

## 邕江南宁市区段表层沉积物典型抗生素污染特征

伍婷婷<sup>1</sup>,张瑞杰<sup>2,3</sup>,王英辉<sup>1\*</sup>,冷冰<sup>1</sup>,薛保铭<sup>1</sup>,刘向<sup>3</sup>,林卫东<sup>4</sup>(1.广西大学环境学院,广西 南宁 530004; 2.广西师范学院,北部湾环境演变与资源利用省部共建教育部重点实验室,广西 南宁 530001; 3.中国科学院广州地球化学研究所,广东 广州 510640; 4.广西环境保护科学研究院,广西 南宁 530002)

**摘要:** 利用超声提取、固相萃取和 HPLC-MS/MS 分析方法对邕江南宁市区段沉积物典型抗生素污染进行研究,结果表明,大环内酯类、磺胺类和甲氧苄氨嘧啶 10 种抗生素中共检出 9 种,抗生素总浓度范围为 1.08~30.84ng/g (均值 5.84ng/g)。大环内酯类抗生素检出率达 100%,为邕江的主要抗生素污染物,平均含量为 1.14ng/g,分布上呈现邕江下游>中游>上游的趋势;磺胺和甲氧苄氨嘧啶类抗生素检出率为 43%。其中磺胺类抗生素平均含量低于 0.06ng/g,甲氧苄氨嘧啶(TMP)平均含量为 1.00ng/g,分布上则为上游>下游>中游。来源分析表明生活污水及医疗废物的排放是下游沉积物大环内酯类抗生素含量较高的主要原因,而畜禽和水产养殖则是上游磺胺和甲氧苄氨嘧啶污染的主要来源。总体来说,与国内外河流相比,邕江抗生素含量尚处于较低水平,但抗生素抗性基因污染不容忽视。

**关键词:** 邕江; 沉积物; 抗生素; 分布; 来源

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)02-0336-09

**Investigation of the typical antibiotics in the sediments of the Yongjiang River, Nanning City, South China.** WU Ting-ting<sup>1</sup>, ZHANG Rui-jie<sup>2,3</sup>, WANG Ying-hui<sup>1\*</sup>, LENG Bing<sup>1</sup>, XUE Bao-ming<sup>1</sup>, LIU Xiang<sup>3</sup>, LIN Wei-dong<sup>4</sup>(1.School of Environmental Studies, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Key Laboratory of Beibu Gulf Environment Change and Resources Utilization, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China; 3.Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China; 4. Guangxi Research Academy of Environmental Sciences, Nanning 530022, China). *China Environmental Science*, 2013,33(2): 336~344

**Abstract:** The concentrations of antibiotics (macrolides: erythromycin, roxithromycin, zithromycin and clarithromycin; sulfonamides: sulfadimidine, sulfamethoxazole, sulfadiazine and sulfacetamide; the synergist of sulfonamides: trimethoprim) in the surface sediments collected from the Yongjiang River in Nanning City, South China were determined by HPLC-MS/MS. All the selected macrolides were detected, while the detection rate of sulfonamides and trimethoprim was only 43 %. The concentration of these 9 chemicals was ranged from 1.08 to 30.84 ng/g (mean 5.84 ng/g). Furthermore, it was found that the distribution of macrolides in the sediment from the Yongjiang River was downstream> midstream> upstream; but the levels of sulfonamides and trimethoprim were in a decreasing order as follows: upstream> downstream> midstream. After analyzing the contents of the typical antibiotic contaminants from different sampling sites, it can be summarized that the macrolides were from urban sewage and medical waste, but residues of sulfonamides and trimethoprim were mainly caused by the animal husbandry and aquaculture. Compared to other rivers in the world, the contents of antibiotic contaminants in the sediment from the Yongjiang River were relatively low. However, more attention should be paid to the antibiotic resistance genes pollution.

**Key words:** Yongjiang River; sediment; antibiotics; distribution; sources

抗生素是一种由微生物自身产生或人工合成、低浓度下能抑制微生物生产或杀灭其他微生物的有机化学物质,在医疗卫生、水产和畜禽养殖过程中作为药物或饲料添加剂<sup>[1-3]</sup>。我国是抗生素生产和使用大国,据统计,2009年,我国抗生素产量合计 14.7 万 t,约 2.5 万 t 用于出口,其余

12.2 万 t 在国内使用,人均年消费量 138g 左右,

收稿日期: 2012-06-05

基金项目: 广西北部湾经济区基础研究重大专项(2010GXNSFE-013006);广西青年科学基金(桂青科[02228098]);北部湾环境演变与资源利用省部共建教育部重点实验室(BBG1108)

\* 责任作者, 教授, wyh@gxu.edu.cn

是美国的 10 倍,滥用现象严重<sup>[4]</sup>。

随着大量抗生素的使用,越来越多不能被充分吸收利用的抗生素通过人畜粪便直接进入土壤或水体,或经污水处理厂后进入地表水系统,部分抗生素易于被颗粒物吸附进而沉降进入沉积物或直接吸附于沉积物上。近年来抗生素等药物在水体、土壤等环境介质中被广泛检出,并显示了不同程度的负面生态环境效应,引起了国际社会的广泛关注<sup>[5-7]</sup>,成为一类重要的新型有机污染物<sup>[8]</sup>。

邕江是南宁市最重要的饮用水源河流,也是主要的纳污河流,属珠江流域西江水系,河道全长 116.4km,市辖区内 15 年平均水资源总量约 139.9 亿  $m^3$ 。南宁地处中国华南、西南和东南亚经济圈的结合部,是环北部湾沿岸重要经济中心、大西南出海通道枢纽城市。随着北部湾开发的迅猛发展,南宁城市规模也在不断扩大,人口持续增长,居民生活、医疗废水和工农业发展产生的抗生素污染物通过各种渠道进入邕江,对南宁市区饮用水安全造成严重威胁。本研究选取邕江南宁市区段代表性断面表层沉积物为研究对象,对其中典型抗生素进行分析,旨在掌握邕江沉积物抗生素污染水平与空间分布特征,并探讨其来源,服务于邕江环境污染防治工作。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent1200 型高效液相色谱仪,串联 Agilent 6410 Triple Quad(三重四级杆)质谱仪;涡旋振荡器;超声波清洗器;低速离心机;Supelco SPE Manifolds 12 孔固相萃取装置;CNWBOND HLB 固相萃取小柱(500mg,6 mL)和 SAX 固相萃取小柱(500mg,6mL);德国 Elementar Vario EL III 元素分析仪。

磺胺类 (Sulfonamides, SAs): 磺胺醋酰 (SAAM,  $\geq 99\%$ )、磺胺嘧啶 (SDZ,  $\geq 99.5\%$ )、磺胺基异噁唑 (SMX,  $\geq 99.5\%$ )、磺胺噻唑 (STZ,  $\geq 99.5\%$ )、磺胺二甲嘧啶 (SMZ,  $\geq 99.5\%$ ); 甲氧苄氨嘧啶 (TMP,  $\geq 98\%$ ); 大环内酯类 (Macrolides, MLs)

标准品: 红霉素 (ETM,  $\geq 99.7\%$ )、阿奇霉素 (AZM,  $\geq 95\%$ )、克拉霉素 (CTM,  $\geq 95\%$ )、罗红霉素 (RTM,  $\geq 90\%$ )。上述标准品均购自 Sigma-Aldrich 公司(美国)。甲氧苄氨嘧啶抗菌范围和磺胺药相近,为磺胺的增效剂,可增强其疗效几倍到几十倍,将其与 SAs 抗生素共同讨论。

回收率指示剂:<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-咖啡因甲醇溶液,浓度为 1mg/mL,购自美国剑桥同位素实验室。

沉积物提取液:含 1mmol/L Na<sub>2</sub>EDTA 的 0.1mol/L 柠檬酸缓冲液(pH4)与甲醇 1:1 混合。

### 1.2 样品采集及预处理

2011 年 4 月采用全球卫星定位系统(GPS)定位,利用掘式采集器在邕江南宁市区河段内布点,选择取水口上游约 100m 及重要支流汇入干流下游约 500m 处采集 11 个表层沉积物样品和 1 个支流沉积物样品(TS7,在前阶段对邕江支流水体抗生素污染研究时发现该点位的污染程度很高,故采样分析,以供参考对比)(图 1)。采样期间无降雨。每个样品重约 500g,采样深度 0~5cm,采集后装入聚乙烯袋中迅速运回实验室,离心去除水分,冷冻干燥后研磨过 60 目筛,装入聚乙烯密封袋 -20℃ 冷藏保存,待提取。

样品处理和检测均采用张瑞杰<sup>[9]</sup>提出的方法。准确称取 4.00g 样品于 25mL 聚丙烯尖底离心管中,加入 5mL 提取液于样品中,涡旋混匀 1min,常温下超声 15min,离心后取上清液,重复提取 4 次,将 5 次提取的上清液合并至同一烧瓶中,50℃ 下旋转蒸发赶除有机溶剂;向烧瓶中加入 0.1g Na<sub>2</sub>EDTA 消除金属离子干扰,加入纯净水稀释至 200mL。

将 SAX 柱和 HLB 柱串接,预先用甲醇 (2mL/次×3 次)、纯净水 (2mL/次×3 次)活化处理,然后加入 pH 3 的超纯水,将稀释后的提取液以 5mL/min 流速经过上述串联好的萃取小柱进行固相萃取。萃取完成后,移去 SAX 小柱,用纯净水冲洗 HLB 柱,再用甲醇洗脱抗生素,室温下氮吹至近干,用初始的流动相比例溶液定容至 1mL,用 0.2 $\mu$ m 针头式滤膜过滤样品至 1.5mL 棕色进样瓶中,4℃ 冰箱内保存,进行 HPLC-MS/MS 分析测样。

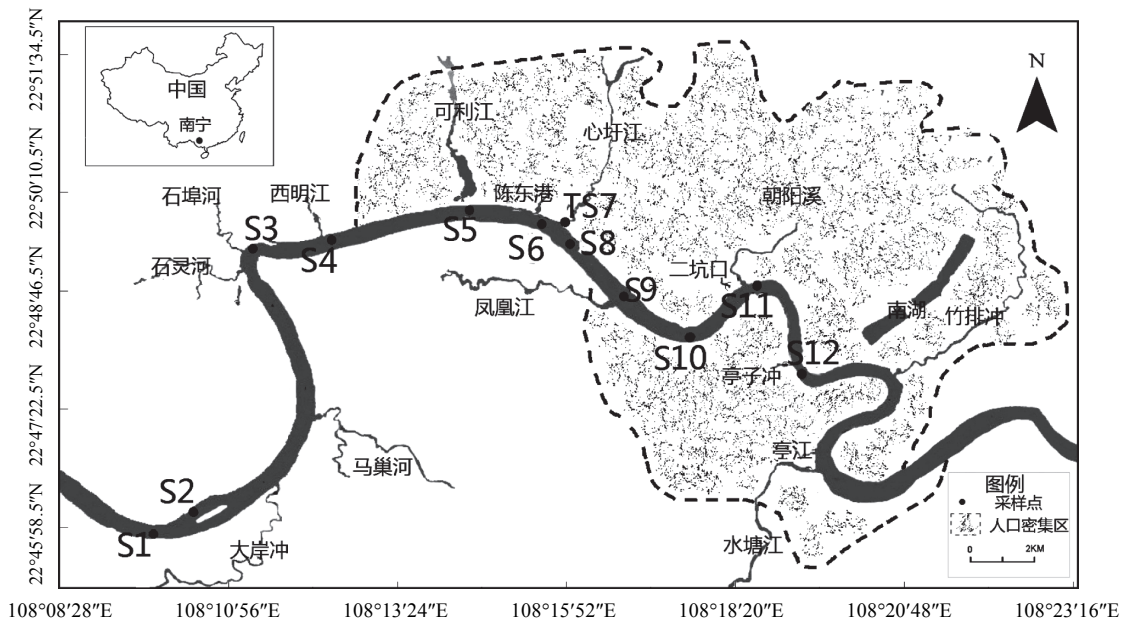


图1 邕江南宁市区段采样点分布

Fig.1 The sampling sites in the Yongjiang River, Nanning city

### 1.3 HPLC-MS/MS 分析与质量控制

色谱条件:Agilent ZORBAX Eclipse XRD-C<sub>18</sub> Rapid Resolution HT (2.1mm×50mm,1.8μm)液相色谱柱,柱前接 Security Guard<sup>TM</sup> C18 (4.0mm×3.0mm)保护柱。

流动相:流动相 A 为含 5mmol/L 醋酸铵和 0.1%甲酸的水溶液,流动相 B 为甲醇,流速 0.3mL/min,进样量 2μL,柱温 25℃.梯度洗脱进行分离,每个梯度完成后平衡时间为 8min。

质谱条件:选择电喷雾离子源(ESI),正离子模式;干燥气温度 350℃;干燥气流速 10L/min;毛细管电压 4500 V;MS1 与 MS2 温度均为 100℃;喷雾针压力 40 Psi;碰撞气:氮气;多离子反应监测(MRM) 扫描模式。

采用外标法对样品浓度进行定量分析,线性方程浓度范围由 0.5,1.0,2.0,5.0,10.0,20.0,50.0,100.0,200.0μg/L 9 个浓度组成,其 R<sup>2</sup> 值大于 0.99 (样品所测得的浓度均未超过标准曲线的线性范围)。实验前测定抗生素回收率:在样品中加入 200ng 目标化合物(设置 5 个平行样),4℃ 保存 24h 后用相同的方法对其进行预处理和提取.测定其浓度后(扣除空白值),计算各种抗生素的回收率。

实验表明抗生素的回收率为 57.6%~73.6% (表 1)。为控制实验过程中人为误差和实验室背景影响,分别设置一个空白样和样品平行样,并在进样过程中同时测定固定浓度标样进行质量控制。取 10 倍信噪比为定量检出限(0.07~0.22ng/g)。

表 1 沉积物中抗生素回归曲线方程、回收率及方法检出限

Table 1 Regression curve equation, recovery and limit of detection of the antibiotics in sediments

| 抗生素                               | 线性方程                   | 回收率±标准 定量检出限 |        |
|-----------------------------------|------------------------|--------------|--------|
|                                   |                        | 偏差(%)        | (ng/g) |
| SAAM                              | $Y=188.2439X-23.5607$  | 63.6±1.4     | 0.08   |
| SDZ                               | $Y=364.4445X-34.5680$  | 72.8±2.0     | 0.07   |
| SMX                               | $Y=420.8654X+70.9148$  | 73.6±1.5     | 0.07   |
| STZ                               | $Y=277.095X-12.3998$   | 69.8±1.6     | 0.07   |
| SMZ                               | $Y=1143.0122X+61.1982$ | 72.0±2.1     | 0.07   |
| TMP                               | $Y=708.8429X+22.9096$  | 71.5±1.8     | 0.07   |
| ETM-H <sub>2</sub> O              | $Y=414.1770X+8.9170$   | 63.6±4.5     | 0.08   |
| CTM                               | $Y=2067.7201X+4.4363$  | 58.9±3.6     | 0.08   |
| AZM                               | $Y=784.9584X-12.4267$  | 61.8±4.5     | 0.08   |
| RTM                               | $Y=669.7965X+32.0722$  | 57.6±5.0     | 0.22   |
| <sup>13</sup> C <sub>3</sub> -咖啡因 | $Y=490.8131X-2.5971$   | 73.0±1.6     | 0.07   |

注:Y 代表离子质谱信号响应值,X 代表抗生素浓度

## 2 结果与讨论

### 2.1 邕江南宁市区段表层沉积物抗生素含量水平

邕江表层沉积物抗生素含量见表 2。从表 2 可见,10 种目标抗生素共检出 9 种,其中 4 种 MLs 抗生素检出率均为 100%,SAs 类的 SMZ 和 TMP 的检出率亦高达 83%。MLs 为邕江的主要污染物,平均含量为 1.14ng/g,其中 ETM-H<sub>2</sub>O 含量最高,平均含量为 1.90ng/g,RTM 平均含量稍低,为 1.56ng/g,CTM 与 AZM 的平均含量分别为 0.58ng/g 和 0.52ng/g;SAs 和 TMP 中,TMP 平均含量稍高,为 1.00ng/g,4 种 SAs 类抗生素平均含量 <0.06ng/g。与国际兽用药品注册基准研究委员会 (VICH) 规定的环境阈值(土壤为 100ng/g)相比较<sup>[10]</sup>,含量较低。

沉积物中 MLs 含量较 SAs 和 TMP 含量高,而在水中则相反,SAs 和 TMP 含量高于 MLs。为了更好地解析沉积物抗生素含量与水中抗生素含量分布差异,现引用表观分配系数(P-PC),该系数为沉积物中抗生素含量与对应水体中抗生素含量的比值,可在一定程度上指征某化合物的吸附性能<sup>[10]</sup>,邕江水体 P-PC 值见表 3。

从表 3 可知,河流中 MLs 的表观系数普遍高于 SAs 及 TMP 的表观系数,即 MLs 抗生素的吸

附性优于 SAs 及 TMP,同时表明沉积物与水中抗生素浓度分布有所不同。邕江沉积物对 SDZ、RTM 的吸附性能明显低于珠江沉积物对这 2 种抗生素的吸附性能;而与海河相比,邕江沉积物对 TMP、ETM、RTM 三种抗生素的吸附性能高于海河沉积物的吸附性能,也优于东江沉积物对 TMP、SDZ、ETM、RTM 四种抗生素的吸附性。综上所述,不同河流的 P-PC 系数相差较大,吸附性能也差异较大,这可能与河流的水文环境及化合物的理化性质有关。

表 2 邕江表层沉积物中 10 种抗生素含量(ng/g 干重)

Table 2 Concentrations of 10 antibiotics in surface sediments of Yongjiang River(ng/g dry weight)

| 抗生素                  | 浓度范围       | 平均值  | 中位值  | 检出率(%) |
|----------------------|------------|------|------|--------|
| SAAM                 | n.d.~0.43  | 0.04 | 0.00 | 8      |
| SDZ                  | n.d.~0.22  | 0.03 | 0.00 | 42     |
| SMX                  | n.d.~0.08  | 0.03 | 0.00 | 42     |
| STZ                  | n.d.       | n.d. | n.d. | 0      |
| SMZ                  | n.d.~0.81  | 0.18 | 0.04 | 83     |
| TMP                  | n.d.~8.51  | 1.00 | 0.29 | 83     |
| ETM-H <sub>2</sub> O | 0.30~7.82  | 1.90 | 1.45 | 100    |
| CTM                  | 0.09~2.56  | 0.58 | 0.41 | 100    |
| AZM                  | 0.06~2.34  | 0.52 | 0.37 | 100    |
| RTM                  | 0.19~8.50  | 1.56 | 0.97 | 100    |
| ∑SAs+TMP             | 0.01~9.61  | 0.21 | 0.00 | 43     |
| ∑MLs                 | 0.64~21.23 | 1.14 | 0.69 | 100    |

注:n.d.表示未检出,按0参与统计

表 3 国内外河流中抗生素的表观分配系数(L/kg)

Table 3 Pseudo-partitioning coefficients of the selected antibiotics in the different rivers(L/kg)

| P-PC                                     | 采样时间               | SDZ          | SMX          | SMZ             | TMP             | ETM-H <sub>2</sub> O | CTM               | AZM                | RTM                |
|--|--------------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 邕江                                       | 2011-04            | 8~37<br>(16) | 0.5~4<br>(3) | 7~2697<br>(422) | 6~678<br>(204)  | 90~391<br>(245)      | 379~2168<br>(245) | 388~2542<br>(1166) | 103~4439<br>(2537) |
| 海河干流 <sup>[11]</sup>                     | 2009-08            |              |              |                 | 40~167<br>(89)  | 1~167<br>(84)        |                   |                    | 118~205<br>(162)   |
| 海河支流 <sup>[11]</sup>                     | 2009-12            |              |              |                 | 73~155<br>(120) | 190~914<br>(539)     |                   |                    | 9~479<br>(129)     |
| 珠江 <sup>[12]</sup>                       | 2008-09<br>2009-02 | 518~3279     |              | 356~1414        |                 | 37~1811              |                   |                    | 168~51934          |
| 东江 <sup>[13]</sup>                       | 2009-08            |              |              | 1~43<br>(13)    | 11~235<br>(73)  | 9~226<br>(88)        |                   |                    | 33~9790<br>(1470)  |
| 美国 Cache La Poudre 河 <sup>[10, 14]</sup> | 2005-05            |              | 24           |                 |                 | 211                  |                   |                    |                    |

注:括号内表示平均值

大量抗生素通过各种途径不断进入环境中,国内外许多河流沉积物均已检出不同种类,且含量差异较大的抗生素.如表 4 所示,邕江沉积物中 SDZ 最大含量为 0.22ng/g,均低于上述有 SDZ 检出的河流;TMP 除在黄河中未检出外,在邕江、海河、辽河及广州河流中均有检出,邕江处于中等偏下水平;同为枯水期,SMZ 在珠江、广州某河涌以及海河中的最大含量分别是邕江含量的 190、21 和 7 倍,而在黄河和辽河中未检出;SMX 除在邕江与美国 Cache La Poudre River 检出外,其余 5 条河流均未检出,邕江中

SMX 的平均含量也仅为美国 Cache La Poudre 河的 1/50; ETM-H<sub>2</sub>O 在以上河流中均有检出,且含量较高,在邕江中 ETM-H<sub>2</sub>O 最大含量为 7.82 ng/g,约为其他河流的 1/5~1/9,处于中等偏下水平;广州某河涌底泥中 CTM 含量约为邕江的 2.5 倍;RTM 均有检出且含量也处中等偏下水平,与 ETM-H<sub>2</sub>O 分布类似,邕江沉积物中 RTM 最大含量为广州某河涌底泥的 1/105.与其他河流相比,邕江沉积物中 8 种 SAs 与 MLs 抗生素均有检出,与国内外河流相比为最多种类的检出,但含量总体处于较低水平.

表 4 国内外河流沉积物中抗生素的含量比较(ng/g)

Table 4 Global comparisons antibiotic concentrations in the sediments from rivers(ng/g)

| 抗生素                  | 邕江                      | 黄河 <sup>[15]</sup>     | 海河 <sup>[15]</sup>       | 辽河 <sup>[15]</sup>    | 珠江 <sup>[12]</sup>        | 广州某河涌 <sup>[16]</sup> | Cache La Poudre River <sup>[10,14]</sup> |
|----------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--|
| SAAM                 | n.d.(0.43) <sup>b</sup> |                        |                          |                       |                           |                       |  |
| SDZ                  | n.d. (0.22)             | n.d. (22) <sup>b</sup> | n.d. (1.18) <sup>b</sup> | n.d.(11) <sup>b</sup> | 7.015 (83.9) <sup>b</sup> | n.d.                  |  |
| SMX                  | n.d.(0.20)              | n.d.                   | n.d.                     | n.d.                  | n.d.                      | n.d.                  | 1.6 (1.9) <sup>c</sup>                   |
| STZ                  | n.d.                    |                        |                          |                       |                           |                       |  |
| SMZ/SDM              | 0.04(0.81)              | n.d.                   | n.d. (5.67)              | n.d.                  | 37.05 (154)               | 21.3                  |  |
| TMP                  | 0.29(8.51)              | n.d.                   | n.d. (5.63)              | 0.93 (9.84)           |                           | 34.6                  |  |
| ETM-H <sub>2</sub> O | 1.45(7.82)              | 1.28 (49.8)            | n.d. (67.7)              | 3.61 (40.3)           | 24.1 (55.9)               | 125.6                 | 7.6 (25.6)                               |
| CTM                  | 0.41(2.56)              |                        |                          |                       |                           | 6.8                   |  |
| AZM                  | 0.37(2.34)              |                        |                          |                       |                           | n.d.                  |  |
| RTM                  | 0.97(8.50)              | n.d. (6.8)             | 2.29 (11.7)              | 5.57 (29.6)           | 11.85 (40.9)              | 105.0                 | 1.9 (5.9)                                |

注:<sup>b</sup>表示中位值(最大值),<sup>c</sup>表示平均值(最大值),n.d. 表示未检出

总体来说,与国际兽用药品注册基准研究委员会规定的环境阈值<sup>[10]</sup>以及国内外河流沉积物中抗生素含量相比,邕江沉积物中抗生素含量尚处于较低水平,但是邕江沉积物中抗生素检出种类较多,尤其是 MLs 抗生素检出率为 100%,抗生素抗性基因的存在需引起重视.抗生素抗性基因(ARGs)被 Pruden<sup>[17]</sup>作为一种新型“环境污染物质”提出,ARGs 在环境中残留时间较长、在菌群间传播、迁移和转化,会造成微生物抗性基因的改变,引发新的污染<sup>[18-23]</sup>.

## 2.2 邕江南宁市区段沉积物抗生素含量空间分布特征

邕江南宁市段沉积物抗生素含量分布见图 2.由图 2 可知,支流采样点(TS7)与邕江干流采样

点抗生素含量相差较大.TS7 抗生素总含量为 30.84ng/g,明显高于其他采样点,其中,MLs 抗生素为 21.2ng/g,最大值为 RTM(8.50ng/g);SAs 和 TMP 总含量为 9.62ng/g,最大值为 TMP (8.51ng/g).而干流沉积物中,MLs 含量为 0.06~2.58ng/g,平均值为 0.76ng/g;SAs 和 TMP 含量总量为 n.d.~1.07ng/g,均值 0.09ng/g.抗生素含量的差异与污染源及水流环境相关,TS7 是支流采样点,此支流包含 10 条小支流,流经大片生活区及农业区,大量生活污水、农业废水汇入,造成了水体中大量抗生素富集于沉积物中;其次,由于支流流量较小,抗生素更易于被沉积物吸附,也加剧了沉积物中抗生素的污染.需要说明的是单独一个采样点 TS7 并不能完全反映支流抗生素污染的

总体情况,本研究对 TS7 的分析侧重于将其污染水平作为参考,并与干流点位作简单对比。

邕江干流上 11 个采样点分布均匀,按照居住人口规模可分为 3 段:上游(S1~S4 采样点),中游(S5~S6,S8 采样点),下游(S9~S12 采样点),从上游到下游人口密度(总量)逐渐增加。上游、中游和下游中抗生素总含量均值分别为 2.42,3.45,4.80 ng/g,抗生素含量呈递增趋势,总体上与人口变化趋势一致。

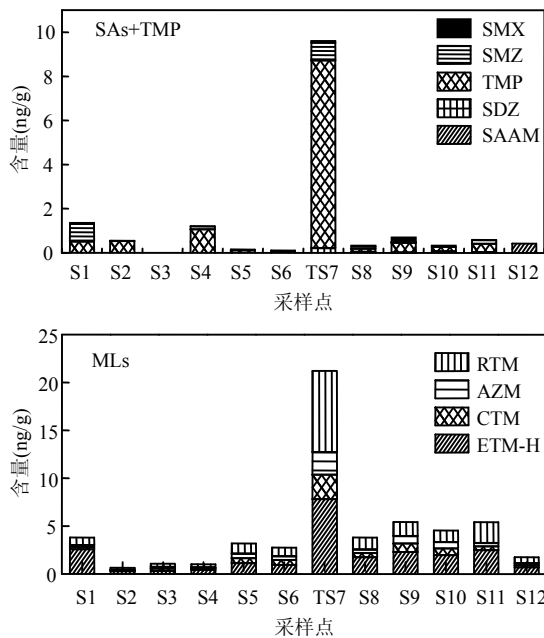


图2 邕江沉积物抗生素含量分布

Fig.2 The concentration of antibiotics in sediments from the Yongjiang River

从图 2 可知,MLs 在邕江干流上总体呈现从上游至下游递增趋势,上游(1.64ng/g)<中游(3.25ng/g)<下游(4.29ng/g),下游含量明显高于上游区域。SAs 和 TMP 呈现出与 MLs 不同的空间分布特征:上游(0.78ng/g)>下游(0.51ng/g)>中游(0.20ng/g)。

MLs 与 SAs 和 TMP 都为人兽共用的抗生素,但所占比例不同。根据《英国抗生素应用以及若干人畜病原抗药性的概况:2004》<sup>[28]</sup>中的统计,英国人体医处方中最常用的抗生素是 $\beta$ -内酰胺类抗生素,其次是大环内酯类和四环素类,这几种

抗生素占有所有抗生素处方的 90%。兽医处方中最常用的抗生素为四环素类,其次是磺胺类、磺胺增效剂 TMP 和 $\beta$ -内酰胺类抗生素。这三类抗生素占兽医抗生素总销售量 82%。中国抗生素使用情况有所不同,2006~2008 年,在北京、广州、湖北 3 个城市的医院处方中,头孢菌素类、大环内酯类、青霉素类和氟喹诺酮类抗生素居于抗生素使用量的前列,SAs 所占比例很小<sup>[24-27]</sup>。根据中华人民共和国农业部公告第 627 号文(水产用兽药地方标准升国家标准目录)<sup>[29]</sup>可见,SDM/SMZ、SMX、SDZ 和 TMP 为常用的兽药。根据我国抗生素使用情况可见,SAs 主要作为兽用抗生素使用,MLs 主要作为人用抗生素。

由邕江表层沉积物中抗生素空间分布可知,SAs 为上游>下游>中游,这与上游较为密集的畜禽养殖和淡水养殖业有关。养殖活动经常带入较为严重的兽用抗生素污染<sup>[30-31]</sup>,尤其是 S1 号和 S4 号点(分别为 1.36ng/g 和 1.21ng/g)。研究表明,施用兽用抗生素后,能被生物体吸收利用的仅有 10%~70%,而剩余的抗生素则以原药或其代谢产物形式进入水环境<sup>[32]</sup>。因此,在畜禽养殖和水产养殖附近的水环境中,SAs 残留较多<sup>[11,33-36]</sup>。

MLs 与 SAs 的分布特征不同,从上游至下游呈递增趋势,这可能是由于邕江下游流经南宁市主城区,该区人口密集,大量生活污水及医疗废水经支流汇入邕江。同时由于生活污水中含有较多 MLs,该类药物具有较强的吸附性,因此较多的 MLs 进入水体富集于沉积物中。

取 10.0mg 沉积物干样品,用德国 Elementar Vario EL III 元素分析仪测定总有机碳(TOC)含量,将邕江沉积物 TOC 含量与检出率大于 10%的抗生素,以及各种抗生素之间进行因素分析(spearman 相关系数分析),得出的相关系数矩阵如表 5。结果表明大多数抗生素之间存在显著或极显著的相关关系,其中 4 种 MLs 之间、SDZ 与 TMP 之间以及 SDZ、TMP 与 4 种 MLs 之间的相关系数均大于 0.9,表明它们可能有着共同的复合污染来源。各种抗生素含量与 TOC 均无显著相关关系。

表 5 邕江沉积物中抗生素、TOC 相关关系分析

Table 5 Relationship between antibiotic concentrations and TOC

| 相关系数 | SDZ  | SMX  | SMZ   | TMP    | ETM-H <sub>2</sub> O | CTM    | AZM    | RTM    | TOC   |
|------|------|------|-------|--------|----------------------|--------|--------|--------|-------|
| SDZ  | 1.00 | 0.38 | 0.56* | 0.91** | 0.93**               | 0.95** | 0.95** | 0.95** | 0.19  |
| SMX  |      | 1.00 | 0.18  | 0.25   | 0.44*                | 0.48*  | 0.48*  | 0.32   | 0.03  |
| SMZ  |      |      | 1.00  | 0.68*  | 0.76*                | 0.56*  | 0.54*  | 0.64*  | -0.03 |
| TMP  |      |      |       | 1.00   | 0.90**               | 0.92** | 0.91** | 0.96** | 0.07  |
| ETM  |      |      |       |        | 1.00                 | 0.94** | 0.94** | 0.96** | 0.27  |
| CTM  |      |      |       |        |                      | 1.00   | 0.99** | 0.96** | 0.19  |
| AZM  |      |      |       |        |                      |        | 1.00   | 0.96** | 0.21  |
| RTM  |      |      |       |        |                      |        |        | 1.00   | 0.30  |
| TOC  |      |      |       |        |                      |        |        |        | 1.00  |

注:\*\*极显著相关, $P<0.01$ ;\*显著相关, $P<0.05$

### 2.3 南宁邕江饮用水源取水口上游沉积物抗生素含量

邕江为南宁市的过境河流,是南宁市主要饮用水水源地,也是主要纳污河流.14 条支流包含大量的生活污水、农业及部分工业废水汇入邕江,对邕江水质有一定的影响.由表 5 可见,S8、S9、S10 三点为南宁饮用水源取水口上游 100m 断面采样点,3 个采样点 MLs 均值为 1.15ng/g,SAAs 和 TMP 均值为 0.08ng/g,MLs 比 SAAs 和 TMP 含量高,而与此相反,太湖支流南苕溪流域饮用水源底泥<sup>[37]</sup>中的 SAAs 含量(均值约 1.0ng/g)较 MLs(均值约 0.38ng/g)高.苕溪是太湖源头和重要饮用水水源,其多年平均入湖水量达 27 亿 m<sup>3</sup>,占太湖流域多年平均水资源总量的 15%,是太湖流域最大的入湖河流<sup>[38]</sup>.苕溪流域流经大部分为农田,种植业集约化程度高,养殖业发达,综合水质评价结果为劣 V 类<sup>[39]</sup>.邕江 3 个取水口流域目前水质为 II—III 类,水源地两岸排放的生活污水以及工业排放的污水对邕江水质造成一定威胁,再加上网箱养鱼,导致水体受到了不同程度的污染<sup>[40]</sup>.

在农业流域与城市河流沉积物中,已发现 SAAs 的存在;在城市河流沉积物中,MLs 被检出<sup>[41-42]</sup>.常用的兽用抗生素 10 年间已从最基本的青霉素、氯霉素、土霉素等,变为磺胺类、恩诺沙星、头孢类、喹诺酮类高端抗生素<sup>[43]</sup>,根据中华人民共和国农业部公告第 627 号文<sup>[29]</sup>,中规定的兽用抗生素标准,加剧了 3 种 SAAs 和 TMP 的使用,大量的 SAAs 和 TMP 通过各种途径进入到环境中;Luo 等<sup>[11]</sup>在海河流域

中发现 SAAs 主要来源于畜禽养殖与水产养殖;马来西亚 3 个州的畜牧养殖业过程中也检出了多种 SAAs<sup>[34]</sup>;Zhang 等<sup>[9]</sup>通过相关分析及因素分析发现,我国东江流域 SAAs 主要来源于动物用养殖源,而 MLs 主要来源于人用生活源.

表 6 邕江饮用水源取水口上游沉积物抗生素含量 (ng/g 干重)

Table 6 The antibiotics concentrations of sediments from the drinking water sources in the Yongjiang River (ng/g dry weight)

| 抗生素                  | 采样点  |      |      |
|----------------------|------|------|------|
|                      | S8   | S9   | S10  |
| SAAM                 | n.d. | n.d. | n.d. |
| SDZ                  | 0.05 | 0.03 | 0.07 |
| SMX                  | 0.04 | 0.20 | 0.06 |
| STZ                  | n.d. | n.d. | n.d. |
| SMZ                  | 0.11 | 0.05 | 0.00 |
| TMP                  | 0.14 | 0.43 | 0.20 |
| ETM-H <sub>2</sub> O | 1.76 | 2.30 | 1.97 |
| CTM                  | 0.42 | 0.89 | 0.69 |
| AZM                  | 0.38 | 0.79 | 0.69 |
| RTM                  | 1.25 | 1.46 | 1.20 |
| ∑SAAs+TMP            | 0.33 | 0.71 | 0.33 |
| ∑MLs                 | 3.81 | 5.44 | 4.55 |

注:n.d. 表示未检出,统计按 0 计算

沉积物中抗生素残留量受药品用量、化学结构和环境条件影响<sup>[33]</sup>.苕溪水源地与邕江水源地的沉积物抗生素分析表明,因苕溪流域流经的环境为农田区域,周边养殖业发达,养殖废水的排入造成了苕溪水源地 SAAs 含量高于 MLs<sup>[36]</sup>.然而,

邕江水源地流经的是南宁市人口密集区,大量生活污水及医疗废水进入水体,导致 MLs 含量高于 SAs.

### 3 结论

3.1 邕江表层沉积物检测到抗生素污染,检出种类较多,但含量与国内外其他河流相比,尚处于较低水平.邕江沉积物 MLs 含量明显高于 SAs 和 TMP,这与 MLs 具有较强的吸附性能以及抗生素的使用结构有关.

3.2 不同类型的抗生素在邕江沉积物中的空间分布特征不同,MLs 含量分布呈现下游>中游>上游的趋势,而 SAs 和 TMP 则为上游>下游>中游.生活污水及医疗废水的排放是邕江下游沉积物 MLs 较高的主要原因,而畜禽和水产养殖则是上游 SAs 和 TMP 的主要来源.

3.3 MLs 检出率为 100%,为邕江沉积物中主要的抗生素污染物,高检出率的发生可能引发抗生素抗性基因在菌群内传播、迁移和转化,引发新的污染.

3.4 邕江饮用水源取水口上游沉积物中 MLs 含量比 SAs 和 TMP 高,与沿岸居民生活污水排放及 MLs 较强的吸附性相关.

#### 参考文献:

- [1] Demain A L. Pharmaceutically active secondary metabolites of microorganisms [J]. APPI. Microbiol Biotechnol, 1999,52:455-463.
- [2] 汪正范,杨树民,岳卫华.色谱联用技术[J]. 化学工业出版社, 2001.
- [3] Robert E Ardrey. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction [M]. Clinical Chemistry, 2003, doi: 10.1373/clinchem.2003.021808
- [4] 田野,中国抗生素人均消费量是美国十倍滥用 3 大源头 [EB/OL]. <http://health.sohu.com/20100205/n270078813.shtml>. 2010-02-05.
- [5] 邵义萍,莫测辉,李彦文,等.东莞市蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量与分布 [J]. 中国环境科学, 2011,31(1):90-95.
- [6] Thomas Heberer. Tracking Persistent Pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water [J]. Journal of Hydrology, 2002,266:175-189.
- [7] Michael P Schlüsener, Kai Bester. Persistence of antibiotics such as macrolides, tiamulin and salinomycin in soil [J]. Environmental Pollution, 2006,143:565-571.
- [8] 吴小莲,莫测辉,李彦文,等.蔬菜中喹诺酮类抗生素污染探查与风险评价:以广州市超市蔬菜为例 [J]. 环境科学, 2011,32(6): 1703-1709.
- [9] 张瑞杰.黄渤海区域及东江流域环境中典型抗生素污染研究 [D]. 烟台:中国科学院烟台海岸带研究所, 2011.
- [10] Kim S C, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of Human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(1):50-57.
- [11] Luo Yi, Xu Lin, Rysz Michal, et al. Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. Environmental Science and Technology, 2011,45(5):1827-1833.
- [12] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS [J]. Science of the Total Environment, 2010,408:3424-3432.
- [13] Zhang R, Zhang G, Tang J, et al. Levels, spatial distribution and sources of selected antibiotics in the East River (Dongjiang), South China [J]. Aquatic Ecosystem Health and Management Accepted in June 16, 2011.
- [14] Kim S C, Carlson K. Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 387(4):1301-1315.
- [15] Zhou Li-Jun, Ying Guang-Guo, Zhao Jian-Liang, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. Environmental Pollution, 2011,159(7):1877-1885.
- [16] 唐才明,黄秋鑫.污泥和沉积物中微量大环内酯类、磺胺类抗生素、甲氧苄胺嘧啶和氟霉素的测定 [J]. 分析化学研究报告, 2009,8(37):1119-1124.
- [17] Pruden A, Pei R, Storteboom H, Carlson K H. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in Northern Colorado [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(23):7445-7450.
- [18] Bertolla F, Kay E, Simonet P. Potential dissemination of antibiotic resistance genes from transgenic plants to microorganisms [J]. Infection Control and Hospital Epidemiology, 2000,21(6):390-393.
- [19] Dantas G, Sommer M O, Oluwasegun R D, et al. Bacteria subsisting on antibiotics [J]. Science, 2008,320(5827):100-103.
- [20] Davison J. Genetic exchange between bacteria in the environment [J]. Plasmid, 1999,42(2):73-91.
- [21] Dieffebach C W, Dveksler G S (translated by Zhong K, Qu L J).



- PCR Primer: A Laboratory Manual [M]. Beijing: Science Press 2000 (in Chinese).
- [22] 蒋培余,潘劲草.细菌遗传元件水平转移与抗生素抗性研究进展 [J]. 微生物学通报, 2006,33(4):167-171.
- [23] 邹世春,徐维海,张 干.北江河水中抗生素抗性基因污染初步研究 [J]. 生态毒理学报, 2009,4(5):655-660.
- [24] 罗朝利,史文慧.2006~2008 年我院抗菌药物用药分析 [J]. 中国医院用药评价与分析, 2010,02: 146-147.
- [25] 赵庚昊,王荣乐.2006~2008 年我院抗菌药物使用情况分析[J]. 中国医院用药评价与分析, 2010, 03: 219-220.
- [26] 程慧. 2006~2008 年我院抗菌药物应用分析[J]. 中国医院用药评价与分析, 2010,03:223-225.
- [27] 吴雪茹,林新颖. 2006~2008 年我院抗菌药物用药分析 [J]. 中国中医药现代远程教育, 2009,08:75-78.
- [28] Communicable Disease Surveillance Centre Northern Ireland, Department for Environment Food and Rural Affairs, Department of Agriculture and Rural Development, Northern Ireland, et al. Overview of antimicrobial usage and bacterial resistance in selected human and animal pathogens in the UK:2004[Z]. 2004.
- [29] 中华人民共和国农业部.中华人民共和国农业部公告第 627 号 [Z].2006-03-14.
- [30] Matsui Y, Ozu T, Inoue T, et al. Occurrence of a veterinary antibiotic in streams in a small catchment area with livestock farms [J]. Desalination, 2008,226(1/3):215-221.
- [31] Le T X, Munekage Y. Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Viet Nam [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004,49(11-12):922-929.
- [32] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006,65:725-759.
- [33] 俞 慎,王 敏,洪有为.环境介质中的抗生素及其微生物生态效应 [J]. 生态学报, 2011,31(15):4437-4446.
- [34] Nancy T. Malintan, Mustafa Ali Mohd. Determination of sulfonamides in selected Malaysian swine wastewater by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2006,1127(1/2):154-160.
- [35] Jiang L, Chen S Y, Yang R, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang delta, China [J]. Environmental Chemistry, 2008,27(3):371-374.
- [36] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones and other organic waste water contaminants in US streams 1999-2000.A national reconnaissance [J]. Environmental Science and Technology, 2002,36:1202-1211.
- [37] 陈永山,章海波.苕溪流域典型断面底泥 14 种抗生素污染特征 [J]. 环境科学, 2011,3 (32):667-672.
- [38] 太湖流域水环境综合治理总体方案[EB/OL]. <http://www.waterechina.com/Show/A/d31735fb-5990-4da9-a564-1e19dd8df168.aspx>. 2008-8-23.
- [39] 徐兵兵.南苕溪青山湖流域水污染特征分析 [D]. 浙江农林大学, 2011,6.
- [40] 银 波.南宁市饮用水污染现状分析与保护对策 [J]. 科技传播, 2010,(7 下):18-19.
- [41] Tang C M, Huang Q X, Yu Y Y, et al. Multiresidue determination of sulfonamides,macrolides,trimethoprim,and chloramphenicol in sewage sludge and sediment using ultrasonic extraction coupled with solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009,37(8):1119-1124.
- [42] Arikan O A, Rice C, Codling E. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed [J]. Desalination, 2008,226(1-3):121-133.
- [43] 杨大正.鸡猪鱼嗑药百姓吃素:养殖业滥用抗生素已成公开秘密 [EB/OL]. 南方日报. [http://news.xinhuanet.com/society/2011-12/21/c\\_111260063\\_2.htm](http://news.xinhuanet.com/society/2011-12/21/c_111260063_2.htm). 2011-12-21.

作者简介: 伍婷婷(1987-),女,贵州安顺人,广西大学环境学院硕士研究生,研究方向为环境地球化学.发表论文 3 篇

## 《中国环境科学》获评“2012 中国最具国际影响力学术期刊”

2012 年 12 月,《中国环境科学》被评为“2012 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是中国科学文献计量研究中心、清华大学图书馆依据《CAJ 国际引证报告》,按 2011 年度中国学术期刊被 SCI 期刊、SSCI 期刊引用的总被引频次排序并经 40 多位期刊界专家审议,遴选出的 TOP5%期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 156 种.统计分析结果表明,从定量分析的角度看,“中国最具国际影响力学术期刊”的国际影响力已经达到国际中等以上水平,跨入了国际品牌学术期刊行列。