

# 珠江广州河段沉积物中典型抗生素的污染特征

刘叶新<sup>1\*</sup>, 周志洪<sup>1</sup>, 区 晖<sup>1</sup>, 魏晓东<sup>2</sup>, 赵建亮<sup>3</sup>, 刘有胜<sup>3</sup>

(1. 广州市环境监测中心站, 广州 510030; 2. 中国科学院广州地球化学研究所//  
有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 3. 华南师范大学环境研究院, 广州 510006)

**摘要:**采用乙腈/柠檬酸缓冲液超声提取沉积物中的抗生素,并以固相萃取法富集和净化萃取物,以高分离度快速液相色谱/质谱(SPE-RRLC-MS/MS)进行测定,研究了珠江广州河段13个采样点41种目标抗生素的质量分数水平和时空分布特征.结果表明,珠江广州河段沉积物在枯水期或丰水期共有24种抗生素被检出,枯水期和丰水期质量分数范围分别为ND(未检出)~54.800 μg/g和ND~3.433 μg/g,两季质量分数最高的抗生素均为氧四环素;沉积物中氟喹诺酮类和四环素类抗生素占比较高;在枯水期总抗生素质量分数整体上高于丰水期,抗生素的质量分数在珠江广州河段沉积物中空间分布整体上呈现人口密集城区河涌>人口密集城区航道>航道中下游>航道上游,与广州市区产污排污的分布状况基本一致.

**关键词:**抗生素;珠江广州河段;沉积物;污染特征;季节分布

**中图分类号:**X522 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-5463(2018)04-0048-00

## Occurrence of Typical Antibiotics in Sediments of Guangzhou Section of the Pearl River

LIU Yexin<sup>1\*</sup>, ZHOU Zhihong<sup>1</sup>, OU Hui<sup>1</sup>, WEI Xiaodong<sup>2</sup>, ZHAO Jianliang<sup>3</sup>, LIU Yousheng<sup>3</sup>

(1. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry//State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. The Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Extraction of sediment samples was carried out with an ultrasonic method using a mixture of acetonitrile and citric buffer as the extraction solution. The extracts of the solid samples were then cleaned up and enriched with a tandem solid phase extraction (SPE) method, followed by an analysis using rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry (RRLC-MS/MS). A study of the occurrence and special distribution of 41 antibiotics from 13 sampling sites in sediments of Guangzhou section of the Pearl River was conducted. The results showed that 24 antibiotics were detected in the sediments of Guangzhou section of the Pearl River in dry and wet season. The concentrations in dry season and wet season were at the range of ND (not detected) ~54.800 μg/g and ND ~3.433 μg/g respectively, and the antibiotics of the highest content in the two seasons were both oxytetracycline. In sediments, the predominant antibiotics were fluoroquinolones and tetracycline antibiotics. The total antibiotic concentration in dry season was higher than that in wet season. The spatial distribution of antibiotics in the sediments of Guangzhou section of the Pearl River followed the order: streams in densely populated urban area > the river reaches in densely populated urban area > middle and lower reaches of the river > the upstream of the river, which is basically the same as the distribution of pollution and sewage in the urban area of Guangzhou.

**Key words:** antibiotic; Guangzhou section of the Pearl River; sediments; occurrence; seasonal distribution

近年来,由抗生素使用引起环境污染问题越来越受到广泛重视.抗生素使用后,在人体和动物体

内并不能完全代谢,最终残留的母体化合物及其代谢物随粪污排放到自然环境,导致抗生素在土壤、水

体和沉积物等环境中大量检出<sup>[1]</sup>。抗生素进入自然环境后,在选择压力作用下,能够使环境中细菌耐药性逐步提高,对生态系统和人体的健康造成极大威胁<sup>[2]</sup>。世界卫生组织等国际组织及我国政府部门都提出了相应的行动计划,共同遏制抗生素耐药性的传播和扩散。研究<sup>[3]</sup>表明,抗生素在自然环境中的含量水平是导致细菌耐药性升高的重要因素,需加强抗生素在自然环境中行为特征的研究。

地表水中的抗生素经水/沉积物的分配作用,能够进入沉积物环境,并在沉积物中逐步积聚。相比于地表水中抗生素的污染特征研究,对抗生素在河流沉积物中的研究较少,这主要是由于沉积物成分复杂,对提取方法和仪器性能均有较高要求。随着提取技术和仪器分析的改进,近年来有少量研究人员对河流沉积物中抗生素的分布进行了调查。在美国河流沉积物中检出4种四环素类抗生素、2种磺胺类抗生素和2种大环内酯类抗生素<sup>[4]</sup>。在法国河流沉积相中检出克拉霉素和阿奇霉素,含量最高达265 ng/g<sup>[5]</sup>。徐琳等<sup>[6]</sup>在我国海河沉积物中检测到7种抗生素,磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶的含量较高,分别为216.44、85.29 ng/g。总的来说,我国河流沉积物中有关抗生素的研究还十分有限,我国抗生素使用广泛,但目前污水处理能力仍然较弱,大量含有抗生素的生活污水和养殖废水排入河流。因此,有必要进一步开展我国河流沉积物中抗生素的污染特征研究,为抗生素类化学品管控提供基础数据。

## 1 研究方法

### 1.1 试剂和材料

选取抗生素共41种,包括14种磺胺类、12种氟喹诺酮类、5种四环素类、6种大环内酯类、1种离子载体类和3种其他类别抗生素,详细信息如表1所示。抗生素标准品均为固态粉末状有证标准样品,其中罗红霉素、红霉素和泰来素购自Sigma-Aldrich(美国),其它抗生素标准品购自Dr. Ehrenstorfer GmbH(德国),质量百分数 $\geq 95\%$ 。

内标物共9种(表1),其中磺胺甲噁唑-D<sub>4</sub>、红霉素-<sup>13</sup>C-D<sub>3</sub>、噻苯咪唑-D<sub>4</sub>、环丙沙星-D<sub>8</sub>、甲氧苄啶-D<sub>3</sub>和林可霉素-D<sub>3</sub>购自Toronto Research Chemicals(加拿大);磺胺二甲嘧啶-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>购自Cambridge Isotope Laboratories(美国);甲氯环素购自Sigma-Aldrich(美国)。

色谱纯甲醇和乙腈均购于德国默克公司,甲酸

购于美国Tedia公司,草酸和乙酸胺购于美国Sigma-Aldrich公司。Na<sub>4</sub>EDTA、柠檬酸和柠檬酸钠为分析纯,均购于天津耀华化学试剂厂。HLB柱(200 mg, 6 mL)购于美国Waters公司;强阴离子交换柱(SAX, 500 mg, 6 mL)购于美国Varian公司。玻璃纤维滤膜(GF/F,孔径0.7 μm)购于英国Whatman公司。

标准储备液的制备:准确称取10 mg抗生素溶于100 mL甲醇中,最终质量浓度为100 mg/L;氟喹诺酮类抗生素(包括卡巴多)及其内标则溶解在100 mL含体积分数为0.5% 1 mol/L NaOH的甲醇中,储备液置于-20 °C保存;脱水红霉素由红霉素制备,制备方法为:量取400 μL 100 mg/L红霉素储备液于20 mL棕色瓶中,加入19.6 mL甲醇,然后加入约10 μL的4.0 mol/L硫酸溶液调pH=3,室温静置4 h后完成转化过程,于-20 °C以下避光保存2个月。

工作液则在实验前由储备液以相应的溶剂稀释至1 mg/L。

柠檬酸缓冲液(pH=3)的制备:称取34.7 g一水柠檬酸和10.2 g柠檬酸三钠溶解于0.5 L,最终浓度为0.2 mol/L。

### 1.2 样品采集

研究区域选取流经广州市区的珠江广州河段及典型支流河涌,并以上游流溪河作为对照。共设置了13个代表性断面进行监测(见表2),采样点位选择参考环境监测部门在珠江广州河段设置的常规监测断面,并考虑到生活污水、工业废水和养殖区域影响较大的断面,点位分布如图1所示。分别于2015年12月和2016年4月采集枯水期和丰水期样品。以不锈钢抓斗采集表层约5 cm厚的沉积物样品,混合后取1 L泥浆于棕色玻璃瓶中,立即加入1.0 g叠氮化钠用以抑制微生物对目标化合物的降解。样品于0 °C冰盒中运回实验室,并于-50 °C冷冻干燥。干燥后的样品在玻璃研钵研磨后,以250 μm筛子筛去大颗粒物,然后于-20 °C冷冻保存。

### 1.3 沉积物中抗生素的前处理和仪器分析

称取2 g冻干的沉积物于30 mL玻璃离心管中,加入1.0 mg/L内标各100 μL,放于冷库中4 °C黑暗条件下过夜。然后进行抗生素的提取,提取步骤为:分别往每个离心管中加入10 mL 0.2 mol/L柠檬酸缓冲液(pH=3)和10 mL的乙腈,涡旋20 s,超声15 min;25 °C条件下于2 500 r/min离心10 min,转移上清液于200 mL圆底烧瓶中;提取过程再重复2次。提取液在55 °C条件下旋转蒸发,除去有机溶剂。

表 1 目标抗生素的基本信息及其对应内标物

Table 1 Information of target antibiotics and their corresponding internal standards

序号	中文名称	英文名称	缩写	所属种类	CAS 号	分子式	相应内标
1	磺胺多辛	Sulfadoxine	SDO	磺胺类	2447-57-6	$C_{12}H_{14}N_4O_4S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
2	磺胺二甲氧哒嗪	Sulfadimethoxine	SDM	磺胺类	122-11-2	$C_{12}H_{14}N_4O_4S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
3	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	SQX	磺胺类	59-40-5	$C_{14}H_{12}N_4O_2S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
4	磺胺氯吡嗪	Sulfachlorpyridazine	SCP	磺胺类	80-32-0	$C_{10}H_9ClN_4O_2S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
5	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfamer	SM	磺胺类	651-06-9	$C_{11}H_{12}N_4O_3S$	Sulfamethazine- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
6	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	SMM	磺胺类	1220-83-3	$C_{11}H_{12}N_4O_3S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
7	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	SMZ	磺胺类	57-68-1	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$	Sulfamethazine- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
8	磺胺二甲异噁唑	Sulfisoxazole	SX	磺胺类	127-69-5	$C_{11}H_{13}N_3O_3S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
9	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	SMR	磺胺类	127-79-7	$C_{11}H_{12}N_4O_2S$	Sulfamerazine-D <sub>4</sub>
10	磺胺噻唑	Sulfathiazole	STZ	磺胺类	72-14-0	$C_9H_9N_3O_2S_2$	Sulfamethazine- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
11	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	SMX	磺胺类	723-46-6	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	Sulfamethoxazole-D <sub>4</sub>
12	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	SDZ	磺胺类	68-35-9	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$	Sulfamethazine- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
13	磺胺吡啶	Sulfapyridine	SPD	磺胺类	144-83-2	$C_{11}H_{11}N_3O_2S$	Sulfamethazine- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
14	磺胺醋酰	Sulfacetamide	SCT	磺胺类	144-80-9	$C_8H_{10}N_2O_3S$	Sulfamethazine- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
15	二氟沙星	Difloxacin	DIF	氟喹诺酮类	98106-17-3	$C_{21}H_{19}F_2N_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
16	沙拉沙星	Sarafloxacin	SAR	氟喹诺酮类	98105-99-8	$C_{20}H_{17}F_2N_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
17	氟罗沙星	Fleroxacin	FL	氟喹诺酮类	79660-72-3	$C_{17}H_{18}F_3N_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
18	马波沙星	Marbofloxacin	MAR	氟喹诺酮类	115550-35-1	$C_{17}H_{19}FN_4O_4$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
19	氧氟沙星	Ofloxacin	OFX	氟喹诺酮类	82419-36-1	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
20	恩诺氟沙星	Enrofloxacin	EFX	氟喹诺酮类	93106-60-6	$C_{19}H_{22}FN_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
21	达诺沙星	Danofloxacin	DAN	氟喹诺酮类	112398-08-0	$C_{19}H_{20}FN_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
22	罗美沙星	Lomefloxacin	LFX	氟喹诺酮类	98079-51-7	$C_{17}H_{19}F_2N_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
23	培氟沙星	Pefloxacin	PEF	氟喹诺酮类	70458-92-3	$C_{17}H_{20}FN_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
24	环丙沙星	Ciprofloxacin	CFX	氟喹诺酮类	85721-33-1	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
25	诺氟沙星	Norfloxacin	NFX	氟喹诺酮类	70458-96-7	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$	Ciprofloxacin-D <sub>8</sub>
26	卡巴多	Carbadox	CAR	氟喹诺酮类	6804-7-5	$C_{11}H_{10}N_4O_4$	Thiabendazole-D <sub>4</sub>
27	氯四环素	Chlortetracycline	CTC	四环素类	57-62-5	$C_{22}H_{23}ClN_2O_8$	Meclocycline
28	氧四环素	Oxytetracycline	OTC	四环素类	79-57-2	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	Thiabendazole-D <sub>4</sub>
29	强力霉素	Doxycycline	DC	四环素类	564-25-0	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	Meclocycline
30	四环素	Tetracycline	TC	四环素类	60-54-8	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	Thiabendazole-D <sub>4</sub>
31	甲烯土霉素	Methacycline	MT	四环素类	914-00-1	$C_{22}H_{22}N_2O_8$	Meclocycline
32	泰勒素	Tylosin	TYL	大环内脂类	1401-69-0	$C_{46}H_{77}NO_{17}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
33	罗红霉素	Roxithromycin	RTM	大环内脂类	80214-83-1	$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
34	北里霉素	Leucomycin	LCM	大环内脂类	1392-21-8	$C_{39}H_{65}NO_{14}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
35	克拉霉素	Clarithromycin	CTM	大环内脂类	81103-11-9	$C_{38}H_{69}NO_{13}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
36	脱水红霉素	Erythromycin-H <sub>2</sub> O	ETM-H <sub>2</sub> O	大环内脂类	23893-13-2	$C_{37}H_{65}NO_{12}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
37	竹桃霉素	Oleandomycin	ODM	大环内脂类	3922-90-5	$C_{35}H_{61}NO_{12}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
38	盐霉素	Salinomycin	SAL	离子载体类	53003-10-4	$C_{42}H_{70}O_{11}$	ETM-H <sub>2</sub> O- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -D <sub>3</sub>
39	林可霉素	Lincomycin	LIN	其它	154-21-2	$C_{18}H_{34}N_2O_6S$	Lincomycin-D <sub>3</sub>
40	甲氧苄啶	Trimethoprim	TMP	其它	738-70-5	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	Trimethoprim-D <sub>3</sub>
41	奥美普林	Ormetoprim	OMP	其它	6981-18-6	$C_{14}H_{18}N_4O_2$	Trimethoprim-D <sub>3</sub>

表2 珠江广州河段沉积物采样点编号及点位

Table 2 Sediment sampling sites and locations in Guangzhou section of the Pearl River

编号	采样点位	编号	采样点位
Z <sub>1</sub>	石角水厂	Z <sub>8</sub>	长州右
Z <sub>2</sub>	流溪河口	Z <sub>9</sub>	墩头基
Z <sub>3</sub>	鸦岗	Z <sub>10</sub>	莲花山
Z <sub>4</sub>	黄沙	Z <sub>11</sub>	石井河
Z <sub>5</sub>	猎德	Z <sub>12</sub>	沙河涌
Z <sub>6</sub>	东朗	Z <sub>13</sub>	猎德涌
Z <sub>7</sub>	长州左		

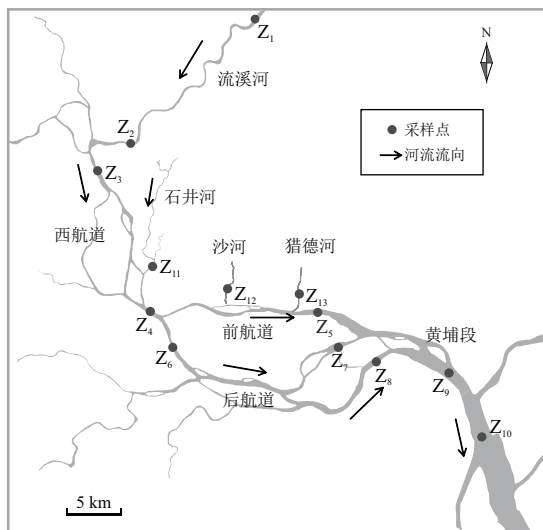


图1 珠江广州河段沉积物采样点示意图

Figure 1 Sampling sites of sediments in Guangzhou section of the Pearl River

旋蒸后的水相提取物采用 SAX-HLB 串联柱进行富集和净化。在固相萃取之前,向提取液加入 0.2 g 的 Na<sub>4</sub>EDTA (整合金属离子),并用超纯水稀释至 200 mL,混匀。串联柱采用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水先后活化;然后,水相提取液以 5~10 mL/min 的流速通过 SAX-HLB 串联柱。待加载完成后,移去 SAX 柱,用 10 mL 超纯水缓慢洗去吸附在 HLB 柱上的杂质和 Na<sub>4</sub>EDTA。真空泵抽气 60 min 以去除小柱内残留的水分。用 10 mL 甲醇对小柱上抗生素类化合物进行洗脱。用带尾管的玻璃浓缩管收集洗脱液后将其浓缩至 1 mL;上机前,用柔和氮气吹至近干,再用混合溶剂(甲醇和含有 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 甲酸铵水溶液,按体积比 3:7 混合)定容至 1 mL,待测。

液相色谱条件和质谱条件参照文献[7]进行,并进行适当改进。液相色谱条件:色谱柱为 Agilent Eclipse Plus-C18(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm),色谱柱前端连接在线过滤器,以去除流动相和样品中的细小颗粒物;流动相流速为 0.3 mL/min;柱温箱温度设为 40 °C,进样量为 5 μL。流动相为缓冲液

(0.2% 甲酸和 2 mmol/L 乙酸铵)(A)和乙腈(B),梯度洗脱程序如下:0 min 10%B, 5 min 15%B, 7 min 20%B, 11 min 40%B, 15 min 60%B, 16 min 95%B, 25 min 95%B。质谱参数:所有抗生素待测物均采用多重反应模式(MRM)进行监测,正离子模式(ESI<sup>+</sup>)采集数据。碰撞能、碎裂电压、母离子和子离子等采用优化软件 Optimizer(Agilent 公司)进行优化,干燥气温度和流速分别为 325 °C 和 6 mL/min;雾化器压力 45 psi。

采用内标法定量,现场空白、实验室空白、加标样品以及样品平行均与样品同时进行处理和分析。空白中未检出任何目标化合物;检出限为 0.19~2.37 ng/g,定量限分别为 0.64~7.89 ng/g,加标回收率为 51.2%~172%,相对标准偏差小于 20%。数据处理过程中,保留时间偏差为 5%,离子比例偏差为 20%。

## 2 结果和讨论

### 2.1 抗生素在珠江广州河段沉积物的污染特征

在 41 种目标抗生素中,共有 24 种抗生素在丰水期或枯水期样品中检出,检出率、最大值、最小值、平均值和中位数等污染特征如表 3 所示。其中,2015 年 12 月枯水期共检出 24 种抗生素,2016 年 4 月丰水期共检出 23 种抗生素。被检出抗生素中,氯四环素仅在枯水期被检出,其他抗生素在 2 个季节均检出。抗生素的检出种类包括了 8 种磺胺类、6 种氟喹诺酮类、4 种四环素类、3 种大环内酯类和 3 种其他类别抗生素。可以看出,抗生素在珠江广州河段河流沉积物主要以多种抗生素并存的复合污染形式存在。

枯水期中,有 6 种抗生素在河流沉积物中的检出率达到 100%,检出质量分数最大的抗生素为氧四环素,高达 54.800 μg/g,位于沙河涌采样点(Z<sub>12</sub>)。枯水期检出质量分数的中位数较高的抗生素由高到低分别为:氧四环素、四环素、氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、氯四环素和恩诺氟沙星,其质量分数的中位数均高于 10 ng/g。丰水期中,有 6 种抗生素在河流沉积物中的检出率达到 100%,检出质量分数最大值的抗生素同样为氧四环素,达到 3.433 μg/g,也位于沙河涌采样点(Z<sub>12</sub>)。丰水期中检出质量分数的中位数较高的抗生素由高到低分别为:氧氟沙星、氧四环素、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺氟沙星、罗红霉素和脱水红霉素,其质量分数的中位数均高于 10 ng/g。在两季河流沉积物的检出率均为 100%的抗生素有氧氟沙星、恩诺氟沙星和甲氧苄啉。总体而言,在河流沉积物中,除去罗红霉素在丰

水期的质量分数稍高于脱水红霉素外,磺胺二甲嘧啶、氧氟沙星、氧四环素和脱水红霉素分别在磺胺类、氟喹诺酮类、四环素类和大环内酯类抗生素中占据主导地位。

从类别上看,18种抗生素在河流沉积物中被检出。此外,磺胺氯吡嗪和北里霉素仅在河水中被检出<sup>[8]</sup>,而磺胺喹啉、磺胺对甲氧嘧啶、恩诺氟沙星、氟罗沙星、甲基土霉素和氯四环素仅在河流沉积物中被检出。仅在河流沉积物中被检出的抗生素种类包括2种氟喹诺酮类和2种四环素类,这2类抗生素能够被固相强力吸附<sup>[9]</sup>,可能是其在河水中未被检出的原因。同时,即使这些抗生素在河水中的质量分数常年较低,也有可能因受到河流沉积物的长期吸附而积累。而在河水和河流沉积物中均被检出的抗生素里,与河水中的质量分数情况相比,磺胺类在河流沉积物中的质量分数明显低于氟喹诺酮类和四环素类抗生素,和磺胺类抗生素不易吸附于固体介质的特征相符<sup>[10]</sup>。

珠江广州河段河流沉积物中,以质量分数相对较高的氟喹诺酮类、四环素和大环内酯类抗生素的质量分数中位数和最高值与国内各个地区的研究进

行比较,氟喹诺酮类抗生素中,氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、和恩诺氟沙星在珠江广州河段枯水期的质量分数的中位数高于黄河、海河和辽河的枯水期,而诺氟沙星和环丙沙星在珠江广州河段枯水期的质量分数最高值低于海河枯水期;罗美沙星在珠江广州河段枯水期的质量分数的中位数高于黄河和辽河的枯水期,但低于海河的枯水期,同时罗美沙星在珠江广州河段枯水期的质量分数的中位数高于海河的枯水期<sup>[11]</sup>。四环素类抗生素中,氧四环素在珠江广州河段枯水期的质量分数的中位数高于贵阳南明河下游和海河的枯水期,并高于贵阳南明河上游、中游、黄河和辽河的枯水期质量分数的中位数一个数量级以上;四环素在珠江广州河段枯水期的质量分数同样高于贵阳南明河和海河,并高于黄河和辽河的枯水期质量分数的中位数一个数量级以上<sup>[11-12]</sup>。大环内酯类抗生素中,脱水红霉素和罗红霉素在珠江广州河段2个季节的质量分数的中位数高于黄河、海河和辽河的两季,而脱水红霉素在珠江广州河段丰水期的质量分数最高值低于海河枯水期。整体而言,珠江广州河段河流沉积物的抗生素污染状况比国内其他河流严重,值得引起相应重视。

表3 珠江广州河段河流沉积物中各种抗生素的检出率和质量分数

Table 3 Concentration of antibiotics in sediment of Guangzhou section of the Pearl River

化合物	枯水期					丰水期				
	检出率/%	质量分数/(ng·g <sup>-1</sup> )				检出率/%	质量分数/(ng·g <sup>-1</sup> )			
		最大值	最小值	平均值	中间值		最大值	最小值	平均值	中间值
SMZ	100	29.1	1.77	8.02	4.86	83.8	32.4	0	10.8	6.69
SMM	22.2	2.77	0.79	1.05	0.79	100	10.6	2.21	4.46	3.2
SQX	100	2.62	1.8	2.03	1.97	71.1	3.61	0	1.83	2.34
SMR	75	3.13	0	1.35	1.58	64.1	3.49	0	1.43	1.43
SPD	22.2	2.22	0	0.43	0.34	53.8	2.62	0	0.89	1.12
SDZ	91.7	3.61	0	2.17	2.21	20.5	3.13	0	0.96	0.95
SMX	2.78	1.04	0	0.28	0.5	23.1	1.96	0	0.31	0
SM	59.5	3.37	0	1.42	2.08	23.1	4.6	0	0.69	0
OFX	100	2 042	3.4	326	83.5	100	2 187	9.39	401	204
NFX	85.3	926	0	144	47.5	100	1 011	4.63	186	72.2
CFX	81.3	425	0	52.7	23	84.2	537	0	97.7	35.9
EFX	100	35	3.24	11.7	10.6	100	52.4	3.98	18.3	18.5
LFX	96.8	26.2	0.68	6.17	3.74	79.5	16.5	0	6.03	4.41
FL	52.8	8.02	0	2.42	3.17	38.5	7.01	0	1.89	0
OTC	76.5	54 800	0	8 341	1 563	50	3 433	0	548	80.8
MT	88.9	11.6	0.72	3.06	1.99	89.5	43.6	0.72	6.37	4.01
TC	82.9	17 200	0	2 194	209	27	1 521	0	127	0
CTC	85.7	181	0	27.9	15	ND	0	0	0	0
RTM	75.7	89.8	0	9.58	2.23	89.2	50.1	0.62	18	14.2
ETM-H <sub>2</sub> O	100	484	5.82	86.2	43.1	91.9	61.4	0.85	20.1	12.2
CTM	58.3	27.4	0.59	3.98	1.45	64.1	22.4	0	5.17	1.61
SAL	90	15.3	0	9.91	10.5	100	13.4	5.58	7.12	6.43
TMP	100	11.6	1.29	3.13	1.99	100	27.4	1.36	6.44	4.01
LIN	57.1	21.1	2.22	7.01	4.88	32.4	11.1	2.22	3.6	2.22

注:ND表示未检出。

## 2.2 抗生素在珠江广州河段河流沉积物的时空分布

对两季河流沉积物中均有检出的 23 种抗生素进行比较,丰水期有 12 种抗生素的检出率高于枯水期,13 种抗生素的质量分数平均值大于枯水期,12 种抗生素的质量分数中位数大于枯水期.在几种常见抗生素中,磺胺二甲嘧啶在两季河流沉积物的整体质量分数相当,氧四环素、四环素和脱水红霉素在枯水期的整体含量明显高于丰水期,而氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星在丰水期的整体含量明显高于枯水期.

枯水期 13 个采样点的总抗生素含量中(图 2),2 个采样点高于  $10 \mu\text{g/g}$ ,6 个采样点在  $1\sim 10 \mu\text{g/g}$  之间,3 个采样点在  $100\sim 1000 \text{ ng/g}$  之间,2 个采样点低于  $100 \text{ ng/g}$ ,最大值和最小值分别为  $75.100 \mu\text{g/g}$  ( $Z_{12}$ ) 和  $30.5 \text{ ng/g}$  ( $Z_1$ );丰水期的 13 个采样点的总抗生素含量中,5 个采样点在  $1\sim 10 \mu\text{g/g}$  之间,5 个采样点在  $100\sim 1000 \text{ ng/g}$  之间,3 个采样点低于  $100 \text{ ng/g}$ ,最大值和最小值分别为  $8.440 \mu\text{g/g}$  ( $Z_{12}$ ) 和  $31.8 \text{ ng/g}$  ( $Z_1$ ),其中,9 个采样点的总抗生素含量在枯水期高于丰水期( $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_6$ 、 $Z_7$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$  和  $Z_{13}$ ),在  $Z_7$  和  $Z_{11}$  点位甚至高出一个数量级.

石角水厂( $Z_1$ )采样点的河流沉积物总抗生素质量分数在 2 个季节均为 13 个采样点最低,且枯水期和丰水期的质量分数接近,这与流溪河上游受到污染较少是一致的.而猎德涌( $Z_{12}$ )采样点的河流沉积物总抗生素质量分数在 2 个季节均为 13 个采样点最高,和河水在丰水期的检出情况相同<sup>[8]</sup>,其次为石井河( $Z_{11}$ )采样点.以单种抗生素来看,以  $Z_{12}$  点位为例,河流沉积物中,氧氟沙星、诺氟沙星和环丙沙星 3 种氟喹诺酮类抗生素在丰水期的质量分数均高于枯水期,脱水红霉素、罗红霉素和克拉霉素 3 种大环内酯类抗生素在枯水期的质量分数均高于丰水期.与此同时,河流沉积物中氧四环素和四环素 2 种四环素类抗生素在枯水期的质量分数高于丰水期 1 个数量级以上,且高于同期其他种类抗生素 1 个数量级以上,造成该点位两季河流沉积物总抗生素质量分数的显著差异.

总体而言,抗生素在河流沉积物的季节变化的影响因素较多,包括水力条件、气候条件、抗生素的理化性质和沉积物的理化性质等,且水力条件能够影响沉积物的组分变化.由于河流沉积物中的抗生素主要来自河水中的抗生素在沉积物固体表面的吸附作用,同时可能存在部分含抗生素的固体颗粒随

水流从河流两岸或上游运送沉降至沉积物,猎德涌等河涌流经人口密集区域,是广州市区受居民生活污水污染较大的典型河涌,当中抗生素可能来自周边居民生活污水的直接排放和污水处理设施的出水排放,并且可能存在局部时期四环素类抗生素的大量使用和排放,因其强吸附性的特点,造成河流沉积物中四环素类抗生素和总抗生素质量分数在枯水期的较高质量分数.同时,抗生素的生产和使用情况的变化也对沉积物中抗生素的季节性变化产生影响,例如制药企业产品生产的季节性变化,人类感染疾病类型的季节性特征,以及家禽和水产养殖中动物在生长周期不同阶段所施用的抗生素种类有所不同等<sup>[13]</sup>.此外,丰水期相对较高的温度有利于抗生素的生物降解<sup>[14]</sup>.综合两季而言,抗生素在珠江广州河段河流沉积物的污染程度呈现出人口密集城区河涌( $Z_{11}$ 、 $Z_{13}$ )>人口密集城区航道( $Z_5$ 、 $Z_6$ )>航道中下游( $Z_7\sim Z_{10}$ )>航道上游( $Z_1$ 、 $Z_2$ )的规律,和河水的污染特征基本一致,符合广州市区产污排污的分布状况<sup>[15]</sup>.

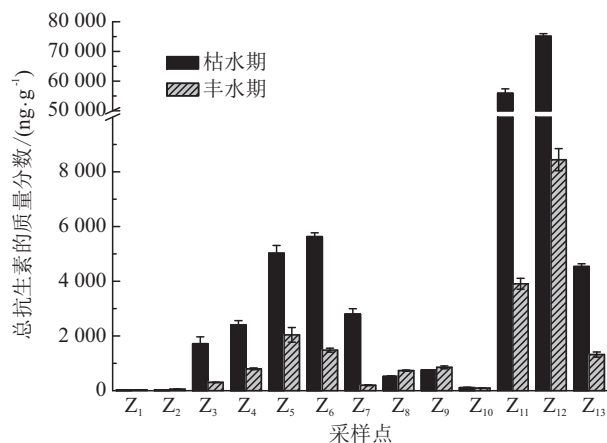


图 2 枯水期和丰水期时各采样点河流沉积物总抗生素的质量分数

Figure 2 Sedimental concentrations of total antibiotics in Guangzhou section of the Pearl River during dry and wet season

## 3 结论

(1)珠江广州河段河流沉积物在枯水期有 24 种抗生素被检出,质量分数最高达  $54.800 \mu\text{g/g}$ ;在丰水期有 23 种抗生素被检出,质量分数最高达  $3.433 \mu\text{g/g}$ ,两季质量分数最高的抗生素均为氧四环素.氟喹诺酮类和四环素类抗生素在河流沉积物中占据主导,可能与其能够被固相强力吸附的性质有关.



(2) 河流沉积物中, 不同种类抗生素在枯水期和丰水期的质量分数分布状况不尽相同, 而枯水期里的总抗生素质量分数在整体上高于丰水期. 整体上, 抗生素在珠江广州河段河流沉积物中质量分数的空间分布特征呈现为: 人口密集城区河涌>人口密集城区航道>航道中下游>航道上游的规律, 与河水中抗生素的污染特征基本一致, 符合广州市区产污排污特点.

### 参考文献:

- [1] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417–434.
- [2] HE L Y, YING G G, LIU Y S, et al. Discharge of swine wastes risks water quality and food safety; antibiotics and antibiotic resistance genes from swine sources to the receiving environments [J]. *Environment International*, 2016, 92/93: 210–219.
- [3] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772–6782.
- [4] 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.
- [5] FEITOSA-FELIZZOLA J, CHIRON S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France) [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 364(1/2): 50–57.
- [6] 徐琳, 罗义, 徐冰洁. 海河底泥中 12 种抗生素残留的液相色谱串联质谱同时检测 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(1): 17–21.  
XU L, LUO Y, XU B J. Simultaneous determination for 12 antibiotics in sediments of Haihe River by HPLC-MS/MS method [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(1): 17–21.
- [7] ZHOU L J, YING G G, LIU S, et al. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244: 123–138.
- [8] 周志洪, 赵建亮, 魏晓东, 等. 珠江广州段水体抗生素的复合污染特征及其生态风险 [J]. *生态环境学报*, 2017, 26(6): 1034–1041.  
ZHOU Z H, ZHAO J L, WEI X D, et al. Co-occurrence and ecological risk of antibiotics in surface water of Guangzhou section of Pearl River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(6): 1034–1041.
- [9] CARRASQUILLO A J, BRULAND G L, MACKAY A A, et al. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals; influence of compound structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(20): 7634–7642.
- [10] 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(5): 725–759.
- [11] ZHOU L J, YING G G, ZHAO J L, 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.
- [12] LIU H, ZHANG G P, LIU C Q, et al. The occurrence of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and the Nanming River, Guiyang City, China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, 11(6): 1199–1205.
- [13] HU X G, ZHOU Q X, LUO Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992–2998.
- [14] ALEXY R, KUMPEL T, KUMMERER K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(6): 505–512.
- [15] 魏晓东, 刘叶新, 周志洪, 等. 广州典型排放源废水中抗生素的污染特征和去除效果 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 50(1): 11–20.  
WEI X D, LIU Y X, ZHOU Z H, et al. Occurrence and removal of antibiotics from wastewater of typical emission sources in Guangzhou, China [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 50(1): 11–20.

【责任编辑: 成文 责任校对: 成文 英文审校: 程杰】