

我国北方典型区域地下水中PPCPs赋存状况及潜在风险

张盼伟, 吴雷祥, 赵晓辉, 李 昆, 万晓红, 郎 杭

中国水利水电科学研究院, 北京
Email: zhangpw@iwhr.com

收稿日期: 2021年3月8日; 录用日期: 2021年4月9日; 发布日期: 2021年4月19日

摘 要

采集海河流域15个地下水样品, 松辽流域15个地下水样品, 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, 对地下水中23种药物与个人护理品(PPCPs)进行检测, 检测结果表明, 海河流域地下水中有10种PPCPs检出, 其检出率范围为6.67%~46.7%, 土霉素和金霉素的检出率最高, 但金霉素的平均检出浓度为最高, 为4.16 ng/L。松辽流域地下水中有9种PPCPs检出, 其检出率范围为6.67%~66.7%, 土霉素的检出率最高, 为66.7%; 咖啡因平均检出浓度最高, 为6.98 ng/L。应用风险商值模型对检出的PPCPs进行潜在风险评价, 发现海河流域与松辽流域地下水中PPCPs均处于低风险水平。

关键词

典型区域, 地下水, PPCPs, 赋存状况, 潜在风险

Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products, and Their Associated Environmental Risks in Groundwater of North China

Panwei Zhang, Leixiang Wu, Xiaohui Zhao, Kun Li, Xiaohong Wan, Hang Lang

China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing
Email: zhangpw@iwhr.com

Received: Mar. 8th, 2021; accepted: Apr. 9th, 2021; published: Apr. 19th, 2021

文章引用: 张盼伟, 吴雷祥, 赵晓辉, 李昆, 万晓红, 郎杭. 我国北方典型区域地下水中PPCPs赋存状况及潜在风险[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(2): 261-272. DOI: 10.12677/aep.2021.112027

Abstract

Fifteen groundwater samples were collected in two cities of Haihe river basin and fifteen groundwater samples were collected in one city of Song-Liao river basin in 2017. Twenty-three pharmaceutical and personal care products were extracted from groundwater samples by solid phase extraction (SPE) and then analyzed by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). A total of thirty groundwater samples were collected in 2017 in Haihe River basin and Song-Liao River basin. In Haihe River basin, ten of twenty-three PPCPs were detected with the range frequency 6.67%~46.7%. The PPCPs with highest frequency and mean concentration were oxytetracycline and chlortetracycline, respectively. In Song-Liao River basin, nine of twenty-three PPCPs were detected with the range frequency 6.67%~66.7%. The PPCPs with highest frequency and mean concentration were oxytetracycline and caffeine, respectively. An environment risk assessment for the maximum detection concentration was undertaken using calculated risk quotients and indicated a low risk from 23 PPCPs in groundwater of Haihe River basin and Song-Liao River basin.

Keywords

Typical Areas, Groundwater, Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), Occurrence, Potential Risk

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被大量和广泛的使用,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,世界许多地区饮用水和地下水已经受到了 PPCPs 的污染,如经过污水处理厂处理工艺没有被

降解和去除的 PPCPs 可通过下渗作用进入地下水中; 存在于污水处理厂污泥中的 PPCPs 通过污泥还田等活动被带入土壤环境, 通过雨水冲刷及下渗作用进入地下水环境; 另外, 垃圾填埋场的渗漏也可造成地下水 PPCPs 的污染。美国地质调查局在 2000~2001 年分别调查了美国 74 个饮用水源地和 47 个地下水中 PPCPs 的赋存状况, 调查结果显示, 在所采集样品中, 避蚊胺、三氯生、咖啡因和磺胺甲基异唑等 PPCPs 检出率较高, 其中避蚊胺的检出浓度最高(13.15 $\mu\text{g/L}$) [9]; Lópezserna 等[10]在西班牙巴塞罗那地下水中对 72 种 PPCPs 进行了调查, 发现抗生素是巴塞罗那地下水中优势污染物, 其最大浓度达到 1000 ng/L。Peng 等[11]对中国广州垃圾填埋场附近地下水中 PPCPs 进行研究, 发现红霉素、磺胺甲恶唑、氟康唑、水杨酸、三氯生和双酚 A 的检出率较高, 虽然地下水中 PPCPs 大部分都为 ng/L 级, 但是在周边水库中, PPCPs 等化合物被广泛检出, 其中, 磺胺甲恶唑、丙环唑和布洛芬最大浓度超过了 1 $\mu\text{g/L}$ 。Kibuye 等[12]研究了美国一污水处理厂出水中多种 PPCPs 含量, 并对周边长时间使用污水处理厂出水灌溉地区 13 个地下水样品进行检测, 并最后进行生态风险评价, 评价结果显示, 污水处理厂出水中 PPCPs 对水生生物存在中等或高风险, 在周边地下水中显示为低风险。

目前, 我国针对地下水中 PPCPs 赋存状况及风险评价的相关研究还比较少, 关于 PPCPs 在我国地下水中存在的潜在风险研究还没有大范围开展。为探查我国北方典型城市地下水中 PPCPs 的赋存状况及潜在风险, 本研究选取我国海河流域 2 个典型地区、松辽流域 1 个典型地区地下水为研究对象, 开展地下水中 PPCPs 的检测工作, 并应用 RQ 模型对地下水中 PPCPs 潜在风险进行评价, 以期为我国北方 3 个典型区域地下水中 PPCPs 的赋存状况及潜在风险提供数据支持, 同时为我国水资源利用及管理提供技术支撑。

2. 材料与方法

2.1. 研究区概况

本研究选择海河流域 A 市和 B 市、松辽流域 C 市为研究区域。A 市位于我国华北平原区, 地势西北高、东南低, 属于半干旱地区, 水资源严重不足, 全市多年平均自产水资源总量为 17.99 亿 m^3 , 其中, 地表水资源量为 11.62 亿 m^3 , 地下水资源量 11.91 亿 m^3 (地表水、地下水重复水量 5.53 亿 m^3), 人均水资源占有量较少, 不足全国平均水平的 1/5。B 市为我国华北地区沿海城市, 地势北高南低, 流域面积大于 500 km^2 的河流有 6 条, 水资源总量 16.40 亿 m^3 , 地下水资源量 7.45 亿 m^3 (地表水、地下水重复量 3.59 亿 m^3)。C 市位于我国东北松嫩平原区, 平均海拔 146 米, 东部和南部地势低洼, 地势北高南低, 入境水总量丰沛, 地下含水层有 15 个, 含水层调蓄能力强, 补给量充沛, 地下水埋藏浅, 且水质较好。

2.2. 样品采集

课题组于 2017 年在海河流域 A 市、B 市和松辽流域 C 市开展地下水样品采集工作, 采样点具体信息见表 1。

地下水采集方法: 样品采集前, 需要对地下水井进行一次充分清洗, 洗井用地下水量一般为井体积的 3~5 倍。在每次洗井过程中, 需要对抽取的地下水进行 pH 值和水温等参数进行现场检测。洗井过程需要持续到取出的地下水不混浊、细小颗粒物不再进入监测井中; 洗出的每个井体积水的 pH 值和水温或电导率和溶解氧连续三次的测量误差需小于 10%, 洗井工作才算完成。课题组在对 3 个研究区地下水井清洗完成 24 小时后, 采用潜水泵进行地下水样品采集。对一些经常使用或每次采样时间间隔不超过 1 周的监测井, 在样品采集前只进行简单的洗井工作, 待水质参数稳定后即进行地下水样品采集。采集 4 L 地下水样品盛放至棕色玻璃样品瓶中, 加入一定量的盐酸, 尽快运回实验室进行处理。

Table 1. Basic information of groundwater from Haihe River basin and Song-Liao River basin
表 1. 海河流域与松辽流域地下水采样基本信息

序号	采样点编号	采样日期	采样深度/m	所在地市	所在地区
1	ZJK01	2017.08	20	A 市	海河流域
2	ZJK02	2017.08	40	A 市	海河流域
3	ZJK03	2017.08	70	A 市	海河流域
4	ZJK04	2017.08	40	A 市	海河流域
5	CZ	2017.11	10	B 市	海河流域
6	DZ	2017.11	12	B 市	海河流域
7	SEB	2017.11	15	B 市	海河流域
8	GQ	2017.11	12	B 市	海河流域
9	XPP	2017.11	14	B 市	海河流域
10	TS	2017.11	11	B 市	海河流域
11	GDZ	2017.11	12	B 市	海河流域
12	GT	2017.11	15	B 市	海河流域
13	HB	2017.11	14	B 市	海河流域
14	SHS	2017.11	10	B 市	海河流域
15	XBMS	2017.11	10	B 市	海河流域
16	SLW01	2017.11	50	C 市	松辽流域
17	SLW02	2017.11	59	C 市	松辽流域
18	SLW03	2017.11	20	C 市	松辽流域
19	SLW04	2017.11	25	C 市	松辽流域
20	SLW05	2017.11	24	C 市	松辽流域
21	SLW06	2017.11	15	C 市	松辽流域
22	SLW07	2017.11	21	C 市	松辽流域
23	SLW08	2017.11	35	C 市	松辽流域
24	SLW09	2017.11	60	C 市	松辽流域
25	SLW10	2017.11	15	C 市	松辽流域
26	SLW11	2017.11	24	C 市	松辽流域
27	SLW12	2017.11	14	C 市	松辽流域
28	SLW13	2017.11	15	C 市	松辽流域
29	SLW14	2017.11	11	C 市	松辽流域
30	SLW15	2017.11	11	C 市	松辽流域

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 23 种 PPCPs 进行检测, 仪器条件及前处理方法参考课题组之前的研究[13]。

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. 海河流域典型地区地下水中 PPCPs 赋存特征

我国海河流域 A 市和 B 市地下水中 PPCPs 的含量见表 2。本研究选取的 23 种 PPCPs 化合物中，有 10 种 PPCPs 在海河流域 A 市和 B 市地下水中检出，分别为咖啡因、卡马西平、布洛芬、萘普生、吉非罗齐、磺胺甲恶唑、土霉素、四环素、金霉素和三氯生，其在这两个区域地下水中的检出率分别为 20%、20%、6.67%、33.3%、6.67%、33.3%、46.7%、20%、46.7%和 13.3%。10 种 PPCPs 检出率均小于 50%；从 PPCPs 的极大检出浓度看，磺胺甲恶唑的检出浓度最高，为 19.3 ng/L ；从 PPCPs 平均检出浓度看，金霉素平均检出浓度最高，为 4.26 ng/L 。

Table 2. Statistics of 23 PPCPs in groundwater water from Haihe River basin and Song-Liao River basin

表 2. 海河流域与松辽流域地下水中 PPCPs 检出情况

化合物	样品数量	海河流域					松辽流域				
		检出个数	检出率/%	极小值/ ng/L	极大值/ ng/L	平均值/ ng/L	检出个数	检出率/%	极小值/ ng/L	极大值/ ng/L	平均值/ ng/L
对乙酰氨基酚 ACE	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
咖啡因 CAF	15	3	20	N.D.	4.51	0.70	7	46.7	N.D.	31.7	6.98
地尔硫卓 DTZ	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
卡马西平 CBZ	15	3	20	N.D.	4.46	0.74	4	26.7	N.D.	4.67	0.97
氟西汀 FXT	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
布洛芬 IBU	15	1	6.67	N.D.	13.9	0.92	1	6.67	N.D.	16.8	1.40
萘普生 NAP	15	5	33.3	N.D.	5.50	1.98	4	26.7	N.D.	6.67	1.55
吉非罗齐 GEM	15	1	6.67	N.D.	10	0.67	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
磺胺嘧啶 SDZ	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
磺胺甲恶唑 SMX	15	5	33.3	N.D.	19.3	2.86	5	33.3	N.D.	7.23	1.42
磺胺二甲嘧啶 SMZ	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
土霉素 OXY	15	7	46.7	N.D.	6.18	2.33	10	66.7	N.D.	6.02	2.15
四环素 TC	15	3	20	N.D.	7.65	1.10	9	60	N.D.	20.5	4.57
金霉素 CTC	15	7	46.7	N.D.	14.8	4.26	7	46.7	N.D.	14.3	3.50
阿奇霉素 AMZ	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
强力霉素 DOX	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
红霉素 ERY	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.

Continued

泰乐菌素 TYL	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
氧氟沙星 OFL	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
林可霉素 LIN	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
甲氧苄啶 TMP	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.
三氯生 TCS	15	2	13.3	N.D.	2.46	0.2	1	6.67	N.D.	9.36	0.78
三氯卡班 TCC	15	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	0	0	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: 低于检出限。

A 市和 B 市 15 个地下水中 PPCPs 总浓度见图 1。选取的 PPCPs 在 15 个地下水水体中总检出浓度范围为 N.D.~41.9 ng/L，其中 ZJK01、ZJK03 和 GQ 采样点中的 PPCPs 总浓度最高，分别为 41.9、40.2 和 38.7 ng/L，GT 采样点检出浓度最低，选取的 23 种 PPCPs 化合物均未检出。

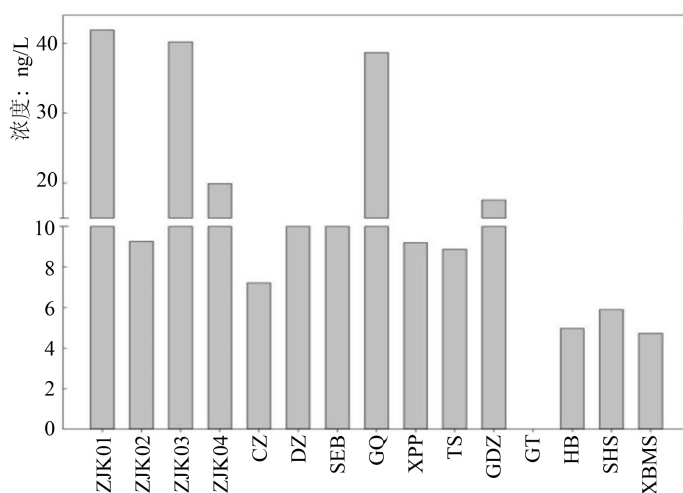


Figure 1. The total concentration of 23 PPCPs in each sampling site of A and B from Haihe River basin

图 1. 海河流域 A、B 两市地下水中 23 种 PPCPs 的总浓度

从 A 市与 B 市地下水中 PPCPs 化合物总浓度来看，咖啡因、卡马西平、磺胺甲恶唑、土霉素、四环素、金霉素、布洛芬、吉非罗齐、三氯生与萘普生在 15 个地下水中有检出，其浓度分布见图 2。从图中可知，金霉素在 15 个地下水中的浓度最高，为 63.9 ng/L，三氯生的检出浓度最低，为 2.95 ng/L，其余 8 种 PPCPs 的总浓度介于它们之间。

3.2. 松辽流域典型区域 PPCPs 的赋存特征

我国松辽流域 C 市地下水中 PPCPs 分布特征见表 2。本研究选取的 23 种 PPCPs 化合物，有 9 种 PPCPs 在 C 市地下水中检出，分别为咖啡因、卡马西平、布洛芬、萘普生、磺胺甲恶唑、土霉素、四环素、金霉素和三氯生，其检出率分别为 46.7%、26.7%、6.67%、26.7%、33.3%、66.7%、60%、46.7%和 6.67%，其中土霉素和四环素的检出率均大于 50%，其余 7 种 PPCPs 的检出率范围为 6.67%~46.7%。从各 PPCPs 化合物的最大检出浓度来看，咖啡因在松辽流域地下水中检出浓度最高，为 31.7 ng/L，其余化合物检出浓度范围为 N.D.~20.5 ng/L。从平均检出浓度来看，咖啡因在 C 市地下水体中检出浓度最高，为 6.98 ng/L。

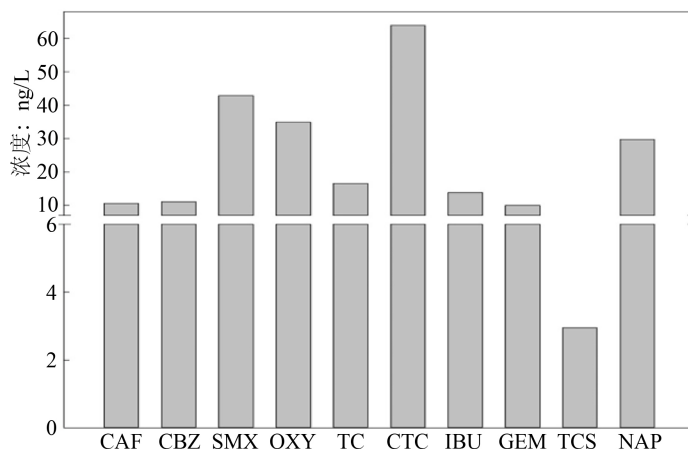


Figure 2. Total concentration of 23 PPCPs in each groundwater in city A and B of Haihe River basin

图 2. 海河流域 A、B 两地地下水中各目标化合物总浓度

C 市 15 个地下水中 PPCPs 总浓度见图 3。选取的 PPCPs 化合物在 15 个地下水水体中总检出浓度范围为 2.56~53.4 ng/L, 其中 SLW04 和 SLW05 采样点中 PPCPs 总浓度最高, 分别为 40.5 和 53.4 ng/L, SLW15 采样点的检出浓度最低, 为 2.56 ng/L。

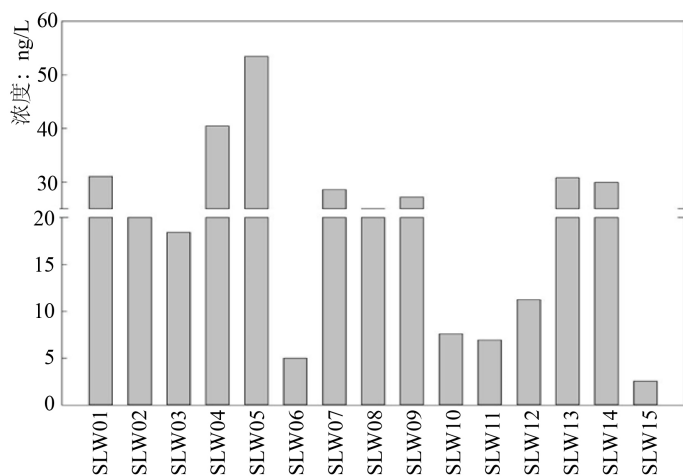


Figure 3. Total concentration of 23 PPCPs in each sampling site of Song-Liao River basin

图 3. 松辽流域各采样点地下水中 PPCPs 总浓度

从 C 市地下水中各单体 PPCPs 目标化合物总浓度来看, 咖啡因、卡马西平、磺胺甲恶唑、土霉素、四环素、金霉素、布洛芬、三氯生与萘普生在 15 个地下水中有检出, 其单体化合物浓度分布见图 4。从图中可知, 咖啡因在 C 市 15 个地下水中检出总浓度最高, 为 104.8 ng/L, 三氯生检出浓度最低, 为 9.36 ng/L, 其余 7 种 PPCPs 总浓度介于它们之间。

3.3. 海河流域与松辽流域典型区域地下水中 PPCPs 赋存状况对比

海河流域与松辽流域地下水中 PPCPs 浓度分布见图 5。从海河流域 15 个地下水采样点和松辽流域

15 个地下水采样点的 PPCPs 种类看, 海河流域 PPCPs 有 10 种检出, 松辽流域有 9 种检出, 且两个区域检出 PPCPs 化合物的种类大部分都相同(松辽流域只有吉非罗齐未检出, 其余 9 种 PPCPs 化合物为两大区域共同检出)。从检出的各 PPCPs 化合物的总浓度看, 松辽流域地下水中咖啡因总量是海河流域近 10 倍, 四环素总量为海河流域近 5 倍, 三氯生总量为海河流域近 2 倍, 然而海河流域地下水中磺胺甲恶唑总浓度为松辽流域近 2 倍; 卡马西平、土霉素、金霉素和布洛芬在两个流域地下水中的含量差别不大。

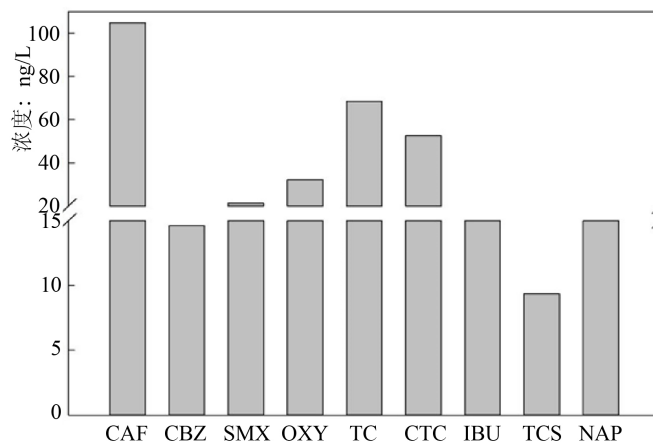


Figure 4. Total concentration of 23 PPCPs in each groundwater from Song-Liao River basin

图 4. 松辽流域 C 市地下水中各 PPCPs 目标化合物总浓度

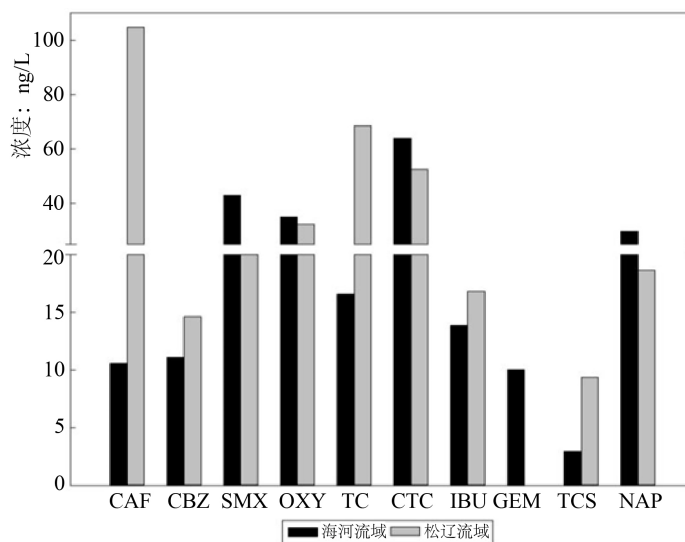


Figure 5. Total concentration of 23 PPCPs in groundwater from Haihe River basin and Song-Liao River basin

图 5. 海河流域与松辽流域地下水中各目标化合物的总浓度

3.4. 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地下水中 PPCPs 的浓度水平, 将本研究结果与国外相关报道做比较。从表 3 中可以看出, 本研究区中海河流域地下水中 PPCPs 的检出率和检出浓度均较低, 大部分都低于国外地下水中报道的水平。

Table 3. Concentration of PPCPs detected in groundwater and this study
表 3. 本研究与世界不同区域地下水中 PPCPs 检出情况对比

化合物	样品数量/个	检出率/%	浓度范围/ng/L	研究区域	发表年份	参考文献
咖啡因 CAF	121	40	N.D.~55.5	西班牙, 巴塞罗那	2012	[14]
	148	80~83 ¹⁾	N.D.~16249	新加坡	2014	[15]
	15	20	N.D.~4.51	中国, 海河流域	2017	本研究
	15	46.7	N.D.~31.7	中国, 松辽流域	2017	本研究
卡马西平 CBZ	6	17	3.4 ²⁾	塞尔维亚	2014	[16]
	44	23	N.D.~41	塞尔维亚, 多瑙河	2015	[17]
	32	92~100 ¹⁾	136 ²⁾	西班牙, 巴塞罗那	2013	[10]
	20	25	N.D.~72	美国, 马萨诸塞州	2014	[18]
	15	20	N.D.~4.46	中国, 海河流域	2017	本研究
	15	26.7	N.D.~4.67	中国, 松辽流域	2017	本研究
	磺胺甲恶唑 SMX	16	12~19 ¹⁾	N.D.~17.0	瑞士	2013
32		80~100 ¹⁾	N.D.~65	西班牙, 巴塞罗那	2013	[10]
27		4.0~42 ¹⁾	N.D.~0.8	中国, 江苏	2014	[20]
20		60	0.1~113.0	美国, 马萨诸塞州	2014	[11]
15		33.3	N.D.~19.3	中国, 海河流域	2017	本研究
15		33.3	N.D.~7.23	中国, 松辽流域	2017	本研究
四环素 TC	32	60	141	西班牙, 巴塞罗那	2013	[10]
	15	20	1.1	中国, 海河流域	2017	本研究
	15	60	4.57	中国, 松辽流域	2017	本研究
布洛芬 IBU	6	17	92 ²⁾	塞尔维亚	2014	[16]
	28	11	N.D.~57.9	中国, 广州	2014	[11]
	32	14	N.D.~65	约旦	2015	[21]
	15	6.15	N.D.~13.9	中国, 海河流域	2017	本研究
	15	6.15	N.D.~16.8	中国, 松辽流域	2017	本研究
萘普生 NAP	6	17	27.6 ²⁾	塞尔维亚	2014	[16]
	16	6~12 ¹⁾	N.D.~12	瑞士	2013	[19]
	32	8~40 ¹⁾	N.D.~5.59	西班牙, 巴塞罗那	2013	[10]
	28	3	N.D.~86.9	中国, 广州	2014	[11]
	15	40	N.D.~5.50	中国, 海河流域	2017	本研究
	15	20	N.D.~6.67	中国, 松辽流域	2017	本研究
吉非罗齐 GEM	121	N.A.	15.5 ²⁾	西班牙, 巴塞罗那	2012	[14]
	32	62~100 ¹⁾	N.D.~751	西班牙, 巴塞罗那	2013	[10]
	51	2	N.D.~23	德国, 拉斯塔特	2012	[22]
	20	5	N.D.~1.2	美国, 马萨诸塞州	2014	[17]
	15	6.67	N.D.~10.0	中国, 海河流域	2017	本研究
	15	0	N.D.	中国, 辽河流域	2017	本研究

¹⁾文献中有多个研究区域或者是不同水期, 所以检出率用范围表述; ²⁾在相应的文献中, 只有中值或者平均浓度表述; N.A.: 未统计; N.D.: 低于检出限。

3.5. 生态风险评价

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[23] [24], 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:

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

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

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) [25]。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。

本研究根据已有研究报道, 根据风险商值模型计算得到海河流域和松辽流域典型地区 PPCPs 的风险商值, 结果见表 4。可以看出, 检出的 PPCPs 的 RQ 值均低于 0.1, 其对水生生物具有低风险。

Table 4. Values of RQ of PPCPs in groundwater from Haihe River basin and Song-Liao River basin

表 4. 海河流域与松辽流域地下水中 PPCPs 的风险商值

化合物	¹⁾ PNEC/ $\mu\text{g/L}$	海河流域			松辽流域		
		极大值/ ng/L	RQ_{water}	风险等级	极大值/ ng/L	RQ_{water}	风险等级
咖啡因 CAF	69	4.51	6.53×10^{-5}	低风险	31.7	4.59×10^{-4}	低风险
卡马西平 CBZ	31.6	4.46	1.41×10^{-4}	低风险	4.67	1.47×10^{-4}	低风险
布洛芬 IBU	1.65	13.9	8.42×10^{-3}	低风险	16.8	0.010	低风险
萘普生 NAP	2.62	5.5	2.09×10^{-3}	低风险	6.67	2.54×10^{-3}	低风险
吉非罗齐 GEM	0.90	10	0.011	低风险	N.D.	0	低风险
磺胺甲恶唑 SMX	20	19.3	9.65×10^{-4}	低风险	7.23	3.61×10^{-4}	低风险
土霉素 OXY	2	6.18	3.09×10^{-3}	低风险	6.02	3.01×10^{-3}	低风险
四环素 TC	3.4	7.65	2.25×10^{-3}	低风险	20.5	6.02×10^{-6}	低风险
金霉素 CTC	5	14.8	2.96×10^{-3}	低风险	14.3	2.86×10^{-3}	低风险
三氯生 TCS	0.69	2.46	3.56×10^{-3}	低风险	9.36	0.013	低风险

¹⁾参考文献[13]中的数据; N.D.: 未检出。

4. 结论

应用 UPLC-MS/MS 技术对海河流域及松辽流域 3 地区地下水中 23 种 PPCPs 进行检测, 发现海河流域 A 市、B 市和松辽流域 C 市地下水中均有部分 PPCPs 检出。将本研究区地下水中 PPCPs 含量与国外相关研究相比较, 发现海河流域 A 市、B 市及松辽流域 C 市地下水中 PPCPs 处于较低污染水平。运用 RQ 风险商值模型对研究区检出 PPCPs 进行风险进行评价, 发现所有地下水中 PPCPs 对水生生态系统的潜在风险均处于低风险水平。

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**, 907-938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
- [2] 胡洪营, 超王, 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: A Research Publication of the Water Environment Federation*, **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 & 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] Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.T., Meyer, M.T. and Barber, L.B. (2008) A National Reconnaissance of Pharmaceuticals and Other Organic Wastewater Contaminants in the United States—I Groundwater. *Science of the Total Environment*, **402**, 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>
- [10] López-Serna, R., Vázquez-Sué, E., Carrera, J. and Barceló, D. (2013) Occurrence of 95 Pharmaceuticals and Transformation Products in Urban Groundwaters Underlying the Metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution*, **174**, 305-315. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.022>
- [11] Peng, X.Z., Ou, W.H., Wang, C.W., Wang, Z.F., Huang, Q.X., Jin, J.B. and Tan, J.H. (2014) Occurrence and Ecological Potential of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Groundwater and Reservoirs in the Vicinity of Municipal Landfills in China. *Science of the Total Environment*, **490**, 889-898. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.068>
- [12] Kibuye, F.A., Gall, H.E. and Elkin, K.R. (2019) Fate of Pharmaceuticals in a Spray-Irrigation System: From Wastewater to Groundwater. *Science of the Total Environment*, **654**, 197-208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.442>
- [13] 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.
- [14] Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D. and Teijon, G. (2012) Monitoring the Occurrence of Emerging Contaminants in Treated Wastewater and Groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, **239-240**, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>
- [15] 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>
- [16] Petrović, M., Škrbić, B., Živančev, J., Ferrando-Climent, L. and Barcelo, D. (2014) Determination of 81 Pharmaceutical Drugs by High Performance Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry with Hybrid Triple Quadrupole-Linear Ion Trap in Different Types of Water in Serbia. *Science of the Total Environment*, **468-469**, 415-428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.079>
- [17] Radović, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M. and Laušević, M. (2015) Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in River Sediments and Corresponding Surface and Ground Water in the Danube River and Tributaries in Serbia. *Environmental Monitoring & Assessment*, **187**, 4092. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4092-z>
- [18] Schaidt, L.A., Rudel, R.A., Ackerman, J.M., Dunagan, S.C. and Brody, J.G. (2014) Pharmaceuticals, Perfluorosurfactants, and Other Organic Wastewater Compounds in Public Drinking Water Wells in a Shallow Sand and Gravel Aquifer. *Science of the Total Environment*, **468-469**, 384-393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.067>
- [19] Morasch, B. (2013) Occurrence and Dynamics of Micropollutants in a Karst Aquifer. *Environmental Pollution*, **173**, 133-137. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.014>

- [20] Tong, L., Huang, S.B., Wang, Y.X, Liu, H. and Li, M.J. (2014) Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment of Jiangnan Plain, Central China. *Science of the Total Environment*, **497-498**, 180-187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.068>
- [21] Zemann, M., Wolf, L., Grimmeisen, F., Tiehm, A., Klinger, J., Hoetzi, H. and Goldscheider, N. (2015) Tracking Changing X-Ray Contrast Media Application to an Urban-Influenced Karst Aquifer in the Wadi Shueib, Jordan. *Environmental Pollution*, **198**, 133-143. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.033>
- [22] Wolf, L., Zwiener, C. and Zemann, M. (2012) Tracking Artificial Sweeteners and Pharmaceuticals Introduced into Urban Groundwater by Leaking Sewer Networks. *Science of the Total Environment*, **430**, 8-19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.059>
- [23] Guo and Lucie (2007) Doing Battle with the Green Monster of Taihu Lake. *Science*, **317**, 1166. <https://doi.org/10.1126/science.317.5842.1166>
- [24] 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>
- [25] EC (European Commission). 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.