

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20211007001

李清雪, 董天羽, 孙王茹, 等. 典型北方城市河流中抗生素污染特征及风险评价[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 213-229

Li Q X, Dong T Y, Sun W R, et al. Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in typical northern urban rivers [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(4): 213-229 (in Chinese)

典型北方城市河流中抗生素污染特征及风险评价

李清雪^{1,*}, 董天羽¹, 孙王茹¹, 刘含雨², 武丽娜¹, 汪庆^{1,#}

1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038

2. 河北中洲水务投资股份有限公司, 保定 071000

收稿日期: 2021-10-07 录用日期: 2021-12-27

摘要: 本研究对北方某市2条河流中磺胺类、喹诺酮类和 β -内酰胺类的10种典型抗生素进行了污染特征分析和生态风险评估。结果表明, 滏阳河与沁河水中分别检出8种和7种抗生素, 浓度范围为ND~205 ng·L⁻¹和ND~152 ng·L⁻¹, 检出率与平均含量最高的为磺胺类, 其次为喹诺酮类、 β -内酰胺类; 沉积物中分别检出7种和6种抗生素, 检出浓度范围分别为ND~57.0 ng·g⁻¹和ND~36.6 ng·g⁻¹。检出率最高的为喹诺酮类的环丙沙星、诺氟沙星, 磺胺类居中, 洛美沙星检出率最低, 氟罗沙星仅在滏阳河中检出。 β -内酰胺类3种抗生素未在沉积物中检出; 抗生素在时空分布上呈现冬季高于夏季、滏阳河高于沁河、出市断面高于入市断面的特征。与南方地区相比北方河流中磺胺类和喹诺酮类抗生素含量较高。通过物种敏感度分布(SSD)法得到的风险评估结果低于传统的单一物种风险评估法, 但2种评估结果均表明洛美沙星存在较高的生态风险, 有关北方地区城市河流中抗生素污染问题应得到重视。

关键词: 抗生素; 北方城市河流; 污染特征; 风险评价

文章编号: 1673-5897(2022)4-213-17 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Typical Northern Urban Rivers

Li Qingxue^{1,*}, Dong Tianyu¹, Sun Wangru¹, Liu Hanyu², Wu Lina¹, Wang Qing^{1,#}

1. School of Energy and Environment, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

2. Hebei Zhongzhou Water Investment Co. Ltd., Baoding 071000, China

Received 7 October 2021 accepted 27 December 2021

Abstract: In this present study, 10 typical antibiotics in two rivers in a northern city were analyzed to obtain the pollution characteristics and ecological risk assessment, including sulfonamides, quinolones and β -lactam antibiotics. The results revealed that 8 kinds of antibiotics and 7 kinds of antibiotics were detected in Fuyang River and Qin River, respectively, with the concentration range of ND~205 ng·L⁻¹ and ND~152 ng·L⁻¹, respectively. The detection rate and average content of sulfonamide antibiotics were the highest, followed by quinolones and β -lactams. A total of 7 and 6 antibiotics were detected in sediments, with the detection concentration range of ND~57.0 ng·

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42077393); 河北省重点研发计划项目(19273707D)

第一作者: 李清雪(1964—), 女, 博士, 教授, 研究方向为新型污染物环境污染分析及风险评价, E-mail: liqingxue_610@126.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: liqingxue_610@126.com

共同通讯作者 (Co-corresponding author), E-mail: wangqing@hebeu.edu.cn

g^{-1} and $\text{ND} \sim 36.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The quinolone ciprofloxacin and norfloxacin had the highest detection rate, the sulfonamides were in the middle, and lomefloxacin had the lowest detection rate. Fleroxacin was only detected in Fuyang River. The three types of β -lactam antibiotics were not detected in the sediments. The temporal and spatial distribution of antibiotics was higher in winter than that in summer. Fuyang River was higher than Qin River, and the exit section was higher than the entry section. The contents of sulfonamides and quinolone antibiotics in northern rivers were higher than that in southern regions. The risk assessment results obtained by the species sensitivity distribution method were lower than that obtained by the traditional single species risk assessment method. However, both assessments indicated that lomefloxacin had a higher ecological risk. Most importantly, the issues of antibiotic pollution in urban rivers in northern regions should be given more attention.

Keywords: antibiotics; urban rivers in the north; pollution characteristics; risk assessment

目前抗生素污染已经成为全球关注的环境问题^[1-6]。海洋^[7]、湖泊^[8-9]、地下水^[10]和土壤^[11]等环境中均有抗生素检出。城市河流作为受人类活动影响最大的水体,抗生素在其中广泛存在。巴西的库里蒂巴^[1],中国的贵阳^[12]、重庆^[13]和上海^[14]等多个城市河流中均检测到抗生素残留,虽然浓度大多为“ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ”级别,但抗生素的化学稳定性和生物毒性决定了低浓度的抗生素也会对水生生物甚至整个水生态环境带来严重影响^[15-16]。研究表明,阿根廷科尔多瓦市的苏基亚河、我国的珠江、长江等河流均存在抗生素的生态高风险^[2,6]。

目前有关中国城市水环境抗生素的研究中主要集中在南方地区。北方地区人口密集,作为我国重要的医药加工和制造基地,拥有中国医药、哈尔滨制药、华北制药和石家庄制药等多个大型制药企业^[17-18]。已有研究发现华北地区的子牙河、滏阳河和永定河农村周边水环境中存在抗生素残留^[9],但有关城市河流中抗生素污染的研究相对匮乏。因此本研究以北方地区的2条城市河流为研究对象,对磺胺类、喹诺酮类和 β -内酰胺类等10种典型抗生素的污染特征进行探究,并采用风险商值法对水中的抗生素进行生态风险评估。以期为北方城市河流抗生素污染的防治及相关研究提供科学依据和参考。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 主要试剂

Na_2EDTA (分析纯,天津欧博凯);甲酸、甲醇和乙腈均为色谱纯,购自德国 Merck;磺胺嘧啶(SDZ,纯度 99.7%)、甲氧苄啶(TMP,纯度 99.8%)、磺胺甲恶唑(SMX,纯度 99.6%)、头孢克洛(CFC,纯度 94.4%)、头孢克肟(CFM,纯度 89.2%)、头孢唑林

(CZO,纯度 99%)、诺氟沙星(NOR,纯度 99.5%)、环丙沙星(CIP,纯度 84.2%)、洛美沙星(LOM,纯度 90.4%)和氟罗沙星(FO,纯度 99.2%)标准样品均购自(中国)药品生物制品研究所。

1.2 样品采集

分别在2018年8月和12月,对邯郸市滏阳河和沁河的水样及沉积物进行采集。从滏阳河进入邯郸城区断面(张庄桥)至出城区断面(苏里)依次设置9个采样点,F1~F9。沁河从上游到下游依次设置6个采样点,分别为Q1~Q6。沁河在F7点前汇入滏阳河。采样点具体位置如图1所示。

用采水器采集2 L距河面0~50 cm的表层水样,保存在棕色试剂瓶中。用抓斗式采泥器采集100 g表层沉积物,锡箔纸包裹并用密封袋塑封。将样品于4 °C冷藏运回实验室并于24 h内完成预处理。

1.3 样品前处理

水样:取500 mL水样过0.45 μm 滤膜后加入0.5 g Na_2EDTA ,用4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸调节其 $\text{pH}=3$ 左右。以5~10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速将水样通过预先用5 mL甲醇、5 mL 0.1%的甲酸水活化好的Oasis HLB小柱(500 $\text{mg} \times 6 \text{ mL}$, Waters公司)。待水样富集完成后用6 mL 5%甲醇水淋洗吸附柱,真空干燥30 min。待吸附柱完全干燥,将6 mL甲醇分3次通过吸附柱进行洗脱。洗脱液经氮吹干燥后加入1 mL HPLC初始流动相($V(1\% \text{甲酸水}): V(\text{甲醇}): V(\text{乙腈})=8:1:1$)溶解底物,溶液过0.45 μm 有机相柱式过滤器移入样品瓶进行HPLC分析^[20]。

沉积物:沉积物样在-20 °C的环境中预冷冻,冷冻完成的样品转入冷冻干燥机中-80 °C冷冻干燥24 h。待样品完全干燥后将其研磨,过100目筛去除杂质。准确称取2 g沉积物干粉于25 mL离心管

中,加入 10 mL 甲醇,涡旋 5 min,超声 10 min,4 000 r·min⁻¹离心 5 min,收集上清液。如此重复提取 3 次并混合上清液至 500 mL 棕色容量瓶中,加入蒸馏水定容。定容完成的提取液经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤去除杂质,加入 0.5 g Na₂EDTA,盐酸调节 pH=3 左右,参照水样中抗生素检测方法进行固相萃取和 HPLC 分析。

1.4 仪器分析条件

参考文献[20]采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2030)对样品进行分析检测。色谱条件为:Shim-pack GIST C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱

温 40 ℃,流速 0.8 mL·min⁻¹,进样量 30 μL,检测波长 270 nm,梯度洗脱步骤如表 1 所示。

1.5 质量控制

采用外标法对样品进行定量分析。用甲醇配制 10 种抗生素的混标储备液,每种抗生素浓度为 0.1 mg·L⁻¹。将混标溶液逐级稀释为 1.0、0.8、0.6、0.5、0.4、0.2、0.1 和 0.05 μg·L⁻¹浓度梯度的混标使用液,10 种目标抗生素的标准曲线相关系数均>0.99;在 2 个样品中分别添加 0.1、0.5 和 1 μg·L⁻¹ 3 个浓度水平的目标抗生素混标使用液进行加标回收,加标回收率在 78.6% ~ 101.5% 之间。

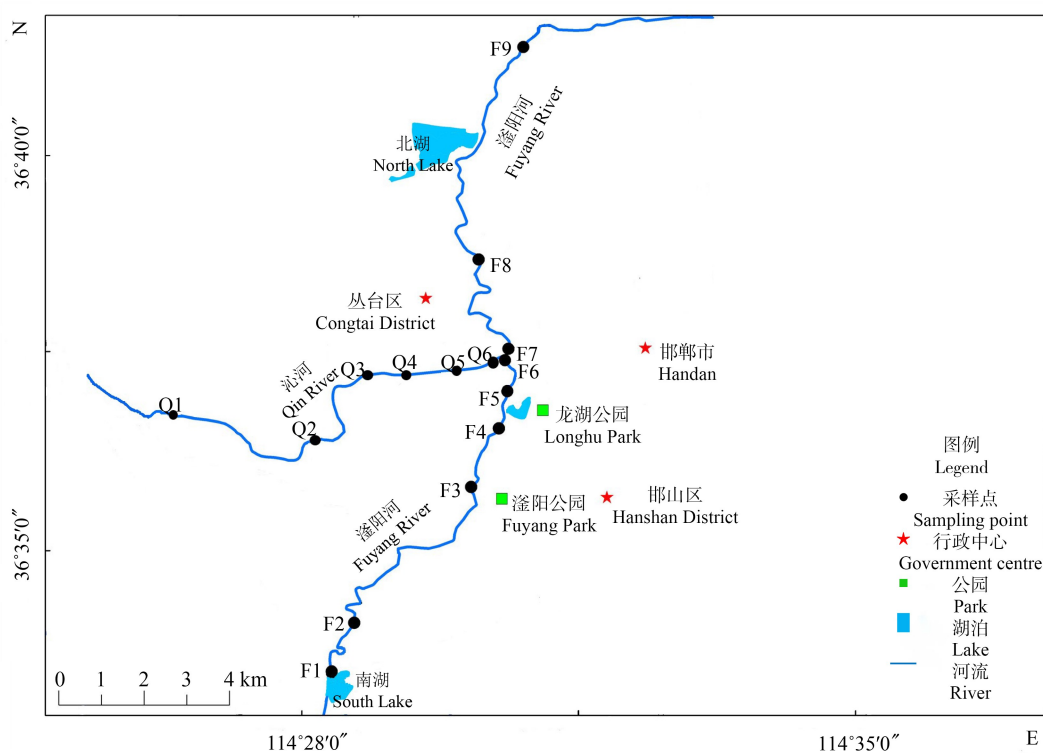


图 1 采样点位示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling points

表 1 梯度洗脱步骤

Table 1 Gradient elution steps

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%	流动相 C/%
Time/min	Mobile phase A/%	Mobile phase B/%	Mobile phase C/%
0	80	10	10
6	65	25	10
8	60	30	10
9	50	40	10
10	50	40	10
14	80	10	10

1.6 生态风险评价方法

1.6.1 以单物种测试为基础的评估因子法

根据欧盟技术指导文件(TGD)中关于环境风险评价的方法,采用风险商值法(RQ)评价抗生素在水体中的生态风险^[21],计算公式为:

$$RQ = MEC/PNEC$$

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

式中:MEC为环境中的实际检出浓度($ng \cdot L^{-1}$),基于最严重的情况考虑,MEC选择最大值计算;PNEC为预测无效应浓度,是 EC_{50} (半数效应浓度, $ng \cdot L^{-1}$)或者 LC_{50} (半数致死浓度, $ng \cdot L^{-1}$)与评价因子(AF)的比值。根据RQ值可将生态风险划分为高风险($RQ > 1$),中等风险($0.1 \leq RQ < 1$),低风险($0.01 \leq RQ < 0.1$),无风险($RQ < 0.01$)^[22]。相关毒理数据从已有研究中查得,如表2所示。

1.6.2 物种敏感度分布曲线法(SSD)

SSD方法是传统生态风险评价的外推,成形于1985年颁布的技术指南^[29]中,在1998年美国环境保护局(US EPA)颁布的《生态风险评价指南》中通过一个风险评估实例认可了SSD在生态风险评价中的应用^[30]。SSD法通常利用急性(LC_{50} 或 EC_{50})或

慢性(LOEC或NOEC)毒性数据进行曲线拟合,通过计算最大环境许可浓度阈值(HC_x ,通常取值 HC_5 ,即该浓度下受到影响物种数不超过总物种数的5%时的浓度)进行风险评价。具体步骤如下。

(1) 毒性数据的采集

SSD要求每种抗生素有4种以上不同类别生物的毒性数据^[31],要有明确的受试生物、受试终点和暴露时间^[32]。本研究中有SDZ、SMX、TMP、CIP、NOR、LOM、FO和CZO的毒性数据来源于已发表的文献和EPA ECOTOX毒性数据库(<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>),具体数据如表3所示。

(2) SSD曲线拟合

研究选用急性毒性数据(LC_{50} 或 EC_{50})进行SSD曲线拟合,将急性毒性数据从小到大依次进行排序,最小为1,最大为 N , n 为序号,对应的累计概率则为 $1/(N+1)$ 。以 LC_{50} 或 EC_{50} 对应的浓度对数值为横坐标,以概率密度为纵坐标进行曲线拟合^[33]。目前国际上常用的SSD拟合模型有Sigmoid、Gaussian、Gompertz、Logistic、Logarithm、Exponential growth和Lorentzian等^[34-36],本研究从中选取合适的模型进行了曲线拟合。

表2 抗生素生态毒理数据

Table 2 Antibiotic ecotoxicological data

抗生素 Antibiotics	受试生物 Microorganism	$EC_{50}(LC_{50})(mg \cdot L^{-1})$	AF	$PNEC/(ng \cdot L^{-1})$	文献 Literature
SDZ	羊角月芽藻 <i>S. capricornutum</i>	2.2	1 000	2 200	[23]
SMX	聚球藻 <i>S. leopoliesis</i>	0.27	1 000	270	[24]
TMP	红假单胞菌 <i>R. salina</i>	16	1 000	16 000	[25]
CIP	绿脓杆菌 <i>M. aeruginosa</i>	0.017	1 000	17	[26]
NOR	费氏弧菌 <i>V. fischeri</i>	0.022	100	220	[27]
LOM	小浮萍 <i>Lemna minor</i>	0.106	1 000	106	[26]
FO	藻类 Algae	1 128.329	1 000	1 128 329	[17]
CZO	水华鱼腥藻 <i>A. flosaquae</i>	0.0041	10	410	[28]

注: EC_{50} 表示半数效应浓度; LC_{50} 表示半数致死浓度; AF表示评价因子; PNEC表示预测无效应浓度。

Note: EC_{50} is the median effect concentration; LC_{50} is the median lethal concentration; AF is the evaluation factor; PNEC is the predicted no-effect concentration.

表3 抗生素急性毒性数据

Table 3 Acute toxicity data of antibiotics

抗生素 Antibiotics	受试生物 Microorganism	LC ₅₀ 或 EC ₅₀ (mg·L ⁻¹)	毒性数据来源 Toxicity data source
SDZ	羊角月牙藻 <i>S. capricornutum</i>	2.19	[23]
	水蚤 <i>Daphnia</i>	10.3	EPA ECOTOX
	绿藻 Green algae	40.4	EPA ECOTOX
	鱼 Fish	907	EPA ECOTOX
SMX	浮萍 <i>Lemna minor</i>	0.62	EPA ECOTOX
	普通小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	0.98	[38]
	羊角月牙藻 <i>S. capricornutum</i>	1.53	EPA ECOTOX
	小球衣藻 <i>Sphaerocarpus</i>	3.56	[37]
	臂尾轮虫 <i>Brachionus plicatillis</i>	9.63	EPA ECOTOX
	蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	18.8	[39]
	费氏弧菌 <i>Vibrio fischeri</i>	85.7	[39]
	大型蚤 <i>Daphnia</i>	188	[39]
	刺参 Sea cucumber	297	[40]
	青鳉 <i>Oryzias latipes</i>	563	EPA ECOTOX
斑马鱼胚胎 Zebrafish embryo	1 300	[41]	
TMP	水蚤 <i>Daphnia</i>	6.38	EPA ECOTOX
	绿藻 Green algae	20.7	EPA ECOTOX
	糠虾 Mysid	111	EPA ECOTOX
	鱼 Fish	212	EPA ECOTOX
CIP	铜绿微囊藻 <i>Microcystis aeruginosa</i>	0.00922	EPA ECOTOX
	大型蚤 <i>Daphnia</i>	1.59	EPA ECOTOX
	羊角月牙藻 <i>S. capricornutum</i>	9.50	EPA ECOTOX
	小球藻 <i>Chlorella vulgaris</i>	20.6	[42]
	亚心形扁藻 <i>Platymonas subcordiformis</i>	28.7	[43]
	羊角月牙藻 <i>S. capricornutum</i>	2.97	[44]
	东部食蚊鱼 <i>Gambusia holbrooki</i>	60.0	[44]
	近具刺链带藻 <i>Desmodesmus subspicatus</i>	100	[44]
孔雀鱼 <i>Poecilia reticulata</i>	350	[45]	
NOR	盐生杜氏藻 <i>Dunaliella salina</i>	10.5	[46]
	新月菱形藻 <i>N. closterium</i>	25.4	[46]
	蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	31.4	[47]
	刺参 Sea cucumber	37.7	[40]
	发光菌 Luminescent bacteria	48.2	[48]
	斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	50.2	[47]
	大型蚤 <i>Daphnia</i>	195	[47]
	孔雀鱼 <i>Poecilia reticulata</i>	237	[45]
	斑马鱼 <i>Barchydanio rerio</i> Var	646	[49]
草鱼 <i>Ctenopharyngodon idellus</i>	1 000	EPA ECOTOX	
LOM	铜绿微囊藻 <i>Microcystis aeruginosa</i>	0.186	EPA ECOTOX
	骨条藻 <i>Skeletonema</i>	2.84	EPA ECOTOX
	羊角月牙藻 <i>S. capricornutum</i>	22.7	[50]
	大型蚤 <i>Daphnia</i>	130	[50]
	大型蚤 <i>Daphnia</i>	420	[50]
鱼 Fish	8 670	EPA ECOTOX	

续表3

抗生素 Antibiotics	受试生物 Microorganism	LC ₅₀ 或 EC ₅₀ (mg·L ⁻¹)	毒性数据来源 Toxicity data source
FO	水藻 Algae	1 128	[17]
	水蚤 <i>Daphnia</i>	1 290	EPA ECOTOX
	绿藻 Green algae	1 670	EPA ECOTOX
	鱼 Fish	13 600	EPA ECOTOX
CZO	水华鱼腥藻 <i>A. flosaquae</i>	0.004	[28]
	赫氏双孢子虫 <i>Geminocystis herdmanii</i>	0.005	[28]
	圆柱藻 <i>Anabaena cylindrica</i>	0.018	[28]
	纤细蓝藻 <i>Cyanobium gracile</i>	0.051	[28]
	鱼 Fish	2 370 000	EPA ECOTOX

(3) 阈值计算和生态风险表征

根据 SSD 曲线中累计函数为 5% 时对应的浓度对数值计算出 HC₅, 通过风险商值法(RQ)进行表征, 计算公式为:

$$RQ = MEC/PNEC$$

$$PNEC = HC_5/AF$$

式中:MEC、PNEC 仍分别为环境中的实际检出浓度 (ng·L⁻¹) 和无效应浓度 (ng·L⁻¹); AF 表示评价因子, 取值范围为 1~5, 保守评估取值为 5。风险类型的划分与传统的单物种测试评估因子法一致: RQ>1 为高风险, 0.1 ≤ RQ<1 为中等风险, 0.01 ≤ RQ<0.1 为低风险, RQ<0.01 无风险^[37]。

1.7 数据分析

采用 Excel 对数据进行统计分析, 用 Excel、Origin 和 ArcGIS 10.6 做图。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 河流中抗生素浓度水平

河水中的各类目标抗生素的浓度与检出率如表 4 所示。由表 4 可知, 濠阳河水中共检出 8 种抗生素, 检出范围为 ND~205 ng·L⁻¹, CFC、CFM 未检出。磺胺类的 3 种抗生素 (SDZ、SMX 和 TMP) 以及喹诺酮类的 CIP、NOR 检出率为 100%, 其余抗生素检出率在 5.56%~33.3% 之间。从浓度上看, 磺胺类抗生素浓度最高, SDZ、SMX 和 TMP 的平均含量均 >90 ng·L⁻¹, 其次为 NOR (74.4 ng·L⁻¹)、CIP (66.3 ng·L⁻¹), LOM、FO 和 CZO 的平均含量在 25 ng·L⁻¹ 以下; 沁河水中共检出 7 种抗生素, 浓度范围为 ND~152 ng·L⁻¹, FO、CFC 和 CFM 均未检出。检出率 100% 的为 SDZ 和 SMX, 剩余 5 种抗生素检出率范围为 8.33%~83.3%。平均含量在 60 ng·L⁻¹ 以上的抗生素有 SDZ、SMX、TMP 和 CIP, NOR、LOM 和

CZO 的平均含量均在 45 ng·L⁻¹ 以下。

整体上看, 2 条河流水中各类抗生素的检出率和平均含量均为磺胺类>喹诺酮类>β-内酰胺类。经分析推测磺胺类抗生素的高检出量是由其易溶于水、难以光降解特性^[51-52]联合附近的用药特征^[53]共同决定的。β-内酰胺类抗生素检出量低则是因为 β-内酰胺环在水中不稳定易发生水解^[54], 进而促进了 β-内酰胺类抗生素的降解。

2 条河流沉积物中抗生素浓度与检出率如表 5 所示, 濠阳河沉积物中除 β-内酰胺类的 3 种抗生素 (CZO、CFC 和 CFM) 未检出外, 其余 7 种抗生素均有检出, 其中 NOR 和 CIP 的检出率为 100%, 剩余的 5 种抗生素检出率在 60%~90% 之间。沁河沉积物中共检出 6 种目标抗生素, β-内酰胺类的 3 种抗生素和 FO 均未检出。检出率最高的为 SDZ (100%) 和 CIP (100%), SMX、TMP 和 NOR 的检出率为 60%~80%。LOM 虽被检出, 但检出率仅为 30%; 从含量上看, 濠阳河抗生素浓度范围为 ND~57.0 ng·g⁻¹, 平均含量最高的为 NOR (30.7 ng·g⁻¹), 其次为 CIP (24.0 ng·g⁻¹), 其余抗生素均在 20 ng·g⁻¹ 以下。沁河沉积物中仅 CIP 的平均含量高于 20 ng·g⁻¹, 其余抗生素均低于 15 ng·g⁻¹。

对比发现沉积物中抗生素的检出种类基本与水样一致, 但经相关研究发现喹诺酮类抗生素具有较大的吸附系数, 更容易吸附在沉积物中^[55-56], 所以喹诺酮类抗生素为沉积物中的优势种类而非在水中含量较高的磺胺类抗生素。

2.2 河流中抗生素的时空分布特征

抗生素时空分布图如图 2 所示。从冬夏两季的抗生素含量上看, 水样和沉积物冬季的抗生素总浓度明显高于夏季, 这与 Li 等^[53]的研究结果相似, 很可能是由冬季流感造成抗生素类药物使用量增大导致的。

表4 河水中各类抗生素浓度与检出率

Table 4 Concentration and detection rate of various antibiotics in river water

抗生素 Antibiotics		濉阳河 Fuyang River			沁河 Qin River		
		浓度范围 /(ng·L ⁻¹)	平均含量 /(ng·L ⁻¹)	检出率/% Detection rate/%	浓度范围 /(ng·L ⁻¹)	平均含量 /(ng·L ⁻¹)	检出率/% Detection rate/%
		Concentration range/(ng·L ⁻¹)	Average content/(ng·L ⁻¹)	Detection rate/%	Concentration range/(ng·L ⁻¹)	Average content/(ng·L ⁻¹)	Detection rate/%
		range/(ng·L ⁻¹)	content/(ng·L ⁻¹)	rate/%	range/(ng·L ⁻¹)	content/(ng·L ⁻¹)	rate/%
磺胺类 Sulfonamides	SDZ	42.5 ~ 205	98.5	100	38.4 ~ 138	76.2	100
	SMX	42.6 ~ 169	93.9	100	58.6 ~ 133	78.1	100
	TMP	32.2 ~ 196	94.4	100	ND ~ 152	70.4	83.3
	平均值 Mean	32.2 ~ 205	95.6	100	ND ~ 138	74.9	94.4
喹诺酮类 Quinolones	CIP	33.5 ~ 132	66.3	100	ND ~ 112	64.9	83.3
	NOR	30.0 ~ 168	74.4	100	ND ~ 126	43.0	66.7
	LOM	ND ~ 68.8	13.8	33.3	ND ~ 57.8	13.4	33.3
	FO	ND ~ 45.2	20.2	27.8	ND	ND	0
	平均值 Mean	ND ~ 168	43.7	65.3	ND ~ 126	30.3	45.8
β-内酰胺类 β-actams	CZO	ND ~ 33.2	3.69	5.56	ND ~ 30.2	5.04	8.33
	CFC	ND	ND	0	ND	ND	0
	CFM	ND	ND	0	ND	ND	0
	平均值 Mean	ND ~ 33.2	1.23	1.85	ND ~ 30.2	1.68	2.78

注:平均值对应数据为各类抗生素的整体检出浓度和平均含量与检出率的均值。

Note: The corresponding data of "Mean" is the overall detection concentration, average content and average detection rate of various antibiotics.

表5 沉积物中各类抗生素浓度与检出率

Table 5 Concentration and detection rate of various antibiotics in sediments

抗生素 Antibiotics		濉阳河 Fuyang River			沁河 Qin River		
		浓度范围/(ng·g ⁻¹)	平均含量 /(ng·g ⁻¹)	检出率/% Detection rate/%	浓度范围/(ng·g ⁻¹)	平均含量 /(ng·g ⁻¹)	检出率/% Detection rate/%
		Concentration range/(ng·g ⁻¹)	Average content/(ng·g ⁻¹)	Detection rate/%	Concentration range/(ng·g ⁻¹)	Average content/(ng·g ⁻¹)	Detection rate/%
		range/(ng·g ⁻¹)	content/(ng·g ⁻¹)	rate/%	range/(ng·g ⁻¹)	content/(ng·g ⁻¹)	rate/%
磺胺类 Sulfonamides	SDZ	ND ~ 27.1	15.6	80.0	6.68 ~ 27.3	11.9	100
	SMX	ND ~ 25.3	13.3	90.0	ND ~ 12.3	7.26	80.0
	TMP	ND ~ 20.2	10.2	80.0	ND ~ 23.9	10.3	60.0
	平均值 Mean	ND ~ 27.1	12.99	83.3	ND ~ 27.3	9.84	80.0
喹诺酮类 Quinolones	CIP	5.89 ~ 55.4	24.0	100	6.25 ~ 36.6	20.6	100
	NOR	10.2 ~ 48.9	30.7	100	ND ~ 28.8	14.5	80.0
	LOM	ND ~ 57.0	14.3	60.0	ND ~ 14.6	3.13	30.0
	FO	ND ~ 16.5	7.76	60.0	ND	ND	0
	平均值 Mean	ND ~ 57.0	19.2	80.0	ND ~ 36.6	9.56	52.5
β-内酰胺类 β-actams	CZO	ND	ND	0	ND	ND	0
	CFC	ND	ND	0	ND	ND	0
	CFM	ND	ND	0	ND	ND	0
	平均值 Mean	ND	ND	0	ND	ND	0

注:平均值对应数据为各类抗生素整体检出浓度范围、平均含量和平均检出率。

Note: The corresponding data of "Mean" are the overall detection concentration range, average content and average detection rate of various antibiotics.

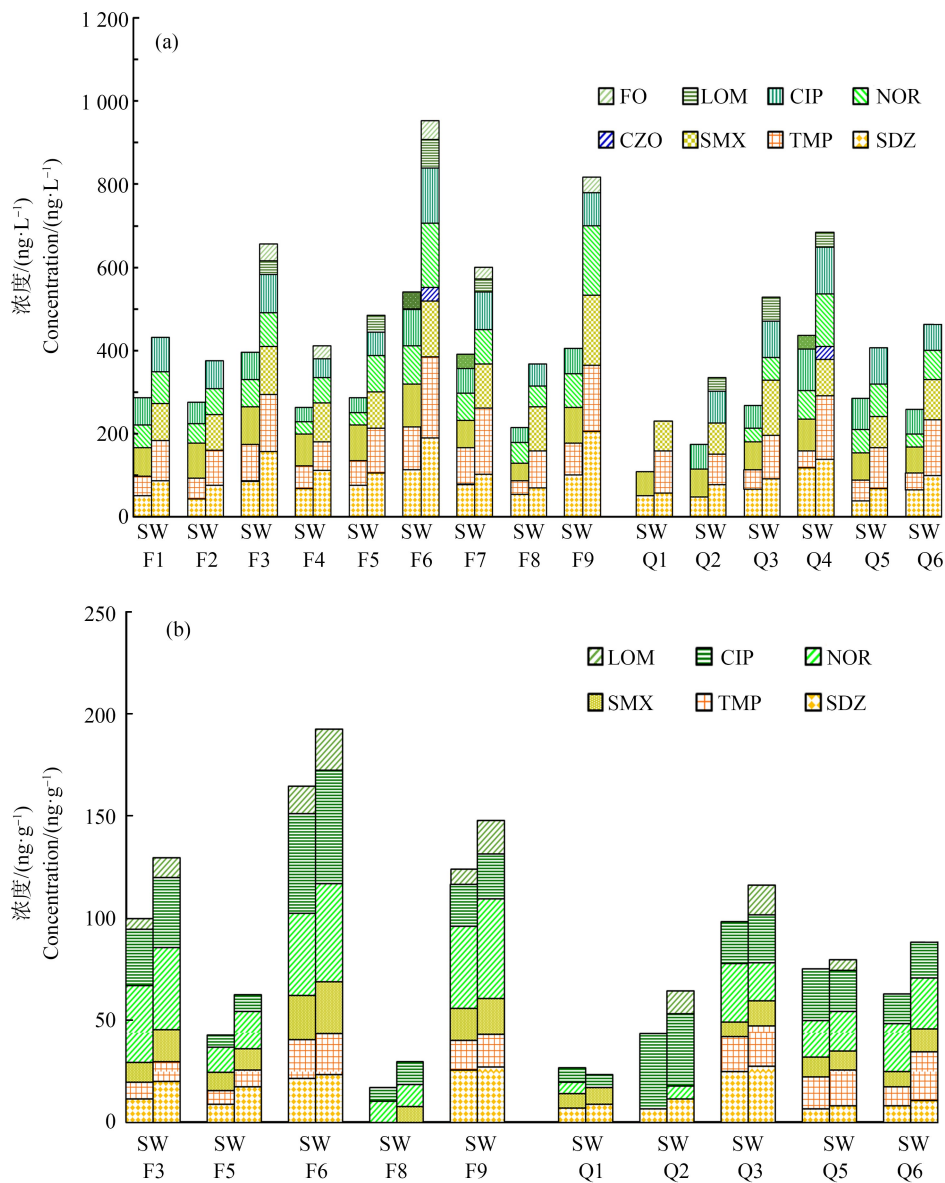


图 2 抗生素在水样 (a) 和沉积物中 (b) 的时空分布图

注: S 表示夏季; W 表示冬季。

Fig. 2 The temporal and spatial distribution of antibiotics in water samples (a) and sediments (b)

Note: S stands for summer; W stands for winter.

从图 2(a)中对比 2 条河流的抗生素污染状况发现,滏阳河流域因交通、商业发达,人口分布密集,水体受人类活动影响更大^[57],所以在残留的抗生素种类和含量上均高于沁河。在 F3 处河水中抗生素的浓度有所上升,结合采样点分布图得知 F3 采样点为邯山区滏阳公园附近,地处邯郸市老城区,排水设施老旧,人口密度大,因此推测此处是因人类活动的增加以及生活污水的不合理排放导致水中抗生素浓度的升高。滏阳河下游的 F7 处因沁河来水的冲淡作用,抗生素的含量有明显的下降。对于贯穿整个

市区的滏阳河来说,入市断面 F9 处的抗生素的种类与含量与入市断面 F1 处相比显著增加,说明了此城市河流对下游海河流域的水环境中抗生素污染问题起到了加重的作用。

Guo 等^[58]通过对凉水河 13 个采样点的抗生素进行检测分析后发现,在水体和沉积物中检测到抗生素的总浓度都在污水处理厂排放的下游有所增加。但本研究显示,冬夏两季的抗生素浓度峰值出现在了 F6 和 Q4 这 2 点而非距离污水处理厂补水点下游最近的 F5 和 Q3 点。为分析其中的原因,进

一步对采样点进行了聚类分析(图3)。对采样点进行分类发现,冬夏两季的水样中 F5 和 Q3 点与其上游的 F4 和 Q2 点为一类,从一定程度上体现了污水处理厂出水点附近的上下游抗生素浓度并无明显变化。在 F5 和 Q3 下游的 F6 和 Q4 处抗生素含量有了明显的上升,这种情况可能是由污水处理厂出水污染物扩散造成的。在研究污水处理厂出水对下游水体影响时需注意采样点的距离问题。

由图2(b)可知,滏阳河沉积物中各类抗生素的峰值均出现在了水流流速缓慢的 F6 点,沁河沉积物中抗生素浓度最高点出现在 Q3 附近。结合当地

水流状态及吸附动力学^[59]分析沉积物中的抗生素含量可能受水利条件的影响较大。水流速度小的 F6 和 Q3 区域水力停留时间更长,沉积物对抗生素的吸附量更大。吴天宇等^[60]在对赤水河流域的污染特征研究中也得出了相同的结果。

2.3 与我国南方及国外城市河流对比分析

已知 10 种典型抗生素中在 2 条河流中共检出 8 种,其中检出率>30%的有 6 种(SDZ、TMP、SMX、NOR、CIP 和 LOM),故重点考察这 6 种抗生素在北方地区的 2 条河流与我国南方以及国外地区的城市河流中的浓度差异,如表 6 所示。

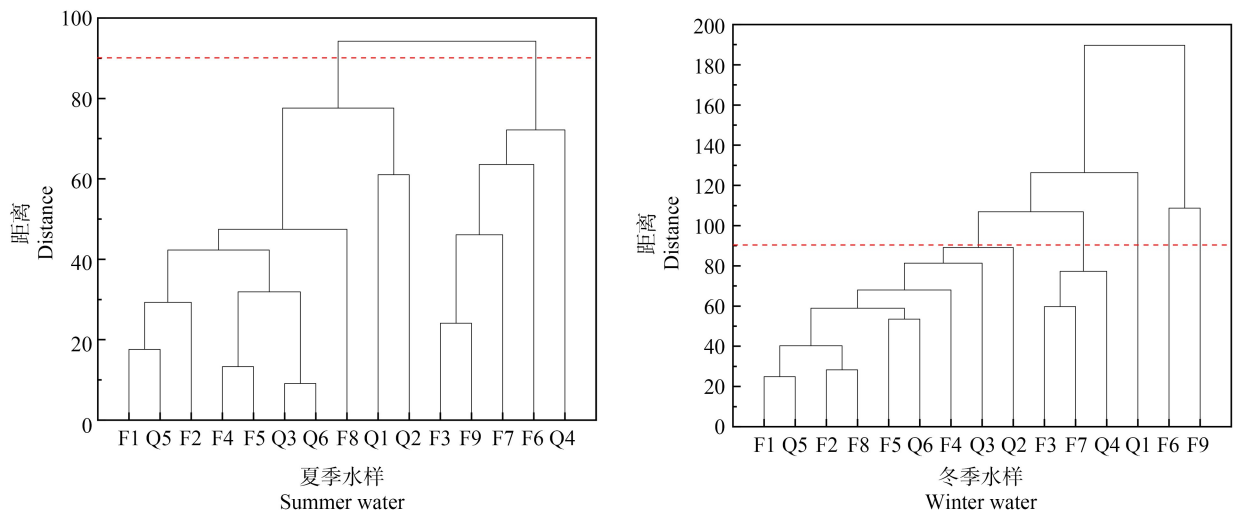


图3 采样点聚类图

Fig. 3 Cluster map of sampling points in winter and summer

SDZ 与 TMP 为兽医最常用的组合药物,在邯郸市滏阳河和沁河中,这 2 种抗生素的检出含量远高于珠江广州段,这可能与邯郸地区较为发达的养殖业以及相对缺乏的污染治理设施有关^[61]。SMX 在河流中的含量除我国香港外,略低于国内其他南方地区的城市河流,但因巴西的瓜伊巴河流域有多家大型医院分布,并且城市中还存在着污水管道与雨水管道非法连接的情况,导致了巴西的城市河流中此类抗生素的含量远高于邯郸地区的滏阳河和沁河^[64]。而 NOR 作为常用的人用抗生素,在人口分布密集的地区往往检出量更大,因此滏阳河中此类抗生素的含量和检出率高于沁河、珠江和南明河。由于印度的穆西河接收制药厂废水,NOR、CIP 和 LOM 的浓度水平明显高于其他城市河流;除印度的穆西河外,滏阳河与沁河中 CIP 的浓度均高于参比

的其他城市河流。LOM 在滏阳河和沁河的最高含量甚至高于美国兰辛的污水处理厂出水^[65]。通过与国内南方城市河流及国外城市河流的对比发现,此研究中的北方城市河流中的磺胺类以及喹诺酮类的抗生素处于较高的污染水平。

2.4 抗生素生态风险评价

由于未检出 CFC 和 CFM,故对剩余 8 种抗生素进行了生态风险评估。根据以单物种测试为基础的评估因子法计算出的 RQ 值绘制的风险评估图如图 4 所示,由图 4 可知,参与评估的 8 种抗生素中有 7 种存在生态风险,其中有 4 种抗生素表现为中高风险。喹诺酮类抗生素的生态风险最高,CIP 在冬夏季的 2 条城市河流中的 RQ 值均在 5.0 以上,对当地的敏感性生物产生了严重的威胁。LOM 和 NOR 为中等风险,仅 FO 表现为无风险;磺胺类抗

生素中 SMX 表现为中等生态风险,其余 2 种抗生素(SDZ 和 TMP)表现为低风险或无风险。 β -内酰胺类抗生素只有 CZO 在冬季水体中检出,表现为低生态风险。

由于风险评估方式不具有统一性,为使评估结果更加准确,本研究添加了 SSD 法进一步对抗生素

的生态风险作出了评估。8 种抗生素的 SSD 曲线如图 5 所示,根据曲线中累计概率为 0.05 时对应的浓度对数值可计算出 HC₅ 的抗生素浓度值,进而推算出 RQ。SSD 法以及以单物种测试为基础的评估因子法计算出的风险商值从大到小的排序结果如表 7 所示。

表 6 国内外部分城市河流抗生素污染水平

Table 6 Antibiotic pollution levels in rivers of some cities at home and abroad

城市河流 Urban rivers		抗生素浓度/(ng·L ⁻¹) Antibiotic concentration/(ng·L ⁻¹)						文献 Literature
		SDZ	TMP	SMX	NOR	CIP	LOM	
滏阳河,中国邯郸市 Fuyang River, Handan, China	Max	205	196	169	167	132	68.8	本文 This study
	Mean	98.5	94.4	93.9	74.4	66.3	13.8	
	Freq/%	100	100	100	100	100	33.3	
沁河,中国邯郸市 Qin River, Handan, China	Max	138	152	132	126	132	57.8	本文 This study
	Mean	76.2	70.3	78.1	43.0	64.9	13.4	
	Freq/%	100	83.3	100	66.7	83.3	33.3	
珠江,中国广州 Pearl River, Guangzhou, China	Max	13.7	27.4	210	18.9	30.5	ND	[61]
	Mean	6.71	6.65	24.9	5.73	5.35	ND	
	Freq/%	100	100	100	9.3	62	0	
南明河,中国贵阳 Nanming River, Guiyang, China	Max	—	—	238	133	35.5	—	[12]
	Mean	—	—	116	30	7.65	—	
	Freq/%	—	—	100	100	100	—	
黄浦江,中国上海 Huangpu River, Shanghai, China	Max	—	—	—	ND	<9.33	—	[14]
	Freq/%	—	—	—	0	7.9	—	
元朗、锦田、城门河,中国香港 Yuen Long, Kam Tin and Shing Mun River, Hong Kong, China	Max	—	—	152	34	68	—	[62]
	Freq/%	—	—	100	10	70	—	
穆西河,印度 Musi River, India	Max	—	—	—	251 130	5 528 900	10 320	[63]
	Mean	—	—	—	69 774	789 142	5 608	
	Freq/%	—	—	—	100	100	100	
瓜伊巴河,巴西 Guaiba River, Brazil	Max	—	—	572	—	—	—	[64]
	Mean	—	—	458	—	—	—	
	Freq/%	—	—	100	—	—	—	
红塞德尔河,美国 Red Seidel, USA	Max	—	—	—	<45	<19	<41	[65]
格兰德河,美国 Rio Grande, USA	Max	—	—	—	<45	<19	<41	[65]
佩托斯基河,美国 Petoskey River, USA	Max	—	—	—	<45	<19	<41	[65]
底特律河,美国 Detroit River, USA	Max	—	—	—	<45	<19	<41	[65]

注:—表示无数据;ND表示未检出;Max表示最大值;Mean表示平均值;Freq表示检出率。

Note: — means no data; ND means not detected; Max means maximum; Freq means detection frequency.

基于 SSD 法的生态风险评估显示,夏季水中所有抗生素均表现为无生态风险,冬季 2 条河流中仅有 CZO 和 LOM 存在风险。其中 LOM 的生态风险在 2 种评估方法中均较高,有研究表明,LOM 与

CIP 等喹诺酮类抗生素相比对生物体具有更高的急性毒性^[67],同时 LOM 在有阳光光照的条件下还会产生光毒性,造成细胞损伤^[68],所以即使其在水体中存在的浓度较低也会引起较高的生态风险。对比 2

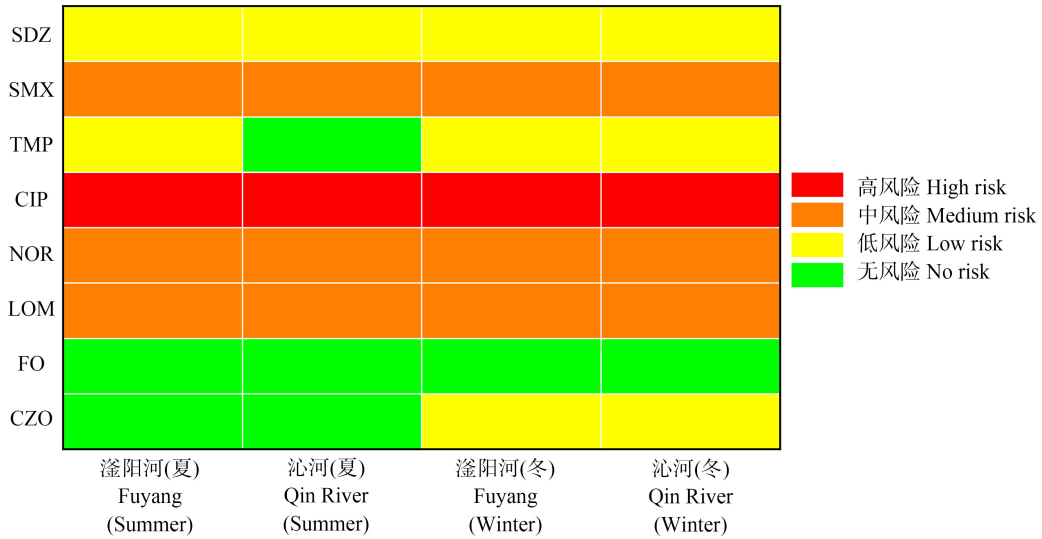
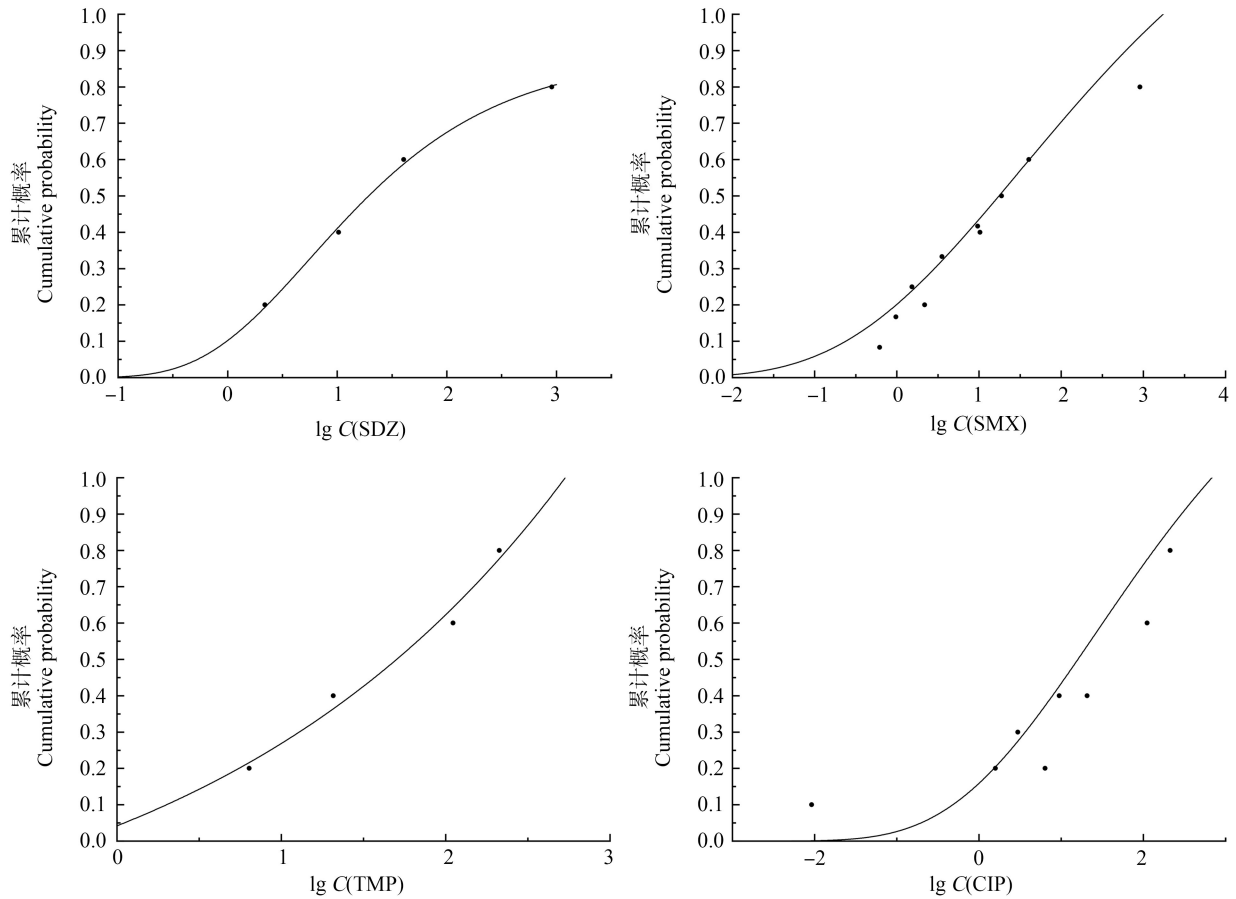
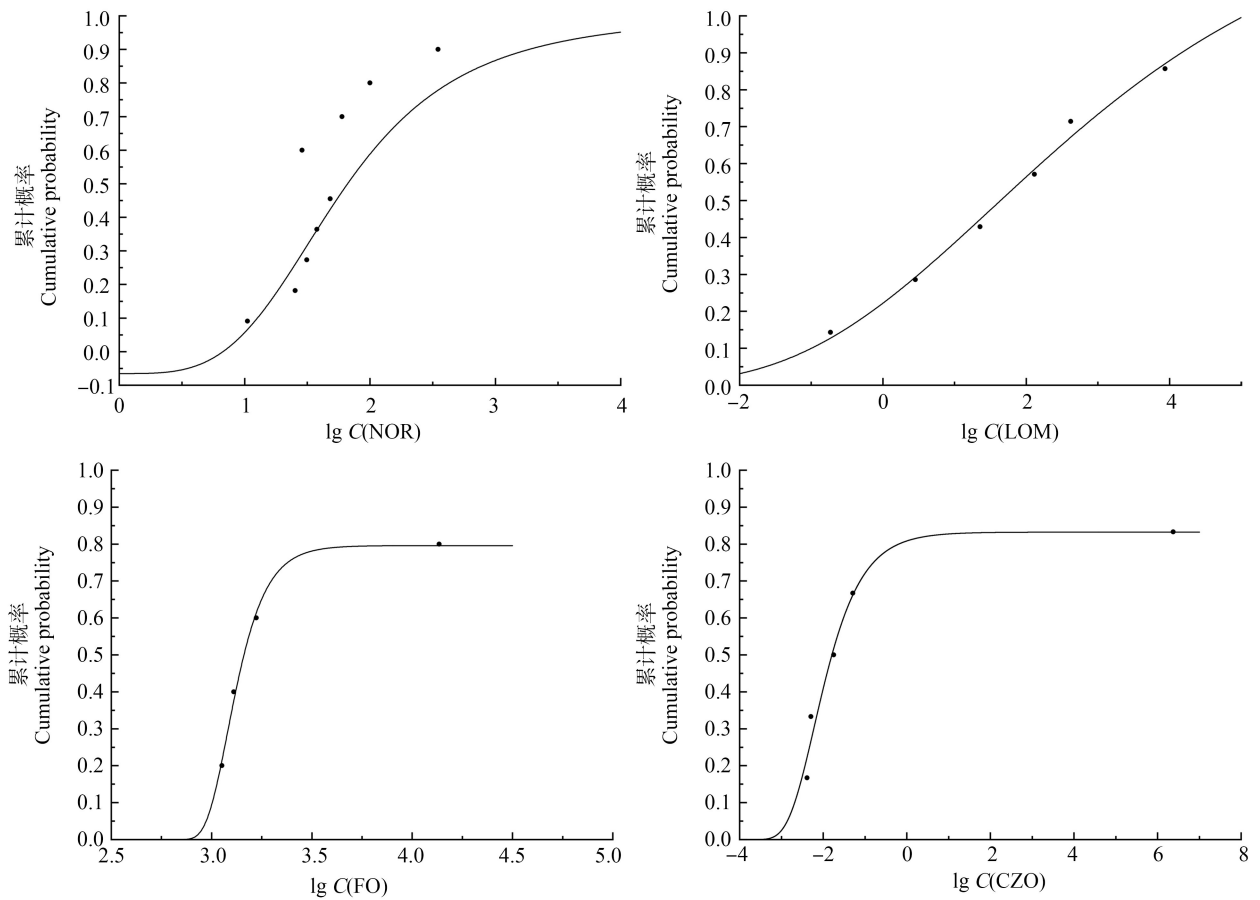


图 4 抗生素风险评估图

Fig. 4 Antibiotic risk assessment chart





抗生素 Antibiotics	拟合函数 Fitting functions	R^2	$HC_5/(mg \cdot L^{-1})$
SDZ	Gompertz	0.998	0.142
SMX	Gompertz	0.982	0.080
TMP	Exponential	0.980	2.636
CIP	Gompertz	0.975	0.197
NOR	Logistic	0.958	9.594
LOM	Gompertz	0.992	0.023
FO	Gompertz	0.995	939.7
CZO	Gompertz	0.972	0.001

图5 8种抗生素对水生生物急性毒性的物种敏感度分布(SSD)曲线

Fig. 5 The species sensitivity distribution (SSD) curves of 8 kinds of antibiotics acute toxicity to aquatic organisms

种方法进行的生态风险排序发现 SSD 法评估的抗生素的生态风险显著降低,这是由于 SSD 法与单一物种测试法相比增加了水环境中营养级更高的生物,增强了对抗生素的抵抗能力,更能反映生态系统的真实情况^[69]。在 SSD 法评估中水中含量较多的磺胺类抗生素风险值也较大,而在传统单一的敏感

物种测试评估法中生态风险较高的则为喹诺酮类抗生素。究其原因是传统的单一物种测试法更关注于低营养级的敏感性生物,喹诺酮类抗生素因有抗菌谱广、药效强的特点^[70],所以即使在水中的含量较低也会对敏感的低营养级水生生物表现出明显的抑杀作用。

表7 抗生素生态风险排序
Table 7 Antibiotic ecological risk ranking

单物种测试法(RQ)排序 Single species test (RQ) ranking				SSD法(RQ)排序 SSD method (RQ) ranking			
夏季滏阳河 Fuyang River in summer	夏季沁河 Qin River in summer	冬季滏阳河 Fuyang River in winter	冬季沁河 Qin River in winter	夏季滏阳河 Fuyang River in summer	夏季沁河 Qin River in summer	冬季滏阳河 Fuyang River in winter	冬季沁河 Qin River in winter
CIP(5.138)	CIP(5.849)	CIP(7.779)	CIP(6.604)	LOM(0.0090)	LOM(0.0070)	CZO(0.1203)	CZO(0.1095)
NOR(0.419)	NOR(0.313)	NOR(0.762)	NOR(0.574)	SMX(0.0065)	SMX(0.0049)	LOM(0.015)	LOM(0.0126)
LOM(0.389)	LOM(0.304)	LOM(0.649)	LOM(0.545)	SDZ(0.0040)	SDZ(0.0041)	SMX(0.0106)	SMX(0.0083)
SMX(0.383)	SMX(0.287)	SMX(0.626)	SMX(0.491)	CIP(0.0022)	CIP(0.0025)	SDZ(0.0072)	SDZ(0.0049)
SDZ(0.051)	SDZ(0.053)	SDZ(0.093)	CZO(0.074)	TMP(0.0002)	TMP(0.0001)	CIP(0.0034)	CIP(0.0029)
TMP(0.006)	TMP(0.003)	CZO(0.081)	SDZ(0.063)	NOR(0)	NOR(0)	TMP(0.004)	TMP(0.0003)
FO(-)	FO(-)	TMP(0.012)	TMP(0.010)	FO(-)	FO(-)	NOR(0.0001)	NOR(0.0001)
CZO(-)	CZO(-)	FO(0)	FO(-)	CZO(-)	CZO(-)	FO(0)	FO(-)

注: -表示抗生素未检出,未计算风险商值;()内为各类抗生素所对应的风险商值(RQ)。

Note: - means no data, and risk quotient is not calculated; () is the risk quotient (RQ) value of various antibiotics.

目前有关生态风险评价的方法不具有统一性,参与毒性试验的物种不够丰富,污染物对生态环境造成的风险极有可能被低估。SSD法相较于传统的风险商值法,可充分利用已有的多营养级多物种毒性数据,即充分运用了所有有效信息,所以更能反映抗生素对生态系统的真实影响情况^[69]。传统的单一物种测试评估法更多关注于水环境中的营养级较低的敏感生物,在研究抗生素对水环境的长久作用下产生的潜在生态风险上有一定意义。2种风险评价结果显示大部分抗生素处于低风险和无风险水平,但值得注意的是低浓度的抗生素仍会对水中微生物造成选择性压力,促进抗性基因的形成和积累,对水生态环境产生潜在的威胁。其中LOM在2条北方城市河流中存在的生态风险普遍较高,有关北方地区的城市河流中LOM抗生素污染问题应得到重视。

本文针对北方地区城市河流中的10种典型抗生素从浓度水平、时空分布特征以及产生的生态风险等方面进行了探究,得出以下结论。

(1)滏阳河与沁河水中分别检出8种和7种抗生素,浓度范围分别为ND~205 ng·L⁻¹和ND~152 ng·L⁻¹,2条河流中磺胺类抗生素检出率与平均含量最高,其次为喹诺酮类、β-内酰胺类;沉积物中分别检出7种和6种抗生素,检出浓度范围分别为ND~57.0 ng·g⁻¹和ND~36.6 ng·g⁻¹。检出率较高的为喹诺酮类的CIP和NOR(80%~100%),磺胺类居中(60%~100%),LOM检出率最低(30%~

60%),FO仅在滏阳河中检出(60%),β-内酰胺类3种抗生素未在沉积物中检出。

(2)水中抗生素在污水处理厂下游以及人类活动频繁地区有所增加,沉积物中抗生素含量在水流速度小的地区出现峰值。总体上呈现冬季高于夏季,入市断面高于入市断面,滏阳河高于沁河的空间分布特征。

(3)与我国南方地区以及国外城市河流相比,此研究中的北方城市河流中的磺胺类和喹诺酮类的抗生素处于较高的污染水平。

(4)单物种测试为基础的生态风险评估显示SMX、CIP、NOR和LOM处于中高风险水平,其中CIP最为严重,RQ值均在5.0以上。SSD法则显示大部分抗生素处于无生态风险水平,但2种风险评价结果均表明LOM在2条北方城市河流中存在较高生态风险,有关北方地区的城市河流中LOM抗生素污染问题应得到重视。

共同通讯作者简介:汪庆(1985—),男,博士,教授,主要研究方向为环境微生物。

参考文献(References):

- [1] Böger B, Surek M, Vilhena R O, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123448
- [2] Valdés M E, Santos L H M L M, Rodríguez Castro M C, et al. Distribution of antibiotics in water, sediments and

- biofilm in an urban river (Córdoba, Argentina, LA) [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116133
- [3] Da Le N, Hoang A Q, Hoang T T H, et al. Antibiotic and antiparasitic residues in surface water of urban rivers in the Red River Delta (Hanoi, Vietnam): Concentrations, profiles, source estimation, and risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(9): 10622-10632
- [4] Alder A, Mc Ardell C, Golet E, et al. Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide, and sulfonamide antibiotics during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland [J]. *ACS Symposium Series*, 2001, 791: 56-69
- [5] Lindsey M E, Meyer T M, Thurman E M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(19): 4640-4646
- [6] 赵富强, 高会, 张克玉, 等. 中国典型河流域抗生素的赋存状况及风险评估研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(1): 94-102
Zhao F Q, Gao H, Zhang K Y, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical river basins in China [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(1): 94-102 (in Chinese)
- [7] Peng Q C, Song J M, Li X G, et al. Biogeochemical characteristics and ecological risk assessment of pharmaceutically active compounds (PhACs) in the surface seawaters of Jiaozhou Bay, North China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255(Pt 1): 113247
- [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] 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估[J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3279-3287
Zhang H, Guo W J, Liu S L, 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 (in Chinese)
- [10] Carvalho I T, Santos L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario [J]. *Environment International*, 2016, 94: 736-757
- [11] 高俊敏, 舒心, 侯先宇, 等. 村镇尺度水土环境中抗生素的污染特征及源解析[EB/OL]. (2021-07-07) [2021-09-17]. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210706.015>
- [12] 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 (in Chinese)
- [13] Wang G G, Zhou S H, Han X K, et al. Occurrence, distribution, and source track of antibiotics and antibiotic resistance genes in the main rivers of Chongqing City, Southwest China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122110
- [14] Jiang L, Hu X L, Yin D Q, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 822-828
- [15] Li Y, Zhang L Y, Liu X S, et al. Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 658: 333-342
- [16] Qiu W H, Sun J, Fang M J, et al. Occurrence of antibiotics in the main rivers of Shenzhen, China: Association with antibiotic resistance genes and microbial community [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 653: 334-341
- [17] 申立娜, 张璐璐, 秦珊, 等. 白洋淀喹诺酮类抗生素污染特征及其与环境因子相关性研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3888-3897
Shen L N, Zhang L L, Qin S, et al. The occurrence and distribution of quinolones (QNs) and correlation analysis between QNs and physical-chemical parameters in Baiyangdian Lake, North China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(11): 3888-3897 (in Chinese)
- [18] 颢楚. 2019 中国医药企业品牌影响力排行榜[J]. *互联网周刊*, 2019(23): 44-47
Pin C. 2019 Chinese pharmaceutical enterprise brand influence ranking [J]. *China Internet Week*, 2019(23): 44-47 (in Chinese)
- [19] 张旭, 王雅静, 赵志强, 等. 华北地区部分河流中典型抗生素的分布特征及来源分析[J]. *环境监测管理与技术*, 2020, 32(5): 14-17
Zhang X, Wang Y J, Zhao Z Q, et al. Distribution characteristics and source analysis of typical antibiotics in some rivers in North China [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2020, 32(5): 14-17 (in Chinese)
- [20] 李清雪, 孙王茹, 汪庆. SPE-HPLC 测定水中 β -内酰胺类、喹诺酮类、磺胺类抗生素[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(18): 118-122

- Li Q X, Sun W R, Wang Q. Determination of β -lactams, quinolones and sulfonamides antibiotics in water by SPE-HPLC [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(18): 118-122 (in Chinese)
- [21] Guérit I, Bocquené G, James A, et al. Environmental risk assessment: A critical approach of the European TGD in an *in situ* application [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 71(1): 291-300
- [22] Hernando M D, Mezcuca M, Fernández-Alba A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 334-342
- [23] 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
- [24] Ferrari B, Mons R, Vollat B, et al. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23 (5): 1344-1354
- [25] Holtén Lützhøft 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
- [26] 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
- [27] 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
- [28] Le Page G, Gunnarsson L, Trznadel M, et al. Variability in cyanobacteria sensitivity to antibiotics and implications for environmental risk assessment [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133804
- [29] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses [R]. Washington DC: US EPA, 1985
- [30] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for ecological risk assessment. EPA/630/R-95/002F [R]. Washington DC: US EPA, 1998
- [31] 梁峰. 我国典型流域重金属的风险评价及六价铬水质基准的推导[D]. 南京: 南京大学, 2011: 11-12
- Liang F. The ecological risk assessment of heavy metals and the derivation of water quality criteria of hexavalent chromium for typical basins in China [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011: 11-12 (in Chinese)
- [32] 汪涛, 杨再福, 陈勇航, 等. 地表水中磺胺类抗生素的生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2016, 25 (9): 1508-1514
- Wang T, Yang Z F, Chen Y H, et al. Ecological risk assessment for sulfonamides in surface waters [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(9): 1508-1514 (in Chinese)
- [33] 梁霞, 周军英, 李建宏, 等. 物种敏感度分布法(SSD)在农药水质基准推导中的应用[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, 31(3): 398-405
- Liang X, Zhou J Y, Li J H, et al. Application of species sensitivity distribution (SSD) to derivation of water quality criteria for pesticides [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(3): 398-405 (in Chinese)
- [34] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). A protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life [R]. Winnipeg, Manitoba: CCME, 1999
- [35] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). A protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian environmental quality guidelines [R]. Ottawa: CCME, 2007
- [36] National Institute of Public Health and the Environment (RIVM). Guidance document on deriving environmental risk limits in the Netherlands. Report No. 601501012 [R]. Bilthoven: RIVM, 2001
- [37] 陈莹, 赵晓光. 西安市典型河流中4种抗生素的生态风险评价[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(5): 626-630
- Chen Y, Zhao X G. Ecological risk assessment of four antibiotics in typical rivers of Xi'an [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(5): 626-630 (in Chinese)
- [38] Borecka M, Białk-Bielińska A, Haliński Ł P, et al. The influence of salinity on the toxicity of selected sulfonamides and trimethoprim towards the green algae *Chlorella vulgaris* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 179-186
- [39] 王作铭, 陈军, 陈静, 等. 地表水中抗生素复合残留对水生生物的毒性及其生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(4): 149-160
- Wang Z M, Chen J, Chen J, et al. Toxicity to aquatic organisms and ecological risk assessment of antibiotic compound residues in the surface water [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(4): 149-160 (in Chinese)
- [40] 赵业, 唐永政, 李秉钧, 等. 四种典型抗生素对刺参幼参的急性毒性研究[J]. *海洋湖沼通报*, 2019(2): 132-138
- Zhao Y, Tang Y Z, Li B J, et al. Acute toxic effects of

- four typical antibiotics on juvenile of sea cucumber [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2019 (2): 132-138 (in Chinese)
- [41] 刘仁彬, 姜锦林, 张宇峰, 等. 磺胺甲恶唑对斑马鱼胚胎/仔鱼的毒性效应[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(3): 310-316
- Liu R B, Jiang J L, Zhang Y F, et al. Toxic effects of sulfamethoxazole on zebrafish (*Danio rerio*) embryo/larva [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(3): 310-316 (in Chinese)
- [42] 聂湘平, 王翔, 陈菊芳, 等. 三氯异氰尿酸与盐酸环丙沙星对蛋白核小球藻的毒性效应[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(10): 1694-1701
- Nie X P, Wang X, Chen J F, et al. Toxic effects of trichloroisocyanuric acid and ciprofloxacin hydrochloride on a freshwater alga, *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(10): 1694-1701 (in Chinese)
- [43] 连鹏, 葛利云, 邓欢欢, 等. 两种喹诺酮类抗生素对亚心形扁藻的毒性效应研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(5): 46-48
- Lian P, Ge L Y, Deng H H, et al. Toxic effects of two quinolone antibiotics on *Platymonas subcordiformis* [J]. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(5): 46-48 (in Chinese)
- [44] FASS. FASS Allmanhet-Startsida [EB/OL]. (2018-12-04) [2021-10-07]. <https://www.fass.se/LIF/startpage/>
- [45] 房英春, 齐跃, 李莹, 等. 盐酸环丙沙星、恩诺沙星和诺氟沙星对孔雀鱼急性毒性试验研究[J]. *沈阳大学学报: 自然科学版*, 2012, 24(3): 15-17
- Fang Y C, Qi Y, Li Y, et al. Acute toxicity experience to guppy with ciprofloxacin HCl, enrofloxacin and norfloxacin [J]. *Journal of Shenyang University: Natural Science*, 2012, 24(3): 15-17 (in Chinese)
- [46] 施文杰, 王长友, 杨锐. 诺氟沙星对盐生杜氏藻、新月菱形藻和小球藻的生态毒性效应[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(1): 1-6
- Shi W J, Wang C Y, Yang R. Effects of norfloxacin on *Dunaliella salina*, *Nitzschia closterium* f. *minutissima* and *Chlorella vulgaris* [J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(1): 1-6 (in Chinese)
- [47] 鹿金雁. 叔丁基对羟基茴香醚和诺氟沙星对水生生物的毒性效应[D]. 广州: 暨南大学, 2007: 1
- Lu J Y. Toxic effects of butylated hydroxyanisole and norfloxacin to aquatic organisms [D]. *Guangzhou: Jinan University*, 2007: 1 (in Chinese)
- [48] 汪皓琦, 董玉瑛, 汪灵伟, 等. 4种喹诺酮类抗生素对发光菌毒性作用研究[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 453-459
- Wang H Q, Dong Y Y, Wang L W, et al. The toxicity of four quinolones to *Photobacterium phosphoreum* [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12 (3): 453-459 (in Chinese)
- [49] 蔡梦婷, 侯国权, 奚豪, 等. 典型抗生素与重金属铜复合暴露对淡水绿藻和斑马鱼的联合毒性[J]. *浙江树人大学学报: 自然科学版*, 2018(2): 11-15
- Cai M T, Hou G Q, Xi H, et al. Combined toxicity of co-exposure of typical antibiotic and heavy metal copper on freshwater green algae and zebrafish [J]. *Journal of Zhejiang Shuren University: Natural Science Edition*, 2018(2): 11-15 (in Chinese)
- [50] Pfizer Inc. Pfizer-Lomefloxacin Hydrochloride Tablets. Material safety data sheet [EB/OL]. (2018-12-20) [2021-11-11]. <http://www.pfizer.com>
- [51] Zheng S L, Qiu X Y, Chen B, et al. Antibiotics pollution in Jiulong River Estuary: Source, distribution and bacterial resistance [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11): 1677-1685
- [52] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (14): 3933-3940
- [53] Li W H, Shi Y L, Gao L H, et al. Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2013, 92 (4): 435-444
- [54] Hou J P, Poole J W. β -lactam antibiotics: Their physico-chemical properties and biological activities in relation to structure [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1971, 60 (4): 503-532
- [55] Liu X H, Lu S Y, Guo W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1195-1208
- [56] 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
- [57] 王正文. 邯郸市滏阳河综合治理初探[J]. *价值工程*, 2011, 30(19): 317
- Wang Z W. Exploration on comprehensive treatment of Fuyang River in Handan City [J]. *Value Engineering*, 2011, 30(19): 317 (in Chinese)
- [58] Guo X Y, Feng C H, Zhang J H, et al. Role of dams in the phase transfer of antibiotics in an urban river receiving wastewater treatment plant effluent [J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 607-608: 1173-1179
- [59] 杨宇轩, 徐瑞皎, 冯启言, 等. 3种喹诺酮类抗生素在骆

- 马湖饮用水源地沉积物上的吸附特征[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(6): 717-722
- Yang Y X, Xu R J, Feng Q Y, et al. Adsorption characteristics of three quinolone antibiotics on sediment from drinking water source of Luoma Lake [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(6): 717-722 (in Chinese)
- [60] 吴天宇, 李江, 杨爱江, 等. 赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评价[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 210-219
- Wu T Y, Li J, Yang A J, et al. Characteristics and risk assessment of antibiotic contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 210-219 (in Chinese)
- [61] 周志洪, 赵建亮, 魏晓东, 等. 珠江广州段水体抗生素的复合污染特征及其生态风险[J]. 生态环境学报, 2017, 26(6): 1034-1041
- Zhou Z H, Zhao J L, Wei X D, et al. Co-occurrence and ecological risk of antibiotics in surface water of Guangzhou section of Pearl River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(6): 1034-1041 (in Chinese)
- [62] Selvam A, Kwok K, Chen Y M, et al. Influence of livestock activities on residue antibiotic levels of rivers in Hong Kong [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(10): 9058-9066
- [63] Gothwal R, Shashidhar. Occurrence of high levels of fluoroquinolones in aquatic environment due to effluent discharges from bulk drug manufacturers [J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2017, 21(3): 1-8
- [64] Jank L, Hoff R B, Costa F J D, et al. Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2014, 94(10): 1013-1037
- [65] Nakata H, Kannan K, Jones P D, et al. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(6): 759-766
- [66] 栗萍. 邯郸市畜禽养殖业污染现状及减排措施分析[J]. 中国农业信息, 2013(7): 144
- [67] 崔建新, 刘玉荣, 赵小凤, 等. 5种喹诺酮类药物急性毒性实验[J]. 中国医院药学杂志, 2001, 21(11): 680
- Cui J X, Liu Y R, Zhao X F, et al. Acute toxicity experiment of five quinolones [J]. *Chinese Journal of Hospital Pharmacy*, 2001, 21(11): 680 (in Chinese)
- [68] 顾玉英, 邓湘平. 喹诺酮类药物的光毒性反应及原因分析[J]. 现代医药卫生, 2005, 21(19): 2610
- [69] Forbes V E, Calow P. Species sensitivity distributions revisited: A critical appraisal [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2002, 8(3): 473-492
- [70] 蔡立红, 阮姝楠, 郭晓红. 180例喹诺酮类药品的不良反应临床分析[J]. 中国临床药理学杂志, 2016, 32(8): 736-737
- Cai L H, Ruan S N, Guo X H. Clinical analysis on 180 cases of quinolone drugs on adverse drug reactions [J]. *The Chinese Journal of Clinical Pharmacology*, 2016, 32(8): 736-737 (in Chinese) ◆