

东江东莞城区段水体中抗生素的含量与污染特征研究

魏志雄, 刘丹丹, 蓝明雄, 王昆鹏, 廖瑜, 钟玮

东莞市食品药品检验所, 广东 东莞 523808

摘要: **目的** 研究东江东莞城区段水体中大环内酯类、 β -内酰胺类、喹诺酮类、林可胺类、磺胺类、四环素类、抗真菌类、硝咪唑类及氯霉素类等 9 类共 32 种抗生素的含量和分布特征。 **方法** 采用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定水样中抗生素的含量, 并分析该段水体中抗生素的污染特征。 **结果** 在采样周期内, 3 个采样点分别检出大环内酯类、 β -内酰胺类、喹诺酮类、林可胺类、磺胺类、抗真菌类及硝咪唑类等 7 类共 10 种抗生素, 其中林可霉素及氟康唑检出率为 100%, 阿奇霉素最高检出浓度为 265.1 ng/L。 **结论** 东江东莞城区段水体已受到抗生素的污染, 抗生素总体浓度处于中等偏低水平, 需加强对该水体中抗生素的定期监测, 采取相应措施以减少水体中抗生素残留污染。

关键词: 东江; 东莞城区段; 抗生素; 含量; 污染特征

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-3110(2020)01-0042-04 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2020.01.011

Concentration and pollution characteristics of antibiotics in Dongguan urban section of the Dongjiang River

WEI Zhi-xiong, LIU Dan-dan, LAN Ming-xiong, WANG Kun-peng, LIAO Yu, ZHONG Wei

Dongguan Institute for Food and Drug Control, Dongguan, Guangdong 523808, China

Abstract: **Objective** To investigate the concentration and distribution characteristics of 9 categories (32 species) of antibiotics, including macrolides, β -lactams, quinolones, lincosamides, sulfonamides, tetracyclines, antifungals, nitromidazoles and chloramphenicols, in Dongguan urban section of the Dongjiang River. **Methods** A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method using solid phase extraction was employed to determine antibiotics in water samples, and the pollution characteristics of antibiotics in Dongguan urban section were analyzed according to the results. **Results** During the sampling period, 7 categories (10 species) of antibiotics, including macrolides, β -lactams, quinolones, lincosamides, sulfonamides, antifungals and nitromidazoles were detected in 3 sampling sites, of which the detection rates of lincomycin and fluconazole were both 100%, and the highest concentration of azithromycin was 265.1 ng/L. **Conclusions** Water in Dongguan urban section of the Dongjiang River has been polluted by antibiotics, and the total concentration of antibiotics is at a moderate to inferior level. It is necessary to strengthen the regular monitoring of antibiotics in Dongguan urban section of the Dongjiang River and take corresponding measures so as to reduce the residual pollution level of antibiotics in water.

Key words: the Dongjiang River; Dongguan urban section; antibiotic; concentration; pollution characteristic

近年来,国内外的不同环境水体中不断检出抗生素污染物^[1-7]。东江是珠江流域三大水系之一,发源于江西省寻邬县桫髻钵山。东江流经广东省内的河源、惠州及东莞人口稠密区域,流域范围内农水产养殖发达,沿途有不少抗生素生产企业及医院。随着社会经济的发展,东江水可能受到城市生活污水、畜牧和水产养殖、工业生产及医院废水排放的影响,存在着较大的抗生素残余进入东江水体的风险。

东莞位于东江下游,东江东莞段承担着东莞市及周边地区居民饮用、养殖和灌溉用水等功能,叶计朋

等^[8]、徐维海等^[9-10]、朱婷婷等^[11-12]及赵腾辉等^[13]已分别对深圳河及深圳湾、香港维多利亚港和珠江广州段、深圳铁岗水库及西丽水库、东江上游等珠三角周边环境水体的抗生素污染进行了研究,但至今未见东江东莞城区段水体抗生素污染方面的报道。本文以 9 类共 32 种抗生素常见抗生素为目标物,对东江东莞城区段 3 个不同取样点中抗生素污染现状进行调查,并根据结果进行分析,总结其污染特征及时空分布规律,为东江水域抗生素污染的防控工作提供参考及依据。

1 材料与方法

1.1 仪器材料与试剂 仪器:3200 QTRAP 液相色谱串联质谱联用仪 (ESI 源,美国 AB SCIEX 公司); UFLC LC-20AD (日本 SHIMADZU 公司); CAPCELL

基金项目: 东莞市社会科技发展项目《东莞市东江饮用水源水中几类抗生素的检测方法研究与应用》(2016108101010)

作者简介: 魏志雄 (1983-), 男, 中药学博士, 副主任中药师, 主要从事食品、药品及环境水样的检验及标准研究工作。

PAK MGⅢ C18 色谱柱(100 mm×2.0 mm,3 μm,日本资生堂);Fotector plus 60 自动固相萃取仪(含大体积进样装置,美国 Reeko 公司);自动氮吹仪(韩国 GOO-JUNG 公司);SevenEasy S20 pH 计(瑞士 METTLER TOLEDO 公司);CPA225D 电子天平(瑞士 Sartorius 公司);Oasis HLB 固相萃取柱(500 mg/6 ml,美国 waters 公司);Millipore S. A. S 超纯水机(德国 Meck 公司)。

标准品:大环内酯类:阿奇霉素(azithromycin, AZM)、罗红霉素(roxithromycin, RM)、克拉霉素(clarithromycin, CLR);磺胺类:磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SMZ)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX);喹诺酮类:诺氟沙星(norfloxacin, NFX)、环丙沙星(ciprofloxacin, CFX)、依诺沙星(enoxacin, ENX)、左氧氟沙星(levofloxacin, LEV)、氟罗沙星(fleroxacin, FLX);林可胺类:克林霉素(clindamycin, DA)、林可霉素(lincomycin, LIN);β-内酰胺类:头孢拉定(cephradine, CEP)、头孢克肟(cefixime, CEC)、头孢丙烯(cefprozil, CPR)、头孢孟多酯(cefamandole, MAN)、头孢羟氨苄(cefadroxil, CFR)、青霉素(penicillin, PEN)、阿莫西林(amoxicillin, AMC)、氨苄西林(ampicillin, AM)、舒他西林(sultamicillin, STA)、氯唑西林(cloxacillin, OB)、哌拉西林(piperacillin, PIP)、双氯西林(dicloxacillin, DIC)、舒巴坦(sulbactam, SBT);四环素类:土霉素(oxytetracycline, OTC);硝咪唑类:甲硝唑(metronidazole, MTZ)、替硝唑(tinidazole, TNI);抗真菌类:氟康唑(fluconazole, FCA)、酮康唑(ketoconazole, KCA)、克霉唑(clotrimazole, CTA);氯霉素类:氯霉素(chloramphenicol, CAP);以上除双氯西林购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司外,其余均购自中国食品药品检定研究院。

试剂:甲醇、乙腈(色谱纯,德国 Meck 公司)、甲酸(色谱纯,美国 Fluka 公司);盐酸(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司)、乙二胺四乙酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);试验用水为 Millipore S. A. S 处理过的超纯水。

表 2 32 种目标抗生素质谱参数

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能 CE(V)	化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能 CE(V)
AZM	749.5	158.5 ⁺ /591.5	40/30	CFR	364.1	114.1 ⁺ /208.1	25/17
RM.	837.4	158.4 ⁺ /116.3	41/70	PEN	335.1	91.1 ⁺ /128.1	75/37
CLR	748.5	158.5 ⁺ /590.5	37/33	AMC	366.1	114.1 ⁺ /208.1	29/16
SMZ	279.2	92.1 ⁺ /108.1	40/40	AM	350.1	106.1 ⁺ /192.1	25/21
SMX	254.1	92.1 ⁺ /108.1	38/33	STA	595.2	405.2 ⁺ /106.2	24/55
NFX	320.1	302.1 ⁺ /231.1	26/46	OB	436.1	277.1 ⁺ /160.1	18/20
CFX	332.1	314.1 ⁺ /231.1	31/45	PIP	518.2	143.2 ⁺ /160.2	33/19



图 1 取样点示意图

1.2 试样采集及前处理 分别于 2018 年 12 月—2019 年 4 月期间(频率为 2 次/月)在东江东莞城区段 3 个点采集水样(见图 1),采集距水面约 0.5 m 处水样,共采集 30 份水样。水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后量取 1 L,加入 0.5 g Na₂EDTA,超声振荡使溶解,再用 10% 盐酸调节 pH 值至 3.0,作为上样液。依次用 10 ml 甲醇、5 ml 超纯水及 5 ml 0.1% 甲酸水溶液活化 Oasis HLB 固相萃取柱(6 ml/500 mg)后,水样以 6 ml/min 速度经 HLB 柱进行目标物富集,以 12 ml 超纯水淋洗小柱,气推后用 10 ml 甲醇以 1 ml/min 的速率洗脱目标物,收集的洗脱液在 35 ℃ 下氮气吹干,加初始比例流动相 1 ml 溶解,过 0.22 μm 滤膜,供高效液相色谱-串联质谱分析。

1.3 仪器检测

1.3.1 色谱条件 CAPCELL PAK MGⅢ C18 色谱柱(100 mm×2.0 mm,3 μm,日本资生堂),进样体积 10 μl,柱温 35 ℃,流速为 0.2 ml/min,流动相 A 乙腈,流动相 B 为 0.1% 甲酸水溶液,梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间(min)	乙腈(%)	0.1%甲酸水溶液(%)
0	10	90
5	35	65
10	50	50
13	90	10
16	90	10
16.5	10	90
20	10	90

1.3.2 质谱条件 电离方式采用电喷雾正离子及负离子模式,质谱以多反应监测模式扫描;电离电压为 +5 500 V 及 -4 500 V;喷雾管雾化气、辅助加热气流速均为 50 psi、气帘气为 25 psi、辅助加热温度为 550 ℃;各化合物参数如下表 2。

续表 2

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能 CE(V)	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能 CE(V)
ENX	321. 1	303. 1 */232. 1	38/45	DIC	470. 1	160. 1 */311. 1	23/23
LEV	362. 1	216. 1 */318. 1	36/38	OTC	461. 2	426. 1 */201. 1	25/50
FLX	370. 2	326. 2 */269. 2	32/28	MTZ	172. 2	128. 1 */82. 1	17/32
DA	425. 2	126. 2 */377. 2	25/25	TNI	248. 1	121. 2 */128. 2	25/27
LIN	407. 2	126. 2 */359. 2	25/31	FCA	307. 1	220. 1 */238. 1	25/25
CEP	350. 2	176. 2 */158. 2	17/14	KCA	531. 1	82. 2 */255. 2	65/50
CEC	454. 1	285. 1 */210. 1	23/23	CTA	345. 1	277. 1 */165. 1	13/41
CPR	390. 2	114. 2 */208. 2	30/24	SBT	232. 0	140. 0 */188. 0	-18/-18
MAN	491. 1	375. 1 */301. 1	18/25	CAP	321. 0	152. 0 */257. 0	-22/-18

注：* 为定量离子。

1.3.3 定量方法及回收率 采用外标法对样品的中目标抗生素的质量浓度进行定量测定,标准曲线中待测物的质量浓度范围分别在约 2~1 000 μg/L(相当于水样 2~1 000 ng/L)范围内有良好的线性关系,相关系数均大于 0.99;以空白水样(超纯水)及实际水样为基底,按 100 ng/L 的质量浓度水平进行加标实验,32 种目标检测物在两种基底中的平均加标回收率分别为 68.3%~102.5%和 62.0%~113.0%,相对标准偏差分别为 3.9%~10.0%和 0.9%~9.5%;以信噪比 3:1 所对应浓度折算方法检出限,分别为 0.1~0.2 ng/L。以上结果表明本法灵敏度高,并具有良好的准确度和精密

度。样品测定 3 次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 水样的测定的结果 采用所建立的方法,对东江东莞城区段水体 3 个采样点表层水中抗生素的污染状况进行了调查。在 9 类 32 种目标抗生素中,30 份水样共计检出 7 类 10 种目标抗生素,包括大环内酯类、β-内酰胺类、喹诺酮类、林可胺类、磺胺类、抗真菌类及硝咪唑类,质量浓度范围分别为 1.4~265.1 ng/L,说明此段水体已受到抗生素的污染,结果见表 3。

表 3 水样中抗生素的含量测定结果(2018 年 12 月—2019 年 4 月)

采样点	化合物 (ng/L)									
	AZM	RM.	CLR	SMX	LEV	DA	LIN	CEP	MTZ	FCA
S1	ND~131.2	5.0~14.5	ND~126.4	ND~3.1	ND~12.1	ND~4.0	3.5~11.2	ND~17.0	ND~2.1	2.1~9.1
Z2	ND~97.5	ND~22.1	ND~106.7	ND~3.9	ND~46.7	ND~4.9	1.4~10.7	ND~13.5	ND	1.6~17.2
B3	ND~265.1	ND~27.7	ND~185.3	1.4~4.1	ND~6.9	ND~4.1	3.6~13.3	4.1~18.6	ND~2.4	2.6~11.5

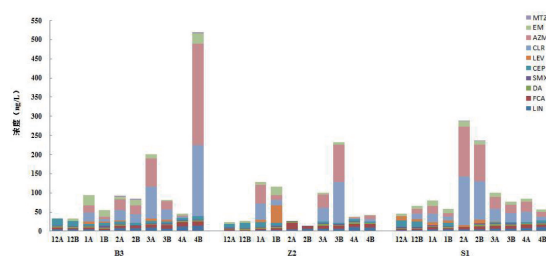
注:ND 表示低于检出限。

2.2 水样中抗生素污染特征 30 份水样中,LIN 和 FCA 的检出率均为 100%,SMX、RM.及 DA 检出率为 90%,CEP、CLR 及 AZM 的检出率约 80%,LEV 检出率为 47%,MTZ 检出率为 17%。10 种检出的抗生素中,平均质量浓度从高到低分别为 AZM(33.6 ng/L)、CLR(31.6 ng/L)、RM.(8.8 ng/L)、CEP(6.7 ng/L)、FCA(6.5 ng/L)、LIN(6.1 ng/L)、LEV(4.2 ng/L)、DA(2.6 ng/L)、SMX(2.1 ng/L)及 MTZ(1.4 ng/L)。AZM、CLR 及 RM.同属大环内酯类,FCA 属抗真菌类,均主要作为人用药物使用,其检出率及质量浓度高表明污染源主要为医疗污水或生活污水;林可胺类抗生素 LIN 及 DA 在养殖业使用广,用量大,故可能由养殖排泄物污染导致检出率高;SMX 属磺胺类,其结构稳定,不易降解,故其检出率较高,检出浓度较低则反映其使用量较少;CEP 属 β-内酰胺类,其在环境中容易

降解,检出率高表明其使用量较大;MTZ 属硝咪唑类,性质稳定,不易降解,但其使用量较少,故检出浓度较低;喹诺酮类抗生素仅检出 LEV,未检出 NFX。以上表明大环内酯类、抗真菌类、林可胺类及磺胺类抗生素是东江东莞城区段水体的主要抗生素污染物,污染源具有持续性,存在一定的环境风险,应引起重视。

2.3 水样中抗生素时空分布特征 在时间变化上,B3 取样点抗生素总量浓度在取样周期内逐渐增大,结合本地降水情况,推测可能是因降雨增多,致使雨水冲刷城区地表后汇入东江致使抗生素污染加重;Z2 样点抗生素总量浓度随月份变化呈现低高相间,总体逐渐抬高的趋势;S1 取样点抗生素总量浓度总体较为平均,但 2 月份出现峰值。AZM 及 CLR 浓度在 2A 及 2B 中异常升高,两者合计浓度分别达 257.6 ng/L 及 196.7 ng/L,分别占总量浓度的 89%和 83%,从而导致

2 月份总量浓度突升,可能与当月污染源大量使用及排放以上两种抗生素有关。抗生素总量浓度最大值出现在 B3 取水点,浓度为 519.4 ng/L;最小值出现在 Z2 取水点,浓度为 14.4 ng/L,见图 2。



注:12A~4B 表示取样次数,其中数字为取样月份,A/B 分别为当月取样时间。

图 2 三个取样点(S1~B3)抗生素总量浓度时空分布

从空间分布看,各取样点检出的抗生素种类基本一致,构成稳定,主要污染类型为大环内酯类、抗真菌类、林可胺类及磺胺类抗生素,提示水体上游可能存在类似于企业排污、农牧渔废水等构成稳定的点源污染,污染具有持续性。取样周期内抗生素总量浓度随空间有所变化,S1~B3 三个取样点的平均值依次为 107.3、74.7 ng/L 及 123.6 ng/L,从 S1 到 Z2 数值下降,考虑到两取样点之间存在东江南支流(见图 1),故可能与支流分流污染物有关;从 Z2 到 B3 数值上升,提示该段区域生活污水及其它污染源对水体有影响;但整段研究水体上下游抗生素污染情况需通过延长取样周期及增加取样次数,进一步进行研究。

2.4 不同地区水体中抗生素比较 东江东莞城区段水体检出 7 类 10 种抗生素,各抗生素的质量浓度范围为 1.4 ~ 265.1 ng/L,抗生素总量平均浓度为 101.8 ng/L,高于蒋吴余等^[2]、朱婷婷等^[11-12]及郝红珊等^[14]报道的北江流域 77.8 ng/L、深圳西丽水库 35 ng/L 及铁岗水库 19 ng/L、大亚湾海水养殖区 12 ng/L,低于叶计朋等^[8]、徐维海等^[9-10]、赵腾辉等^[13]、李文最等^[5]及梁惜梅等^[15]报道的深圳河 2 639 ng/L 及深圳湾 545 ng/L、珠江广州段 916 ng/L、东江上游 175 ng/L、闽江福州段 120.2 ng/L、珠江口西岸水体 107.5 ng/L,显示目前该段水体中抗生素的污染处于中等偏低水平。与东江上游检出 NFX 不同^[13],属东江下游的东莞城区段水体中未检出 NFX,考虑到 NFX 较稳定,推测与东江支流汇入稀释或分流污染物有关,致使其低于检出限;另两种水体均检出 LIN,且下游浓度增高,提示可能沿途有 LIN 污染物持续进入东江水体。此外,东江东莞城区段水体在国内首次报道检出 FCA 污染物。

3 小 结

本文首次调查东江东莞城区段水体中 32 种抗生素的污染情况,采用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法,对采集的 30 个表层水样进行了检测,结果检出 10 种目标抗生素,结果显示目前该段水体中抗生素的污染仍处于中低水平。采样周期内,抗生素污染物的组成稳定,浓度分布城区段上下游有所变化,主要与降水量、干支流分布、生活污水及其它污染源相关,大环内酯类、抗真菌类、林可胺类及磺胺类抗生素为主要抗生素污染物,污染具有持续性,该段水体中抗生素污染物对生态和人体健康影响值得进一步研究。本研究对于开展东江抗生素污染的持续调查,加强抗生素污染物的防治工作具有指导意义。

参考文献

- [1] Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U. S. drinking water[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(3):597-603.
- [2] 蒋吴余,张孟迪,周仁钧,等. 北江流域抗生素污染水平和来源初探[J].生态毒理学报,2015,10(5):132-140.
- [3] 郭晓,李国良,刘孝利,等. 梅江流域沉积物中四环素类抗生素的空间分布特征及其迁移转化规律[J].环境科学学报,2015,35(10):3202-3209.
- [4] 刘晓晖,卢少勇. 大通湖表层水体中抗生素赋存特征与风险[J].中国环境科学,2018,38(1):320-329.
- [5] 李文最,陈高水,郑艳影,等. 闽江流域福州段水体中抗生素残留污染调查[J].实用预防医学,2018,25(12):1455-1458.
- [6] 杨媛,鲁建江,王戈慧,等. 库尔勒地区孔雀河水体中喹诺酮类抗生素的含量与污染特征[J].当代化工研究,2019,37(1):25-26.
- [7] 张瑞泉,应光国,丁永祯,等. 广东西枝江-东江流域抗生素抗性基因污染特征研究[J].农业环境科学学报,2013,32(12):2471-2479.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 徐维海. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水环境中的分布、行为与归宿[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所,2007.
- [11] 朱婷婷,段标标,宋战锋,等. 深圳铁岗水库水体中抗生素污染特征分析及生态风险评价[J].生态环境学报,2014,23(7):1175-1180.
- [12] 朱婷婷,宋战锋,尹魁浩,等. 深圳西丽水库抗生素残留现状及健康风险研究[J].环境污染与防治,2014,36(5):49-58.
- [13] 赵腾辉,陈亦涵,韩巍,等. 东江上游典型抗生素污染特征及生态风险评价[J].生态毒理学报,2016,25(10):1707-1713.
- [14] 郝红珊,徐亚茹,高月,等. 珠江口海水养殖区水体、沉积物及水产品中抗生素的分布[J].北京大学学报(自然科学版),2018,54(5):1077-1084.
- [15] 梁惜梅,施震,黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J].生态环境学报,2013,22(2):304-310.

收稿日期:2019-03-29