

# 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析

阮悦斐, 陈继森, 郭昌胜, 陈珊珊, 王少特, 王玉秋\*

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

**摘要:**利用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用技术(SPE-HPLC-MS/MS)分析了天津近郊养殖水体的表层水及沉积物中喹诺酮类、四环素类及磺胺类 3 类共 18 种抗生素的残留,同时考察 3 类抗生素在不同季节的变化分布特征。结果表明,在淡水养殖水体的表层水中环丙沙星、恩诺沙星和土霉素等检出率较高,浓度范围在  $10.5\sim 26.8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  之间;相对地,在养殖水体的沉积物中磺胺甲基异噁唑、磺胺甲噁二唑、磺胺二甲氧嘧啶、诺氟沙星的检出率较高,浓度范围在  $1.5\sim 30.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间。研究同时发现,冬季 3 类抗生素在表层水和沉积物中的检出率和检出浓度普遍高于夏季。说明在我国部分淡水养殖地区的养殖水体中已经有一定的磺胺类和喹诺酮类抗生素的残留,并可能威胁到水生生物的安全,进一步对人体健康产生危害,因此应加强对淡水养殖环境中抗生素残留的监测与管理。

**关键词:**抗生素;淡水养殖水体;沉积物;残留;固相萃取;高效液相色谱-串联质谱

**中图分类号:**X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)12-2586-08

## Distribution Characteristics of Typical Antibiotics in Surface Water and Sediments from Freshwater Aquaculture Water in Tianjin Suburban Areas, China

RUAN Yue-fei, CHEN Ji-miao, GUO Chang-sheng, CHEN Shan-shan, WANG Shao-te, WANG Yu-qiu\*

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The residues of 18 antibiotics including quinolones, tetracyclines and sulfonamides in the surface water and sediments from freshwater aquaculture water in Tianjin suburban areas were analyzed via SPE-HPLC-MS/MS, and their seasonal variation characteristics were also investigated. In the surface water, ciprofloxacin, enrofloxacin and oxytetracycline had high detection frequencies, with concentrations ranging from  $10.5\sim 26.8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , while in the sediments sulfamethoxazole, sulfamethoxazole thiadiazole, sulfadimethoxine and norfloxacin were most frequently detected, with concentrations ranging from  $1.5\sim 30.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The detection frequencies and antibiotic levels in both surface water and sediment were higher in winter than in summer. Results showed the occurrence of quinolones and sulfonamides residues in freshwater aquaculture environment, which may potentially exert adverse effect to aquatic organisms and human health, suggesting the necessity to strengthen the monitoring and management of antibiotic residues in the freshwater aquaculture environment.

**Keywords:** antibiotics; freshwater aquaculture water; sediments; distribution; SPE; HPLC-MS/MS

抗生素是指由细菌、放线菌、真菌等微生物经培养而获得的或是用化学合成法合成的结构相同或类似的具有杀灭或抑制病原微生物的物质<sup>[1]</sup>。20 世纪中期以来,抗生素作为药物被广泛用于人类及动物疾病的防治,在生产生活中发挥着不可替代的作用。抗生素

是世界上用量最大、使用最广泛的药物之一,全球抗生素年均使用总量为  $100\ 000\sim 200\ 000\ \text{t}$ <sup>[2]</sup>。据估计,在美国每年使用的抗菌剂达  $16\ 000\ \text{t}$ ,其中抗生素占到 70%<sup>[3]</sup>,在欧盟每年有大约  $5\ 000\ \text{t}$  的抗生素被使用<sup>[4]</sup>。细菌耐药性的不断增强和环境雌性化是当前人类面临的两个重大健康挑战,它们都和药物的使用和污染有关。超过 16 类抗生素类药物在水体及沉积物等环境介质中有高含量的检出<sup>[5-6]</sup>。

目前被广泛使用的抗生素,按照化学结构可分为  $\beta$ -内酰胺类、喹诺酮类、四环素类、氨基糖苷类、大环

收稿日期:2011-05-09

基金项目:南开大学“国家大学生创新性实验计划”项目(091005521)

作者简介:阮悦斐(1988—),女,南开大学本科生。

E-mail: ryfesar@gmail.com

\* 通讯作者:王玉秋 E-mail: yqwang@nankai.edu.cn

内酯类、磺胺类等。多数抗生素不能完全被机体代谢,以原形或者活性代谢产物的形式经由病人和畜禽的粪、尿排入环境,经不同途径对土壤和水体造成污染<sup>[7-8]</sup>。

我国是抗生素的使用大国。中国药学会 16 个城市抽样统计医院的用药情况显示:2005—2009 年间,全身用抗感染药物的用药金额占医院用药总金额的 23%~25%。其中,抗生素市场规模最大,约占全身用抗感染药物市场的 90%。在淡水养殖中,抗生素作为饲料添加剂被直接投加到水中,在一定范围内起到了抑菌杀菌的作用。然而,过量抗生素的投入造成了水体及其沉积物中抗生素的残留,并引起多种危害,例如产生抗生素抗性基因<sup>[9]</sup>、对水生生物产生毒害、对养殖产品消费者造成健康威胁等<sup>[10]</sup>。研究表明,人用或兽用抗生素进入体内后,大约 70% 不能被吸收,而是以母体化合物的形式直接被排出体外<sup>[11-12]</sup>。畜禽粪便中含有的药物多数半衰期比较长,容易在池塘中蓄积,一些不易被固相吸附的药物,水中浓度较高,容易引起抗生素在鱼体内富集,造成某些药物超标或检出水产品中不得检出的药物,引发食品安全事件。2006 年的“多宝鱼”事件就是由包括硝基呋喃类、氯霉素、红霉素等多种禁用鱼药残留引起的<sup>[13]</sup>。抗生素最终对人体产生危害所通过的各种途径如下(图 1)<sup>[14]</sup>。

本课题主要研究使用较为广泛的磺胺类、喹诺酮类、四环素类等 18 种抗生素类药物在天津郊区养殖水体和沉积物中残留,应用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用技术检测其浓度,以评价淡水养殖

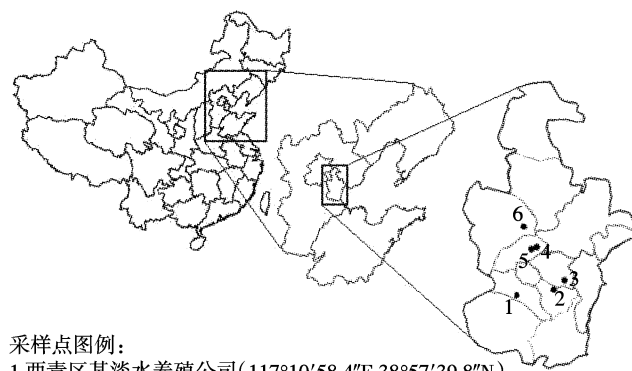
环境中抗生素的残留状况,为揭示典型抗生素在天津近郊地区温带季风沿海淡水环境及沉积物中的分布特征提供科学依据<sup>[15]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

#### 1.1.1 采样地点

2009 年 7 月及 12 月各采集 1 次。采样点分布于天津市郊西青区(采样点 1)、津南区(采样点 2)、东丽区(采样点 3)、北辰区(采样点 4、5)和武清区(采样点 6) 5 区,共 6 个采样点(见图 2)。



采样点图例:  
1.西青区某淡水养殖公司(117°10'58.4"E 38°57'39.8"N)  
2.津南区某村民虾塘(117°23'30.6"E 39°00'36.2"N)  
3.东丽区某水产养殖场(117°28'03.7"E 39°09'09.9"N 采样 2 次)  
4.北辰区某村民鱼塘(117°20'05.3"E 39°15'09.0"N)  
5.北辰区赵庄某淡水养殖场(117°20'04.5"E 39°17'30.7"N)  
6.武清区某村民鱼塘(117°17'55.2"E 39°20'05.4"N 采样 2 次)

图 2 采样点分布图

Figure 2 Sample sites of studied area

#### 1.1.2 采样方法

采样于淡水养殖池中进行,样品包括水样及相同位置下的沉积物样。使用采水器采集距表层 0.5~1 m 水样 2 L;使用彼得逊采泥器采集池底沉积物 100 g 左右,每次采集 3 个平行样。所有样品在采集后放入冰壶冷藏。带回实验室后,底泥经冷冻干燥机处理 24 h 后和水样一同置于 4 ℃ 冰箱保存。

### 1.2 仪器与试剂

Waters Alliance 2695 液相色谱仪、Quattro Micro mass<sup>®</sup> Quattro Micro<sup>TM</sup> Api 质谱联用仪器、Masslynx 4.0 工作站(美国 Waters 公司);十二孔固相萃取装置(美国 Supelco 公司);电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo, AB204-S);氮吹仪(Organomation Associate);强阴离子交换柱(SAX)Sep-pak QMP(3 mL/500 mg, Waters);Waters 公司的亲水亲脂平衡的 Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL/500 mg, Waters)。

甲醇和乙腈为色谱纯(Dikma 公司);超纯水(电

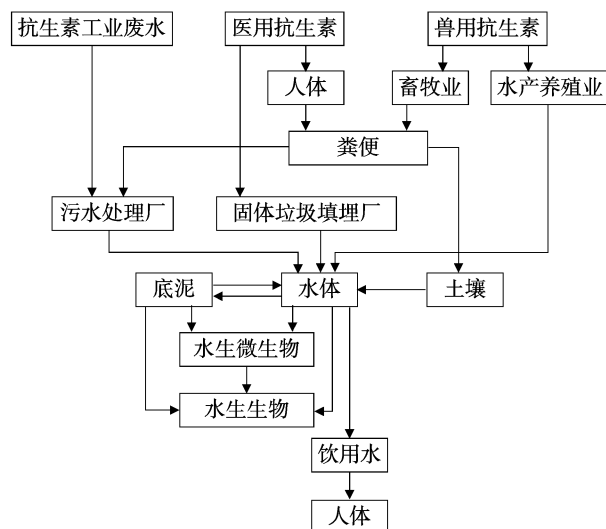


图 1 抗生素对人体产生危害的各种途径

Figure 1 The means of antibiotics that do harm to human body

阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

其他试剂为分析纯:氧氟沙星(Dr.Ehrenstorfer GmbH公司);诺氟沙星;环丙沙星;恩诺沙星;四环素;金霉素;土霉素;磺胺醋酰;磺胺氯达嗪;磺胺二甲氧嘧啶;磺胺甲基嘧啶;磺胺二甲基嘧啶;磺胺甲基异噁唑;磺胺噻唑;磺胺甲噻二唑;磺胺甲氧哒嗪;磺胺吡啶;磺胺二甲基异噁唑(Sigma公司)<sup>[6]</sup>。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 水样前处理

用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  调节水样 pH 值至 3, 水样静置后, 量取 500 mL 上层清液通过玻璃纤维滤膜真空抽滤, 除去悬浮物, 滤液倒入 500 mL 烧杯, 分别编号; 精确称取并加入 0.200 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  及 200 ng 目标指示物  $^{13}\text{C}_3$ -咖啡因(surrogates); 开启真空泵, 在减压下控制流速为  $3 \sim 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 使水样通过固相萃取柱。固相萃取柱预先用甲醇  $3 \times 2 \text{ mL}$ 、 $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ( $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH3)  $3 \times 2 \text{ mL}$ 、超纯水  $3 \times 2 \text{ mL}$  分别淋洗活化。试验所用萃取柱为 Waters 公司的亲水亲脂平衡的 HLB 固相萃取柱, 容积 6 mL, 填料为 500 mg N-乙基吡咯烷酮和二乙烯苯共聚物; 水样全部通过萃取柱后用超纯水  $3 \times 2 \text{ mL}$  冲洗, 并继续使用真空泵抽真空 30 min, 以除去柱中残留水分; 用 6 mL 甲醇淋洗萃取柱, 收集洗脱液并在室温下用  $\text{N}_2$  吹扫至近干, 加入内标物 SMT 200 ng 并用甲醇定容至 1 mL, 封口置于冰箱中  $4^\circ\text{C}$  保存待测。

#### 1.3.2 沉积物样前处理

样品经台式冷冻干燥机干燥 24 h 后过 60 目筛, 以保留其中较细的颗粒。各称取 2.00 g 放入锥形瓶中, 分别编号并加入 400 ng SMT 替代物, 0.400 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 5 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  缓冲液及 5 mL 乙腈溶液, 混合静置 12 h; 将上步所得盛有样品混合物的锥形瓶置于气浴恒温振荡器中振荡 20 min, 再使用超声仪超声提取 10 min。将混合物转移入离心管, 以  $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 5 min, 取上层清液; 将离心所得下层不溶物转移入锥形瓶中, 加入 5 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  缓冲液及 5 mL 乙腈溶液, 重复上步操作 2 次。合并 3 次提取液, 用超纯水稀释至 400 mL, 制得沉积物浸出液; 开启真空泵, 在减压下控制流速为  $3 \sim 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 使浸出液通过固相萃取柱。浸出液处理所用固相萃取柱由 SAX 与 HLB 两种萃取柱串联而成, 预先使用甲醇  $3 \times 2 \text{ mL}$ 、 $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ( $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH3)  $3 \times 2 \text{ mL}$ 、超纯水  $3 \times 2 \text{ mL}$  分别淋洗活化; 浸出液全部通过萃取柱后, 用超纯水  $3 \times 2 \text{ mL}$  冲洗萃取柱, 继续使用真空泵抽真空 30

min, 以除去柱中残留水分; 用 6 mL 甲醇淋洗萃取柱, 收集洗脱液并在室温下用  $\text{N}_2$  吹扫至近干, 加入内标物  $^{13}\text{C}_3$ -咖啡因 200 ng 并用甲醇定容至 1 mL, 封口置于冰箱中  $4^\circ\text{C}$  保存待测。

#### 1.3.3 色谱-质谱条件

色谱分析柱 (Agilent ZORBAX C18,  $150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ ;  $3 \mu\text{m}$ ); 流动相为乙腈(A)和 0.1% 甲酸溶液(B), 柱温  $25^\circ\text{C}$ , 流速  $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 进样量 20  $\mu\text{L}$ 。梯度洗脱程序:  $0 \sim 10 \text{ min}$ : 15%~30% A;  $10 \sim 16 \text{ min}$ : 30%~50% A;  $16 \sim 22 \text{ min}$ : 50%~55% A;  $22 \sim 29 \text{ min}$ : 55% A;  $29 \sim 30 \text{ min}$ : 55%~15% A;  $30 \sim 32 \text{ min}$ : 15% A。接口电喷雾 (ESI) 离子源, 正离子扫描; 雾化气、脱溶剂气、锥孔气为氮气, 碰撞气为氩气; 源温度和脱溶剂气温度分别为  $90^\circ\text{C}$  和  $350^\circ\text{C}$ ; 脱溶剂流速和锥孔气流速分别为  $500 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  和  $70 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ; 毛细管电压为 4 kV。检测方式为 MRM 模式。锥孔电压、碰撞能及 18 种抗生素其他质谱条件如表 1。

#### 1.4 方法的回收率

采用养殖场周边不含目标抗生素的沉积物样添加混合标准溶液, 在 200、50  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  两个添加水平下进行回收率实验, 结果表明两个浓度下的平均回收率 ( $n=3$ ) 为 61.93%~97.37%(表 2)。

采用实验室自来水水样添加混合标准溶液, 在 100、10  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  两个添加水平下进行回收率实验, 结果表明两个浓度下的平均回收率 ( $n=3$ ) 为 60.07%~96.64%(表 3)。

#### 1.5 标准曲线

水样以外标法进行定量, 标记物为 SMT; 沉积物样以内标法进行定量, 标记物为  $^{13}\text{C}_3$ -咖啡因。混合标准系列溶液浓度分别为 1、5、50、100、200、500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 沉积物样以不含目标抗生素的沉积物添加上述浓度的混合标准溶液作为标准系列。

图 3、图 4 为部分样品中目标物在色谱中的保留时间, 其中  $311 > 156$ 、 $285 > 156$ 、 $281 > 156$ 、 $279 > 156$  和  $271 > 156$  分别表示磺胺二甲氧嘧啶 (SDM)、磺胺氯达嗪 (SCP)、磺胺甲氧哒嗪 (SMP)、磺胺二甲基嘧啶 (SDMD) 和磺胺甲噻二唑 (SMTZ) 的监测离子对。

## 2 结果与分析

### 2.1 淡水养殖水体中 3 类抗生素的含量与分布

3 类目标物在养殖水体各样品中共计检出 5 种 11 次, 分散于夏季 2 个、冬季 6 个共计 8 个样品中,

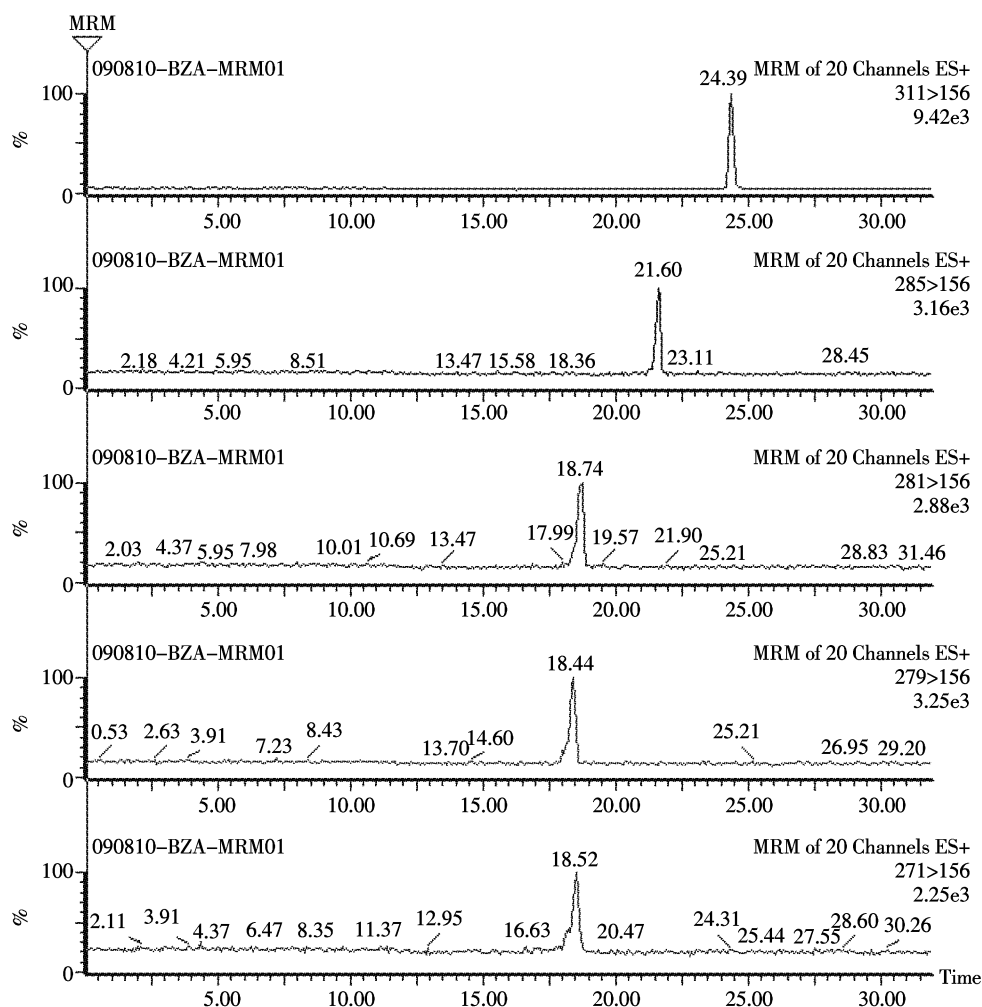


图3 夏季采样时所得到的样品中部分抗生素在色谱中显示的保留时间

Figure 3 Some antibiotics' retention time displayed in chromatography of samples in the summer sampling

含量在  $1.90\sim 26.80\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  之间。磺胺类抗生素中仅有磺胺甲基异噁唑在夏季的2个样品中检出,浓度最高达  $14.31\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。喹诺酮类抗生素检出相对较多,环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星3种目标物分别被检出3、3、1次,分散于6个样品中,浓度最高达  $26.80\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。四环素类抗生素中仅有土霉素在冬季的2个样品中检出,浓度均大于  $10.00\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。养殖水体样品中所检出目标物的含量如表4。

## 2.2 淡水养殖沉积物中3类抗生素的含量和分布

沉积物中目标物检出次数相对较多,在各样品中共计检出14种38次,分布于夏季3个、冬季7个共计10个样品中,含量在  $0.1\sim 10\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,最高达  $65.11\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。沉积物样品中所检出的主要为磺胺类抗生素,有磺胺醋酰、磺胺甲基异噁唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基异唑、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺二甲氧嘧

啶共计10种目标物在9个样品中检出33次,且基本分布于冬季沉积物样品中,浓度最高达  $21.67\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。喹诺酮类抗生素中诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星在2个样品中共计检出4次,但其中夏季样品S7#中检出环丙沙星含量高达  $65.11\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。四环素类目标物中仅有土霉素在1个样品中检出  $11.43\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的含量。沉积物样品中检出次数较多及检出含量较高的目标物含量如表5。

## 3 讨论

在所有养殖水样和沉积物样检出的目标抗生素含量水平在  $0.1\sim 10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}(\text{kg}^{-1})$  之间,养殖所用淡水引自临近河流。相关研究显示,天津市淡水河流中相关物质检出含量基本为  $0.1\sim 10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}(\text{kg}^{-1})$  水平,仅有少数达到  $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}(\text{kg}^{-1})$  水平的报道,证明所检出目标抗生素很大部分来自于人为投加等外部来源。

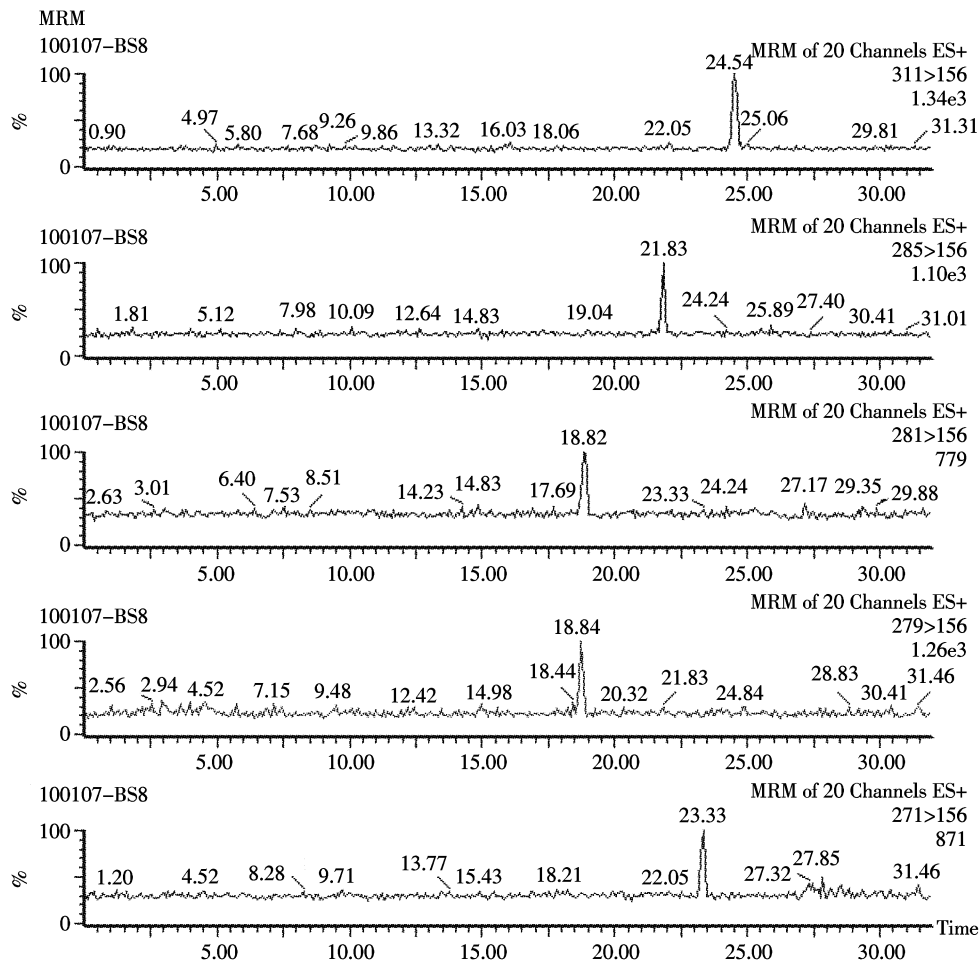


图 4 冬季采样时所得到的样品中部分抗生素在色谱中显示的保留时间

Figure 4 Some antibiotics' retention time displayed in chromatography of samples in the winter sampling

人为投加的存在也在走访过程中得到证实。

沉积物样品中磺胺类抗生素检出种类较水样丰富,检出含量显著高于水样。底泥有机质对磺胺类抗生素有较强的吸附能力,在自然水体中,磺胺类抗生素倾向于与沉积物发生吸附,在表观上造成了在沉积物中与水中浓度的差异。另一方面,吸附性能较差的部分喹诺酮类抗生素在水体中表现出了与磺胺类相反的行为,如环丙沙星(CIP)在沉积物样武清 1 中(表 5),夏季环丙沙星大量检出,而冬季则在对应的水样中检出(表 4)。被沉积物吸附的目标抗生素在外部条件如气温、水温变化时,存在从沉积物中解吸释放的可能性,而吸附于沉积物中的抗生素也成为水体中抗生素的重要缓释来源,在停止外部投加后仍有可能使水体中抗生素含量持续增高。而各种抗生素在水体-沉积物两相间迁移的具体机理,以及缓释作用对水体影响的持续时间,仍然需要更详细的研究。

国内已有多类养殖水体中检出典型抗生素的报

道<sup>[12-19]</sup>,如魏瑞成等<sup>[12]</sup>在江苏某禽畜养殖场水样中检出浓度在 0.01 ~ 72.91  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  不等的 4 种四环素类抗生素残留,姜蕾等<sup>[18]</sup>在上海某禽畜养殖废水中检出浓度在 30.05 ~ 100.75  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  不等的 3 种四环素类抗生素残留以及浓度在 5.00  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  以下的 5 种磺胺类抗生素残留,而聂湘平等<sup>[19]</sup>在珠三角淡水养殖水体底质中检出浓度在 3.64~13.28  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的 3 种喹诺酮类抗生素残留,而在对应的表层水中并未检出明显残留。已有报道中各类典型抗生素检出含量水平大部分与本文结果相当,部分低于本文结果。但相比于禽畜养殖废水,渔业养殖水体对于抗生素的浓缩程度显然更低,推测本研究目标样点可能存在人为投加抗生素的情况。

鱼类等对于抗生素生物蓄积效应是抗生素环境风险的重要表现。聂湘平等<sup>[19]</sup>在珠三角淡水养殖鱼类体内肌肉组织中检出浓度在 0.48~100.54  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  的 3 种喹诺酮类抗生素残留,杨永涛<sup>[17]</sup>在珠三角淡水养殖

表 1 多反应监测模式下 18 种抗生素的质谱分析参数

Table 1 18 kinds of antibiotics' MS analysis parameters in MRM mode

| 化合物                                 | 保留时间/min | 检测离子对(m/z) | 锥孔电压/V | 碰撞能/eV |
|-------------------------------------|----------|------------|--------|--------|
| 磺胺醋酰(Sulfacetamide, SAAM)           | 14.07    | 215>156    | 40     | 30     |
| 磺胺吡啶(Sulfapyridine, SPD)            | 15.58    | 250>156    | 30     | 22     |
| 磺胺甲基异噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)      | 22.81    | 254>156    | 30     | 20     |
| 磺胺噻唑(Sulfathiazole, STZ)            | 14.9     | 256>156    | 35     | 22     |
| 磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine, SMR)          | 16.86    | 265>156    | 25     | 20     |
| 磺胺二甲基异噁唑(Sulfisoxazole, SIA)        | 23.26    | 268>156    | 32     | 19     |
| 磺胺甲噻二唑(Sulfamethizole, SMTZ)        | 18.74    | 271>156    | 30     | 28     |
| 磺胺二甲基嘧啶(Sulfadimidin, SDMD)         | 18.36    | 279>186    | 20     | 10     |
| 磺胺甲氧哒嗪(Sulfamethoxypyridazine, SMP) | 18.82    | 281>156    | 35     | 20     |
| 磺胺氯哒嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)   | 21.83    | 285>156    | 30     | 20     |
| 磺胺二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)      | 24.54    | 311>156    | 35     | 21     |
| 诺氟沙星(Norfloracin, NOR)              | 13.32    | 320>302    | 28     | 20     |
| 环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)            | 13.77    | 332>314    | 28     | 15     |
| 恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)             | 15.05    | 360>342    | 28     | 18     |
| 氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)                | 13.4     | 362>318    | 26     | 16     |
| 四环素(Tetracycline, TC)               | 15.5     | 445>410    | 28     | 28     |
| 土霉素(Oxytetracycline, OTC)           | 14.07    | 461>426    | 20     | 12     |
| 金霉素(Chlortetracycline, CTC)         | 19.34    | 479>444    | 30     | 22     |

表 2 沉积物中 18 种抗生素的检出限及回收率(n=3)

Table 2 18 kinds of antibiotics' detection limit and recovery in sediments(n=3)

| 化合物                                 | 检出限/<br>μg·kg <sup>-1</sup> | 回收率±RSD/%               |                        |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
|                                     |                             | 200 μg·kg <sup>-1</sup> | 50 μg·kg <sup>-1</sup> |
| 诺氟沙星(Norfloracin, NOR)              | 8.88                        | 78.67±16.58             | 88.98±12.57            |
| 氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)                | 3.36                        | 76.23±7.34              | 73.73±8.40             |
| 环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)            | 7.20                        | 80.07±17.16             | 67.20±10.61            |
| 恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)             | 7.78                        | 77.42±6.98              | 74.81±10.38            |
| 土霉素(Oxytetracycline, OTC)           | 0.56                        | 73.49±7.12              | 85.36±10.80            |
| 四环素(Tetracycline, TC)               | 0.91                        | 78.89±4.78              | 80.99±4.71             |
| 金霉素(Chlortetracycline, CTC)         | 0.91                        | 75.31±8.27              | 62.23±6.63             |
| 磺胺醋酰(Sulfacetamide, SAAM)           | 1.85                        | 78.05±9.80              | 55.76±1.09             |
| 磺胺噻唑(Sulfathiazole, STZ)            | 1.37                        | 86.81±10.62             | 58.09±11.54            |
| 磺胺吡啶(Sulfapyridine, SPD)            | 0.33                        | 81.56±3.83              | 72.20±6.25             |
| 磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine, SMR)          | 0.38                        | 94.68±10.84             | 88.68±11.71            |
| 磺胺二甲基嘧啶(Sulfadimidin, SDMD)         | 0.19                        | 97.37±16.66             | 68.79±1.66             |
| 磺胺甲噻二唑(Sulfamethizole, SMTZ)        | 0.32                        | 76.57±8.87              | 67.70±5.06             |
| 磺胺甲氧哒嗪(Sulfamethoxypyridazine, SMP) | 0.12                        | 73.55±7.60              | 61.93±9.05             |
| 磺胺氯哒嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)   | 0.07                        | 83.67±12.53             | 67.62±5.22             |
| 磺胺甲基异噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)      | 0.14                        | 81.86±10.24             | 83.80±11.92            |
| 磺胺二甲基异噁唑(Sulfisoxazole, SIA)        | 0.12                        | 68.87±4.30              | 71.44±5.79             |
| 磺胺二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)      | 7.00                        | 82.04±6.34              | 85.18±5.35             |

场所采的鲈鱼、鳎鱼及黄鳝等几种常见鱼类的肝组织中检出 3 种喹诺酮类抗生素残留，其浓度最高可达 160.25 ng·g<sup>-1</sup>，而上述两项研究同时检测对应表层水同种目标物的含量均很低或未检出<sup>[17,19]</sup>。相关报道证实。典型抗生素在常见食用鱼类中有很强的蓄积能力,在大量投加抗生素的养殖方式下,鱼类长期暴露

表 3 水样中 18 种抗生素的检出限及回收率( $n=3$ )

Table 3 18 kinds of antibiotics' detection limit and recovery in water samples( $n=3$ )

| 化合物                                 | 检出限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ | 回收率 $\pm\text{RSD}/\%$            |                                  |
|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                                     |                                    | 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ | 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| 诺氟沙星(Norfloxacine, NOR)             | 2.36                               | 93.15 $\pm$ 2.53                  | 81.32 $\pm$ 2.91                 |
| 氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)                | 3.71                               | 94.32 $\pm$ 4.35                  | 75.12 $\pm$ 3.11                 |
| 环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)            | 2.90                               | 92.35 $\pm$ 4.38                  | 72.61 $\pm$ 4.82                 |
| 恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)             | 2.83                               | 96.64 $\pm$ 4.72                  | 82.33 $\pm$ 2.35                 |
| 土霉素(Oxytetracycline, OTC)           | 5.47                               | 84.48 $\pm$ 4.81                  | 89.02 $\pm$ 3.74                 |
| 四环素(Tetracycline, TC)               | 6.84                               | 85.51 $\pm$ 4.36                  | 82.34 $\pm$ 3.17                 |
| 金霉素(Chlortetracycline, CTC)         | 7.55                               | 77.61 $\pm$ 8.36                  | 68.11 $\pm$ 9.25                 |
| 磺胺醋酰(Sulfacetamide, SAAM)           | 1.56                               | 63.28 $\pm$ 4.13                  | 88.53 $\pm$ 0.83                 |
| 磺胺噻唑(Sulfathiazole, STZ)            | 1.84                               | 89.83 $\pm$ 2.72                  | 67.06 $\pm$ 2.05                 |
| 磺胺吡啶(Sulfapyridine, SPD)            | 0.42                               | 87.83 $\pm$ 2.54                  | 89.26 $\pm$ 3.18                 |
| 磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine, SMR)          | 1.76                               | 81.55 $\pm$ 4.66                  | 85.42 $\pm$ 3.74                 |
| 磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidin, SDMD)          | 1.37                               | 84.12 $\pm$ 5.34                  | 91.71 $\pm$ 2.35                 |
| 磺胺甲噻二唑(Sulfamethizole, SMTZ)        | 0.81                               | 60.07 $\pm$ 7.36                  | 65.45 $\pm$ 8.73                 |
| 磺胺甲氧吡嗪(Sulfamethoxypyridazine, SMP) | 1.28                               | 79.87 $\pm$ 5.14                  | 82.34 $\pm$ 3.02                 |
| 磺胺氯吡嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)   | 2.92                               | 76.18 $\pm$ 2.95                  | 81.68 $\pm$ 3.53                 |
| 磺胺甲基异噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)      | 2.20                               | 66.72 $\pm$ 8.24                  | 61.82 $\pm$ 7.74                 |
| 磺胺二甲异噁唑(Sulfisoxazole, SIA)         | 4.46                               | 68.34 $\pm$ 5.85                  | 67.77 $\pm$ 6.32                 |
| 磺胺二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)      | 3.66                               | 78.64 $\pm$ 2.44                  | 75.66 $\pm$ 1.93                 |

表 4 养殖水体样品中检出的目标物含量( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 4 Concentrations of targeted antibiotics in water samples( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

| 样品     | SMX   | CIP   | ENR   | OFL   | OTC   |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 夏 西青   | 1.90  | —     | —     | 17.67 | —     |
| 夏 赵庄   | 14.31 | —     | —     | —     | —     |
| 冬 东丽 1 | —     | —     | 12.95 | —     | —     |
| 冬 东丽 2 | —     | 26.62 | 12.90 | —     | 10.69 |
| 冬 北辰   | —     | 26.80 | —     | —     | —     |
| 冬 赵庄   | —     | —     | —     | —     | 10.47 |
| 冬 武清 1 | —     | 26.69 | —     | —     | —     |
| 冬 武清 2 | —     | —     | 13.05 | —     | —     |

注:“—”代表未检出或低于检出限。

于高浓度环境中,因抗生素化学性质较为稳定,难以被鱼类自身代谢或完全排出,从而在体内形成蓄积。抗生素在生物体内的蓄积是一项潜在的环境风险,需要更加予以关注。

4 结论

典型抗生素在天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中存在残留且含量较高,有潜在风险。不同类型的抗生素由于性质不同,在水体和沉积物中赋存情况也有差异。沉积物中抗生素的解析释放可能

表 5 养殖沉积物样品中检出的目标物含量( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 5 Concentrations of targeted antibiotics in sediment samples( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

|        | SMX   | SIA  | SMTZ  | SMP  | SDM   | NOR   | CIP   | OFL   | OTC   |
|--------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 夏 西青   | —     | —    | —     | —    | —     | —     | —     | —     | 11.43 |
| 夏 北辰   | 1.53  | —    | —     | —    | —     | —     | —     | —     | —     |
| 夏 武清 1 | —     | —    | —     | —    | —     | 21.20 | 65.11 | 20.63 | —     |
| 冬 西青   | 5.49  | —    | 4.78  | —    | —     | —     | —     | —     | —     |
| 冬 津南   | 18.85 | —    | 10.49 | —    | —     | —     | —     | —     | —     |
| 冬 东丽 2 | 2.45  | 4.14 | 21.67 | 1.15 | —     | —     | —     | —     | —     |
| 冬 北辰   | 7.56  | —    | 11.03 | —    | —     | —     | —     | —     | —     |
| 冬 赵庄   | 6.14  | —    | 1.85  | 1.15 | —     | —     | —     | —     | —     |
| 冬 武清 1 | 3.10  | —    | 10.25 | —    | —     | —     | —     | —     | —     |
| 冬 武清 2 | 4.72  | 6.45 | 7.32  | 5.56 | 11.83 | —     | —     | 3.47  | —     |

注:“—”代表未检出或低于检出限。

长时间使水体中的残留量保持一种平衡稳定,进而危害在水生生物,抗生素在水体-沉积物体系中的迁移转化行为值得进一步关注。

水产养殖水体中典型抗生素在养殖鱼类中有较强的蓄积倾向,存在一定的环境风险,应加以关注。淡水养殖业中抗生素的使用投加缺乏有效的规范,需要对其加强管理。

固相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用技术

(SPE-HPLC-MS/MS)能有效提取并检测淡水养殖水体及沉积物中的典型抗生素的残留。

#### 参考文献:

- [1] 王丽平. 典型外源抗生素在土壤中的转归及其与土壤微生物多样性的相互作用和机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2008:1-3.  
WANG Li-ping. The fate of typical exterior-source antibiotics in soils and their interaction with microbial diversity[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008:1-3.
- [2] 王敏, 唐景春. 土壤中的抗生素污染及其生态毒性研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊):261-266.  
WANG Min, TANG Jing-chun. Research of antibiotics pollution in soil environments and its ecological toxicity[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(Suppl):261-266.
- [3] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19):7452-7459.
- [4] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(17):3397-3406.
- [5] Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment [J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2003, 52:5-7.
- [6] Ternes T A, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38:392-399.
- [7] 吴青峰, 洪汉烈. 环境中抗生素污染物的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2010, 17(2):68-72.  
WU Qing-feng, HONG Han-lie. Progress of research on antibiotic contamination[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2010, 17(2):68-72.
- [8] 李彦文, 张艳, 莫测辉, 等. 广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究[J]. 环境科学, 2010, 31(10):2445-2449.  
LI Yan-wen, ZHANG Yan, MO Ce-hui, et al. Preliminary study on occurrence and health risk assessment of quinolone antibiotics in vegetables from Guangzhou, China[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10):2445-2449.
- [9] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3):243-251.  
ZHOU Qi-xing, LUO Yi, WANG Mei-e. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(3):243-251.
- [10] 王路光, 朱晓磊, 王静飞, 等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险[J]. 工业水处理, 2009(5):29-33.  
WANG Lu-guang, ZHU Xiao-lei, WANG Jing-fei, et al. Antibiotic residual in environmental water body and its potential risks [J]. *Industrial Water Treatment*, 2009(5):29-33.
- [11] 张浩, 罗义, 周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):407-413.  
ZHANG Hao, LUO Yi, ZHOU Qi-xing. Research advancement of ecotoxicity of tetracycline antibiotics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):407-413.
- [12] 魏瑞成, 葛峰, 陈明, 等. 江苏省畜禽养殖场水环境中四环类抗生素污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6):1205-1210.  
WEI Rui-cheng, GE Feng, CHEN Ming, et al. Pollution of tetracyclines from livestock and poultry farms in aquatic environment in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6):1205-1210.
- [13] 魏瑞成, 包红朵, 郑勤, 等. 粪源抗生素金霉素和喹乙醇在养殖水体中的残留及对锦鲤的生态毒理效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9):1800-1805.  
WEI Rui-cheng, BAO Hong-duo, ZHENG Qin, et al. Chlortetracycline and olaquinox residues of manure-derived antibiotics in the aquatic water and their ecotoxicological effects on koi carp[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9):1800-1805.
- [14] 刘伟, 王慧, 陈小军, 等. 抗生素在环境中降解的研究进展[J]. 动物医学进展, 2009, 30(3):89-94.  
LIU Wei, WANG Hui, CHEN Xiao-jun, et al. Progress on degradation of antibiotics in environment [J]. *Progress in Veterinary Medicine*, 2009, 30(3):89-94.
- [15] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. 生态环境, 2007, 16(2):384-388.  
YE Ji-peng, ZOU Shi-chun, ZHANG Gan, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, South China[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(2):384-388.
- [16] 马丽丽, 郭昌胜, 胡伟, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中氟喹诺酮、四环素及磺胺类抗生素 [J]. 分析化学, 2010, 38(1):21-26.  
MA Li-li, GUO Chang-sheng, HU Wei, et al. Simultaneous extraction and determination of eighteen fluoroquinolone, tetracycline and sulfonamide antibiotics from soils using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(1):21-26.
- [17] 杨永涛. 珠江三角洲养殖水体中喹诺酮类抗生素药物的检测与分析[D]. 广州:暨南大学, 2007:36-37.  
YANG Yong-tao. Determination and analysis of quinolones in aquaculture environments in Pearl River Delta[D]. Guangzhou: Jinan University, 2007:36-37.
- [18] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学, 2007, 27(3):371-374.  
JIANG Lei, CHEN Shu-yi, YANG Rong, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang Delta, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 27(3):371-374.
- [19] 聂湘平, 何秀婷, 杨永涛, 等. 珠江三角洲养殖水体中喹诺酮类药物残留分析[J]. 环境科学, 2009, 30(1):266-270.  
NIE Xiang-ping, HE Xiu-ting, YANG Yong-tao, et al. Investigation of quinolones in aquaculture environment of the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1):266-270.