

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2016020401

郭睿, 王山军, 昌盛, 等. 嘉兴市饮用水源及城市河网抗生素分布特征[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1842-1852

GUO Rui, WANG Shanjun, CHANG Sheng, et al. Distribution characteristics of antibiotics in Jiaxing drinking water source and urban river[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1842-1852

嘉兴市饮用水源及城市河网抗生素分布特征*

郭睿¹ 王山军¹ 昌盛¹ 汪星¹ 赵兴茹¹ 杨光¹
付青¹ 刘巧平² 郑丙辉^{1**}

(1. 中国环境科学研究院, 北京, 100012; 2. 北京景山学校, 北京, 100006)

摘 要 嘉兴市饮用水源为太湖流域来水, 经石臼漾湿地系统净化后供居民使用. 为了解水源及河网中抗生素分布特征, 于 2015 年 4 月采集嘉兴市水源来水及城市河网表层水样, 用固相萃取-高效液相串联质谱法分析了 20 种抗生素含量水平. 结果表明, 抗生素污染水平在 330—660 ng·L⁻¹, 氟喹诺酮类抗生素为主要的抗生素污染物, 浓度范围在 160—400 ng·L⁻¹ 之间. 氟苯尼考是占比例最大的单体抗生素 (24%—54%), 浓度范围在 121—259 ng·L⁻¹. 湿地系统可有效的去除磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、诺氟沙星、环丙沙星及恩诺沙星.

关键词 抗生素, 液质联用, 固相萃取, 石臼漾湿地系统, 饮用水源, 嘉兴.

Distribution characteristics of antibiotics in Jiaxing drinking water source and urban river

GUO Rui¹ WANG Shanjun¹ CHANG Sheng¹ WANG Xing¹ ZHAO Xingru¹
YANG Guang¹ FU Qing¹ LIU Qiaoping² ZHENG Binghui^{1**}

(1. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing, 100012, China; 2. Beijing Jingshan School, Beijing, 100006, China)

Abstract: Water from Taihu Lake is purified by Shijiuyang water source ecological wetland and then severs as drinking water for Jiaxing residents. In order to study the distribution characteristics of antibiotics in source water and urban river, surface water sample were collected in April 2015 and analyzed with solid phase extraction ultra-performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrum (UPLC-MSMS). The results displayed the total antibiotics contaminant level ranged from 330 to 660 ng·L⁻¹. Fluoroquinolones (FQs) antibiotics (160—400 ng·L⁻¹) were the dominant antibiotics. Florfenicol occupied the highest percentage (24%—54%) as a single compound with the concentration ranging from 121—259 ng·L⁻¹. The wetland system could efficiently remove sulfadiazine, sulfamethoxazole, norfloxacin, ciprofloxacin and enrofloxacin.

Keywords: antibiotics, UPLC-MSMS, SPE, Shijiuyang water source ecological wetland, drinking water source, Jiaxing.

抗生素被广泛应用在人和动物的疾病治疗中, 也作为促生长剂应用于畜禽和水产养殖中^[1]. 我国是药物生产和使用大国, 其中 70% 为抗生素. 近年来, 抗生素的使用率呈现快速增长趋势. 抗生素进入生物

2016 年 2 月 4 日收稿 (Received: February 4, 2016).

* 水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07405001) 资助.

Supported by the Water Pollution Control and Management (2014ZX07405001).

** 通讯联系人, Tel: 010-84913914, E-mail: zhengbh@caes.org.cn

Corresponding author, Tel: 010-84913914, E-mail: zhengbh@caes.org.cn

体后,有 30%—90%以原料药的形式排出体外,通过污水处理厂、地表径流、农业活动以及动物废物排放等途径进入环境^[2-3]。据估算,2013 年我国抗生素的使用量为 162000 t,其中大约 53800 t 经人体和动物体排出,通过污水处理厂进入到水环境中^[4],对水环境和人体健康产生巨大风险。虽然许多抗生素的半衰期不长,但由于其持续大量被使用,导致其形成“假持续”现象。我国是抗生素生产使用大国,水环境中存在抗生素残留不可避免。我国地表水体甚至地下水中均有抗生素的检出^[5-10]。相对于非饮用功能的地表水体,饮用水源的源水中抗生素含量及分布特征研究较少。

嘉兴市处于太湖流域最下游,城市饮用水源为太湖流域过境水,经石臼漾湿地工程净化后,由水厂处理后供本市居民使用。嘉兴市饮用水源水质较差,常年为劣 V 类,主要超标指标为溶解氧、高锰酸盐指数、五日生化需氧量、氨氮和总磷等。为保证居民喝上放心安全的水,嘉兴市政府于 2008 年修建完成了城市饮用水源处理湿地系统-石臼漾水源生态湿地工程。经过湿地净化,源水中溶解氧、总磷、氨氮、粪大肠菌群等主要水质指标提高了一个等级^[11],但抗生素类污染物能否得到有效的去除目前没有相关的报道。

本研究以嘉兴石臼漾湿地上游来水及湿地末端出水为主要研究目标,分析其中 20 种抗生素含量及污染特征,考察湿地对抗生素的去除效果。本研究有助于建立我国饮用水源中抗生素的区域分布数据库,为抗生素的管理及污染控制提供依据,探索降低环境中抗生素污染的方法。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 样品采集

研究组于 2015 年 4 月 9 号采集嘉兴市石臼漾湿地进水、出水以及城市内河表层水样。水样采集后,保存于棕色玻璃瓶中,并按甲醇含量为 0.5%(V/V)在水样中加入甲醇冷藏保存,于 48 h 内运回实验室分析。采样点如图 1 所示,其中,JX-1 为上游来水,JX-7 为湿地出水口,暨石臼漾水厂取水口。JX-2、JX-3 及 JX-4 为支流来水。因采样点设置区域,地势平坦,在大风或人工扰动情况下,河水可能发生回流,在取水口下游选择可能产生回流的支流设置 JX-8—JX-12 采样点,以考察回流是否会对取水口抗生素含量产生明显影响。

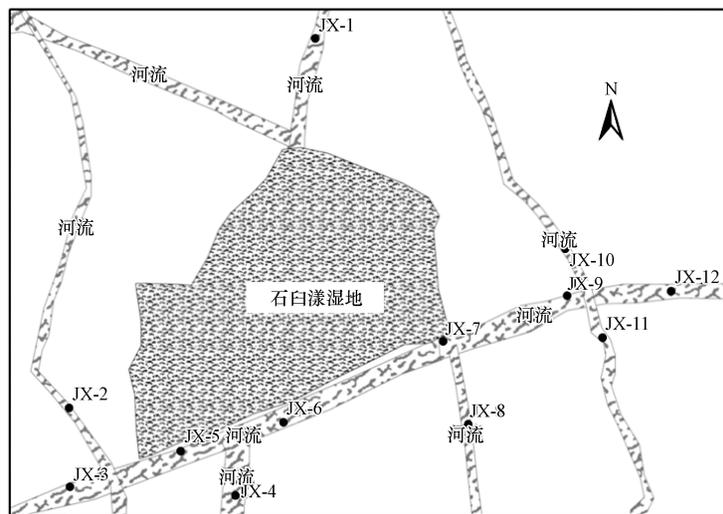


图 1 嘉兴水源地及河网采样点

Fig.1 The sampling sites of Jiexing drinking water source and urban river

1.2 仪器与试剂

ACQUITY™超高效液相色谱仪 Xevo-TQD 串联质谱仪(Waters, Milford, 美国),固相萃取装置(Supelco, 美国)、氮吹浓缩仪(OA-HEAT5085)、溶剂过滤器(津腾,天津)、真空泵(最大负压 80 kPa,津腾)。色谱柱为 Waters Acquity BEH C18 柱(150 mm×2.1 mm i.d., 1.7 μm),HLB 固相萃取柱(500 mg,

6 cc, Waters, 美国).

农残级甲醇、乙腈、丙酮购于美国 Fisher 公司; 实验用水为 Milli-Q (Milipore, Bedford, MA, 美国); 盐酸(HCl), 分析纯, 购于北京化工厂; 乙二胺四乙酸四钠(Na_4EDTA)购于美国 Sigma 公司; 草酸, 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; HPLC 级甲酸购于美国 Dikma 公司.

抗生素标准品: 磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, 98%)、磺胺甲基嘧啶 (Sulfamerazine, 99.0%)、磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole, 99.0%)、甲氧苄啶 (Trimethoprim, 98.7%)、氧氟沙星 (Ofloxacin, 99.0%)、沙拉沙星 (Sarafloxacin, 99.0%)、诺氟沙星 (Norfloxacin, 99.5%)、恩诺沙星 (Enrofloxacin, 98.0%)、环丙沙星 (Ciprofloxacin, 95.0%)、四环素 (Tetracycline, 98.0%)、土霉素 (Oxytetracycline, 95.6%)、金霉素 (Chlotetracycline, 92.0%)、卡巴氧 (Carbadox, 98.5%)、氟苯尼考 (Florfenicol, 99.0%)、呋喃唑酮 (Furazolidone, 99.0%) 均购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 头孢唑啉 (Cefazolin, 99.3%)、头孢克洛 (Cefaclor, 95.0%)、头孢呋辛 (Cefuroxime, 92.1%)、头孢西丁 (Cefoxitin, 95.1%)、头孢曲松 (Ceftriaxone, 83.7%) 购于中国药品生物制品检定所.

内标: $^{13}\text{C}_3^{15}\text{N}$ -环丙沙星 ($100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 甲醇)、 $^{13}\text{C}_3$ -甲氧苄啶 ($50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 甲醇)、 $^{13}\text{C}_6$ -磺胺嘧啶 ($100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 乙腈), 购于美国 CIL 稳定同位素公司.

上述标准品均用甲醇配制成 $1000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准储备液, 其中磺胺嘧啶、呋喃唑酮、头孢曲松、头孢西丁和头孢呋辛因在甲醇中溶解度较小, 可加适量水、乙腈辅助溶解, $-32\ ^\circ\text{C}$ 保存. 配制上述 20 种抗生素 $1.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液. 用甲醇稀释内标溶液, 配制成 $^{13}\text{C}_3^{15}\text{N}$ -环丙沙星 ($4.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、 $^{13}\text{C}_3$ -甲氧苄啶 ($1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 $^{13}\text{C}_6$ -磺胺甲基嘧啶 ($1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 混合标准溶液.

1.3 样品处理

量取 1000 mL 水样, 经 $0.45\ \mu\text{m}$ 玻璃纤维膜过滤后, 用 HCl 调节 pH 值为 2.0 ± 0.5 , 加入 500 mg Na_4EDTA , 并加入 100 μL 内标混合溶液. 用 6 mL 甲醇、6 mL 水以及 6 mL pH 2.0 的水依次活化固相萃取柱. 水样在真空作用下流过固相萃取柱, 控制上样流速在 $5\text{--}10\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 上样完成后, 用 6 mL 的水淋洗固相萃取柱, 并在真空下干燥 10 min. 分别用 6 mL 甲醇和 6 mL 甲醇: 氨水为 95:5 (V/V) 溶液洗脱目标分析物. 在室温下 N_2 吹干, 用 1 mL 甲醇重新定容, 待测.

1.4 仪器分析条件

20 种抗生素分为 3 组进行测定. 第一组包括: 磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噁唑、甲氧苄啶、呋喃唑酮、卡巴氧、氧氟沙星、沙拉沙星、恩诺沙星、诺氟沙星以及环丙沙星. 第二组包括: 四环素、土霉素、金霉素、头孢唑啉、头孢曲松和头孢克洛. 第三组包括: 氟苯尼考、头孢呋辛和头孢西丁.

质谱检测条件: 电喷雾离子源 (ESI, 可正负切换), 正离子模式毛细管电压为 3.5 kV, 负离子模式毛细管电压为 $-2.5\ \text{kV}$; 离子源温度为 $150\ ^\circ\text{C}$, 脱溶剂温度为 $400\ ^\circ\text{C}$; 脱溶剂气流速为 $800\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 锥孔气流速为 $50\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 碰撞气为高纯氩气. 采用多反应监测模式 (MRM) 检测. 目标化合物的 MRM 及质谱条件如表 1 所示.

表 1 目标化合物及内标的 MRM 参数

Table 1 MRM parameters of target antibiotics and internal standards

化合物 Compounds	MRM	锥孔电压/V Cone	碰撞能量/V Collision energy
磺胺嘧啶 (SDZ)	251.0 \rightarrow 92.1 *、251.0 \rightarrow 155.9	38	22, 18
磺胺甲基嘧啶 (SMR)	265.0 \rightarrow 92.0 *、265.0 \rightarrow 156.0	38	30, 20
磺胺甲噁唑 (SMX)	254.0 \rightarrow 156.0 *、254.0 \rightarrow 92.0	32	20, 18
呋喃唑酮 (FRZD)	226.1 \rightarrow 94.9 *、226.1 \rightarrow 121.9	38	18, 22
卡巴氧 (CAR)	263.0 \rightarrow 231.0 *、263.0 \rightarrow 129.0	36	12, 30
第一组 ESI ⁺			
恩诺沙星 (EFX)	360.3 \rightarrow 316.3 *、360.3 \rightarrow 245.2	42	18, 26
诺氟沙星 (NFX)	320.1 \rightarrow 276.1 *、320.1 \rightarrow 302.0	38	16, 18
氧氟沙星 (OFX)	362.1 \rightarrow 261.2 *、362.1 \rightarrow 318.2	44	26, 28
沙拉沙星 (SAR)	386.1 \rightarrow 342.1 *、386.1 \rightarrow 368.1	48	18, 22
环丙沙星 (CFX)	332.1 \rightarrow 314.2 *、332.1 \rightarrow 245.1	46	18, 24

续表1

	化合物 Compounds	MRM	锥孔电压/V Cone	碰撞能量/V Collision energy
第二组 ESI ⁺	甲氧苄啉 (TMP)	291.1→230.0 *、291.1→123.0	52	24、24
	四环素 (TC)	445.1→410.1 *、445.1→154.0	32	22、28
	土霉素 (OTC)	461.2→426.1 *、461.2→443.2	25	17、17
	金霉素 (CTC)	479.0→444.1 *、479.1→98.0	36	20、42
	头孢唑啉 (ZOL)	455.1→323.1 *、455.1→156.1	30	10、14
	头孢曲松 (TRI)	555.1→125.1 *、555.1→167.0	28	66、24
	头孢克洛 (CLO)	367.9→105.9 *、367.9→174.0	26	24、15
第三组 ESI ⁻	氟苯尼考 (FLO)	356.0→335.9 *、356.0→183.9	38	8、20
	头孢西丁 (OTA)	425.9→155.9 *、425.9→332.9	14	8、20
	头孢呋辛 (URO)	423.0→207.0 *、423.0→317.9	18	10、8
内标	¹³ C ₆ -磺胺嘧啶	257.0→97.9	32	20
	¹³ C ₃ ¹⁵ N-环丙沙星	336.1→318.0	46	18
	¹³ C ₃ -甲氧苄啉	294.0→233.0	52	24

* 定量离子. * Quantification ion.

液相条件:第一组和第三组抗生素分离所用流动相为 0.1% (V/V) 甲酸水溶液 (A) 和 0.1% (V/V) 甲酸甲醇溶液 (B);第二组抗生素分离所用流动相为:5 mmol·L⁻¹ 草酸水 (A) 和含 5 mmol·L⁻¹ 的草酸甲醇/乙腈 (1:1) 溶液 (B).梯度洗脱程序如表 2 所示,流速为 0.3 mL·min⁻¹,柱温为 35 °C.

表 2 目标化合物梯度洗脱程序

Table 2 The UPLC gradient program of the target compounds

	时间 t/min	流速 Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	A/%	B/%	变化曲线 Curve
第一组	0	0.3	80	20	初始
	2.8	0.3	45	55	11
	5.0	0.3	45	55	6
	5.1	0.3	80	20	6
	7.0	0.3	80	20	6
第二组	0	0.3	80	20	初始
	3.0	0.3	80	20	6
	3.1	0.3	50	50	1
	4.1	0.3	80	20	11
	5.0	0.3	80	20	6
第三组	0.0	0.3	80	20	初始
	2.8	0.3	40	60	11
	4.0	0.3	40	60	6
	4.1	0.3	80	20	6
	5.0	0.3	80	20	6

1.5 质量控制/质量保证

样品分析前,先进行实验室空白分析.包括试剂、容器、仪器以及整个分析过程带来的污染应低于检出限.目标化合物回收率及精密度通过加标实验及平行样进行质量控制.在 1000 mL 纯水及未检出目标化合物的实际水样中分别添加浓度为 0.1 mg·L⁻¹ 及 1.0 mg·L⁻¹ 的混合标样 100 μL,同时加入 100 μL 混合内标溶液,按照“1.3 节”部分对水样进行处理.目标抗生素的加标回收率在 65%—104%,精密度在 8.0%—26.3%之间,检出限在 0.2—10 ng·L⁻¹之间,如表 3 所示.

表 3 目标化合物的回收率,相对标准偏差及检出限

Table 3 Recovery, relative standard deviation (RSD) and method detection limit (MDL) of the target compounds

化合物 Compounds	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	检出限 MDL/(ng·L ⁻¹)	化合物 Compounds	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	检出限 MDL/(ng·L ⁻¹)
SDZ	73	8.1	0.2	TMP	74	8.0	1
SMR	87	9.2	0.2	TC	103	9.0	10
SMX	80	10.1	1	OTC	79	8.6	10
FRZD	78	8.9	5	CTC	96	26.3	8
CAR	65	15.6	5	ZOL	68	17.1	2
EFX	90	8.5	0.6	TRI	84	22.3	10
NFX	104	9.1	5	CLO	103	8.2	1
OFX	88	9.8	0.2	FLO	85	11.1	10
SAR	86	9.8	0.5	OTA	67	13.6	10
CFX	95	10.3	0.2	URO	76	18.3	10

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 嘉兴河网抗生素污染水平

20 种目标抗生素中,共有 9 种抗生素检出,抗生素总浓度在 330—660 ng·L⁻¹之间.四环素类及 β-内酰胺类抗生素均未检出.如表 4 所示,检出率达到 100%的有 SMX、OFX、CFX、EFX 和 FLO.NFX 及 SAR 的检出率达到 83%,说明氟喹诺酮类抗生素是嘉兴河网的主要抗生素污染类型.本研究发现,FLO 作为水产养殖常用抗生素,在河网中的检出率达到 100%且浓度最高.FLO 在无生物的淡水环境中暴露 14 d 后,不发生水解及光解,但在实际水环境中,由于微生物及水中有机质的影响,其光解的半衰期为 187.29 h^[12].因此,FLO 的检出可能是由于水产养殖废水排入. SMX 和 SDZ 是检出的两种磺胺类抗生素,其中 SMX 的检出率达到 100%, ρ (SMX)平均值为 4.58 ng·L⁻¹,SDZ 的检出率也达到 50%, ρ (SDZ)平均值为 0.66 ng·L⁻¹. 同时也在个别点位检出了 TMP(检出率:25%).TMP 作为抗菌增效药,常与 SMX 或 SDZ 等磺胺类抗生素按照 1:5 的比例配合使用.磺胺类抗生素作为常用的兽用药使用时间较长^[2],且本身性质稳定,造成在水环境中检出率较高^[13-14],较低的检出浓度,说明该研究区域没有大量的家畜养殖废水排入.本研究区氟喹诺酮类抗生素检出种类多,质量浓度较高,这与近年来氟喹诺酮类抗生素的使用量增长较快密切相关^[15].氟喹诺酮类抗生素由于其抗菌谱广、抗菌活性强、给药方便、不良反应小等优点使得此类抗生素使用量增长较快,其占抗菌药市场份额已增至第二位^[6],造成此类抗生素在地表水体检出率高,检出浓度较大.

抗生素的含量差异不但与抗生素的使用量有关也与其环境行为有关.四环素类抗生素因价格低廉,副作用大,作为人用抗生素已使用较少,现在主要应用在畜禽养殖中.四环素类抗生素倾向于吸附于土壤或底泥中,且在非无菌水及光照条件下,四环素的半衰期只有 1.1 d^[16].本研究区域四环素类抗生素未检出,说明研究区域没有大量牲畜养殖废水排入,与磺胺类抗生素检出结果一致. β-内酰胺类抗生素是使用量较大的一类抗生素,但未在研究区检出,可能与此类抗生素具有不稳定 β-内酰胺环,在环境中易分解有关.目前 β-内酰胺类抗生素在地表水体污染水平文献较少,其中在钱塘江的水体中检出了 10 ng·L⁻¹的头孢唑啉^[17].在哈尔滨的一污水处理厂的进水及出水口,头孢唑啉及头孢呋辛的浓度达到了 μg·L⁻¹水平,出水口浓度较入水口浓度有明显降低,说明污水处理厂可有效地降低头孢唑啉和头孢呋辛的浓度.在入河口,两种化合物的浓度只有 0.04—0.09 μg·L⁻¹,浓度低于出水口 1—2 个数量级^[18].这也说明这两种头孢类抗生素在环境迁移转化过程中能较快地分解.值得注意的是在我国 β-内酰胺类抗生素作为磺胺类抗生素的替代品在使用,因此环境中的 β-内酰胺类抗生素的污染水平及风险应引起更多的重视^[19].

表 4 嘉兴河网抗生素污染特征

Table 4 Pollution characteristics of antibiotics in main urban river of Jiaxing City

化合物 Compounds	$\rho/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$			检出率 Detection rate/%
	范围 Range	平均值 Average	中位数 Median	
SDZ	nd—2.61	0.66	0.360	50.0
SMX	0.690—10.6	4.58	4.36	100
TMP	nd—8.14	1.04	nd	25.0
OFX	21.4—68.9	51.2	52.2	100
CFX	46.3—104	77.5	78.9	100
EFX	21.8—57.9	38.5	39.7	100
NFX	nd—162	105	123	83.0
SAR	nd—56.9	35.3	37.4	83.0
FLO	121—259	159	143	100

nd, 未检出. not detected.

2.2 嘉兴河网抗生素分布特征

嘉兴河网抗生素分布特征如图 2 所示.氟喹诺酮类抗生素总浓度在 160—400 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,占总量的 45%—74%.其中诺氟沙星所占比例较大,占此类抗生素的 30.6%—42.6%(JX-7 点除外),说明此抗生素在研究区使用量大.占比最大的单个抗生素是氟苯尼考,达到 24%—54%.氟喹诺酮类抗生素和氟苯尼考含量占抗生素总含量 96.9%—99.9%之间.JX-7 为湿地出水口,抗生素总浓度(367 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)明显小于上游来水(JX-1,560 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).位于取水口之前各采样点抗生素总浓度及分布特征无明显变化(JX-2、JX-3、JX-4、JX-5、JX-6).上游来水及水源取水口抗生素浓度变化如图 3 所示,除氟苯尼考浓度有小幅上升以外,其他 8 种抗生素浓度均有不同程度的降低.

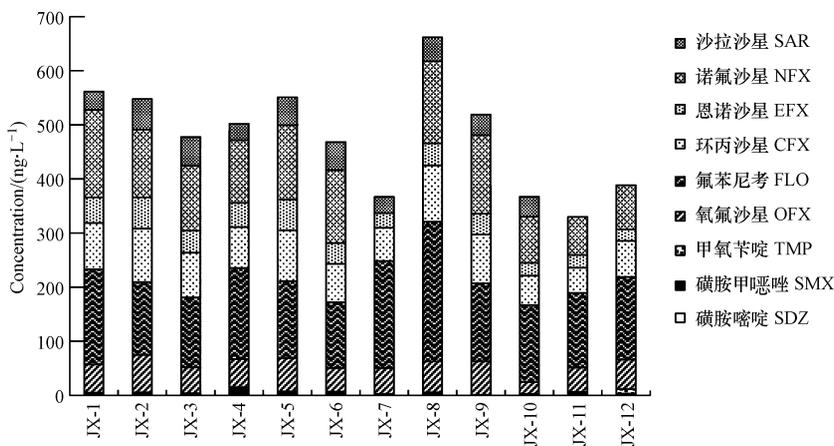


图 2 嘉兴河网抗生素分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of the antibiotics in source water and urban river in Jiaxing City

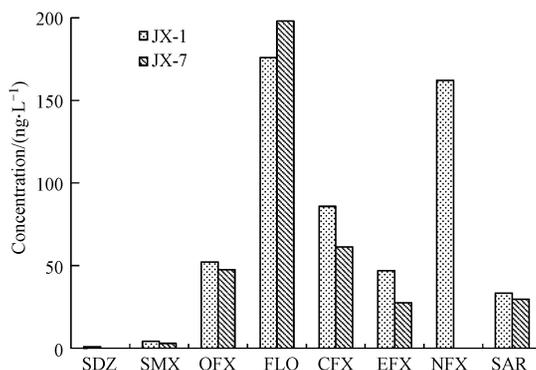


图 3 石臼漾湿地对目标抗生素的去除能力

Fig.3 The removal efficiency of the target antibiotics by Shijiuyang water source ecological wetland

其中,诺氟沙星及磺胺嘧啶去除率达到 100%.考虑仪器响应波动等影响,去除率以超过 25%作为有效结果.因此,湿地系统对环丙沙星、恩诺沙星以及磺胺甲噁唑去除率分别为 28%、41%和 30%;但对氧氟沙星及沙拉沙星的去除效果不明显.JX-8 点位抗生素浓度最高,达到 $660 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.同时,此采样点的磷酸盐及总磷的浓度也有明显升高.该采样点周围主要以居民生活区为主,抗生素来源可能为生活污水的排放.但因其水量较小,与湿地出水汇合后,抗生素浓度有一定程度下降(JX-9),并最终与取水口抗生素总量相当(JX-11、JX-12),也表明周围没有新的污染源或排入量较小.本研究分析了石臼漾湿地系统对总磷、磷酸盐、总氮、氨氮以及 Fe、Zn、Al、Mn 等 17 种金属的去除效率.发现此湿地地系统可有效去除 Fe (去除率为 65%)、Zn (去除率为 70%)、Al (去除率为 42%)、Ti (去除率为 55%)、Co (去除率为 67%)、Cu (去除率为 49%)、Pb (去除率为 47%)、磷酸盐 (去除率为 49%)、总磷 (去除率为 54%) 和氨氮 (20%),但对总氮去除效果不明显.湿地系统由 4 个功能区组成,分别为:1.预处理区,2.湿地根孔生态净化区,3.泵提升和曝气充氧区,4.深度净化区.其中对总磷、氨氮的去除主要在根孔生态净化区完成,而对金属的去除主要在深度净化区完成.根孔生态净化区是石臼漾湿地最核心的功能区,由纵横交错的植物床/沟壕系统组成,提供大规模的水土流动接触场所,其氧化还原的交替环境为微生物降解创造条件.深度净化区的功能有次生颗粒物沉降、存储水、动物滤食净化及景观^[11,20].根据抗生素的特征,其在湿地系统的去除应主要发生在根孔生态净化区,与金属的去除属不同方式.各功能区对抗生素去除能力还未见报道,有必要深入研究不同季节,不同净化工艺对抗生素浓度分布及去除效果,进而有效了解去除机理及影响因素,合理调整各工艺规模.

2.3 不同水体抗生素污染水平比较

由于我国抗生素滥用的情况较为严重,大量抗生素通过生活污水、工业污水、垃圾填埋、雨水冲刷等多种途径进入水环境.研究表明我国地表水体中检出的抗生素种类及浓度均有较大差异.如表 5 所示,SMX 及 SDZ 是检出率较高的磺胺类药物,其浓度变化范围较大 (ND — $940 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),通常受北京、上海、广州等人口密集的大城市影响的水域表现出较高的磺胺类抗生素污染,例如海河流域,珠江流域及长江入海口.磺胺类抗生素是人畜共用抗生素,其残留水平受人口密度及养殖业影响大.本研究区磺胺类抗生素污染水平较海河流域、珠江及长江入海口低,与广西大丰河 (SMX: 0.65 — $1.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; SDZ: ND — $1.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),长江重庆段 (SMX: <5 — $23 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; SDZ: $<5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 及嘉陵江重庆段 (SMX: 18 — $21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; SDZ: $<5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 相似.我国地表水体中, NFX、OFX 以及 CFX 是检出率最高的 3 种氟喹诺酮类抗生素.除了在渤海湾检出了高达 $6800 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NFX 和 OFX 外^[37],我国其他地区,氟喹诺酮类抗生素的污染均小于或稍高于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.其中以大辽河^[6] (NFX: ND — $1380 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ > OFX: ND — $280 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ > CFX: ND — $65 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ > EFX: ND — $17 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、海河 (NFX: ND — $488 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ > OFX: ND — $202 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; CFX: ND — $383 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ > EFX: ND — $117 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 以及天津的北塘口排污河 (NFX: ND — $185 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ > OFX: ND — $135 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 为重.本研究区域的氟喹诺酮类抗生素污染由高到底的顺序为 NFX > OFX > CFX > EFX,与文献报道相似,但污染水平低于上述地区,与河北白洋淀水域相当 (NFX: ND — $156 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; OFX: 0.38 — $32.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; CIP: ND — $60.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; EFX: ND — $4.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; SAR: ND — $28.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$).四环素类抗生素是全球用量第二的人畜共用抗生素^[38],我国地表水体中四环素类抗生素污染水平也以天津海河 (TC: ND — $32 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; OTC: $1080 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; CTC: ND — $37 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、上海黄浦江 (TC: $<\text{LOQ}$ — $114 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; OTC: ND — $84.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; CTC: $<\text{LOQ}$ — $16.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、辽宁大辽河 (TC: ND — $15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; OTC: ND — $137 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; CTC: ND — $38 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 以及河北陡河 (OTC: ND — $287 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 相对较高.虽然在海河上游检出了较高浓度的 TC 和 OTC,但在海河下游入海口附近,没有检出 TC 和 OTC.这可能由于四环素类抗生素有机碳-水分配系数最高可达 $90000 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,因此此类化合物倾向于吸附至沉积物中^[19].

饮用水源通常选择水质良好、易于保护且水量较大的水体作为水源,因此水源水污染水平通常较非水源水体低.与具有饮用水水源功能的地表水体相比,嘉兴河网抗生素总量比黄浦江上游高,其中嘉兴河网的磺胺类抗生素浓度低于上海黄浦江上游 (SDZ: nd — $24.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; SMX: 1.26 — $20.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),而氟喹诺酮类抗生素的含量却高于黄浦江上游^[13] (OFX、NFX、EFX 和 CFX 均未检出).检出的抗生素种类不同,反映出黄浦江上游区域与嘉兴地区抗生素使用的种类及数量均不相同.太湖贡湖段作为饮用水水源,抗生素也有检出,总浓度在 400 — $600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,与本研究相当.

表 5 我国各地区地表水体抗生素浓度比较 (ng·L⁻¹)
Table 5 Comparison of antibiotics concentration in surface waters in different regions of China

采样点 Sampling location	SMX	SDZ	SMR	TMP	NOR	OFL	CIP	ENR	SAR	TC	OTC	CTC	文献 Reference
九龙江入海口,福建	ND-26.8	ND-25.4											[21]
九龙江,福建	ND-93.4	ND-60.5											[21]
珠江,广东	20-350			5-150									[22]
珠江,广东	<LOQ-510	<LOQ		<LOQ									[23]
珠江,广东	37-193	38-336			12-251	11-108							[24-25]
大丰河,广西	0.65-1.8	ND-1.1		ND-1.3									[26]
白洋淀,河北	ND-940	0.86-505	ND		ND-156	0.38-32.6	ND-60.3	ND-4.4	ND-28.2				[27]
嘉陵江,重庆	18-21	<5		5-7	<5	6-7	<5			<5	<5		[28]
长江,重庆	<5-23	<5		6-8	<5	5-74	<5			<5	<5		[28]
长江入海口,上海	4.2-765												[29]
陡河,河北	12-148	ND-10		ND-87	ND-123	4-7	ND-6			ND-3	ND-287		[29]
独流减河,天津	ND-24				ND-16	ND-10	ND-16			ND	ND		[29]
海河,天津	ND-40	ND-4	ND	ND-87	ND-466	ND-202	ND-383	ND-117		ND-32	ND-1080	ND-37	[30]
永定河,天津	75-171	21-192		21-33	ND-24	ND-16	ND-20						[29]
子牙河,天津	33-108	ND-66		ND	ND	ND-6	ND			ND	ND-72		[29]
黄浦江,上海	<LOQ-55.2	<LOQ-40.6	ND	<LOQ-62.4	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ-114	ND-84.5	<LOQ-16.8	[31]
珠江,广东	1.4-10	3.8-41.7		56.4-605	1.8-16.4								[32]
大辽河,辽宁	53.5-173.2	1.8-17.4	ND	18.1-121									[33]
大辽河,辽宁	ND-91			ND-127	ND-1380	ND-280	ND-65	ND-17		ND-15	ND-137	ND-38	[6]
东江,广东	7.9-30.4	ND-8.2		ND-15.5									[34]
钱塘江				ND									[35]
黄河,中部	<LOQ-68												[36]
东江湖,广东	7.9-30.4	ND-8.2		ND-15.5									[36]
北塘口排污河,天津	4.7-195		ND		ND-185	ND-135	ND	ND-488					[30]
大沽排污河,天津	5-37.6		ND		ND-136	ND-103	ND	ND					[30]

其中,磺胺类抗生素和氟喹诺酮类抗生素检出率均较高,但磺胺类抗生素浓度(nd — $134 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)较本研究高,而氟喹诺酮类抗生素浓度(nd — $82.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)较本研究区域低^[14]。于桥水库作为天津市的饮用水源,2011年抗生素的平均总含量 $40 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,为本研究的1/10左右^[39]。原因可能是上游潘江口水库水质较好,且引水渠较长,抗生素类化合物可进行较充分的水解、光解、生物降解等环境行为,到达水源地时,抗生素类化合物的浓度得到有效降低。由此可知,作为饮用水源,嘉兴河网中抗生素的含量、分布特征等均与其他具有饮用水源功能水体相比,并未表现出明显浓度升高。

3 结论(Conclusion)

(1) 嘉兴河网抗生素总浓度在 330 — $660 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,以氟喹诺酮类抗生素为主要的污染类型。

(2) 氟苯尼考是占比例最高的单个抗生素,说明氟苯尼考在研究区有较大量的使用。

(3) 石臼漾湿地系统可以有效的降低抗生素的总浓度,其中对诺氟沙星、恩诺沙星环丙沙星和磺胺嘧啶均有良好的去除效果。

(4) 嘉兴河网的抗生素污染水平与其他饮用水水源相比,处于中等水平,没有表现出严重的抗生素污染。

参考文献(References)

- [1] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I[J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 417-434.
- [2] SARMAH A K, MEYER 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.
- [3] ALCOCK R E, SWEETMAN A, JONES K C. Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment plants I: Selected compounds and physicochemical properties[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(10): 2247-2262.
- [4] 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: 6772-6782.
- [5] 胡冠九,穆肃,赵永刚,等.南京典型县区饮用水源抗生素含量特征[J].*环境化学*,2015,34(1):192-193.
HU G J, SU M, ZHAO Y G, et al. The concentration characteristics of antibiotics in typical district and countries of Nanjing [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34 (1):192-193 (in Chinese).
- [6] 秦延文,张雷,时瑶,等.大辽河表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评估[J].*环境科学研究*,2015,28(3):361-368.
QIN Y W, ZHANG L, SHI Y, et al. Contamination characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in surface water of the Daliao River China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28 (3): 361-368 (in Chinese).
- [7] JIANG L, HU X L, YIN D Q, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 822-828.
- [8] 王丹,随倩,吕树光,等.黄浦江流域典型药物和个人护理品的含量及分布特征[J].*中国环境科学*,2014,34(7):1897-1904.
WANG D, SUI Q, LU S G, et al. Concentrations and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in Huangpu River [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34 (7): 1897-1904 (in Chinese).
- [9] 徐浩,肖湘波,唐文浩,等.海口城区地表水环境中抗生素含量特征研究[J].*环境科学与技术*,2013,36(9):60-65.
XU H, XIAO X B, TANG W H, et al. Concentration characteristics of antibiotics in urban aquatic environment of Haikou [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36 (9): 60-65 (in Chinese).
- [10] 崔亚丰,何江涛,苏思慧,等.某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征[J].*环境科学*,2015,36(11):4060-4067.
CUI Y F, HE J T, SU S H, et al. Distribution characteristics of fluoroquinolones antibiotics in surface water and groundwater from typical areas in a city[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11): 4060-4067(in Chinese).
- [11] 陈庆华,俞新峰,王为东.石臼漾水源生态湿地工程的水质改善效果[J].*中国给水排水*,2013,29(1):44-48.
CHEN Q H, YU X F, WANG W D. Water quality improvement of Shijuyang water source ecological wetland [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(1): 44-48 (in Chinese).
- [12] POULIQUEN H, DELÉPÉE P, LARHANTEC-VEREIER M, et al. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline, oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionized water, freshwater and seawater under abiotic conditions [J].

- Aquaculture, 2007, 262 (1): 23-28.
- [13] 姜蕾,蔡海芸,卢宁.黄浦江上游水体中抗生素的分布特征与生态风险[J].净水技术,2014,33(s2):81-85.
JIANG L, CAI H Y, LU N, et al. Occurrence and ecological risk of antibiotics in upstream aquatic environment of the Huangpu River[J]. Water Purification Technology, 2014, (s2): 81-85 (in Chinese).
- [14] XU J, ZHANG Y, ZHOU C, et al. Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China[J]. Science of the Total Environment, 2014, 497-498: 267-273.
- [15] 杜唯,刘护鱼.新一代氟喹诺酮类药物——加替沙星[J].西北药学杂志,2004,19(4):189-191.
DU W, LIU H Y. New generation fluoroquinolone-gatifloxacin [J]. Northeast Pharmaceutical Journal, 2004, 19 (4): 189-191 (in Chinese).
- [16] 贺德春,许振成,吴根义,等.四环素类抗生素的环境行为研究进展[J].动物医学进展,2011,32(4):98-102.
HE D C, XU Z C, WU G Y, et al. Progress on residues and environmental behavior of tetracycline antibiotics[J]. Progress in Veterinary Medicine[J]. 2011, 32 (4): 98-102 (in Chinese).
- [17] CHEN H, LI X, Zhu S. Occurrence and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments: a comparative study of regions in China with different urbanization levels [J]. Environmental. Science & Pollution Research, 2012, 19: 2381-2389.
- [18] 王伟华,张万峰.头孢类抗生素残留检测方法与环境风险评估研究[J].环境科学与管理,2015,40(11):144-146.
WANG W H, ZHANG W F. Detection method and environmental risk assessment of cephalosporin antibiotics residuals[J]. Environmental Sciences and Management, 2015, 40 (11): 144-146 (in Chinese).
- [19] BU Q, WANG B, HUANG J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 189-211.
- [20] 尹澄清,苏胜利,张荣斌,等.以河网作为城市水源的污染问题和湿地净化[J].环境科学学报,2010,30(8):1583-1586.
YIN C Q, SU S L, ZHANG R B, et al. Use of wet land to purify polluted stream network for a city water source [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30 (8): 1583-1586 (in Chinese).
- [21] ZHENG S, QIU X, CHEN B, et al. Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: Source, distribution and bacterial resistance [J]. Chemosphere, 2011, 84: 1677-1685.
- [22] PENG X, ZHANG K, TANG C, et al. Distribution pattern, behavior and fate of antibacterials in urban aquatic environments in South China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13: 446-454.
- [23] PENG X, TAN J, TANG C, et al. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2008, 27: 73-79.
- [24] XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Environmental Pollution, 2007, 145: 672-679.
- [25] 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博士学位论文,2007.
XU W H. Occurrence and environmental fate of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geo-chemistry, Chinese Academy of Sciences, doctoral dissertation, 2007 (in Chinese).
- [26] ZHENG Q, ZHANG R, WANG Y, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Marine Environmental Research, 2012, 78: 26-33.
- [27] LI W, Shi Y, Gao L, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China [J]. Chemosphere, 2012, 89: 1307-1315.
- [29] CHANG X, MEYER M T, LIU X, et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursing and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China [J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 1444-1450.
- [29] ZOU S, XU W, ZHANG R, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 2913-2920.
- [30] 胡伟.天津城市水、土环境中典型药物与个人护理品(PPCPs)分布及其复合雌激素效应研究[D].天津:南开大学学位论文,2011.
HU W. The study on occurrence and distribution of typical pharmaceuticals and personal care products, (PPCPs) in Tianjin urban aqueous and soil environment and the combined estrogenic effects [D]. Tianjin: Nankai University, 2011 (in Chinese).

- [31] JIANG L, HU X, YIN D, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 822-828.
- [32] YANG J F, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2011, 46: 272-280.
- [33] JIA A, HU J, WU X, et al. Occurrence, source apportionment of sulfonamides and their metabolites in Liaodong Bay and the adjacent Liao River basin, North China[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2011, 30: 1252-1260.
- [34] 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 & Management*, 2012, 15: 210-218.
- [35] CHEN H, LI X, ZHU S. Occurrence and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments: A comparative study of regions in China with different urbanization levels[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2012, 19: 2381-2389.
- [36] XU W, ZHANG G, ZOU S, et al. A preliminary investigation on the occurrence and distribution of antibiotics in the Yellow River and its tributaries, China[J]. *Water Environment Research*, 2009, 81: 248-254.
- [37] ZOU S, XU W, ZHANG R, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 2913-2920.
- [38] LIU H, ZHANG G, 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: 1199-1205.
- [39] 吴维.天津市供水系统中抗生素检测与控制方法的研究[D].天津:天津大学学位论文,2012.
WU W. Study on Determination and Controlling Antibiotics in Water Supply System in Tianjin [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012 (in Chinese).