

上海市水源中药品及个人护理品污染现状分析及生态风险评价

刘敏¹, 殷浩文¹, 许慧慧², 钱海雷², 朱情¹, 沈璐¹, 王樱芝¹

1. 上海市检测中心生物与安全实验室, 上海 201203

2. 上海市疾病预防控制中心, 上海 200336

摘要:

[背景] 药品和个人护理品 (PPCPs) 作为一类新型的污染物, 种类繁多, 且广泛存在于自然水体中。近年来 PPCPs 受到广大群众和科研工作者的关注。上海作为国际化大都市, 饮用水安全是一项重要的民生问题。

[目的] 本研究分析上海市水源中 PPCPs 的污染特征, 并对其进行生态风险评价。

[方法] 采集上海市 2017 年丰水季 4 个水源地水样, 采用全自动固相萃取对水样中的 33 种 PPCPs 进行富集浓缩后, 经超高效液相色谱-三重四级杆质谱进行定量分析。利用熵值法对质量浓度较高的 PPCPs 进行生态风险评估。

[结果] 33 种 PPCPs 中, 未检出、部分检出和 100% 检出的 PPCPs 各约占 1/3。其中安乃近的代谢产物 4-乙酰氨基安替比林 (4-AMP) 和磺胺类抗生素等兽药为主要污染物, 检出率均为 100%, 质量浓度分别为 30.44~344.35、7.38~65.39 ng/L, 占 PPCPs 总量的 79.69%~97.69%。被检出的磺胺类药物主要为磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲恶唑, 其最高质量浓度分析别为 22.18、3.70、28.45、8.67 ng/L。喹诺酮类抗生素的检出率及检出质量浓度均较低, 除氧氟沙星和沙拉沙星外, 质量浓度均低于 1 ng/L。人用药物中, 高血压及抗抑郁药美托洛尔和卡马西平也在所有水源中被检出, 但相对含量较低, 最高质量浓度分别仅为 3.44、5.69 ng/L。4 个水源中 PPCPs 的组成特征存在一定的异同点。4-AMP 均为各水源中主要污染物。地处长江支流的水源 D 中 PPCPs 含量是其他 3 个水源的 2.55~10.35 倍; 污染物质量浓度普遍高于其他水源, 尤其是 4-AMP 和甲氧咪唑, 质量浓度分别 344.35、88.49 ng/L。其他水源中 PPCPs 的总量差异主要来源于 4-AMP。生态风险评价结果表明, 4-AMP 尽管质量浓度较大, 但生态毒性较低, 风险熵值为 $2.77 \times 10^{-3} \sim 3.13 \times 10^{-2}$, 风险较低。磺胺甲恶唑为主要的风险来源, 为优先污染物。水源 D 中, 总磺胺所致风险熵值为 0.51, 其余 3 个水源为 0.18~0.33。

[结论] 上海市水源中存在一定的 PPCPs 污染, 主要以磺胺类抗生素及 4-AMP 等兽药为主。其中地处长江支流的水源受 PPCPs 污染最为严重。初步风险评估结果表明个别抗生素具有一定的潜在生态风险, 应加强优先污染物的管控。

关键词: 水源; 药品和个人护理品; 优先污染物; 生态风险评价

Pollution analysis and ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in water sources of Shanghai LIU Min¹, YIN Hao-wen¹, XU Hui-hui¹, QIAN Hai-lei², ZHU Qing¹, SHEN Lu¹, WANG Ying-zhi¹ (1. Bioassay and Safety Assessment Laboratory, Shanghai Academy of Public Measurement, 201203 Shanghai, China; 2. Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China)

Abstract:

[Background] Pharmaceutical and personal care products (PPCPs), as a new type of pollutants, contain a wide range of chemicals and are widely found in natural water bodies. In recent years, PPCPs have drawn considerable attentions from the masses and researchers. Drinking water safety is an important livelihood issue in Shanghai as an international metropolis.

[Objective] This study is designed to analyze the pollution characteristics of PPCPs in water sources of Shanghai and assess the ecological risk.

[Methods] Water samples were collected in wet reason of 2017 from four water sources of Shanghai, and 33 PPCPs were quantitatively analyzed by ultra high performance liquid

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.18655

基金项目

上海市公共卫生体系建设第四轮三年行动计划重点学科项目 (15GWZK0201)

作者简介

刘敏 (1980—) 女, 博士, 高级工程师; E-mail: lmmfw2868@163.com

通信作者

刘敏, E-mail: lmmfw2868@163.com

利益冲突 无申报

收稿日期 2018-10-08

录用日期 2019-05-24

文章编号 2095-9982(2019)07-0609-07

中图分类号 R123.1

文献标志码 A

引用

刘敏, 殷浩文, 许慧慧, 等. 上海市水源中药品及个人护理品污染现状分析及生态风险评价 [J]. 环境与职业医学, 2019, 36 (7): 609-615.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.18655

Funding

This study was funded.

Correspondence to

LIU Min, E-mail: lmmfw2868@163.com

Competing interests None declared

Received 2018-10-18

Accepted 2019-05-24

To cite

LIU Min, YIN Hao-wen, XU Hui-hui, et al. Pollution analysis and ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in water sources of Shanghai [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(7): 609-615.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.18655

chromatography-triple quadrupole mass spectrometry after automatic solid phase extraction. Risk quotient was applied to assess the ecological risk of high-concentration PPCPs.

[Results] Around one third of the 33 PPCPs studied were detected in all, partial, and no samples respectively. The main pollutants were veterinary drugs such as analginum metabolite 4-acetamidoantipyrine (4-AMP) and sulfanilamides, both detection rates were 100%, the concentrations were 30.44-344.35 ng/L and 7.38-65.39 ng/L respectively, and they accounted for 79.69%-97.69% of the total PPCPs. The detected sulfanilamides mainly included sulfadiazine, sulfapyridine, sulfadimidine, and sulfamethoxazole with highest concentrations of 22.18, 3.70, 28.45, and 8.67 ng/L, respectively. Quinolones showed low detection rates and concentrations, and their concentrations were below 1 ng/L except ofloxacin and sarafloxacin. For human medicines, antihypertensive and antidepressive drugs like metoprolol and carbamazepine were also detected in all the water sources, and their concentrations were relatively low with maximum concentrations of 3.44 and 5.69 ng/L respectively. There were some similarities and differences among the constituent features of PPCPs from the selected four water sources. The main pollutant in all water sources was 4-AMP. The concentration of PPCPs in water source D, one branch of the Yangtze River, was 2.55-10.35 times higher than the concentrations in the other water sources; the concentrations of each PPCPs detected in water source D were generally higher than those in the other water sources, especially 4-AMP and cimetidine at concentrations of 344.35 and 88.49 ng/L respectively. The difference among the other three water sources mainly lied on the concentration of 4-AMP. The results of ecological risk assessment indicated a low ecological risk with risk quotients ranging from 2.77×10^{-3} to 3.13×10^{-2} due to the low ecotoxicity of 4-AMP in spite of its high concentration. The main risk resulted from sulfamethoxazole as a priority pollutant. In water source D, the risk quotient contributed by sulfanilamides was 0.51, and in the other three water sources, the values were between 0.18 and 0.33.

[Conclusion] PPCPs contamination is found in the water sources of Shanghai, mainly veterinary drugs such as sulfanilamides and 4-AMP. The water source on the branch of the Yangtze River is the most polluted. The preliminary risk assessment results show that individual PPCPs exhibit potential ecological risks, calling for strengthening regulations for such priority pollutants.

Keywords: water source; pharmaceutical and personal care products; priority pollutant; ecological risk assessment

药品及个人护理品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs) 作为一种新型环境污染物,自1999年美国环保署的Daughton等^[1]对PPCPs的环境污染及生态风险做出报道后,人们开始广泛关注。PPCPs具有较高的生物活性,在环境中浓度低、作用时间长,人类活动造成的PPCPs持续输入可对环境生物产生耐药性,引起生态变化等深远影响,给人类自身健康带来潜在的危险。

生活污水、制药及医疗废水和农牧渔养殖业废水是自然水体中PPCPs的主要来源。大多数未被人体吸收的药品和日常使用后的个人护理品通过生活污水排入污水处理厂。现有污水处理工艺对其处理效率有限,使得污水处理厂出水中含有大量的PPCPs^[2-3],成为地表水污染的主要来源之一。兽药则通过动物尿液、粪便等排泄物直接作为农用化肥使用,随意排放到环境中。我国的主要河流受到不同程度的PPCPs污染^[4-5],饮用水水源也未能幸免^[6]。Sun等^[7]调查发现,我国长江、黄河、淮河、海河及辽河等大河水源存在不同程度的PPCPs污染。Lin等^[8]调查发现,磺胺类、罗红霉素、卡马西平等PPCPs在环太湖区域饮用水水源中均有检出。

本研究选取33种典型的PPCPs物质(磺胺、喹诺酮以及代表性抗生素、兽药以及人用药物),对上海4个主要水源中PPCPs的污染状况进行调查,并对浓度

较高的PPCPs物质进行初步的生态风险评估,为政府决策部门及时全面了解和掌握饮用水水源水质状况,制定科学监控计划和任务,切实加强饮用水水源地保护,解决饮水安全问题提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于2017年丰水季采集该市4个主要的水源地水样。水样采集后密封保存于洁净的5 L棕色玻璃瓶中,运回实验室后立即分析。每个点取2个平行样品。

1.2 仪器和试剂

高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(Acquity™ UPLC/Premier XE, Waters, 美国),自动固相萃取仪(AutoTrace 280, 赛默飞世尔科技公司, 美国),氮吹仪(Multivap™ 118, Organomation Associates Inc., 美国),超纯水机(MilliQ A10, Millipore, 美国)。Oasis HLB固相萃取小柱(600 CC, 500mg, Waters, 美国)。甲醇(色谱级)、甲酸、EDTA(纯度均≥99%)(西格玛, 德国)。PPCPs标准品: 萘啶酸、氧氟沙星、马波沙星、沙拉沙星、普鲁卡因、西布特罗、妥布特罗和卡马西平购自百灵威(中国),其余均购自西格玛(德国)。

1.3 样品处理及分析

取1 L水样过0.22 μm 玻璃纤维滤膜去除水体中悬

浮性物质后,用甲酸调节 pH 值为 3 左右。加入 50 μL 100 μg/L 的内标混合溶液,混合均匀,经全自动固相萃取,对样品进行富集浓缩。固相萃取方法如下:分别用 10 mL 甲醇、10 mL 含 10% 甲醇的水溶液、10 mL 纯水活化固相萃取小柱,以 5 mL/min 的流速上样,经 5 mL 纯水和 5 mL 的 10% 甲醇水溶液淋洗后,氮气干燥 15 min,用 15 mL 甲醇将样品洗脱。30°C 氮吹浓缩,甲醇与水体积比 1:1 定容至 1 mL。

采用超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪对 PPCPs 进行定量分析。(1) 液相色谱条件。色谱柱: Waters BEH C18 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 柱温:

40°C; 流速: 0.2 mL/min; 流动相: A—甲醇(含 0.1% 甲酸), B—5 mmol/L 醋酸铵水溶液(含 0.1% 甲酸); 梯度洗脱程序: 0.0~1.0 min, B 为 5%; 10 min 内 B 升至 20%, 维持 5 min 后, 5 min 内 B 升至 50%, 维持 3.5 min; 再在 2.5 min 内 B 升至 100%, 维持 1.5 min, 1.5 min 内 B 降至 5%, 保持 1.5 min。进样体积: 10 μL。(2) 质谱条件。电喷雾离子源(+), 毛细管电压: 3.0 kV; 离子源温度: 120°C; 去溶剂温度: 300°C; 雾化气(N₂): 650 L/h; 锥孔气(N₂): 50 L/h; 碰撞气(Ar): 0.22 mL/min; 扫描模式: 多反应监测。各 PPCPs 质谱定量分析条件见表 1。

表 1 PPCPs 的定量离子、分析条件及检测限
Table 1 Quantitative ions, analysis conditions, and limits of detection for PPCPs

PPCPs	母离子 (m/z) Precursor ion	子离子 (m/z) Product ion	锥孔电压 (v) Cone voltage	碰撞电压 (v) Collision energy	内标 Internal standard	检测限 (ng/L) Limit of detection	
磺胺类抗生素 Sulfanilamides	磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, SDZ)	250.95	156.00	30	15	CTM-d6	0.01
	磺胺吡啶 (Sulfapyridine, SPD)	249.90	155.96	35	16	SMT-13C6	0.01
	磺胺噻唑 (Sulfathiazole, STZ)	255.95	156.08	35	15	SMT-13C6	0.02
	磺胺甲噁啶 (Sulfamidine, SMZ)	265.05	155.83	30	20	SMT-13C6	0.01
	磺胺甲二唑 (Sulfamethizole, SMTZ)	271.00	155.92	35	15	TBZ-d6	0.08
	磺胺二甲噁啶 (Sulfadimidine, SMT)	279.00	156.00	20	20	SMT-13C6	0.08
	磺胺对甲氧嘧啶 (Sulfamethoxydiazine, SMD)	280.98	156.00	20	20	SDZ-13C6	0.02
	磺胺甲氧哒嗪 (Sulfamethoxyipyridazine, SMP)	281.00	155.80	35	15	SMT-13C6	0.01
	磺胺甲恶唑 (Sulfamethoxazole, SMX)	253.92	156.00	30	15	SMX-13C6	0.05
	磺胺二甲氧嘧啶 (Sulfadimoxine, SDM)	311.03	156.00	30	25	SMX-13C6	0.01
	磺胺苯吡啶 (Sulfadipyridine, SDPD)	315.00	158.00	30	30	TBZ-d6	0.005
喹诺酮类抗生素 Quinolones	马波沙星 (Marbofloxacin, MAR)	363.05	345.00	25	22	SMX-13C6	0.08
	环丙沙星 (Ciprofloxacin, CIP)	332.00	314.00	25	20	SDZ-13C6	0.10
	氧氟沙星 (Ofloxacin, OFX)	362.00	318.00	35	20	SDZ-13C7	0.01
	沙拉沙星 (Sarafloxacin, SAR)	386.00	368.00	30	20	SDZ-13C6	0.01
	萘啶酸 (Nalidixic acid, NAL)	232.98	214.85	20	15	SDZ-13C6	0.01
	恶喹酸 (Oxolinic acid, OXO)	262.01	244.00	25	20	TBZ-d6	0.50
	氟甲喹 (Flumequine, FLU)	262.03	174.00	25	40	TBZ-d6	0.02
其他抗生素 Other antibiotics	克林霉素 (Clindamycin, CLM)	425.07	126.00	30	25	SMT-13C6	0.01
	甲氧苄啶 (Trimethoprim, TMP)	291.10	230.00	35	25	TBZ-d6	0.01
β-激动剂 β-agonists	妥布特罗 (Tulobuterol, TBT)	228.40	154.10	30	15	TBZ-d6	0.01
	西布特罗 (Cimbuterol, CBT)	234.10	160.00	20	15	SMX-13C6	0.01
其他兽药 Other veterinary drugs	噻菌灵 (Thiabendazole, TBZ)	202.32	174.82	45	25	TBZ-d6	0.005
	四咪唑 (Temozolomide, TMZ)	205.10	178.00	20	25	TBZ-d6	0.01
	吡喹酮 (Praziquantel, PZQT)	313.10	203.40	40	20	SMX-13C6	0.02
	4-乙酰氨基安替比林 (4-acetamidopyrine, 4-AMP)	246.00	228.10	20	15	SMX-13C6	0.005

续表 1

	PPCPs	母离子 (m/z) Precursor ion	子离子 (m/z) Product ion	锥孔 电压 (v) Cone voltage	碰撞 电压 (v) Collision energy	内标 Internal standard	检测限 (ng/L) Limit of detection
人用药物 Human medicines	卡马西平 (Carbamazepine, CBZ)	237.10	194.20	50	20	SDZ-13C6	0.01
	美托洛尔 (Metoprolol, MTP)	268.00	116.10	30	20	SDZ-13C6	0.01
	丁咯地尔 (Buflomedil, BFM)	308.20	140.00	15	15	SMX-13C6	0.01
	氯苯纳敏 (Chlorphenamine, CPRM)	275.00	229.82	20	15	TBZ-d6	0.005
	苯海拉明 (Diphenhydramine Hydrochloride, DHHC)	256.20	166.95	15	10	CTM-d6	0.01
	普鲁卡因 (Procaine, POCN)	237.10	99.90	20	15	CTM-d6	0.01
	甲氧咪胍 (Cimetidine, CMTD)	253.10	158.80	30	15	CTM-d6	0.01
内标 Internal standards	磺胺嘧啶-苯基- ¹³ C ₆ (Sulfadiazine-phenyl- ¹³ C ₆ , SDZ-13C6)	256.00	162.00	30	15	—	—
	噻菌灵-d ₆ (Thiabendazole-d ₆ , TBZ-d6)	208.00	180.10	50	25	—	—
	磺胺二甲嘧啶-苯基- ¹³ C ₆ (Sulfadimidine-phenyl- ¹³ C ₆ , SMT-13C6)	285.00	186.00	35	20	—	—
	磺胺甲恶唑-苯基- ¹³ C ₆ (Sulfamethoxazolephenyl- ¹³ C ₆ , SMX-13C6)	259.95	97.95	30	25	—	—
	扑尔敏-D ₆ (Chlorphenamine maleate-D ₆ , CTM-d6)	281.00	230.10	25	20	—	—

1.4 样品的质量控制

为保证数据的准确性和可靠性,通过实验室空白和 1.00 ng/L 加标样品进行质量控制。实验室空白中,四咪唑、磺胺甲嘧啶、马波沙星、卡马西平、海苯拉明、氟甲喹和吡喹酮有少量检出,范围为 0.05~0.35 ng/L。加标样品检出水平减去空白样品检出水平,用于计算回收率。所有目标物回收率范围为 77.56%~128.28%。

1.5 生态风险评估

根据欧盟的 PPCPs 生态风险评估指南^[9],仅对大于 10 ng/L 的 PPCPs 进行生态风险评估。通过查阅文献,获得各 PPCPs 在水体中的预计无效应浓度 (predicted no effect concentration, PNEC)^[9-11];当文献中化合物有多个 PNEC 值时,选取最小值^[12]。将其与环境实测浓度 (predicted environmental concentration, PEC) 进行比较。以 PEC 除以 PNEC 得到风险熵 (risk quotient, RQ),对水中的 PPCPs 进行生态风险评估。当 $RQ \geq 1$,表明存在明显的生态风险,应当立即采取措施治理污染;当 $0.1 \leq RQ < 1$,表明具有中等生态风险,应该采取措施以防进一步污染;当 $RQ < 0.1$,表明风险较小;当该化合物的 PNEC 无法获得,将不对该物质进行定量风险评估。

2 结果

2.1 PPCPs 整体分布水平

水源地中 33 种 PPCPs 浓度见表 2。有 12 种 PPCPs 的检出率为 100%:主要为抗生素类兽药,包括磺胺

类(4种)、氧氟沙星、氟甲喹、甲氧苄啶、杀虫剂四咪唑、4-乙酰氨基安替比林,以及人用药中的卡马西平、美托洛尔和苯海拉明。磺胺类抗生素整体质量浓度较高,主要包括磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲恶唑,范围为 10.09~28.45 ng/L。其中磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲恶唑的最高质量浓度分别为 22.18、28.45、8.67 ng/L;磺胺类总质量浓度范围为 7.38~65.39 ng/L。9 种 PPCPs 物质在 4 个水源地中均未检出,分别为磺胺类(5种)、 β -激动剂(2种)、人用药物丁咯地尔和氯苯纳敏。

在所有被检出的 PPCPs 中,质量浓度最高的均为 4-乙酰氨基安替比林,范围为 30.44~344.35 ng/L。对于喹诺酮类抗生素,尽管氧氟沙星和氟甲喹的检出率很高,但质量浓度较低,分别为 0.05~1.50、0.26~0.68 ng/L;其余喹诺酮类检出率较低,且即使被检出,检出质量浓度也大多低于 1.00 ng/L,仅沙拉沙星在 1 个水源地中检出质量浓度高于 1.00 ng/L,为 1.51 ng/L。3 个水源地中检出克林霉素,检出质量浓度均高于 1.00 ng/L。另外,人用药物中,卡马西平、美托洛尔和苯海拉明的检出率也为 100%,范围分别为 0.43~5.69、0.10~3.44、0.07~0.23 ng/L。

2.2 不同水源分布特征比较

由表 2 数据可知,4 个水源地中 PPCPs 的检出率差异较小,检出率范围为 45.5%~66.7%。但 4 个水源地中 PPCPs 总量差异较大,D 水源地中 4-乙酰氨基安替比林高达 344.35 ng/L,分别是其他水源地的 11.31、5.95、1.82 倍。值得注意的是,甲氧咪胍仅在 2 个水源中被

检出,其中水源D中的检出质量浓度高达88.49 ng/L,是水源A的160.89倍。可见,D整体污染水平高于其他3个水源地,且大多数PPCPs质量浓度明显高于其他3个水源地。除4-乙酰氨基安替比林外,只有水源D中检出高于10 ng/L的PPCPs,包括磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和甲氟咪胍,质量浓度分别为22.18、28.45、88.49 ng/L。

表2 PPCPs在上海不同水源中的质量浓度 (ng/L)

PPCPs		A	B	C	D
磺胺类抗生素 Sulfanilamides	磺胺嘧啶 (SDZ)	0.10	0.53	0.97	22.18
	磺胺吡啶 (SPD)	2.44	0.33	0.09	3.70
	磺胺噻唑 (STZ)	0.23	1.40	ND	2.39
	磺胺甲嘧啶 (SMZ)	ND	ND	ND	ND
	磺胺甲二唑 (SMTZ)	ND	ND	ND	ND
	磺胺二甲嘧啶 (SMT)	0.68	5.84	0.28	28.45
	磺胺对甲氧嘧啶 (SMD)	ND	ND	ND	ND
	磺胺甲氧哒嗪 (SMP)	ND	ND	ND	ND
	磺胺甲恶唑 (SMX)	6.00	8.28	4.52	8.67
	磺胺二甲氧嘧啶 (SDM)	0.44	ND	1.52	ND
	磺胺苯吡啶 (SDPD)	ND	ND	ND	ND
	喹诺酮类抗生素 Quinolones	马波沙星 (MAR)	0.32	ND	ND
环丙沙星 (CIP)		ND	0.64	0.21	ND
氧氟沙星 (OFX)		1.23	0.05	1.50	1.47
沙拉沙星 (SAR)		1.51	ND	ND	ND
萘啶酸 (NAL)		ND	ND	ND	ND
恶喹酸 (OXO)		0.42	ND	0.31	0.53
其他抗生素 Other antibiotics	氟甲喹 (FLU)	0.68	0.26	0.44	0.49
	甲氧苄啶 (TMP)	0.54	0.98	0.41	2.04
β-激动剂 β-agonists	克林霉素 (CLM)	1.29	ND	1.17	2.97
	妥布特罗 (TBT)	ND	ND	ND	ND
其他兽药 Other veterinary drugs	西布特罗 (CBT)	ND	ND	ND	ND
	噻菌灵 (TBZ)	0.28	0.24	ND	0.89
人用药物 Human medicine	四咪唑 (TMZ)	0.34	0.03	0.61	0.14
	吡喹酮 (PZQT)	0.19	ND	ND	0.42
	4-乙酰氨基安替比林 (4-AMP)	30.44	57.90	189.05	344.35
	卡马西平 (CBZ)	1.31	5.69	0.43	4.35
	美托洛尔 (MTP)	0.37	1.60	0.10	3.44
	丁咯地尔 (BFM)	ND	ND	ND	ND
	氯苯纳敏 (CPRM)	ND	ND	ND	ND
	苯海拉明 (DHHC)	0.13	0.22	0.07	0.23
	普鲁卡因 (POCN)	0.31	ND	ND	ND
	甲氟咪胍 (CMTD)	0.55	ND	ND	88.49

[注] ND: 未检出。[Note] ND: Not detected.

A、B、C水源中PPCPs的含量差异主要来源于4-乙酰氨基安替比林。去除后,3者的PPCPs总质量浓

度分别仅为19.36、26.09、12.63 ng/L。仅有磺胺甲恶唑在这3个水源的检出质量浓度均高于1 ng/L,为4.52~8.28 ng/L。氧氟沙星、克林霉素和卡马西平在2个水源中检出质量浓度高于1 ng/L,范围为1.17~5.69 ng/L。剩下仅磺胺二甲氧嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺二甲嘧啶、沙拉沙星和美托洛尔在1个水源中检出质量浓度大于1 ng/L,范围为1.40~5.84 ng/L。A和C水源中高质量浓度的化合物重叠性高,且质量浓度非常接近,包括磺胺甲恶唑、氧氟沙星和克林霉素。B高出A和C的部分,主要来源于磺胺二甲嘧啶和卡马西平。

4个水源地中PPCPs的含量与分布比例存在异同点。由图1可知,4个水源地中4-乙酰氨基安替比林和磺胺类抗生素均为主要污染物,二者占总PPCPs含量分别高达82.01%、88.72%、97.69%和79.69%。结合表2数据可知,水源D中磺胺类抗生素污染明显高于其他水源。4个水源中都存在一定的喹诺酮抗生素和卡马西平污染物;但相对于磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶,喹诺酮抗生素和卡马西平质量浓度大幅度降低。其中喹诺酮抗生素主要为氧氟沙星、恶喹酸与氟甲喹。此外,β-激动剂妥布特罗和西布特罗,驱虫剂噻菌灵、四咪唑和吡喹酮,抗过敏剂氯苯纳敏和苯海拉明,洛尔心血管用药美托洛尔和丁咯地尔普遍具有较低的检出率和浓度。

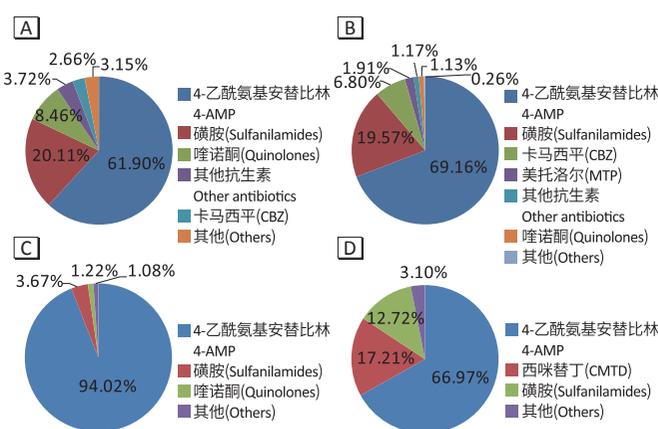


图1 上海不同水源地PPCPs的组成特征图

Figure 1 Composition characteristics of PPCPs in selected water sources of Shanghai

A和B水源中PPCPs组成特征比较相似,各物质质量浓度相对较低,4-乙酰氨基安替比林和磺胺类抗生素占比分别为60%和20%左右,其余组分及类别占比均低于10%。C水源中,4-乙酰氨基安替比林占据绝对优势,高达94.02%,其余超过1%的组分为磺胺和喹诺酮抗生素。C水源中其余PPCPs含量均较低,与

A和B水源具有一定的相似性。D明显有别于前3个水源地, PPCPs总量高, 且存在多个主要污染物, 除了4-乙酰氨基安替比林和磺胺类抗生素外, 还发现高质量浓度的甲氧苄啶(88.49 ng/L), 三者占D水源地总PPCPs的96.90%。

2.3 生态风险评估

本研究对质量浓度大于10 ng/L的磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、4-乙酰氨基安替比林和甲氧苄啶进行生态风险评价。考虑到磺胺类化合物生态毒性的作用机理非常相似, 所以也同时对总磺胺类化合物进行生态风险评估。表3列出了不同水源中典型PPCPs的RQ, 可知, 各水源单一PPCPs的RQ均小于1, 但均包含 $0.1 \leq RQ < 1$ 的化合物; 其中磺胺甲恶唑为4个水源中主要的风险来源, RQ介于0.1~1。水源A和C中, 磺胺甲恶唑的风险分别为0.22和0.17, 其他PPCPs风险值均小于0.1。水源B中磺胺甲恶唑和甲氧苄啶的RQ分别为0.31和0.17。水源D中, 磺胺甲恶唑、甲氧苄啶和磺胺嘧啶的RQ分别为0.32、0.35和0.16。

将典型磺胺化合物所致风险进行加和, 结果表明D水源的RQ达0.51, 具有较高的风险; 水源B风险次之, 水源A和C风险最小, RQs分别为0.33、0.23和0.18。

表3 上海不同水源中典型PPCPs的生态风险评估熵值
Table 3 Risk quotients of ecological risk assessment for typical PPCPs in selected water sources of Shanghai

PPCPs	PNEC ($\mu\text{g/L}$)	RQ			
		A	B	C	D
磺胺嘧啶(SDZ)	0.135 ^[9]	7.41×10^{-4}	3.93×10^{-3}	7.19×10^{-3}	1.64×10^{-1}
磺胺吡啶(SPD)	10 ^[11]	2.44×10^{-4}	3.30×10^{-5}	9.00×10^{-6}	3.7×10^{-4}
磺胺噻唑(STZ)	0.1 ^[9]	2.30×10^{-3}	1.40×10^{-2}	—	2.39×10^{-2}
磺胺二甲嘧啶(SMT)	12.7 ^[9]	5.35×10^{-5}	4.60×10^{-4}	2.20×10^{-5}	2.24×10^{-3}
磺胺甲恶唑(SMX)	0.027 ^[9]	2.22×10^{-1}	3.07×10^{-1}	1.67×10^{-1}	3.21×10^{-1}
总磺胺(Sulfanilamides)	—	2.26×10^{-1}	3.25×10^{-1}	1.75×10^{-1}	5.12×10^{-1}
甲氧苄啶(TMP)	0.0058 ^[9]	9.31×10^{-2}	1.69×10^{-1}	7.07×10^{-2}	3.52×10^{-1}
甲氧苄啶(CMTD)	35 ^[12]	1.57×10^{-5}	—	—	2.53×10^{-3}
4-乙酰氨基安替比林 4-AMP	11 ^{[12]a}	2.77×10^{-3}	5.26×10^{-3}	1.72×10^{-2}	3.13×10^{-2}

[注] a: PNEC为安替比林值。

[Note] a: PNEC of antipyrine.

3 讨论

磺胺类抗生素、氧氟沙星、克林霉素等高检出率的PPCPs在我国水体中广泛存在^[5]。我国地表水中磺胺和喹诺酮类抗生素占抗生素总量的63%, 其中磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶以及氧氟沙星均为典型环境残留抗生素^[13]。本研究中磺胺与喹诺酮类抗生素检出特征

与长江上游的三峡库区非常相似^[14]。这主要因为磺胺和喹诺酮类作为两大类抗生素, 在我国主要应用于人类和动物疾病的预防与治疗。值得一提的是, 由于我国规定 β -激动剂类兽药在动物食源性产品中不得检出^[15], 因此两种典型的 β -激动剂妥布特罗和西布特罗的检出率均为0。可见, 国家的有效监管对防止兽药滥用起着非常重要的作用。4-乙酰氨基安替比林为安乃近的最终代谢产物之一^[16]。我国原农业部发布的第235号公告《动物性食品中兽药最高残留限量》^[15]规定猪、牛和马的肌肉、脂肪以及内脏中安乃近的残留为200 $\mu\text{g/kg}$ (以4-甲氨基安替比林含量计算)。本研究中, 在4个水源中4-乙酰氨基安替比林均被检出, 且质量浓度范围为30.44~344.35 ng/L, 这表明安乃近在在我国被普遍使用, 需加强监管。

与其他3个水源相比, 水源D的受污染情况较为严重, 主要因为它为长江支流, 水流量小, 沿岸污染排放现象比较严重。Chang等^[17]在调查重庆水源时也发现, 长江上游支流嘉陵江水源中磺胺和喹诺酮类抗生素含量普遍高于长江。

本研究中PPCPs的检出率及质量浓度与国内外其他地区的水源相比, 具有较高的相似性。例如: 磺胺甲恶唑和卡马西平等PPCPs在世界范围水体中被普遍检出^[8, 18-19], 克林霉素、美托洛尔、海苯拉明均有不同程度检出^[7, 19]。在同属江南长江水系的太湖水源中也发现磺胺甲恶唑和卡马西平检出率为100%, 磺胺甲恶唑、卡马西平和林可霉素质量浓度分别为8.7~35.4、0.5~1.0、0.8~43 ng/L^[8]。我国主要河流水源地中克林霉素、马卡西平、美托洛尔、海苯拉明均有不同程度检出, 最高质量浓度分别为21.0、3.5、0.6、0.1 ng/L^[7]。重庆地区嘉陵江水源中氧氟沙星、磺胺甲嘧啶和磺胺甲恶唑的质量浓度分别为ND~74、ND~10、21~23 ng/L, 而环丙沙星和磺胺嘧啶均未检出^[17]。美国密苏里州水源中丰水期的环丙沙星和海苯拉明质量浓度分别为7.3、5.3 ng/L^[19], 明显高于本研究水源地的质量浓度。美国东南部水源中磺胺甲恶唑、卡马西平、美托洛尔及氧氟沙星的检出率分别为88%、100%、100%和38%, 质量浓度分别为0~7.4、0.5~4.1、0.1~0.3、0~1.3 ng/L^[20]。本研究与之相比, 除D之外的3个水源, 磺胺甲恶唑、卡马西平、美托洛尔、氧氟沙星、磺胺嘧啶、克林霉素等含量较国内其他水源偏低, 与国外相当。但是D水源水质较差, PPCPs水平处于全国高位。

生态风险主要由环境浓度与预计无效应浓度决

定。尽管甲氟咪胍和4-乙酰氨基安替比林具有较高的环境浓度,但由于其毒性较小,因此风险熵小于0.1,风险较小。而磺胺甲恶唑具有较高的毒性,环境浓度不足4-乙酰氨基安替比林的1/40,风险熵却大于0.1。值得注意的是,由于采纳的生态毒性数据不同,推算出的PNEC千差万别;因此风险评估存在一定的不确定性。本研究采纳的是最坏情况,因此风险熵较文献值高^[8]。

综上所述,上海市水源存在一定的生态风险,主要来源于磺胺甲恶唑,需要引起监管部门重视。

参考文献

- [1] DAUGHTON CG, TERNES TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment : Agents of subtle change? [J]. Environ Health Perspect, 1999, 107 Suppl 6 : 907-938.
- [2] BLAIR BD, CRAGO JP, HEDMAN CJ, et al. Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater [J]. Sci Total Environ, 2013, 444 : 515-521.
- [3] SUN Q, LI M, MA C, et al. Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China [J]. Environ Pollut, 2016, 208 : 371-381.
- [4] 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.
- [5] BU Q, WANG B, HUANG J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China : a review [J]. J Hazard Mater, 2013, 262 : 189-211.
- [6] 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.
- [7] SUN J, LUO Q, WANG D, et al. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2015, 117 : 132-140.
- [8] LIN T, YU S, 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.
- [9] Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use : EMEA/CHMP/SWP/4447/00 [S]. London : EMEA, 2006.
- [10] OLIVEIRA TS, MURPHY M, MENDOLA N, et al. Characterization of pharmaceuticals and personal care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS [J]. Sci Total Environ, 2015, 518-519 : 459-478.
- [11] HANNA N, SUN P, SUN Q, et al. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China : its potential for resistance development and ecological and human risk [J]. Environ Int, 2018, 114 : 131-142.
- [12] KOSMA CI, LAMBROPOULOU DA, ALBANIS TA. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece : occurrence, removal and environmental risk assessment [J]. Sci Total Environ, 2014, 466-467 : 421-438.
- [13] 王丹, 隋倩, 赵文涛. 中国地表水环境中药物和个人护理用品的研究进展 [J]. 科学通报, 2014, 59 (9) : 743-751.
- [14] 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.
- [15] 中华人民共和国农业部. 动物性食品中兽药最高残留限量 : 农业部2002年235号公告 [A/OL]. [2002-12-24]. <https://wenku.baidu.com/view/8a0484fff524ccbff1218473.html>.
- [16] 沈金灿, 肖陈贵, 谢丽琪, 等. 牛奶中4种安乃近代谢物的液相色谱-串联质谱分析 [J]. 食品科学, 2010, 31 (4) : 161-165.
- [17] CHANG X, MEYER T M, LIU X, et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China [J]. Environ Pollut, 2010, 158 (5) : 1444-1450.
- [18] LUO Y, MAO D, RYSZ M, et al. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe River, China [J]. Environ Sci Tech, 2010, 44 (19) : 7220-7225.
- [19] MU R, SHI H, ADAMS C, et al. Detection, occurrence, and removal of selected pharmaceuticals in Missouri source and finished drinking waters [J]. Urban Water J, 2017, 14 (7) : 704-712.
- [20] PADHYE LP, YAO H, KUNG'U FT, et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant [J]. Water Res, 2014, 51 : 266-276.

(英文编辑 : 汪源 ; 编辑 : 汪源 ; 校对 : 王晓宇)