

贵阳城市污水及南明河中氯霉素和四环素类抗生素的特征

刘虹^{1,2}, 张国平^{1*}, 刘丛强¹, 李玲^{1,2}, 项萌^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采用固相萃取-高效液相色谱(UV检测)分析了贵阳城市污水、南明河水和沉积物中氯霉素和四环素类抗生素的特征。结果显示,南北两岸污水中氯霉素、土霉素、四环素和金霉素的平均含量分别为27.0、2.3、11.0、1.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和21.2、2.1、9.5、0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其中以氯霉素的污染为主;污水中抗生素的含量呈现明显的季节变化,这与用水量和疾病特点有关。南明河已广泛受到包括农业、养鱼塘、城市污水等来源的抗生素污染,其中城市污水是最重要的来源,受其影响,污水口下游的抗生素污染尤为严重。河水中氯霉素、土霉素和四环素在冬季的含量范围分别在2.1~19.0、ND~3.0、0.8~6.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,夏季分别在0.2~1.3、ND~0.03、0.2~0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,金霉素只在冬季检出,含量范围在0.09~0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;沉积物中4种抗生素在冬季的平均含量分别为147.6、76.6、99.2和1.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;在夏季分别为195.8、89.1、34.4和9.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。数据表明,河水中抗生素的含量受河水流量及来源特点的影响很大,冬季河水中抗生素的含量明显高于夏季;沉积物中抗生素的季节变化不明显。

关键词:抗生素;城市污水;南明河;河水;沉积物

中图分类号:X131.2; X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)03-0687-06

Characteristics of Chloramphenicol and Tetracyclines in Municipal Sewage and Nanming River of Guiyang City, China

LIU Hong^{1,2}, ZHANG Guo-ping¹, LIU Cong-qiang¹, LI Ling^{1,2}, XIANG Meng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 55002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The characteristics of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and Nanming River of Guiyang City were studied, using solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-UV detection. The average concentration of chloramphenicol, oxytetracycline, tetracycline and chlortetracycline in municipal sewage is 27.0, 2.3, 11.0 and 1.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at northern outfall, and 21.2, 2.1, 9.5 and 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at southern outfall. Nanming River is influenced by many antibiotic sources which include agriculture land, surface waste and municipal sewage, and the municipal sewage is the most important one. The concentration of chloramphenicol, oxytetracycline and tetracycline in river water ranges from 2.1 to 19.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ND to 3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 0.8 to 6.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in winter, and 0.2 to 1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ND to 0.03 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.2 to 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in summer. Chlortetracycline was only detected in winter with the concentration range of 0.09 to 0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The average concentration of the four compounds in sediment is 147.6, 76.6, 99.2 and 1.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in winter, 195.8, 89.1, 34.4 and 9.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in summer, respectively. The antibiotics concentration of both river water and sewage shows a seasonal variation.

Key words: antibiotics; municipal sewage; Nanming River; river water; sediment

抗生素是广泛应用于人类和动物的疾病预防及治疗的药物。这些药物在使用后大多以其原形或者代谢物的形式被排出体外,并随着污水排放或地表径流进入地表水。研究表明,即使经过污水处理也不能将这些药物完全除去^[1]。这些抗生素进入环境中,会形成持续性的污染^[2],导致病菌耐药性的产生。同时,抗生素具有抑制细菌生长和杀灭细菌的作用,属于生物难降解物质,一旦造成抗生素污染,会诱导耐药菌株产生^[3],对环境微生态造成严重的影响。

四环素类抗生素(TCs)和氯霉素(CAP)是动物和人类常用的广谱抗生素。对于氯霉素和四环素类抗生素在牛奶、肉类等食品中的残留关注较多^[4~7],

而在环境中的残留是近年来才引起关注的。环境中氯霉素的研究相当匮乏,而对水和沉积物中TCs的研究虽有报道^[8,9],但研究力度仍然较小。针对四环素类和氯霉素的普遍使用性和研究状况,本研究对南明河水、沉积物以及贵阳城市污水中土霉素(OTC)、四环素(TC)、金霉素(CTC)和氯霉素的含量水平、分布及季节变化进行了分析,目的是了解城市

收稿日期:2008-04-07;修订日期:2008-05-26

基金项目:贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2007]2028);中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目

作者简介:刘虹(1981~),女,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liuhongwq@126.com

* 通讯联系人, E-mail: guoping_zhang@tom.com

污水和城市河流中抗生素的污染特征,并据此评价人类活动对地表水造成的抗生素的污染特点.

1 材料与方法

1.1 样品采集

南明河是贯穿贵阳市的一条河流,在流经贵阳城区后接纳了城市污水(贵阳市区大部分的城市污水),然后流入郊外.分别于 2007 年 1 月和 2007 年 8 月采集了南明河水和沉积物.采样点划分为上游 1~3 号(郊区)、中游 4~10 号(城区,5 号为支流点)和下游 11~15 号(郊区),共 15 个采样点(见图 1).每个点分别采集表层沉积物(10 号和 15 号点未能采到沉积物)和表层水.贵阳城区的污水汇集到南明河两岸的污水渠中,然后从 10~11 号之间的南北 2 个排污口排入南明河中.在 2 个污水口每月采 1 次样,连续采集 12 个月(2006 年 11 月~2007 年 10 月)的污水.

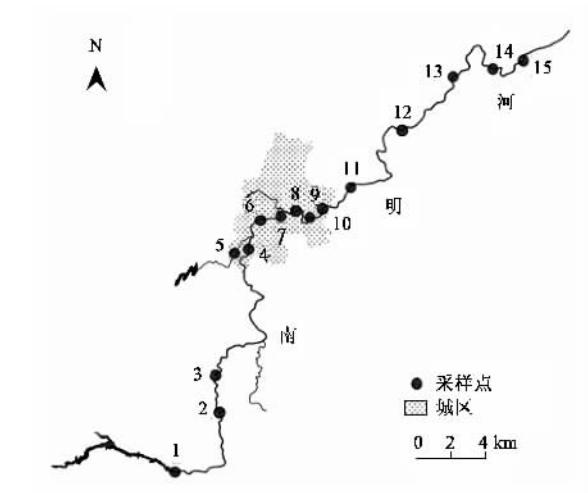


图 1 南明河采样点分布示意

Fig.1 Distribution of sampling sites of Nanming River

1.2 样品处理及分析

取 500 mL 水样,用玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman 公司)过滤后加入 50 mL EDTA-McIlvaine 缓冲溶液(0.1 mol/L Na_2EDTA 、0.2 mol/L 柠檬酸和 0.4

mol/L Na_2HPO_3 按照 5:3:2 的比例混合而成),搅拌均匀静置片刻后用强阴离子交换柱(SAX 柱)(3 mL, 500 mg, Agilent 公司)和 HLB 柱(3 mL, 60 mg, Waters 公司)串联进行纯化和富集.萃取完成后,移去 SAX 柱,用 2 mL 15%的甲醇冲洗 HLB 柱,再用 3 mL 丙酮(含 10% 甲醇)洗脱抗生素.洗脱液经高纯 Ar 气吹干后,用甲醇定容至 250 μL ,密封冷藏于 4℃待测.

沉积物经冷冻干燥,研磨过 80 目筛后,称取 4 g 加入 20 mL EDTA-McIlvaine 缓冲溶液振荡 30 min,离心 10 min 后取上层提取液.反复提取 3 次后,合并 3 次提取液,并用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤.其余步骤同水样.

样品用 Agilent HP1100 高效液相色谱(UV 检测)测定.以 0.01 mol/L 的草酸水溶液和乙腈(60:40)为流动相,278 nm 为 4 种药物共同的检测波长.加标河水和沉积物经上述方法处理后的色谱分离图见图 2.

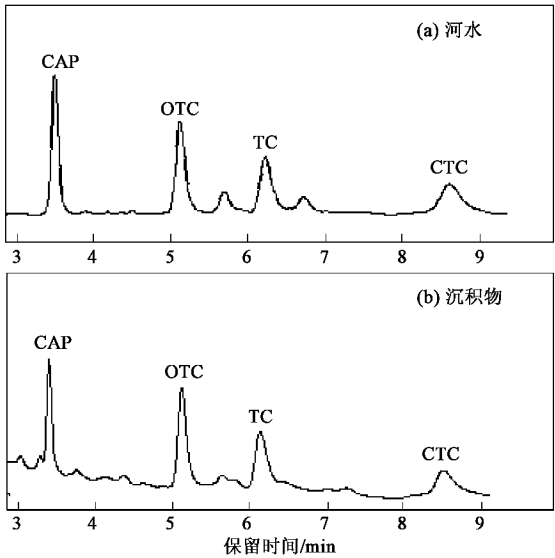


图 2 实际样品中抗生素的色谱图(1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.2 Chromatograms of real samples spiked with 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ compounds

1.3 线性、重现性、检测限和回收率

测定方法的线性、重现性、检测限和加标样品的回收率按以下方法确定,结果见表 1.

表 1 测定方法的线性、重现性、检测限和回收率

Table 1 Linearity, repeatability, detection limits and recovery of the analyzing method

化合物	河水回收率/%			沉积物回收率/%			线性(R^2)	重现性/%	检测限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
	0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
CAP	98	97	97	63	79	83	0.999 4	1.7	23
OTC	92	89	90	46	54	46	0.999 5	1.6	18
TC	85	94	80	54	42	62	0.998 7	1.3	20
CTC	88	97	98	36	49	47	0.999 9	0.9	32

配制 0.2、0.5、1、2、5、10 和 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准系列溶液,测得标准系列的相关系数 (R^2) 为 0.998 7~0.999 9,重现性好于 1.75%. 以 3 倍信噪比求出 CAP、OTC、TC 和 CTC 的检测限分别为: 23、18、20 和 32 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

在河水、沉积物(基质不含抗生素)中添加标准,采用前述方法富集测定,求出回收率.河水中 4 种抗生素的回收率在 80%~98% 之间(RSD: 16.2%~19.3%),沉积物中的回收率在 36%~83% 之间(RSD: 8.7%~28.6%).由于不同基质中抗生素的吸附性不同,进而导致河水和沉积物中回收率的差异较大.

2 结果与讨论

2.1 城市污水中抗生素的存在与季节变化

污水中抗生素的来源通常有 2 条途径,一是人的排泄物进入污水中,二是含有抗生素的剩余食品进入污水中.前者又包括人直接服用抗生素后的排泄,以及食用含有抗生素残留的食品之后的排泄.两处污水的抗生素含量非常接近,北岸污水中 CAP、OTC、TC 和 CTC 的平均含量为 27.0、2.3、11.0 和 1.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,南岸污水为 21.2、2.1、9.5 和 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.CAP 的平均含量高于广州地区的城市污水中的含量(31 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[10].OTC 与 TC 的平均含量明显低于美国威斯康星州的城市污水的 47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而 CTC 则与后者的 0.31 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 相近^[11].北岸污水中 4 种抗生素的含量均高于南岸污水,可能是由于贵阳市居民、医院更集中于北岸的缘故.

总的来说,污水中 CAP 的含量都远高于 TCs,说明 CAP 有较大的用量.CAP 和 TCs 都是养殖业中广泛使用的抗生素类饲料添加剂,虽然我国已明确规定在动物食品生产中禁止使用 CAP^[12],但由于其效高价廉,仍被养殖业广泛使用.本课题组在对养鱼区抗生素的环境影响研究中发现,贵阳一养鱼区养鱼饲料中 CAP 高达 30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.另外,有研究表明在食用鱼塘沉积物中 CAP 的含量为 171.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,观赏鱼(金鱼)鱼塘沉积物中 CAP 的含量为 122.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[13].因此,本研究的污水中 CAP 的来源除了人的使用外,还可能包括动物养殖中的非法使用,这一问题值得重视.

南北两处污水中抗生素的含量与季节变化见图 3.污水中抗生素的含量随着季节更替有相应的变化,夏秋季抗生素的含量低于冬春季.与季节关系最明显的是 CAP,与温度呈现明显的反相关(图 3),相

关系数为 -0.80.本研究认为造成抗生素含量季节变化的原因有:①用水量的影响.家庭或者企事业单位在暖热季节的用水量增加,对污水有稀释作用;②疾病特点的影响.不同季节的疾病特点(比如发病率)不同,会导致用药特点或用药强度的变化.冬春季是各种疾病的多发季节,抗生素的用量通常大于夏秋季;③温度的影响.水温升高可能会使抗生素稳定性降低、降解加快,导致暖热季节抗生素含量降低.

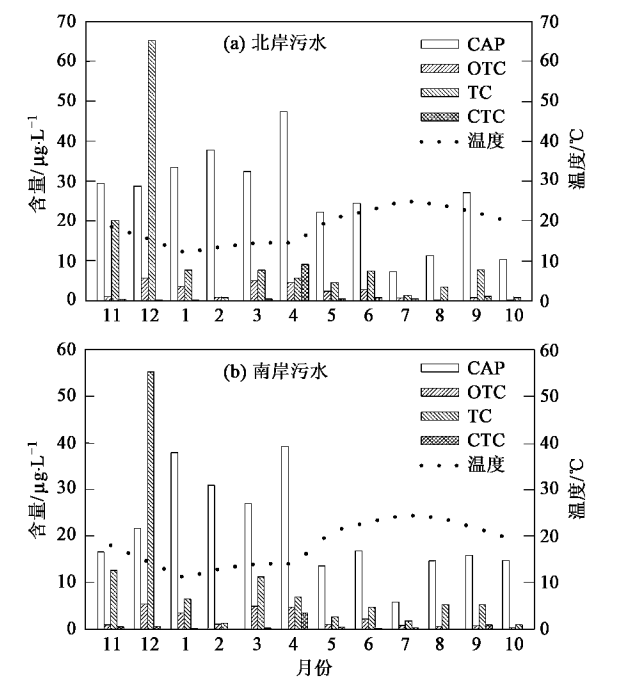


图 3 贵阳城市污水中抗生素的年变化
Fig.3 Annual variation of antibiotics in municipal sewages of Guiyang City

不同抗生素之间的相关性可以反映抗生素之间来源的相似性.各月份污水中不同抗生素之间的相关关系列于表 2.无论是南岸还是北岸,CAP 与 OTC、CTC 相关性较好;而 TC 只与 OTC 的相关性较好,与 CAP 或 CTC 的相关性很差.这很可能说明在来源或者在污水中的行为方面,TC 与 OTC 具有很好的相似性,而与 CAP、CTC 的差别要大一些.

表 2 污水中不同抗生素之间的相关系数 $R(n=12)$						
Table 2 Correlation of antibiotics in municipal sewages (R)						
化合物	北岸污水			南岸污水		
	CAP	OTC	CTC	CAP	OTC	CTC
OTC	0.59			0.64		
TC	0.16	0.56		0.08	0.62	
CTC	0.57	0.36	-0.10	0.46	0.44	0.07

两处污水在 12 个月中单一抗生素含量的对比

可以反映两岸污水中该抗生素来源的相似性. CAP、OTC、TC 和 CTC 在南北两岸污水之间的相关系数(样品数: 12)分别为 0.86、0.97、0.99 和 0.97. 可见, OTC、TC 和 CTC 在两岸污水之间的相关性都很好, 说明在南明河南北两岸, 四环素类抗生素的使用特点(即来源)非常相似. 而 CAP 在两岸污水之间的相关系数稍低, 可能说明与四环素类相比, CAP 在南明河两岸的使用特点存在一定的差别.

2.2 南明河水中抗生素的存在、分布与季节变化

南明河水体中抗生素的分布见图 4(1~7 号样点抗生素含量低于检出限, 故没有列入其中). 冬季南明河水中的 4 种抗生素的含量明显高于夏季, 这

与污水中抗生素的变化一致, 其主要原因是夏季河水流量大, 对污水稀释作用强. 冬季南明河水中 CAP 的含量范围在 $2.1 \sim 19.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 夏季的含量范围为 $0.2 \sim 1.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其含量高于珠江广州河段中 CAP 的平均含量(枯季为 $11 \sim 266 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 洪季为 $54 \sim 166 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14]. TC 在冬夏两季的河水中都有检出, 含量范围分别为 $0.8 \sim 6.8$ 、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. OTC 在冬季水样中的含量范围为 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 而夏季只有污水口下游水体中有较低含量的检出($\text{ND} \sim 0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). CTC 只在冬季南明河的下游河段有低含量的检出, 含量范围为 $0.09 \sim 0.14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

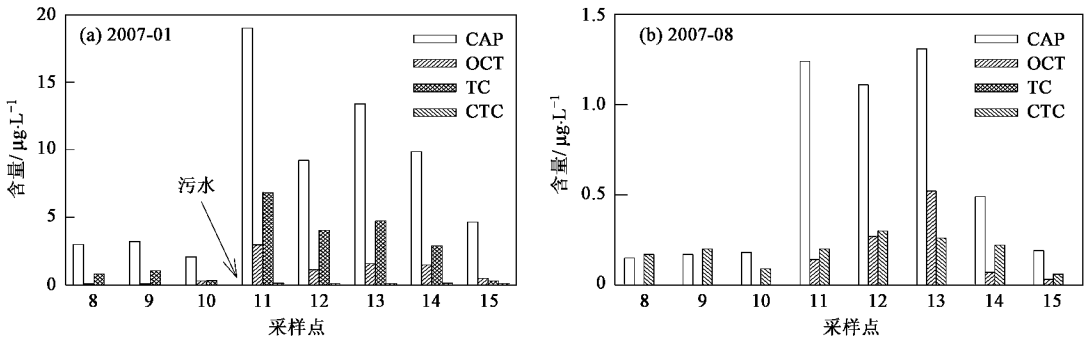


图 4 南明河水中抗生素的分布
Fig.4 Distribution of antibiotics in Nanning River water

排污口上游河段的水样中抗生素的含量相对较低, 1 月和 8 月 8~10 号样点抗生素分别低于 $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 然而在排污口下游, 河水接纳了城市污水以后, 水体中抗生素的含量剧增, 其中 CAP 的含量最高, 在 1 月和 8 月份别达到 $19.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 已有研究表明, 城市污水是环境中抗生素的重要来源^[15], 本研究的结果也表明了这一点.

从图 4 可以看出, 在冬夏两季的南明河水中, 除了夏季的 8、9 号样点中 CAP 含量略低于 TC 以外, CAP 的含量在 4 种目标分析物中均为最高, 尤其是在污水口下游 CAP 的含量远远高于 TCs 的含量. 这主要是因为受到了高 CAP 含量的城市污水的影响, 同时也是由于 CAP 吸附性弱于 TCs^[16], 因此更易于存在于水体中. 此外还可能与 CAP 性质较稳定有关^[12]. 从污水口下游 11~15 号采样点, 4 种抗生素的含量都呈逐渐衰减的趋势, 这主要归因于下游支流的稀释作用. 另外, 抗生素在河流中的迁移衰减还受到吸附/解吸作用的影响, 另外光解作用和生物作用也可能对抗生素的残留造成了影响^[17,18].

综上所述, 南明河水已受到了抗生素的污染, 而贵阳市城市污水的排放使污染更为严重. 不仅如此, 有研究表明城市污水中含有针对抗生素的耐药菌或多重耐药菌, 这些污水一旦被用于农业灌溉, 其中的耐药细菌则很可能进入到食物链中^[19~21]. 贵阳市南明河两岸的农田通常是用河水进行灌溉的, 这暗示着抗生素的污染可能会危及到食物链, 对人体的健康有潜在的威胁.

2.3 南明河沉积物抗生素中的存在、分布与季节变化

南明河沉积物中抗生素的含量分布见图 5. 冬季 CAP、OTC、TC 和 CTC 的平均含量分别为 147.6 、 76.6 、 99.2 和 $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 夏季则分别为 195.8 、 89.1 、 34.4 和 $9.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 1~3 号点位于南明河的上游, 周围居民相对于贵阳城区要少得多, 但冬夏两季的沉积物中都有抗生素的检出. 这可能是受到了上游农业、城镇污水以及少量养鱼塘排放抗生素的影响.

冬季在污水口下游沉积物中抗生素的含量明显高于污水口上游, 其中以 CAP 最为突出. 沉积物中

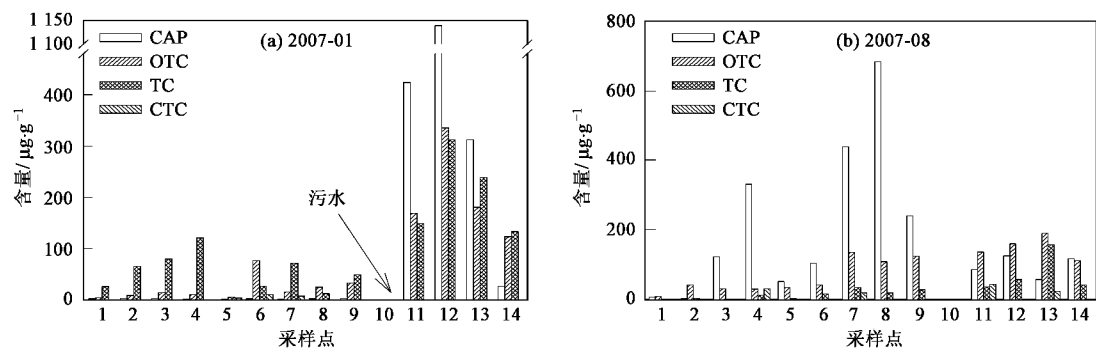


图 5 南明河沉积物中抗生素的分布

Fig.5 Distribution of antibiotics in the sediment of Nanming River

抗生素的这一变化规律和对应的河水[图 4(a)]很相似,可以看出明显受城市污水的影响.对比抗生素在冬季水和沉积物中的分布,在污水口以上河段,河水中 CAP 的含量明显高于 TCs,而沉积物中 CAP 的含量却明显低于 OTC 和 TC.在污水口下游,受到污水来源的影响,11 和 12 号样点沉积物中 CAP 的含量很高,但其衰减趋势明显快于 OTC 和 TC,至 14 号点 CAP 的含量甚至已明显低于 OTC 和 TC.冬季河水和沉积物中 CAP 和 TCs 的分布规律反映了 TCs 的吸附性强于 CAP 的特点,TCs 更易进入沉积物,而 CAP 更易存在于水体中.

与冬季相比,夏季沉积物中抗生素含量的差异较小.究其原因,一方面是因为夏季城市污水中抗生素含量低,对南明河的影响减小,这与夏季河水中抗生素的分布特征是吻合的.另一方面可能因为夏季雨水多、水量大,将地表垃圾以及积累在小河沟中的垃圾冲刷到南明河中.这些工业及生活垃圾通常是抗生素的一大来源^[22],其结果是造成南明河局部沉积物中 CAP 含量显著高于冬季,也造成污水口上下游抗生素含量差异减小.

3 结论

(1)贵阳市污水是抗生素的重要排放源,其中以氯霉素为主.城市污水中抗生素的含量变化具有明显的季节性,冬春季的含量明显高于夏秋季.

(2)南明河已广泛受到抗生素污染.河水中以氯霉素的污染最为严重,受城市污水的影响,排污口下游抗生素的污染尤为严重;河水中抗生素含量的季节差异明显,冬季抗生素的含量高于夏季.冬夏两季的南明河沉积物中均检出高含量的抗生素,两季含量差异较小;与夏季相比,冬季沉积物受城市污水的影响大,其抗生素含量与河水呈相似的变化趋势.

参考文献:

[1] Yang S, Cha J, Carlson K. Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2005, **1097**: 40-53.

[2] Hamscher G, Sczesny S, Höper H, *et al.* Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry [J]. Anal Chem, 2002, **74**: 1509-1518.

[3] Seveno N A, Kallifidas D, Smalla K, *et al.* Occurrence and reservoirs of antibiotic resistance genes in the environment [J]. Rev Med Microbiol, 2002, **13**: 15-27.

[4] Boatto G, Pau A, Palomba M, *et al.* Monitoring of oxytetracycline in ovine milk by high-performance liquid chromatography [J]. J Pharm Biomed Anal, 1999, **20**: 321-326.

[5] Cinquina A L, Longo F, Anastasi G, *et al.* Validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline in bovine milk and muscle [J]. J Chromatogr A, 2003, **987**: 227-233.

[6] Nicolich R S, Werneck-Barroso E, Marques M A S. Food safety evaluation: Detection and confirmation of chloramphenicol in milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2006, **565**: 97-102.

[7] Rønning H T, Einarsen K, Asp T N. Determination of chloramphenicol residues in meat, seafood, egg, honey, milk, plasma and urine with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and the validation of the method based on 2002/657/EC [J]. J Chromatogr A, 2006, **1118**: 226-233.

[8] Zhu J, Snow D D, Cassada D A, *et al.* Analysis of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in water using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2001, **928**: 177-186.

[9] Lalumera G M, Calamari D, Galli P, *et al.* Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy [J]. Chemosphere, 2004, **54**: 661-668.

[10] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处

- 理厂中的含量水平及其行为特征[J]. 环境科学, 2007, **28** (8): 1779-1783.
- [11] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA [J]. Sci Total Environ, 2006, **361**: 196-207.
- [12] 吴晓丰, 杨鹭花. 氯霉素残留的危害及其检测方法[J]. 动物医学进展, 2004, **25**: 41-43.
- [13] 吕玄文, 梁敏思, 党志, 等. 鱼塘沉积物中氯霉素的超声萃取、净化与测定[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**: 1195-1200.
- [14] 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.
- [15] Kümmerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review [J]. Chemosphere, 2001, **45**: 957-969.
- [16] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**: 3397-3406.
- [17] Sengeløv G, Agersø Y, Hallig-Sørensen B, *et al.* Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry [J]. Environ Int, 2003, **28**: 587-595.
- [18] Al-Ahmad A, Daschner F D, Kümmerer K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1999, **37**: 158-163.
- [19] Guardabassi L, Petersen A, Olsen J E, *et al.* Antibiotic resistance in *Acinetobacter* spp. isolated from sewers receiving waste effluent from a hospital and a pharmaceutical plant [J]. App Environ Microbiol, 1998, **64**: 3499-3502.
- [20] Witte W. Medical consequences of antibiotic use in agriculture [J]. Science, 1998, **279**: 996-997.
- [21] Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment [J]. J Antimicrob Chemother, 2003, **52**: 5-7.
- [22] Boxall A B A, Kolpin D, Hallig-Sørensen B. Are veterinary medicines causing Environmental Risks? [J]. Environ Sci Technol, A-Pages, 2003, **38**: 286-294.