

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.03.016

江苏省某市典型饮用水水源中抗生素 质量浓度特征

胡冠九^{1,2}, 陈素兰², 穆 肃², 张蓓蓓²

(1. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210036;

2. 江苏省环境监测中心国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏 南京 210036)

摘要:采用固相萃取-高效液相色谱/串联质谱法,分析江苏省某市3个典型地表饮用水水源中5类(14种)抗生素质量浓度特征。结果表明,14种目标抗生素的质量浓度在ND~52.7 ng/L,检出率在0~78%。检出频率较高的为磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、金霉素和氧氟沙星,质量浓度相对较高的为磺胺类,但总体上,地表水饮用水水源中抗生素的质量浓度水平低于国内外其他地表水中相应污染物的质量浓度水平;抗生素质量浓度受季节和水源类型影响,平水期(188.3 ng/L)>枯水期(57.2 ng/L)>丰水期(8.9 ng/L),太湖水源地略高于长江水源地。

关键词:抗生素;质量浓度;饮用水水源;固相萃取-高效液相色谱;串联质谱法;江苏省

中图分类号:X824 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2016)03-0084-05

Characteristics of concentrations of antibiotics in typical drinking water sources in a city in Jiangsu Province

HU Guanjiu^{1,2}, CHEN Sulan², MU Su², ZHANG Beibei²

(1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China;

2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Nanjing 210036, China)

Abstract: Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry were used to analyze the characteristics of the concentrations of five kinds of antibiotics (14 species) in three typical drinking water sources in a city in Jiangsu Province. The results show that the concentrations of the antibiotics ranged from ND to 52.7 ng/L, and the detectable rate ranged from 0 to 78%. The sulfadiazine, sulfamethoxazole, chlortetracycline, and ofloxacin were detected most frequently, and the sulfonamides were found to have the highest concentrations. On the whole, the concentrations of antibiotics in the water sources of this study were lower than those in surface water reported in other studies in China and elsewhere. Moreover, the concentrations of antibiotics were influenced by the change of seasons and the types of water sources. Generally, the concentrations of antibiotics were ranked in the descending order, as follows: normal season (188.3 ng/L), dry season (57.2 ng/L), and wet season (8.9 ng/L); and they had higher values in the source area of Taihu Lake than in the source area of the Yangtze River.

Key words: antibiotics; concentration; drinking water source; solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography; tandem mass spectrometry; Jiangsu Province

近年来,作为新型污染物之一,抗生素产生的环境污染问题引起广泛关注。抗生素大量使用于人类

医疗和畜禽养殖,大部分以原形或代谢物随粪尿排出,最终进入环境,促进微生物耐药性以及抗生素抗

性基因产生,影响生态系统,威胁人类健康。近年来国外学者在地表水、地下水、污水处理厂都检测出了多种抗生素^[1-3]。

按照化学结构分类,抗生素主要有四环素类、氯霉素类、大环内酯类、磺胺类、喹诺酮类 β -内酰胺类和氨基糖甙类等。笔者选择用量大、使用范围广且容易进入水体的 5 类共 14 种抗生素(4 种四环素类、3 种磺胺类、2 种大环内酯类、2 种喹诺酮类和 3 种氯霉素类)为目标物,对江苏省某市 3 个典型地表饮用水水源中上述目标抗生素进行了残留水平和污染特征调查,旨在为揭示饮用水水源中抗生素类药物的污染现状,评估其生态危害,进一步研究抗生素类药物的环境行为提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器及材料

高效液相色谱/串联质谱仪(Waters Aquity/TQD, 美国 Waters 公司),色谱柱 BEH C18 (100 mm \times 2.0 mm, 1.7 μ m);固相萃取装置(GX-274ASPEC, 美国吉尔森公司);氮吹仪(Caliper turbovap II, 美国 CEM 公司);LC-SAX 固相萃取小柱(3 mL/500 mg, 美国 Supelco 公司);Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL/500 mg, 美国 Waters 公司);0.22 μ m 针头过滤器(聚四氟乙烯材质,天津津腾实验设备有限公司)。

四环素、土霉素、金霉素、多西环素、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺二甲嘧啶等 7 种抗生素标样购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,其他抗生素购自中国药品生物制品检定所,内标物¹³C-咖啡因(纯度为 99.9%)购自美国 Cambridge 公司。

1.2 样品采集

分别于 2013 年 2 月、5 月和 8 月,按照地表水监测技术规范^[4],采集江苏某市 GH 水厂、XWL 水厂和 XW 水厂的饮用水水源地水样,其中 GH 和 XWL 为市区水厂,水源为太湖;XW 为该市县市级水厂,水源为长江。每个水源地均采集 2 个平行样(其中 1 个用作平行测定,另一个作为基体加标用水样)。

1.3 样品处理与分析

1L 水样经 0.45 μ m 醋酸纤维滤膜过滤,加入 0.5 g EDTA-Na₂,用稀硫酸调节至 pH 值小于 3.0,通过 LC-SAX 与 HLB 的串联柱进行萃取富集。富集完毕后用 10 mL 超纯水清洗串联柱,移除 LC-SAX 小柱,用约 6.0 mL/min 的氮气吹扫 HLB 小柱 20 min,再用 10 mL 含 0.1% 甲酸的甲醇洗脱小柱,收集到的洗脱液在氮吹仪上用氮气吹至小于 1.0 mL,加入 10 μ L 内标¹³C-咖啡因(1.0 mg/L),用含 0.1% 甲

酸的甲醇定容至 1.0 mL,过滤后作 HPLC-MS/MS 测定,测定条件参见文献[5]。

1.4 质量保证与质量控制

采用内标校准法(¹³C-咖啡因)定量,校准曲线由 0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μ g/L 等 7 个质量浓度值绘制而成,其 R^2 值大于 0.99;依据 HJ168—2010^[6]获得方法检出限在 0.01 ~ 1.0 ng/L,空白加标回收率在 62.5% ~ 87.4%,实际样品的加标回收率在 59.4% ~ 83.2%,样品平行测定的相对偏差在 5.4% ~ 8.2%。

2 结果与讨论

2.1 某市典型饮用水源抗生素污染现状分析

3 个典型饮用水源抗生素的污染情况见表 1。5 类(14 种)目标抗生素的质量浓度在 ND ~ 52.7 ng/L,检出率在 0 ~ 78%。

在 3 个饮用水水源地所测定的抗生素中,磺胺类含量相对最高,占 14 种抗生素测定总量的 51.9%,其次为四环素类(29.9%)和喹诺酮类(14.5%)。14 种抗生素中,除氯霉素、氟甲砜霉素和罗红霉素外,其余 11 种在 3 个饮用水水源地均有检出,检出率在 11% ~ 78%(以 3 个水厂的 3 次监测、9 组数据计),其中检出率最高的为磺胺嘧啶,检出率为 78%;其次为磺胺甲噁唑、金霉素和氧氟沙星等 3 种抗生素,其检出率均为 67%,这 4 种抗生素的浓度中位值或均值也相对较高,为 3 个水源地的主要污染物质。

磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑属磺胺类药物,是应用较早的一类人工合成抗菌药物。江苏地区畜禽粪便中磺胺类药物的检出率普遍较高^[7],将含抗生素的动物粪便当作有机肥施用到农田,是抗生素进入环境的重要途径。本研究中,磺胺类药物在江苏某市典型饮用水水源地均有检出,检出率在 22% ~ 78%,最高质量浓度分别为 52.7、8.6 和 1.29 ng/L。水中磺胺类药物质量浓度和检出率相对较高,除与此类药物应用较多有关外,还有一个原因是,该类药物稳定性较高,且具有很强的亲水性,很容易通过排泄、雨水冲刷等方式进入水环境^[8-9]。

金霉素是四环素类抗生素。四环素类由于其价格低廉、药效显著,作为一种外用药和饲料添加剂仍在普遍使用,由于其极易水解和光解,自然水环境中的四环素含量一般不会很高^[10]。本研究中四环素的检出率在 11% ~ 67%,质量浓度在 ND ~ 15.4 ng/L。

氟喹诺酮类抗生素是近 10 多年来研究最多、用量较大的一类合成抗菌药^[11]。氧氟沙星是第 3 代喹诺酮类抗菌药,临床应用中广泛使用^[12]。本研

表1 3个典型饮用水水源地14种抗生素的检出质量浓度及检出率

类别	物质	总质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	GH			XWL			XW			检出率①/%
			范围/ (ng·L ⁻¹)	均值/ (ng·L ⁻¹)	中位值/ (ng·L ⁻¹)	范围/ (ng·L ⁻¹)	均值/ (ng·L ⁻¹)	中位值/ (ng·L ⁻¹)	范围/ (ng·L ⁻¹)	均值/ (ng·L ⁻¹)	中位值/ (ng·L ⁻¹)	
四环素类	四环素	26.1±27.3	ND	ND	ND	ND~2.3	0.8	ND	ND	ND	ND	11
	土霉素		ND~8.7	1.5	1.0	ND~3.4	1.1	ND	ND~15.4	5.1	ND	44
	金霉素		ND~5.9	4.0	2.0	ND~6.0	3.9	5.8	ND~3.6	2.4	3.6	67
	多西环素		ND~3.9	3.7	2.6	ND~8.5	3.7	2.6	ND~3	1.0	ND	56
磺胺类	磺胺嘧啶	44.0±53.8	ND~33.9	18.8	2.7	0.8~52.7	18.9	3.2	ND~4.8	2.0	1.1	78
	磺胺甲噁唑		ND~5.5	4.4	4.7	ND~8.6	3.4	1.5	ND~8.6	3.7	2.4	67
	磺胺二甲嘧啶		ND~0.29	0.4	ND	ND~1.29	0.4	ND	ND	ND	ND	22
喹诺酮类	诺氟沙星	12.3±15.1	ND~4.4	ND	ND	ND~2.8	0.9	ND	ND~2.5	1.6	2.4	44
	氧氟沙星		ND~5.1	1.9	0.6	ND~13.2	4.8	1.1	ND~3.9	1.6	0.9	67
大环内酯类	红霉素	2.6±3.9	ND	ND	ND	ND~4.0	1.3	ND	ND~3.0	1.2	0.7	33
	罗红霉素		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
氯霉素类	氯霉素	0.6±1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
	甲砜霉素		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~1.7	0.6	ND	11
	氟甲砜霉素		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0

注:①检出率指在3个水厂的3次监测,9组数据中,抗生素质量浓度大于检出限的频率;②ND表示未检出。

究中氧氟沙星最高质量浓度和检出率分别为13.2 ng/L和67%,与氟喹诺酮类药物在我国具有较高的用量相吻合。

2.2 某市典型饮用水源抗生素污染的时空分布特征

3个典型饮用水水源地不同月份抗生素的质量浓度比较结果见图1。总体而言,抗生素的总质量浓度呈现为5月(188.3 ng/L)>2月(57.2 ng/L)>8月(8.9 ng/L),即平水期>枯水期>丰水期。比较14种目标抗生素在3个典型饮用水水源地不同月份的检出率,发现在5月和8月,检出率相差不大,分别为33.3%和35.3%,而2月检出率略高,为48.7%,可能的原因是:平水期(5月)畜牧养殖业、工农业生产进入生产旺季,农用抗生素使用量和工业生产废水中的抗生素排放量增大。加上雨量逐渐充沛,上游客水也渐增,有雨水流经地表、农田和池塘,将额外的抗生素冲刷至河流中,使河水中抗生素总量增加,使得平水期检出的抗生素质量浓度较高^[11]。但大量雨水的稀释作用,也可能使河水中抗生素的检出频次降低,因此,平水期抗生素的检出率比枯水期(2月)的小。

比较不同水源地抗生素的总质量浓度,总体呈现水厂XWL>GH>XW的趋势,这可能与XW水厂水源取自长江,而GH、XWL水源取自太湖有关。长江流量大、水体自净能力较强、水质总体较好;太湖换水周期较长(约300d),水体自净能力较长江要弱得多,其水环境有待进一步改善。

2.3 不同国家地表水中抗生素质量浓度水平比较

表2比较了14种抗生素在国内外不同地表水中的质量浓度水平。结果显示,某市3个典型饮用水水源地抗生素质量浓度与国内其他地表水体中的

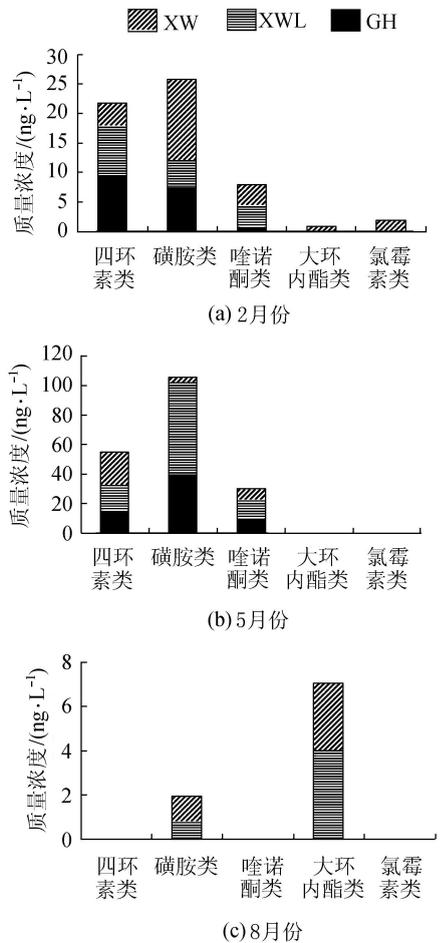


图1 3个典型饮用水水源地不同月份抗生素质量浓度比较

抗生素质量浓度相比,总体上处于偏低水平;除土霉素、金霉素和磺胺嘧啶的质量浓度略高于文献报道值外,其他所测定的抗生素的质量浓度水平绝大多数低于国内外其他水体。

表2 不同地表水中抗生素残留质量浓度比较

类别	物质	质量浓度/(ng·L ⁻¹)	来源	文献	
四环素类	四环素	0~2.3	江苏某市典型饮用水源	本研究	
		0.4~1.1	贵阳市饮用水源(阿哈湖)	[13]	
		2.81	福建九龙江下游流域水体	[10]	
		ND~9.8	巢湖湖水	[12]	
	土霉素	ND~32.2	南京地区部分江河及自来水厂源水	[14]	
		ND~15.4	江苏某市典型饮用水源	本研究	
		ND	南京地区部分江河及自来水厂源水	[14]	
		ND~4.9	巢湖湖水	[12]	
	金霉素	0.5~0.6	贵阳市饮用水源(阿哈湖)	[13]	
		ND~6.0	南京典型县区饮用水源地	本研究	
		ND	南京地区部分江河及自来水厂源水	[14]	
	多西环素	0.5~0.9	贵阳市饮用水源(阿哈湖)	[13]	
ND~4.4		巢湖湖水	[12]		
磺胺类	磺胺嘧啶	ND~8.5	江苏某市典型饮用水源	本研究	
		ND~42.3	巢湖湖水	[12]	
		ND~52.7	江苏某市典型饮用水源	本研究	
	磺胺甲噁唑	<10	瑞士地表水	[15]	
		20	韩国地表水	[16]	
		135~336;3~141	珠江广州段(枯季;洪季)	[13]	
		ND~8.6	江苏某市典型饮用水源	本研究	
	磺胺二甲嘧啶	<10	瑞士地表水	[15]	
		3.03~15.7	南京地区部分江河及自来水厂源水	[14]	
		20	韩国地表水	[16]	
	喹诺酮类	诺氟沙星	111~193;2~165	珠江广州段(枯季;洪季)	[11]
			ND~1.29	江苏某市典型饮用水源	本研究
107~323;4~179			珠江广州段(枯季;洪季)	[11]	
ND~4.4			江苏某市典型饮用水源	本研究	
氧氟沙星		ND~5.55	南京地区部分江河及自来水厂源水	[14]	
		117~251;ND~13	珠江广州段(枯季;洪季)	[11]	
		ND~34.8	巢湖湖水	[12]	
		≤120	美国地表水	[17]	
大环内酯类		ND~13.2	江苏某市典型饮用水源	本研究	
		ND~6.68	南京地区部分江河及自来水厂源水	[14]	
		18.06	意大利地表水	[8]	
		53~108;ND~16	珠江广州段(枯季;洪季)	[11]	
红霉素	1.2~182.7	巢湖湖水	[12]		
	ND~4.0	江苏某市典型饮用水源	本研究		
	3.4	韩国地表水	[16]		
	4.62	意大利地表水	[8]		
	110~199	瑞士地表水	[15]		
	423~636;13~423	珠江广州段(枯季;洪季)	[13]		
罗红霉素	ND	江苏某市典型饮用水源	本研究		
	11~33	瑞士地表水	[15]		
	13~169;ND~105	珠江广州段(枯季;洪季)	[13]		
氯霉素类	ND	江苏某市典型饮用水源	本研究		
	0.6~0.8	贵阳市饮用水源(阿哈湖)	[13]		
	54~166;11~266	珠江广州段(枯季;洪季)	[13]		
	ND~1.7	江苏某市典型饮用水源	本研究		
氟甲砜霉素	ND	江苏某市典型饮用水源	本研究		
	16.18	福建九龙江下游流域水体	[10]		

3 结论

a. 江苏某市3个典型饮用水源水中检出频次较高的抗生素为磺胺类(磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑)、四环素类(金霉素)和喹诺酮类(氧氟沙星),质量浓

度最高的为磺胺类,但与国内外其他地表水比较,该市3个典型饮用水源水中总体上抗生素的污染程度处于偏低水平。

b. 抗生素在不同季节质量浓度不同,呈现平水期(188.3 ng/L) > 枯水期(57.2 ng/L) > 丰水期

(8.9 ng/L)的特点;在枯水期的检出率略高其他两个水期。

c. 取自太湖的饮用水水源地的抗生素质量浓度略高于长江,表明湖泊型水源地的环境保护应更引起重视。

参考文献:

- [1] 王晓阁. 土壤与水体环境中典型抗生素的研究进展[J]. 中山大学研究生学刊:自然科学、医学版,2013,34(1):71-79. (WANG Xiaoge. The typical antibiotics progress in the soil and water environment [J]. Journal of the Graduates Sun Yat-sen University (Natural Sciences, Medicine), 2013,34(1):71-79. (in Chinese))
- [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. (YIN Chunyan, LUO Yongming, TENG Ying, et al. Pollution characteristics and accumulation of antibiotics in typical protected vegetable soils [J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2810-2816. (in Chinese))
- [3] 徐浩, 肖湘波, 唐文浩, 等. 海口城区地表水环境中抗生素含量特征研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(9): 60-65. (XU Hao, XIAO Xiangbo, TANG Wenhao, et al. Concentration characteristics of antibiotics in urban aquatic environment of Haikou [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(9): 60-65. (in Chinese))
- [4] HJ/T91—2002 地表水和污水监测技术规范[S].
- [5] HJ168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].
- [6] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2205-2212. (CHEN Yongshan, ZHANG Haibo, LUO Yongming, et al. A preliminary study on the occurrence and dissipation of antibiotics in swine wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(11): 2205-2212. (in Chinese))
- [7] 陈昇, 董元华, 王辉, 等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征[J]. 农业环境科学学报 2008, 27(1): 385-389. (CHEN Hao, DONG Yuanhua, WANG Hui, et al. Residual characteristics of sulfanilamide in animal feces in Jiangsu Province [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1): 385-389. (in Chinese))
- [8] ZUCCATO E, CASTIGLIONI S, BAGNATI R, et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/3): 1042-1048.
- [9] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. 生态环境, 2007, 16(2): 384-388. (YE Jipeng, ZOU Shichun, ZHANG Gan, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic

environment of the Pearl River Delta, South China [J]. Ecology and Environment, 2007, 16(2): 384-388. (in Chinese))

- [10] 欧丹云, 陈彬, 陈灿祥, 等. 九龙江下游河口水域抗生素及抗性细菌的分布[J]. 中国环境科学, 2013, 33(12): 2243-2250. (OU Danyun, CHEN Bin, CHEN Canxiang, et al. Distribution of antibiotics residue and resistant bacteria in the downstream and estuarine area in Jiulong River [J]. China Environmental Science, 2013, 33(12): 2243-2250. (in Chinese))
- [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. (XU Weihai, ZHANG Gan, ZOU Shichun, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the victoria harbour and the Pearl River, South China [J]. Environmental Science, 2006, 27(12): 2458-2462. (in Chinese))
- [12] 唐俊, 陈海燕, 史陶中, 等. 巢湖喹诺酮及四环素类药物污染现状及来源分析[J]. 安徽农业大学学报, 2013, 40(6): 1043-1048. (TANG Jun, CHEN Haiyan, SHI Taozhong, et al. Occurrence of quinolone and tetracyclines antibiotics in the aquatic environment of Chaohu Lake [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2013, 40(6): 1043-1048. (in Chinese))
- [13] 刘虹, 张国平, 刘丛强. 固相萃取-色谱测定水、沉积物及土壤中氯霉素和3种四环素类抗生素[J]. 分析化学, 2007, 35(3): 315-319. (LIU Hong, ZHANG Guoping, LIU Congqiang. Determination of chloramphenicol and three tetracyclines by solid phase extraction and high performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(3): 315-319. (in Chinese))
- [14] 张川, 胡冠九, 孙成. UPLC-ESI-MS/MS法同时测定水中7种抗生素[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 37-40. (ZHANG Chuan, HU Guanjiu, SUN Cheng. Simultaneous analysis of 7 antibiotics in water by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2009, 21(3): 37-40. (in Chinese))
- [15] MCARDELL C S, MOUNAR E, SUTER M J F, et al. Occurrence and fate of marolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt valley watershed, Switzerland [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 5479-5486.
- [16] KIM S D, CHO J, KIM I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters [J]. Water Resources, 2007, 41(5): 1013-1021.

(收稿日期: 2015-04-30 编辑: 彭桃英)