中兽药最高残留限量[J]. 中国兽药杂志 2003, **37**(2):7-9.
- [27] 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.
- [28] Campagnolo E R, Johnson K R, Karpati A, *et al.* Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations [J]. Science of the Total Environment 2002, **299**(1-3):89-95.
- [29] Schwab B W, Hayes E P, Fiori J M, *et al.* Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology 2005, **42**(3):296-312.
- [30] Ternes T A, Bonerz M, Herrmann N, *et al.* Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances [J]. Chemosphere 2007, **66**(5):894-904.
- [31] 邵义萍,莫测辉,李彦文,等. 固相萃取-高效液相色谱-荧光检测土壤中喹诺酮类抗生素[J]. 分析化学 2009, **12**(37):1733-1737.
- [32] 李俊锁,邱月明,王超. 兽药残留分析[M]. 上海:上海科学技术出版社 2002.
- [33] Boxall A B A, Johnson P, Smith E J, *et al.* Uptake of veterinary medicines from soils into plants [J]. Agricultural and Food Chemistry 2006, **54**(6):2288-2297.
- [34] Kumar K, Gupta S C, Baidoo S K, *et al.* Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure [J]. Journal of Environmental Quality 2005, **34**(6):2082-2085.
- [35] 张树清,张夫道,刘秀梅,等. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J]. 中国农业科学 2006, **39**(2):337-343.
- [36] Withgott J. Ubiquitous herbicide emasculates frogs [J]. Science, 2002, **296**(5567):447-448.