

广州市兽用抗生素的环境残留研究

国 彬, 姚丽贤, 刘忠珍, 何兆桓, 周昌敏, 李国良, 杨芭梅, 黄连喜

(广东省农业科学院土壤肥料研究所, 广东省养分资源循环与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 畜禽废物中的抗生素可造成土壤及水体的抗生素污染, 利用高效液相色谱及高效液相色谱-串联质谱分析了广州市代表性养殖场畜禽废物、施用畜禽粪土壤和鱼塘水中尼卡巴嗪、喹乙醇、四环素类、磺胺类、喹诺酮类、氯霉素类抗生素的含量。结果发现: 猪粪、鸡粪中抗生素含量最高的均为四环素类, 分别为 123.76 、 $14.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 含量最低的均为氯霉素类, 分别为 $2.35 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 小猪猪粪中抗生素的含量明显高于大猪。鱼塘水中抗生素含量较高的是四环素($5.16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)与磺胺对甲氧嘧啶($4.78 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 土霉素在所有样点中均未被检出。施用禽畜粪土壤中四环素类、喹诺酮类含量较高, 分别为 70.40 、 $49.77 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 磺胺甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、甲砒霉素、氯霉素、喹乙醇均未被检出。粪样中的抗生素可导致土壤和水体的抗生素污染, TCs、QN_s 和 NCZ 可能对生态环境和人类健康安全的威胁更大。

关键词: 高效液相色谱; 抗生素; 畜禽废物; 土壤; 鱼塘水

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)05-0938-08

Environmental Residues of Veterinary Antibiotics in Guangzhou City, China

GUO Bin, YAO Li-xian, LIU Zhong-zhen, HE Zhao-huan, ZHOU Chang-min, LI Guo-liang, YANG Bao-mei, HUANG Lian-xi

(Soil and Fertilizer Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farm Land Conservation, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The concentrations of nicarbazin, olaquinox, tetracyclines, sulfonamides, quinolones and chloramphenicols antibiotics in the farm animal waste, soil and pond water of Guangzhou City were determined by high performance liquid chromatography and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. We found that the concentrations of tetracyclines were the highest in both pig manure ($123.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and chicken manure ($14.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), and those of chloramphenicols were the lowest, with the level of $2.35 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. The piglet manure contained considerably higher antibiotics than fattening pig one. Tetracycline ($5.16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) and sulfameter ($4.78 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) had the peak concentrations in water samples from fish ponds, however, oxytetracycline could not be detectable in all water samples. Soils amended with animal manures contained higher tetracyclines ($70.40 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) and quinolones ($49.77 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). And, sulfamerazine, sulfameter, sulfamethoxazole, thiamphenicol, chloramphenicol, olaquinox were not detected in all soil samples. In conclusion, the residual antibiotics in animal manures might result in antibiotic contamination in both soil and fish pond, TCs, QNs and NCZ might have more threat on the ecological environment and human health.

Keywords: HPLC; antibiotics; animal waste; soil; pond water

抗生素广泛用于畜禽、水产养殖业, 相当一部分随动物粪尿、饲料投放等进入土壤和水环境中^[1], 成为新型重要环境污染物质, 从而增加了环境安全和生态健康风险。

近年来, 国内外对抗生素的研究日渐重视, 关于

环境中抗生素的残留已有一些报道。Blackwell P A、Haller M Y、Elena M C 分析了畜禽废物中磺胺类、四环素类和泰乐菌素的残留特征^[2-4]; 周启星、张树清、刘新程、吴银宝、陈界、李维分析了畜禽废物中四环素类、喹诺酮类、磺胺类和喹乙醇的残留特征^[5-12]; Ternes 在水体及沉积物等环境介质中检出超过 16 类高含量抗生素^[13-14]; Campagnolo 在猪和家禽大型养殖厂储便池中检测到多种畜用抗生素 (含量 $> 100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 并在其附近地表水及地下水中检测到 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平的同类抗生素^[15]; Roman 等在农业区地下水中检测到 $\mu\text{g} \cdot$

收稿日期: 2010-11-01

基金项目: 广东省农科院科技支撑项目 (07-支撑-32); 广东省农科院院长基金 (20090106); 公益性行业 (农业) 科研专项 (3-26)

作者简介: 国 彬 (1984—), 男, 硕士, 研究实习员, 主要从事生态与土壤环境研究。E-mail: alexander-laogui@163.com

L⁻¹ 水平的磺胺甲基异噁唑和磺胺嘧啶^[6];张瑞京、姜蕾对城市生活污水、养猪场和甲鱼养殖场废水进行了抗生素检测^[1,17];叶计朋、徐维海调查了9种典型抗生素类药物在珠江三角洲重要水体中的污染特征^[18-19];孙广大、谭建华分析了海水及城市水体中四环素类和喹诺酮类抗生素的污染特征^[20-21];Blackwell P A、Elena M C、Nieto A、Jacobsen、Montiu J R 分析了土壤中磺胺类、四环素类和大环内酯类的残留特征^[2,4,22-24];Michael P 分析了土壤中红霉素、泰乐菌素、盐霉素等6种抗生素的残留特征^[25];莫测辉分析了菜地土壤中磺胺类和四环素类的残留特征;马丽丽、唐才明分析了土壤中氟喹诺酮、四环素和磺胺类的残留特征^[26-28]。但是鲜见关于抗生素的环境行为的报道。Thomas 分析了磺胺类等药物在污泥与饮用水介质中的环境行为^[29],D1'az-Cruz 分析了兽药和人用药在土壤、沉积物和污泥中的环境行为^[30],Blackwell P A 分析了兽药在盐碱地与耕地的分布和传输^[31-32],Liguoro 分析了土霉素和泰乐菌素在养殖场粪便与土壤中的传输^[33]。

本文调查了广州市养殖场畜禽废物、土壤和鱼塘水中典型抗生素的含量、污染及环境行为,阐明其潜在危害性,以期对抗生素污染控制与农产品安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Alliance e2695 高效液相色谱仪-2489 紫外检测器-2475 荧光检测器(美国 Waters 公司)、Agilent 1200 高分离度快速液相色谱(RRLC)/6410B 串联四极杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司)、Alpha1-4/LD plus 冷冻干燥机(德国 Christ 公司)、3K15 高速冷冻离心机(美国 sigma 公司)、KL512J 氮气浓缩仪(北京康林科技有限公司)、Milli-Q 超纯水机和 RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)、VisiprepTM-DL 固相萃取装置(美国 Supelco 公司)、OASIS HLB 固相萃取柱(3 cc/60 mg, 美国 Waters 公司)、GM-0.33 II 隔膜真空泵(天津市腾达过滤器件厂)、DHZ-DA 冷冻摇床(太仓市实验设备厂)、AS20500ADT 超声波清洗仪(天津市奥特塞斯公司)、FA1104N 电子天平(上海天平仪器厂)、E-201-c 精密 pH 计(上海雷磁厂)。

四环素类(tetracyclines, TCs):土霉素(OTC)、四环素(TC)、金霉素(CTC);磺胺类(sulfonamides, SAs):磺胺甲基嘧啶(SM1)、磺胺二甲嘧啶(SM2)、磺胺对甲氧嘧啶(SMT)、磺胺甲噁唑(SMZ);喹诺酮类

(quinolones, QNs):诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR);尼卡巴嗪(nicarbazin, NCZ);喹乙醇(olaquinox, OQD);氯霉素类(chloramphenicols, CAPs):氯霉素(CAP)、甲砒霉素(TAP)、氟甲砒霉素(FF)。均购自 Sigma 公司,纯度均>98.0%。

甲醇和乙腈均为色谱纯,购自 Sigma 公司;85%磷酸、三乙胺均为分析纯,购自广州化学试剂厂;实验用水为二次蒸馏水。

抗生素标准溶液:准确称取各种抗生素标准品溶于乙腈,配制成 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的各种抗生素标准储备液。取各种储备液适量,用乙腈稀释成混合标准母液。取混合标准母液以乙腈逐步稀释,配制校正曲线工作液,其含量范围为:SA、TC、NCZ、OQD 0.1~5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;QN 0.01~0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。标准储备液避光于-4℃冰箱中冷藏保存。

EDTA-McIlvaine 提取液配制:称取柠檬酸 12.9 g,磷酸氢二钠 27.5 g,乙二胺四乙酸二钠 37.2 g,溶于水中并定容到 1 L(pH = 4.0)。

1.2 试验方法

在广州市 17 个猪场采集了 23 个猪粪样本(其中在 6 个猪场分别采集大猪、小猪粪样本各 1 个),在 10 个鸡场采集了 10 个鸡粪样本,在 17 个养殖场周边采集施用禽畜粪的 17 个耕地土壤样本,在 14 个毗邻养殖场的鱼塘采集 14 个水样本,避光保存,2 h 内运回实验室,将粪样和土样于-20℃冰箱保存,鱼塘水样立即处理。其中 1~7 号样品采自萝岗区九龙镇,8~14 号样品采自白云区钟落潭镇,15~24 号样品采自广州从化市太平镇、江埔镇和城郊镇。

将采集的新鲜粪样、土样冷冻干燥后,磨碎并混合均匀。称取 2 g 样品,置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 提取液,浸泡过夜。恒温振荡 10 min,超声萃取 15 min,10℃下 11 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,静置分层 1 min,将上清液转移至试管中。重复上述操作步骤 2 次,合并上清液。加入正己烷对上清液进行脱脂萃取,然后浓缩定容,过 0.22 μm 滤膜。粪样抗生素用 HPLC 分析,土样抗生素与粪样氯霉素用 HPLC-MS/MS 分析(由广州分析测试中心测定)。

将鱼塘水分别过 0.45 μm 滤膜和 HLB 固相萃取小柱,其中 HLB 小柱先后经 2×3 mL 甲醇和二次蒸馏水活化,以 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度过柱,待柱富集完成后,用 2×3 mL 洗脱液洗脱 HLB 固相萃取小柱,并将洗脱液收集于 10 mL 试管中,在 40℃的氮吹仪水浴锅中用 N_2 吹扫至近干,加入复溶液超声定容至 1 mL,过

0.22 μm 滤膜,供 HPLC 分析。

所有样品的提取操作均设置 3 个平行样,并在提取同时做空白回收率试验来保证提取操作的准确性和精密性。

HPLC 色谱条件:色谱柱为 Waters(250 mm × 4.6 mm I.D.,5 μm),柱温 30 ℃,进样量 10 μL,流速为 1.0 mL·min⁻¹。QNs、SAs 与 TCs 用同一流动相,为乙腈/0.5% 磷酸溶液(10/90,用三乙胺调节 pH=2.5);OQD、NCZ 流动相分别为 15%甲醇、80%甲醇。QNs 用荧光检测器,检测波长为:激发 280 nm,发射 450 nm;SAs、TCs、OQD 和 NCZ 用紫外检测器,其中 SAs 与 TCs 检测波长为 270 nm,OQD 检测波长为 260 nm,NCZ 检测波长为 340 nm。

HPLC-MS/MS 分析条件:所有药物的进样体积均为 10 μL,柱温均为 30 ℃,其中

(1)SAs、QNs、TCs、OQD 用同一 HPLC/MS 分析条件:色谱柱为 Waters Atlantis dC18(2.1×150 mm,3.5 μm);流动相 A 为 0.4%甲酸水、B 为乙腈,梯度洗脱程序:0~5 min,10%~20% B;5~10 min,20%~45% B;10~10.5 min,45%~100% B;10.5~16 min,100%~10% B。电喷雾离子源,正离子扫描,多反应监测模式,干燥气温度为 350 ℃、流速为 10 mL·min⁻¹、雾化器压力为 40 psi、毛细管电压为 4 000 V。

(2)CAPs、NCZ 用同一 HPLC/MS 分析条件:色谱柱为 Agilent ZORBAR XDB C18 (2.1×50 mm,3.5 μm);流动相 A 为水、B 为甲醇,梯度洗脱程序:0~1.5 min,35%~70% B;1.5~2 min,70%~100% B;2~6 min,100%~35% B。电喷雾离子源,正离子扫描,多反应监测模式,干燥气温度为 350 ℃、流速为 10 mL·min⁻¹、雾化器压力为 40 psi、毛细管电压为 4 000 V。各抗生素质谱参数见表 1。

1.3 方法检测限

畜禽废物:SAs、QNs、OQD 均为 0.4 μg·kg⁻¹;TCs、NCZ、CAPs 分别为 0.2、10、1.0 μg·kg⁻¹。

土壤:CAPs、SAs、TCs、QNs 均为 1.0 μg·kg⁻¹;OQD 为 50 μg·kg⁻¹;NCZ 为 0.1 μg·kg⁻¹。

水体:OTC 为 3 ng·L⁻¹,TC 为 5 ng·L⁻¹;SM1、SM2、SMT 均为 1 ng·L⁻¹,SMZ 为 4 ng·L⁻¹;NOR、ENR 均为 0.1 ng·L⁻¹,CIP 为 0.2 ng·L⁻¹。

1.4 回收率

采用养殖场周边不含目标抗生素的土样和农户家中未施用抗生素的自养猪的粪样,添加混合抗生素标准溶液,使其 QNs 药物浓度水平为 0.1、0.3 mg·kg⁻¹

表 1 抗生素质谱参数					
Table 1 The MS parameters of antibiotics					
抗生素	母离子[M+H] ⁺ (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ s	碰撞能量/ eV	碎裂电压/ V
NOR	320.1	302.2*	0.15	20	140
		276.2		16	
CIP	332.1	314.2*	0.15	20	137
		231.1		40	
ENR	360.2	342.2	0.15	20	142
		316.2*		20	
OTC	461.2	443.2	0.15	8	105
		426.1*		16	
TC	445.2	427.1	0.15	8	104
		410.1*		16	
CTC	479.1	462.1	0.15	16	135
		444.1*		20	
SM1	265.1	172	0.15	13	100
		156*		13	
SM2	279.2	186.1*	0.15	14	100
		156		18	
SMT	281.1	215.1	0.15	14	100
		156*		14	
SMZ	254.1	156	0.15	12	100
		92.2*		25	
CAP	321	257.1	0.2	4	137
		152*		8	
TAP	354	185*	0.2	12	145
		290.1		4	
FF	356	336*	0.2	0	142
		185		12	
NCZ	301.1	137*	0.2	4	82
		107		32	
OQD	264.2	212.1*	0.2	28	100
		77.1		22	

注:“*”为定量离子。

和 0.5 mg·kg⁻¹,SAs、TCs、OQD、NCZ、CAPs 药物浓度水平均为 0.5、1 mg·kg⁻¹ 和 3 mg·kg⁻¹; 在空白水样中添加抗生素标样溶液,使其 QNs、SAs、TCs 药物浓度水平均为 0.1、0.5 μg·L⁻¹ 和 1 μg·L⁻¹。旋涡混匀 5 min,按照方法操作步骤进行回收率实验,得到各抗生素的加标回收率如下:

畜禽废物:QNs 为 73.8%~95.2%;SAs 为 90.1%~110.8%;CAPs 为 85.6%~99.6%;TCs 为 99.3%~99.8%;OQD 为 79.6%;NCZ 为 97.9%。

土壤:QNs 为 69.5%~75.6%;SAs 为 55.2%~64.6%;CAPs 为 54.9%~69.2%;TCs 为 63.2%~67.7%;OQD 为 92.9%;NCZ 为 54.7%。

水体:QN_s 为 63.7%~88.7%;SAs 为 81.0%~100.1%;TCs 为 89.7%~106.2%。

2 结果与讨论

2.1 畜禽废物抗生素的残留特征

测定了广州市养殖场畜禽废物中 11 种抗生素的含量及检出率,其中尼卡巴嗪不用于养猪业,所以猪粪中未检测,具体结果见表 2。同时采集了 6 个养殖

表 2 养殖场畜禽废物抗生素的含量(mg·kg⁻¹)及检出率(%)
Table 2 The concentrations(mg·kg⁻¹) and detected ratio(%) of antibiotics in farm animal waste

抗生素	猪粪			鸡粪		
	含量范围	均值	检出率	含量范围	均值	检出率
NOR	ND~0.38	0.13	41.2	ND~0.07	0.03	70.0
CIP	ND~1.90	0.28	47.1	ND~0.23	0.08	70.0
ENR	ND~1.34	0.32	64.7	ND~0.2	0.04	90.0
ΣQN _s	ND~2.28	0.51	76.5	0.04~0.31	0.11	100.0
SM1	ND~5.07	1.76	47.1	ND~1.94	0.34	80.0
SM2	ND~5.56	2.06	58.8	ND~1.64	0.79	90.0
SMT	ND~7.05	3.76	11.8	ND~3.46	1.56	90.0
SMZ	ND~56.47	15.15	70.6	0.3~3.08	1.05	100.0
ΣSAs	ND~67.10	18.67	70.6	0.58~8.1	3.44	100.0
OTC	ND~63.96	9.09	94.1	0.86~13.41	5.42	100.0
TC	28.31~326.15	115.21	100.0	2.21~13.73	9.17	100.0
ΣTCs	34.45~327.1	123.76	100.0	3.07~25.32	14.59	100.0
TAP	ND~4.15×10 ⁻³	1.85×10 ⁻³	11.8	ND~0.04	0.02	50.0
FF	ND~3.9×10 ⁻³	2.64×10 ⁻³	47.1	ND~0.42	0.07	70.0
CAP	ND	ND	0	ND	ND	0.0
ΣCAPs	ND~8.05×10 ⁻³	2.35×10 ⁻³	47.1	ND~0.42	0.08	80.0
OQD	ND~13.07	3.03	76.5	ND~21.13	10.30	50.0
NCZ	—	—	—	0.01~7.97	2.87	100.0

注:ND 表示未检出,—表示未检测。下同。

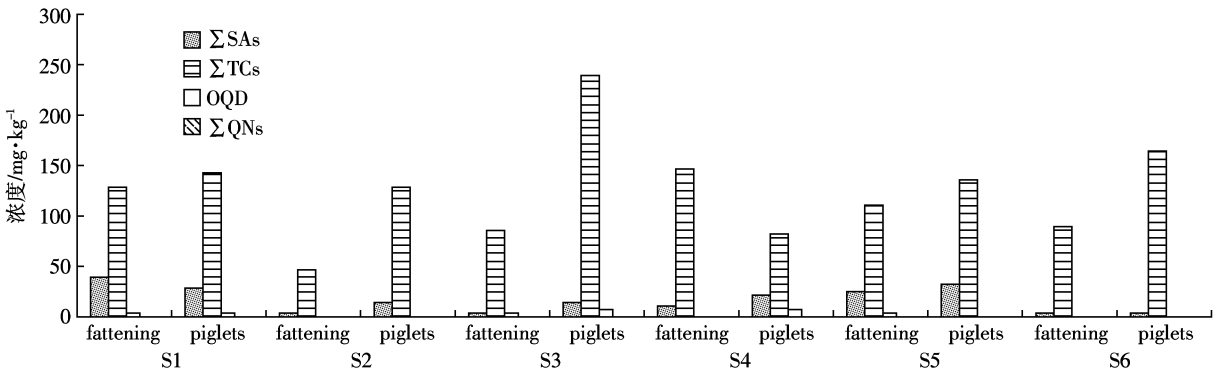
场的大猪与小猪粪样,对比其中 SAs、TCs、OQD、QN_s、CAPs 的含量,发现 CAPs 在 6 个养殖场的大猪与小猪粪样中均未被检出,其余抗生素具体结果见图 1。

由表 2 可以看出,猪粪中抗生素含量高低顺序(均值)为:TCs(123.76 mg·kg⁻¹)>SAs(18.67 mg·kg⁻¹)>OQD(3.03 mg·kg⁻¹)>QN_s(0.51 mg·kg⁻¹)>CAPs(2.35 μg·kg⁻¹)。鸡粪中抗生素含量高低顺序(均值)为:TCs(14.59 mg·kg⁻¹)>OQD(10.3 mg·kg⁻¹)>SAs(3.44 mg·kg⁻¹)>NCZ(2.87 mg·kg⁻¹)>QN_s(0.11 mg·kg⁻¹)>CAPs(0.08 mg·kg⁻¹)。TC 在猪粪和鸡粪中含量均为最高,分别为 115.21 mg·kg⁻¹、9.17 mg·kg⁻¹;TAP 在猪粪和鸡粪中含量均为最低,分别为 1.85 μg·kg⁻¹、0.02 mg·kg⁻¹。

猪粪中抗生素检出率的高低顺序为:TCs(100%)>QN_s(76.47%)>OQD(76.45%)>SAs(70.59%)>CAPs(47.06%)。鸡粪中抗生素检出率的高低顺序为:QN_s=SAs=TCs=NCZ(100%)>CAPs(80%)>OQD(50%)。猪粪中 OTC、TC、OQD、SMZ、SM2、ENR 检出率较高,均>50%;鸡粪中除 CAP 未被检出外,其余药物的检出率均>50%。

对比猪粪和鸡粪中目标抗生素的残留量,发现猪粪中 TCs 的含量明显高于鸡粪,而 CAPs 则相反。

在 QN_s 药物中,猪粪中 3 种药物的含量较高于鸡粪,而检出率则低于鸡粪。在 SAs 药物中,猪粪中药物含量与检出率最高的是 SMZ,SM1 和 SM2 的含量与检出率则大致相当;而鸡粪中药物含量最高的是 SMT;猪粪中 4 种 SAs 药物的含量高于鸡粪,而检出率则低于鸡粪。在 TCs 药物中,TC 在所有的猪粪和鸡粪样品中均有检出,且含量明显高于 OTC。在 CAPs 药物中,CAP 在猪粪和鸡粪中均未被检出,FF 在猪粪和鸡粪中的含量与检出率均高于 TAP。鸡粪中 OQD 的



注:小猪生长期<3 个月,大猪生长期>3 个月

图 1 大猪与小猪粪样中抗生素的含量

Figure 1 The concentrations of antibiotics in fattening pig and piglets faces

含量高于猪粪。NCZ 在所有的鸡粪样品中均有检出。

由图 1 可以看出,小猪粪中 SAs、TCs 与 OQD 3 类抗生素的含量高于大猪,这可能是因为小猪施药量大且小猪代谢功能不如大猪,抗生素大部分随粪便排出体外所致。

2.2 养殖场鱼塘水中抗生素的残留特征

测定广州市养殖场鱼塘水中 9 种抗生素的含量及检出率,并采集周边无污染的 2 个河水样本作为对照,具体结果见表 3。

由表 3 可以看出,在 CK(河水对照)中,各类抗生素均未被检出,表明河水未受到抗生素污染。鱼塘水抗生素检出率的高低顺序为 QNs (100%)>SAs (78.57%)>TCs(28.57%),其中 NOR、CIP、ENR 的检出率均为 100%,SM1、SM2 检出率相近,范围为 40%~50%,SMT、SMZ、OTC、TC 检出率相近,范围为 20%~30%。抗生素含量(均值)的高低顺序为 TCs($5.16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)>SAs($2.82\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)>QNs($0.92\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),其中含量最高的 2 种药物是 TC($5.16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)与 SMT($4.78\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),OTC 在所有样点中均未被检出;NOR、CIP、ENR 含量相近,均在 $0.2\sim 0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内。

选择 2 个四级鱼塘串联的养殖场鱼塘水样点,分别在其末级鱼塘末端处采集对照水样,具体测定结果见表 4。

由表 4 可以看出,除了 CIP 外,其余抗生素均未被检出,表明抗生素从养殖场进入鱼塘后,经过鱼塘水系统的生态作用,大部分都已降解。由表 2 和表 3 可以看出,养殖场鱼塘水会因畜禽养殖业而受到抗生素污

染,同时四级鱼塘水生态系统可有效的降解抗生素。

2.3 养殖场土壤中抗生素的残留特征

测定广州市养殖场土壤中 15 种抗生素的含量,具体结果见表 5。同时采集周边地区未受抗生素污染的土壤样品作为对照,检测发现,对照土壤均未检测出各类抗生素。

由表 5 可以看出,土壤抗生素含量(均值)的高低顺序为:TCs($70.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>QNs($49.77\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>NCZ($5.95\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>SAs($1.75\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>CAPs($0.84\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>OQD(ND)。其中 TC 含量最高,为 $175.77\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;FF 含量最低,为 $0.84\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。CIP、ENR、CTC 含量相近,均在 $10\sim 20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 含量范围内;NOR、OTC、NCZ、SM2、FF 含量相近,均在 $1\sim 6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 含量范围内;SM1、SMT、SMZ、TAP、CAP、OQD 则均未被检出。

检出率的高低顺序为:NCZ(66.67%)>QNs(55.56%)=TCs (55.56%)>CAPs (50%)>SAs (11.11%)>OQD (0%)。CTC、NCZ、FF 检出率较高,均在 50%以上;CIP、ENR 检出率次之,均在 35%~45%范围内;SM2、OTC、TC 检出率较低,均为 11.11%。

土壤中抗生素检出率和含量均较高的是:ENR、CIP、CTC 与 NCZ。与对照土样相比,养殖场土壤会因畜禽养殖业而受到抗生素污染。

9 种抗生素在 7 个养殖场的畜禽废物、土壤和鱼塘水中的含量特点见表 6。

由表 6 可以看出,粪样中 QNs 的含量与土壤、水体中 QNs 的含量无线性关系,土壤和水体中 SM1、SM2 的含量比 SMT、SMZ 高,这可能是因为 SM1、SM2

表 3 养殖场鱼塘水体抗生素的含量($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)及检出率(%)

Table 3 The concentrations($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and detected ratio(%) of antibiotics in pound water

抗生素	NOR	CIP	ENR	Σ QNs	SM1	SM2	SMT	SMZ	Σ SAs	OTC	TC	Σ TCs
CK1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CK2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
含量范围	0.01~3.9	0.04~1.73	0.02~3.08	0.08~7.47	ND~1.92	ND~3.34	ND~9.88	ND~2.58	ND~11.8	ND	ND~16	ND~16
均值	0.37	0.26	0.28	0.92	0.61	1.00	4.78	1.60	2.82	ND	5.16	5.16
检出率	100.0	100.0	100.0	100.0	42.9	50.0	21.4	14.3	78.6	0.0	28.6	28.6

注:CK 是河水对照。

表 4 养殖场鱼塘水入口与末端处水体抗生素的含量($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4 The concentrations of antibiotics in the entrance and distal of pound($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

抗生素	NOR	CIP	ENR	Σ QNs	SM1	SM2	SMT	SMZ	Σ SAs	OTC	TC	Σ TCs
1 末端	ND	0.20	ND	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1 入口	3.90	0.49	3.08	7.47	ND	3.34	3.60	2.58	9.52	ND	16.00	16.00
2 末端	ND	0.06	ND	0.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2 入口	0.34	1.73	0.06	2.13	1.92	ND	9.88	ND	11.80	ND	3.44	3.44

表 5 养殖场土壤抗生素的含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)及检出率(%)

Table 5 The concentrations($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and detected ratio(%) of antibiotics in soil

抗生素	含量范围	均值	检出率	抗生素	含量范围	均值	检出率
NOR	ND~12.8	5.10	16.7	SM1	ND	ND	0.0
CIP	ND~87.8	18.14	38.9	SM2	ND~2.44	1.75	11.1
ENR	ND~109	30.52	44.4	SMT	ND	ND	0.0
ΣQNs	ND~209.6	49.77	55.6	SMZ	ND	ND	0.0
OTC	ND~9.39	5.77	11.1	ΣSAs	ND~2.44	1.75	11.1
TC	ND~349	175.77	11.1	TAP	ND	ND	0.0
CTC	ND~76.1	11.88	55.6	FF	ND~3.34	0.64	50.0
ΣTCs	ND~361.92	70.40	55.6	CAP	ND	ND	0.0
OQD	ND	ND	0.0	ΣCAPs	ND~3.34	0.84	50.0
NCZ	ND~17.3	5.95	66.7	—	—	—	—

更难降解的缘故;粪样中 TCs 含量较高,而土壤和水体中含量很低,且大部分未检出,这可能是因为TCs 在土壤和水体中易发生降解。粪样中的抗生素可导致土壤和水体的抗生素污染。

3 结论

目标抗生素在大部分养殖场畜禽废物中均有检

出,表明养殖场大量使用抗生素。粪样(猪粪、鸡粪)抗生素含量最高和最低的分别是 TC、TAP,检出率较高的是 SM2、OTC、TC,小猪猪粪的抗生素残留量高于大猪。鱼塘水体中含量最高的为 TC、SMT,OTC 均未被检出,四级鱼塘水生生态系统可有效的降解抗生素。土壤抗生素检出率和含量均较高的是 ENR、CIP、CTC 与 NCZ。TCs 在粪样和土样中有较高的检出率,QNs 和 SAs 在鱼塘水体中有较高的检出率。粪样中的抗生素可导致土壤和水体的抗生素污染,TCs、QNs 和 NCZ 可能对生态环境和人类健康安全的威胁更大。

参考文献:

[1] 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,2008,27(3):371-374.
JIANG Lei, CHEN Shu-yi, YANG Rong, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Yangtze delta, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3):371-374.

[2] Blackwell P A, Lützhøft H C H, Ma H P. Ultrasonic extraction of veterinary antibiotics from soils and pig slurry with SPE clean-up and LC-UV and fluorescence detection[J]. *Talanta*, 2004, 64:1058-1064.

[3] Haller M Y, Muller S R, McArdeall C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by

表 6 养殖场畜禽废物、土壤和鱼塘水中抗生素的含量

Table 6 The concentrations of antibiotics in manure, soil and water

		Manure/ μg·kg ⁻¹	Soil/ μg·kg ⁻¹	Water/ ng·L ⁻¹			Manure/ μg·kg ⁻¹	Soil/ μg·kg ⁻¹	Water/ ng·L ⁻¹			Manure/ μg·kg ⁻¹	Soil/ μg·kg ⁻¹	Water/ ng·L ⁻¹
NOR	1	130	9.9	0.02	ENR	1	530	20.6	0.0	CIP	1	480	18.3	0.01
	2	140	ND	0.02		2	20	ND	0.42		2	40	ND	0.79
	3	70	ND	0.06		3	1 340	7.6	0.02		3	230	8.7	0.04
	4	30	ND	0.04		4	80	6.6	0.05		4	60	6.9	0.15
	5	20	ND	0.22		5	940	0.2	0.0		5	20	5.0	0.48
	6	30	ND	0.06		6	200	ND	0.01		6	120	ND	0.05
	7	10	ND	0.09		7	10	ND	0.22		7	60	ND	0.10
SM1	1	1 930	ND	ND	SM2	1	3 100	0.03	0.01	SMZ	1	28 620	ND	ND
	2	4 070	ND	ND		2	2 390	ND	ND		2	51 770	ND	ND
	3	362	ND	0.09		3	340.8	ND	0.37		3	1 660	ND	0.04
	4	30	ND	1.24		4	180	1.36	0.15		4	730	ND	ND
	5	230	ND	0.16		5	210	ND	0.15		5	1 440	ND	ND
	6	280	ND	ND		6	1 090	ND	ND		6	1 060	ND	ND
	7	298	ND	ND		7	1 030	ND	ND		7	1 690	ND	ND
SMT	1	ND	ND	ND	TC	1	227 460	ND	ND	OTC	1	1 310	ND	ND
	2	ND	ND	ND		2	245 300	ND	0.0		2	1 130	ND	ND
	3	ND	ND	ND		3	35 100	0.01	ND		3	990	0.22	ND
	4	700	ND	ND		4	7 850	4.45	0.01		4	3 800	0.25	ND
	5	700	ND	ND		5	42 150	ND	ND		5	1 730	ND	ND
	6	ND	ND	ND		6	12 660	ND	ND		6	4 320	ND	ND
	7	590	ND	ND		7	85 810	ND	ND		7	440	ND	ND

- liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952:111-120.
- [4] Elena M C, Carmen G B, Scharf S, et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2):1-10.
- [5] HUA Xian-Gang, YIA Luo, ZHOU Qi-Xing, et al. Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(9):1162-1166.
- [6] Zhao Ling, Dong Yuan Hua, Wang Hui. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408:1069-1075.
- [7] 张树清, 张夫道. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. *植物营养与肥料学报*. 2005, 11(6):822-829.
- ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizing Science*, 2005, 11(6):822-829.
- [8] 张树清. 规模化养殖畜禽粪有害成分测定及其无害化处理效果[D]. 北京:中国农业科学院, 2004:25-86.
- ZHANG Shu-qing. Analysis of harmful components and harmless processing of livestock and poultry manures from feedlots[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Postdoctoral Dissertation, 2004:25-86.
- [9] 刘新程, 董元华, 王 辉. 江苏省集约化养殖畜禽排泄物中四环素类抗生素残留调查[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3):1177-1182.
- LIU Xin-cheng, DONG Yuan-hua, WANG Hui. Residues of tetracyclines in animal manure from intensive farm in Jiangsu Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3):1177-1182.
- [10] 吴银宝. 恩诺沙星在鸡粪中的残留及其生态毒理学研究[D]. 广州:华南农业大学, 2003:23-75.
- WU Yin-bao. Study on the residue of enrofloxacin in chicken feces and its ecotoxicology[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2003:23-75.
- [11] 陈 昇, 董元华, 王 辉, 等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1):385-389.
- CHEN Hao, DONG Yuan-hua, WANG Hui, et al. Residual characteristics of sulfanilamide in animal feces in Jiangsu Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1):385-389.
- [12] 李 维, 王 冉, 魏瑞成, 等. HPLC-VWD 法测定猪粪中喹乙醇的残留[J]. *江苏农业学报*, 2009, 25(2):411-415.
- LI Wei, WANG Ran, WEI Rui-cheng, et al. Development of analytical method for olaquinox residues determination in pig manure by HPLC-VWD[J]. *Jiangsu J of Agr Sci*, 2009, 25(2):411-415.
- [13] 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.
- [14] Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2003, 52:5-7.
- [15] Campagnolo ER, Johnson KR, Karpati A, et al. Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations[J]. *Sci Total Environ*, 2002, 299:89-95.
- [16] Roman H, Thomas T, Klaus H, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 225:109-118.
- [17] 张瑞京. 广州及珠海污水处理厂典型抗生素污染特征研究 [D]. 广州:暨南大学, 2007:12-35.
- ZHANG Rui-jing. Features of typical antibiotics in wastewater treatment plants in Guangzhou and Zhuhai[D]. Guangzhou: Jinan University, 2007:12-35.
- [18] 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.
- [19] 徐维海, 张 干, 邹世春. 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.
- XU Wei-hai, ZHANG Gan, ZOU Shi-chun, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12):2458-2462.
- [20] 孙广大, 苏仲毅, 陈 猛, 等. 固相萃取-超高压液相色谱/串联质谱同时分析环境水样中四环素类和喹诺酮类抗生素[J]. *色谱*, 2009, 27(1):54-58.
- SUN Guang-da, SU Zhong-yi, CHEN Meng, et al. Simultaneous determination of tetracycline and quinolone antibiotics in environmental water samples using solid phase extraction-ultrapressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2009, 27(1):54-58.
- [21] 谭建华, 唐才明, 余以义, 等. 高效液相色谱法同时分析城市河水中的多种抗生素[J]. *色谱*, 2007, 25(4):546-549.
- TAN Jian-hua, TANG Cai-ming, YU Yi-yi, et al. Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics in urban river water by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2007, 25(4):546-549.
- [22] Nieto A, Borrull F, Marc'e R M, et al. Selective extraction of sulfonamides, macrolides and other pharmaceuticals from sewage sludge by pressurized liquid extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1174:125-131.
- [23] Montiu J R, Compano J F R, Granados M, et al. Analysis of trace levels of sulfonamides in surface water and soil samples by liquid chromatography-fluorescence[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1172:186-193.
- [24] Jacobsen A M, Bent H S, Ingerslev F, et al. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurized liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038:157-170.
- [25] Michael P S, Bester K. Persistence of antibiotics such as macrolides, tiamulin and salinomycin in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143:565-571.
- [26] 李彦文, 莫测辉, 赵 娜, 等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素

- 污染特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6):1762-1766.
- LI Yan-wen, MO Ce-hui, ZHAO Na, et al. Investigation of sulfonamides and tetracyclines antibiotics in soils from various vegetable fields[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6):1762-1766.
- [27] 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、四环素和磺胺类抗生素 [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.
- [28] 唐才明, 黄秋鑫, 余以义. 污泥和沉积物中微量大环内酯类、磺胺类抗生素、甲氧苄胺嘧啶和氯霉素的测定[J]. 分析化学, 2009, 37(8):1119-1124.
- TANG Cai-ming, HUANG Qiu-xin, YU Yi-yi. Multiresidue determination of sulfonamides, macrolides, trimethprim, and chloramphenicol in sewage sludge and sediment using ultrasonic extraction coupled with solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(8):1119-1124.
- [29] Thomas H. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 266:175-189.
- [30] Di'az-Cruz M S, Alda M J L, Barcelo D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(6):340-350.
- [31] Blackwell P A, Kay P, Boxall A B A. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil[J]. *Chemosphere*, 2007, 67:292-299.
- [32] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land[J]. *Chemosphere*, 2005, 59:951-959.
- [33] Liguoro M D, Cibi V, Capolongo F, et al. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: Evaluation of transfer to manure and soil[J]. *Chemosphere*, 2003, 52:203-212.