

克氏原螯虾中药物与个人护理品污染的筛查研究

邓子逸¹, 胡培豪¹, 刘品品¹, 刘 言¹, 王 桥¹, 吴永宁^{1,2}, 宫智勇^{1*}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430024; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘 要: 目的 对我国主要小龙虾产区不同养殖方式(池塘精养、虾蟹混养、稻田套养及藕虾套养)及小龙虾不同部位(肌肉、内脏、头壳及背壳)中药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)的暴露种类进行筛查, 并对其蓄积规律进行研究。**方法** 利用轨道阱高分辨质谱法通过非靶向筛查技术对长江中下游小龙虾样品中 PPCPs 的种类进行筛查和鉴定。**结果** 本次收集的样品中共检测筛选出了 30 种化合物, 其中麻醉药类物质 7 种、镇痛药类 7 种、消炎类药物 8 种, 其余为非常规药品或环境危害物(肠道用药、清洁剂等), 共 8 种。不同养殖模式的小龙虾体内筛选出的 PPCPs 种类数量排名为: 池塘精养=虾蟹混养>稻田套养>藕虾套养; 小龙虾各部位的 PPCPs 种类数量排名为: 肌肉>背壳>内脏>头壳, 可食用部位(虾肉、虾黄)多于外壳部位。**结论** 不同养殖模式的小龙虾样品中 PPCPs 的筛选结果在数量上存在一定的差异, 但组成规律上较为相似, 具体为: 都以消炎药为主, 其次为麻醉药和镇痛剂, 最值得关注的物质为氯甲西泮。

关键词: 小龙虾; 药物与个人护理品; 污染物; 非靶向筛查; 高分辨质谱法

Screening study on the contamination of pharmaceuticals and personal care products in *Procambarus clarkii*

DENG Zi-Yi¹, HU Pei-Hao¹, LIU Pin-Pin¹, LIU Yan¹, WANG Qiao¹,
WU Yong-Ning^{1,2}, GONG Zhi-Yong^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430024, China;
2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

ABSTRACT: Objective To screen the exposure types of pharmaceuticals and personal care products (PPCPS) in different cultivation methods (intensive cultivation in ponds, mixed cultivation of shrimp and crab, interplanting in rice fields and interplanting with lotus root and shrimp) and different parts of *Procambarus clarkii* (muscles, viscera, head shell and back shell) in China's main *Procambarus clarkii* producing areas, and study their accumulation rules. **Methods** The species of PPCPs in *Procambarus clarkii* samples from the middle and lower reaches of the Yangtze River were screened and identified by non-targeted screening technology using orbital trap high-resolution mass spectrometry. **Results** A total of 30 kinds of compounds were detected and screened out in the collected samples, including 7 kinds of anesthetics, 7 kinds of analgesics, and 8 kinds of anti-inflammatory drugs, and the rest were 8 kinds of unconventional drugs or environmental hazards (intestinal drugs, detergents, etc.). The number and species of PPCPs screened out from *Procambarus clarkii* of different culture modes were ranked as: Shrimp cultured in pond=shrimp

基金项目: 国家重点研发计划食品安全关键技术研发项目(2019YFC1606000)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Plan of Food Safety Key Technology Research and Development Projects (2019YFC1606000)

*通信作者: 宫智勇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全风险评估、预防及控制。E-mail: gongwhqg@163.com

*Corresponding author: GONG Zhi-Yong, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Xuefunan Road 68, Wuhan 430024, China. E-mail: gongwhqg@163.com

and crab mixed culture>shrimp cultured in rice field>shrimp intercropping with lotus root; the species and quantity of PPCPs in each part of *Procambarus clarkii* were ranked as muscle>dorsal shell>viscera>head shell, and the edible parts (shrimp meat and shrimp yellow) were more than the shell part. **Conclusion** There are some differences in the screening results of PPCPs in *Procambarus clarkii* samples of different cultivation modes in quantity, but the composition rules are similar, specifically: All of them are mainly anti-inflammatory drugs, followed by anesthetics and analgesics, and the most noteworthy substance is clonazepam.

KEY WORDS: *Procambarus clarkii*; pharmaceuticals and personal care products; pollutants; untargeted screening; high resolution mass spectrometry

0 引言

小龙虾学名为克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*), 原产于北美洲, 在 20 世纪 30 年代引入我国, 经多年发展, 已成为我国水产养殖行业中一个重要的组成成分^[1]。据《中国小龙虾产业发展报告》报道, 2020 年我国小龙虾养殖行业总产值高达 3448.46 亿元, 位列我国淡水养殖品种第 6 位^[2]。值得注意的是, 小龙虾养殖模式多样(如稻田养虾、池塘养虾等), 养殖方法复杂(如单独养或与其他水产混养等), 因此在养殖期间会受到种类繁多的各类投入品(如常用的水体消毒剂等)及环境污染物(如重金属、农药残留等)的影响, 来源于环境中的各类化学品迁移(如空气、水或土壤中的麻醉药等)和小龙虾对污染物的富集都为食品安全造成了隐患。其中, 药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)因具有较强的生物活性^[3], 普遍存在于环境水中^[4], 近年来在多种水产品中均有检出^[5], 因而受到了广泛关注。

PPCPs 是一类新兴有机污染物的统称, 提出于 1999 年^[6], 其中包括了许多复杂的组成成分, 例如多种消炎药^[7]、麻醉药^[8]、化学消费品^[9](化妆品、染发剂等)及多种工业添加剂^[10]。随着经济的发展, 各行业及人群对于 PPCPs 的需求量与使用量均不断上升, 使用范围日益扩大, 因此造成了一定的环境污染问题^[11]。高月等^[12]在研究不同时期的汉江水相及沉积物中的 PPCPs 时发现, 在枯水期的汉江水相中检出了 2014 年间处于峰值水平的酮基布洛芬和扑热息痛, 质量浓度分别为 59.25 和 26.87 ng/L; 秀措等^[13]的研究结果显示, 潮汕地区河流 PPCPs 的分布特征检出结果为: 共有 16 种 PPCPs 被检出, 平均质量浓度为 2.63~237 ng/L, 其中最为突出的两种物质为咖啡因和磺胺甲噁唑, 质量浓度水平分别达到了 187 和 143 ng/L。王丹等^[14]通过整理相关文献并归纳后指出, 我国河流、湖泊等环境中已有约 90 种非抗生素类 PPCPs 被调查研究, 其中最受关注、报道次数最多的 PPCPs 是一种叫作萘普生的消炎止痛药物。目前我国各生态环境中 PPCPs 的主要来源有污水处理厂、牲畜养殖场、水产养殖业、制药企业或未经处理废水等^[15]。

针对于各类水产品中的 PPCPs 残留研究主要集中在北美和欧洲发达国家^[16], 但中国也有一定的报道^[17]。林钦等^[18]通过整理相关文献, 进行一定的归纳后称, 我国一些水域中的野生鱼体内广泛发现了 PPCPs 污染物; XIAN 等^[19]在厦门某湖泊中收集到的菲律宾蛤仔样品中检出了多种激素类药物, 其中包括有雌二醇、雌酮等, 残留水平达 3.14~3.62 $\mu\text{g/kg}$ 。尽管 PPCPs 类污染物在环境中及水产品中存在的浓度均很低, 多为 ng/L 到 $\mu\text{g/L}$ 级^[20], 但随着时间推移, 各类药物或护理品已成为人们日常生活中不可或缺的部分, 这就会造成这些污染物在水、土壤等生态环境中持续地增加并不断累积, 形成“伪持久性”^[21], 并可能会途经食物链在动物乃至人体内蓄积, 从而造成健康风险^[22]。有报道显示, 长期暴露于低浓度 PPCPs 污染的环境下, 可能会导致人受到多种毒害效应, 例如预期寿命缩短^[23]、内分泌受到干扰^[24], 甚至造成遗传毒性等^[25]。

目前针对于食品中 PPCPs 的分析方法往往针对于某种特定化合物, 但 PPCPs 的组成极为复杂, 因此常规的检测方法效率往往难以达到实际需求^[26]。因此近年来, 研究者逐渐提出并开发了非靶向筛查方法, 这是一种主要用于分析与鉴定样品中潜在污染物的有效方法, 目前广泛应用于代谢组学、食品安全、环境检测等领域^[27]。这一方法的基本原理为: 依靠高分辨质谱法结合普适性较强的样品前处理方法, 通过使用非依赖性质谱数据采集方式并配合高通量数据处理技术得到信息丰富的质谱数据, 对于这些数据进行合理地数据预处理和分析后, 锁定风险峰值, 最终能够快速锁定潜在的化合物^[28]。

在进行数据处理时, 一般需要利用相关数据处理软件对数据进行特征的提取和预处理, 将样品与对照组进行差异分析, 通过多种数据处理方法, 如主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)等统计学方法, 有效地消除许多背景干扰和无关信息, 从而成功筛选出潜在的危害物^[29]。目前已有部分研究者成功地开发出非靶向筛查方法并应用于实际研究中, HUG 等^[30]通过使用非靶向筛查方法, 在环境废水样品中准确定位了 6 种疑似目标物, 同时发现了 5 种非目标化合

物, 此外还有 2 种未曾报道的环境污染物被检出。此外 KNOLHOFF 等^[31]则是将这一技术成功地应用于食品安全分析领域, 开发了一种有效检测和识别出食品基质中存在的有机污染物的方法。

综上, 作为我国水产养殖行业的重要组成部分, 小龙虾中 PPCPs 污染物的种类还不是十分清楚, 因此建立小龙虾中 PPCPs 的筛查方法, 研究其在小龙虾体内富集部位及规律, 以及对其进行定性鉴定显得尤为重要。本研究以我国小龙虾的主要养殖和消费地区为取样范围, 通过对各类样品进行采样并分析, 了解不同养殖方式的小龙虾中 PPCPs 的暴露种类及蓄积规律, 以期对 PPCPs 的监管提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UHPLC-QE-HRMS 超高效液相色谱串联轨道阱四极杆质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); TGL-16M 低温高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); MTN-5800 氮吹浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); ME204 万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); FD-1 plus 真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司); 固相萃取柱(3 cc, 60 mg, 美国 Agilent 公司); 0.22 μm 有机滤膜、CNW poly-sery PWAX 弱阴离子交换 SPE 小柱(上海安谱实验科技有限公司); Acquity UPLC HSS T3 C₁₈ 色谱柱[(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 沃特世科技(上海)有限公司]。

乙腈(色谱级)、甲醇、正己烷、异丙醇、氢氧化钠[美国化学学会(american chemical society, ACS)级][默克(中国)有限公司]; 甲酸铵[色谱级, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; 甲酸(质谱级)、氨水(色谱级)(上海安谱实验科技有限公司)。

1.2 样品采集及前处理

1.2.1 样品采集

根据 2020 年《中国小龙虾产业发展报告》^[2], 在小龙虾养殖行业年产量排名靠前的 4 省中共选取了 9 个地区作为取样点, 其中涵盖了稻田套养模式、池塘精养模式、虾蟹混养模式和藕虾套养模式 4 大类养殖方式。

具体的样品信息见表 1。

表 1 样品采集品种数量表			
Table 1 List of quantity of sample collection varieties			
省份	县市	养殖方式	采样点数
湖北省	荆州市监利县	虾蟹混养	6
湖北省	荆州市洪湖市	稻田套养	6
湖北省	荆州市石首市	稻田套养	6
湖北省	潜江市	稻田套养	4
		池塘精养	2
湖北省	荆门市沙洋县	稻田套养	4
		池塘精养	2

表 1(续)

省份	县市	养殖方式	采样点数
江苏省	盐城市建湖县	稻田套养	4
		藕虾套养	1
江苏省	淮安市盱眙县	稻田套养	1
安徽省	六安市霍邱县	稻田套养	3
		藕虾套养	3
湖南省	岳阳市华容县	稻田套养	6
共计			48

注: 每个取样点取样量均大于 10 只, 符合 SC/T 3016—2004《水产品抽样方法》的要求, 实际使用时随机选取 3 只作为平行样, 将所有采样点的样品混合作为最小质量控制(quality control, QC)样品。

1.2.2 样品前处理及制备

将新鲜小龙虾解剖, 分为虾肉、内脏(包括虾黄、胃、脑、虾线等)、头部虾壳(包括触须、眼、口、壳等)和背部虾壳(虾尾、游泳足、步行足、背壳等)。分解后按照不同类型样本分别打碎并均质。

称取 2 g 样品于 50 mL 离心管中, 对于虾肉及内脏样品, 加入 20 mL 1%甲酸乙腈溶液进行提取; 对于虾壳样品, 加入 20 mL 甲酸乙腈水溶液(甲酸:水:乙腈=1:20:79, V:V:V)进行提取。具体提取过程为: 将样品涡旋 10 min, 在 5 °C、40 kHz 条件下超声处理 10 min, 在 4500 r/min 离心 10 min。固相萃取流程为: 首先按照甲醇-水-甲醇的顺序润洗萃取装置, 每次添加 1 mL 对应液体进行润洗。取离心后的上清液过 HLB 固相萃取柱(3 cc, 60 mg), 分两次, 每次 2.5 mL, 共 5 mL。3 mL 甲醇洗脱一次, 收集滤液和洗脱液, 40 °C 水浴氮吹。吹至近干后加入 1 mL 0.1%甲酸水溶液复溶, 涡旋, 过 0.22 μm 有机滤膜于棕色进样瓶中, 等待上机分析。

1.3 液相及质谱条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱为 Acquity UPLC HSS T3 C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相: 正离子模式下, A 相为 0.1%甲酸水(其中含有 10 mmol/L 甲酸铵); 负离子模式下, A 相为去离子水; B 相为纯乙腈。流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样量: 5 μL; 采取梯度洗脱, 具体如表 2。

表 2 流动相梯度		
Table 2 Mobile phase gradient changes		
时间/min	A/%	B/%
0	98	2
3	98	2
8	55	45
9	55	45
14	10	90
15	10	90
15.1	98	2
16	98	2

1.3.2 质谱条件

质谱系统为 Q-Exactive Orbitrap 高分辨质谱仪; 质谱条件: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 电离模式: 正离子 (ESI+)/ 负离子 (ESI-); 扫描模式: Full-MS/DDMS2; 分辨率: 17500; 扫描范围: m/z 50~1000; 离子化电压: 5000 V/-4500 V; TopN=5; 归一化碰撞能量 (normalized collision energy, NCE): 30,40,50。

1.3.3 筛查方法及数据处理

本研究采用高分辨质谱技术手段, 通过超高效液相色谱的化合物分离, 高分辨质谱 Full MS/ddMS² 获取一级质谱精确质量数及二级质谱特征碎片精确质量数信息, 借助 Compound Discoverer 2.1 软件进行数据预处理, Simca 14.1 统计分析软件建立 OPLS-DA 非靶向分析筛查模型, 针对峰面积大于 1000000、质量偏差小于等于百万分之五、保留时间偏差小于等于 0.2 min、Group 变异系数(coefficient of variation, CV)小于 100%、QC 覆盖率为 50%、最大 QC 峰面积相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 30%和 Log2 Fold Change 大于 5(或小于-5)进行筛选, 结合 mzCloud 和 ChemSpider 等数据库匹配, 鉴定得到不同产地、不同养殖模式小龙虾中潜在有机危害物。

2 结果与分析

2.1 筛查结果

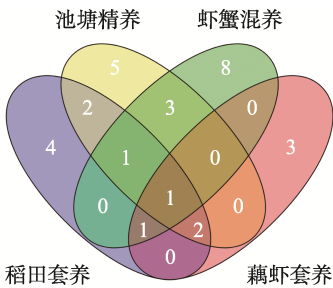
2.1.1 不同养殖方式的小龙虾体内 PPCPs 暴露筛查结果

本研究共选取了 48 份不同养殖方式的小龙虾样品, 其中稻田套养样本 34 份、虾蟹混养样本 6 份、池塘精养样本 4 份、藕虾套养样本 4 份。通过非靶向筛查技术, 将每个采样点的样本与 QC 样本作对比后, 共鉴定并筛选出了 30 种 PPCPs, 除较为常见的麻醉剂利诺卡因、利多卡因外, 还发现了较少检出的肠道调节用药假石榴碱。按照不同养殖方式分类, 小龙虾样品中 PPCPs 的种类数量分布情况汇总见表 3。

表 3 不同养殖方式的小龙虾 PPCPs 种类数量分布
Table 3 Species quantity distribution of PPCPs in *Procambarus clarkii* with different cultivation modes

种类	稻田套养	虾蟹混养	池塘精养	藕虾套养	共计/种
麻醉药类	2	4	3	2	7
镇痛药类	3	4	3	2	7
消炎药类	3	3	5	3	8
杀菌药类	1	0	0	0	1
避孕药类	1	0	1	0	2
肠道调节药类	0	1	0	0	1
其他类	1	2	2	0	4
共计	11	14	14	7	30

从筛查结果中可以看到, 在本次收集到的样品中, 筛选出的 PPCPs 主要集中于麻醉药、镇痛药及消炎药, 这 3 类药物的占比超过总数的 70%; 仅从数量上看, 藕虾套养模式下, 小龙虾中的 PPCPs 种类最少; 而池塘精养及虾蟹混养模式的样品中筛选出的 PPCPs 的种类最多, 这可能是由于 PPCPs 主要存在并蓄积于水中, 少部分存在于泥土中^[27-28]。为了更直观地了解不同的养殖方式对于小龙虾体内 PPCPs 的富集规律的影响, 根据不同养殖方式的小龙虾样品 PPCPs 筛选结果绘制韦恩图, 如图 1 所示。



注: 图中数字表示不同养殖方式的样本中筛选出的共有化合物种类的数量。

图 1 不同养殖模式小龙虾 PPCPs 筛查结果
Fig.1 PPCPs screening results of *Procambarus clarkii* with different culture modes

从图 1 可以看出, 不同养殖方式的小龙虾中 PPCPs 的富集种类重合度不高, 在筛选出的 30 种不同的化合物中, 仅有氯甲西泮这一种物质在 4 种养殖模式的小龙虾样品中均有检出, 说明不同的养殖方式下, 小龙虾样品体内富集的 PPCPs 种类差异也较大, 具体的蓄积规律需要进一步分析研究。

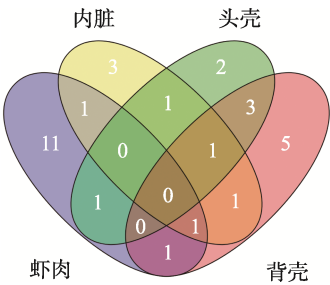
2.1.2 小龙虾体内不同部位 PPCPs 暴露筛查结果

48 份小龙虾样本体内不同部位的 PPCPs 的种类数量分布情况见表 4。

表 4 小龙虾体内不同部位 PPCPs 种类数量分布
Table 4 Species quantity distribution of PPCPs in different parts of *Procambarus clarkii*

种类	虾肉	内脏	头壳	背壳	共计/种
麻醉药类	5	0	3	1	7
镇痛药类	5	3	1	3	7
消炎药类	1	2	3	4	8
杀菌药类	0	0	0	1	1
避孕药类	1	0	0	1	2
肠道调节药类	1	1	0	0	1
其他类	2	2	1	2	4
共计	15	8	8	12	30

从表 4 可以看到,在小龙虾样品的不同部位中,小龙虾头壳中的 PPCPs 种类最少,而虾肉中 PPCPs 的种类最多,可食用部位中的数量明显高于不同食用部位。同样,根据小龙虾样品中不同部位的 PPCPs 筛选结果绘制韦恩图,如图 2 所示。



注: 图中数字表示不同部位样品中筛选出的共有化合物种类的数量。
图 2 小龙虾不同部位中 PPCPs 筛查结果
Fig.2 PPCPs screening results in different parts of *Procambarus clarkii*

从图 2 可以看出,小龙虾中不同部位对于 PPCPs 的富集规律差异较大,筛选结果中并未出现在所有部位中均有检出的物质,说明不同的养殖方式下,小龙虾体内 PPCPs 的蓄积规律也有着较大的差异,需要进一步研究。

2.2 不同养殖模式下小龙虾中 PPCPs 蓄积规律筛查结果

不同养殖模式下小龙虾中 PPCPs 富集情况筛查结果汇总如表 5 所示。

由表 5 可以得出以下结论:总体上看,样品中筛选出的麻醉药类物质主要富集于虾肉中;镇痛药类物质主要富集于虾肉及背壳中;消炎药类物质在几乎所有养殖模式的小龙虾样品中均有检出,其中以氯甲西洋最为突出,说明小龙虾受该物质污染的情况最为严重,值得引起重视。

除此之外,根据 2020《中国小龙虾产业发展报告》^[2]所述,我国采取稻田套养方式的小龙虾养殖面积占总面积的 85.96%,是我国最主要的养殖模式。与之相对的是,此类样品中 PPCPs 筛选的结果与其余 3 种模式却有着较大的差异,仅有此类样品中的 PPCPs 主要富集于背壳。藕虾套养的样品中所筛选出的 PPCPs 的数量最少,但即使在这种情况下,仍然检出了大量的氯甲西洋。池塘精养的样品中筛选出的 PPCPs 中,除多种消炎药外,还筛选出了多种麻醉剂类物质,如利诺卡因等,此外,此类样品中,蓄积于虾肉的 PPCPs 种类明显多于其余部位。虾蟹混养类的样品虾肉中筛选出了多达 4 种不同的麻醉剂,但在其余部位均未筛选到,反而都筛选出了一种不常用的阻燃剂全氟丁烷磺酸盐。

表 5 不同养殖模式下小龙虾体内不同部位 PPCPs 筛查结果
Table 5 Screening results of PPCPs in different parts of *Procambarus clarkii* with different cultivation modes

	虾肉	内脏	头壳	背壳
稻田套养	比沙可啶 ¹ (34)	安替比林 ² (33)		利诺卡因 ¹ (34)
	氯硝西洋 ³ (34)	氯甲西洋 ³ (34)		布洛芬 ² (34)
				阿法罗定 ² (34)
				牛磺胆酸 ³ (34)
				异康唑 ⁴ (34)
藕虾套养	比沙可啶 ¹ (4)	阿法罗定 ² (4)	溴甲胺太林 ¹ (2)	阿法罗定 ² (4)
	酮咯酸 ² (3)	氯甲西洋 ³ (4)	氯甲西洋 ³ (4)	氯硝西洋 ³ (4)
				唑吡坦 ³ (4)
池塘精养	比沙可啶 ¹ (4)	布洛芬 ² (4)	丙胺卡因 ¹ (4)	利诺卡因 ¹ (4)
	丙胺卡因 ¹ (4)	氯甲西洋 ³ (4)	利诺卡因 ¹ (4)	
	安替比林 ² (4)	阿法罗定 ² (4)	抗敏安 ³ (4)	
	双氯芬酸 ² (4)	雌二醇(2)	氟硝安定 ³ (4)	
	氯硝西洋 ³ (4)			
	17 α -羟孕酮 ⁵ (4)			
虾蟹混养	全氟丁烷磺酸盐(3)			
	利多卡因 ¹ (6)	氯甲西洋 ³ (6)	丹皮酚 ² (6)	丹皮酚 ² (6)
	丙胺卡因 ¹ (6)	18- β -甘草次酸 ³ (6)	氯甲西洋 ³ (6)	布洛芬 ² (6)
	依托咪酯 ¹ (6)	假石榴碱 ⁶ (6)	全氟丁烷磺酸盐(6)	氟硝安定 ³ (6)
	戊巴比妥 ¹ (6)	全氟丁烷磺酸盐(6)		全氟丁烷磺酸盐(6)
	加坡沙朵 ² (4)			
	阿法罗定 ² (6)			
	假石榴皮碱 ⁶ (6)			
	氨甲丙二酯(6)			

注: 1: 麻醉药类; 2: 镇痛药类; 3: 消炎药类; 4: 杀菌药类; 5: 避孕药类; 6: 肠道调节药类; 括号内数字表示检出的样本数。

3 结论与讨论

本次收集到的样品中,筛选出的 PPCPs 主要为消炎药、麻醉剂、镇痛剂类物质,其中又以消炎药最为突出。具体来看,氯甲西洋应为本次筛查中最受关注的物质,所有种类、所有部位的小龙虾样品的筛选结果中均出现了这一物质,说明小龙虾中此种药物的残留情况最为严重。

不同养殖方式对于小龙虾中富集的 PPCPs 种类、数量及蓄积规律都有着显著的影响,结果提示这一现象或与不同养殖方式下的养殖环境有关。稻田套养方式是我国小龙虾最主要的养殖模式,但此类样品中 PPCPs 筛选结果与其余 3 种模式却有着明显的差异,藕虾套养模式下小龙虾中 PPCPs 筛查出的种类数量显著明显低于其他方式,这可能是因为,藕虾套养过程中,养殖场中存在大量的淤泥,不利于 PPCPs 类物质的沉积与蓄积,与之相对,池塘精养模式下小龙虾中 PPCPs 筛查出的种类数量最多且不同部位中筛选出的物质存在高度的相似性,说明在此种养殖方式下,小龙虾中的 PPCPs 富集受环境因素影响较大,可能主要来源于养殖场中的水。结合两者来看,PPCPs 在小龙虾生长环境中的沉积规律较接近于全氟类化合物^[32],但在小龙虾体内的富集情况却更接近于甲基汞类物质^[33],这一结论对于小龙虾中组成复杂的 PPCPs 类物质的进一步确认有重要参考价值。

小龙虾中不同部位中筛查结果显示,麻醉药、消炎药主要蓄积于小龙虾的可食用部位中,蓄积规律存在一定的相似性,因此应广泛关注这两类物质并严格管制相关物质的使用及处理。综上所述,建议有关部门加强对水产养殖有关企业的监管和指导,对小龙虾养殖环境中的水提出更高的质量标准并选取更为合适的环境,设置更为科学完善的养殖场,从源头上控制小龙虾中 PPCPs 的污染,对于市面上的小龙虾,应密切关注其中麻醉药、消炎药的残留情况,建立合理的食品污染物监测系统,降低人们对于食用小龙虾而造成的担忧,创造更多经济价值。

参考文献

- [1] 夏珍珍, 张隽娴, 周有祥, 等. 我国小龙虾质量安全标准的现状分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 310–318.
XIA ZZ, ZHANG JX, ZHOU YX, *et al.* Status of the quality and safety standards for crayfish in China: A review [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(3): 310–318.
- [2] 本刊讯. 2020 中国小龙虾产业发展报告[J]. 中国水产, 2020, (7): 8–17.
Economist. The report of Chinese crayfish industry development in 2020 [J]. China Fish, 2020, (7): 8–17.
- [3] 陈俊, 林鹤, 许丹丹, 等. 我国 PPCPs 污染现状与去除方法研究进展[J]. 科技创新与应用, 2021, 11(28): 130–133, 136.
CHEN J, LIN H, XU DD, *et al.* Research progress of PPCPs pollution status and removal methods in China [J]. Technol Innov Appl, 2021, 11(28): 130–133, 136.
- [4] 褚莹倩, 陈溪, 张晓林, 等. 中国地表水环境中药物与个人护理品生态风险评价的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(4): 80–92.
CHU YQ, CHEN X, ZHANG XL, *et al.* Ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in the surface water of China: A review [J]. Asian J Ecotoxicol, 2021, 16(4): 80–92.
- [5] 何晓明, 余鹏飞, 杨鲁琼, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定双壳类水产品中 40 种药物及个人护理品的残留量[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1575–1582.
HE XM, YU PF, YANG LQ, *et al.* Simultaneous determination of 40 pharmaceuticals and personal care products in bivalve aquatic product by QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2021, 40(5): 1575–1582.
- [6] 吕妍, 袁涛, 王文华. 个人护理用品生态风险评价研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2007, (8): 650–653.
LV Y, YUAN T, WANG WH. Research progress in ecological risk assessment of personal care products: A review [J]. J Environ Health, 2007, (8): 650–653.
- [7] XIE H, HAO H, XU N, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment [J]. Sci Total Environ, 2019, 659: 230–239.
- [8] GAO J, O'BRIEN J, DU P, *et al.* Measuring selected PPCPs in wastewater to estimate the population in different cities in China [J]. Sci Total Environ, 2016, 568: 164–170.
- [9] POMPEI CME, CAMPOS LC, DA SBF, *et al.* Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration [J]. Chemosphere, 2019, 226: 210–219.
- [10] YAMAGISHI T, MIYAZAKI T, HORRI S, *et al.* Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from the Tama River, Tokyo [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1981, 26(5): 656–662.
- [11] 胡焯. 长江重点江段水体中 PPCPs 的分布特征和生态风险评价[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.
HU Y. Distribution characteristics and ecological risk assessment of PPCPs in surface waters of the Yangtze River [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021.
- [12] 高月, 李杰, 许楠, 等. 汉江水相和沉积物中药品和个人护理品 (PPCPs) 的污染水平与生态风险[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1706–1719.
GAO Y, LI J, XU N, *et al.* Pollution levels and ecological risks of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in aquatic and sediment of Hanjiang River [J]. Environ Chem, 2018, 37(8): 1706–1719.
- [13] 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 等. 潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(10): 4514–4524.
XIU C, WANG CC, LV YL, *et al.* Distribution characteristics and risk assessment of PPCPs in rivers and aquatic organisms in Chaoshan area [J]. Environ Sci, 2020, 41(10): 4514–4524.
- [14] 王丹, 隋倩, 赵文涛, 等. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(9): 743–751.
WANG D, SUI Q, ZHAO WT, *et al.* Research progress of pharmaceutical and personal care products in surface water environment of China [J]. Chin Sci Bull, 2014, 59(9): 743–751.
- [15] 张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 等. 长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估[J/OL]. 环境科学: 1–25. [2021-12-24]. DOI: 10.13227/j.hjxx.202105121

- ZHANG ZB, DUAN YP, SHEN JH, *et al.* Multi-media distribution characteristics and risk assessment of 22 PPCPs in water environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Integrated demonstration area [J/OL]. Environ Sci: 1-25. [2021-12-24]. DOI: 10.13227/j.hjkk.202105121
- [16] 黄珂, 赵东豪, 杨宏亮, 等. 渔业环境及水产品中药物和个人护理用品 (PPCPs) 的研究进展[J]. 南方水产科学, 2016, 12(3): 119-126.
- HUANG K, ZHAO DH, YANG HL, *et al.* Research progress of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in fishery environment and aquatic products [J]. South China Fish Sci, 2016, 12(3): 119-126.
- [17] 潘寻, 苏都, 宋光明, 等. 围场县农田典型药物和个人护理用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 X, SU D, SONG GM, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk pre-assessment of pharmaceuticals and personal care products in cropland of Weichang County [J]. Asian J Ecotoxicol, 2017, 12(5): 184-192.
- [18] 林钦, 石凤琼, 柯常亮, 等. 水产品中邻苯二甲酸酯残留与健康风险评估研究进展[J]. 南方水产科学, 2014, 10(1): 92-99.
- LIN Q, SHI FQ, KE CL, *et al.* Research progress of phthalate esters residues in aquatic products and health risk assessment [J]. South China Fish Sci, 2014, 10(1): 92-99.
- [19] XIAN Z, GAO Y, LI Q, *et al.* Estrogenic compounds and estrogenicity in surface water, sediments, and organisms from Yundang Lagoon in Xiamen, China [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2011, 61(1): 93-100.
- [20] 王晓燕, 双陈冬, 张宝军, 等. PPCPs 在水环境中的污染现状及去除技术研究进展[J]. 水处理技术, 2019, 45(9): 11-16, 23.
- WANG XY, SHUANG CD, ZHANG BJ, *et al.* Research progress in the removal of PPCPs in water environment [J]. Technol Water Treat, 2019, 45(9): 11-16, 23.
- [21] DAUGHTON CG, TERNES TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? [J]. Environ Health Perspect, 1999, 107: 907-907.
- [22] PAN M, CHU LM. Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops [J]. Ecotox Environ Saf, 2016, 126: 228-237.
- [23] 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 等. 广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1053-1064.
- FAN JJ, WANG S, TANG JP, *et al.* Spatio-temporal patterns and environmental risk of endocrine disrupting chemicals in the Liuxi River [J]. Environ Sci, 2018, 39(3): 1053-1064.
- [24] YANG L, WANG T, ZHOU Y, *et al.* Contamination, source and potential risks of pharmaceuticals and personal products (PPCPs) in Baiyangdian Basin, an intensive human intervention area, China [J]. Sci Total Environ, 2020, 760: 144080.
- [25] RAMIREZ AJ, MOTTALEB MA, BROOKS BW, *et al.* Analysis of pharmaceuticals in fish using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2007, 79(8): 3155-3217.
- [26] 杨一帆. 液相色谱与质谱联用对环境与食品中 PPCPs 类物质的筛查与检测[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- YANG YF. Screening and detection of PPCPs in environment and food by liquid chromatography and mass spectrometry [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [27] KNOLHOFF AM, KNEAPLER CN, CROLEY TR. Optimized chemical coverage and data quality for non-targeted screening applications using liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1066: 93-101.
- [28] YAN QF, CHUN XZ, XIN L, *et al.* Nontargeted screening of chemical contaminants and illegal additives in food based on liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Trac Trends Anal Chem, 2017, 96: 89-98.
- [29] KNOLHOFF AM, FISHER CM. Strategies for data reduction in non-targeted screening analysis: The impact of sample variability for food safety applications [J]. Food Chem, 2021, 350: 128540.
- [30] HUG C, ULRICH N, SCHULZE T, *et al.* Identification of novel micropollutants in wastewater by a combination of suspect and nontarget screening [J]. Environ Pollut, 2013, 184: 25-32.
- [31] KNOLHOFF AM, CROLEY TR. Non-targeted screening approaches for contaminants and adulterants in food using liquid chromatography hyphenated to high resolution mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2016, 1428: 86-96.
- [32] GUO C, ZHANG Y, ZHAO X, *et al.* Distribution, source characterization and inventory of perfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China [J]. Chemosphere, 2015, 127: 201-207.
- [33] 郭金芝, 刘思洁, 王诗然, 等. 吉林省部分市售小龙虾中 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞含量的监测与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3840-3844.
- GUO JZ, LIU SJ, WANG SR, *et al.* Monitoring and analysis of Hg^{2+} , methyl mercury and ethyl Mercury content in crayfish in Jilin Province [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(12): 3840-3844.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



邓子逸, 硕士, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 1327331629@qq.com



宫智勇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全风险评估、预防及控制。

E-mail: gongwhqg@163.com