

白洋淀不同功能区上覆水和沉积物典型抗生素的赋存与生态风险评价*

沈 娴¹, 李西西¹, 任浩宇¹, 李 贺¹, 姜 霞^{1**}

(1: 中国环境科学研究院湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012)

摘要: 白洋淀是中国华北平原重要的浅水湖泊, 历史上白洋淀周边分布大量制药厂和水产养殖厂, 抗生素污染较为普遍。近年来白洋淀流域实施了强有力的污染治理工作, 水环境质量明显改善, 但水体中长期累积的抗生素的空间分布变化及其潜在生态风险研究甚少。本研究利用超高效液相色谱—串联质谱技术对白洋淀不同功能区上覆水体和沉积物中的喹诺酮类、磺胺类和大环内酯类等 3 类 13 种抗生素进行检测, 通过科学赋权方法——G1 评价法计算了抗生素污染指数, 利用生态风险熵方法评价了典型抗生素的潜在生态风险。研究表明, 白洋淀上覆水抗生素含量范围为 15.52~256.72ng/L, 沉积物中抗生素含量范围为 0.63~58.56 ng/g, 大环内酯类及喹诺酮类抗生素为主要的抗生素污染类型。上覆水中主要抗生素种类为环丙沙星、恩诺沙星、罗红霉素和磺胺嘧啶, 沉积物中的主要抗生素种类为氧氟沙星。从抗生素在白洋淀的空间分布来看, 府河入淀区的上覆水和沉积物中的抗生素含量范围浓度显著高于其他区域。停止水产养殖后, 白洋淀水体中和沉积物中的抗生素污染情况改善明显, 白洋淀上游的城镇污水处理厂尾水等再生水为淀区抗生素的主要污染源。生态风险评价结果表明, 环丙沙星、恩诺沙星和氧氟沙星对白洋淀生态环境具有较高风险。

关键词: 白洋淀; 抗生素; 赋存特征; 生态风险

Occurrence and ecological risk assessment of antibiotics in overlying water and sediment of different regions in Baiyangdian Lake

Shen Xian¹, Li Xixi¹, Ren Haoyu¹, Li He¹ & Jiang Xia^{1**}

(1: National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P.R.China)

Abstract: Baiyangdian, a prominent shallow lake in the North China Plain, has historically been surrounded by numerous pharmaceutical factories and aquaculture facilities, leading to widespread antibiotic contamination. Although the implementation of pollution control measures in recent years has resulted in notable improvements in water quality, limited research has been conducted on the spatial distribution of long-term accumulated antibiotics and their potential ecological risks. To better understand the historical impacts, ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was utilized to investigate the occurrence characteristic of antibiotics in the aquatic environment, G1 evaluation method was employed to establish an antibiotic pollution assessment system and calculate the antibiotic pollution index, ecological risk entropy method was applied to evaluate the potential environmental risks of the typical antibiotics. This study focuses on the distribution patterns of 13 antibiotics, representing three classes—quinolones, sulfonamides, and macrolides—across four typical functional zones of Baiyangdian, following the prohibition of aquaculture activities. The results revealed that the total antibiotic concentration in the overlying water of Baiyangdian ranged from 15.52 to 256.72 ng/L, while the antibiotic concentration in the sediment ranged from 0.63 to 58.56 ng/g. Macrolides and quinolones were identified as the dominant types of antibiotic pollutants. Spatially, the total antibiotic concentration in overlying water was significantly higher in the Fuhe River inflow region compared to other regions, the dominant antibiotics in the surface water were ciprofloxacin, enrofloxacin, roxithromycin, and

* 2024-12-06 收稿; 2025-02-19 收修改稿。
国家重点研发计划项目 (2022YFC3204000) 资助。
** 通信作者 E-mail: jiangxia@craes.org.cn

sulfamethazine, while the dominant antibiotics in the sediment were ofloxacin. The antibiotic pollution assessment system was found to be accurate. An in-depth study was conducted on the distribution of antibiotics across different functional zones. The results showed that antibiotic contamination in Baiyangdian significantly improved after the cessation of aquaculture. The risk assessment indicated that ciprofloxacin, enrofloxacin, and ofloxacin represent a relatively high ecological risk to the Baiyangdian ecosystem. This study provides scientific evidence for restoring and managing the ecosystem functions in the Baiyangdian.

Keywords: Baiyangdian lake; antibiotics; occurrence; ecological risk

抗生素是一大类具有抑制微生物（包括细菌、真菌和寄生虫）活性作用的化合物，包括微生物或高等动植物所产生的次级代谢产物及人工合成物质^[1]。自 1935 年起，抗生素开始作为药物用于治疗 and 预防细菌感染，此后抗生素不断应用于医疗、动物养殖业及种植业^[2]。尽管目前大部分生产生活废水经污水处理厂（WWTP）处理后排入自然水体，但由于 WWTP 生物处理工艺对抗生素生物降解效率较低^[3-7]，医院废水、生活污水及制药工业废水的排放^[8,9]，畜牧业、水产养殖业及农田种植业的发展^{[10][11]}，雨水冲刷、地表径流和地下水侧渗作用^[12]等皆有可能导致抗生素进入自然水环境中。抗生素不断进入环境促进了抗生素抗性基因的传播和发展^[13]，使得微生物耐药性问题更加严峻，对水生生态系统构成潜在的生态风险^[14-15]。因此，针对水环境典型抗生素区域分布情况及来源进行全面分析及追溯，区分不同生产活动对抗生素在水环境赋存行为的影响，对抗生素的使用、排放及管理具有重要意义。

白洋淀作为华北平原重要的生态屏障，自 1980 年代以来，由于工业废水、生活污水的排放以及水产养殖、围湖造田等破坏性行为，白洋淀水体污染严重，重金属、多环芳烃、有机氯农药和多溴联苯醚等^[16]多种污染物质被陆续检出。2010 年有学者首次对白洋淀抗生素污染情况进行调查^[16]，与国内其他典型湖泊相比，其抗生素污染较为严重，特别是磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素污染突出，是典型的高抗生素污染的浅水湖泊。随着雄安新区建立，当地政府在白洋淀地区开展了一系列治理措施。根据《白洋淀生态环境治理和保护规划（2018-2035）》要求，2018 年 9 月，雄安新区发布白洋淀水域禁止人工水产养殖的“禁渔令”^[17]，然而有研究发现，即使停止水产养殖，历史养殖区域中残留的抗生素仍然会在一定时期内存在于水环境中^[18]。

根据中国抗生素使用统计，磺胺类（SAs）、喹诺酮类（QNs）及大环内酯类（MLs）抗生素在生产生活中消耗量大，其中诺氟沙星（NOR）、环丙沙星（CIP）、氧氟沙星（OFL）、恩诺沙星（ENR）和磺胺嘧啶（SDZ）等抗生素使用量位于前列^[19]。中国湖泊中磺胺甲噁唑（SMX）、磺胺二甲嘧啶（SMZ）、甲氧苄啶（TMP）、红霉素（ERM）、罗红霉素（ROM）和阿奇霉素（AZM）等抗生素被广泛检出^[16]。针对白洋淀抗生素的研究涉及的抗生素种类较少^[20]，特别是对污染突出的大环内酯类抗生素及其空间分布的研究较少^[16]。同时，尚未发现对全面禁止水产养殖后的水环境抗生素残留水平及其新污染源对其影响的相关研究成果报道^[20-21]。因此，本研究选择磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲噁唑、甲氧苄啶、氟甲喹、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、红霉素、阿奇霉素、罗红霉素共 3 大类 13 种抗生素进行研究，旨在探究水产养殖取缔后白洋淀不同功能区上覆水和沉积物中抗生素的空间分布变化，分析人类活动对抗生素空间分布特征的影响，阐明抗生素进入白洋淀的主要人类活动途径。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样品采集

白洋淀（38°44' N~38°59' N，115°45'E~116°06'E）位于我国河北省保定市雄安新区，总面积 366 平方公里，由 143 个相互联系的大小淀泊组成^[22]。历史上，白洋淀周边分布大量医药加工和制造基地，且淀内水产养殖业发达、人口密集，大量污水处理厂尾水、生活污水与养殖废水直排入淀，导致淀内普遍存在抗生素污染^[23]。白洋淀水系发达，淀区南北西侧均有河流汇入，东侧的赵王新河为唯一的出水通道^[24-25]。府河位于白洋淀上游，属于大清河水系，也是唯一一条穿越保定主城区、常年有水的入淀河流。流入府河的主要污染源有城镇污水处理厂尾水、城镇和农业农村面源等^[26]。历史上，白洋淀的水产养殖高峰期总面积达 2365 公，主要分布在淀区东南部，水产养殖品种以草鱼、鲤鱼、鲢鱼、鳙鱼为主。2018 年 9 月，雄安新区发布关于白洋淀水域禁止人工水产养殖的“禁渔令”以来，白洋淀治理了水产养殖 741 处，治理的养殖面积达 9.1 万亩^[17]。白洋淀目前共有 40 个淀中村，人口约为 9 万多人，村庄及旅游观光景点多集中在淀区中北部。此外，白洋淀水域辽阔，水生动植物资源丰富，淀内有芦苇 13.4 万亩、荷花近 10 万亩，其中

以鸢丁淀为主的淀区西部为主要的水生植物生长区^[27]。依据其历史承载功能,结合白洋淀区域土地利用现状,将白洋淀划分为四个功能区,分别是:人类活动密集区(Human Activity Region, HA)、府河入淀区(Fuhe River Inflow Region, IR)、水生植物区(Water Plant Region, WP)和历史水产养殖区(Historic Aquaculture Region, AR)。

本研究于2023年11月在白洋淀流域设置了30个采样点(图1),采集了上覆水和沉积物样品。上覆水样于水面以下0.5米处采集,使用经甲醇和超纯水清洗过并用采集水样润洗3次的1L棕色玻璃密封瓶采集,在-4℃环境中保存。沉积物样品采用抓泥斗采集,铝箔包裹保存于聚乙烯密封袋中冷藏避光,冷冻干燥后避光保存。

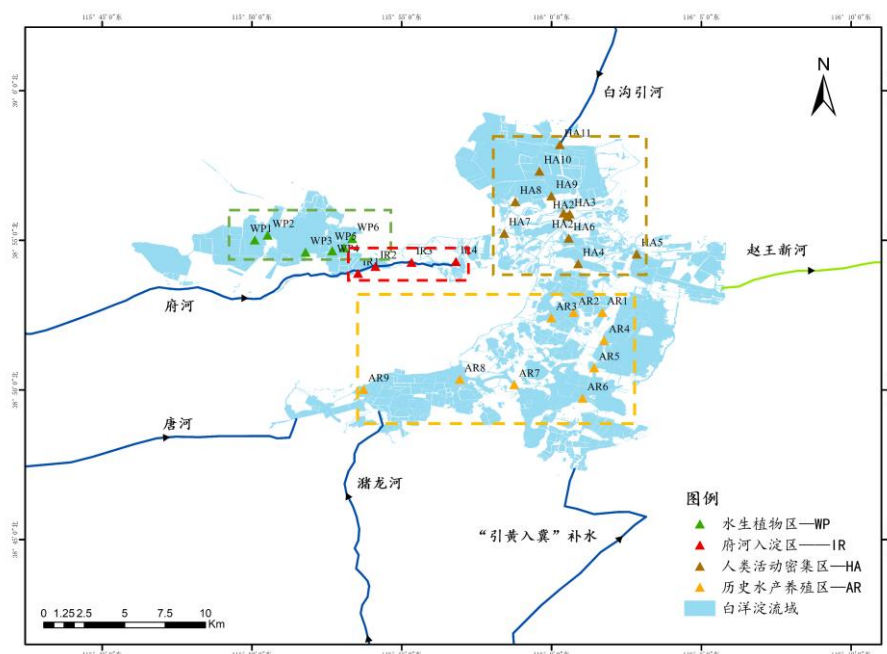


图 1 白洋淀样品采集布点图

Fig.1 Location of sampling sites in Baiyangdian lake

1.2 试剂与仪器

12 种抗生素标准品——磺胺甲噁唑(SMX)、氟甲唑(FLU)、氧氟沙星(OFL)、诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR)、红霉素(ETM)、罗红霉素(RTM)、阿奇霉素(AZM)、磺胺嘧啶-D4(SDZ-D4)、环丙沙星-D8(CIP-D8)和红霉素-C13(ETM-C13)购自天津阿尔塔科技有限公司;4 种抗生素标准品——磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺甲噁唑(SMR)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)、甲氧苄啶(TMP)购自德国 Dr.Ehrenstorfer;标准品纯度高于98%。实验用甲醇购自 Fisher ChERYicals(色谱纯),Na-EDTA、氨水、甲酸和甲酸铵购自 Sigma-Aldrich(色谱纯),实验用水为超纯水(Millipore 超纯水系统,USA)。

仪器:超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪(ACQUITY UPLC-ESI/MS/MS)、超高效液相色谱柱(ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈)、氮吹仪(NEVAP-111,南京铭奥仪器设备有限公司)、固相萃取装置(Agilent 5982-9110,12 孔)、循环式真空泵(SHB-III A,上海振捷实验设备有限公司)、溶剂过滤器(T-50,天津市津腾市实验设备有限公司)、HLB、SAX 固相萃取柱(500 mg/6 ml, Waters Oasis)、酸碱 pH 计(上海雷磁 PHS-25 数显台式酸度计)、玻璃纤维滤膜(美国 Millipore 公司,孔径 0.45 μm)、涡旋混合器(VORTEX-5,海门市其林贝尔仪器制造有限公司)。

1.3 样品预处理与仪器分析

样品预处理:准确量取 1 L 水样,过 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜,调节 pH 为 2.0±0.5,加入 100 μL 0.1 mg/L 替代标。酸化后的水样中加入 500 mg NaEDTA·2H₂O,充分混合,并平衡 1-2 h。将水样以流速为 3-5 ml/min 通过预先依次用 2×5 ml 甲醇、2×5 ml 超纯水活化的 HLB 固相萃取柱。萃取完成后,用 5 ml 超纯水淋洗 HLB 柱,抽真空 30 min,除去 HLB 柱中水分。依次用 6 ml 甲醇、6 ml 氨水-甲醇溶液(NH₄OH-CH₃OH, 5:95, 体积比)洗脱 HLB 柱,收集洗脱液,在

40℃条件下用 N₂ 吹至近干（不可吹干）。并用 1 ml 10 nmol/L NH₄FA 溶液复溶，涡旋混合，添加 10 μL 注射标，用 0.22 μm 滤膜过滤，上机分析^[2]

取 2.0 g 沉积物样品置于 50 ml 离心管中，加入 100 μL 0.1 mg/L 替代标，混匀并静置过夜。加入混合提取液 30 mL（EDTA-McIlvaine：乙腈，1:1，体积比），振荡 15 min，用超声波细胞破碎仪超声 12 min，4℃下 10000 r/min 离心 10 min，将上层液转移至鸡心瓶。重复两次，合并提取液。用旋转蒸发仪（210 Pa, 45℃）将提取液中的有机试剂蒸干。加入超纯水至 300 mL，用 HCL 调节 pH 约为 3.0，并重复以上步骤^[15]。

仪器分析：利用超高效液相色谱串联质谱法对抗生素浓度进行分析检测，进样体积为 10 μL，使用 LC 柱（Acquity BEH C₁₈, 5.0 cm, 2.1 mm i.d., 1.7 μm 粒径）分离目标化合物，电喷雾正离子模式（ESI⁺）对目标化合物进行离子化，串联质谱对化合物进行定性定量分析。LC 柱柱温 40℃，流速 0.3 ml/min，最大压力 10000 psi；离子源温度 140℃，去溶剂器温度 350℃，锥孔气流量 80 L/h，去溶剂气流量 400 L/h。流动相 A：0.3%甲酸和 0.1%甲酸铵溶液，流动相 B：乙腈：甲醇（1:1，体积比），流动相梯度程序见表 1，液相流速 0.3 mL/min^[15]。

表 1 超高效液相色谱串联质谱法的流动相洗脱梯度

Tab.1 Elution gradient of UPLC-MS/MS					
时间/min	0	2.8	5.0	5.1	7.0
流动相组成	80%A, 20%B	45%A, 55%B	45%A, 55%B	80%A, 20%B	80%A, 20%B

1.4 质量控制

所有玻璃容器均用去离子水超声 30 min 后烘干，依次用二氯甲烷、甲醇各洗 2 次，溶剂挥发完全后待用。每批样品分别测定方法空白、空白加标和基质加标。使用内标法对抗生素进行定量，通过设定浓度（即 5、10、50、100 和 200 μg/L）进行定量分析（R²>0.99）。根据 S/N≥3 和 S/N≥10 计算检出限（LOD）与定量限（LOQ），水的检出限和定量限范围分别为 0.03~0.35 ng/L, 0.10~1.17 ng/L；沉积物的检出限和定量限范围分别为 0.0056~0.0718 ng/g, 0.019~0.239 ng/g。目标抗生素在水和沉积物中基质加标回收率为 77.02%~113.16%，65.89%~126.43%。

表 2 目标抗生素在水、沉积物中的检出限、定量限和回收率

Tab.2 LOD、 LOQ and recoveries of the investigated antibiotics in water and sediment						
抗生素	水			沉积物		
	Recovery (%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Recovery (%)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
磺胺嘧啶	94	0.04	0.13	74	0.01	0.04
磺胺甲嘧啶	81	0.04	0.13	87	0.03	0.09
磺胺甲噁唑	78	0.1	0.33	84	0.01	0.04
磺胺二甲嘧啶	77	0.03	0.10	86	0.01	0.02
甲氧苄啶	113	0.1	0.33	73	0.01	0.04
氟甲喹	107	0.16	0.53	73	0.02	0.05
诺氟沙星	113	0.35	1.17	104	0.07	0.24
环丙沙星	108	0.06	0.20	126	0.02	0.07
恩诺沙星	89	0.17	0.57	70	0.02	0.06
氧氟沙星	115	0.03	0.10	89	0.01	0.04
红霉素	96	0.07	0.23	113	0.01	0.04
阿奇霉素	102	0.05	0.17	69	0.05	0.18
罗红霉素	91	0.06	0.20	90	0.02	0.05

1.5 白洋淀不同功能区抗生素污染评价体系构建

G1 评价法是一种将评价指标在评价体系中按照特定标准进行排列, 并确定相邻指标之间的重要程度, 从而实现权重分配的评价方法, 它克服了层次分析法计算复杂的缺点, 简化了权重量化的过程, 适用于多因素影响的复杂系统^[29]。本研究采用 G1 评价法解决了采样点数量、空间不均衡可能带来的对区域污染现状评价不客观的问题, 从而更加系统、直观地评价不同功能区抗生素空间污染情况。通过 G1 评价法对不同功能区进行赋权, 一定程度上修正了采样不均匀性所导致的偏差, 使得对不同功能区之间抗生素污染情况可以在一个评价体系内进行直观比较。

使用极差变换法进行正向指标的标准化, 目标指标值越小, 表明污染程度越低 (其中, $1 < n < 4$) :

$$Z_{mn} = \frac{X_{mn} - \min(X_{mn})}{\max(X_{mn}) - \min(X_{mn})} \quad (1)$$

负向指标的标准化使用以下公式计算, 目标指标值越小, 表明污染程度越高:

$$Z_{mn} = \frac{\max(X_{mn}) - X_{mn}}{\max(X_{mn}) - \min(X_{mn})} \quad (2)$$

为了计算每个指标的变异系数, 首先对指标的标准化数据进行平均:

$$\bar{Z} = \sum_{i=1}^{13} Z_{mn} \quad (3)$$

计算标准化指标的标准偏差:

$$S_n = \frac{1}{13} \sqrt{\sum_{i=1}^{13} (Z_{mn} - \bar{Z})^2} \quad (3)$$

然后, 计算每个功能区的变异系数, 以反映每个指标的相对变异程度:

$$V_n = \frac{S_n}{\bar{Z}} \quad (4)$$

最后, 归一化每个功能区变异系数以获得每个功能区的最终权重:

$$W_n = \frac{V_n}{\sum_{n=1}^4 V_n} \quad (5)$$

计算不同功能区指标综合评价价值:

$$Z_n = \sum_{n=1}^4 X_{mn} \times W_n \quad (6)$$

式中, X_{mn} 表示第 n 个功能区第 m 类抗生素检测浓度; Z_{mn} 表示标准化后第 n 个功能区第 m 类抗生素检测浓度;

$\max(X_{mn})$ 和 $\min(X_{mn})$ 分别代表 13 种抗生素在 n 个功能区的检测浓度的最大值和最小值; S_n 表示标准化后 13 种抗生素第 n 个功能区检测浓度的标准差; V_n 为 13 种抗生素第 n 个功能区检测浓度的变异系数; W_n 表示第 n 个功能区 13 种抗生素检测浓度的权重, Z_n 表示第 n 个功能区 13 种抗生素的浓度综合评价价值。

1.6 生态风险评价

研究采用生态风险熵 (RQ) 方法对白洋淀上覆水和沉积物中残留抗生素的生态风险进行评价, 计算公式如下^[29]:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (7)$$

式中, MEC 为上覆水、沉积物中实测目标抗生素浓度; $PNEC$ 为预测的最低无影响浓度, 从 NORMAN 生态毒理学数据库获取。根据 RQ s 值, 可将风险程度分为三个等级: 高风险 ($RQ > 1$); 中等风险 ($0.1 < RQ < 1$); 低风险 ($RQ < 0.1$)

2 结果与讨论

2.1 白洋淀上覆水和沉积物中抗生素的污染状况

白洋淀上覆水共检出 3 类(磺胺类、大环内酯类、喹诺酮类) 12 种抗生素(表 3), 抗生素含量范围为 15.52~256.72 ng/L, 其中, 磺胺类抗生素平均含量为 32.48 ng/L, 喹诺酮类抗生素平均含量为 36.80 ng/L, 大环内酯类抗生素平均含量为 26.68 ng/L。所有检出的抗生素中, 磺胺嘧啶(未检出(ND)~129.52 ng/L)、诺氟沙星(ND~55.78 ng/L)、环丙沙星(ND~37.69 ng/L)、恩诺沙星(ND~38.25 ng/L)和罗红霉素(8.7~115.43 ng/L)残留水平稍高; 磺胺甲噁唑、红霉素和罗红霉素在所有点位均有检出。

白洋淀沉积物共检出 3 类(磺胺类、大环内酯类、喹诺酮类) 13 种抗生素(表 3), 抗生素含量范围为 0.63~58.56 ng/g, 其中, 磺胺类抗生素平均含量为 0.98 ng/g, 喹诺酮类抗生素平均含量为 4.17 ng/g, 大环内酯类抗生素平均含量为 3.21 ng/g。所有检出的抗生素中, 氧氟沙星(0.03~37.84 ng/g)、阿奇霉素(ND~14.03 ng/g)和罗红霉素(0.09~10.34 ng/g)残留水平较高; 氧氟沙星和罗红霉素在所有点位均有检出。

表 3 白洋淀上覆水和沉积物的抗生素检测频率及浓度

Tab.3 Summary of antibiotics detection frequencies and concentrations on Baiyangdian

	上覆水(ng/L)				沉积物(ng/g, dw)			
	最大值	最小值	均值	检出频率%	最大值	最小值	均值	检出频率%
磺胺嘧啶	129.52	ND	25.66	36.67	0.57	ND	0.14	96.67
磺胺甲噁唑	7.64	0.46	2.11	100.00	2.18	ND	0.34	80.00
磺胺甲噁唑	17.65	ND	0.59	3.33	0.02	ND	0.004	23.33
磺胺二甲噁唑	29.11	ND	1.95	20.00	1.77	ND	0.26	80.00
甲氧苄啶	5.99	ND	2.22	53.33	3.87	ND	0.04	73.33
氟甲喹	26.93	ND	2.67	10.00	0.23	ND	0.01	33.33
诺氟沙星	55.78	ND	7.12	20.00	4.49	ND	0.52	60.00
环丙沙星	37.69	ND	16.25	50.00	1.21	ND	0.26	93.33
恩诺沙星	38.25	ND	9.07	23.33	2.31	ND	0.30	93.33
氧氟沙星	6.94	ND	2.08	90.00	37.84	0.03	3.05	100.00
红霉素	17.55	1.76	4.49	100.00	0.97	ND	0.11	53.33
阿奇霉素	ND	ND	ND	0.00	14.03	ND	1.43	70.00
罗红霉素	115.43	8.70	22.20	100.00	10.34	0.09	1.68	100.00

通过我国湖泊水体中抗生素含量的文献查阅, 已报道湖泊的磺胺类抗生素平均浓度为 67.18 ng/L, 喹诺酮类抗生素平均浓度为 77.62 ng/L, 大环内酯类抗生素平均浓度为 29.18 ng/L^[30,31]。有研究表明冬季抗生素在环境中的浓度高于夏秋季^[32], 根据本次冬季白洋淀上覆水中磺胺类抗生素、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的含量水平, 说明其水体 3 大类抗生素的污染低于国内已报道湖泊的平均水平。白洋淀沉积物中大多数抗生素的平均含量在 10 ng/g 以下, 远低于已报道湖泊沉积物中喹诺酮类抗生素平均含量 167.74 ng/g^[31], 说明其沉积物 3 大类抗生素的污染水平低。

不同湖泊的主要抗生素种类存在差异^[32-39]。在水体中, 长寿湖的主要抗生素为红霉素(24.4 ng/L), 太湖为磺胺甲噁唑(14.14 ng/L), 新疆赛里木湖为氧氟沙星(2.7×10^4 ng/L)、磺胺甲噁唑(1.8×10^3 ng/L)和红霉素(71.7 ng/L), 巢湖为磺胺二甲噁唑(62.62 ng/L)、甲氧苄啶(6.55 ng/L)、环丙沙星(13.50 ng/L)、氧氟沙星(4.55 ng/L)和红霉素(7.01 ng/L), 陈湖为诺氟沙星(12.23 ng/L)。沉积物中, 长寿湖的主要抗生素为氧氟沙星(24.3 ng/g)和诺氟沙星(9.96 ng/g), 太湖为恩诺沙星(0.54 ng/g)和罗红霉素(0.29 ng/g)。而白洋淀, 上覆水中主要抗生素为磺胺嘧啶(25.60 ng/L)、诺氟沙星(7.12 ng/L)、环丙沙星(16.25 ng/L)和罗红霉素(22.20 ng/L), 沉积物中主要抗生素为氧氟沙星(3.05 ng/g)。白洋淀检测出的主要抗生素均属于中国湖泊中广泛检出的抗生素类型, 在人类的生产生活中应用普遍, 且喹诺酮类抗生素在环境中具有较高的稳定性, 此外不同湖泊主要抗生素的差异还可能与该地区的药物使用模式、农业与畜牧业发展方式等有关系^[31]。

抗生素在白洋淀水和沉积物中的赋存情况也存在差异。通过 3 大类抗生素在白洋淀水和沉积物的相对占比分析(图 2), 发现磺胺类抗生素主要分布于上覆水中; 喹诺酮类和大环内酯类抗生素主要分布在沉积物中; 磺胺嘧啶在上覆水中含

量远大于磺胺甲噁唑、磺胺二甲噁唑，但沉积物中却相反（表 3）。上述现象均受抗生素的分子结构所影响。磺胺类抗生素在自然水环境中主要以负离子与中性离子形式存在^[39]，与沉积物存在静电排斥，属于高亲水化合物^[40]，具有高水溶性；而喹诺酮类抗生素的分子结构中含有带正电荷的氮原子或二甲基氨基^[41]，因此与沉积物易产生静电吸附而存在沉积物中。而磺胺噁唑、磺胺甲噁唑和磺胺二甲噁唑分子结构中含有不同的杂环化合物（分别是噁唑、4-甲基噁唑和 4,6-二甲基噁唑）^[30,42]，这一结构导致磺胺噁唑比磺胺甲噁唑、磺胺二甲噁唑存在更强烈的亲水性。

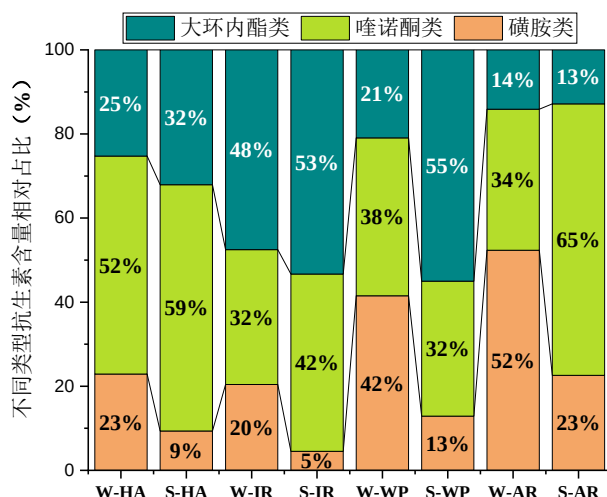


图 2 白洋淀不同功能区上覆水和沉积物中 3 大类抗生素的相对占比

（W-HA: HA 区上覆水, S-HA: HA 区沉积物, W-IR: IR 区上覆水, S-IR: IR 区沉积物, W-WP: WP 区上覆水, S-WP: WP 区沉积物, W-AR: AR 区上覆水, S-AR: AR 区沉积物）

Fig.2 Relative proportions of the three types of antibiotics in water and sediment of different regions of Baiyangdian Lake (W-HA represent overlying water in Human Activity Region, S-HA represent sediment in Human Activity Region, W-IR represent overlying water in Fuhe River Inflow Region, S-IR represent sediment in Fuhe River Inflow Region, W-WP represent overlying water in Water Plant Region, S-WP represent sediment in Water Plant Region, W-AR represent overlying water in Historic Aquaculture Region, S-AR represent sediment in Historic Aquaculture Region)

2.2 白洋淀水与沉积物中抗生素赋存规律与演变趋势

本研究将已报道的关于白洋淀水和沉积物中抗生素平均含量^[16, 21, 43, 44]的数据汇总形成表 4。结果表明，2010 年白洋淀水体中磺胺类抗生素的污染情况较为突出，可能与当时白洋淀水域大面积水产养殖、农业及污水排放的污染负荷较为严重有关；沉积物中的喹诺酮类抗生素污染较高，反映出喹诺酮类抗生素污染的长期影响。2018 年白洋淀的抗生素仅检测了喹诺酮类，发现是氟甲喹、环丙沙星和氧氟沙星具有较高浓度，其中环丙沙星和氧氟沙星浓度远高于 2010 年水平；而沉积物中的氟甲喹、诺氟沙星污染严重，这可能与水产养殖中喹诺酮类抗生素的广泛使用相关^[45-47]。2018 年夏季白洋淀喹诺酮类污染突出现象，也间接说明雄安新区发布“禁渔令”前，水产养殖中磺胺类、喹诺酮类抗生素使用较多。2019 年冬季白洋淀上覆水体中检测出喹诺酮类抗生素含量远低于 2018 年，磺胺类抗生素污染较 2010 年减轻。2021 年上覆水体中的磺胺类抗生素仅检测了磺胺噁唑，喹诺酮类抗生素仅检测诺氟沙星、环丙沙星和氧氟沙星三种，大环内酯类抗生素仅检测红霉素和罗红霉素。上述检测结果表明白洋淀抗生素的污染特征发生变化，喹诺酮类抗生素污染渐好转，大环内酯类抗生素在淀区抗生素污染中占据主导地位。

2023 年检测数据显示白洋淀的抗生素污染情况进一步改善。白洋淀水体中抗生素污染整体得到控制。尤其是喹诺酮类抗生素整体含量下降，但环丙沙星含量有所波动，这可能与淀区上游来水中环丙沙星浓度波动有关；白洋淀沉积物中目标抗生素的污染情况全面好转。2018 年 9 月作为白洋淀全面取缔淀区水产养殖的重要时间节点^[17]，结合多年来的白洋淀抗生素数据分析，初步可以认定白洋淀水域 2018 年实施的禁渔政策在减轻抗生素污染方面发挥了重要作用，

为改善白洋淀生态环境质量提供了有力保障。

表 4 白洋淀 2010、2018、2019、2021 年及 2023 年水及沉积物中抗生素赋存情况
(“/”表示未检测,“ND”表示未检出,“LOQ”表示定量限)

Tab.3 Occurrence of antibiotics in water and sediment in Baiyangdian Lake in 2010, 2018, 2021 and 2023
(“/” represent not applicable, “ND” represent not detected, “LOQ” represent Limit of quantitation)

采样时间	水					沉积物			
	2010 年 1 月 ^[21]	2018 年 4-8 月 ^[44]	2019 年 11 月 ^[16]	2021 年 10 月 ^[43]	2023 年 11 月	2010 年 1 月 ^[21]	2018 年 4-8 月 ^[44]	2021 年 10 月 ^[43]	2023 年 11 月
磺胺嘧啶	118	/	2	19.124	25.66	0.41	/	0.032	0.14
磺胺甲噁唑	ND	/	< LOQ	/	2.11	0.05	/	/	0.34
磺胺甲噁唑	240	/	30.6	/	0.59	0.28	/	/	0.004
磺胺二甲嘧啶	5.25	/	1.17	/	1.95	1.47	/	/	0.26
甲氧苄啶	/	/	3.8	/	2.22	/	/	/	0.04
氟甲喹	/	168	/	/	2.67	/	81.9	/	0.01
诺氟沙星	28.6	17.9	25.4	18.258	7.12	267	128	14.554	0.52
环丙沙星	9.45	124	8.72	13.398	16.25	2.49	2.84	8.146	0.26
恩诺沙星	1.28	49.3	1.73	/	9.07	0.46	4.06	/	0.30
氧氟沙星	9.23	113	18.8	10.962	2.08	21	22.2	19.916	3.05
红霉素	19.5	/	/	25.584	4.49	0.59	/	14.962	0.11
阿奇霉素	/	/	0.62	//	ND	/	/	/	1.43
罗红霉素	27.2	/	/	30.868	22.20	64.9	/	5.73	1.68

2.3 白洋淀上覆水和沉积物中抗生素在不同功能区中的赋存特征及影响因素

白洋淀上覆水中抗生素赋存情况在不同功能区的分布存在显著差异(图 3)。总体上,府河入淀区(IR)上覆水的抗生素浓度显著高于其他区域。通过 G1 评价法对不同功能区赋权,计算得出各功能上覆水抗生素污染综合评价指数(表 5),指数越大,代表区域抗生素污染越严重。不同功能区上覆水目标抗生素浓度综合评价指数从大到小依次为:府河入淀区(IR)>历史水产养殖区(AR)>水生植物区(WP)>人类活动密集区(HA),与图 3 显示结果一致,说明 4 个区域中,IR 区域上覆水抗生素污染情况最为严重,AR 区域次之,HA 区域污染情况相对较轻。不同功能区沉积物中目标抗生素浓度综合评价指数从大到小依次为:IR>HA>WP>AR,该结果与图 2 显示结果较为一致,IR 区域沉积物中抗生素污染情况最为严重,HA 区域次之,但总体上 4 个功能区沉积物中抗生素污染情况差异较小。

表 5 白洋淀不同功能区抗生素污染权重及污染综合评价指数

Tab.5 The weights of different regions of Baiyangdian Lake and the comprehensive evaluation index of antibiotic pollution

环境介质	区域	权重	污染综合评价指数			
			磺胺类	喹诺酮类	大环内酯类	目标抗生素
上覆水	HA	0.26	3.86	8.74	4.26	16.87
	IR	0.15	6.46	10.16	15.04	31.67
	WP	0.27	9.77	8.84	4.92	23.53
	AR	0.32	14.92	9.56	4.03	28.50
沉积物	HA	0.13	0.15	0.87	0.52	1.53
	IR	0.18	0.13	1.12	1.48	2.73
	WP	0.40	0.20	0.30	0.83	1.33
	AR	0.29	0.34	0.65	0.19	1.18

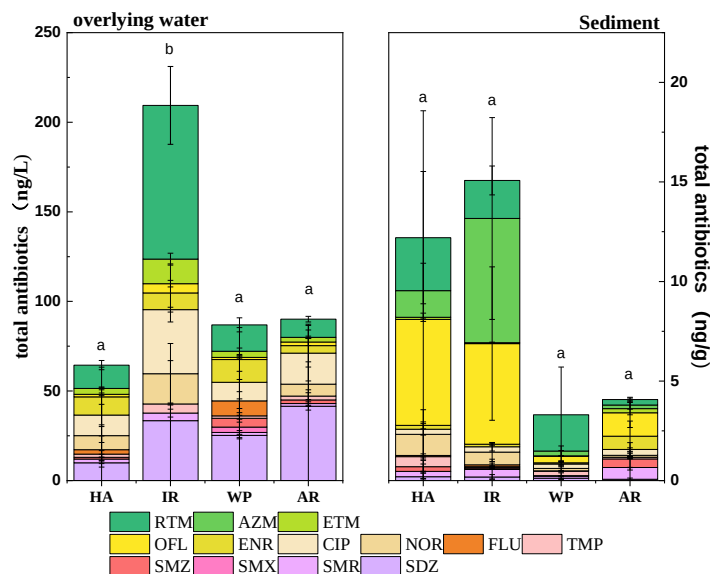


图3 白洋淀不同功能区上覆水和沉积物中13种抗生素的含量分布

HA、IR、WP、AR 代表4个不同功能区，不同的字母（a、b）代表不同分区之间目标抗生素水平的显著差异

Fig. 3 Concentration accumulation of 13 antibiotics in water and sediment in different regions of Baiyangdian Lake

HA, IR, WP, and AR represent four typical functional areas, different letters (a,b) represent significant differences in antibiotics levels among different subareas

通过抗生素综合污染指数大小对比（表5），结合抗生素空间分布图（图4-7），发现IR区域抗生素污染主要体现在该区域大环内酯类抗生素和喹诺酮类抗生素含量高^[16, 48]。可能的原因有两方面，首先，环丙沙星，诺氟沙星，氧氟沙星和罗红霉素等抗生素消费较为广泛，但人体的吸收效率相对较低^[47]，因此上述抗生素会通过代谢及其他途径进入污水处理系统中，且在污水处理设施进水中检出浓度普遍偏高^[47, 49, 50]；其次，目前的污水处理工艺对大环内酯类和喹诺酮类抗生素的去除效率普遍较低，导致其在污水处理厂出水中的检测浓度较高^[3, 47, 49-51]。保定市及其周边县区污水处理厂尾水及各类再生水汇入府河，可能是导致IR区域抗生素含量相对较高的主要原因^[52]。

在对HA、WP和AR这3个区域的抗生素污染水平及其空间分布进行分析发现，3个区域的污染趋势在上覆水和沉积物中表现出显著差异。上覆水中的抗生素污染趋势呈现为AR > WP > HA，这一现象可能是受白洋淀的水文水动力条件影响。白洋淀南、北、西三侧均有河流汇入，而东侧仅存在一条出水通道，导致AR区域存在水流顶托效应。磺胺类抗生素具有较强的亲水性，在水环境中易随水流扩散与迁移，因而在白洋淀水体中的磺胺类抗生素受水流顶托效应影响，易在AR区域积累，导致AR区域磺胺类抗生素含量较高。同样的，图4中，WP区域上覆水磺胺类抗生素浓度也呈现较高水平，这可能也是受水流的顶托效应或岸边沉积作用影响。在沉积物中抗生素污染趋势为HA > WP > AR，尽管存在这种趋势，实际的区域间差异较小。沉积物中的抗生素污染水平主要受喹诺酮类抗生素和大环内酯类抗生素含量的影响。HA区域由于村庄密集、人口较多，喹诺酮类和大环内酯类抗生素的使用广泛，这些抗生素具有较强的疏水性，易于在沉积物中吸附并较难降解，从而在HA区域形成了明显的累积效应。此外，根据图5-6，AR区域虽然存在一定水平的喹诺酮类抗生素污染，但大环内酯类抗生素的污染却并不显著。与喹诺酮类抗生素相比，大环内酯类抗生素在水环境中的迁移性较强，若AR区域的喹诺酮类抗生素污染完全由水文水动力条件引起，则这一现象与大环内酯类抗生素污染不显著的情况相矛盾。因此，除了污水排放导致的抗生素污染外，AR区域喹诺酮类抗生素污染较为突出的原因可能存在其他影响因素。考虑到AR区域历史上曾进行强烈的水产养殖活动，而喹诺酮类抗生素广泛用于水产养殖业^[45-47]，可以推测，水产养殖活动导致的抗生素残留可能是该区域喹诺酮类抗生素污染较为严重的另一个原因^[53]。

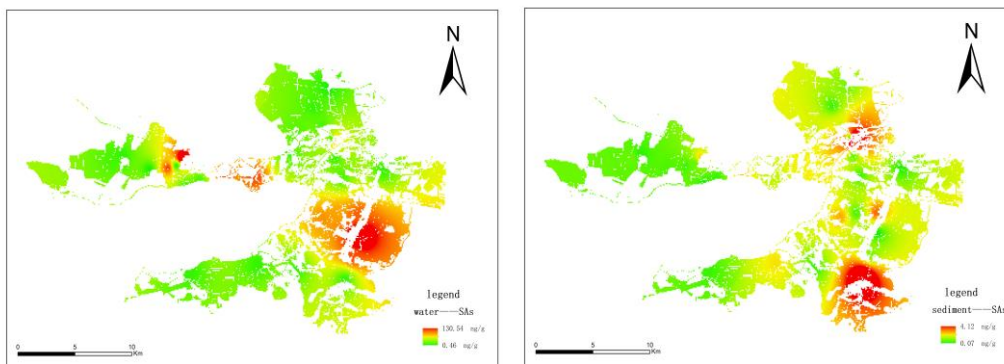


图4 白洋淀上覆水（左）和沉积物（右）中磺胺类抗生素空间分布
Fig.4 Distribution of total amount of sulfonamide antibiotics in Overlying water (left) and sediment (right) of Baiyangdian Lake

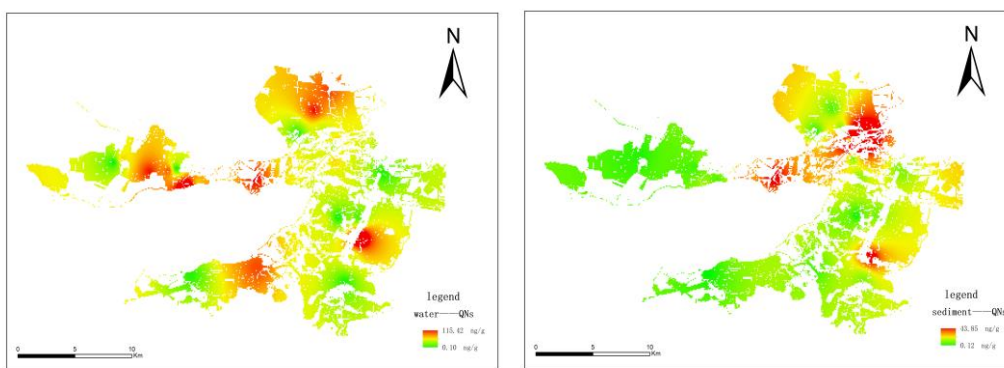


图5 白洋淀上覆水（左）和沉积物（右）中喹诺酮类抗生素空间分布
Fig.5 Distribution of total amount of quinolone antibiotics in Overlying water (left) and sediment (right) of Baiyangdian Lake

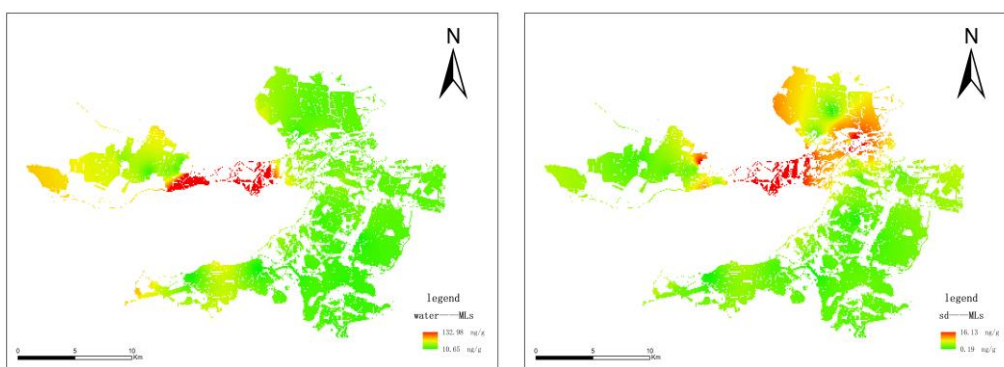


图6 白洋淀上覆水（左）和沉积物（右）中大环内酯类抗生素空间分布
Fig.6 Distribution of total amount of macrolide antibiotics in Overlying water (left) and sediment (right) of Baiyangdian Lake

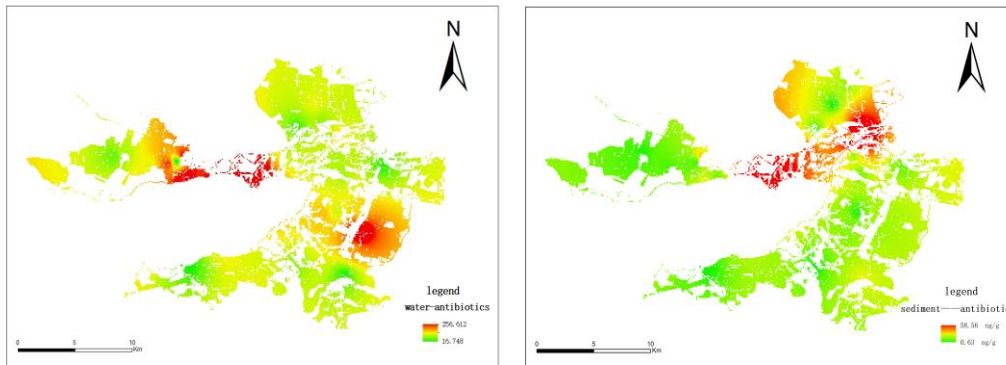


图 7 白洋淀上覆水（左）和沉积物（右）中 13 种抗生素空间分布
Fig.7 Distribution of the antibiotics in Overlying water (left) and sediment (right)
of Baiyangdian Lake

2.4 白洋淀不同功能区中抗生素的生态风险评价

根据 NORMAN 数据库淡水生态系统中最低无影响浓度^[54-58], 基于生态风险熵方法对白洋淀 4 个功能区共 30 个采样点上覆水中 6 种抗生素（检出频率>50%）——磺胺甲噁唑、甲氧苄啶、环丙沙星、氧氟沙星、红霉素、罗红霉素的潜在生态风险进行评价，计算的 RQ 值见图 8。所有采样点位上覆水的抗生素 RQ 值均<1，因此均不存在高风险。环丙沙星在 50%的点位样本中存在中等风险，罗红霉素在 IR1 点位存在中等风险，其余抗生素均为低风险或无风险。对沉积物中 11 种抗生素（检出频率>50%）——磺胺甲噁唑、磺胺甲噁唑、磺胺二甲噁唑、甲氧苄啶、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、红霉素、阿奇霉素和罗红霉素的潜在生态风险进行评价，计算的 RQ 值见图 8。结果表明，沉积物中喹诺酮类抗生素的生态风险较高，其中环丙沙星在 WP2 点位存在高风险，在 66.7%的点位样本中存在中等风险，恩诺沙星在 WP2、WP3 点位存在高风险，在 33.3%的点位样本中存在中等风险，氧氟沙星在 HA3 点位存在高风险，在 40%的点位样本中存在中等风险，诺氟沙星在 20%的点位样本中存在中等风险；磺胺类抗生素中磺胺甲噁唑在 16.7%的点位样本中存在中等风险，甲氧苄啶在 HA2 点位存在中等风险；大环内酯类抗生素中阿奇霉素在 10%的点位样本中存在中等风险，其余抗生素均为低风险或无风险。抗生素在上覆水与沉积物中的存在的生态有所区别，磺胺类和喹诺酮类抗生素 RQ 值从上覆水到沉积物呈上升趋势；大环内酯类抗生素中红霉素和罗红霉素 RQ 值从上覆水到沉积物呈下降趋势。

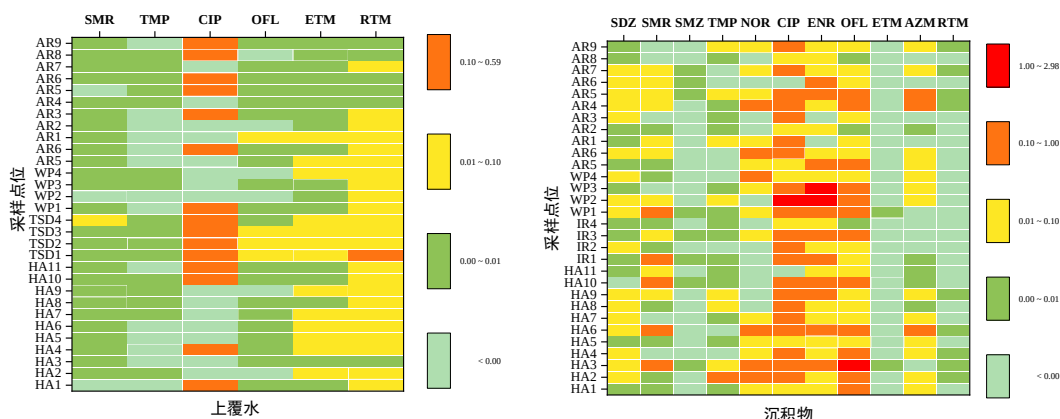


图 8 白洋淀上覆水和沉积物中抗生素的生态风险熵值 (RQ) 分布

Fig.8 Distribution of antibiotic Ecological risk (RQ) in sampling sites of overlying water and sediment in Baiyangdian
本研究利用单一抗生素的毒理数据针对抗生素污染对白洋淀可能存在的潜在风险进行了初步评价，白洋淀流域喹诺酮

类抗生素尤其是环丙沙星、恩诺沙星和氧氟沙星潜在环境生态风险较高。由于环丙沙星对鱼类造成肝组织毒性,导致器官损伤^[59],恩诺沙星存在抑制藻类生长,诱导藻类光合作用过程紊乱等毒理性^[60],氧氟沙星存在诱导水生生物氧化应激等作用^[61],因此在后续抗生素风险管理中应优先考虑环丙沙星、恩诺沙星及氧氟沙星等喹诺酮类抗生素。此外,白洋淀大多数点位的抗生素显示低风险或无风险,由于环境中的抗生素种类并不止本研究所检测的 13 种,并且抗生素在水环境中可与重金属或溶解性有机质作用产生联合毒性^[62] ^[63],因此其生态风险仍需持续关注。

3 结论

本研究调查了禁止水产养殖后白洋淀不同功能区上覆水和沉积物中抗生素的空间分布特征,分别检出了喹诺酮类、磺胺类和大环内酯类等 3 类的 12 和 13 种抗生素。其中,白洋淀上覆水抗生素含量为 15.52~256.72 ng/L,沉积物中抗生素含量为 0.63~58.56 ng/g。通过与国内典型湖泊抗生素污染情况进行比较,本研究检出的白洋淀抗生素污染处于偏低水平。通过与历史研究的对比研究发现,停止水产养殖后白洋淀不论是上覆水还是沉积物中抗生素的污染状况均有明显改善。此外,通过 G1 法对不同功能区赋权并构建白洋淀的抗生素综合污染评价体系,结果发现府河入淀区抗生素污染突出,推测污水处理厂尾水排放为淀区上覆水和沉积物中抗生素的主要污染来源。环丙沙星、恩诺沙星和氧氟沙星对白洋淀水生态环境仍具有潜在的较高风险,需要加以关注。

4 参考文献

- [1] CHEN Y-R, DUAN Y-P, ZHANG Z-B, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics pollution the Yangtze River basin, China: Emission, multimedia fate and risk assessment . *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465.doi:10.1016/j.jhazmat.2023.133247
- [2] LIU S, ZHAO H, LEHMLER H-J, et al. Antibiotic Pollution in Marine Food Webs in Laizhou Bay, North China: Trophodynamics and Human Exposure Implication . *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2392-2400.doi:10.1021/acs.est.6b04556
- [3] DAN A, CHEN C-X, ZOU M-Y, et al. Removal efficiency, kinetic, and behavior of antibiotics from sewage treatment plant effluent in a hybrid constructed wetland and a layered biological filter . *Journal of Environmental Management*, 2021, 288.doi:10.1016/j.jenvman.2021.112435
- [4] PAN M, YAU P C. Fate of Macrolide Antibiotics with Different Wastewater Treatment Technologies . *Water Air and Soil Pollution*, 2021, 232(3).doi:10.1007/s11270-021-05053-y
- [5] SABRI N A, VAN HOLST S, SCHMITT H, et al. Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes during conventional and additional treatment technologies in wastewater treatment plants . *Science of the Total Environment*, 2020, 741.doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140199
- [6] TIAN Y, LI J, TANG L, et al. Antibiotics removal from piggery wastewater by a novel aerobic-microaerobic system: Efficiency and mechanism . *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454.doi:10.1016/j.cej.2022.140265
- [7] ZHU T-T, SU Z-X, LAI W-X, et al. Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology . *Science of the Total Environment*, 2021, 776.doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145906
- [8] AKHIL D, LAKSHMI D, SENTHIL KUMAR P, et al. Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater . *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(2): 1477-1507.doi:10.1007/s10311-020-01152-0
- [9] CARVALHO I T, SANTOS L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario . *Environment International*, 2016, 94: 736-757.doi:10.1016/j.envint.2016.06.025
- [10] LI S, HOFSTRA N, VAN DE SCHANS M G M, et al. Riverine Antibiotics from Animal Production and Wastewater . *Environmental Science & Technology Letters*, 2023, 10(11): 1059-1067.doi:10.1021/acs.estlett.3c00536
- [11] WANG X, ZHANG X, LI N, et al. Prioritized regional management for antibiotics and heavy metals in animal manure across China . *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461.doi:10.1016/j.jhazmat.2023.132706
- [12] WU S, HUA P, GUID, et al. Occurrences, transport drivers, and risk assessments of antibiotics in typical oasis surface and groundwater . *Water Research*, 2022, 225.doi:10.1016/j.watres.2022.119138
- [13] ELDER F C T, PROCTOR K, BARDEN R, et al. Spatiotemporal profiling of antibiotics and resistance genes in a river catchment: Human population as the main driver of antibiotic and antibiotic resistance gene presence in the environment . *Water Research*, 2021, 203.doi:10.1016/j.watres.2021.117533
- [14] TANG J, WANG S, TAI Y, et al. Evaluation of factors influencing annual occurrence, bioaccumulation, and biomagnification of antibiotics in planktonic

- food webs of a large subtropical river in South China . *Water Research*, 2020, 170.doi:10.1016/j.watres.2019.115302
- [15] QADEER A, RUI G, LIU Y, et al. A mega study of antibiotics contamination in Eastern aquatic ecosystems of China: occurrence, interphase transfer processes, ecotoxicological risks, and source modeling . *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458.doi:10.1016/j.jhazmat.2023.131980
- [16] YANG L, WANG T, ZHOU Y, et al. Contamination, source and potential risks of pharmaceuticals and personal products (PPCPs) in Baiyangdian Basin, an intensive human intervention area, China . *Science of the Total Environment*, 2021, 760.doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144080
- [17] 中国雄安. 严控外源 整治内源 白洋淀污染源整治显成效——白洋淀生态环境治理和修复情况报告（上）. 2019.01.07
- [18] LIU X, STEELE J C, MENG X-Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review . *Environmental Pollution*, 2017, 223: 161-169.doi:10.1016/j.envpol.2017.01.003
- [19] ZHANG Q-Q, YING G-G, PAN C-G, et al. Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance . *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.doi:10.1021/acs.est.5b00729
- [20] ZHANG L, SHEN L, QIN S, et al. Quinolones antibiotics in the Baiyangdian Lake, China: Occurrence, distribution, predicted no-effect concentrations (PNECs) and ecological risks by three methods . *Environmental Pollution*, 2020, 256.doi:10.1016/j.envpol.2019.113458
- [21] LI W, SHI Y, GAO L, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China . *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1307-1315.doi:10.1016/j.chemosphere.2012.05.079
- [22] CAI Y, ZHANG P, WANG Q, et al. How does water diversion affect land use change and ecosystem service: A case study of Baiyangdian wetland, China . *Journal of Environmental Management*, 2023, 344.doi:10.1016/j.jenvman.2023.118558
- [23] SONG Y-M, ZHAO B, LU M-Q, et al. Source Apportionment and Source-specific Risk of Typical Antibiotics in Baiyangdian Lake . *Huanjing Kexue*, 2023, 44(9): 4927-4940.doi:10.13227/j.hjkc.202210036
- [24] YI Y-J, LIN C-Q, TANG C-H et al. Hydrology, Environment and ecological evolution of Lake Baiyangdian since 1960s. . *Hupo Kexue*, 2020, 32(05): 1333-1347+1226. 易雨君, 林楚翘, 唐彩虹等. 1960s 以来白洋淀水文、环境、生态演变趋势 . *湖泊科学*, 2020, 32(05): 1333-1347+1226
- [25] CUI X, ZHANG B, HE M, et al. Impacts of ecological water replenishment on the hydrochemical characteristics of surface water and groundwater in Lake Baiyangdian Watershed . *Hupo Kexue*, 2021, 33(6): 1675-1686.doi:10.18307/2021.0606. 崔旭, 张兵, 何明霞等. 生态补水对白洋淀流域地表水和地下水水化学特征的影响. *湖泊科学*, 2021
- [26] 李旭. 府河及孝义河水环境容量与污染负荷削减分配研究 [学位论文], 2021.
- [27] 中国雄安. 白洋淀. 2017.12.21
- [28] LI X, ZHAO Y, PU Q, et al. Microplastics in cultivated soil environment: Construction of toxicity grading evaluation system, development of priority control checklist, and toxicity mechanism analysis . *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459.doi:10.1016/j.jhazmat.2023.132046
- [29] LI T, OUYANG W, LIN C, et al. Occurrence, distribution, and potential ecological risks of antibiotics in a seasonal freeze-thaw basin . *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459.doi:10.1016/j.jhazmat.2023.132301
- [30] LIU X, LU S, GUO W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China . *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1195-1208.doi:10.1016/j.scitotenv.2018.01.271
- [31] YANG Y, SONG W, LIN H, et al. Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: A review and meta-analysis . *Environment International*, 2018, 116: 60-73.doi:10.1016/j.envint.2018.04.011
- [32] KONG M, XING L, YAN R, et al. Spatiotemporal variations and ecological risks of typical antibiotics in rivers inflowing into Taihu Lake, China . *Journal of Environmental Management*, 2022, 309.doi:10.1016/j.jenvman.2022.114699
- [33] GUO X, SONG R, LU S, et al. Multi-Media Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in East Dongting Lake . *Frontiers in Environmental Science*, 2022, 10.doi:10.3389/fenvs.2022.866332
- [34] MA N, TONG L, LI Y, et al. Distribution of antibiotics in lake water-groundwater-Sediment system in Chenhu Lake area . *Environmental Research*, 2022, 204.doi:10.1016/j.envres.2021.112343
- [35] MU Y, TANG B, CHENG X, et al. Source apportionment and predictable driving factors contribute to antibiotics profiles in Changshou Lake of the Three Gorges Reservoir area, China . *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 466.doi:10.1016/j.jhazmat.2024.133522
- [36] ZHANG G, LIU X, LU S, et al. Occurrence of typical antibiotics in Nansi Lake's inflowing rivers and antibiotic source contribution to Nansi Lake based on principal component analysis-multiple linear regression model . *Chemosphere*, 2020, 242.doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125269

- [37] ZHANG Y, ZHANG G, WANG Y, et al. Occurrence and ecological risk of typical antibiotics in surface water of the Lake Sayram, Xinjiang . *Hupo Kexue*, 2021, 33(2): 483-493.doi:10.18307/2021.0214 张亚茹, 张国栋, 王永强等. 新疆赛里木湖近岸表层水典型抗生素的赋存与风险评价, 湖泊科学, 2021
- [38] ZHOU Q, LIU G, ARIF M, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in the surface water of Chaohu Lake and its tributaries in China . *Science of the Total Environment*, 2022, 807.doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151040
- [39] DAN A, LI L, TAI Y-P, et al. Behavior assessment of sulfonamides and N4-acetyl sulfonamides from wastewater effluent in subsurface constructed wetlands: Removal, distribution, and biotransformation . *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396.doi:10.1016/j.cej.2020.125252
- [40] CUI S, QI Y, ZHU Q, et al. A review of the influence of soil minerals and organic matter on the migration and transformation of sulfonamides . *Science of the Total Environment*, 2023, 861.doi:10.1016/j.scitotenv.2022.160584
- [41] JIA A, WAN Y, XIAO Y, et al. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant . *Water Research*, 2012, 46(2): 387-394.doi:10.1016/j.watres.2011.10.055
- [42] DAN A, ZHANG X, DAI Y, et al. Occurrence and removal of quinolone, tetracycline, and macrolide antibiotics from urban wastewater in constructed wetlands . *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252.doi:10.1016/j.jclepro.2019.119677
- [43] ZHANG L, BAI J, ZHANG K, et al. Occurrence, bioaccumulation and ecological risks of antibiotics in the water- plant-sediment systems in different functional areas of the largest shallow lake in North China: Impacts of river input and historical agricultural activities . *Science of the Total Environment*, 2023, 857.doi:10.1016/j.scitotenv.2022.159260
- [44] ZHANG L, QIN S, SHEN L, et al. Bioaccumulation, trophic transfer, and human health risk of quinolones antibiotics in the benthic food web from a macrophyte-dominated shallow lake, North China . *Science of the Total Environment*, 2020, 712.doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136557
- [45] GIBSON J S, WAI H, OO S S M L, et al. Antimicrobials use and resistance on integrated poultry-fish farming systems in the Ayeyarwady Delta of Myanmar . *Scientific Reports*, 2020, 10(1).doi:10.1038/s41598-020-73076-2
- [46] LI J, ZHAO L, FENG M, et al. Abiotic transformation and ecotoxicity change of sulfonamide antibiotics in environmental and water treatment processes: A critical review . *Water Research*, 2021, 202.doi:10.1016/j.watres.2021.117463
- [47] ZOU M, TIAN W, ZHAO J, et al. Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: A review on source, concentration and removal . *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 116-129.doi:10.1016/j.psep.2022.02.013
- [48] ZHANG P, ZHOU H, LI K, et al. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products, and their associated environmental risks in a large shallow lake in north China . *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(4): 1525-1539.doi:10.1007/s10653-018-0069-0
- [49] CHEN L, GUO C, SUN Z, et al. Occurrence, bioaccumulation and toxicological effect of drugs of abuse in aquatic ecosystem: A review . *Environmental Research*, 2021, 200.doi:10.1016/j.envres.2021.111362
- [50] LU Y-N, GUO Y-N, KUN W, et al. Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns . *Huanjing Kexue*, 2020, 41(11): 5008-5015.doi:10.13227/j.hjlx.202003143
- [51] LI Y, WANG J, LIN C, et al. Occurrence, removal efficiency, and emission of antibiotics in the sewage treatment plants of a low-urbanized basin in China and their impact on the receiving water . *Science of the Total Environment*, 2024, 921.doi:10.1016/j.scitotenv.2024.171134
- [52] 王琳静, 张音, 陈昊达, et al. 典型再生水补给河流中抗生素的时空分布、来源及其影响因素 . *环境科学* 1-16.doi:10.13227/j.hjlx.202409104
- [53] HANAMOTO S, YAMAMOTO-IKEMOTO R. In-stream sorption of azithromycin and levofloxacin in a river receiving sewage treatment plant effluent . *Environmental Pollution*, 2022, 307.doi:10.1016/j.envpol.2022.119568
- [54] GRAVERT T K O, VUAILLE J, MAGID J, et al. Non-target analysis of organic waste amended agricultural soils: Characterization of added organic pollution . *Chemosphere*, 2021, 280.doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130582
- [55] NG K, ALYGIZAKIS N A, THOMAIDIS N S, et al. Wide-Scope Target and Suspect Screening of Antibiotics in Effluent Wastewater from Wastewater Treatment Plants in Europe . *Antibiotics-Basel*, 2023, 12(1).doi:10.3390/antibiotics12010100
- [56] NIKOLOPOULOU V, ALYGIZAKIS N A, NIKI M-C, et al. Screening of legacy and emerging substances in surface water, sediment, biota and groundwater samples collected in the Siverskyi Donets River Basin employing wide-scope target and suspect screening . *Science of the Total Environment*, 2022, 805.doi:10.1016/j.scitotenv.2021.150253
- [57] SANTOS V S, VIDAL C, BISINOTI M C, et al. Integrated occurrence of contaminants of emerging concern, including microplastics, in urban and

- agricultural watersheds in the State of Sao Paulo, Brazil . *Science of the Total Environment*, 2024, 932.doi:10.1016/j.scitotenv.2024.173025
- [58] SHARKEY M, STUBBINGS W A, HARRAD S, et al. Antibiotics Residues in Inland and Transitional Sediments . *Chemosphere*, 2024: 143793-143793.doi:10.1016/j.chemosphere.2024.143793
- [59] RAMESH M, SUJITHA M, ANILA P A, et al. Responses of *Cirrhinus mrigala* to second-generation fluoroquinolone (ciprofloxacin) toxicity: Assessment of antioxidants, tissue morphology, and inorganic ions . *Environmental Toxicology*, 2021, 36(5): 887-902.doi:10.1002/tox.23091
- [60] LI Z, ZHANG X, FANG H, et al. Photosynthetic Toxicity of Enrofloxacin on *Scenedesmus obliquus* in an Aquatic Environment . *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(9).doi:10.3390/ijerph19095545
- [61] KOVALAKOVA P, CIZMAS L, MCDONALD T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review . *Chemosphere*, 2020, 251.doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126351
- [62] CHILIAN A, BANCUTA O-R, BANCUTA I, et al. Extraction of heavy metals and phosphorus from sewage sludge with elimination of antibiotics and biological risks . *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437.doi:10.1016/j.cej.2022.135298
- [63] JI J, ZHU Q, YANG X, et al. Review of biodegradation of sulfonamide antibiotics influenced by dissolved organic matter and iron oxides . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5).doi:10.1016/j.jece.2023.111020