

潘 寻, 苏 都, 苏佰礼, 等. 围场县马铃薯中典型药物污染特征及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 29-36.

PAN Xun, SU Du, SU Bai-li, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of typical pharmaceuticals in potatoes of Weichang County, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(1): 29-36.

围场县马铃薯中典型药物污染特征及健康风险评价

潘 寻¹, 苏 都², 苏佰礼³, 贲伟伟^{2*}

(1.生态环境部环境保护对外合作中心, 北京 100035; 2.中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3.济南市环境监测中心站, 济南 250101)

摘 要:为掌握典型药物在农作物中的污染特征及健康风险,保障农产品质量安全,利用超声萃取-固相萃取-高效液相色谱/串联质谱(LC-MS/MS)技术,对围场县全县马铃薯中5大类(磺胺类、四环素类、氟喹诺酮类、大环内酯类及其他类)25种药物污染水平及富集效果进行了调查,并对健康风险进行了评价。结果表明,有20种目标物被检出,不同目标物检出率差异显著,检出含量范围为0.13~3.67 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,单种污染物最高检出含量为17.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。马铃薯对目标污染物的富集系数范围在0.01~39.6之间,最大富集系数为61.8。畜禽粪便是马铃薯中药物残留的主要来源,尽管整体检出水平和健康风险相对较低,但长期摄入与协同作用引发的潜在健康风险不容忽视。因此,仍需严控污染源头,推进畜禽粪便安全资源化利用,确保农田环境质量及农产品安全品质。

关键词:围场;马铃薯;药物;健康风险评价

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)01-0029-08 doi:10.11654/jaes.2018-0443

Pollution characteristics and health risk assessment of typical pharmaceuticals in potatoes of Weichang County, China

PAN Xun¹, SU Du², SU Bai-li³, BEN Wei-wei^{2*}

(1.Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Beijing 100035, China; 2.Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3.Environmental Monitoring Station of Jinan, Jinan 250101, China)

Abstract: In order to understand the pollution characteristics and health risk of typical pharmaceuticals in crops and guarantee the safety of agricultural products, the concentrations of 25 pharmaceuticals, which belong to the sulfonamide, tetracycline, fluoroquinolone, macrolide, and other categories, in potato samples from Weichang County were investigated using ultrasonic extraction, solid-phase extraction, and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The enrichment coefficient was calculated, and health risk assessment was conducted. The results show that 20 pharmaceuticals were detected, with median concentrations ranging from 0.13 to 3.67 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and the highest concentration of a single pharmaceutical 17.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Median enrichment coefficients of the pharmaceuticals in potato ranged from 0.01 to 39.6, with the highest value 61.8. Livestock manure was the main source of residual pharmaceuticals in potato, and the peculiarity of local traditional farming practices led to the tendency for accumulation of pharmaceuticals. Although the overall concentration level and health risk were relatively low, the potential health risk caused by long-term intake and synergistic effects could not be ignored. Therefore, it is necessary to strictly control the source of pharmaceuticals and promote the safe utilization of livestock manure, thus ensuring the environmental quality of cropland and the safety of agricultural products.

Keywords: Weichang; potato; pharmaceuticals; health risk assessment

收稿日期:2018-04-05 录用日期:2018-05-17

作者简介:潘 寻(1982—),男,山东济南人,高级工程师,从事环境污染与防治研究。E-mail:cleanspan@163.com

*通信作者:贲伟伟 E-mail:wwben@rcees.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(51678559)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51678559)

药物是人类日常生活和生产过程中大量使用并具有潜在生态效应的一类新型化学物质,因具有较强的环境持久性、生物活性、生物累积性和生物难降解性,成为各国学者和公众关注的焦点问题^[1-2]。蔬菜是我国居民的重要食品,也是我国主要出口商品之一。一般来说,蔬菜中的有毒有害物质主要来源于土壤,其污染特征与土地用途、经营模式、管理方式及周围环境密切相关。农田土壤中药物残留主要来源于畜禽粪便等有机肥的施用,畜禽粪便的施用频率及药物残留水平直接影响药物进入农田的总量及其在农田及农产品中的积累。残留药物在一定程度上干扰土壤微生物的群落结构与功能,影响土壤中有机质的腐烂和分解,进而影响土壤肥力^[3];影响蔬菜的正常生理和生长,降低了蔬菜的营养品质,如四环素在一定程度上增加了生菜和小白菜的气孔导度和蒸腾速率,从而抑制蔬菜的生长^[4-5];磺胺嘧啶对小白菜和西红柿具有生态毒性效应^[6]。此外,长期通过食物链摄入暴露于低含量药物的食品对人体健康也存在潜在危害^[7-8]。

围场县位于河北省最北部,东经 $116^{\circ}32' \sim 118^{\circ}14'$,北纬 $41^{\circ}35' \sim 42^{\circ}40'$,是我国重要的马铃薯生产基地,被评为中国马铃薯之乡。2015年,围场县全县马铃薯种植面积3.8万 hm^2 ,总产量16.4万t,总产值7.2亿元^[9]。马铃薯对于围场县具有举足轻重的意义,其质量的优劣直接关系到人们的身体健康、农村经济发展和社会稳定。畜用药物使用缺乏科学指导、畜禽粪便无害化水平低、复种指数高等当地农耕特点都可能导致药物在农田中不断累积,成为制约当地马铃薯产业发展的重要因素,也从源头上为食品安全带来隐患^[10]。当前,国内外食品中药物残留污染相关标准主要针对动物性食品制定,植物性食品中药物的污染水平调查和健康风险评估也多围绕单类抗生素开展^[11-13]。因此,本研究以围场县为对象,调查了全县农田马铃薯中5大类25种药物的污染水平及富集效果,并对健康风险进行了分析评价,为掌握典型药物在农作物中的污染现状,减缓污染风险,保障农产品质量安全,促进当地农业生产可持续发展提供数据支持和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点覆盖围场县全部37个乡镇,以及红松洼、御道口、后沟、机械林场4个省管牧场和林场。每个乡镇选取有代表性农田采样点1个,共采集马铃薯样

本41个,采样点位置详见图1。样本贴好标签,带回实验室,用自来水清洗后再用蒸馏水洗2次。取样品约100g,冷冻干燥后按四分法缩减样品,研磨过100目筛,供分析测试所用。

1.2 仪器与试剂

选择25种目标药物作为检测对象,按照种类性质分为磺胺类(Sulfonamides, SAs)、四环素类(Tetracyclines, TCs)、氟喹诺酮类(Fluoroquinolones, FQs)、大环内酯类(Macrolides, MLs)和其他类(Others),其主要理化性质和分子结构见表1。药物标准品购自美国Sigma-Aldrich公司和德国Dr. Ehrenstorfer公司,纯度均大于98%。甲醇、乙腈和甲酸均为色谱纯,分别购自于比利时Fisher公司和美国Dikma公司。试验所用其他试剂均为分析纯,购自北京化学试剂公司。Agilent 1290高效液相色谱,配自动进样器;Agilent 6420A三重四极杆串联质谱仪,配有电喷雾电离源(ESI)及MassHunter Workstation数据处理系统。其他仪器包括:24孔固相萃取装置(Supelco),12位氮吹仪(DC-12型,上海安谱),离心机(J2-HS, Beckman),冷冻干燥机(FD-1-50,北京博医康),真空泵(DOA-504-PN, Gast),超声波清洗器(KQ5200-DE,上海昆山),固相萃取柱(Oasis HLB, 500 mg·6 mL⁻¹,购自美国Waters公司)。

1.3 样品预处理

准确称取1g(精确至0.001g)经预处理后的马铃薯样品,置于50mL玻璃离心管中,加入萃取液(1:1甲醇和0.2 mol·L⁻¹柠檬酸溶液, pH=4.4)10mL,漩涡混合30s后超声萃取30min(40 KHz, 120 W),离心并收集上清液,重复萃取2次,步骤同上。将3次操作收集的上清液合并,加水稀释至300mL,用GF/F玻璃纤

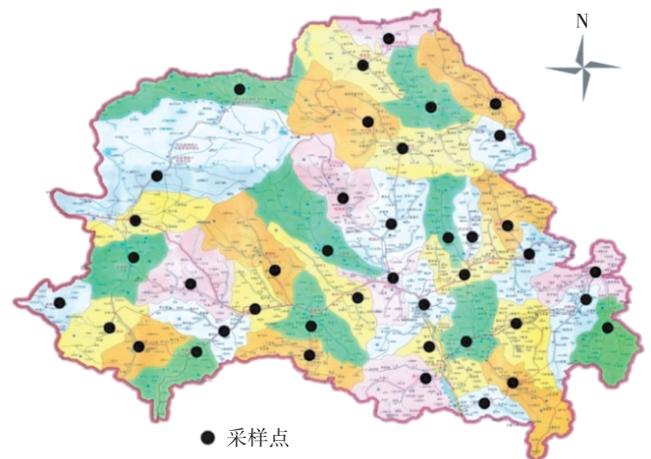


图1 围场县马铃薯采样点位

Figure 1 Sampling sites of potatoes in Weichang County

维滤膜过滤以去除颗粒杂质,随后加入 0.1 g Na_2EDTA 。采用固相萃取法对样品中的目标物进行富集,同时去除样品中的干扰基质。详细步骤如下:(1)先后用 5 mL 的甲醇、5 mL 的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 5 mL 的超纯水活化萃取柱;(2)样品以 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过萃取柱;(3)用 5 mL 的 5% 甲醇水溶液和 5 mL 超纯水对 HLB 小柱进行清洗;(4)真空抽吸至少 60 min,干燥小柱;(5)用 $2\times 5 \text{ mL}$ 的洗脱液淋洗小柱,洗脱液流速控制在 $1\sim 2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,用锥形底玻璃试管接受洗脱液;(6) $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中氮吹近干;(7)用 $400 \mu\text{L}$ 甲醇和 $600 \mu\text{L}$ 超纯水复溶样品;(8)样品经过 $0.2 \mu\text{m}$ PES 针式过滤器过滤后进入 UPLC-MS/MS 分析。

1.4 HPLC-MS/MS 分析

采用 Agilent Zorbax SB-C18 液相色谱柱 ($100 \text{ mm}\times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$);柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$;流速 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $5 \mu\text{L}$ 。流动相组成:A 为 0.2% 的甲酸水溶液,

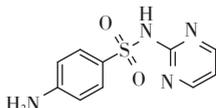
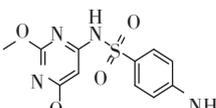
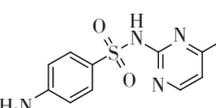
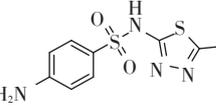
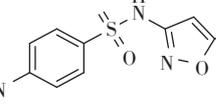
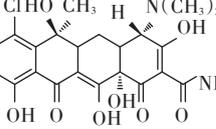
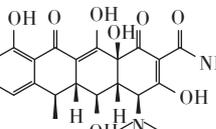
B 为 ACN;采用流动相线性梯度洗脱,洗脱程序为[时间 (min),流动相 B 的比例 (%)]:(0, 5), (2, 5), (5, 13), (8, 15), (13, 20), (18, 30), (25, 60), (27, 100), (30, 100), (30.1, 5), (33, 5)。质谱采用电喷雾正离子模式 (ESI+),在多反应监测模式 (MRM) 对目标物进行精确定性定量检测,毛细管电压 4.0 kV ,脱溶剂气温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,气流量 $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,喷雾气压为 241 kPa 。

1.5 质量控制

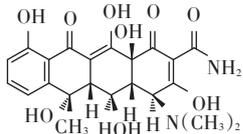
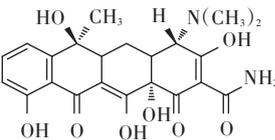
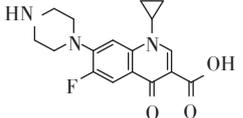
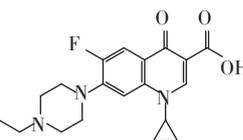
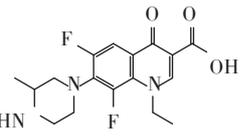
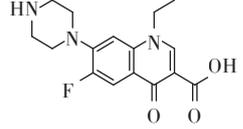
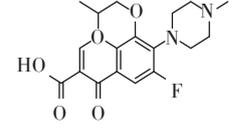
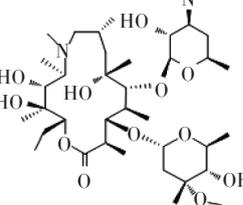
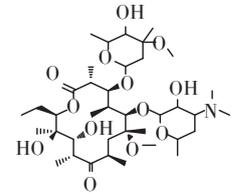
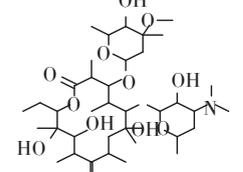
方法的验证主要包括标准曲线线性、方法回收率和方法检出限等,具体数据如表 1 所示。25 种药物的线性范围为 $0.5 \sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,相关系数值 (r^2) 均大于 0.99,除 CIP、LOM、NOR 和 PROP 的回收率稳定在 50.2%、56.1%、55.7% 和 48.4% 外,其他药物的回收率均在 60% ~ 120%,日内和日间标准偏差均小于 15%,说明方法具有较强的稳定性及适用性,可以用来进行

表 1 目标药物主要理化性质及检测方法相关参数

Table 1 Major physicochemical properties and detection parameters of the target pharmaceuticals

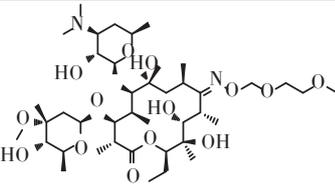
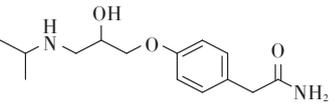
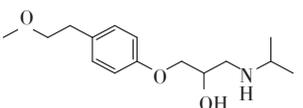
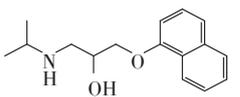
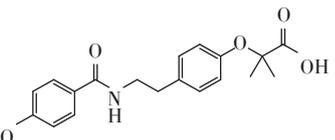
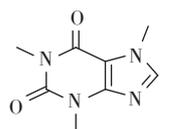
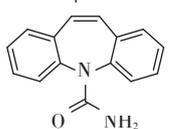
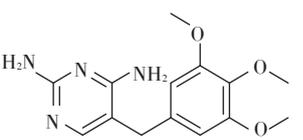
种类	物质	缩写	主要理化性质		结构	检测方法相关参数		
			分子式	分子量		线性相关系数	回收率/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
磺胺类 SAs	磺胺嘧啶 Sulfadiazine	SDZ	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	250.30		0.999	60.2	0.37
	磺胺地索辛 Sulfadimethoxine	SDM	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$	310.33		0.999	76.4	0.17
	磺胺甲基嘧啶 Sulfamerazine	SMR	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	264.30		0.999	88.7	0.42
	磺胺甲二唑 Sulfamethizole	SML	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	270.33		0.999	61.7	0.30
	磺胺甲噁唑 Sulfamethoxazole	SMX	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	253.28		0.999	96.4	0.10
四环素类 TCs	金霉素 Chlortetracycline	CTC	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_8$	478.90		0.998	60.3	1.42
	多西环素 Doxycycline	DOX	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	444.43		0.999	96.6	0.05

续表1 目标药物主要理化性质及检测方法相关参数
Continued table 1 Major physicochemical properties and detection parameters of the target pharmaceuticals

种类	物质	缩写	主要理化性质		结构	检测方法相关参数		
			分子式	分子量		线性相关系数	回收率/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	土霉素 Oxytetracycline	OTC	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$	460.43		0.996	97.3	0.62
	四环素 Tetracycline	TCN	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	444.44		0.997	72.8	0.41
氟喹诺酮类 FQs	环丙沙星 Ciprofloxacin	CIP	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$	331.34		0.998	50.2	0.11
	恩诺沙星 Enrofloxacin	ENR	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_3$	359.4		0.999	64.6	0.14
	洛美沙星 Lomefloxacin	LOM	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	351.35		0.999	56.1	0.13
	诺氟沙星 Norfloxacin	NOR	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$	319.33		0.991	55.7	0.57
	氧氟沙星 Ofloxacin	OLF	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$	362.15		0.995	64.5	0.09
大环内酯类 MLs	阿奇霉素 Azithromycin	AZN	$\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{12}$	748.98		0.999	80.0	0.08
	克拉霉素 Clarithromycin	CLA	$\text{C}_{38}\text{H}_{69}\text{NO}_{13}$	747.95		0.999	81.3	0.08
	红霉素 Erythromycin	ERY	$\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{NO}_{13}$	733.93		0.999	119.9	0.83

续表1 目标药物主要理化性质及检测方法相关参数

Continued table 1 Major physicochemical properties and detection parameters of the target pharmaceuticals

种类	物质	缩写	主要理化性质		结构	检测方法相关参数		
			分子式	分子量		线性 相关系数	回收率/ %	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	罗红霉素 Roxithromycin	ROX	$\text{C}_{41}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_{15}$	837.53		0.999	68.7	0.16
其他类 Others	阿替洛尔 Atenolol	ATE	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	266.34		0.998	91.0	0.41
	美托洛尔 Metoprolol	MET	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	267.36		0.995	81.5	0.30
	普塞洛尔 Propranolol	PROP	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	259.35		0.994	48.4	0.20
	苯扎贝特 Bezafibrate	BF	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClNO}_4$	361.82		0.999	82.2	0.11
	咖啡因 Caffeine	CAF	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	194.19		0.999	70.2	0.41
	卡马西平 Carbamazepine	CBZ	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	236.27		0.996	81.0	0.08
	甲氧苄氨嘧啶 Trimethoprim	TMP	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	290.32		0.993	93.6	0.21

多种目标物的定性和定量分析。目标药物在马铃薯中的检出限为 $0.05 \sim 1.42 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 能够满足痕量污染物的检测要求。为保证测定过程的稳定性, 每隔 25 个样品进行 1 次标准工作液校正。

2 结果与分析

2.1 污染特征

对 25 种药物在马铃薯样品中的检出率、检出范围和检出含量(干质量, 中位值)进行了统计分析, 结果见表 2。25 种目标物中有 20 种被检出。以检出率划分, DOX、OTC、OLF、BF 和 CAF 5 种药物的检出率均超过了 70.0%, 其中 DOX 的检出率高达 95.1%;

SMX、CIP、ENR 和 ATE 的检出率范围在 22.0% ~ 65.9% 之间; 除此之外, 其他 11 种检出药物的检出数均不超过 3 个, 检出率均低于 7.3%。以检出含量划分, 20 种检出药物的检出含量普遍达到 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平。SML、DOX、OTC、NOR、AZN、ERY、ROX 和 ATE 8 种药物的检出含量超过 $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 SML 的检出含量为 $3.67 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在 20 种检出目标物中最高, DOX 的最大检出含量 $17.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 为单种药物最高检出值; 其他 12 种检出药物的检出含量均不超过 $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含量检出范围为 $0.26 \sim 0.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

蔬菜中药物残留含量与不同粪肥类型、灌溉条件、土壤性质和环境条件等因素有关, 与目标物本身

的亲脂性、离子化率和蛋白结合率有关,亦与蔬菜本身组织结构和pH值有关。目前,国内外针对马铃薯中药物残留含量检测的研究较少。吴小莲等^[14]对马铃薯中4种FQs的含量进行了检测,其中CIP、LOM和ENR的检出含量分别为16.5、0.78、5.13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;罗丹等^[15]对马铃薯中8种SAs的含量进行了检测,其中磺胺胍的检出含量为79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;Dolliver等^[16]对马铃薯中的磺胺甲噁唑的含量进行了检测,检出含量低于10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同这些研究相比,围场地区马铃薯中药物残留含量相对较低。但是,值得关注的是,虽然农业部已先后于2005年和2015年禁止CLA、ROX、ATE、LOM、NOR和OLF 6种药物作为兽药在食品动物中的使用^[17-18],但其均在马铃薯中检出,其中OLF的检出率高达87.8%。此外,BF、CAF两种人用药在马铃薯中的检出率均高于73.0%,和围场地区农户收集人粪尿作为农田一大肥源这一传统农耕模式有关。

2.2 富集效果

蔬菜对药物具有一定的吸附累积效应,吸附累积能力以富集系数(蔬菜与土壤中药物含量的比值)来表示。不同蔬菜对不同药物富集能力存在差异,茄子和辣椒从土壤中吸附NOR的富集系数较高,分别为6.81和6.20;菠菜和茼蒿较低,分别为1.47和1.58^[19]。玉米、洋葱和甘蓝只吸收CTC而不吸收泰乐菌素^[20]。此外,药物更容易在直接接触土壤的块茎及块根的外皮中积累,萝卜及马铃薯的外皮中药物的含量最高,并由外到内逐渐降低^[16,21]。小白菜和生菜地下部对TC、OTC和CTC的富集系数均高于地上部分^[4]。

25种药物中有20种在土壤和马铃薯样品中同时检出,对这20种药物在马铃薯中的富集系数进行了统计分析,结果如表2所示(相同采样点位土壤中药物含量见参考文献[10])。3种SAs和4种MLs的富集系数均不超过1,表明这两类药物在马铃薯中的含量均不超过在土壤中的含量。相比之下,马铃薯对其

表2 马铃薯中药物的含量及富集系数

Table 2 Concentrations and enrichment coefficients of target pharmaceuticals in potato samples

目标物	检出含量					富集系数				
	检出数	检出率/%	最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	中位值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	样本数	最大值	最小值	中位值	
SAs	SDZ									
	SDM	1	2.4			0.30	1		0.44	
	SMR									
	SML	1	2.4			3.67	1		1.00	
	SMX	21	51.2	4.46	0.04	0.35	21	0.06	0.03	0.01
TCs	CTC									
	DOX	39	95.1	17.0	0.45	2.69	36	46.1	6.13	23.0
	OTC	30	73.2	7.90	0.64	1.46	30	12.1	1.86	5.96
	TCN	2	4.9	1.30	0.42	0.86	2	0.55	0.50	0.52
FQs	CIP	16	39.0	1.08	0.11	0.37	7	9.49	0.84	8.29
	ENR	9	22.0	4.03	0.14	0.85	9	7.78	1.65	4.59
	LOM	2	4.9	0.16	0.13	0.14	2	0.11	0.08	0.09
	NOR	1	2.4			1.31	1			0.81
	OLF	36	87.8	6.01	0.11	0.27	13	12.3	3.44	6.79
MLs	AZN	1	2.4			1.75	1			0.85
	CLA	3	7.3	1.67	0.09	0.13	3	0.78	0.11	0.12
	ERY	2	4.9	2.34	2.31	2.32	2	0.26	0.07	0.16
	ROX	1	2.4			1.18	1			0.66
Others	ATE	27	65.9	5.23	0.49	2.03	6	61.8	13.6	39.6
	MET									
	PROP									
	BF	30	73.2	3.74	0.12	0.29	30	1.99	1.58	0.48
	CAF	31	75.6	1.94	0.43	0.99	31	1.02	0.81	0.18
	CBZ	3	7.3	1.73	0.08	0.26	3	0.09	0.01	0.03
	TMP	3	7.3	0.31	0.22	0.26	3	0.04	0.03	0.04

他三大类药物的富集系数差异显著。TCs中,DOX、OTC和TCN的富集系数中位值分别为23.0、5.96、0.52;5种FQs中,CIP、OFL、ENR、NOR和LOM的富集系数中位值由高到低依次为8.29、6.79、4.59、0.81、0.09;5种其他类药物中,ATE富集系数最高值为61.8,为单种药物富集系数最高检出值,其富集系数中位值为39.6,也为20种药物中最高;此外,BF、CAF、CBZ和TMP的富集系数中位值均不超过0.48。

2.3 健康风险评价

目前,我国尚未对植物性食品中药物的最高残留限量(Maximum residue limit, MRL)做任何限制。对蔬菜中药物的健康风险评价,主要参考原农业部公告第235号《动物性食品中兽药最高残留限量》以及我国居民植物性食物膳食习惯开展。前者在内容中规定,动物性食品中SAs、TCs、FQs(以CIP+ENR计)、MLs(以ROX计)最严格标准分别为100、100、100、40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;日允许摄入量(Acceptable daily intake, ADI)上限分别为50、30、2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ [22]。2016年全新修订的《中国居民膳食指南》中建议我国成年人每日食用薯类最高为100 g[23]。马铃薯含水率通常在80%左右,人均体重按60 kg计算。

日摄入量=马铃薯中污染物干重含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) \times
0.1 $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}\times 20\%\div 60 \text{ kg}$

如表3所示,41个马铃薯样品中,SAs、TCs、FQs和MLs四大类污染物最大残留值分别为0.91、3.65、1.46、1.38 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远低于相关标准限值;日摄入量最大值分别为0.001 5、0.006 1、0.002 4、0.002 3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,日摄入量对ADI值的最高贡献率为0.003%~0.120%。

从总体上看,围场县马铃薯中各类药物对人体的健康风险较小。但是,除马铃薯外,人体每日还摄入其他食物,如肉类、鱼虾、谷类、水果和饮用水等。由于禽畜、鱼虾养殖中普遍使用药物,因此要评价成人每日摄入药物所带来的健康风险还需要结合其他食

表3 马铃薯中各类药物最大残留量及最大日摄入量(鲜质量)

Table 3 Maximum residual concentrations and maximum daily intake of different pharmaceutical categories in potato samples(fresh weight)

	MRL/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大残留量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	ADI/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	最大日摄入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	最大贡 献率/%
SAs	100	0.91	50	0.001 5	0.003
TCs	100	3.65	30	0.006 1	0.020
FQs	100	1.46	2	0.002 4	0.120
MLs	40	1.38	5	0.002 3	0.046

物摄入量及药物含量进行综合考虑。另外,有研究报道一些含量极低的药物在长期暴露和联合作用下也会对生物产生危害,特别是对孕妇、儿童产生健康风险,应予以关注[8,13]。

3 结论和建议

(1)25种目标药物中有20种被检出,检出含量中位值为0.13~3.67 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,单种污染物最高检出含量为17.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(2)马铃薯对目标污染物的富集系数中位值为0.01~39.6,最大富集系数为61.8。

(3)围场县马铃薯中各类药物对人体的健康风险较小,畜禽粪便是马铃薯中药物残留的主要来源,兽药滥用、粪便自然堆沤等传统农耕模式有造成药物在食物链中持续累积的趋势。

基于上述结论,提出以下建议:一是强化畜禽养殖业药物使用监管;二是推进畜禽粪便安全资源化利用;三是对围场地区农产品中药物残留进行定期监测,并建立完善的风险评价系统;四是关注各种药物的联合毒性效应,为保障农田环境质量和农产品质量安全提供科学依据。

参考文献:

- [1] 张盼伟,周怀东,赵高峰,等.太湖表层沉积物中PPCPs的时空分布特征及潜在风险[J].环境科学,2016,37(9):3348-3355.
ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, et al. Spatial, temporal distribution characteristics and potential risk of PPCPs in surface sediments from Taihu Lake[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9):3348-3355.
- [2] 赵青青,高睿,王铭璐,等.药物和个人护理品去除技术研究进展[J].环境科学与技术,2016,39(1):119-125.
ZHAO Qing-qing, GAO Rui, WANG Ming-lu, et al. Advances in removal of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(1):119-125.
- [3] 邵义萍,莫测辉,吴小莲,等.绿色和有机蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的污染特征[J].农业环境科学学报,2012,31(1):125-130.
TAI Yi-ping, MO Ce-hui, WU Xiao-lian, et al. Occurrence of quinolone antibiotics in the soils from a green and an organic vegetable fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(1):125-130.
- [4] 迟淑琳,王卫中,徐卫红,等.四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征[J].环境科学,2018,39(2):935-943.
CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, et al. Effects of tetracycline antibiotics on growth and characteristics of enrichment and transformation in two vegetables[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2):935-943.
- [5] 王盼亮,张昊,王瑞飞,等.抗生素暴露对小白菜幼苗生长及内

- 生细菌的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1734-1740.
- WANG Pan-liang, ZHANG Hao, WANG Rui-fei, et al. Effects of antibiotic exposure on the growth and endophytic bacterial community of Chinese cabbage seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1734-1740.
- [6] 金彩霞, 司晓薇, 毛 蕾, 等. 铜-磺胺嘧啶复合胁迫对蔬菜种子发芽的急性毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(5): 164-171.
- JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, MAO Lei, et al. Acute toxic effect of Cu-sulfadiazine combined stress on the germination of vegetable seeds[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(5): 164-171.
- [7] 吴小莲, 莫测辉, 严青云, 等. 东莞市蔬菜基地蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5): 910-916.
- WU Xiao-lian, MO Ce-hui, YAN Qing-yun, et al. Content levels and health risk of quinolone antibiotics from vegetables of Dongguan farms [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5): 910-916.
- [8] 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.
- LI Yan-wen, ZHANG Yan, MO Ce-hui, et al. Preliminary study on occurrence and health risk assessment of quinolone antibiotics in vegetables from Guangzhou, China[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10): 2445-2449.
- [9] 王晓明, 贾秀丽, 肖 刚, 等. 围场年鉴[M]. 围场: 围场县地方志编纂委员会, 2016: 134.
- WANG Xiao-ming, JIA Xiu-li, XIAO Gang, et al. Weichang yearbook [M]. Weichang: Local Records Committee of Weichang County, 2016: 134.
- [10] 潘 寻, 苏 都, 宋光明, 等. 围场县农田典型药物和个人护理品污染特征与生态风险预评价[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(5): 184-192.
- PAN Xun, SU Du, SONG Guang-ming, et al. Pollution characteristics and ecological risk pre-assessment of pharmaceuticals and personal care products in cropland of Weichang County[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(5): 184-192.
- [11] 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.
- [12] 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 等. 养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1562-1567.
- JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, et al. Distribution and risk assessment of sulfonamides antibiotics in soil and vegetables from feedlot livestock[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1562-1567.
- [13] 吴小莲, 莫测辉, 李彦文, 等. 蔬菜中喹诺酮类抗生素污染探查与风险评估: 以广州市超市蔬菜为例[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1703-1709.
- WU Xiao-lian, MO Ce-hui, LI Yan-wen, et al. Investigation and health risk assessment of quinolone antibiotics in vegetables: Taking supermarket vegetables of Guangzhou City for an example[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1703-1709.
- [14] 吴小莲, 向 垒, 莫测辉, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱测定蔬菜中喹诺酮类抗生素[J]. 分析化学, 2013, 41(6): 876-881.
- WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, et al. Determination of quinolones in vegetables using ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(6): 876-881.
- [15] 罗 丹, 张玲玲, 闫 正, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中8种磺胺类抗生素[J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 50-54.
- LUO Dan, ZHANG Ling-ling, YAN Zheng, et al. Determination of eight kinds of sulfonamide antibiotics in vegetable by solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2017, 26(5): 50-54.
- [16] Dolliver H, Kumar K, Gupta S, et al. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(4): 1224-1230.
- [17] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第560号[EB/OL]. (2005-11-01) [2018-04-03]. http://www.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/200511/t20051117_496523.htm.
- Ministry of Agriculture of the PRC. Notice No. 560 of Ministry of Agriculture of the PRC[EB/OL]. (2005-11-01) [2018-04-03]. http://www.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/200511/t20051117_496523.htm.
- [18] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第2292号[EB/OL]. (2015-09-07) [2018-04-03]. http://www.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/201509/t20150907_4819267.htm.
- Ministry of Agriculture of the PRC. Notice No. 2292 of Ministry of Agriculture of the PRC[EB/OL]. (2015-09-07) [2018-04-03]. http://www.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/201509/t20150907_4819267.htm.
- [19] 赵慧男. 集约化蔬菜种植区土壤中喹诺酮类抗生素的残留动态及其健康风险[D]. 济南: 山东大学, 2014: 45.
- ZHAO Hui-nan. The dissipation dynamics of the quinolones in soil of the intensive vegetable cultivation area and the risk to human health [D]. Jinan: Shandong University, 2014: 45.
- [20] 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.
- [21] Boxall A B A, Johnson P, Smith E J, et al. Uptake of veterinary medicines from soils into plants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(6): 2288-2297.
- [22] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第235号[EB/OL]. (2002-12-24) [2018-04-03]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/SYJ/201006/t20100606_1535491.htm.
- Ministry of Agriculture of the PRC. Notice No. 235 of Ministry of Agriculture of the PRC.[EB/OL]. (2002-12-24) [2018-04-03]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/SYJ/201006/t20100606_1535491.htm.
- [23] 国家卫生健康委员会. 中国居民膳食指南(2016)[EB/OL]. (2016-5-13) [2018-04-03]. <http://dg.cnsoc.org/article/04/8a2389fd5520b4f30155babcde7726e5.html>.
- National Health Commission of the PRC. The Chinese dietary guidelines (2016)[EB/OL]. (2016-5-13) [2018-04-03]. <http://dg.cnsoc.org/article/04/8a2389fd5520b4f30155babcde7726e5.html>.