

技术总结

## 供水管网中抗生素污染研究

张 练<sup>1,2</sup>, 吴 维<sup>3</sup>, 李 楠<sup>1</sup>, 肖敏如<sup>1</sup>, 赵新华<sup>1</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市市政工程设计研究院, 天津 300392; 3. 天津水务集团有限公司, 天津 300202)

**摘 要:** 利用固相萃取/高效液相色谱-质谱分析了天津市某供水管网中5类16种抗生素的时空分布特征, 并对抗生素污染的健康风险进行了评估。结果表明, 监测期内供水管网中不同时间的抗生素污染状况存在差异, 7月份抗生素的检出数量最多、浓度最高, 该月管网起点处抗生素的总浓度达到26.6 ng/L。随着管网的延伸, 抗生素的浓度存在“先减后增”的趋势, 管网起点和管网末端是抗生素污染较为集中的部位。健康风险评估表明, 目前供水管网中抗生素污染物浓度水平极低, 不太可能会对人体产生急性毒性。

**关键词:** 抗生素污染; 供水管网; 饮用水安全; 时空变化; 健康风险评价

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0039-05

## Occurrence of Antibiotics in Drinking Water Distribution Networks

ZHANG Lian<sup>1,2</sup>, WU Wei<sup>3</sup>, LI Nan<sup>1</sup>, XIAO Min-ru<sup>1</sup>, ZHAO Xin-hua<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. Tianjin Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300392, China; 3. Tianjin Water Group Co. Ltd., Tianjin 300202, China)

**Abstract:** The temporal and spatial characteristics of 16 antibiotics belonging to 5 categories in drinking water distribution networks were analyzed using solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. It was shown that the detection of antibiotics varied between months in summer. The detection frequency and the concentration of antibiotics were the highest in July, and the total concentration of antibiotics at the starting point of the network was as high as 26.6 ng/L. The concentration of antibiotics descended at first and then increased in the drinking water network; therefore, the beginning and the end of the drinking water distribution system ought to be monitored intensely for the antibiotic pollutions. It was evident that antibiotics had polluted the drinking water in the studied network; however, the concentrations were too low to cause any acute toxicity to human.

**Key words:** antibiotic pollution; drinking water distribution network; drinking water safety; temporal and spatial variation; human health risk assessment

抗生素的使用在给人类带来健康和经济效益的同时, 对其过度使用以及在环境中残留造成的病菌

耐药性问题也愈发突出。抗生素被人体或动物摄入后不能被完全吸收,绝大部分以母体化合物形式排泄,经由污水厂出水、地表径流等途径进入水体环境。传统水处理工艺不能有效去除抗生素等药物类污染物<sup>[1]</sup>,因此以地表水为水源水的自来水存在抗生素污染风险。抗生素残留最令人担忧的后果是刺激病原菌产生抗药性,使越来越多的感染不能被目前已有的抗生素治疗。而相较于其他水体介质,自来水中微量抗生素对人体的危害具有长时性、复合性和慢性等特点,其影响难以预测<sup>[2]</sup>。因此,饮用水中抗生素的污染状况尤其值得关注。

天津是典型的北方城市,地处九河下梢,水域宽广。近年来,科研人员报道了天津市土壤和地表水体中抗生素的检出情况<sup>[3,4]</sup>,但是关于天津市饮用水系统中抗生素污染状况的研究较少。因此,笔者对天津市某自来水管网中抗生素的污染状况进行了检测与分析。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 采样

分别于2011年6月、7月和8月在天津市某供水管网的管径、不同位置处进行取样。该管网供水厂采用混凝、沉淀、过滤、消毒的传统饮用水处理工艺,其服务面积约为100 km<sup>2</sup>,水厂通过5条干管向供水管网供水。自其中一条干管起,至下游末梢管线共布设5个采样点,相邻采样点间隔大致相等。采用随机取样方法,在采样点出水5 min之后开始取样,每个点采集两份相同体积(1 L)水样,进行对比分析。为减少目标检测物的分解,所采集的样品均保存于棕色瓶中,并于0~10℃条件下保存。采样后24 h内对水样进行预处理和检测。

### 1.2 样品处理及分析

依据文献[5]建立的方法对采集水样进行分析。取1 L水样经0.45 μm滤膜过滤后,加入0.5 g/L的Na<sub>2</sub>EDTA,用浓盐酸将水样pH值调节至2~3。依次用9 mL甲醇、5 mL超纯水、5 mL的0.1%甲酸/水溶液活化Oasis HLB小柱。以5 mL/min的流速进行固相萃取,完后用5 mL超纯水对萃取柱进行淋洗。在空气中将萃取柱抽干30 min,再用12 mL甲醇洗脱。用氮吹仪将萃取液吹干,最后用10%甲醇/水溶液复溶,转移至进样瓶中,于-10℃下保存待测。

利用超高效液相色谱对样品进行梯度洗脱分

离,ESI<sup>+</sup>模式下流动相A为0.1%的甲酸/水溶液,流动相B为乙腈;ESI<sup>-</sup>模式下流动相A为纯水,流动相B为乙腈。使用三重四极质谱仪进行电喷雾串联质谱(ESI-MS/MS)检测。

配制1.5~500 ng/L的5个标准溶液建立检测标准曲线,计算结果显示标准曲线的线性回归系数 $R^2 \geq 0.99$ ,说明该方法在有效浓度范围内具有良好的线性,最低检测限为0.1~1.0 ng/L。

## 2 结果与讨论

检测的抗生素包括四环素类(四环素、土霉素、金霉素、强力霉素)、喹诺酮类(恶喹酸、萘啶酸、氟甲喹)、氯霉素类(甲砒霉素、氟甲砒霉素、氯霉素)、大环内酯类(螺旋霉素、红霉素、罗红霉素、吉他霉素、交沙霉素)、林可胺类(林可霉素)。

### 2.1 管网起点抗生素检出情况

为分析监测期内管网中抗生素的时间变化规律,选取布设于水厂出口的采样点作为研究对象。该处的管网水流量大,抗生素随水流的迁移速度快,可以推断抗生素从水厂迁移至该点时衰减量很小,且在该点的富集效应不明显,因此该点的抗生素检测情况基本能代表管网起点或水厂出厂水中抗生素的污染状况。6月、7月和8月在该点的抗生素检出情况如图1所示。

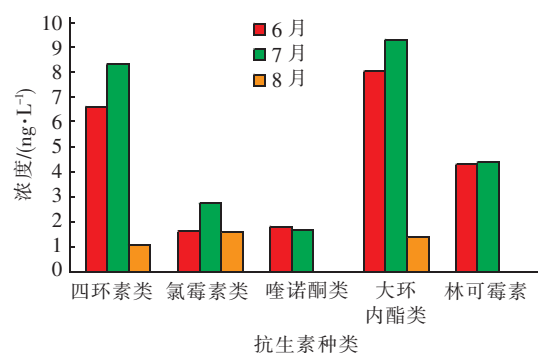


图1 不同月份抗生素总浓度的变化情况

Fig. 1 Change of different kinds of antibiotics concentration in different months

由图1可知,四环素类抗生素在所有月份中均有检出,其中7月份的总浓度最高,达到8.32 ng/L,8月检出最低,为1.11 ng/L。分析原因,四环素类抗生素由于具有广谱抗性,廉价易得,在我国使用广泛<sup>[6]</sup>,因此四环素类抗生素的检出浓度较高。四环素类抗生素在管网起点的总浓度最高值与在安徽省自来水中检出的最低值(7.47 ng/L)大致相等<sup>[7]</sup>,

说明饮用水中四环素类抗生素的污染状况存在南北地域差异。氯霉素类抗生素的浓度范围为 1.6 ~ 2.76 ng/L,氯霉素具有较强的毒副作用,我国已经明确规定禁止在动物食源中使用氯霉素,管网起点处检测到了氯霉素类抗生素的存在,表明实际动物饲养中可能存在违规使用氯霉素的情况。喹诺酮类抗生素仅在 6 月份(1.86 ng/L)和 7 月份(1.71 ng/L)有检出,其浓度也普遍低于其他种类抗生素。喹诺酮类抗生素在水体环境中也存在显著的颗粒吸附效应<sup>[8]</sup>,这可能是造成其检出浓度较低的原因。大环内酯类抗生素检出种类最多(5 种),与其他几类抗生素相比其总浓度也更高,最高达 9.38 ng/L。微量的大环内酯类抗生素可能引起过敏反应并导致携带耐药因子的菌株扩散,该类抗生素的污染问题值得关注。林可霉素在 6 月、7 月检出浓度相当(约为 4.4 ng/L),8 月份无检出。另外,测试结果表明林可霉素在所有单种抗生素中浓度最高。东江某市采用传统水处理工艺的饮用水系统中也检测出了较高浓度的林可霉素,可是在经过砂滤处理以后的出厂水中几乎无检出<sup>[9]</sup>,监测管网的供水厂也采用砂滤工艺,但是林可霉素的检出浓度仍然很高,这可能与砂滤操作的条件有关。

总的来说,监测供水管网水中抗生素污染状况在监测期内不同月份间存在差异,总体趋势表现为 6 月、7 月的浓度普遍高于 8 月。传统的混凝、沉淀、过滤、消毒水处理工艺对抗生素的去除效果不佳,因此原水中抗生素污染的月份间差异是导致管网起点处抗生素浓度月份间差异的主要原因。四环素类<sup>[10]</sup>、喹诺酮类、大环内酯类抗生素的光解作用明显<sup>[11]</sup>,不同月份光照强度的不同可能造成原水中对光照较为敏感的抗生素的浓度不同。此外,8 月份管网中所有抗生素的浓度都很低,分析原因,可能是雨水的稀释作用<sup>[12]</sup>。图 1 还表明,7 月份的抗生素污染情况最为严重,因此应在该月加强对水厂出水抗生素污染物的监测。此外,检测到的抗生素多为畜牧业(四环素类、大环内酯类)以及水产养殖业(喹诺酮类)中使用的抗生素,说明该管网水源水可能受到了上游畜牧业、水产养殖业的影响。

## 2.2 抗生素在供水管网中的迁移规律

7 月份管网不同位置抗生素的检出浓度如图 2 所示。其中 S1 点位于出厂 DN1 800 供水干管附近,该点代表了管网起点的水质状况。自 S1 点向供水

下游方向延伸 5 km,途经 DN1 000、DN600 管段至干管边缘处,然后在此段距离内均布 S2、S3、S4 取样点,用于分析长距离输水过程中抗生素浓度的变化情况。过 S4 点后继续向下游直至管网末梢设置 S5 点,用于了解抗生素在管网末梢的污染状况。

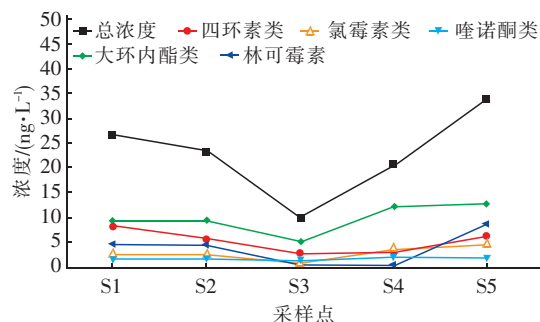


图 2 管网不同位置各类抗生素总浓度分布情况

Fig. 2 Variation of different kinds of antibiotics concentration at different sampling points

在管网起点(S1 点)4 种四环素均有检出。在自来水输送过程中,四环素类抗生素存在明显的衰减,检出种类不断减少,但在管网末梢 4 种四环素类抗生素又重新都有检出。由图 2 可知,氯霉素类和大环内酯类抗生素在管网中浓度的空间变化规律与四环素类相似:在起点的检出频率和检出浓度均较高,在输送过程中都发生了衰减。与四环素类不同的是:它们从 S4 点开始就有较为明显的检出种类和浓度的增加,且管网末梢的浓度高于管网起点的浓度。由此可推测,氯霉素类和大环内酯类在管网中的累积效应强于四环素类。喹诺酮类抗生素在管网中的空间分布不规则,检出浓度较低,但检出频率较高,其中氟甲喹检出频率最高,浓度范围为 0.77 ~ 0.82 ng/L,这可能是因为氟甲喹不易降解导致的;萘啶酸的检出频率和浓度都较低,浓度范围为 0.19 ~ 0.40 ng/L;恶喹酸在起点的浓度较低(0.55 ng/L),而在 S2 点的浓度最高(1.21 ng/L)。林可霉素在起点和 S2 点的浓度相当(约为 4.40 ng/L),在其后两点均无检出,在管网末梢其浓度达到 8.62 ng/L,约为 S1 和 S2 点的 2 倍。

供水管网是一个有压封闭环境,抗生素污染物几乎完全源自水厂,同时供水管网也是一个避光环境,抗生素在供水管网中的光解反应程度很低,因此分析认为造成抗生素污染物在管网中浓度分布差异的原因有:①自身的分解效应,微量抗生素的半衰期很短,因此自身降解可能是造成抗生素浓度降低的



主要原因;②吸附效应,一些抗生素具有较强的吸附能力,例如,四环素类对固体颗粒吸附能力很强,在水体中可视为不可迁移抗生素,大环内酯类和喹诺酮类抗生素也具有较大的吸附能力,因此吸附效应可能是导致这部分抗生素浓度变化的原因;③管网中的水力条件(流量、流速等),管网中流量、流速较大的部位抗生素的累积效应较小,相反,流量小、水流介质交换率低的部位累积效应高,管网末梢抗生素检测浓度高则证明了这一点。

此外,由于目前的饮用水普遍采用氯消毒,为保证持续的消毒效果,水中含有一定浓度的余氯,因此余氯可能也是影响管网中抗生素浓度分布情况的重要因素。有研究对比了饮用水中 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 的四环素、强力霉素、土霉素和林可霉素等在有余氯( $1.2\text{ mg/L}$ )和无余氯存在下的衰减情况<sup>[13]</sup>,结果表明在有余氯存在的情况下,前3者在1 d之内就反应完全,林可霉素在10 d之内才能反应完全;而在无余氯存在的饮用水中这几种抗生素在1 d以及10 d之后的回收率均在90%以上,表明抗生素类的衰减反应受余氯的影响很大。随着管网的延伸,管网中余氯不断衰减,抗生素与余氯的反应程度逐渐降低。

另外,由图2还可知,在管网起点和管网末梢抗生素的检出率和检出浓度均较高(分别达到26.6和33.7 ng/L)。管网起点离水源最近,余氯浓度高,但抗生素自身水解以及与余氯作用的时间最短,因此该点抗生素浓度高;管网末梢的水量小,水体介质的流通交换速率慢,抗生素在该处的累积效应最强,同时该处的余氯浓度最低,余氯与抗生素的反应程度最低,所以检出浓度高,且该处的抗生素总浓度甚至超过了管网起点。由此可知,管网起点和末梢应作为抗生素污染监测的重点部位,管网抗生素总体污染状况呈现出“先减弱后增加”的趋势。

### 2.3 抗生素污染现状评价

水体环境中抗生素残留会对鱼类、藻类等水生动植物的繁殖、生长等行为产生不良影响<sup>[14]</sup>。欧洲药物评审中心(EMA)和美国食品和药品管理局(FDA)都出台了药物类的环境风险评价方法,其基本原理都是通过估算或检测到的环境中药物残留浓度(PEC)和通过毒理学试验获得的预期不会对生物体产生影响的浓度(PNEC)进行对比,得到该类药物的风险商值(RQs),通过该值评估药物的环境影响风险大小。Li等<sup>[15]</sup>对潘家口水库中抗生素污

染的环境风险评估结果显示,纳克级的四环素类、氯霉素类、喹诺酮类以及大环内酯类抗生素的环境影响风险商值均远小于0.1,表明管网水中检测到的这些抗生素对水生生物,如藻类、水蚤、鱼类可能造成的影响微乎其微。

人类的生命周期很长,通过长时间使用含痕量抗生素的饮用水对人类健康可能造成的影响难以预测,但已有研究表明饮用水中痕量药物的存在对人体造成急性毒性的可能性极低<sup>[2]</sup>。有学者认为“鱼类血液模型”是一个可用于预测药物类残留对人类健康影响的有效方法<sup>[16]</sup>,该模型认为药物与非靶向目标的反应以及与靶向目标间的反应相同,而鱼类与人类拥有相同药物作用目标的频率最高,因此通过研究药物与鱼类血液作用的最低浓度即可预测药物与人体作用的浓度。有研究计算了500种药物对鱼类产生药理学影响的极限环境浓度(CEC)<sup>[17]</sup>,结果显示抗生素产生药理学影响的极限浓度大都高于 $1\times 10^5\text{ ng/L}$ 水平(罗红霉素为324 384 ng/L,强力霉素为 $8.0\times 10^7\text{ ng/L}$ ,四环素为 $6.7\times 10^7\text{ ng/L}$ ,土霉素为 $9.9\times 10^9\text{ ng/L}$ ,氯霉素为 $8.1\times 10^6\text{ ng/L}$ )。本供水管网中检测到的抗生素的最高浓度也不超过10 ng/L,因此该供水管网水中存在的抗生素几乎不会对人体健康构成急性毒性。

### 3 结论

① 监测期内,天津市某供水管网中抗生素的污染状况存在时间差异,管网中抗生素的浓度水平在7月份最高,8月份最低,因此对抗生素污染的监测应重点放在7月份。

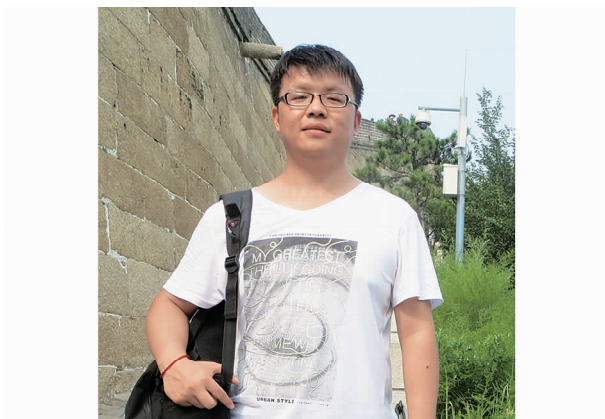
② 供水管网中抗生素的浓度变化存在先减弱后增加的总体趋势,管网起点和末梢是抗生素污染较为严重的部位。抗生素自身的水解、吸附效应以及余氯与抗生素的相互作用、管网中水力条件的变化等都可能是造成管网不同位置抗生素浓度差异的原因。由于氯消毒是目前广泛采用的饮用水消毒方式,所以关于余氯与抗生素的反应情况、反应产物以及产物可能对人体造成的影响等都有待进一步研究。

③ 从天津市某供水管网中检出的单种抗生素的浓度范围为0~8.62 ng/L,该浓度水平的抗生素不会对人体产生急性毒性。尽管单种抗生素可能对人体造成的影响极低,但是关于多种抗生素共同作用是否可能产生复合作用还不得而知,这些抗生素

在人体内的累积毒性,对幼儿、老人、孕妇等体弱人群的潜在影响也难以预测,因此应该重视对饮用水管网中抗生素污染的监测。传统饮用水处理技术对抗生素类污染物的去除效率不高,对能有效去除抗生素等新型污染物的水处理技术的研究十分紧迫。

#### 参考文献:

- [1] Liu J L, Wong M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China[J]. *Environ Int*, 2013, 59(5): 208 – 224.
- [2] Jones O A, Lester J N, Voulvoulis N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? [J]. *Trends Biotechnol*, 2005, 23(4): 163 – 167.
- [3] 胡伟. 天津城市水、土环境中典型药物与个人护理品 (PPCPs) 分布及其复合雌激素效应研究[D]. 天津: 南开大学, 2011.
- [4] Luo Y, Xu L, Rysz M, *et al.* Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(5): 1827 – 1833.
- [5] 吴维, 赵新华, 刘旭. 液相色谱串联质谱法测定饮用水体中抗生素残留[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(14): 91 – 95.
- [6] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(1): 15 – 20.
- [7] 王莹. 安徽部分饮用水源及污水中 9 种抗生素的污染分布特征[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012.
- [8] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, *et al.* Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Journal of Contemporary Water Research and Education*, 2011, 120(1): 30 – 40.
- [9] Qiao T, Yu Z, Zhang X, *et al.* Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in drinking water in southern China[J]. *J Environ Monit*, 2011, 13(11): 3097 – 3103.
- [10] 胡学香, 陈勇, 聂玉伦, 等. 水中四环素类化合物在不同光源下的光降解[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2465 – 2469.
- [11] 葛林科, 张思玉, 谢晴, 等. 抗生素在水环境中的光化学行为[J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(2): 124 – 135.
- [12] Jiang L, Hu X, Yin D, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 822 – 828.
- [13] Gibs J, Stackelberg P E, Furlong E T, *et al.* Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time[J]. *Sci Total Environ*, 2007, 373(1): 240 – 249.
- [14] Gagné F, Blaise C, André C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2006, 64(3): 329 – 336.
- [15] Li N, Zhang X, Wu W, *et al.* Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China[J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 327 – 335.
- [16] Rand-Weaver M, Margiotta-Casaluci L, Patel A, *et al.* The read-across hypothesis and environmental risk assessment of pharmaceuticals[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(20): 11384 – 11395.
- [17] Fick J, Lindberg R H, Tysklind M, *et al.* Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, 58(3): 516 – 523.



作者简介:张练(1988 – ), 男, 重庆人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为给水排水处理技术。

E-mail: zhangliana@tju.edu.cn

收稿日期: 2016 – 11 – 16