

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20211130001

李佳乐, 王瑶, 董一慧, 等. 鄱阳湖流域袁河水体典型抗生素分布特征及生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 563-574

Li J L, Wang Y, Dong Y H, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in Yuanhe River of Poyang Lake Basin [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(4): 563-574 (in Chinese)

鄱阳湖流域袁河水体典型抗生素分布特征及生态风险评价

李佳乐^{1,2}, 王瑶^{1,2}, 董一慧^{1,2}, 王萌^{1,2}, 赵齐灵^{1,2}, 周永康^{1,2}, 丁惠君³, 尹柳权², 曹扬艺², 谢居雄², 孙占学^{1,2,*}

1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013

2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013

3. 江西省水利科学院, 南昌 330029

收稿日期: 2021-11-30

录用日期: 2022-03-02

摘要: 以鄱阳湖流域的袁河为研究区, 以常用的磺胺类、四环素类、喹诺酮类、硝基咪唑类和大环内酯类等五大类抗生素, 共计 27 种抗生素为研究对象, 采用优化后的固相萃取前处理-液质联用仪检测法检测抗生素, 对袁河流域典型抗生素的分布、来源及生态风险进行研究。结果表明, 袁河水体中抗生素广泛存在, 有 20 种抗生素被不同程度地检测出, 其中磺胺类和硝基咪唑类的检出率达到了 100%, 养殖废水和生活污水是袁河流域抗生素的主要来源。研究区抗生素的分布特征与区域内的养殖业发展和社会活动存在一定联系。对袁河水体的 12 种抗生素进行了生态风险评价, 结果表明, 克拉霉素处于高风险, 红霉素、土霉素、恩诺沙星和磺胺噻唑处于中等风险, 其余为低风险或无风险。

关键词: 抗生素; 袁河; 生态风险评价; 分布特征; 来源

文章编号: 1673-5897(2022)4-563-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Yuanhe River of Poyang Lake Basin

Li Jiale^{1,2}, Wang Yao^{1,2}, Dong Yihui^{1,2}, Wang Meng^{1,2}, Zhao Qiling^{1,2}, Zhou Yongkang^{1,2}, Ding Huijun³, Yin Liuquan², Cao Yangyi², Xie Juxiong², Sun Zhanxue^{1,2,*}

1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

2. School of Water Resources & Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

3. Jiangxi Academy of Water Sciences and Engineering, Nanchang 330029, China

Received 30 November 2021

accepted 2 March 2022

Abstract: This paper chooses Yuanhe River in the Poyang Lake basin as study area. 27 types of commonly-used antibiotics, including sulfonamides, tetracyclines, quinolones, nitroimidazoles and macrolides, were selected as research objects. The presences of the antibiotics were detected by employing an optimized solid-phase extraction

基金项目: 国家自然科学基金国际(地区)合作研究项目(51861145308); 江西省科技厅自然科学基金项目(20202BAB213015); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ200769); 俄罗斯基础研究基金会(RFBR18-55-80015); 印度金砖国家科技和创新框架计划合作研究项目(DST/IM-RCD/Pilot Call 2/Enviorganic/2018(G))

第一作者: 李佳乐(1986—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为环境有机污染化学、地下水污染与防治, E-mail: lijiale@ecut.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: zhxsun@ecut.edu.cn

pretreating-liquid mass spectrometry method, and the distribution, origin and ecologic risk of the typical antibiotics were investigated. Results showed that antibiotics widely occurred in Yuanhe River with 20 kinds of antibiotics being detected at various levels. Among them, sulfonamides and nitroimidazoles had a detection rate reaching 100%. Breeding wastewater and domestic sewage were determined to be the main sources of antibiotics in the Yuanhe River basin. The distribution characteristics of antibiotics were related to the prosperity of breeding industries and social activities in this region. Results of ecological risk assessment of 12 types of antibiotics in the Yuanhe River water body showed that clarithromycin would pose a high risk; erythromycin, oxytetracycline, enrofloxacin and sulfathiazole would pose a medium risk; the rest antibiotics would pose low risk or no risk.

Keywords: antibiotics; Yuanhe River; ecological risk assessment; distribution characteristics; source

抗生素具有预防、治疗和促进生长的特性,已被广泛用于治疗人类和家畜疾病^[1]。但是,抗生素在防治疾病与推进畜牧养殖产业发展的同时,也引发了许多生态环境与健康问题。生物体内的某些微生物对药物产生“耐药性”正是滥用和过度使用抗生素的体现,这将对疾病治疗造成严重困扰;情况严重时会使体内产生“超级耐药菌”,致使生物体内菌群失调,引发过敏和变态反应,造成致命后果^[2]。进入生物体内的抗生素并不能被完全吸收代谢,约有 30%~90% 的抗生素会随着生物体的尿液和粪便排出体外^[3-5],且大部分以原药形式输入到环境体系中^[6]。

中国是抗生素的生产与使用大国^[7],且抗生素滥用现象较为严重^[8]。2013 年,我国的抗生素使用总量就已高达 16.2 万 t,人用和兽用抗生素占比基本各占 50%^[9]。随着畜禽养殖业的快速发展,我国对抗生素的需求日益剧增^[10],同时,畜禽粪便产量也随之增多。据统计,我国的畜禽粪便总产量在 2013 年已达 14.87 亿 t,其中 80% 未经无害化处理直接作为农作物肥料使用,进入土壤的兽用抗生素不但造成土壤污染,并且影响农作物生长^[11]。经过淋溶作用,排放到土壤中的抗生素又进一步迁移,进入到环境水体中,污染地表水和地下水^[12-14]。

我国的主要河流(珠江、淮河、海河和辽河等)和湖泊(太湖、巢湖等)中持续检出抗生素的存在,同时抗生素的浓度水平也远远超过了欧美等发达国家^[15-16]。Li 等^[17]对中国北方小店污灌区的水体进行了分析,发现该地区地表水中检测出了 25 种抗生素,而且由于缺乏防渗的相关措施,污染物通过侧向补给的运输对土壤-地下水系统构成了潜在威胁。Jiang 等^[18]指出,高强度的水产养殖活动可能会导致汪洋沟流域抗生素水平的提升。魏红等^[19]在检测渭河关中段(咸阳至西安)表层水体的抗生素时发现,磺胺类与大环内酯类抗生素的污染最为广泛和严

重,通过来源解析判定抗生素的主要来源为居民生活废水、医疗行业废水以及畜禽养殖和水产养殖废水。Murata 等^[20]对日本的 37 条河流的抗生素来源进行解析,发现其主要来源于河流下游城市的生活污水,且大环内酯类是主要污染物,城市河流的抗生素含量高于农村河流,最高浓度为 $626 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Zuccato 等^[21]对意大利污水处理厂的进水进行检测,发现在未经过处理的废水中,大环内酯类和喹诺酮类是含量最多的抗生素种类,在经过水处理工艺后仍无法较好地去除,使得污水处理厂成为环境水体中抗生素的主要污染源。Tamtam 等^[22]对法国塞纳河中 17 种抗生素的污染程度进行了研究,发现磺胺甲噁唑的检出率和检出浓度最高,其最高浓度达 $544 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

赣江是江西省的第一大河流,居鄱阳湖水系五大河流之首,约占入湖总量的 49.9%,整个流域全在江西省境内^[23]。长期以来,我国对水环境中抗生素的污染研究情况大多集中在大型湖泊、水库和主要河流的重点河段,如鄱阳湖^[24]、太湖^[25]、莲花水库^[26]、辽河^[27]、淮河^[28]、珠江^[29]和渭河^[19]等,但是对大型河流的支流的相关研究仍然不足。袁河是赣江最大的一级支流,流域面积为 $6\,262 \text{ km}^2$ ^[23]。袁河区人口稠密,经济活动频繁,周围分布着鄱阳湖区重要的畜禽业养殖基地,养殖区产生的大部分粪便未经处理直接排放,大量抗生素随之释放到水环境中^[30]。但是有关袁河地区的抗生素浓度水平及风险状况尚不清楚,目前鲜见有关于袁河流域水环境中抗生素的研究。

本研究采集了袁河流域的地表水样品,并检测水样中抗生素的浓度,探究袁河水体中抗生素的浓度水平与分布特征,并对环境系统中残留的抗生素进行生态风险评价。本研究加深了对袁河水体中抗生素浓度水平的了解,为该流域的水环境保护提供

理论支持,对于维护袁河流域生态系统健康和饮水安全提供参考。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

袁河发源于江西省萍乡市武功山西麓,是赣江最大的一级支流,自西南向东北流经萍乡、宜春、新

余及樟树部分地区,在樟树市张家山镇汇入赣江,全长 297 km,流域面积约 6 262 km²^[23],是宜春和新余这 2 座城市的主要工农业用水和纳污水体^[31]。作为鄱阳湖流域的重要支流,本研究将重点对袁河的水体进行研究。

结合野外调查和查阅相关资料,于 2019 年 6 月 7—8 日在袁河上采集了 7 个水样,如图 1 和表 1 所示。

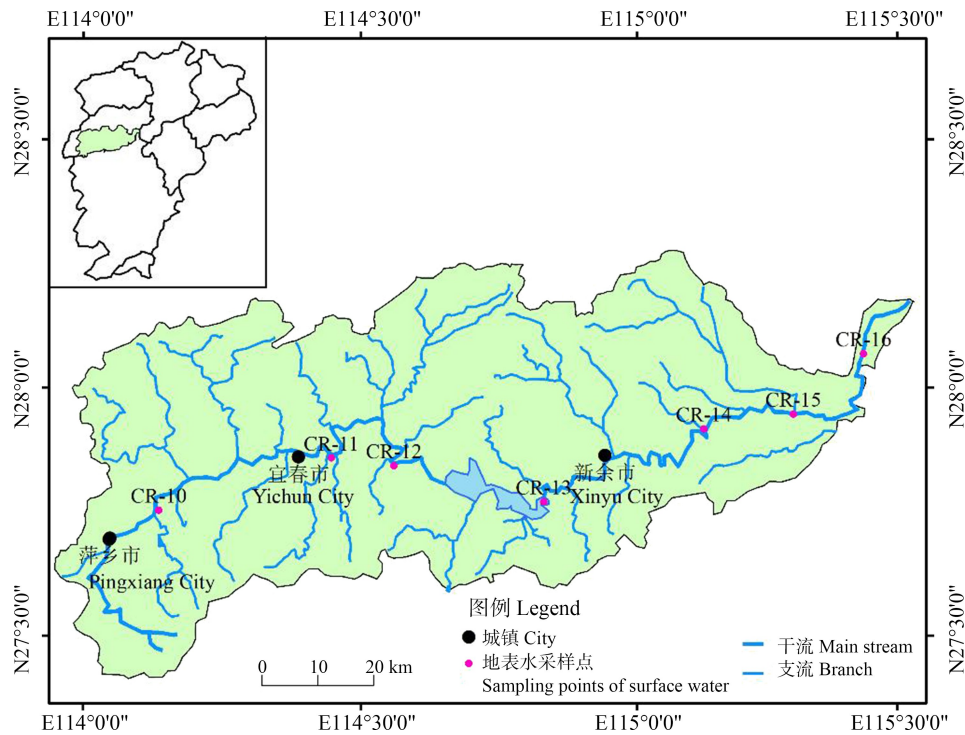


图 1 采样点图
Fig. 1 Sampling point map

表 1 采样地点信息
Table 1 Sampling location information

采样编号 Sample number	地理位置 Geographic locations
CR-10	西村镇河北村新袁河大桥 Xin Yuanhe Bridge in Hebei Village, Xicun Town
CR-11	宜春城市污水处理厂下游 100 m 100 m downstream of Yichun Municipal Wastewater Treatment Plant
CR-12	彬江镇袁河大桥 Yuanhe Bridge in Binjiang Town
CR-13	河下镇武吉高速与袁河交汇处 The intersection of Wuji Expressway and Yuanhe River in Hexia Town
CR-14	罗坊镇 294 县道与袁河交汇处 The intersection of County Highway 294 and Yuanhe River in Luofang Town
CR-15	新余市新溪大桥 Xinxi Bridge in Xinyu City
CR-16	樟树市张家山学校东南方向 700 m 700 m southeast of Zhangjiashan School in Zhangshu City

采集 1 L 水样装入棕色玻璃瓶,通过加入 50 mL 甲醇来抑制水样中细菌的生长,减缓微生物对抗生素的降解,为提高抗生素回收率,在水样中加入 100 μL 浓硫酸,调节 pH 值至 3 左右,低温条件下保存并运回实验室,于 24 h 内对样品进行处理。

1.2 仪器与试剂

安捷伦液质联用仪(1290-6460,安捷伦科技有限公司,美国);涡旋仪(UVS-3,北京优晟联合科技有限公司,中国);电子天平(AR224CN,奥豪斯仪器(常州)有限公司,中国);数控超声波清洗器(KQ-250DE,昆山市超声仪器有限公司,中国);砂芯过滤器(SCAA-SF1000,上海安谱实验科技有限公司,中国);干燥箱(202-00S,力辰科技有限公司,中国);超纯水机(Direct-Q[®] 5UV,德国默克密理博公司,德国)。

五大类 27 种抗生素标准品。大环内酯类(macrolides, MLs):罗红霉素(roxithromycin- H_2O , RTM),阿奇霉素(azithromycin, AZM),克拉霉素(clarithromycin, CTM),红霉素(erythromycin- H_2O , ERY)。四环素类(tetracyclines, TCs):金霉素盐酸盐(chlortetracycline hydrochloride, CTC),土霉素盐酸盐(oxytetracycline hydrochloride, OTC),强力霉素盐酸盐(doxycycline hydrochloride, DOC),四环素盐酸盐(tetracycline hydrochloride, TC)。喹诺酮类(quinolones, FQs):司帕沙星(sparfloxacin, SPA),加替沙星(gatifloxacin, GAT),氟罗沙星(fleroxacin, FLE),氧氟沙星(ofloxacin, OFL),恩诺沙星(enrofloxacin, ENR),洛美沙星(lomefloxacin, LOM),环丙沙星盐酸盐(ciprofloxacin hydrochloride, CIP),依诺沙星(enoxacin, ENO),诺氟沙星(norfloxacin, NOR)。硝基咪唑类(nitroimidazoles, NDs):甲硝唑(metronidazole, MDZ),二甲硝唑(dimetridazole, DMZ)。磺胺类(sulfonamides, SAs):磺胺喹噁啉(sulfaquinoxaline, SQX),磺胺对甲氧嘧啶(sulfameter, SFM),磺胺甲氧吡嗪(sulfamethoxypyridazine, STP),磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine, SMZ),磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ),磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX),磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ),磺胺吡啶(sulfapyridine, SPD)。以上药剂均进口自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

4 种内标物:磺胺甲基嘧啶-D4(sulfamerazine-D4, SMR-D4),环丙沙星-D8(ciprofloxacin-D8, CIP-D8),去基金霉素(demeclocycline, DTC)和红霉素-¹³C,D3(erythromycin-¹³C,D3, ERY-¹³C,D3)均进口

自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

Waters Oasis HLB(6 mL, 500 mg)固相萃取小柱、甲醇、乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙酸铵、甲酸、 Na_2EDTA 、磷酸氢二钠、柠檬酸、氨水和盐酸均购自上海安谱实验科技有限公司,0.7 μm (70 mm)GF/F 滤膜购自英国 Whatman 公司。

1.3 分析方法

1.3.1 样品前处理

使用 0.7 μm GF/F 滤膜对 1 L 水样进行抽滤,加入 0.5 g Na_2EDTA 搅拌均匀。同一批样品设置 2 个空白和 2 个质控,每个水样中加入相关的回收率指示剂使其浓度为 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,空白样中加回收率指示剂,质控加标准样品和回收率指示剂。用 HLB 固相萃取小柱进行萃取,混合水样以近似 1 $\text{滴}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度通过小柱,萃取完成后,2 次加入含 5% 甲醇的 50 mL 超纯水过萃取小柱,抽干 2 h。最后用 5 mL 甲醇、4 mL 乙酸乙酯、3 mL 二氯甲烷洗脱萃取小柱,使液体滴入试管中。将萃取液用氮气吹至近干,使用 1 mL 甲醇水溶液溶解并过 0.22 μm 有机滤膜,再次取 100 μL 用氮气吹至近干,用 100 μL 初始流动相溶液复溶,最终萃取液置于 2 mL 棕色小瓶以作分析。

1.3.2 检测方法

抗生素使用本实验室的超高效液相色谱串联质谱(ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)(Agilent 1290-6460)分析测试。通过超高效液质联用仪建立抗生素的检测方法。逐步优化质谱参数和色谱参数等主要分析条件,使抗生素得到最佳分离效果和高效的检测方法。

优化后的色谱条件:ZORBAX Eclipse Plus C18 柱(2.1 mm $\times$ 100 mm,1.8 μm);流动相 A 为 0.2% 甲酸和 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵超纯水溶液,流动相 B 为 LC-MS 级乙腈,流速 0.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 4 μL ;柱温箱温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 。优化后的质谱条件:选择 MRM 模式,ESI 源,正离子模式;干燥气温度 325 $^{\circ}\text{C}$;干燥气流速 6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;毛细管电压 3 500 V;电晕电流 4 μA ;雾化室温度 325 $^{\circ}\text{C}$;雾化器压力 275.8 kPa,检测方法的具体参数见文献[30]。每 10 个样品设置 1 个重复样、1 个空白样,回收率范围在 79%~112%。

1.4 生态风险评价

采用风险商值法进行生态风险评价。本研究基于袁河流域水体中抗生素浓度数据,进行环境风险

评价。根据欧盟的技术指导文件中关于环境风险评估的方法,生态风险可以采用风险商值法(risk quotient, RQ)来评估生态风险等级。风险商值(RQ)采用的计算公式如下:

$$RQ=MEC/PNEC$$

式中:MEC 表示实际测定浓度(measured environmental concentration, MEC),PNEC 表示无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC)。根据其 RQ 值可将风险程度分为 4 类:RQ 值<0.01 为无风险,介于 0.01 和 0.1 间的为低风险,介于 0.1 和 1 之间的为中等风险,RQ 值高于 1 为高风险。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 袁河水体中抗生素的浓度水平

袁河流域水体中抗生素广泛存在,所有水样中均检测出抗生素,除 7 种抗生素外,其他 20 种抗生素均被不同程度地检出,检出率如图 2 所示。

其中,五大类抗生素中,除喹诺酮类和硝基咪唑类,其他三类抗生素的检出率达到了 100%,如图 3 所示。抗生素浓度水平如表 2 所示。袁河水体中抗生素平均浓度最高为四环素类,该类抗生素是从链

霉菌培养液中提取或半合成的^[32],其结构含并四苯基本骨架,是一类广谱抗生素,由于其价格低廉,广泛应用于预防、治疗细菌和真菌等感染性疾病中^[33],在袁河水体中的平均浓度达到了 8.70 ng·L⁻¹;其次依次为磺胺类 4.32 ng·L⁻¹,硝基咪唑类 2.45 ng·L⁻¹,大环内酯类 1.37 ng·L⁻¹,喹诺酮类最低,为 0.25 ng·L⁻¹。单个点位检出浓度最高的是 OTC,浓度达到了 156.64 ng·L⁻¹,位于采样点 CR-12 处,OTC 作为四环素类的一种,低廉的成本使其成为畜禽养殖业中使用最广的抗生素^[34]。各个点位检出浓度平均值较高的抗生素按高低排列依次为 OTC(27.05 ng·L⁻¹),SMX(19.64 ng·L⁻¹),DOC(5.68 ng·L⁻¹),DMZ(4.89 ng·L⁻¹),SMZ(4.74 ng·L⁻¹),其余抗生素的平均浓度值均低于 2.69 ng·L⁻¹。

水样中磺胺类占抗生素的比例为 29.62%,检出率为 100%,其中 SMX 平均浓度为 19.64 ng·L⁻¹,远高于其他磺胺类抗生素的检出水平。喹诺酮类所占比例为 33.33%,其中 ENO 的检出率最高,为 85.71%,平均浓度 0.49 ng·L⁻¹,SPA、GAT、LOM、CIP 和 NOR 均未检出,这是由于大部分的喹诺酮类抗生素具有很强的吸附能力,较能吸附在河流的沉

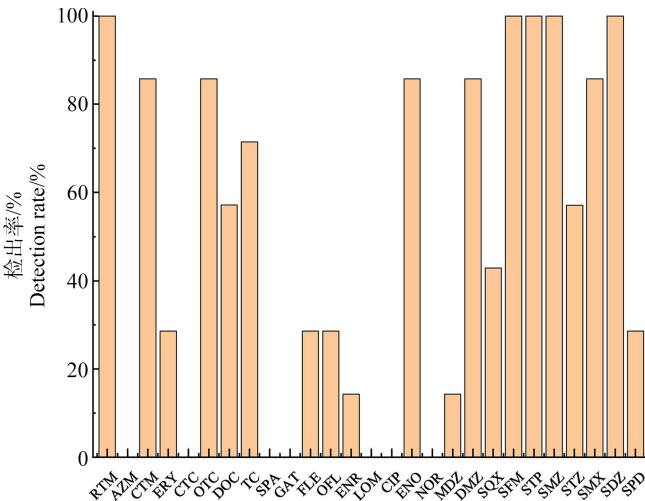


图 2 袁河水体中 27 种抗生素检出率

注:RTM 表示罗红霉素,AZM 表示阿奇霉素,CTM 表示克拉霉素,ERY 表示红霉素,CTC 表示金霉素,OTC 表示土霉素,DOC 表示强力霉素,TC 表示四环素,SPA 表示司帕沙星,GAT 表示加替沙星,FLE 表示氟罗沙星,OFL 表示氧氟沙星,ENR 表示恩诺沙星,LOM 表示洛美沙星,CIP 表示环丙沙星,ENO 表示依诺沙星,NOR 表示诺氟沙星,MDZ 表示甲硝唑,DMZ 表示二甲硝唑,SQX 表示磺胺喹恶啉,SFM 表示磺胺对甲氧嘧啶,STP 表示磺胺甲氧嘧啶,SMZ 表示磺胺二甲嘧啶,STZ 表示磺胺噻唑,SMX 表示磺胺甲恶唑,SDZ 表示磺胺嘧啶,SPD 表示磺胺吡啶。

Fig. 2 Detection rate of antibiotics in water of Yuanhe River

Note: RTM means roxithromycin, AZM means azithromycin, CTM means clarithromycin, ERY means erythromycin, CTC means chlortetracycline, OTC means oxytetracycline, DOC means doxycycline, TC means tetracycline, SPA means sparfloxacin, GAT means gatifloxacin, FLE means fleroxacin, OFL means ofloxacin, ENR means enrofloxacin, LOM means lomefloxacin, CIP means ciprofloxacin, ENO means enoxacin, NOR means norfloxacin, MDZ means metronidazole, DMZ means dimetridazole, SQX means sulfaquinolaxaline, SFM means sulfameter, STP means sulfamethoxypyridazine, SMZ means sulfamethazine, STZ means sulfathiazole, SMX means sulfamethoxazole, SDZ means sulfadiazine, and SPD means sulfapyridine.

积物或悬浮物上,使其检出率较低^[35]。ENR 虽然检出率远低于 ENO,但其平均浓度 $1.54\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 却远高于 ENO,说明该种抗生素在个别点位存在较高浓度。四环素类所占比例为 14.81%,OTC 具有极强的吸附性且易与阳离子结合^[36],因而检出率和平均浓度都相对较高,CTC、DOC 和 TC 的平均浓度都相对较低。大环内酯类所占抗生素比例为 18.52%,检出率为 100%。硝基咪唑类占抗生素比例最低,为 7.41%,其中 DMZ 的检出率和平均浓度都高于 MDZ。

对比袁河与国内其他河流,袁河共有 20 种抗生素被检出,浓度范围为 $\text{ND}\sim 156.64\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,27 种抗生素的平均浓度为 $3.04\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。有 10 种抗生素在大辽河^[37]的表层水体中被检测出,浓度检出范围为 $\text{ND}\sim 1\,380\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 NOR 的检出率和平均浓度均最高,分别为 92% 和 $214\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。袁河的抗生素平均浓度低于太湖流域的 $35.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[38]和日内瓦湖的 $130.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[39]。相较而言,目前袁河的抗生素浓度水平属于中等水平。

2.2 抗生素空间分布

流域内抗生素浓度整体较低,总体趋势为升高-降低-升高,支流的汇入对袁河干流抗生素含量有重要影响,如图 4 所示。采样时正值雨季且采样前一天有降雨,雨水稀释后抗生素浓度相对较低。沿河流流向,7 个点检测出的抗生素浓度如图 5 ~ 图 9 所示。

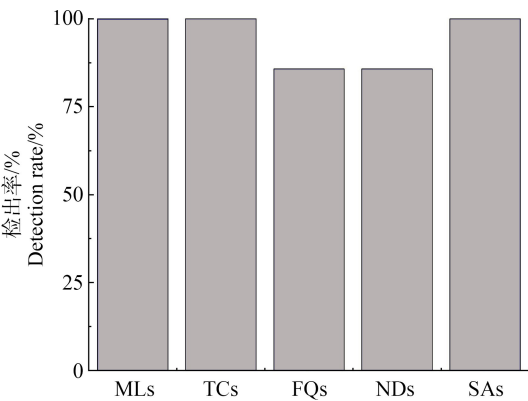


图 3 袁河五大类抗生素检出率

注:MLs 表示大环内酯类,TCs 表示四环素类,FQs 表示喹诺酮类,NDs 表示硝基咪唑类,SAs 表示磺胺类。

Fig. 3 The detection rate of five categories of antibiotics in Yuanhe River

Note: MLs means macrolides, TCs means tetracyclines, FQs means quinolones, NDs means nitroimidazoles, and SAs means sulfonamides.

表 2 袁河水体中抗生素浓度

Table 2 Concentrations of antibiotics in water in the Yuanhe River

抗生素	最小值	最大值	平均值
Antibiotics	/(ng·L ⁻¹)	/(ng·L ⁻¹)	/(ng·L ⁻¹)
	Minimum value	Maximum value	Mean value
	/(ng·L ⁻¹)	/(ng·L ⁻¹)	/(ng·L ⁻¹)
RTM	0.04	0.43	0.19
AZM	ND	ND	ND
CTM	ND	12.66	2.59
ERY	ND	11.22	2.68
CTC	ND	ND	ND
OTC	ND	156.64	27.05
DOC	ND	38.63	5.68
TC	ND	7.95	2.07
SPA	ND	ND	ND
GAT	ND	ND	ND
FLE	ND	0.23	0.06
OFL	ND	0.87	0.13
ENR	ND	10.76	1.54
LOM	ND	ND	ND
CIP	ND	ND	ND
ENO	ND	2.09	0.49
NOR	ND	ND	ND
MDZ	ND	0.12	0.02
DMZ	ND	19.50	4.89
SQX	ND	0.82	0.22
SFM	0.07	5.12	2.35
STP	0.10	5.30	2.30
SMZ	0.11	15.24	4.74
STZ	ND	2.78	1.28
SMX	ND	41.26	19.64
SDZ	0.05	2.76	1.49
SPD	ND	16.42	2.56
MLs	ND	12.66	1.37
TCs	ND	156.64	8.70
FQs	ND	10.76	0.25
NDs	ND	19.50	2.45
SAs	ND	41.26	4.32

注:ND 表示未检测到或低于检出限。
Note: ND represents not detected or below detection limit.

整体来看,7 个采样点中有 5 个采样点的磺胺类抗生素浓度高于其他四类,因其具有抗菌谱较广、使用简洁方便等优点,同时在水产养殖和畜禽养殖业的动物疾病的预防和治疗方面起着十分重要的作用^[40],磺胺类抗生素有稳定的结构,环境中降解较慢,

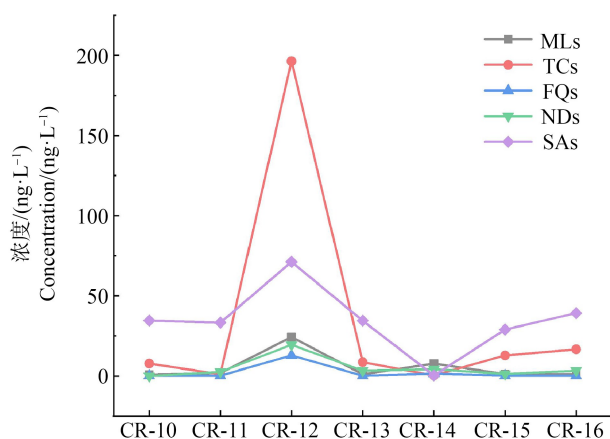


图4 沿袁河流向五大类抗生素浓度

注:CR-10~CR-16为水流方向。

Fig. 4 Concentrations of five categories of antibiotics

along the Yuanhe River

Note: CR-10~CR-16 is flow direction.

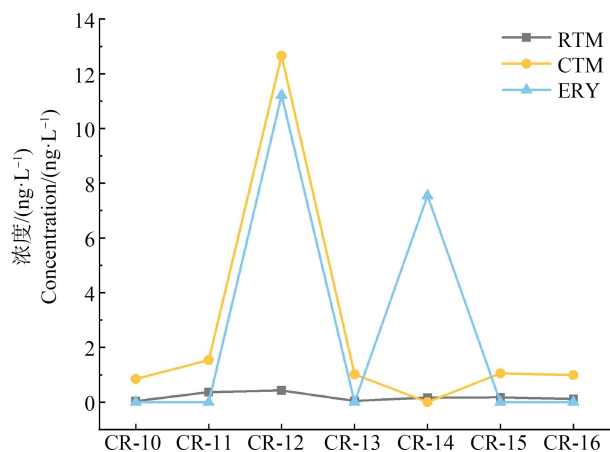


图5 沿袁河流向大环内酯类浓度

Fig. 5 Concentrations of macrolides along the Yuanhe River

在水环境中会存在较长时间^[41],光降解是磺胺类抗生素降解的主要途径^[40],采样期间正值雨季,多阴雨天,削弱了光降解等自然降解过程,从而使磺胺类抗生素浓度明显偏高。CR-10和CR-13采样点都位于居民点附近,生活污水的排入对河流造成污染。CR-11采样点位于城市污水处理厂下游,污水经过处理厂一系列的沉淀、净化后,水质有所改善,抗生素浓度较低。采样点CR-12位于省道与袁河交汇处,此地抗生素浓度整体水平高于其他六地,四环素类尤为明显,浓度接近 $200\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。四环素类能较好地抑制细菌蛋白质合成,并且对由细菌产生的腹泻和呼吸系统疾病有较好的治疗效果,属于人畜共用类抗生素。CR-12点周边有养鸡场,不可避免地

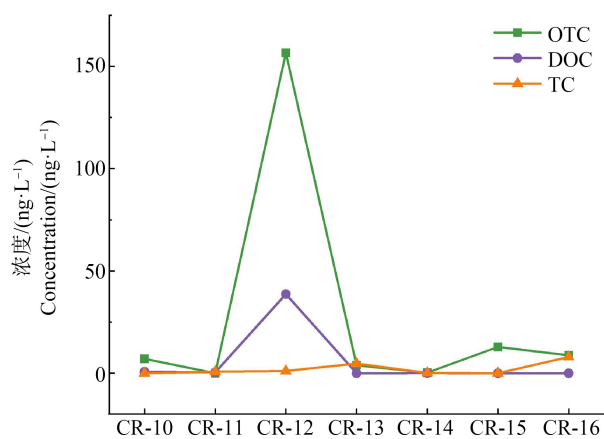


图6 沿袁河流向四环素类浓度

Fig. 6 Concentrations of tetracyclines along the Yuanhe River

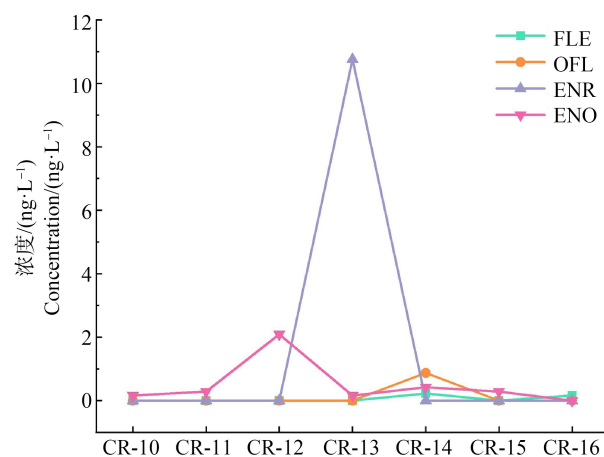


图7 沿袁河流向喹诺酮类浓度

Fig. 7 Concentrations of quinolones along the Yuanhe River

会增加抗生素的使用量,未被完全吸收的抗生素会以尿液、粪便等方式排出体外,随着雨水冲刷而流入袁河。同时,该点附近有水产养殖业,村民围网养殖,向水中投放饲料等,造成河水的污染,致使该点四环素类抗生素浓度高于其他采样点。随着逐渐进入到袁河下游地区,众多支流汇入干流,水量增大引起河水的交换能力和自净能力显著增强,通过稀释和自净作用,抗生素浓度在采样点CR-12到CR-14逐渐减小。再往下游,河流流入南昌市区,沿岸多为居民区,人口增多势必会引起抗生素用量的增多,经排泄,大部分抗生素最终流入河流,使抗生素浓度在CR-15到CR-16间又呈现略微升高的趋势。

2.3 抗生素来源解析

根据抗生素在袁河水体中的检出率及浓度水平对该流域内抗生素来源进行解析,流域内磺胺类和四环素类的浓度普遍较高。在畜牧业和水产养殖业

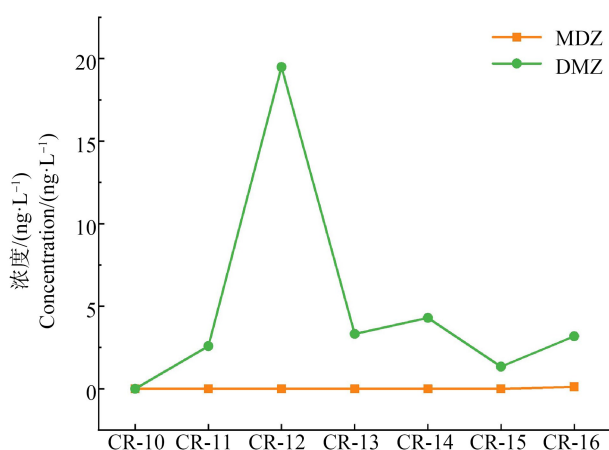


图 8 沿袁河流向硝基咪唑类浓度

Fig. 8 Concentrations of nitridazoles along the Yuanhe River

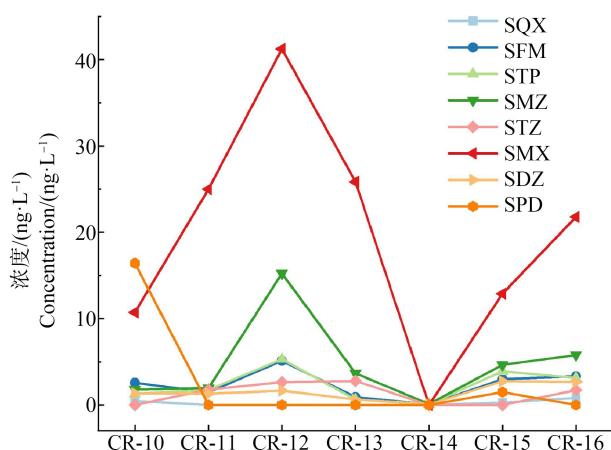


图 9 沿袁河流向磺胺类浓度

Fig. 9 Concentrations of sulfonamides along the Yuanhe River

中,为预防和治疗动物疾病,每年全球至少有一半的磺胺类被投放其中,未被生物体完全吸收代谢的抗生素会随粪便和尿液而排入到自然环境。对于水产养殖业而言^[40],抗生素被直接投放到水中,未被吸收利用抗生素将直接排入到水环境中。该流域内 SMX 具有较高的检出率和浓度,如图 9 所示。有研究表明,SMX 能有效抑制细菌生长繁殖,对呼吸道的葡萄球菌和大肠杆菌能产生较好的疗效,因此被应用于畜禽尿路感染、呼吸道感染等疾病^[25]。四环素类因有较强的吸附效果,易被沉积相吸附而形成污染源。除此之外,大环内酯类的检出率和浓度水平也相对较高,该类抗生素主要为人用抗生素。对比图 5 发现,CR-12 点的 CTM 和 ERY 浓度明显高于其他采样点。在我国,CTM 被规定为人用抗生素,但由于民众对抗生素的不全面认识,不规范用药

的现象仍然存在,在一些水产养殖地区仍能检测出 CTM;ERY 在我国属于禁用的抗生素,但国内一些研究仍表明其在水环境中有很高的残存量,在一些水产养殖区仍会检测出较高值^[42],因此 ERY 所测较高值可能并不是源于人用,而是由于民众对信息的认知不全面而导致的不规范用药。作为人兽共用药,喹诺酮类是治疗肠道疾病的有效药,该类抗生素在水环境中的降解速度要比磺胺类和四环素类抗生素要快。ENR 在采样点 CR-13 处浓度相对较高,恰恰佐证了喹诺酮类浓度的高低与沿岸人口密度存在直接关系。

袁河上游社会经济相对发达,污水排放量较大^[43],袁河干流上有江口和山口岩 2 座大型水库,水域面积较大,饲养鱼类较多,投放的饲料中含有抗生素。新余市内,乡镇和城市人口众多,污水处理厂不能接收全部的生活污水,部分沿河乡镇的排污口将含抗生素的污水直排进入袁河,造成袁河水质受到污染^[31]。宜春市存在众多养殖基地,部分养殖户未设置废水处理设施,含抗生素的养殖废水排放汇入袁河。袁河中下游人口密集,生活污水排放量大,最终汇入河流,因此,沿岸人口集中的地区人用抗生素的浓度往往高于其他地区。综上所述,养殖废水和生活污水排放后流入袁河,是该流域抗生素的主要来源。

2.4 生态风险评价

查阅相关文献,收集到抗生素对某一物种的急性或慢性毒理数据,计算出其 PNEC 值,结果如表 3 所示。

基于最坏情况,采用筛选出最敏感物种的 PNEC 值和浓度的最大值进行计算,结果如表 4 所示。

本研究对袁河水体中的 12 种抗生素进行了生态风险评价,结果发现,RTM、TC 和 SDZ 这 3 种抗生素的 RQ 值低于 0.01,该地区受到这 3 种抗生素的威胁很小,无明显生态风险;OFL、SMZ、SMX 和 SPD 的 RQ 值高于 0.01 但低于 0.1,其污染水平处于低风险;ERY、OTC、ENR 和 STZ 这 4 种抗生素的 RQ 值高于 0.1 但低于 1,处于中等风险;CTM 的 RQ 值高于 1,处于高风险。

生态风险评价结果表明,袁河地表水水体中大部分抗生素的生态风险处于中低水平,12 种抗生素中有 1 种抗生素的生态风险处于高风险,应对该种抗生素的生态风险予以重视,本研究为后续袁河水体及周边生态环境保护提供了相关依据。

表 3 抗生素对应的最敏感物种毒理数据
Table 3 Toxicological data of the most sensitive species corresponding to antibiotics

抗生素 Antibiotic	受试最敏感物种 The most sensitive species tested	生物分类 Classification of organisms	毒性类型 Toxicity type	评价因子 Evaluation factor	毒性数据/(mg·L ⁻¹) Toxicity data/(mg·L ⁻¹)		PNEC /(ng·L ⁻¹)	参考文献 Reference
					EC ₅₀	NOEC		
RTM	近头状伪蹄形藻 <i>P. subcapitata</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	慢性 Chronic	100		0.01	100	[44]
CTM	近头状伪蹄形藻 <i>P. subcapitata</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	急性 Acute	1 000	0.002		2	[45]
ERY	近头状伪蹄形藻 <i>P. subcapitata</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	急性 Acute	1 000	0.02		20	[46]
OTC	近头状伪蹄形藻 <i>P. subcapitata</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	急性 Acute	1 000	1.04		1 040	[47]
TC	近头状伪蹄形藻 <i>P. subcapitata</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	急性 Acute	1 000	3.31		3 310	[48]
OFL	近头状伪蹄形藻 <i>P. subcapitata</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	慢性 Chronic	100		0.00113	11.3	[49]
ENR	铜绿微囊藻 <i>M. aeruginosa</i>	微囊藻属 <i>Microcystis</i>	急性 Acute	1 000	0.049		49	[49]
SMZ	浮萍 <i>Lemna minor</i>	浮萍属 <i>Lemna</i>	急性 Acute	1 000	1.277		1 277	[50]
STZ	聚球藻 <i>S. leopoliesis</i>	聚球藻属 <i>Synechococcus</i>	急性 Acute	1 000	0.027		27	[51]
SMX	聚球藻 <i>S. leopoliesis</i>	聚球藻属 <i>Synechococcus</i>	急性 Acute	1 000	0.46		460	[44]
SDZ	羊角月牙藻 <i>S. capricornutum</i>	月牙藻属 <i>Selenastrum</i>	急性 Acute	1 000	2.2		2 200	[52]
SPD	浮萍 <i>Lemna minor</i>	浮萍属 <i>Lemna</i>	急性 Acute	1 000	0.46		460	[50]

注:EC₅₀ 表示半最大效应浓度,NOEC 表示最大无作用浓度,PNEC 表示无效应浓度。
Note: EC₅₀ represents the concentration for 50% of maximal effect, NOEC represents maximum no-effect concentration, and PNEC represents predicted no effect concentration.

表 4 袁河水体中抗生素的风险商(RQ)值
Table 4 Risk quotient (RQ) of antibiotics in Yuanhe River

抗生素 Antibiotic	RQ	抗生素 Antibiotic	RQ
RTM	4.278×10 ⁻³	ENR	2.196×10 ⁻¹
CTM	6.328	SMZ	1.193×10 ⁻²
ERY	5.611×10 ⁻¹	STZ	1.031×10 ⁻¹
OTC	1.506×10 ⁻¹	SMX	8.969×10 ⁻²
TC	2.401×10 ⁻³	SDZ	1.254×10 ⁻³
OFL	7.707×10 ⁻²	SPD	3.570×10 ⁻²

综上所述,本研究结果表明:

(1)袁河水体中抗生素广泛存在,所有样品中均检测出抗生素,除 7 种抗生素外,其他 20 种均被不同程度地检测出。大环内酯类、四环素类和磺胺类

抗生素的检出率达到了 100%,单个点位检出浓度最高的是土霉素,浓度达到了 156.64 ng·L⁻¹。

(2)沿袁河流向,抗生素浓度总体表现为升高-降低-升高的趋势,支流河水的汇入影响着袁河干流水体中抗生素的浓度水平。四环素类和磺胺类抗生素在该区域使用较广泛,流域内养殖区和人口分布都影响着抗生素浓度水平。

(3)通过抗生素的检出率及浓度水平来解析流域内抗生素的来源,表明养殖区的废水和居民区的生活污水是袁河水体中抗生素的主要来源。

(4)生态风险评价结果表明,袁河流域中克拉霉素处于高风险,红霉素、土霉素、恩诺沙星和磺胺噻唑处于中等风险,氧氟沙星、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺吡啶处于低风险,罗红霉素、四环素和磺胺嘧啶无明显的生态风险。

总之,袁河流域在养殖业生产中抗生素使用方面需要加强管理,合理使用甚至减少使用抗生素,寻求较为有效的降低粪肥中抗生素浓度的方法,十分有必要开展系统的抗生素环境行为研究。

通讯作者简介:孙占学(1962—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为水文地球化学、水污染与处理等。

参考文献(References):

- [1] Bai Y W, Meng W, Xu J, et al. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Liao River Basin in China [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16(3): 586-593
- [2] 焦彦朝. 动物性食物中的抗生素残留对人体健康的影响[J]. *当代畜牧*, 1994(3): 37
- [3] Haller M Y, Müller S R, McArdell C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952(1-2): 111-120
- [4] Halling-Sørensen B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 40(4): 451-460
- [5] Li X W, Xie Y F, Wang J F, et al. Influence of planting patterns on fluoroquinolone residues in the soil of an intensive vegetable cultivation area in Northern China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2013, 458-460: 63-69
- [6] Xie Y F, Li X W, Wang J F, et al. Spatial estimation of antibiotic residues in surface soils in a typical intensive vegetable cultivation area in China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2012, 430: 126-131
- [7] Shao S C, Hu Y Y, Cheng J H, et al. Research progress on distribution, migration, transformation of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in aquatic environment [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2018, 38(8): 1195-1208
- [8] 王云鹏, 马越. 养殖业抗生素的使用及其潜在危害[J]. *中国抗生素杂志*, 2008, 33(9): 519-523
Wang Y P, Ma Y. Potential public hazard of using antibiotics in livestock industry [J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2008, 33(9): 519-523 (in Chinese)
- [9] 应光国. 中国抗生素使用与流域污染[C]// 中国化学会. 中国化学会第30届学术年会摘要集-第二十六分会: 环境化学. 大连: 中国化学会第30届学术年会, 2016: 144
- [10] 李振, 王云建. 畜禽养殖中抗生素使用的现状、问题及对策[J]. *中国动物保健*, 2009, 11(7): 55-57
- [11] 姚建华, 牛德奎, 李兆君, 等. 抗生素土霉素对小麦根际土壤酶活性和微生物生物量的影响[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(4): 721-728
Yao J H, Niu D K, Li Z J, et al. Effects of antibiotics oxy-tetracycline on soil enzyme activities and microbial biomass in wheat rhizosphere [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(4): 721-728 (in Chinese)
- [12] Barnes K K, Kolpin D W, Furlong E T, et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) groundwater [J]. *The Science of the Total Environment*, 2008, 402(2-3): 192-200
- [13] Batt A L, Bruce I B, Aga D S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(2): 295-302
- [14] Cheng D M, Liu X H, Wang L, et al. Seasonal variation and sediment-water exchange of antibiotics in a shallower large lake in North China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476-477: 266-275
- [15] 郭晓, 李国良, 刘孝利, 等. 梅江流域沉积物中四环素类抗生素的空间分布特征及其迁移转化规律[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10): 3202-3209
Guo X, Li G L, Liu X L, et al. Spatial distribution, transportation and transformation of tetracyclines antibiotics in Meijiang River Catchment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10): 3202-3209 (in Chinese)
- [16] 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
- [17] Li J L, Dong Y H, Hu F W, et al. Occurrence of antibiotics in water in Xiaodian sewage irrigation area, Northern China [J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2018, 146(1): 012028
- [18] Jiang Y H, Li M X, Guo C S, et al. Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in North China [J]. *Chemosphere*, 2014, 112: 267-274
- [19] 魏红, 王嘉玮, 杨小雨, 等. 渭河关中段表层水中抗生素污染特征与风险[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(6): 2255-2262
Wei H, Wang J W, Yang X Y, et al. Contamination characteristic and ecological risk of antibiotics in surface water of the Weihe Guanzhong section [J]. *China Environmental*

- Science, 2017, 37(6): 2255-2262 (in Chinese)
- [20] Murata A, Takada H, Mutoh K, et al. Nationwide monitoring of selected antibiotics: Distribution and sources of sulfonamides, trimethoprim, and macrolides in Japanese Rivers [J]. The Science of the Total Environment, 2011, 409(24): 5305-5312
- [21] Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 1042-1048
- [22] Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. The Science of the Total Environment, 2008, 393(1): 84-95
- [23] 熊小群, 杨荣清. 主编. 江西省水文局编. 江西水系[M]. 武汉: 长江出版社, 2007: 73-74
- [24] 姜凌霄. 鄱阳湖区典型养猪场废水抗生素污染特征及催化降解研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012: 21-56
- Jiang L X. Pollution characteristics of typical antibiotics in livestock wastewater from Poyang-lake District and its photocatalytic degradation [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2012: 21-56 (in Chinese)
- [25] 孙秋根. 太湖平原河网典型抗生素的时空分布和风险评价[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2018: 12-59
- [26] 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)
- [27] 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 Liaoh River Basin, China [J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4553-4561 (in Chinese)
- [28] 刘瀚阳. 典型抗生素在淮河流域(安徽段)水生生态系统中的分布特征、沉降趋势及其风险评估[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2020: 11-80
- Liu H Y. Occurrence, deposition trend and risk assessment of typical antibiotics in the aquatic environment of the Anhui section of Huaihe River Basin [D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2020: 11-80 (in Chinese)
- [29] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2458-2462
- Xu W H, Zhang G, Zou S C, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria harbour and the Pearl River, South China [J]. Environmental Science, 2006, 27(12): 2458-2462 (in Chinese)
- [30] 胡发旺. 鄱阳湖流域典型抗生素分布规律及吸附行为研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2020: 11-27
- Hu F W. Study on the distribution and adsorption behavior of typical antibiotics in Poyang Lake Basin [D]. Nanchang: East China Institute of Technology, 2020: 11-27 (in Chinese)
- [31] 黎燕平, 刘澄宇. 袁河新余段水质状况及防治对策[J]. 新余学院学报, 2015, 20(1): 13-15
- Li Y P, Liu C Y. The Current situation of water quality in Xinyu section of Yuanhe River and its prevention [J]. Journal of Xinyu University, 2015, 20(1): 13-15 (in Chinese)
- [32] 冯栋梁, 封林玉, 张倚剑, 等. 猪粪堆肥过程中四环素类抗生素的生物转化及降解研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(4): 45-55
- Feng D L, Feng L Y, Zhang Y J, et al. Advances in biotransformation and degradation of tetracycline antibiotics during composting of pig manure [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(4): 45-55 (in Chinese)
- [33] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308
- Li W M, Bao Y Y, Zhou Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: Research progress [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(8): 2300-2308 (in Chinese)
- [34] 罗方园, 潘根兴, 李恋卿, 等. 洪泽湖沉积物中四环素土霉素及相关抗性基因的分布特征及潜在风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 369-375
- Luo F Y, Pan G X, Li L Q, et al. The distribution characteristics and potential risk of tetracycline, oxytetracycline and their corresponding genes pollution in sediment of Hongze Lake [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(2): 369-375 (in Chinese)
- [35] Duong H A, Pham N H, Nguyen H T, et al. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam [J]. Chemosphere, 2008, 72(6): 968-973
- [36] Figueroa R A, MacKay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6664-6671
- [37] 秦延文, 张雷, 时瑶, 等. 大辽河表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2015, 28(3): 361-368

- Qin Y W, Zhang L, Shi Y, et al. Contamination characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in surface water of the Daliao River, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(3): 361-368 (in Chinese)
- [38] Lin T, Yu S L, Chen W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China [J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 1-9
- [39] Deo R P. Pharmaceuticals in the surface water of the USA: A review [J]. *Current Environmental Health Reports*, 2014, 1(2): 113-122
- [40] 钟振兴. 磺胺抗生素在湖泊沉积物中的吸附和降解行为研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012: 1-12
- Zhong Z X. Adsorption and degradation of sulfonamides in lake sediments [D]. Chongqing: Southwest University, 2012: 1-12 (in Chinese)
- [41] Radua S, Ling O W, Srimontree S, et al. Characterization of *Burkholderia pseudomallei* isolated in Thailand and Malaysia [J]. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, 2000, 38(3): 141-145
- [42] 薛保铭. 广西邕江水体典型抗生素污染特征与生态风险评估[D]. 南宁: 广西大学, 2013: 28-42
- Xue B M. Contamination and risks assessment of typical antibiotics in the Yongjiang River, Guangxi Province [D]. Nanning: Guangxi University, 2013: 28-42 (in Chinese)
- [43] 岳俊涛, 欧阳涛. 仙女湖水质变化特征及富营养化分析与评价[J]. *水电能源科学*, 2021, 39(11): 81-83, 9
- Yue J T, Ouyang T. Analysis and evaluation of water quality change characteristics and eutrophication of Xiannv Lake [J]. *Water Resources and Power*, 2021, 39(11): 81-83, 9 (in Chinese)
- [44] 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
- [45] Lützhøft H C H, Halling-Sørensen B, Jørgensen S E. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36(1): 1-6
- [46] 石浩. 沉积物中20种抗生素残留的分析方法及其应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2014: 48-53
- Shi H. The analysis method of twenty antibiotics in the sediment and its application [D]. Shanghai: East China Normal University, 2014: 48-53 (in Chinese)
- [47] Kolar B, Arnuš L, Jeretin B, et al. The toxic effect of oxy-tetracycline and trimethoprim in the aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 2014, 115: 75-80
- [48] González-Pleiter M, Gonzalo S, Rodea-Palomares I, et al. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment [J]. *Water Research*, 2013, 47 (6): 2050-2064
- [49] 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
- [50] Bialk-Bielińska A, Stolte S, Arning J, et al. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(6): 928-933
- [51] Grung M, Källqvist T, Sakshaug S, et al. Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 71(2): 328-340
- [52] 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