环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.5
第41卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第5期
2020年5月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第5期 2020年5月
Vol.41, No.5 May, 2020

太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评价

廉杰[1], 李祎飞[1], 王晓暄[1], 叶彬[1], 邹华[1,2,3*], 史红星[3]
(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009; 3. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

摘要: 非甾体类消炎药(non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs)是太湖水体中检出频率较高的一类药物残留物,但目前尚无研究从整个时空角度报道多种典型 NSAIDs 混合物在太湖的赋存情况. 为此,采用高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS)技术检测了全太湖 19 个断面 5 种典型 NSAIDs(双氯芬酸、布洛芬、吲哚美辛、萘普生和酮洛芬)的赋存浓度,分析了 NSAIDs 的时空分布规律及其与环境因子的相关性,并应用混合风险熵值(mixture risk quotient, MRQ)模型初步评估了 NSAIDs 混合物的生态风险. 结果表明,相比于太湖中部,太湖北部、西部和东部水体的 NSAIDs 混合物赋存浓度较高,酮洛芬是 NSAIDs 混合物污染的主要贡献者;太湖水体中 NSAIDs 混合物在夏季(15.9 ~ 134.3 ng·L^{-1})和秋季(16.4 ~ 144.6 ng·L^{-1})的赋存浓度较高,而在春季(25.3 ~ 72.5 ng·L^{-1})和冬季(14.6 ~ 57.4 ng·L^{-1})的赋存浓度较低,其在太湖的分布分别与水体电导率和 pH 的相关性较大;MRQ 模型评估结果发现全年共有 9 个断面处于 NSAIDs 混合物的高生态风险(MRQ > 1),NSAIDs 混合物的中高级别生态风险(MRQ > 0.1)持续时间长,横跨春夏秋 3 个季节,其中秋季的生态风险最大. 总体来看,太湖水体中 NSAIDs 混合物带来的污染不容忽视,尤其是秋季需要引起高度重视.

关键词: 太湖; 新型污染物; 非甾体类消炎药(NSAIDs); 时空分布; 生态风险
中图分类号: X524 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)05-2229-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201909233

Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment

LIAN Jie[1], LI Yi-fei[1], WANG Xiao-xuan[1], YE Bin[1], ZOU Hua[1,2,3*], SHI Hong-xing[3]
(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China; 3. State Key Laboratory of Nuclear Biological and Chemical Protection for Civilian, Beijing 102205, China)

Abstract: Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are a class of drug residues with a high frequency of detection in Taihu Lake. However, little information is available about the occurrence of typical NSAID mixtures in Taihu Lake as a whole across the four seasons. Therefore, for each season, the concentrations of five typical NSAIDs including diclofenac, ibuprofen, indomethacin, naproxen, and ketoprofen were monitored in the water of Taihu Lake by the method of high-performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS/MS) at 19 transects covering the entire lake. The temporal and spatial occurrence of NSAID mixtures in the water of Taihu Lake and their correlation with environmental factors were analyzed, and the mixture risk quotient (MRQ) model was also used to assess the ecological risk of the NSAID mixtures. The research results are as follows: ① The concentrations of NSAIDs in the northern, western, and eastern waters of Taihu Lake are at a higher level compared to those in the central waters. Ketoprofen is the main contributor to the contamination of NSAID mixtures in all regions of Taihu Lake. ② The concentrations of NSAIDs in Taihu Lake are higher in summer (15.9-134.3 ng·L^{-1}) and autumn (16.4-144.6 ng·L^{-1}) but lower in spring (25.3-72.5 ng·L^{-1}) and winter (14.6-57.4 ng·L^{-1}), being significantly correlated with water conductivity and pH, respectively. ③ The MRQ model evaluation reveals that there are nine sections in Taihu Lake showing a high ecological risk (MRQ > 1) from NSAID mixtures throughout the year. The ecological risk of the NSAID mixtures at a medium or high level (MRQ > 0.1) lasts for a long time spanning the spring, summer, and autumn seasons, of which the risk is greatest in autumn. Overall, the pollution caused by the NSAID mixtures in the water of Taihu Lake should not be ignored, and especially great attention should be paid to the pollution in autumn.

Key words: Taihu Lake; emerging pollutant; non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs); temporal and spatial occurrence; risk assessment

近年来,随着药物的生产和使用量逐年增多,越来越多的药物在地表水环境中被广泛检出,成为重要的新型污染物之一[1]. 其残留浓度虽然只有 ng·L^{-1} ~ μg·L^{-1},属于微量级别,但因其有源源不断的输入源头,导致其在地表水环境中呈现出"伪持续存在"的状态,从而给非靶向水生生物带来潜在风险[2~4],甚至通过食物链和食物网影响人类健康[5],已经引起了人们的极大关注[6].

收稿日期: 2019-09-25; **修订日期**: 2019-12-02
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07023003); 江苏省自然科学基金项目(BK20180632); 江苏省"双创博士"项目(1126010241180210); 国民核生化灾害防护国家重点实验室基金项目(SKLNBC2018-22)
作者简介: 廉杰(1993 ~),男,硕士研究生,主要研究方向是水环境污染与修复,E-mail: lianjie9304@163.com
* 通信作者,E-mail: zouhua@jiangnan.edu.cn

在我国的水环境药物风险排序中,消炎药仅次于风险最高的抗生素[7],其中 NSAIDs 在地表水环境中被广泛检出,如双氯芬酸、布洛芬、吲哚美辛、萘普生和酮洛芬等[8,9]. 其中双氯芬酸、布洛芬和吲哚美辛的水环境风险都排在前十,双氯芬酸被评估为风险优先级最高的药物[7]. 有关 NSAIDs 水环境风险的研究表明:双氯芬酸在微量级别的浓度下($\mu g \cdot L^{-1}$)会使鱼肾脏发生基因和形态学的改变[4];布洛芬在水体的赋存浓度为 70 $ng \cdot L^{-1}$时,会引起斑马鱼 DNA 的损伤,加快细胞凋亡[10];萘普生为 100 $\mu g \cdot L^{-1}$浓度时,即可伤害斑马鱼的胃和肠道[11];水蚤和藻类在双氯芬酸、萘普生、酮洛芬和布洛芬等药物的联合暴露下,其受到的叠加毒性要明显大于这些药物单独暴露的毒性[12]. 由此可见,对地表水中 NSAIDs 混合物的赋存开展长期研究有其重要性和必要性.

近年来,越来越多的药物包括抗生素、消炎药、激素、抗菌剂、阻断剂、抑制剂、镇痛药和精神类药物等在太湖水体中被检出[8],NSAIDs 属于在太湖水体中检出频率较高的一类药物. 已有研究报道太湖水体中药物污染物引起的水环境风险,如布洛芬、避蚊胺和咖啡因等药物对太湖水生生物具有较高的生态风险[13]. 太湖水体中经常检出的 NSAIDs 包括布洛芬、双氯芬酸、萘普生和吲哚美辛[14~17],已有的研究主要侧重某一个季节或者是针对太湖局部区域的一两种 NSAIDs 进行监测,尚无研究从整个时空角度关注多种典型 NSAIDs 在四季和全太湖的赋存情况. 目前,水环境中化学混合物的风险已经引起广泛关注,Kortenkamp 等[18]指出水环境中即使每种化合物的浓度低于环境风险阈值,其混合物也可能存在较大的环境风险. 因而,在时空上全面监测太湖水体中多种典型 NSAIDs 混合物的赋存有重要的意义.

本研究在太湖选取 19 个取样断面,覆盖整个太湖水域,在四季对 5 种典型非甾体类消炎药即布洛芬、酮洛芬、萘普生、双氯芬酸和吲哚美辛的赋存浓度进行监测. 本研究目的为:从整体上了解全年 NSAIDs 的时空分布规律,明确太湖水体中 NSAIDs 的赋存特点,分析 NSAIDs 与环境因子的相关性,初步评估 NSAIDs 混合物的生态风险,以期为后续研究 NSAIDs 混合物对水生生物的长期危害提供理论依据,也可以为探索太湖水体中 NSAIDs 的处理工艺提供背景数据,还可以为今后地表水环境质量标准的修订提供参考和依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集及现场监测

样品采集工作于 2018 年 9 月(秋季)、2018 年 12 月(冬季)、2019 年 3 月(春季)和 2019 年 6 月(夏季)开展,取样断面信息如图 1 及表 1 所示. 每个断面采集 1 L 水样,加入 5 mL 的甲醛(国药,分析纯)以抑制微生物. 所有样品冷藏运回实验室并立即进行预处理. 水样处理完后,在一周之内分析完毕. 各断面的环境因子(电导率、叶绿素a、水温、溶解氧、透明度和 pH)通过多参数水质检测仪(YSI, 6600 V2)现场监测.

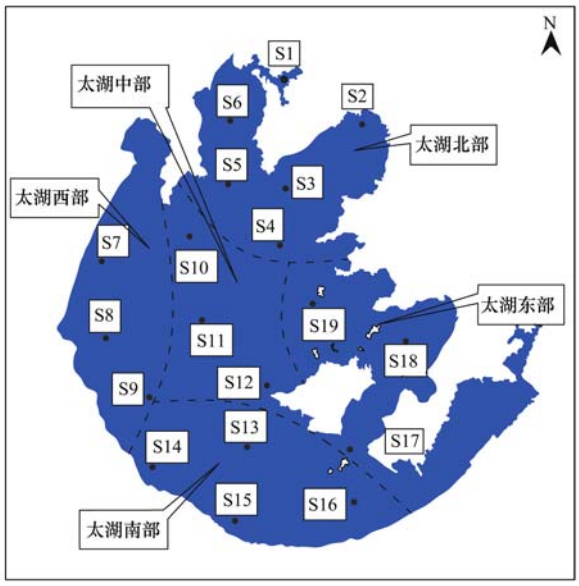


图 1 太湖断面示意

Fig. 1 Sampling transects of Taihu Lake

表 1 太湖断面信息

Table 1 Sampling transects information of Taihu Lake

断面分区	断面	经度(E)/(°)	纬度(N)/(°)
太湖北部	S1	120.245276	31.515 559
	S2	120.375 685	31.447 778
	S3	120.246 161	31.378 889
	S4	120.229 464	31.310 278
	S5	120.162 222	31.396 619
	S6	120.172 767	31.468 611
太湖西部	S7	119.963 889	31.311 111
	S8	119.958 363	31.216 667
	S9	120.011 944	31.136 389
太湖中部	S10	120.096 944	31.333 333
	S11	120.103 333	31.225 833
	S12	120.189 722	31.134 722
太湖南部	S13	120.150 575	31.066 364
	S14	120.025696	31.062 778
	S15	120.134 667	30.993 056
	S16	120.299 668	31.001 652
太湖东部	S17	120.267 552	31.013 611
	S18	120.498 965	31.171 667
	S19	120.269 722	31.232 778

1.2 样品预处理

样品的预处理方法和检测方法在文献[19]的

基础上略有改动. 水样先后用 2 μm 和 0.45 μm 的混合纤维膜(津腾 MEC)过滤,而后用 1 mol·L^{-1}稀盐酸调 pH 值至 4. 取 1L 水样用 Waters Oasis HLB (200 mg, 6 mL)进行净化富集,步骤如下:依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水(盐酸调 pH 为 4)对 HLB 小柱进行活化后进水样;控制水样的流速为 3 mL·min^{-1};进样结束后,用 10 mL 的超纯水对 HLB 小柱进行淋洗;然后再负压抽干 60 min;再用 4 mL甲醇进行洗脱 3 次,收集洗脱液并缓和氮吹至干,最后用甲醇准确定容至 500 μL 待测.

1.3　HPLC-MS/MS 分析

NSAIDs 的检测采用超高效液相色谱-3 重 4 级杆串联质谱仪(Waters Acquity UPLC Xevo TQ, Waters). 色谱条件:采用 Water Acquity BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm),柱温为 40℃;流动相 A 为 5 mmol·L^{-1}醋酸铵,流动相 B 为乙腈;进样量为 5 μL. 具体的洗脱程序如表 2 所示.

表 2　流动相洗脱程序

Table 2　Mobile phase elution procedures

时间/min	流速/mL·min^{-1}	A[1)]/%	B[2)]/%	曲线
0	0.4	90.0	10.0	0.6
0.25	0.4	90.0	10.0	0.6
3.00	0.4	10.0	90.0	0.6
4.00	0.4	10.0	90.0	0.6
4.01	0.4	90.0	10.0	0.6
5.00	0.4	90.0	10.0	0.6

1)洗脱过程中流动相 A 的体积分数;2)洗脱过程中流动相 B 的体积分数

质谱条件:离子源采用电喷雾离子源(ESI);在正离子和负离子源模式下,毛细管柱电压为 3 kV;离子源温度为 150℃;干燥气温度为 500℃,干燥气流量为 900 L·h^{-1};锥孔反吹气流量为 50 L·h^{-1};碰撞气流量为 0.16 mL·min^{-1};检测模式为 MRM 模式. 5 种 NSAIDs 的质谱条件以及检测限和定量限如表 3 所示.

表 3　5 种 NSAIDs 的质谱条件

Table 3　Mass spectrometry conditions for five NSAIDs

NSAIDs	m/z		停留时间/s	裂解电压/V	碰撞能量/eV	检出限/ng·L^{-1}	定量限/ng·L^{-1}
	母离子	子离子					
双氯芬酸	294.0	250.0	2.13	22.0	15.0	0.07	0.23
		214.0	2.13	22.0	22.0		
布洛芬	205.1	161.0	2.26	16.0	7.0	0.15	0.50
吲哚美辛	357.85	110.87	1.14	30.0	46.0	0.09	0.29
		138.87	1.14	30.0	18.0		
萘普生	229.1	170.0	1.82	22.0	16.0	0.32	1.05
酮洛芬	253.0	197.0	1.84	12.0	15.0	0.27	0.89
		209.0	1.84	12.0	11.0		

1.4　质量保障与控制

采样和实验过程中用到的棕色广口瓶、容量瓶和抽滤装置等先用超声清洗器进行超声清洗 2 次,然后用超纯水冲洗 3 次,最后用烘箱烘干. 5 种非甾体类消炎药采用外标法进行定量,定量曲线的浓度包括 1、5、20、50、100 和 200 μg·L^{-1},标准曲线的线性相关系数 $R^2>0.99$. 各断面 5 种消炎药的加标回收率在 77.0%~121.5%之间.

1.5　生态风险评估模型

本研究针对太湖水体中 NSAIDs 混合物的生态风险进行评价,其方法参照 Thomas 等[20]提出的混合药物的生态风险评价方法,该方法采用 MRQ 模型,用 $MRQ_{MEC/PNEC}$来表示 NSAIDs 的混合风险熵值,其公式如下:

$$MRQ_{MEC/PNEC}=\sum_{i}^{n}\frac{EMC_i}{PNEC_i}=\sum_{i}^{n}\frac{MEC_i}{\min(EC_{50\,algea},EC_{50\,daphnids},EC_{50\,fish})_i\cdot(1/AF_i)}\quad(1)$$

式中, MEC 为太湖水体中 NSAIDs 的实测浓度(ng·L^{-1}),PNEC 为预测无效应浓度(ng·L^{-1}),其通过查阅相关研究获得. EC_{50}为半最大效应浓度,单位为ng·L^{-1},AF 为评价因子. min($EC_{50algea}$, $EC_{50daphnids}$, EC_{50fish})表示的是某种药物半最大效应浓度在藻类、水蚤类和鱼类中的最小值.

MRQ 的评价标准为:当 MRQ<0.1 时,NSAIDs 混合物对水环境的潜在生态风险为低风险;当 0.1≤MRQ<1 时,NSAIDs 混合物对水环境的潜在生态风险为中风险;当 MRQ≥1 时,NSAIDs 混合物对水环境的潜在生态风险为高风险[21].

1.6　统计分析

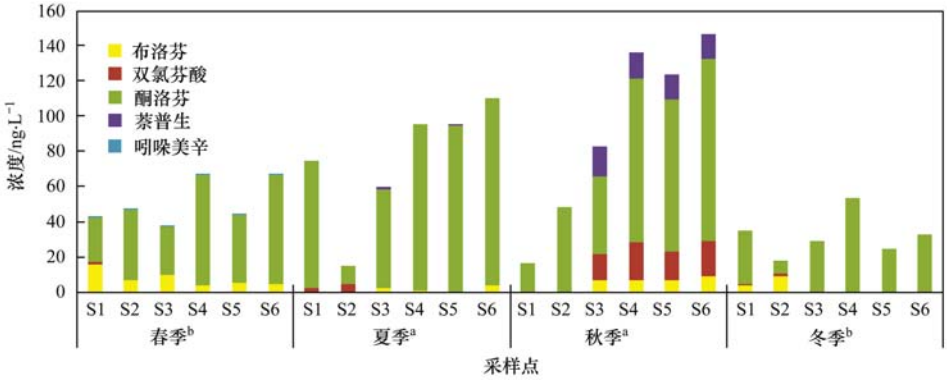
采用 Excel(2016)软件分析 NSAIDs 在太湖水体中的分布规律;采用 IBM SPSS Statistics 25 软件分析各区域之间和各季节之间 NSAIDs 总浓度的差异性(单因素方差分析);采用 Canoco 4.5 软件研究环境因子与太湖水体 NSAIDs 赋存浓度之间的相关性(RDA 分析);采用 Origin(2018)

软件分析太湖水体中 NSAIDs 混合物的生态风险.

2 结果与分析

2.1 NSAIDs 在太湖北部水体中的四季分布规律

太湖北部水体中 5 种 NSAIDs 在春、夏、秋、冬这 4 个季节的总浓度范围分别为 37.7 ~ 66.7、14.9 ~ 110.2、16.4 ~ 146.6 和 18.3 ~ 42.7 ng·L^{-1},在季节上存在显著性差异,夏秋两季的总浓度显著高于春冬两季($P<0.05$)(如图 2). 在夏秋两季,S4 ~ S6 断面处的 NSAIDs 总浓度均较高(夏季 > 95 ng·L^{-1},秋季 > 120 ng·L^{-1}),S1 ~ S3 断面处的总浓度相对较低(10 ~ 80 ng·L^{-1}). 在 4 个季节,酮洛芬在 NSAIDs 混合物中所占的质量分数均较大,达到 70% 以上(少数取样断面除外),在夏季和冬季的质量分数普遍在 90% ~ 100% 范围内,但是在春季和秋季其他 NSAIDs 的质量分数有所提升,其中在秋季最为明显,布洛芬(5% ~ 8%)、双氯芬酸(13% ~ 16%)和萘普生(10% ~ 20%)质量分数有一定比例,对 NSAIDs 总浓度有所贡献.



小写字母表示单因素方差分析的差异,不同字母之间差异性明显

图 2 太湖北部水体 NSAIDs 的四季赋存浓度

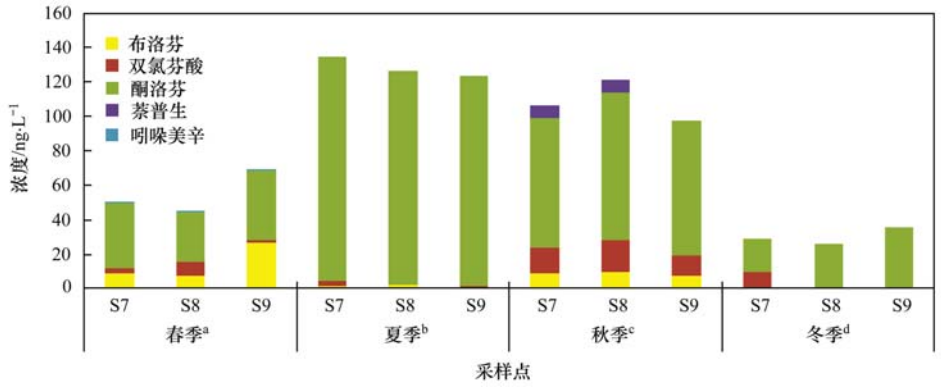
Fig. 2 Concentrations of NSAIDs in northern water of Taihu Lake throughout the year

2.2 NSAIDs 在太湖西部水体中的四季分布规律

太湖西部水体中 5 种 NSAIDs 在春、夏、秋、冬这 4 个季节的总浓度范围分别为 44.9 ~ 68.8、123.1 ~ 134.3、97.1 ~ 121.3 和 30.1 ~ 35.7 ng·L^{-1},各季之间存在显著性差异($P<0.05$),总浓度排序为:夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季(如图 3). 与太湖北部类似,酮洛芬在 4 个季节中的检出浓度均较高,除个别取样断面外,其占据了 NSAIDs 总浓度的 70% 以上,其中夏季和冬季酮洛芬的质量分数普遍高于 97%. 在春季和秋季,布洛芬和双氯芬酸对 NSAIDs 总浓度的贡献也不容忽视,其在春季的质量分数分别为 17% ~ 40% 和 3% ~ 17%,在秋季的质量分数分别为 7% ~ 8% 和 12% ~ 16%. 此外,在秋季,萘普生在 S7 和 S8 断面处也占有一定的质量分数(6.8% 和 6.4%).

2.3 NSAIDs 在太湖中部水体中的四季分布规律

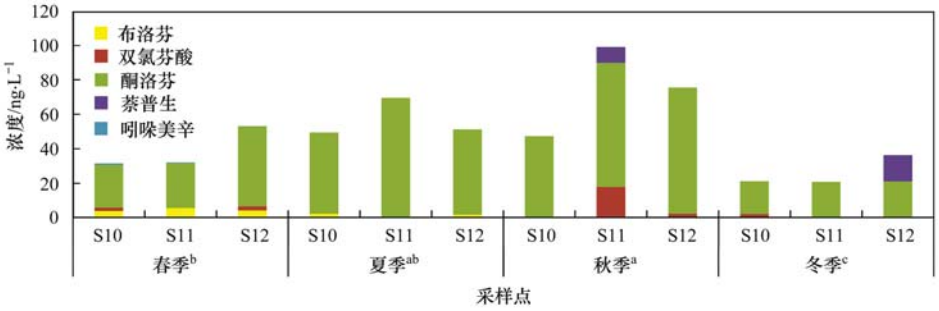
太湖中部水体中 5 种 NSAIDs 在春、夏、秋、冬这 4 个季节的总浓度范围分别为 31.5 ~ 52.9、49.2 ~ 69.4、47.1 ~ 107.5 和 20.8 ~ 35.9 ng·L^{-1},其季节性差异明显($P<0.05$),秋季的总浓度显著高于春、冬两季,但与夏季差异性不明显(如图 4). NSAIDs 总浓度的最高值出现在秋季的 S11 断面处,



小写字母表示单因素方差分析的差异,不同字母之间差异性明显

图 3 太湖西部水体 NSAIDs 的四季赋存浓度

Fig. 3 Concentrations of NSAIDs in western water of Taihu Lake throughout the year



小写字母表示单因素方差分析的差异，不同字母之间差异性明显

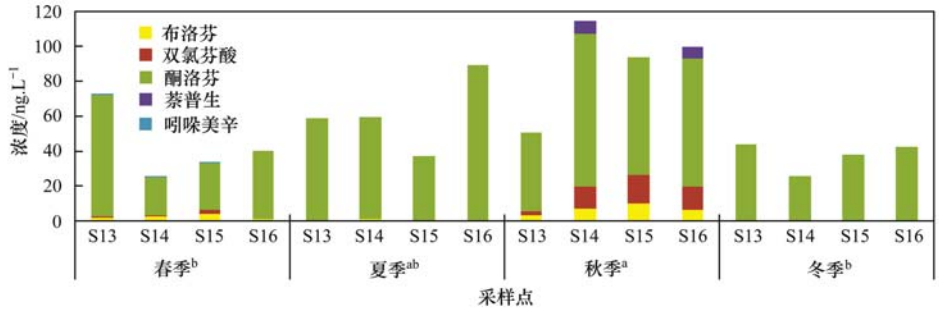
图 4　太湖中部水体 NSAIDs 的四季赋存浓度

Fig. 4　Concentrations of NSAIDs in central water of Taihu Lake throughout the year

浓度为 107.5 ng·L^{-1}，其他季节和断面处的总浓度波动范围较小（20 ~ 65 ng·L^{-1}）. 同样地，5 种 NSAIDs 中检出浓度最高的依然是酮洛芬，其在 NSAIDs 总浓度中的质量分数为 80% ~ 100%，但是秋季 S11 和冬季 S12 除外，主要原因是其他 NSAIDs 对总浓度有所贡献，例如，布洛芬、双氯芬酸和萘普生在秋季 S11 断面处的质量分数分别为 8.0%、16.5% 和 8.6%，萘普生在冬季 S12 断面处的质量分数为 41%.

2.4　NSAIDs 在太湖南部水体中的四季分布规律

太湖南部水体中 5 种 NSAIDs 在春、夏、秋、冬这 4 个季节的总浓度范围分别为 25.3 ~ 72.5、37.4 ~ 92.6、50.8 ~ 123.3 和 25.8 ~ 44.2 ng·L^{-1}，在季节上存在显著性差异（$P < 0.05$），与太湖中部水体的季节性差异类似（如图 5）. 酮洛芬在 NSAIDs 总浓度中依然占据较高的比重，其在春、夏、冬这 3 季的质量分数除少数断面外均在 90% 以上，在秋季的质量分数相对较低（70% ~ 90%），但是秋季大部分断面处（S14 ~ S16）的 NSAIDs 总浓度较高（> 90 ng·L^{-1}），其他 NSAIDs 如布洛芬（7% ~ 10%）、双氯芬酸（5% ~ 18%）和萘普生（0% ~ 8%）对总浓度均有所贡献.



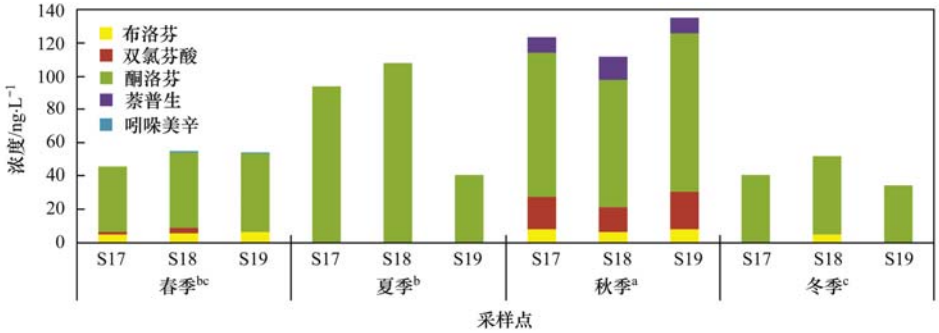
小写字母表示单因素方差分析的差异，不同字母之间差异性明显

图 5　太湖南部水体 NSAIDs 的四季赋存浓度

Fig. 5　Concentrations of NSAIDs in southern water of Taihu Lake throughout the year

2.5　NSAIDs 在太湖东部水体中的四季分布规律

太湖东部水体中 5 种 NSAIDs 在春、夏、秋、冬这 4 个季节的总浓度范围分别为 53.5 ~ 54.3、30.9 ~ 107.9、112.1 ~ 135.1 和 34.6 ~ 47.8 ng·L^{-1}，在季节上存在显著性差异（$P < 0.05$），秋季的总浓度显著高于春季、夏季和冬季（如图 6）. 与太



小写字母表示单因素方差分析的差异，不同字母之间差异性明显

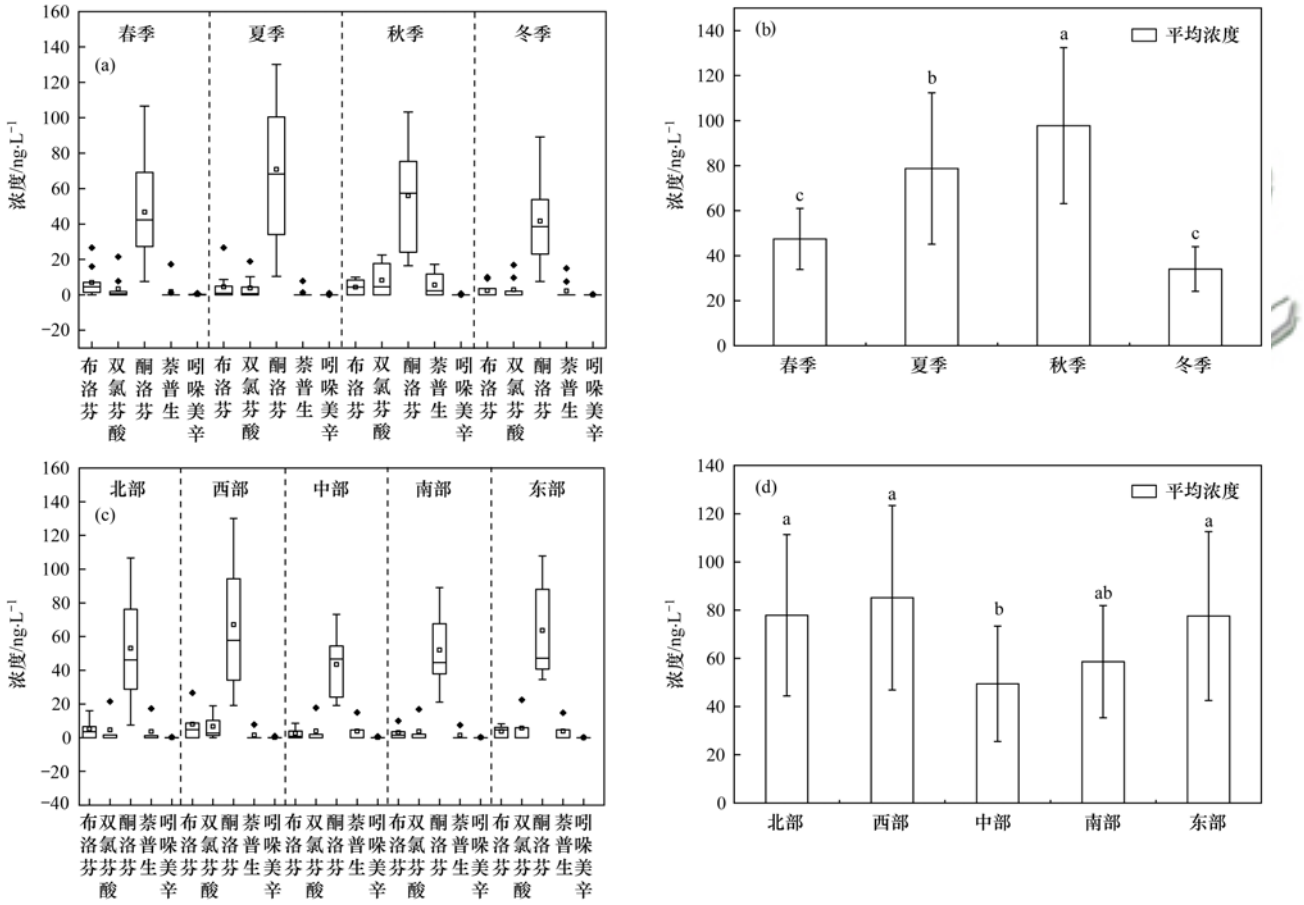
图 6　太湖东部水体 NSAIDs 的四季赋存浓度

Fig. 6　Concentrations of NSAIDs in eastern water of Taihu Lake throughout the year

湖其他区域的规律类似,在 5 种 NSAIDs 中,检出浓度最高的消炎药依然是酮洛芬,除了秋季之外(酮洛芬质量分数为68%~70%),其他 3 个季节酮洛芬占 NSAIDs 的质量分数均在 85%~100% 之间,但是秋季其他 NSAIDs 如布洛芬(6%~7%)、双氯芬酸(13%~17%)和萘普生(7%~13%)所占质量分数相对较高,从而使秋季的 NSAIDs 总浓度显著高于其他季节.

2.6 NSAIDs 在太湖水体中的时空赋存特点

太湖水体中 NSAIDs 的赋存在时间上存在差异性:5 种 NSAIDs 的赋存主要体现在夏秋两季,中位浓度较高[图 7(a)],其混合物的平均浓度在这两个季节显著高于冬季和春季[图 7(b)]. 秋季有 4 种 NSAIDs(布洛芬、双氯芬酸、酮洛芬和萘普生)在太湖水体中同时存在,且浓度普遍较高,是 NSAIDs 混合物污染最严重的季节[图 7(a)]. 纵观全年来看, 5 种 NSAIDs 在太湖水体中均有检出,其中酮洛芬是 5 种 NSAIDs 赋存总浓度的主要贡献者. 同时, NSAIDs 在太湖水体中也存在一定的空间差异性:5 种 NSAIDs 在太湖 5 个区域均有检出,且在北部、西部和东部区域的中位浓度较高[图 7(c)], 3 个区域 NSAIDs 混合物的平均浓度显著高于中部区域[图 7(d)],但南部区域 NSAIDs 混合物的平均浓度与其他区域均不存在显著性差异. 纵观整个太湖区域来看,酮洛芬依然是 NSAIDs 总浓度的主要贡献者,但是在北部、西部和东部区域,布洛芬和(或)双氯芬酸的赋存浓度相对较高,会增大该区域的混合生态风险[图 7(c)].



(a)和(b)分别表示 5 种 NSAIDs 浓度的季节变化箱线图和 NSAIDs 混合物平均浓度季节变化,
(c)和(d)分别表示 5 种 NSAIDs 空间变化箱线图和 NSAIDs 混合物平均浓度空间变化,
(b)和(d)小写字母表示单因素方差分析的差异,不同字母差异性明显

图 7 太湖水体中 5 种 NSAIDs 赋存浓度的时空变化

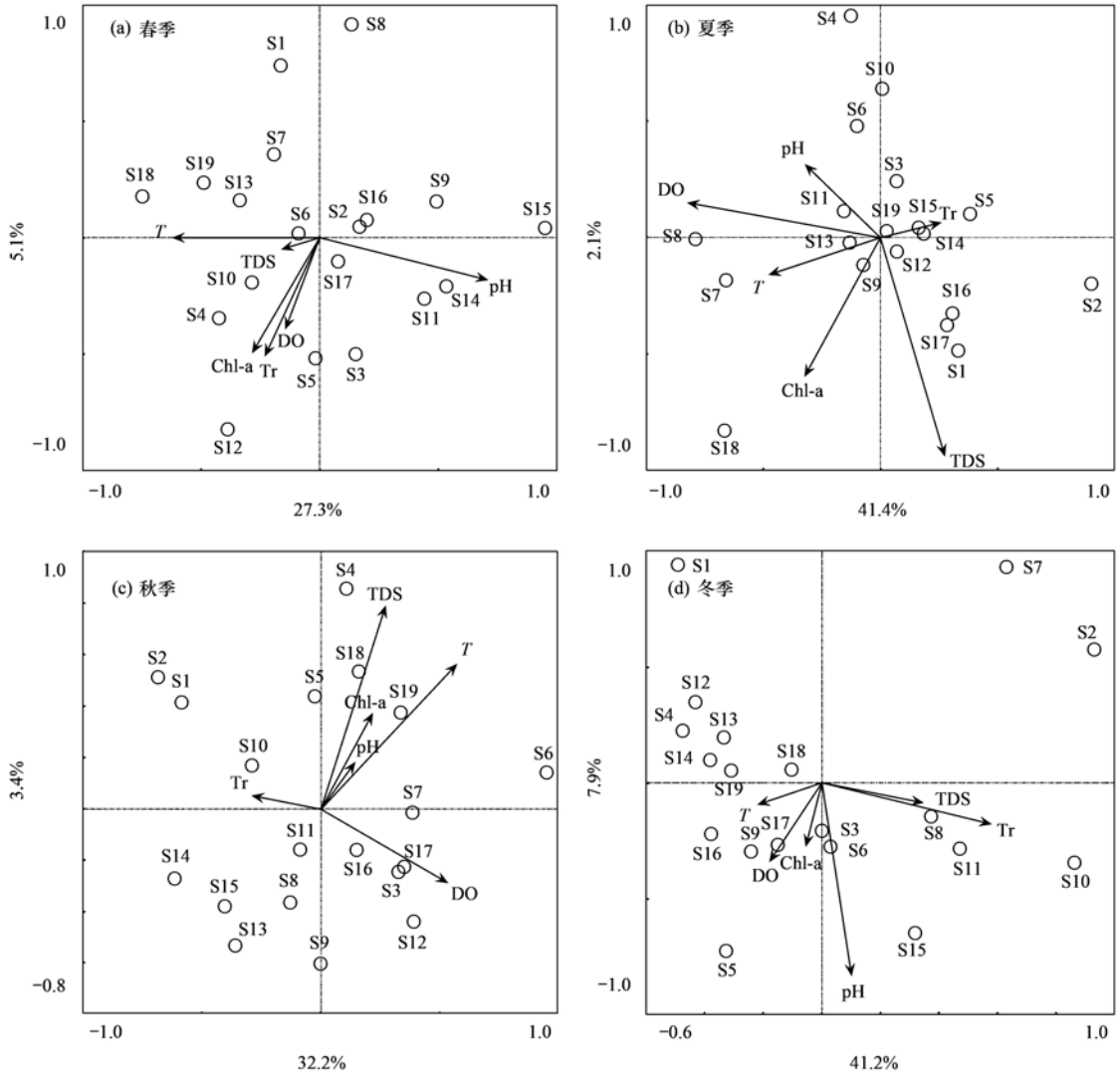
Fig. 7 Temporal and spatial occurrence of five NSAIDs in the water of Taihu Lake

2.7 NSAIDs 与环境因子的相关性

为了解 NSAIDs 分布与环境因子(电导率、叶绿素 a、水温、pH、溶解氧和透明度)的相关性,采用 Canoco 4.5 软件对太湖水体 19 个断面中的 5 种 NSAIDs 赋存浓度做 DCA 分析. 结果显示, 4 个季节中,DCA 分析的最大梯度长度(lengths of gradient)为 1.397 <3,因而,环境因子与太湖水体中 NSAIDs 分布的相关性采用 RDA 分析,结果如图 8 所示.

在春、夏、秋、冬这 4 个季节,RDA 的第一和第二排序轴的解释量如图 8 所示,其总解释量

(cumulative percentage variance of species data)分别为 32.4%、43.5%、35.6% 和 49.1%. 在春季和冬季[图 8(a)和 8(d)],太湖所有区域 NSAIDs 的分布与水体 pH 最为相关,其中在春季中部和南部水体(如 S11、S14、S15 和 S16)NSAIDs 的分布与 pH 的相关性较大,而冬季则是北部区域(如 S3 和 S6)与 pH 的相关性较大. 在夏季和秋季[图 8(b)和 8(c)],与 NSAIDs 分布相关性最大的环境因子是电导率,其中夏季太湖水体 NSAIDs 的分布与电导率的相关性较大的断面集中在太湖北部(S1 和 S2)、中部(S12)、南部(S16)和东部(S17),而秋季主要集中在太湖北部区域(S4 和 S5)和东部区域(S18).



TDS 为电导率;Chl-a 为叶绿素 a;*T* 为水温;DO 为溶解氧;Tr 为透明度;pH 为酸碱度

图 8　不同季节环境因子与 NSAIDs 分布的相关性分析

Fig. 8　Correlation analysis between environmental factors and distribution of NSAIDs in different seasons

3　讨论

3.1　NSAIDs 在太湖水体中的时空分布规律分析

由图 2 ~ 7 可知, 5 种 NSAIDs 在太湖水体中均有检出,其检出水平为 $ng \cdot L^{-1}$ 量级. NSAIDs 在太湖的北部、西部和东部水体中的赋存浓度普遍较高(S1 ~ S3 断面除外),与太湖中部存在显著性差异,但在太湖南部的浓度与其他区域差异均不明显. 主要的可能原因为:①太湖的北部、西部和东部分别靠近无锡、宜兴和苏州,这 3 个地方经济发达、人口密集、污染物排放量和 NSAIDs 的使用量大,因此,NSAIDs 随地表径流进入太湖水体中的量也相对较多[22, 23],北部和东部区域 NSAIDs 的分布与电导率的正相关性最大[图 8(b)和 8(c)],可以进一步解释上述现象. ②太湖北部 S1 ~ S3 断面处 NSAIDs 的赋存浓度较低,可能归因于:S1 断面位于五里湖,该湖区相对封闭且经过无锡市大力治理,受到严格管控;S2 和 S3 断面在饮用水源地(贡湖湾),处于“引江济太工程”引水的入湖区域,水质较为良好[24]. ③太湖中部水体的 NSAIDs 赋存浓度普遍较低,因

其受到人类活动影响较小. ④太湖南部水体的 NSAIDs 赋存浓度与其他区域不存在显著性差异,因为太湖南部的湖州虽然没有北部 3 市发达,但依然对 NSAIDs 的入湖量有一定贡献.

从全年来看,太湖水体中 NSAIDs 的赋存浓度在季节上存在显著性差异,夏秋两季明显高于春冬两季(图 2 ~ 7). 这是因为太湖流域在 2018 年的秋季和 2019 年的夏季处于丰水期,地表径流可能会携带着大量陆源污染物进入太湖,会同时加大水体 NSAIDs 的浓度和电导率,所以在夏秋两季 NSAIDs 的分布与电导率的正相关性最大[图 8(b)和 8(c)],由此也可以判断 NSAIDs 赋存浓度较高的主要原因可能是地表径流增大了 NSAIDs 的入湖量[25]. 而太湖流域在 2018 年的冬季和 2019 年的春季处于枯水期,地表径流携带的污染物(包括 NSAIDs)入湖量较少,导致 NSAIDs 在太湖水体总的浓度降低. 而且在春季和冬季藻类及水生植物减少,其对水中 CO_2 的利用降低,导致水体的 pH 相对夏、秋季下降[26],因此,春冬两季表现出 NSAIDs 的分布与 pH 呈正相关[图 8(a)和 8(d)].

太湖水体中酮洛芬在时空上的赋存浓度均要高于其它 4 种 NSAIDs(图 2 ~ 7),这可能是因为酮洛芬的副作用小、毒性低和疗效好,因而导致其需求量大[27]. 据统计, 2013 年我国酮洛芬的年使用量就已达到 100 吨左右,并且逐年增长,酮洛芬在人体内不能被完全代谢,其随尿液的排出率最高可达 90%[28]. 被排泄的酮洛芬通过污水管网进入污水处理厂,但目前绝大部分污水处理厂的工艺是针对常规污染物,并不能有效去除酮洛芬等新型污染物,从而导致其随污水处理厂的尾水排出,最终进入湖泊等水体[29].

3.2 NSAIDs 混合物的生态风险评价

MRQ 的计算是基于最坏的情况考虑,采用筛选出的最敏感物种的 PNEC. 本研究选取的布洛芬、酮洛芬、双氯芬酸、萘普生和吲哚美辛的 PNEC 分别为 10[30]、15 600[25]、100[31]、20 000[32] 和 10 000 $ng \cdot L^{-1}$[33]. 通过比较分析太湖四季 5 种 NSAIDs 的混合风险熵(图 9),判断 NSAIDs 混合物在太湖中的生态风险.

在春季,NSAIDs 混合物在 S1 和 S10 处存在高生态风险,在其它断面存在中等生态风险. 在夏季,NSAIDs 混合物在 8 个断面(S3、S4、S6、S7、S8、S10、S12 和 S14)存在中等生态风险,并且主要集中在太湖北部和西部,其它断面存在低生态风险. 在秋季,太湖水体中 NSAIDs 的混合风险熵普遍较高,其中 S6、S7、S8、S11、S15、S17 和 S19 处(主要集中在西部和东部),NSAIDs 的混合风险熵值都大于 1,表明 NSAIDs 混合物存在高生态风险;太湖北部的 S1 和 S2 以及太湖中部的 S10 和 S12 处 NSAIDs 的混合风险熵值都小于 0.01,生态风险较低;其它断面处的混合风险熵值在 0.1 ~ 1 之间, NSAIDs 混合物存在中等生态风险. 在冬季,太湖水体受 NSAIDs 混合物的影响较小,NSAIDs 混合物只在 S1、S2 和 S18 存在中等生态风险,在其它断面都是低生态风险.

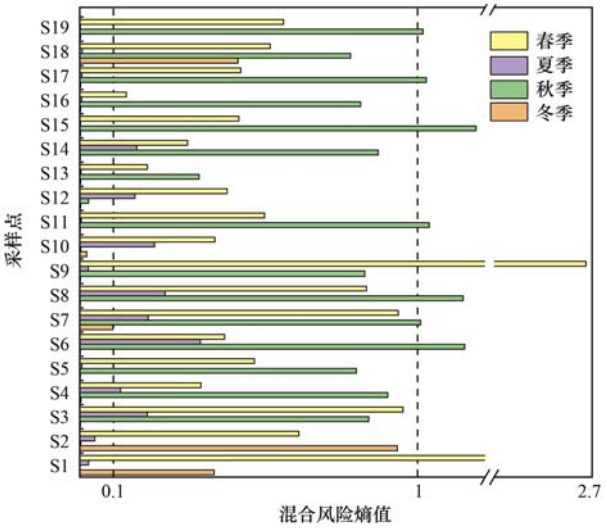


图 9 不同季节太湖水体中 5 种 NSAIDs 混合物的生态风险分布特征

Fig. 9 Distribution characteristics of ecological risk of five NSAIDs mixtures in the water of Taihu Lake in different seasons

从全年来看,太湖水体中共出现 9 个断面存在 NSAIDs 混合物的高生态风险,普遍集中在太湖北部(2 个)、西部(3 个)和东部(2 个). 此外,太湖水域在春夏秋这 3 季处于 NSAIDs 混合物的中高级生态风险时期,春夏秋 3 季出现高生态风险的断面分别有 2、0 和 7 个,出现中生态风险的断面分别有 17、8 和 8 个,其中秋季 NSAIDs 混合物的高生态风险出现频率最高,各区域至少有 1 个断面存在高生态风险. 造成上述生态风险的主要原因可能为:①在太湖北部、西部和东部,布洛芬和双氯芬酸的浓度较高,增大了区域风险性. ② 5 种 NSAIDs 在夏秋两季的浓度都较高,在春季的浓度虽然相较夏秋两季较低,但是春季是流行性感冒的发病期,风险性较高的布洛芬和双氯芬酸对于感冒引起的头痛和发热具有良好的疗效[34],从而导致这两种药物的使用量增加,使其在水体中赋存浓度增高,从而加剧了 NSAIDs 的混合生态风险.

综上所述,NSAIDs 混合物在太湖的大部分水域存在中高级别生态风险,并且持续时间长,因此 NSAIDs 混合物在太湖中的污染不容忽视,应该采取有效措施控制 NSAIDs 入湖,或者探索太湖水体中

NSAIDs 的处理工艺，从而降低 NSAIDs 混合物的生态风险.

4　结论

(1)太湖水体中 NSAIDs 混合物(布洛芬、酮洛芬、萘普生、双氯芬酸和吲哚美辛)在太湖中部的赋存浓度较低，在太湖北部、西部和东部的赋存浓度较高，其中太湖水源地和景区附近的水体受 NSAIDs 的影响较小，5 种 NSAIDs 中酮洛芬是太湖水体 NSAIDs 污染的主要贡献者.

(2)太湖水体中 NSAIDs 混合物的赋存浓度随季节发生变化：在夏季和秋季的赋存浓度较高，分别为 15.9 ~ 134.3 $ng \cdot L^{-1}$ 和 16.4 ~ 144.6 $ng \cdot L^{-1}$，其在太湖水体的分布与水体电导率的相关性较大；在春季和冬季的赋存浓度较低，分别为 25.3 ~ 72.5 $ng \cdot L^{-1}$ 和 14.6 ~ 57.4 $ng \cdot L^{-1}$，其在太湖水体的分布与水体 pH 的相关性较大. 秋季是 NSAIDs 混合物污染最严重的季节，有 4 种 NSAIDs(布洛芬、双氯芬酸、酮洛芬和萘普生)同时在太湖水体中检出，且赋存浓度普遍较高.

(3)利用 MRQ 模型评价太湖水体中 5 种 NSAIDs 混合物的生态风险发现 NSAIDs 混合物给太湖水体造成的污染不容忽视：NSAIDs 混合物在太湖的大部分水域都存在中高级别的生态风险，共有 9 个断面处于 NSAIDs 混合物的高生态风险；NSAIDs 混合物的中高级别生态风险持续时间长，横跨春季、夏季和秋季，其中秋季的生态风险最大.

参考文献：

[1] Swiacka K, Maculewicz J, Smolarz K, *et al*. Mytilidae as model organisms in the marine ecotoxicology of pharmaceuticals-a review [J]. Environmental Pollution, 2019, **254**:113082.

[2] Zhou H D, Ying T Q, Wang X L, *et al*. Occurrence and preliminarily environmental risk assessment of selected pharmaceuticals in the urban rivers, China [J]. Scientific Reports, 2016, **6**(1): 34928.

[3] Ebele A J, Abdallah M A E, Harrad S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment[J]. Emerging Contaminants, 2017, **3**(1): 1-16.

[4] Bickley L K, van Aerle R, Brown A R, *et al*. Bioavailability and kidney responses to diclofenac in the fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(3): 1764-1774.

[5] Harmens H, Foan L, Simon V, *et al*. Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: a review [J]. Environmental Pollution, 2013, **173**: 245-254.

[6] Rojo M, Álvarez-Muñoz D, Dománico A, *et al*. Human pharmaceuticals in three major fish species from the Uruguay River (South America) with different feeding habits [J]. Environmental Pollution, 2019, **252**: 146-154.

[7] Li Y, Zhang L Y, Liu X S, *et al*. Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **658**: 333-342.

[8] Nkoom M, Lu G H, Liu J C. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in Taihu Lake, China: a review [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2018, **20**(12): 1640-1648.

[9] Xie H W, Hao H S, Xu N, *et al*. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2019, **659**: 230-239.

[10] Sarma S N, Kim Y J, Song M, *et al*. Induction of apoptosis in human leukemia cells through the production of reactive oxygen species and activation of HMOX1 and Noxa by benzene, toluene, and *o-xylene*[J]. Toxicology, 2011, **280**(3): 109-117.

[11] Barbosa M O, Moreira N F F, Ribeiro A R, *et al*. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495[J]. Water Research, 2016, **94**: 257-279.

[12] Cleuvers M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, **59**(3): 309-315.

[13] 刘娜，金小伟，薛荔栋，等. 太湖流域药物和个人护理品污染调查与生态风险评估[J]. 中国环境科学，2017，**37**(9)：3515-3522.
Liu N, Jin X W, Xue L D, *et al*. Concentrations distribution and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in Taihu Lake [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(9): 3515-3522.

[14] Xie Z X, Lu G H, Yan Z H, *et al*. Bioaccumulation and trophic transfer of pharmaceuticals in food webs from a large freshwater lake[J]. Environmental Pollution, 2017, **222**: 356-366.

[15] Xie Z X, Lu G H, Liu J C, *et al*. Occurrence, bioaccumulation, and trophic magnification of pharmaceutically active compounds in Taihu Lake, China[J]. Chemosphere, 2015, **138**: 140-147.

[16] Lin T, Yu S L, Chen W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China[J]. Chemosphere, 2016, **152**: 1-9.

[17] Lu G H, Yang X F, Li Z H, *et al*. Contamination by metals and pharmaceuticals in northern Taihu Lake (China) and its relation to integrated biomarker response in fish[J]. Ecotoxicology, 2013, **22**(1): 50-59.

[18] Kortenkamp A, Faust M. Regulate to reduce chemical mixture risk[J]. Science, 2018, **361**(6399): 224-226.

[19] 张芹，张圣虎，汪贞，等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 环境科学，2017，**38**(1)：162-169.
Zhang Q, Zhang S H, Wang Z, *et al*. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 162-169.

[20] Backhaus T, Faust M. Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(5): 2564-2573.

[21] Yu H J, Cao W P. Assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) of Dalong Lake in Xuzhou by concentration monitoring and bio-effects monitoring process[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016, **43**: 209-215.

[22] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al*. Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. Science of the Total Environment, 2013, **445-446**: 306-313.

[23] Wang C, Lu G H, Wang P F, *et al*. Assessment of environmental pollution of Taihu Lake by combining active biomonitoring and integrated biomarker response [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3746-3752.

[24] 丁剑楠, 张闪闪, 武旭跃, 等. 太湖贡湖湾水体中微囊藻毒素的时空分布及健康风险评估[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(11): 2095-2101.
Ding J N, Zhang S S, Wu X Y, *et al*. Spatial and temporal distribution and health risk assessment of microcystins in water of Gonghu Bay, Taihu Lake [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(11): 2095-2101.

[25] 温智皓, 段艳平, 孟祥周, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中5种典型PPCPs的赋存特征和生态风险[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 927-932.
Wen Z H, Duan Y P, Meng X Z, *et al*. Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water [J]. Environmental Science, 2013, **34**(3): 927-932.

[26] 代丹. 太湖水体钙、镁对流域酸沉降和藻华的响应研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2016.
Dai D. Responses of lake water calcium and magnesium to regional acid deposition and algae blooms in Taihu Lake[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Science, 2016.

[27] 邓芰. 酮洛芬在水环境中的光化学降解行为研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
Deng W. The study on photoiltic behavior of ketprofen in aqueous environment [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.

[28] Duan Y P, Meng X Z, Wen Z H, *et al*. Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): environmental release and ecological risk[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(1): 108-116.

[29] 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 等. 太湖表层沉积物中PPCPs的时空分布特征及潜在风险[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3348-3355.
Zhang P W, Zhou H D, Zhao G F, *et al*. Spatial, temporal distribution characteristics and potential risk of PPCPs in surface sediments from Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3348-3355.

[30] Han S Y, Choi K, Kim J, *et al*. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*[J]. Aquatic Toxicology, 2010, **98**(3): 256-264

[31] Ma R X, Wang B, Yin L N, *et al*. Characterization of pharmaceutically active compounds in Beijing, China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and its environmental implication[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **323**: 147-155.

[32] van Wezel A P, Jager T. Comparison of two screening level risk assessment approaches for six disinfectants and pharmaceuticals [J]. Chemosphere, 2002, **47**(10): 1113-1128.

[33] Lister A L, Van Der Kraak G. An investigation into the role of prostaglandins in zebrafish oocyte maturation and ovulation[J]. General and Comparative Endocrinology, 2008, **159**(1): 46-57.

[34] 曹双双. 上海淀山湖水环境中典型PPCPs的多介质分布特征及风险评估[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.

HUANJING K0EXUE Vol. 41 No. 5
Environmental Science (monthly) May 15, 2020

CONTENTS