

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20201010001

褚莹倩, 陈溪, 张晓林, 等. 中国地表水环境中药物与个人护理品生态风险评价的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(4): 80-92

Chu Y Q, Chen X, Zhang X L, et al. Ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in the surface water of China: A review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(4): 80-92 (in Chinese)

中国地表水环境中药物与个人护理品生态风险评价的研究进展

褚莹倩^{1,*}, 陈溪¹, 张晓林¹, 周艺蓉², 朱乾琨², 顾晗潇³

1. 大连海关技术中心, 大连 116000

2. 大连生态环境事务服务中心, 大连 116000

3. 大连海关综合技术服务中心, 大连 116000

收稿日期: 2020-10-10 录用日期: 2020-12-29

摘要: 药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)作为一类与人们生产生活联系最为紧密的新型污染物在水环境中广泛检出, PPCPs在水环境中能够痕量存在,并在生物体内富集转化,对水生生态系统产生潜在的不利影响,其在水环境安全构成的潜在风险受到普遍关注。本文主要综述了我国地表水环境中 PPCPs对生态环境的影响及生态风险评价的方法,分析了我国对水环境中 PPCPs研究中存在的不足,提出了应对 PPCPs 风险评价的对策及建议。

关键词: 药物和个人护理品;地表水;生态风险评价;PPCPs

文章编号: 1673-5897(2021)4-080-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Surface Water of China: A Review

Chu Yingqian^{1,*}, Chen Xi¹, Zhang Xiaolin¹, Zhou Yirong², Zhu Qiankun², Gu Hanxiao³

1. Technology Center of Dalian Customs, Dalian 116000, China

2. Dalian Ecological and Environmental Affairs Service Center, Dalian 116000, China

3. Comprehensive Technical Service Center of Dalian Customs, Dalian 116000, China

Received 10 October 2020 accepted 29 December 2020

Abstract: Pharmaceutical and personal care products (PPCPs), which is a kind of emerging pollutants, are the most closely related to people's production and life. PPCPs have been widely detected in water environment in trace concentration. The enrichment and transformation of PPCPs in the environment can affect the aquatic ecosystems potentially, and the potential risk of PPCPs to the water environment has attracted much attention all over the world. This paper mainly reviewed the influence of PPCPs on the ecological environment and the methods for ecological risk assessment in surface water in China. The shortcomings of the current research on PPCPs in water environment in China were analyzed, and the countermeasures and suggestions for the risk assessment of PPCPs were proposed.

基金项目: 大连市科技创新基金项目(2019J13SN122); 大连海关科研项目(2021DK18); 国家自然科学基金青年基金项目(21705065); 辽宁检验检疫局自立科技计划项目(LK14-2016)

第一作者: 褚莹倩(1987—), 女, 硕士, 研究方向为环境化学分析及生态风险评价, E-mail: chuyingqian@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: chuyingqian@163.com

Keywords: pharmaceutical and personal care products; surface water; ecological risk assessment; PPCPs

水是生命之源,水环境的生态安全与人类社会的生产生活息息相关,由于在工业、农业和医疗等领域的人类活动中大量使用化学品,导致水污染问题不断发生^[1-2]。近年来,水环境的污染问题受到世界的普遍关注,特别是新型污染物(emerging contaminant)对水环境的污染问题成为近年来环境科学界的研究重点。新型污染物是指目前在环境中已经存在,但尚无相关法律法规予以规定,或规定不完善,且对人类健康及生态环境构成潜在风险的各种污染物的统称^[3-4]。如人/兽用药物、个人护理品、饮用水消毒副产物和全氟化合物等,均属于新型污染物范畴,其中,药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是一类与人们生产生活联系最为紧密的新型污染物。PPCPs是对多种化学产品的统称,主要包括人类用药、兽药、化学消费品及其生产和加工过程中使用的添加剂和惰性成分等,如各种处方药和非处方药、香料、化妆品、染发剂、洗发水和香皂等^[5-6]。PPCPs类物质可以在水环境中痕量存在,并在生物体富集转化,对水生生态系统和人类健康产生潜在的不利影响^[7-8]。了解地表水环境中PPCPs对生态环境的影响对水环境的污染治理具有重要意义,因此,本文就近年来我国水环境中PPCPs生态风险评价方法进行综述。

1 水环境中 PPCPs 的来源 (Sources of PPCPs in water environment)

近年来,由于分析技术水平逐年提高,2015—2020年有关水环境中PPCPs污染的相关研究报道逐年增长。水环境中PPCPs的来源是多种多样的,如药物使用、生活污水、医疗废水和农牧渔养殖业废水是环境水体中PPCPs的主要来源^[9]。人类或动物摄入的药物通过新陈代谢以原药或者其代谢物的形式进入到环境中,一部分过期药物作为固体废物直接释放到环境中,这些药物及其代谢物通过市政管网进入到城市污水处理厂^[10]。生活污水、工业废水及医疗废水是环境中PPCPs的另一个主要来源,一部分未经处理的污水通过排污口直接排放到环境中;另一部分经污水处理厂净化处理后但未能有效去除或分解的PPCPs类物质,最终释放到地表水及地下水等水环境系统中^[11]。

PPCPs在我国大部分地区的水环境中均有检出。我国关于地表水中PPCPs的研究各地区差别

很大,大致呈现是沿海地区多于内陆地区,南方地区多于北方地区。如表1所示,PPCPs检出的浓度水平普遍在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。在地表水中,河流中PPCPs检出浓度要普遍高于湿地、水库中的PPCPs浓度,抗生素、烷基酚类化合物、中枢兴奋药、消炎止痛药、抗癫痫药、血脂调节剂、抗过敏药、减肥药和抗菌剂等药物在环境水体中均有检出,其中,抗生素、烷基酚类化合物、中枢兴奋药物的检出浓度和检出频率较高,大多与人们的饮食习惯、生产生活和药物使用息息相关。

2 水环境中 PPCPs 的危害 (Hazards of PPCPs in water environment)

PPCPs是具有强光学和化学活性的物质,具有亲脂性和生物活性,能干扰内分泌系统。一方面,PPCPs这类物质作为潜在的污染物比其他有害的外源性物质更具有内分泌干扰特性,它们具有较长的半衰期,能够在环境中持久存在,对人类生殖系统、内分泌及免疫系统产生不良影响,抑制水生生物的生殖能力,破坏微生物种群结构,影响微生物的降解能力^[52]。此外,环境中的PPCPs和其他化合物(如重金属、麝香等)结合,能够对水生生物产生复合毒性效应^[53]。另一方面,细菌长期暴露在含有痕量PPCPs存在的环境下容易提升细菌的耐药性,它们的耐药基因可以通过质粒、转座子、整合子在细菌间传递,且这些耐药基因具有良好的稳定性,大量研究表明水环境中痕量PPCPs的存在加速了耐药细菌的进化和传播^[54-55]。

欧洲和美国对PPCPs的风险评估研究起步较早^[56]。我国对PPCPs的研究尚处于初步探索阶段^[57],目前主要集中于长江、黄河和珠江等大江大河以及东部沿海发达地区,对内陆湖泊及中西部地区的研究不足^[9](表2)。目前需要加强对我国水环境中PPCPs的风险评估。

3 PPCPs 的生态风险评价 (Ecological risk assessment of PPCPs)

生态风险评价是根据生态学、环境化学、环境毒理学的原理和方法分析化合物对生态系统和特定区域危害程度的过程^[66]。水环境中的PPCPs可能会对生态和健康造成不利影响,关于水环境中PPCPs风险评价的方法主要包括:基于风险商数的生态风险评价和基于雌激素活性的健康风险评价。

表 1 我国地表水中药物与个人护理品 (PPCPs) 的浓度水平
Table 1 Concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)
in surface water in China

区域(河流、流域) Region (river, basin)	浓度水平/(ng·L ⁻¹) Concentration level/(ng·L ⁻¹)	最高检出浓度化合物 Compounds with the maximum detectable concentration
北京市内河流 ^[12] Urban surface water in Beijing ^[12]	0.34 ~ 990.00	氧氟沙星 Ofloxacin
北京市内河流 ^[13] Urban surface water in Beijing ^[13]	3.39 ~ 906.71	碘普罗胺 Iopromide
北运河 ^[14] Beiyunhe River ^[14]	1.50 ~ 92.20	脱氧麻黄碱 Methamphetamine
松花江 ^[15] Songhua River ^[15]	0 ~ 73.10	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole
辽河流域 ^[16] Liaohe River Basin ^[16]	0.07 ~ 2 834.36	脱水红霉素 Erythromycin-H ₂ O
大连碧流河水库及河流 ^[17] Biliuhe Reservoir and its inflow rivers in Dalian ^[17]	0.07 ~ 130.00	依诺沙星 Enoxacin
黄河流域 ^[18] Yellow River ^[18]	0 ~ 577.90	壬基酚 Nonylphenol
汾河 ^[19] Fen River ^[19]	0.05 ~ 1 036.00	双酚 A Bisphenol A
汉江 ^[20] Hanjiang River ^[20]	0.18 ~ 250.59	酮基布洛芬 Ketoprofen
杭州余杭塘 ^[21] Yuhangtang River in Hangzhou ^[21]	0.30 ~ 550.70	咖啡因 Caffeine
黄浦江 ^[22] Huangpu River ^[22]	20.00 ~ 824.00	咖啡因 Caffeine
黄浦江 ^[23] Huangpu River ^[23]	0.55 ~ 64.32	双酚 A Bisphenol A
太湖 ^[24-25] Taihu Lake ^[24-25]	1.00 ~ 482.00	咖啡因 Caffeine
太湖 ^[26-27] Taihu Lake ^[26-27]	0.71 ~ 1 634.00	双酚 F、壬基酚 Bisphenol F, nonylphenol
贡湖湾 ^[28] Gonghu Bay ^[28]	0 ~ 4 720.00	土霉素 Terramycin
鄱阳湖 ^[29] Poyang Lake ^[29]	0 ~ 56.20	磺胺嘧啶 Sulfadiazine
洪泽湖 ^[30] Hongze Lake ^[30]	0 ~ 48.10	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole
沙颍河 ^[31] Shaying River ^[31]	0 ~ 655.00	环丙沙星 Ciprofloxacin
长江(河口段) ^[32-33] Yangtze River in estuary section ^[32-33]	0 ~ 219.00	双酚 A、磺胺吡啶 Bisphenol A, sulfapyridine
长江(江苏段) ^[34] Yangtze River in Jiangsu section ^[34]	0 ~ 21.10	双酚 A Bisphenol A
长江(重庆段) ^[35-36] Yangtze River in Chongqing section ^[35-36]	1.18 ~ 4 413.85	壬基酚、抗病毒类药物 Nonylphenol, antiviral agents
长江(南京段) ^[37-38] Yangtze River in Nanjing section ^[37-38]	1.40 ~ 1 121.00	4-叔丁基苯酚、克林霉素 4- <i>tert</i> -butylphenol, clindamycin
三峡库区 ^[39-40] Three Gorges Reservoir area ^[39-40]	0 ~ 218.00	林可霉素 Lincomycin
会仙湿地 ^[41] Huixian Wetland ^[41]	0.14 ~ 25.80	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole
钦州湾 ^[42] Qinzhou Bay ^[42]	0 ~ 12.00	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole
青狮潭水库 ^[43] Qingshitian Reservoir ^[43]	3.49 ~ 660.13	氧氟沙星 Ofloxacin
草海湿地 ^[44] Caohai Wetland ^[44]	0.5 ~ 209.00	醋酸胺甲恶唑 Acetylsulfamethoxazole
南明河 ^[45] Nanming River ^[45]	0 ~ 238.00	脱水红霉素 Erythromycin-H ₂ O
潮汕地区入海河流 ^[46] Coastal rivers of the Chaoshan area ^[46]	0.30 ~ 2 223.00	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole
九龙江 ^[47] Jiulong River ^[47]	0.034 ~ 106.00	四环素 Tetracycline
莲花水库 ^[48] Lianhua Reservoir ^[48]	0 ~ 232.61	环丙沙星 Ciprofloxacin
珠江三角洲及珠江河口 ^[49] Pearl River Delta and Pearl River Estuary ^[49]	0 ~ 127.00	氧氟沙星 Ofloxacin
流溪河 ^[50] Liuxi River ^[50]	26.07 ~ 7 109.50	壬基酚 Nonylphenol
广州东江 ^[51] Dongjiang River in Guangzhou ^[51]	0 ~ 143.94	竹桃霉素 Oleandomycin

表 2 主要国家和组织对 PPCPs 的研究、管控及立法背景

Table 2 Research, control and legislative background on PPCPs of major countries and organizations

年份 Year	国家/地区/组织 Country/continent /organization	部门 Department	研究、管控及立法内容 Contents of research, regulation and legislation
1969	美国(USA) United States of America (USA)	食品和药品管理局(FDA) Food and Drug Administration (FDA)	针对药品开展环境风险评估 ^[58] Environmental risk assessment for pharmaceuticals ^[58]
1986	美国(USA) United States of America (USA)	环境健康危害评估机构(OEHHA) Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA)	制定了《1986 年饮用水安全与毒性物质强制执行法》 ^[59] Establish <i>Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986</i> ^[59]
2003	欧洲 Europe	欧盟委员会联合研究中心(JRC) European Commission Joint Research Centre (JRC)	发布了《风险评价技术导则》(TGD) ^[60] Issue <i>Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD)</i> ^[60]
2004	欧洲 Europe	兽用药品委员会(CVMP) Committee for Medicinal Products for Veterinary (CVMP)	发布了《兽医用药环境影响评估第二阶段指南》 ^[61] Issue <i>Guideline on Environmental Impact Assessment for Veterinary Medicinal Products Phase II . CVMP/VICH/790/03-FINAL</i> ^[61]
2006	欧洲 Europe	兽用药品委员会(CVMP) Committee for Medicinal Products for Veterinary (CVMP)	发布了《人类用药环境风险评估指南》 ^[62] Issue <i>Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use. EMEA/CHMP/SWP/4447/00 CORR 1</i> ^[62]
2007	美国(USA) United States of America (USA)	环境保护局(EPA) Environmental Protection Agency (EPA)	发布了《环境监测方法 1694: 使用 HPLC/MS/MS 检测水、土壤、 沉积物和生物体中的药物和个人护理品》 ^[63] Issue <i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i> ^[63]
2011	联合国(UN) United Nations (UN)	世界卫生组织(WHO) World Health Organization (WHO)	发布《饮用水中的药品》 ^[64] Issue <i>Pharmaceuticals in Drinking Water</i> ^[64]
2018	澳大利亚 Australia	药物管理局(TGA) Therapeutic Goods Administration (TGA)	新药注册时需要评估药品的环境风险 ^[65] The registration of a new drug requires an assessment of the environmental risk of the drug ^[65]

3.1 基于风险商数的生态风险评价(Ecological risk assessment based on risk quotients)

基于欧洲技术委员会的指导文件,风险商数(risk quotients, RQ)可用于评价 PPCPs 的潜在生态风险,RQ 值通过预测的环境污染物浓度(predicted environmental concentration, PEC)或者被测量的环境污染物浓度(measured environmental concentration, MEC)除以预测无效应浓度(predicted no-effect concentration, PNEC)进行计算^[49],详见公式(1),PNEC 一般可以通过生物毒性试验获得的半数效应浓度(concentration for 50% of maximal effect, EC₅₀)、半数致死浓度(lethal concentration of 50%, LC₅₀)或无观察效应浓度(no observed effect concentration, NOEC)进行推导计算,EC₅₀ 值或 LC₅₀ 值可以通过查阅文献获得,计算方法见公式(2),若无相关的毒性试验的研究报道,可通过 Ecological Structure Activity Re-

lationship (ECOSAR)模型进行预测^[67-68],环境中往往是多种 PPCPs 共存的状态,往往需要考虑它们的联合作用,多种污染物共存时,RQ_i 值计算详见公式(3),其中某种污染物(*j*)对样品中的 RQ_i 贡献比例(RQ'_{*j*}(%))可以通过公式(4)进行计算。

$$RQ = \frac{PEC(MEC)}{PNEC}$$

(1)

$$PNEC = \frac{EC_{50} (LC_{50}) \text{ or } NOEC}{AF}$$

(2)

式中:AF 为评价因子,当取 3 个营养级(鱼、溞和藻)中至少 1 种生物的急性 L(E)C₅₀ 数据时,AF 取值为 1 000;当取 1 种生物(鱼或溞)的慢性 NOEC 数据,AF 取值为 100;当取 2 个营养级的 2 种生物(一般为鱼、溞和藻中任意 2 种)的慢性 NOEC 数据时,AF 取值为 50;当取代表 3 个营养级的 3 种生物(一般为

鱼、溞和藻)的慢性数据时,AF 取值为 10。

$$RQ_i = \sum_j RQ_{ij} \quad (3)$$

$$RQ'_{ij}(\%) = \frac{RQ_{ij}}{\sum_j RQ_{ij}} \times 100 = \frac{RQ_{ij}}{RQ_i} \times 100 \quad (4)$$

式中: RQ_i 代表 i 样品中全部化合物的 RQ 值总和, RQ_{ij} 代表 i 样品中 j 化合物的 RQ 值, $RQ'_{ij}(\%)$ 代表样品(i)中某种污染物(j)在的 RQ_i 的贡献比例。

根据 RQ 值得大小可以将风险等级分为 3 级:当 RQ 为 0.01~0.1 时属于低等生态风险;当 RQ 为 0.1~1.0 时属于中等生态风险;当 RQ 值>1 时属于高等生态风险^[69]。不同 PPCPs 在不同环境下、不同季节、对不同的水生生物表现出不同的生态风险。

北京市作为我国首都,PPCPs 在北京市内众多的内流河中均有检出^[12-14],Hu 等^[14]研究了北运河中 11 种药物及其代谢物(如安非他命、脱氧麻黄碱、氯胺酮、麻黄碱、可卡因、苯甲酰爱康宁、美沙酮、吗啡、海洛因、可待因和甲卡西酮)的残留水平,水样中多种药物被检出,其 RQ 值的范围为 0~0.047,对水生生物表现为低等生态风险。此外,Li 等^[12]等研究了北京城市地表水中残留的 22 种抗生素药物对水生生物的生态影响,发现这些抗生素对蚤类和水生植物的生态风险较大,对无脊椎动物和鱼类的生态风险影响较小。

在我国北方,对于地表水中 PPCPs 生态风险的研究相对较少,研究发现北方地表水中抗生素是影响生态风险的主要污染物。张晓娇等^[6]研究了辽河流域地表水中 5 类抗生素的分布特征,通过 RQ 值研究发现,甲氧苄氨嘧啶和脱水红霉素的 RQ 值>1,表现较高的生态风险。董莞莞等^[7]分析了大连市碧流河水库及其入库河流水体中 23 种抗生素的分布特征,通过 RQ 值研究发现,依诺沙星的 RQ 值>1,处于高生态风险,氯霉素和林可霉素的 RQ 值>0.1,表现中等生态风险。Zhang 等^[70]研究了莱州湾处 13 种抗生素的残留情况并基于 RQ 值评价了其生态风险,发现 13 种抗生素均有检出,依诺沙星、环丙沙星和磺胺甲恶唑的 RQ 值>1,对水生生物表现较高的生态风险。

淮河是我国七大水系之一,沙颍河处于我国中部位于淮河上游,是淮河流域污染问题最大的流域之一,黄子晏等^[31]研究沙颍河流域 5 种抗生素的污染状况、分布情况和生态风险,发现抗生素检出浓度高达 655.00 ng L⁻¹,环丙沙星和四环素表现出较高

的生态风险。长江是亚洲第一大河,是我国众多城市的重要水源地,途径重庆、宜昌、武汉、南京和上海等重要城市,最后在上海市汇入东海,针对长江流域的生态风险的研究相对起步较早,相关的基础数据较多,研究发现不同的 PPCPs 对长江流域表现出不同的生态风险。Nie 等^[32]研究了长江及其沿岸流域不同季节中 6 种雌激素化合物的分布情况,利用 RQ 模型评价其在不同季节表现出的生态风险,发现地表水中这 6 种雌激素中雌二醇、辛基酚、雌酚酮、雌三醇和双酚 A 均有检出,RQ 值多为 0.1~1.0,其中,雌二醇>辛基酚>雌酚酮>雌三醇>双酚 A,对水生生物表现中等生态风险。Yan 等^[33]测定了长江河口处水中 5 大类共计 20 种抗生素的残留情况,通过 RQ 值对这些抗生素对水生生物的生态风险进行评价,发现绝大多数抗生素的 RQ 值<0.01,对水生生物产生较低的生态环境风险,其中,磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑和磺胺甲嘧啶的 RQ 值>0.01,能够对水生生物产生中等生态环境风险。Liu 等^[37]研究了长江流域南京段 8 种内分泌干扰物的分布情况,发现 4-叔丁基苯酚、壬基酚和双酚 A 为主要检出化合物,其浓度范围分别为 225~1 121、1.4~858 和 1.7~563 ng·L⁻¹,RQ 值研究结果表明,4-叔丁基苯酚和壬基酚在所有点位表现出较高生态风险,其余目标化合物表现中低等生态风险。汉江是长江最大的支流,流经陕西、湖北两省。高月等^[20]研究了汉江水相中 10 种 PPCPs 分布特征,浓度范围 0.18~250.59 ng·L⁻¹,采用风险商法对汉江水体中的 PPCPs 进行生态风险评估,结果表明,酮基布洛芬(KTP),三氯生(TCS)和三氯卡班(TCC)的 RQ 较大,对水生生物呈现明显的中高等生态风险。

太湖不仅为我国 200 万人口提供饮用水源,也是我国重要的水产品养殖基地,人为活动已经给太湖水环境带来较大的生态风险。武旭跃等^[28]为了评价太湖贡湖湾中抗生素的污染情况,测定了 16 种抗生素,其中,13 种抗生素均有检出,四环素类和喹诺酮类为主要污染物,通过比较 RQ 值发现土霉素、诺氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星的 RQ 值>1,具有较高的生态风险;四环素、金霉素、罗红霉素和磺胺甲基异恶唑表现为中等生态风险;磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺喹恶啉和甲氧苄氨嘧啶表现为低等生态风险。刘娜等^[25]在太湖流域选定 10 个采样点位,调查其 PPCPs 的分布特征并分析其生态风险,结果显示,太湖水体中定性检出 PPCPs 类

化合物 33 种,其中,17 种在定量检出限以上,浓度范围为 $0.03 \sim 25.77 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;咖啡因、西地那非、布洛芬和避蚊胺等 4 种 PPCPs 在太湖流域具有较高或者潜在的生态风险。

在我国,黄文平等^[23]研究了 31 种环境内分泌干扰物在黄浦江上游水源地中的空间分布特征,并采用风险商值法对水体进行了生态风险评价,发现 RQ 值范围为 $0.006 \sim 2.5$,其中,双酚 S 表现出较高的生态风险($\text{RQ}=2.5$)。王丹等^[22]研究了上海市黄浦江中 7 种 PPCPs 的含量水平,浓度范围为 $20 \sim 824 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,目标 PPCPs 的 RQ 值在最大浓度条件下均远 <1 ,说明不会对环境造成明显的不利影响。秀措等^[46]运用 RQ 值评价了 12 种 PPCPs 在潮汕地区河流生态环境的生态风险,发现不同生物对于 PPCPs 的敏感程度存在差异,蚤类和藻类遭受的风险明显高于鱼类,磺胺甲恶唑、红霉素和磺胺嘧啶的 RQ 值 >1 ,表现高生态风险。Xu 等^[49]基于风险商值法计算了在珠江三角洲和珠江河口测定的 9 种抗生素药物的风险水平,发现氧氟沙星、环丙沙星和红霉素 RQ 值 >1 ,表明对水生生物造成较高环境风险。东江是珠江流域的三大水系之一,是东莞市重要的饮用水源地,谢全模等^[51]研究了东江 11 个点位 45 种抗生素的分布情况,克拉霉素、新生霉素和诺氟沙星表现出较高的生态风险。樊静静等^[50]以雌酮、雌二醇、双酚 A、壬基酚、辛基酚和三氯生等 6 种内分泌干扰物为研究对象,研究其在广州市流溪河水体中的时空分布特征,并对其雌激素活性进行风险评价,结果表明,流溪河中下游河段 RQ 值均 >1 ,说明该区域具有高雌激素活性风险。

综合来看,如图 1 所示,在我国,长江、珠江、太湖和莱州湾等东南部沿海地区有关 PPCPs 的研究中的化合物种类更加丰富,大多数化合物表现出中高等生态风险^[13, 16-17, 23, 25, 28, 30-31, 33, 38, 43, 46, 48-50, 70-71]。我国北方和中部地区对水环境中 PPCPs 的研究主要集中于对水环境中抗生素的研究,表现为高等生态风险的抗生素较多,西部地区有关地表水中 PPCPs 的生态风险研究不足,水环境中抗生素和激素类 PPCPs 表现出较高的生态风险。风险商数法是使用最普遍、最广泛的风险表征方法,不过值得指出的是,环境中的各种 PPCPs 往往同时存在,可能协同、拮抗和加和作用,生态风险商的计算仅针对单一物质,而多种物质共同作用引起的环境风险可能大于单一物质,PPCPs 的累积效应对生态环境的风

险值得引起重视,对于个别化合物来说,在水环境中存在的浓度较高,但由于其生态数据较高,导致其 RQ 值不高(如咖啡因、双酚 A 等)。

3.2 基于雌激素活性的健康风险评价(Health risk assessment based on the estrogen activity)

对于水环境中残留的雌激素药物而言,可以通过基因组或非基因组信号激活或抑制内源雌激素活性,对水生生物产生内分泌干扰效应^[34]。雌二醇是雌激素活性最强的一种环境内分泌干扰物质,英国环境局提出采用雌二醇当量(estradiol equivalents, EEQs)评价雌激素活性对水生生物的生态风险^[19]。根据 EEQs 可以将风险等级分成 3 类,EEQs $<1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 为无风险; $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} < \text{EEQs} < 10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 为有风险;EEQs $>10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 为有高风险^[72]。雌激素的 EEQ 可以通过其相对雌二醇当量因子(estradiol equivalency factor, EEF)和其在环境中的浓度(environmental concentration, EC)进行计算,见公式(5)。EEF 可以通过酵母雌激素筛选试验(yeast estrogen screen assay, YES)获得^[73],EEF 值越大,表示该物质的相对雌激素活性越大。

$$\text{EEQ}_{\text{sum}} = \sum \text{EEQ}_i = \sum (\text{EEF}_i \times \text{EC}_i) \quad (5)$$

式中: EEQ_i 为化合物 i 的 EEQ 值, EC_i 为化合物 i 的环境浓度, EEQ_{sum} 为环境中具有内分泌干扰效应的 EEQ 之和。

Jiang 等^[74]从中国六大主要河流中选取了 23 个点位开展雌激素活性研究,发现所有点位的水体均表现出明显的雌激素活性,我国水体 EEQ_{sum} 主要分布在 $0.08 \sim 2.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。Nie 等^[32]研究了长江及其沿岸流域中乙炔雌二醇、双酚 A、雌三醇、雌酚酮、雌二醇和壬基酚等雌激素化合物的分布情况,通过雌激素活性研究发现雌激素在悬浮物及沉积物中的生态风险要大于水相的雌酚酮。师博颖等^[34]分析了长江江苏段 28 个集中式饮用水源地在丰、平、枯不同水情下雌激素的污染情况,发现不同水情下 3 种雌激素总浓度水平差异显著,丰水期 $>$ 枯水期 $>$ 平水期,丰水期各水源地雌激素活性较高,55.56% 的水源地环境雌激素活性强度 $>1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,枯水期和平水期各水源地雌激素活性普遍较低。太湖位于长江三角洲南部,是我国第二大淡水湖,是我国重要的淡水湖。陈政宏等^[26-27]研究了太湖及其支流水体中多种内分泌干扰物的污染情况,发现 EEQ_{sum} 在 $0.00397 \sim 0.2134 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, EEQ_{sum} 值 $<1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,对于环境不具有明显的人体健康风险。金涛等^[75]以

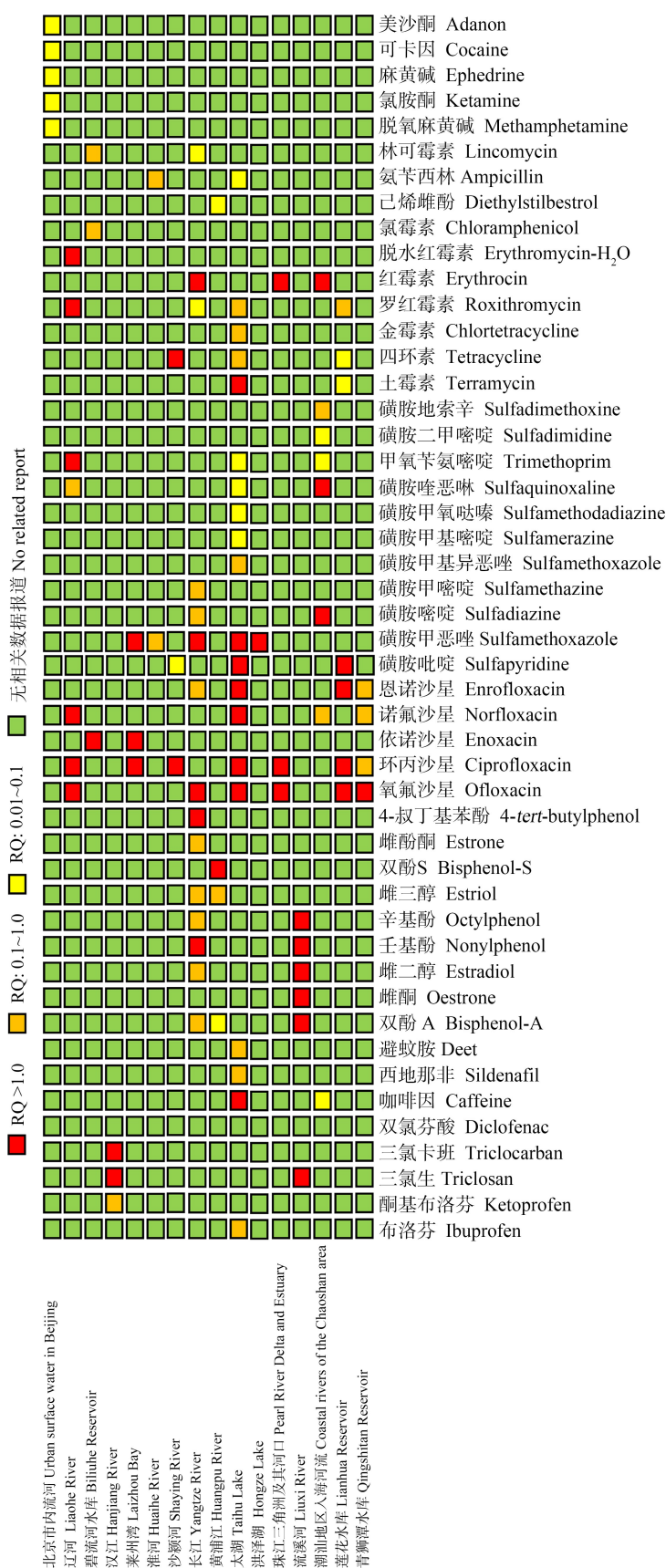


图 1 中国各地区地表水中 PPCPs 的风险商 (RQ) 值

Fig. 1 Risk quotients (RQ) of PPCPs for the surface water in China

江苏 WX 和 SZ 地区的长江、太湖水源水为研究对象,通过 YES 试验检测和比较水中有机物雌激素活性水平,结果表明,所有长江、太湖水源水样均具有雌激素活性,太湖水源水的 EEQ_{sum} 为 $0.04 \sim 2.07 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,长江水源水的 EEQ_{sum} 为 $0.69 \sim 1.15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,长江水源水的雌激素活性强于太湖水源水。卓丽等^[51]研究了重庆市长江流域水体中 8 种典型环境雌激素雌酮、雌二醇、雌三醇、己烯雌酚、炔雌醇、4-壬基酚、4-辛基酚和双酚 A 的浓度、组成和分布特征,并对其雌激素活性进行风险评价;风险评估结果表明,平水期 52% 的位点及蓄水期 22% 的位点雌激素总活性高于 $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,提示具有高雌激素活性风险,其中,雌酮为平水期主要雌激素活性贡献物质,而 4-壬基酚为蓄水期主要雌激素活性贡献物质。黄河是中国人的“母亲河”,是我国第二大河,全长 5 464 km,西起青海省,流经 9 个省区,最后流入渤海,是 107 万人的重要水源。Wang 等^[18]在黄河流域选取了 15 个采样点位,研究了 4-辛基酚、4-壬基酚、双酚 A、雌酮、雌二醇和三氯生等 6 种雌激素的分布情况,在水样中其平均浓度分别为 4.7、577.9、46.7、1.3、未检出和 $6.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,经生态风险评估发现除兰州东部点位表现出较高的生态风险外,其余点位表现为中低风险。汾河是黄河的第二大支流,是山西最大的河流,Liu 等^[19]测定了汾河流域中 9 种雌激素及其葡萄糖苷酸共轭盐类,其中,汾河直流及污水管网中检出污染物水平较高,通过雌激素活性研究发现雌酚酮对生态风险影响较大,雌酮为主要雌激素活性贡献物质。邵晓玲等^[76]利用固相萃取/酵母双杂交法研究了松花江哈尔滨段江水的雌激素活性,春秋两季的雌激素活性在 $0.528 \sim 0.965 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,其中上游水源地雌激素活性水平较高。

4 存在的问题与展望 (Existing problems and prospects)

目前有关水环境中 PPCPs 的研究已有大量文献报道,研究表明,大量 PPCPs 化合物已在环境水体中检出,但我国对于水环境中 PPCPs 的研究仍处于起步阶段,对比发达国家仍相对滞后,存在以下问题。

(1)毒性试验基础数据仍然不足。PPCPs 的化合物种类繁多,不同生物对同一污染物产生的行为反应是不同的,同一生物对不同污染物产生的行为反应也是不同的,并且不同生长期的生物对污染物的敏感度不同。急/慢性毒性试验为 PPCPs 的生态风险评价提供重要基础数据,对 PPCPs 的生物毒性

试验的研究报道较少,目前对于 PPCPs 的生态风险研究局限于少数几种化合物,缺少生物毒性实验的基础数据支撑。

(2)PPCPs 的环境效应研究不深入。PPCPs 可以在多种环境介质中迁移转化,其在大气、沉积物和水体等环境介质中的时空分布特征研究较少,对 PPCPs 的环境存量和分布特征有待开展更加深入的研究。同时由于 PPCPs 能够在水生生物体内富集及转化,需要进一步关注 PPCPs 的代谢物及转化物质对生态环境的影响。

(3)缺少相关环境监测技术规范及评价标准。由于缺少统一的环境监测技术规范,研究范围受限,同时水环境中 PPCPs 的含量易受季节、采样等因素的影响,导致不同文献报道的监测数据差异性较大,为了更好地研究 PPCPs 对生态环境的危害,需要制定有关 PPCPs 的分析测试标准及生态风险评价标准。

随着科学技术手段的不断发展,可以将计算模型、地理信息系统和遥感等信息技术手段应用于水环境中 PPCPs 的生态风险研究,通过选取关键节点并构建模型,构建污染源危害性评价参数体系,突破传统定性或定量分析上的局限,有望为水环境中 PPCPs 生态风险评价的研究实现新突破。

参考文献 (References):

- [1] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999—2000: A national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (6): 1202-1211
- [2] Carlsson C, Johansson A K, Alvan G, et al. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1-3): 67-87
- [3] Field J A, Johnson C A, Rose J B. What is “emerging”? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7105
- [4] 杨红莲, 裴著革, 闫峻, 等. 新型污染物及其生态和环境健康效应[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(1): 28-34
Yang H L, Xi Z G, Yan J, et al. Ecological and environmental health effects of emerging contaminant of concern [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(1): 28-34 (in Chinese)
- [5] Sacher F, Lange F T, Brauch H J, et al. Pharmaceuticals in

- groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 938(1-2): 199-210
- [6] Montes-Grajales D, Fennix-Agudelo M, Miranda-Castro W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 601-614
- [7] Gorito A M, Ribeiro A R, Almeida C M R, et al. A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 428-443
- [8] Stuart M, Lapworth D, Crane E, et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416: 1-21
- [9] 王琦, 武俊梅, 彭晶倩, 等. 饮用水系统中药物和个人护理用品的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 453-461
- Wang Q, Wu J M, Peng J Q, et al. Research advances in pharmaceuticals and personal care products in drinking water system [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(3): 453-461 (in Chinese)
- [10] He K, Soares A D, Adejumo H, et al. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2015, 106: 136-143
- [11] Gros M, Petrović M, Ginebreda A, et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. *Environment International*, 2010, 36(1): 15-26
- [12] Li W H, Gao L H, Shi Y L, et al. Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, 17(9): 1611-1619
- [13] 冉韵竹, 齐维晓, 李静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 13 种药品与个人护理品[J]. *环境化学*, 2018, 37(2): 255-263
- Ran Y Z, Qi W X, Li J, et al. Simultaneous determination of 13 pharmaceuticals and personal care products in water using UPLC-MS/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(2): 255-263 (in Chinese)
- [14] Hu P, Guo C S, Zhang Y, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of abused drugs and their metabolites in a typical urban river in North China [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(4): 1-11
- [15] 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 International*, 2017, 24(23): 19282-19292
- [16] 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 (in Chinese)
- [17] 董莞莞, 何欣, 郑洪波, 等. 大连碧流河水库及河流典型抗生素污染和分布特征研究[J]. *大连理工大学学报*, 2020, 60(2): 119-127
- Dong W W, He X, Zheng H B, et al. Research on occurrences and distribution characteristics of typical antibiotics in Biliuhe Reservoir and its inflow rivers in Dalian [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2020, 60(2): 119-127 (in Chinese)
- [18] Wang L, Ying G G, Chen F, et al. Monitoring of selected estrogenic compounds and estrogenic activity in surface water and sediment of the Yellow River in China using combined chemical and biological tools [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165: 241-249
- [19] Liu X W, Shi J H, Bo T, et al. Distributions and ecological risk assessment of estrogens and bisphenol A in an arid and semiarid area in northwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(8): 7216-7225
- [20] 高月, 李杰, 许楠, 等. 汉江水相和沉积物中药品和个人护理品(PPCPs)的污染水平与生态风险[J]. *环境化学*, 2018, 37(8): 1706-1719
- Gao Y, Li J, Xu N, et al. Pollution levels and ecological risks of PPCPs in water and sediment samples of Hanjiang River [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8): 1706-1719 (in Chinese)
- [21] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品的残留量[J]. *色谱*, 2013, 31(1): 15-21
- Zhu S C, Wang J, Shao W W, et al. Simultaneous determination of 18 pharmaceuticals and personal care products in surface water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(1): 15-21 (in Chinese)
- [22] 王丹, 隋倩, 吕树光, 等. 黄浦江流域典型药物和个人护理品的含量及分布特征[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(7): 1897-1904
- Wang D, Sui Q, Lv S G, et al. Concentrations and distribution of selected pharmaceuticals and personal care

- products in Huangpu River [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(7): 1897-1904 (in Chinese)
- [23] 黄文平, 鲍轶凡, 胡霞林, 等. 黄浦江上游水源地上游31种内分泌干扰物的分布特征以及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1488-1495
- Huang W P, Bao Y F, Hu X L, et al. Occurrence and ecological risk assessment of 31 endocrine disrupting chemicals in the water source of upstream Huangpu River [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39 (6): 1488-1495 (in Chinese)
- [24] 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 等. 太湖表层沉积物中PPCPs的时空分布特征及潜在风险[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3348-3355
- Zhang P W, Zhou H D, Zhao G F, et al. Spatial, temporal distribution characteristics and potential risk of PPCPs in surface sediments from Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3348-3355 (in Chinese)
- [25] 刘娜, 金小伟, 薛荔栋, 等. 太湖流域药物和个人护理品污染调查与生态风险评估[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9): 3515-3522
- Liu N, Jin X W, Xue L D, et al. Concentrations distribution and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in Taihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3515-3522 (in Chinese)
- [26] 陈玫宏, 郭敏, 徐怀洲, 等. 太湖表层水体及沉积物中双酚A类似物的分布特征及潜在风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(7): 2793-2800
- Chen M H, Guo M, Xu H Z, et al. Distribution characteristics and potential risk of bisphenol analogues in surface water and sediments of Lake Taihu [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 2793-2800 (in Chinese)
- [27] 陈玫宏, 郭敏, 刘丹, 等. 典型内分泌干扰物在太湖及其支流水体和沉积物中的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(11): 4323-4332
- Chen M H, Guo M, Liu D, et al. Occurrence and distribution of typical endocrine disruptors in surface water and sediments from Taihu Lake and its tributaries [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(11): 4323-4332 (in Chinese)
- [28] 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)
- [29] 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
- [30] Wang Z Q, Wang P F, Wang C, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of antibiotics in the surface water of Hongze Lake: A typical water exchanging lake in the South-to-North Water Diversion Project [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 115: 249-260
- [31] 黄子晏, 丁婷婷, 杜士林, 等. 沙颍河流域抗生素污染特征与生态风险评价[J]. *环境监控与预警*, 2020, 12(5): 117-123, 131
- Huang Z Y, Ding T T, Du S L, et al. Contamination characteristics and ecological risk of antibiotics of the Shaying River Basin [J]. *Environmental Monitoring and Forecasting*, 2020, 12(5): 117-123, 131 (in Chinese)
- [32] Nie M H, Yan C X, Dong W B, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of estrogens in surface water, suspended particulate matter, and sediments of the Yangtze Estuary [J]. *Chemosphere*, 2015, 127: 109-116
- [33] Yan C X, Yang Y, Zhou J L, et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 175: 22-29
- [34] 师博颖, 王智源, 刘俊杰, 等. 长江江苏段饮用水源地3种雌激素污染特征[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 875-883
- Shi B Y, Wang Z Y, Liu J J, et al. Pollution characteristics of three estrogens in drinking water sources in Jiangsu reach of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(3): 875-883 (in Chinese)
- [35] 卓丽, 许榕发, 石运刚, 等. 重庆长江流域水体中8种典型环境雌激素污染特征[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(3): 149-157
- Zhuo L, Xu R F, Shi Y G, et al. Estrogens in surface water of the Yangtze River in Chongqing section [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(3): 149-157 (in Chinese)
- [36] 石运刚, 卓丽, 陈静华, 等. 基于高通量分析方法的长江干流重庆段抗生素种类特征及来源初探[J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(3): 240-248
- Shi Y G, Zhuo L, Chen J H, et al. High throughput screening approach for studying the occurrence and potential sources of antibiotics in the Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(3): 240-248 (in Chinese)
- [37] Liu Y H, Zhang S H, Ji G X, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of suspected endocrine-disrupting chemicals in surface water and suspended particulate matter of Yangtze River (Nanjing section) [J]. *Ecotoxicology*

- and Environmental Safety, 2017, 135: 90-97
- [38] 封梦娟, 张芹, 宋宁慧, 等. 长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5286-5293
- Feng M J, Zhang Q, Song N H, et al. Occurrence characteristics and risk assessment of antibiotics in source water of the Nanjing reach of the Yangtze River [J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5286-5293 (in Chinese)
- [39] 张君, 程艳茹, 封丽, 等. 三峡库区饮用水水源抗生素健康风险评价[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(8): 192-198
- Zhang J, Cheng Y R, Feng L, et al. Health risk assessment of antibiotics in the centralized drinking water source in the Three Gorges Reservoir area [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(8): 192-198 (in Chinese)
- [40] 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 (in Chinese)
- [41] 庞昕瑞, 曾鸿鹄, 梁延鹏, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中10种磺胺类抗生素残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(4): 461-466
- Pang X R, Zeng H H, Liang Y P, et al. Determination of 10 sulfonamide antibiotics in surface water by solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2019, 35(4): 461-466 (in Chinese)
- [42] 薛保铭, 杨惟薇, 王英辉, 等. 钦州湾水体中磺胺类抗生素污染特征与生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(9): 1664-1669
- Xue B M, Yang W W, Wang Y H, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of sulfonamides in the Qinzhou Bay, South China [J]. China Environmental Science, 2013, 33(9): 1664-1669 (in Chinese)
- [43] 莫苑敏, 黄亮亮, 王倩, 等. 广西青狮潭水库水体喹诺酮类抗生素的分布特征及生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2019, 31(1): 124-133
- Mo Y M, Huang L L, Wang Q, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of quinolone antibiotics in Qingshitan Reservoir, Guangxi Province [J]. Journal of Lake Sciences, 2019, 31(1): 124-133 (in Chinese)
- [44] 王娅南, 黄合田, 彭洁, 等. 贵州草海喀斯特高原湿地水环境中典型抗生素的分布特征[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 975-986
- Wang Y N, Huang H T, Peng J, et al. Occurrence and distribution of typical antibiotics in the aquatic environment of the wetland Karst plateau in Guizhou [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 975-986 (in Chinese)
- [45] 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)
- [46] 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 等. 潮汕地区入海河流及水生生物中PPCPs分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(10): 4514-4524
- Xiu C, Wang C C, Lv Y L, et al. Distribution characteristics and risk assessment of PPCPs in surface water and aquatic organisms in Chaoshan coastal area along the South China sea [J]. Environmental Science, 2020, 41(10): 4514-4524 (in Chinese)
- [47] 吕敏, 孙倩, 李妍, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定九龙江流域水中药品和个人护理用品[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2012, 51(6): 1047-1053
- Lv M, Sun Q, Li Y, et al. Determination of pharmaceuticals and personal care products in Jiulong River by solid phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2012, 51(6): 1047-1053 (in Chinese)
- [48] 廖杰, 魏晓琴, 肖燕琴, 等. 莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 4081-4087
- Liao J, Wei X Q, Xiao Y Q, et al. Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in Lianhua Reservoir [J]. Environmental Science, 2020, 41(9): 4081-4087 (in Chinese)
- [49] Xu W H, Yan W, Li X D, et al. Antibiotics in riverine runoff of the Pearl River Delta and Pearl River Estuary, China: Concentrations, mass loading and ecological risks [J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 402-407
- [50] 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 等. 广州市流溪河水体中6种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1053-1064
- Fan J J, Wang S, Tang J P, et al. Spatio-temporal patterns and environmental risk of endocrine disrupting chemicals in the Liuxi River [J]. Environmental Science, 2018, 39(3): 1053-1064 (in Chinese)
- [51] 谢全模, 陈云, 万金泉, 等. 东莞市饮用水源地中抗生素分布特征及风险评价[J]. 环境科学学报, 2020, 40(1): 166-178

- Xie Q M, Chen Y, Wan J Q, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of antibiotics in drinking water source in Dongguan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40 (1): 166-178 (in Chinese)
- [52] 吴伟恒, 阮爱东, 戴韵秋, 等. 我国天然水体中环境雌激素的污染现状及其生态效应研究进展[J]. *四川环境*, 2014, 33(5): 154-158
- Wu W H, Ruan A D, Dai Y Q, et al. Research progress of environmental estrogens pollution and ecological effects in national waters of China [J]. *Sichuan Environment*, 2014, 33(5): 154-158 (in Chinese)
- [53] 张琪, 杨芳, 王峥, 等. 药物与个人护理品在不同环境介质中的分布特征及其生态毒性与降解综述[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(7): 922-928
- Zhang Q, Yang F, Wang Z, et al. Review on distribution characteristics, ecotoxicity and degradation of pharmaceutical and personal care products in different media [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(7): 922-928 (in Chinese)
- [54] Le T X, Munekage Y, Kato S I. Antibiotic resistance in bacteria from shrimp farming in mangrove areas [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 349(1-3): 95-105
- [55] Storteboom H, Arabi M, Davis J G, et al. Tracking antibiotic resistance genes in the South Platte River basin using molecular signatures of urban, agricultural, and pristine sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7397-7404
- [56] 赵静, 蒋京呈, 胡俊杰, 等. 中国药物和个人护理用品污染现状及管控对策建议[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15 (3): 21-27
- Zhao J, Jiang J C, Hu J J, et al. Pollution status and control countermeasures for pharmaceutical and personal care products in China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(3): 21-27 (in Chinese)
- [57] 代朝猛, 周雪飞, 张亚雷, 等. 环境介质中药物和个人护理品的潜在风险研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(2): 77-80
- Dai C M, Zhou X F, Zhang Y L, et al. Research advancements in potential risk of PPCPs of environmental media [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(2): 77-80 (in Chinese)
- [58] United States Food & Drug Administration. Code of Federal Regulations Title 21, Part 25 Environmental Impact Considerations [EB/OL]. (2019-04-01) [2019-10-30]. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=25>
- [59] California Office of Environmental Health Hazard Assessment. Proposition 65 Law and Regulations [EB/OL]. (2020-07-08) [2020-10-10]. <https://oehha.ca.gov/proposition-65/law/proposition-65-law-and-regulations>
- [60] European Commission. Technical Guidance Document on Risk Assessment [R]. Ispra: European Commission Joint Research Centre, 2003
- [61] European Agency for the Evaluation of Medicinal Products. Guideline on Environmental Impact Assessment for Veterinary Medicinal Products Phase II. CVMP/VICH/790/03-FINAL [R]. London: Committee for Medicinal Products for Veterinary Use, 2004
- [62] European Medicines Agency. Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use. EMEA/CHMP/SWP/4447/00 CORR 1 [R]. London: Committee for Medicinal Products for Human Use, 2006
- [63] Englert B. Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS [R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 2007
- [64] World Health Organization. Pharmaceuticals in Drinking Water [R]. Geneva: World Health Organization, 2011
- [65] Australia Department of Health. CTD Module 1 Administrative information and prescribing information for Australia [R]. Canberra: Therapeutic Goods Administration, 2018
- [66] 沈杰, 刘建超, 陆光华, 等. 双酚 S 和双酚 F 在水环境中的分布、毒理效应及其生态风险研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(5): 37-48
- Shen J, Liu J C, Lu G H, et al. A review of the occurrence, toxicology and ecological risk assessment of bisphenol S and F in aquatic environment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(5): 37-48 (in Chinese)
- [67] Sanderson H, Johnson D J, Wilson C J, et al. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening [J]. *Toxicology Letters*, 2003, 144(3): 383-395
- [68] van Doorslaer X, Dewulf J, van Langenhove H, et al. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500-501: 250-269
- [69] 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
- [70] Zhang R J, 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

- [71] 马小莹, 郑浩, 汪庆庆, 等. 江苏省不同水源抗生素污染及生态风险评估[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(2): 131-137
Ma X Y, Zheng H, Wang Q Q, et al. Current status of antibiotic contamination and its ecological risk evaluation in different water bodies of Jiangsu Province [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2020, 10(2): 131-137 (in Chinese)
- [72] Williams R J, Keller V D, Johnson A C, et al. A national risk assessment for intersex in fish arising from steroid estrogens [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(1): 220-230
- [73] Beck I C, Bruhn R, Gandrass J. Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen [J]. Chemosphere, 2006, 63 (11): 1870-1878
- [74] Jiang W W, Yan Y, Ma M, et al. Assessment of source water contamination by estrogenic disrupting compounds in China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24 (2): 320-328
- [75] 金涛, 吕学敏, 曾一凡, 等. 江苏某地长江、太湖水源水及出厂水中有机物雌激素活性的比较[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1351-1356
Jin T, Lv X M, Zeng Y F, et al. Comparison of the estrogenic activity of organic compounds in source water and finished water from the Yangtze River and Taihu Lake in certain areas of Jiangsu Province [J]. Environmental Science, 2013, 34(4): 1351-1356 (in Chinese)
- [76] 邵晓玲, 文刚, 马军. 松花江及哈尔滨市饮用水雌激素活性的调查与分析[J]. 环境科学, 2009, 30(5): 1362-1367
Shao X L, Wen G, Ma J. Survey of estrogenic activity of Songhua River water and drinking water of Harbin [J]. Environmental Science, 2009, 30(5): 1362-1367 (in Chinese) ◆