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

2019
Vol.40 No.12
第40卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第12期
2019年12月15日

目 次(卷终)

研究报告

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第12期 2019年12月
Vol. 40, No. 12 Dec., 2019

长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估

封梦娟[1,2],张芹[1],宋宁慧[1],卜元卿[1],杨正标[3],刘艳华[2],郭瑞昕[2],陈建秋[2*],张圣虎[1*]
(1. 生态环境部南京环境科学研究所,国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室,南京 210042; 2. 中国药科大学工学院,南京 211198; 3. 南京市环境监测中心站,南京 210013)

摘要: 利用固相萃取-液相色谱-串联质谱技术(SPE-HPLC-MS/MS)分析了长江南京段水源水中抗生素的赋存特征. 结果表明,16个采样点累计质量浓度范围为13.37~780.5 ng·L^{-1},平均值为92.95 ng·L^{-1},共检出4种磺胺类、3种氟喹诺酮类、1种四环素类、5种大环内酯类和1种氯霉素类抗生素,平均质量浓度为0.14~49.91 ng·L^{-1},其中恩诺沙星(ERX)和克拉霉素(CLR)的检出率为100%,克林霉素(CLI)检出质量浓度最高(739.44 ng·L^{-1}). 与国内部分河流、湖泊相比,长江南京段水体中的抗生素浓度处于较低水平. 生态风险评估结果表明, 点位S2具有最大的联合风险熵值(0.31),磺胺甲恶唑(SMX)、强力霉素(DOX)和罗红霉素(ROX)的环境风险熵值具有低等风险水平;9种抗生素对不同年龄段人群的健康风险指数HQ在2.22×10^{-6}和4.86×10^{-3}之间,同时CLI和DOX为主要的潜在健康风险因素.

关键词:抗生素;水源水;长江南京段;生态风险;健康风险
中图分类号: X522 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)12-5286-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201905139

Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River

FENG Meng-juan[1,2], ZHANG Qin[1], SONG Ning-hui[1], PU Yuan-qing[1], YANG Zheng-biao[3], LIU Yan-hua[2], GUO Rui-xin[2], CHEN Jian-qiu[2*], ZHANG Sheng-hu[1*]
(1. Key Laboratory for Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control of National Environmental Protection, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China; 2. Department of Engineering, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China; 3. Nanjing Center Station of Environmental Monitoring, Nanjing 210013, China)

Abstract: Occurrence characteristics of antibiotics in the source water of the Nanjing section of the Yangtze River were analyzed preliminarily by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-HPLC-MS/MS). The results showed that the cumulative concentration of 16 sampling points ranged from 13.37 ng·L^{-1} to 780.5 ng·L^{-1}, with an average concentration of 92.95 ng·L^{-1}. Four sulfonamides, three fluoroquinolones, one tetracycline, five macrolides, and one chloramphenicol antibiotic were detected with average concentration ranging from 0.14 ng·L^{-1} to 49.91 ng·L^{-1}, including enrofloxacin (ERX) and clarithromycin (CLR) with the highest detection rate of 100%, and clindamycin (CLI) with the highest concentration of 739.44 ng·L^{-1}. Overall, the concentration levels of antibiotics in the Nanjing section of the Yangtze River were low compared with other rivers and lakes in China. The risk assessment results showed that the largest cumulative risk of S2 was 0.31, and the environmental risk of sulfamethoxazole (SMX), doxycycline (DOX), and roxithromycin (ROX) had lower risk levels; the health risk indexes of nine antibiotics for different age groups were between 2.22×10^{-6} and 4.86×10^{-3}, while CLI and DOX are the main potential health risk factors for humans.

Key words: antibiotics; source water; Nanjing reach of the Yangtze River; ecological risks; health risks

抗生素作为药物和个人护理品中的一类,最初用于人类和畜牧疾病防治,后又作为促增长剂广泛应用于畜牧业. 作为抗生素的生产和使用大国,2013年数据统计显示我国抗生素的年消费量约为16万t,其中兽用抗生素占52%,人用抗生素占48%,人均年用量138 g,是美国人均消费量的10倍[1]. 由于抗生素在生物体内并不能完全地被代谢分解,约80%以上的抗生素会以原药的形式排出体外,研究发现现阶段的水处理技术对部分抗生素的去除并不明显[2]. 虽然抗生素的半衰期相对持久性有机污染物较短,但是由于大量的使用和排入,导致抗生素在水体中形成持续存在的状态,不仅影响生态环境,而且给人体健康造成潜在危害. 目前,我国的黄河[3,4]、长江[5]、辽河[6]、太湖[7]和鄱阳湖[8]等天然水体以及居民饮用水水库[5]均检测到ng·L^{-1}级别的抗生素,潜在影响饮用水源地水质安全.

长江南京段作为南京市的主要水源地,提供全市90%以上的城乡居民生活用水,其水质安全至关重要,但近几年研究该地区水源水中抗生素污染特征的文章较少,而且研究的抗生素种类也

收稿日期: 2019-05-18; **修订日期**: 2019-07-12
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0800705);国家自然科学基金项目(21876207)
作者简介: 封梦娟(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染物环境归趋及风险水平,E-mail: fmj18851100399@163.com
* 通信作者,E-mail: cjqalga@163.com; zsh@nies.org

较少[9]. 本研究采集长江南京段表层水样,通过分析 6 类 40 种抗生素在长江南京段水源水中的浓度,并基于风险熵评价水源水中残留抗生素对生态和人体健康的潜在风险,以期为抗生素的环境管理提供基础数据.

1　材料与方法

1.1　样品采集

2018 年 8 月在 16 个采样点位(S1 ~ S16)(图 1)采集长江南京段表层水样,使用有机玻璃水样采集器采集 3 L 表层水样,采集深度为 0 ~ 1 m,置于用去离子水润洗过 3 次的棕色玻璃瓶中,在低温避光的条件下 24 h 内运送到实验室,用 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,避光储存于 4℃冰箱,并在 3 d 内完成前处理.

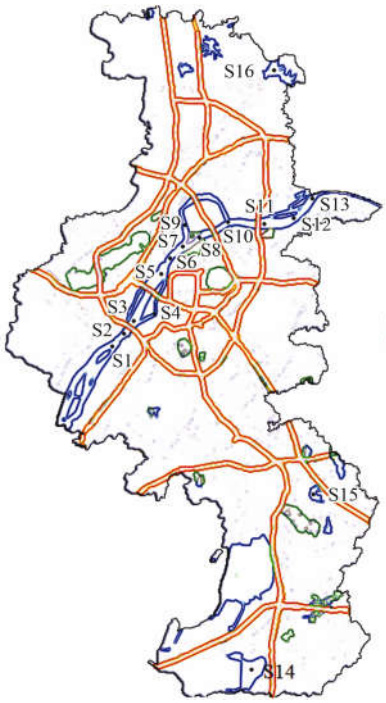

图 1　长江南京段表层水采样点示意

Fig. 1　Sampling sites of surface water from the Nanjing section of the Yangtze River

1.2　仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱仪(LC-Agilent Technologies 1290 Infinity, MS-AB SCIEX QTRAP 4500,美国 Agilent 公司);固相萃取装置(24 孔,美国 Waters 公司);Oasis HLB 小柱(6 mL, 500 mg,美国 Waters 公司);旋转蒸发仪(R-300, 瑞士 BUCHI 公司).

抗生素标准品包括:①磺胺类:乙酰磺胺(sulfacetamide,SA)、磺胺吡啶(sulfonamido,SNM)、磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX)、磺胺甲嘧啶(sulfamerazine,SMZ)、磺胺甲二唑(sulfamethizole, SMT)、苯甲酰磺胺(sulfabenzamide,SBD)、磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SM2)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfamethoxine, SMD)、磺胺邻二甲氧嘧啶(sulfadoxine, SD)、磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine,SMM)、磺胺间二甲氧嘧啶钠(sulfadimethoxine, SDM)、磺胺噻唑(sulfamethoxypyrimidine, ST)、甲氧苄啶(trimethoprim,TRI)、磺胺二甲异唑(sulfaisoxazole, SOX)和磺胺甲氧哒嗪(sulfamethoxypyridazine, SPD);②喹诺酮类:诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)、洛美沙星(lomefloxacin, LOM)、恩诺沙星(enrofloxacin, ERX)、依诺沙星(enoxacin, ENX)、麻保沙星(marbofloxacin,MBX)、氟罗沙星(fleroxacin,FLX)、氧氟沙星(ofloxacin, OFX)和培氟沙星(pefloxacin, PFLX);③四环素类:土霉素(oxytetracycline,OXY)、金霉素(chlortetracyclin,CTE)、四环素(tetracycline, TCY)、盐酸甲烯土霉素(metacycline,MET)和强力霉素(doxycycline,DOX);④大环内酯类:阿奇霉素(azithromycin, AZM)、罗红霉素(roxithromycin, ROX)、螺旋霉素(spiramycin, SPI)、克林霉素(clindamycin, CLI)、克拉霉素(clarithromycin, CLR)、林可霉素(lincomycin, LIN)和泰乐菌素(tylosin,TLS);⑤青霉素类:青霉素 G(penicillin G,PEN G)和氨苄西林(ampicillin, AMP);⑥氯霉素类:氯霉素(chloroamphenicol, CHL). 以上抗生素标准品均购自百灵威科技有限公司,纯度均大于 99%. 本实验所用甲醇和乙腈(色谱纯)购自德国 Merck 公司;甲酸和氨水(分析纯)购自国药集团药业股份有限公司;乙二胺四乙酸二钠(EDTA·Na_2)、磷酸和二氢钠磷酸(分析纯)购自南京化学试剂有限公司.

40 种抗生素标准品先分别用甲醇配制成 1 000 mg·L^{-1}标准储备液,再以甲醇作为溶剂用标准储备液配制 20 mg·L^{-1}的混合标准物质储备液,均存储在 -20℃冰箱中,待备用.

1.3　仪器分析条件

HPLC 测定采用 ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm),柱温设定为 30℃,样品进样体积为 5 μL,流速为 0.3 mL·min^{-1}. 质谱采用离子电喷雾正或负离子(ESI +/ESI -),多反应监测(MRM)模式,此时离子源温度为 550℃,喷雾电压 5500 V,喷雾气、气帘气和辅助加热气的压力分别为 60.0、35.0 和 65.0 kPa.

氯霉素类采用 ESI - 模式,流动相为 0.2% (体

积分数)氨水溶液(A1)和乙腈(B);磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、四环素类和内酰胺类抗生素采用 ESI + 模式,流动相为 0.2% (体积分数)甲酸水溶液(A2)和乙腈(B),流动相梯度见表 1.

表 1 不同离子模式下的洗脱梯度

Table 1 Elution gradient in different ion modes

ESI −			ESI +		
t/min	A1 (体积分数)/%	B (体积分数)/%	t/min	A2 (体积分数)/%	B (体积分数)/%
0.0	85	15	0.0	99	1
5.0	30	70	5.0	90	10
5.5	10	90	25.0	50	50
6.5	85	15	26.0	99	1
10.0	85	15	30.0	99	1

1.4 样品预处理

取过滤后的水样 1.0 L,加入 5 mL 100 g·L^{-1} EDTA·Na_2溶液后用 50%(体积分数)磷酸水溶液调节水样 pH 约为 3.0,用 HLB 小柱进行富集,流速为 4 mL·min^{-1}. 富集前,分别用 6 mL 甲醇、3 mL 超纯水和 6 mL 磷酸二氢钠水溶液活化小柱. 富集后,用 6 mL 超纯水淋洗,抽真空干燥 30 min 后依次用 6mL 甲醇和 6 mL 2%(体积分数)氨水甲醇洗脱. 洗脱液在 40℃ 下旋转蒸发近干,用甲醇复溶至 1 mL,待 HPLC-MS/MS 分析.

1.5 质量控制

采用外标法定量分析,且添加空白对照、空白回收和平行样提高质量控制. 以 8 个不同梯度的标准物质溶液作定量曲线,标准定量曲线在 0.1 ~ 500 μg·L^{-1}内线性良好,除环丙沙星(0.904),其他抗生素的线性相关系数均大于 0.950;用 100 mL 去离子水作空白对照实验,并作加标浓度为 2 μg·L^{-1}的空白回收实验,设 3 个平行样,结果表明空白样品中无目标化合物检出,抗生素的空白回收率为 41.3% ~ 112.6%,相对标准偏差(RSD)为 0.2% ~ 12.7%,以信噪比 S/N≥3 和 S/N≥10 计算出方法的检测限和定量限分别为 0.03 ~ 15.00 ng·L^{-1} 和 1.00 ~ 50.00 ng·L^{-1},具体方法见文献[10].

1.6 风险评估

1.6.1 生态风险评估

生态风险熵(RQ)可以初步评估有机污染物对生态环境的污染特征,因此基于 RQ 值对长江南京段水源水体中抗生素污染进行生态风险评估,而多种抗生素之间的混合存在着协同作用[11],利用联合风险熵值(RQ_{com})可以大致表征环境中多种抗生素的存在对水生生态系统的联合生态风险,计算公式如下:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

$$RQ_{com} = \sum RQ \quad (2)$$

式中,RQ 是目标化合物的生态风险熵;MEC 和 PNEC 分别是目标化合物的最大环境测量浓度和预测无效应浓度,ng·L^{-1}. PNEC 值通常由慢性(即最低观察到的效应浓度,NOEC)或急性毒性数据(最大半数致死效应浓度 LC50 或 EC50)与评估因子(AF,一般为1 000或 100)的比值得来. 对同一种目标抗生素进行风险评估时,因其毒理研究的生物和毒性终点不同,毒性数据也不同,本研究选择了最敏感的 PNEC 作为评估值(表 2). 根据 RQ 值大小,环境风险分为 4 个等级:RQ < 0.01 时,环境风险可忽略;0.01 ≤ RQ < 0.1 时,低程度风险;0.1 ≤ RQ ≤ 1 时,中等程度风险; RQ > 1 时,高程度风险.

表 2 抗生素对应最敏感物种的毒理数据1)

Table 2 Aquatic toxicity data of antibiotics to the most sensitive aquatic species

抗生素	最敏感生物	毒性	评价因子	毒性数据/mg·L^{-1}		PNEC/ng·L^{-1}	文献
				EC50/LC50	NOEC		
SNM	*Lemna minor*	急性	1 000	0.46		460	[12]
SDZ	*S. capricornutum*	急性	1 000	2.20		2 200	[12]
SMX	*Daphnid*	急性	1 000	0.21		210	[13]
SMM	*Alage*	急性	1 000	8.56		8 560	[13]
ERX	*Microcystis aeruginosa*	急性	1 000	0.049		49	[14]
OFX	*P. subcapitata*	慢性	100		1.44	14 400	[15]
DOX	*Lemna gibba*	急性	1 000	0.316		316	[16]
ROX	*P. subcapitata*	慢性	100		0.01	100	[17]
CLI	*Brachionuscaly cifloru*	急性	100	24.94		24 940	[15]
CLR	*R. salina*	急性	1 000	16.0		16 000	[18]
LIN	*Daphnia*	急性	1 000	0.35		350	[19]
CHL	*Daphnia magna*	慢性	100		2.50	25 000	[20]

1) EC50 为半最大效应浓度,NOEC 为最大无效应浓度,ENX 和 AZM 的 PNEC 值暂缺

1.6.2　健康风险评价

南京段水源水体中的抗生素主要通过饮水途径摄入人体，因此计算南京段水源水体中的抗生素通过饮水途径对不同年龄段人群的健康风险熵. 计算公式如下：

$$RQ_H = MEC/DWEL \quad (3)$$

式中，RQ_H 是目标抗生素的健康风险熵；MEC 是实测浓度（$\mu g \cdot L^{-1}$）；DWEL 是饮用水当量值（$\mu g \cdot L^{-1}$）.

$$DWEL = \frac{ADI \times BW \times HQ}{DWI \times AB \times FOE} \quad (4)$$

式中，ADI 是日均可接受摄入量［$\mu g \cdot (kg \cdot d)^{-1}$］；BW 是人均体重（kg）；HQ 是最高风险，按 1 计算；DWI 是每日饮水量（$L \cdot d^{-1}$）；AB 是胃肠吸收率，按 1 计算；FOE 是暴露频率（350 $d \cdot a^{-1}$），按 0.96 计算.

不同年龄段人群的 BW 和 DWI 的相关数据采用美国环保署（EPA）推荐值[21]，抗生素的 ADI 值数据通过查阅相关研究得出（表 3）. 美国 EPA 规定 $RQ_H > 1$ 时，表明抗生素对人体健康处于高风险，不可接受；当 $0.1 < RQ_H \leq 1$ 时，表明抗生素对人体健康处于中等风险；当 $0.01 < RQ_H \leq 0.1$ 时，表明抗生素对人体健康处于低等风险；当 $RQ_H \leq 0.01$ 时，表明抗生素对人体健康无风险，可以忽略.

表 3　各年龄段人群的平均体重、日饮用水量[21]及目标抗生素的每日可接受摄入量1)

Table 3　Average body weights and drinking water intakes (DWI) of selected age groups, and acceptable daily intakes (ADI) of selected antibiotics

年龄段	BW/kg	DWI/L·d^{-1}	抗生素	ADI/μg·(kg·d)$^{-1}$	文献
成人（>18 岁）	60	2.04	SNM	10	[22]
16～18 岁	57	1.77	SDZ	20	[9]
11～16 岁	56	1.90	SMX	130	[9]
6～11 岁	36	1.55	ERX	6.2	[22]
3～6 岁	19	1.16	OFX	3.2	[23]
2～3 岁	13.8	0.83	DOX	3	[22]
1～2 岁	12	0.85	ROX	13.0	[24]
6～12 个月	9.4	1.18	CLI	30	[25]
3～6 个月	7.2	1.14	LIN	25	[25]
0～3 个月	5.6	1.15			

1) SMM、ENX、AZM、CLR 和 CHL 的 ADI 值暂缺

2　结果与讨论

2.1　长江南京段抗生素的污染状况及分布特征

长江南京段水体共检出 5 类 14 种抗生素（图 2），检出浓度最高的是大环内酯类抗生素，其次是磺胺类抗生素，两者分别占所有抗生素浓度总和的 72.95% 和 17.41%. 抗生素在 S1～S16 采样点的总检出浓度为 13.37～780.5 $ng \cdot L^{-1}$，中值为 48.87 $ng \cdot L^{-1}$，平均值为 92.95 $ng \cdot L^{-1}$，其中 S9 点位的抗生素检出浓度最高，S15 点位的抗生素检出浓度最低. 在南京长江段表层水体中检出浓度最高的抗生素是 CLI（739.44 $ng \cdot L^{-1}$），LIN、SMX、DOX 和 SMM 次之，最大浓度在 7.00～22.00 $ng \cdot L^{-1}$ 之间；检出率最大的是 ERX 和 CLR，达到了 100%，可能是通过生活污水排放途径进入水体中的.

磺胺类抗生素只检出 SNM、SDZ、SMX 和 SMM 这 4 种. SNM 仅在 S2 采样点检出，浓度为 8.33 $ng \cdot L^{-1}$，SNM 属短效磺胺类药物，因结晶损伤肾脏和易引发肠胃反应，国内已不再用，因此在水源水中检出率相对较低. SDZ、SMX 和 SMM 的检出最大浓度在 6.41～9.67 $ng \cdot L^{-1}$ 之间，检出率均为 75%，略低于唐娜等[9]报道的 2017 年长江南京段表层水中磺胺类抗生素污染情况（13.20～21.00 $ng \cdot L^{-1}$），此外检出种类也减少一倍. SMX 平均检出浓度为 6.55 $ng \cdot L^{-1}$，这可能与 SMX 不易被降解吸附，具有良好的化学稳定性和环境迁移能力[26]相关.

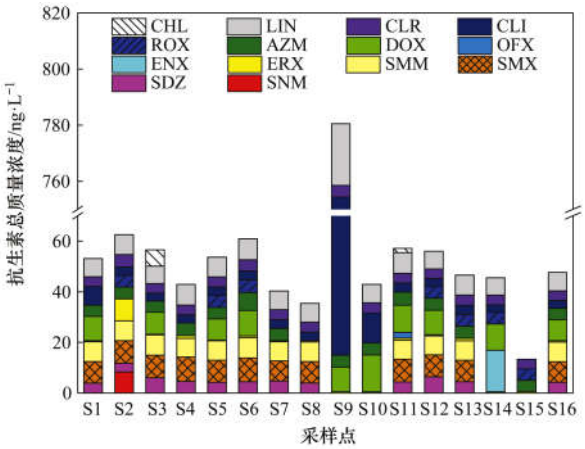

图 2　长江南京段表层水样中抗生素的总质量浓度

Fig. 2　Total concentration of antibiotics in surface water samples from the Nanjing section of the Yangtze River

水样中检出了 ERX、ENX 和 OFX 这 3 种氟喹诺酮类抗生素，其中 ERX 检出率 100%，在 S2 采样

点的检出浓度最大（8.62 ng·L^{-1}），剩余点位检出浓度在 0.18 ~ 1.08 ng·L^{-1}，ERX 的化学性质不稳定，遇光易变色分解[27]，因此在水源水中的含量相对较低；而 ENX 和 OFX 检出率为 6.25%，仅分别在 S11 和 S14 采样点检出，检出浓度为 2.25 ng·L^{-1} 和 16.38 ng·L^{-1}.

四环素类抗生素只检出 DOX，质量浓度的最大值为 14.55 ng·L^{-1}，平均值为 6.25 ng·L^{-1}，这可能与 DOX 应用广泛有关，因为 DOX 不仅可作为医学上防治炭疽的药物，也可作为动物养殖饲料. 四环素类抗生素 OXY、CTE 和 TCY 残留浓度均低于检测限，可能是因为它们在水体中受到沉积物或土壤的吸附作用[28]浓度降低而导致的.

大环内酯类抗生素中 AZM、ROX、CLI、CLR 和 LIN 在水样中均有不同程度的检出，而 SPI 和 TLS 均未检出（ND）. CLR、CLI、LIN 和 AZM 的检出率分别为 100%、93.75%、93.75% 和 87.50%，远高于 ROX（43.75%）. CLI 在 S9 检出浓度达到了 739.44 ng·L^{-1}，占 S9 总检出浓度的 94.73%，而在其余 15 个采样点的检出浓度为 ND ~ 11.74 ng·L^{-1}. LIN 在 S14 的暴露浓度为 22.00 ng·L^{-1}，高于其他点位检出浓度（6.84 ~ 8.28 ng·L^{-1}）.

CHL 的平均检测浓度为 0.51 ng·L^{-1}，仅在 S3 和 S11 采样点检出，检出浓度分别为 6.46 ng·L^{-1} 和 1.68 ng·L^{-1}. CHL 因会引起人体再生障碍性贫血、粒状白细胞缺乏症等疾病，低浓度残留还会诱发致病菌的耐药性[29]，在 2002 年被我国政府列为食用动物禁用药，但 CHL 对伤寒和敏感菌所致的严重感染等病有特效作用，临床上还在使用，此外 CHL 在酸性或中性水环境中性质较稳定不易分解，因此 CHL 在长江南京段仍有检出.

2.2 长江南京段抗生素与国内外河流、湖泊的对比结果

国内外河流湖泊中均存在不同程度的抗生素污染（表 4），而长江南京段抗生素赋存情况与国内外部分河流、湖泊相比处于较低水平.

磺胺类 SDZ 和 SMX 在长江南京段水体中检出质量浓度较低，远低于大通湖、鄱阳湖、洪湖等国内湖泊以及越南湄公河，同东江和香港河流处于同一污染水平，略高于孟加拉国的布拉马普特拉河；

表 4 国内外部分河流、湖泊抗生素的污染水平/ng·L^{-1}

Table 4 Concentration level of antibiotics in typical lakes and rivers in China and foreign/ng·L^{-1}

河流湖泊	项目	ERX	ENX	OFX	AZM	ROX	CLI	CLR	LIN	SNM	SDZ	SMX	SMM	DOX	CHL	文献
长江南京段	Max	8.62	16.38	2.25	7.07	5.10	739.4	4.92	22.00	8.33	6.41	9.67	8.01	14.55	6.46	本研究
	Mean	1.10	1.02	0.14	4.25	2.04	49.91	4.00	7.97	0.52	3.44	6.55	5.76	6.25	0.51	
松花江	Max	—	—	1.80	5.14	11.50	—	4.17	—	3.10	13.90	73.10	—	—	—	[30]
大通湖	Max	38.14	—	—	—	—	—	—	—	—	100.2	50.90	—	—	—	[31]
	Mean	8.04	—	—	—	—	—	—	—	—	37.41	12.34	—	—	—	[31]
东江	Max	—	—	—	4.70	—	—	2.70	—	—	8.20	29.00	—	—	—	[32]
	Mean	—	—	—	2.00	—	—	0.89	—	—	1.10	15.60	—	—	—	[32]
渭河	Max	—	—	71.99	—	59.49	—	10.10	125.3	16.77	7.95	114.5	14.74	—	—	[33]
	Mean	—	—	17.08	—	25.52	—	9.11	23.81	7.19	5.41	70.81	9.70	—	—	[33]
鄱阳湖	Max	5.20	3.40	<MQL	—	11.10	—	—	16.50	17.20	56.20	14.50	—	39.70	—	[8]
洪湖	Max	—	—	105.1	—	—	—	—	—	—	322.5	254.9	168.4	—	—	[34]
	Mean	—	—	36.60	—	—	—	—	—	—	126.9	53.40	31.10	—	—	[34]
南明河	Max	6.37	—	238.0	—	236.0	—	58.50	143.0	13.30	24.90	238.0	2.83	2.15	99.60	[35]
	Mean	1.83	—	83.70	—	102.0	—	22.90	63.70	5.23	9.45	116.0	1.83	0.60	16.70	[35]
长江三角洲	Max	19.33	—	18.95	—	2.35	—	—	—	—	20.82	51.86	—	—	—	[5]
	Mean	1.32	—	9.87	—	0.06	—	—	—	—	6.08	14.52	—	—	—	[5]
香港河流	Max	—	—	4.30	—	—	—	—	—	3.20	14.80	3.10	—	82.20	—	[36]
	Mean	—	—	1.14	—	—	—	—	—	1.15	2.50	1.20	—	27.00	—	[36]
江汉平原	Max	53.10	—	135.1	5.60	9.80	—	15.80	—	—	37.40	13.40	—	66.50	—	[37]
湄公河（越南）	Max	59.00	—	—	—	—	—	—	—	—	108.0	239.0	—	—	—	[38]
布拉马普特拉河（孟加拉国）	Max	—	—	—	—	nd	—	—	—	—	0.58	7.24	—	—	—	[39]
	Mean	—	—	—	—	nd	—	—	—	—	0.09	1.39	—	—	—	[39]
地下水（韩国）	Max	0.19	—	0.70	—	—	1.70	—	—	—	nd	4.23	0.48	0.19	—	[40]
卡图拉河（日本）	Mean	0.60	—	10.40	6.90	12.30	—	67.00	—	33.70	—	19.20	0.20	—	0.10	[41]

1）“—”表示未检测；nd：表示未检出；Max：最大值；Mean：均值；MQL：method quantitative level，方法定量限

SNM 在长江南京段水体中平均检出浓度为 0.52 ng·L^{-1}，低于日本卡图拉河，与其余各大河流湖泊中的污染程度大致处于同一水平，而 SMM 的检出浓度除显著低于洪湖以外，污染水平与国内渭河、南明湖和日本卡图拉河相似.

喹诺酮类中 ERX 在长江南京段表层水体中的污染程度同鄱阳湖、大通湖和南明湖等国内以及国外河流一致. ENX 在长江南京段水源地的最大检出浓度为 16.38 ng·L^{-1}，略高于鄱阳湖. OFX 在多个水体流域均有检出，在长江南京段水体的最大检出浓度仅为 2.25 ng·L^{-1}，远低于渭河、南明湖和洪湖等流域.

大环内酯类抗生素 CLI 在长江南京段水体中的平均检出浓度为 49.91 ng·L^{-1}，在韩国地下水体中最大检出浓度仅有 0.70 ng·L^{-1}，而在国内松花江、东江等流域中均未检出. AZM 检出浓度和松花江、东江和日本卡图拉河等流域处于同一污染水平，而 ROX 和 CLR 的污染水平显著低于南明湖、渭河，LIN 的最大浓度约为渭河和南明湖的 1/6.

DOX 在长江南京段表层水体中的最大检出浓度仅有 14.55 ng·L^{-1}，显著低于国内鄱阳湖、香港内河以及江汉平原的主干流. 长江南京段表层水中 CLI 的污染水平低于 DOX，平均浓度仅有 0.51 ng·L^{-1}，与南明湖同处于低浓度污染水平.

2.3　长江南京段抗生素的生态风险评估

2.3.1　生态风险评估

水体中抗生素会影响水环境中水生生物的水生态健康[42]造成生态风险，基于联合生态风险熵值（RQ_{com}）评估长江南京段水源水中 4 ~ 11 种共存抗生素的联合生态风险. 从图 3 可以看出，16 个采样点的 RQ_{com} 均处于 0.01 和 1 之间，说明了水体中抗生素对南京水源地生态环境具有低中度风险. S2 采样点的 RQ_{com} 最高为 0.31，对水环境中生物具有中等生态风险；S15 采样点的 RQ_{com} 最低为 5.80×10^{-2}，说明存在低等风险.

抗生素的种类和赋存状态不同，对长江南京段生态环境的风险水平也不同（图 4）. 长江南京段表层水中存在 5 种抗生素对生态环境具有低等风险，按生态风险熵的平均值排序为：SMX（3.12×10^{-2}）

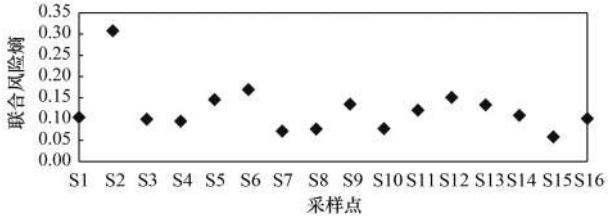

图 3　长江南京段各采样点抗生素的联合生态风险熵

Fig. 3　RQ_{com} of detected antibiotics at samples from the Nanjing section of the Yangtze River

> LIN（2.28×10^{-2}）> ERX（2.24×10^{-2}）> DOX（1.98×10^{-2}）> ROX（1.76×10^{-2}）. 磺胺类抗生素中 SMX 的生态风险熵最高，在 3.76×10^{-2} 和 4.62×10^{-2} 之间，SNM 的 RQ 最大值为 1.81×10^{-2}，均对环境表现为低生态风险；SDZ 和 SMM 的 RQ 值数量级均在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$，说明 SDZ 和 SMM 的生态风险可以忽略不计. 氟喹诺酮类抗生素中 ERX 在 S2 点位的 RQ 最大（1.76×10^{-1}），具有中度风险，而其他点位的 RQ 为 $5.51 \times 10^{-3} \sim 2.20 \times 10^{-2}$，生态环境风险级别在低等以下；OFX 仅在 S11 有检出，风险熵是 1.55×10^{-4}，对生态环境不存在危害. DOX、ROX 和 LIN 均表现出低水平的生态风险，CLI、CLR 和 CHL 不具有生态风险.

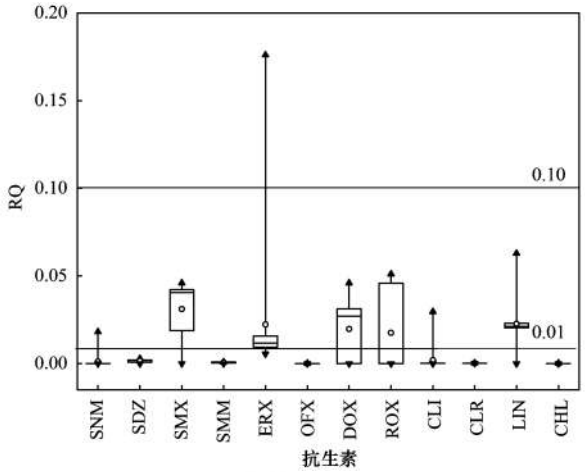

图 4　长江南京段表层水中抗生素的生态风险熵

Fig. 4　RQ for the antibiotics in surface water from the Nanjing section of the Yangtze River

2.3.2　健康风险评估

为了更好地评估长江南京段水源地表层水体中抗生素的人体健康风险水平，选取目标抗生素检测浓度的最大值作为健康风险评估浓度. 从图 5 可以发现，9 种抗生素对不同年龄段人群的 RQ_H 在 2.22×10^{-6} 和 4.86×10^{-3} 之间，均小于 0.01，表明长江南京段水体中抗生素对人体健康无风险，而 CLI 和 DOX 是主要的潜在健康风险因素，RQ_H 分别为 $7.35 \times 10^{-4} \sim 4.86 \times 10^{-3}$ 和 $1.45 \times 10^{-4} \sim 9.56 \times 10^{-4}$，而 SMX 因其 ADI 值较高，则相应地 RQ_H 最低，在 2.22×10^{-6} 和 1.47×10^{-5} 之间. RQ_H 大致呈现出随人群年龄的增大而降低的规律，9 种抗生素对 0 ~ 3 个月婴儿表现出最高健康风险水平. 长江南京段水体中的抗生素对人体无健康风险，与大通湖[31]、珠三角地区饮用水体[43]以及华东地区长江下游水源地[44]一致，但水源水中的抗生素一般通过饮水途径进入人体，特别是对低龄儿童，长期接触抗生素会对身体健康造成影响，因此应关注长期潜在风险.

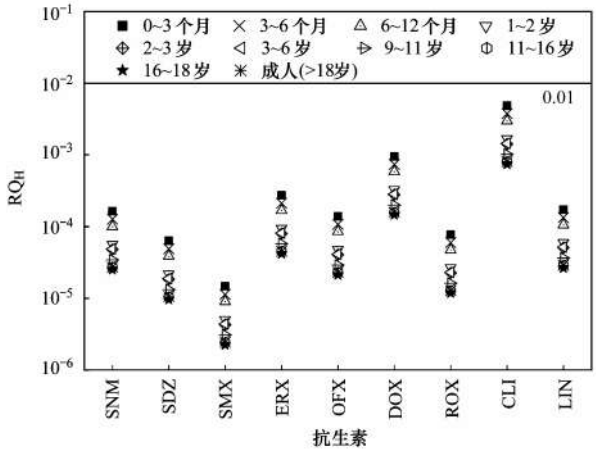

图 5 长江南京段表层水中抗生素的健康风险熵

Fig. 5 RQ_H for the antibiotics in surface water from the Nanjing section of the Yangtze River

3 结论

(1)长江南京段表层水中不同程度地检出 14 种抗生素,其中平均检出浓度最高的是 CLI(49.91 $ng \cdot L^{-1}$),其次是 LIN、SMX、DOX 和 SMM,平均浓度分别为 7.97、6.55、6.25 和 5.76 $ng \cdot L^{-1}$.

(2)长江南京段水源水中抗生素浓度与国内水域相比处于较低水平. 从空间分布分析,S1 ~ S16 采样点的检出浓度为 13.37 ~ 780.5 $ng \cdot L^{-1}$,S9 点位浓度最高,其中 CLI 的贡献率为 94.73%.

(3)从风险水平分析,S2 点位 RQ_{com} 最高,存在中等水平的生态风险;检出的 14 种抗生素中有 5 种具有低水平生态风险,按 RQ 的平均值排序:SMX > LIN > ERX > DOX > ROX;此外,9 种抗生素对不同人群的 RQ_H 在 2.22×10^{-6} 和 4.86×10^{-3} 之间,表现为无健康风险.

参考文献:

[1] Jiang Y H, Li M X, Guo C S, *et al*. Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in north China[J]. Chemosphere, 2014, **112**: 267-274.

[2] 魏盼盼. 抗生素类污染物在不同水体的分布规律与去除效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
Wei P P. Research on the distribution and removal of antibiotics in different water bodies [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

[3] Zhang R J, Tang J H, Li J, *et al*. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China[J]. Science of the Total Environment, 2013, **450-451**: 197-204.

[4] 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.

[5] Cui C Z, Han Q, Jiang L, *et al*. Occurrence, distribution, and seasonal variation of antibiotics in an artificial water source reservoir in the Yangtze River delta, East China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(20): 19393-19402.

[6] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4553-4561.
Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al*. Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe River Basin, China [J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4553-4561.

[7] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4596-4604.
Wu X Y, Zou H, Zhu R, *et al*. Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Gonghu Bay, Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4596-4604.

[8] Ding H J, Wu Y X, Zhang W H, *et al*. Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in the surface water of Poyang Lake, the largest freshwater lake in China[J]. Chemosphere, 2017, **184**: 137-147.

[9] 唐娜, 张圣虎, 陈玫宏, 等. 长江南京段表层水体中 12 种磺胺类抗生素的污染水平及风险评价[J]. 环境化学, 2018, **37**(3): 505-512.
Tang N, Zhang S H, Chen M H, *et al*. Contamination level and risk assessment of 12 sulfonamides in surface water of Nanjing reach of the Yangtze River[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(3): 505-512.

[10] 封梦娟, 杨正标, 张芹, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定表层水体中 5 类 40 种抗生素[J]. 色谱, 2019, **37**(5): 525-532.
Feng M J, Yang Z B, Zhang Q, *et al*. Simultaneous determination of five types of 40 antibiotics in surface water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, **37**(5): 525-532.

[11] González-Pleiter M, Gonzalo S, Rodea-Palomares I, *et al*. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment [J]. Water Research, 2013, **47**(6): 2050-2064.

[12] Eguchi K, Nagase H, Ozawa M, *et al*. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae[J]. Chemosphere, 2004, **57**(11): 1733-1738.

[13] 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.

[14] Backhaus T, Scholze M, Grimme L H. The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri*[J]. Aquatic Toxicology, 2000, **49**(1-2): 49-61.

[15] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al*. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms[J]. Science of the Total Environment, 2005, **346**(1-3): 87-98.

[16] Brain R A, Johnson D J, Richards S M, *et al*. Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, **23**(2): 371-382.

[17] Yang L H, Ying G G, Su H C, *et al*. Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, **27**(5): 1201-1208.

[18] Lützhøft H C H, Halling-Sørensen B, Jørgensen S E. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, **36**(1): 1-6.

[19] 封丽, 程艳茹, 封雷, 等. 三峡库区主要水域典型抗生素分布及生态风险评估[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(7): 1031-1040.
Feng L, Cheng Y R, Feng L, *et al*. Distribution of typical antibiotics and ecological risk assessment in main waters of Three Gorges Reservoir Area[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(7): 1031-1040.

[20] 杨灿, 沈根祥, 胡双庆, 等. 氯霉素对大型溞的急性和慢性毒性效应研究[J]. 生态毒理学报, 2018, **13**(5): 248-255.
Yang C, Shen G X, Hu S Q, *et al*. Acute and chronic toxicity of chloramphenicol to *Daphnia magna* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, **13**(5): 248-255.

[21] U.S. EPA (U.S. Environment Protection Agency). Guidance on selecting age groups for monitoring and assessing childhood exposures to environmental contaminants [EB/OL]. https://www.epa.gov/risk/guidance-selecting-age-groups-monitoring-and-assessing-childhood-exposures-environmental, 2017-06-26.

[22] Hanna N, Sun P, Sun Q, *et al*. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. Environment International, 2018, **114**: 131-142.

[23] Wang H X, Yang J Q, Yu X, *et al*. Exposure of adults to antibiotics in a Shanghai suburban area and health risk assessment: a biomonitoring-based study [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(23): 13942-13950.

[24] 闭凤丽, 李志广, 刘波, 等. 南方某地区水体抗生素含量及风险评估[J]. 环境化学, 2018, **37**(3): 621-624.
Bi F L, Li Z G, Liu B, *et al*. Assessment of ecological and health risk induce by antibiotics in the water of a southern city [J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(3): 621-624.

[25] Schwab B W, Hayes E P, Fiori J M, *et al*. Human pharmaceuticals in US surface waters: a human health risk assessment[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005, **42**(3): 296-312.

[26] 俞悦. 光化学及生物法降解磺胺甲噁唑(SMX)的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.

[27] 连明香. 恩诺沙星缓释制剂的制备及其药物动力学研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2011.
Lian M X. Preparation and enrofloxacin sustained-release preparations and its pharmacokinetics[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2011.

[28] Liu Y Q, He X X, Duan X D, *et al*. Photochemical degradation of oxytetracycline: influence of pH and role of carbonate radical [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **276**: 113-121.

[29] Hanekamp J C, Bast A. Antibiotics exposure and health risks: chloramphenicol [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2015, **39**(1): 213-220.

[30] Wang W H, Wang H, Zhang W F, *et al*. Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in the Songhua River in China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(23): 19282-19292.

[31] 刘晓晖, 卢少勇. 大通湖表层水体中抗生素赋存特征与风险[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(1): 320-329.
Liu X H, Lu S Y. Occurrence and ecological risk of typical antibiotics in surface water of the Datong Lake, China[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(1): 320-329.

[32] Zhang R J, Zhang R L, Li J, *et al*. Occurrence and distribution of antibiotics in multiple environmental media of the East River (Dongjiang) catchment, South China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(10): 9690-9701.

[33] 魏红, 王嘉玮, 杨小雨, 等. 渭河关中段表层水中抗生素污染特征与风险[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(6): 2255-2262.
Wei H, Wang J W, Yang X Y, *et al*. Contamination characteristic and ecological risk of antibiotics in surface water of the Weihe Guanzhong section[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(6): 2255-2262.

[34] Wang Z, Du Y, Yang C, *et al*. Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **609**: 1423-1432.

[35] 王娅南, 彭洁, 黄合田, 等. 贵阳市城市河流典型抗生素的分布特征[J]. 环境化学, 2018, **37**(9): 2039-2048.
Wang Y N, Peng J, Huang H T, *et al*. Distribution characteristics of typical antibiotics in Urban Rivers of Guiyang City[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(9): 2039-2048.

[36] Deng W J, Li N, Zheng H L, *et al*. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **125**: 121-127.

[37] Tong L, Huang S B, Wang Y X, *et al*. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jianghan Plain, central China[J]. Science of the Total Environment, 2014, **497-498**: 180-187.

[38] Nguyen Dang Giang C, Sebesvari Z, Renaud F, *et al*. Occurrence and dissipation of the antibiotics sulfamethoxazole, sulfadiazine, trimethoprim, and enrofloxacin in the Mekong Delta, Vietnam[J]. PLoS One, 2015, **10**(7): e0131855.

[39] Hossain A, Nakamichi S, Habibullah-Al-Mamun M, *et al*. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals in river surface water of Bangladesh[J]. Environmental Research, 2018, **165**: 258-266.

[40] Lee H J, Kim K Y, Hamm S Y, *et al*. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea[J]. Science of the Total Environment, 2019, **659**: 168-176.

[41] Hanamoto S, Nakada N, Yamashita N, *et al*. Modeling the photochemical attenuation of down-the-drain chemicals during river transport by stochastic methods and field measurements of pharmaceuticals and personal care products[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(23): 13571-13577.

[42] 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.

[43] 潘尚霞, 曲亚斌, 余胜兵, 等. 珠三角部分地区生活饮用水中47种抗生素检出情况及健康风险评估[J]. 华南预防医学, 2018, **44**(4): 369-371, 374.
Pan S X, Qu Y B, Yu S B, *et al*. Occurrence and health risk assessment of 47 antibiotics in drinking water in sections of Pearl River Delta[J]. South China Journal of Preventive Medicine, 2018, **44**(4): 369-371, 374.

[44] 金磊, 姜蕾, 韩琪, 等. 华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2515-2521.
Jin L, Jiang L, Han Q, *et al*. Distribution characteristics and health risk assessment of thirteen sulfonamides antibiotics in a drinking water source in East China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2515-2521.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2019

CONTENTS