

闽江流域福州段水体中抗生素残留污染调查

李文最¹, 陈高水², 郑艳影¹, 邱凤金¹, 林侃¹, 张秋¹, 周权¹, 罗赞², 王倩芸¹

1. 福州市疾病预防控制中心, 福建 福州 350004; 2. 厦门鉴科检测技术有限公司

摘要: **目的** 调查闽江流域福州段水域水体中四环素类、磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类和 β -内酰胺类抗生素残留水平和分布特征。 **方法** 用大体积水专用柱固相萃取净化-液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法测定水中抗生素的含量。

结果 在闽江流域福州段水体中, 检出了磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类 3 类 13 种抗生素, 其最高浓度是磺胺类(磺胺氯吡啶)为 60.9 ng/L, 喹诺酮类(恩诺沙星)为 15.1 ng/L, 大环内酯类(红霉素)为 40.5 ng/L。平均浓度最高的分别是磺胺甲噁唑 31.6 ng/L, 恩诺沙星 3.12 ng/L 和红霉素 14.1 ng/L。 **结论** 闽江流域福州段水体已受到抗生素的污染。应引起有关部门的重视, 应加强对水体的定期监测, 并采取相应防范措施, 以减少水体抗生素残留污染。

关键词: 闽江流域; 福州段水域; 水体; 抗生素残留; 污染

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-3110(2018)12-1455-04 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2018.12.013

Contamination profiles of antibiotics residues in water bodies of the Fuzhou section of the Minjiang River

LI Wen-zui*, CHEN Gao-shui, ZHENG Yan-ying, QIU Feng-jin, LIN Kan,

ZHANG Qiu, ZHOU Quan, LUO Yun, WANG Qian-yun

* Fuzhou Municipal Center for Disease Control and Prevention, Fuzhou, Fujian 350004, China

Abstract: **Objective** To investigate the residues of tetracycline, sulfonamides, quinolones, macrolides and Beta-lactam antibiotics and their distribution profiles in water bodies of the Fuzhou section of the Minjiang River. **Methods** The concentration of antibiotic residues in water bodies was determined by large-volume solid phase extraction clean-up and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method. **Results** Residues of 13 kinds of antibiotics belonging to sulfonamides, quinolones and macrolides were detected in the Fuzhou section of the Minjiang River. Sulfonamides (sulfachloropyridazine) had the highest concentration (60.9 ng/L), followed by macrolide (erythromycin, 40.5 ng/L) and quinolones (enrofloxacin, 15.1 ng/L). The average concentration was found to be the highest in sulfamethoxazole (31.63 ng/L), enrofloxacin (3.12 ng/L) and erythromycin (14.1 ng/L). **Conclusions** Water bodies in the Fuzhou section of the Minjiang River have been polluted by antibiotics. The related departments should pay special attention to enhancing regularly monitoring of water bodies and adopting corresponding preventive measures so as to reduce the contamination of antibiotic residues in water bodies.

Key words: Minjiang River; Fuzhou section; water bodies; antibiotic residues; contamination

近些年,人类滥用抗生素的现象逐步明显,并导致水环境中出现抗生素的残留^[1-2]。闽江福州段位于闽江最下游,担负着福州市及临近地区饮用、养殖和灌溉用水等功用。福州市现有 6 个自来水厂均以闽江水为源水。随着人口的增长,经济的发展,闽江水受到上游水产和畜牧业养殖、大工业、生活污水和医院废水的影响。然而至今未见闽江水体抗生素污染方面的报道。本文以 5 类兽用抗生素为研究对象,调查在不同水文条件下,5 类 40 种抗生素在闽江流域福州段水体

中残留水平,揭示抗生素药物在闽江水环境中的污染特征和现状,为评价其潜在危害性,以期为闽江水域环境污染防治工作提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 超高效液相色谱串联三重四级杆(安捷伦公司);色谱柱为 Eclipse Plus C18 (150 mm×2.1 mm×3.5 μ m)。大体积水专用柱:Cleanert® LDC (PEP-2, 1 g/200 ml)。5% 氨化甲醇;甲醇、乙腈和甲酸均为色谱纯,其它试剂为优级纯;实验用水为超纯水。标准品:喹诺酮类标准品,磺胺类标准品,大环内酯类标准品,四环素类标准品和 β -内酰胺(青霉素 G)抗生素标准品,纯度均在 98% 以上(上海安谱实验科

基金项目: 福州市卫生计生系统科研创新团队培育项目资助 (No. 2015-S-wt5); 福州市科技计划项目 (No. 2015S0136)

作者简介: 李文最 (1963-), 男, 主任技师, 主要从事理化检验及其质量管理工作。

技有限公司)。

1.2 液相色谱条件和质谱条件 色谱条件:柱温 35℃,流速为 0.3 ml/min,进样量 10 μl。流动相:A 为含 0.1%甲酸水溶液,B 为含 0.1%甲酸的乙腈。梯度洗脱程序:0.0~1.5 min, 93% A;1.5~3.0 min,60% A;3.0~3.5 min 10% A,保持 2 min;5.50~6.0 min,93% A,6.00~10.0 min,93% A。质谱条件:40 种抗生素分成 3 组进行检测,多离子反应监测(MRM),正离子模式,电喷雾离子源(ESI),电喷雾电压:4 000 V;离子源温度:350℃;雾化器压力:15 psi;气窗气流速:10 L/min(高纯氮);驻留时间:20 min。

1.3 采样点的布设 在闽江流域福州段,共设 6 个采样点(A、B、C、D、E、F),见图 1。A 代表闽清水口水库点,位于上游,约在水库内泄洪口 100 m 处,用于说明水库养殖对闽江水的影响。B 代表文三里点,位于闽江下游文三里,约在福州西区水厂取水口上游 100 m 处,该点作为对照断面。C 为解放大桥点,位于福州市解放大桥,约在福州市主要排污内河白马河入闽江排污口下游 100 m 处,用于说明白马河内河污水、祥坂污水处理厂处理出水、西湖及大庆河污水及仓山居民生活污水等排放对闽江水水质的影响。D 点为江四闸点,位于台江区江四闸排污口下游 100 m 处,用于说明福州另一重要内河晋安河污水对闽江水的污染状况。E 点是魁岐点,位于光明港下游 100 m 处,用于说明市工业污水排放对闽江水的影响。F 点是马尾码头点,位于闽江福州市区下游,用于说明福州市生活污水、养殖废水和工业废水的排放对闽江水的污染程度。



图 1 6 个采样点布置图

1.4 水样采集 采集 6 个采样点水样,2017 年 5 月(丰水期)和 11 月(枯水期)上、下旬各采样 1 次,共采

集 24 件。采样方式为随机在靠江滨大道侧取表层水样,每次采样约 5 L。采样后尽快运至实验室,保存在约 4℃冷藏箱中待测。

1.5 水样预处理 取水样品 1 L,通过 0.45 μm 的混合纤维酯微孔滤膜后,再加入 0.2 g Na₂EDTA 和定量内标物 ¹³C₃-咖啡因,并加入约 200 μl 盐酸调节水样 pH 值至 3,然后以约 90 ml/min 流速通过 Cleanert® LDC(PEP-2)(1 g/200 ml)大体积水专用柱,再用 5 ml 水淋洗小柱,抽干 15 min,用 20 ml 5%氨化甲醇洗脱,用 1 ml 20%乙腈溶解定容,待测。

1.6 样品的测定 取待测液,用 0.22 μm 有机滤膜过滤后转移到 1 ml 棕色进样瓶中,用 1.2 的色谱和质谱测定条件,大体积水样专用柱固相萃取柱富集净化-超高效液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法,同时测定水体中 5 类 40 种抗生素。

1.7 质量保证和控制 由于抗生素在水环境中属于痕量分析,且闽江水体基质复杂,为保证检测质量,采用方法空白、加标回收和平行样分析以及实验室间比对试验。定量采用外标法,分别测定 2、5、10、20、50 和 100 ng/ml 的标准溶液,建立标准曲线,相关系数大于 0.99。试验前测定抗生素回收率,在样品中加入 40 ng/ml 和 100 ng/ml 目标化合物,用相同方法对其进行预处理和净化,测定其浓度后,计算各抗生素的回收率。结果表明,回收率分别在 68.0%~108% 和 71.2%~108.9%,平行 3 次相对标准偏差在 3.4%~13.4% 和 3.0%~10.8%,方法的检出限(3S/N)在 0.1~0.5 ng/L 间,见表 1。

表 1 试验回收率、精密度和方法检出限

抗生素类	加标量 (ng/L)	相关系数 (R ²)	回收率 (%)	精密度 (RSD,n=4)	检出限 (ng/L)
四环素类	40	0.995~0.999	77.9~96.7	10.3~11.2	2.38~6.85
	100	-	95.3~111.0	10.3~11.2	-
磺胺类	40	0.996~0.999	71.4~98.4	3.4~13.4	0.86~3.82
	100	-	76.1~115.0	4.1~13.9	-
喹诺酮类	40	0.997~1.000	76.9~107.7	6.1~14.9	0.10~2.30
	100	-	77.4~113.2	3.0~10.3	-
大环内酯类	40	0.995~0.999	68.0~108.2	5.2~11.2	0.98~7.03
	100	-	68.0~118.8	3.4~10.2	-
β-内酰胺	40	0.992~0.998	71.2~88.6	4.8~9.3	0.50~3.20
	100	-	75.4~99.6	3.2~8.7	-
¹³ C ₃ 咖啡因 (回收率指示物)		0.999	85.6	6.5	0.40

2 结果

2.1 抗生素在闽江流域福州段水域水体中残留水平 调查不同水文条件下,闽江流域福州段水域水体中,

四环素类、磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类和 β -内酰胺 5 类 40 种抗生素药物残留情况。在所有水样中都检出的抗生素有磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类 3 类 13 种抗生素药物残留,见表 2。

表 2 6 个采样点检出的抗生素药物残留量(ng/L)

抗生素	采样点 A		采样点 B		采样点 C		采样点 D		采样点 E		采样点 F		均值
	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	
磺胺噻唑	8.4	10.6	2.3	2.6	3.2	5.1	3.3	4.7	6.3	9.1	1.2	1.0	7.2
甲氧苄胺嘧啶	2.3	2.1	1.2	2.1	3.4	4.1	2.2	2.1	8.2	9.1	1.7	1.6	5.0
磺胺甲基嘧啶	10.5	18.7	3.3	3.9	4.8	4.6	8.2	7.6	6.4	6.9	6.7	7.5	7.4
磺胺二甲基嘧啶	9.1	9.8	4.2	5.0	4.8	6.1	5.3	6.0	3.4	5.0	2.1	2.7	5.1
磺胺氯哒嗪	60.1	60.9	30.6	33.9	26.5	32.3	19.8	31.2	22.3	27.5	3.5	4.4	26.4
磺胺甲基异噁唑	50.2	58.7	17.8	20.5	32.1	47.3	29.8	32.6	33.2	40.1	8.6	8.7	31.6
诺氟沙星	1.5	3.5	0.2	0.6	1.3	2.3	3.3	3.7	5.3	10.5	ND	ND	2.7
恩诺沙星	2.0	2.1	0.2	0.3	2.2	3.4	1.9	2.1	8.2	15.1	ND	ND	3.1
环丙沙星	3.3	3.1	0.4	0.4	1.4	1.5	2.3	3.1	7.2	7.6	ND	ND	2.5
氧氟沙星	ND	ND	ND	ND	0.9	1.0	1.0	1.4	2.4	2.6	ND	ND	0.8
沙拉沙星	ND	ND	ND	ND	2.1	2.5	3.1	3.0	2.3	4.5	ND	ND	1.5
克拉霉素	ND	ND	ND	ND	11.2	12.5	23.2	30.8	35.3	40.5	ND	ND	12.8
红霉素	ND	ND	12.10	13.50	20.1	18.4	21.6	20.1	28.2	35.1	ND	ND	14.1

2.2 抗生素污染在闽江流域福州段水域分布特征
研究表明,闽江福州段水体中抗生素类药物已受到抗生素的污染,且分布特征不同。在调查的 5 类 40 种抗生素中,有 13 种抗生素在丰水期和枯水期都有检出,平均含量分别是,磺胺类:1.2 ~ 60.1 ng/L 和 1.0 ~ 60.9 ng/L 间;喹诺酮类:0.2 ~ 8.2 ng/L 和 1.4 ~ 15.1 ng/L 间;大环内酯类:11.2 ~ 35.2 ng/L 和 12.5 ~ 40.5 ng/L 间;四环素类和 β -内酰胺类未检出。枯水期明显高于丰水期,见表 2。

本研究表明,在闽江流域福州段不同水域显示不同的污染水平,见图 2。磺胺类和喹诺酮药物残留总和量最高的是 A 点,分别高达 157.2 ng/L 和 32.9 ng/L;检出量最低的是 F 点,分别是 25.8 ng/L 和未检出。大环内酯类药物残留总和最高是 E 点,达 34.8 ng/L,最低是 A 点和 F 点,均未检出。B、C、D、E 4 个点检出的磺胺类药物残留总和在 63.7 ~ 87.1 ng/L,均高于喹诺酮类和大环内酯类药物,且大于 F 点。

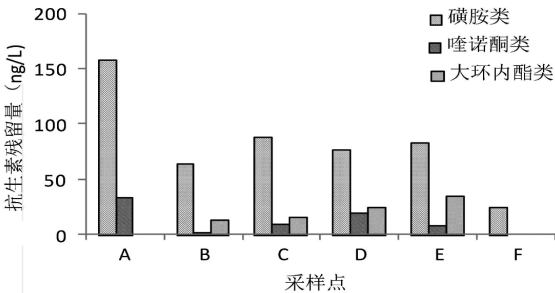


图 2 不同水域断面检出抗生素总残留量分布图

3 讨论
闽江福州段水体已受到抗生素的污染,分布特征也不同,且枯水期明显高于丰水期。这可能是与磺胺类药物和喹诺酮药物具有很强的亲水性,很容易通过排泄、雨水冲刷等方式进入水环境,且应用较多稳定性较高有关。另外,也与枯水期,闽江流域水流量减少,自净能力减弱有关。在闽江流域福州段不同水域显示不同的污染水平,A 点,检出的磺胺类和喹诺酮类药物残留总和最高,这可能是水库中水产养殖使用大量抗生素对闽江水的影响而造成的。E 点,检出的平均大环内酯类药物残留总和最高,主要与福州市工业污水排放对闽江水的影响有关。B、C、D、E 4 个点,检出较高含量的磺胺类药物残留总和,主要与内河污水、污水处理厂处理出水 and 居民生活污水等排放对闽江水水质的影响有关。

调查可见,闽江水域福州段水体抗生素残留水平略低于高立红等^[3]、陆克祥等^[4]、叶计明等^[5]、孙光大等^[6]报道的北京高碑店湖和小清河、黄浦江、珠江广州段、福建九龙江口等江河水体中残留,略高于薛保铭等^[7]报道的广西钦州湾汇海河流中残留。

本次调查闽江流域福州段水体中检出的药物残留类别与最高浓度分别是,磺胺类的磺胺氯哒嗪(SCP)为 60.9 ng/L,喹诺酮类(恩诺沙星)为 15.1 ng/L,大环内酯类(红霉素)40.5 ng/L。平均浓度最高的分别是磺胺甲噁唑(31.6 ng/L),恩诺沙星(3.1 ng/L)和红霉素(14.1 ng/L)。结果表明,闽江水域福州段水体中检出抗生素类别与相关报道的国内外河流中药物残留