

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017032402

王嘉玮, 魏红, 杨小雨, 等. 渭河西安段磺胺类抗生素的分布特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2574-2583.

WANG Jiawei, WEI Hong, YANG Xiaoyu, et al. Occurrence and ecological risk of sulfonamide antibiotics in the surface water of the Weihe Xi'an section[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2574-2583.

## 渭河西安段磺胺类抗生素的分布特征及生态风险评价\*

王嘉玮 魏红\*\* 杨小雨 孙博成 张佳桐

(西安理工大学西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地, 西安, 710048)

**摘 要** 采用 HPLC-MS/MS 对渭河西安段(咸阳至西安)表层水体中的磺胺类抗生素污染物进行检测分析, 丰水期共检出包括磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺吡啶、磺胺喹啉、磺胺氯噻嗪和磺胺增效剂甲氧苄啶 8 种药物残留, 检出率 50%—100%, 检出浓度 nd—178.44 ng·L<sup>-1</sup>; 平水期检测到除磺胺氯噻嗪外 7 种, 检出率 25%—100%, 检出浓度 nd—114.46 ng·L<sup>-1</sup>. 与国内其他河流相比, 渭河西安段检出的磺胺类抗生素种类较多, 浓度处于中等水平. 磺胺类抗生素的浓度分布呈现: 平水期, 上游>中游>下游; 丰水期, 中游>下游>上游的特点; 平水期和丰水期共同检出的磺胺类抗生素比较, 平水期检出总浓度高于丰水期. 源分析初步表明, 生活污水、工业和医疗废水、禽畜和水产养殖是渭河西安段磺胺类抗生素浓度水平较高的主要原因. 此外, 渭河西安段表层水体中磺胺类抗生素浓度与 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP 等其他同步水污染指标无明显相关关系. 风险商值 RQs 分析表明除磺胺甲噁唑(RQs ≥ 1)对相应物种存在高风险, 其他抗生素的风险较低(RQs < 0.1).

**关键词** 渭河, 表层水体, 磺胺类抗生素, 污染特征, 生态风险评价.

## Occurrence and ecological risk of sulfonamide antibiotics in the surface water of the Weihe Xi'an section

WANG Jiawei WEI Hong\*\* YANG Xiaoyu SUN Bocheng ZHANG Jiatong

(State Key Laboratory Base of Eco-Hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an, 710048, China)

**Abstract:** Sulfonamide residues in the surface water of Weihe River (Xianyang to Xi'an section) were analyzed by HPLC/MS/MS. Eight sulfonamides, including sulfadiazine (SDZ), sulfamethazine (SMZ), sulfamethoxazole (SMX), sulfamethoxazole (SMM), sulfadiazine (SPD), sulfaquinolaxine (SQX), sulfachloropyridazine (SCP) and a synergist of sulfonamide trimethoxy (TMP) were detected in the wet water period, with the detection rates of 50%—100%, and detected concentrations of nd to 178.44 ng·L<sup>-1</sup>. In contrast, six sulfonamides and TMP were found in the flat water period, with the detection rate of 25%—100%, the detected concentration of nd—114.46 ng·L<sup>-1</sup>. Compared with other rivers in China, more types of sulfonamide antibiotics were detected in Weihe River, and the concentrations were in a moderate level. The distribution pattern

2017 年 3 月 24 日收稿(Received: March 24, 2017).

\* 国家自然科学基金(51409211), 陕西省自然科学基金(2017JM5082), 陕西省水利科技项目(2013slkj-07), 西安理工大学创新基金(106211302)和环境工程国家重点学科培育学科项目(106-x12045)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China(51409211), Shaanxi Natural Science Foundation of China (2017JM5082), the Water Conservancy Science and Technology Project of Shaanxi Province(2013slkj-07), the Xi'an University of Technology Innovation Fund (106211302) and the National Key Disciplines of Environmental Engineering(106-x12045).

\*\* 通讯联系人, E-mail: weihong0921@163.com

**Corresponding author**, E-mail: weihong0921@163.com

showed that, in flat water period, sulfonamide concentrations in the upstream were higher than those in the midstream and downstream, and the lowest in wet water period. The source apportionment revealed that domestic sewage, industrial and medical waste water, poultry and aquaculture contributed to the higher level of sulfonamides. Moreover, the total concentration of the same detected sulfonamides in flat water period was higher than that in wet water period. There was no significant correlation between sulfonamides concentration and the simultaneous water pollution indexes, such as COD,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , TN, and TP. And the risk quotient (RQs) indicated that SMX posed higher risk to the corresponding species, with RQs greater than 1.

**Keywords:** Weihe River, surface water, sulfonamides, pollution characteristics, ecological risk assessment.

磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)是具有对氨基苯磺酰胺结构的一类药物的总称,属于人畜共用抗菌药,具有稳定的化学结构、低廉的价格和广谱的抗菌效果,主要用于预防和治疗细菌感染性疾病<sup>[1]</sup>。磺胺类抗生素部分代谢后,通过污水、地表径流、农业生产以及动物废弃物排放等途径释放到水环境<sup>[2]</sup>,对藻类和细菌产生一定毒性,导致耐药性天然细菌种群的产生,进一步威胁流域生态和饮用水安全<sup>[3]</sup>。据估计,我国每年使用的抗生素达到 25000 t<sup>[4]</sup>,其中磺胺类占 12%<sup>[5]</sup>。目前抗生素污染已成为国际研究机构和媒体公认的热点问题之一<sup>[6]</sup>。

近年来,有学者针对国内主要河流湖泊的磺胺类抗生素展开了一些研究。在华东地区某水源地共检出 13 种磺胺类抗生素,检出浓度 10.5—238.5  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。巢湖检出 5 种,浓度 nd—171.6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。珠江广州段检出 3 种,浓度 2.0—336  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[9]</sup>。钦州湾河流与海湾中检出 5 种,浓度较低,分别为 nd—4.1  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 nd—9.9  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。大辽河检出 2 种,浓度 nd—21  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[11]</sup>。已有研究表明,我国南方地区河流检出抗生素种类多、浓度较高。

渭河是黄河流域最大的一级支流,流域面积  $13.48\times 10^4 \text{ km}^2$ ,其中 49.8%在陕西境内。渭河干流水质属于重度污染,通过 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  等指标评价以劣 V 类为主<sup>[12]</sup>。渭河已有研究多集中于非点源污染和治理方面,对抗生素类新兴污染物的残留状况还鲜见报道。

本文以渭河西安段为研究对象,考察磺胺类抗生素的浓度水平和分布特征,对其来源进行解析,分析磺胺类药物的浓度分布与渭河同步水污染指标 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  等的相关性,并对其生态风险进行初步评价,以期为渭河水环境的全面防治提供一定科学依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 仪器与试剂

高效液相色谱-串联质谱仪 (Agilent 1200-6460A, 美国)、氮吹仪、固相萃取装置、Oasis HLB 固相萃取柱 (500 mg, 6 mL; 200 mg, 6 mL) (Waters, Milford MA, 美国)、色谱柱 (Agilent Eclipse Plus- $\text{C}_{18}$  (100 mm $\times$  2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ))、玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, 英国)、强阴离子交换柱 (SAX) (6 mL, 500 mg) (Varian, Lake Forest, 美国)、便携式多参数测试仪 (哈希, HQ30d, 美国)、台式酸碱度测试仪 (First Clean, PH500, 美国)。

室验用水为 Milli-Q 水;乙腈、甲醇 (HPLC, Merck 公司);甲酸、草酸和醋酸铵 (HPLC, 美国 Tedia 公司);乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸、柠檬酸钠 (分析纯, 天津耀华化工试剂厂)。抗生素目标物:磺胺吡啶 (SPD)、磺胺嘧啶 (SDZ)、磺胺二甲嘧啶 (SMZ)、磺胺甲噁唑 (SMX)、磺胺间甲氧嘧啶 (SMM)、磺胺氯哒嗪 (SCP)、磺胺喹啉 (SQX), 以及磺胺增效剂甲氧苄啶 (TMP) (Dr. Ehrenstorfer GmbH, 德国)。内标指示物磺胺甲基嘧啶 (SMR) (Dr. Ehrenstorfer GmbH, 德国)。另外 3 种内标同位素指示物磺胺甲噁唑- $\text{D}_4$  (SMX- $\text{D}_4$ )、甲氧苄啶- $\text{D}_3$  (TMP- $\text{D}_3$ ) (Toronto Research Chemicals, 加拿大), 磺胺甲基嘧啶- $^{13}\text{C}_6$  (SMZ- $^{13}\text{C}_6$ ) (Andover, 美国)。标准品均为固体物质纯品,纯度大于 95%。

分析时均使用符合国家标准的试剂,并进行空白试验。目标物均通过准确称量取 10 mg。COD 检测采

用快速消解分光光度法,TP 采用哈希 IL 500B23636 自动分析仪检测(美国), $\text{NH}_3\text{-N}$  采用 SAN++ 全自动流动注射分析仪检测(Skalar Analytical B.V, 荷兰),TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法检测。

根据欧盟指导文件中关于环境风险评价的方法<sup>[13]</sup>,药品残留在环境中的生态风险可根据  $\text{RQ}_s$ (风险商值)的大小来评价:

$$\text{RQ}_s = \text{PEC}/\text{PENC} \quad (1)$$

或 
$$\text{RQ}_s = \text{MEC}/\text{PENC} \quad (2)$$

式中,PEC 为污染物环境预测浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MEC 为污染物实际监测浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;PENC 为预测无效应浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

本研究中 PENC 值是通过从文献中收集抗生素对某一些物种的急性或者慢性的毒理数据求得.基于最坏情况考虑, $\text{RQ}_s$ 的计算采用筛选出最敏感物种的 PNEC,并以抗生素质量浓度的最大值进行计算<sup>[14]</sup>,试受物种为有孔虫(*R. salina*)、羊角月牙藻(*S. capricornutum*)、栅列藻(*S. vacuolatus*)、聚球藻(*S. leopoliensis*)、浮萍(*Lemna minor*)、水蚤鹰爪虾(*Daphnia curvirostris*);  $\text{RQ}_s < 0.1$  为低风险, $0.1 \leq \text{RQ}_s < 1$  为中等风险, $\text{RQ}_s \geq 1$  为高风险<sup>[15]</sup>。

## 1.2 样品采集

调查时间分别为 2016 年 5 月和 8 月,依次分为春季平水期和夏季丰水期,采样期间无雨.5 月渭河咸阳、西安段当月径流量分别为  $27.1\text{—}88.5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  和  $68.5\text{—}262 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ .8 月份的流量分别为  $0.049\text{—}322 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  和  $55.5\text{—}346 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ .调查区域分为上、中、下游.上游:咸阳渭河河段,中游:西安渭河河段,下游:高陵和临潼渭河河段.调查河段共设置 8 个采样点.具体采样点布设情况见图 1 及表 1。

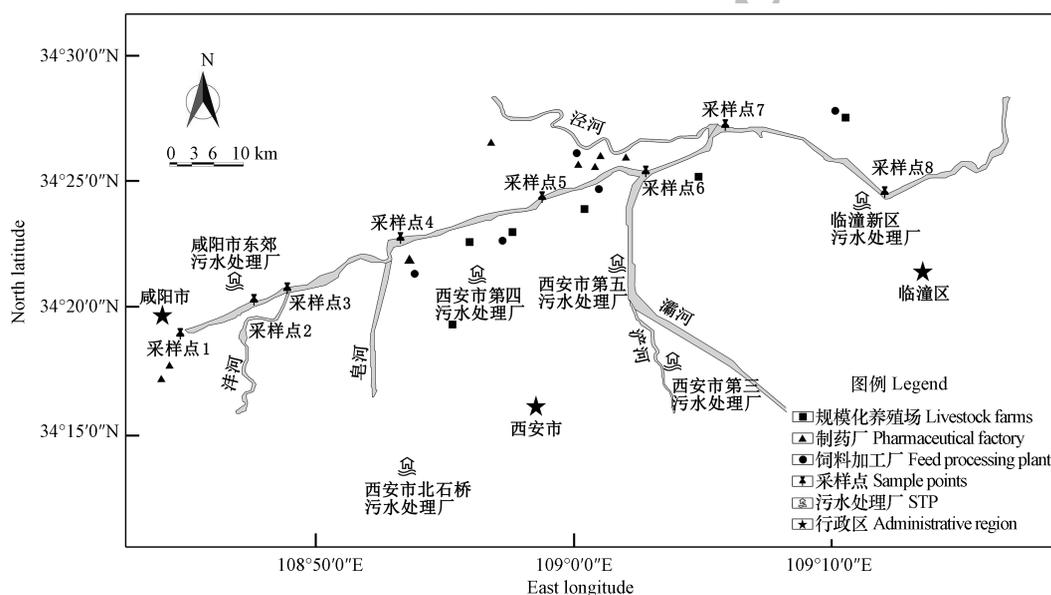


图 1 采样点设置

Fig.1 Sampling sites in the Weihe River

表 1 采样点具体设置

Table 1 Sample point settings

采样点 Sampling site	1	2	3	4
位置 position	咸阳渭河 一号桥下	咸阳东郊水厂 排污口(高铁桥下)	沔河渭河 交汇处	皂河渭河 交汇处
坐标 coordinate	E:108°42'0" N:34°19'15"	E:108°45'4" N:34°20'43"	E:108°46'34" N:34°21'22"	E:108°51'23" N:34°23'30"
采样点 Sampling site	5	6	7	8
位置 position	西安市第四 污水厂排污口	灞河渭河 交汇处	高陵泾河 渭河交汇处	临潼北 渭河大桥
坐标 coordinate	E:108°57'3" N:34°24'53"	E:109°1'17" N:34°26'21"	E:109°4'3" N:34°28'11"	E:109°10'43" N:34°25'20"

本研究采集的水样均为表层 50 cm 水,采样体积 2.5 L,每个采样点采集 2 个平行样品.水样保存于棕色玻璃采样瓶,通过便携式多参数测试仪测定水样 pH,并通过  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将 pH 值调至 3.0 左右.2 h 内运回实验室,4 °C 密封保存待分析.所有操作按照《水质采样样品的保存和管理技术规定》(GB/T 12999—1991)进行<sup>[16]</sup>.

### 1.3 抗生素分析

#### 1.3.1 样品预处理

取 1 L 水样过  $0.7 \mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜过滤后,加入 0.2 g 的 EDTA,并通过  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将 pH 值精确调节至  $3.0\pm 0.2$ ,采用台式酸度计测定.随后加入内标物 (100 ng).用 10 mL 甲醇和 10 mL 的超纯水对 SPE 的 HLB 柱子进行活化,随后以  $5\text{--}10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率将水样加入 HLB 柱中.在水样完全加入后,将柱子用 10 mL 的超纯水进行漂洗,并且在真空状态下干燥 2 h.随后用 12 mL 纯甲醇将保留在 HLB 柱上的目标抗生素洗脱,收集到的洗脱液经氮吹浓缩近干,采用甲醇定容至 1 mL,过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜,  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  保存待测.

#### 1.3.2 LC-MS/MS 分析方法

磺胺类抗生素采用 RRLC-MS/MS (1200 系列、6460A、电喷雾离子化源 (ESI)、多重反应模式 (MRM)) 进行分析.目标化合物均在正模式下进行分析.液相条件:Agilent Eclipse Plus- $\text{C}_{18}$  色谱柱 ( $100 \text{ mm}\times 2.1 \text{ mm}, 1.8 \mu\text{m}$ ),进样量:5  $\mu\text{L}$ ;流动相流速: $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;柱温: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;流动相 A 为 0.2% 甲酸和 2 mmol 乙酸铵,流动相 B 为乙腈.梯度洗脱程序:0 min 10% B,5 min 15% B,7 min 20% B,11 min 40% B,15 min 60% B,16 min 95% B,25 min 95% B.正离子模式下质谱条件:干燥气温度和流速为  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;雾化器压力 45 psi;鞘气温度和流速为  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $11 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;毛细管电压和喷嘴电压分别为 3500 V 和 0 V.质谱优化参数详见表 2.

表 2 磺胺类药物分析的质谱优化参数

Table 2 RRLC-MS/MS parameters for analyzing sulfa antibiotics

磺胺类抗生素 Sulfonamides	保留时间 Retention time/min	母离子 Parent ion(m/z)	子离子 Daughter ion(m/z)	碎裂电压 Fragmentor/V	碰撞能 Collision energy/eV
ESI+					
SPD	3.361	250.3	156.0	114	21
SDZ	2.582	251.3	156.0	100	9
SMZ	5.272	279.3	124.1	124	21
SMX	8.903	254.3	156.0	90	13
SMM	7.457	281.3	92.1	120	36
TMP	4.219	291.3	123.1	144	25
SCP	7.826	285.7	109.0	115	24
SQX	11.420	301.3	92.1	115	36

#### 1.3.3 质量控制及方法回收率

采用内标法对样品进行定量分析,在优化条件下进行测定,使用抗生素标准溶液的质量浓度为  $5\text{--}200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内呈现良好的线性关系,相关系数  $R^2$  均不低于 0.995 ( $P < 0.05$ ).通过 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 来计算方法的定量限和检出限,定量限为  $0.63\text{--}2.33 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,检出限为  $0.19\text{--}0.70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,具体见表 3.以渭河西安段地表水为基底,加入目标混合抗生素标准品,使其浓度为  $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  的样品,每个浓度设置 3 个平行样,按照上述优化的实验方法测定各种磺胺类抗生素的回收率 ( $n=3$ ) 和标准偏差,结果见表 3.渭河西安段表层水加标回收率为 60%—120%.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 渭河西安段磺胺类抗生素的检出种类和浓度

8 个采样点中,共检测出 8 种磺胺类相关药物 (平水期 7 种),结果如表 4 所示.由表 4 可知,平水期

共检测到 7 种磺胺类抗生素,检出率 25%—100%,其中 SMX、SPD 和 TMP 的检出率为 100%.平均检出浓度从高到低依次为:SMX ( $70.81 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > TMP ( $12.25 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SQX ( $10.36 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SMM ( $9.70 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SPD ( $7.19 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SDZ ( $5.41 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SMZ ( $3.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ).丰水期检测到 8 种,7 种同上,另有 SCP 检出,其中 6 种药物的检出率为 100%.平均检出浓度从高到低依次为:SMX ( $64.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SCP ( $22.62 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > TMP ( $13.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SMM ( $6.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SPD ( $6.42 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SDZ ( $5.52 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SMZ ( $1.75 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > SQX ( $1.06 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

表 3 回收率( $n=3$ )和方法检出限、定量限Table 3 Recoveries ( $n=3$ ), method detection limits (MDLs), and method quantitation limits (MQLs)

抗生素 Antibiotics	内标物 Internal standard	回收率 $\pm$ 标准偏差 Rate of recovery/% $\pm$ Standard deviation/%		检出限 MDLs/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	定量限 MQLs/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )
		10 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	100 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$		
SDZ	SMR	96 $\pm$ 8	107 $\pm$ 0.7	0.39	1.29
SMZ	SMZ- $^{13}\text{C}_6$	87 $\pm$ 3	99 $\pm$ 1	0.31	1.03
SMX	SMX-D4	65 $\pm$ 4	86 $\pm$ 2	0.29	0.96
SMM	SMX-D4	112 $\pm$ 4	120 $\pm$ 4	0.21	0.70
SPD	SMR	79 $\pm$ 8	81 $\pm$ 5	0.29	0.98
SQX	SMX-D <sub>4</sub>	63 $\pm$ 3	60 $\pm$ 2	0.19	0.63
TMP	TMP-D <sub>3</sub>	105 $\pm$ 1	96 $\pm$ 3	0.25	0.82
SCP	SMX-D4	74 $\pm$ 3	81 $\pm$ 2	0.70	2.33

取本研究平水期和丰水期检出率均大于 75%的抗生素与国内外相关河流进行比较,结果如表 5 所示.由表 5 可见,SMX 在国内外河流均有检出,渭河西安段(平水期: $7.6$ — $114.46 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、丰水期: $15.39$ — $178.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )处于中等偏上水平.SMZ 在珠江(广州段)、邕江、越南湄公河、法国塞纳河和韩国灵山河也有检出,渭河西安段(平水期:nd— $7.32 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、丰水期:nd— $4.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )处于中等偏下水平.SDZ 在大辽河、越南湄公河和法国塞纳河未检出;而 TMP 在安徽部分地表水、大辽河、越南湄公河、法国塞纳河和韩国灵山河均有检出,渭河水体中浓度高于上述河流.

表 4 渭河西安段表层水体中磺胺类抗生素的检出种类和浓度

Table 4 Statistical characteristics of sulfa antibiotics in surface water from Xi'an Section of the Weihe River

抗生素 Antibiotics	浓度范围 Concentration range/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )		平均值 Average value/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )		中位值 Median value/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )		检出率 Detected ratio/%	
	平水期 Flat water period	丰水期 Wet water period	平水期 Flat water period	丰水期 Wet water period	平水期 Flat water period	丰水期 Wet water period	平水期 Flat water period	丰水期 Wet water period
SDZ	nd—7.95	0.64—13.97	5.41 $\pm$ 1.78	5.52 $\pm$ 4.78	5.22	3.53	87.5	100
SMZ	nd—7.32	nd—4.40	3.87 $\pm$ 1.60	1.75 $\pm$ 1.31	3.29	1.24	75	87.5
SMX	7.6—114.46	15.39—178.44	70.81 $\pm$ 36.74	64.04 $\pm$ 47.70	78.16	55.97	100	100
SMM	nd—14.74	1.30—19.73	9.70 $\pm$ 3.41	6.86 $\pm$ 5.30	9.66	5.41	87.5	100
SPD	2.07—16.77	1.47—31.25	7.19 $\pm$ 4.89	6.42 $\pm$ 9.49	5.53	3.04	100	100
SQX	nd—17.91	0.56—4.31	10.36 $\pm$ 7.55	1.06 $\pm$ 1.23	10.36	0.59	25	100
TMP	3.46—36.04	1.75—45.35	12.25 $\pm$ 9.79	13.61 $\pm$ 13.64	8.24	7.80	100	100
SCP	nd	nd—83.69	nd	22.62 $\pm$ 35.27	nd	2.74	nd	50

注: nd, 未检出. nd, not detected.

## 2.2 渭河西安段磺胺类抗生素沿程分布

图 2 是渭河西安段平水期和丰水期的磺胺类抗生素的沿程分布.由图 2 可以看出,平水期时,采样点 4、5、6、8 检出 6 种磺胺类抗生素,分别为 SDZ、SMZ、SMX、SMM、SPD 和 TMP.采样点 1、2 除上述 6 种外还检出 SQX.采样点 3 检出 SMX、SMM、SPD 和 TMP.采样点 7 则检出 SDZ、SMX、SPD 和 TMP.丰水期,

采样点 4、6、7、8 检出 8 种磺胺类抗生素.采样点 1、2、3 除 SCP 外均有检出.采样点 5 除 SMZ 和 SCP 外均有检出.

表 5 国内外河流表层水体中磺胺类抗生素的种类和含量比较( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 5 Comparison of the type and concentration of sulfa antibiotics in rivers at home and abroad/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$

研究区域 Study area	SMX	SMZ	SDZ	TMP	文献 References
安徽部分地表水	1.40—46.37(16.36)	nd	nd—45.43(40.43)	nd	[17]
小清河	9.43—845(134)	nd	nd—20.3(9.70)	1.88—3900(600)	[18]
海河	36.5—335	nd	nd—280	nd—215	[19]
珠江(广州段)	111—193	4—179(59)	135—336	—	[9]
大辽河	nd—91(57)	—	—	nd—8(3)	[11]
邕江	5.6—78.8	0.7—5.5	nd—1.3	nd	[20]
埃布罗河(西班牙)	1.88—35.6	nd	1.3—6.4	nd	[21]
湄公河(越南)	20—33	<50	nd	5—20	[22]
塞纳河(法国)	40—140	<10	nd	nd—36	[23]
灵山河(韩国)	0—110	10—20	10—20	10—20	[24]

注: nd,未检出.nd,not detected; 括号中的值为均值.The value in parentheses is average; “—”表示未分析.“—” indicates no analysis.

按照居住人口规模、养殖产业和工业布局等,渭河西安段可分为 3 段:上游咸阳市区(采样点 1、2),中游西安市区域(采样点 3、4、5、6)和下游高陵临潼区域(采样点 7、8).平水期:上游、中游和下游对应的磺胺类药物平均浓度分别为  $123.92$ 、 $115.81$ 、 $80.27 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .丰水期对应平均浓度分别为  $77.35$ 、 $139.57$ 、 $84.90 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .按照平均浓度大小进行排序,平水期:上游>中游>下游;丰水期:中游>下游>上游.

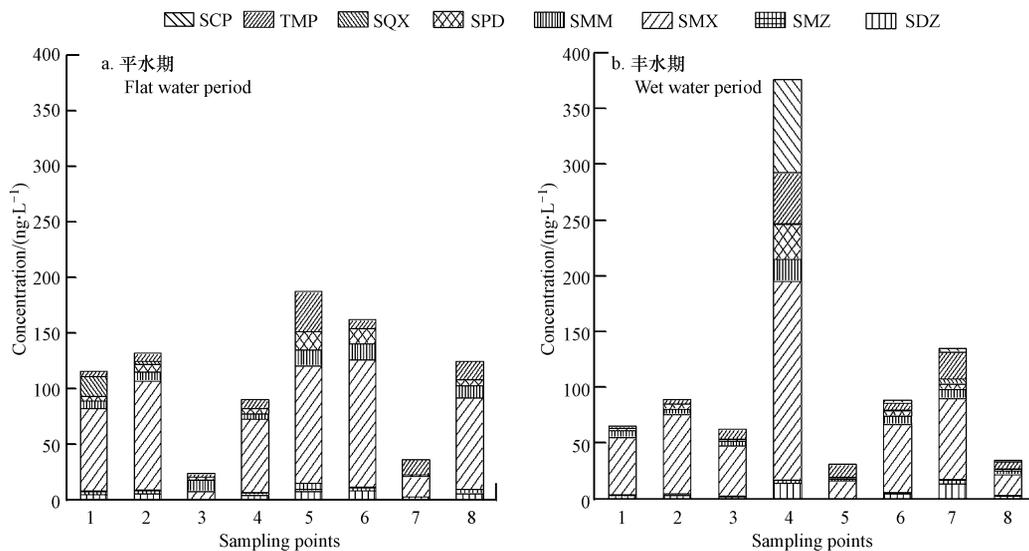


图 2 渭河西安段磺胺类抗生素浓度沿程分布

Fig.2 The concentration distribution of Sulfa antibiotics in the Weihe River(Xi'an section)

渭河西安段检出的 8 种磺胺类抗生素在各采样点的分布如表 6 所示.由表 6 可以看出,平水期:上游磺胺类抗生素的检出浓度最高( $\text{nd}$ — $98.24 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ).这主要因为上游通过咸阳市区,两岸分布着约 10 个大型医院和 2 个中型制药厂.主城区拥有 4 个日处理污水量  $\geq 5$  万吨的污水处理厂.居民生活污水、医院医疗废水、制药厂等工业废水经处理后排入渭河.磺胺类抗生素是主要的临床用药品种,用量较大<sup>[8]</sup>.目前的污水处理工艺不能有效去除磺胺类药物<sup>[25]</sup>.采样点 1、2 位于 4 个污水处理厂附近.中游采样点 5 磺胺类药物的检出总浓度最高( $187.27 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),这可能与采样点 5 周边的奶牛、鱼类养殖为主,分布着约 3 个规模化奶牛养殖场和养殖渔场,并且拥有约 5 个饲料生产加工基地和一些中小型制药企业有关.养殖废水、制药废水可能是导致该河段磺胺类抗生素浓度较高的主要原因<sup>[26-27]</sup>.

丰水期:磺胺类抗生素在中游的检出浓度最高.中游主要流经西安市周边农村区域,中游采样点主要有3、4、5、6.采样点3位于沔河和渭河交汇处,周边人口密度小,支流汇入可能为该处抗生素污染的主要来源.采样点4的检出总浓度高达 $376.08 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .该采样点位于皂河和渭河交汇处,西安市第四污水处理厂排污口连接皂河.渭河河段北岸分布中小型制药厂,南岸主要为果园种植基地.该点磺胺类抗生素的主要来源可能为支流汇入、制药废水和农田排水<sup>[28]</sup>.采样点6北岸主要分布着多个中小型制药厂,南岸分布着水产养殖和奶牛养殖基地,且采样点6位于灞河和渭河交汇处,西安市第五污水处理厂排污口位于灞河.制药废水、养殖废水和生活污水导致该点抗生素浓度较高.由表6还可看出,SMX在平水期和丰水期的检出率和浓度均最高,Sudarshant等研究磺胺类抗生素的环境迁移能力时,发现SMX的环境迁移能力强于其它磺胺类抗生素,且其亲水性较其他药物也高,这可能是SMX浓度较高的原因之一<sup>[29]</sup>.

表6 渭河西安段磺胺类抗生素沿程分布( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 6 Distribution of the concentrations of sulfa antibiotics from Xi'an Section of the Weihe River( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )

采样点 Sampling sites	SDZ	SMZ	SMX	SMM	SPD	SQX	TMP	SCP	
1	平水期	4.8	3.16	74.12	6.38	4.57	17.91	4.97	nd
	丰水期	3.47	0.86	50.83	6.20	1.67	0.57	1.75	nd
2	平水期	5.22	3.35	98.24	8.09	6.61	2.81	7.6	nd
	丰水期	3.59	1.27	70.98	4.61	4.41	0.57	3.92	nd
3	平水期	nd	nd	7.6	9.66	2.85	nd	3.46	nd
	丰水期	2.13	0.66	44.59	3.95	1.55	0.59	9.27	nd
4	平水期	4.21	2.34	65.73	4.72	4.96	nd	8.31	nd
	丰水期	13.97	3.00	178.44	19.73	31.25	0.66	45.35	83.69
5	平水期	7.57	7.32	105.77	13.8	16.77	nd	36.04	nd
	丰水期	0.64	nd	15.39	1.30	1.53	0.60	11.76	nd
6	平水期	7.95	3.23	114.46	14.74	13.6	nd	8.16	nd
	丰水期	4.64	1.24	61.10	7.53	4.65	0.56	6.32	2.20
7	平水期	2.38	nd	18.33	nd	2.07	nd	13.26	nd
	丰水期	13.16	4.40	72.41	8.21	4.87	4.31	24.37	3.27
8	平水期	5.72	3.8	82.19	10.53	6.09	nd	16.16	nd
	丰水期	2.57	0.83	18.56	3.33	1.47	0.62	6.13	1.30

nd, 未检出.nd, not detected.

不同水期各采样点的检出浓度及种类也存在一定差异(图3).两个水期检出的7种磺胺类抗生素,平水期的平均浓度总和为 $871.61 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,丰水期 $792.33 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平水期略高一些.丰水期有SCP检出,检出浓度总和为 $90.46 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

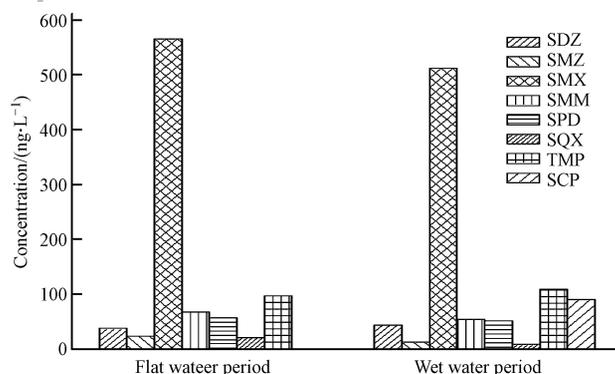


图3 渭河西安段不同水期磺胺类抗生素浓度特征

Fig.3 The concentration levels of sulfonamides in the different seasons in the Weihe River

表层水体中抗生素的不同水期变化可能受降雨量、温度变化、光解作用和微生物代谢等因素影

响<sup>[30-31]</sup>.平水期所属春季是流感等常见疾病的高发期,抗生素的使用量较多;同时平水期降雨量少,气温较低、光解及微生物代谢作用弱.丰水期降雨量大,降雨稀释作用明显,气温高、光解和微生物代谢分解抗生素的能力强<sup>[19,32]</sup>,这可能是不同水期磺胺类抗生素检出浓度及种类存在差异的主要原因.

### 2.3 渭河表层水体磺胺类抗生素生态风险评价

由表 7 可见,SMX 的  $RQ_s > 1$ , 表现为高风险,其对渭河水体中相应的水生生物表现出急性毒性风险;SDZ、SMZ、SPD、TMP、SQX 的  $RQ_s$  均小于 0.1,为低风险.高风险的 SMX 主要用于医药或者农用养殖用药,且该抗生素在两个水期的检出浓度最高,说明该药物在渭河西安段流域使用量和使用频率较高.残留在水中的磺胺类抗生素可能对水生生物产生一定的急性或者慢性毒性效应,同时抗生素的长期残留还可能刺激病原菌产生耐药性,势必对原有的生态系统产生影响<sup>[33]</sup>.养殖方面,大量使用磺胺类抗生素会导致鱼类、禽类等产生耐药性,长期食用耐药性的肉和蛋对人体也具有潜在的威胁<sup>[34]</sup>.

表 7 磺胺类抗生素对应最敏感物种的毒理数据和风险商值

Table 7 Toxicological data and risk quotient values of antibiotics for the most aquatic sensitive species

抗生素 Antibiotics	试受物种 Tested species	毒性数据 $EC_{50}$ Toxicity data/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	毒性类型 Toxicity type	评估因子 Assessment factor	PNEC/ ( $ng \cdot L^{-1}$ )	文献 References	$RQ_s$	
							平水期 Flat	丰水期 Wet
SDZ	<i>S. capricornutum</i>	2.2	急性	1000	2200	[36]	0.0036	0.00635
SMZ	<i>S. vacuolatus</i>	19.52	急性	1000	19520	[36]	$3.75 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-4}$
SMX	<i>S. leopoliesis</i>	0.027	急性	1000	27	[35]	4.24	6.61
SPD	<i>Lemna minor</i>	0.46	急性	1000	460	[36]	0.03	0.068
TMP	<i>R. salina</i>	16	急性	1000	16000	[37]	0.0022	0.0028
SQX	<i>Daphnia curvirostris</i>	84.46	急性	1000	84460	[36]	$2.12 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-5}$

注:  $EC_{50}$ , 半最大效应浓度.  $EC_{50}$ , concentration for 50% of maximal effect.

### 2.4 抗生素检测浓度与主要水质指标的关系

将磺胺类抗生素的检出浓度与同步主要水质指标 COD、TN、TP、 $NH_3-N$  进行相关性分析,结果如表 8 所示,表中  $P$  值  $< 0.01$  为极显著相关,  $P$  值  $< 0.05$  为显著相关.本研究中所测的 COD、TN、TP、 $NH_3-N$  数据与陕西省环保厅同期监测结果基本一致<sup>[38]</sup>.

表 8 磺胺类抗生素检测浓度与主要常规指标相关性分析

Table 8 Concentrations of sulfonamides and general correlation

项目 Project	COD	TN	TP	$NH_3-N$
SDZ	0.185	0.985	0.509	0.275
SMZ	0.126	0.999	0.534	0.325
SMX	0.477	0.419	0.617	0.372
SMM	0.506	0.594	0.537	0.359
SPD	0.738	0.564	0.563	0.409
SQX	0.109	0.519	0.848	0.607
TMP	0.504	0.849	0.769	0.557
SCP	0.869	0.568	0.783	0.655

由表 8 可以看出,磺胺类抗生素检测浓度和主要水质指标没有明显的相关关系.抗生素通过多种途径进入水体后,一般会经过底泥吸附、水解、光解和微生物降解等一系列的转化过程,环境 pH、溶解氧和水温等均会对抗生素在水体中迁移转化过程产生影响<sup>[39]</sup>.关于 COD、TN、TP、 $NH_3-N$  等水质指标对抗生素迁移转化的影响还缺乏足够的研究资料支撑.

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 渭河西安段表层水样中,平水期检测出 7 种磺胺类抗生素,浓度范围为 nd—114.46  $ng \cdot L^{-1}$ , 检

出率 25%—100%;丰水期检测出 8 种,浓度范围为  $\text{nd}$ — $178.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ .检出率 50%—100%.与国内外相当规模水域相比,渭河表层水体中检出率大于 75%的磺胺类抗生素浓度处于中等水平.

(2)磺胺类抗生素的沿程分布特征表明,在人口密集处和禽畜养殖场聚集地的浓度较高,说明磺胺类抗生素和生活及养殖污染源紧密相关.不同时期的磺胺类抗生素检出浓度不同,平水期总浓度高于丰水期,丰水期检测到 SCP,说明磺胺类抗生素浓度在一定程度上受季节变化的影响.

(3)磺胺类抗生素检出浓度与主要水质指标 COD、TN、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$  等没有明显相关关系.风险评价表明,SMX 的  $\text{RQs} \geq 1$ ,对水体中敏感性水生生物具有较高毒性风险.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] GAROMA T, UMAMAHESHWAR S K, MUMPER A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation[J]. *Chemosphere*, 2010,79(8):814-820.
- [ 2 ] DENG W J, LI N, ZHENG H L, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016,125:121-127.
- [ 3 ] WATKINSON A J, MURBY E J, Kolpin D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2009,407:2711-2733.
- [ 4 ] 徐维海,张干,邹世春,等.香港维多利亚港和珠江广州段水体抗生素的含量特征及季节变化[J].*环境科学*,2006,27(12):2468-2462.  
XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the victoria Harbour and the Pearl River. South China[J]. *Environmental Science*, 2006,27(12):2468-2462(in Chinese).
- [ 5 ] XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. A Preliminary investigation on the occurrence and distribution of antibiotics in the Yellow River and its Tributaries, China[J]. *Water Environment Research*, 2007,81(3):248-252.
- [ 6 ] ZOU S C, XU W H, ZHANG R J, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. *Environmental Pollution*, 2011,159:2913-2920.
- [ 7 ] 金磊,姜蕾,韩琪,等.华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价[J].*环境科学*,2016,37(7):2515-2521.  
JIN L, JING L, HAN Q, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of thirteen sulfonamides antibiotics in a drinking water source in East China[J]. *Environmental Science*, 2016,37(7):2515-2521(in Chinese).
- [ 8 ] TANG J, SHI T Z, WU X W, et al. The Occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2015,122:154-161.
- [ 9 ] 叶计册,邹世春,张干,等.典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J].*生态环境*,2007,16(2):384-388.  
YE J P, ZOU S C, ZHANG G, et al. Pollution characteristics of typical antibiotics in Pearl River delta[J]. *Ecology and Environment*, 2007,16(2):384-388(in Chinese).
- [ 10 ] 薛保琼,杨惟薇,王英辉,等.钦州湾水体中磺胺类抗生素污染特征与生态风险[J].*中国环境科学*,2013,33(9):1664-1669.  
XUE B M, YANG W W, WANG Y H, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of sulfonamides in the Qinzhou Bay, South China[J]. *China Environmental Science*, 2013,33(9):1664-1669(in Chinese).
- [ 11 ] 秦延文,张雷,时瑶,等.大辽河表层水体典型抗生素污染物特征与生态风险评价[J].*环境科学研究*,2015,28(3):361-368.  
QING Y W, ZHANG L, SHI Y, et al. Contamination characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in surface water of the Daliao River, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015,28(3):361-368(in Chinese).
- [ 12 ] 王雅琼.渭河流域水环境现状分析与研究[J].*价值工程*,2014,31(1):86-87.  
WANG Y Q. Weihe river water environment analysis and research [J]. *Value Engineering*, 2014,31(1):86-87(in Chinese).
- [ 13 ] 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 I [M]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003: 5-297.
- [ 14 ] ISIDORI M, LAVORGNA M, NARDELLI A, et al. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2005,346:87-98.
- [ 15 ] HERNANDO M D, MEZCUA M, FERNANDEZ-ALBA A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluent surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69:334-342.
- [ 16 ] ZHOU L J, YING G G, LIU S, et al. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244:123-138.
- [ 17 ] 王莹.安徽部分引用水源及污水中 9 种抗生素的污染分布特征[D].合肥:安徽农业大学,2012.  
WANG Y. Pollution distribution characteristics of 9 antibiotics in the source of drinking water and sewage for parts of Anhui Area [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2012(in Chinese).
- [ 18 ] 李嘉,张瑞杰,王润梅,等.小清河流域抗生素污染分布特征与生态风险评估[J].*农业环境科学学报*,2016,35(7):1384-1391.

- LI J, ZHANG R J, WANG R M, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of antibiotic pollution in Xiaoqing River watershed[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1384-1391 (in Chinese).
- [19] 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.
- [20] 伍婷婷, 张瑞杰, 王英辉, 等. 邕江南宁市区段表层沉积物典型抗生素污染特征[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(2): 336-344.
- WU T T, ZHANG R J, WANG Y H, et al. Investigation of the typical antibiotics in the sediments of the Yongjiang River, Nanning City, South China[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2): 336-344 (in Chinese).
- [21] JESUS GARCIA-GALAN M, SILVIA DIAZ-CRUZ M, BARCELO D. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro River Basin removal in waster water treatment plants and environmental impact assessment[J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 462-473.
- [22] MANAGAKI S, MURATA A, TAKADA H, et al. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: Ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta[J]. *Environment Science Technology*, 2007, 41: 8004-8010.
- [23] TAMTAM F, MERCIER F, LE BOT B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 84-95.
- [24] KIM S D, CHOA J, KIMA I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters[J]. *Water Res*, 2007, 41: 1013-1021.
- [25] 常红, 胡建英, 王乐征, 等. 城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J]. *科学通报*, 2008, 53(2): 159-164.
- CHANG H, HU J Y, WANG L Z, et al. Investigation on sulfonamides antibiotics in municipal wastewater treatment plant [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2): 159-164 (in Chinese).
- [26] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2205-2212.
- CHENG Y S, ZHANG H B, LUO Y M, et al. A preliminary study on the occurrence and dissipation of antibiotics in swine wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(11): 2205-2212 (in Chinese).
- [27] 张秀蓝, 张焱, 董亮, 等. 固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医院废水中 21 种抗生素药物残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(4): 453-458.
- ZHANG X L, ZHANG T, DONG L, et al. Determination of antibiotics in hospital wastewater using HPLC-MS/MS coupled with solid phase extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(4): 453-458 (in Chinese).
- [28] 胡博, 罗永国, 武永锋, 等. 环竺山湾湖小流域种植业面源污染减排潜力研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(7): 1368-1375.
- HU B, LUO Y G, WU Y F, et al. Potential of mitigating nonpoint source pollution from farmlands around Zhushan bay in Tai Lake watershed [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1368-1375 (in Chinese).
- [29] SUDARSHANT, KURWADKAR, CRAIG D, et al. Comparative mobility of sulfonamides and bromide tracer in three soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 1874-1881.
- [30] PADHYE L P, YAO H, KUNG'U F T, 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 Research*, 2014, 51: 266-276.
- [31] YAO L L, WANG Y X, LEI T, et al. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: A case study at Jiangnan Plain, central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528: 56-64.
- [32] ZHENG S L, QIU X Y, CHEN B, et al. Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: Source, distribution and bacterial resistance[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11): 1677-1685.
- [33] World Health Organization. Antimicrobial resistance: Global report on surveillance[J]. *Australasian Medical Journal*, 2014, 7(4): 237-247.
- [34] HARRISON E M, PATERSON G K, HOLDEN M T G, et al. Whole genome sequencing identifies zoonotic transmission of MRSA isolates with the novel *mecA* homologue *mecC*[J]. *EMBO Molecular Medicine*, 2013, 5(4): 509-515.
- [35] FERRARI B, MONS R, VOLLAT B, et al. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23: 1344-1354.
- [36] ANNA BIAK-BIELIN'SKA, STEFAN STOLTE, JÜRGEN ARNING, et al. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides [J]. *Chemosphere*, 2011, 85: 928-933.
- [37] LUTZHOFT H C H, HALLING-SORENSEN B, JORGENSEN S E. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish far-ming[J]. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36(1): 1-6
- [38] 2017 年陕西省环保厅渭河干流支流考核断面监测结[EB/OL]. [2017-3-24]. [http://www.snepb.gov.cn/admin/pub\\_newsshow.asp?id=1099225&chid=100245](http://www.snepb.gov.cn/admin/pub_newsshow.asp?id=1099225&chid=100245).
- Monitoring results of the tributary section of weihe river mainstream in Shaanxi provincial environmental protection office in 2017[EB/OL]. [2017-3-24]. [http://www.snepb.gov.cn/admin/pub\\_newsshow.asp?id=1099225&chid=100245](http://www.snepb.gov.cn/admin/pub_newsshow.asp?id=1099225&chid=100245) (in Chinese).
- [39] 邓玉, 倪福全. 水环境中抗生素残留及其危害[J]. *南水北调与水利科技*, 2011, 9(3): 96-100.
- DONG Y, NI F Q. Research on antibiotics residues and hazardous in aquatic environment: A review[J]. *South-to-North Water Diversion and Water Science & Technology*, 2011, 9(3): 96-100 (in Chinese).