

大辽河水系河水中 16 种抗生素的污染水平分析

杨常青^{1,3}, 王龙星², 侯晓虹¹, 陈吉平^{2*}

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中国科学院大连化学物理研究所,
辽宁 大连 116023; 3. 满洲里出入境检验检疫局, 内蒙古 满洲里 021400)

摘要:采用固相萃取-液相色谱-串联质谱建立了水中磺胺(SAs)、氟喹诺酮(FQs)、四环素(TCs)和氯霉素(CAPs)4类共16种抗生素的同时定量分析方法。该方法采用正、负离子同时扫描模式,提高了分析速度;同时在固相萃取洗脱步骤中采用两种溶剂(甲醇及含氨水的甲醇)组合对目标抗生素进行洗脱,在减小洗脱溶剂用量的同时又提高了回收率。用此法对大辽河水系20个采样点的河水进行了定量检测。结果表明:该法对水体中的目标抗生素有较好的灵敏度和富集效果,方法回收率为69.5%~122.6%,检出限为0.05~0.32 ng/L。在大辽河水系河水中共检出4类13种抗生素的残留,其中磺胺甲基异恶唑在所有采样点都有检出;氟喹诺酮类抗生素的局部残留浓度相对较高;四环素和氯霉素的检出频率和检出浓度相对较低。在河流的上游,这4类抗生素的残留水平较低,而在大城市如沈阳、本溪、辽阳的周围残留水平较高。通过对大辽河水系河水中的抗生素污染水平进行系统的分析比较,所得数据说明大辽河水系存在一定程度的抗生素残留污染,今后对周边地区抗生素污染排放需要加强科学管理。

关键词:固相萃取;液相色谱-串联质谱;抗生素;大辽河;污染水平

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2012)08-0756-07

Analysis of pollution levels of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system

YANG Changqing^{1,3}, WANG Longxing², HOU Xiaohong¹, CHEN Jiping^{2*}

(1. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Dalian Institute of Chemical
Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3. Manzhouli
Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Manzhouli 021400, China)

Abstract: The detection of the pollution level of antibiotics in Daliao River system is a meaningful work. Sixteen antibiotics (6 sulfonamides, 5 fluoroquinolones, 3 tetracyclines and 2 chloramphenicols) were simultaneously quantified with solid-phase extraction (SPE) and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). In the SPE procedure, methanol and 2% (v/v) ammonia/methanol were used as the elution solvents in sequence to reduce the elution volume and improve the recovery. The results showed that this method have good sensitivity and enrichment effect for the target antibiotics in aqueous water, the recoveries ranged from 69.5% to 122.6%, the detection limits ranged from 0.05 ng/L to 0.32 ng/L. Thirteen antibiotics were found in the river water of Daliao River water system. Sulfa antibiotics were widely distributed, in which sulfamethoxazole was detected in all the sampling sites. The concentration of fluoroquinolones was relatively high in some sampling sites. The highest detection concentration of enoxacin was 41.3 ng/L. The frequencies and concentrations of tetracyclines and chloramphenicols were lower. In the upper reaches of the river, the concentrations of the 4 types of antibiotics appeared lower, but around the large cities such as Shenyang City, Benxi City, Liaoyang City, the concentrations showed higher levels. The study indicated that the Daliao River water system suffered from the pollution of antibiotics to a certain extent.

Key words: solid phase extraction (SPE); liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-

* 通讯联系人:陈吉平,研究员,主要研究方向为环境分析化学. Tel: (0411)84379686, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2009CB421602).

收稿日期:2012-03-31

MS/MS); antibiotics; Daliao River; pollution levels

近年来,药物和个人护理品类化合物(pharmaceuticals and personal care compounds, PPCPs)作为一类重要的新型污染物,在全球范围内受到了广泛关注^[1,2]。PPCPs 包括多种化学物质,例如各种处方药和非处方药、香料、化妆品、显影剂、染发剂等^[3]。

抗生素是环境中常见的一种 PPCPs,除了被广泛应用于人类和动物细菌传染疾病的预防与治疗,在畜牧业和水产养殖中也被作为促生长药物而广泛使用^[4,5]。残留的抗生素可以通过污水处理厂出水、医院废水、畜禽与水产养殖废水排放和垃圾沥滤液等多种途径进入环境^[6]。虽然有的药物在水体中的半衰期较短,但是其大量、频繁地使用,仍有可能形成“假性持久性”污染^[7],导致细菌产生耐药性及抗生素抗性基因的传递和扩散,严重干扰天然细菌的生态系统,从而严重威胁人类健康^[8]。另外,人们还担心接触环境中残留的抗生素可能会导致人类致癌或过敏反应,并对水生生物和土壤微生物产生危害^[9,10]。

第一次关于在水生环境中痕量抗生素的报道可以追溯到 1983 年^[11]。近年来,在地表水、地下水、饮用水、污泥、土壤、水生物体报道中检测到不同浓度水平的药物^[6,12-14]。在中国,每年约生产 210 000 吨抗生素,其中 42% 被用于医疗,48% 被用于畜牧业^[15]。有数据显示我国药物处方中抗生素占 70%,而西方国家仅为 30%,反映了我国抗生素滥用情况也比较严重^[16]。在发达国家,部分 PPCPs 已被纳入环境管理,而我国尚未将 PPCPs 纳入环境管理。因此,发展代表性环境介质(水、大气、土壤/沉积物)中新型污染物的监测方法,编制新型污染物监测采样技术规范 and 监测方法标准,显得颇为迫切。

大辽河水系主要由浑河、太子河及两者汇流后的大辽河组成,河流全长 511 千米,流域面积 217 万平方千米。流域涉及抚顺、沈阳、鞍山、本溪、辽阳、营口等大城市和重要农业区,水质受到城市工业和农村农业以及城市污水排放的影响^[15]。辽河流域每年排放废污水总量为 20.74 亿吨,其中大辽河水系接纳整个流域 60% 的污染负荷,受污染程度比较严重。大辽河流域的水资源对整个辽宁的经济和社会发展有着十分重要的作用,对周边的生态环境也有着重要的影响。目前,已经有一些文献对大辽河水系河水中的其他污染物及底泥中的一些抗生素进行了研究^[15],但对大辽河水系河水中的抗生素污染

分析却未见报道。

本文以固相萃取-高效液相色谱-质谱(SPE-HPLC-MS)技术建立了水中 4 类共 16 种抗生素的同时定量分析方法,并对大辽河水系 20 个采样点(见图 1)河水中的 16 种抗生素的污染水平进行了分析。这为深入了解我国区域性水环境中抗生素的分布及污染特征提供了数据,也可为环境生态风险评估提供参考依据。

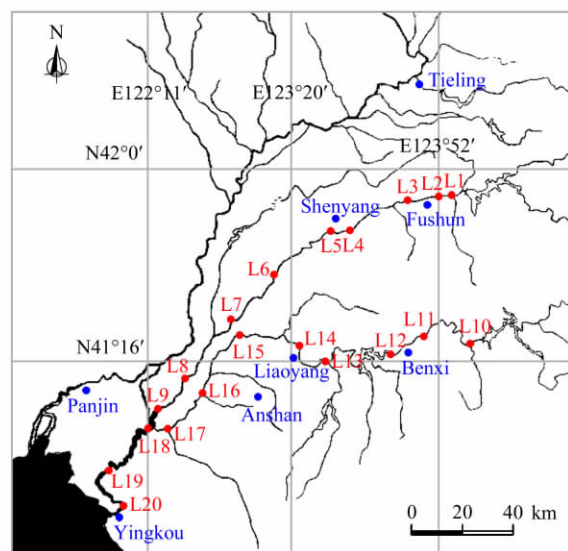


图 1 大辽河水系河水样品采集地点分布
Fig. 1 Distribution of Daliao River sampling sites

1 实验部分

1.1 采样点描述

如图 1 所示,沿着大辽河水系自东北向西南的总体流向,在 2011 年 10 月 26 日至 2011 年 10 月 30 日,从上游(大伙房水库、观音阁水库)到下游(渤海辽东湾),在流经城市的上游、城市、城市下游及重要支流汇入主干流处进行样品采集,共 20 个采集点。所有水样均为表层水,每个采样点取水样 4 L,置于棕色玻璃瓶中,冷藏运回实验室 4 °C 保存。

1.2 主要材料和试剂

TSQ Quantum Access 液相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo 公司);超声波发生器(天津奥特赛恩斯仪器公司);GENIUS3 涡旋混合仪(德国 IKA 公司);Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司),水浴氮气吹干仪。

甲醇、乙腈、甲酸均为高效液相色谱纯(美国 TEDIA 公司);实验用水均为自制 Milli-Q 超纯水;磷酸水溶液:磷酸与水按体积比 1:1 混合,临用前新

配。100 g/L 的乙二酸四乙胺二钠盐($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)水溶液: 25 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250 mL 水中, 临用前水浴加热到 25 $^{\circ}\text{C}$ 。OASIS HLB 固相萃取小柱(500 mg/6 mL, 美国 Waters 公司); 0.45 μm 水相滤膜及 0.22 μm 有机相微孔滤膜(天津市津腾实验设备公司)。

标准品: 磺胺嘧啶(SD)、磺胺噻唑(ST)、磺胺吡啶(SP)、磺胺二甲基嘧啶(SM2)、磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)、磺胺甲基异恶唑(SMX)、依诺沙星(ENO)、氧氟沙星(OFX)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR)、洛美沙星(LOM)、土霉素(OTC)、四环素(TC)、强力霉素(DC)、氯霉素(CAP)、甲砒霉素(TAP)购自美国 SIGMA 公司; 磺胺甲基异恶唑同位素内标(SMX-d4)和环丙沙星同位素内标(CIP-d8)购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。所有标准品纯度都大于 99%。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱分析条件

色谱柱: XBridge C18(150 mm $\times$ 2.1 mm, 5 μm , 美国 Waters 公司); 进样量: 10 μL ; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: 乙腈(A), 水(B), 甲醇(C), 1%(体积分数)甲酸(D)。梯度洗脱程序: 起始 6%A-76%B-8%C-10%D, 7.5 min 内线性改变为 25%A-45%B-20%C-10%D, 保持 2 min。流速为 0.23 mL/min。

1.3.2 质谱检测条件

采用电喷雾离子(ESI)源; 电离模式: ESI(+) 和 ESI(-) 切换; 电离电压: 4 kV(+), 3.5 kV(-)。鞘气压力: 241 kPa, 辅助气压力: 34.4 kPa, 传输毛细管温度: 350 $^{\circ}\text{C}$ 。碰撞气压力: 0.2 Pa。数据采集方式: 多反应监测(MRM)。每种抗生素的详细质谱检测参数见表 1。

1.4 样品前处理方法

环境水样经 0.45 μm 水相滤膜过滤后, 准确量取 400 mL, 加入 100 g/L 的 $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 2 mL, SMX-d4、CIP-d8 各 50 ng, 用磷酸水溶液(1:1, v/v)调节 pH 约为 3.0, 搅拌混匀, 然后用 Oasis HLB SPE 小柱(500 mg/6 mL)进行富集。上样前, HLB 小柱依次用 6 mL 甲醇、3 mL 超纯水、6 mL pH 约为 3.0 的磷酸-磷酸二氢钠水溶液进行活化平衡; 上样时, 流速控制在 4 mL/min 左右。上样后, 先用 6 mL 超纯水淋洗 HLB 小柱, 然后在负压下抽干 20 min, 最后依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 2%(体积分数)氨水甲醇洗脱。洗脱液在 35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下用氮气吹至近干, 最后加入 1 mL 初始流动相溶解残渣, 过 0.22 μm 有机相微孔滤膜, 待测。

表 1 抗生素的质谱检测参数

Table 1 MS/MS parameters for the antibiotics

Analyte	Parent ion (<i>m/z</i>)	Tube lens voltage/V	Daughter ion (<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
SD	251.0	80	156.1*, 108.2	14, 23
ST	256.1	83	156.1*, 108.2	14, 21
SP	250.0	83	156.0*, 184.1	16, 15
SM2	279.1	92	186.0*, 124.1	17, 25
SDM	311.0	106	156.0*, 108.2	19, 30
SMX	254.1	78	156.1*, 108.1	13, 24
ENO	321.1	86	303.1*, 233.9	18, 22
OFX	362.1	103	318.1*, 261.0	19, 28
CIP	332.1	101	314.2*, 231.0	24, 39
ENR	360.1	103	316.0*, 245.0	18, 25
LOM	352.1	97	265.1*, 308.2	22, 16
OTC	461.1	95	426.1*, 433.0	21, 15
TC	445.1	90	410.1*, 427.1	19, 11
DC	445.2	90	428.0*, 154.1	20, 25
TAP	354.1	80	290.1*, 185.0	16, 25
CAP	320.9	73	152.1*, 257.2	18, 16
SMX-d4	258.0	78	160.1	14
CIP-d8	340.1	97	322.2	21

SD: sulfadiazine; ST: sulfathiazole; SP: sulfapyridine; SM2: 4, 6-dimethylsulfadiazine; SDM: sulfadimoxine; SMX: sulfamethoxazole; ENO: enoxacin; OFX: ofloxacin; CIP: ciprofloxacin; ENR: enrofloxacin; LOM: lomefloxacin; OTC: oxytetracycline; TC: tetracycline; DC: doxycycline; TAP: thiamphenicol; CAP: chloramphenicol; SMX-d4: sulfamethoxazole-d4; CIP-d8: ciprofloxacin-d8. Ionization modes: TAP and CAP, ESI(-); other antibiotics, ESI(+).

* quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 色谱-质谱分析条件的选择

考察了 3 种色谱柱 Atlantis T3 C18(150 mm $\times$ 2.1 mm, 3 μm)、XBridge C18(150 mm $\times$ 2.1 mm, 5 μm)和 Inertsil C8-3(150 mm $\times$ 2.1 mm, 5 μm)对 16 种抗生素的分离情况。并考察了纯水、0.1% 甲酸-水溶液、0.1% 甲酸-5 mmol/L 乙酸铵水溶液和不同比例的甲醇-乙腈对 16 种目标抗生素分离的影响。结果发现, XBridge C18 分离效果最好。甲醇和乙腈按一定的比例和梯度变化使用能得到更好的分离结果。流动相使用纯水则正模式的抗生素的响应降低。根据文献^[17,18], 流动相中低浓度的乙酸铵能增加喹诺酮类和磺胺类化合物在色谱柱上的保留, 但实验发现加入乙酸铵会导致四环素类的峰形严重拖尾, 而加入 0.1% 甲酸则可同时改善 4 类抗生素的峰形, 最终选择在流动相中加入 0.1% 甲酸。

4 类抗生素的质谱电离行为不同: 氯霉素正离子模式信号非常弱, 负离子信号很强; 而其他 3 类刚好相反。本文采用了正、负离子快速切换模式可以同时检测正离子及负离子, 一次进样就可以分析全

部 14 个目标抗生素,提高了分析速度。

2.2 固相萃取柱和上样 pH 的选择

HLB 材料由亲脂性的二乙烯苯和亲水性的 *N*-乙烯基吡咯烷酮两种单体聚合而成,对极性和非极性化合物都有稳定的回收率和重现性,因此经常用于类似的研究中^[19]。本实验对比了 HLB(Waters 500 mg/6 mL)、C18、WCX(天津艾杰尔公司 500 mg/6 mL)的富集效果,发现 HLB 对 16 种目标检测物的富集效果最好。

样品溶液的 pH 会影响目标检测物的化学形态、稳定性以及它与固相萃取填料之间的相互作用^[20]。本实验考察了上样 pH 对 HLB 富集效果的影响。在 200 mL 不同 pH(采用磷酸和磷酸二氢钠调节 pH)的自来水中加入 100 ng 的标准品,经 HLB 固相萃取柱(500 mg/6 mL)富集洗脱,萃取回收率见图 2。结果发现磺胺类抗生素在 pH 3~8、氯霉素类抗生素在 pH 2.5~7 的范围内都有比较好的回收率;四环素类抗生素在 pH 2.5~5 的酸性范围内回收率较好;氟喹诺酮类抗生素除环丙沙星在 pH≈5 时有较高的回收率,其余都在 pH 2.5~4 有较好的回收率,与文献^[20,21]报道一致。综合考虑,采用 pH 3.0 为上样 pH。

2.3 洗脱液的选择

在 30 mL pH 约为 3.0 的自来水中加入 100 ng 标准品,经 HLB 固相萃取柱富集,6 mL 超纯水淋洗,抽干 20 min,以 6 mL 不同试剂洗脱。参考文献^[12,22-25],对比了甲醇、甲醇-丙酮(90:10, v/v)、氨水-甲醇(2:98, v/v)以及先用甲醇再用 2% 氨水甲醇依次洗脱的洗脱效果。不同洗脱试剂对萃取回收率的影响见图 3。结果表明甲醇对四环素类抗生素、氯霉素类抗生素洗脱效果较好,但对部分氟喹诺酮类抗生素和部分磺胺类抗生素洗脱效果较差;2%

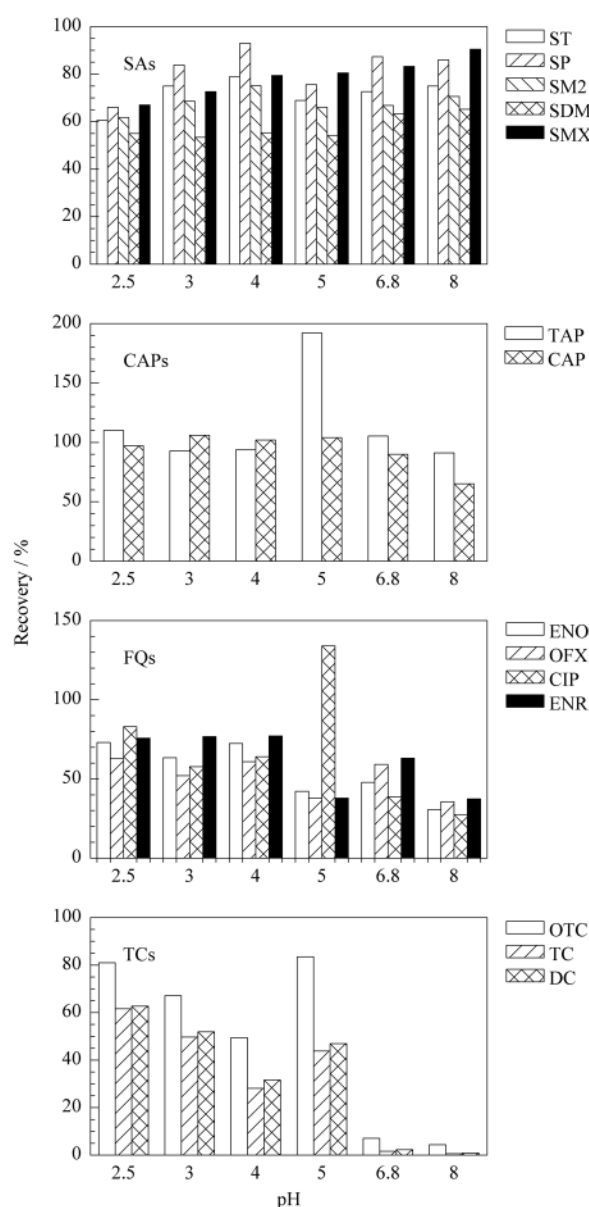


图 2 pH 对抗生素萃取回收率的影响
Fig. 2 Effects of pH on the extraction recoveries of antibiotics

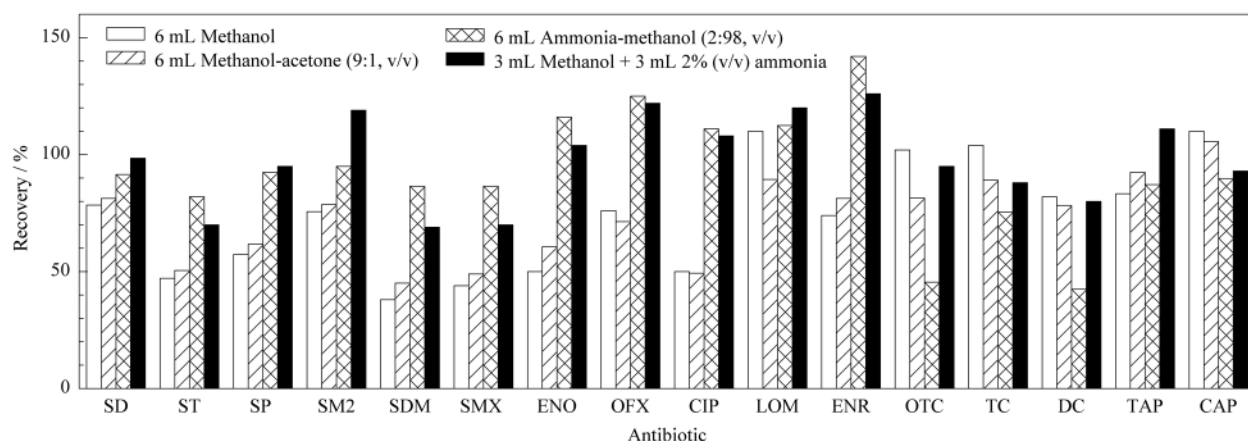


图 3 不同洗脱试剂对抗生素萃取回收率的影响
Fig. 3 Effects of different elution solvents on the extraction recoveries of antibiotics

氨水甲醇作为洗脱液时,除四环素类药物外都可获得较高的回收率,可能是四环素类药物在强碱性条件下不稳定导致其回收率偏低。因此本文采用先用 3 mL 甲醇将大部分四环素类抗生素洗脱、再用 3 mL 2% 氨水甲醇洗脱其他成分的洗脱程序。这样既保证了 16 种药物都有较高的回收率,又减小了洗脱体积(和其他文献^[14,23,26]相比较),有利于下一步的氮吹操作。

2.4 线性范围、方法准确度与精密度

首先以甲醇为溶剂配制 16 种抗生素的储备液(1.000 g/L),然后分别取 16 种储备液用甲醇配制成 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准液,最后以水为溶剂逐级稀释混合标准液制备 0.8、4、10、20、40、100 $\mu\text{g/L}$ 6 个质量浓度的系列标准溶液,经 HPLC-MS 分析获得工作曲线,所有 16 个目标成分的相关系数(r)都大于 0.99。按照 SPE 的富集倍数换算,本方法在 2~250 ng/L 范围内线性关系良好。以自来水为基底进行加标回收试验,加标水平为 50 ng/L 和 250 ng/L,按 1.4 节所述方法对样品进行处理,每个浓度水平测定 5 份,考察方法的回收率、重现性及检出限(按 3 倍信噪比确定)。分析结果列于表 2。

2.5 大辽河水系河水中抗生素的污染水平分析

如表 3 所示,在所有的样品中,共检出了 13 种抗生素,其中磺胺甲基异恶唑、氧氟沙星、磺胺嘧啶、磺胺吡啶的检出频率较高,大于 45%。而磺胺噻唑、

表 2 16 种抗生素在两个加标水平下的加标回收率、相对标准偏差(RSD, $n=5$)及检出限(LOD)

Table 2 Recoveries, relative standard deviations (RSD) at two spiked levels and limits of detection (LOD) of the 16 antibiotics ($n=5$)

Analyte	50 ng/L		250 ng/L		LOD/ (ng/L)
	Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %	
SD	89.2	1.43	83.5	4.96	0.08
ST	92.9	7.60	83.0	9.75	0.05
SP	80.7	4.58	83.8	5.53	0.08
SM2	96.1	3.06	98.0	2.18	0.05
SMX	101.2	2.62	99.1	1.92	0.09
SDM	91.3	4.24	91.7	3.18	0.05
ENO	94.5	4.07	99.0	2.86	0.10
OFX	117.9	3.42	122.6	3.00	0.05
CIP	94.6	5.98	99.0	2.80	0.14
LOM	83.6	7.34	85.8	2.08	0.07
ENR	98.8	5.03	111.7	3.34	0.15
OTC	83.6	2.96	91.7	5.70	0.16
TC	80.5	8.44	94.1	5.57	0.21
DC	69.5	7.80	88.1	8.37	0.05
TAP	98.2	4.51	86.8	1.68	0.32
CAP	109.4	8.14	108.2	4.59	0.19

磺胺间二甲氧嘧啶和洛美沙星在所有样品中未检出。各种抗生素的检出频率如下:SMX>OFX>SD>SP>SM2>CIP=ENR=OTC>ENO=TAP>CAP=DC>TC>ST=SDM=LOM。检出频率在 45% 以上的抗生素中,磺胺类抗生素占到 75%,磺胺甲基异恶唑在所有样品中都有检出,最大检出质量浓度为 33.4 ng/L。可见磺胺类抗生素在大辽河水

表 3 20 个采样点 16 种抗生素的检测结果

Table 3 Detection results of 16 antibiotics at 20 sampling sites

ng/L

Sampling site	SAs				FQs				TCs			CAPs	
	SD	SP	SM2	SMX	ENO	OFX	CIP	ENR	OTC	TC	DC	TAP	CAP
L1	—	—	—	4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L2	—	—	—	9.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L3	1.4	—	—	9.6	—	2.0	—	—	9.0	—	—	—	—
L4	—	—	—	15.4	26.6	8.3	8.1	9.1	—	10.8	—	—	—
L5	—	1.6	2.8	14.9	41.3	32.3	29.9	35.1	10.6	—	—	18.6	—
L6	1.7	1.0	—	26.8	—	—	—	—	—	—	—	—	13.0
L7	2.1	1.5	—	15.1	11.3	3.3	—	3.3	—	—	—	19.5	15.9
L8	2.0	0.8	1.0	17.0	—	1.8	—	—	—	—	—	—	—
L9	2.5	1.2	2.1	16.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L10	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L11	—	—	—	7.7	13.0	10.6	11.5	19.1	—	—	—	—	—
L12	—	—	—	3.3	—	—	—	—	—	—	—	18.1	—
L13	—	—	—	6.0	—	3.4	5.3	4.5	8.4	10.1	—	15.8	—
L14	1.5	—	—	7.7	—	1.4	—	—	8.2	—	—	—	—
L15	—	—	3.4	9.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
L16	3.9	1.4	1.6	21.6	—	4.3	—	—	—	—	3.9	18.4	—
L17	1.9	1.5	1.5	19.3	—	1.6	—	—	8.0	—	1.1	—	—
L18	2.4	2.2	5.7	27.1	—	1.0	6.9	—	13.6	—	—	—	—
L19	3.5	1.5	2.2	33.4	—	—	—	—	—	—	—	—	9.9
L20	—	—	—	0.8	19.1	6.6	7.8	6.6	—	—	6.7	—	—

* ST, SDM and LOM were not found at 20 sampling sites. —: undetectable.

系河水中的分布比较广泛,这除了与磺胺类抗生素大量使用有关,还与磺胺类抗生素亲水性较强、稳定性较高的性质有关^[27,28]。

4 类抗生素中检出的最高质量浓度顺序为:氟喹诺酮类抗生素(ENO, 41.3 ng/L) > 磺胺类抗生素(SMX, 33.4 ng/L) > 氯霉素类抗生素(TAP, 19.5) > 四环素类抗生素(OTC, 13.6 ng/L)。2005—2008 年全身用抗菌药市场份额中,头孢及青霉素类占据第一位,而氟喹诺酮类抗生素居第二位,2008 年占到 12.43%^[28]。检出的最高质量浓度在 30.0 ng/L 以上的抗生素中,氟喹诺酮类占将近 80%,说明氟喹诺酮类药物的局部残留浓度相对较高,污染比较严重。

四环素类抗生素的检出频率和检出浓度较低,可能是由于其在土壤和底泥中有较强的吸附作用,因此在河水中的浓度较低^[28,29-32]。对于氯霉素类抗生素,甲砒霉素和氯霉素都有检出,但是甲砒霉素的检出频率和检出浓度都高于氯霉素。氯霉素早在 2002 年就被我国政府列为食用动物的禁用药物,但是在河水中仍有检出。该物质在水环境中较为稳定,可能是禁用前的残留^[21],也有可能是在养殖中存在非法使用的情况。甲砒霉素在 2008 年占氯霉素类抗生素市场份额的 99.16%^[28],这可以解释甲砒霉素的检出频率和检出浓度都高于氯霉素的现象。当然,同一类抗生素中残留量最大的药物不一定只和绝对使用量相关,还可能与其在水环境中的吸附、迁移、降解等环境行为有关。

在所有的采样点都至少检出了一种抗生素,在 L5、L6、L7 的样品中检出的种类最多,分别为 9 种、8 种、8 种。L8、L9、L16~L19 检出磺胺类抗生素较多,L4、L5、L11 检出氟喹诺酮类抗生素较多。每个采样点检出的抗生素类型不同可能与附近的抗生素消费结构有关。每个采样点检出的抗生素总浓度见图 4。污染最严重的是 L5, L4。总的趋势是,河流的上游残留水平较低(L1, L2, L10);在大城市的周围残留较高,如沈阳(L5, L4)、本溪(L11)、辽阳(L13);在浑河和太子河汇合后的 L18、L19 浓度也较高。L18 不在大城市的附近,但是抗生素的检出浓度较高(高于其上游相邻 L17),推测是附近有其他污染源(如大型畜牧及水产养殖区)。

3 结论

本研究应用固相萃取-液相色谱-串联质谱法分析了大辽河水系河水中的磺胺类、氟喹诺酮类、四环素类和氯霉素类 4 大类 16 种抗生素的污染水平,研

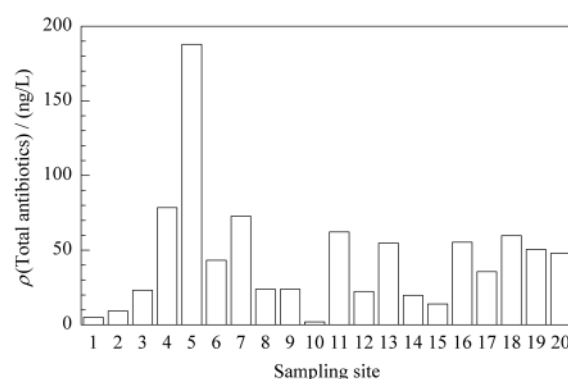


图 4 各采样点检出的抗生素总浓度
Fig. 4 Total antibiotic mass concentrations at the 20 sampling sites

究表明:大辽河水系在一定程度上存在着抗生素的残留污染情况。20 个采样点共检出 4 类 13 种抗生素残留,每个采样点检出至少一种,磺胺类抗生素的检出频率最高,磺胺甲基异恶唑的检出频率为 100%;氟喹诺酮类抗生素的局部检出浓度最大,河流的上游残留水平较低,在大城市如沈阳、本溪、辽阳的周围残留水平较高。所以今后应加强对周边地区抗生素使用的科学管理,以及采取有效措施去除城市排放污水中抗生素。

参考文献:

- [1] Jjemba P K. *Ecotox Environ Safe*, 2006, 63: 113
- [2] Jones-Lepp T L, Stevens R. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 1173
- [3] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. *Water Res*, 2004, 38: 2918
- [4] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. *Chemosphere*, 2006, 65: 725
- [5] Kummerer K. *Chemosphere*, 2009, 75: 417
- [6] Jiang L, Chen S Y, Yang R, et al. *Environmental Chemistry* (姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 环境化学), 2008, 27(3): 371
- [7] Zhou Q X, Luo Y, Wang M E. *Asian Journal of Ecotoxicology* (周启星, 罗义, 王美娥. 生态毒理学报), 2007, 2(3): 243
- [8] Wang L G, Zhu X L, Wang J F, et al. *Industrial Water Treatment* (王路光, 朱晓磊, 王靖飞, 等. 工业水处理) 2009, 29(5): 10
- [9] Gobel A, McArdell C S, Suter M J F, et al. *Anal Chem*, 2004, 76(16): 4756
- [10] Yang S W, Cha J M, Carlson K. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004, 18: 2131
- [11] Kümmerer K. *Chemosphere*, 2009, 75: 435
- [12] Gao L H, Shi Y L, Li W H, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 色谱), 2010, 28(5): 491
- [13] Gracia-Lor E, Sancho J V, Hernandez F. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 2264
- [14] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, et al. *Environ Pollut*, 2011, 159: 1877
- [15] Luo Y, Mao D Q, Rysz M, et al. *Environ Sci Technol*,

- 2010, 44: 7220
- [16] Richardson B J, Lam P K S, Martin M, et al. *Mar Pollut Bull*, 2005, 50: 913
- [17] Chen Y, Chen H, Lin G Y, et al. *Journal of Instrumental Analysis* (陈莹, 陈辉, 林谷园, 等. *分析测试学报*), 2008, 27(5): 538
- [18] Sun W H, Leng K L, Wang Z J, et al. *Food Science* (孙伟红, 冷凯良, 王志杰, 等. *食品科学*), 2009, 30(24): 294
- [19] Seifrtová M, Nováková L, Lino C, et al. *Anal Chim Acta*, 2009, 649: 158
- [20] Tong L, Li P, Wang Y X, et al. *Chemosphere*, 2009, 74: 1090
- [21] Prat M D, Benito J, Compañó R, et al. *J Chromatogr A*, 2004, 1041: 27
- [22] Ma L L, Guo C S, Hu W, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (马丽丽, 郭昌胜, 胡伟, 等. *分析化学*), 2010, 38(1): 21
- [23] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. *Sci Total Environ*, 2010, 408: 3424
- [24] Xu L, Luo Y, Xu B J. *Journal of Instrumental Analysis* (徐琳, 罗义, 徐冰洁. *分析测试学报*), 2010, 29(1): 17
- [25] He Q, Kong X H, Li J H, et al. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (何强, 孔祥虹, 李建华, 等. *分析试验室*), 2010, 29(3): 101
- [26] Wang M, Yu S, Hong Y W, et al. *Ecology and Environmental Sciences* (王敏, 俞慎, 洪有为, 等. *生态环境学报*), 2011, 20(5): 934
- [27] Richardson M L, Bowron J M. *J Pharm Pharmacol*, 1985, 37(1): 1
- [28] Beijing Oriental Bit Technology Co., Ltd. *The Structure Reports of Chinese Antibiotics Market* (北京东方比特科技有限公司. *中国抗生素药物市场结构报告*). [2012-04-22]. <http://wenku.baidu.com/view/2f03ea76f242336c1eb95e35.html>
- [29] Diaz-Cruz M S, Garcia-Galan M J, Barcelo D. *J Chromatogr A*, 2008, 1193: 50
- [30] Davis J G, Truman C C, Kim S C, et al. *J Environ Qual*, 2006, 35: 2250
- [31] Sassman S A, Lee L S. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19): 7452
- [32] Pouliquen H, Bris H L, Pinault L. *Aquaculture*, 1993, 112: 113