

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019091002

张慧, 郭文建, 刘绍丽, 等. 南四湖和东平湖表层水体中抗生素污染特征和风险评价[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3279-3287.

ZHANG Hui, GUO Wenjian, LIU Shaoli, et al. Contamination characteristics and risk assessment of antibiotics in surface water of Nansi Lake and Dongping Lake[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3279-3287.

南四湖和东平湖表层水体中抗生素污染特征和风险评价*

张慧^{1**} 郭文建¹ 刘绍丽² 李红莉¹ 岳太星¹

(1. 山东省生态环境监测中心, 济南, 250014; 2. 烟台大学化学化工学院, 烟台, 264005)

摘要 利用固相萃取-高效液相色谱/串联质谱法测定了南四湖和东平湖表层水体中5种磺胺类、4种喹诺酮类、3种青霉素类、4种四环素类、3种大环内酯类和1种硝基咪唑类共20种抗生素的浓度水平。结果显示, 南四湖和东平湖表层水体中分别检出17种和15种抗生素, 检出率大于50%的抗生素分别为9种和7种, 20种抗生素总浓度范围分别为75.6—209 ng·L⁻¹和23.2—114 ng·L⁻¹, 检出浓度最高的抗生素分别为四环素和诺氟沙星, 南四湖整体浓度水平高于东平湖。与其它主要河流湖泊相比, 南四湖和东平湖中抗生素浓度处于中等偏下水平。环境风险评价结果表明, 环丙沙星和阿莫西林的风险熵值RQ高于1.00, 表现为高风险, 其余抗生素为无风险、低风险或中等风险。健康风险评价表明, 目前抗生素残留不会对人体产生明显的健康危害。

关键词 高效液相色谱/串联质谱, 南四湖, 东平湖, 抗生素, 风险评价。

Contamination characteristics and risk assessment of antibiotics in surface water of Nansi Lake and Dongping Lake

ZHANG Hui^{1**} GUO Wenjian¹ LIU Shaoli² LI Hongli¹ YUE Taixing¹

(1. Shandong Provincial Eco-Environment Monitoring Center, Jinan, 250014, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China)

Abstract: 20 antibiotics including 5 sulfonamides, 4 quinolones, 3 penicillins, 4 tetracyclines, 3 macrolides and 1 nitromidazole in Nansi Lake and Dongping Lake were monitored with the method of solid phase extraction and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. Results showed that 17 and 15 antibiotics were detected, and the detection rates of 9 and 7 kinds of antibiotics were over 50% respectively in Nansi Lake and Dongping Lake. The total concentrations of 20 antibiotics ranged from 75.6—209 ng·L⁻¹ and 23.2—114 ng·L⁻¹, and the highest concentration antibiotics were tetracycline and norfloxacin respectively. The concentration level of Nansi Lake was higher than Dongping Lake. Compared with other major rivers and lakes, the concentrations of antibiotics in Nansi Lake and Dongping Lake were below the medium level. The results of environmental risk assessment indicated that the RQ of ciprofloxacin and amoxicillin were higher than 1.00, indicating high risk, and other antibiotics were no risk, low risk or medium risk. The results of health risk assessment indicated that current antibiotic residues would not cause obvious health hazard to human beings currently.

2019年9月10日收稿(Received: September 10, 2019).

* 国家自然科学基金青年基金(21803052)和山东省自然科学基金(ZR2018LB017)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21803052) and Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2018LB017).

** 通讯联系人, E-mail: sdhjh@163.com

Corresponding author, E-mail: sdhjh@163.com

Keywords: high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, Nansi Lake, Dongping Lake, antibiotics, risk assessment.

抗生素常用于人类和动物的疾病治疗,但过量使用抗生素不仅会造成肝脏、肾脏和生殖系统损伤,还会使细菌产生耐药性,影响人类健康.近年来,抗生素污染问题越来越受到关注.我国是抗生素生产和使用大国^[1-2],滥用现象较为突出,而现有污水处理厂对废水中抗生素的去除效率较低,抗生素随污水处理厂出水一起进入水环境而造成环境污染^[3].目前,对环境中的抗生素的相关研究呈日趋增加趋势,但对城市湖泊中抗生素的残留和风险评估研究相对较少.

南四湖位于山东省济宁市,是山东最大的淡水湖泊,列我国淡水湖泊第六位,由南阳湖、独山湖、昭阳湖和微山湖组成,是南水北调东线工程重要的输水通道和调蓄湖泊.东平湖位于山东省泰安市,是山东第二大淡水湖泊,接纳大汶河流域的全部来水,是南水北调东线工程中的主要调节湖,并且是鲁北输水干线和东西输水干线的枢纽.南四湖和东平湖中抗生素的浓度水平对周边及其受水区人群的健康有较大影响.

目前,关于南四湖和东平湖抗生素的污染水平和风险评估尚属空白.本文研究了这两大湖泊中 6 类(磺胺类、喹诺酮类、四环素类、青霉素类、大环内酯类、硝基咪唑类)共 20 种抗生素的浓度水平,并用风险熵值法进行了环境风险评估和健康风险评估,以期对山东省主要湖泊水环境管理提供基础依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

仪器:高效液相色谱/串联质谱仪(HPLC-MS/MS, Agilent 1260+6460B QQQ, 配 ESI 离子源);氮吹仪(Biotage);固相萃取仪(Dionex SPE-280).

试剂:5 种磺胺类(磺胺间甲氧嘧啶,磺胺嘧啶,磺胺二甲氧嘧啶,磺胺甲恶唑,磺胺二甲嘧啶);4 种喹诺酮类(诺氟沙星,环丙沙星,氧氟沙星,氟罗沙星);3 种青霉素类(青霉素 G,阿莫西林,头孢氨苄);4 种四环素类(金霉素,强力霉素,土霉素,四环素);3 种大环内酯类(红霉素,罗红霉素,螺旋霉素)和 1 种硝基咪唑类(甲硝唑),共 6 类 20 种,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.回收率指示剂:磺胺二甲氧嘧啶-D6(WITEGA 公司),环丙沙星-D8(Dr. Ehrenstorfer 公司),红霉素-D6(TRC 公司).甲醇、乙腈均购自默克公司;实验用水为超纯水;甲酸购自百灵威,质谱专用;盐酸和乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2\cdot\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自国药,分析纯.

1.2 样品采集

2019 年 4 月,在南四湖和东平湖进行布点采样,各设 8 个采样点,南四湖点位由西北往东南依次为 N1#—N8#,东平湖点位为 D1#—D8#,具体点位如图 1 所示.使用采样器采集表层水于 1000 mL 棕色玻璃瓶中,满瓶采集,4℃ 冷藏保存,3 d 内分析完毕.

1.3 样品前处理

取 500 mL 水样,经 0.45 μm 水相滤膜过滤后,加入回收率指示剂,用盐酸调节 pH 值至 2.5 左右,加入 200 mg $\text{Na}_2\cdot\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以抑制金属离子对抗生素的影响,选用 Waters Qasis HLB SPE 小柱(500 mg/6 mL),用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化小柱,以 10 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度上样,然后用 5 mL 水清洗 HLB 小柱,氮气干燥 30 min,再用 6 mL 甲醇分两次进行洗脱.洗脱液用氮吹浓缩仪浓缩至近干,用液相色谱初始流动相进行定容(目的是消除溶剂效应,否则目标峰易发生分叉现象)至 1 mL,上 HPLC-MS-MS 进行检测.

1.4 仪器分析条件

色谱分析条件:Eclipse Plus C18 色谱柱(3.0 mm \times 100 mm, 1.8 μm , Agilent 公司), ZORBAX SB-C18 保护柱(4.6 mm \times 12.5 mm, 5 μm),进样量 20 μL ,流速 0.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为 0.1% 甲酸乙腈溶液,梯度淋洗(1—2 min, 85% A; 2—3 min, 85% A 降至 75% A; 维持 2 min; 5—7 min, 75% A 降至 65% A; 维持 10 min; 17—18 min, 65% A 升至 85% A; 维持 7 min).

质谱分析条件:离子源为电喷雾离子源(ESI),利用正离子模式、多反应监测(MRM)对待测物进行

定性和定量分析.

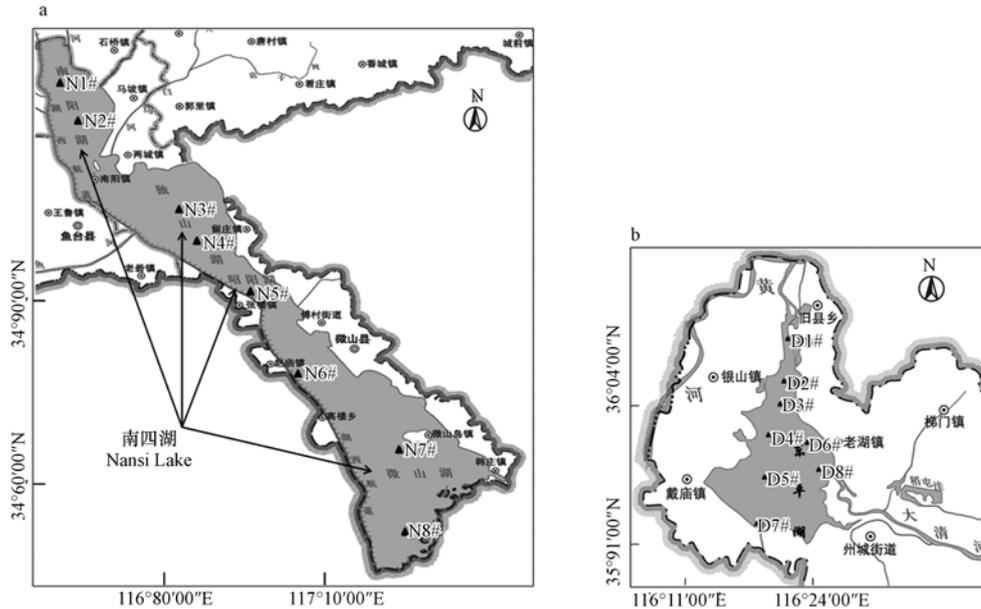


图 1 济宁市内南四湖 (a) 和泰安市内东平湖 (b) 采样点位示意图

Fig.1 The sampling sites in Nansi Lake (a) of Jining and Dongping Lake (b) of Taian

1.5 质量控制

采用标准曲线法对样品浓度进行定量分析. 抗生素标准溶液在 $2.0\text{--}200\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数 R^2 均不低于 0.990. 20 种抗生素的检出限为 $0.3\text{--}1.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定下限为 $1.2\text{--}6.8\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 以蒸馏水代替样品做空白试验, 未检出抗生素. 加标量为 50 ng 时, 加标回收率为 68%—125%; 加标为 100 ng 时, 加标回收率为 75%—110%.

1.6 风险评价方法

1.6.1 环境风险评价方法

根据欧盟技术指导文件 (TGD) 中关于环境风险评价的方法, 水环境中残留药物的环境风险可以根据风险熵值 (RQ) 来评价, 计算公式为:

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

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

式中, MEC: 环境实测浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; PNEC, 预测无效应浓度, 基于最坏情况考虑, 采用筛选出最敏感物种的 PNEC, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 一般由急性或慢性毒性数据 (LC_{50} 或 EC_{50}) 除以评估因子 (AF) 得到, 本文数据由文献查得; RQ_{sum} : 综合毒性熵值, 无量纲. RQ 值划分为 4 个等级, 无风险 ($RQ < 0.01$), 低风险 ($0.01 \leq RQ < 0.10$), 中等风险 ($0.10 \leq RQ < 1.00$), 高风险 ($RQ \geq 1.00$).

1.6.2 健康风险评价方法

基于抗生素的日容许摄入量 (ADI), 结合蒙特卡罗法, 计算抗生素通过饮用水途径所致的人体 (成人、儿童) 健康风险熵 (R_{QH}). 通常, R_{QH} 大于 1, 表示有风险, R_{QH} 越大, 表示该抗生素的风险越大. 计算公式为:

$$R_{QH} = \frac{D_{\text{osea}} \times EF \times ED}{ADI \times BW \times AT} \quad (3)$$

$$D_{\text{osea}} = C_i \times k_T \times IR_{DW} \quad (4)$$

式中, D_{osea} 为暴露剂量, $\mu\text{g}\cdot(\text{人}\cdot\text{d})^{-1}$; EF 为抗生素的暴露频率, $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$; ED 为暴露时间, a; ADI 为日容许摄入量, $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; BW 为成人或儿童体重, kg; AT 为人体的目标化合物平均接触时间, d; C_i 为目标化合物的实测浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; k_T 为水体中抗生素经水处理工艺后的剩余比例; IR_{DW} 为日均饮水量, $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$.

式中部分参数的美国环境保护署推荐值分别为,EF($\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$):350(成人),350(儿童);ED(a):30(成人),6(儿童);BW(kg):70(成人),14(儿童);AT(d):10950(成人),2190(儿童); k_T :1(成人),1(儿童); $\text{IR}_{\text{DW}}(\text{L}\cdot\text{d}^{-1})$:2(成人),1(儿童).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 南四湖和东平湖表层水体中抗生素浓度水平

南四湖和东平湖表层水体中各抗生素浓度见表 1,各点位 20 种抗生素总浓度见图 2.

表 1 南四湖和东平湖表层水体中各种抗生素浓度

Table 1 Concentrations of antibiotics in surface water of Nansi Lake and Dongping Lake

化合物 Compounds	南四湖 Nansi Lake			东平湖 Dongping Lake		
	浓度范围 Concentration range/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均浓度 Average concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出率 Detection ratio/%	浓度范围 Concentration range/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均浓度 Average concentration/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出率 Detection ratio/%
磺胺间甲氧嘧啶	ND—11.2	3.34	75.0	ND—6.98	2.81	62.5
磺胺嘧啶	ND	ND	0	ND	ND	0
磺胺二甲氧嘧啶	ND—0.48	ND	25.0	ND—2.56	ND	12.5
磺胺甲恶唑	ND—19.4	5.54	62.5	ND—7.81	2.67	62.5
磺胺二甲嘧啶	ND—1.35	ND	37.5	ND	ND	0
诺氟沙星	5.91—74.8	39.7	100	10.6—47.5	23.3	100
环丙沙星	4.12—17.6	11.2	100	2.85—19.7	11.6	100
氧氟沙星	ND—10.3	3.86	75.0	ND—10.2	1.74	37.5
氟罗沙星	ND—8.12	1.94	37.5	ND—5.36	1.46	37.5
青霉素 G	ND	ND	0	ND	ND	0
阿莫西林	ND—10.2	5.83	87.5	4.39—9.41	6.65	100
头孢氨苄	ND	ND	0	ND	ND	0
金霉素	ND—3.24	ND	12.5	ND—6.34	ND	37.5
强力霉素	ND—49.2	12.9	75.0	ND—29.9	8.54	62.5
土霉素	ND—5.87	ND	37.5	ND—4.35	ND	37.5
四环素	10.8—126	45.0	100	ND—15.9	4.74	62.5
红霉素	ND—29.9	5.92	62.5	ND—10.5	2.10	37.5
罗红霉素	ND—26.7	4.72	50.0	ND—9.64	1.46	25.0
螺旋霉素	ND—6.02	ND	12.5	ND—5.93	ND	25.0
甲硝唑	ND—1.45	ND	12.5	ND	ND	0
Σ 20 种抗生素	75.6—209	140	—	23.2—114	67.1	—

注:ND,未检出, not detected.

由表 1 可知,南四湖中 20 种抗生素的总浓度范围为 75.6—209 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 140 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与山东省主要河流中抗生素浓度水平(山东境内半岛诸河流域、小清河流域、海河流域、淮河流域主要河流中 20 种抗生素浓度范围为 16.8—350 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 135 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)大致相当^[4].共检出 17 种抗生素,检出率大于 50%的有:磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、阿莫西林、强力霉素、四环素、红霉素,共 9 种,其中,诺氟沙星、环丙沙星、四环素检出率为 100%,磺胺嘧啶、青霉素 G、头孢氨苄各点位均未检出.检出浓度最高的抗生素是四环素,浓度为 126 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,各点位抗生素浓度水平存在差异,整体来看,四环素是较为明显的特征污染物,均值达到 45.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其次是诺氟沙星,最高检出浓度为 74.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 39.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.四环素类抗生素在水产养殖中用量极大,南四湖周边遍布很多鱼、虾、蟹等养殖池,所以,周边养殖业可能是造成南四湖水质中四环素浓度水平较高的主要原因.诺氟沙星属喹诺酮类抗生素,抗菌效果强,被广泛用于敏感菌株所致的各种感染,在人类医疗中占有重要地位,但若在食品动物中广泛使用会产生耐药菌株,对人类产生巨大危害,国家农业部已经禁止诺氟沙星、氧氟沙星、洛美沙星、培氟沙星等 4 种兽药用于食品动物,所以南四湖中诺氟沙星浓度较高可能主

要受人用诺氟沙星抗生素的影响,根据《山东省湖泊保护条例》第十七条规定,在南四湖、东平湖以及承担生活供水的湖泊内,禁止设置排污口,所以,南四湖中诺氟沙星可能主要来源于入湖河流的汇入。

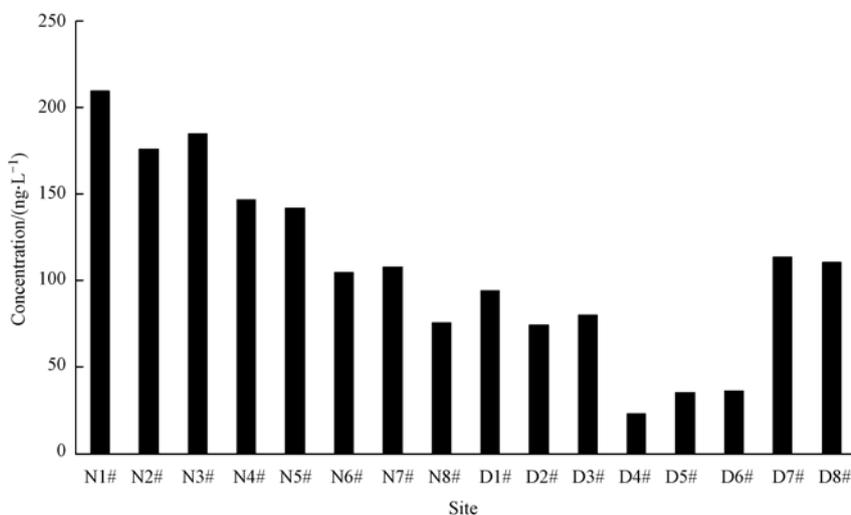


图2 南四湖和东平湖各点位 20 种抗生素总浓度

Fig.2 The accumulative concentration of 20 antibiotics at each sampling site in Nansi Lake and Dongping Lake

东平湖中 20 种抗生素的浓度范围为 23.2—114 ng·L⁻¹,平均浓度为 67.1 ng·L⁻¹,抗生素整体浓度水平低于南四湖和山东省主要河流中抗生素的平均水平^[4].共检出 15 种抗生素,检出率大于 50%的有:磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、诺氟沙星、环丙沙星、阿莫西林、强力霉素、四环素,共 7 种,其中,诺氟沙星、环丙沙星和阿莫西林检出率为 100%,磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、青霉素 G、头孢氨苄、甲硝唑各点位均未检出,其中,磺胺嘧啶、青霉素 G、头孢氨苄这 3 种抗生素在南四湖中也未检出,磺胺嘧啶属人工合成类抗生素,性质稳定,未检出表示用量较少,青霉素 G 和头孢氨苄属青霉素类抗生素,性质不稳定,水环境中容易分解,所以若想准确判断其用量需要进一步研究其分解产物的含量.东平湖中抗生素特征污染物是诺氟沙星,最高检出浓度为 47.5 ng·L⁻¹,平均浓度为 23.3 ng·L⁻¹,其次为环丙沙星,最高检出浓度为 19.7 ng·L⁻¹,平均浓度为 11.6 ng·L⁻¹.诺氟沙星已被禁止兽用,主要用于人类疾病治疗,环丙沙星不仅用于人类疾病治疗,同时也用于水生动物和家禽的疾病防治.所以,东平湖中抗生素污染可能主要由于周边河流的汇入和湖附近的水产养殖业。

由图 2 可知,南四湖表层水体中 20 种抗生素总浓度基本呈现由西北往东南递减的趋势,分析原因可知,南四湖周边入湖河流较多,主要有 15 条大河,西北部的南阳湖周边 8 条及独山湖周边 2 条入湖河流通常携带大量的有机污染物^[5],且南阳湖、独山湖距离济宁市区较近,周边工业区、生活区密集,接纳了大量工业废水和生活污水,同时济宁地区制药企业相对较多,有多家抗生素生产企业,这些因素造成南四湖上游抗生素浓度相对较高,而下流的昭阳湖、微山湖周边入湖河流较少,工业区、生活区也相对较少,所以下游污染较轻,水质状况下级湖优于上级湖.东平湖表层水体中 20 种抗生素总浓度相对南四湖较低,主要原因可能有二:一是南四湖入湖河流较多,接纳的外源污染物相对较多;二是东平湖湖面积约为 627 km²,平均水深约 2.5 m,湖面比较宽阔,而南四湖湖面积约为 1266 km²,平均水深约 1.5 m,湖面比较狭长,湖面积及湖泊形状决定了东平湖的水产养殖业数量上不如南四湖发达,湖水受养殖业废水的影响不如南四湖大,所以水中抗生素污染物组成也会有所差异,南四湖中养殖用的四环素类抗生素明显高于东平湖.对于东平湖各点位浓度来说,D7#和 D8#浓度稍高,D7#位于南四湖被引入东平湖的入湖干渠附近,因南四湖水环境质量比东平湖差,所以导致该点位浓度稍高,而 D8#位于大汶河下游段大清河入湖口附近,上游河流携带的工业废水和生活污水入湖可能是导致此点浓度较高的主要原因。

2.2 南四湖和东平湖表层水体中抗生素浓度水平与其他河流湖泊对比

南四湖检出率超过 50%的抗生素有 9 种,东平湖检出率超过 50%的抗生素有 7 种,且该 7 种全部包含在南四湖的 9 种中,所以重点考虑该 9 种典型抗生素与其他河流湖泊中的浓度差异,详见表 2。

表 2 部分河流湖泊中抗生素浓度水平($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 2 The concentration levels of antibiotics in some rivers and lakes ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

研究区域 Study area	磺胺间 甲氧嘧啶 SMM	磺胺 甲恶唑 SMZ	诺氟沙星 NOR	环丙沙星 CIP	氧氟沙星 OFL	阿莫西林 AMX	强力霉素 DC	四环素 TC	红霉素 ERM	参考文献 Reference
南四湖	ND—11.2	ND—19.4	5.91—74.8	4.12—17.6	ND—10.3	ND—10.2	ND—49.2	10.8—126	ND—29.9	本文
东平湖	ND—6.98	ND—7.81	10.6—47.5	2.85—19.7	ND—10.2	4.39—9.41	ND—29.9	ND—15.9	ND—10.5	本文
北京高碑店湖	ND	—	5.05	ND	44.5	—	—	—	640	[6]
白洋淀	ND—23.1	ND—16.1	ND—156	ND—60.3	0.38—32.6	—	—	—	ND—121	[7]
太湖贡湖湾	—	—	59—271	18—269	14—474	—	—	ND—1850	—	[8]
巢湖	—	—	ND—34.8	ND—13.6	1.2—182.7	—	ND—42.3	ND—9.8	—	[9]
大通湖	—	ND—0.16	ND—0.2	ND—5.02	—	—	—	ND—4.04	—	[10]
艾比湖	—	—	ND—8.07	10.26—30.69	5.51—37.39	—	ND—3.96	ND—8.79	—	[11]
武汉南湖	—	ND	12.77—29.77	—	16.82—73.15	—	13.73—29.31	3.71—6.50	—	[12]
塞纳河(最大值)	—	544	163	ND	55	—	—	—	—	[13]
查普唐克河	—	ND—2	—	—	—	—	ND—20	ND—5	—	[14]
查普唐克子流 域奥尔德敦	—	5	—	—	—	—	13	3	—	[14]
昆士兰的河流 (最大值)	—	2000	1150	1300	—	200	400	80	—	[15]
塔夫河	—	ND—8	—	—	—	—	—	—	—	[16]
伊利河	—	ND—4	—	—	—	—	—	—	—	[16]

注:ND,未检出, not detected; —,无数据, no data.

由表 2 可知,与国内河流湖泊相比,南四湖和东平湖中磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲恶唑的浓度与白洋淀大致相当,其他湖泊中这两种磺胺类检出量也不高,大致说明近湖水产养殖中此类抗生素使用量并不高;南四湖和东平湖中诺氟沙星、环丙沙星和氧氟沙星等喹诺酮类抗生素整体浓度远低于白洋淀、太湖贡湖湾,稍高于大通湖,另外,氧氟沙星远低于巢湖、艾比湖和武汉南湖;四环素类抗生素中强力霉素与巢湖、武汉南湖浓度相当,高于艾比湖,四环素浓度远低于太湖贡湖湾,高于巢湖、大通湖、艾比湖、武汉南湖等;红霉素浓度远低于北京高碑店湖和白洋淀.与国外河流相比,南四湖和东平湖中磺胺甲恶唑浓度远低于法国塞纳河和澳大利亚昆士兰的河流,稍高于美国查普唐克河及其子流域奥尔德敦,与英国塔夫河和伊利河大致相当;诺氟沙星浓度远低于塞纳河和昆士兰的河流,环丙沙星浓度高于塞纳河,远低于昆士兰河流,氧氟沙星低于塞纳河;阿莫西林远低于昆士兰的河流;强力霉素远低于昆士兰的河流,稍高于查普唐克河及其子流域奥尔德敦,四环素南四湖最大值高于所列国外河流,东平湖最大值低于昆士兰的河流,稍高于查普唐克河及其子流域奥尔德敦.与国内外河流湖泊相比,南四湖和东平湖中抗生素浓度并不算高,同时由于表中该 9 种抗生素是南四湖和东平湖中检出率和检出浓度较高的抗生素,所以整体来说,南四湖和东平湖中抗生素浓度处于中等偏下水平.

2.3 南四湖和东平湖表层水体中抗生素风险评价

2.3.1 环境风险评价

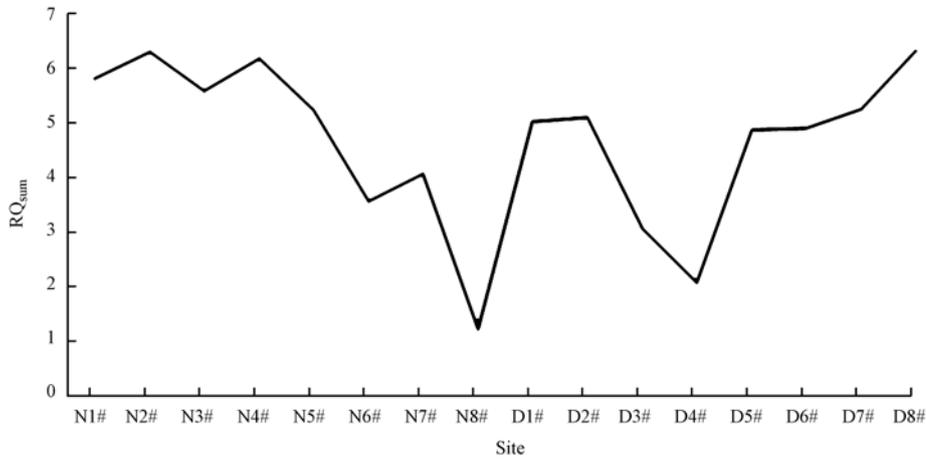
基于最严重的情况来考虑,通过文献查阅 PNEC,选择检出率较高的 9 种典型抗生素的浓度最大值来计算环境风险熵值 RQ,结果见表 3.同时计算各点位这 9 种抗生素的综合毒性熵值 RQ_{sum} ,见图 3.

由表 3 可知,南四湖和东平湖中磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、四环素的 RQ 均小于 0.10,表现为无风险或低风险.诺氟沙星、氧氟沙星、强力霉素、红霉素 RQ 均处于 0.10 和 1.00 之间,表现为中等风险.而环丙沙星和阿莫西林的 RQ 均高于 1.00,表现为高风险.由此可见,四环素和诺氟沙星虽然浓度相对较高,但因其 PNEC 较大,所以,风险熵值 RQ 反而较小,反之,环丙沙星和阿莫西林虽然整体检出浓度不高,但其 PNEC 较小,导致 RQ 较高,值得重视.且由图 3 可知,虽然南四湖整体抗生素水平高于东平湖,但环丙沙星和阿莫西林最高检出浓度相当,所以,综合毒性熵值 RQ_{sum} 两个湖泊相差不大.因此,不仅水环境中浓度较高的四环素和诺氟沙星等抗生素值得重视,环丙沙星和阿莫西林的风险也值得关注.目前抗生素的风险评估多采用风险熵值法做初步评价,有一定的片面性,后续应加强毒性研究,深入分析抗生素的环境风险,为抗生素污染防控和应急管理提供依据.

表 3 南四湖和东平湖中 9 种典型抗生素的 PNEC 和 RQ

Table 3 PNEC and RQ of 9 typical antibiotics in Nansi Lake and Dongping Lake

抗生素 Antibiotics	PNEC/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	南四湖 RQ Nansi Lake RQ	东平湖 RQ Dongping Lake RQ
磺胺间甲氧嘧啶	5900 ^[17]	1.90×10^{-3}	1.18×10^{-3}
磺胺甲恶唑	17400 ^[18]	1.11×10^{-3}	4.49×10^{-4}
诺氟沙星	103.8 ^[19]	0.72	0.46
环丙沙星	5 ^[20]	3.52	3.94
氧氟沙星	11.3 ^[21]	0.91	0.90
阿莫西林	3.70 ^[22]	2.76	2.54
强力霉素	316 ^[17]	0.16	0.10
四环素	3310 ^[23]	0.04	4.80×10^{-3}
红霉素	40 ^[17]	0.75	0.26

图 3 南四湖和东平湖中各点位 9 种抗生素的 RQ_{sum} Fig.3 RQ_{sum} of 9 antibiotics at each sampling site in Nansi Lake and Dongping Lake

2.3.2 健康风险评价

同样,基于最严重的情况来考虑,通过文献查阅 ADI,选择检出率较高的 9 种典型抗生素的浓度最大值来计算健康风险熵值 R_{QH} ,结果见表 4.

表 4 南四湖和东平湖中 9 种典型抗生素的 ADI 和 R_{QH} Table 4 ADI and R_{QH} of 9 typical antibiotics in Nansi Lake and Dongping Lake

抗生素 Antibiotics	ADI/ ($\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$)	南四湖 Nansi Lake		东平湖 Dongping Lake	
		成人 R_{QH} Adult R_{QH}	儿童 R_{QH} Child R_{QH}	成人 R_{QH} Adult R_{QH}	儿童 R_{QH} Child R_{QH}
磺胺间甲氧嘧啶	—	—	—	—	—
磺胺甲恶唑	130 ^[10]	4.09×10^{-6}	1.02×10^{-5}	1.65×10^{-6}	4.11×10^{-6}
诺氟沙星	11.4 ^[24]	1.80×10^{-4}	4.49×10^{-4}	1.14×10^{-4}	2.85×10^{-4}
环丙沙星	2 ^[10]	2.41×10^{-4}	6.03×10^{-4}	2.70×10^{-4}	6.75×10^{-4}
氧氟沙星	—	—	—	—	—
阿莫西林	21.4 ^[25]	1.31×10^{-5}	3.26×10^{-5}	1.20×10^{-5}	3.01×10^{-5}
强力霉素	—	—	—	—	—
四环素	30 ^[10]	1.15×10^{-4}	2.88×10^{-4}	1.45×10^{-5}	3.63×10^{-5}
红霉素	0.7 ^[24]	1.17×10^{-3}	2.93×10^{-3}	4.11×10^{-4}	1.03×10^{-3}

注:环丙沙星的 ADI 以恩诺沙星和环丙沙星之和来计算. ADI of CIP was calculated using ADI of ENR and CIP. —: 相关数据暂缺, no related data.

由表 4 可知,南四湖中,抗生素对成人和儿童的健康风险熵 R_{QH} 分别处于 4.09×10^{-6} — 1.17×10^{-3} 和

1.02×10^{-5} — 2.93×10^{-3} 之间;东平湖中,抗生素对成人和儿童的健康风险熵 R_{QH} 分别处于 1.65×10^{-6} — 4.11×10^{-4} 和 4.11×10^{-6} — 1.03×10^{-3} 之间,抗生素对儿童的健康风险高于成人,但都远小于 1,说明南四湖和东平湖中抗生素残留对人体健康风险影响较小,其中,红霉素的影响稍高于其他抗生素,但由于在自然水体中,红霉素易转化脱水红霉素,而脱水红霉素的 ADI^[25] 为 $40.0 \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,所以转化后健康风险会更低。目前,针对抗生素的水体健康风险标准并未制定,与其他河流湖泊相比,南四湖和东平湖的最高健康风险与大通湖^[10]、深圳西丽水库^[25]等处于同一数量级。

3 结论(Conclusion)

(1)南四湖共检出 17 种抗生素,检出率超过 50%的有 9 种,20 种抗生素总浓度范围为 75.6 — $209 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,检出浓度最高的是四环素,浓度达到 $126 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。东平湖共检出 15 种抗生素,检出率超过 50%的有 7 种,20 种抗生素总浓度范围为 23.2 — $114 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,检出浓度最高的是诺氟沙星,浓度达到 $47.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。总的来说,南四湖由于入湖河流较多及其湖泊地形等原因,抗生素整体浓度高于东平湖。

(2)与国内外其他河流湖泊相比,南四湖和东平湖表层水体中抗生素浓度整体处于中等偏下水平。

(3)基于最严重的情况来考虑抗生素的环境风险和健康风险。结果表明,检出率较高的 9 种抗生素中环丙沙星和阿莫西林环境风险熵值较大,处于高风险,其余抗生素均处于无风险、低风险或中等风险,环丙沙星和阿莫西林的环境风险值得关注;健康风险评价表明,目前南四湖和东平湖中抗生素残留不会对人体产生明显的健康危害。

参考文献(References)

- [1] 张国栋,董文平,刘晓辉,等. 我国水环境中抗生素赋存、归趋及风险评估研究进展[J]. 环境化学,2018,37(7):1491-1500.
ZHANG G D, DONG W P, LIU X H, et al. Occurrence, fate and risk assessment of antibiotics in water environment of China [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37 (7): 1491-1500 (in Chinese).
- [2] 郭睿,王山军,昌盛,等. 嘉兴市饮用水源及城市河网抗生素分布特征[J]. 环境化学,2016,35(9):1842-1852.
GUO R, WANG S J, CHANG S, et al. Distribution characteristics in Jiaxing drinking water source and urban river [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35 (9): 1842-1852 (in Chinese).
- [3] 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 (in Chinese).
- [4] 张慧,郭文健,朱晨,等. 山东省主要河流中抗生素污染组成及空间分布特征[J]. 中国环境监测,2019,35(1):89-94.
ZHANG H, GUO W J, ZHU C, et al. Composition and spatial distribution characteristics of antibiotics in main rivers of Shandong Province [J]. Environment Monitoring in China, 2019, 35(1): 89-94 (in Chinese).
- [5] 冯娜,武周虎,郭琦,等. 南四湖入湖河流水质综合评价与改善效果分析[J]. 绿色科技,2018(10):55-59.
FENG N, WU Z H, GUO Q, et al. Comprehensive evaluation and improvement effect of water quality in Nansi Lake [J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(10): 55-59 (in Chinese).
- [6] 高立红,史亚利,厉文辉,等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测环境水样中 22 种抗生素类药物[J]. 色谱,2010,28(5):491-497.
GAO L H, SHI Y L, LI W H, et al. Determination of 22 antibiotics in environmental water samples using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28 (5): 491-497 (in Chinese).
- [7] LI W H, SHI Y L, GAO L H, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China [J]. Chemosphere, 2012, 89 (11): 1307-1315.
- [8] 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 of the Gonghu Bay, Taihu Lake [J]. Environmental Science, 2016, 37 (12): 4596-4604 (in Chinese).
- [9] 唐俊,陈海燕,史陶中,等. 巢湖喹诺酮及四环素类药物污染现状及来源分析[J]. 安徽农业大学学报,2013,40(6):1043-1048.
TANG J, CHEN H Y, SHI T Z, et al. Occurrence of quinolones and tetracyclines antibiotics in the aquatic environment of Chaohu Lake [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2013, 40(6): 1043-1048 (in Chinese).
- [10] 刘晓辉,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 (in Chinese).
- [11] 王倩倩, 鲁建江, 刘江, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同步检测艾比湖中 14 种抗生素[J]. *环境工程*, 2016, 34(12): 153-157.
WANG Q Q, LU J J, LIU J, et al. Determination of fourteen antibiotics in water of Aibi Lake by UPLC-MS/MS [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(12): 153-157 (in Chinese).
- [12] 肖鑫鑫, 吴亦潇, 丁惠君, 等. 武汉城市湖泊抗生素及抗性基因的污染特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(3): 9-16.
XIAO X X, WU Y X, DING H J, et al. Pollution characteristics of antibiotics and antibiotic resistance genes in urban lakes of Wuhan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(3): 9-16 (in Chinese).
- [13] FATIMA T, FABIEN M, BARBARA L B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 84-95.
- [14] OSMAN A A, CLIFFORD R, EATON C. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed [J]. *Desalination*, 2008, 226(1/3): 121-133.
- [15] WATKINSON A J, MURBY E J, KOLPIN D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2711-2723.
- [16] BARBARA K H, RICHARD M D, ALAN J G. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters [J]. *Water Research*, 2009, 43(2): 363-380.
- [17] 杨俊, 王汉欣, 吴韵斐, 等. 苏州市水环境中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(2): 359-368.
YANG J, WANG H X, WU Y F, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of typical antibiotics in the aquatic environment of Suzhou City [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(2): 359-368 (in Chinese).
- [18] BIALK-BIELINSKA A, STOLTE S, ARNING J, et al. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(6): 928-933.
- [19] 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): 49-61.
- [20] 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): 87-98.
- [21] ROBINSON A A, BELDEN J B, LYDY M J. Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(2): 423-430.
- [22] STUER-LAURIDSEN F, BIRKVED M, HANSEN L P. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 783-793.
- [23] GONZALEZ-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.
- [24] 王明珠, 陈玲, 赵宏宇, 等. 养殖对虾中抗生素的残留及其健康风险[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(2): 34-38.
WANG M Z, CHEN L, ZHAO H Y, et al. Antibiotics residues in farmed shrimp and human health risk [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2018, 30(2): 34-38 (in Chinese).
- [25] 朱婷婷, 宋战锋, 尹魁浩, 等. 深圳西丽水库抗生素残留现状及健康风险研究[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(5): 49-58.
ZHU T T, SONG Z F, YIN K H, et al. Study on current situation and health risk of antibiotics residue in source water of Xili Reservoir in Shenzhen [J]. *Environment Pollution & Control*, 2014, 36(5): 49-58 (in Chinese).