

鄱阳湖流域南昌市城市湖泊水体抗生素污染特征及生态风险分析*

丁惠君^{1,2}, 钟家有^{1**}, 吴亦潇², 张维昊^{2,3**}, 邹斌春¹, 楼倩¹, 杨平¹, 方媛媛¹

(1: 江西省水利科学研究院江西省鄱阳湖水资源与环境重点实验室, 南昌 330029)

(2: 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430072)

(3: 湖北省水资源安全协同创新中心, 武汉 430072)

摘要: 采用固相萃取-超高效液相色谱-质谱法对南昌市 5 个城市湖泊——艾溪湖、瑶湖、青山湖、象湖和东西湖水体的抗生素进行监测, 并分析其污染来源和生态风险。结果表明, 南昌市 5 个城市湖泊水体中四环素类、磺胺类、喹诺酮类、林可霉素及大环内酯类 5 类抗生素的检出浓度范围分别为 ND~6.3、ND~32.0、ND~97.2、ND~54.7 和 ND~98.4 ng/L; 红霉素和林可霉素是 5 个城市湖泊水体中的主要抗生素类型; 相比于其他湖泊, 南昌市城市湖泊水体中主要检出抗生素浓度总体处于中等水平, 其中恩诺沙星的检出浓度高于其他对比湖泊。南昌市城市湖泊中 6 种主要抗生素的风险商均小于 0.1, 表明均为最低生态风险; 5 个城市湖泊的主要生态风险因子分别是艾溪湖为红霉素, 瑶湖为磺胺二甲嘧啶, 青山湖为罗红霉素, 象湖为红霉素, 东西湖为磺胺嘧啶。本研究可为南昌市城市湖泊水环境管理, 特别是新型污染物的环境管理提供基础依据。

关键词: 抗生素; 新型污染物; 城市湖泊; 水体; 污染; 生态风险; 南昌市; 鄱阳湖

Characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in five city lakes in Nanchang City, Lake Poyang Catchment

DING Huijun^{1,2}, ZHONG Jiayou^{1**}, WU Yixiao², ZHANG Weihao^{2,3**}, ZOU Binchun¹, LOU Qian¹, YANG Ping¹ & FANG Yuanyuan¹

(1: Jiangxi Provincial Key Laboratory of Water Resources and Environment of Poyang Lake, Jiangxi Institute of Water Sciences, Nanchang 330029, P.R.China)

(2: School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P.R.China)

(3: Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for Water Resources Security, Wuhan 430072, P.R.China)

Abstract: Antibiotic concentrations in the five urban lakes in Nanchang City were monitored with methods of solid phase extraction and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. The sources of antibiotics were analyzed and ecological risk of typical antibiotics on fish, invertebrates and algae were assessed using Risk Quotients (*RQs*). Results showed that, the detected concentration range of tetracyclines, sulfonamides, quinolones, lincomycin and macrolides were ND–6.3 ng/L, ND–32.0 ng/L, ND–97.2 ng/L, ND–54.7 ng/L and ND–98.4 ng/L, respectively. Erythromycin and lincomycin were the main antibiotic types in the lakes. The antibiotic concentration detected in the five lakes were in the medium level compared with other lakes. The detected concentration of enrofloxacin was relatively higher than that in other lakes. *RQs* of the six main detected antibiotics were all less than 0.1, indicating the lowest ecological risk. The main ecological risk factors of the five lakes were erythromycin, sulfadimidine, roxithromycin, erythromycin and sulfadiazine respectively in Lake Aixi, Lake Yao, Lake Qingshan, Lake Xiang and Lake East-west. This study provides basis for water environment management, especially for controlling emerging pollutants in such urban lakes.

Keywords: Antibiotics; emerging pollutants; city lakes; water; pollution; ecological risk; Nanchang City; Lake Poyang

* 江西省水利科技项目(KT201607)、水利部鄱阳湖水资源水生态环境研究中心开放基金项目(ZXKT201507)和水利部科技推广项目(TG1520)联合资助。2016-06-17 收稿; 2016-09-29 收修改稿。丁惠君(1983~), 女, 高级工程师; E-mail: dingdinghuijun@163.com.

** 通信作者; E-mail: jiayou@jxsl.gov.cn; zhangwh@whu.edu.cn.

近年来,在水环境中检出抗生素的报道不断引起关注^[1],中国首份抗生素排放与污染地图的公布更是受到社会各界的高度关注^[2]. 中国是抗生素的生产和使用大国^[3],人畜使用的抗生素有一半以上以母体形式排放到环境中^[2]. 环境中抗生素残留带来的细菌抗性及水生态毒性等生态风险问题得到持续研究^[4-9]. 2014年4月30日,世界卫生组织(WHO)发布《抗菌素耐药:全球监测报告》称“后抗生素”时代正在逼近. Nature 杂志随后发表文章表明,抗生素耐药性问题正在发展中国家迅速蔓延,抗生素耐药性问题的蔓延程度远远超出我们的想象^[10]. 不仅如此,已有的研究表明,环境中抗生素残留对非目标生物也具有一定的毒性作用:如环丙沙星和磺胺甲恶唑会抑制海洋固着藻类和细菌的碳源利用^[11]、甲氧苄氨嘧啶降低了水蚤肠道细菌的丰度和结构,进而降低了水蚤对藻类的消化和营养吸收,最终对水蚤的生长产生影响^[12]、四环素对铜绿微囊藻和羊角月牙藻具有抑制光合作用系统和抗氧化系统的作用^[13];低质量浓度的磺胺嘧啶暴露,可显著促进斑马鱼的自主运动,增大斑马鱼的心率,斑马鱼胚胎在药物暴露处理过程中,均产生畸形效应^[14]. 目前,国内外对环境抗生素残留的研究主要集中在河流^[15]、城市污水处理厂^[16]、水产养殖水体^[17]、医疗废水^[18]以及沿海水体^[19]等. 我国对环境中抗生素残留的相关研究在2005年以后呈持续增加趋势,然而对城市湖泊抗生素残留的调查和风险评价等相关研究则相对较少. 城市湖泊具有防汛排涝、休闲娱乐、调节气候以及改善城市生态环境等多种功能. 调查表明,全球范围内30%~40%的湖泊和水库已不同程度地受到富营养化的影响^[20]. 城市湖泊接纳外源性营养盐的不断输入引发湖泊水体的富营养化,而外源污染的输入也必然伴随着与人畜排泄密切相关的抗生素污染的输入. 因此,城市湖泊水体抗生素污染问题已经成为当前环境抗生素污染研究的重要内容,然而相关研究报道却非常匮乏. 唐俊等^[21]的研究表明巢湖中5种磺胺类抗生素的平均检出浓度为2.1~19.3 ng/L,最大检出浓度为137.9 ng/L. 雷晓宁等^[22]的研究表明,博斯腾湖环丙沙星的平均浓度为39.22 ng/L,是该湖的主要抗生素.

南昌市是江西省的省会城市,地处江西省中部偏北,赣江、抚河下游,濒临中国第一大淡水湖——鄱阳湖的西南岸. 2015年,南昌市的户籍人口达到530万,人口密度达到716人/km²,远高于全国平均人口密度143人/km². 南昌市水网密布,市区湖泊主要有青山湖、艾溪湖、象湖、东湖、西湖、南湖、北湖、黄家湖、瑶湖等,城在湖中,湖在城中. 随着城市化进程的不断发展,南昌市城市湖泊水环境面临较大挑战,如青山湖于2008年首次出现蓝藻,2014年8月青山湖暴发了历来最严重的蓝藻灾害^[23]. 本研究选择南昌市最主要的5个城市湖泊,艾溪湖、瑶湖、青山湖、象湖和东南西北湖(简称东西湖)进行5类18种抗生素残留的监测研究,对5个湖泊检出的典型抗生素进行来源分析,并运用风险商值法进行典型检出抗生素的生态风险评价,以期为南昌市城市湖泊水环境管理提供基础依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

抗生素标准品包括四环素类抗生素(TCs)、磺胺类抗生素(SAs)、喹诺酮类抗生素(QUs)、大环内酯类抗生素(MLs)和林可霉素,其种类及性质见表1. 所有标准品均购自德国Dr. Ehrenstorfer公司. 甲醇和乙腈为色谱纯,购自美国Tedia公司;乙酸铵、甲酸和乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司.

UPLC, 1290, 美国Agilent;三重四极杆质谱, 6460, 美国Agilent;固相萃取装置, 24孔, 美国SUPELCO;氮吹仪, DC-12, 上海安谱; Oasis HLB 小柱, 6cc 500 mg, 美国Waters.

1.2 样品采集及预处理

2016年1月,对南昌市(28°09'~29°11'N, 115°27'~116°35'E)的艾溪湖、瑶湖、青山湖、象湖和东西湖共36个点的表层水体(水面下0.5 m)进行采集. 其中,艾溪湖8个点(A1~A8)、瑶湖9个点(YH1~YH9)、青山湖9个点(Q1~Q9)、象湖4个点(XH1~XH4)、东西湖6个点(DH1、DH2、DH3、BH1、BH2、XH)(图1). 水样均用1 L棕色玻璃瓶冷藏保存,并在48 h内进行处理;另取1 L水样进行水体理化指标分析.

抗生素水样的固相萃取前处理参照文献^[25]. 固相萃取前,准确量取1 L水样,用5 mol/L H₂SO₄调节pH=3,并添加0.2 g Na₂EDTA摇匀溶解,再加入20 μl 1 mg/L的混合内标物以备内标法定量. 固相萃取HLB小柱依次经过10 ml 甲醇和10 ml 纯水活化处理,水样以5~10 ml/min的流速进过HLB小柱萃取,再用10

ml 5% 甲醇淋洗,用真空泵抽干 2 h,最后用 12 ml 甲醇洗脱,用氮吹仪吹干至 0.5 ml,再用超纯水定容至 1 ml,混匀待测.

表 1 抗生素标准品种类及性质
Tab.1 Standard antibiotics and their properties

抗生素类型	抗生素	缩写	CAS 号	分子量	lgKow ^a	溶解度/ (mg/L) ^a
四环素类	四环素	TC	60-54-8	444.44	-1.329	231
	金霉素	CTC	57-62-5	478.89	-0.684	630
	土霉素	OTC	79-57-2	460.44	-2.867	313
	强力霉素	DC	564-25-0	444.44	-1.365	630
	去甲金霉素 [*]	DTC	127-33-3	464.86	-1.138	—
磺胺类	磺胺嘧啶	SD	68-35-9	250.28	-0.338	77
	磺胺吡啶	SPD	144-83-2	249.29	0.527	268
	磺胺甲恶唑	SMX	723-46-6	253.28	0.484	610
	磺胺噻唑	STZ	72-14-0	255.32	0.715	373
	磺胺二甲嘧啶	SMZ	57-68-1	278.33	0.757	1500
	磺胺甲基嘧啶-D ₄ [*]	SMR-D ₄	127-79-7	268.33	0.210	202
喹诺酮类	双氟沙星	DIF	98106-17-3	399.39	1.283	1333
	诺氟沙星	NFX	70458-96-7	319.33	-0.306	9.439×10 ⁴
	氧氟沙星	OFX	82419-36-1	361.37	-0.200	1.081×10 ⁴
	环丙沙星	CFX	85721-33-1	331.35	-0.001	3×10 ⁴
	恩诺沙星	EFX	93106-60-6	359.40	0.701	2007
	依诺沙星	ENX	74011-58-8	320.32	-0.210	1.741×10 ⁴
	环丙沙星-D ₈ [*]	CFX-D ₈	1216659-54-9	375.85	—	—
林可霉素类	林可霉素	LCM	154-21-2	406.54	0.288	92.19
大环内酯类	罗红霉素	RTM	80214-83-1	837.05	2.751	0.01887
	红霉素	ETM	114-07-8	733.93	2.478	4.239
	红霉素- ¹³ C-D ₃ [*]	ETM- ¹³ C-D ₃	959119-26-7	737.94	—	—

^{*} 表示内标物; ^a 表示数据来源于美国环境保护局 ECOSAR 模型^[24]; —表示数据缺失.

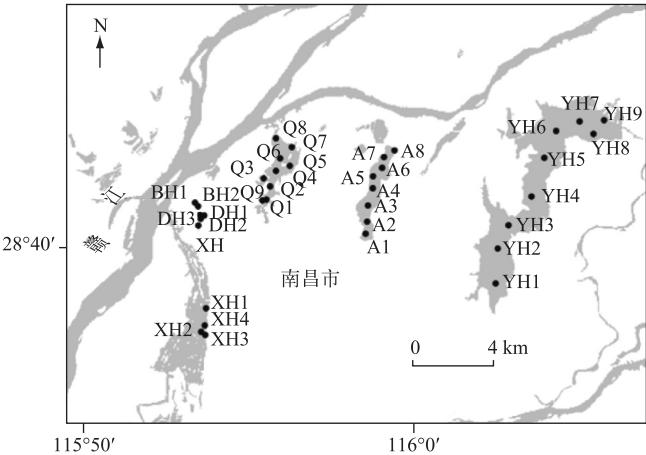


图 1 南昌市城市湖泊抗生素采样监测点位
Fig.1 Sampling sites of antibiotics in five city lakes in Nanchang City

1.3 样品分析

抗生素样品分析采用超高效液相色谱串联三重四级杆质谱(UPLC-MS/MS)进行测定,测定方法参照前期研究^[26-27]. 具体为,色谱柱采用 Eclipse Plus C₁₈柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm, Agilent);流速为 0.3 ml/min,柱温为 40℃,进样体积为 10 μl;流动相为 0.2% 甲酸的 2 mmol/L 乙酸铵溶液(A)-乙腈(B). 采用梯度洗脱程序为:磺胺类:0~0.1 min,95%~90% A;0.1~1.8min,90%~90% A;1.8~2.8 min,90%~87% A;2.8~6.9 min,87%~51% A;6.9~7.5 min,51%~95% A. 四环素类:0~0.1 min,95%~92% A;0.1~2.5 min,92%~80% A;2.5~2.6 min,80%~75% A;2.6~6.0 min,75%~65% A;6.0~7.5 min,65%~95% A. 喹诺酮类:0~0.1 min,90%~87% A;0.1~1.5 min,87%~87% A;1.5~8.0 min,87%~60% A;8.0~8.5 min,60%~90% A. 大环内酯类和林可霉素类:0~2 min,90%~65% A;2.0~3.0 min,65%~40% A;3.0~5.0 min,40%~90% A. 离子化模式为 ESI⁺,扫描模式为多重反应监测模式(MRM),干燥气温度 325℃,干燥气流量 6 L/min,鞘气温度 350℃,鞘气流量 11 L/min,雾化器压力 45 psi. 各目标抗生素的母离子、子离子、碎裂电压、碰撞能和保留时间等参数见表 2.

表 2 18 种抗生素的色谱保留时间和质谱参数
Tab.2 Determination parameters of 18 target antibiotics by UPLC-MS/MS

抗生素	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z) ¹⁾	碎裂电压/V	碰撞能/eV ²⁾
磺胺嘧啶	3.368	251.0	155.9/92.0	75	9/25
磺胺噻唑	3.966	256.0	156.0/92.1	101	9/24
磺胺吡啶	4.190	250.0	155.9/108.0	86	11/21
磺胺二甲嘧啶	5.297	279.0	185.9/124.0	99	12/20
磺胺甲恶唑	6.417	254.0	155.9/107.9	87	9/21
四环素	4.137	445.1	410.0/153.9	118	15/31
金霉素	4.972	478.9	443.9/462.0	107	12/18
土霉素	3.849	461.0	426.1/443.0	111	15/7
强力霉素	5.263	445.1	428.0/153.9	114	14/31
双氟沙星	5.324	400.0	382.0/356.1	107	17/15
诺氟沙星	3.891	320.0	302.0/231.0	115	16/35
氧氟沙星	3.952	362.0	318.0/261.0	108	16/26
环丙沙星	4.115	332.0	314.0/231.0	118	17/39
恩诺沙星	4.672	360.0	342.0/316.0	109	19/16
依诺沙星	3.646	321.0	303.0/232.0	109	18/36
林可霉素	2.166	470.1	126/70.1	126	29/74
罗红霉素	4.020	837.4	158/57.6	152	29/15
红霉素	3.680	734.3	158/679.2	173	34/18

1) 为了定性的准确性,每个物质的质谱条件都设置了一个母离子对应两个子离子,分别用于物质的定量和定性分析,/左边子离子用于定量,/右边子离子用于定性,即只有同时产生这 2 种子离子才能被认定为该物质. 2) 两组碰撞能分别对应了子离子列的两组子离子,即/左边对应定量离子,/右边对应定性离子.

1.4 质量控制

本研究采用内标法定量,方法检出限计算参照文献[28],方法定量下限采用 4 倍检出限确定. 使用纯水分别配制 10 和 100 ng/L 18 种抗生素的混合溶液 1 L,测定 18 种抗生素的浓度. 10 ng/L 溶液进行 7 次实验,用来计算方法检出限和定量下限. 加标回收率计算参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,100 ng/L 溶液进行 3 次测定,用样品 3 次测定的平均值除以加标量来计算加标回收率. 每种抗生素的回收率都在 70%~130%之间,相对标准偏差在 0.06%~13%之间,方法检出限在 0.18~2.80 ng/L 之间(表 3),能够满足水环境中抗生素测定的要求.

表 3 18 种抗生素的加标回收率、方法检出限和定量下限

Tab.3 Recovery, method detection limit and method quantity lower limit of 18 target antibiotics

抗生素	加标回收率		方法检出限/ (ng/L)	方法定量下限/ (ng/L)
	10 ng/L	100 ng/L		
四环素	119.39±12.75	82.91±11.64	1.43	5.70
金霉素	92.92±4.64	87.90±9.45	1.50	6.00
土霉素	129.18±5.38	82.69±9.65	1.83	7.32
强力霉素	85.14±4.82	97.33±6.02	2.80	11.2
磺胺嘧啶	87.12±2.11	85.08±7.23	1.57	6.28
磺胺吡啶	123.24±5.21	107.01±4.79	0.97	3.88
磺胺甲恶唑	121.75±8.47	111.60±2.08	1.02	4.08
磺胺噻唑	105.11±7.89	93.85±2.48	1.19	4.76
磺胺二甲嘧啶	107.53±3.11	86.37±10.82	0.18	0.72
双氟沙星	78.30±9.24	118.94±7.47	0.39	1.56
诺氟沙星	76.97±9.88	96.37±4.34	1.70	6.80
氧氟沙星	74.16±8.95	121.60±4.99	0.85	3.4
环丙沙星	116.29±10.05	78.63±7.30	0.78	3.12
恩诺沙星	83.57±4.10	110.92±9.41	0.84	3.36
依诺沙星	78.07±1.88	88.21±11.44	0.82	3.28
林可霉素	91.12±0.63	86.34±10.83	0.21	0.84
红霉素	83.28±0.06	80.55±2.54	0.81	3.24
罗红霉素	113.43±5.61	84.23±7.72	0.54	2.16

2 结果与讨论

2.1 南昌市城市湖泊水体抗生素检出浓度及水平

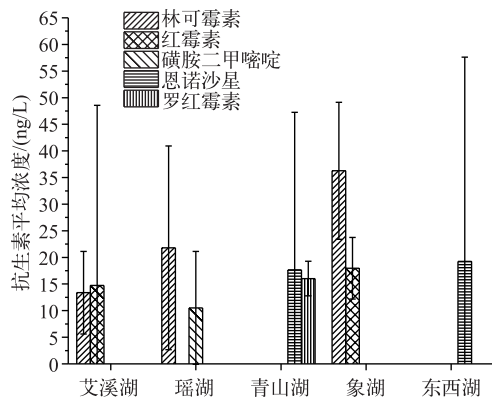


图 2 南昌市城市湖泊水体
主要检出抗生素浓度对比

Fig.2 Concentration comparison of main
detected antibiotics in water environment
in five city lakes of Nanchang City

南昌市 5 个城市湖泊水体抗生素总体检出率及检出浓度见表 4. 5 个湖泊的 36 个采样点中, 检出率超过 50% 的抗生素有红霉素 61.11%、磺胺嘧啶 55.56%、磺胺二甲嘧啶 52.78%、罗红霉素 52.78% 和林可霉素 50.00%。最大检出浓度较高的抗生素有红霉素 98.40 ng/L, 恩诺沙星 97.19 ng/L, 林可霉素 54.71 ng/L。从检出率和检出浓度来看, 红霉素和林可霉素是南昌城市湖泊中的主要抗生素类型。

5 个城市湖泊中所含的主要抗生素类型依次是: 艾溪湖为林可霉素和红霉素, 瑶湖是林可霉素和磺胺二甲嘧啶, 青山湖是恩诺沙星和罗红霉素, 象湖是林可霉素和红霉素, 东西湖是恩诺沙星。5 个湖泊水体 18 种目标抗生素平均总浓度大小依次为象湖 57.2 ng/L>青山湖 43.1 ng/L>瑶湖 38.5 ng/L>艾溪湖 32.3 ng/L>东西湖 25.6 ng/L(图 2)。5 个湖泊水体抗生素平均总浓度在同一数量级, 按总浓度大小 5 个湖泊并没有呈现空间位置分布上的规律性。

南昌市城市湖泊水体抗生素检出情况与其他湖泊的对比见表 5。磺胺嘧啶在南昌市 5 个城市湖泊水体中的检出浓度为 ND~16.0 ng/L, 与博斯腾湖^[22]和巢湖^[21]在一个数量级, 远小于白洋淀的最大检出浓度 505 ng/L^[37]。磺胺二甲嘧啶在南昌城市湖泊水体中的检出浓度为 ND~24.7 ng/L, 与巢湖^[21]水平相当, 远小于太

湖的最大检出浓度 654.0 ng/L^[36]. 恩诺沙星在南昌 5 个城市湖泊水体中的检出浓度为 ND~97.2 ng/L,比太湖^[36]、白洋淀^[37]和博斯腾湖^[22]检出水平均高. 罗红霉素在南昌城市湖泊水体中的检出浓度为 ND~20.8 ng/L, 低于太湖^[36]和白洋淀^[37]最大检出浓度的 218.3 和 155.0 ng/L. 红霉素在南昌城市湖泊中的检出浓度为 ND~98.4 ng/L,低于太湖^[36]和白洋淀^[37]的最大检出浓度 624.8 和 121.0 ng/L. 由此可见,相比于其他相关湖泊,除恩诺沙星外,南昌城市湖泊水体中几种主要检出抗生素的浓度总体处于中等水平,恩诺沙星的检出浓度则高于其他湖泊.

表 4 南昌市城市湖泊抗生素总体检出率及检出浓度 (n=36)

Tab.4 Overall detection frequencies and detection concentrations of 18 target antibiotics in city lakes of Nanchang City (n=36)

	四环素类				磺胺类				
	土霉素	四环素	金霉素	强力霉素	磺胺嘧啶	磺胺噻唑	磺胺吡啶	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲恶唑
检出率	19.44%	5.56%	19.44%	5.56%	55.56%	5.56%	2.78%	52.78%	2.78%
浓度范围/(ng/L)	ND ^a ~<MDL ^b	ND~<MDL	ND~6.3	ND~<MDL	ND~16.0	ND~9.0	ND~5.3	ND~32.0	ND~<MDL
	林可霉素类	大环内酯类		喹诺酮类					
	林可霉素	罗红霉素	红霉素	依诺沙星	诺氟沙星	氧氟沙星	环丙沙星	恩诺沙星	双氟沙星
检出率	50.00%	52.78%	61.11%	38.89%	16.67%	2.78%	13.89%	27.78%	0
浓度范围/(ng/L)	ND~54.7	ND~20.8	ND~98.4	ND~14.5	ND~22.8	ND~<MDL	ND~5.3	ND~97.2	ND

a 表示无检出;b 表示方法定量限.

表 5 南昌市城市湖泊与其他湖泊抗生素检出水平对比 (ng/L)

Tab.5 Concentration comparison of antibiotics in city lakes of Nanchang City and other lakes

湖泊	磺胺嘧啶	磺胺二甲嘧啶	恩诺沙星	林可霉素	罗红霉素	红霉素	参考文献
艾溪湖	ND~15.7	<MDL~1.0	ND	ND~25.8	ND~16.4	<MDL~98.4	本研究
瑶湖	<MDL~16.0	1.9~24.7	ND	ND~54.7	—	ND~<MDL	本研究
青山湖	<MDL~8.8	ND~<MDL	ND~83.5	ND	11.2~20.8	ND~<MDL	本研究
象湖	<MDL	ND	ND~7.2	19.2~49.7	ND	11.3~24.5	本研究
东西湖	ND~10.3	ND~2.4	ND~97.2	ND	ND	<MDL~11.1	本研究
太湖	—	ND~654.0	ND	—	ND~218.3	ND~624.8	[36]
白洋淀	0.86~505	—	ND~4.42	—	ND~155	ND~121	[37]
博斯腾湖	2.88~37.27	—	ND~15.22	—	—	—	[22]
巢湖	ND~45.6	ND~4.7	—	—	—	—	[21]

—表示未检出.

2.2 南昌市城市湖泊水体抗生素来源分析

5 个城市湖泊中,青山湖和东西湖均位于南昌市老城区中心区域,艾溪湖和瑶湖位于南昌市东部城区,象湖位于南昌市西南面. 本研究中,青山湖(Q1 和 Q9)的恩诺沙星和罗红霉素平均浓度相对较高,东西湖(DH1)的恩诺沙星浓度相对较高. 恩诺沙星是我国畜牧业生产中常用的抗菌药^[29],青山湖西南部采样点 Q1 和 Q9 中,Q1 采样点为城市河玉带河的入口处,Q9 采样点为涨水期市政排水出口处,这可能是由于 2 个采样点含有养殖污染源以及市政污水的排入,导致检出恩诺沙星和罗红霉素. 这与青山湖湖体水质北部最好、中部次之、南部最差,西部水质较差、东部水质较好的结论基本一致^[23]. 而东西湖的 DH1 采样点由于靠近养鱼池导致恩诺沙星有检出.

艾溪湖位于南昌市城东、高新产业区内,艾溪湖东岸为艾溪湖湿地公园. 2006 年,艾溪湖经过综合整治

后周边已没有排污口,其唯一来水为南部的幸福渠(A1 采样点附近). 研究表明^[30],每天经幸福渠进入艾溪湖的水量大约为 32×10^4 t,主要包括城东地区 23 个村镇约 18 万人的生活污水,昌东工业园区 200 多家企业的生产废水,以及当地畜禽养殖废水等. 而生活污水、养殖废水等是水环境中抗生素污染的主要来源^[1,31]. 由此可见,由人、畜排放的废污水携带抗生素残留经幸福渠排入艾溪湖南岸,进而扩散至整个湖区,这是导致艾溪湖水体检出林可霉素、红霉素和罗红霉素等抗生素的主要原因.

瑶湖位于南昌市东部城郊结合区,该湖自南向北分为上瑶湖、中瑶湖和下瑶湖. 上瑶湖位于瑶湖最南端,周边有高校园区、氨厂、水产养殖基地和国际水上运动中心,污染源较多;中瑶湖周边以农田分布为主,下瑶湖在瑶湖最北端,污染源较少^[32]. 瑶湖水体中检出的主要抗生素为林可霉素和磺胺二甲嘧啶,其中林可霉素为人类常用抗生素,磺胺二甲嘧啶是传统应用的抗菌药和抗球虫药,在中国曾广泛用于畜禽的球虫病. 在瑶湖所有的采样点中,上瑶湖采样点(YH1~YH3)的抗生素检出浓度较大,其次是中瑶湖和下瑶湖,这与其污染输入来源及其扩散方向较为一致.

象湖位于南昌市的西南角,进入 21 世纪以来,象湖周边的房地产业、工业、第三产业发展迅速,对象湖水质产生了不利影响^[33];另外,象湖污水处理厂紧邻象湖北面,污水处理厂出水排入象湖. 研究表明,污水处理厂的传统工艺对抗生素的降解去除能力有限,大部分抗生素经污水处理厂处理后难以充分降解去除,最终排入了受纳水体^[34]. 由此可见,象湖周边外源性污染输入主要以周边居民生活污水为主. 本次研究象湖采样点主要分布在象湖东面(XH1~XH4),检出的主要抗生素种类为林可霉素和红霉素,而林可霉素和大环内酯类抗生素主要用于人类治疗^[35],因此,可以推断象湖采样点检出的主要抗生素种类与其周边生活污水排放密切相关.

2.3 南昌市城市湖泊抗生素生态风险评价

环境中抗生素残留属于新型有机污染物,其在环境中的浓度较常规污染物低一般为 ng/L 级~μg/L 级. 目前,地表水环境中抗生素残留还没有相关的标准予以规范和约束. 国内外学者在评价环境药物残留的生态风险时,一般采用欧盟的技术指导文件(TGD)中关于环境风险评价的方法^[38],即采用风险商值(risk quotients, RQs)法,计算公式为:

$$RQs = MEC/PNEC \quad (1)$$

式中, MEC 为污染物实际监测浓度(ng/L), $PNEC$ 为预测无效应浓度(ng/L). $PNEC$ 一般通过有机物的无观察效应浓度($NOEC$)除以评估因子获得. 由于目前缺乏大多数化合物的 $NOEC$,生态风险评价中所用到的 $NOEC$ 需用从急性毒性数据或慢性毒性数据除以某个评估因子外推获得 $PNEC$ ^[39].

本文采用 ECOSAR^[40]模型提供的有机物对水生态系统中 3 类典型受试物种(鱼、水蚤、藻)的急性毒性数据除以评估系数 1000 得到 $PNEC$,即 $PNEC = EC_{50}/1000$ ^[41]. 经计算,得到磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、恩诺沙星、林可霉素、罗红霉素及红霉素 6 种抗生素对鱼、水蚤和藻类的 $PNEC$ 分别为 1.516、0.002 和 0.010 mg/L; 0.291、0.002 和 0.006 mg/L; 4.923、0.505 和 0.561 mg/L; 1.040、0.102 和 0.124 mg/L; 0.052、0.007 和 0.005 mg/L; 0.068、0.009 和 0.006 mg/L.

按照 Hernando 等^[42]提出的 RQs 分类方法表征生态风险的不同程度: $RQs < 0.1$ 为最低风险, $0.1 \leq RQs < 1$ 为中等风险, $RQs \geq 1$ 为高风险. 由此,本研究得到南昌市城市湖泊 6 种主要抗生素磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、恩诺沙星、林可霉素、罗红霉素和红霉素风险商如图 3 所示.

南昌市城市湖泊水体中 6 种主要抗生素的风险商均小于 0.1,其中除个别点位(A1)的红霉素对藻和水蚤的 $RQs > 0.01$ 外,其余均小于 0.01,表明均为最低生态风险(图 3). 然而,不同湖泊的各种抗生素风险水平表现各异:瑶湖中磺胺类抗生素(磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶)的生态风险相对较高;恩诺沙星在青山湖和东西湖的生态风险相对较高;林可霉素在艾溪湖、瑶湖和象湖的生态风险相对较高;罗红霉素在艾溪湖和青山湖的生态风险相对较高;红霉素在艾溪湖和象湖的生态风险相对较高. 基于本研究确定的 5 类 18 种常见抗生素,取各湖泊水体中抗生素风险相对最高者为其主要抗生素生态风险因子,得出 5 个湖泊的主要生态风险因子分别是艾溪湖为红霉素,瑶湖为磺胺二甲嘧啶,青山湖为罗红霉素,象湖为红霉素,东西湖为磺胺嘧啶.

在 3 种模式水生生物中,6 种抗生素对鱼类的生态风险水平相对最低,而大环内酯类(罗红霉素和红霉

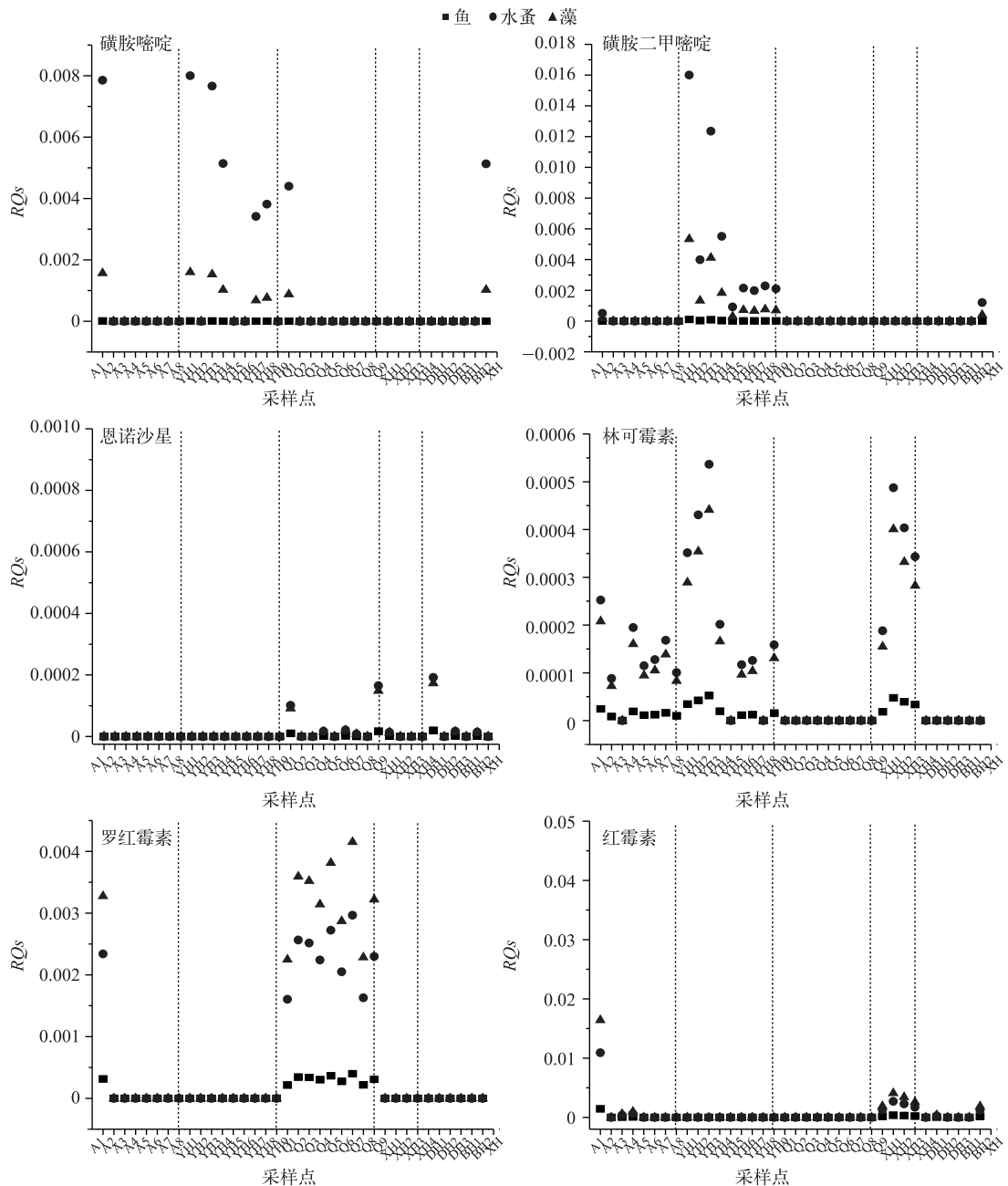


图3 南昌市城市湖泊主要抗生素的风险商

Fig.3 RQ_s of main detected antibiotics in Nanchang City lakes

素)对藻类的生态风险水平相对最高,磺胺二甲嘧啶对水蚤的生态风险水平相对较高,其余几种抗生素对水蚤和藻类的生态风险水平相当,均高于对鱼类的生态风险水平. 这提示在由不同生态风险因子控制的湖泊中,面临风险的水生生物并不相同,如艾溪湖、青山湖和象湖3个湖泊中藻类受到更大的生态风险,瑶湖和东西湖则是水蚤面临相对较大的生态风险. 尽管本文计算得到的抗生素生态风险水平并不高,但由于风险商值法仅为针对单种污染物进行简单的毒性实验得到的评价结果,而实际环境中存在着复合抗生素污染,

以及抗生素与其他类型污染物的协同作用,因此,风险商值法可能会低估污染物的实际生态风险.今后,更加全面的环境监测以及考虑复合污染的生态风险评价非常必要.

3 结论

1)从检出率和检出浓度两方面看,红霉素和林可霉素是南昌城市湖泊中的主要抗生素类型.5个城市湖泊水体抗生素平均总浓度在同一数量级,且并没有呈现空间位置分布上的规律性.相比于其他相关湖泊,南昌城市湖泊水体中几种主要检出抗生素的浓度总体处于中等水平,恩诺沙星的检出浓度则高于其他湖泊.

2)5个城市湖泊水体抗生素检出结果与其污染输入来源基本一致.

3)南昌市城市湖泊中6种主要抗生素的风险商均小于0.1,表明均为最低生态风险;5个湖泊的主要生态风险因子分别是艾溪湖为红霉素,瑶湖为磺胺二甲嘧啶,青山湖为罗红霉素,象湖为红霉素,东西湖为磺胺嘧啶.

4)在3种模式水生生物中,6种抗生素对鱼类的生态风险相对最低,而大环内酯类(罗红霉素和红霉素)对藻类的生态风险相对最高,磺胺二甲嘧啶对水蚤的生态风险水平相对较高,这提示在由不同生态风险因子控制的湖泊中,面临风险的水生生物并不相同.

5)风险商值法可能会低估污染物的实际生态风险,更加全面的环境监测以及考虑复合污染的生态风险评价非常必要.

4 参考文献

- [1] Zhang Qiang, Xin Qi, Zhu Jingmin *et al.* The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts. *Environmental Chemistry*, 2014, (7): 1075-1083.[章强, 辛琦, 朱静敏等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展. 环境化学, 2014, (7): 1075-1083.]
- [2] Zhang QQ, Ying GG, Pan CG *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [3] Richardson BJ, Larn PKS, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(9): 913-920.
- [4] Reardon S. Antibiotic resistance sweeping developing world. *Nature*, 2014, 509(7499): 141-142.
- [5] Johansson CH, Janmar L, Backhaus T. Toxicity of ciprofloxacin and sulfamethoxazole to marine periphytic algae and bacteria. *Aquatic Toxicology*, 2014, 156: 248-258.
- [6] Gorokhova E, Rivetti C, Furuhan S *et al.* Bacteria-mediated effects of antibiotics on daphnia nutrition. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5779-5787.
- [7] Kong Weidong, Zhu Yongguan. A review on ecotoxicology of veterinary pharmaceuticals to plants and soil microbes. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(1): 1-9.[孔维栋, 朱永官. 抗生素类兽药对植物和土壤微生物的生态毒理学效应研究进展. 生态毒理学报, 2007, 2(1): 1-9.]
- [8] Zhou Qixing, Luo Yi, Wang Meie. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: A review. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(3): 243-251.[周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251.]
- [9] Gao Lihong, Shi Yali, Li Wenhui *et al.* Environmental behavior and impacts of antibiotics. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(9): 1619-1633.[高立红, 史亚利, 厉文辉等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展. 环境化学, 2013, 32(9): 1619-1633.]
- [10] Reardon S. Antibiotic resistance sweeping developing world. *Nature*, 2014, 509: 141-142.
- [11] Johansson CH, Janmar L, Backhaus T. Toxicity of ciprofloxacin and sulfamethoxazole to marine periphytic algae and bacteria. *Aquatic Toxicology*, 2014, 156: 248-258.
- [12] Gorokhova E, Rivetti C, Furuhan S *et al.* Bacteria-mediated effects of antibiotics on daphnia nutrition. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 5779-5787.
- [13] Yang W, Tang Z, Zhou F *et al.* Toxicity studies of tetracycline on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum*.

- Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2013, **35**: 320-324.
- [14] Lin Tao, Chen Yanqiu, Chen Wei. Toxic effect of sulfadiazine on the growth of zebrafish embryos in the water body. *Journal of Safety and Environment*, 2014, **14**(3): 324-327. [林涛, 陈燕秋, 陈卫. 水体中磺胺嘧啶对斑马鱼的生态毒性效应. 安全与环境学报, 2014, **14**(3): 324-327.]
- [15] Jiang L, Hu XL, Yin DQ *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 2011, **82**(6): 822-828.
- [16] Jia A, Wan Y, Xiao Y *et al.* Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 2012, **46**(2): 387-394.
- [17] Le TX, Muneke Y. Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Viet Nam. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **49**(11/12): 922-929.
- [18] 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. *Water Research*, 2015, **69**: 234-242.
- [19] Na GS, Gu J, Ge LK *et al.* Detection of 36 antibiotics in coastal waters using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2011, **29**(5): 1093-1102.
- [20] Ma Jing'an, Li Hongqing. Preliminary discussion on eutrophication status of lakes, reservoirs and rivers in china and overseas. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2002, (6): 575-578. [马经安, 李红清. 浅谈国内外江河湖库水体富营养化状况. 长江流域资源与环境, 2002, (6): 575-578.]
- [21] Tang Jun, Zhang Fuhai, Wang Chenchen *et al.* Investigation of sulfonamide antibiotics residue in the water of Chaohu Lake and its inlet rivers. *Journal of Safety and Environment*, 2014, (4): 334-338. [唐俊, 张付海, 王晨晨等. 巢湖及入湖河流中磺胺抗生素残留现状分析. 安全与环境学报, 2014, (4): 334-338.]
- [22] Lei XN, Lu JJ, Liu ZL *et al.* Concentration and distribution of antibiotics in water-sediment system of Bosten Lake, Xinjiang. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(3): 1670-1678.
- [23] Lu Xinyu, Zhan Jian, Han Yulong. Nanchang Qingshanhu Lake water environment situation and repair advice. *China Water Transport (The second half month)*, 2015, (7): 146-147, 162. [卢辛宇, 詹健, 韩玉龙. 南昌青山湖水环境现状与修复建议. 中国水运(下半月), 2015, (7): 146-147, 162.]
- [24] Reviewing New Chemicals under the Toxic Substances Control Act[EB/OL]. <http://www.epa.gov/oppt/newchemicals/tools/21ecosar.htm>.
- [25] Zhou LJ, Ying GG, Liu S *et al.* Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1244**: 123-138.
- [26] Ding Huijun, Wu Yixiao, Zhong Jiayou *et al.* Role of two mediators in sulfonamide antibiotics degradation by laccase oxidation system. *China Environmental Science*, 2016, (5): 1469-1475. [丁惠君, 吴亦潇, 钟家有等. 两种介体物质在漆酶降解磺胺类抗生素中的作用. 中国环境科学, 2016, (5): 1469-1475.]
- [27] Ding HJ, Wu YX, Zou BC *et al.* Simultaneous removal and degradation characteristics of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics by laccase-mediated oxidation coupled with soil adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **307**: 350-358.
- [28] Couperus NP, Pagsuyoin SA, Bragg LM *et al.* Occurrence, distribution, and sources of antimicrobials in a mixed-use watershed. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 1581-1591.
- [29] Wang Liping, Zhang Mingkui, Zheng Shun'an. Adsorption-desorption characteristics and biological effects of enrofloxacin in agricultural soils. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, (2): 393-397. [王丽平, 章明奎, 郑顺安. 土壤中恩诺沙星的吸附-解吸特性和生物学效应. 土壤通报, 2008, (2): 393-397.]
- [30] Huang Lizhang, Jin Lahua, Wan Jinbao. Aixi Lake water pollution situation analysis and countermeasures. China's water conservancy institute of 2013 academic essays, S2, lakes development and protection. Water Conservancy Society of China, 2013; 5. [黄立章, 金腊华, 万金保. 艾溪湖水污染现状分析及治理对策. 中国水利学会 2013 学术年会论文集——S2 湖泊治理开发与保护. 中国水利学会, 2013; 5.]
- [31] Feng Baojia, Zeng Qiang, Zhao Liang *et al.* Source Distribution of antibiotics in water environment and its impact on human health. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2013, (1): 14-17, 21. [冯宝佳, 曾强, 赵亮等. 水环境中抗生素的来源分布及对健康的影响. 环境监测管理与技术, 2013, (1): 14-17, 21.]

- [32] Chen Yang. Study on relationship between water eutrophication and environmental factors in Yao Lake[Dissertation]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2012. [陈杨. 瑶湖水体营养化现状及其与环境因子关系的研究[学位论文]. 南昌: 华东交通大学, 2012.]
- [33] Tang Zehua. Influence study on the classical garden from urbanization: Taking the Xianghu park in Nanchang City for example[Dissertation]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2012. [汤泽华. 城市化对古典园林的影响研究——以南昌象湖公园为例[学位论文]. 南昌: 江西农业大学, 2012.]
- [34] Alexy R, Kumpel T, Kummerer K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere*, 2004, **57**: 505-512.
- [35] Murata A, Takada H, Mutoh K *et al.* Nationwide monitoring of selected antibiotics: Distribution and sources of sulfonamides, trimethoprim, and macrolides in Japanese rivers. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(24): 5305-5312.
- [36] Xu J, Zhang Y, Zhou CB *et al.* Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China. *Science of the Total Environment*, 2014, **497**: 267-273.
- [37] Li WH, Shi Y, Gao LH *et al.* Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*, 2012, **89**(11): 1307-1315.
- [39] Commission E. Commission Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93//67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) no. 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substance, Part II, 2003.
- [39] Lei Bingli, Huang Shengbiao, Wang Zijian. Theories and methods of ecological risk assessment. *Progress in Chemistry*, 2009, **21**: 350-358. [雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评价理论和方法. 化学进展, 2009, **21**: 350-358.]
- [40] U.S. EPA, 2011. U.S. EPA Website, <<http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>>.
- [41] Yan C, Yang Y, Zhou J *et al.* Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment. *Environ Pollut*, 2013, **175**: 22-29.
- [42] Hernando MD, Mezcu M, Fernandez-Alba AR *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342.