

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20180510001

卓丽, 王美欢, 石运刚, 等. 南方典型水源地及水产养殖区抗生素的复合污染特征及生态风险[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(2): 164-175

Zhuo L, Wang M H, Shi Y G, et al. Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water of typical drinking water sources and aquaculture in South China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 164-175 (in Chinese)

南方典型水源地及水产养殖区抗生素的复合污染特征及生态风险

卓丽¹, 王美欢², 石运刚¹, 王钰钰^{2,*}, 庄僖², 许榕发², 任明忠²

1. 重庆市固体废物管理中心, 重庆 400015

2. 生态环境部华南环境科学研究所国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州 510665

收稿日期: 2018-05-10 录用日期: 2018-09-18

摘要: 抗生素作为生长促进剂和疾病预防控制药物在水产养殖领域得到广泛应用, 目前在许多环境水体中检测到不同类型的抗生素。环境中抗生素的残留问题也是目前环境研究的热点问题之一。本研究选择南方某市 8 个水源地和 5 个典型水产养殖区作为研究对象, 采用固相萃取、高效液相色谱串联三重四级杆质谱联用仪方法, 调查了 32 种常用抗生素在水体中的含量水平和空间分布特征, 揭示了抗生素的来源, 并对其生态风险进行了评价。水源地共检出 12 种抗生素, 浓度范围为 0.12 ~ 44.6 ng·L⁻¹, 以磺胺甲噁唑含量最高; 水产养殖区检出 14 种抗生素, 浓度范围为 0.95 ~ 716 ng·L⁻¹, 以氯四环素检出浓度最高。整体上水产养殖区抗生素的浓度高于水源地。抗生素浓度与环境因子的冗余分析表明, 水产养殖和生活污水排放是水体中抗生素的主要来源。对检出的 13 种抗生素进行生态风险评价, 单一抗生素而言, 环丙沙星、氧氟沙星、磺胺嘧啶、氯四环素和脱水红霉素的风险商值大于 0.01 而小于 0.1, 表现为低风险。总抗生素风险商值加和在大部分水源地大于 0.01 而小于 0.1, 表现为低风险; 总抗生素风险商值加和在 2 个水产养殖区大于 0.1, 表现为中等风险, 水产养殖区抗生素的长期生态风险应该引起关注。

关键词: 抗生素; 水源地; 水产养殖区; 污染特征; 生态风险

文章编号: 1673-5897(2019)2-164-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water of Typical Drinking Water Sources and Aquaculture in South China

Zhuo Li¹, Wang Meihuan², Shi Yungang¹, Wang Yuyu^{2,*}, Zhuang Xi², Xu Rongfa², Ren Mingzhong²

1. Chongqing Solid Waste Administration Center, Chongqing 400015, China

2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, Guangzhou 510655, China

Received 10 May 2018 accepted 18 September 2018

Abstract: Antibiotic pollution has attracted growing concerns, due to their extensive presence in the environment. Antibiotics are widely used in aquaculture to promote growth and prevent disease. The present study investigated the concentrations, spatial distributions, and sources of 32 commonly-used antibiotics in surface water from eight

基金项目: 东江流域东莞段水体中典型抗生素和抗性基因污染的环境风险评估与防控对策研究(2016108101011)

作者简介: 卓丽(1984-), 女, 硕士, 研究方向为水体中污染物的环境效应, E-mail: zhuoli729@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: wangyuyu@scies.org

drinking water sources and five typical aquaculture facilities in South China. The ecological risks of antibiotics in the study areas were also evaluated. Twelve antibiotics were detected in water samples from the water sources, with the concentrations ranging from 0.12 to 44.6 ng·L⁻¹, and the highest concentrations were found for sulfamethoxazole. The concentrations of 14 antibiotics detected in aquaculture water ranged from 0.95 to 716 ng·L⁻¹, and the highest concentrations were found for chlortetracycline. Overall, the concentrations of detected antibiotics at aquaculture sites were obviously higher than those in the water sources. Redundancy analysis between the antibiotic concentrations and environmental factors indicated that aquaculture and municipal sewage were the main source of antibiotics in the water. Risk assessment showed that for each single antibiotic detected in surface water, the risk quotients of ciprofloxacin, ofloxacin, sulfadiazine, chlortetracycline, and erythromycin-H₂O ranged from 0.01 to 0.1, suggesting a low risk of these antibiotics. The total risk quotients also showed a low risk for most of the water sources (0.01-0.1). However, they were higher than 0.1 at two aquaculture sites indicating a medium risk.

Keywords: antibiotics; water sources; aquaculture; occurrence and distribution; ecological risk

自 1929 年青霉素问世以来,抗生素在防治微生物感染方面发挥了重要作用。近年来,抗生素滥用造成的环境残留与生态效应引起了国家政府机构和学者的广泛关注^[1],尤其是低浓度抗生素长期存在引起的环境中抗生素耐药性增强的问题,对环境生态系统和人体健康都构成极大威胁^[2]。中国人口众多,畜牧业和养殖业发达,是抗生素生产和使用大国。据报道,36 种常用抗生素 2013 年在中国的年使用量约为 9.27 万吨,其中兽用抗生素总量占抗生素总使用量的 84.3%^[3]。我国大多数养殖场缺乏高效的污水处理设施,仅有 20% 经过简单的氧化塘或沉降池处理^[4-5]。据估算,约有 58% 的抗生素被使用以后进入接纳环境^[3]。

抗生素在水产养殖过程中对于促进生物生长、预防和治疗感染性疾病方面发挥重要作用,但是由抗生素滥用引起的环境残留和人群健康风险也不容忽视^[6]。因此,水产养殖区及其相关水源地中抗生素的污染研究具有重要意义。目前,国内有关抗生素污染特征及其生态风险评价的研究主要集中在污水处理厂、河流和河口湾等环境水体中^[7-10]。对水产养殖区和水源地附近水体中抗生素污染的研究虽然有少量报道,但往往只针对单一的水产养殖区或者水源地进行分析,对于水产养殖区及其相关水源地区域的同时监测研究较少^[11-12],对于水源地或水产养殖区内多种抗生素残留引起的复合污染特征和生态风险分析也少有报道^[13-14]。本研究以南方某市典型水产养殖区及其水源地作为研究对象,调查了包括氟喹诺酮类、磺胺类、四环素类和大环内酯类等在内的 32 种常用抗生素在水源地和水产养殖区水体中的含量水平和空间分布特征,采用多变量分析方

法揭示了区域抗生素污染与环境因子的相关性,分析了抗生素的来源,并采用风险商值法评价了抗生素的区域生态风险,旨在为我国水产养殖区抗生素的使用和管理提供科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 仪器和试剂

仪器:安捷伦 1260 系列高效液相色谱仪 AB 4000 Q trap 三重四级杆串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司);12 位防交叉固相萃取装置(美国 Supelco 公司);MGS-2200 平行浓缩仪(日本 EYELA 公司)。

试剂:32 种抗生素标准物质是购自上海安谱实验科技股份有限公司的有证标准品,均为固态粉末状。标准品溶于甲醇,配制成 1 000 mg·L⁻¹ 的单标储备液,并于 -20 °C 避光保存。目标抗生素类化合物的名称、种类、CAS 号、化学式等相关信息列于表 1。内标物质的选择参考美国 EPA1649 方法 (USEPA, 2007),并结合文献报道和市场购买条件,选取环丙沙星-d₈、磺胺甲基嘧啶-d₄、磺胺甲噁唑-d₄、噻苯咪唑-d₄、红霉素-¹³C-d₃、林可霉素-d₃、甲氧苄啶-d₃ 作为内标物质。甲醇、乙腈均为色谱纯,购自德国 Merck 试剂公司;乙二胺四乙酸二钠 (Na₂EDTA)、乙酸铵和甲酸均为分析纯,分别购自广州化学试剂厂、美国 Sigma-Aldrich 试剂公司和北京迪马科技有限公司。固相萃取柱为 Waters Oasis HLB 小柱(填料质量为 500 mg, 6 mL)。实验室用水为超纯水。

1.2 样品采集

于 2017 年 9 月对某市 8 个典型饮用水源地和 5 个水产集中养殖区下游水体进行水样采集。为使采集的样品具有区域代表性和典型性,在综合考虑流

域状况和水产养殖区域分布的基础上,本研究选取8个县级以上饮用水源地(SYD 1~8)和5个典型水产养殖区(SCQ 1~5)进行监测。监测位点如图1所示。

同一采样点以棕色玻璃瓶采集1 L水样,水样采集时取同一截面水平面0.5 cm以下左中右3个点的混合样。采集后的水样立即加入400 μL 硫酸

($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)调节样品pH为3,以抑制水样中微生物对目标抗生素的降解作用,同时加入50 mL色谱纯甲醇以提高目标抗生素的溶解性。水样置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰盒中避光冷藏保存,并于48 h内进行前处理。采样时详细记录监测点位的水温、pH值、溶氧、电导率、化学需氧量、总磷、总氮、氨氮等水质参数,其结果如表2所示。

表1 目标抗生素的基本信息及预测无效应浓度(PNEC)值
Table 1 Basic information and predicted no effect concentrations of target antibiotics

中文名称 Chinese name	英文名称 English name	英文缩写 Abbreviation	所属种类 Category	CAS号 CAS Number	分子式 Molecular structure	PNEC value $/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{[16]}$
卡巴多	Carbadox	CAR	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	6804-7-5	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$	-
环丙沙星	Ciprofloxacin	CFX	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	85721-33-1	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$	0.203
二氟沙星	Difloxacin	DIF	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	98106-17-3	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	-
恩诺沙星	Enrofloxacin	EFX	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	93106-60-6	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_3$	93
氟罗沙星	Fleroxacin	FLX	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	79660-72-3	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$	30 ^[17]
洛美沙星	Lomefloxacin	LFX	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	98079-51-7	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	0.106
马波沙星	Marbofloxacin	MAR	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	115550-35-1	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{FN}_4\text{O}_4$	-
诺氟沙星	Norfloxacin	NFX	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	70458-96-7	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$	20
氧氟沙星	Ofloxacin	OFX	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	82419-36-1	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$	0.532
沙拉沙星	Sarafloxacin	SAR	氟喹诺酮类 Fluoroquinolone	98105-99-8	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3$	-
磺胺氯哒嗪	Sulfachloropyridazine	SCP	磺胺类 Sulfonamides	80-32-0	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$	-
磺胺嘧啶	Sulfadiazine	SDZ	磺胺类 Sulfonamides	68-35-9	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	0.125
磺胺二甲氧哒嗪	Sulfadimethoxine	SDM	磺胺类 Sulfonamides	122-11-2	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$	-
磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	SMR	磺胺类 Sulfonamides	127-79-7	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	-
磺胺对甲氧嘧啶	Sulfamerazine	SM	磺胺类 Sulfonamides	651-06-9	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	-
磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	SMZ	磺胺类 Sulfonamides	57-68-1	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	10
磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	SMX	磺胺类 Sulfonamides	723-46-6	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	10
磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	SMM	磺胺类 Sulfonamides	1220-83-3	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	1 720 ^[18]
磺胺吡啶	Sulfapyridine	SPD	磺胺类 Sulfonamides	144-83-2	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	10
磺胺喹啉	Sulfaquinoxaline	SQX	磺胺类 Sulfonamides	59-40-5	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	-
氯四环素	Chlortetracycline	CTC	四环素类 Tetracyclines	57-62-5	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_8$	5
强力霉素	Doxycycline	DC	四环素类 Tetracyclines	564-25-0	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	0.316
氧四环素	Oxytetracycline	OTC	四环素类 Tetracyclines	79-57-2	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	50
四环素	Tetracycline	TC	四环素类 Tetracyclines	60-54-8	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	44
克拉霉素	Clarithromycin	CTM	大环内酯类 Macrolides	81103-11-9	$\text{C}_{38}\text{H}_{69}\text{NO}_{13}$	-
脱水红霉素	Erythromycin-H ₂ O	ETM-H ₂ O	大环内酯类 Macrolides	23893-13-2	$\text{C}_{37}\text{H}_{65}\text{NO}_{12}$	0.103
北里霉素	Leucomycin	LCM	大环内酯类 Macrolides	1392-21-8	$\text{C}_{39}\text{H}_{65}\text{NO}_{14}$	-
竹桃霉素	Oleandomycin	ODM	大环内酯类 Macrolides	3922-90-5	$\text{C}_{35}\text{H}_{61}\text{NO}_{12}$	2
罗红霉素	Roxithromycin	RTM	大环内酯类 Macrolides	80214-83-1	$\text{C}_{41}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_{15}$	0.1
泰乐菌素	Tylosin	TYL	大环内酯类 Macrolides	1401-69-0	$\text{C}_{46}\text{H}_{77}\text{NO}_{17}$	-
林可霉素	Lincomycin	LIN	其他 Others	154-21-2	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	1 000 ^[19]
甲氧苄啶	Trimethoprim	TMP	其他 Others	738-70-5	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	160

注:PNEC表示预测无效应质量浓度;-表示没有相关文献数据。

Note: PENC means predicted no effect concentration; - means no related literature.

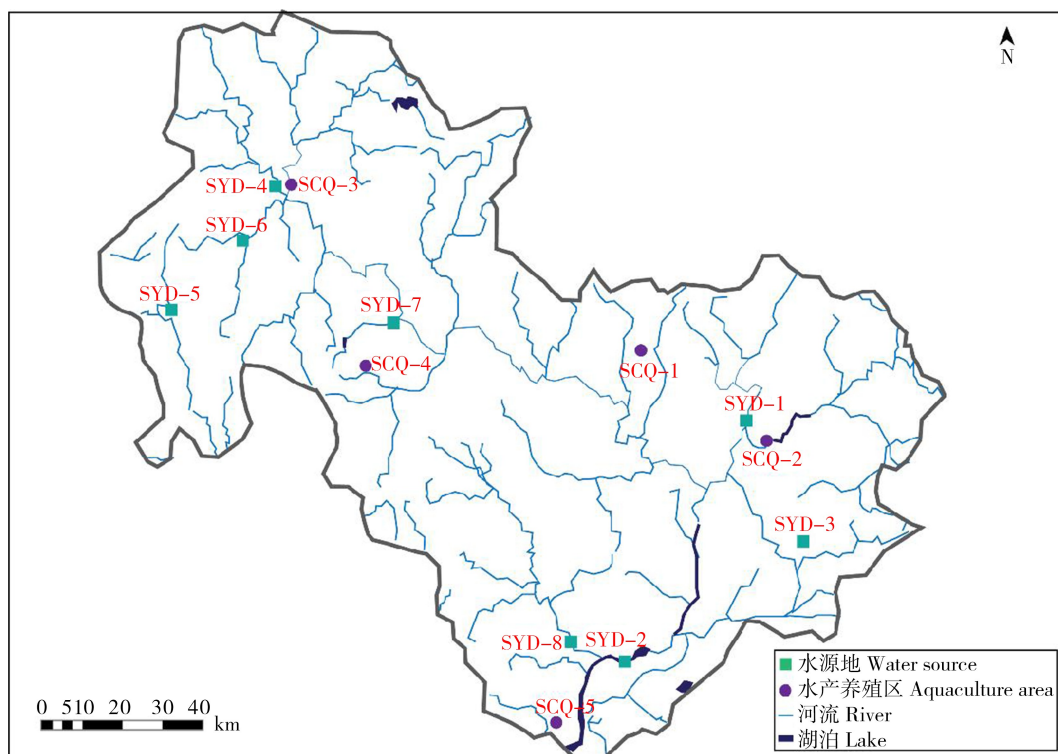


图 1 监测点位图

Fig. 1 Sampling sites map

表 2 监测点位的基本水质参数

Table 2 Surface water quality parameters of sampling sites

采样点 Sampling point	温度/°C T/°C	pH	溶氧/(mg·L ⁻¹) DO/(mg·L ⁻¹)	电导率/(μs·cm ⁻¹) C/(μs·cm ⁻¹)	化学需氧量/(mg·L ⁻¹) COD/(mg·L ⁻¹)	总磷/(mg·L ⁻¹) TP/(mg·L ⁻¹)	总氮/(mg·L ⁻¹) TN/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹) AN/(mg·L ⁻¹)
水源地 Water source								
SYD-1	30.3	7.18	8.16	180.7	11	0.06	0.92	0.06
SYD-2	30.7	7.57	7.64	196.7	12	0.04	1.63	0.04
SYD-3	29.7	8.36	7.76	34	14	0.02	0.68	0.10
SYD-4	30.5	7.71	7.71	166.7	11	0.04	1.26	0.06
SYD-5	26.3	7.75	6.72	31.9	13	0.06	0.31	0.08
SYD-6	30.6	8.77	8.66	30.3	17	0.05	0.24	0.08
SYD-7	27.5	6.78	8.23	323	21	0.21	2	0.60
SYD-8	30.3	6.19	6.66	132.3	12	0.09	1.53	0.15
水产养殖区 Aquaculture area								
SCQ-1	29.7	7.84	10.61	95.4	16	0.16	1.5	0.39
SCQ-2	29.6	7.19	2.73	231	11	0.04	4.06	0.80
SCQ-3	31.1	7.9	8.23	189.4	12	0.05	0.47	0.05
SCQ-4	31.2	7.32	4.75	288	16	0.06	4.62	2.17
SCQ-5	33.9	7.7	11.56	191.8	13	0.09	0.53	0.12

Note: T, Temperature; DO, Dissolved oxygen; C, Conductivity; COD, Chemical oxygen demand; TP, Total phosphorus; TD, Total nitrogen; AN, Ammonia nitrogen.

1.3 样品前处理和仪器分析

前处理:采用玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F, 0.45 μm , UK)过滤水样,以去除水样中的颗粒物。向1 L水样中依次加入0.5 g Na_2EDTA (以提高四环素类抗生素的回收率)和100 ng的混合内标(100 μL , 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),溶解混匀。水样中的抗生素采用固相萃取法进行提取:加载水样前,依次用10 mL色谱级甲醇、10 mL高纯水、2 mL稀盐酸缓冲液($\text{pH}=3$)对HLB柱进行预处理,以去除杂质并活化小柱;

然后以10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度加载水样。为了防止柱效降低,整个过程保持小柱中液面高于HLB小柱填料上端。水样加载完成后,用10 mL高纯水清洗小柱,以除去 Na_2EDTA 和与填料松散结合的杂质。然后,连续抽真空干燥1.5 h以除去填料中残留的水分。小柱填料中的抗生素采用12 mL甲醇进行洗脱,洗脱液室温下氮吹浓缩至1 mL。仪器分析前,将溶剂等体积置换成 $V/V=3:7$ 的甲醇/水(含2%甲酸和2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵)溶液。

表3 目标抗生素定量定性参数

Table 3 Related quantitative and qualitative parameters of target antibiotics

中文名称 Chinese name	英文名称 English name	定量离子对 Quantitative ion pair		定性离子对 Qualitative ion pair		检出限 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Detection limit ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 加标回收率/% 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ Recovery rate/%
卡巴多	Carbadox	266.5	130.2	266.5	230.5	1.0	71
环丙沙星	Ciprofloxacin	332.2	314.2	332.2	288.4	1.6	90
二氟沙星	Difloxacin	400.2	356.2	400.2	299.3	2.1	62
恩诺沙星	Enrofloxacin	360.1	316.2	360.1	245.2	2.5	92
氟罗沙星	Fleroxacin	370.2	269.1	370.2	326.2	1.8	69
洛美沙星	Lomefloxacin	352.3	265.1	352.3	334.1	2.4	157
马波沙星	Marbofloxacin	363.4	72.1	363.4	70	1.7	100
诺氟沙星	Norfloxacin	320.2	276.4	320.2	233.2	1.3	87
氧氟沙星	Ofloxacin	362.1	318.3	362.1	261.1	2.0	89
沙拉沙星	Sarafloxacin	386.2	386.3	386.2	300.1	2.3	66
磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	281.2	92.1	281.2	109.1	1.2	164
磺胺嘧啶	Sulfadiazine	251.1	156.2	251.1	92.1	0.9	81
磺胺二甲氧吡嗪	Sulfadimethoxine	310.2	156.2	310.2	107.5	1.3	108
磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	265.8	156.2	265.8	110.2	0.4	91
磺胺对甲氧嘧啶	Sulfametoxydiazine	281.5	92.2	281.5	225.3	1.8	78
磺胺二甲嘧啶	Sulfadimidine	279.2	186.2	279.2	156	0.7	82
磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	254.2	155.8	254.2	107.5	0.3	166
磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	281.3	92.1	281.3	108.2	0.8	168
磺胺吡啶	Sulfapyridine	250.2	155.8	250.2	184.3	0.8	76
磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	301.5	92.1	301.5	108.3	1.0	93
氯四环素	Chlortetracycline	479.2	462.1	479.2	444.2	3.0	97
强力霉素	Doxycycline	461.1	426.1	461.1	201.1	2.2	86
氧四环素	Oxytetracycline	461.1	426.3	461.1	443.3	2.4	114
四环素	Tetracycline	445.3	410.2	445.3	427.2	1.3	169
克拉霉素	Clarithromycin	738.6	158.5	738.6	591.2	1.4	76
脱水红霉素	Dehydroerythromycin	716.5	158.2	716.5	558.2	1.1	103
北里霉素	Leucomycin	773	175.2	773	83.1	1.5	89
竹桃霉素	Oleandomycin	688.4	158.1	688.4	544.4	0.7	119
罗红霉素	Roxithromycin	837.6	679.2	837.6	158	1.8	65
泰乐菌素	Tylosin	918.2	172.6	918.2	101.5	1.5	82
林可霉素	Lincomycin	408.6	126.2	408.6	360.4	0.6	130
甲氧苄啶	Trimethoprim	291.2	230.2	291.2	123.1	0.6	84

注:定量限为检出限4倍。

Note: The quantitative limit is 4 times of the detection limit.

HPLC-MS/MS 分析:液相色谱柱为 CORTEC-STM-C18(2.7 μm , 4.6 mm \times 100 mm),流动相流速为 0.5 mL \cdot min $^{-1}$,进样体积为 10 μL ,柱温为 45 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相为缓冲盐(2% 甲酸和 2 mmol \cdot L $^{-1}$ 乙酸铵水溶液)(A)和乙腈(B),梯度洗脱程序为:0 min 10% B,6 min 68% B,7.5 min 95% B,7.6 min 10% B。后运行时间为 2.9 min,保证下次进样前使柱子平衡^[15]。使用 LC-MS/MS 进行分析,采用多反应离子监测(MRM)模式、电喷雾离子源正离子模式(ESI+)进行监测。喷雾电压为 5 500 V,入口电压 EP 为 10 V,碰撞室出口电压 CXP 为 11 V,以此优化各化合物母离子和子离子、碎裂电压、碰撞能量等参数。

1.4 质量控制与质量保证

采用内标法定量,测定样品前重新配制工作液作标准曲线,32 种抗生素的工作曲线相关系数(r)大于 0.99。样品处理过程中同时分析现场空白、实验室空白和空白加标平行样($n=3$)。其中,空白样品目标化合物浓度不超过方法检出限;空白样中目标化合物的加标回收率为 62%~169%,相对标准偏差 RSD 小于 26%。目标抗生素的定量定性离子对、检出限与加标回收率见表 3。

1.5 多变量分析

冗余分析(RDA)用于考察 13 个监测点位水体中环境因子与抗生素浓度的潜在联系,以期找到水体中抗生素的可能来源。进行 RDA 分析之前,首先进行降维对应分析(DCA)考察第一轴排序梯度的长度值,长度值 <3 时,即可采用 RDA 进行分析。所有 DCA 和 RDA 分析时,均对数据进行 $\log(x+1)$ 转换,以消除数据在数量级上的差别。在 RDA 分析时,采用前进选择序列(Forward selection procedures)和蒙特卡罗置换检验(Monte Carlo simulation, 499 次置换),以确定显著影响抗生素浓度的环境因子($P<0.05$)^[20]。DCA 和 RDA 分析均通过数据分析软件 Canoco 4.5 进行处理。

1.6 生态风险评估

采用风险商(RQ)值法评估所监测点位抗生素的生态风险,评价流程如下:

(1)推导预测无效应质量浓度(PNEC)值,即生态风险阈值。PNEC 值表示在现有科学认知水平下,确认化合物不会对水生生物造成不利影响的最大效应浓度值。根据欧盟风险评估指南(European Commission)推荐的评价因子法(assessment factor, AF),PNEC 可根据以下公式进行推导:

$$\text{PNEC}=\text{EC}_{50}/\text{AF} \text{ 或 } \text{PNEC}=\text{LC}_{50}/\text{AF}$$

其中,EC₅₀ 为半数效应浓度,LC₅₀ 为半数致死浓度,AF 值为评价因子。EC₅₀ 和 LC₅₀ 从毒理学数据库和文献中获得,AF 取推荐值 1 000。本研究中目标抗生素推导的 PNEC 值根据相关文献报道获得,结果如表 1 所示。

(2)监测水体中抗生素的 RQ 值可根据化合物的实际监测质量浓度(MEC)和生态风险阈值进行计算,以评价抗生素类污染物的生态风险水平^[21]。计算公式如下:

$$\text{RQ}=\text{MEC}/\text{PNEC}$$

$$\text{RQ}_{\text{total}}=\sum \text{RQ}_i$$

其中,RQ_{total} 为目标化合物在某监测水体的加和生态风险商值(无量纲),RQ_{*i*} 为化合物 *i* 的 RQ 值(无量纲)^[16]。根据 RQ 的大小,可以将生态风险划分成 4 个等级:无风险或最低风险(RQ <0.01),低风险(0.01 \leq RQ <0.1),中等风险(0.1 \leq RQ <1)和高风险(RQ ≥ 1)^[22]。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 抗生素的含量水平

32 种目标抗生素在水源地($n=8$)和水产养殖区($n=5$)共检出 14 种,包括 6 种氟喹诺酮类、4 种磺胺类、1 种四环素类、1 种大环内酯类和 2 种其他类(林可霉素(LIN)、甲氧苄啉(TMP))。这说明水源地和水产养殖区的抗生素主要以复合污染的形式存在。14 种抗生素的检出率、浓度范围、平均值和中位值结果如表 4 所示。其中,水源地检出 12 种抗生素,浓度范围为 0.12~44.6 ng \cdot L $^{-1}$,检出浓度最高的抗生素为磺胺甲噁唑(SMX)。水产养殖区检出 14 种抗生素,浓度范围为 0.95~716 ng \cdot L $^{-1}$,检出浓度最高的抗生素为氯四环素(CTC)。从检出种类来看,除恩诺沙星(ENX)和氯四环素(CTC)只在水产养殖区有检出外,水源地和水产养殖区检出的其他抗生素种类相同,并且氟罗沙星(FLX)和氧氟沙星(OFX)在水源地和水产养殖区的检出率都高达 100%。皮尔森相关性分析表明,水源地和水产养殖区中马波沙星(MAR)和磺胺间甲氧嘧啶(SMM)浓度的皮尔森相关系数 r 分别为 0.616($P<0.05$)和 0.742($P<0.05$)。以上结果表明,该市水源地和水产养殖区抗生素的种类及浓度分布呈现一定的地域相关性,水源地抗生素的来源与水产养殖区抗生素的使用有关。

相比国内其他地区的研究结果,该市水源地中

磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)、磺胺甲噁唑(SMX)和甲氧嘧啶(TMP)的浓度低于长江下游华东地区饮用水源地中的浓度^[13],但是磺胺甲噁唑(SMX)的浓度高于太湖贡湖湾水域中的浓度^[23]。该市水源地中诺氟沙星(NFX)、氧氟沙星(OFX)、磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)和磺胺甲噁唑(SMX)的浓度高于南京典型县区饮用水源地的浓度^[24]。本市水源地中磺胺二甲嘧啶(SMZ)、磺胺甲噁唑(SMX)和脱水红霉素(ETM-H₂O)的浓度与深圳西丽水库中的浓度接近,而本市水源地中林可霉素(LIN)的浓度低于深圳西丽水库^[11]。以上结果表明抗生素在国内不同水体中的含量分布具有一定的地域差异,这可能与当地人口数量、经济发展水平以及水源地周边环境有关^[16]。水产养殖区水体中氟喹诺酮类(恩诺沙星(EFX)、诺氟沙星(NFX)等)和磺胺类(磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺甲氧嘧啶(SMZ)、磺胺甲噁唑

(SMX)等)的高检出与其在水产养殖业中的广泛应用有关^[6]。但是抗生素在不同水产养殖区的分布具有一定的区域性,这与该地区抗生素的使用习惯和环境行为有关^[25]。例如,该市水产养殖区中氧氟沙星(OFX)、磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺二甲嘧啶(SMZ)的浓度均高于珠江口典型水产养殖区的浓度,而诺氟沙星(NFX)的浓度明显低于珠江口典型水产养殖区的浓度^[14]。该市水产养殖区中磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)、磺胺甲噁唑(SMX)和甲氧苄啶(TMP)的浓度均低于渤海水产养殖区附近水体中的浓度^[26]。广州市南沙水产养殖区水体中脱水红霉素(ETM-H₂O)的检出含量高达 60.8 ng·L⁻¹,而磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺二甲嘧啶(SMZ)仅有少量检出,其最高浓度为 0.62 ng·L⁻¹^[27]。黄海桑沟湾水产养殖区海水中检出的主要抗生素为氧氟沙星(OFX)和诺氟沙星(NFX),其最高浓度为 15.0 ng·L⁻¹^[12]。

表4 某市水源地和水产养殖区水体中检出抗生素的统计性分布

Table 4 Distribution of detected antibiotics in the surface water from source water and aquaculture areas of a city

化合物 Compounds	水源地 Water source (n=8)				水产养殖区 Aquaculture area (n=5)			
	检出率/% Detection rate/%	范围	均值	中值	检出率/% Detection rate/%	范围	均值	中值
		/(ng·L ⁻¹) Range	/(ng·L ⁻¹) Mean	/(ng·L ⁻¹) Median		/(ng·L ⁻¹) Range	/(ng·L ⁻¹) Mean	/(ng·L ⁻¹) Median
氟喹诺酮类 Fluoroquinolones								
CFX	25	3.27, 5.16	4.22	4.22	40	5.28 ~ 20.5	12.9	12.9
EFX	0	ND	ND	ND	20	37.3	37.4	37.4
FLX	100	8.01 ~ 10.2	9.07	9.13	100	8.17 ~ 15.6	10.3	8.90
MAR	100	3.05 ~ 27.8	10.2	8.04	80	2.80 ~ 40.2	28.3	35.0
NFX	38	7.20 ~ 10.9	8.62	7.66	60	7.51 ~ 19.9	14.0	14.7
OFX	100	5.62 ~ 27.1	15.2	14.35	100	7.62 ~ 28.6	19.3	24.6
磺胺类 Sulfonamides								
SDZ	13	0.97	0.98	0.98	20	6.53	6.53	6.53
SMZ	13	4.32	4.33	4.33	40	4.79, 16.8	10.8	10.8
SMX	50	0.32 ~ 44.6	11.6	0.71	20	1.85	1.84	1.86
SMM	62	0.89 ~ 4.83	2.04	1.70	80	5.01 ~ 20.0	11.0	9.40
四环素类 Tetracyclines								
CTC	0	ND	ND	ND	20	716	717	717
大环内酯类 Macrolides								
ETM-H ₂ O	13	9.93	9.94	9.94	20	5.36	5.36	5.36
其他 Others								
LIN	0	ND	ND	ND	60	0.95 ~ 2.36	1.70	1.80
TMP	50	2.01 ~ 6.14	4.23	4.40	60	2.52 ~ 12.9	7.23	6.27

注:ND为未检出。

Note: ND is not detected.

2.2 抗生素的空间分布特征

6 种氟喹诺酮类和 4 种磺胺类抗生素的空间分布特征如图 2 所示。6 种氟喹诺酮类抗生素在水源地的浓度为 16.7 ~ 62.2 ng · L⁻¹, 其质量浓度占抗生素总浓度的百分比为 55.8% ~ 100%; 6 种氟喹诺酮类抗生素在水产养殖区的浓度为 18.6 ~ 153 ng · L⁻¹, 其质量浓度占抗生素总浓度的百分比为 17.3% ~ 85.1%。由图 2 可知, 氟喹诺酮类抗生素在水产养殖区的浓度高于水源地。水产养殖区 SCQ-1 中氟喹诺酮类抗生素的总浓度为 153 ng · L⁻¹, 但是由于该监测点位的氯四环素(CTC)检出浓度高达 716 ng · L⁻¹, 导致氟喹诺酮类抗生素占抗生素总浓度的百分含量较低(17.3%)。相比其他水产养殖区, SCQ-3 中氟喹诺酮类抗生素的总浓度较低, 仅为 18.6 ng · L⁻¹。氟喹诺酮类抗生素不同水源地之间的浓度分布比较相似: 马波沙星(MAR)和氧氟沙星(OFX)的检

出浓度较高, 恩诺氟沙星(EFX)的检出浓度较低。4 种磺胺类抗生素在水源地的浓度为 0 ~ 45.6 ng · L⁻¹, 其质量浓度占抗生素总浓度的百分比为 0% ~ 40.9%; 4 种磺胺类抗生素在水产养殖区的浓度为 0 ~ 45.3 ng · L⁻¹, 其质量浓度占抗生素总浓度的百分比为 0% ~ 69.9%。总体上, 磺胺类抗生素在水产养殖区的浓度高于水源地, 但是磺胺甲噁唑(SMX)在水源地 SYD-7 的浓度达 44.7 ng · L⁻¹, 明显高于水产养殖区(图 2)。水产养殖区 SCQ-5 中磺胺类抗生素的总浓度最高, 主要为磺胺甲氧嘧啶(SMM)和磺胺二甲嘧啶(SMZ)。水产养殖区 SCQ-2 和 SCQ-3 中仅检出 1 种磺胺类抗生素: 磺胺甲氧嘧啶(SMM)。大部分水源地检出的磺胺类抗生素浓度较低, 主要为磺胺甲氧嘧啶(SMM), 磺胺二甲嘧啶(SMZ)仅在水源地 SYD-8 有检出。以上结果表明, 氟喹诺酮类和磺胺类抗生素在该市水源地和水产养殖区具有一

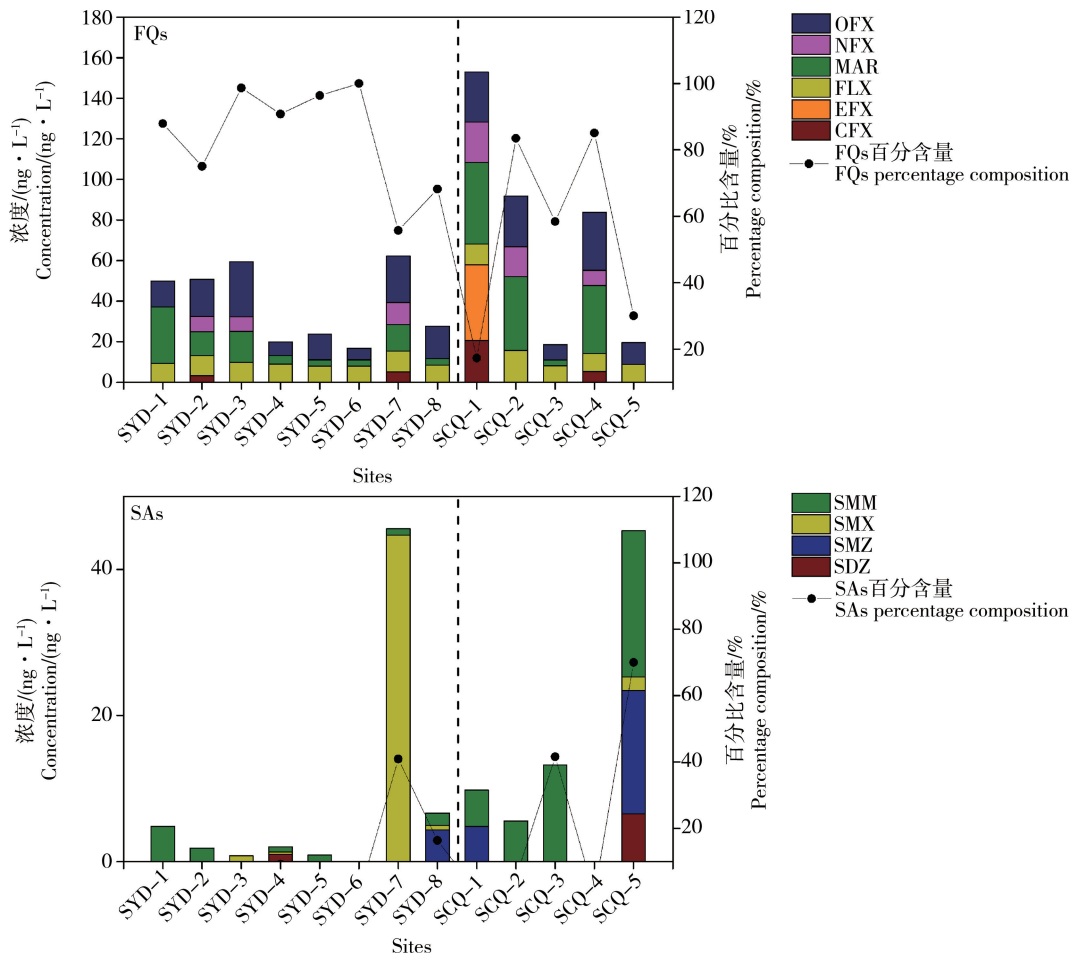


图 2 某市水源地和水产养殖区水体中 2 类抗生素的空间分布特征

注: FQs 表示氟喹诺酮类; SAs 表示磺胺类。

Fig. 2 Spatial distribution of two classes of antibiotics in the surface water from source water and aquaculture areas of a city

Note: FQs stands for fluoroquinolones; SAs stands for sulfonamides.

定的空间分布差异,水产养殖区受人类活动影响,抗生素的检出浓度较高;相比其他检出的抗生素种类,氟喹诺酮类抗生素的检出率和检出浓度较高,这与氟喹诺酮类抗生素使用范围广且使用量大有关^[28]。

2.3 抗生素含量与环境因子的相关性分析

水源地和水产养殖区水体中抗生素浓度降趋对应分析(DCA)第一轴排序梯度的长度为 $1.909 < 3$,所以应该采用RDA分析来考察水体中抗生素浓度与环境因子(温度、pH、溶氧等,表5)的相关性。根据RDA模型前进程序选择的环境因子能够很好地解释水体中抗生素浓度的变异性。挑选出来的环境因子对水体中抗生素的浓度分布具有显著贡献($P < 0.05$)。RDA分析显示,42%的变异量由显著的环境因子总氮和总磷解释,总氮和总磷分别解释26%和16%(表5)。

图3显示了RDA分析所得的排序图,其中A反映的是挑选出来的环境变量与样本(即每一个采样点位的抗生素浓度)之间的相关性;B反映的是挑选出来的环境变量与物种(本研究选择检出点位 n

表5 环境因子影响水体中抗生素分布的变异量和显著性
Table 5 Summary of the forward selection procedure in the redundancy analysis (RDA) performed for the data from the surface water samples

环境变量 Environmental variable	$\lambda/\%$ ^a	P ^b	F ^c
总氮(TN)	26	0.008	3.96
总磷(TP)	16	0.046	2.83
温度(T)	9	0.144	1.77
pH	7	0.206	1.77
溶氧(DO)	7	0.162	1.51
电导率(C)	6	0.278	1.32
化学需氧量(COD)	6	0.348	1.23
氨氮(AN)	2	0.772	0.44

注:^a λ , 所选择的环境因子能够解释的化合物浓度变异量百分比;^b P , 环境因子解释变异量的显著性;^c F , F 检验的概率分布; P 值和 F 值都用蒙特卡洛置换检验(500次置换)。

Note: ^a λ , The percentage of compound concentration that can be explained by the selected environmental factor. ^b P , Significance of variation is explained by environmental factors. ^c F , Probability distribution of F -test: P -value and F -value are tested by Monte Carlo permutation (500 replacements).

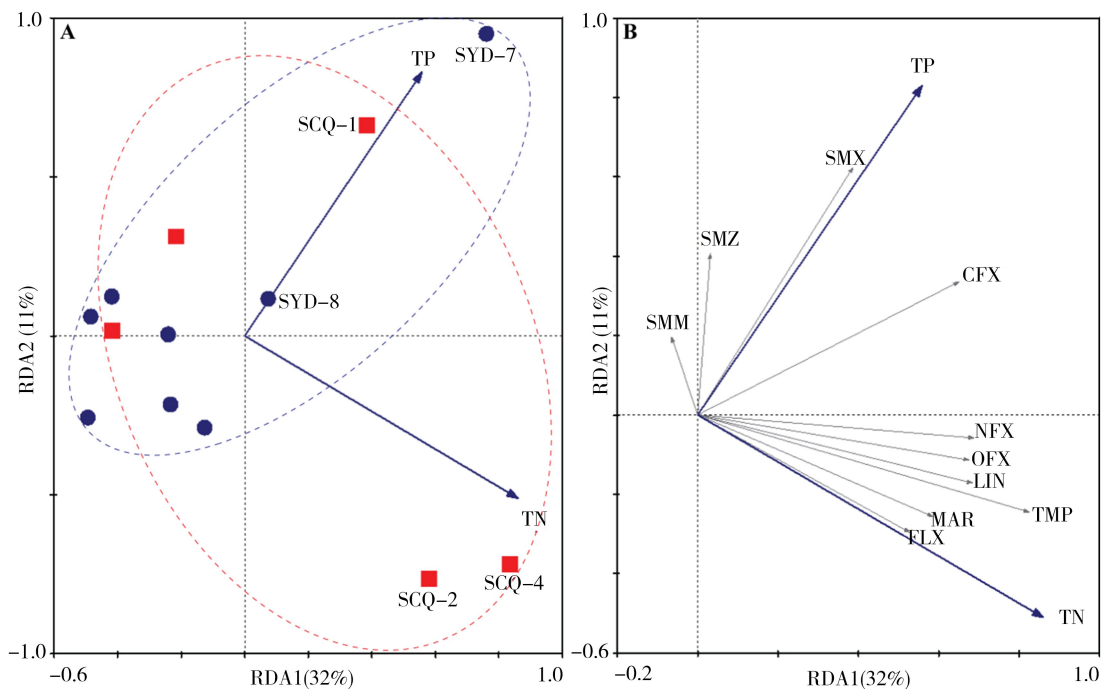


图3 某市水源地和水产养殖区水体中抗生素浓度与环境因子的冗余分析

注:圆形和方形符号分别代表了水源地和养殖区水体中的抗生素浓度。箭头之间的夹角表示相关性,长度表示相关性强度。

Fig. 3 Redundancy analysis (RDA) ordination plots based on the samples (namely the antibiotics concentrations in each sampling sites) and environmental variables selected for surface water (A), and the species (namely each antibiotic based on their concentrations) and environmental variables selected for surface water (B), at source water and aquaculture areas of a city

Note: The circular and square symbol represent antibiotics concentrations in surface water from source water and aquaculture areas, respectively.

The lengths of the arrows reveal the strength of the relationship and the intersection angle between the arrows can express the correlation.

≥3 的 10 种抗生素)之间的相关性。水体中抗生素浓度与环境因子在 RDA 分析第一轴的相关性和变异性分别为 0.921 和 40.4%。根据抗生素的浓度分布,排序轴的第一轴显示出采样点的分离,水体中高浓度的抗生素采样点主要分布在排序轴的右边,主要与总氮和总磷浓度具有相关性(图 3A)。其中,10 种抗生素总浓度较高的采样点 SYD-7(40.6 ng·L⁻¹)、SYD-8(111.5 ng·L⁻¹)和 SCQ-1(130.2 ng·L⁻¹)水体中抗生素浓度受总磷的影响;10 种抗生素总浓度较高的采样点 SCQ-1(104.6 ng·L⁻¹)和 SCQ-2(98.5 ng·L⁻¹)水体中抗生素浓度受总氮的影响。另外,环境因子与单个抗生素的相关性可以通过二者之间的夹角反映。如图 3B 所示,水源地和水产养殖区水体中各种抗生素的浓度与环境因子(总氮、总磷)均呈现较好的正相关关系。由于区域氮磷的排放与当地经济发展水平和生产密切相关^[29],因此,某市水源地和水产养殖区水体中抗生素的浓度分布与当地经济发展水平及人类生产活动密切相关。

2.4 生态风险评价

以 2017 年 9 月该市 8 个水源地和 5 个水产养殖区水体中抗生素的实际监测浓度计算检出抗生素的生态风险商。对其中的 13 种抗生素进行生态风险评价,马波沙星(MAR)的 PNEC 值无可数据,本研究不对其进行评估。因此,本研究计算的检出抗生素总生态风险商可能略低于实际情况。

13 种抗生素的 RQ 值分布如图 4 所示。总体而言,环丙沙星(CFX)、氧氟沙星(OFX)、磺胺嘧啶(SDZ)、氯四环素(CTC)和脱水红霉素(ETM-H₂O)的 RQ 值>0.01,表现为低风险;其余大部分抗生素的 RQ 值<0.01,不具备单独的生态风险。由于实际情况下,水体中的抗生素往往以复合污染的形式存在,并且多种抗生素共存时,可能表现为叠加毒性。因此,有必要进一步考察多种抗生素共存时的加和风险商值。计算结果表明,13 种抗生素在该市水源地和水产养殖区的加和生态风险商值为 0.01~0.29,表现为低风险或中等风险。其中,监测点 SYD-3 和 SYD-7 相比其他水源地的生态风险更高,其风险商值分别为 0.05 和 0.07,表现为低风险;监测点 SCQ-1 和 SCQ-2 相比其他水产养殖区的生态风险更高,其风险商值分别为 0.29 和 0.1,表现为中等风险。相比某种抗生素的单独风险评价,区域内多种抗生素风险商的总和代表复合污染形式下的生态风险,应该作为区域风险评价的考察范畴^[16]。

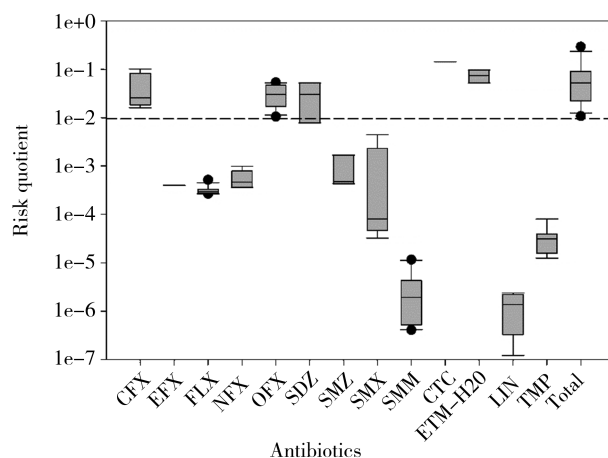


图 4 采样水源地和水产养殖区水体中抗生素的生态风险商值分布

注:虚线以下表示无风险。

Fig. 4 Profiles of ecological risk quotients of antibiotics in source water and aquaculture areas of a city

Note: Values lower than the dotted lines means minimal risk.

综上所述:(1)该市水源地检出 12 种抗生素,包括氟喹诺酮类、磺胺类、四环素类、大环内酯类等。总体上,氟喹诺酮类和磺胺类抗生素的检出率和检出浓度较高。水源地抗生素的来源与水产养殖区抗生素的使用有关,但是整体上水产养殖区抗生素的浓度比水源地高。

(2)水源地和水产养殖区抗生素的浓度与环境因子(总氮、总磷)具有明显的相关性,说明人类生产活动和生活污水排放是水体中抗生素的主要来源。

(3)毒性生态风险评价的结果显示,13 种抗生素该市水源地和水产养殖区的生态风险较低,单种抗生素以环丙沙星的生态风险为最高,表现为低风险。多种抗生素的复合风险范围为 0.01~0.29,部分区域表现为中等风险。

通讯作者简介:王钰钰(1986-),女,硕士,工程师,主要研究方向为生态毒理和环境化学。

参考文献 (References):

- [1] Ying G G, He L Y, Ying A J, et al. China must reduce its antibiotic use [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1072-1073
- [2] He L Y, Liu Y S, Su H C, et al. Dissemination of antibiotic resistance genes in representative broiler feedlots environments: Identification of indicator ARGs and correla-

- tions with environmental variables [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13120-13129
- [3] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782
- [4] Liu S, Ying G G, Zhang R Q, et al. Fate and occurrence of steroids in swine and dairy cattle farms with different farming scales and wastes disposal systems [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 170: 190-201
- [5] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(7): 1877-1885
- [6] Liu X, Steele J C, Meng X Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 161-169
- [7] Zhou L J, Ying G G, Liu S, et al. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 452-453: 365-376
- [8] Zhao S, Liu X, Cheng D, 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
- [9] Yan C, Yang Y, Zhou J, et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 175: 22-29
- [10] Liang X, Chen B, Nie X, et al. The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the Pearl River Estuary, South China [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11): 1410-1416
- [11] 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(5): 49-53
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]. *Environmental Pollution and Control*, 2014(5): 49-53 (in Chinese)
- [12] 李兆新, 董晓, 吴蒙蒙, 等. 黄海桑沟湾养殖区海水中喹诺酮类抗生素的残留状况[J]. *海洋环境科学*, 2018(2): 182-186
Li Z X, Dong X, Wu M M, et al. Quinolone residues in seawater of aquaculture area, Sanggou Bay, Yellow Sea, China [J]. *Marine Environmental Science*, 2018(2): 182-186 (in Chinese)
- [13] 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估[J]. *环境科学*, 2016(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(7): 2515-2521 (in Chinese)
- [14] 梁惜梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. *生态环境学报*, 2013(2): 304-310
Liang X M, Shi Z, Huang X P, et al. Occurrence of antibiotics in typical aquaculture of the Pearl River Estuary [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2013(2): 304-310 (in Chinese)
- [15] 李经纬, 丁紫荣, 余乐涓, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测水中抗生素[J]. *分析科学学报*, 2016(6): 851-856
Li J W, Ding Z R, Yu L H, et al. Determination of seventeen antibiotics in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2016(6): 851-856 (in Chinese)
- [16] 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(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 Environment Sciences*, 2017(6): 1034-1041 (in Chinese)
- [17] 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
- [18] Ma Y, Li M, Wu M, et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 518-519: 498-506
- [19] Lin A Y-C, Yu T-H, Lin C-F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2008, 74(1): 131-141
- [20] Liu W R, Zhao J L, Liu Y S, et al. Biocides in the Yangtze River of China: Spatiotemporal distribution, mass load and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 200: 53-63
- [21] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污

- 染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(6): 577-588
- Zhao J L, Ying G G, Wei D B, et al. Ecological risk assessment methodology of toxic pollutants in surface water and sediments: A review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(6): 577-588 (in Chinese)
- [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] 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(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(12): 4596-4604 (in Chinese)
- [24] 胡冠九, 穆肃, 赵永刚, 等. 南京典型县区饮用水源抗生素含量特征[J]. 环境化学, 2015(1): 192-193
- [25] Zhang R, Zhang G, Zheng Q, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 80: 208-215
- [26] Zou S, Xu W, Zhang R, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2913-2920
- [27] 郝勤伟, 徐向荣, 陈辉, 等. 广州市南沙水产养殖区抗生素的残留特性[J]. 热带海洋学报, 2017(1): 106-113
- Hao Q W, Xu X R, Chen H, et al. Residual antibiotics in the Nansha aquaculture area of Guangzhou [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2017(1): 106-113 (in Chinese)
- [28] 王瑞旋, 陈毕生. 喹诺酮类药物在水产养殖中的应用研究概况[J]. 南方水产, 2007(3): 73-79
- Wang R X, Chen B S. Review on applied research of quinolones in aquaculture [J]. *South China Fisheries Science*, 2007(3): 73-79 (in Chinese)
- [29] 赵永宏, 邓祥征, 吴锋, 等. 乌梁素海流域氮磷减排与区域经济发展的均衡分析[J]. 环境科学研究, 2011(1): 110-117
- Zhao Y H, Deng X Z, Wu F, et al. Equilibrium analysis between nitrogen and phosphorus emission reduction and regional economic development of Wuliangsu Hai Watershed [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011(1): 110-117 (in Chinese) ◆