

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

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.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析	方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)
基于在线观测的天津市 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)
2017~2018年北京大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)
北京南部城区 PM _{2.5} 中碳质组分特征	董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)
成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析	冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)
南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源	谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)
2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估	朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)
保定市大气污染变化趋势及特征	苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)
郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势	卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)
郑州市少数民族运动会期间 O ₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估	赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)
我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征	柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)
典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响	张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)
不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及减排分析	张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)
天津市 2017 年移动源高分时空分辨率排放清单	刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)
四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征	徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)
抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选	李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)
宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征	张军, 梁青芳, 高煜 (4504)
潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估	秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)
泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析	韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)
长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素	江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)
沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征	王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)
基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估	冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)
降水空间异质性对非点源关键源区识别面积变化的影响	高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)
硅藻群落指示的近 50 年来大理西湖湖泊生态系统演变规律	张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)
海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征	王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)
内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算	王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)
透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响	姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)
铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能	梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)
纳米 Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制	石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)
紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制	余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬焜, 杜尔登, 郑璐 (4626)
污水生物处理工艺低温下微生物种群结构	尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐嵘, 杨敏 (4636)
不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析	陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文烨 (4644)
全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析	齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)
不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性	袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)
潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应	吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)
不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征	孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)
酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响	张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)
稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响	陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)
解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氨挥发	杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)
外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响	霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾斌, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)
水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期	邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)
铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价	周艳, 万金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)
浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势	魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)
重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析	王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)
重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价	彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)
《环境科学》征订启事 (4435) 《环境科学》征稿简则 (4445) 信息 (4606, 4625, 4732)	

潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估

秀措¹, 王尘辰^{2,3}, 吕永龙^{2,3*}, 陆轶峰¹, 王聪^{2,3}, 张梦^{2,3}, 曹祥会^{2,3}

(1. 云南大学生态与环境学院, 昆明 650504; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了解南海海岸带地区河流及其生物体中药物及个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 的污染水平、空间分布特征及其潜在风险, 本研究采用固相萃取和高效液相色谱-串联质谱测定了潮汕地区 7 条河流水样及生物样品中的 20 种 PPCPs。结果表明, 高达 16 和 18 种 PPCPs 分别能在潮汕入海河流和生物体中检测出, 河流和生物体中目标物的含量范围分别为 $0.30 \sim 2\,223 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.143 \sim 80.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 且多种污染物检出率较高。PPCPs 在潮汕各河流和生物中的含量差异较大, PPCPs 浓度最高的河流为黄冈河、练江和黄江, 磺胺甲噁唑和咖啡因是主要的污染物; 黄冈河、韩江、练江和螺河生物体中的 PPCPs 总浓度较高于龙江和榕江生物中 PPCPs 的含量, 甲氧苄氨嘧啶、磺胺噻唑和咖啡因是生物中主要的污染物, 鱼类的 PPCPs 含量总量明显高于蟹类和贝类。计算所得河流生物浓缩系数 (BCF) 值显示多种目标物在潮汕生物体内具有累积性, 其中鱼类中的 BCF 值较高, 比蟹类和贝类更易形成生物累积。运用风险商值模型 (RQ) 评价 12 种 PPCPs 在潮汕地区河流生态环境中的潜在风险, 发现蚤类和藻类遭受的风险明显高于鱼类, 若以二者为保护对象, 磺胺甲噁唑、红霉素和磺胺嘧啶的 RQ 值均大于 1, 分别对黄冈河藻类生物、练江藻类生物以及黄江蚤类生物具有潜在生态风险。

关键词: 潮汕河流; 生物; 药物及个人护理品 (PPCPs); 生物累积; 生态风险

中图分类号: X52; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4514-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001203

Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea

XIU Cuo¹, WANG Chen-chen^{2,3}, LÜ Yong-long^{2,3*}, LU Yi-feng¹, WANG Cong^{2,3}, ZHANG Meng^{2,3}, CAO Xian-hui^{2,3}

(1. School of Ecology and Environmental Science, Yunnan University, Kunming 650504, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To investigate the occurrence, distribution, and potential risks of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the South coastal area of China, a total of 20 PPCPs in water and aquatic organisms (fish, crab, and shellfish), obtained from 7 coastal rivers of the Chaoshan area, were determined using solid-phase extraction (SPE) and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The results showed that up to 16 to 18 kinds of PPCPs could be detected in the rivers and aquatic organisms of the Chaoshan area, and the concentrations of PPCPs in the rivers and organisms ranged from $0.30 \sim 2\,223 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.143 \sim 80.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, with a high detection rate for many pollutants. Significant differences were observed in the samples of water and organisms. The total concentration of PPCPs in the rivers of the Chaoshan area was in the order of Huanggang River > Lianjiang River > Huangjiang River > Longjiang River > Luohe River > Rongjiang River > Hanjiang River, with the dominance of sulfamethoxazole (SMX) and caffeine (CAF). The total concentrations of PPCPs in the aquatic organisms from the Huanggang River, Hanjiang River, Lianjiang River, and Luohe River were higher than the concentrations of PPCPs in the aquatic organisms from the Longjiang River and Rongjiang River, with a dominance of trimethoprim (TMP), SMX, and CAF. The total concentration of PPCPs in fish was significantly higher than that in crab and shellfish. The results of bioconcentration factor (BCF) showed that a variety of PPCPs were accumulated in the organisms from the Chaoshan rivers; among them, the BCF value in fish was higher, which was more likely to bioaccumulate than crabs and shellfish. The ecological risks in terms of risk quotient (RQ) for 12 typical PPCPs were assessed in the Chaoshan area. It was discovered that the risk for fleas and algae was significantly higher than that for fish. The RQ values of SMX, erythromycin (ERY), and sulfadiazine (SDZ) were all greater than 1, which posed potential ecological risks for algae in the Huanggang River and Lianjiang Rivers and for fleas in the Huangjiang River.

Key words: Chaoshan rivers; aquatic organisms; pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); bioconcentration factor; ecological risk

收稿日期: 2020-01-27; 修订日期: 2020-04-02

基金项目: 国家自然科学基金国际合作与交流重点项目 (71761147001); 中国科学院国际大科学计划培育项目 (121311KYSB20190029)

作者简介: 秀措 (1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为区域生态学, E-mail: xiucuo69@163.com

* 通信作者, E-mail: yllu@cees.ac.cn

药物及个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 指人类维持健康和促进牲畜生长或健康所使用的药物, 以及部分用于人类日常护理的产品; 其中药物包括激素、抗生素、脂质调节剂、 β -受体阻滞剂、非甾体类抗炎药、抗惊厥药、抗抑郁药、抗肿瘤药和诊断造影剂这 9 类药物, 个人护理品包括香水、防腐剂、消毒剂、防晒剂、洗发水、肥皂、牙膏和防晒霜等产品^[1,2]。根据报道, 目前水环境中已检出药物种类已有 80 余种^[3], 英国、美国、瑞士、法国、韩国及西班牙等国家河流中检出的药物及个人护理品浓度范围为 $\text{ND} \sim 400 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 我国珠江、黄浦江、黄河、东江及钦州湾中检出药物及个人护理品浓度为 $\text{ND} \sim 14\,736 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[4], 明显高于上述国家水环境中检出含量。我国抗生素的生产和消费量巨大, 据估计, 从 2000 ~ 2015 年, 中国抗生素消耗量的增长达到了 79%, 仅次于印度的 103%^[5,6], 2013 年我国抗生素总使用量约为 16.2 万 t, 其中 48% 为人用抗生素, 其余抗生素为兽用^[7]。同时, 我国个人护理品消耗量占全球消耗量的 6.5%, 仅次于美国 (19.1%) 和日本 (9.4%)^[8]。药物及个人护理品具有较强的生物活性、持久性和生物累积性等特点, 部分药物及个人护理品可以使水生生物个体死亡, 长期低剂量污染还会对水生生物产生内分泌干扰和繁殖毒性效应, 从而对整个水生生物种群的繁衍和变化产生大的影响^[9~11]。由此, PPCPs 的长期暴露对人类健康和生态环境带来的风险不容忽视, 其环境问题已经引起科学界及社会公众的广泛关注。

国内对于 PPCPs 的研究主要集中在针对京津冀、长江三角洲和珠江三角洲等经济发达地区的水体和城市污水处理厂中的浓度水平和环境过程的分析, 但对于 PPCPs 进入环境后的潜在生态风险, 以及通过食物链的累积过程仍不明确^[12,13]。除城镇污水处理场外, 在广东典型养殖区和黄东海海域的研

究表明养殖产业中兽药及饲料的使用是水环境中 PPCPs 重要的污染源之一^[14,15]。潮汕地区河流众多, 人口密集, 为我国禽畜养殖和水产养殖业的发达地区, 但对潮汕地区 PPCPs 分布与来源的研究鲜有报道。据生态环境公报显示, 2018 年练江和榕江水质为劣 V 类, 潮州以及汕头近海海域水质为劣 IV 类, 黄冈河、榕江和练江入海污染物总量分别达 1.70、9.25 和 8.74 万 t^[16,17], 潮汕地区的养殖业、工业、农业和人类活动所产生的污染物已经对该地区水环境及水生生物造成了巨大的影响^[18,19]。因此, 本文以潮汕沿海地区河流水体及其水生生物为研究对象, 分析了潮汕地区 PPCPs 的含量水平和空间分布规律, 以及水生生物中 PPCPs 的富集程度, 并基于毒理数据库进行了生态风险评估。本研究弥补了现阶段对潮汕入海河流与其水生生物中 PPCPs 研究的空白, 以期对潮汕地区 PPCPs 的合理使用和污染控制提供数据支撑和决策依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

潮汕地区位于广东省东部, 覆盖了潮州、汕头、揭阳和汕尾四市, 海岸线全长 325.03 km, 包括天然渔港在内的港湾诸多, 沿海生物丰富多样, 主要的入海河流有韩江、榕江、练江、黄江、龙江、螺河和黄冈河。依据河流主要支流环境与水文基本特征, 总布设采样点 28 个。每条河流至少布设 3 个样点, 覆盖河口、中游和中上游地区, 部分人口活动密集和水系复杂地区加密布点。如图 1 所示, 于 2018 年 9 月采集了潮汕入海河流韩江 (5 个采样点)、榕江 (5 个采样点)、练江 (3 个采样点)、龙江 (3 个采样点)、黄江 (5 个采样点) 和黄冈河 (3 个采样点)、螺河 (4 个采样点) 的河流水样; 同时, 在每个水体样点附近通过当地渔民采集了生物样品, 包括河流和河口地区的主要淡水和海水物种。采集的生物信息如表 1 中所示,

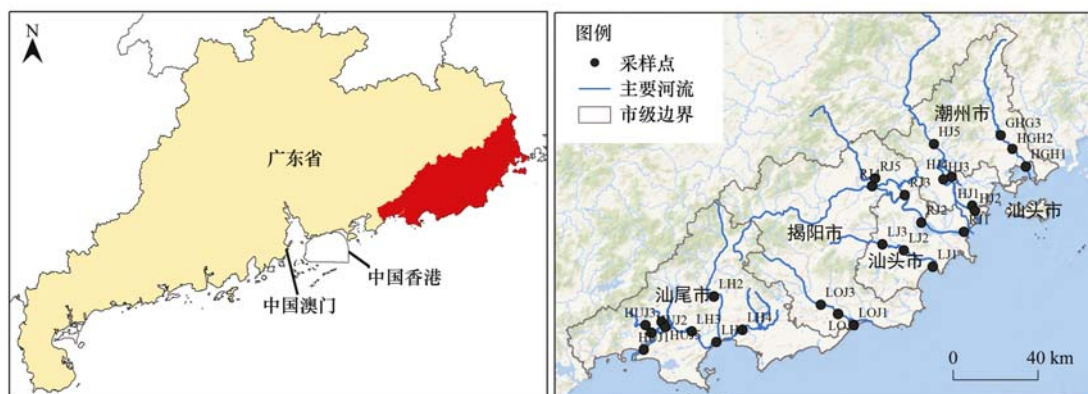


图 1 潮汕地区河流采样点示意

Fig. 1 Sampling sites for surface water in Chaoshan area

表 1 采集生物信息

Table 1 Information of collected samples

河流	生物	个数	生活习性	食性
黄冈河 (HGH)	罗非鱼(<i>Oreochromis mossambicus</i>)	5	栖息在中下层,不耐低温	以植物性饵料为主的杂食性鱼类
	草鱼(<i>Ctenopharyngodon idellus</i>)	1	栖息于江河、湖泊的中、下层	草食性鱼类
	牡蛎(<i>Ostrea gigas thunberg</i>)	4	固着在浅海物体或海边礁石上	过滤取食,以海藻和有机碎屑为食
韩江 (HJ)	鲤鱼(<i>Cyprinus carpio</i>)	2	多栖息于水体底层	杂食性,以食底栖动物为主
	乌鳢(<i>Ophiocephalus argus Cantor</i>)	1	栖息于静水的营底栖性鱼类	小型鱼类和青蛙为捕食对象
	鲮鱼(<i>Cirrhinus molitorella</i>)	1	鲮鱼是暖水性底层鱼类	摄食浮游动物
	石斑鱼(<i>Epinephelus spp.</i>)	2	底栖性鱼类	珊瑚礁生态系统的顶级捕食者
	金钱鱼(<i>Scatophagus argus</i>)	1	广盐性鱼类,栖息近海岩礁处	杂食性,以藻类及无脊椎动物为主
	黑鲷(<i>Acanthopagrus schlegelii</i>)	2	栖息于泥沙和多岩礁水域底层	杂食性,以小杂鱼、虾贝及海藻为食
榕江 (RJ)	鲳鱼(<i>Hemisanx prognathus Regan</i>)	1	近海中下层鱼类	以小鱼、水母、硅藻等为食
	红点石斑鱼(<i>Epinephelus guttatus</i>)	3	底栖性鱼类	肉食性,以甲壳类、鱼类为食
	红星梭子蟹(<i>Portunus sanguinolentus</i>)	2	暖水性底层蟹类	底栖生物食性类型
	真鲷(<i>Pagrosomus major</i>)	2	近海暖温性小型珊瑚礁鱼类	以底栖甲壳类、小鱼蟹及海藻为主
	鳊鱼(<i>Parabramis pekinensis</i>)	1	栖息于底质为淤泥的中下层鱼类	草食性鱼类,以水生维管束植物为主
练江 (LJ)	绿鳍马面鲀(<i>Thamnaconus septentrionalis</i>)	1	暖温性底层海鱼类	食性较杂,摄食浮游生物、珊瑚及鱼卵
	罗非鱼(<i>Oreochromis mossambicus</i>)	2	栖息在中下层,不耐低温	以植物性饵料为主的杂食性鱼类
	鲮(<i>Mugil cephalus</i>)	1	属中下层鱼类	摄食硅藻或刮取固着于泥表的生物
	鲈鱼(<i>Lateolabrax japonicus</i>)	3	冷温性海淡水洄游鱼类	捕食虾类和小鱼
	真鲷(<i>Pagrosomus major</i>)	1	近海暖温性小型珊瑚礁鱼类	以底栖甲壳类、小鱼蟹及海藻为主
龙江 (LOJ)	锯缘青蟹(<i>Scylla serrata</i>)	6	滩栖游泳蟹类	食性很杂,肉食性,主食鱼虾贝类
	海鳗(<i>Muraenesox cinereus</i>)	1	栖息于沙泥海底区,栖居泥洞内	食物以虾、蟹、小鱼、章鱼为主
	面包蟹(<i>Cancer sp.</i>)	3	栖息于沙质或沙泥质海底	杂食性,摄食底栖动物、有机碎屑及藻类
螺河 (LH)	牡蛎(<i>Ostrea gigas thunberg</i>)	7	固着在浅海物体或海边礁石上	过滤取食,以海藻和有机碎屑为食
	鲈鱼(<i>Lateolabrax japonicus</i>)	2	冷温性海淡水洄游鱼类	捕食虾类和小鱼
	沙丁鱼(<i>Sardina melamosticta</i>)	4	近海暖水性鱼类	主要摄食浮游甲壳类及硅藻
	黑鲷(<i>Acanthopagrus schlegelii</i>)	1	栖息于泥沙和多岩礁水域底层	杂食性,以小杂鱼、虾贝及海藻为食
	沙蟹(<i>Ocyrodioae</i>)	11	穴居沙滩洞中温海潮间带优势蟹类	摄食以蝇类、昆虫、鱼虾类腐尸及藻类
黄江 (HJ)	紫石房蛤(<i>Saxidomus purpuratus</i>)	13	营埋栖生活在 4~20m 的潮下带	以微小的浮游(或底栖)硅藻为主要饵料
	罗非鱼(<i>Oreochromis mossambicus</i>)	3	栖息在中下层,不耐低温	以植物性饵料为主的杂食性鱼类

包含牡蛎、罗非鱼、海鳗、黑鲷、面包蟹、沙蟹和紫石房蛤等 24 种 87 个生物。采集水样为河流 10~15 cm 的表层水体(1 L),并装 PP 瓶保存;采集生物样品由超纯水冲洗干净,然后将水沥干后放入自封袋中,置于冰盒中保存。所有样品采集后冰箱运输,在实验室 -80℃ 冰箱保存直至样品提取分析。

1.2 仪器与试剂

仪器: Agilent 1290 超高效液相色谱仪 + Agilent 6420A 三重四级杆串联质谱仪; 高速冷冻离心机; 24 孔固相萃取装置(Supelco); 24 位氮吹仪; 超声波清洗仪; 冷冻干燥机; Milli-Q Element 纯水机。真空泵, 固相萃取柱(Oasis HLB, 500 mg/6 mL)。

试剂: 总共 23 种 PPCPs 标准物质包括磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺噻唑(STZ)、磺胺甲二唑(SML)、磺胺甲噁唑(SMX)、磺胺异噁唑(SFX)、磺胺二甲嘧啶(SMN)、磺胺地索辛(SDM)、诺氟沙星(NOR)、洛美沙星(LOM)、土霉素(OTC)、金霉素(CTC)、甲氧苄氨嘧啶(TMP)、阿替洛尔(ATE)、罗红霉素(ROX)、卡马西平(CBZ)、咖啡因(CAF)、环丙沙星(CIP)、

四环素(TCN)、脱水红霉素(ERY-H₂O)、阿奇霉素(AZN)、多西环素(DOX)和美托洛尔(MET)。另外, 用购自 Witega 公司(德国柏林)的 sulfamethazine-¹³C₆ hemihydrate(SMN-¹³C₆)和 ofloxacin-D₃(OLF-D₃), 购自于 Cerilliant 公司(美国德克萨斯州朗德洛克)的 caffeine-¹³C₃(CAF-¹³C₃)以及购自 Dr. Ehrenstorfer 公司(德国奥格斯堡)的地美环素(DMC)作为内标指示物。甲醇(MeOH)、乙腈(ACN)和甲酸均为色谱纯, 硫酸(H₂SO₄)、盐酸(HCl)、氢氧化钠、磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)、乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)和柠檬酸等试剂均为分析纯, 实验用水均为超纯水。McIlvaine 缓冲溶液: 称取柠檬酸(含 1 个结晶水) 12.9 g、Na₂HPO₄ 27.5 g、Na₂EDTA 37.2 g, 溶解于 1 L 水中, 调节 pH 值至 4.00 ± 0.05。

1.3 样品预处理

1.3.1 水样预处理与样品提取

水样加入 40% H₂SO₄ 将溶液 pH 值调节至 2.5~3.0, 用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤, 将过滤后水样(500 mL)置于棕色瓶中, 加入 0.1 g 的 Na₂EDTA, 螯合河流水样中金属离子, 混匀后加入 100 ng 的混

合内标. 提前活化 HLB 萃取柱, 依次让甲醇、0.5 mol·L⁻¹ HCl 和超纯水(各 5 mL)流过萃取柱, 然后以 4~5 mL·min⁻¹ 的流速通过活化后的萃取柱进行样品的固相萃取. 待样品全部流过萃取柱后, 用 5% 的甲醇和超纯水清洗小柱以去除干扰物. 用真空泵抽吸干燥 HLB 萃取柱 90 min, 充分去除萃取柱中剩余水分, 加入 5 mL×2 甲醇将萃取柱中提取的样品洗脱至 15 mL 离心管中, 洗脱液在 35℃ 水浴加热下由高纯氮吹至近干; 加入 400 μL 甲醇和 600 μL 超纯水复溶至 1 mL, 离心 10 min (10 000 r·min⁻¹) 将样品通过针式过滤器 (0.2 μm) 过滤装于进样瓶中待测.

1.3.2 生物预处理与提取

将冷冻保存的生物解冻后, 在解剖前用超纯水彻底冲洗解剖器材避免交叉污染. 所有生物样品只收集可食用部分, 鱼类取其肌肉组织, 虾类取其软体组织, 而蟹类取其肌肉部分. 收集好的样品用铝箔纸包裹并进行冷冻干燥. 提取时将其磨成细粉, 称取 0.5 g, 置于 50 mL 的无菌离心管中, 添加 100 ng 的混合内标, 涡旋振荡使生物与内标物充分混合. 然后进行萃取, 第一次萃取加入 1.5 mL 的甲醇和 1.5 mL 的 0.1% 甲酸水 (7:3), 振荡后超声萃取 30 min, 高速离心 8 min (10 000 r·min⁻¹) 后收集上清液, 第二次和第三次萃取加入 3 mL 的乙腈, 振荡后超声并离心, 最后将全部上清液合并, 浓缩后加水稀释, 使提取液中甲醇含量低于 5%. 提取液按照上述水样的提取方法, 过滤后, 通过 SPE 进行固相萃取并洗脱装瓶后待测.

1.3.3 样品检测 (LC-MS/MS)

样品使用 Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS 高效液相色谱-三重四极杆质谱进行分析检测. 采用电喷雾正离子模式 (ESI+), 喷雾气压为 35 psi (240 kPa), 在多反应监测模式 (MRM) 对目标物进行精确定性定量检测, 其中毛细管电压为 4.0 kV, 脱溶剂气温度和气流量分别为 300℃ 和 12 L·min⁻¹, 采用 N₂ 为雾化、干燥和碰撞气体. 色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C18 液相色谱柱 (150 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温 30℃, 进样体积 5 μL. 流动相由 A 相 0.2% 的甲酸水溶液和 B 相 ACN 组成, 线性梯度洗脱, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 梯度程序 [时间 (min), 流动相 B 的比例 (%)] : (0, 5)、(2, 5)、(5, 13)、(8, 15)、(13, 20)、(18, 30)、(25, 60)、(27, 100)、(30, 100)、(30.1, 5) 和 (33, 5).

1.4 质量控制与方法验证

采用内标法定量, PPCPs 定量标准曲线浓度梯度为 0.1、0.5、1、5、10、30、50、100、300 和 500 ng·L⁻¹; 线性相关系数 R² > 0.99, 方法检出限 LOD

为信噪比为 3 时的样品浓度, 方法定量限 LOQ 为信噪比为 10 时的样品浓度. 河流水样中回收率为 77%~132%, 相对标准偏差为 3%~25%, 各目标化合物 LOD 为 0.01~0.25 ng·L⁻¹, LOQ 为 0.03~0.50 ng·L⁻¹. 生物的加标回收率为 71%~134%, 相对标准偏差为 4%~15%, 其目标化合物 LOD 为 0.01~0.3 ng·g⁻¹, LOQ 为 0.03~0.60 ng·g⁻¹.

1.5 生物浓缩系数 (BCF) 的计算

生物浓缩系数 (BCF) 是用于评估水生生物对水中药物及个人护理用品的吸收富集程度. 根据以下公式计算:

$$BCF = \frac{C_b}{c_w} \times 1000 \quad (1)$$

式中, C_b 为 PPCPs 在生物中的含量 (ng·g⁻¹); c_w 为 PPCPs 在水体的浓度 (ng·L⁻¹). BCF 的单位为 L·kg⁻¹ [20]. 生物浓缩是生物积累水体中化合物的现象. 在本研究中, BCF 计算为潮汕河流生物体中 PPCPs 的含量与潮汕河流水体中 PPCPs 的浓度之比; BCF 高于 5 000 (L·kg⁻¹) 时, 这种 PPCPs 就认为是生物累积性的; BCF 在 2 000~5 000 L·kg⁻¹ 之间时, 则认为该 PPCPs 可能是生物累积性的 [21].

1.6 生态风险评价

潮汕地区河流水体中 PPCPs 的生态风险可以用风险商值法 (RQ) 进行评估, RQ 值大小对应 PPCPs 在河流水环境中的生态风险大小 [22]. 当 RQ < 0.01 为极低风险, 0.01 ≤ RQ < 0.1 为低风险, 0.1 ≤ RQ < 1 为中等风险, RQ ≥ 1 为高风险. 具体计算公式如下:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (2)$$

$$PNEC = LC_{50}/AF \text{ 或 } EC_{50}/AF \quad (3)$$

式中, MEC 为环境实测浓度 (ng·L⁻¹); PNEC 为预测无效应浓度 (ng·L⁻¹). 依据风险效应最大化原则, MEC 均为污染物浓度最大值; LC₅₀ 为半致死浓度, EC₅₀ 为半最大效应浓度 (ng·L⁻¹), AF 为评价因子, 采用欧盟水框架指令 (Water Framework Directive) 的推荐值 (1 000).

由于水环境中多种 PPCPs 共同存在, 其共同作用对水环境具有更强的风险 [23, 24]. 本研究采用简单叠加模型计算 PPCPs 的联合毒性风险商 RQ_{SUM} [25]:

$$RQ_{SUM} = \sum RQ_i \quad (4)$$

式中, RQ_i 为某种药物与护理品 i 的 RQ 值.

2 结果与讨论

2.1 PPCPs 在潮汕入海河流水体中的浓度

目标 PPCPs 在潮汕入海河流中的统计数据如

表 2 所示,共检出 20 种 PPCPs 中的 16 种,洛美沙星、金霉素、多西环素和阿替洛尔在所有入海河流中均未检出. 所有检出 PPCPs 在河流水体中浓度的平均值为 $2.63 \sim 237 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,检出率为 43%~100%,其中咖啡因检出率为 100%. 水体中浓度最高的 PPCPs 是咖啡因和磺胺甲噁唑,平均值分别为 $187 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $143 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 浓度最低的是恩诺沙星,平均值为 $0.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其检出率为 54%. 不同类别的 PPCPs 在潮汕河流水体中含量与检出率相差较大. 磺胺类药物全部检出,其检出率范围在 71%~89% 之间. 氟喹诺酮类中仅洛美沙星未检出. 大环内酯类药物中以脱水红霉素为主,其检出率为 96%,最大值

达到 $78.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 在 4 种其他类 PPCPs 中,除咖啡因外,甲氧苄氨嘧啶浓度较高,最大值为 $209 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

与国内其它地区比较,本研究水体中磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶和咖啡因的含量处于较高水平,远高于我国太湖中检出的磺胺甲噁唑 ($91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、磺胺嘧啶 ($9.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[26] 和我国徐州大龙湖中咖啡因 ($71 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 的含量^[27]; 而甲氧苄氨嘧啶、诺氟沙星和环丙沙星低于我国北部莱州湾水体中甲氧苄氨嘧啶 ($13\,600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[28] 和我国太湖中的诺氟沙星 ($45 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和环丙沙星 ($43 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 的含量^[26].

表 2 潮汕地区入海河流中 PPCPs 浓度统计¹⁾

Table 2 Contents of PPCPs in the rivers flowing into Nanhai Sea in the Chaoshan area

分类	物质	缩写	浓度/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$			检出率/%
			最大值	最小值	平均值	
磺胺类	磺胺嘧啶	SDZ	253	0.43	27.9	89
	磺胺噻唑	STZ	176	0.36	15.0	79
	磺胺甲二唑	SML	181	0.42	15.2	79
	磺胺甲噁唑	SMX	2 223	1.01	143	86
	磺胺异噁唑	SFX	240	0.33	25.0	75
	磺胺二甲嘧啶	SMN	308	0.35	29.3	89
	磺胺地索辛	SDM	223	0.42	25.3	71
氟喹诺酮类	诺氟沙星	NOR	9.11	0.3	2.02	75
	环丙沙星	CIP	13.9	0.32	2.12	89
	恩诺沙星	ENR	1.18	0.30	0.44	54
	洛美沙星	LOM			< LOQ	0
四环素类	金霉素	CTC			< LOQ	0
	多西环素	DOX			< LOQ	0
大环内酯类	脱水红霉素	ERY-H ₂ O	78.5	1.79	11.8	96
	罗红霉素	ROX	5.26	0.31	2.03	43
	阿奇霉素	AZN	2.22	0.30	0.75	89
其他类	美托洛尔	MET	11.1	0.41	2.82	50
	咖啡因	CAF	2 052	1.55	187	100
	甲氧苄氨嘧啶	TMP	209	0.31	16.9	93
	阿替洛尔	ATE			< LOQ	0

1) LOQ 表示定量限,下同

2.2 PPCPs 在潮汕入海河流水体生物中的含量

从表 3 中可以看出,在生物样品中检测出 20 种 PPCPs 中的 18 种,罗红霉素和洛美沙星在所有生物样品中均未检出. 检出的 PPCPs 在生物体中的平均含量范围为 $0.68 \sim 10.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 生物中检出含量最高的 PPCPs 是甲氧苄氨嘧啶和磺胺噻唑,其含量分别为 $80.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $51.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,检出率为 23% 和 80%; 检出含量最低的恩诺沙星和阿替洛尔,含量平均值分别为 $0.14 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,检出率分别为 27% 和 73%. 与水体中结果相似,在潮汕生物体中的 PPCPs 以磺胺类药物和其他类药物为主,分别占总量的 46% 和 32%; 其次是氟喹诺酮类药物,其中恩诺沙星含量最高,为 $14.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 四环

素类和大环内酯类药物检出含量最低,占总含量比例不足 10%.

与国内其它地区比较,本研究鱼体中环丙沙星、恩诺沙星和甲氧苄氨嘧啶的含量高于珠江流域鱼类肌肉组织中的含量 (1.26 、 6.96 和 $0.39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[29]; 而磺胺甲噁唑低于我国海河鱼肉中的含量 ($68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[30],氟喹诺酮类药物低于我国北部渤海海域贝类中的含量 ($1\,575.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[31].

2.3 潮汕河流水体中 PPCPs 的空间分布

如图 2 中所示,潮汕地区入海河流中 PPCPs 的空间分布差异较大,总体浓度从大到小依次是:黄冈河(HGH) > 练江(LJ) > 黄江(HUJ) > 龙江(LOJ) > 螺河(LH) > 榕江(RJ) > 韩江(HJ). 黄冈河中

表 3 潮汕地区入海河流生物中 PPCPs 残留量统计

Table 3 Contents of PPCPs in aquatic organisms flowing into Nanhai Sea in the Chaoshan area

分类	物质	缩写	含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$			检出率/%
			最大值	最小值	平均值	
磺胺类	磺胺嘧啶	SDZ	6.74	0.29	1.04	90
	磺胺噻唑	STZ	51.8	0.48	9.78	80
	磺胺甲二唑	SML	3.72	0.48	0.96	70
	磺胺甲噁唑	SMX	13.7	0.57	3.69	23
	磺胺异噁唑	SFX	2.86	0.48	0.73	60
	磺胺二甲嘧啶	SMN	2.22	0.48	1.04	30
	磺胺地索辛	SDM	1.68	0.48	0.75	23
氟喹诺酮类	诺氟沙星	NOR	5.41	0.48	1.68	57
	环丙沙星	CIP	4.24	0.57	1.96	33
	恩诺沙星	ENR	14.7	0.14	2.28	27
	洛美沙星	LOM			< LOQ	0
四环素类	金霉素	CTC	2.79	0.98	1.63	93
	多西环素	DOX	2.28	0.48	0.74	100
大环内酯类	脱水红霉素	ERY-H ₂ O	2.91	0.38	0.95	83
	罗红霉素	ROX			< LOQ	0
	阿奇霉素	AZN	5.85	0.48	0.99	77
其他类	美托洛尔	MET	2.12	0.48	0.83	43
	咖啡因	CAF	12.9	0.48	4.22	97
	甲氧苄氨嘧啶	TMP	80.3	0.20	12.4	23
	阿替洛尔	ATE	3.45	0.14	0.14	73

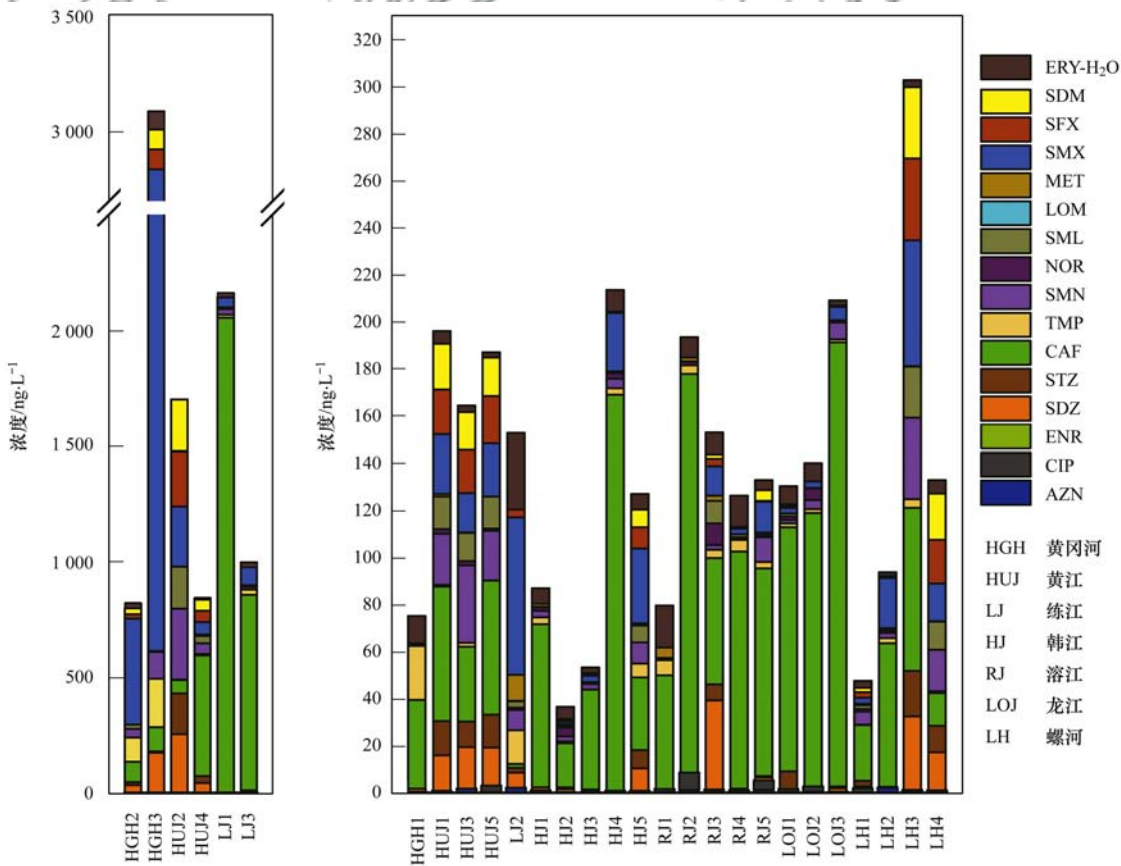


图 2 潮汕地区河流中 16 种 PPCPs 的浓度水平和分布特征

Fig. 2 Concentration and distribution of 16 PPCPs in the rivers of the Chaoshan area

PPCPs 浓度平均值为 $1\,334\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中磺胺甲噁唑的浓度远高于其他 PPCPs,为 $2\,223\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 练江中

PPCPs 浓度平均值为 $1\,108\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,以咖啡因为主其浓度最大值为 $2\,052\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 韩江中 PPCPs 浓度最

低,总浓度平均值为 $104\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 榕江、龙江和螺河这 3 条河流中 PPCPs 浓度几乎相当,其平均值分别为 141 、 161 和 $147\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

潮汕各河流中 PPCPs 的组分存在差异. 如磺胺甲噁唑在黄冈河、练江和螺河中为主要组分,而在溶江和龙江中含量最低. 磺胺甲噁唑在黄冈河中占目标物总浓度的 67% ,且在上游的检出浓度远高于中游和下游. 常作为增效剂和磺胺类药物一起使用的甲氧苄氨嘧啶表现出相同的上下游分布规律,这可能是由于受到入海口稀释作用的影响^[32]. 除磺胺甲噁唑外,磺胺嘧啶、磺胺地索辛和磺胺异噁唑等磺胺类药物主要在黄江和螺河中浓度较高. 磺胺类药物作为疾病治疗与预防用药,在禽畜养殖和水产养殖业频繁使用,也作为饲料添加剂来提高动物免疫力以及促进动物生长^[33]. 饶平县大规模养殖区的养殖废水及饲料残渣的汇入可能是黄冈河磺胺类药物污染的主要原因. 另外,咖啡因在除黄冈河外的所有河流中均为主要的 PPCPs,而其在练江中占总量的 80% ,在韩江、榕江和龙江中占总量的 60% 以上. 咖啡因作为世界上消费最广泛的精神活性药物,除了用于治疗某些疾病,也是咖啡、茶和功能饮料中常用的成分,能在水环境中持久存在. 潮汕地区居民特有的饮茶习惯可能是该地区河流中广泛检出咖啡因的原因.

2.4 潮汕河流生物中 PPCPs 的空间分布

潮汕河流生物中目标 PPCPs 的空间分布如图 3 所示,生物中 PPCPs 含量和组分表现出明显的空间差异. 生物中 PPCPs 总含量从高到低依次是:黄冈河 > 螺河 > 韩江 > 黄江 > 练江 > 榕江 > 龙江. 黄冈河水生生物中的 PPCPs 含量最高,与水体中分布规律一致,且河流水体中主要的 PPCPs 在其部分生物中同样占主要成分,如黄冈河生物牡蛎中磺胺类药物占 PPCPs 总量的 50% 以上. 黄冈河鱼肉中主要的 PPCPs 为咖啡因,所占比例均在总量的 60% 以上. 韩江生物中乌鳢体内的 PPCPs 含量最高,主要为甲氧苄氨嘧啶,占总量的 80% ,高于所有河流生物中甲氧苄氨嘧啶的含量. 龙江生物中 PPCPs 含量最低,其蟹类中 PPCPs 含量较高,主要组分为环丙沙星、磺胺类药物和诺氟沙星. 黄江生物中,紫石房蛤中 PPCPs 含量最高,磺胺噻唑为主要组分;黄江罗非鱼与黄冈河罗非鱼中 PPCPs 含量和成分相似,以咖啡因为主要的 PPCPs. 练江生物中,真鲷的 PPCPs 含量最高,磺胺甲噁唑和磺胺噻唑为其主要组分占总含量的 50% 以上;其余 4 种鱼类中咖啡因是主要组分,这与练江水体中 PPCPs 的主要组分保持一致. 榕江鱼类生物中磺胺噻唑和咖啡因是主要成分;而两种蟹类中则是咖啡因、金霉素为主要的 PPCPs.

在潮汕鱼类中检出 PPCPs 高于蟹类和贝类,其

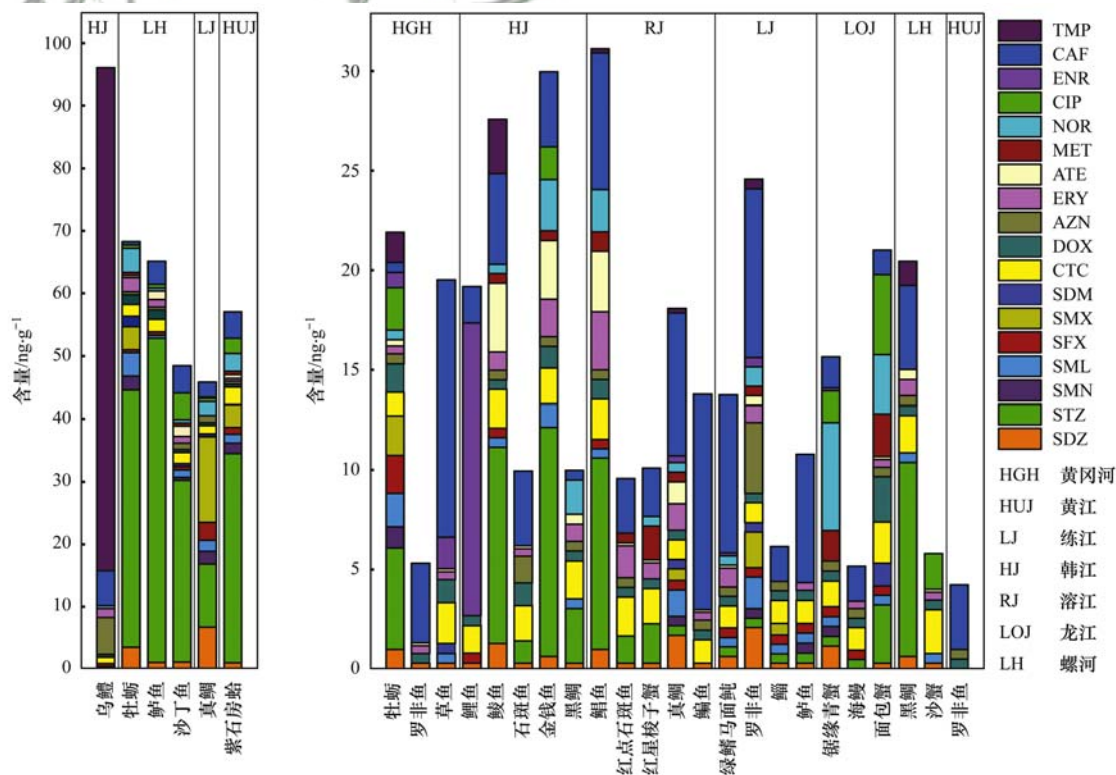


图 3 潮汕地区河流生物中 18 种 PPCPs 的含量水平和分布特征

Fig. 3 Concentration and distribution of 18 PPCPs in the river organisms of the Chaoshan area

表 4 目标 PPCPs 的毒性数据与 PNEC 值
Table 4 Toxicity data and PNEC values of PPCPs

PPCPs	物种	L(E)C ₅₀ /mg·L ⁻¹	PNEC /ng·L ⁻¹	PPCPs	物种	L(E)C ₅₀ /mg·L ⁻¹	PNEC /ng·L ⁻¹
磺胺嘧啶	藻	0.52	520	美托洛尔	藻	7.3	7 300
	蚤	0.21	210		蚤	63.9	6.39 × 10 ⁴
	鱼	890	8.90 × 10 ⁵		鱼	≥100	1.00 × 10 ⁵
磺胺噻唑	藻	13.1	1.31 × 10 ⁴	磺胺甲噁唑	藻	1.54	1540
	蚤	204.9	2.05 × 10 ⁵		蚤	3.3	3 300
	鱼	>500	5.00 × 10 ⁵		鱼	109.16	1.09 × 10 ⁵
咖啡因	藻	>150	1.50 × 10 ⁵	磺胺地索辛	藻	3.82	3 820
	蚤	182	1.82 × 10 ⁵		蚤	2.259	2 259
	鱼	24.2	2.42 × 10 ⁴		鱼	166.3	1.66 × 10 ⁵
甲氧苄氨嘧啶	藻	6.9	6 900	红霉素	藻	0.022	22
	蚤	8.21	8 210		蚤	207.83	2.08 × 10 ⁵
	鱼	92.66	9.27 × 10 ⁴		鱼	349	3.49 × 10 ⁵
磺胺二甲嘧啶	藻	8.7	8 700	环丙沙星	藻	2 793.4	2.79 × 10 ⁶
	蚤	4.25	4 250		蚤	8 049.6	8.05 × 10 ⁶
	鱼	>100	1.00 × 10 ⁵		鱼	17 053.2	1.71 × 10 ⁷
诺氟沙星	藻	0.038	38	恩诺沙星	藻	0.049	49
	蚤	0.88	880		蚤	56.7	5.67 × 10 ⁴
	鱼	8.78	8 780		鱼	>100	1.00 × 10 ⁵

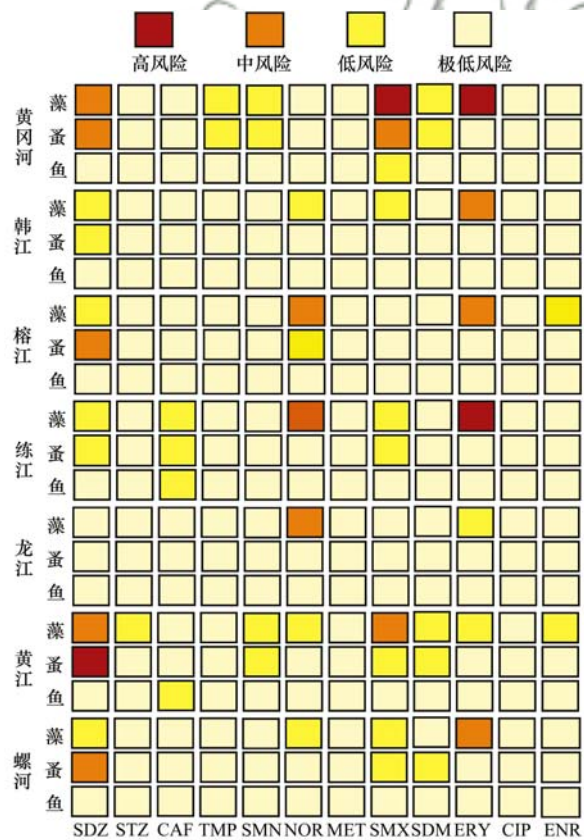


图 6 潮汕河流中藻类、蚤类和鱼类中抗生素的风险商 (RQ)

Fig. 6 Calculated risk quotients (RQ) for the detected antibiotics to algae, invertebrate, and fish in the rivers of Chaoshan area

鱼类生物中的 BCF 值远高于 5 000 L·kg⁻¹, 说明 PPCPs 在鱼类生物体内显著的生物累积性和对鱼类生物的潜在风险同样不可忽视. 以鱼类为保护对象

时, 只有咖啡因和磺胺甲噁唑表现为低风险 (RQ < 0.1), 其余均无明显风险; 以蚤类为保护对象时, 磺胺嘧啶的风险最高, 其 RQ 值达到 1.21; 以藻类为保护对象时, 磺胺甲噁唑和红霉素的风险值最高分别为 1.44 和 3.56. 在空间分布上, RQ_{SUM} 最高值为 7.07, 在黄冈河中得出, 其中磺胺甲噁唑和红霉素的风险值较高, 为 3.57 和 1.44, 占到总体的 65% 和 88%, 主要对黄冈河藻类生物存在高生态风险; 在练江, 红霉素对藻类生物存在高生态风险, 风险值是 1.48, 占其 RQ_{SUM} 的 78%; 在黄江, 磺胺嘧啶对蚤类生物存在高生态风险, 风险值是 1.21, 占其 RQ_{SUM} 的 45%.

3 结论

(1) 潮汕地区河流、水体和生物体中 PPCPs 的含量值范围分别为 0.30 ~ 2 223 ng·L⁻¹ 和 0.14 ~ 80.3 ng·g⁻¹, 其中多种污染物检出率较高. 水体中, 磺胺甲噁唑和咖啡因检出浓度最高, 分别为 2 223 ng·L⁻¹ 和 2 052 ng·L⁻¹, 其中咖啡因检出率为 100%; 生物中, 甲氧苄氨嘧啶和磺胺嘧啶含量最高, 分别为 80.3 ng·g⁻¹ 和 51.8 ng·g⁻¹.

(2) 潮汕河流和生物体中的 PPCPs 具有明显的空间差异性, 黄冈河、练江和黄江中的 PPCPs 浓度最高, 韩江最低; 黄冈河、韩江和练江中生物的 PPCPs 含量最高, 龙江最低. 磺胺类药物和其他类药物是水体和生物体中主要的污染物, 但它们在潮汕各河流和生物中的含量差异较大.

(3)生物浓缩系数 (BCF)值显示多种目标物在潮汕生物体内具有累积性,其中鱼类中的 BCF 值高于蟹类和贝类,更易形成生物累积。

(4)运用 RQ 模型评价 PPCPs 在潮汕地区河流生态环境的潜在风险,发现 PPCPs 对鱼类的风险较低,而对藻类和无脊椎动物表现出较高的风险。磺胺甲噁唑、红霉素和磺胺嘧啶分别对黄冈河藻类生物、练江藻类生物以及黄江蚤类生物存在潜在生态风险。

参考文献:

- [1] Doerr-Macewen N A, Haight M E. Expert stakeholders' views on the management of human pharmaceuticals in the environment [J]. *Environmental Management*, 2006, **38**(5): 853-866.
- [2] Boxall A B A, Rudd M A, Brooks B W, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, **120**(9): 1221-1229.
- [3] Karnjanapiboonwong A, Suski J G, Shah A A, *et al.* Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **216**(1-4): 257-273.
- [4] 王丹丹, 张婧, 杨桂朋, 等. 药物及个人护理品的污染现状、分析技术及生态毒性研究进展 [J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(12): 2013-2020.
- Wang D D, Zhang J, Yang G P, *et al.* Pollution status, analytical techniques and ecotoxicity of pharmaceuticals and personal care products [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(12): 2013-2020.
- [5] Wang J L, Wang S Z. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **182**: 620-640.
- [6] Klein E Y, Van Boeckel T P, Martinez E M, *et al.* Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2018, **115**(15): 3463-3470.
- [7] 应光国. 中国抗生素使用与流域污染 [A]. 见: 中国化学会第30届学术年会摘要集第二十六分会: 环境化学 [C]. 大连: 中国化学会, 2016. 1.
- [8] 刘娜, 金小伟, 王业耀, 等. 我国地表水中药物与个人护理品污染现状及其繁殖毒性筛查 [J]. *生态毒理学报*, 2015, **10**(6): 1-12.
- Liu N, Jin X W, Wang Y W, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) caused reproductive toxicity in surface water of China: A review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(6): 1-12.
- [9] Zha J M, Sun L W, Spear P A, *et al.* Comparison of ethinylestradiol and nonylphenol effects on reproduction of Chinese rare minnows (*Gobiocypris rarus*) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, **71**(2): 390-399.
- [10] Gooding M P, Newton T J, Bartsch M R, *et al.* Toxicity of synthetic musks to early life stages of the freshwater mussel *Lampsilis cardium* [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **51**(4): 549-558.
- [11] Gomez E, Pillon A, Fenet H, *et al.* Estrogenic activity of cosmetic components in reporter cell lines: Parabens, UV screens, and musks [J]. *Journal of Toxicology & Environmental Health Part A*, 2005, **68**(4): 239-251.
- [12] 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.
- [13] 胡君剑, 胡霞林, 尹大强. 药品与个人护理品在鱼体中的累积及代谢研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2015, **10**(2): 89-99.
- Hu J J, Hu X L, Yin D Q. The bioaccumulation and metabolism of pharmaceuticals and personal care products in fish [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(2): 89-99.
- [14] 何秀婷, 王奇, 聂湘平, 等. 广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2728-2735.
- He X T, Wang Q, Nie X P, *et al.* Residues and health risk assessment of sulfonamides in sediment and fish from typical marine aquaculture regions of Guangdong Province, China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2728-2735.
- [15] 陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 等. 典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 194-204.
- Chen X, Zhang C J, Yang G P, *et al.* Detection method, distribution, and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in the Yellow Sea and the East China Sea [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 194-204.
- [16] 生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报 [R]. 2018.
- [17] 广东省海洋与渔业厅. 2016 广东省海洋环境状况公报 [R]. 2018.
- [18] 余鹏钧. 练江流域水环境治理策略 [J]. *环境与发展*, 2019, **31**(4): 240-241, 243.
- Yu P J. Management strategy of water environment in Lianjiang River basin [J]. *Environment and Development*, 2019, **31**(4): 240-241, 243.
- [19] 石俊海. 浅析韩江上游水质污染因素及防治措施探讨 [J]. *中国科技纵横*, 2017, (7): 16-17.
- [20] van der Oost R, Beyer J, Vermeulen N P E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2003, **13**(2): 57-149.
- [21] Guo J Y, Wu F C, Shen R L, *et al.* Dietary intake and potential health risk of DDTs and PBDEs via seafood consumption in South China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, **73**(7): 1812-1819.
- [22] Vragović N, Bažulić D, Njari B. Risk assessment of streptomycin and tetracycline residues in meat and milk on Croatian market [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, **49**(2): 352-355.
- [23] 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.
- [24] Cleuvers M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects [J]. *Toxicology Letters*, 2003, **142**(3): 185-194.
- [25] Quinn B, Gagné F, Blaise C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **389**(2-3): 306-314.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Zhang R J, Zhang G, Zheng Q, *et al.* Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, **80**: 208-215.
- [29] Zhao J L, Liu Y S, Liu W R, *et al.* Tissue-specific bioaccumulation of human and veterinary antibiotics in bile, plasma, liver and muscle tissues of wild fish from a highly urbanized region[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **198**: 15-24.
- [30] Gao L H, Shi Y L, Li W H, *et al.* Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(4): 1247-1254.
- [31] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Investigation of antibiotics in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **162**: 56-62.
- [32] 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.
- [33] Tang J, Shi T Z, Wu X W, *et al.* The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, **122**: 154-161.
- [34] Cheung K C, Leung H M, Kong K Y, *et al.* Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(3): 460-468.
- [35] Bai Y W, Meng W, Xu J, *et al.* Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Liao River Basin in China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(3): 586-593.
- [36] Zhang R L, Pei J Y, Zhang R J, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in mariculture farms, estuaries and the coast of the Beibu Gulf, China: bioconcentration and diet safety of seafood[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **154**: 27-35.
- [37] Sharma B M, Bečanová J, Scheringer M, *et al.* Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 1459-1467.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area("2+26" Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPeRS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101(Fe,Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvio-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)