

北京市蔬菜中典型抗生素检测与人体健康风险评估

黎苏霈¹ 潘永春² 梁存珍³ 马靖^{1*} 郑钦文^{4*}

1 北京市海淀区锦秋学校 2 绍兴市环科环保科技有限公司 3 北京石油化工学院环境科学与工程系
4 四川省生态环境监测总站
DOI:10.12238/as.v8i10.3358

[摘要] 本研究围绕北京市庞各庄有机蔬菜基地,研究抗生素类污染物在三种常见蔬菜中的检出浓度、富集以及人体健康风险。通过对蔬菜基地进行调研、实地样品采集、实验处理及检测分析,得出以下结论:(1)在韭菜、奶黄瓜、豇豆及其种植土壤中共检测16种抗生素,其中4种在蔬菜和土壤中全部检出,另外12种未检出。检出的抗生素中,阿莫西林在三种蔬菜浓度最高,在韭菜、奶黄瓜和豇豆中的浓度分别为1.64、2.97和3.77 ug/kg。这可能与阿莫西林的水溶性较大有关,导致其更易被作物吸收。三种土壤中,4种抗生素均未超过其生态毒性效应触发值,不会对周围环境构成潜在生态风险;(2)总体而言,三种蔬菜对4种抗生素的富集程度不同,对阿莫西林的富集程度较高,尤其是在奶黄瓜中的富集系数高达25.58,而对罗红霉素的富集程度最低;(3)通过人体健康风险评估模型发现,长期食用该地区的三种蔬菜,对成人和儿童造成的风险均小于0.01,属于可接受范畴。从不同人群看,研究区蔬菜对成人造成的风险要大于儿童。其中,豇豆产生的风险最大;研究区三种蔬菜中抗生素对人体健康造成的风险主要来自阿莫西林,建议后期加强该区蔬菜中阿莫西林的监测。

[关键词] 北京; 有机蔬菜; 土壤; 抗生素; 富集; 健康风险评估
中图分类号: S15 **文献标识码:** A

Detection of Typical Antibiotics in Vegetables in Beijing and Human Health Risk Assessment

Supai Li¹ Yongchun Pan² Cunzhen Liang³ Jing Ma^{1*} Qinwen Zheng^{4*}

1 Jinjiu School, Haidian District, Beijing

2 Shaoxing Huanke Environmental Protection Technology Co., LTD

3 Department of Environmental Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology

4 Sichuan Provincial Ecological Environment Monitoring Station

[Abstract] This study focuses on the organic vegetable base in Pangezhuang, Beijing, to investigate the detection concentration, enrichment and human health risks of antibiotic pollutants in three common vegetables. Through investigation of the vegetable base, on-site sample collection, experimental processing and detection analysis, the following conclusions were drawn: (1) A total of 16 kinds of antibiotics were detected in Chinese chives, milk cucumbers, cowpeas and their planting soil. Among them, 4 kinds were all detected in the vegetables and soil, while the other 12 kinds were not detected. Among the detected antibiotics, amoxicillin had the highest concentration in three vegetables, with concentrations of 1.64, 2.97 and 3.77 ug/kg in Chinese chives, milk cucumbers and cowpeas respectively. This might be related to the high water solubility of amoxicillin, which makes it more easily absorbed by crops. Among the three types of soil, none of the four antibiotics exceeded the trigger values of their ecotoxic effects and would not pose potential ecological risks to the surrounding environment. Overall, the enrichment degrees of the four antibiotics in the three vegetables were different. The enrichment degree of amoxicillin was relatively high, especially in milk cucumbers with an enrichment coefficient as high as 25.58, while the enrichment degree of roxithromycin was the lowest. (3) Through the human health risk assessment model, it was found that the long-term consumption of the three kinds of vegetables in this area poses a risk of less than 0.01 for both adults and

children, which falls within an acceptable range. From the perspective of different groups of people, the risk posed by vegetables in the study area to adults is greater than that to children. Among them, cowpeas pose the greatest risk. The risks to human health posed by antibiotics in the three kinds of vegetables in the study area mainly come from amoxicillin. It is suggested that the monitoring of amoxicillin in the vegetables of this area be strengthened in the future.

[Key words] Beijing Organic vegetables; Soil; Antibiotics; Enrichment Health risk assessment

1 研究背景

随着社会经济的快速发展,人们对有机食品的需求日益增加。目前全球有上百个国家开展有机农业生产,我国自本世纪以来也大力发展有机农业。大多有机农场直接使用未处理的畜禽粪便作为肥料,而畜禽粪便中含有大量抗生素。据统计,2024年,我国抗生素总使用量约为13.8万吨,其中大于50%作为兽药用于动物疾病治疗或饲料添加剂。如果长期施用畜禽粪肥,便会造成抗生素在土壤和作物中的积累,对人体健康产生严重威胁^[1]。因此,开展有机蔬菜中抗生素的检测及人体健康风险评估具有重要意义。

目前,国内外已有大量研究报道了蔬菜及作物中抗生素污染问题。有研究表明,我国北方和东部地区有机蔬菜基地作物中普遍检出磺胺类、四环素、喹诺酮等抗生素,含量可达数个mg/kg水平^[2-4]。Kumar^[5]通过温室大棚种植实验发现,洋葱、白菜和玉米能够吸收土壤中的金霉素,植物组织中金霉素浓度范围为2-17ug/kg,磺胺二甲嘧啶的浓度为1-50ug/kg。Michelin^[6]将玉米种植在磺胺嘧啶浓度为10mg/kg的土壤中,40天后发现玉米根系磺胺嘧啶浓度为26.5mg/kg。还有研究表明^[7],抗生素在菠菜、小麦和胡萝卜三种农作物中的浓度分布不同,其中小麦叶>胡萝卜叶>菠菜叶。可以看出,不同基地和不同类型的蔬菜中抗生素的检出种类和含量差异较大。

北京市大兴区庞各庄生态农业科技园作为北京市有机农业的示范基地,2022年被指定为冬奥会、残奥会农产品保障供应基地。作为北京市重要的有机蔬菜供应地之一,常年施用畜禽养殖粪便作为肥料,抗生素在蔬菜中的积累已成为备受关注的问题。所以,本研究拟以基地中常见的有机蔬菜为对象,研究抗生素类污染物在不同蔬菜中的分布情况,计算富集系数,并评价人体长期食用该类有机蔬菜对健康所造成的风险。该研究对于保障当地居民饮食安全具有重要的现实意义。

2 材料与方法

2.1 样品采集

在北京市大兴区庞各庄镇四季阳坤有机生态园(有机蔬菜基地),按照对角线法对植物样品和土壤样品进行采集。选取三种常见蔬菜:韭菜、奶黄瓜和豇豆作为研究对象,分别采集蔬菜的可食用部位,每个部位的采集量不少于200g鲜重;同时分别采集三种蔬菜种植的根系周围0~20cm的土壤,土壤样品的混合采用四分法,以保证采集土样的均匀性,每个样点的土壤采集量不少于200g湿重。本次植物样品和土壤样品共采集6份。样品采集完毕后,放入样品箱低温保存,运至实验室待处理。

2.2 样品前处理与检测

采集的植物样品先用清水冲洗三遍,再用去离子水冲洗三遍。冲洗后同土壤一起自然风干。风干后植物样品用粉碎机粉碎,土壤样品研磨后过40目筛,然后分别称取土壤样品10g和植物样品5g于容器中,加入替代物,充分混匀放置待索氏提取。使用220mL乙酸乙酯作为提取剂,索氏提取12小时后,将提取液进行旋转蒸发,蒸发至1.5mL后,再用0.22um的有机滤膜过滤,最后用超高效液相色谱-质谱仪(HPLC-MS, AB SCIEX Q-trap 5500, 美国AB SCIEX公司)进行测定。HPLC-MS配有电喷雾离子源;色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18柱(100mm×2.1mm, 1.7 μm; 美国Waters公司);柱温:25℃;进样体积:5ul;流动相:A为0.15%(v/v)甲酸水溶液,B为乙腈。梯度洗脱程序:0~7.0min, 10%B~25%B; 7.0~7.1min, 25%B~65%B; 7.1~12.0min, 65%B~80%B; 12.0~12.1min, 80%B~10%B; 12.1~14.0min, 10%B。质谱检测采用电喷雾离子源,正离子多反应检测(MRM)模式;电压为5.5kV;离子源温度为550℃。本研究检测的16种抗生素指标如表1。

表1 检测的四类16种抗生素

酰胺类	阿莫西林、氯霉素
大环内酯类	罗红霉素、红霉素
磺胺类	磺胺二甲嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺异恶唑、磺胺嘧啶钠、磺胺甲恶唑、酯磺胺甲恶唑
喹诺酮类	双氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、左氧氟沙星

2.3 数据处理

2.3.1 生物富集系数

采用生物富集系数(BCF)代表作物的不同组织对污染物的富集情况,计算公式如下:

生物富集系数(BCF)=作物中抗生素浓度/土壤中抗生素浓度

$$\text{生物富集系数(BCF)} = \frac{\text{作物中抗生素浓度}}{\text{土壤中抗生素浓度}} \quad \text{公式(1)}$$

2.3.2 人体健康风险评估模型

根据组分性质,这16种抗生素具有非致癌性,能够对人体产生非致癌性风险,所以进行非致癌性风险评估。非致癌性风险评估公式如下:

$$\text{ADD} = (\text{C} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{AT}) \quad \text{公式(2)}$$

$$\text{HQ} = \text{ADD} / \text{RfD} \quad \text{公式(3)}$$

$$\text{HI} = \sum \text{HQ} \quad \text{公式(4)}$$

式中:HQ为单个污染物的风险值;HI为所有污染物的总风

险值; ADD为污染物日均暴露剂量, mg/(kg·d); 其余参数定义和参考值见表2, 参数取值参考美国环保局 (USEPA)、美国Ecotox数据库以及世界卫生组织 (WHO) 食品添加剂联合专家委员会 (JECFA)。

表2 风险暴露参数表

暴露参数	单位	成人	儿童
蔬菜日均食物摄入量(IR)	Kg/d	0.345	0.231
体重 (BW)	Kg	60	15
暴露频率(EF)	d/a	350	350
暴露年限(ED)	a	30	6
平均作用时间(AT)	d	70×365	70×365
蔬菜中抗生素浓度(C)	mg/kg	实测浓度	实测浓度
参考剂量(RfD)	mg/(kg·d)	阿莫西林:0.005; 罗红霉素、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲恶唑:0.05	

USEPA提出对于非致癌性风险, 若HQ或HI<0.01, 风险可忽略; 0.01≤HQ或HI<0.05, 存在相当大风险; HQ或HI≥0.05, 存在严重风险。

3 研究结果与分析

3.1 抗生素在蔬菜和土壤中的检出情况

总体来看, 16种抗生素中有4种在三种蔬菜和土壤中均有检出, 这4种分别是阿莫西林、罗红霉素、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲恶唑, 其他12种均未检出。检出的4种抗生素在三种蔬菜中的浓度分布情况见图1。可以看出, 4种抗生素在韭菜和奶黄瓜中的检出浓度均为: 阿莫西林>磺胺甲恶唑>磺胺二甲嘧啶>罗红霉素, 在豇豆中的检出浓度为: 阿莫西林>磺胺二甲嘧啶>磺胺甲恶唑>罗红霉素。由此可以看出, 三种蔬菜中阿莫西林检出浓度最高, 在韭菜、奶黄瓜和豇豆中的浓度分别为1.64ug/kg、2.97ug/kg和3.77ug/kg, 而罗红霉素在三种蔬菜中的浓度最低, 这可能与物质溶解度有关, 相比于罗红霉素(溶解度<0.01mg/mL)和磺胺类(溶解度约<0.3mg/mL)两种物质, 阿莫西林的水溶性相对较强, 其在水中溶解度可达4mg/mL, 能充分溶解在土壤孔隙水中, 与植物根系接触更充分, 易进入植物体内。而罗红霉素(溶解度<0.01mg/mL)几乎不溶于水, 更多以固态或吸附态存在于土壤中, 难以被植物吸收; 磺胺二甲嘧啶、磺胺甲恶唑水溶性中等(溶解度约<0.3mg/mL), 但远低于阿莫西林, 土壤溶液中的游离态浓度较低, 植物吸收量有限。

韭菜、奶黄瓜、豇豆三种蔬菜种植土壤中4种抗生素的检出浓度如表3所示。可以看出, 相比于蔬菜, 各类抗生素在三种土壤中的检出浓度均较低, 如阿莫西林在韭菜土中浓度最高, 也仅为0.37ug/kg。同样, 罗红霉素、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲恶唑在三种土壤检出浓度也均较低, 可以看出三种土壤中抗生素整体

处于低浓度水平。关于抗生素的限值, 我国还未制定相关标准, 参考国际兽医协调委员会 (VICH) 确定的抗生素生态毒性效应触发值(100μg/kg), 发现三种土壤样品中抗生素浓度均未超过该值, 说明这三种土壤不会对周围环境构成潜在生态风险。

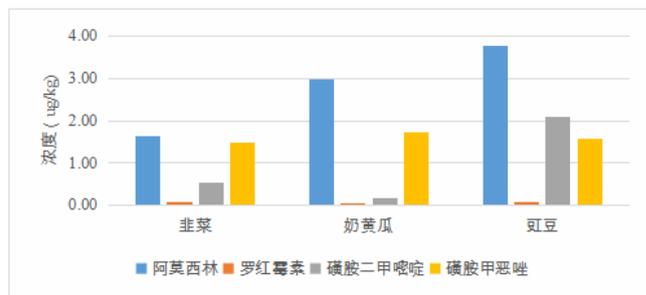


图1 抗生素在不同蔬菜中的检出浓度

表3 三种蔬菜的种植土壤中抗生素检出浓度与其限值

单位: ug/kg

	检出浓度			生态毒性效应触发值
	韭菜土	奶黄瓜土	豇豆土	
阿莫西林	0.37	0.12	0.21	100
罗红霉素	0.039	0.039	0.039	
磺胺二甲嘧啶	0.1	0.35	0.17	
磺胺甲恶唑	0.26	0.2	0.17	

3.2 蔬菜对抗生素的富集程度

图2呈现了4种抗生素在韭菜、奶黄瓜、豇豆可食用部位的富集情况。可以看出, 不同抗生素在蔬菜可食部位的富集规律具有特异性。阿莫西林在奶黄瓜和豇豆中的富集系数最大, 分别为25.58和18.23。在韭菜中的富集系数虽然略低于磺胺类的两种抗生素, 但是与它们相差不大。总体来看, 阿莫西林较易在三种蔬菜中富集, 而罗红霉素在三种蔬菜中的富集系数普遍较低。阿莫西林在三种蔬菜中较易富集, 这可能与阿莫西林的水溶性较高有关。研究表明, 一些亲水性的抗生素可以通过水通道蛋白进入细胞, 在植物中累积。

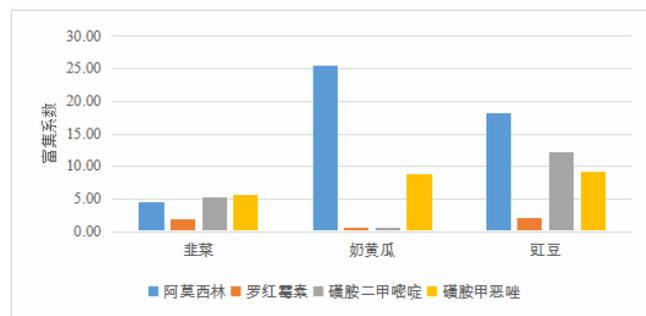


图2 抗生素在三种蔬菜可食用部位的富集系数

抗生素在蔬菜中的富集受多种因素影响, 土壤质地、pH值、

有机质含量、灌溉水以及种植密度、施肥方式等都会影响蔬菜对抗生素的富集^[6]。例如,当土壤有机质含量较高时,抗生素会与土壤中的有机质结合,降低其有效性,从而减少蔬菜对其的吸收富集。

3.3 人体健康风险评价

对于蔬菜,我们主要以口食为主,所以本次研究,我只对人体通过口食蔬菜产生的风险进行评价。从总风险(HI总)来看,三种蔬菜对成人和儿童造成的总风险均小于0.01,属于可接受的风险范畴,说明成人和儿童长期食用该区这三种蔬菜,对人体产生的风险可接受。同时可以看出,抗生素对成人产生的风险大于儿童,这与成人的蔬菜食用量以及暴露年限有关。

从蔬菜种类看,三种蔬菜对成人产生的风险均是:豇豆>奶黄瓜>韭菜,对于儿童而言,也是同样的规律,说明这三种蔬菜,豇豆对人体产生的风险最大。从单个抗生素来看,阿莫西林对成人和儿童造成的风险分别在10⁻³和10⁻⁴数量级,明显高于其他三种抗生素,说明总风险主要来自于阿莫西林,其中豇豆中的阿莫西林对成人和儿童造成的风险最大,这与其本身浓度较高有关,后期应该加强该地区蔬菜中阿莫西林的监测。

表4 抗生素通过口食暴露途径对人体产生的风险值

		HQ _{阿莫西林}	HQ _{四环素}	HQ _{链霉素}	HQ _{磺胺甲噁唑}	HI _总
成人	韭菜	7.75E-04	3.38E-06	2.54E-05	6.96E-05	0.00087
	奶黄瓜	1.40E-03	9.79E-07	8.12E-06	8.18E-05	0.00149
	豇豆	1.78E-03	3.76E-06	9.92E-05	7.50E-05	0.00196
儿童	韭菜	4.15E-04	1.81E-06	1.36E-05	3.73E-05	0.00047
	奶黄瓜	7.52E-04	5.24E-07	4.35E-06	4.38E-05	0.0008
	豇豆	9.55E-04	2.01E-06	5.31E-05	4.02E-05	0.00105

4 结论

本研究探讨了北京市庞各庄镇有机蔬菜基地抗生素在三种蔬菜和其种植土壤中的检出情况,以及蔬菜对抗生素的富集程度,并评价了人体健康风险,得到以下结论:(1)16种抗生素中有4种在三种蔬菜和种植土壤中均有检出,其中阿莫西林在三种蔬

菜中的检出浓度最高,罗红霉素检出浓度最低;三种种植蔬菜的土壤,这4种抗生素均未超过生态毒性效应触发值,不会对周围环境构成潜在生态风险。(2)相对而言,三种蔬菜对阿莫西林的富集程度最高,对罗红霉素的富集程度最低。(3)长期食用该地区的这三种蔬菜,对成人和儿童造成的风险可接受,但是成人比儿童更易遭受风险;豇豆相对其他两种蔬菜而言,对人体健康产生风险较大;不管是成人还是儿童,风险主要来自阿莫西林,后期应加强该研究区阿莫西林的监测。

[参考文献]

- [1]程兆康,杨金山,吕敏,等.我国畜禽养殖业抗生素的使用特征及其环境与健康风险[J].农业资源与环境学报,2022,39(6):1253-1262.
- [2]尹春艳,骆永明,滕应,等.典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J].环境科学,2012,33(8):2810-2816.
- [3]苏丹丹,刘惠玲,王梦梦.施用粪肥蔬菜基地抗生素残留的研究进展[J].环境保护科学,2015,41(1):117-120.
- [4]李娟,魏源送,陈倩.北京地区畜禽养殖场周边蔬菜地生食蔬菜抗生素耐药基因(ARGs)的赋存特性[J].环境化学,2018,37(4):625-635.
- [5]K. Kumar, S.C.Gupta, S.K.Baidoo,Y.Chander, C.J.Rosen. Antibiotic Uptake by Plants from Soil Fertilized with Animal Manure[J].J Environ Qual.2005,34(6):2082-2085.
- [6]Michellini,E.,et al.Uptake and accumulation of sulfonamide antibiotics in maize(Zea mays L.)under controlled soil conditions[J].Environmental Pollution,2016,219:43-50.
- [7]邹慧云,赵凌,李玉波,等.集约化蔬菜种植区蔬菜中喹诺酮类抗生素残留及其健康风险[J].山东农业科学,2018,50(7):32-37.
- [8]刘欣雨,张建强,黄雯,等.中国土壤中抗生素赋存特征与影响因素研究进展[J].土壤,2021,53(4):672-681.

*通讯作者:

马靖(1987--),女,汉族,山东省潍坊市人,北京市海淀区锦秋学校,工学硕士,科学教师,研究方向为中学科技教学。

郑钦文(1987--),女,汉族,四川南充人,本科,工程师,研究方向:多介质重金属研究。