

海河流域地表水源地水体中PPCPs的分布状况及潜在风险

张盼伟¹, 李 昆¹, 张 悦², 阿布都沙拉木·托尔逊³, 王晓鹏³, 马立平³, 赵晓辉^{1*}

¹中国水利水电科学研究院, 北京

²辽宁省河库管理服务中心(辽宁省水文局), 辽宁 沈阳

³新疆额尔齐斯河流域开发工程建设管理局, 新疆 乌鲁木齐

Email: zhangpw@iwhr.com, zhaoxiaoh@iwhr.com

收稿日期: 2021年4月26日; 录用日期: 2021年5月27日; 发布日期: 2021年6月3日

摘 要

采集海河流域33个地表水源地样品, 应用固相萃取、超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱联用技术, 对水源地水体中28种药物与个人护理品(PPCPs)进行检测, 检测结果表明, 海河流域水源地水体中有10种PPCPs检出, 其检出率范围为6.1%~69.7%。将本研究区水源地水体中PPCPs含量与国外相关研究相比较, 发现海河流域水源地水体中PPCPs处于中等偏低污染水平; 应用风险商值模型对检出的PPCPs进行潜在风险评价, 发现海河流域水源地表层水中选取的PPCPs除红霉素在YCSK、XHHSK、XFSK和XHSK中显示较低中等风险外, 其余化合物均显示低风险。

关键词

海河流域, 水源地, PPCPs, 赋存状况, 潜在风险

Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products, and Their Associated Environmental Risks in Drinking Water Source of the Haihe River Basin, China

Panwei Zhang¹, Kun Li¹, Yue Zhang², Abudushalamu Tuoerxun³, Xiaopeng Wang³, Liping Ma³, Xiaohui Zhao^{1*}

*通讯作者。

文章引用: 张盼伟, 李昆, 张悦, 阿布都沙拉木·托尔逊, 王晓鹏, 马立平, 赵晓辉. 海河流域地表水源地水体中 PPCPs 的分布状况及潜在风险[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(3): 441-456. DOI: 10.12677/aep.2021.113049

¹China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing

²River and Lake Management Service Center of Liaoning Province (Hydrological Bureau of Liaoning Province), Shenyang Liaoning

³Development Engineering Construction Administration of Irtys River Basin in Xinjiang, Urumqi Xinjiang
Email: zhangpw@iwhr.com, zhaoxiaoh@iwhr.com

Received: Apr. 26th, 2021; accepted: May 27th, 2021; published: Jun. 3rd, 2021

Abstract

Thirty-three surface water samples from drinking water source were collected in the Haihe River basin. Twenty-eight pharmaceutical and personal care products were extracted from surface water samples by solid phase extraction (SPE) and then analyzed by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Ten of twenty-eight PPCPs were detected with detection rate ranged from 6.1% to 69.7%. Compared with the related research on drinking water source about PPCPs of the world, it was showed that the pollution level of PPCPs in the drinking water source of the Haihe River basin was moderate and low. An environmental risk assessment for the maximum detection concentration was undertaken using calculated risk quotients and indicated a low risk from 28 PPCPs in drinking water source except erythrocin in YCSK, XHHSK, XFSK and XHSK which showed medium risk.

Keywords

Haihe River Basin, Drinking Water Source, Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), Occurrence, Risk Assessment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是目前环境领域研究的热点, 其具有使用广泛、对生态环境具有潜在危害性等特点, 同溴代阻燃剂(BRFs)、全氟类化合物(PFCs)等被列为环境中新型有机污染物。PPCPs 最早是由 Christian G. Daughton 在 1999 年出版的《Environment Health Perspectives》中提出的[1], 随后 PPCPs 就作为药物与个人护理品的专有名词被科学界广泛接受并使用。PPCPs 主要包括人类使用药物和兽用药物、个人护理品等, 如人用及兽用抗生素、止痛药、抗癫痫药、降压药、 β -受体阻滞剂、消炎药、避孕药等; 个人护理品(personal care products, PCPs)主要包括化妆品、香料、洗发水、遮光剂、香皂等[2]。我国是药物特别是抗生素药物生产和使用的大国, 药物的生产量占世界总产量的 20%, 其中生产的药物活性成分约 1500 种[3]; 同时, 我国 PCPs 消耗量占全球消耗量的比例仅次于美国(19.1%)和日本(9.4%), 为 6.5% [4]。大部分 PPCPs 半衰期较短, 但是 PPCPs 在人类生产、生活及畜牧业养殖及水产养殖等活动中大量和广泛的使用, 使其源源不断地进入水环境中, 造成 PPCPs 在环境中的“假性持续性”现象[5]。随着经济的发展及人民生活水平的不断提高, PPCPs 使用量必将越来越大, 这将使得 PPCPs 在环境中长期存在[6]。随着分析检测技术的不断发展, 在许多环境介质中都有

PPCPs 检出, 如地表水、地下水、污水、沉积物及土壤等[7]。经过人类直接排放或污水处理厂处理工艺没有去除的 PPCPs 对生态环境存在潜在风险, 对环境微生物甚至植物、动物具有潜在生态毒性, 对人类健康也存在一定风险[8]。

目前有关 PPCPs 的研究报道已经非常多, 在欧美许多国家的地表水中都检出了 PPCPs 的存在。如在美国伊利湖中检出了咖啡因及卡马西平等药物[9]; 在英国塔夫河和伊利河中, 检出了对乙酰氨基酚、地尔硫卓、卡马西平、甲氧苄啶、红霉素等药物[10]; 在法国塞纳河表层水中检出了磺胺甲恶唑、甲氧苄啶和氧氟沙星等药物[11]; 在意大利波河流域地表水中检出了卡马西平和环丙沙星等 11 种药物和抗生素[12]。在亚洲许多国家和地区地表水中也有许多关于 PPCPs 的报道, 如在越南湄公河表层水中检出了磺胺甲恶唑、磺胺二甲氧嘧啶、甲氧苄啶及红霉素等药物[13]; 在韩国一些河流表层水中检出了对乙酰氨基酚、卡马西平、西咪替丁、地尔硫卓、磺胺甲恶唑、磺胺氯哒嗪、磺胺甲氧嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、甲氧苄啶等药物, 并对这几种药物的毒性效应进行了研究[14]; Lin 等[15]对我国台湾地区地表水中包括激素类化合物在内的 97 种 PPCPs 进行了监测, 发现磺胺甲恶唑、咖啡因、对乙酰氨基酚、布洛芬、头孢氨苄、氧氟沙星和双氯芬酸的检出率较高。近些年来, 我国大陆地区对 PPCPs 化合物的文献报道越来越多, 张君等[16]在三峡库区 9 个集中式饮用水水源中检出磺胺类、大环内酯类及胺苯醇类抗生素共计 8 种抗生素, 其质量浓度范围为 0.4~140 ng/L。胡冠九等[17]对江苏省某市典型饮用水水源中 14 种抗生素进行检测, 发现磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、金霉素和氧氟沙星的检出率较高, 同时检测结果表明, 太湖水源水体中抗生素含量略高于长江水源。

目前, 我国针对饮用水源地水体中 PPCPs 赋存状况及风险评价的相关研究还处于起步阶段, 仅对上海市某水源、江苏省南京市及部分县区水源、长江流域某城市水源水体中 PPCPs 赋存状况进行了部分研究, 关于 PPCPs 在我国饮用水源地中存在的潜在风险研究还没有大范围开展。为探查海河流域地表水源水体中 PPCPs 的赋存状况及潜在风险, 本研究选取海河流域地表水源水体为研究对象, 开展水源水体中 PPCPs 的检测工作, 并应用 RQ 模型对水源水体中 PPCPs 潜在风险进行评价, 以期在海河流域地表水源水体中 PPCPs 的赋存状况及潜在风险提供数据支持, 同时为海河流域水资源利用及饮水安全提供技术支撑。

2. 材料与方 法

2.1. 研究区域概况

海河流域地处华北地区北部, 东临渤海, 西倚太行, 南界黄河, 北接蒙古高原。流域总面积约 32 万 km², 占全国总面积的 3.3%。海河流域包括北京、天津、河北、山西、山东、河南、内蒙古和辽宁等 8 个省区市。其中, 北京、天津全部属于海河流域, 河北省面积的 91%、山西省面积的 38%、山东省面积的 20%、河南省面积的 9.2%、内蒙古自治区面积的 1.15%和辽宁省面积的 1.15%属于海河流域。海河流域河流及湖库众多, 主要包括海河、滦河、徒骇马颊河 3 大水系、7 大河系、10 条骨干河流。其中海河水系是主要水系, 由北部的蓟运河、潮白河、北运河、永定河和南部的大清河、子牙河、漳卫河组成; 滦河水系包括滦河及冀东沿海诸河; 徒骇马颊河水系位于流域最南部, 为单独入海的平原河道。

2.2. 样品采集

课题组于 2017 年在海河流域北京市、天津市、河北省、山东省、河南省各地表水源地开展样品采集工作, 采样点具体信息见表 1 和图 1。

根据《水环境监测规范》(SL 219-2013)相关要求, 在海河流域 33 个地表水源取水口位置进行样品采集, 并原位监测水体水温、溶解氧、pH 值及电导率等指标。每个样品采集 4 L, 装入棕色样品瓶中,

加入一定量的盐酸，尽快运回实验室进行处理。

Table 1. Sampling site information for samples of drinking water source from the Haihe River basin
表 1. 海河流域水源地采样点详细位置信息

| 序号 | 样品编号 | 采样时间 | 所在省(市) |
|----|-------|---------|--------|
| 1 | MYSK | 2017.04 | 北京市 |
| 2 | HRSK | 2017.04 | 北京市 |
| 3 | JMHSY | 2017.04 | 北京市 |
| 4 | BHBSK | 2017.05 | 北京市 |
| 5 | YQSK | 2017.05 | 天津市 |
| 6 | EWZSK | 2017.05 | 天津市 |
| 7 | GNSK | 2017.04 | 河北省 |
| 8 | HBZSK | 2017.04 | 河北省 |
| 9 | PJKSK | 2017.05 | 河北省 |
| 10 | DHTSK | 2017.05 | 河北省 |
| 11 | DHSK | 2017.05 | 河北省 |
| 12 | TLKSK | 2017.05 | 河北省 |
| 13 | YHSK | 2017.05 | 河北省 |
| 14 | SHSK | 2017.05 | 河北省 |
| 15 | YCSK | 2017.04 | 河北省 |
| 16 | XDYSK | 2017.04 | 河北省 |
| 17 | WKSK | 2017.04 | 河北省 |
| 18 | DLDSK | 2017.05 | 河北省 |
| 19 | YCSK | 2017.04 | 河北省 |
| 20 | QYHSK | 2017.04 | 山东省 |
| 21 | XJHSK | 2017.04 | 山东省 |
| 22 | QYSK | 2017.04 | 山东省 |
| 23 | DDSK | 2017.04 | 山东省 |
| 24 | YAZSK | 2017.04 | 山东省 |
| 25 | SYHSK | 2017.04 | 山东省 |
| 26 | SJWSK | 2017.04 | 山东省 |
| 27 | SWHSK | 2017.04 | 山东省 |
| 28 | XHHSK | 2017.04 | 山东省 |
| 29 | XFSK | 2017.04 | 山东省 |
| 30 | XHSK | 2017.04 | 山东省 |
| 31 | DJSK | 2017.04 | 山东省 |
| 32 | PSTSK | 2017.04 | 河南省 |
| 33 | GSSK | 2017.04 | 河南省 |



Figure 1. Location of the sampling site for drinking water source from the Haihe River basin

图 1. 海河流域地表水水源地下水样采集示意

2.3. 分析方法

本研究使用固相萃取 - 超高效液相色谱 - 三重四级杆质谱联用技术对地下水中 28 种 PPCPs 进行检测, 检测指标见表 2, 仪器条件及前处理方法参考课题组之前的研究[18]。

Table 2. Basic information of target PPCPs in this study

表 2. 本研究目标化合物的基本信息

| 中文名称 | 英文名称 | 英文缩写 | CAS 号 | 分子式 | 药剂学类别 |
|--------|-------------------|------|------------|---|-----------|
| 对乙酰氨基酚 | Acetaminophen | ACE | 103-90-2 | C ₈ H ₉ NO ₂ | 止痛剂、退热药 |
| 咖啡因 | Caffeine | CAF | 58-08-2 | C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ | 中枢神经兴奋剂 |
| 地尔硫卓 | Diltiazem | DTZ | 42399-41-7 | C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S | 钙通道阻滞剂 |
| 卡马西平 | Carbamazepine | CBZ | 298-46-4 | C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O | 抗抑郁剂、抗惊厥药 |
| 氟西汀 | Fluoxetine | FXT | 54910-83-3 | C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO | 抗抑郁剂 |
| 磺胺嘧啶 | Sulfadiazine | SDZ | 68-35-9 | C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S | 磺胺类抗生素 |
| 磺胺甲恶唑 | Sulfamethoxazole | SMX | 723-46-6 | C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S | 磺胺类抗生素 |
| 磺胺二甲嘧啶 | Sulfamethazine | SMZ | 57-68-1 | C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S | 磺胺类抗生素 |
| 甲氧苄啶 | Trimethoprim | TMP | 738-70-5 | C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃ | 抗菌剂 |
| 土霉素 | Oxytetracycline | OTC | 79-57-2 | C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉ | 四环素类抗生素 |
| 四环素 | Tetracycline | TC | 60-54-8 | C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ | 四环素类抗生素 |
| 金霉素 | Chlortetracycline | CTC | 57-62-5 | C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈ | 四环素类抗生素 |
| 强力霉素 | Doxycycline | DOX | 564-25-0 | C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ | 四环素类抗生素 |

Continued

| | | | | | |
|------------------|------------------------|-----------------|------------|---|----------|
| 阿奇霉素 | Azithromycin | AMZ | 83905-01-5 | C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂ | 大环内酯类抗生素 |
| 红霉素 | Erythromycin | ERY | 114-07-8 | C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃ | 大环内酯类抗生素 |
| 泰乐菌素 | Tylosin | TYL | 1401-69-0 | C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇ | 大环内酯类抗生素 |
| 林可霉素 | Lincomycin | LIN | 154-21-2 | C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S | 大环内酯类抗生素 |
| 氧氟沙星 | Ofloxacin | OFL | 82419-36-1 | C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄ | 喹诺酮类抗生素 |
| 萘普生 | Naproxen | NAP | 22204-53-1 | C ₁₄ H ₁₄ O ₃ | 抗炎镇痛药 |
| 布洛芬 | Ibuprofen | IBU | 15687-27-1 | C ₁₃ H ₁₈ O ₂ | 抗炎镇痛药 |
| 三氯生 | Triclosan | TCS | 3380-34-5 | C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂ | 抗菌剂 |
| 三氯卡班 | Triclocarban | TCC | 101-20-2 | C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O | 抗菌剂 |
| 吉非罗齐 | Gemfibrozil | GEM | 25812-30-0 | C ₁₅ H ₂₂ O ₃ | 降血脂药 |
| 雌酮 | Estrone | E1 | 53-16-7 | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ | 雌激素 |
| 17 α -雌二醇 | 17 α -Estradiol | 17 α -E2 | 57-91-0 | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 雌激素 |
| 17 β -雌二醇 | 17 β -Estradiol | 17 β -E2 | 50-28-2 | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 雌激素 |
| 炔雌醇 | Ethinylestradiol | EE2 | 57-63-6 | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ | 雌激素 |
| 雌三醇 | Estriol | E3 | 50-27-1 | C ₁₈ H ₂₄ O ₃ | 雌激素 |

2.4. 质量保证与质量控制

玻璃器皿依次使用洗涤剂、重铬酸钾洗液、自来水、去离子水和丙酮漂洗，再用烘箱烘干。每 10 个样品添加一个溶剂空白和程序空白，避免背景污染(保证空白无污染后方可进行实验)。PPCPs 定量标准曲线浓度范围包括 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/L}$ ；线性相关系数 $r^2 > 0.99$ 。样品最低检测限(LOD)以 3 倍信噪比(S/N)计算。

3. 结果与讨论

3.1. 海河流域水源地水体中 PPCPs 分布特征

海河流域水源地表层水中 PPCPs 的检出见表 3。在选取的 PPCPs 化合物中，有 10 种 PPCPs 在海河流域水源地水体中有检出，分别为对乙酰氨基酚、咖啡因、卡马西平、磺胺甲恶唑、四环素、金霉素、阿奇霉素、强力霉素、红霉素、氧氟沙星、林可霉素，其在海河流域地表水源地中的检出率分别为 39.4%、69.7%、24.2%、66.7%、9.1%、36.7%、6.1%、24.2%、15.2%、27.3%。咖啡因和磺胺甲恶唑检出率均大于 50%，其余化合物的检出率均低于 50%。从 PPCPs 检出浓度看，对乙酰氨基酚的检出浓度最高，为 318.4 ng/L 。

Table 3. Statistics of target PPCPs in drinking water source from the Haihe River basin

表 3. 海河流域地表水源地水体中 PPCPs 的检出情况

| 化合物 | 样品数 | 检出个数/个 | 检出率/% | 极小值/ ng/L | 极大值/ ng/L |
|------------|-----|--------|-------|--------------------|--------------------|
| 对乙酰氨基酚 ACE | 33 | 12 | 36.4 | N.D. | 318.4 |
| 咖啡因 CAF | 33 | 23 | 69.7 | N.D. | 55.8 |
| 地尔硫卓 DTZ | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 卡马西平 CBZ | 33 | 8 | 24.2 | N.D. | 3.22 |

Continued

| | | | | | |
|----------------------------------|----|----|------|------|-------|
| 氟西汀 FXT | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 磺胺嘧啶 SDZ | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 磺胺甲恶唑 SMX | 33 | 22 | 66.7 | N.D. | 64.1 |
| 磺胺嘧啶 SMZ | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 土霉素 OXY | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 四环素 TC | 33 | 3 | 9.1 | N.D. | 16.1 |
| 金霉素 CTC | 33 | 12 | 36.4 | N.D. | 21.9 |
| 阿奇霉素 AMZ | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 强力霉素 DOX | 33 | 2 | 6.1 | N.D. | 27.5 |
| 红霉素 ERY | 33 | 8 | 24.2 | N.D. | 4.64 |
| 泰乐菌素 TYL | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 氧氟沙星 OFL | 33 | 5 | 15.2 | N.D. | 31.8 |
| 林可霉素 LIN | 33 | 9 | 27.3 | N.D. | 122.6 |
| 甲氧苄啶 TMP | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 布洛芬 IBU | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 吉非罗齐 GEM | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 萘普生 NAP | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 三氯生 TCS | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 三氯卡班 TCC | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 雌酮 E1 | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 17 β -雌二醇 17 β -E2 | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 17 α -雌二醇 17 α -E2 | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 炔雌醇 EE2 | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |
| 雌酮 E3 | 33 | 0 | 0 | N.D. | N.D. |

N.D.: 低于检出限。

海河流域水源地表层水中 PPCPs 总浓度见图 2。在海河流域各水源地表层水中, YCSK 水中药物的总检出浓度最高, 为 199.9 ng/L, 总浓度超过 100 ng/L 的水库有 XHSK、XFSK、QYHSK, 其总浓度分别为 141.4、129.8、106.1 ng/L, WSKS 水体中 PPCPs 含量最低, 为 16.5 ng/L。

从海河流域水源地表层水中各单体目标化合物总浓度看, 地尔硫卓、氟西汀、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、土霉素、阿奇霉素、泰乐菌素和甲氧苄啶、布洛芬、萘普生、吉非罗齐、三氯生、三氯卡班、雌酮、雌二醇、炔雌醇、雌三醇均未检出, 其余 10 种 PPCPs 化合物的浓度分布见图 3。从图中可知, 对乙酰氨基酚的浓度最高, 为 1157 ng/L, 卡马西平检出浓度最低, 为 20.4 ng/L, 其余 8 种 PPCPs 化合物的检出浓度介于它们之间。

从海河流域各省水源地看, 见图 4。山东省水源地表层水中平均含量最高, 为 78.3 ng/L, 北京市和河南省水源地表层水中 PPCPs 平均含量最低, 分别为 30.0 和 30.7 ng/L。天津市和河北省水源地表层水中 PPCPs 平均含量分别为 45.6 和 50.6 ng/L。山东省水源地表层水中 PPCPs 平均含量最高, 这可能是由于山

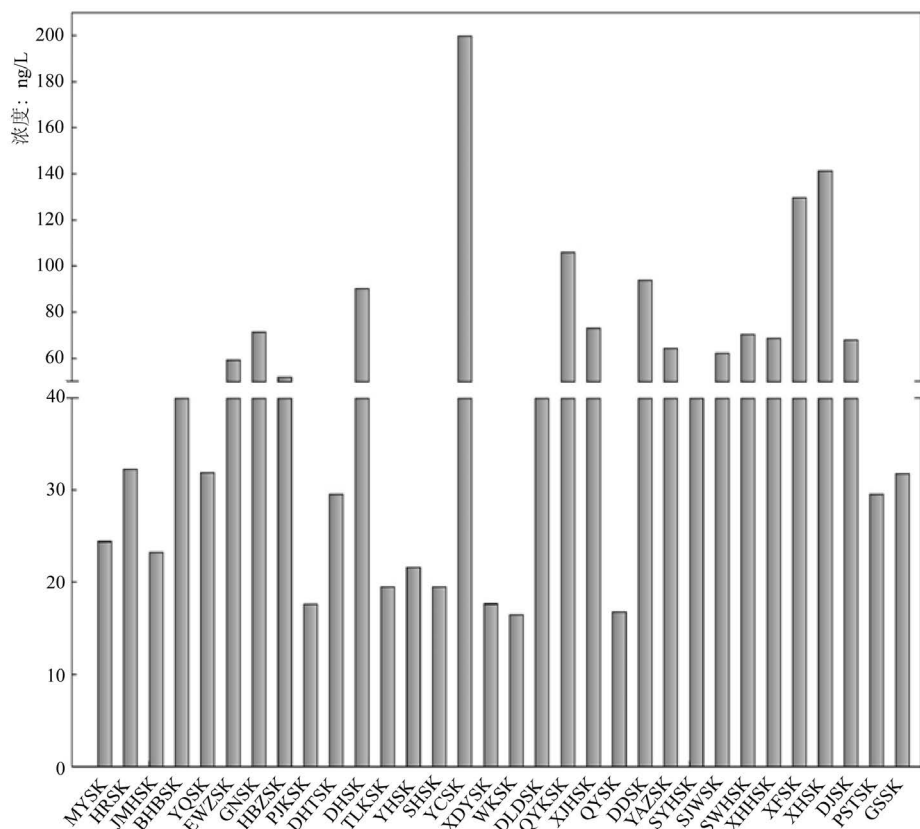


Figure 2. The total concentration of 28 PPCPs in each drinking water source from the Haihe River basin

图 2. 海河流域各水源地 28 种 PPCPs 总浓度

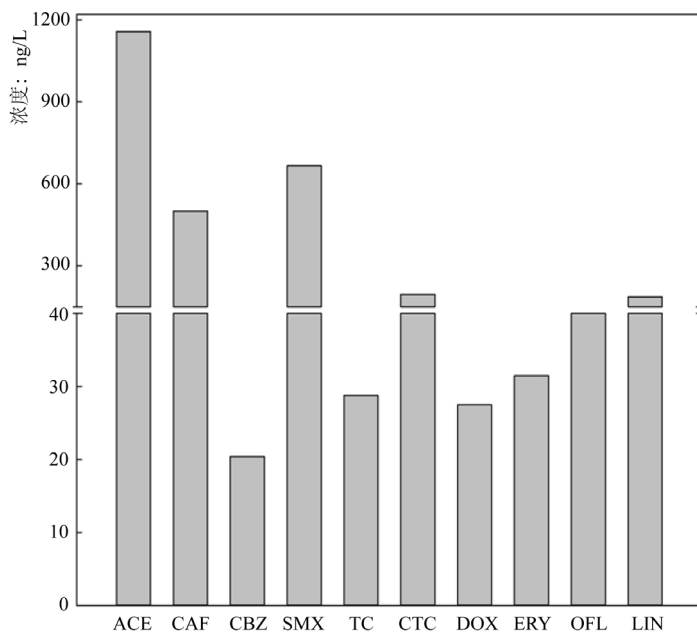


Figure 3. Total concentration of 28 PPCPs in each drinking water source from the Haihe River basin

图 3. 海河流域 33 个水源地表层水中 28 种单体目标化合物的总浓度

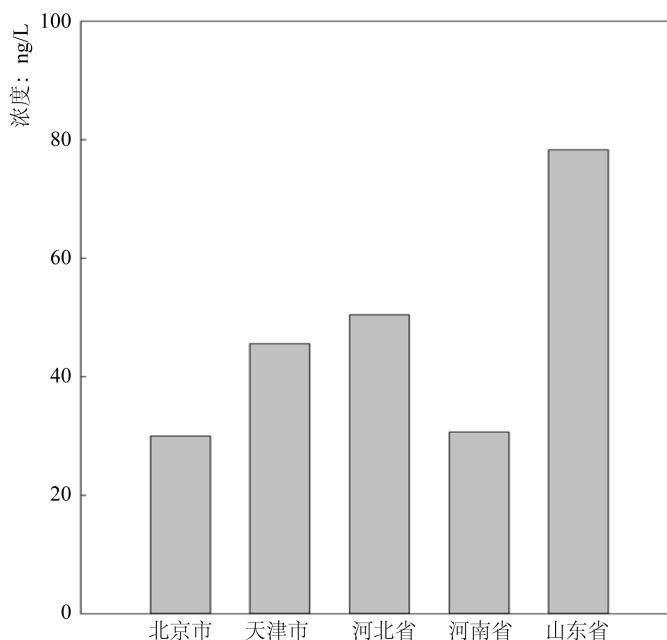


Figure 4. Mean concentration of PPCPs in the drinking water source from Beijing, Tianjin, Hebei, Henan, Shandong province of the Haihe River basin

图 4. 海河流域各省水源地水体中 PPCPs 平均含量

东水源地大部分都为处于平原地区，并且大部分都为人工开挖水库，其水源主要来自于黄河水或流域内支流，可能会受到人类活动的轻微影响，北京市和河南省水源地水体中 PPCPs 平均含量最低，这可能是由于北京市的 MYSK、HRSK、BHBSK 及 JMHSK 水源地和河南省的 GSSK 及 PSTSK 均处于山区，受到人为影响较平原区水库小，所以其水体中的 PPCPs 含量较平原区水库低。

3.2. 海河流域各省水源地水中各 PPCPs 组成

海河流域各省水源地表层水中 PPCPs 的组成情况见图 5。山东省和河南省水源地中，非抗生素类药物为优势污染物，其平均浓度占 PPCPs 总平均浓度的比例分别为 66% 和 100%。在本研究中，选取的 5 种非抗生素类药物在人们的日常生活中使用非常广泛，其在山东省及河南省水源地中的检出率及检出浓度较高。在北京市、天津市及河北省水源地中的平均浓度占 PPCPs 总平均浓度的比例分别为 17%、3% 和 25%，其占比低于山东省及河南省。磺胺类抗生素在北京市、天津和山东省地表水源地中都有检出，且其平均浓度占 PPCPs 总平均浓度的比例分别为 83%、48% 和 25%，在河南省与河北省的水源地表层水中，均没有检出磺胺类抗生素。四环素类抗生素在天津市、河北省和山东省水源地中有检出，其平均浓度占 PPCPs 总平均浓度的比例分别为 49%、53% 和 5%，在北京市和河南省水源地中，四环素类抗生素均没有检出。大环内酯类抗生素在海河流域水源地检出率及检出浓度均较低，只有在山东省水源地中有部分检出。喹诺酮类抗生素也仅在河北省部分水源地水体中有检出，其检出率及检出浓度均较低。抗菌剂和雌激素等均没有在海河流域水源地表层水中检出。

3.2.1. 北京市地表水源地

在北京市水源地中，非抗生素类药物(对乙酰氨基酚、咖啡因、卡马西平、地尔硫卓、氟西汀)只有咖啡因有检出，且其平均浓度为 11.2 ng/L，其余 4 种非抗生素类药物均为未检出。4 种四环素类抗生素(土霉素、四环素、金霉素、强力霉素)有 3 种检出，其中四环素仅在 BHBSK 中有检出，其检出浓度为 16.1 ng/L；

金霉素在 MYSK 和 HRSK 中有检出, 其检出浓度分别为 21.9 和 18.5 ng/L; 强力霉素仅在 BHBSK 有检出, 其检出浓度为 18.7 ng/L; 磺胺类、大环内酯类和喹诺酮类抗生素在北京市水源地水体中均为未检出。

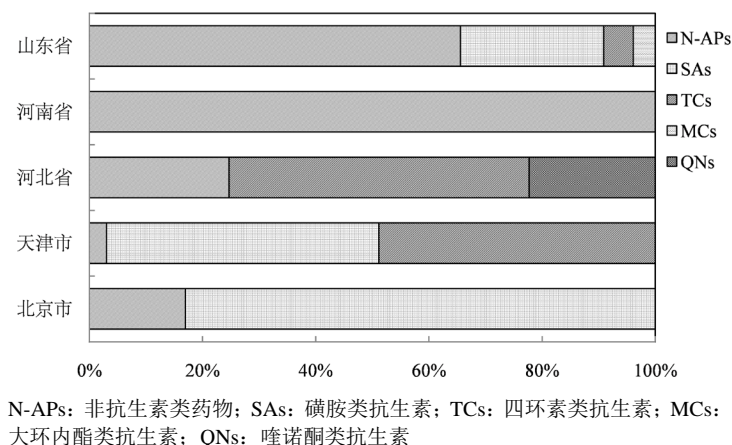


Figure 5. Composition Profiles of PPCPs in surface water of drinking water source of the Haihe River basin

图 5. PPCPs 在海河流域各省份水源地水体中的成分分布图

3.2.2. 天津市水源地

本研究只在天津市采集了两个水源地水样, 分别为 YQSK 和 EWZSK。在天津市水源地中, 在非抗生素类药物中, 仅对乙酰氨基酚在 YQSK 中有检出, 其浓度为 2.84 ng/L; 4 种四环素类抗生素有两种被检出, 金霉素在 YQSK 水体中有检出, 且其浓度为 17.8 ng/L, 强力霉素在 EWZSK 有检出, 其浓度为 27.5 ng/L; 氧氟沙星为本研究选取的唯一一种喹诺酮类抗生素, 其在天津市 YQSK 和 EWZSK 两个水源地中均有检出, 其浓度分别为 14.2 和 31.8 ng/L。磺胺类和大环内酯类抗生素在天津市水源地水体中均为未检出。

3.2.3. 河南省水源地

本研究在河南省采集了两个水源地水样, 分别为 PSTSK 和 GSSK。在河南省水源地中, 在非抗生素类药物中, 仅对乙酰氨基酚和咖啡因在两个水库中都有检出, 对乙酰氨基酚在 PSTSK 和 GSSK 水体中浓度分别为 318.5 和 82.3 ng/L, 咖啡因的含量分别为 29.6 和 31.8 ng/L; 磺胺类、四环素类、大环内酯类和喹诺酮类抗生素在河南省两个水源地水体中均为未检出。

3.2.4. 河北省水源地

本研究在河北省采集了 13 个水源地水样, 经过检测分析, 在非抗生素类药物中, 仅咖啡因和卡马西平这两种药物在河北省部分水源地中检出, GNSK、HBZSK、YCSK、XDYSK、WKS K 和 YCSK 中均有咖啡因的检出, 其浓度范围为 3.63~38.0 ng/L; PJKSK 和 YCSK 中有卡马西平的检出, 其浓度分别为 2.36 和 2.07 ng/L。4 种磺胺类抗生素中, 仅磺胺甲恶唑在河北省部分水库中有检出, 其余 3 种磺胺类抗生素在河北省水源地中均未检出, 其中磺胺甲恶唑在 PJKSK、XDYSK 和 WKS K 中未检出, 在其余 10 个水库中的浓度范围为 8.92~58.2 ng/L。在 4 种四环素类抗生素中, 四环素和金霉素在河北省部分水源地中有检出, 其中四环素在 DHSK 和 DLDSK 中有检出, 其浓度分别为 14.1 和 14.7 ng/L; 金霉素在 GNSK、DHSK、YCSK 和 DLDSK 有检出, 其浓度为 20.7、17.9、17.6 和 19.5 ng/L。4 种大环内酯类抗生素在河北省水源地中部分水库中有检出, 其中红霉素和林可霉素在 GNSK、HBZSK 和 YCSK 中都有检出, 其浓度分别为

3.19、3.88 和 4.29 ng/L, 3.32、4.37 和 122.6 ng/L。氧氟沙星是本研究中选取的唯一一种喹诺酮类抗生素, 其在 PJKSK、YCSK 和 XDYSK 中有检出, 其浓度分别为 15.3、16.5 和 14.1 ng/L。

3.2.5. 山东省水源地

采集山东省 12 个水源地水样, 经过检测分析, 在非抗生素类药物中, 对乙酰氨基酚、咖啡因和卡马西平等 3 种药物在山东省部分水源地中有检出, 对乙酰氨基酚在 QYHSK、XJHSK 和 QYSK 中未检出, 在其余 9 个水源地中均有不同程度的检出, 其检出浓度范围为 43.9~145.8 ng/L; 咖啡因仅在 QYSK 中未检出, 在其余 11 个水源地中均有不同程度的检出, 其检出浓度范围为 2.33~55.8 ng/L; 卡马西平在 QYHSK、XJHSK、DDSK、XHHSK、XFSK 和 XHSK 有检出, 其浓度范围为 2.30~3.22 ng/L。在 4 种磺胺类抗生素中, 仅有磺胺甲恶唑在山东省水源地中检出, 并且其检出率为 100%, 其浓度范围为 10.7~64.1 ng/L。在 4 种四环素类抗生素中, 红霉素在 QYHSK、DDSK、XHHSK、XFSK 和 XHSK 中有检出, 其浓度分别为 3.38、3.41、4.60、4.64 和 4.10 ng/L; 林可霉素 QYHSK、XJHSK、QYSK、YAZSK、XHHSK 和 XHSK 中有检出, 其浓度范围为 2.95~14.5 ng/L。喹诺酮类抗生素在山东省各个水源地中均为未检出。

3.3. 国内外相关报道比较

目前, 我国还没有关于 PPCPs 污染的标准限值, 为了更好的了解本研究区水源地水体中 PPCPs 的浓度水平, 将本研究结果与国外相关报道做比较。从表 4 中可以看出, 本研究区水源地水体中 PPCPs 的检出率和检出浓度均较低, 大部分都低于国外水源地水体中报道的水平。

Table 4. Concentration of PPCPs detected in source water and this study

表 4. 本研究与世界不同区域水源地水体中 PPCPs 检出情况对比

| 化合物 | 浓度范围/ng/L | 研究区域 | 参考文献 |
|------------|----------------|-----------------|------|
| 对乙酰氨基酚 ACE | N.D.~71.9 | 白洋淀 | [19] |
| | 28.6~507 | 官厅水库 | [20] |
| | N.D.~318.4 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| 咖啡因 CAF | N.D.~3270 | 巢湖饮用水源区 | [21] |
| | N.D.~16249 | 新加坡水源区 | [22] |
| | N.D.~318.4 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| 卡马西平 CBZ | 5.69 | 中国上海市水源 | [23] |
| | 15.58~271.0 | 白洋淀 | [19] |
| | N.D.~5.90 | 官厅水库 | [20] |
| | N.D.~3.22 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| 磺胺甲恶唑 SMX | N.D.~8.60 | 中国江苏某市典型饮用水源 | [17] |
| | 8.67 | 中国上海市饮用水源 | [23] |
| | <10 | 瑞士饮用水源区 | [24] |
| | 3.03~15.7 | 南京地区部分江河及自来水厂源水 | [25] |
| | 111~193; 2~165 | 珠江广州段(枯水期、丰水期) | [26] |
| | N.D.~8.6 | 中国江苏某市典型饮用水源 | [17] |
| | N.D.~64.1 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |

Continued

| | | | |
|----------|-----------------|-----------------|------|
| | 0.4~1.1 | 贵阳市饮用水源 | [27] |
| | N.D.~9.8 | 中国, 巢湖 | [28] |
| 四环素 TC | N.D.~32.2 | 南京地区部分江河及自来水厂水源 | [25] |
| | N.D.~2.3 | 中国江苏某市典型饮用水源 | [17] |
| | N.D.~16.1 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| | 3.4 | 韩国某饮用水源 | [29] |
| | 423~636; 13~423 | 珠江广州段(枯水期; 丰水期) | [26] |
| 红霉素 REY | N.D.~4.0 | 中国, 江苏某市典型饮用水源 | [17] |
| | 4.62 | 意大利某饮用水源 | [30] |
| | N.D.~13.9 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| | N.D.~68.2 | 中国, 三峡库区 | [16] |
| 林可霉素 LIN | N.D.~407.1 | 白洋淀 | [19] |
| | N.D.~40.5 | 官厅水库 | [20] |
| | N.D.~122.6 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| | N.D.~13.2 | 中国江苏某市典型饮用水源 | [17] |
| | N.D.~15.8 | 中国, 珠江 | [31] |
| 氧氟沙星 OFL | N.D.~147.6 | 中国, 长江南京段 | [32] |
| | N.D.~17.2 | 中国, 东江源头 | [33] |
| | N.D.~9.50 | 中国, 汉江 | [34] |
| | N.D.~31.8 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| | N.D. | 中国, 三峡库区 | [16] |
| | N.D.~160.0 | 中国, 长江南京段 | [32] |
| 强力霉素 DOX | 256.4 | 中国, 东江源头 | [33] |
| | N.D.~17.0 | 中国, 汉江 | [34] |
| | N.D.~27.5 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |
| | N.D.~6.0 | 南京典型县区饮用水源 | [35] |
| | N.D.~15.4 | 中国, 江苏某市饮用水源 | [17] |
| 金霉素 CTC | 0.5~0.9 | 贵阳市饮用水源 | [27] |
| | N.D.~4.4 | 巢湖 | [28] |
| | N.D.~21.9 | 中国, 海河流域水源地 | 本研究 |

N.D.: 低于检出限。

3.4. 海河流域水源地表层水中 PPCPs 潜在风险

为研究海河流域典型水体中 PPCPs 对水生生态系统的影响, 查阅相关文献资料[36] [37], 应用风险商值(RQ)评价模型对水体中 PPCPs 残留对水生生态系统存在潜在风险进行评价, 其计算公式如下:

$$RQ_{\text{water}} = \text{MEC}/\text{PNEC}_{\text{water}} \quad (1)$$

$$PNEC_{\text{water}} = LC_{50}/AF \text{ 或 } EC_{50}/AF \quad (2)$$

式中, MEC 为环境实测浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; $PNEC_{\text{water}}$ 为水中预测无效应浓度, 是在现有认知下不会对环境中生物或生态系统产生不利效应的最大药物浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$; LC_{50} 为半致死浓度, EC_{50} 为半最大效应浓度, 单位为 ng/L , LC_{50} 和 EC_{50} 均由文献中获得, 当存在多个值时, 取最小值; AF 为评价因子, 取欧盟 Water Framework Directive 的推荐值(1000) [38]。当 $0.01 \leq RQ < 0.1$, 为低风险; $0.10 \leq RQ < 1.00$, 为中风险; $RQ \geq 1.00$, 为高风险。

应用 RQ 风险商值评价模型来计算所选取 PPCPs 在海河流域水源地表层水中的风险状况, 结果见表 5。从表 5 可知, 海河流域水源地表层水中 PPCPs 的风险商值除红霉素在 YCSK、XHHSK、XFSK 和 XHSK 中显示较低中等风险外, 其余化合物在海河流域水源地表层水中的 RQ 值均小于 0.01, 对水环境中生物及微生物具有低风险。

Table 5. Values of RQ of PPCPs in water source from the Haihe River basin

表 5. 海河流域水源地水体中 PPCPs 的风险商值

| 水源地 | ¹⁾ PNEC/ $\mu\text{g/L}$ | 对乙酰氨基酚 ACE | 咖啡因 CAF | 卡马西平 CBZ | 磺胺甲恶唑 SMX | 四环素 TC | 金霉素 CTC | 强力霉素 DOX | 红霉素 ERY | 林可霉素 LIN | 氧氟沙星 OFL |
|-------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| | 9.2 | 69 | 31.6 | 20 | 3400 | 5 | 430 | 0.04 | 13.98 | 100 | |
| MYSK | 0 | 3.8×10^{-5} | 0 | 0 | 0 | 4.4×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| HRSK | 0 | 2.0×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 3.7×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| JMHSK | 0 | 3.4×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| BHBSK | 0 | 7.6×10^{-5} | 0 | 0 | 4.7×10^{-6} | 0 | 4.4×10^{-5} | 0 | 0 | 0 | |
| YQSK | 3.1×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.6×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 1.4×10^{-4} | |
| EWZSK | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.4×10^{-5} | 0 | 0 | 3.2×10^{-4} | |
| GNSK | 0 | 35×10^{-4} | 0 | 1.0×10^{-3} | 0 | 4.1×10^{-3} | 0 | 7.9×10^{-2} | 2.4×10^{-4} | 0 | |
| HBZSK | 0 | 3.0×10^{-4} | 0 | 1.2×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 9.7×10^{-2} | 3.1×10^{-4} | 0 | |
| PJKSK | 0 | 0 | 7.5×10^{-5} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.5×10^{-4} | |
| DHTSK | 0 | 0 | 0 | 1.5×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| DHSK | 0 | 0 | 0 | 2.9×10^{-3} | 4.1×10^{-6} | 3.6×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| TLKSK | 0 | 0 | 0 | 9.8×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| YHSK | 0 | 0 | 0 | 1.1×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| SHSK | 0 | 0 | 0 | 9.8×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| YCSK | 0 | 1.2×10^{-4} | 0 | 4.5×10^{-4} | 3.5×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| XDYSK | 0 | 5.3×10^{-5} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| WKSK | 0 | 2.4×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| DLDSK | 0 | 0 | 0 | 7.4×10^{-4} | 3.9×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| YCSK | 0 | 5.5×10^{-4} | 6.5×10^{-5} | 1.7×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0.107 | 8.8×10^{-3} | 0 | |
| QYHSK | 0 | 3.3×10^{-4} | 1.0×10^{-4} | 3.2×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 8.5×10^{-2} | 9.3×10^{-4} | 0 | |
| XJHSK | 0 | 1.3×10^{-4} | 8.1×10^{-5} | 2.4×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.0×10^{-3} | 0 | |
| QYSK | 0 | 0 | 0 | 6.9×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.1×10^{-4} | 0 | |

Continued

| | | | | | | | | | | |
|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|---|----------------------|----------------------|---|
| DDSK | 8.2×10^{-3} | 4.9×10^{-4} | 7.1×10^{-5} | 1.8×10^{-3} | 3.9×10^{-3} | 0 | 0 | 8.5×10^{-2} | 0 | 0 |
| YAZSK | 9.8×10^{-3} | 3.4×10^{-5} | 0 | 1.7×10^{-3} | 4.3×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 5.2×10^{-4} | 0 |
| SYHSK | 8.1×10^{-3} | 4.9×10^{-4} | 0 | 5.4×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SJWSK | 9.6×10^{-3} | 6.9×10^{-4} | 0 | 7.4×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SWHSK | 5.9×10^{-3} | 5.7×10^{-4} | 0 | 1.6×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| XHHSK | 1.6×10^{-2} | 3.4×10^{-5} | 7.3×10^{-5} | 2.3×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 1.2×10^{-1} | 1.0×10^{-3} | 0 |
| XFSK | 9.3×10^{-3} | 8.1×10^{-4} | 8.7×10^{-5} | 2.2×10^{-3} | 4.4×10^{-3} | 0 | 0 | 1.2×10^{-1} | 0 | 0 |
| XHSK | 4.8×10^{-3} | 7.3×10^{-4} | 9.3×10^{-5} | 2.9×10^{-3} | 4.0×10^{-3} | 0 | 0 | 1.0×10^{-1} | 3.3×10^{-4} | 0 |
| DJSK | 1.1×10^{-2} | 4.5×10^{-4} | 0 | 8.7×10^{-4} | 3.9×10^{-3} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PSTSK | 3.5×10^{-2} | 4.3×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| GSSK | 8.9×10^{-3} | 4.6×10^{-4} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

¹⁾参考文献[18]中的数据。

4. 结论

应用超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱联用技术对海河流域 33 个水源地表层水样进行检测发现, 选取的 28 种 PPCPs 目标化合物有 10 种检出, 检出率范围为 N.D~69.7%; 将本研究区水源地水体中 PPCPs 含量与国内外相关研究相比较, 发现海河流域水源地水体中 PPCPs 处于中等偏低污染水平; 应用风险商值模型对海河流域 33 个水源地表层水中 PPCPs 存在的潜在风险进行评价, 发现红霉素在 YCSK、XHHSK、XFSK 和 XHSK 水源地表层水中显示较低中等风险, 需引起相关部门关注。

基金项目

国家重点研发计划项目(No. 2017YFC0405804)。

参考文献

- [1] Daughton, C.G. and Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives Supplements*, **107**, 907-907. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
- [2] 胡洪营, 王超, 郭美婷. 药品和个人护理用品(PPCPs)对环境的污染现状与研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 947-952.
- [3] Zhou, H.D., Wu, C.Y., Huang, X., Gao, M.J., Wen, X.H., Tsuno, H. and Tanaka, H. (2010) Occurrence of Selected Pharmaceuticals and Caffeine in Sewage Treatment Plants and Receiving Rivers in Beijing, China. *Water Environment Research*, **82**, 2239-2248. <https://doi.org/10.2175/106143010X12681059116653>
- [4] Liu, J.L. and Wong, M.H. (2013) Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs): A Review on Environmental Contamination in China. *Environment International*, **59**, 208-224. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>
- [5] Sun, J., Luo, Q., Wang, D.H. and Wang, Z.J. (2015) Occurrences of Pharmaceuticals in Drinking Water Sources of Major River Watersheds, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **117**, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.032>
- [6] 马玉红. OTC 药品发展趋势[J]. 中国现代药物应用, 2015(18): 288-289.
- [7] Zhen, X., Miao, Y.P., Wang, J.H. and Liu, X. (2015) Occurrence and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products and Endocrine Disrupting Chemicals in Reclaimed Water and Receiving Groundwater in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **119**, 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.031>
- [8] Gagne, F., Blaise, C. and Andre, C. (2006) Occurrence of Pharmaceutical Products in a Municipal Effluent and Toxicity to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Hepatocytes. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, **64**, 329-336.

- <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.04.004>
- [9] Wu, C.X., Witter, J.D., Spongberg, A.L. and Czajkowski, K.P. (2009) Occurrence of Selected Pharmaceuticals in an Agricultural Landscape, Western Lake Erie Basin. *Water Research*, **43**, 3407-3416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.014>
- [10] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. and Guwy, A.J. (2009) The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs during Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters. *Water Research*, **43**, 363-380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- [11] Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Tuc Dinh, Q., Clément, M. and Chevreuil, M. (2008) Occurrence and Fate of Antibiotics in the Seine River in Various Hydrological Conditions. *Science of the Total Environment*, **393**, 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.009>
- [12] Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Jelic, A., Petrović, M. and Barceló, D. (2014) Comparison of Measured and Predicted Concentrations of Selected Pharmaceuticals in Wastewater and Surface Water: A Case Study of a Catchment Area in the Po Valley (Italy). *Science of the Total Environment*, **470-471**, 844-854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.026>
- [13] Kobayashi, T., Suehiro, F., Tuyen, B.C. and Suzuki, S. (2010) Distribution and Diversity of Tetracycline Resistance Genes Encoding Ribosomal Protection Proteins in Mekong River Sediments in Vietnam. *FEMS Microbiology Ecology*, **59**, 729-737. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2006.00244.x>
- [14] Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P.G. and Park, J. (2007) Aquatic Toxicity of Acetaminophen, Carbamazepine, Cimetidine, Diltiazem and Six Major Sulfonamides, and Their Potential Ecological Risks in Korea. *Environment International*, **33**, 370-375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>
- [15] Lin, Y.C., Yu, T.H. and Lin C.F. (2009) Pharmaceutical Contamination in Residential, Industrial, and Agricultural waste Streams: Risk to Aqueous Environments in Taiwan. *Chemosphere*, **74**, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.027>
- [16] 张君, 程艳茹, 封丽, 张晓岭, 封雷, 邹素兰, 张文兵. 三峡库区饮用水水源抗生素健康风险评价[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(8): 192-198.
- [17] 胡冠九, 陈素兰, 穆肃, 张蓓蓓. 江苏省某市典型饮用水水源中抗生素质量浓度特征[J]. 水资源保护, 2016, 32(3): 84-88.
- [18] 张盼伟. 海河流域典型水体中PPCPs的环境行为及潜在风险研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2018.
- [19] Zhang, P.W., Zhou, H.D., Li, K., Zhao, X.H., Liu, Q.N., Li, D.J. and Zhao, G.F. (2018) Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products, and Their Associated Environmental Risks in a Large Shallow Lake in North China. *Environmental Geochemistry and Health*, **40**, 1525-1539. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0069-0>
- [20] Zhang, P.W., Zhou, H.D., Li, K., Zhao, X.H., Liu, Q.N., Li, D.J., Zhao, G.F. and Wang, L. (2018) Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products, and Their Associated Environmental Risks in Guanting Reservoir and Its Upstream Rivers in North China. *RSC Advances*, **8**, 4703-4712. <https://doi.org/10.1039/C7RA12945A>
- [21] 潘潇, 强志民, 王为东. 巢湖东半湖饮用水源区沉积物药品和个人护理品(PPCPs)分布与生态风险[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2234-2244.
- [22] Tran, N.H., Li, J., Hu, J. and Ong, S.L. (2014) Occurrence and Suitability of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Molecular Markers for Raw Wastewater Contamination in Surface Water and Groundwater. *Environmental Science & Pollution Research*, **21**, 4727-4740. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2428-9>
- [23] 刘敏, 殷浩文, 许慧慧, 钱海雷, 朱情, 沈璐, 王樱芝. 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估[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(7): 609-615.
- [24] Mcardell, C.S., Molnar, E., Suter, J.F. and Giger, W. (2003) Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science & Technology*, **37**, 5479-5486. <https://doi.org/10.1021/es034368i>
- [25] 张川, 胡冠九, 孙成. UPLC-ESI-MS/MS法同时测定水中7种抗生素[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 37-40.
- [26] 徐维海, 张干, 邹世春, 李向东, 刘玉春. 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.
- [27] 刘虹, 张国平, 刘丛强. 固相萃取-色谱测定水、沉积物及土壤中氯霉素和3种四环素类抗生素[J]. 分析化学, 2007, 35(3): 315-319.
- [28] 唐俊, 陈海燕, 史陶中, 李学德, 花日茂, 陈燕. 巢湖喹诺酮及四环素类药物污染现状及来源分析[J]. 安徽农业大学学报, 2013(6): 1046-1048.

- [29] Sang, D.K., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J. and Snyder, S.A. (2007) Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking, and Waste Waters. *Water Research*, **41**, 1013-1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
- [30] Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M. and Fanelli, R. (2010) Source, Occurrence and Fate of Antibiotics in the Italian Aquatic Environment. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.110>
- [31] Liang, X.M., Chen, B.W., Nie, X.P., Shi, Z., Huang, X.P. and Li, X.D. (2013) The Distribution and Partitioning of Common Antibiotics in Water and Sediment of the Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*, **92**, 1410-1416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.044>
- [32] 李辉, 陈瑀, 封梦娟, 王博, 卜元卿, 张圣虎. 南京市饮用水源地抗生素污染特征及风险评估[J]. 环境科学学报, 2020, 40(4): 1269-1277.
- [33] Chen, Y., Chen, H., Li, Z., Yue, J., Karina, G. and He, Y. (2018) Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Antibiotics in a Subtropical River-Reservoir System. *Water*, **10**, Article No. 104. <https://doi.org/10.3390/w10020104>
- [34] Hu, Y., Yan, X., Shen, Y., Di, M.X. and Wang, J. (2018) Antibiotics in Surface Water and Sediments from Hanjiang River, Central China: Occurrence, Behavior and Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **157**, 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.083>
- [35] 胡冠九, 穆肃, 赵永刚, 张蓓蓓, 陈素兰. 南京典型县区饮用水源抗生素含量特征[J]. 环境化学, 2015(1): 192-193.
- [36] Guo, L. (2007) Doing Battle with the Green Monster of Taihu Lake. *Science*, **317**, 1166. <https://doi.org/10.1126/science.317.5842.1166>
- [37] Zhu, S.C., Chen, H. and Li, J.N. (2013) Sources, Distribution and Potential Risks of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Qingshan Lake Basin, Eastern China. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, **96**, 154-159. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.06.033>
- [38] EC (European Commission) (2014) European Commission Technical Guidance Document on Risk Assessment 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. EC (European Commission), Ispra.