

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

李彦文^{1,2,3}, 张艳^{1,2}, 莫测辉^{1,2*}, 邵义萍^{1,2}, 吴小莲^{1,2}, 王纪阳⁴, 苏青云⁴

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 广东省高校水土环境毒性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632; 3. 暨南大学水生生物学研究所, 广州 510632; 4. 东莞市农产品质量安全监督检测所, 东莞 523086)

摘要:采用高效液相色谱-荧光检测器(HPLC-FD)分析了广州市蔬菜中4种喹诺酮类抗生素的含量,并根据ADI值评估了蔬菜中喹诺酮类抗生素污染对人体的健康风险.结果表明,96%的市售蔬菜样品中不同程度地检出了喹诺酮类抗生素,总含量为 $1.0 \sim 1\,683.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (鲜重),高低顺序为叶菜类蔬菜>瓜果类蔬菜>根茎类蔬菜;4种喹诺酮类抗生素检出率大小顺序为NOR>CIP>LOM>ENR;无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜在内的安全蔬菜样品中除恩诺沙星外,环丙沙星、洛美沙星、诺氟沙星和总含量均显著高于普通蔬菜;食用蔬菜对成人和儿童喹诺酮类抗生素ADI值(以CIP+ENR计)的最高贡献率分别高达41.5%和83%.

关键词:蔬菜;抗生素;喹诺酮类;污染;健康风险评价

中图分类号:X835 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)10-2445-05

Preliminary Study on Occurrence and Health Risk Assessment of Quinolone Antibiotics in Vegetables from Guangzhou, China

LI Yan-wen^{1,2,3}, ZHANG Yan^{1,2}, MO Ce-hui^{1,2}, TAI Yi-ping^{1,2}, WU Xiao-lian^{1,2}, WANG Ji-yang⁴, SU Qing-yun⁴

(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. Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 4. Dongguan Institute of Supervision and Testing for Agricultural Product Quality Safety, Dongguan 523086, China)

Abstract: Quinolone antibiotics (QNs) including norfloxacin (NOR), enrofloxacin (ENR), ciprofloxacin (CIP) and lomefloxacin (LOM) in vegetable samples collected from Guangzhou were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with fluorescent detector (FLD). The detected frequency of QNs was 96% in vegetables. The total concentration of quinolones ($\sum$ QNs) detected in vegetable ranged from $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ to $1\,683.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (F.W.). Leafy vegetable topped the content of quinolones among the three types of vegetables, followed by the melon-fruit vegetable and rhizome vegetable. The detected frequency of the four quinolone antibiotics ranked as NOR > CIP > LOM > ENR. Except ENR, concentrations of CIP, NOR, LOM and $\sum$ QNs in pollution-free vegetable, green vegetable and organic vegetable were higher than those in routine cultivated vegetables. The maximum contribution to ADI value (calculated by the sum of CIP and ENR) is estimated up to 41.5% and 83% for adults and children respectively via consumption of vegetables.

Key words: vegetable; antibiotics; quinolones (QNs); pollution; health risk assessment

喹诺酮类抗生素被广泛应用于人类医疗和动物养殖,特别是作为饲料添加剂以提高饲料利用率和促进动物生长.诺氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星和洛美沙星是喹诺酮类抗生素的典型代表.抗生素使用后除少部分在体内代谢,85%以上以原药和代谢产物的形式随粪尿排出体外,残存于城市污水^[2-4]、污泥^[5]与禽畜废物中^[6],通过施肥、灌溉等途径进入农田环境,造成抗生素污染^[7-9].本研究结果表明珠三角地区蔬菜土壤中抗生素污染值得关注^[10].环境中抗生素污染对植物有毒害作用,并能在植物体内累积^[11-13],通过食物链对人类健康产生危害.近

年来人们越来越关注抗生素污染对环境和人类健康的影响.本研究调查了广州市售蔬菜中4种喹诺酮类抗生素的含量状况,评估食用蔬菜摄入喹诺酮类抗生素对人体的健康风险.

收稿日期:2009-12-03;修订日期:2010-03-22

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);东莞市科技研究计划项目(2007108101110)

作者简介:李彦文(1973~),女,博士研究生,高级工程师,主要研究方向为有机污染生态学, E-mail: edou6033@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tchmo@jnu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 样品采集

在广州市 7 家大型超市采集不同品种、不同品质(根据超市标识)的蔬菜样品 1~2 kg;在 11 个农贸市场随机购买不同品种蔬菜,每种蔬菜在 2~3 个不同摊位上购买 2~3 kg,混合成该品种样品.蔬菜样品按食用部位分为叶菜类(菜心、油麦菜、小白菜、大白菜、西洋菜、上海青、生菜、菠菜、苋菜、茼蒿、雪里红、芥菜、椰菜、香菜)、瓜果类(茄子、豆角、苦瓜、荷兰豆)和根茎类(胡萝卜、白萝卜、土豆);按品质分为普通蔬菜(无品质标识)、无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜.标识为无公害蔬菜、绿色蔬菜、有机蔬菜的蔬菜来源于经过相关认证的蔬菜基地,统称为安全蔬菜.共采集 21 个品种的蔬菜样品 83 个,其中普通蔬菜 57 个、无公害蔬菜 11 个、绿色蔬菜 8 个、有机蔬菜 7 个.同时在广州市某养猪场内采集施用粪肥种植的成熟期蔬菜(大白菜、菜心、芹菜、大蒜等)样品 4~5 kg,分别测定茎叶和根中喹诺酮类抗生素含量.

1.2 仪器与试剂

主要仪器设备:高效液相色谱仪(日本岛津公司)、冷冻干燥机、高速离心机、超声波清洗机、恒温振荡器、氮吹仪等.

4 种喹诺酮类抗生素:诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、洛美沙星(LOM)和恩诺沙星(ENR),均产自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度>98%.乙腈为色谱纯,购自 Sigma 公司;其余试剂均为分析纯;实验用水为高纯水.

1.3 样品预处理与分析

样品处理与分析参考文献[14].蔬菜样品用蒸馏水洗净切碎,测定含水率,冷冻干燥后磨碎备用.准确称取 2 g(干重)蔬菜样品置于 50 mL 离心管中,加入酸化乙腈 10 mL,振荡、超声提取各 10 min,离心(10 000 r/min) 10 min,收集提取液.重复提取 2 次,合并提取液.向提取液中加入 20 mL 正己烷进行液液萃取,重复萃取 2 次,静置分层并收集下层有机相,浓缩至近干.浓缩液用乙腈-0.086 mol/L 磷酸(15:85,体积比)溶液超声溶解,定容至 5 mL,待测.

样品测定采用高效液相色谱(Shimadzu LC20AT, LC solution 工作站)荧光检测器,色谱柱:Waters C18 柱(250 mm×4.6 mm);检测波长: λ_{ex} = 280 nm, λ_{em} = 450 nm,流动相:乙腈-0.086 mol/L 磷酸溶液(15:85,体积比);流速:1.0 mL/min.

1.4 质量控制与质量保证

喹诺酮类抗生素采用外标法定量.蔬菜中 4 种喹诺酮类抗生素的回收率在 64.4%~116.9%,相对标准偏差<4.1%,检测限为 0.5~1.2 $\mu\text{g/kg}$ (文中无特别说明,均换算为鲜重计).

2 结果与讨论

2.1 蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量特征

所采集的 83 个市售蔬菜样品中喹诺酮类抗生素的总含量($\sum \text{QNs}$)为 1.0~1 683.1 $\mu\text{g/kg}$,平均为 146.6 $\mu\text{g/kg}$.其中 $\sum \text{QNs}$ > 1 000 $\mu\text{g/kg}$ 占 3.6%; $\sum \text{QNs}$ 在 100~1 000 $\mu\text{g/kg}$ 占 33.7%; $\sum \text{QNs}$ 在 1.0~100 $\mu\text{g/kg}$ 占 56.6%;6% 样品中未检出喹诺酮类抗生素.

蔬菜样品中 4 种喹诺酮类抗生素的检出率大小顺序为 NOR(75.9%)>CIP(69.9%)>LOM(66.3%)>ENR(25.5%),其中安全蔬菜样品中检出率大小顺序为 LOM(100%)>NOR(88.5%)>CIP(74.9%)>ENR(7.7%).NOR、CIP、LOM 和 ENR 的检出含量分别为:1.6~1 609.7 $\mu\text{g/kg}$ 、1.0~74.8 $\mu\text{g/kg}$ 、1.2~182.5 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.7~24.8 $\mu\text{g/kg}$,其分布特征见图 1,平均检出量大小顺序为: NOR(104.7 $\mu\text{g/kg}$)>LOM(19.8 $\mu\text{g/kg}$)>CIP(10.0 $\mu\text{g/kg}$)>ENR(1.2 $\mu\text{g/kg}$).不同品种蔬菜样品中 4 种喹诺酮类抗生素的含量和检出率差异较大(图 2).在所检测的蔬菜品种中,除茼蒿、芥菜、茄子和雪里红外,其余蔬菜中均以 NOR 为主,从来说在 4 种抗生素中检出率和检出量最高的为 NOR,最低的为 ENR.

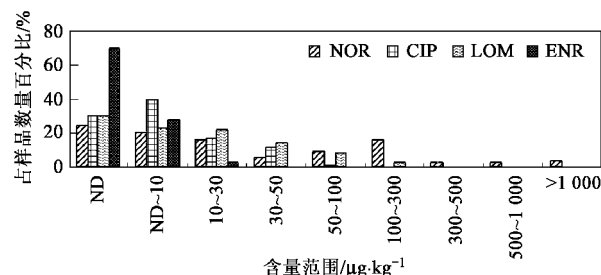


图 1 喹诺酮类抗生素在蔬菜中的含量分布

Fig. 1 Concentration profile of quinolone antibiotics in vegetables

在不同类型蔬菜样品中 $\sum \text{QNs}$ 的含量差异较大(图 3),从 $\sum \text{QNs}$ 含量的高低顺序为叶菜类>瓜果类>根茎类;叶菜中 $\sum \text{QNs}$ 含量的高低

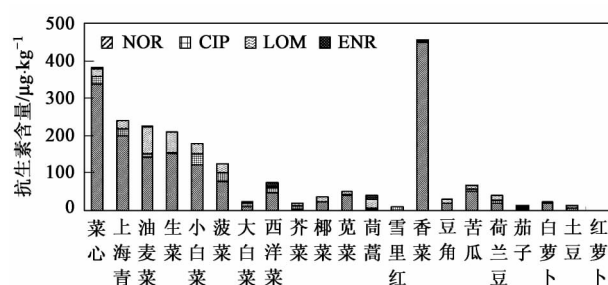


图2 不同品种蔬菜中喹诺酮类抗生素含量

Fig.2 Concentration profile of quinolone antibiotics in different kinds of vegetables

顺序为香菜>菜心>上海青>油麦菜>生菜>小白菜>菠菜>西洋菜>茼蒿>茼蒿>椰菜>大白菜>芥菜>雪里红;瓜果蔬菜中 $\sum$ QNs 含量的高低顺序为苦瓜>荷兰豆>豆角>茄子;根茎类蔬菜中 $\sum$ QNs 含量的高低顺序为白萝卜>土豆>胡萝卜(未检出)。其中香菜、菜心、上海青、油麦菜、生菜、小白菜、菠菜的平均 $\sum$ QNs 含量均超过 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$;除胡萝卜样品中 4 种抗生素均未检出,其余 13 种蔬菜中平均 $\sum$ QNs 在 11.0 ~ 74.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同类型蔬菜的 QNs 的含量与其生长环境中抗生素含量及其对抗生素吸收富集的机理有关,需要通过盆栽试验进行验证。据 Migliore 等^[11]报道,在同样条件下黄瓜、茼蒿、菜豆和白萝卜对恩诺沙星的吸收累积含量分别为 8 079、3 906、1 233 和 7 757 $\mu\text{g}/\text{kg}$,蔬菜中抗生素的含量与土壤、培养基中抗生素的含量成正比。除 ENR 外,安全蔬菜中 NOR、CIP、LOM 和 QNs 含量均高于普通蔬菜(图 4),这可能与安全蔬菜为控制硝酸盐含量,减少化肥使用,施用含有抗生素的畜禽粪便等有机肥较多有关,也可能与安全蔬菜的生产环境有相应的控制要求有关。

2.2 喹诺酮类抗生素在蔬菜中的分布

喹诺酮类抗生素在蔬菜(叶菜)样品的茎叶和根部中均被检出,茎叶中 $\sum$ QNs 含量为 79.4 ~ 129 $\mu\text{g}/\text{kg}$,根部为 36.2 ~ 95.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,不同蔬菜样品中喹诺酮类抗生素的总含量是茎叶>根部;茎叶中 NOR、CIP、LOM 和 ENR 的平均含量分别为 53.4、15.4、17.7 和 13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Migliore 等^[12]在实验室研究了几种大麦对磺胺间二甲氧基嘧啶的吸收累积,发现根部的含量大于茎叶部,其比值为 1.161。

2.3 蔬菜中喹诺酮类抗生素的健康风险评价

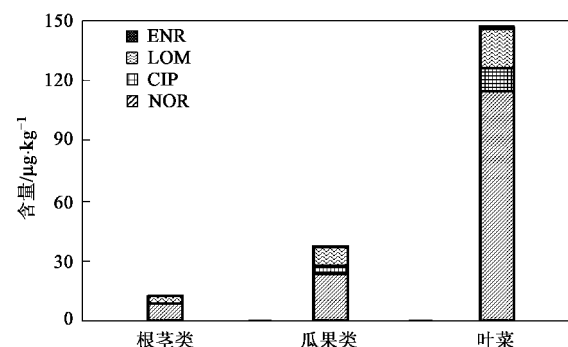


图3 不同类型蔬菜中喹诺酮类抗生素含量

Fig.3 Concentration of QNs in leafy, melon-fruit and rhizome vegetables

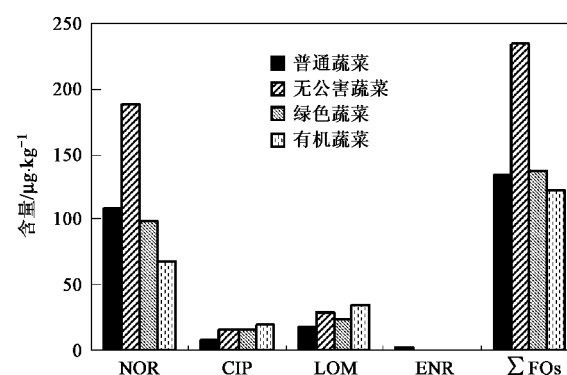


图4 不同品质蔬菜中喹诺酮类抗生素含量

Fig.4 Concentration of QNs in different quality vegetables

目前对于喹诺酮类抗生素已制定 ENR(以 CIP 和 ENR 计)的 ADI 值,即 $\sum (CIP + ENR) < 2 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ^[15],成人(以 60 kg 计)和儿童(以 30 kg 计)的每天允许摄入 $\sum (CIP + ENR)$ 分别为 120 μg 和 60 μg 。图 5 是摄入 500 g 不同品种和不同品质蔬菜对恩诺沙星 ADI(成人)的贡献率。

根据 2007 年发布的《中国居民膳食指南》建议:每人每天蔬菜摄入量为 500 g 蔬菜,其中叶类蔬菜不少于 50%;根据广州市售蔬菜中喹诺酮类抗生素的含量和推荐蔬菜摄入量,计算人体通过食用蔬菜摄入喹诺酮类抗生素的量,结果见表 1。食用不同类型蔬菜的 $(CIP + ENR)$ 摄入对成人和儿童 ADI 值的平均贡献率在 2.8% ~ 5.5% 和 5.6% ~ 11%,最高贡献率为 41.5% 和 83%。

尽管人体食用不同蔬菜所摄入的 $(CIP + ENR)$ 量未超过 ADI 值,但除了蔬菜外,人体每天还食用其他食物,如禽畜肉类、鱼虾类、谷类、水果和饮用水等。由于禽畜、鱼虾养殖中普遍使用抗生素,因此在

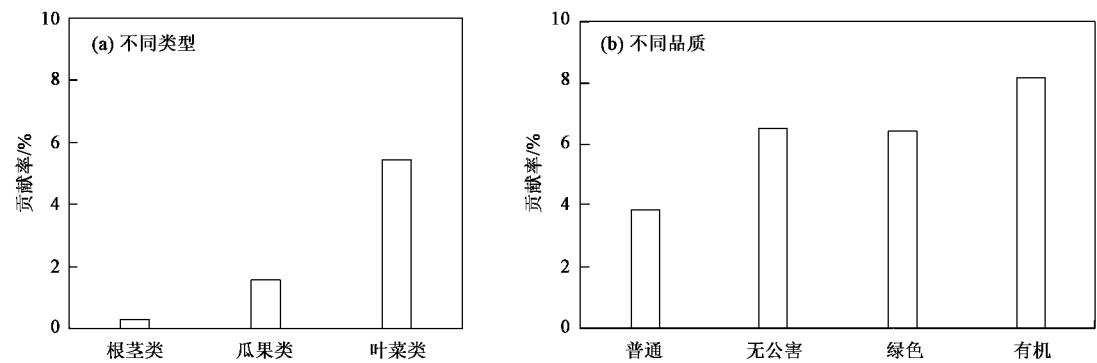


图 5 不同类型和不同品质蔬菜中恩诺沙星对 ADI(成人)的贡献

Fig.5 Contribution rate of 500 g different type and quality vegetable consuming to ADI value (adult)

表 1 食用新鲜蔬菜对喹诺酮类抗生素的摄入量¹⁾/μg·d⁻¹

Table 1 Possible intake of quinolone antibiotics via vegetable consuming/μg·d⁻¹

蔬菜建议食用量	蔬菜配比	∑ FQs		∑ (CIP + ENR)		对成人 ADI 值平均/最高贡献率/%	对儿童 ADI 值平均/最高贡献率/%
		均值	最大	均值	最大		
500 g	叶菜 500 g/d	74.0	945.9	6.6	49.8	5.5/41.5	11/83
	叶菜 250 g/d + 根茎类 250 g/d	40.0	484.6	3.4	26.1	2.8/21.8	5.6/43.6
	叶菜 250 g/d + 瓜果类 250 g/d	46.4	510.3	4.2	28.3	3.5/25.8	7.0/51.6
	叶菜 250 g/d + 瓜果类 125 g/d + 根茎类 125 g/d	43.2	440.0	3.8	27.3	3.2/22.8	6.4/45.6

1) 恩诺沙星 ADI 值为 2 μg/kg/d,以 (CIP + ENR) 计;成人体重以 60 kg 计,儿童体重以 30 kg 计

这些动物性食品中抗生素时有检出^[16-19],水果中也检测到四环素残留^[20],一些饮用水中含有多种抗生素^[21,22]。据报道,浓度仅为美国 EPA 饮用水标准 1/30 的阿特拉津对青蛙长期暴露使其产生了性别变异^[23]。因此,尽管蔬菜中抗生素的浓度较低,但通过食物链摄入而对人体的长期暴露所产生的危害不容忽视,如诱导产生人体耐药性基因,特别是对于孕妇、儿童的健康风险应引起关注。

3 结论

(1) 蔬菜中普遍检出喹诺酮类抗生素, ∑ QNs 含量在 1.0 ~ 1 683.1 μg/kg, 大部分蔬菜样品 ∑ FQ 含量 < 100 μg/kg。4 种喹诺酮类抗生素的检出率为 NOR (75.9%) > CIP (69.9%) > LOM (66.3%) > ENR (25.5%), 平均检出量为: NOR (104.7 μg/kg) > LOM (19.8 μg/kg) > CIP (10.0 μg/kg) > ENR (1.2 μg/kg)。

(2) 不同类型蔬菜中 ∑ QNs 含量为叶菜 > 瓜果类 > 根茎类;无公害蔬菜、绿色蔬菜和有机蔬菜中 ∑ QNs 含量普遍高于普通蔬菜;蔬菜茎叶中 ∑ QNs 含量普遍高于根部。

(3) 通过食用蔬菜摄入 (CIP + ENR) 的量约占成人和儿童 ADI 值的 21.8% ~ 41.5% 和 43.6% ~ 83%。

参考文献:

[1] Christensen F M. Pharmaceuticals in the environment-a human risk? [J]. Regul Toxicol Pharmacol,1998,**28**:212-221.

[2] 谭建华,唐才明,余以义,等. 高效液相色谱法同时分析城市河水中的多种抗生素[J]. 色谱,2007,**25**(4):546-549.

[3] 徐维海,张干,邹世春,等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J]. 环境科学,2007,**28**(8):1779-1783.

[4] 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中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. 环境科学,2006,**27**(12):2458-2462.

[5] Ternes T A, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 392-399.

[6] Christian T, Schneider R J, Färber H A, et al. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters[J]. Acta Hydrochim Hydrobiol,2003,**31**(1): 36-44.

[7] Hamscher G, Pawelzick H T, Sczesny S, et al. Antibiotics in dust originating from a pig-fattening farm: a new source of health hazard for farmers? [J]. Environ Health Perspect, 2003, **111**: 1590-1594.

[8] Göbel A, Thomsen A, Mc Ardell C S, et al. Extraction and

- determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge[J]. J Chromatogr A, 2005, **1085**:179-189.
- [9] Diaz-Cruz M S, Lopez de Alda M J, Barcelo D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. Trac-Trends Anal Chem, 2003, **22**: 340-351.
- [10] 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.
- [11] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. Chemosphere, 2003, **52**:1233-1244.
- [12] Migliore L, Brambilla G, Casoria P, *et al.* Effect of sulphadimethoxine contamination on barley (*Hordeum distichum* L., Poaceae, Liliopsida)[J]. Agric Ecosyst Environ, 1996, **60**: 121-128.
- [13] Boxall A B A, Johnson P, Smith E J, *et al.* Uptake of veterinary medicine from soils into plants[J]. J Agri Food Chem, 2006, **54**: 2288-2297.
- [14] 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.
- [15] 中华人民共和国农业部. 动物性食品中兽药最高残留限量[S]. 北京:2002, 12-24.
- [16] 蒋长征, 戎江瑞, 齐敏, 等. 宁波市鲜活水产品恩诺沙星残留调查分析[J]. 现代预防医学, 2007, **34**(21):4094-4095.
- [17] 蒋长征, 张立军, 戎江瑞, 等. 宁波市鲜活水产品抗生素残留调查研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, **17**(5):902-904.
- [18] 占春瑞, 温志海, 卜延刚, 等. 鸡肉中多种喹诺酮类兽药残留量的高效液相色谱测定研究[J]. 食品科学, 2005, **26**(10): 172-175.
- [19] 赵思俊, 李存, 江海洋, 等. 高效液相色谱检测动物肌肉组织中 7 种喹诺酮类药物的残留[J]. 分析化学, 2007, **35**(6): 786-790.
- [20] Maia P P, Silva E C, Rath S, *et al.* Residue content of oxytetracycline applied on tomatoes grown in open field and greenhouse[J]. Food Control, 2009, **20**:11-16.
- [21] 四千万美国人天天喝“药水”[EB/OL]. <http://news.sina.com.cn/o/2008-03-11/090013554096s.shtml>.
- [22] Yi R H, Wang Q J, Mo C H, *et al.* Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao[J]. Environ Pollut, 2010, **158**(7):2350-2358.
- [23] Withgott J. Ubiquitous herbicide emasculates frogs[J]. Science, 2002, **296**:447-448.