

长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析^{*}

姜 蕾 陈书怡 杨 蓉 任重远 尹大强^{**}

(同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 采用高效液相色谱-串联质谱方法, 对城市生活污水、养猪场和甲鱼养殖场废水进行抗生素污染检测。污水处理厂污水中检出磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶和磺胺甲恶唑 3 种磺胺类抗生素, 浓度都低于 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。养猪场废水中检出磺胺甲恶唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺氯哒嗪 5 种磺胺类抗生素 ($< 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 四环素类的四环素、土霉素和强力霉素 ($30.05\text{--}100.75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。甲鱼养殖场废水检出氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素 3 种氯霉素类抗生素, 浓度低于检测下限 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明, 在 3 种典型废水中, 养猪场废水检出抗生素的种类最多, 浓度也最高; 磺胺类在 3 种废水中检出频率最高, 尤其是磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲氧嘧啶。说明城市生活污水、畜禽养殖场废水和水产养殖废水都是水环境潜在的抗生素污染源。

关键词 废水, 抗生素, 污染, 检测。

抗生素广泛用于人类医疗和畜禽、水产养殖中, 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。目前在地下水、地表水、污水处理厂的入水和出水, 以及饮用水中都检测到抗生素的存在, 主要包括磺胺类、大环内酯类、四环素类、奎诺酮类和甲氧苄氨嘧啶等, 浓度在 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ — $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ [1-4]。

本文选择城市生活污水、畜禽养殖场和水产养殖场排放的废水, 采用高效液相色谱-串联质谱法对废水中的抗生素进行分析, 为深入了解我国水环境中抗生素的污染源及废水排放特征提供基础数据。

1 水样的采集和分析

选取污水处理厂、养猪场和甲鱼养殖场的 3 种典型废水, 分别代表城市生活污水、畜禽养殖废水和水产养殖废水 3 种可能的抗生素污染源。污水处理厂选择上海市某污水处理厂, 养猪场和甲鱼养殖场选于浙江省, 其中养猪场原废水经过“厌氧-好氧-生物膜”处理, 甲鱼养殖场养殖废水不经处理, 直接排放到附近河道中。

选择使用量大的 4 类 19 种抗生素作为分析对象。对城市生活污水检测 4 种四环素类 (四环素、土霉素、强力霉素、金霉素) 和 9 种磺胺类 (磺胺二甲氧嘧啶、磺胺喹恶啉、磺胺氯哒嗪、磺胺甲氧哒嗪、磺胺甲嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑); 养猪场废水检测 4 种四环素类、9 种磺胺类和 2 种大环内酯类 (泰乐霉素、替米考星); 甲鱼养殖场测定 4 种四环素类和 3 种氯霉素类抗生素 (氯霉素、甲砒霉素、氟甲砒霉素)。

于 2007 年 8 月采集上海市某污水处理厂的入水 (经一级沉淀) 和最终处理后的出水 (经活性污泥-二沉-氯化消毒), 养猪场采集猪场排放的未经处理的原废水和处理后的废水, 甲鱼养殖场采集养殖塘水。每个采样点取水样 2 L, 置于棕色玻璃瓶中, 4℃ 保存。将水样进行过滤。每个水样分成 2 份, 1 份中加入同体积的乙腈, 另一份直接进样。预试验结果显示, 加入乙腈的水样与没有乙腈的结果相同, 所以加入乙腈对灵敏度的提高没有明显作用。故所有水样采取过滤后直接进样。

采用高效液相色谱-串联质谱检测系统 (HPLC-MS/MS, AP4000, Applied Biosystems, USA) 对样品进行测定。

(1) 色谱条件 色谱柱: Supleco C_{18} (250 mm $\times$ 4.6 mm, $5 \mu\text{m}$; USA) 分离磺胺类和氯霉素类, C_8 (250 mm $\times$ 4.6 mm, $5 \mu\text{m}$; USA) 分离大环内酯类和四环素类。流动相: A. 含 0.1% 甲酸的水溶

^{*}“第四届全国环境化学学术大会”论文 (2007 年 10 月 29 日收稿)。

^{**}国家自然科学基金基础项目 (20777055)。 ** 通讯作者: Email: yindq@mail.tongji.edu.cn

液, B. 含 0.1%甲酸的乙腈溶液, C. 含 $2\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵和 0.1%甲酸的水溶液; 氯霉素类分析使用流动相 B和 C, 其它类使用流动相 A和 B. 流速: $0.2\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量: 四环素类 $5.0\mu\text{l}$, 磺胺类 $1.0\mu\text{l}$, 氯霉素类 $20\mu\text{l}$, 大环内酯类 $30\mu\text{l}$

(2) 质谱条件 离子源为 ESI源, 碰撞气和气帘气为 N_2 . 采用多反应检测方式 (MRM)进行分析, 氯霉素采用负离子模式, 其它抗生素为正离子模式. 选择母离子和 2个特征离子为检测离子对, 结合不同的保留时间对抗生素进行定性. 四环素类采用外标法进行定量, 其它抗生素采用内标法.

2 典型废水中抗生素的检测

典型废水中抗生素的测定结果见表 1. 污水处理厂进水中检出磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶和磺胺甲恶唑, 出水中仅检测到磺胺甲恶唑, 浓度均低于检测限 $5\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 四环素类和其它磺胺类在入水和出水中都没有检出. 养猪场原废水中检出四环素、强力霉素和土霉素, 浓度分别为 $31.05\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $100.75\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $60.50\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 磺胺类检出磺胺甲恶唑、磺胺甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺氯哒嗪, 浓度低于检测限 $5\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 经厌氧好氧处理后出水中到磺胺甲恶唑已检测不到, 其它 4种磺胺类仍然存在, 四环素类仅检出土霉素为 $27.50\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 大环内酯类的泰乐霉素和替米考星在处理前后都没有检出. 甲鱼养殖塘检出浓度低于 $0.1\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯霉素、甲矾霉素和氟甲矾霉素, 而四环素类没有检出.

分析结果显示, 在 3种典型废水中, 养猪场废水检出抗生素种类最多、浓度最大, 是检测的 3种废水中最严重的抗生素污染源. 磺胺类检出频率最高, 尤其是磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶和磺胺对甲氧嘧啶在污水处理厂和养殖场中都存在, 四环素类抗生素检出浓度最高, 主要在畜禽养殖场; 水产养殖场中, 氯霉素类抗生素使用最多.

表 1 水体抗生素检测结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Antibiotics detected in sample sites

抗生素	污水处理厂		养猪场		甲鱼养殖塘水
	入水	出水	原水	处理后	
四环素类	四环素	nd	nd	31.05	nd
	强力霉素	nd	nd	100.75	nd
	土霉素	nd	nd	60.50	27.50
	金霉素	nd	nd	nd	nd
磺胺类	磺胺二甲氧嘧啶	nd	nd	nd	nd
	磺胺噻恶啉	nd	nd	nd	nd
	磺胺氯哒嗪	nd	nd	<5.00	<5.00
	磺胺甲氧哒嗪	nd	nd	nd	nd
	磺胺对甲氧嘧啶	nd	nd	nd	nd
	磺胺二甲嘧啶	<5.00	nd	<5.00	<5.00
	磺胺嘧啶	nd	nd	<5.00	<5.00
	磺胺甲嘧啶	<5.00	nd	<5.00	<5.00
	磺胺甲恶唑	<5.00	<5.00	<5.00	nd
氯霉素类	氯霉素	—	—	—	<0.1
	甲矾霉素	—	—	—	<0.1
	氟甲矾霉素	—	—	—	<0.1
大环内酯类	泰乐霉素	—	—	nd	nd
	替米考星	—	—	nd	nd

注: “nd”表示未检出, “—”表示未检测.

3 养殖废水抗生素现状分析

在养猪场原废水和处理后废水中检出 3种四环素类和 4种磺胺类抗生素, 不存在大环内酯类的泰乐霉素和替米考星, 反映了四环素类和磺胺类是该地区畜禽养殖废水中的主要抗生素. Campagno b^[5]

等美国大型养猪场抗生素的检测中,检出四环素类、磺胺类和大环内酯类等5类抗生素,其中,四环素类和大环内酯类是检出频率最高、浓度最大的种类,分别为 $66\text{--}1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15\text{--}275\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;此外,31%临近养猪场的水样和67%临近家禽养殖场的水样中检测有抗生素污染存在,表明畜禽养殖废水是环境中抗生素残留污染的重要来源之一。Mellon^[6]等在大型猪、牛养殖场的污水处理池中也检测到 $50\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 四环素等抗生素药物。本次在养猪场废水中检测到四环素类抗生素浓度在 $31.05\text{--}100.75\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,说明我国养猪场废水抗生素的特征与国外相近。

在甲鱼养殖塘水中检出氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素3种氯霉素类抗生素,而不存在四环素类,说明氯霉素类抗生素是该地区水产养殖中使用的主要抗生素,该结果与报道中氯霉素类抗生素是水产品中主要的抗生素残留检出对象的结果一致^[7,8]。美国在2001—2003年在13个集约化和散养渔场的水体中检测到 $0.17\text{--}10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 土霉素、 $0.10\text{--}0.61\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 四环素和 $0.10\text{--}1.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 磺胺甲恶唑等抗生素,但是在渔场的水源水中没有检出这些药物,表明污染源自水产养殖中抗生素的使用^[9]。叶计朋^[2]等在深圳湾水体中检测到 $123\pm100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯霉素,在维多利亚港附近一家大型水产养殖厂的2个样点检出 $4\text{--}16\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 磺胺甲恶唑等抗生素,说明珠江三角洲水产养殖废水的排放已成为水体抗生素污染的来源之一。本次研究中在甲鱼养殖塘检测出3种氯霉素类抗生素,表明水产养殖废水是水体抗生素污染的潜在污染源,并且抗生素特征根据养殖品种在不同地区有一定差异。

4 生活废水中抗生素的分析

关于市政污水的检测,Hirsch^[10]等在德国污水处理厂出水中检出磺胺甲恶唑、罗红霉素和脱水红霉素等抗生素,浓度高达 $6\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,但是没有检测出四环素类和青霉素。在瑞士,Gobel^[11]等在污水处理厂检出磺胺甲恶唑及其代谢产物、甲氧苄胺嘧啶和大环内酯类抗生素。加拿大某市政污水处理厂检测到平均浓度为 $0.019\text{--}0.363\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺二甲嘧啶和磺胺甲恶唑等6种磺胺类,其中磺胺甲恶唑检出率达100%,最大浓度为 $0.871\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12]。本次检测中,磺胺甲恶唑在入水和出水中都有存在,由于 $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 检测限过高,所以无法对它们进行定量,但是测定结果和文献中关于市政污水中磺胺甲恶唑的高检出频率和低于 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的检出浓度结果一致。并说明生活污水中抗生素种类和水平与地区抗生素的消费类型有关。

5 结论

在城市生活污水、养猪场废水和甲鱼养殖场废水中都检测出抗生素,其中,养猪场废水中检出的抗生素种类最多且浓度最高。另外,从抗生素检出的种类分析,四环素类检出浓度最高,磺胺类尤其是磺胺甲恶唑在3种废水中检出频率最大。

致谢:感谢上海市出入境检验检疫局动植物与食品检验中心对我们工作的支持。

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 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):284—388
- [3] 彭先芝,谭建华,唐才明等,高效液相色谱法同时分析城市河水中的多种抗生素[J].色谱,2007,25:546—549
- [4] 苏仲毅,陈猛,袁东星等,固相萃取超高压液相色谱串联质谱法分析海水中9种磺胺类抗生素[J].厦门大学学报(自然科学版),2007,21:72—76
- [5] Campagnolo E R, Johnson K R, Kapati A et al., Antimicrobial Residues in Animal Waste and Water Resources Proximal to Large-Scale Swine and Poultry Feeding Operations [J]. *Sci. Total Environ.*, 2002, 299: 89—95
- [6] Mellon M, Benbrook C, Benbrook K L et al., Hoggings It Estimates of Antimicrobial Abuse in Livestock [M]. Union of Concerned Scientists Publications, Washington DC, 2001, 7—9
- [7] 刘永涛,李荣,袁科平,气相色谱法同时测定水产品中氯霉素、氟甲砒霉素和甲砒霉素残留量[J].淡水渔业,2007,3:44—47
- [8] 黄志勇,李森,孙茂营,养殖水产品中氯霉素残留量的高效液相色谱测定方法[J].食品科学,2005,26:191—194
- [9] Dietze J E, Scribner E A, Meyer M T et al., Occurrence of Antibiotics in Water from 13 Fish Hatcheries, 2001—2003 [J]. *Intema-*

- tional Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2005, **85** 1141—1152
- [10] Hirsch R, Temes T, Haberer K et al., Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment [J]. *Sci. Total Environ.*, 1999, **225** 109—118
- [11] Gobel A, Thomsen A, Christa S et al., Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39** 3981—2989
- [12] Miao X, Bishay F, Chen M et al., Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** 3533—3541

OCURRENCE OF ANTIBIOTICS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT OF THE CHANGJIANG DELTA, CHINA

JIANG Lei CHEN Shu-yi YANG Rong REN Zhong-yuan YIN Da-qiang

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

ABSTRACT

The occurrence of antibiotics in municipal wastewaters, swine manure wastewaters and turtle farm wastewaters were studied using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. Results showed Sulfamonomethoxine, sulfamethoxydiazine and sulfamethoxazole were detected in municipal wastewaters with concentrations below $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 5 sulfonamides ($< 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) and 3 tetracyclines ($30.05\text{—}100.75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) were detected in swine manure wastewaters. In turtle farm wastewaters, 3 chloramphenicols antibiotics ($< 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) were found. Among 3 kinds wastewaters, swine manure wastewater had antibiotics of most kinds and highest concentrations. Tetracyclines were found having the highest concentrations. Sulfonamides, especially sulfamethoxazole, Sulfamonomethoxine and sulfamethoxydiazine, were detected most frequently. Therefore, 3 kinds wastewater were potential antibiotic pollution sources to aquatic environments in Changjiang delta.

Keywords: waste water, antibiotics, pollution