

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

徐维海^{1, 2}, 张干^{1*}, 邹世春², 李向东³, 刘玉春²

(1. 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; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 3. 香港理工大学土木与结构工程学系, 香港)

摘要: 采用固相萃取、液相色谱/串联质谱法(LC-MS/MS)分析香港维多利亚港(维港)与珠江广州河段水体中 9 种典型抗生素药物含量。结果表明, 在维港海水中, 只检出较低含量的氟喹诺酮和大环内酯类抗生素; 无论是在枯季(3 月)还是洪季(6 月), 珠江广州河段河水中各种抗生素(阿莫西林除外)均可检出, 而且含量较高(分别在 70~489 ng·L⁻¹和 13~69 ng·L⁻¹之间), 其含量水平明显高于美、欧等国河流中相应污染物的含量, 其中红霉素、磺胺嘧啶等与国外污水处理厂所检出的含量水平相当。数据也表明, 河水中抗生素含量水平受季节和水量变化的影响很大, 枯季河水中抗生素含量明显高于洪季。与枯季相比, 洪季河水中药物含量具有明显的日变化。

关键词: 抗生素; 海水; 河水; 维多利亚港; 珠江

中图分类号: X145 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2458-05

Occurrence and Seasonal Changes of Antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China

XU Wei-hai^{1, 2}, ZHANG Gan¹, ZOU Shi-chun², LI Xiang-dong³, LIU Yu-chun²

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 3. Department of Civil and Structural Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: The occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River were studied using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry with multiple reaction monitoring (MRM). The results showed that the concentrations of antibiotics were mainly below the limit of quantification (LOQ) in the ambient marine water of Victoria Harbour. However, except for amoxicillin, all the target antibiotics were detected in the Pearl River during high (summer) and low (early spring) water seasons with the concentrations ranging from 13 to 69 ng·L⁻¹, and from 70 to 489 ng·L⁻¹, respectively. The concentrations of antibiotics in the Pearl River are all higher than that in America and other western developed countries, no matter in spring or summer. The concentrations of antibiotics showed sensitive daily changes in the high water season.

Key words: antibiotics; seawater; river water; Victoria Harbour; Pearl River

近年来河流、湖泊等水环境中药物与个人护理品污染及其潜在的危害性引起了国际环境科学界乃至公众的广泛关注^[1], 许多学者进行了较为深入的研究, 尤其是在人类生活及生产中被广泛应用的抗生素类药物。超过 16 类抗生素类药物已经在河水、沉积物和污水处理厂中被检测到^[2~4]。许多研究表明, 污水处理厂对抗生素类药物的去除率比较低^[5]。大量原生药物和代谢产物最终将直接进入地表水^[6, 7], 从而导致人和动物对细菌的耐药性, 抗生素已经成为环境中最重要的污染物之一。然而, 目前在有关环境中抗生素类药物污染研究还鲜有报道。香港维多利亚港(维港)是整个香港地区接收生活和工业废水的重要场所, 珠江广州河段接纳了上游和广州市区大量工业废水和生活污水。本实验通

过研究 9 种常用的抗生素在维港和珠江广州河段的含量水平、分布行为及季节变化, 揭示了典型污染药物在珠江三角洲亚热带地表水环境中的来源和污染现状, 评价其潜在危害性, 以期阐明抗生素类药物的环境行为和最终归宿提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

维港水样分别采于 2004-12 和 2005-02 (B1~

收稿日期: 2005-12-29; 修订日期: 2006-02-23

基金项目: 广东省自然科学基金项目(04101183); 有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(OGL-200402); 香港理工大学基金项目(PolyU A-PF64)

作者简介: 徐维海(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为药物污染化学, E-mail: whxu2002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhanggan@gig.ac.cn

B5, 5 个不同的采样点, 见图 1), 取表层和底层水. 珠江水样的采样点位于珠江广州河段中大码头东侧约 100 m, 在枯季(3 月)和洪季(6 月)2 个不同的时期进行 24 h 连续采样, 每 2 h 采 1 个样, 置于棕色玻璃瓶, 1 h 内运回实验室 4 °C 保存.

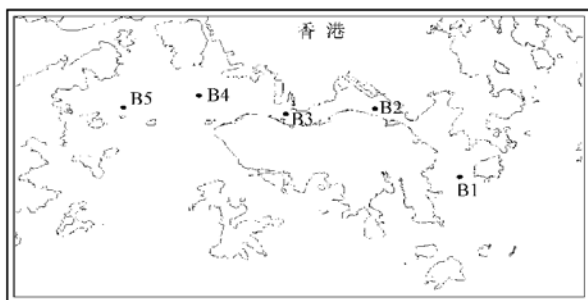


图 1 香港维多利亚港采样点位

Fig. 1 Sketch map showing the sampling sites

1.2 样品处理和分析

取 1 L 水样, 通过 0.45 μm 滤膜后加入 0.2 g Na₂EDTA 和 100 ng 回收率指示物 ¹³C₃-咖啡因 (surrogates), 并调节 pH 至 3. 水样采用 Waters 公司的 Oasis HLB 柱 (6 mL, 500 mg) 进行固相萃取富集, 用甲醇洗脱, 在室温下用 N₂ 吹扫至近干, 用甲醇: 水 (60: 40) 定容至 1 mL.

样品的测定采用高效液相色谱/串联质谱检测系统 (API 4000, Applied Biosystems, USA). 离子源为 ESI 源, 氯霉素、阿莫西林采用负离子模式, 其它抗生素都为正离子模式. 采用多反应检测方式 (MRM) 对待测物进行定性和定量分析.

1.3 方法回收率及质量控制

化合物采用外标法定量. 海水中抗生素的回收率在 64% ~ 90% 之间, 河水中的回收率在 61% ~ 85% 之间 (见表 1), 由于样品基质的不同, 将对 HLB 柱富集抗生素产生影响, 从而造成回收率具有一定的差异. 采用目标化合物的母离子和特征子离子为选择监测离子对 (MRM), 结合不同的保留时间对目标化合物进行定性. 水样中加入回收率指示物对实验过程进行监控. 海水中目标化合物的检出限为 0.5 ~ 5.0 ng·L⁻¹, 河水中的检出限为 1 ~ 20 ng·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 抗生素在维多利亚港的存在与分布

图 2 为抗生素在 12 月 (2004) 和 2 月 (2005) 维港水体中的含量分布. 结果显示, 只在 B1, B2 和 B3

等采样点可以检出较低含量的大环内酯 (5.0 ~ 28.1 ng·L⁻¹) 和 氟喹诺酮类化合物 (2.2 ~ 21.1 ng·L⁻¹).

据统计, 香港的人口已达 700 万, 每天产生的污水超过 200 万 m³. 但是研究表明, 维港的水质并未出现严重的药物污染. 其主要原因为香港实施了“净化海港计划”, 禁止生活污水直接排入维港, 并引进先进的污水处理技术. 此外, 维港是 1 个全开放的海港, 良好的海水交换也为维港水质的改善提供重要帮助. 造成 B1 和 B2 采样点药物含量相对较高的原因可能是因为 B1 和 B2 接近一家大型的水产养殖场, 表明该养殖厂具有潜在的药物污染可能性.

表 1 回收率和方法检出限

Table 1 Recoveries and limits of quantification of antibiotics in the seawater and river water

化合物	回收率 / %		检出限 / ng·L ⁻¹	
	海水	河水	海水	河水
氧氟沙星	84	81	2.6	10
诺氟沙星	77	80	3.2	10
罗红霉素	78	78	2.0	5
红霉素 (脱水)	72	81	2.0	5
磺胺嘧啶	88	85	0.5	1
磺胺二甲嘧啶	90	79	0.5	1
磺胺甲噁唑	85	84	0.8	1
阿莫西林	64	61	5.0	20
氯霉素	78	80	4.0	5

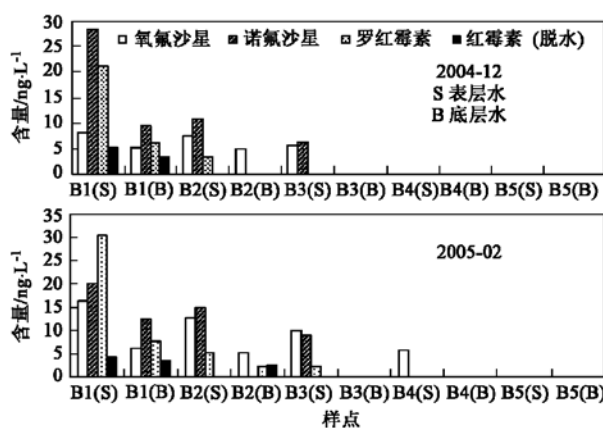


图 2 不同季节维港水体中抗生素含量

Fig. 2 Concentrations of the selected antibiotics at each sampling location of the Victoria Harbour in December 2004 and February 2005

2.2 抗生素在珠江广州段水体中的存在及季节变化

表 2 列出了抗生素在珠江广州河段不同季节的含量水平. 除阿莫西林外, 其它抗生素在枯季和洪季

表 2 枯季和洪季珠江广州河段抗生素含量水平

Table 2 Summary results for the selected antibiotics in the Pearl River water samples during the high and low water seasons

化合物	洪季			枯季		
	检出率 ¹⁾ / %	含量范围/ ng•L ⁻¹	平均值 ²⁾ / ng•L ⁻¹	检出率/ %	含量范围/ ng•L ⁻¹	平均值/ ng•L ⁻¹
氧氟沙星	16	ND~ 16	14	100	53~ 108	74
诺氟沙星	16	ND~ 13	13	100	117~ 251	166
罗红霉素	91	ND~ 105	21	100	13~ 169	70
红霉素(脱水)	100	13~ 423	63	100	423~ 636	489
磺胺嘧啶	100	3~ 141	46	100	135~ 336	218
磺胺二甲嘧啶	100	4~ 179	59	100	107~ 323	210
磺胺甲噁唑	100	2~ 165	52	100	111~ 193	143
阿莫西林	0	ND	ND	0	ND	ND
氯霉素	100	11~ 266	69	100	54~ 166	125

1) 检出率指 12 个采样时间点药物含量大于检出限的频率; 2) 含量低于检出限的时间点不参加平均值的计算

都有检出, 含量在 70 ~ 489 ng•L⁻¹ 和 13 ~ 69 ng•L⁻¹ 之间.

随着经济的高速发展和人口的高密度化, 珠江的污染问题越来越严重, 特别是珠江广州河段. 2004 年底, 广州常住人口已经超过 1 000 万, 流动人口超过 500 万. 每天产生的城市污水超过 170 万 t, 而广州目前只能处理大约 62% 的城市污水, 也就是说每天大约 60 万 t 的未经任何处理的污水直接排放到珠江. 珠江广州段河水已经受到严重的抗生素污染, 含量水平明显高于发达国家的一些河流中抗生素含量.

(1) 氟喹诺酮类药物 该类抗生素是近 10 多年来研究最多、用量较大的一类合成抗菌药. 在枯水季节的珠江河水中, 氧氟沙星和诺氟沙星在 12 个采样时间点都有检出, 含量分别在 53~ 108 ng•L⁻¹ 和 117~ 251 ng•L⁻¹ 之间, 其含量水平要明显高于瑞士河流中该类抗生素, 甚至与该国的污水处理厂的含量水平相当^[8], 这反映了氟喹诺酮类药物在我国具有较高的用量; 相对而言, 在洪季只有 2 个采样时间点有检出, 且含量较低.

(2) 大环内酯类药物 作为有效治疗和预防各种组织传染的大环内酯类抗生素, 自 1952 年推出以来, 其种类和数量不断扩充. 尤其是被广泛用于家禽和水产养殖, 作为 1 种增长剂被添加到饲料中. 该类抗生素在中国的用量仅次于内酰胺类药物, 主要包括红霉素和罗红霉素等. 红霉素在酸性条件下不稳定, 口服后易被胃酸破坏, 发生分子内脱水环合反应, 生成脱水红霉素. 在环境中检测到的红霉素多为脱水的形式^[9, 10], 在美国和德国等国家的河流及污水处理厂, 均检出较高含量的大环内酯类抗生素^[11, 12]. 在洪季, 珠江水体中脱水红霉素和罗红霉

素的含量分别在 13~ 423 ng•L⁻¹ 和 0~ 105 ng•L⁻¹ 之间, 检出率接近 100%. 而在枯季, 含量更高, 分别在 423~ 636 ng•L⁻¹ 和 13~ 169 ng•L⁻¹ 之间.

(3) 磺胺类药物 该类抗生素是应用较早的一类人工合成抗菌药物, 如磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲噁唑等. 本研究中, 这些磺胺类药物在枯季和洪季都有检出, 其中枯季最高含量分别达到 336 ng•L⁻¹、323 ng•L⁻¹ 和 193 ng•L⁻¹. 造成河水中磺胺类药物高含量和高检出率的原因除了与磺胺类药物用量大有关外, 还因为磺胺类药物稳定性较高, 亲水性强, 很容易通过排泄和雨水冲刷等方式进入水环境^[13].

(4) 氯霉素 氯霉素具有很强的副作用, 欧盟、美国及日本等国家已经禁止在水产养殖和畜牧业中使用氯霉素. 我国虽然也已禁止使用, 但由于其价格低廉、药效显著, 因此氯霉素作为 1 种外用药和饲料添加剂仍在普遍使用. 在枯季和洪季河水中氯霉素的含量范围为 54~ 187 ng•L⁻¹ 和 11~ 266 ng•L⁻¹, 检出率达 100%. 近年来, 我国出口的水果和水产品屡屡被查出含有氯霉素, 这除了与氯霉素的直接使用有关外, 还与氯霉素的环境污染有关.

(5) 阿莫西林 据不完全统计, 世界上每年阿莫西林原料药用量超过 1 000 万 t. 在我国, 该类抗生素也是用量最大的药物. 然而, 本研究中, 无论是在枯季还是在洪季, 都未发现阿莫西林的存在. 其根本原因是 β-内酰胺类药物在环境中不稳定, 很容易发生水解^[14], 所以在水环境中未检测到阿莫西林原药成分的存在. 尽管如此, 其水解产物的存在及其对环境的影响仍有待于作进一步研究.

综上所述, 珠江河水中抗生素含量在枯季和洪季有着明显的变化, 枯季中抗生素的含量要高于洪

季. 这主要是因为枯季的河水水量小, 加上冬、春季是感冒等疾病的多发季节, 抗生素的使用量较大所引起的. 在洪季(6~8月), 虽然大量的雨水流经地表, 农田和池塘, 可将额外的抗生素冲刷至河流中, 使河水中抗生素总量增加, 但大量雨水的稀释作用, 可使河水中抗生素的含量降低.

2.3 河水中抗生素含量的日变化特征

珠江口潮汐属不正规半日潮, 珠江广州段的水位也会随着每日的涨潮和落潮发生相应的变化. 图3和图4为枯季和洪季珠江水体中抗生素在24 h内

的含量变化情况. 其中水位的变化是24 h中相对的水位变化(以当天的最低水位为零点). 在枯季, 没有明显的日变化趋势. 但在1d内的2次涨潮过程中, 尽管水位上升了近2 m, 而水中抗生素的含量不降反升. 这表明, 在涨潮时, 相对高盐度的水可能破坏抗生素在水-沉积物之间的吸附平衡, 从而使沉积物中所吸附的部分抗生素重新释放至水中. 许多研究也已经表明, 悬浮物和沉积物中吸附的抗生素是不能忽略的^[15~18]; 另一方面, 涨潮也可将下游更高浓度的污染物上溯至上游.

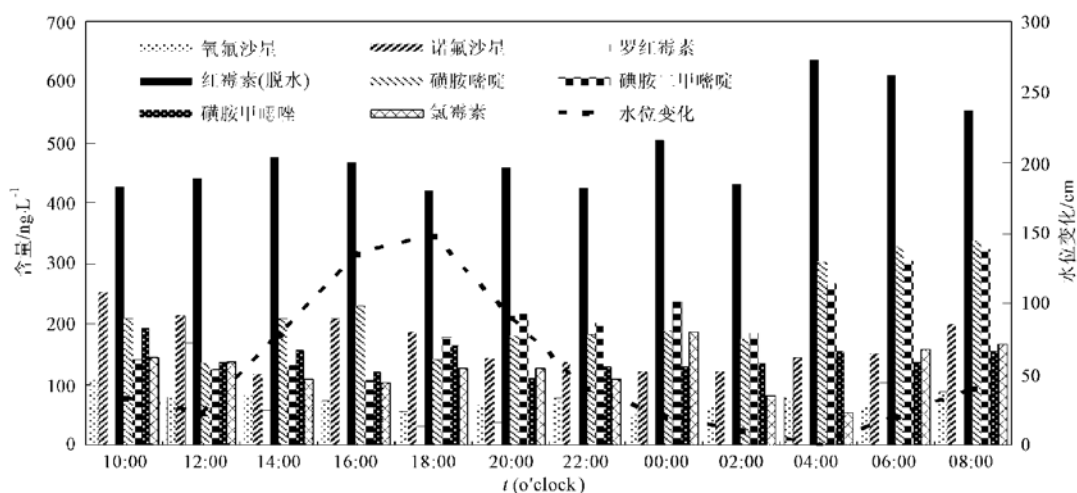


图3 枯季珠江水体中抗生素的日变化

Fig. 3 Concentrations of the selected antibiotics in each sampling time during one day in the low water season of the Pearl River

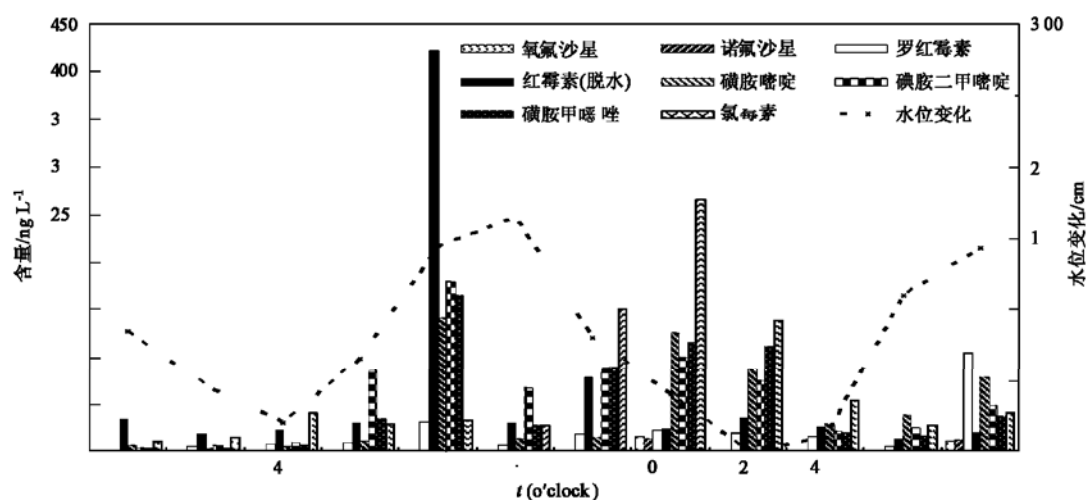


图4 洪季珠江水体中抗生素的日变化

Fig. 4 Concentrations of the selected antibiotics in each sampling time during one day in the high water season of the Pearl River

在洪季, 珠江河水显示出显著的日变化趋势. 每个时间点的药物含量差别都比较大. 在晚上 20:00,

22:00~01:00 和早上 08:00 等时间点, 抗生素含量要明显高于其它时间点, 而这几个时段正是生活污

水排放的高峰期。

3 结论

(1) 维多利亚港水体中抗生素的污染程度较低。而珠江广州河段已经受到严重的药物污染, 尤其是大环内酯和磺胺类药物污染更为严重, 其含量已经达到或超过国外某些污水处理厂的含量水平。

(2) 珠江广州河段枯季和洪季里抗生素类药物含量有明显的差异, 枯季明显高于洪季。与枯季河水中药物含量相比, 洪季具有显著的日变化, 并且药物含量与城市中生活污水的排放呈正相关性。

参考文献:

- [1] Hirsch R, Ternes T A, Haberer K, *et al.* Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, **815**: 213~ 223.
- [2] Simon D C, John M, John B. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **51**: 218~ 223.
- [3] Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment [J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2003, **52**: 5~ 7.
- [4] Golet E M, Strehler A, Alder A C, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**: 5455~ 5462.
- [5] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, *et al.* Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 3421 ~ 3429.
- [6] Sacher F, Lange F T, Brauch H J. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **938**: 199~ 210.
- [7] Ternes T A, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 392A ~ 399A.
- [8] Golet E M, Alder A C, Giger W, *et al.* Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt valley watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**: 3645~ 3651.
- [9] Mcardell C S, Molnar E, Suter M J, *et al.* Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 5479~ 5486.
- [10] 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~ 3989.
- [11] Yang S, Carlson K H. Solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and wastewater matrices [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1038**: 141~ 155.
- [12] Lalumera G M, Calamari D, Galli P. Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**: 661~ 668.
- [13] Zuccato E, Bagnati R, Fioretti F, *et al.* Environmental loads and detection of pharmaceuticals in Italy [A]. In: Kummerer K. (eds). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [14] Góspár A, Andrósi M, Kardos S, *et al.* Application of capillary zone electrophoresis to the analysis and to a stability study of cephalosporins [J]. *Journal of Chromatography B*, 2002, **775**: 239~ 246.
- [15] Hektoen H, Berge J A, Hormazabal V. Persistence of antibacterial agents in marine sediments [J]. *Aquaculture*, 1995, **133**: 175~ 184.
- [16] Halling-Sorensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment —a review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**: 357 ~ 393.
- [17] Löffler D, Ternes T A. Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1021**: 133~ 144.
- [18] Beausse J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, **23**: 753~ 761.