

刘萌硕,陈浩林,郝子焱,等.四环素水生生物基准及对中国部分水体的生态风险评估[J].环境工程技术学报,2022,12(5):1703-1710.

LIU M S, CHEN H L, HAO Z Y, et al. Aquatic life criteria for tetracycline and assessment for the ecological risk of some water bodies in China[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(5): 1703-1710.

四环素水生生物基准及对中国部分水体的生态风险评估

刘萌硕¹, 陈浩林¹, 郝子焱², 王革林¹, 刘莹莹¹, 马云龙¹, 王莉^{1*}

1. 郑州大学生态与环境学院

2. 郑州大学综合设计研究院有限公司

摘要 四环素是四环素类抗生素,环境中四环素残留会对水生生物产生慢性影响,且中国目前尚缺乏四环素的淡水水生生物基准。搜集筛选了四环素对中国淡水水生生物的急慢性毒性数据,共获得7门12科的12个急性毒性数据和7门9科的9个慢性毒性数据。利用毒性百分数排序法和物种敏感度分布法推导四环素的水生生物基准,最终采用物种敏感度分布法推导出短期水质基准为61.650 μg/L,长期水质基准为9.439 μg/L,可作为保护我国水生生物的水质基准。采用熵值法和安全阈值法评估了四环素在我国部分水体的生态风险,最终采用熵值法评估我国淡水环境中四环素的生态风险水平,评估结果显示风险区域主要集中在贵阳南明河,其他大部分区域基本无风险。研究结论可为四环素水质标准制定、水生生物保护和水生态环境管理提供科学依据。

关键词 四环素;水生生物基准;物种敏感度分布法;熵值法;生态风险评估

中图分类号: X171.5 文章编号: 1674-991X(2022)05-1703-08 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20210558

Aquatic life criteria for tetracycline and assessment for the ecological risk of some water bodies in China

LIU Mengshuo¹, CHEN Haolin¹, HAO Ziyao², WANG Gelin¹, LIU Yingying¹, MA Yunlong¹, WANG Li^{1*}

1. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University

2. Zhengzhou University Multi-functional Design and Research Academy Co., Ltd.

Abstract Tetracycline is a tetracycline antibiotic. Tetracycline residues in the environment have chronic effects on aquatic organisms. However, there were no aquatic life criteria for tetracycline in fresh water in China. The acute and chronic toxicity data of tetracycline on freshwater aquatic organisms in China were collected and screened. A total of twelve acute toxicity data from seven phyla and twelve families and nine chronic toxicity data from seven phyla and nine families were obtained. The aquatic life criteria of tetracycline were derived by toxicity percentile rank and species sensitivity distribution methods. Finally, the short-term and long-term water quality criteria of tetracycline were 61.650 and 9.439 μg/L, respectively, derived by the species sensitivity distribution method. The ecological risk of tetracycline in some water bodies in China was assessed by the entropy method and the safety threshold method, finally the entropy method was used to evaluate the ecological risk level of tetracycline in freshwater environment in China. The results of the assessment suggested that the areas surveyed with ecological risk exposed to tetracycline mainly located in the Nanming River of Guiyang Province, and most other areas were basically risk-free. The research conclusions could provide scientific basis for formulating the water quality standards in terms of tetracycline, protecting freshwater aquatic life and managing water eco-environment.

Key words tetracycline; aquatic life criteria; species sensitivity distribution method; entropy method; ecological risk assessment

自1929年Fleming^[1]发现青霉素以来,世界范围内已经生产并使用了多种抗生素来治疗由病原菌

引起的人类、动物和植物疾病^[2],在过去的20年里,药品的销售和消费在全球范围内增加了67%^[3]。欧

收稿日期:2021-10-09

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07204-002-05);郑州大学大学生创新创业训练项目(202110459129)

作者简介:刘萌硕(1997—),女,硕士研究生,主要研究方向为水质基准与水生态评价, mengshuoliu@126.com

* 责任作者:王莉(1973—),女,教授级高级工程师,主要研究方向为水质基准与水环境评价, xiawangli@zzu.edu.cn

盟统计局 2019 年的数据显示,中国已成为 2018 年欧盟最重要的抗生素出口国,其出口量占欧盟出口总量的 23%^[4]。由于抗生素的广泛存在以及对生态系统和人类健康的潜在不利影响,抗生素污染已引起世界各地越来越多的关注^[5-7]。四环素类抗生素是一类广谱抗生素,自 20 世纪 80 年代首次在河水样本中被检测到以来^[8],在中国、美国、西班牙等国家的地表水样本中都曾多次被检测到^[9]。Kovalakova 等^[10]对全球四环素浓度进行了综述,结果显示全球地表水中四环素浓度主要集中在 3~500 ng/L,亚洲地表水中四环素浓度(主要集中在 2~1 000 ng/L)高于欧洲(主要集中在 5~90 ng/L)。调查显示,中国东部地区的抗生素排放量远远高于西部,约为西部的 6 倍^[11],且四环素类抗生素在我国部分水体中的暴露浓度接近甚至超过国际兽药协调委员会建议的环境风险触发值(1 μg/L)^[12]。水环境中抗生素浓度多处于 ng/L~μg/L 级别,该浓度对淡水藻类、大型植物、浮游动物和鱼类等水生生物产生急性毒性的可能性较小^[13]。然而,如果水生生物整个生命周期均暴露在该类污染物下,则可能会对其繁殖、生长等产生慢性影响。因此,在水环境中残留的抗生素具有一定的生态风险^[10]。目前四环素的研究多集中在污染特征^[9-11]、风险评估^[10,12]等方面,如方龙飞^[11]以黄浦江上游 6 种典型抗生素为研究对象,发现四环素不但是主要污染抗生素,而且检出率最高,存在明显生态风险;徐向月等^[12]对四环素类抗生素在粪便、土壤、水等环境中的暴露现状及在环境中的吸附、降解等行为进行综述,表明了研究其环境效应的必要性。综合来看,目前研究很少关注四环素的水生生物水质基准。

笔者以四环素为研究对象,结合筛选出的中国淡水生态系统中 3 个营养级的生态毒理数据,采用毒性百分数排序法和物种敏感度分布法推导了四环素的水生生物水质基准,结合该水质基准,采用熵值法和安全阈值法对我国部分水体的四环素暴露生态风险进行评估,以期为我国地表水环境质量的制定提供建议,同时为水环境风险管控和水生态系统保护提供参考。

1 材料与方法

1.1 四环素毒性数据搜集、筛选

主要利用美国国家环境保护局(US EPA)生态毒理数据库(ECOTOX)进行毒理数据搜集,运用中国知网数据库(CNKI)以及 Web of Science 数据库进行

数据补充,将“四环素、抗生素”与“毒性、水生生物、动物、植物、生态阈值”等关键词并列后进行检索。生态毒理数据筛选过程主要依据 4 条原则:1)对受试生物、暴露时间、测量终点、试验状态、文献来源等信息表述明确、完整^[14];2)选择我国本土物种、国际通用物种对应的数据,删除重复数据及试验结果相差过大的数据;3)急性毒性数据选用半数致死浓度(LC₅₀)或半数效应浓度(EC₅₀),慢性毒性数据选用无观察效应浓度(NOEC)或最低观察效应浓度(LOEC)^[15];4)当同物种、同终点有多个毒性值可用时,取几何平均值作为物种平均毒性值^[16]。

1.2 水质基准的推导方法

毒性百分数排序法是 US EPA 推荐的方法,该方法分别考虑了污染物的急性毒性效应和慢性毒性效应,并用统计学方法来推导基准。具体步骤如下:首先获取毒性数据;之后将得到的属平均急性值(GMAV)从低到高进行排序,并进行等级(R)分配,最大的 GMAV 的等级为 N;最后计算 GMAV 对应的累积概率(P),用得到的 GMAV 和 P 计算最终急性值(FAV),FAV 的 1/2 即为基准最大浓度(CMC)。基准连续浓度(CCC)是最终慢性值(FCV)、最终植物值(FPV)、最终残留值(FRV)中的最小值。计算公式参考陈丽红等^[17]的研究。

物种敏感度分布法是 HJ 831—2017《淡水水生生物水质基准制定技术指南》中推荐采用的方法,该方法充分利用所获得的毒理数据,具体步骤如下:首先对数据或对数转换数据进行正态分布检验,若不符合正态分布应搜集更多数据;之后以种平均急性值(SMAV)的 1 g 值为横轴,物种的 P 为纵轴,通过软件进行模型拟合;最后通过拟合曲线得出能保护 95% 物种的浓度(HC₅),HC₅ 经过一定的校正因子(一般取 1~5)校正即可得出短期水质基准,运用同样的方法计算长期水质基准。当慢性毒性数据不足时,可采用急慢性比(ACR)推导长期水质基准。

1.3 生态风险评估方法

熵值法是一种简单易行、使用范围广泛的半定量风险评估方法,在选取毒性数据时未综合考虑干扰因素的影响,具有初步的风险评估意义^[18]。其计算公式如下:

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

式中:RQ 为风险熵值;MEC 为测定的抗生素浓度;PNEC 为预测无效应浓度,等于 EC₅₀ 或 LC₅₀ 或 NOEC 与评价因子(AF,一般取 1~5)的比值。

RQ<0.01 时, 基本无风险; 0.01≤RQ<0.10 时, 为低风险; 0.10≤RQ<1 时, 为中风险; RQ≥1 时, 为高风险^[19]。

安全阈值法是一种可从图上分析污染物对水生生物影响程度的定量风险评估方法, 可直观地估计污染物影响一定比例物种的概率, 是在熵值法基础上的延伸。其计算公式如下:

$$MOS_{10} = SSD_{10}/ECD_{90} \quad (2)$$

式中: MOS_{10} 为安全阈值; SSD_{10} 为物种敏感度曲线中 P 为 0.1 时对应的毒性数据; ECD_{90} 为暴露浓度分布曲线中 P 为 0.9 时对应的暴露浓度。

$MOS_{10}>1$, 表明暴露浓度和毒性数据重叠程度较低; $MOS_{10}<1$, 表明暴露浓度和毒性数据重叠程度高, 污染物潜在风险大^[20]。曲线越靠近坐标轴, 生物受到伤害的潜在风险越小。

2 结果与讨论

2.1 毒性数据

经过筛选整理得到急性毒性数据 12 条、慢性毒性数据 9 条。毒性数据满足 HJ 831—2017 中物种要求, 涵盖了水生植物/初级生产者、无脊椎动物/初级消费者、脊椎动物/次级消费者 3 个营养级。急性毒性数据涵盖了推导水质基准的主要生物类群(脊索动物、扁形动物、节肢动物、原生动物、被子植物、蓝藻、绿藻), 慢性毒性数据涵盖了脊索动物、扁形动物、节肢动物、软体动物、被子植物、蓝藻、绿藻等生物类群, 包括至少 3 门 8 科的生物分类单元, 且均已通过 K-S 正态分布检验(显著性水平大于 0.05), 因此由急、慢性毒性数据推导的水质基准较为可信^[21]。选用毒性百分数排序法、物种敏感度分布法 2 种方法进行水质基准推导, 所需急性毒性数据见表 1, 慢性毒性数据见表 2。

由表 1、表 2 可以看出, 在急性试验与慢性试验中藻类均为敏感物种, 其原因主要在于藻类是水生食物链的基础, 其任何重大变化都会对较高的营养水平产生强烈影响^[34]。受试物种中均含大型溞, 它是水生浮游动物的代表, 是连接水生食物链的重要中间体, 对环境因子的变化尤为敏感, 因此常被用作水生生物毒理学研究的标准测试生物^[35]。在急性数据的受试物种中, 三角涡虫最不敏感, 其 LC_{50} 为 465.111 mg/L; 水蕴草最为敏感, 其 EC_{50} 为 0.280 mg/L。在慢性受试物种中, 近头状伪蹄形藻最敏感, 其 NOEC 为 0.125 mg/L; 奥里亚罗非鱼最不敏感, 其 LOEC 为 94.732 mg/L。

表 1 四环素的水生生物急性毒性值
Table 1 Acute toxicity data of tetracycline for freshwater species

物种分类		物种名	拉丁名	毒性终点/d	毒性值/(mg/L)
门	科				
被子植物门	水鳖科	水蕴草 ^[22]	<i>Egeria densa</i> Planch	4 ¹⁾	0.280
	金鱼藻科	金鱼藻 ^[22]	<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	4 ¹⁾	0.298
	浮萍科	浮萍 ^[23]	<i>Lemna gibba</i>	4 ¹⁾	0.723
扁形动物门	三角涡虫科	三角涡虫 ^[24]	<i>Dugesia japonica</i>	4 ¹⁾	465.111
脊索动物门	鲤科	稀有鮈鲫 ^[25]	<i>Gobiocypris</i>	4 ¹⁾	144.370
节肢动物门	溞科	大型溞 ^[26]	<i>Daphnia magna</i>	2 ¹⁾	53.593
蓝藻门	念珠藻科	鱼腥藻 ^[27]	<i>Anabaena</i> sp.	13 ¹⁾	6.200
	色球藻科	铜绿微囊藻 ^[28]	<i>Microcystis aeruginosa</i>	4 ¹⁾	10.394
绿藻门	衣藻科	小球衣藻 ^[28]	<i>Chlamydomonas microspiraera</i>	4 ¹⁾	2.038
原生动物门	草履科	尾草履虫 ^[29]	<i>Paramecium caudatum</i>	1 ¹⁾	9.122
	尖毛科	浮萍棘尾虫 ^[29]	<i>Stylonychia lemnae</i>	1 ¹⁾	40.063
	喇叭科	天蓝喇叭虫 ^[29]	<i>Stentor coeruleus</i>	1 ²⁾	137.150

1)代表毒性终点为 EC_{50} ; 2)代表毒性终点为 LC_{50} 。

表 2 四环素的水生生物慢性毒性值
Table 2 Chronic toxicity data of tetracycline for freshwater species

物种分类		物种名	拉丁名	毒性终点/d	毒性值/(mg/L)
门	科				
绿藻门	小球藻科	近头状伪蹄形藻 ^[25]	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	3 ¹⁾	0.125
蓝藻门	色球藻科	铜绿微囊藻 ^[30]	<i>Microcystis aeruginosa</i>	21 ¹⁾	0.150
被子植物门	小二仙草科	狐尾藻 ^[31]	<i>Myriophyllum sibiricum</i>	21 ²⁾	0.294
	浮萍科	浮萍 ^[30]	<i>Lemna gibba</i>	21 ¹⁾	0.310
节肢动物门	溞科	大型溞 ^[32]	<i>Daphnia magna</i>	21 ²⁾	1.212
扁形动物门	三角涡虫科	三角涡虫 ^[30]	<i>Dugesia japonica</i>	21 ²⁾	26.994
软体动物门	贻贝科	贻贝 ^[25]	<i>Mytilus edulis</i>	21 ²⁾	73.820
脊索动物门	鲤科	露斯塔野鲮 ^[33]	<i>Labeo rohita</i>	25 ²⁾	80.000
	慈鲷科	奥里亚罗非鱼 ^[33]	<i>Oreochromis aureus</i>	86 ²⁾	94.732

1)代表毒性终点为NOEC; 2)代表毒性终点为LOEC。

2.2 四环素水质基准推导

2.2.1 毒性百分数排序法推导的基准

按照物种敏感度对四环素急性毒性数据进行排序, 结果如表 3 所示。对四环素最敏感的 4 个属分别是水蕴草属($P=0.077$)、金鱼藻属($P=0.154$)、浮萍

表 3 四环素的属平均急性值及相关计算结果

Table 3 Average acute value and related calculation results of tetracycline

属	秩次	GMAV/ (mg/L)	ln GMAV	(ln GMAV) ²	$P=R/(N+1)$	P 的 平方根
水蕴草属	1	0.280	-1.272	1.618	0.077	0.277
金鱼藻属	2	0.298	-1.212	1.469	0.154	0.392
浮萍属	3	0.723	-0.324	0.105	0.231	0.481
衣藻属	4	2.038	0.712	0.507	0.308	0.555

属($P=0.231$)、衣藻属($P=0.308$)。根据表 3 数据计算得到 FAV 为 122.040 $\mu\text{g/L}$, CMC 为 61.020 $\mu\text{g/L}$, 即基于毒性百分数排序法的四环素基准最大浓度为 61.020 $\mu\text{g/L}$ 。

按照物种敏感度对四环素慢性毒性数据进行排序, 结果如表 4 所示。对四环素最敏感的 4 个属分别是伪蹄形藻属($P=0.100$)、微囊藻属($P=0.200$)、狐尾藻属($P=0.300$)、浮萍属($P=0.400$)。根据表 4 数据计算得到 FCV 为 5.258 $\mu\text{g/L}$ 。FPV 是用藻类或水生维管束植物所做的慢性试验得出的结果中的最小值, 铜绿微囊藻的毒性值 (0.150 mg/L) 最小, 故 FPV 为 0.150 mg/L; FRV 是最大允许组织浓度与生物富集因子的比值, 由于四环素的生物富集因子较

低^[36], 因此可忽略体内残留值的影响。CCC 为 FCV、FPV、FRV 的最小值, 故四环素的 CCC 为 5.258 $\mu\text{g/L}$, 即基于毒性百分数排序法的四环素基准连续浓度为 5.258 $\mu\text{g/L}$ 。

表 4 四环素的属平均慢性值及相关计算结果

Table 4 Average chronic value and related calculation results of tetracycline

属	秩次	GMCV/ (mg/L)	ln GMCV	(ln GMCV) ²	$P=R/(N+1)$	P 的 平方根
伪蹄形藻属	1	0.125	-2.079	4.324	0.100	0.316
微囊藻属	2	0.150	-1.897	3.599	0.200	0.447
狐尾藻属	3	0.294	-1.224	1.499	0.300	0.548
浮萍属	4	0.310	-1.171	1.372	0.400	0.632

2.2.2 物种敏感度分布法推导的基准

使用 Origin 软件进行物种敏感度分布曲线推导, 在推导时以急性数据的对数值为横坐标, P 为纵坐标, 进行曲线拟合。分别使用 SGompertz、Gaussian、Doseresp、Boltzmann 模型进行拟合, 拟合曲线见图 1, 各模型拟合参数及计算结果见表 5。

上述所有模型中的决定系数较接近, 为 0.980 左右, 但 SGompertz 模型拟合得到的 HC_5 与其他模型

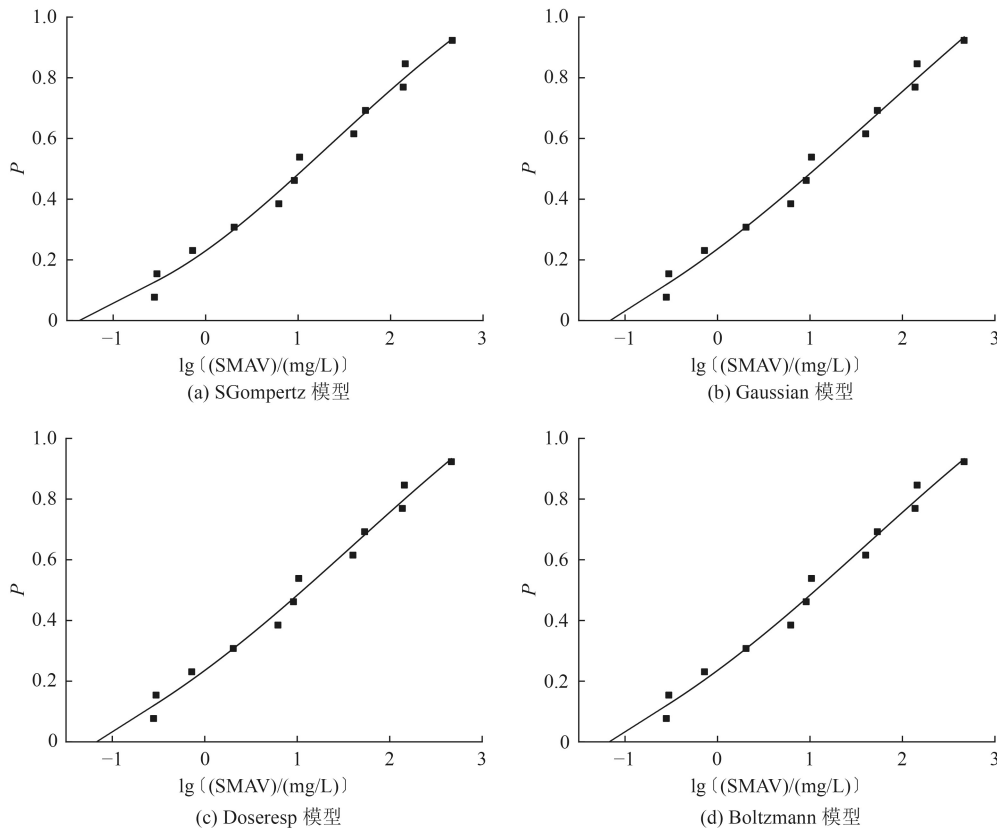


图 1 不同模型拟合的物种敏感度曲线

Fig.1 Sensitivity curves of species fitted by different models

表 5 拟合公式及相关参数
Table 5 Fitting formula and related parameters

模型	拟合公式	参数	决定系数(R ²)	残差平方和(SSE)	HC ₅ /(μg/L)	短期水质基准/(μg/L)
SGompertz	$y = ae^{-e^{-k(x-x_0)}}$	$a=1.558\ 42,$ $x_0=1.326\ 22,$ $k=0.489\ 77$	0.982	0.012 4	91.075	45.538
Gaussian	$y = y_0 + \frac{Ae^{-\frac{4\ln 2(x-x_0)^2}{w^2}}}{w\sqrt{\frac{\pi}{4\ln 2}}}$	$y_0=1.953\ 30,$ $x_0=-2.793\ 68,$ $A=-23.786\ 90,$ $w=10.812\ 60$	0.980	0.012 1	124.090	62.045
Doseresp	$y = a_1 + \frac{a_2 - a_1}{1 + 10^{(x_0-x)p}}$	$a_1=-0.328\ 82,$ $a_2=1.640\ 70,$ $x_0=1.633\ 90,$ $p=0.242\ 65$	0.980	0.012 0	122.487	61.244
Boltzmann	$y = a_2 + \frac{a_1 - a_2}{[1 + e^{(x-x_0)/d}]}$	$a_1=-0.328\ 82,$ $a_2=1.640\ 71,$ $x_0=1.633\ 90,$ $d=1.789\ 82$	0.980	0.012 0	123.313	61.657

差距较大, Gaussian、Doseresp、Boltzmann 模型的残差平方和相对更小, 得出的 HC₅ 也更接近, 故将其平均值 (123.300 μg/L) 作为最终的 HC₅, 校正因子取 2^[37], 则基于物种敏感度分布法的四环素短期水质基准为 61.650 μg/L。

采用物种敏感度分布法推导长期水质基准时, 由于数据量不足, 尝试多种模型以后仍未能得到较合适的拟合结果, 故采用 ACR 进行长期水质基准推导。根据近头状伪蹄形藻、大型蚤、三角涡虫、尾草履虫 4 个物种急、慢性毒性值计算 ACR, 将其几何平均值作为最终 ACR(表 6), 计算得到 ACR 为 13.063, 与朱小奕^[30]得到的四环素类抗生素的 ACR (12.68) 较接近, 由 HC₅ 与 ACR 的比值得到 CCC (9.439 μg/L), 即基于物种敏感度分布法的四环素长期水质基准为 9.439 μg/L。

表 6 急慢性比率
Table 6 Ratio of acute and chronic toxicity

物种	LC ₅₀ 或EC ₅₀ / (mg/L)	LOEC或NOEC / (mg/L)	ACR	最终ACR
近头状伪蹄形藻 ^[30]	3.310	0.032	103.438	13.063
大型蚤 ^[25]	91.155	14.144	6.445	
三角涡虫 ^[30]	342.271	26.993	12.680	
尾草履虫 ^[29]	52.361	15.199	3.445	

2.2.3 水质基准推导结果对比分析

GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中未包含抗生素的浓度限值。利用毒性百分数排序法、物种敏感度分布法分别推导四环素的水质基准, 结果发现 2 种方法推导的水质基准虽然数量级一致, 但数值存在一定差异。基于毒性百分数排序法的四环素基准最大浓度、基准连续浓度分别为 61.020、5.258 μg/L, 而基于物种敏感度分布法的四环素短

期、长期水质基准分别为 61.650、9.439 μg/L。毒性百分数排序法最终用于计算基准的只有 P 接近 0.05 的 4 个属数据, 很大程度上依赖于敏感物种, 不能够全面表征对整个水生生态系统的影响; 物种敏感度分布法更多地依赖整体毒性数据对基准的影响, 使用的模型不同, 拟合出的物种敏感度分布曲线不同, 因而得出的基准也可能不同。综上, 考虑到物种敏感度分布法所用有效数据较多, 能降低结果的不确定性, 而且推导出的短期水质基准 (61.650 μg/L) 与基准最大浓度 (61.020 μg/L) 十分接近, 因此建议采用物种敏感度分布法的推导结果。

2.3 中国部分水体四环素生态风险评估

2.3.1 基于熵值法的生态风险评估

PNEC 是保护生物的安全阈值, 由 HC₅ 与 AF 的比值计算得到^[17], 为保守评估四环素的生态风险, AF 取最大值 5^[19], 最终得到 PNEC 为 24.660 μg/L。搜集中国多个水体的四环素浓度, 主要包括长江、东江、辽河、黄浦江等流域, 这些水系主要涵盖我国长江流域与东北的大部分区域。将各水域四环素污染浓度的均值/中位数作为 MEC, 将 MEC 代入式(1)进行计算, 得到中国部分水体的四环素风险评估结果(表 7)。

由表 7 可以看出, 四环素在我国多个水域 RQ 小于 0.01, 基本无风险, 仅辽河流域、贵阳南明河分别为低风险和中风险。Bai 等^[42]研究发现, 辽河流域地表水环境中四环素类抗生素的浓度普遍较低, 因为该类抗生素更容易吸附在沉积物表面, 因此四环素在地表水环境中的风险水平较低。贵阳南明河检测到的四环素浓度较高, 主要是因为夏季高温时, 抗生素稳定性下降, 降解速率加快; 而冬季是各种疾病的高发期, 用药量增大导致水体中四环素浓度升高^[43]。

表 7 中国部分水体的四环素风险评估结果

Table 7 Tetracycline risk assessment result of some watersheds in China

地点	暴露浓度/ (ng/L)	MEC/ (ng/L)	PNEC/ ($\mu\text{g/L}$)	RQ	风险评估等级
南京长江段	ND~160 ^[38]	80	24.660	0.003 2	基本无风险
东江水系	6.12~9.27 ^[39]	7.685	24.660	0.000 3	基本无风险
嘉陵江	ND~15 ^[40]	7.5	24.660	0.000 3	基本无风险
长江重庆段	<5 ^[40]	2.5	24.660	0.000 1	基本无风险
维多利亚湾	ND~313 ^[40]	156.5	24.660	0.006 3	基本无风险
渤海湾	ND~270 ^[40]	135	24.660	0.005 5	基本无风险
辽河流域	ND~741.85 ^[40]	370.9	24.660	0.015 0	低风险
黄浦江	ND~219.8 ^[40]	109.9	24.660	0.004 5	基本无风险
大辽水系	1.1~13.6 ^[40]	7.35	24.660	0.000 3	基本无风险
贵阳南明河	6 800 ^[41]	3 400	24.660	0.137 9	中风险
长江水域	114 ^[50]	107	24.660	0.004 3	基本无风险

注: ND代表未检出; MEC取浓度平均值或中位数。

2.3.2 基于安全阈值法的生态风险评估

以四环素的暴露浓度为 x 轴, 以其在我国不同水体的 P 为 y 轴, 使用 Doesresp 作为推导模型, 通过 Origin 拟合曲线, 评估我国部分水体四环素的风险程度, 评估结果见图 2。由图 2 可知, 当 P 为 0.9 时, 四环素的暴露浓度为 $6.221 \mu\text{g/L}$, 物种敏感度曲线中 P 为 0.1 时, 对应的毒性数据为 $221.091 \mu\text{g/L}$, 代入式(2)得到 MOS_{10} 为 $35.539 (>1)$, 即暴露浓度与毒性数据重叠程度很低, 潜在生态风险较小。

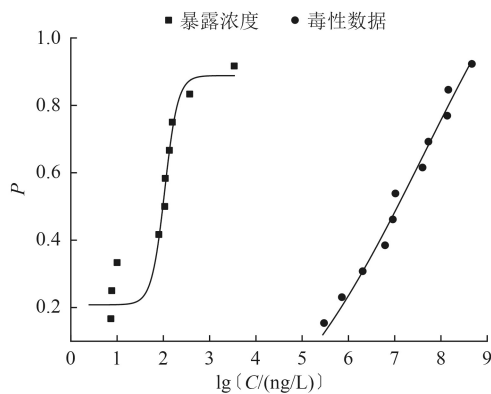


图 2 我国水体四环素的暴露浓度和毒性数据的累积概率分布

Fig.2 Cumulative probability distribution of tetracycline exposure concentrations and toxicity data in water bodies of China

2.3.3 生态风险评估结果对比分析

采用熵值法进行的风险评估结果显示, 我国多数水体基本无风险, 仅有部分水体呈中风险或低风

险水平; 采用安全阈值法进行的风险评估结果显示, 我国水体中四环素的生态风险较小。2 种评估方法的结论存在一定差异, 主要原因是熵值法更注重水体的受污染程度, 而安全阈值法通过拟合曲线的方法得出代表我国淡水环境四环素的生态风险水平。虽然安全阈值法在统计学上更具代表意义, 但因数据量有限, 且未能充分考虑水生生态环境的诸多因素对四环素分布的影响, 故采用熵值法评估我国淡水水体四环素的生态风险状况。

熵值法、安全阈值法评估结果均显示, 多数水体中四环素的生态风险较低, 该现象主要与四环素在弱酸和中性条件下相对稳定和持久^[44]的特性相关。我国部分水体呈弱碱性, 在该条件下四环素稳定性有所降低, 且可能被吸附在沉积物中^[42,45], 因此大多数水体四环素的检出浓度偏低。风险评估结果显示, 长江流域四环素风险较低, 但其抗生素污染仍不容忽视。Wang 等^[46]对长江中下游饮用水源中四环素的主要来源进行分析, 结果显示畜禽养殖废水、农村生活污水是其主要来源, 支流对四环素污染的贡献也较高, 有必要减少四环素的使用, 并对其污染排放进行有效控制。

同样是以中国部分水体为研究对象, 利用熵值法进行生态风险评估, 张姚姚等^[14]对氟喹诺酮类抗生素进行评估发现, 除黄河、渤海湾、大辽河中诺氟沙星呈低风险外, 其他水体中该类抗生素均无风险; 陈丽红等^[17]对大环内酯类抗生素进行评估发现, 辽河、海河、珠江呈高风险, 黄河、白洋淀、太湖呈中风险; 汪涛等^[47]对磺胺类抗生素进行评估, 发现白洋淀、渤海、河海、辽河、珠江呈中低风险, 其余大多数地区无风险。与氟喹诺酮类、磺胺类抗生素类似, 四环素也呈较低风险水平, 但考虑到进行风险评估时采用的污染物暴露浓度多为前期监测数据, 不能及时反映当前的污染水平, 因此亟须进行多区域、高精度的系统监测, 以保证我国水体中抗生素保持在较低的风险水平。

3 结论

(1) 利用毒性百分数排序法推导的保护中国水生生物的四环素基准最大浓度、基准连续浓度分别为 61.020 、 $5.258 \mu\text{g/L}$, 利用物种敏感度分布法推导的短期水质基准和长期水质基准分别为 61.650 、 $9.439 \mu\text{g/L}$ 。最终采用物种敏感度分布法推导出的基准作为保护我国水生生物的水质基准。

(2) 利用熵值法和安全阈值法对我国部分水体进行四环素生态风险评估, 结果显示 2 种方法的评

估结果存在一定差异。考虑到安全阈值法评估时数据量有限,未能充分考虑水生生态环境的诸多因素对四环素分布的影响,故以熵值法的评估结果为准,基于该方法发现仅贵阳南明河为中风险区域,其余均为低风险或无风险区域。

参考文献

- [1] FLEMING A. On the antibacterial action of cultures of a penicillium, with special reference to their use in the isolation of *B. influenzae*[J]. *Reviews of Infectious Diseases*, 1980, 2(1): 129-139.
- [2] VALSAMATZI-PANAGIOTOU A, POPOVA K B, PENCHOVSKY R. Drug discovery for targeting drug resistant bacteria[M]//PANWAR H, SHARMA C, LICHTFOUSE E. Sustainable agriculture reviews 46. Berlin: Springer, Cham, 2020: 1-8.
- [3] ALNAHAS F, YEBOAH P, FLIEDEL L, et al. Expired medication: societal, regulatory and ethical aspects of a wasted opportunity[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 787.
- [4] ANH H Q, LE T P Q, DA LE N, et al. Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: a focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142865.
- [5] 敖蒙蒙, 魏健, 陈忠林, 等. 四环素类抗生素环境行为及其生态毒性研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(2): 314-324.
- AO M M, WEI J, CHEN Z L, et al. Research progress on environmental behaviors and ecotoxicity of tetracycline antibiotics[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(2): 314-324.
- [6] LI S, SHI W Z, LI H M, et al. Antibiotics in water and sediments of rivers and coastal area of Zhuhai City, Pearl River Estuary, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 1009-1019.
- [7] TRAN N H, HOANG L, NGHIEM L D, et al. Occurrence and risk assessment of multiple classes of antibiotics in urban canals and lakes in Hanoi, Vietnam[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 692: 157-174.
- [8] WATTS C D, CRATHORNE B, FIELDING M, et al. Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography[C]//Analysis of Organic Micropollutants in Water. Proceedings of the 1st European Symposium. Berlin, 1984: 120-131.
- [9] YE Z X, SHAO K L, HUANG H, et al. Tetracycline antibiotics as precursors of dichloroacetamide and other disinfection byproducts during chlorination and chloramination[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128628.
- [10] KOVALAKOVA P, CIZMAS L, MCDONALD T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126351.
- [11] 方龙飞. 黄浦江上游典型抗生素污染特征及生态风险评估[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [12] 徐向月, 马文瑾, 安博宇, 等. 四环素类抗生素在环境中的风险评估研究进展[J]. *中国畜牧兽医*, 2020, 47(3): 948-957.
- XU X Y, MA W J, AN B Y, et al. Advances on risk assessment of tetracycline antibiotics in the environment[J]. *China Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2020, 47(3): 948-957.
- [13] GEIGER E, HORNEK-GAUSTERER R, SAÇAN M T. Single and mixture toxicity of pharmaceuticals and chlorophenols to freshwater algae *Chlorella vulgaris*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 129: 189-198.
- [14] 张姚姚, 杨再福, 汪涛, 等. 地表水中氟喹诺酮类抗生素的生态风险评估与水质基准研究[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(6): 531-535.
- ZHANG Y Y, YANG Z F, WANG T, et al. Risk assessment and water quality criteria of fluoroquinolones in surface water[J]. *Journal of Environment and Health*, 2018, 35(6): 531-535.
- [15] 黄轶, 闫振广, 张天旭, 等. 我国水质基准制定中生态毒性数据质量评估方法研究[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(1): 122-128.
- HUANG Y, YAN Z G, ZHANG T X, et al. Evaluation method of ecotoxicity data quality for deriving water quality criteria in China[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(1): 122-128.
- [16] 张家玮, 齐观景, 赵昊铎, 等. 基于物种敏感性分布评价长三角地区地表水壬基酚生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(3): 134-148.
- ZHANG J W, QI G J, ZHAO H D, et al. Ecological risk assessment of nonylphenol in surface waters of the Yangtze River Delta based on species sensitivity distribution model[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(3): 134-148.
- [17] 陈丽红, 张瑜, 丁婷婷, 等. 红霉素水生生物基准推导和对中国部分水体生态风险初步评估[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(8): 1610-1616.
- CHEN L H, ZHANG Y, DING T T, et al. Development of aquatic life criteria for erythromycin and preliminary assessment for the ecological risk of some water bodies in China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(8): 1610-1616.
- [18] 艾舜豪, 李霁, 王晓南, 等. 太湖双酚A的水质基准研究及风险评估[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(3): 581-588.
- AI S H, LI J, WANG X N, et al. Water quality criteria and risk assessment of bisphenol A in Taihu Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(3): 581-588.
- [19] 陈莹, 赵晓光. 西安市典型河流中4种抗生素的生态风险评估[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(5): 626-630.
- CHEN Y, ZHAO X G. Ecological risk assessment of four antibiotics in typical rivers of Xi'an[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(5): 626-630.
- [20] 汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 等. 我国淡水水体中双酚A(BPA)的生态风险评估[J]. *环境科学*, 2013, 34(6): 2319-2328.
- WANG H, FENG C L, GUO G H, et al. Ecological risk assessment of bisphenol A in Chinese freshwaters[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6): 2319-2328.
- [21] 郭渊, 杨明儒, 何佳, 等. 水体硬度对锌的水质基准及生态风险评估的影响[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(10): 2497-2508.

- GUO Y, YANG M R, HE J, et al. Effect of hardness on water quality criteria and ecological risk assessment of zinc[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(10): 2497-2508.
- [22] HANSON M L, KNAPP C W, GRAHAM D W. Field assessment of oxytetracycline exposure to the freshwater macrophytes *Egeria densa* Planch. and *Ceratophyllum demersum* L.[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(3): 434-442.
- [23] BRAIN R A, JOHNSON D J, RICHARDS S M, et al. Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(2): 371-382.
- [24] LI M H. Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2013, 95(7): 1157-1170.
- [25] 杨灿. 典型抗生素对水生生物的毒性效应及生态风险阈值研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [26] KIM H Y, YU S, JEONG T Y, et al. Relationship between trans-generational effects of tetracycline on *Daphnia magna* at the physiological and whole organism level[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 191: 111-118.
- [27] GONZÁLEZ-PLEITER M, GONZALO S, RODEA-PALOMARES I, et al. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment[J]. *Water Research*, 2013, 47(6): 2050-2064.
- [28] 周旭东. 四环素类、磺胺类抗生素对铜绿微囊藻和小球藻的影响研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [29] 赵也. 两种四环素类抗生素对三种纤毛虫的毒性效应研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2017.
- [30] 朱小奕. 水生态的物种敏感性风险评价方法改进及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [31] BRAIN R A, WILSON C J, JOHNSON D J, et al. Effects of a mixture of tetracyclines to *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* evaluated in aquatic microcosms[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(3): 425-442.
- [32] KIM H Y, LEE M J, YU S H, et al. The individual and population effects of tetracycline on *Daphnia magna* in multigenerational exposure[J]. *Ecotoxicology*, 2012, 21(4): 993-1002.
- [33] 杜翠红. 中国抗生素类化学品足迹的计算及表征研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [34] SOUSA C A, SOARES H M V M, SOARES E V. Toxic effects of nickel oxide (NiO) nanoparticles on the freshwater alga *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 204: 80-90.
- [35] LEE B Y, CHOI B S, KIM M S, et al. The genome of the freshwater water flea *Daphnia magna*: a potential use for freshwater molecular ecotoxicology[J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 210: 69-84.
- [36] 余晓玲. 猪场废水中四环素类抗生素对斑马鱼抗氧化效应的毒理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [37] 张志霞, 王斌, 袁宏林, 等. 运用物种敏感度分布法推导磺胺类药物的水质基准[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(12): 184-188.
- ZHANG Z X, WANG B, YUAN H L, et al. Deriving aquatic water quality criteria for sulfonamides by species sensitivity distributions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(12): 184-188.
- [38] 李辉, 陈瑀, 封梦娟, 等. 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.
- LI H, CHEN Y, FENG M J, et al. Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in Nanjing drinking water sources[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(4): 1269-1277.
- [39] 谢全模, 陈云, 万金泉, 等. 东莞市饮用水源地中抗生素分布特征及风险评价[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(1): 166-178.
- XIE Q M, CHEN Y, WAN J Q, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of antibiotics in drinking water source in Dongguan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(1): 166-178.
- [40] 陈思祎. 典型饮用水源地抗生素污染特征及风险研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [41] 刘娜. 典型PPCPs繁殖毒性效应与水生态风险评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- [42] BAI Y W, MENG W, XU J, et al. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Liao River Basin in China[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16(3): 586-593.
- [43] 刘虹, 张国平, 刘从强, 等. 贵阳市污水及南明河中氯霉素和四环素类抗生素的特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(3): 687-692.
- LIU H, ZHANG G P, LIU C Q, et al. Characteristics of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and Nanming River of Guiyang City, China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3): 687-692.
- [44] VERMA B, HEADLEY J V, ROBERTS R D. Behaviour and fate of tetracycline in river and wetland waters on the Canadian Northern Great Plains[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2007, 42(2): 109-117.
- [45] 孔凡星, 许霞, 薛银刚, 等. 微塑料老化对四环素吸附行为的影响[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2182-2190.
- KONG F X, XU X, XUE Y G, et al. Effect of aging on adsorption of tetracycline by microplastics[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(9): 2182-2190.
- [46] WANG Z Y, CHEN Q W, ZHANG J Y, et al. Characterization and source identification of tetracycline antibiotics in the drinking water sources of the Lower Yangtze River[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 244: 13-22.
- [47] 汪涛, 杨再福, 陈勇航, 等. 地表水中磺胺类抗生素的生态风险评估[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(9): 1508-1514.
- WANG T, YANG Z F, CHEN Y H, et al. Ecological risk assessment for sulfonamides in surface waters[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(9): 1508-1514. ◇