环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第6期
2023年6月15日

目　次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第44卷第6期 2023年6月
Vol.44,No.6 Jun.,2023

淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估

武宇圣[1,2,3], 黄天寅[3], 张家根[1,2,3], 田永静[3], 庞燕[1,2*], 许秋瑾[1,2*]

(1. 中国环境科学研究院湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012; 3. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009)

摘要: 为了解淮河下游湖泊(洪泽湖和高邮湖)表层水和沉积物中药品及个人护理品(PPCPs)的赋存特征及生态风险,采集了23个采样点的43个表层水和沉积物样品,检测了样品中的61种PPCPs,分析了洪泽湖和高邮湖PPCPs的浓度水平空间分布,计算了典型PPCPs在研究区水/沉积物系统的分配系数,并利用商值法对目标PPCPs的生态风险进行评价. 结果表明,洪泽湖和高邮湖表层水中 $\sum$PPCPs浓度分别是1.56~2 534.44 $ng \cdot L^{-1}$ 和3.32~1 027.47 $ng \cdot L^{-1}$,沉积物中 $\sum$PPCPs含量分别是1.7~926.7 $ng \cdot g^{-1}$ 和1.02~289.37 $ng \cdot g^{-1}$,其中表层水中林可霉素(LIN)浓度最高,沉积物中强力霉素(DOX)含量最高,都以抗生素类药物为主要组分; PPCPs空间分布呈现洪泽湖高、高邮湖低的特征; 分配特征表明研究区域典型PPCPs更倾向停留在水相,$\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_d$ 之间具有显著相关性,表明沉积物中总有机碳(TOC)对典型PPCPs在水/沉积物系统的分配起重要作用; 生态风险评价结果显示PPCPs对表层水和沉积物中藻类的生态风险显著高于蚤类和鱼类,表层水中PPCPs的生态风险高于沉积物,洪泽湖的生态风险高于高邮湖.

关键词: 淮河下游湖泊; 药品与个人护理品(PPCPs); 分布特征; 分配系数; 生态风险评价

中图分类号: X524 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)06-3217-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202207169

Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River

WU Yu-sheng[1,2,3], HUANG Tian-yin[3], ZHANG Jia-gen[1,2,3], TIAN Yong-jing[3], PANG Yan[1,2*], XU Qiu-jin[1,2*]

(1. National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to understand the occurrence characteristics and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface water and sediments of Hongze Lake and Gaoyou Lake in the lower reaches of the Huaihe River, 43 surface water and sediment samples from 23 sampling sites were collected, and 61 PPCPs were detected in the samples. The concentration level and spatial distribution of target PPCPs in Hongze Lake and Gaoyou Lake were analyzed, the distribution coefficient of typical PPCPs in the water/sediment system in the study area was calculated, and the ecological risk of target PPCPs was evaluated using the entropy method. The results showed that the PPCPs in surface water of Hongze Lake and Gaoyou Lake were 1.56-2 534.44 $ng \cdot L^{-1}$ and 3.32-1 027.47 $ng \cdot L^{-1}$, respectively, and those in sediment were 1.7-926.7 $ng \cdot g^{-1}$ and 1.02-289.37 $ng \cdot g^{-1}$, respectively. The concentrations of lincomycin (LIN) in surface water and doxycycline (DOX) in sediment were the highest, and antibiotics were the main components. The spatial distribution of PPCPs was higher in Hongze Lake and lower in Gaoyou Lake. The distribution characteristics of typical PPCPs in the study area showed that typical PPCPs tended to stay in the water phase, and there was a significant correlation between $\lg K_{oc}$ and $\lg K_d$, indicating that total organic carbon (TOC) played an important role in the distribution of typical PPCPs in the water/sediment system. The ecological risk assessment results showed that the ecological risk of PPCPs to algae in surface water and sediment was significantly higher than that of fleas and fish, the ecological risk value of PPCPs in surface water was higher than that in sediment, and the ecological risk of Hongze Lake was higher than that of Gaoyou Lake.

Key words: lakes in the lower reaches of the Huaihe River; pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); distribution characteristics; distribution coefficient; ecological risk assessment

药品与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)作为一类典型的新型污染物在世界范围内广泛使用,主要由抗生素类药物、非抗生素类药物和个人护理品这3部分组成,其中抗生素类药物主要包括磺胺类、四环素类、喹诺酮类和大环内酯类等; 非抗生素类药物主要包括非甾体抗炎药、血脂调节剂、内分泌药物、β-受体阻滞药和精神刺激药物等; 个人护理品主要包括杀菌剂、驱虫剂、人造麝香、杀虫剂和防晒剂等[1]. PPCPs在提高人类生活质量,促进养殖业发展等方面有很好的应用,但是由于人类的广泛使用和持续排放,导致PPCPs在水环境中呈现假持久性现象,随着食物链和食物网的传递,对生态系统和人体健

收稿日期: 2022-07-16; **修订日期**: 2022-09-05

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07301006-006)

作者简介: 武宇圣(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为新型污染物的环境风险与控制,E-mail:2922355861@qq.com

* 通信作者,E-mail:190068749@qq.com; xuqj@craes.org.cn

康均会造成潜在危害[2]. 近年来,我国水环境中PPCPs污染的相关报道日渐增多,众多研究者在松花江[3]、白洋淀[4]、汾河[5]、骆马湖[6]、太湖[7]、洞庭湖[8]、三亚市[9]、九龙江[10]、钦州湾[11]和宁夏第三排水沟[12]等天然水体和饮用水源地中的多种环境介质中检测出不同浓度水平的PPCPs,因此PPCPs对水环境的影响亟待关注.

洪泽湖与高邮湖位于淮河下游地区,是我国南水北调东线工程重要的枢纽湖泊[13]. 这两座湖泊分别是我国第四和第六大淡水湖泊,均属于大型过水性湖泊[14]. 淮河主干来水汇入洪泽湖后,又经淮河入江水道进入高邮湖,最终排入长江入海[15]. 两座湖泊作为淮河流域经济带重要的农业、渔业和生活用水来源,对区域内经济社会的可持续发展和南水北调东线的供水水质安全发挥着重要作用[16]. 当前对两座湖泊的污染报道多集中在氮磷和重金属等常规污染物方面,有关PPCPs这一类新型污染物的研究较少[17,18]. 因此,本研究在系统分析洪泽湖、高邮湖表层水和沉积物中PPCPs浓度特征的基础上,探讨了典型PPCPs在水/沉积物系统的分布及分配特征,并进行了生态风险评价,以期为淮河流域湖泊中新型污染物的赋存现状与污染防控提供数据支撑和科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器设备:超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪(Agilent LC 1260-MS 6470,美国)、Oasis HLB固相萃取小柱(Waters,美国)、12位固相萃取装置(Supelco Visiprep,美国)、氮吹仪(N-EVAP-111,南京)、涡旋混合器(QL-901,海门)和纯水机(EPED-20TF,南京).

标准样品:磺胺甲噁唑(SMX)、磺胺甲噻二唑(SMT)、磺胺间甲氧嘧啶(SMM)、磺胺氯哒嗪(SCP)、甲氧苄啶(TMP)、磺胺塞唑(STZ)、磺胺甲基嘧啶(SMR)、磺胺异噁唑(SIX)、磺胺二甲基异嘧啶(SIM)、磺胺甲氧哒嗪(SMP)、磺胺喹噁啉(SQX)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)、磺胺二甲氧嗪(SDM)、磺胺嘧啶(SDZ)、诺氟沙星(NOR)、氧氟沙星(OFL)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR)、达氟沙星(DAN)、马波沙星(MAR)、沙氟沙星(SAR)、洛美沙星(LOM)、司氟沙星(SPA)、培氟沙星(PEF)、双氟沙星(DIF)、氟甲喹(FLU)、噁喹酸(OA)、萘啶酸(NA)、四环素(TC)、土霉素(OTC)、金霉素(CTC)、强力霉素(DOX)、美他环素(MTC)、红霉素(ETM)、罗红霉素(ROX)、泰乐菌素(TYL)、替米考星(TMC)、克拉霉素(CLA)、氯霉素(CHL)、氟苯尼考(FLO)、克林霉素(CLD)、林可霉素(LIN)、莫能菌素(MON)、青霉素(PCG)、泰妙菌素(TIM)、甲砜霉素(THI)、舒必利(SP)、双氯芬酸(DIC)、酮洛芬(KPF)、布洛芬(IBU)、对乙酰氨基酚(ATP)、吲哚美辛(IND)、扑湿痛(MEF)、普萘洛尔(PRO)、美托洛尔(MTP)、苯扎贝特(BEZ)、氯贝酸(CLO)、吉非罗齐(GEM)、咖啡因(CAF)、卡马西平(CBZ)和避蚊胺(DEET)共61种;内标物为磺胺甲噁唑-^{13}C6、盐酸环丙沙星-D8、红霉素-C2、避蚊胺-S14和吉非罗齐-D6. 以上标准品和内标物均购于美国Sigma公司,纯度均大于98%.

主要试剂:甲醇、甲酸和乙腈购自美国Fisher公司.

1.2 样品采集与前处理

于2021年11月在洪泽湖和高邮湖进行表层水样品和沉积物样品采集,具体采样点见图1. 采样点位包括洪泽湖与高邮湖出入湖河口、中心湖区及湖湾等区域,总计点位23个,其中H1 ~ H14号位于洪泽湖,G1 ~ G9号位于高邮湖.

野外采样前,用甲醇和去离子水润洗采样相关设备. 表层水样由有机玻璃采水器采集(水面以下0.5 m),密闭保存于1 L的棕色玻璃瓶中,在0 ~ 4℃冷藏保存;沉积物样品由彼得逊采泥器采集(表面0 ~ 5 cm),混合均匀后用锡纸包裹放入塑封袋中,冷藏条件下运往实验室.

水样前处理:将1 L水样过滤,加入25 ng提取内标液、500 mg Na_2EDTA和25 mg抗坏血酸,混合均匀并老化30 min. 活化和平衡HLB固相萃取柱,水样过柱. 高纯水淋洗小柱,抽真空下干燥0.5 h,甲醇洗脱萃取柱. 在水浴中以高纯氮气吹干. 最后用含0.025%甲酸的甲醇水定容,加入25 ng进样内标液,涡旋混合. 过膜移入自动进样样品瓶中,4℃下冷藏待分析.

沉积物前处理:将沉积物样品进行冷冻干燥,研磨过100目筛. 取1 g样品放入离心管中,加提取内标并老化30 min. 加入15 mL磷酸盐缓冲液,涡旋混合,加入20 mL乙腈,涡旋超声. 离心并转移上层清液至锥形瓶中,重复提取3次(第3次不加缓冲液),旋蒸至20 ~ 30 mL. 加入超纯水稀释,加入500 mg Na_2EDTA、抗坏血酸,混匀后抽滤. 后面处理步骤与水样一致.

1.3 样品测定条件

采用UPLC-MS/MS系统测定PPCPs浓度,色谱柱为Agilent eclipse plus-C18液相色谱柱(3.5 μm ×

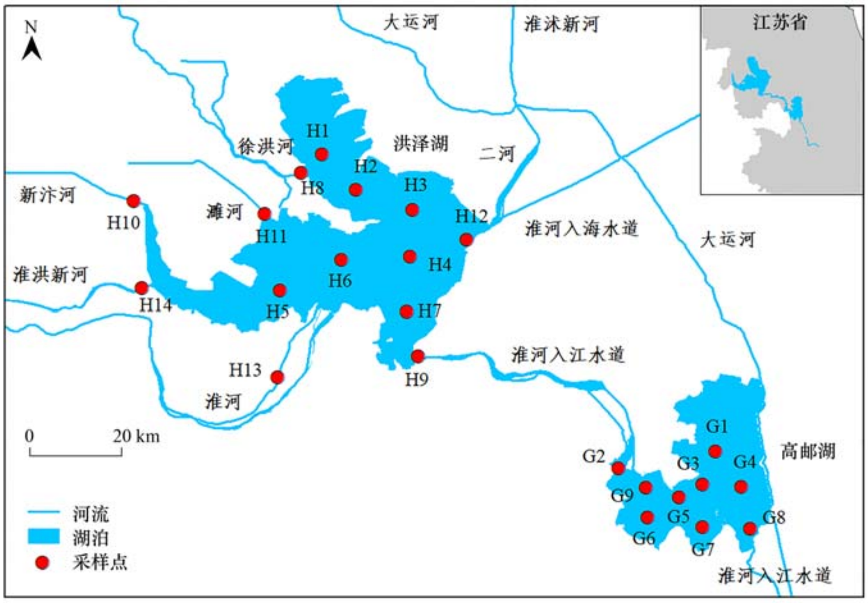

图 1　洪泽湖和高邮湖采样点分布示意

Fig. 1　Sampling sites distribution in Hongze Lake and Gaoyou Lake

150 × 2.1 mm). 流动相 A 为含 0.05% 甲酸的高纯水，流动相 B 为甲醇. 进行梯度洗脱，洗脱程序为：0 ~ 15 min，5% B 线性增加至 95% B，保留 4 min，然后瞬间降至 5% B，平衡 11 min. 流速为 0.4 $mL·min^{-1}$，柱温为 20℃，进样体积为 5 μL. 采用喷雾电离源 (ESI)，多反应监测 (MRM) 模式检测，鞘气温度为 350℃，鞘气温度为 7 $L·min^{-1}$，干燥气温度为 300℃，干燥气流量为 7 $L·min^{-1}$，高纯氮气压力位 0.15 ~ 0.20 MPa.

1.4　质量保证与控制

采用内标法对样品进行定量分析，10 个样品为一批，每批样品中设置空白和空白加标样，所有样品均加入内标物以控制前处理过程中的损失. 各目标 PPCPs 的线性相关系数均大于 0.99. 内标回收率为 72.13% ~ 125.16%，水和沉积物中 61 种 PPCPs 的加标回收率范围为 82.75% ~ 115.52% 和 72.52% ~ 135.21%. 检出限与定量限分别为 3 倍信噪比和 10 倍信噪比，水和沉积物样品中 61 种 PPCPs 的检出限范围为 0.03 ~ 0.56 $ng·L^{-1}$ 和 0.02 ~ 0.45 $ng·g^{-1}$，定量限范围为 0.05 ~ 1.86 $ng·L^{-1}$ 和 0.09 ~ 1.68 $ng·g^{-1}$，相对偏差均小于 10%，空白样品中未检出这 61 种 PPCPs 符合质量控制要求.

1.5　生态风险评价方法

采用风险商 (RQ) 对水体中 PPCPs 的生态风险进行评价[19]，分为 4 级：RQ < 0.01 为无风险，0.01 ≤ RQ < 0.1 为低风险，0.1 ≤ RQ < 1 为中风险，RQ ≥ 1 为高风险，具体计算公式为：

$$RQ = MEC/PNEC$$

式中，MEC 为环境实测浓度，$ng·L^{-1}$；PNEC 为预测无效应浓度，$ng·L^{-1}$.

将沉积物 PPCPs 含量转换为间隙水中 PPCPs 的浓度，然后通过水生生物毒性效应数据对沉积物进行生态风险评价[20]，其计算公式为：

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC_{water} \times K_{oc} \times F_{oc}}$$

式中，MEC 为环境实测含量，$ng·g^{-1}$；$PNEC_{water}$ 为水体中预测无效应浓度，$ng·L^{-1}$；K_{oc} 为有机碳化合物含量，$L·kg^{-1}$；F_{oc} 为有机碳在沉积物中的含量 (经实验测定，取值为 0.01 $g·g^{-1}$).

采用联合风险商 (RQ_{sum}) 来表征 PPCPs 对水生生态系统的生态风险[21]，计算公式为：

$$RQ_{sum} = \sum RQ$$

2　结果与讨论

2.1　洪泽湖和高邮湖表层水中 PPCPs 浓度分布

洪泽湖和高邮湖表层水 PPCPs 检出结果如图 2 所示. 其中洪泽湖表层水 61 种 PPCPs 共检出 21 种，高邮湖检出 19 种. 从浓度水平来看，洪泽湖表层水 $\sum$PPCPs 浓度范围在 1.56 ~ 2 534.44 $ng·L^{-1}$ 之间，平均值为 204.19 $ng·L^{-1}$，检出浓度最高的物质为林可霉素和舒必利，林可霉素和舒必利最高值分别为 551.26 $ng·L^{-1}$ 和 63.26 $ng·L^{-1}$；高邮湖表层水 $\sum$PPCPs 浓度范围在 3.32 ~ 1 027.47 $ng·L^{-1}$ 之间，平均值为 98.28 $ng·L^{-1}$，检出浓度最高的物质也是林可霉素和舒必利，最高值分别为 223.04 $ng·L^{-1}$ 和 38.72 $ng·L^{-1}$. 从检出率方面来看，洪泽湖表层水中检出率达到 100% 的 PPCPs 共有 16 种，其余

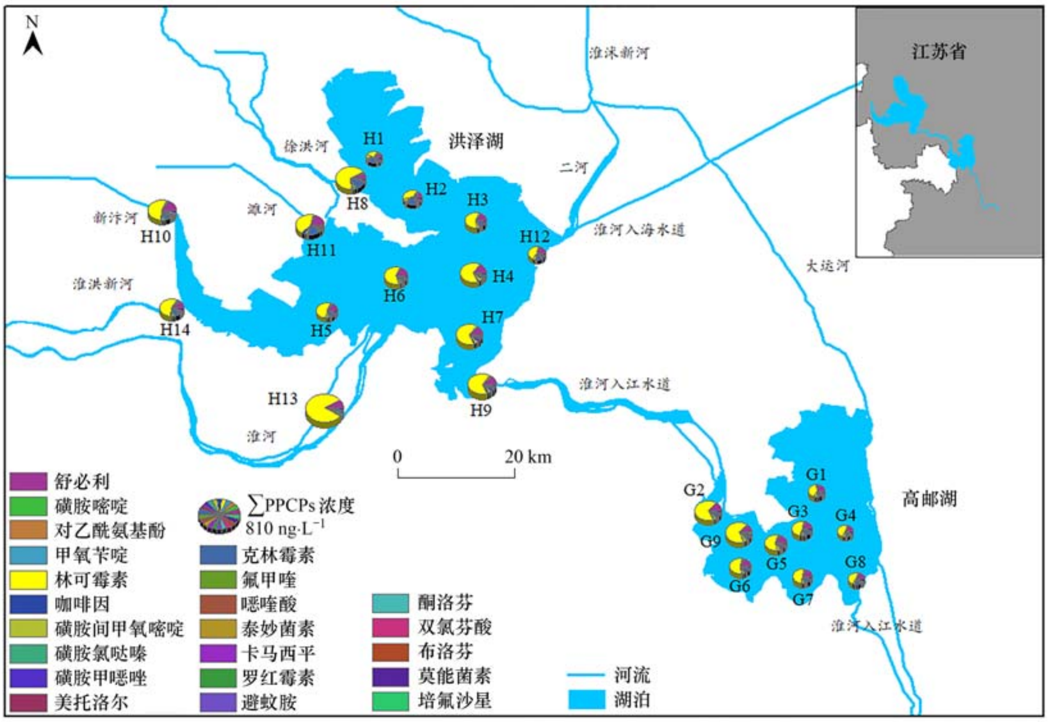

图2 洪泽湖和高邮湖表层水中 PPCPs 浓度分布

Fig. 2 Distribution of PPCPs content in surface water of Hongze Lake and Gaoyou Lake

PPCPs 的检出率在 7.14%～92.86% 之间；高邮湖表层水中检出率为 100% 的 PPCPs 共有 15 种，其余 PPCPs 的检出率在 11.11%～88.89% 之间.

从主要检出物质来看，林可霉素、舒必利和克林霉素都是两座湖泊表层水的主要检出物质，且与同是淮河流域的骆马湖检出结果相似[22]，但是同其他河流湖泊相比，咖啡因和避蚊胺在两座湖泊检出浓度则较低，不是主要污染物. 从浓度范围来看，洪泽湖 ∑PPCPs 浓度范围($1.56 \sim 2\,534.44$ $ng \cdot L^{-1}$)整体高于高邮湖($3.32 \sim 1\,027.47$ $ng \cdot L^{-1}$)，可能与洪泽湖作为淮河流域中游大型的过水性湖泊，既是上游地区污染的“汇”，也是下游地区和南水北调污染的“源”有关[23]. 洪泽湖和高邮湖 ∑PPCPs 浓度范围明显低于北运河($132 \sim 25\,474$ $ng \cdot L^{-1}$)[24]、白洋淀($42.3 \sim 7\,710$ $ng \cdot L^{-1}$)[25]和骆马湖($2.67 \sim 6\,514.91$ $ng \cdot L^{-1}$)[22]，而高于长江南京段($2.25 \sim 739.40$ $ng \cdot L^{-1}$)[26]、长江中游($35.40 \sim 704.57$ $ng \cdot L^{-1}$)[27]、洞庭湖($3.03 \sim 695.7$ $ng \cdot L^{-1}$)[8]、金沙江($1.26 \sim 525.8$ $ng \cdot L^{-1}$)[28]、河南省水源地($24.2 \sim 317.6$ $ng \cdot L^{-1}$)[29]和汉江($37.47 \sim 292.96$ $ng \cdot L^{-1}$)[30]. 总体来说，洪泽湖和高邮湖表层水中 PPCPs 浓度处于中低水平.

从空间分布来看，洪泽湖 H13 和 H8 点位的 ∑PPCPs 浓度最高，分别为 706.84 $ng \cdot L^{-1}$ 和 434.57 $ng \cdot L^{-1}$. H13 点位于淮河干流，H8 点位于徐洪河，这两条河均为洪泽湖的主要入湖河流，尤其淮河干流更是占到洪泽湖 70% 以上入湖水量，入湖河流接纳的生活污水和工业废水汇入可能造成了高浓度的检出[31]. 高邮湖 G2 和 G9 点位的 ∑PPCPs 浓度高，分别为 331.53 $ng \cdot L^{-1}$ 和 339.05 $ng \cdot L^{-1}$. G2 点位位于淮河入江水道，G9 点位位于金湖县禽畜养殖区，淮河入江水道是连接洪泽湖与高邮湖的重要河道，因而淮河经洪泽湖来水对高邮湖北部湖区 PPCPs 有一定影响，而金湖县养殖区污水的外源输入可能是 G9 点位浓度高的主要原因[32].

洪泽湖和高邮湖表层水 PPCPs 组分特征如图 3 所示. 根据检出情况，洪泽湖和高邮湖表层水中抗生素类药物的占比明显高于非抗生素类药物和个人护理品的占比. 洪泽湖和高邮湖表层水抗生素类药物占比分别为 81.7% 和 79.3%，平均值分别为 250.19 $ng \cdot L^{-1}$ 和 164.49 $ng \cdot L^{-1}$；非抗生素类药物占比分别为 16.4% 和 18.7%，平均值分别为 50.29 $ng \cdot L^{-1}$ 和 38.74 $ng \cdot L^{-1}$；个人护理品占比分别为 1.9% 和 2.0%，平均值分别为 5.84 $ng \cdot L^{-1}$ 和 4.25 $ng \cdot L^{-1}$. 造成这种现象的原因可能是养殖业是研究区周边几个县市的主要产业(盱眙的龙虾、高邮的麻鸭和洪泽的螃蟹)，大量养殖废水的排放造成了表层水中抗生素类药物的高浓度检出[33].

2.2 洪泽湖和高邮湖沉积物中 PPCPs 含量分布

洪泽湖和高邮湖沉积物中 PPCPs 检出结果如图 4 所示. 其中洪泽湖沉积物 61 种 PPCPs 共检出

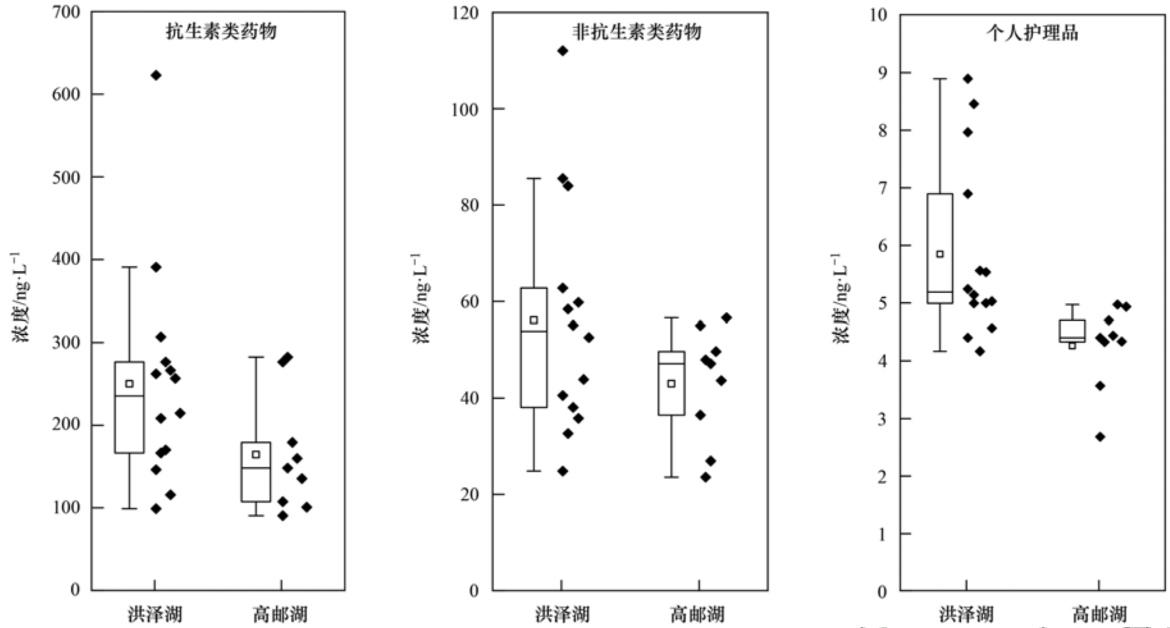

图 3　洪泽湖和高邮湖表层水中 PPCPs 组分对比

Fig. 3　Comparison of PPCPs components in surface water of Hongze Lake and Gaoyou Lake

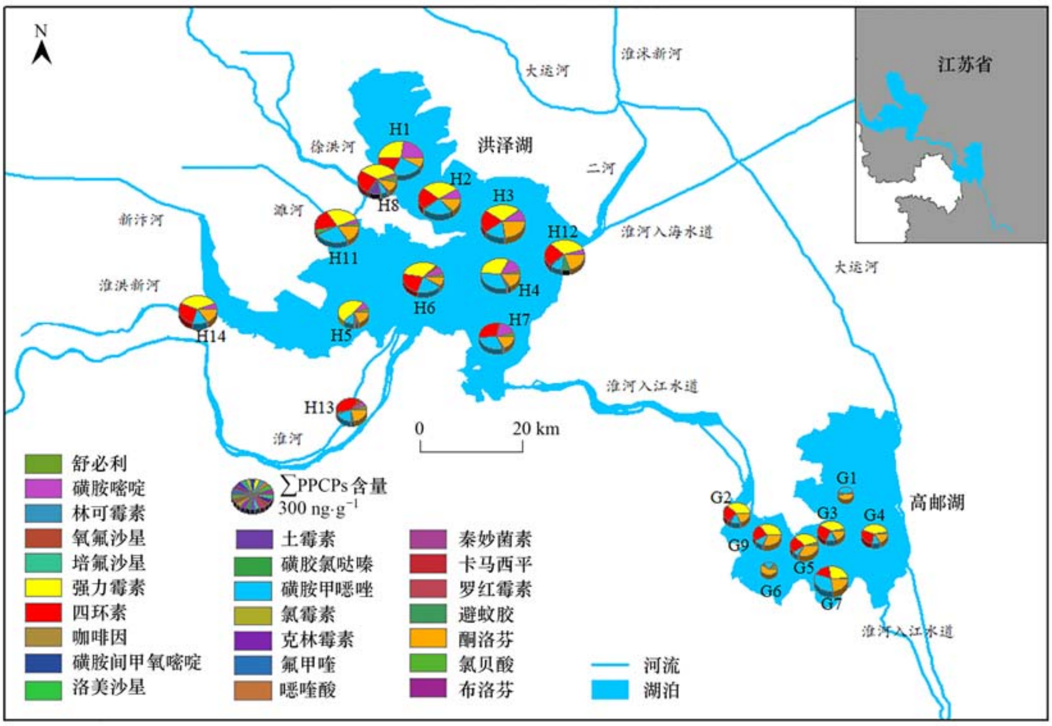

图 4　洪泽湖和高邮湖沉积物中 PPCPs 含量分布

Fig. 4　Distribution of PPCPs content in sediments of Hongze Lake and Gaoyou Lake

24 种，高邮湖检出 16 种. 从含量水平来看，洪泽湖沉积物 $\sum$PPCPs 含量范围在 1.7 ~ 926.7 ng·g^{-1} 之间，平均值为 134.74 ng·g^{-1}，检出含量最高的物质为强力霉素和四环素，最高值分别为 97.23 ng·g^{-1} 和 63.61 ng·g^{-1}；高邮湖沉积物 $\sum$PPCPs 含量范围在 1.02 ~ 289.37 ng·g^{-1} 之间，平均值为 49.64 ng·g^{-1}，检出含量最高的物质为强力霉素和酮洛芬，最高值分别为 36.17 ng·g^{-1} 和 29.91 ng·g^{-1}. 从检出率方面来看，洪泽湖沉积物中检出率达到 100% 的 PPCPs 共有 9 种，其余 PPCPs 的检出率在 8.3% ~ 75% 之间；高邮湖沉积物中检出率为 100% 的 PPCPs 共有 9 种，其余 PPCPs 的检出率在 12.5% ~ 75% 之间.

从主要检出物质来看，强力霉素、酮洛芬和四环素均为两座湖泊沉积物中的主要检出物质，且主要以四环素类抗生素（TCs）为主. 从含量范围来看，洪泽湖 $\sum$PPCPs 含量范围（1.7 ~ 926.7 ng·g^{-1}）显

著低于珠江口(152 ~ 1 483 ng·g^{-1})[34],高于骆马湖(0.25 ~ 330.02 ng·g^{-1})[35]、上海青浦区水体(0.07 ~ 688.59 ng·g^{-1})[36]和太湖(1.60 ~ 129 ng·g^{-1})[37];高邮湖 $\sum$PPCPs 含量范围(1.02 ~ 289.37 ng·g^{-1})低于白洋淀(131.65 ~ 750.27 ng·g^{-1})[38],高于黄河三角洲(40.97 ~ 207.44 ng·g^{-1})[39]、汉江(3.35 ~ 171.84 ng·g^{-1})[30]和西藏申扎镇水体(0.96 ~ 56.38 ng·g^{-1})[40].洪泽湖沉积物中 PPCPs 污染水平整体高于高邮湖,且同国内其他河湖相比处于中高水平,这可能与其检出种类主要以 TCs 为主有关,TCs 本身官能团较多,容易吸附到沉积物上,而高邮湖水量比洪泽湖小,因而处于中低水平[41].

从空间分布来看,洪泽湖 H1 和 H3 点位的 $\sum$PPCPs 含量最高,分别为 353.63 ng·g^{-1}和 336.52 ng·g^{-1}. H1 和 H3 点位于洪泽湖中北部的非过水区,水力交互较小,污染物更易沉积,周边养殖废水的排入都可能导致该点位 PPCPs 含量高于其他点位.高邮湖 G7 点位的 $\sum$PPCPs 含量最高,为 196.48 ng·g^{-1}. G7 点位于南部郭集镇水产养殖区,该养殖区拥有 2 km^2 的罗氏沼虾养殖面积,TCs 的大量使用可能造成了该点位的高含量[42].

洪泽湖和高邮湖沉积物 PPCPs 组分特征如图 5 所示.洪泽湖和高邮湖沉积物中抗生素类药物的占比明显高于非抗生素类药物和个人护理品的占比.洪泽湖和高邮湖沉积物抗生素类药物占比分别为 80.7% 和 69.7%,含量平均值分别为 220.12 ng·g^{-1}和 83.45 ng·g^{-1};非抗生素类药物占比分别为 18.1% 和 28.8%,含量平均值分别为 49.48 ng·g^{-1}和 34.46 ng·g^{-1};个人护理品占比分别为 1.2% 和 1.5%,含量平均值分别为 3.18 ng·g^{-1}和 1.84 ng·g^{-1}.

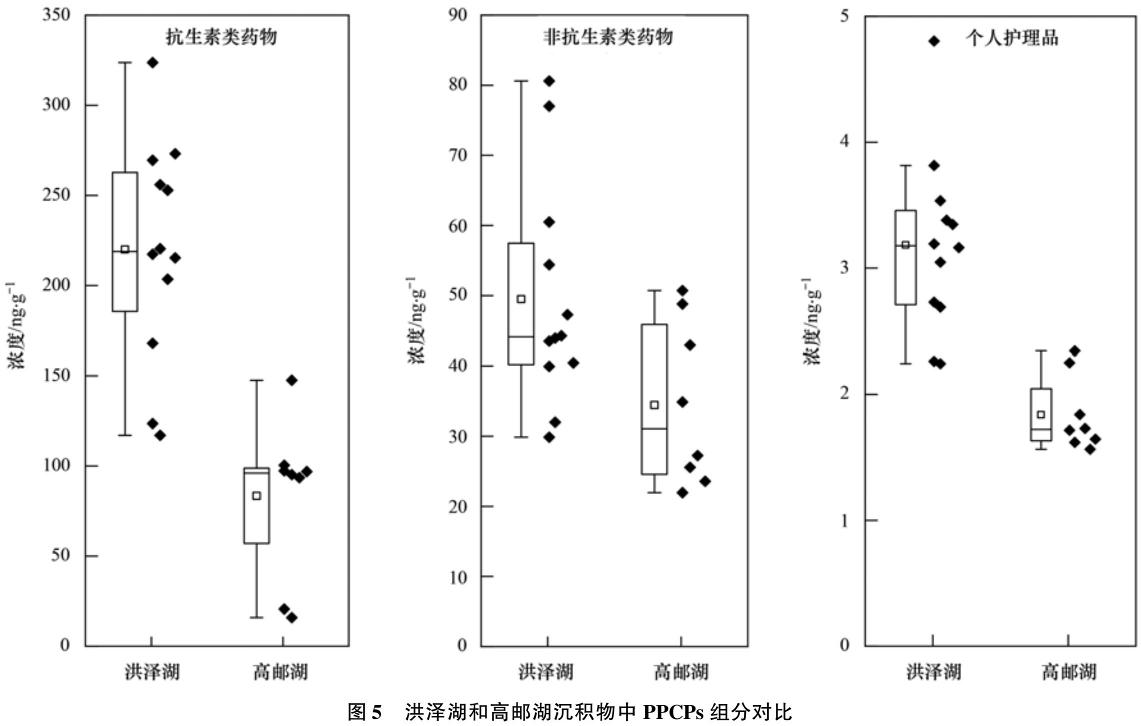

图 5 洪泽湖和高邮湖沉积物中 PPCPs 组分对比

Fig. 5 Comparison of PPCPs components in sediments of Hongze Lake and Gaoyou Lake

2.3 洪泽湖和高邮湖水/沉积物系统 PPCPs 的分配特征

当环境条件发生变化时,沉积物可作为 PPCPs 的二次污染源,将 PPCPs 重新释放到水体中,因此 PPCPs 在水/沉积物系统的分配行为日益引发关注.有机污染物在水/沉积物系统的分配系数 K_d 值(沉积物与水中污染物含量比值)是用来研究其在水环境中分配行为的重要参数[43].考虑到研究区水和沉积物之间检测频率的差异,仅选择表层水和沉积物中检测频率较高的 PPCPs 进行分析.

由图 6(a)和图 6(b)可以看出,洪泽湖与高邮湖典型 PPCPs 的 lgK_d 值介于 −3.88 ~ 1.97 L·kg^{-1}和 −3.19 ~ 2.53 L·kg^{-1}之间,同上海市青浦区水体(lgK_d 值范围为 2.86 ~ 5.61 L·kg^{-1})[36]和黄河三角洲(lgK_d 值范围为 1.55 ~ 4.06 L·kg^{-1})[39]相比较低,表明研究区内检出率较高的 PPCPs 更倾向于停留在水中.其中,酮洛芬(KPF)是研究区内的 lgK_d 值范围最高的 PPCPs(洪泽湖 0.83 ~ 1.97 L·kg^{-1},均值 1.32 L·kg^{-1};高邮湖 1.26 ~ 2.53 L·kg^{-1},均值 1.78 L·kg^{-1}),这表明 KPF 更倾向于吸附到沉积

物上，这可能与 KPF 的辛醇-水分配系数（$\lg K_{ow}$ 为 3.12）较高有关.此外，研究区内不同采样点和不同种类 PPCPs 的 $\lg K_d$ 值变化较大，这表明 PPCPs 自身性质、沉积物特性及采样点环境因素都是影响 PPCPs 在水/沉积物系统分配的重要因素[44].如图 6（c）和图 6（d）所示，将 K_d 值除以对应沉积物 TOC 值计算有机碳归一化分配系数（K_{oc}），来进一步探究 TOC 对 PPCPs 的分配影响作用，洪泽湖与高邮湖 $\lg K_{oc}$ 值范围分布为 −0.8 ~ 5.09 L·kg^{-1} 和 0.03 ~ 5.38 L·kg^{-1}[45].如图 6（e）和图 6（f）所示，将目标 PPCPs 的 $\lg K_d$ 值和 $\lg K_{oc}$ 值进行相关性分析发现 PPCPs 的 $\lg K_d$ 和 $\lg K_{oc}$ 之间存在显著线性关系，表明沉积物 TOC 值能够影响沉积物和水间 PPCPs 分配特征，这与剧泽佳等[46]在石家庄地表水得出的抗生素 K_d 值同沉积物 TOC 之间呈显著相关的研究结论相似.

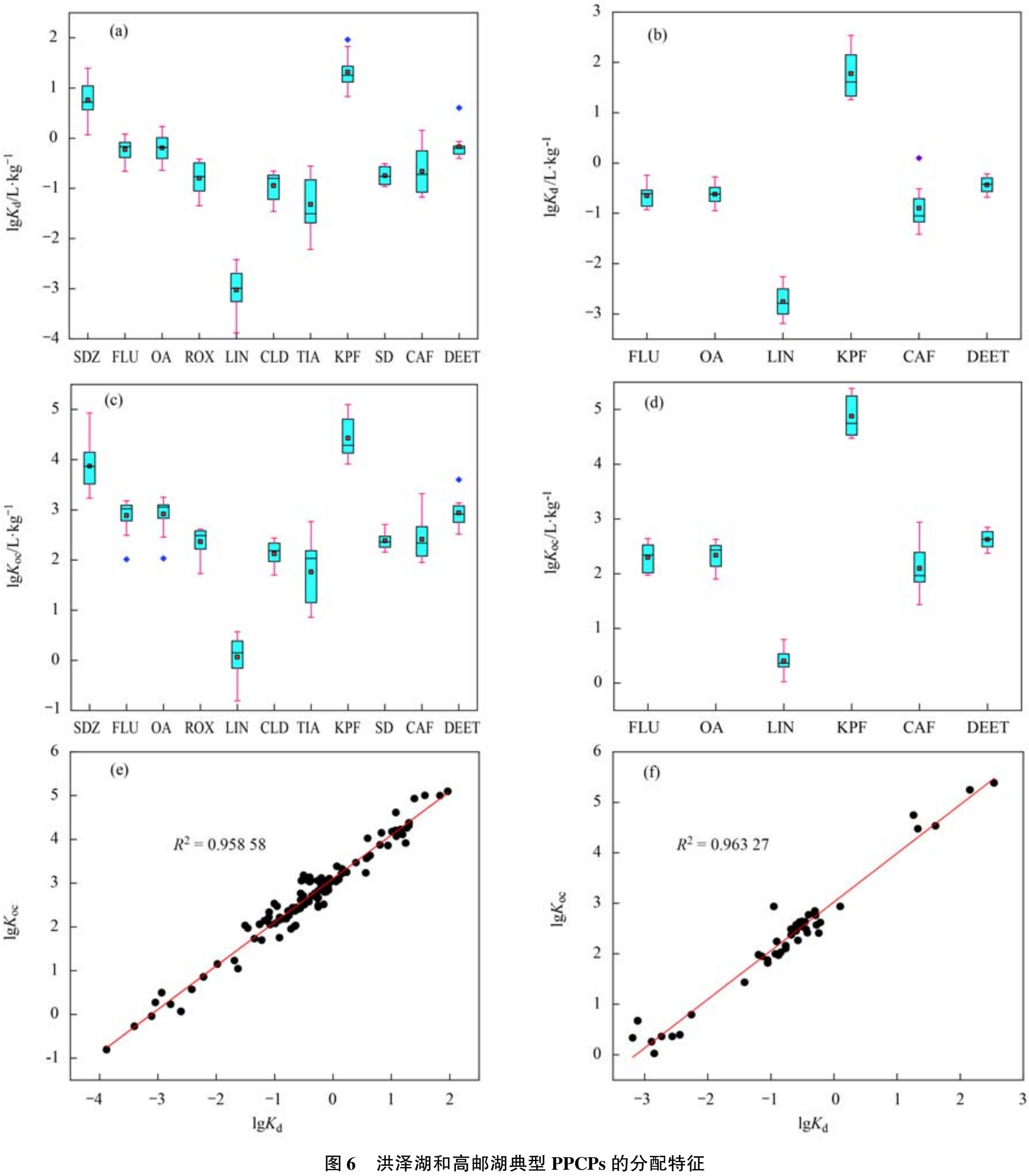

图 6　洪泽湖和高邮湖典型 PPCPs 的分配特征

Fig. 6　Distribution characteristics of typical PPCPs in Hongze Lake and Gaoyou Lake

2.4　生态风险评价

根据检测的 PPCPs 数据，运用商值法计算 PPCPs 的 RQ 值，研究区表层水和沉积物 PPCPs 对藻类、蚤类和鱼类的生态风险评价结果如图 7 所示.不同营养级生物对 PPCPs 的敏感程度存在差异，藻类和蚤类的敏感程度明显高于鱼类，尤其 PPCPs 对藻类的风险最高.以藻类为保护对象，研究区表层水中 LIN 的风险等级最高，达到了中风险

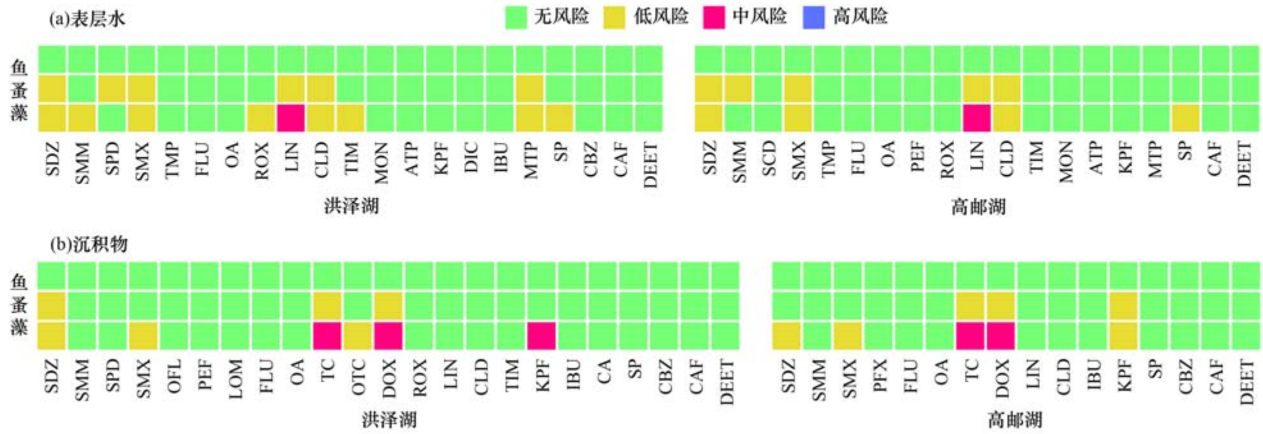

图 7　表层水和沉积物中目标 PPCPs 生态风险评价

Fig. 7　Ecological risk assessment of the target PPCPs in the surface water and sediments

($0.1 \leqslant RQ < 1$),沉积物中 DOX、TC 和 KPF 的 RQ 均大于 0.1,处于中风险; 以蚤类为保护对象,研究区表层水中 SDZ、SMM、SPD、SMX、LIN、CLD、MTP 和 SP 的 RQ 处于低风险($0.01 \leqslant RQ < 0.1$),沉积物中 SDZ、DOX、TC 和 KPF 为低风险; 以鱼类为保护对象,研究区表层水和沉积物 PPCPs 污染物均无明显风险($RQ < 0.01$).

从空间分布来看,研究区各采样点的 RQ_{sum} 如图 8 所示. 表层水中 H8、H11、H13 点位的藻类风险水平达到中风险($0.1 \leqslant RQ_{sum} < 1$),这 3 个点位均位于洪泽湖,其他点位的藻类为低风险水平($0.01 \leqslant RQ_{sum} < 0.1$),蚤类所有点位均为低风险,鱼类为

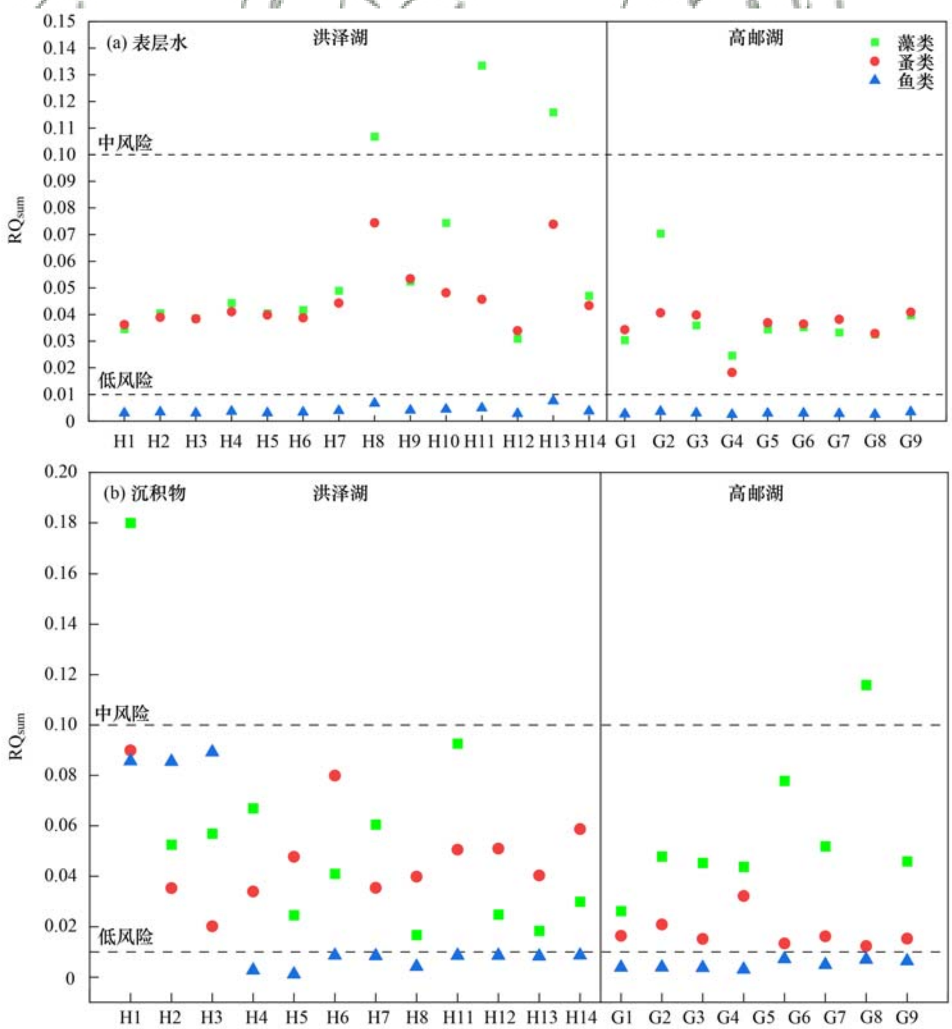

图 8　各采样点 PPCPs 生态风险

Fig. 8　Ecological risk of PPCPs at each sampling site

无风险($RQ_{sum}<0.01$)；沉积物中 H1 和 G7 点位的藻类风险水平为中风险,H1 位于洪泽湖,G7 位于高邮湖,藻类在其他点位均为低风险,鱼类在洪泽湖 H1、H2 和 H3 点位达到低风险,其余点位均为无风险,蚤类在所有点位均为低风险. 总体而言,研究区所有点位表层水和沉积物的藻类风险高于蚤类和鱼类,表层水和沉积物中 PPCPs 对于洪泽湖的总体风险大于高邮湖.

3 结论

(1)洪泽湖和高邮湖表层水中 $\sum$PPCPs 浓度分别为 1.56 ~ 2 534.44 $ng\cdot L^{-1}$ 和 3.32 ~ 1 027.47 $ng\cdot L^{-1}$,沉积物中 $\sum$PPCPs 含量分别为 1.7 ~ 926.7 $ng\cdot g^{-1}$ 和 1.02 ~ 289.37 $ng\cdot g^{-1}$. 表层水中林可霉素、舒必利检出浓度较高,沉积物中强力霉素、四环素检出浓度较高,都以抗生素类 PPCPs 为主要组分. PPCPs 含量的空间分布受入湖河流和周边养殖影响较大,整体呈现洪泽湖高、高邮湖低的特征.

(2)PPCPs 水/沉积物系统分配特征变化较大,洪泽湖与高邮湖典型 PPCPs 的 $\lg K_d$ 值介于 −3.88 ~ 1.97 $L\cdot kg^{-1}$ 和 −3.19 ~ 2.53 $L\cdot kg^{-1}$ 之间,PPCPs 整体倾向停留在水相,TOC 对 PPCPs 在水/沉积物系统的分配行为影响显著.

(3)生态风险评价结果显示,表层水和沉积物中 PPCPs 对藻类的生态风险明显高于蚤类和鱼类,表层水中林可霉素对藻类均处于中风险,沉积物中四环素、强力霉素和酮洛芬对藻类均处于中风险. 各点位空间风险评价结果显示,表层水中洪泽湖 H8、H11 和 H13 点位藻类为中风险,沉积物中洪泽湖 H1 点位、高邮湖 G7 点位藻类为中风险. 沉积物中 PPCPs 的生态风险值低于表层水体,洪泽湖的生态风险高于高邮湖.

参考文献:

[1] Wang H, Xi H, Xu L L, *et al*. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, **788**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147819.

[2] Su C, Cui Y, Liu D, *et al*. Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: which chemicals are the prioritized ones?[J]. Science of the Total Environment, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137652.

[3] He S N, Dong D M, Zhang X, *et al*. Occurrence and ecological risk assessment of 22 emerging contaminants in the Jilin Songhua River (Northeast China)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(24): 24003-24012.

[4] Zhang P W, Zhou H D, Li K, *et al*. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products, and their associated environmental risks in a large shallow lake in North China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2018, **40**(4): 1525-1539.

[5] Wang L F, Li H, Dang J H, *et al*. Occurrence, distribution, and partitioning of antibiotics in surface water and sediment in a typical tributary of Yellow River, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, **28**(22): 28207-28221.

[6] Kong M, Bu Y Q, Zhang Q, *et al*. Distribution, abundance, and risk assessment of selected antibiotics in a shallow freshwater body used for drinking water, China[J]. Journal of Environmental Management, 2021, **280**, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111738.

[7] Kong M, Xing L Q, Yan R M, *et al*. Spatiotemporal variations and ecological risks of typical antibiotics in rivers inflowing into Taihu Lake, China[J]. Journal of Environmental Management, 2022, **309**, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114699.

[8] Xu X M, Xu Y R, Xu N, *et al*. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water, sediment and freshwater mollusks of the Dongting Lake downstream the Three Gorges Dam[J]. Chemosphere, 2022, **301**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134721.

[9] 任丙南, 耿静. 三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4717-4726.
Ren B N, Geng J. Occurrence, distribution, and ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment of Sanya City, China[J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4717-4726.

[10] Hong B, Lin Q Y, Yu S, *et al*. Urbanization gradient of selected pharmaceuticals in surface water at a watershed scale[J]. Science of the Total Environment, 2018, **634**: 448-458.

[11] Cui Y F, Wang Y H, Pan C G, *et al*. Spatiotemporal distributions, source apportionment and potential risks of 15 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Qinzhou Bay, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, **141**: 104-111.

[12] 李富娟, 高礼, 李凌云, 等. 宁夏第三排水沟中药物和个人护理品(PPCPs)的污染特征与生态风险评估[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4087-4096.
Li F J, Gao L, Li L Y, *et al*. Contamination characteristics and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia[J]. Environmental Science, 2022, **43**(8): 4087-4096.

[13] Zhang X J, Wang G Q, Tan Z X, *et al*. Effects of ecological protection and restoration on phytoplankton diversity in impounded lakes along the eastern route of China's South-to-North Water Diversion Project[J]. Science of the Total Environment, 2021, **795**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148870.

[14] 卞宇峥, 薛滨, 张风菊. 近三百年来洪泽湖演变过程及其原因分析[J]. 湖泊科学, 2021, **33**(6): 1844-1856.
Bian Y Z, Xue B, Zhang F J. The changes of Lake Hongze and its driving forces over the past three hundred years[J]. Journal of Lake Science, 2021, **33**(6): 1844-1856.

[15] 杨霄, 韩昭庆. 1717-2011 年高宝诸湖的演变过程及其原因分析[J]. 地理学报, 2018, **73**(1): 129-137.
Yang X, Han Z Q. The change of the Gaobao lakes and its driving forces (1717-2011)[J]. Acta Geographica Sinica, 2018, **73**(1): 129-137.

[16] 邓恒. 洪泽湖与淮河河湖关系及其调蓄能力研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
Deng H. Study on the relationship between Hongze Lake and Huaihe River and its storage capacity[D]. Tianjin: Tianjin

University, 2018.

[17] 韩年, 袁旭音, 周慧华, 等. 洪泽湖入湖河流沉积物有机磷分布特征及外源输入对其形态转化的影响[J]. 湖泊科学, 2020, **32**(3): 665-675.
Han N, Yuan X Y, Zhou H H, *et al*. Distribution characteristics of organic phosphorus in the sediments of rivers entering the Lake Hongze and the effects of exogenous substances on their fraction transformation[J]. Journal of Lake Science, 2020, **32**(3): 665-675.

[18] 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 等. 洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性[J]. 环境科学, 2022, **43**(5): 2510-2517.
Hu B, Wang P F, Zhang N N, *et al*. Binding affinity between heavy metal hg and dissolved organic matter in Hongze Lake[J]. Environmental Science, 2022, **43**(5): 2510-2517.

[19] Verlicchi P, Al Aukidy M, Galletti A, *et al*. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2012, **430**: 109-118.

[20] Hu Y, Yan X, Shen Y, *et al*. Antibiotics in surface water and sediments from Hanjiang River, Central China: occurrence, behavior and risk assessment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **157**: 150-158.

[21] Cleuvers M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects[J]. Toxicology Letters, 2003, **142**(3): 185-194.

[22] 陈宇, 王涌涛, 黄天寅, 等. 骆马湖水体中药品及个人护理品的污染特征及风险评估[J]. 环境科学研究, 2021, **34**(4): 902-909.
Chen Y, Wang Y T, Huang T Y, *et al*. Pollution characteristics and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Luoma Lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, **34**(4): 902-909.

[23] 刘超, 胡智华, 姚天启, 等. 洪泽湖入湖河流对湖区水质的响应关系[J]. 江苏水利, 2022, (1): 40-46, 50.
Liu C, Hu Z H, Yao T Q, *et al*. Response of inflow river to the water quality of Hongze Lake[J]. Jiangsu Water Resources, 2022, (1): 40-46, 50.

[24] Meng Y, Zhang J L, Fiedler H, *et al*. Influence of land use type and urbanization level on the distribution of pharmaceuticals and personal care products and risk assessment in Beiyun River, China [J]. Chemosphere, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132075.

[25] Yang L, Wang T Y, Zhou Y Q, *et al*. Contamination, source and potential risks of pharmaceuticals and personal products (PPCPs) in Baiyangdian Basin, an intensive human intervention area, China[J]. Science of the Total Environment, 2021, **760**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144080.

[26] Yang H H, Lu G H, Yan Z H, *et al*. Occurrence, spatial-temporal distribution and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products response to water diversion across the rivers in Nanjing, China[J]. Environmental Pollution, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113132.

[27] He P, Wu J M, Peng J Q, *et al*. Pharmaceuticals in drinking water sources and tap water in a city in the middle reaches of the Yangtze River: occurrence, spatiotemporal distribution, and risk assessment[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, **29**(2): 2365-2374.

[28] Liu S, Wang C, Wang P F, *et al*. Anthropogenic disturbances on distribution and sources of pharmaceuticals and personal care products throughout the Jinsha River Basin, China [J]. Environmental Research, 2021, **198**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110449.

[29] 周颖, 吴东海, 陆光华, 等. 河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(1): 159-165.
Zhou Y, Wu D H, Lu G H, *et al*. Distribution and ecological risk assessment of PPCPs in drinking water sources of Henan Province[J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 159-165.

[30] 高月, 李杰, 许楠, 等. 汉江水相和沉积物中药品和个人护理品(PPCPs)的污染水平与生态风险[J]. 环境化学, 2018, **37**(8): 1706-1719.
Gao Y, Li J, Xu N, *et al*. Pollution levels and ecological risks of PPCPs in water and sediment samples of Hanjiang River[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(8): 1706-1719.

[31] 万杰, 袁旭音, 叶宏萌, 等. 洪泽湖不同入湖河流沉积物磷形态特征及生物有效性[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(10): 4568-4579.
Wan J, Yuan X Y, Ye H M, *et al*. Characteristics and bioavailability of different forms of phosphorus in sediments of rivers flowing into Hongze Lake [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(10): 4568-4579.

[32] 翁郁馨, 杨慧婷, 陈辉辉, 等. 江苏高宝邵伯湖表层水体典型精神类药物及其代谢产物的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 湖泊科学, 2022, **34**(6): 1993-2007.
Weng Y X, Yang H T, Chen H H, *et al*. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of psychotropic substances and their metabolites in surface water of Lakes Gaoyou, Shaobo and Baoying, Jiangsu Province[J]. Journal of Lake Science, 2022, **34**(6): 1993-2007.

[33] Divya K R, Zhao S S, Chen Y S, *et al*. A comparison of zooplankton assemblages in Nansi Lake and Hongze Lake, potential influences of the East Route of the South-to-North Water Transfer Project, China [J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2021, **39**(2): 623-636.

[34] Li S, Shi W Z, Li H M, *et al*. Antibiotics in water and sediments of rivers and coastal area of Zhuhai City, Pearl River estuary, South China[J]. Science of the Total Environment, 2018, **636**: 1009-1019.

[35] 陈宇, 许亚南, 项颂, 等. 骆马湖表层沉积物中 PPCPs 的赋存特征及生态风险评估[J]. 环境科学研究, 2021, **34**(8): 1835-1843.
Chen Y, Xu Y N, Xiang S, *et al*. Characteristics and ecological risk assessment of PPCPs in surface sediments of Luoma Lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, **34**(8): 1835-1843.

[36] 张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 等. 长三角一体化示范区青浦区水环境中22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 349-362.
Zhang Z B, Duan Y P, Shen J H, *et al*. Multimedia distribution characteristics and risk assessment of 22 PPCPs in the water environment of Qingpu District, Yangtze River Delta demonstration area[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 349-362.

[37] 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.

[38] 王同飞, 张伟军, 李立青, 等. 白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(11): 5303-5311.

Wang T F, Zhang W J, Li L Q, *et al*. Distribution characteristics and risk assessment of antibiotics and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of desilting demonstration area in Baiyangdian Lake[J]. Environmental Science, 2021, **42**(11): 5303-5311.

[39] Zhao S N, Liu X H, Cheng D M, *et al*. Temporal-spatial variation and partitioning prediction of antibiotics in surface water and sediments from the intertidal zones of the Yellow River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **569-570**: 1350-1358.

[40] 侯先宇, 高俊敏, 王德睿, 等. 西藏申扎镇水土环境中抗生素的残留水平与分布特征[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(12): 5849-5856.
Hou X Y, Gao J M, Wang D R, *et al*. Residue levels and distribution characteristics of antibiotics in the soil and water environment of Shenzha Town, Tibet[J]. China Environmental Science, 2021, **41**(12): 5849-5856.

[41] Zhang J Q, Dong Y H. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(2-3): 833-839.

[42] 孙文祥, 许飞, 魏文志. 高邮湖生态修复区渔业资源恢复效果评价[J]. 水产养殖, 2020, **41**(1): 64-67, 70.

[43] Cheng D M, Xie Y J, Yu Y J, *et al*. Occurrence and partitioning of antibiotics in the water column and bottom sediments from the intertidal zone in the Bohai Bay, China[J]. Wetlands, 2016, **36**(1): 167-179.

[44] Li S, Huang Z, Wang Y, *et al*. Migration of two antibiotics during resuspension under simulated wind-wave disturbances in a water-sediment system[J]. Chemosphere, 2018, **192**: 234-243.

[45] Cao S S, Duan Y P, Tu Y J, *et al*. Pharmaceuticals and personal care products in a drinking water resource of Yangtze River Delta Ecology and Greenery Integration Development Demonstration Zone in China: occurrence and human health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2020, **721**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137624.

[46] 剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 等. 喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子[J]. 环境科学, 2022, **43**(9): 4543-4555.
Ju Z J, Fu Y, Zhao X Y, *et al*. Distribution coefficient of QNs in urban typical water and its main environmental influencing factors[J]. Environmental Science, 2022, **43**(9): 4543-4555.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 6

Jun. 15, 2023

CONTENTS