

马健生, 王卓, 张泽宇, 等. 哈尔滨市地下水中 29 种抗生素分布特征研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 944 - 953.

MA Jian - sheng, WANG Zhuo, ZHANG Ze - yu, et al. Distribution Characteristics of 29 Antibiotics in Groundwater in Harbin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 944 - 953.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202101040001】

哈尔滨市地下水中 29 种抗生素分布特征研究

马健生, 王卓, 张泽宇, 刘强, 李丽君*

(中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 当前对抗生素滥用监管及其研究正在加强, 近年来中国主要水域中抗生素均有不同程度的检出, 地表水及地下水中抗生素的污染状况持续受到关注。因进入环境中的抗生素种类繁多、结构复杂, 一般实验室难以实现同时分析多种类抗生素。本文在哈尔滨市共采集地下水样品 26 组, 采样范围包括人口密集、工业生产、农畜业等生活生产地区。利用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用技术分析样品中的磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、 β -内酰胺类、四环素类、林可酰胺类等 6 大类共 29 种典型抗生素含量, 研究了哈尔滨市地下水中典型抗生素的检出及分布状况。结果表明: ①哈尔滨市地下水中 6 大类典型抗生素均有不同程度检出, 其中以磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、四环素类为主, 检出率分别为 61.5%、46.2%、42.3%、38.5%; ②哈尔滨市地下水检出的抗生素含量范围在 0.02 ~ 612 ng/L 之间, 其中磺胺噻唑、磺胺嘧啶、林可霉素检出的最高浓度超过 100 ng/L, 相比于国内外部分地区(如中国北京、天津, 西班牙巴塞罗那)喹诺酮类整体含量偏低; ③检出抗生素含量较高的采样点位主要分布在城市的中部、南部和东部地区, 这些区域也是该市人口相对密集区, 且附近普遍分布有制药厂、家禽牲畜养殖厂、城市排污口等。由此揭示了哈尔滨市城市地下水中抗生素分布特征受人类生产生活活动影响且具有明显的相关性。

关键词: 地下水; 抗生素; 喹诺酮; 空间分布; 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法

要点:

- (1) 通过对哈尔滨市地下水采集与测试探究该地区典型抗生素的含量及分布。
- (2) 地下水典型抗生素主要检出区域集中在城市中南部及东部人口密集地区。
- (3) 制药厂、畜牧业、城市污水排放对地下水中抗生素分布特征有显著影响。

中图分类号: O657.63; P641

文献标识码: A

抗生素是一类由微生物产生的天然代谢产物或人工合成的用于拮抗某些特定病原微生物的化学物质, 其在医药卫生和畜牧养殖行业已被广泛使用^[1]。近年来抗生素作为新型有机污染物受到越来越多的关注^[2], 由于抗生素对微生物的直接或间接作用, 一旦环境中局部区域的抗生素含量异常往往会导致相应区域微生物种群失衡, 甚至诱导产生具有抗性的微生物, 产生耐药性基因, 给人类带来毒性损伤、过敏反应以及“三致”作用, 如氯霉素可引

起再生性、障碍性和溶血性贫血; 青霉素、磺胺类药物易使人产生过敏反应的风险^[3-4], 成为危害公共卫生安全的一大隐患。

国外研究表明广泛使用的抗生素持续进入并残留在环境中造成了水体的污染^[5]。一份 2014 年的评估报告指出^[6]: 未来 35 年全球因为环境中抗生素残留导致死亡的人口数量估计会达到 3 亿人, 造成的经济损失将高达 60 ~ 100 万亿美元。实际上, 国外也很早就注意到地下水中抗生素残留问题, 已有研

收稿日期: 2021-01-04; 修回日期: 2021-05-26; 接受日期: 2021-07-28

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“松嫩平原水文地质调查”(DD20190340)

第一作者: 马健生, 硕士, 高级工程师, 主要从事有机地球化学研究。E-mail: mjs1015@163.com。

通信作者: 李丽君, 硕士, 高级工程师, 主要从事有机地球化学研究。E-mail: 475876904@qq.com。

究显示美国大部分地区地下水中普遍检出磺胺类抗生素,其中磺胺甲噁唑的峰值浓度为 $1100\text{ng/L}^{[7]}$,另外在畜牧养殖场附近地下水中的磺胺类、大环内酯类、喹诺酮类等均有检出^[8]。西班牙巴塞罗那地区地下水中的磺胺类、大环内酯类抗生素的峰值浓度分别达到 37.1ng/L 、 $2980\text{ng/L}^{[9]}$;德国一大规模养殖场附近的地下水抗生素中普遍检出磺胺类^[10]。

中国是抗生素生产及消耗大国,每年抗生素消耗量约占全球总消耗量的50%^[11],同时抗生素滥用问题较为严重^[12]。近年来,中国主要地表水系包括珠江流域、长江中下游流域^[13-14]、辽河流域等^[15-17]均有抗生素检出报道。抗生素也会随着地表水的径流补给以及雨水冲刷土壤等行为滤渗到地下水中^[18]。中国作为一个人均淡水资源相对匮乏的国家,在城市及广大的农村地区居民生产生活用水主要还依靠地下水资源,相比于常规无机、有机污染指标等的监测研究^[19-21],地下水中抗生素污染状况关注度相对不高。在北京、天津等一些大城市地下水中已有抗生素检出报道,检出的抗生素种类主要为磺胺类、喹诺酮类、四环素类等^[22-23]。从文献报道来看,地下水中抗生素检出种类及分布特征并不统一,主要是受到人类生产生活排放的影响。

哈尔滨是中国东北地区重要的工业城市,目前常驻人口近一千万,城市重工业及生物医药产业较为发达,市区内地表水资源丰富,松花江干流和多条支流流经哈尔滨市,城市及周边有制药企业近20家,各种规模养殖企业也广泛分布于城市周边。松花江流域哈尔滨段的干流和支流地表水抗生素污染分布调查情况已有相关报道^[24-25],研究表明该流域存在抗生素污染,磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类等均有检出,其中磺胺类是该流域的主要污染物;抗生素的检出浓度虽然较低,但是检出率较高,说明这些抗生素在该区域被广泛使用。针对哈尔滨城市地下水中抗生素的污染状况研究暂未见报道,本文利用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用技术对哈尔滨市地下水中抗生素含量进行痕量级的分析检测,初步研究了哈尔滨地区地下水中29种抗生素(如磺胺嘧啶、诺氟沙星、林可霉素)含量及分布特征。

1 实验部分

1.1 研究区水文地质条件与样品采集

哈尔滨地势整体南部高,中部松花江河谷低,地

下水分布有高平原承压水、一级阶地承压水和河漫滩潜水三种类型^[26]。地下水系统主要有三个流动性较好的亚系统,即第四系、白垩系沉积岩裂隙-孔隙水、基岩裂隙水亚系统^[27]。研究区第四系含水层埋藏较浅,区域浅层地下水主要来源有周围山区地下水径流补给,以及大气降水、工业废水和生活污水补给等^[28]。

根据哈尔滨市地下水资源分布,在市区及城郊共选择26处地下水监测采样点位(样品编号H01~H26),采样点含水层范围在0.5~40m,均属于浅层地下水,在2020年10月完成样品采集。其中,H01、H02、H03、H10位于呼兰区;H04、H05、H11、H12、H15、H16位于松北区;H09、H14、H21、H22、H23、H24、H25、H26位于道外区;H13位于南岗区;H06、H07、H08、H17、H18、H19、H20位于香坊区。

样品采集按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)要求,用1L棕色玻璃瓶采集地下水,采集后立即密封 4°C 保存运输至实验室,3天内完成样品提取工作。

1.2 仪器和主要材料

LX50-Qsight220超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(UPLC-MS/MS,美国PerkinElmer公司);Milli-Q超纯水系统(美国,密理博公司);Multivap-10氮吹浓缩仪(中国,莱博泰克公司);EXTRA自动固相萃取仪(中国,上海屹尧公司);DZG-6210真空干燥箱(中国,上海森信公司);HLB固相萃取小柱(500mg,6mL); $0.45\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜。

实验用试剂:甲酸、乙腈、甲醇均为色谱纯;氯化钠、盐酸均为分析纯。

本文使用的标准物质、内标及替代物信息见表1。

1.3 样品提取与分析

首先取1000mL水样,用 $0.45\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤除去大颗粒杂质,然后用自动固相萃取仪将1000mL水样以 $5\text{mL}/\text{min}$ 的流速通过HLB小柱,HLB小柱预先用6mL甲醇和6mL纯水活化^[29-30],待上样结束后将HLB小柱真空干燥1h,而后用12mL甲醇洗脱,收集洗脱液于离心管中后用氮气吹至近干,最后用0.1%甲酸水溶液-乙腈(体积比为9:1)定容至1mL。用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪分析检测,内标法定量。

表1 标准品信息

Table 1 Information of standard materials

| 标准品类别 | 标准品名称 | 《化学文摘》登记号 (CAS No.) | 浓度 ($\mu\text{g/mL}$) | 不确定度或 纯度(%) |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|----------------|
| 磺胺类 (SAs) | 磺胺醋酰 | 144-80-9 | 99.80 | ± 1.42 |
| | 磺胺氯哒嗪 | 80-32-0 | 99.96 | ± 1.41 |
| | 磺胺嘧啶 | 68-35-9 | 100.2 | ± 1.08 |
| | 磺胺间二甲氧嘧啶 | 122-11-2 | 99.99 | ± 1.12 |
| | 磺胺邻二甲氧嘧啶 | 2447-57-6 | 99.91 | ± 1.40 |
| | 磺胺甲基嘧啶 | 127-79-7 | 100.1 | ± 1.42 |
| | 磺胺对甲氧嘧啶 | 651-06-9 | 99.96 | ± 1.41 |
| | 磺胺二甲嘧啶 | 57-68-1 | 99.60 | ± 1.03 |
| | 磺胺甲二唑 | 144-82-1 | 99.99 | ± 1.12 |
| | 磺胺甲基异噁唑 | 723-46-6 | 99.96 | ± 1.41 |
| | 磺胺甲氧哒嗪 | 80-35-3 | 100.0 | ± 1.02 |
| | 磺胺间甲氧嘧啶 | 1220-83-3 | 99.96 | ± 1.41 |
| | 磺胺苯吡唑 | 526-08-9 | 99.99 | ± 1.42 |
| | 磺胺吡啶 | 144-83-2 | 99.60 | ± 1.42 |
| | 磺胺噻唑 | 72-14-0 | 100.0 | ± 1.01 |
| 磺胺二甲异噁唑 | 127-69-5 | 100.5 | ± 1.42 | |
| 喹诺酮类 (QNs) | 奥比沙星 | 113617-63-3 | 纯品 | 97.5 |
| | 恩诺沙星 | 93106-60-6 | 纯品 | 99.9 |
| | 环丙沙星 | 93107-08-5 | 纯品 | 92.3 |
| | 洛美沙星 | 98079-52-8 | 纯品 | 99.4 |
| | 氧氟沙星 | 82419-36-1 | 纯品 | 95.7 |
| 林可酰胺类 (LCMs) | 诺氟沙星 | 70458-96-7 | 纯品 | 97.3 |
| | 林可霉素 | 7179-49-9 | 纯品 | 99.6 |
| 四环素类 (TCs) | 四环素 | 64-75-5 | 纯品 | 96.2 |
| | 土霉素 | 2058-46-0 | 纯品 | 96.0 |
| | 强力霉素 | 24390-14-5 | 纯品 | 99.3 |
| β -内酰胺类 (PNCs) | 阿莫西林 | 61336-70-7 | 纯品 | 98.7 |
| 大环内酯类 (MLs) | 红霉素 | 114-07-8 | 纯品 | 95.0 |
| | 罗红霉素 | 80214-83-1 | 纯品 | 96.2 |
| 内标 | 磺胺甲基嘧啶-D ₄ | 1020719-84-9 | 100.0 | ± 3.0 |
| | 强力霉素-D ₃ | N/A | 纯品 | 97.0 |
| | 氧氟沙星-D ₃ | 1173147-91-5 | 100.0 | ± 3.0 |
| 替代物 | 磺胺嘧啶-D ₄ | 1020719-78-1 | 纯品 | 98.0 |

1.4 色谱-质谱分析条件

色谱条件:色谱柱 Brownlee SPP C18 柱(2.1mm \times 100mm, 2.7 μm); 流动相: A 0.1% 甲酸-水溶液; B 乙腈; 流速 0.3mL/min, 进样量 10 μL , 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 。梯度洗脱程序: 初始比例 A90% B10% 保持 0.5min, 而后 5min 内溶剂比例变为 A88% B12%, 随后 7.2min 再变为 A40% B60%, 8min 变为 A10% B90% 保持至 9min, 最后 9.2min 调整到 A90% B10% 保持 12min。

质谱条件: 采用 ESI 大气压电喷雾离子源, 正离子 (ESI+) 扫描, 多反应监测 (MRM) 模式; 反吹气流速 100mL/min; 雾化气流速 180mL/min, HSID 温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 喷雾电压 5000V。

1.5 质量控制

样品分析测试添加替代物, 同时每 20 组样品添加一质控样品进行质量控制, 包括: 全流程空白、空白加标、样品加标和平行样品。26 组样品替代物回收率范围为 62.4% ~ 103.2%, 满足《地下水水质分析方法》(DZ/T 0064—2021) 中的地下水有机物测试样品替代物回收率为 60% ~ 120% 的要求。29 种抗生素检出限、空白加标回收率、样品加标回收率、平行样品相对偏差见表 2, 检出限范围为 0.003 ~ 0.169ng/L; 2 组全流程空白样品未有目标物检出; 空白及样品的加标量为 100ng, 2 组空白加标平均回收率在 46.7% ~ 112.6% 之间, 2 组样品 (H01、H15) 加标平均回收率为 50.8% ~ 118.7%, 其中四环素、

表2 29种抗生素检出限、加标回收率、平行样品相对偏差

Table 2 Detection of limit, spiked recovery, relative deviation of 29 antibiotics

| 抗生素名称 | 检出限 (ng/L) | 空白加 标平均 回收率 (%) | 样品1 (H01) 含量 (ng/L) | 样品2 (H15) 含量 (ng/L) | 样品加 标平均 回收率 (%) | 平行样品 相对偏差 (%) |
|----------|---------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 奥比沙星 | 0.025 | 83.8 | ND | ND | 76.3 | 12.3 |
| 恩诺沙星 | 0.123 | 112.6 | ND | ND | 114.7 | 10.4 |
| 环丙沙星 | 0.169 | 98.7 | ND | ND | 82.4 | 10.4 |
| 洛美沙星 | 0.095 | 97.5 | ND | ND | 93.8 | 3.6 |
| 诺氟沙星 | 0.137 | 103.7 | ND | ND | 88.2 | 5.9 |
| 氧氟沙星 | 0.020 | 111.3 | ND | ND | 76.9 | 14.8 |
| 磺胺二甲嘧啶 | 0.003 | 85.4 | 0.054 | 0.064 | 67.4 | 18.3 |
| 磺胺嘧啶 | 0.021 | 78.4 | ND | ND | 72.9 | 7.9 |
| 磺胺噻唑 | 0.006 | 78.1 | ND | ND | 69.2 | 6.4 |
| 磺胺氯哒嗪 | 0.013 | 70.9 | ND | ND | 89.9 | 12.5 |
| 磺胺甲氧哒嗪 | 0.026 | 107.9 | ND | ND | 92.7 | 19.3 |
| 磺胺间二甲氧嘧啶 | 0.007 | 80.7 | ND | ND | 110.3 | 6.3 |
| 磺胺二甲异噁唑 | 0.008 | 79.0 | ND | ND | 72.1 | 8.9 |
| 磺胺甲嘧啶 | 0.004 | 60.1 | ND | ND | 62.9 | 10.3 |
| 磺胺醋酰 | 0.047 | 88.6 | ND | ND | 83.5 | 15.6 |
| 磺胺甲塞二唑 | 0.007 | 81.0 | ND | ND | 107.3 | 17.2 |
| 磺胺吡啶 | 0.016 | 83.8 | ND | ND | 65.9 | 11.2 |
| 磺胺苯吡唑 | 0.004 | 73.4 | ND | ND | 89.0 | 8.3 |
| 磺胺对甲氧嘧啶 | 0.019 | 77.9 | ND | ND | 93.7 | 9.4 |
| 磺胺甲基异噁唑 | 0.022 | 68.2 | ND | ND | 62.9 | 15.6 |
| 磺胺间甲氧嘧啶 | 0.032 | 85.8 | ND | ND | 99.2 | 7.3 |
| 磺胺邻二甲氧嘧啶 | 0.017 | 70.1 | ND | ND | 72.8 | 9.5 |
| 林可霉素 | 0.007 | 108.0 | ND | 0.231 | 115.9 | 8.4 |
| 强力霉素 | 0.052 | 88.6 | ND | ND | 118.7 | 13.1 |
| 四环素 | 0.158 | 46.7 | ND | ND | 52.4 | 9.8 |
| 土霉素 | 0.091 | 53.3 | ND | ND | 50.8 | 10.6 |
| 阿莫西林 | 0.041 | 54.4 | ND | ND | 63.4 | 17.3 |
| 红霉素 | 0.040 | 64.0 | 0.513 | 0.592 | 59.2 | 16.7 |
| 罗红霉素 | 0.023 | 59.5 | ND | ND | 52.7 | 18.4 |

注: "ND"表示未检出。

土霉素、阿莫西林的回收率偏低。高立红等^[18]研究表明四环素类及 β -内酰胺类抗生素较容易发生水解,回收率均普遍偏低,本研究中这两类抗生素的回收率满足分析要求。2组加标样品的相对偏差(RD)范围值小于20%。

2 结果与讨论

2.1 研究区地下水中抗生素的检出率

在哈尔滨市调查了地下水中6大典型抗生素检出情况,其中:磺胺类(SAs)16种,喹诺酮类(QNs)6种,大环内酯类(MLs)2种,四环素类(TCs)3种,林可酰胺类(LCMs)和 β -内酰胺类(PNCs)各1种。测试结果表明,哈尔滨市地下水中6大类抗生素均有不同程度的检出,各物质检出率由高到低依次为:磺胺类(61.5%)、喹诺酮类(46.2%)、大环内酯类(42.3%)、四环素类(38.5%)、林可酰胺类(19.2%)、 β -内酰胺类(7.7%)。

哈尔滨地区与国内外其他地区地下水抗生素检出率情况对比见表3。从表中数据可以看出,中国部分地区及欧洲的西班牙磺胺类处于较高的检出率,另外喹诺酮类、大环内酯类、四环素类也是哈尔滨及国内外地区检出频率较高的品类,这四类是医药生产、畜牧养殖领域应用最为广泛的抗生素。同时各地区抗生素品类检出率也存在一定的差异化,这主要是受各地区水文地质条件、地表采样点位附近生产生活的影响所致。

相关调查^[33-34]显示中国主要淡水流域的抗生素检出浓度呈现上升趋势,在长三角地区统计了约上千名8~11岁儿童和516名孕妇,其中40%孕妇的尿液中检出抗生素,近80%儿童的尿液中检出兽

用抗生素,部分检出抗生素已在临床中禁用,有可能严重损害人体免疫力。目前中国对抗生素使用和排放的监管还没有明确的法规,多地以及哈尔滨地区地下水抗生素的检出所反映出的用水安全问题需要持续关注。

2.2 研究区地下水中抗生素的含量特征

哈尔滨地区地下水中各采样点检出抗生素总体含量范围在0.02~612.0ng/L之间,其中地下水抗生素检出率在10%以上的各抗生素浓度范围及平均值见表4。由表4可知,磺胺类抗生素的检出浓度范围为0.05~612.0ng/L,平均浓度为0.38~176.0ng/L;喹诺酮类抗生素检出浓度范围为0.02~1.06ng/L,平均浓度为0.04~0.82ng/L;大环内酯类抗生素检出浓度范围为0.16~23.3ng/L;四环素类抗生素的检出浓度范围为0.35~3.91ng/L。可见,哈尔滨地下水抗生素检出浓度含量总体较低,个别抗生素含量较高,峰值浓度超过10ng/L的有磺胺甲二唑、磺胺噻唑、磺胺嘧啶、红霉素和林可霉素。其中采样点H18的磺胺噻唑和磺胺嘧啶峰值浓度分别达到612.0ng/L、68.6ng/L。

喹诺酮类检出含量的平均浓度和峰值浓度均低于北京、西班牙、瑞典等地区^[12]。陈卫平等^[22]研究了北京地区地下水中磺胺类的检出含量特点:磺胺二甲嘧啶和磺胺嘧啶峰值浓度分别达到236ng/L和96.8ng/L。而美国的研究报道显示磺胺甲嘧啶与磺胺甲噁唑的峰值浓度达到了360ng/L和1100ng/L^[21]。磺胺类抗生素在地下水系统中的高含量具有一定的普遍性,主要与其化学结构和使用量有关。首先它是一类人工合成的抗生素,具有抗菌谱较广、性质稳定、使用简便等优点从而被大规模应

表3 哈尔滨地区与国内外其他地区地下水抗生素检出率对比

Table 3 Comparison of detection rate of antibiotics in different areas of Harbin City and other areas

| 抗生素类别 | 各地区抗生素检出率(%) | | | | | | |
|---------------|-----------------|----------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | 哈尔滨 (26个采样点) | 北京 (19个采样点) | 江汉平原 (27个采样点) | 华北及西南地区 (74个采样点) | 西班牙(巴塞罗那) 31个采样点 | 美国(18个州) 47个采样点 | 美国(养殖场 附近17个采样点) |
| 磺胺类 | 61.5 | 78.9 | 72.0 | 67.5 | 100 | 23.4 | 47.1 |
| 喹诺酮类 | 46.2 | 100 | 78.9 | 37.3 | 100 | ND | - |
| 大环内酯类 | 42.3 | ND | 100 | - | 100 | ND | 47.1 |
| 四环素类 | 38.5 | 47.3 | 73.7 | 58.4 | 23 | ND | - |
| 林可酰胺类 | 19.2 | - | 100 | 63.5 | 100 | 5.4 | - |
| 氯霉素类 | - | - | - | 29.7 | ND | ND | - |
| β -内酰胺类 | 7.7 | ND | - | - | 15 | - | 5.8 |
| 数据来源 | 本文研究 | 文献[22] | 文献[31] | 文献[32] | 文献[9] | 文献[7] | 文献[8] |

注:“ND”表示未检出;“-”表示文献中未提及。

表4 哈尔滨市地下水抗生素浓度检测结果

Table 4 Detected antibiotics concentration in groundwater of Harbin City

| 抗生素类别 | 抗生素名称 | 检出浓度范围 (ng/L) | 检出浓度平均值 (ng/L) |
|---------------|---------|------------------|-------------------|
| 磺胺类 | 磺胺甲二唑 | 0.05 ~ 12.4 | 2.39 |
| | 磺胺嘧啶 | 0.09 ~ 68.6 | 29.9 |
| | 磺胺噻唑 | 1.55 ~ 612.0 | 176.0 |
| | 磺胺甲噻唑 | 0.08 ~ 15.3 | 4.01 |
| | 磺胺苯吡唑 | 0.19 ~ 2.61 | 1.12 |
| | 磺胺对甲氧嘧啶 | 0.29 ~ 4.35 | 2.33 |
| | 磺胺吡啶 | 0.34 ~ 0.43 | 0.38 |
| | 磺胺甲异噁唑 | 1.24 ~ 6.95 | 3.19 |
| | 磺胺间甲氧嘧啶 | 0.13 ~ 1.94 | 1.02 |
| | 喹诺酮类 | 氧氟沙星 | 0.02 ~ 0.05 |
| 恩诺沙星 | | 0.19 ~ 0.64 | 0.29 |
| 环丙沙星 | | 0.59 ~ 1.06 | 0.82 |
| 诺氟沙星 | | 0.15 ~ 0.89 | 0.51 |
| 林可酰胺类 | 林可霉素 | 0.23 ~ 158.0 | 44.5 |
| β -内酰胺类 | 阿莫西林 | 0.91 ~ 1.47 | 1.19 |
| 大环内酯类 | 红霉素 | 0.24 ~ 23.3 | 3.88 |
| | 罗红霉素 | 0.16 ~ 1.58 | 0.91 |
| 四环素类 | 强力霉素 | 0.35 ~ 3.91 | 2.14 |

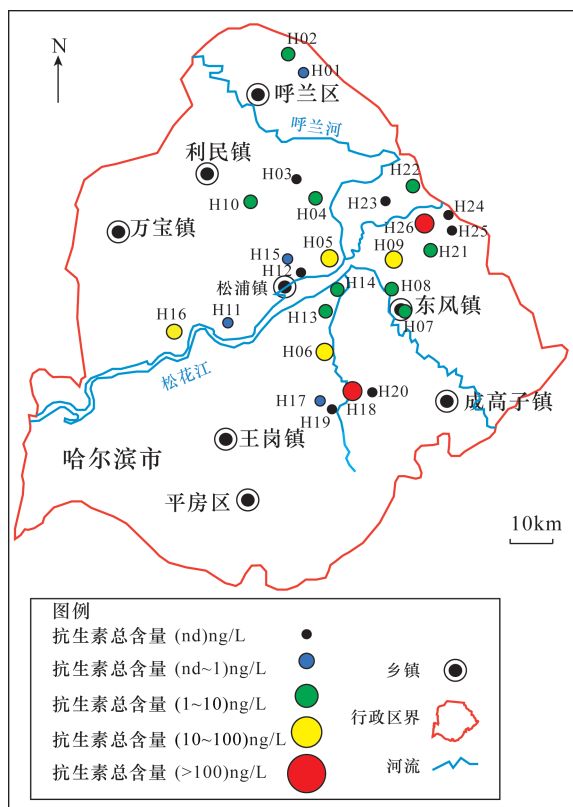


图1 哈尔滨市地下水抗生素分布图

Fig. 1 Distribution of antibiotics in groundwater of Harbin City

用;其次由于其水溶性较好,且不容易被吸附及发生降解反应,进而很容易进入地下水系统形成累积。采样点 H26 林可霉素峰值浓度为 158ng/L,这类抗生素主要用于治疗鸡的慢性呼吸道疾病和耐青霉素 G 的金色葡萄球菌及链球菌等引起的感染,同时也能促进鸡肉的生长,因此该物质在养鸡行业应用十分普遍,且由于其水溶性较好也比较容易在地下水中产生累积,如美国养殖场^[7]附近地区地下水中的林可酰胺类峰值浓度为 207ng/L。

2.3 研究区地下水中抗生素的分布特征

研究区采样点主要为第四系浅水层地下水,流向特征分为松花江北部地区自北向南西方向流动排入松花江,松花江南部分水岭以北的地下水由南向北汇入松花江。哈尔滨市地下水中典型抗生素总含量分布见图 1,可以看出哈尔滨地下水抗生素总体分布特点为:集中在城市中部、南部及东部地区,这些地区也是哈尔滨人口相对集中的地区,区域内居民生活污水的排放、医疗卫生、生物制药企业、规模养殖场等大都分布于此。总体检出浓度高于 1ng/L(绿色、黄色、红色)的采样点位相对集中在靠近松花江干流及部分支流附近,抗生素总体含量呈现出松花江南部地区由南到北、由东到西、越靠近松花江干流总体浓度逐渐降低的趋势。

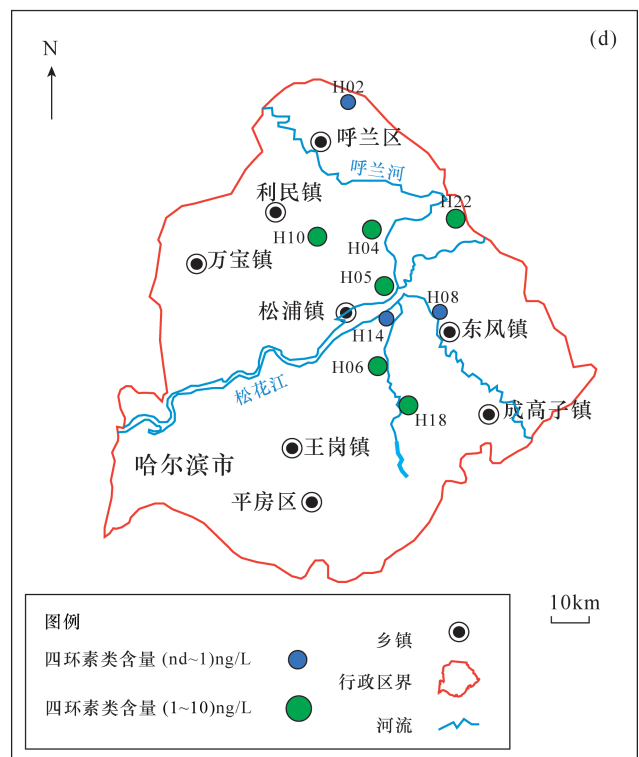
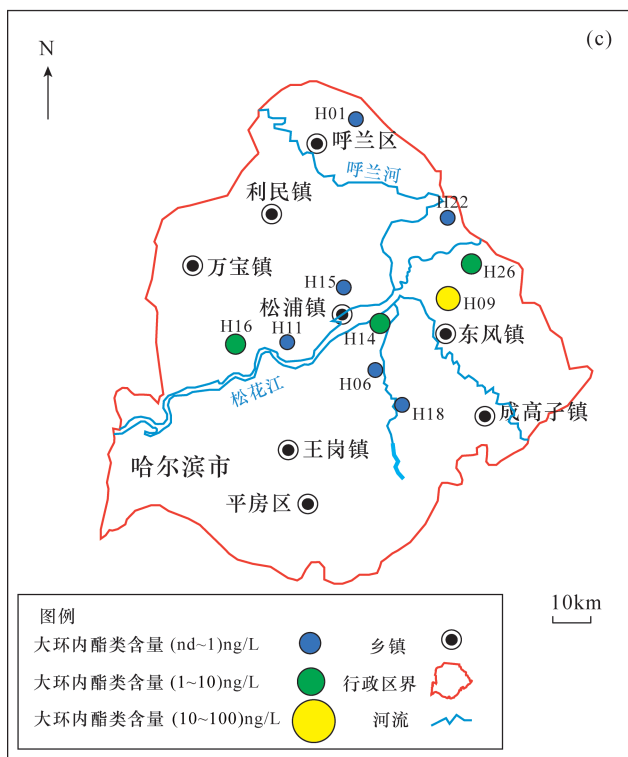
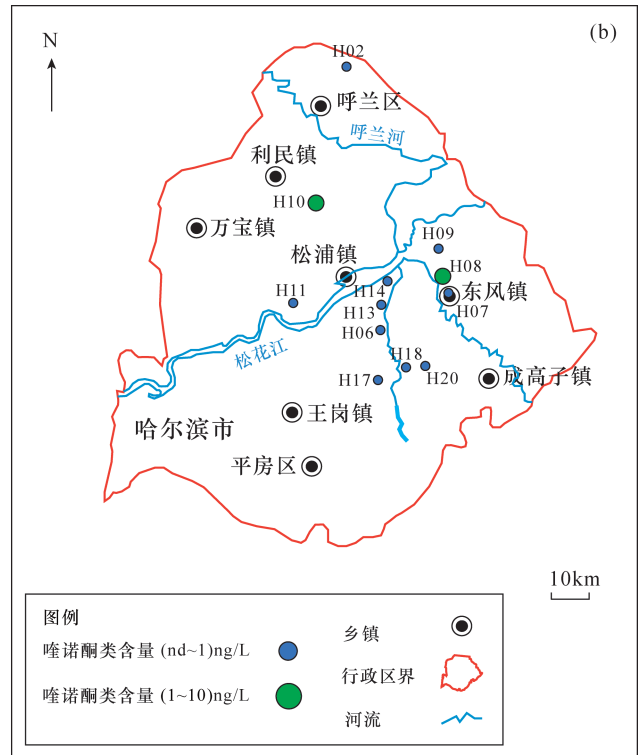
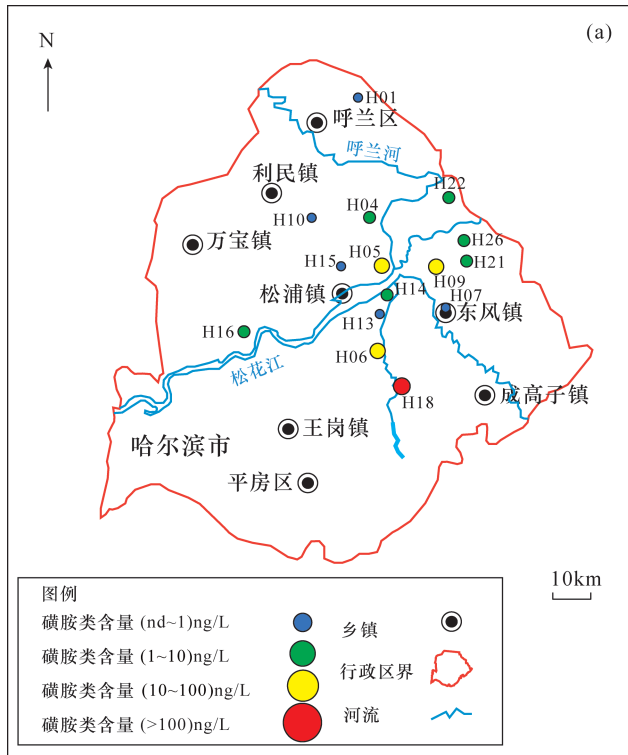
哈尔滨地区地下水检出率较高的磺胺类、喹诺

酮类、大环内酯类、四环素类 4 大类抗生素分布如图 2 所示。由图 2a 可以看出,磺胺类抗生素的检出含量超过 1ng/L 的点位(图中绿色)有 10 处,其中 H16、H21、H22、H25、H26 点位均位于哈尔滨市城郊农村地区,属地村民经营的小规模养鸡场或养猪场分布周围;含量超过或接近 10ng/L(图中黄色,红色)的点位有 4 处,分别为 H05、H06、H09、H18,主要分布在靠近松花江干、支流附近,其中 H18 检出抗生素峰值浓度较高,主要为磺胺类抗生素。该点位于松花江某支流河岸东侧,在采样点位南部沿某支流河流上游两岸数公里范围内分布有多家食品饮料及生物制药公司。H05、H06、H09 分布于哈尔滨市道外区、南岗区等居民生活聚集区。由此看出,磺胺类抗生素在哈尔滨地区分布较为广泛,分析磺胺类来源的贡献由小到大依次为:村镇养殖场,居民生活医疗卫生,生物制药企业。

由图 2b 可以看出,喹诺酮类抗生素的检出点位较多共有 12 处,但只有 H08 和 H10 两个点位的喹诺酮类检出浓度大于 1ng/L(图中绿色),其中 H08 点位主要检出物为环丙沙星,H10 主要检出物为诺

氟沙星。结果表明哈尔滨地区地下水中的喹诺酮类抗生素整体含量较低,主要分布在城市中心居民聚居区。

由图2c可以看出,大环内酯类抗生素的检出浓度大于1ng/L(图中绿色,黄色)点位有三处,分别为H09、H14、H26,检出抗生素为红霉素。H09点其浓



a—磺胺类; b—喹诺酮类; c—大环内酯类; d—四环素类。

图2 哈尔滨市地下水中不同种类抗生素分布图

Fig. 2 Distribution of different kinds of antibiotics in groundwater of Harbin City (a—SAs, b—QNs, c—MLs, d—TCs)

度峰值达到 23.3ng/L,该点位于道外区一处农田菜地附近;H26 位于道外区村镇附近,有多家小规模养鸡场。

由图 2d 可以看出,四环素类抗生素的检出浓度大于 1ng/L(图中绿色)点位有 H04、H05、H06、H10、H18、H22,检出抗生素为强力霉素,四环素及土霉素均未检出,主要分布在哈尔滨中部及北部松花江干支流地区,这些点位集中在城市中心人口聚居区。由此看出,哈尔滨地区地下水中的四环素类的分布主要集中在城市中心人口聚集区域,分析其来源主要是受到生物制药及居民医疗排放的影响。

3 结论

本文通过采集哈尔滨地区浅层地下水 26 组样品,利用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪检测了 6 大类共 29 种典型抗生素在哈尔滨地下水中的含量及分布状况,初步查明这一地区地下水抗生素污染情况。29 种抗生素中,仅磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺二甲异噁唑、四环素、土霉素等 4 种未检出,其他抗生素均有不同程度检出。整体分布主要集中在靠近松花江支流、干流流域的城市人口聚集区,以及城郊生物制药、畜牧养殖产业周边。检出的主要类别由高到低依次为:磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、四环素类;其中磺胺类的检出率最高为 61.5%,平均浓度范围为 0.38~176.0ng/L,表明哈尔滨地下水中的磺胺类抗生素分布最为广泛且含量相对较高。喹诺酮类的检出率为 46.2%,这与国内外相关研究的检出率较为相近,但相比于北京地区及国外部分地区,该类抗生素的整体含量水平较低。另外,林可霉素作为养殖行业应用较为广泛的一种抗生素,在哈尔滨地区有明显的区域分布特点,主要集中在城郊的家禽家畜养殖场附近。

近年来,松花江及地下水水质污染日益受到重视。本文通过研究调查哈尔滨地区地下水中的抗生素污染状况,有助于了解哈尔滨市目前生物医药企业、养殖业及居民生产生活排污等产业发展对城市地下水的影响,为城市地质生态环境建设及相关产业发展提供数据参考,保障地下水资源的安全利用。

4 参考文献

[1] Li S, Shi W Z, You M T, et al. Antibiotics in water and sediments of Danjiangkou Reservoir, China: Spatiotemporal distribution and indicator screening[J]. Environmental Pollution, 2019, 246:435-442.

[2] Liu L L, Wu W, Zhang J Y, et al. Progress of research on the toxicology of antibiotic pollution in aquatic organisms [J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38:36-41.

[3] 祁彦洁, 刘菲. 地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1):1-11.

Qi Y J, Liu F. Analysis of antibiotics in groundwater: A review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1):1-11.

[4] 王路光, 朱晓磊, 王靖飞, 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, 29(5):11-14.

Wang L G, Zhu X L, Wang J F, et al. Antibiotic residual in environmental water body and its potential risks[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(5):11-14.

[5] Grgic I, Cizmek A M, Babic S, et al. UV filters as a driver of the antibiotic pollution in different water matrices[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 289:1-6.

[6] Dickinson A W, Power A, Hansen M G, et al. Heavy metal pollution and co-selection for antibiotic resistance: A microbial palaeontology approach [J]. Environment International, 2019, 132:1-10.

[7] Barnes K K, Kolpin D W, Furlong E T, et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2008, 402(2-3):192-200.

[8] Hunt S B, Snow D D, Powell T D, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2011, 123(3-4):94-103.

[9] Serna R L, Jurado A, Suné E V, et al. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain [J]. Environmental Pollution, 2013, 174:305-315.

[10] Sacher F, Lange F T, Brauch H J, et al. Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany [J]. Journal of Chromatography, 2001, 938(1-2):199-210.

[11] 童蕾, 姚林林, 刘慧, 等. 抗生素在地下水系统中的环境行为及生态效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2):27-36.

Tong L, Yao L L, Liu H, et al. Review on the environmental behavior and ecological effect of antibiotics in groundwater system [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2):27-36.

[12] Yi X Z, Lin C H, Ong E J L, et al. Occurrence and

- distribution of trace levels of antibiotics in surface waters and soils driven by non - point source pollution and anthropogenic pressure [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 213 - 223.
- [13] 赵富强,高会,张克玉,等. 中国典型河流域抗生素的赋存状况及风险评估研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(1): 94 - 102.
Zhao F Q, Gao H, Zhang K Y, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical river basins in China [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2021, 43(1): 94 - 102.
- [14] Yan C X, Yang Y, Zhou J L, et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 175: 22 - 29.
- [15] 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价[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.
- [16] 杨常青,王龙星,侯晓虹,等. 大辽河水系河水中16种抗生素的污染水平分析[J]. *色谱*, 2012, 30(8): 756 - 762.
Yang C Q, Wang L X, Hou X H, et al. Analysis of pollution level of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(8): 756 - 762.
- [17] 章强,辛琦,朱静敏,等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1075 - 1083.
Zhang Q, Xin Q, Zhu J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(7): 1075 - 1083.
- [18] 高立红,史亚利,厉文辉,等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1619 - 1633.
Gao L H, Shi Y L, Li W H, et al. Environmental behavior and impacts of antibiotics [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(9): 1619 - 1633.
- [19] 郭婕,张燕,胡振国,等. 环境水样中农药污染分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 16 - 32.
Guo J, Zhang Y, Hu Z G, et al. A review of pesticide pollution analysis techniques for environmental water samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 16 - 32.
- [20] 徐蓉楨,刘菲,荆继红,等. 典型浅层孔隙水和岩溶水中多环芳烃分布特征 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 411 - 418.
Xu R Z, Liu F, Jing J H, et al. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in typical shallow pore water and karst water [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 411 - 418.
- [21] 朱帅,沈亚婷,贾静,等. 环境介质中典型新型有机污染物分析技术研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 586 - 606.
Zhu S, Shen Y T, Jia J, et al. Review on the analytical methods of typical emerging organic pollutants in the environment [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 586 - 606.
- [22] 陈卫平,彭程伟,杨阳,等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险 [J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5074 - 5080.
Chen W P, Peng C W, Yang Y, et al. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5074 - 5080.
- [23] 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 base, northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992 - 2998.
- [24] 王伟华. 松花江流域哈尔滨段典型抗生素归趋及风险评估 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018: 37 - 65.
Wang W H. The distribution, transformation and risk assessment of typical antibiotics in the Songhua River Basin of Harbin Section [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018: 37 - 65.
- [25] 郎朗,董晓琪,狄静波. SPE - HPLC 法测定松花江哈尔滨段水样中11种抗生素 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(20): 114 - 118.
Lang L, Dong X Q, Di J B. Determination of 11 antibiotics in Harbin Section of Songhua River by SPE - HPLC [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(20): 114 - 118.
- [26] 李治平,邓昌州,杨湘奎,等. 哈尔滨市及周边地区第四系地下水水质综合评价 [J]. *东北水利水电*, 2014(1): 25 - 26, 55.
Li Y P, Deng C Z, Yang X K, et al. Comprehensive assessment of Quaternary groundwater quality in Harbin City and the surrounding area [J]. *Water Resources & Hydropower of Northeast*, 2014(1): 25 - 26, 55.
- [27] 杨亚妹. 哈尔滨市地下水流动系统特征分析 [J].

- 水利科技与经济,2014,20(1):68-70.
- Yang Y M. The features analysis of flow system of groundwater in Haerbin[J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy,2014,20(1):68-70.
- [28] 孔庆轩,董宏志,王燕,等. 哈尔滨地区浅层地下水质与污染评价[J]. 地质与资源,2015,24(1):70-74.
- Kong Q X, Dong H Z, Wang Y, et al. Assessment for the quality and pollution of shallow groundwater in Harbin, Heilongjiang Province[J]. Geology and Resources,2015,24(1):70-74.
- [29] 徐晖,吴明红,徐刚. 高效液相色谱-串联质谱法对水环境中12种抗生素的检测[J]. 上海大学学报(自然科学版),2017,23(3):483-490.
- Xu H, Wu M H, Xu G. Determination of 12 antibiotics in aqueous environment by high performance LC-MS/MS[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2017,23(3):483-490.
- [30] 张金,宗栋良,常爱敏,等. 水环境中典型抗生素 SPE-UPLC-MS/MS检测方法的建立[J]. 环境化学,2015,34(8):1446-1452.
- Zhang J, Zong D L, Chang A M, et al. Determination of common antibiotics in aquatic environment by solid-phase extraction and ultra pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)[J]. Environmental Chemistry,2015,34(8):1446-1452.
- [31] Tong L, Huang S B, Wang Y X, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China[J]. Science of The Total Environment, 2014,497-498:180-187.
- [32] Chen L, Lang H, Liu F, et al. Presence of antibiotics in shallow groundwater in the northern and southwestern regions of China[J]. Groundwater, 2018, 56(3):451-457.
- [33] 郭东赫,蔺宝钢. 水体中的抗生素污染[J]. 生态经济,2020,36(7):5-8.
- Guo D H, Lin B G. Antibiotic pollution in water[J]. Ecological Economy,2020,36(7):5-8.
- [34] 刘昔,王智,王学雷,等. 我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价[J]. 环境科学,2019,40(5):2094-2100.
- Liu X, Wang Z, Wang X L, et al. Status of antibiotic contamination and ecological risks assessment of several typical Chinese surface-water environments[J]. Environmental Science,2019,40(5):2094-2100.

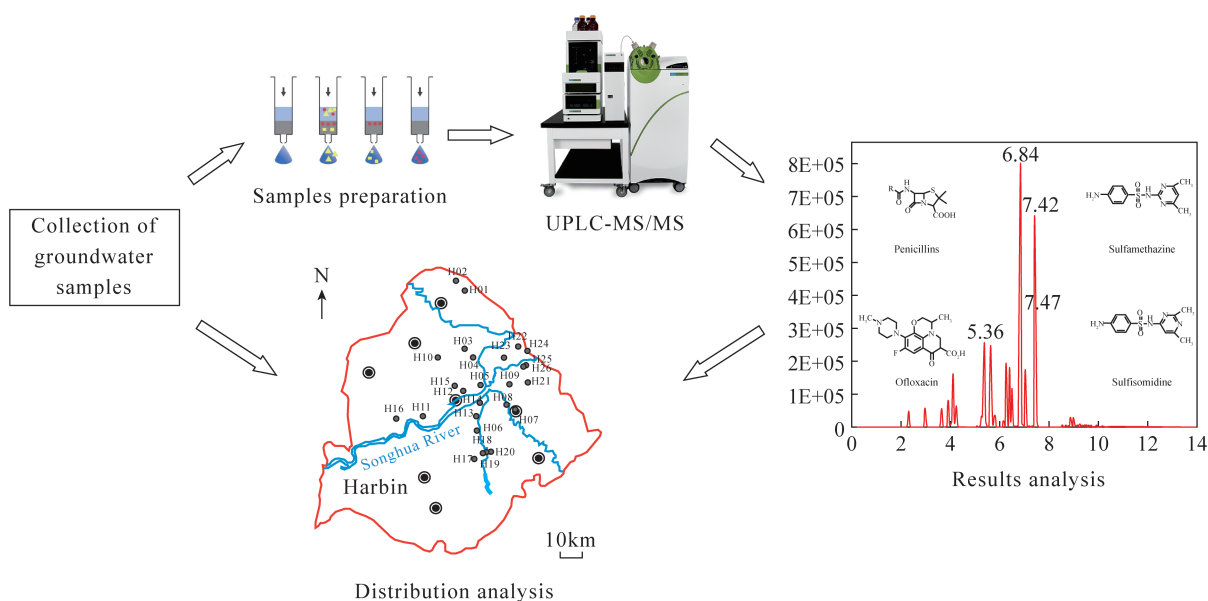
Distribution Characteristics of 29 Antibiotics in Groundwater in Harbin

MA Jian-sheng, WANG Zhuo, ZHANG Ze-yu, LIU Qiang, LI Li-jun*

(Shenyang Centre of Geological Survey, China Geological Survey, Shenyang 110032, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The content and distribution of typical antibiotics were explored by the collection and testing of groundwater in Harbin.
- (2) Typical antibiotics were detected mainly in densely populated areas in the south central and eastern parts of the city in groundwater.
- (3) The discharge of pharmaceutical factories, animal husbandry and urban sewage has a significant impact on the distribution of antibiotics in groundwater.



ABSTRACT

BACKGROUND: At present, the supervision of antibiotic abuse and its research is being strengthened. In recent years, antibiotics have been detected in varying degrees in water in central China. This reinforces the concern of the pollution of antibiotics in surface and groundwater.

OBJECTIVES: To investigate the distribution characteristics of 29 antibiotics in groundwater in Harbin.

METHODS: A total of 26 groups of groundwater samples were collected in Harbin, and the sampling scope included habitation and production areas such as densely populated, industrial production, agricultural districts and animal husbandry. The ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method was used to analyze 29 kinds of antibiotics covering six types, including sulfonamides, quinolones, macrolides, β -lactams, tetracyclines, and lincosamides.

RESULTS: Antibiotics in the groundwater of Harbin were mainly composed of sulfonamides, quinolones, macrolides and tetracyclines and the detection rates were 61.5%, 46.2%, 42.3% and 38.5%, respectively. The content of antibiotics detected ranged from 0.02 to 681 ng/L, and the highest contents of sulfathiazole, sulfadiazine, and lincomycin were more than 100 ng/L. The average content of quinolacin was low compared with some domestic and international areas (such as Beijing, Tianjin, and Barcelona). Sampling sites with higher antibiotic levels were mainly found in the central, southern and eastern regions of the city. These areas are also relatively densely populated and are generally distributed around pharmaceutical factories, urban sewage outlets, and poultry and livestock farms.

CONCLUSIONS: The distribution characteristics of antibiotics in groundwater in Harbin are strongly related to the impact of human production and living activities.

KEY WORDS: groundwater; antibiotics; quinolones; space distribution; ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry