

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20230117002

牟霄, 张崇森, 李永强, 等. 典型抗生素在城市污水处理厂各单元出水中的分布及受纳水体生态风险[J]. 生态毒理学报,2023, 18(3): 366-375 Mou X, Zhang C M, Li Y Q, et al. Distribution of typical antibiotics in effluent from different units of municipal wastewater treatment plants and ecological risks in receiving waters [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(3): 366-375 (in Chinese)

典型抗生素在城市污水处理厂各单元出水中的分布及 受纳水体生态风险

牟霄1,张崇淼^{2,3,*},李永强^{2,3},刘瑶^{2,3}

1. 陕西省食品药品检验研究院,西安 710065

2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

3. 西安建筑科技大学,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西省环境工程重点实验室,西安710055

收稿日期:2023-01-17 录用日期:2023-03-13

摘要:为了探究城市污水排放抗生素造成的生态风险,选择西安市的2座污水处理厂为研究对象,利用固相萃取-超高效液相 色谱-串联质谱(SPE-UPLC-MS/MS)对9种主要抗生素(包括3种磺胺类、3种四环素类和3种喹诺酮类)进行定量检测,分析不 同处理阶段对抗生素去除的贡献率,研究水质指标和抗生素浓度之间的关系,并运用风险商值法评估受纳水体抗生素的生态 风险。结果表明,共有5种抗生素(诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶)在这些污水厂中被检出,浓度范围 为25.0~349.7 ng·L⁻¹,其中诺氟沙星、环丙沙星和磺胺甲恶唑是城市污水厂进水中最主要的抗生素,其浓度都在100 ng·L⁻¹ 以上;二级生物处理单元对诺氟沙星和环丙沙星有良好的去除效果,且AAO工艺对诺氟沙星和环丙沙星的去除率要优于氧 化沟工艺,而氯消毒则对磺胺甲恶唑有较高的去除率。厌氧处理段会使水中磺胺类抗生素浓度升高。污水中的氨氮和 COD 与检出的抗生素浓度之间存在显著相关性。受纳水体中诺氟沙星、恩诺沙星、磺胺甲恶唑造成的生态风险均在中风险水平 (0.1≤RQ<1),环丙沙星则为高风险(RQ=3.10>1)。

关键词:环丙沙星;喹诺酮类抗生素;生态风险;城市污水;受纳水体 文章编号:1673-5897(2023)3-366-10 中图分类号:X171.5 文献标识码:A

Distribution of Typical Antibiotics in Effluent from Different Units of Municipal Wastewater Treatment Plants and Ecological Risks in Receiving Waters

Mou Xiao¹, Zhang Chongmiao^{2,3,*}, Li Yongqiang^{2,3}, Liu Yao^{2,3}

1. Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi' an 710065, China

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi' an University of Architecture and Technology, Xi' an 710055, China

3. Key Lab of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi' an University of Architecture and Technology, Xi' an 710055, China

Received 17 January 2023 accepted 13 March 2023

Abstract: In order to explore the ecological risks caused by antibiotic discharge from urban wastewater, two wastewater treatment plants (WWTPs) in Xi' an were selected as the research objects. Nine antibiotics including

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2020ZDLNY06-07,2022SF-244);陕西省食品药品检验研究院青苗基金项目(SQM202108)

第一作者:牟霄(1987—),女,硕士,工程师,研究方向为污染物风险监测,E-mail:mouxiao0819@163.com

^{*} 通信作者(Corresponding author), E-mail: cmzhang@xauat.edu.cn

367

three sulfonamides, three tetracyclines and three quinolones were quantitatively determined by solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-UPLC-MS/MS). The contribution rate of different treatment stages to the removal of antibiotics and the relationship between water quality indicators and antibiotics concentration were studied. The risk quotient method was used to evaluate the ecological risk of antibiotics in receiving water. The results showed that five antibiotics (norfloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin, sulfamethoxazole and sulfadiazine) were detected in two WWTPs, with the concentration range of 25.0 ~ 349.7 ng $\cdot L^{-1}$, of which norfloxacin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole were the main antibiotics in effluent water, with concentrations all above 100 ng $\cdot L^{-1}$. The second biological treatment unit had a good removal effect on norfloxacin and ciprofloxacin, and the removal rate of norfloxacin and ciprofloxacin by the AAO process is better than the oxidation ditch process, while chlorine disinfection had a high removal rate on sulfamethoxazole, and anaerobic treatment could increase the concentration of sulfonamides in water. The correlation analysis showed that both ammonia nitrogen and COD have significant correlations with the antibiotic concentration. The ecological risks caused by norfloxacin, enrofloxacin and sulfamethoxazole in the receiving water were of medium risk level ($0.1 \leq RQ < 1$), and ciprofloxacin showed a high risk (RQ=3.10>1).

Keywords: ciprofloxacin; quinolone antibiotics; ecological risk; municipal wastewater; receiving waters

抗生素是一类由微生物产生的次生代谢产物以 及人工合成的类似化合物,能抑制其他微生物的生 长^[1-2],是治疗细菌感染的特效药物并可作为动物生 长促进剂,广泛应用于医疗卫生、畜禽和水产养殖等 方面^[3-4]。由于生物机体对抗生素的吸收和代谢率 较低,大量抗生素随尿液和粪便排出体外^[5-6],经污 水管网的收集进入城市污水处理厂^[7-8]。虽然城市 污水处理厂是抗生素进入自然水环境之前的最后一 道屏障,但目前主流的城市污水处理工艺是以去除 化学需氧量(COD)、氮、磷等常规污染物为主要目 的,而并非针对抗生素。研究者普遍认为城市污水 处理厂无法有效去除污水中的抗生素^[9-12],但污水 处理工艺和处理单元对抗生素的去除率还不明确, 甚至还存在一些争议^[13-16]。

城市污水处理厂每天都有大量的处理出水排放 至受纳水体,由于抗生素并不能被完全去除,城市污 水处理厂就成为自然水体中抗生素的重要来 源^[17-18]。尽管经过水体的稀释,抗生素的浓度极低, 但长期暴露仍会对受纳水体的水生生物产生不良影 响^[19-22],且有可能通过食物链对人类健康产生潜在 影响^[23]。在2022年,我国发布了《新污染物治理行 动方案》,特别指出要加强对环境介质中抗生素的 监测和治理^[24-25]。因此,城市污水处理厂受纳水体 中的抗生素生态风险是十分值得关注的问题。然而 由于抗生素种类繁多,且各地区使用情况不尽相同, 加之城市污水处理工艺多样,目前这方面的研究还 有待补充。 本研究选取西安市2座城市污水处理厂进行取 样调查,对常见的3大类9种抗生素进行定量检测, 利用风险商值法评价污水处理厂排放的抗生素对受 纳水体造成的生态风险,以揭示城市污水处理工艺 对抗生素的去除效果及其对受纳水体水生态的影 响,以期为污水处理技术改进和城市水环境质量提 升提供科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本研究选取西安市的 2 座污水处理厂(WWTP-C 和 WWTP-E)进行水样采集,WWTP-C 以奥贝尔 氧化沟为主,处理量为 20 万 m³·d⁻¹,出水排放至年 径流量为 2.22 亿 m³的浐河;WWTP-E 则是以 AAO (厌氧-缺氧-好氧)作为核心处理工艺,处理量为 50 万 m³·d⁻¹,年径流量为 5.86 亿 m³的灞河为其受纳 水体,2 座污水处理厂主要接纳和处理生活污水。 在 2021 年 4 月—6 月,采集各处理单元水样,采样 点的布设位置如图 1 所示,标三角符号处即为采样 点。使用预先润洗的采样瓶,在每个采样点采集 1 L 水样,现场测定 pH 和溶解氧。水样置于含有冰 袋的保温箱中,在 4 h 内运回实验室并进行处理。 在实验室测定氨氮、硝酸盐氮、总溶解性固体(TDS)、 COD 等常规水质指标^[26-27]。

1.2 实验试剂

选取9种目标抗生素,分别为:四环素(tetracyclines, TET)、金霉素(chlortetracycline, CTC)、土霉素 (oxytetracycline, OTC)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)、



图1 污水厂流程图及采样点位置示意图

注:▲为采样点;(a) WWTP-C,(b) WWTP-E。 Fig. 1 Schematic diagram of the WWTPs and the sampling site locations Note: ▲ is the sampling collection point; (a) WWTP-C, (b) WWTP-E.

诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲基嘧啶 (sulfamerazine, SMR)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)。各抗生素标准品浓度均为1000 μg·mL⁻¹, 纯度>99% (天津阿尔塔科技有限公司,中国)。乙腈、甲醇、甲酸为色谱纯(美国 Fisher 公司),无水硫酸钠、氯化钠、十二水合磷酸二氢钠、乙二酸四乙酸 二钠等均为化学纯(国药集团化学试剂有限公司), 检测用水为美国密理博公司 Synergy 型超纯水系统 制备的超纯水。

1.3 抗生素的定量检测

水样预处理方法在以往研究^[28-30]的基础上进行 了调整:水样经 0.45 μm 滤膜过滤,向 200 mL 滤过 液中加入 1 mL Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液,涡旋 混匀(IKA MS3 Basic 型涡旋仪,广州艾卡仪器设备 有限公司,中国)。利用 Smart prep 全自动固相萃取 装置(美国 Horizon 公司),以 5 mL·min⁻¹的流速通过 HLB 固相萃取柱(美国 Waters 公司),利用 6 mL 的 超纯水进行洗脱,再用 12 mL 甲醇进行洗脱。经氮 气将洗脱液吹至干后,用 0.1% 甲酸水溶液-乙腈(体 积比 9:1)定容至 1 mL,再用 0.22 μm 针头滤器过 滤后装入棕色小瓶待测。

取预处理后的样品进行 UPLC-MS/MS(QTRAP[™] 5500 LC/MS/MS 系统,美国 SCIEX 公司)测定,使用 沃特世 Cortecs T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.7 μ m),液相色谱进样量 2 μ L,流速 0.3 mL·min⁻¹,柱 温 40 ℃,使用流动相为 0.1% 甲酸水溶液-乙腈梯度 洗脱。质谱离子源为电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)(+), 离子源接口电压 5 500 V, 气帘气 206.84 kPa, 源温度 550 ℃; 雾化气 310.26 kPa, 辅助 气 310.26 kPa。采用多反应监测模式(multiple reactions monitoring, MRM)进行扫描。

1.4 抗生素去除率计算和数据统计分析

分别采用式(1)和式(2)计算抗生素的去除率、某 单元对抗生素去除的贡献率:

$$R_n = [(C_0 - C_n)/C_0] \times 100\%$$
(1)

$$P_n = R_n / R_T \times 100\%$$
 (2)

式中: R_n 为不同处理阶段对抗生素的去除率, C_0 为进水抗生素浓度, C_n 为不同处理阶段的出水中抗生素浓度, P_n 为不同处理阶段对抗生素去除的贡献率, R_r 为抗生素的总去除率。

采用 Microsoft Excel 2016 和 SPSS 23.0 对数据 进行处理和分析,采用 Origin 8.5 对数据图像进行处 理优化。选择独立样本 t 检验对不同样品之间的差 异性进行分析,利用 Spearman 相关性分析对水质指 标和抗生素浓度之间的关联性进行分析。

1.5 生态风险评价

利用风险商值法评价污水处理厂排放抗生素对 受纳水体造成的生态风险^[31-32]。计算公式如下:

$$RQ_s = MEC/PNEC$$
 (3)

$$PNEC = EC_{so}/AF$$
 (4)

式中: RQs 为风险商值, MEC 为受纳水体中抗生素的估算浓度(ng·L⁻¹), PNEC 为预测无效应浓度(ng·L⁻¹), EC₅₀ 为半数效应浓度(ng·L⁻¹), AF 为评估因子。根据 Hernando 等^[33]提出的 RQ 分类方法, 表征 生态风险的不同程度可将 RQ 分为 4 类: RQ < 0.01

为无风险, $0.01 \leq RQ < 0.1$ 为低风险, $0.1 \leq RQ < 1$ 为 中风险, $RQ \geq 1$ 为高风险.不同抗生素的 EC₅₀ 和 PNEC 通过在 ECOTOX 数据库(US EPA)中查找获 得^[34-35],每种抗生素对应的水生生物毒性敏感数据 如表1所示。基于最坏情况考虑,PNEC 根据最敏 感物种计算。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 抗生素在污水处理厂中的含量水平2 座具有不同主体工艺的污水处理厂,各单元

出水中抗生素的检出浓度如图 2 所示。在 WWTP-C 污水处理厂共检出 4 种抗生素,分别是诺氟沙星 (NOR)42.5~129.1 ng·L⁻¹、环丙沙星 (CIP)37.0~113.0 ng·L⁻¹、恩诺沙星 (ENR)28.0~45.8 ng·L⁻¹ 和磺胺甲恶唑 (SMZ)30.5~212.5 ng·L⁻¹;在 WWTP-E 污水处理厂共检出 5 种抗生素,分别是 NOR 61.4~349.7 ng·L⁻¹、CIP 45.3~259.7 ng·L⁻¹、ENR 27.3~51.7 ng·L⁻¹、SMZ 47.3~163.7 ng·L⁻¹和磺胺嘧啶 (SDZ)26.0~110.0 ng·L⁻¹;3 种四环素类抗生素在 2

表1 目标抗生素对应最敏感物种的毒理数据

TE 1 1 1	• •		1		1		• . •	. •	•
Table I	Aquatic	tox1c1fv	data of	antibiofics	to th	e most	sensifive	aduatic	species
14010 1	11900010	controley	aana or	unitionotico		• 111000	Delibitite	aquatte	opeered

抗生素 Antibiotic	最敏感物种 The most sensitive species tested	半数效应浓度/(ng·L ⁻¹) EC ₅₀ /(ng·L ⁻¹)	毒性类型 Toxicity type	评估因子 Evaluation factor	预测无效应 浓度/(ng·L ⁻¹) PNEC/(ng·L ⁻¹)
诺氟沙星(NOR) Norfloxacin (NOR)	费氏弧菌(Vibrio fischeri)	10 380	慢性 Chronic	100	103.8
环丙沙星(CIP) Ciprofloxacin (CIP)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	5 000	急性 Acute	1 000	5
恩诺沙星(ENR) Enrofloxacin (ENR)	铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)	49 000	急性 Acute	1 000	49
磺胺甲恶唑(SMZ) Sulfamethoxazole (SMZ)	聚球藻(Synechococcus leopolensis)	27 000	急性 Acute	1 000	27
磺胺嘧啶(SDZ) Sulfadiazine (SDZ)	羊角月牙藻(Selenastrum capricornutum)	2 200 000	急性 Acute	1 000	2 200



图 2 不同抗生素在各污水厂的浓度



Fig. 2 The abundance of different antibiotics in two WWTPs

Note: (a) WWTP-C, (b) WWTP-E; Cl ~ C6 represent influent water, aerated grit chamber, anaerobic chamber, oxic chamber, secondary sedimentation tank and effluent water, respectively; El ~ E8 represents influent water, aerated grit chamber, primary sedimentation tank, anaerobic chamber, anoxic chamber, oxic chamber, secondary sedimentation tank and effluent water, respectively.

座污水处理厂中都没有检出。细格栅仅拦截水中粗 大悬浮物和漂浮杂质,故可以使用细格栅出水来代 表污水处理厂进水水质。尽管2座污水处理厂进水 中浓度最高的抗生素种类有所差别,但总体来看 NOR、CIP和 SMZ 是城市污水厂进水中最主要的3 种抗生素,其浓度都在100 ng·L⁻¹以上。在污水厂 进水中所检出的多种抗生素,在消毒后的排放出水 中仍然被检出,这表明城市污水处理工艺并不能完 全去除抗生素^[36-37]。

2座污水处理厂各单元对抗生素的去除率如图 3 所示。整体来看, WWTP-E 对 NOR 和 CIP 的去除 率约 80%, 优于 WWTP-C; 而 WWTP-C 则对 SMZ 有较高的去除率(85.64%);2座污水处理厂对 ENR 的去除效果不佳,去除率都不足 50%。在 WWTP-C 中,二级生物处理单元对 NOR 和 CIP 的去除率分别 为(0.43±0.07)%和(0.50±0.04)%;在WWTP-E中,二 级生物处理单元对 NOR 和 CIP 的去除率分别为 (0.38±0.03)%和(0.70±0.02)%。因此,城市污水处理 厂对 NOR 和 CIP 的去除主要来自二级生物处理单 元,贡献率分别高达 46.21% ~ 64.09% 和 76.71% ~ 89.21%。SMZ 的去除情况却与此大相径庭, WWTP-C和 WWTP-E对 SMZ 的去除率分别 为 76.36% 和 85.64%, 但 SMZ 的浓度在二级生物处 理单元前后没有明显变化。例如在 WWTP-E 中,初 沉池出水中 SMZ 浓度为 116.0 ng·L⁻¹, 二沉池出水 SMZ浓度为 72.3 ng·L⁻¹。一级处理和氯消毒是 SMZ 去除的主要原因,其去除贡献率分别

为 30.49% ~ 40.97% 和 32.69% ~ 57.31%。

由此可见,城市污水处理工艺以及处理单元对 不同抗生素的去除效果差别很大。这主要与抗生素 的物理化学性质和污水处理设施的特性有关^[38]。有 研究表明,在污水处理过程中喹诺酮类抗生素从水 相去除的主要途径是污泥吸附^[39],通过调整工艺参 数和运行条件,有望获得良好的去除效果。本研究 的结果显示出二级生物处理单元对喹诺酮类抗生素 中的典型代表——NOR 和 CIP 有良好的去除效果, 且以 AAO 为主体的生物处理工艺效果更优,一般 来说 AAO 工艺能把硝化功能发挥得比较好,故该 工艺对 NOR 和 CIP 的较高去除率可能与硝化过程 有一定联系。目前,有关使用传统工艺的污水处理 厂对磺胺类抗生素的去除作用研究并不充分,但很 多研究者都认为在不使用特定菌种的情况下生物处 理难以对污水中的磺胺类抗生素起到有效的降 解^[40-41]。在本研究的2座污水处理厂中,均显示出 氯消毒对 SMZ 有较高的去除率。丁朋飞等^[42]的研 究表明次氯酸钠对磺胺二甲氧嗪的降解效率在 95%,且反应速率常数随着余氯初始浓度增大而增 大,这可能与氯消毒的氯代机制^[43]和磺胺类抗生素 的分子结构有关[44-45]。

值得注意的是,厌氧处理对于 SMZ 不仅没有去除作用,反而会使水中的 SMZ 浓度有所升高。对于 SDZ,也是同样的结果。类似的现象在以往的研究中也有报道,例如崔迪等^[15]的综述指出部分污水处理厂中的磺胺类抗生素经处理后浓度有所增加,这



与邵天华等^[46]得到的研究结果相类似,而 Göbel 等^[47]也发现,污水厂出水中磺胺类抗生素浓度反而 比进水浓度升高1倍,出现"负去除"现象。这可能 是由于磺胺类抗生素在好氧段被转化为其他物质, 而这些物质到了厌氧段又重新变为磺胺类,导致出 水中浓度升高。污水处理过程中确实存在与之类似 的现象,例如 Zonja 等^[48]研究发现拉莫三嗪与其代 谢产物 LMG-N2-G 在生物处理过程中会发生相互 转化,导致出现"负去除"现象,Wang 和 Gardinali^[49] 发现污水厂中卡马西平去除率存在波动的主要原因 是其代谢物在污水处理过程中转化为了母体。此 外,包裹在粪便、污泥颗粒中的抗生素在污水处理 过程中会逐渐释放到水里^[50],导致抗生素去除效 果不佳。

2.2 常规水质指标与抗生素浓度的相关性

通过对各水样中的常规水质指标和抗生素浓度的相关性分析发现,氨氮与2座污水处理厂检出的所有抗生素浓度均呈显著正相关(P<0.05),这是一个值得关注的结果。以往一些研究^[51-53]也报道过类似的现象。Fan等^[54]曾指出,低浓度的抗生素可以促进细菌的脱氮能力,但浓度较高时会呈现抑制效果。 Dorival-García等^[55]也发现硝化过程对氟喹诺酮类抗生素降解率能高达 60%。这些都表明抗生素的 去除可能与生物脱氮具有某种联系。2座污水处理 厂检出的各种抗生素也与 COD 存在显著正相关(*P* <0.05)。从一级处理到二级生物处理,污水中的 COD 随着污水处理流程持续下降,抗生素浓度变化 也呈现出相同的趋势(图 4)。故从污水处理的整体 流程上看,它们有显著的相关性。有一些指标,例如 硝氮、pH、TDS,在某座污水处理厂或对某些抗生素 也呈现出相关性。但由于其变化范围较小,确认它 们与抗生素存在某种联系还有待更深入的研究。

2.3 受纳水体抗生素的生态风险评价

2.3.1 污水处理厂抗生素排放量

对于本研究检出的抗生素,WWTP-C和WWTP-E每日排放总量分别为28.80g和109.70g。 其中,喹诺酮类抗生素日排放量分别为22.70g和 73.03g,磺胺类抗生素日排放量分别为6.10g和 36.67g(图5)。显然,随污水厂处理出水排放至受纳 水体的喹诺酮类抗生素最值得关注。

2.3.2 受纳水体中抗生素污染物的生态风险评价

对于这2座污水处理厂的受纳水体,抗生素造成的生态风险商值如表2所示。NOR、ENR和SMZ的RQ均在0.1~1范围内,为中风险;而CIP在浐河和灞河的RQ则分别高达2.631和3.571,属于高风险。SDZ在灞河的RQ值仅为0.004,为低风险。





注:TDS 表示总溶解性固体,COD 表示化学需氧量,DO 表示溶解氧;*和**分别表示 P<0.05、P<0.01 显著相关。 Fig. 4 Spearman correlations between antibiotic abundance and water quality parameters in two WWTPs Note: TDS represents total dissolved solids, COD represents chemical oxygen demand and DO represents dissolved oxygen; * and ** denote significant correlation at P<0.05 and P<0.01.





总体来看,相较磺胺类抗生素,2 处受纳水体中喹诺酮类抗生素的生态风险更高,对水生态影响更大。 在我国其他地区地表水和地下水的调研中也发现了 喹诺酮类抗生素具有较高的生态风险,例如张晓娇 等^[56]对辽河流域中的抗生素进行风险分析,发现河 水中 CIP、NOR、ENR 等喹诺酮类抗生素均处于高 风险,魏红等^[57]发现渭河表层水 NOR、CIP 也均处 于高风险,而杨大杰等^[58]的调研结果表明华北和西 南地区地表水和地下水中的喹诺酮类抗生素存在高 生态风险。

从本研究结果来看,污水处理厂排放出水是受 纳水体中喹诺酮类抗生素的重要来源,其造成的生 态风险应得到重视。在喹诺酮类抗生素中,尤其需 要关注 CIP。由表 2 可知,虽然 CIP 在受纳水体中 的 MEC 低于 NOR,但其生态风险却较高。这也意 味着 CIP 对水生生物具有较高的毒性。

综上所述,本研究结果表明:

(1)有5种抗生素在城市污水处理厂中被检出, 分别为诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、磺胺甲恶唑 和磺胺嘧啶,检出浓度范围在25.0~349.7 ng·L⁻¹之 间。诺氟沙星、环丙沙星和磺胺甲恶唑是城市污水 厂进水中最主要的3种抗生素,其浓度都在100 ng· L⁻¹以上,且在出水中依然存在。

(2)二级生物处理单元对诺氟沙星和环丙沙星 有良好的去除效果,氯消毒对磺胺甲恶唑有较高的 去除率。在城市污水处理工艺的厌氧处理段,水中 磺胺类抗生素浓度会出现升高。污水中的氨氮浓度 和 COD,与检出的抗生素存在显著相关性。

(3)污水处理厂受纳水体中,诺氟沙星、恩诺沙 星、磺胺甲恶唑造成的生态风险等级均在中风险水 平(0.1 ≤ RQ < 1),而环丙沙星为高风险(RQ = 3.10> 1),可能对受纳水体水生态系统产生较大影响。

Tuble 2 - Antibiotic Tisks quotient in receiving waters							
抗生素 Antibiotics	泸河		灞河				
	the Chanhe	e River	the Bahe R				
	抗生素估算浓度	风险商值(RQ) Risk quotient (RQ)	抗生素估算浓度		平均风险 商值(RQ) Mean risk quotient (RQ)	风险等级 Risk level	
	$(MEC)/(ng \cdot L^{-1})$		$(MEC)/(ng \cdot L^{-1})$	团购支店(100)			
	Measured environmental		Measured environmental	风险尚值(KQ)			
	concentration (MEC)		concentration (MEC)	Kisk quotient (KQ)			
	$/(ng \cdot L^{-1})$		$/(ng \cdot L^{-1})$				
NOR	13.975	0.135	19.122	0.184	0.160	中风险	
				0.104		Medium risk	
CIP	13.153	2.631	17.854	3.571	2.101	高风险	
				0.071		High risk	
ENR	10.194	0.208	8.511	0.174	0.191	中风险	
						Medium risk	
SMZ SDZ	10.029	0.371 ND	14.740 8.097	0.546 0.004	0.459	甲风险	
						Medium risk 征回险	
	ND				0.004	Low rick	
						LOW FISK	

表 2 受纳水体抗生素风险商值 Table 2 Antibiotic risks quotient in receiving water

注:ND 为由于实测未检出,故无法计算。

Note: ND can not be calculated because it is not detected in waters.

通信作者简介:张崇森(1978—),男,博士,教授,博士生导师, 研究方向为污染物毒理与风险控制。

参考文献(References):

- [1] Demain A L, Sanchez S. Microbial drug discovery: 80 years of progress [J]. The Journal of Antibiotics, 2009, 62 (1): 5-16
- [2] Ben Y J, Fu C X, Hu M, et al. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review [J]. Environmental Research, 2019, 169: 483-493
- [3] Zhu Y G, Johnson T A, Su J Q, et al. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms
 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(9): 3435-3440
- [4] Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river [J]. Water Research, 2015, 69: 234-242
- [5] Qin Y H, Ma S T. Recent advances in the development of macrolide antibiotics as antimicrobial agents [J]. Mini Reviews in Medicinal Chemistry, 2020, 20(7): 601-625
- [6] Zhou X Q, Cuasquer G J P, Li Z F, et al. Occurrence of typical antibiotics, representative antibiotic-resistant bacteria, and genes in fresh and stored source-separated human urine [J]. Environment International, 2021, 146: 106280
- [7] Monahan C, Harris S, Morris D, et al. A comparative risk ranking of antibiotic pollution from human and veterinary antibiotic usage - An Irish case study [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 826: 154008
- [8] Tran N H, Hoang L, Nghiem L D, et al. Occurrence and risk assessment of multiple classes of antibiotics in urban canals and lakes in Hanoi, Vietnam [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 692: 157-174
- [9] Osińska A, Korzeniewska E, Harnisz M, et al. Small-scale wastewater treatment plants as a source of the dissemination of antibiotic resistance genes in the aquatic environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 121221
- [10] Renau-Pruñonosa A, García-Menéndez O, Ibáñez M, et al. Identification of aquifer recharge sources as the origin of emerging contaminants in intensive agricultural areas. La Plana de castellón, Spain [J]. Water, 2020, 12(3): 731
- [11] de Santiago-Martín A, Meffe R, Teijón G, et al. Pharmaceuticals and trace metals in the surface water used for crop irrigation: Risk to health or natural attenuation? [J]. Science of the Total Environment, 2020, 705: 135825
- [12] Fan J J, Wang S, Tang J P, et al. Bioaccumulation of en-

docrine disrupting compounds in fish with different feeding habits along the largest subtropical river, China [J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 999-1008

- [13] Grandclément C, Seyssiecq I, Piram A, et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review [J]. Water Research, 2017, 111: 297-317
- [14] Tran N H, Chen H J, Reinhard M, et al. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes [J]. Water Research, 2016, 104: 461-472
- [15] 崔迪,邓红娜,庞长泷,等. 生物法去除水环境中磺胺甲 恶唑的研究进展[J]. 中国给水排水, 2019, 35(24): 32-38
 Cui D, Deng H N, Pang C L, et al. Progress in the study of the removal of sulfamethoxazole by biological methods in water environment [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(24): 32-38 (in Chinese)
- [16] Ramírez-Morales D, Masís-Mora M, Montiel-Mora J R, et al. Occurrence of pharmaceuticals, hazard assessment and ecotoxicological evaluation of wastewater treatment plants in Costa Rica [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 746: 141200
- [17] Russell J N, Yost C K. Alternative, environmentally conscious approaches for removing antibiotics from wastewater treatment systems [J]. Chemosphere, 2021, 263: 128177
- [18] Fu J M, Zhao Y Q, Yao Q, et al. A review on antibiotics removal: Leveraging the combination of grey and green techniques [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 838(Pt 3): 156427
- [19] Segura P A, François M, Gagnon C, et al. Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(5): 675-684
- [20] Zhou J, Yun X, Wang J T, et al. A review on the ecotoxicological effect of sulphonamides on aquatic organisms[J]. Toxicology Reports, 2022, 9: 534-540
- [21] Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review [J]. Chemosphere, 2020, 251: 126351
- [22] Duan W Y, Cui H W, Jia X Y, et al. Occurrence and ecotoxicity of sulfonamides in the aquatic environment: A review [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 820: 153178
- [23] 王慧, 王晨, 田业超, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中典型 PPCPs 的分布特征及其生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2023, 43(4): 339-349
 Wang H, Wang C, Tian Y C, et al. Distribution characters

and ecological risk assessment of typical PPCPs in sewage treatment plant and its receiving water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(4): 339-349 (in Chinese)

- [24] 姚丽君, 莫凌, 庄僖, 等. 海南省典型饮用水源地水体 与沉积物中抗生素的残留及风险评价[J]. 生态毒理学 报, 2022, 17(5): 349-361
 Yao L J, Mo L, Zhuang X, et al. Residual and risk assessment of antibiotics in water and sediments of typical drinking water sources in Hainan Province [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(5): 349-361 (in Chinese)
- [25] 中华人民共和国国务院办公厅. 新污染物治理行动方 案[R]. 北京: 国务院办公厅, 2022
- [26] Zhang C M, Liang J, Liu W Y. Comparative study on the bacterial diversity and antibiotic resistance genes of urban landscape waters replenished by reclaimed water and surface water in Xi' an, China [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28 (30): 41396-41406
- [27] Li Y Q, Zhang C M, Mou X, et al. Distribution characteristics of antibiotic resistance bacteria and related genes in urban recreational lakes replenished by different supplementary water source [J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2022, 85(4): 1176-1190
- [28] 李彦文,莫测辉,赵娜,等.菜地土壤中磺胺类和四环 素类抗生素污染特征研究[J].环境科学,2009,30(6): 1762-1766

Li Y W, Mo C H, Zhao N, et al. Investigation of sulfonamides and tetracyclines antibiotics in soils from various vegetable fields [J]. Environmental Science, 2009, 30(6): 1762-1766 (in Chinese)

- [29] Azanu D, Styrishave B, Darko G, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana [J]. Science of the Total Environment, 2018, 622-623: 293-305
- [30] Zhang R J, Tang J H, Li J, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China [J]. The Science of the Total Environment, 2013, 450-451: 197-204
- [31] Zou M Y, Tian W J, Zhao J, et al. Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: A review on source, concentration and removal [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 160: 116-129
- [32] Chen H Y, Jing L J, Teng Y G, et al. Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmen-

tal risks [J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 409-418

- [33] Hernando M D, Mezcua 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
- [34] 李佳乐, 王萌, 胡发旺, 等. 江西锦江流域抗生素污染 特征与生态风险评价[J]. 环境科学, 2022, 43(8): 4064-4073

Li J L, Wang M, Hu F W, et al. Antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province [J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 4064-4073 (in Chinese)

- [35] 吴天宇, 李江, 杨爱江, 等. 赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评价[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 210-219
 Wu T Y, Li J, Yang A J, et al. Characteristics and risk assessment of antibiotic contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China [J]. Environmental Science, 2022, 43(1): 210-219 (in Chinese)
- [36] 王依琳,张蕊,张强英,等. 污水中抗生素的分布、来源及去除研究进展[J]. 再生资源与循环经济, 2022, 15(3): 36-41

Wang Y L, Zhang R, Zhang Q Y, et al. Research progress on the occurrence and removal of antibiotics in sewage[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2022, 15(3): 36-41 (in Chinese)

- [37] 耿冲冲, 王亚军. 污水中抗生素生化去除研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(3): 12-16, 56
 Geng C C, Wang Y J. Research progress of biochemical treatment on antibiotics removal from wastewater [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31(3): 12-16, 56 (in Chinese)
- [38] Michael I, Rizzo L, McArdell C S, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review [J]. Water Research, 2013, 47(3): 957-995
- [39] Oberoi A S, Jia Y Y, Zhang H Q, et al. Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: A critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7234-7264
- [40] Joss A, Zabczynski S, Göbel A, et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme [J]. Water Research, 2006, 40(8): 1686-1696
- [41] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón J A, et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation [J]. Water Research, 2010, 44(2): 578-588

- [42] 丁朋飞,陆金鑫,汤慧俐,等.次氯酸钠消毒中磺胺二 甲氧嗪的降解与风险评价[J]. 土木与环境工程学报(中 英文), 2023, 45: 1-10
 Ding P F, Lu J X, Tang H L, et al. Degradation and risk assessment of sulfadimethoxine during sodium hypochlorite disinfection process [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, 45: 1-10 (in Chinese)
- [43] 杨帅, 余晓敏, 郭学博, 等. 二氧化氯对典型磺胺类抗 生素的降解机制[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 34-41
 Yang S, Yu X M, Guo X B, et al. Degradation mechanisms of sulfonamides by chlorine dioxide [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 34-41 (in Chinese)
- [44] Yang Y J, Shi J C, Yang Y, et al. Transformation of sulfamethazine during the chlorination disinfection process: Transformation, kinetics, and toxicology assessment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 76: 48-56
- [45] Wang M, Helbling D E. A non-target approach to identify disinfection byproducts of structurally similar sulfonamide antibiotics [J]. Water Research, 2016, 102: 241-251
- [46] 邵天华, 贲伟伟, 苏都, 等. 城市污水处理厂污水及污 泥中典型药物及其代谢产物的定量检测[J]. 环境科学 学报, 2020, 40(6): 2136-2141
 Shao T H, Ben W W, Su D, et al. Quantitative determination of typical pharmaceuticals and their metabolites in municipal wastewater treatment plants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(6): 2136-2141 (in Chinese)
- [47] Göbel A, McArdell C S, Joss A, et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. The Science of the Total Environment, 2007, 372(2-3): 361-371
- [48] Zonja B, Pérez S, Barceló D. Human metabolite lamotrigine-N(2)-glucuronide is the principal source of lamotrigine-derived compounds in wastewater treatment plants and surface water [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(1): 154-164
- [49] Wang J, Gardinali P R. Identification of phase II pharmaceutical metabolites in reclaimed water using high resolution benchtop Orbitrap mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2014, 107: 65-73
- [50] 温明铎,陈文兵,高自豪,等. 污水处理厂新兴污染物 赋存及末端控制技术进展[J]. 净水技术, 2022, 41(5): 14-22
 Wen M D, Chen W B, Gao Z H, et al. Technological pro-

gress in occurrence and end control of emerging contaminants in WWTP [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(5): 14-22 (in Chinese)

[51] 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 等. 松花江哈尔滨段及阿什

河抗生素的分布规律与生态风险评估[J].环境科学, 2021, 42(1): 136-146

Yang S L, Wang X M, Wang W H, et al. Distribution and ecological risk assessment of antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin section and Ashe River [J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 136-146 (in Chinese)

[52] 王嘉玮,魏红,杨小雨,等. 渭河西安段磺胺类抗生素的分布特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36 (12): 2574-2583

Wang J W, Wei H, Yang X Y, et al. Occurrence and ecological risk of sulfonamide antibiotics in the surface water of the Weihe Xi' an section [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2574-2583 (in Chinese)

- [53] Bao Y Y, Li F F, Chen L J, et al. Fate of antibiotics in engineered wastewater systems and receiving water environment: A case study on the coast of Hangzhou Bay, China
 [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 769: 144642
- [54] Fan N S, Fu J J, Huang D Q, et al. Resistance genes and extracellular proteins relieve antibiotic stress on the anammox process [J]. Water Research, 2021, 202: 117453
- [55] Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Navalón A, et al. Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 120: 75-83
- [56] 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)

[57] 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)

[58] 杨大杰,欧阳友,李炳华,等. 我国水环境中喹诺酮类 抗生素赋存特征及生态风险评估[J]. 人民黄河, 2022, 44(8): 97-102, 108

Yang D J, Ouyang Y, Li B H, et al. Occurrence characteristics and ecological risk assessment of quinolone antibiotics in Chinese aquatic environment [J]. Yellow River, 2022, 44(8): 97-102, 108 (in Chinese) ◆