

抗生素在纳污海域水和沉积物中浓度及生态风险分配

李菲菲¹, 陈吕军¹, 苏志国¹, 郑宇涵², 温东辉²

(1.清华大学 环境学院, 北京 100084; 2.北京大学 环境科学与工程学院, 北京 100087)

摘要:沿海地区含抗生素废水排入近岸海水后,在水和沉积物两相处于动态吸附—解吸过程。为探究纳污海域中抗生素的赋存特征及分配规律,本研究采用超高效液相色谱质谱联用仪,定量检测了 6 类 77 种抗生素在近岸纳污区 (JX 和 SY) 和杭州湾近海 (Hangzhou Bay, HB) 的浓度。结果显示,沉积物中抗生素均以喹诺酮类 (quinolones, QNs) 为主,总抗生素浓度由近岸纳污区到近海存在明显的距离衰减趋势。离岸近的 JX 和 SY 纳污区沉积物中总抗生素浓度分别为 2.3~132.2 ng/g (平均值为 34.8 ng/g) 和 2.0~133.3 ng/g (平均值为 74.7 ng/g),离岸相对远的 HB 区域总抗生素浓度为 2.2~51.9 ng/g (平均值为 15.6 ng/g)。9 种抗生素在两个纳污区的水体和沉积物中被共同检出,且频次大于 50%,在 SY 纳污区, enrofloxacin (ERFX)、ofloxacin (OFX)、marbofloxacin (MBFX) 和 nadifloxacin (NDFX) 由水向沉积物转移程度较大,它们在两相中的分配与沉积物理化性质呈正相关关系,而与水质呈负相关关系;在 JX 纳污区, tosulofloxacin (TSFX)、roxithromycin (RTM)、clarithromycin (CLM)、4-epichlortetracycline (ETC) 和 methacycline (MTC) 由水向沉积物转移程度较大,它们在两相中的分配与水质呈正相关关系,而与沉积物理化性质呈负相关关系。抗生素浓度分配带来了相应的生态风险分配,水中抗生素的生态风险远大于沉积物,水中以 ERFX、NDFX、MBFX 和 OFX 风险较大,主要针对鱼类,其次是绿藻和水蚤,并且 JX 纳污区水中抗生素的生态风险远高于 SY 纳污区。本研究对评估海洋生态健康、管控抗生素污染、开发修复技术与制定管理政策具有重要意义。

关键词: 抗生素; 沉积物; 纳污海域; 两相分配; 生态风险

中图分类号: X131; X820.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2025)04-0588-10

The concentration and ecological risk partition of antibiotics in the water and sediments of nearshore effluent receiving areas

LI Feifei¹, CHEN Lyujun¹, SU Zhiguo¹, ZHENG Yuhan², WEN Donghui²

(1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100087, China)

Abstract: After coastal areas discharge antibiotic-containing wastewater into nearshore seawater, a dynamic adsorption-desorption process takes place in both the water and sediment phases. To investigate the occurrence characteristics and partition patterns of antibiotics in the effluent receiving areas (ERAs), we quantitatively analyzed the concentrations of six classes of 77 antibiotics in nearshore ERAs (JX and SY) and in coastal areas of Hangzhou Bay (Hangzhou Bay, HB), using ultra-high performance liquid chromatography and mass

收稿日期: 2024-08-29, 修订日期: 2024-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52200227, 51938001, 52170185, 52300243, 52300116)

作者简介: 李菲菲 (1983—), 女, 山东烟台人, 博士, 主要研究方向为环境新污染物及其环境风险评估, E-mail: feifeili0901@163.com

通信作者: 温东辉 (1967—), 女, 教授, 主要研究方向为水污染控制与环境生物技术, E-mail: dhwen@pku.edu.cn

spectrometry. The results indicated that quinolones (QNs) were the predominant antibiotics detected in the sediments, and the total concentration of antibiotics decreased significantly from the nearshore ERAs to the coastal regions. In the nearshore areas of JX and SY, the total antibiotic concentration ranged from 2.3 to 132.2 ng/g (mean: 34.8 ng/g) and from 2.0 to 133.3 ng/g (mean: 74.7 ng/g), respectively. In contrast, the total antibiotic concentration in the coastal HB regions ranged from 2.2 to 51.9 ng/g (mean: 15.6 ng/g). Nine antibiotics were detected together with the detection frequency exceeding 50% in the water and sediments of the two of nearshore effluent receiving areas. Enrofloxacin (ERFX), ofloxacin (OFX), marbofloxacin (MBFX), and nadifloxacin (NDFX) were found to transfer from water to sediments greatly in SY. Their partition between the two phases showed a positive correlation with the physicochemical properties of the sediments but a negative correlation with water quality. Tosufloxacin tosylate (TSFX), roxithromycin (RTM), clarithromycin (CLM), 4-epichlortetracycline (ETC) and methacycline (MTC) transferred from water to sediments greatly in JX, with their partition between the two phases positively correlated with water quality but negatively correlated with the physicochemical properties of the sediments. The partition of antibiotic concentrations results in a corresponding partition of ecological risks. The ecological risk posed by antibiotics in water is significantly greater than that in sediments. Among the antibiotics, the risks associated with ERFX, NDFX, MBFX, and OFX in water are relatively high, primarily affecting fish, followed by green algae and water fleas. Additionally, the ecological risk of antibiotics in the water of the JX area is considerably higher than that in the SY area. This study is of great significance for assessing marine ecological health, controlling antibiotic pollution, developing remediation technologies, and formulating management policies.

Key words: antibiotics; sediments; effluent receiving area (era); two-phase partition; ecological risks

抗生素在人类生产和生活中消费量持续增加,同时作为一种新污染物,它在环境中被广泛检出,因而引起了研究者持续关注^[1-3]。现有研究大多集中在污/废水、土壤、河流及海洋水体中,对沉积物中抗生素污染研究较少^[4-5],对抗生素在水和沉积物两相的浓度及生态风险分配研究更为有限^[6]。

水中抗生素经过水解、光解、生物降解等复杂过程后,仍有部分未降解的抗生素吸附在沉积物中^[7],同时,吸附在沉积物上的抗生素也会随着环境变化解吸到水中^[8]。抗生素在水和沉积物之间的分配极其复杂,通常处于吸附和解吸的动态过程中^[9],当分配平衡时,沉积物与水体中抗生素的浓度比值即为土水分配常数(soil-water partition coefficient, K_d)。抗生素在水和沉积物间的分配受多种因素影响,抗生素本身理化特性是影响其固-液分配的一个关键因素^[7],研究表明,喹诺酮类^[10]、大环内酯类和四环素类抗生素^[11-12]容易吸附到沉积物中。此外,沉积物性质在抗生素两相分配中起着重要的作用^[13],研究表明沉积物颗粒大小、阳离子交换能力和金属离子含量等特性,可以显著影响诺氟沙

星(norfloxacin, NFX)和红霉素(erythromycin, ETM)在水和沉积物之间的分配行为^[6]。沉积物的总有机碳(total organic carbon, TOC)也被证明在有机污染物的吸附过程中起着关键作用^[14-15]。

残留在水和沉积物中的抗生素会影响生物的新陈代谢、营养转移方式等,进而影响种群数量结构,破坏生态系统平衡^[16-17]。研究证明,污水处理厂出水的受纳水体、水产养殖区等抗生素浓度相对较高,生态系统平衡受到了严重影响^[18]。另一研究表明,在226种目标抗生素中,20%对藻类具有高度毒性,16%对水蚤具有极高毒性^[19]。目前,常用环境风险评价(environment risk assessment)来预测污染物对生态系统的潜在危害^[20],其中风险熵(risk quotients, RQ)评价法是一种主流方法^[21]。研究指出,黄海近海检出的抗生素主要对藻类有生态风险,其中磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)和氧氟沙星(ofloxacin, OFX)的 RQ 分别达到1.78和23.70,具有极高的生态风险^[22]。

杭州湾沿海地区人口众多,工业发达,产生了大量生活污水和工业废水,尽管经过处理,出水中仍含有相对高浓度的残留抗生素,最终排入

近岸海域,该海域被称为近岸纳污区 (effluent receiving areas, ERAs)。本课题组以往的研究证明,纳污区海水受到了严重的抗生素污染,它是陆源抗生素的“汇”^[23]。海水中的抗生素一部分随着水流向近海扩散运输,还有一部分迁移到沉积物中,研究表明,水相中约 39% 的喹诺酮类抗生素因沉积作用会在水相迁移到沉积物中^[24]。纳污区海水又成为沉积物和近海抗生素污染的“源”。本研究以杭州湾的近岸纳污区和近海为研究对象,选取了 6 类 77 种抗生素作为目标污染物,旨在阐明目标抗生素在近岸纳污区—近海的空间赋存变化及规律,探索抗生素在水和沉积物中的分配特性及影响因素,解析由抗生素浓度分配带来的生态风险分配特征,以期为海洋抗生素污染防控提供决策依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

JX 和 SY 纳污区分别为污水处理厂 (waste water treatment plant, WWTP) 1 和 2 的出水排海区域,两个污水处理厂的来源、工艺及出水水质等参考已发表文章^[23]。同时,设置相对近岸纳污区离岸更远的杭州湾近海采样点位 (Hangzhou Bay, HB),各采样点位的地理信息见表 1。

1.2 样品采集及预处理

每个采样点位采集 4 L 水样,用棕色玻璃瓶贮存,采集深度为水面以下 1 m。采样后调节水样 pH 为 3~4, 0~4 ℃ 冷藏, 24 h 内进行预处理。沉积物样品使用 VanVeen 型采样器 (HYDRO-BIOS, 德国) 采集,采集表层 (0~20 cm) 沉积物约 0.5 kg,置于铝盒中-20 ℃ 保存。

水样依次经过滤、固相萃取、洗脱、氮吹等一系列预处理过程,最后定容至 1 mL 棕色小瓶中待上机检测。沉积物中抗生素先提取至液体中,再按照水样抗生素预处理方法进行。详细的预处理参照已发表文章^[23, 25]。

1.3 试剂和耗材

目标污染物为 6 类 77 种抗生素,其中包含 23 种磺胺类 (sulfonamides, SAs)、9 种大环内酯类 (macrolides, MLs)、22 种喹诺酮类 (quinolones, QNs)、9 种四环素类 (tetracyclines, TCs)、12 种

表 1 近岸纳污区及近海的采样点位信息
Tab.1 Information of sampling points in the effluent receiving areas and coastal areas

区域	站位	东经 (°)	北纬 (°)	水点位	沉积物点位
JX	JX1	121.038	30.567	√	√
	JX2	121.039	30.565	√	√
	JX3	121.096	30.559		√
	JX4	121.052	30.564	√	√
	JX5	121.051	30.567		√
	JX6	121.052	30.569		√
	JX7	121.056	30.573	√	√
	JX8	121.062	30.57		√
	JX9	121.065	30.568		√
SY	SY1	120.858	30.217		√
	SY2	120.852	30.214	√	√
	SY3	120.85	30.215		√
	SY4	120.859	30.215	√	√
	SY5	120.866	30.216		√
	SY6	120.865	30.218	√	√
HB	HB1	121.042	30.425		√
	HB2	121.364	30.624		√
	HB3	121.712	30.761		√
	HB4	122.066	30.85		√
	HB5	121.483	30.4		√
	HB6	121.782	30.482		√
	HB7	122.075	30.61		√
	HB8	122.749	30.747		√
	HB9	121.717	30.167		√
	HB10	123.16	30.167		√

β 内酰胺类 (β -lactam, β -Ls) 和 2 种林可霉素类 (lincomycins, LMs), 抗生素标准品购自天津阿尔塔科技有限公司。所采用的 5 种氘代同位素内标物购自 Sigma-Aldrich 公司 (St. Louis, MO, 美国), 分别为磺胺甲噁唑-d4 (sulfamethoxazole-d4, SMX-d4)、四环素-d6 (tetracycline-d6, TC-6)、环丙沙星-d8 (ciprofloxacin-d8, CFX-d8)、罗红霉素-d7 (roxithromycin-d7, RTM-d7) 和头孢氨苄-d5 (cephalexin-d5, CEPX-d4)。其他试剂主要包括甲醇、Na₂EDTA、乙腈、浓硫酸、磷酸氢二钠、一水合柠檬酸、乙二胺乙酸二氢钠等,均采用优级纯或色谱纯。

主要实验仪器、耗材包括超高效液相色谱

(ACQUITY H-Class, Waters, 美国)串联三重四极杆质谱系统(Xevo TQ-S Micro, Waters, 美国),色谱柱使用 Waters 公司的 BEH C18(2.1×100 mm, 1.7 μm)。固相萃取装置为美国 Supelco 生产,固相萃取柱为 Waters 公司的 Oasis HLB(6 mL, 500 mg),玻璃纤维滤膜(0.7 μm)购自英国 Whatman 公司。

1.4 仪器检测及质量控制

抗生素检测采用超高效液相色谱串联三重四极杆质谱系统,电喷雾离子源(ESI),正离子模式扫描,多反应选择监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式。液相系统柱温保持 40℃,进样量为 5 μL,流动相 A 为 0.1%(v/v)甲酸水溶液,流动相 B 为 100% 甲醇,流速均为 0.3 mL/min,洗脱方式为梯度洗脱,详细的洗脱程序参照已发表文章^[23, 25]。质谱系统毛细管电压 1.0 kV,脱溶剂气的温度和流速分别为 500℃和 1000 L/h。

抗生素检测过程中的质量控制采取以下措施:(1)采用内标法定量,每一类抗生素使用同一类别的同位素内标;(2)预处理过程中,每批样品做 1 个空白样,确保样品预处理过程中没有被污染;(3)所有样品从预处理开始做 2 个平行样品,需保证平行样品检测结果相对误差 <20%;(4)仪器检测时,每个样品及平行样品测 2 次,取平均值;(5)每 20 个样品为一组,每组样品前后测定质量控制样品(浓度为 50 μg/L);(6)本检测方法各抗生素的加标回收率为 70%~120%。

1.5 生态风险评价方法

为了量化抗生素对水生生物的毒性,一般采用多种受试物种,其中采用最广泛的是绿藻(光养水平)、水蚤(无脊椎动物)和鱼类(脊椎动物)等 3 种不同营养水平的代表生物。通过计算目标污染物在环境中的检测浓度(measured environmental concentration, MEC)与该受试物种预测无效应浓度(predicted no-effect concentration, PNEC)的比值得到风险熵,计算公式为: $RQ = MEC/PNEC$ 。海洋环境中抗生素浓度较低,本研究主要计算其慢性毒性风险,因此取 $PNEC = ChV/AF$,其中, ChV 为慢性毒性效应浓度(ng/L); AF 为评价因子,计算水和沉积物的 $PNEC$ 时,

AF 分别取 100 和 $10^{[21]}$ 。

大部分污染物在沉积物中的毒性数据还比较匮乏,因此,目前通过公式 $C_{pw} = \frac{1000 \times C_s}{K_{oc}} \times f_{oc}$,先将沉积物中抗生素的浓度(C_s)转化为孔隙水中的浓度(C_{pw}),其中, f_{oc} 为沉积物中有机碳的质量分数; K_{oc} 为抗生素的有机碳归一化水分分配系数,通过 VEGA (version 1.1.5) 模型预测获得,再利用已知的水体毒理数据进行沉积物的生态风险评估^[26]。

生态风险水平根据 RQ 值的大小分为 4 个等级:无风险($RQ < 0.01$)、低风险($0.01 \leq RQ < 0.1$)、中风险($0.1 \leq RQ < 1$)和高风险($RQ \geq 1$)^[27]。

2 结果与讨论

2.1 抗生素在纳污区与近海沉积物中的分布

图 1 显示了抗生素在纳污区和近海沉积物中的浓度分布和种类组成。从浓度上看,JX 和 SY 纳污区抗生素浓度整体高于 HB 区域。JX 和 SY 纳污区沉积物中抗生素总浓度分别为 2.3~132.2 ng/g(平均值为 34.8 ng/g)和 2.0~133.3 ng/g(平均值为 74.7 ng/g),而 HB 区域沉积物中抗生素浓度为 2.2~51.9 ng/g(平均值为 15.6 ng/g)。因此,沉积物中的抗生素浓度由纳污区向近海呈降低趋势。

从抗生素组成上看,3 个区域抗生素均以 QNs 为主,研究表明 QNs 难以进行生物降解^[28-29],并且与其他种类抗生素相比,QNs 具有较大的 K_d 值,更容易吸附在沉积物上,这也促进了 QNs 在水生环境中的持久存在^[15, 30]。JX 和 SY 纳污区沉积物中的 QNs 抗生素浓度占总抗生素浓度的比例分别为 73% 和 98%,HB 沉积物中 QNs 浓度占比(53%)低于 JX 和 SY 纳污区中 QNs 占比。

2.2 抗生素在两个纳污区的两相分配差异

相比于 HB 区域,JX 和 SY 纳污区的沉积物受抗生素污染更为严重,沉积物中的抗生素主要来自水中抗生素的迁移。为了对比抗生素在两个纳污区水和沉积物中的分配异同,选取了在两个纳污区水和沉积物中共同检出且检出频次均大于 50%^[31]的 9 种抗生素,分析其在水和沉积物中的浓度分布(图 2)。

由图 2 可见,同一种抗生素在沉积物中的浓

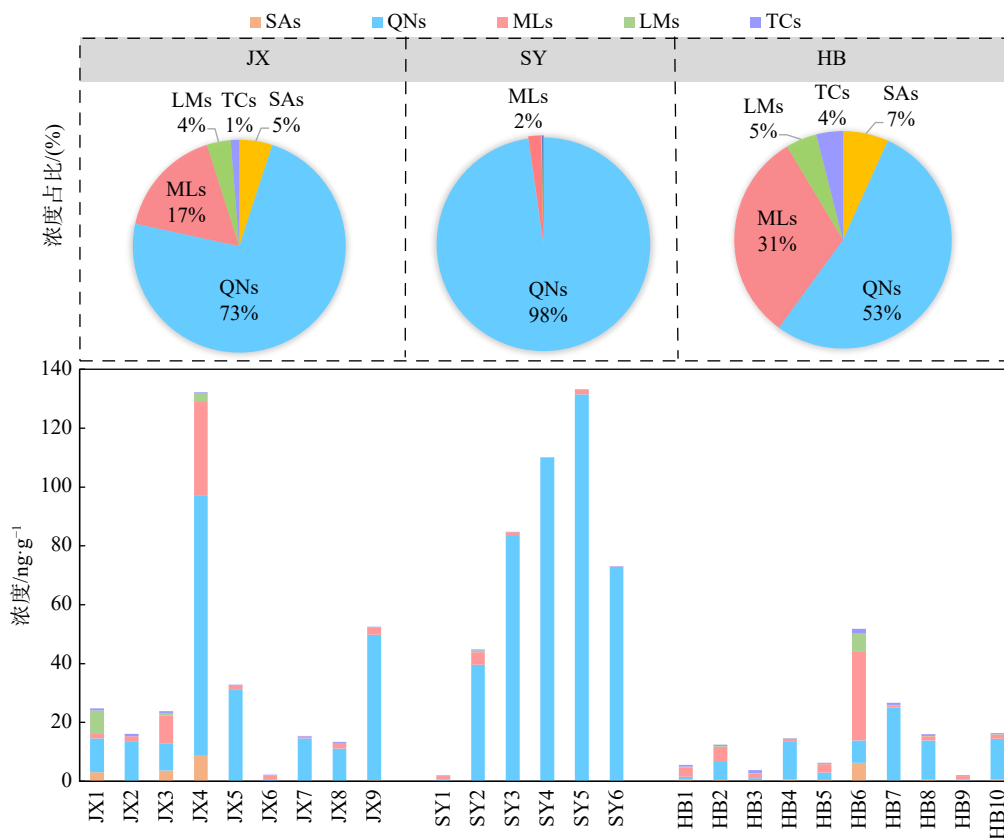


图1 沉积物中抗生素在不同区域的浓度分布

Fig. 1 Concentration distribution of antibiotics in sediments of different regions

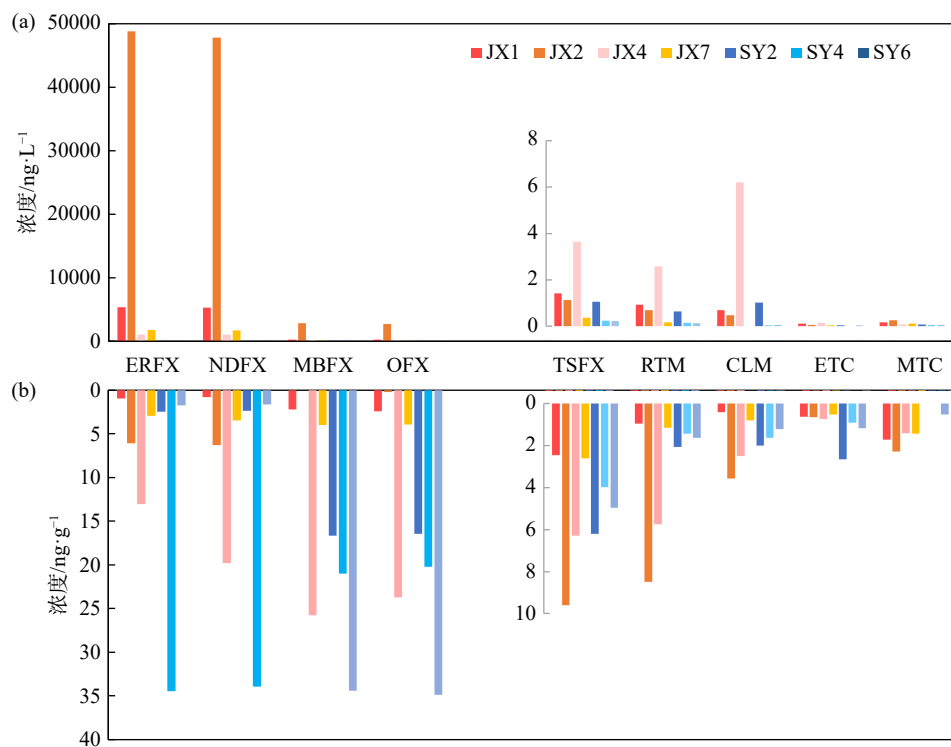


图2 纳污区共有抗生素在水(a)和沉积物(b)中浓度分布

Fig. 2 The concentration distribution of antibiotics in water (a) and sediments (b) was common in the effluent receiving areas

度分布变化跟其在水中的规律不一致,即沉积物中抗生素浓度不完全随着其在水相中浓度的升高或降低而发生相应变化。这说明水和沉积物中的抗生素污染并不能互相替代,某区域水/沉积物中抗生素污染严重与否不能代表其沉积物/水中抗生素的污染程度。此外,在水中 ERFX 和 NDFX, MBFX 和 OFX, TSFX、RTM 和 CLM 变化规律较为一致,相应地,它们在沉积物中变化规律也一致,这说明抗生素在水和沉积物中的浓度分布互相影响。

抗生素的伪分配系数 (pseudo-partitioning coefficient, $P-PC$), 即实际环境中测得的沉积物与水体之间的抗生素浓度比值^[32-33], 反映了环境中抗生素在水和沉积物中的实际分配情况。土水分配常数 K_d 指的是在理想情况下, 理论上抗生素在水和沉积物中达到分配平衡时, 两相中抗生素的浓度比值。 $P-PC$ 和 K_d 的差别在于表征

的抗生素在两相中是否达到了分配平衡。 $P-PC$ 根据实测浓度获得, 而 K_d 通过 K_{oc} 和 f_{oc} 计算获得(表2)。

表2显示, SY 纳污区 ERFX、NDFX、MBFX 和 OFX 的 $P-PC$ 值超过或接近相应抗生素的 K_d 值, 表明 SY 纳污区水环境中的抗生素向沉积物中转移程度较大, 沉积物对该4种抗生素吸附接近或超过饱和, 未来有可能会从沉积物向水中解吸。JX 纳污区上述4种抗生素 $P-PC$ 值低于 SY 纳污区, 并且远低于相应抗生素的 K_d 值。究其原因, 一方面, JX 纳污区水中上述4种抗生素的浓度之和占总抗生素浓度的99%^[23], 推测它们排入纳污区水体后, 尚未经过一定时间的光解和生物降解; 另一方面, 由图2b可见, JX 纳污区沉积物中的这4种抗生素浓度整体低于 SY 纳污区, 这可能与纳污区水或沉积物的性质有关, 导致上述抗生素在 JX 纳污区向沉积物的迁移程度较低。

表2 JX 和 SY 纳污区共同检出抗生素的 $P-PC$ 值

Tab.2 $P-PC$ value of antibiotics detected in JX and SY effluent receiving areas

抗生素名称	$P-PC-JX/L \cdot kg^{-1}$	$P-PC-SY/L \cdot kg^{-1}$	$K_d=f_{oc} \times K_{oc}/L \cdot kg^{-1[7]}$
Enrofloxacin(ERFX)	0.1 ~ 12.8 (3.7)	72.8 ~ 242319 (883.9)	510.0
Nadifloxacin(NDFX)	0.13 ~ 18.6 (5.2)	68.7 ~ 2107.6 (774.5)	1084.4
Marbofloxacin(MBFX)	0 ~ 183.5 (60.4)	318.8 ~ 9575.2 (4333.1)	499.2
Ofloxacin(OFX)	0.1 ~ 195.6 (64.7)	373.7 ~ 14521.7 (6503.9)	510.9
Tosufloxacin tosylate(TSFX)	117.0 ~ 578.8 (352.0)	44.7 ~ 170.5 (90.7)	413.1
Roxithromycin(RTM)	81.6 ~ 962.5 (410.1)	80.4 ~ 300.8 (159.3)	33174.6
Clarithromycin(CLM)	0 ~ 2492.4 (1082.6)	21.5 ~ 509.7 (191.9)	48062.4
4-Epichlortetracycline (ETC)	54.4 ~ 184.8 (121.6)	0 ~ 25.9 (13.4)	1686.2
Methacycline(MTC)	58.4 ~ 296.9 (134.4)	0.2 ~ 31.8 (11.2)	1590.8

注: 括号内数值表示均值; f_{oc} 为沉积物中有机碳的质量分数(%)

剩下5种抗生素(TSFX、RTM、CLM、ETC 和 MTC)在 JX 纳污区的 $P-PC$ 值大于其在 SY 纳污区, 表明上述5种抗生素更强烈地吸附在 JX 纳污区沉积物上。然而, 两个纳污区上述5种抗生素的 $P-PC$ 值均远远小于相应的 K_d 值, 说明纳污区的沉积物可能还有较大吸附上述抗生素的容量空间。

2.3 抗生素在纳污区两相分配的影响因素分析

研究表明, 抗生素在水和沉积物两相分配既受抗生素自身性质影响^[7], 还受水或沉积物的性

质影响^[34]。图3展示了两个纳污区共有的9种抗生素 $P-PC$ 值与水/沉积物理化性质相关性结果。

由图3可见, 4种抗生素(ERFX、NDFX、OFX 和 MBFX)的 $P-PC$ 值与水质指标主要呈负相关关系, 而与沉积物理化性质主要呈正相关关系。结合以上相关结果, 这4种抗生素在 SY 纳污区向沉积物转移程度大, 说明在该纳污区抗生素的两相分配主要跟沉积物理化性质呈正相关关系, 而与水质呈负相关关系。剩下的5种抗生

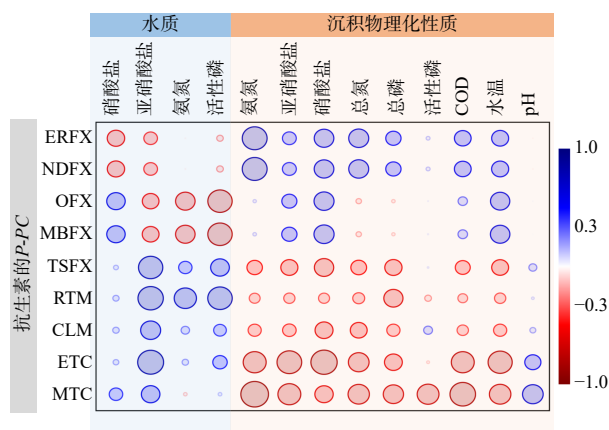


图3 纳污区共有抗生素 *P-PC* 与水 and 沉积物理化性质相关性分析

Fig. 3 Correlation analysis between *P-PC* value of common antibiotics and physicochemical properties of water and sediments in the effluent receiving areas

素(TSFX、RTM、CLM、ETC和MTC)则恰恰相反,它们与水质指标主要呈正相关关系。上述5种抗生素更大程度地吸附在JX纳污区的沉积物上,说明在该纳污区抗生素的两相分配与水质指标呈正相关关系,而与沉积物理化性质呈负相关关系。综上所述,在JX和SY两个纳污区,由于水质和沉积物理化性质的差异,造成了抗生素两相分配的差异。

在沉积物众多理化性质中,有研究证明,沉积物的粒径分级与抗生素的分配行为有很大关系^[35],图4显示了两个纳污区沉积物颗粒的粒径分级。

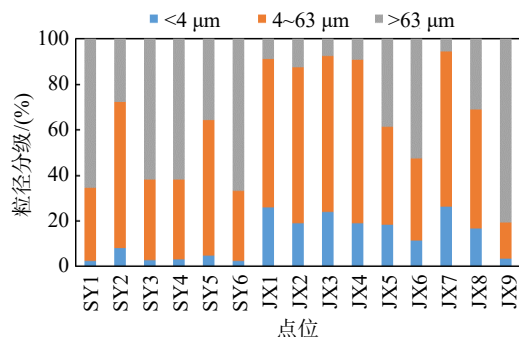


图4 SY和JX纳污区沉积物的粒径分级

Fig. 4 Particle size classification of sediments in SY and JX effluent receiving areas

两个纳污区的沉积物粒径均以4~63 μm和

>63 μm为主。JX纳污区沉积物大粒径的颗粒(>63 μm)占比(5.4%~80.7%,平均值为27.3%)小于SY纳污区(27.8%~66.8%,平均值为53.2%)。而JX纳污区沉积物小粒径颗粒(<4 μm)占比(3.4%~26.2%,平均值为18.2%)大于SY纳污区(2.3%~7.9%,平均值为3.9%)。因此,JX纳污区的沉积物粒径整体小于SY纳污区。研究证明,污水中粒径0~10 nm的小颗粒物相较于其他粒径范围颗粒物的有机物含量高^[36]。Gottselig等^[37]对溪流和溪流底泥纳米颗粒中的有机物进行了研究,发现有机物在2~20 nm颗粒物中的分布要明显高于其他粒径级别。有研究表明粒径小的颗粒具有较大的比表面积,可以提供更多吸附位点,因此,更容易吸附有机物^[35],具有更大的*P-PC*值,这也导致TSFX、RTM、CLM、ETC和MTC更容易吸附于JX纳污区的沉积物。

2.4 抗生素在纳污区两相中生态风险差异

抗生素在水和沉积物中的浓度分配导致了相应的生态风险分配。为了对比两个纳污区水和沉积物中的生态风险分配异同,依然以共同检出的9种抗生素为研究对象,分别预测它们对绿藻、水蚤和鱼类的慢性毒性风险(图5)。

由图5可见,就风险的两相分配而言,纳污区抗生素的慢性毒性风险主要在水中,其中ERFX、NDFX、MBFX和OFX呈现出高风险和中风险。沉积物中抗生素基本没有风险或者呈现低风险。就风险的目标物种而言,ERFX、NDFX、MBFX和OFX主要针对鱼类风险较大,其次是绿藻和水蚤。这主要与抗生素的种类有关,不同抗生素的目标敏感物种有所不同。就风险在不同纳污区之间的差异而言,ERFX、NDFX、MBFX和OFX在JX纳污区的慢性毒性风险远高于SY纳污区。这主要是由它们在JX纳污区向沉积物中迁移程度较低,而水相中浓度较高导致的。按照本文使用的目前主流生态风险评估方法,由于沉积物中抗生素与水生生物接触有限,毒性效应浓度相对较高,沉积物的吸附可以缓冲抗生素对水生生物的毒害作用。但是,抗生素从水中迁移至沉积物中,又会增加沉积物中生物的生态风险,这需要在未来的研究中得到关注。

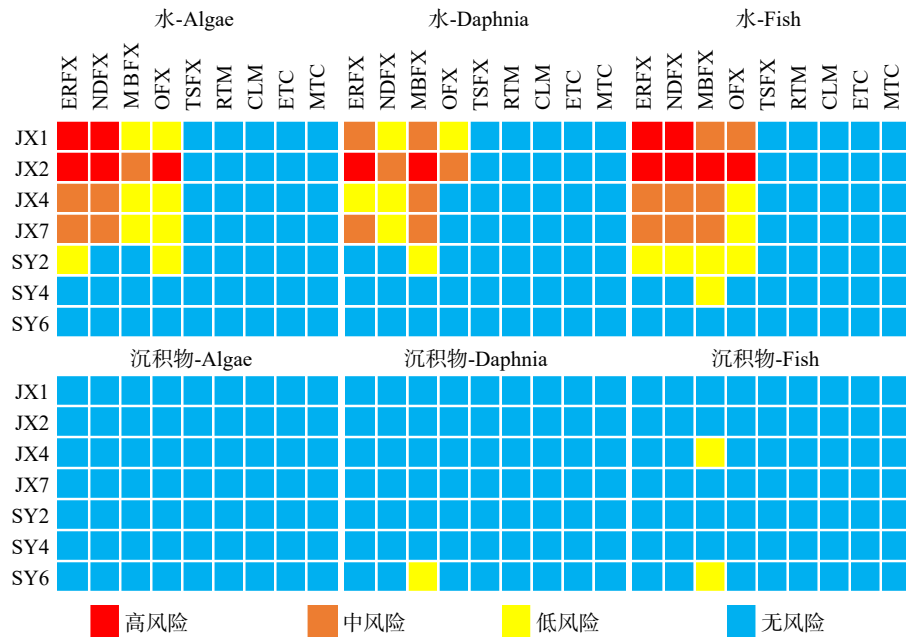


图5 SY和JX纳污区共有抗生素对不同物种的生态风险

Fig. 5 Ecological risks of antibiotics to different species in SY and JX effluent receiving areas

3 结论

(1) 沉积物中总抗生素浓度由纳污区到近海存在明显的距离衰减趋势。JX、SY纳污区及近海沉积物中总抗生素浓度分别为2.3 ~ 132.2 ng/g (平均值为34.8 ng/g)、2.0 ~ 133.3 ng/g (平均值为74.7 ng/g)和2.2 ~ 51.9 ng/g (平均值为15.6 ng/g)。

(2) SY纳污区水中ERFX、NDFX、OFX和MBFX向沉积物转移程度较大,接近或超过相应的分配平衡常数,有可能会从沉积物向水中解吸。抗生素在SY纳污区的两相分配与沉积物理化性质呈正相关关系,与水质呈负相关关系。

(3) TSFX、RTM、CLM、ETC和MTC更大程度地吸附在JX纳污区沉积物上,主要与JX纳污区水质指标呈正相关关系,同时沉积物粒径小更容易促进抗生素吸附。

(4) 水中抗生素的生态风险远大于沉积物,水中ERFX、NDFX、MBFX和OFX风险较大,主要针对鱼类,其次是绿藻和水蚤;JX纳污区的生态风险远高于SY纳污区。

致谢 特别感谢浙江省海洋生态环境监测中心在杭州湾沉积物采样过程中提供的支持和帮助。

参考文献:

- [1] KLEIN E Y, VAN BOECKEL T P, MARTINEZ E M, et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(15): E3463-E3470.
- [2] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [3] VAN BOECKEL T P, GANDRA S, ASHOK A, et al. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data[J]. The Lancet Infectious Diseases, 2014, 14(8): 742-750.
- [4] GOTHWAL R, SHASHIDHAR T. Antibiotic pollution in the environment: a review[J]. CLEAN—Soil, Air, Water, 2015, 43(4): 479-489.
- [5] LI S, SHI W Z, LIU W, et al. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005–2016) [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 906-917.
- [6] ZHAO S N, LIU X H, CHENG D M, et al. Temporal-spatial variation and partitioning prediction of antibiotics in surface water and sediments from the intertidal zones of the Yellow River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 569/570: 1350-1358.
- [7] LI F F, WEN D H, BAO Y Y, et al. Insights into the distribution, partitioning and influencing factors of antibiotics concen-

- tration and ecological risk in typical bays of the East China Sea[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132566.
- [8] ZHOU L J, WU Q L, ZHANG B B, et al. Occurrence, spatiotemporal distribution, mass balance and ecological risks of antibiotics in subtropical shallow Lake Taihu, China[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*. 2016, 18(4): 500-513.
- [9] ZHOU J, BROODBANK N. Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment[J]. *Water Research*, 2014, 48: 61-70.
- [10] JIAO S J, ZHENG S R, YIN D Q, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(3): 377-382.
- [11] LUO Y, XU L, RYSZ M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [12] SASSMAN S A, LEE L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7452-7459.
- [13] ZHOU L J, YING G G, ZHAO J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(7): 1877-1885.
- [14] HOU J, PAN B, NIU X K, et al. Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in comparison to pyrene and bisphenol A[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2826-2832.
- [15] CHENG D M, LIU X H, WANG L, et al. Seasonal variation and sediment-water exchange of antibiotics in a shallower large lake in North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476/477: 266-275.
- [16] 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 [J]. *生态毒理学报*, 2007, 2(3): 243-251.
- [17] GRENNI P, ANCONA V, CARACCILO A B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 136: 25-39.
- [18] ASHBOLT N J, AMÉZQUITA A, BACKHAUS T, et al. Human Health Risk Assessment (HHRA) for environmental development and transfer of antibiotic resistance[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(9): 993-1001.
- [19] SANDERSON H, BRAIN R A, JOHNSON D J, et al. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones[J]. *Toxicology*, 2004, 203(1/2/3): 27-40.
- [20] 朱琳, 佟玉洁. 中国生态风险评价应用探讨 [J]. *安全与环境学报*, 2003, 3(3): 22-24.
- [21] European 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 substances, Part II[R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [22] DU J, ZHAO H X, LIU S S, et al. Antibiotics in the coastal water of the South Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 521-527.
- [23] 李菲菲, 苏志国, 曹丰, 等. 污水处理厂废水排放对近海抗生素污染的贡献: 以杭州湾为例 [J]. *环境工程*, 2024, 42(4): 1-8.
- [24] 张芊芊. 中国流域典型新型有机污染物排放量估算、多介质归趋模拟及生态风险评估 [D]. 广州: 中国科学研究院, 2015.
- [25] LI F F, CHEN L, CHEN W D, et al. Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: distribution, ecological risk assessment and indicators screening[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110810.
- [26] LIU X H, ZHANG H B, LI L Z, FU C C, TU C, HUANG Y J, WU L H, TANG J H, LUO Y M, CHRISTIE P. Levels, distributions and sources of veterinary antibiotics in the sediments of the Bohai Sea in China and surrounding estuaries[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 109: 597-602.
- [27] 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.
- [28] BRANDT K K, AMÉZQUITA A, BACKHAUS T, et al. Ecotoxicological assessment of antibiotics: a call for improved consideration of microorganisms[J]. *Environment International*, 2015, 85: 189-205.
- [29] TASHO R P, CHO J Y. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 366-376.
- [30] CHEN H, LIU S, XU X R, et al. Antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding Hailing Island, South China: occurrence, bioaccumulation and human dietary exposure[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 90(1/2): 181-187.
- [31] LI S, ZHANG R J, HU J R, et al. Occurrence and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in natural and constructed riverine wetlands in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 546-553.
- [32] CHEN C Q, ZHENG L, ZHOU J L, et al. Persistence and risk of antibiotic residues and antibiotic resistance genes in major mariculture sites in Southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 1175-1184.
- [33] SIEDLEWICZ G, BIALK-BIELINSKA A, BORECKA M, et

- al. Presence, concentrations and risk assessment of selected antibiotic residues in sediments and near-bottom waters collected from the Polish coastal zone in the southern Baltic Sea - Summary of 3 years of studies[J]. *Marine Pollution Bulletin*. 2018, 129(2): 787-801.
- [34] XU W H, ZHANG G, WAI O W H, et al. Transport and adsorption of antibiotics by marine sediments in a dynamic environment[J]. *Journal of Soils and Sediments*. 2009, 9(4): 364-373.
- [35] ZHAO W, GUO Y, LU S, et al. Recent advances in pharmaceuticals and personal care products in the surface water and sediments in China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2016, 10(6).
- [36] 孙 池. 污水中纳米颗粒物的分离、定量、识别及对抗生素的吸附特征 [D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- [37] GOTTSELIG N, BOL R, NISCHWITZ V, et al. Distribution of phosphorus-containing fine colloids and nanoparticles in stream water of a forest catchment[J]. *Vadose Zone Journal*. 2014, 13(7).
- (本文编辑: 胡莹莹)

~~~~~

(上接第 587 页)

- [13] 李德仁, 李 明. 无人机遥感系统的研究进展与应用前景 [J]. *武汉大学学报 (信息科学版)*, 2014, 39(5): 505-513, 540.
- [14] 荆文龙, 周成虎, 李 勇, 等. 基于无人机智能基地的空地协同低空无人机遥感网构建及应用 [J]. *遥感学报*, 2023, 27(2): 209-223.
- [15] 王 颖. 海南岛海岸环境特征 [J]. *海洋地质动态*, 2002, 18(3): 1-9.
- [16] 秦 茜, 曾维特, 李华彦, 等. 海岸带地质环境调查的无人机航测精度 [J]. *北京测绘*, 2022, 36(6): 773-778.
- [17] 朱述龙, 朱宝山, 王红卫. 遥感图像处理与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [18] 袁修孝, 高 宇, 邹小容. GPS 辅助空中三角测量在低空航测大比例尺地形测图中的应用 [J]. *武汉大学学报 (信息科学版)*, 2012, 37(11): 1289-1293.
- [19] 李英成, 叶冬梅, 薛艳丽, 等. GPS 辅助空中三角测量技术在无人机海岛测图中的应用 [J]. *测绘科学*, 2012, 37(5): 55-57.
- [20] 邓才龙. 无人机遥感在海岛海岸带监测中的应用研究 [D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2015.
- ( 本文编辑: 胡莹莹 )