

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.01.13

水环境中 PPCPs 检测技术及风险评价研究进展

姚晶晶¹, 吴东海², 陆光华^{1,2}, 周超², 沈兴厚³

(1. 西藏农牧学院水利土木工程学院, 西藏 林芝 860000; 2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;
3. 河南省水文水资源局, 河南 郑州 450004)

摘要:概述了目前水环境中药物及个人护理品(PPCPs)的检测技术,对比分析了常用的水样前处理方法和仪器分析技术的原理、优缺点,介绍了PPCPs的风险评价体系,总结了人体健康风险和生态风险的评价方法,并综述了不同PPCPs的风险水平。指出多技术联合、精准定量的检测技术和综合风险评价方法是今后环境领域PPCPs研究的重点。

关键词:药物及个人护理品;前处理;仪器分析技术;人体健康风险;生态风险

中图分类号:X830 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2018)01-0076-07

Research progress of aquatic PPCPs detection technology and risk assessment

YAO Jingjing¹, WU Donghai², LU Guanghua^{1,2}, ZHOU Chao², SHEN Xinghou³

(1. College of Hydraulic and Civil Engineering, Tibet Agriculture and Animal Husbandry Institute, Linzhi 860000, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Hydrology and Water Resources Bureau of Henan Province, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: The detection technology of aquatic pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) were summarized. The principles, advantages and disadvantages of the sample pretreatment method and instrument analysis technology were analyzed and compared. The risk assessment systems of aquatic PPCPs were introduced and the methods of human health risks and ecological risk assessment were summarized. The risk level of different PPCPs was reviewed. It is pointed out that multi-technique combination, precise quantitative detection technology and comprehensive risk assessment method are the key points of PPCPs research in the future.

Keywords: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); sample pretreatment; instrument analysis technology; human health risk; ecological risk

药物及个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)广泛应用于医药、工业、畜牧业、农业、水产养殖等领域^[1]。由于PPCPs大量使用以及城市污水处理厂现有工艺处理不彻底^[2],近年来PPCPs已在江河湖泊^[3-4]、地下水^[5]、市政污水^[6-7]、水源水^[8-9]中被频繁检出,虽然其浓度大多在ng/L至μg/L,但这些物质长期赋存可能对生态系统产生潜在危害^[10]。如双氯芬酸、舍曲林

和氟西汀等在水体中残留会抑制斑马鱼胚胎三磷酸腺苷酶活性,影响某些外排转运蛋白的正常工作^[11]。已有研究表明,诺氟沙星和磺胺甲恶唑类抗生素会对鱼类的生长和繁殖产生不利影响^[12],罗红霉素能够诱导鱼类生化指标发生变化^[13]。Arpin-Pont等^[14]发现在海洋中残留的PPCPs会对海洋生物的代谢活动产生一定危害,进而通过生物累积对人类健康产生影响。

基金项目:西藏农牧学院雅江学者支持计划(2015XYA01);国家自然科学基金(51608167);河南省科技攻关项目(162102310057)

作者简介:姚晶晶(1992—),男,硕士研究生,研究方向为水环境保护与水污染控制。E-mail:yaojj0412@163.com

通信作者:陆光华,教授,博士生导师。E-mail:ghlu@hhu.edu.cn

目前 PPCPs 已成为环境领域的研究热点,近十年来已有大量相关文献报道,其中尤以天然水体中低浓度 PPCPs 的定量分析和风险评价更受关注。本文从水样前处理方法和仪器分析技术两方面总结了 PPCPs 定量检测技术的发展,在此基础上阐述了水环境中 PPCPs 的健康风险和生态风险的评价方法以及取得的研究进展,最后对本领域研究局限性及未来的发展方向作了总结和展望。

1 水环境中 PPCPs 检测技术

由于 PPCPs 在天然水体中的含量通常很低,现有分析仪器无法直接对水样进行定量检测。因此,水环境样品中 PPCPs 的分析检测技术通常由样品前处理技术和仪器定量分析技术两部分组成。通过水样前处理技术,能够浓缩富集被测的痕量组分,降低检测限,并改善方法的灵敏度,而高效灵敏、适应性高的分析仪器保证了 PPCPs 检测结果的精确性。

1.1 样品前处理方法

常用的 PPCPs 样品前处理方有液液萃取法 (liquid-liquid extraction, LLE)、分散液液微萃取 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)、固相萃取 (solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取法 (solid-phase microextraction, SPME) 等。表 1 总结了目前 PPCPs 前处理常用方法的原理及其优缺点^[6, 15-20]。近年来,SPME 与气相、液相能够匹配,并可实现在线联用,适合于分析水样中挥发性、半挥发性、难挥发的物质,已被广泛应用于水环境中样品的

富集。

1.2 仪器分析技术

近年来发展迅速、应用较多的 PPCPs 仪器分析技术有二维气相色谱法 (two-dimensional gas chromatography, GC × GC)、高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱质谱联用 (gas chromatography with mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱质谱联用 (high performance liquid chromatography with mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 等。表 2 概括了水环境中 PPCPs 的常用仪器分析技术原理及优缺点^[21-28]。目前对于水环境中 PPCPs 的仪器分析方法大多是在气相色谱 (GC) 和高效液相色谱 (HPLC) 基础上改进和创新而来的,通过优化色谱、质谱条件和减少基质效应等来提高分离能力和灵敏度。

样品前处理将向着绿色环保、高效、小型便携化和自动化等方向发展;样品仪器分析则朝着快速检测、高选择性、高灵敏等方向发展。表 3 列举了目前受到重点关注的水环境中典型 PPCPs 的检测技术及方法可靠性^[15, 20, 29-34]。多种方法联用检测技术的快速发展为研究人员更好地分析 PPCPs 在水环境中的赋存和风险提供了技术支持。

2 水环境中 PPCPs 的风险评价

PPCPs 风险评价中关于人体健康风险和生态风险的评价基准缺少公认的标准,不同研究人员采取不同的风险评价基准,可能会导致风险评价结果不

表 1 水环境中 PPCPs 前处理常用方法的原理及其优缺点

方法	原理	优点	缺点
液液萃取	在液体混合物中加入与其不相混溶(或稍相混溶)的选定的溶剂,利用其组分在溶剂中的不同溶解度而达到分离或提取目的	不需要特殊萃取装置	操作烦琐;需要消耗大量溶剂,成本高,造成环境污染;绝对回收率偏低
分散液液微萃取	基于分析物在样品及小体积的有机溶剂(或受体)之间的平衡分配过程	不需要特殊萃取装置;有机溶剂用量小,成本低,操作简单;可减少基质的影响;可选择性萃取	受 pH 的影响较大;有机溶剂的选择要求较高
固相萃取	选择性吸附与选择性洗脱的液相色谱分离原理	运用广泛;操作简单,可批量处理;节约溶剂;同时完成样品的浓缩与净化,提高检测灵敏度	需要使用固相萃取装置和萃取小柱,成本高
固相微萃取	目标物在样品基质与纤维涂层之间的选择性吸附	集采样、萃取、浓缩、解析、进样为一体;操作简便,快速;不使用有机溶剂,成本低	灵敏度相对较低;需寻找合适的衍生化条件

表 2 水环境中 PPCPs 的常用仪器分析技术原理及优缺点

方法	原理	优点	缺点
二维气相色谱法	利用正交分离系统将不同分离机理及不同极性的色谱柱串联起来	峰容量大、分辨率、灵敏度高	载气流速高,成本高
高效液相色谱法	流动相和固定相都是液体,流动相和固定相之间应互不相容	分析速度快,载液流速快、分离效能高、柱子可重复使用、样品量少,容易回收、应用范围广	有柱外效应
气相色谱质谱联用	利用气相色谱作为质谱的系统,使复杂的化学组分得到分离	高分离效能、可同时进行定量和定性分析、定性能力强、灵敏度高、日常维护方便	只限于易挥发、热稳定的化合物,检测、衍生化过程烦琐
高效液相色谱质谱联用	结合了 HPLC 的高效分离能力与 MS 的高灵敏度和极强的专属性	高分离能力、高选择性、高灵敏度、应用范围广、自动化程度高	分析成本高、分析时间长

表3 水环境中典型 PPCPs 的检测方法及可靠性

水样来源	药物名称	检测技术	回收率/%	检测限/(ng · L ⁻¹)
黄河兰州段废水处理厂	甲氧基肉桂酸乙基酯	SPME-HPLC	77.9 ~ 108	0.43 ~ 570
法国市政污水	氟西汀	TF-SPME-LC-ESI-MS/MS	71 ~ 87.5	(0.009 ~ 0.03) × 10 ³
葡萄牙北部饮用水	双氯芬酸	SPE-UHPLC-MS/MS	95.8 ~ 116.8	0.17 ~ 0.52
废水	布洛芬	TAALLME	80 ~ 104	(0.1 ~ 0.3) × 10 ³
废水	对羟基苯甲酸丙酯	DLLME-SFO-HPLC	63 ~ 120	50 ~ 500
废水	喹诺酮类抗生素	SPE-UHPLC-MS	81.5 ~ 116	0.3 ~ 1.0
制药厂废水	硝基苯酚类化合物	SPME-HPLC	50.6 ~ 79.7	(5 ~ 39) × 10 ³

尽相同。基于美国国家科学院和美国环保署提出的风险评价“四步法”主要包括危害鉴定、剂量效应关系评价、暴露评估和风险表征^[35],作为实施风险评价的主要指南,已被中国、法国、日本等多个国家所采用。目前水环境中关于 PPCPs 的风险评价主要基于这种评价方法。

水环境中 PPCPs 的风险评价可分为人体健康风险评价和生态风险评价。人体健康风险评价的侧重点在人群的健康风险,而生态风险评价的主体是生态系统或者水环境中的生物群体。

2.1 人体健康风险评价

1986 年美国国家环保署根据风险评价的四步法发布了《致癌风险评价指南》《致畸风险评价指南》《发育毒物的健康风险评价指南》《暴露风险评价指南》,1988 年又颁布了《男女生殖性能风险评价指南》等一系列指导人体健康风险评价的技术性文件。2006 年我国颁布的 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》,通过各种水样的合格标准来定性评估人体健康风险。

近年来,对 PPCPs 的人体健康风险研究取得了一定进展。张芹等^[4]运用美国环保署的风险熵法,定性评价了表层水体中 32 种 PPCPs 对从婴幼儿到成人不同年龄段人群的健康风险,发现整体上呈现随年龄增长风险降低的趋势。Chen 等^[36]进行了农村污水中 PPCPs 的健康风险评价,发现布洛芬及其转化产物出现在下游饮用水水源中,对人体健康具有潜在危害。李勇等^[37]调查舟山岛水库抗生素残留特征时,发现呋喃唑酮在岑港水库上游水样中最高,质量浓度为 53.73 ng/L,呋喃唑酮及其代谢产物对人体有致畸胎和诱发癌症的作用,存在潜在的高风险。Archer 等^[38]通过基于最敏感生物的慢性毒性数据,研究发现双氯芬酸、克拉霉素和其代谢转化产物通过生物累积可能会使人体内分泌系统发生紊乱。Prosser 等^[39]报道了用 PPCPs 类污染废水灌溉的食用植物对人体健康影响,将人体每日摄入量估计值与可接受的每日摄入量进行比较,以确定累积在植物组织中的 PPCPs 是否对人体健康构成危害,结果发现三氯生和磺胺二甲嘧啶对人体健康具有中

等风险。Harrison 等^[40]研究发现人体长期食用含 PPCPs 的蛋、肉后,在人体中产生了耐药基因。

目前大多数的 PPCPs 人体健康风险评价研究从定性角度和生物累积来推测人体健康风险,这方面发展既需要长期的实验研究作为数据支持,也需要评价方法的改进。

2.2 生态风险评价

水环境中 PPCPs 的生态风险评价不仅要求有环境调查,还要求大量的模拟试验研究以及合适的评价模型论证等。目前水环境中的 PPCPs 生态风险评价是以风险熵法(risk quotient, RQ) 为基础来评价 PPCPs 对水环境的影响程度。RQ 值不小于 1.0 时,认为是高风险;介于 0.1 ~ 1.0,认为是中风险;介于 0.01 ~ 0.1,认为是低风险。表 4 列出了当前国内外研究较多的 PPCPs 生态风险评价方法及评价结果^[4,8,18,41-49]。

利用单一风险熵法评价水环境中 PPCPs 风险程度时,局限于预测浓度和其对水环境无影响的最大浓度两者的比值,需要有长期稳定的水环境监测数据作为支撑,评价结果的可比性差。运用混合风险熵或叠加指数法,虽然考虑了水中多种 PPCPs 共存的情况,但是没有考虑污染物之间的交互作用。多种模型和评价体系应用于水环境的风险评价,例如利用改进决策树模型^[50]考虑污染物浓度和时效性等因素对饮用水水源地水进行环境健康风险评价;罗慧萍等^[51]建立了风险源-风险受体响应的水源地综合风险评价体系,对泰州市第三自来水厂饮用水水源地水进行环境风险评价。综合使用专家评价结合层次分析法、参数分级评分叠加指数法和物种敏感分布法等方法,将有利于对水环境中 PPCPs 的生态风险程度进行更为客观、合理的评价。

3 结语与展望

在过去几十年中,随着科学的进步和技术的不断革新,涌现出越来越多用于浓缩富集、分析检测环境痕量污染物的新技术,使得水环境中的 PPCPs 污染表征和污染源识别成为可能。然而,对于水环境中超痕量 PPCPs 的定量分析技术和风险评价方法

表 4 水环境中 PPCPs 的生态风险评价方法及结果

研究区域	PPCPS 种类/种	风险水平	评价方法
江苏北部骆马湖表层	32	诺氟沙星对水生生物表现出中等的急性或慢性毒性风险	根据欧盟关于环境风险评价技术指导,采用简单风险熵值法
安徽中部巢湖东半湖	28	苯扎贝、咖啡因、四环素对藻类风险较高,对无脊椎动物和鱼类呈中低风险	简单叠加模型计算多种 PPCPs 的联合毒性风险
中国 14 个不同地方的地表水	3	磺胺甲恶唑为中风险	风险评价因子法、物种敏感性分布法、风险熵法的综合使用
太湖流域	9	磺胺甲恶唑和咖啡因会使水生生物内分泌系统紊乱	根据 EMEA 指南进行混合组分熵值叠加
南京污水处理厂的下游河流	8	双氯芬酸、布洛芬和 17 α -炔雌醇有慢性风险,红霉素对于鱼类是最有害的	根据 REACH 指导文件进行混合风险熵计算
四个美国海湾	1	磺胺甲恶唑的持续存在会对海洋环境及海洋生物产生危害	综合运用 US FDA, EU EMEA 以及改进的日本的环境评价方法
罗马尼亚污水处理厂上下游水域	8	布洛芬、双氯芬酸、对乙酰氨基酚和酮洛芬对十字花科和细菌有一定影响,布洛芬对鱼类有危害	使用欧洲传统化学品的 ERA 程序的一般原则进行风险熵计算
希腊中部的城市污水处理厂	55	双氯芬酸、呋塞米、环丙沙星和甲氧苄啶均为高风险	单一风险熵法
希腊西北部的城市污水处理厂	18	双氯芬酸和三氯生具有高风险	基于欧洲风险评估技术指导文件进行的简单风险熵法
欧洲地表水	3	甲氧苄啶、泰乐菌素和林可霉素对藻类和蓝藻菌混合物的风险高	基于单一风险熵法的评价方法
瑞士大学医院废水	15	加巴喷丁、磺胺甲恶唑、环丙沙星、布洛芬、双氯芬酸和甲芬那酸表现出高风险,对生物有潜在危害	基于相加模型的风险熵法
法国西北部	48	抗生素、抗抑郁药和抗真菌剂有高或中等的生态风险	欧洲评价风险的混合风险熵法

的发展亟待加强。

在 SPE 和 SPME 基础上改进的样品前处理方法广泛应用于低浓度的水环境样品的富集浓缩,且效率高,可同时萃取多种不同物质。在 GC 和 HPLC 基础上不断创新的仪器分析技术越来越多用于水环境中超痕量 PPCPs 的定量分析且灵敏度高,自动化程度高。但水环境中 PPCPs 具有不同的物理化学性质和复杂的基体,对其精准定量分析的研究依旧薄弱,因此,未来研究应更多地开发便携高效、灵敏度高的前处理方法,以及实现在线前处理-分析仪器检测的联合使用,以便精准定量水环境中超痕量的 PPCPs。

PPCPs 的风险评价大多是以美国环境保护署或欧盟环境风险评价为技术指导进行风险熵值的计算,人体健康风险主要是通过简单的单一风险熵或动物暴露实验推测而来;生态风险评价则趋向于采用混合风险熵或叠加指数法。然而对于多种 PPCPs 及其衍生转化产物的风险研究尚少,因此,急需发展针对水环境中共存 PPCPs 及其转化产物的综合风险评价方法。

参考文献:

[1] 杨晓凡,陆光华,万杰,等. 水环境中药物污染、检测及

去除研究进展[J]. 水资源保护,2012,28 (2): 1-7. (YANG Xiaofan, LU Guanhua, WAN Jie, et al. A review of residue, detection, and removal of pharmaceuticals in aquatic environment [J]. Water Resources Protection, 2012,28(2):1-7. (in Chinese))

[2] 郑少奎,李晓锋. 城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品[J]. 环境科学, 2013, 34 (8): 3317-3327. (ZHENG Shaokui, LI Xiaofeng. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the effluent of sewage treatment plants [J]. Environmental Science, 2013, 34 (8):3317-3327. (in Chinese))

[3] 陈月,王风贺,陆建刚,等. 长江流域药品和个人护理用品污染状况的研究进展[J]. 工业水处理,2016, 36 (7):11-15. (CHEN Yue, WANG Fenghe, LU Jiangang, et al. Research progress in pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in the Yangtze River Valley, China [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36 (7): 11-15. (in Chinese))

[4] 张芹,张圣虎,汪贞,等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 环境科学,2017,38(1):163-170. (ZHANG Qin, ZHANG Shenghu, WANG Zhen , et al. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake[J]. Environmental Science, 2017, 38(1):163-170. (in Chinese))

[5] YAO L, WANG Y, TONG L, et al. Occurrence and risk

- assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers; a case study at Jiangnan Plain, central China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 135: 236-242.
- [6] LOOS R, CARVALHO R, ANT6NIO D C, et al. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents [J]. *Water Research*, 2013, 47(17) : 6475-6487.
- [7] PRABHASANKAR V P, JOSHUA D I, BALAKRISHNA K, et al. Removal rates of antibiotics in four sewage treatment plants in South India[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9) : 8679-8685.
- [8] 潘潇, 强志民, 王为东. 巢湖东半湖饮用水源区沉积物药品和个人护理品 (PPCPs) 分布与生态风险[J]. *环境化学*, 2016, 35(11) : 2234-2244. (PAN Xiao, QIANG Zhimin, WANG Weidong. Distribution and ecological risk of sedimentary PPCPs in the eastern drinking water source area of Chaohu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(11) : 2234-2244. (in Chinese))
- [9] 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估[J]. *环境科学*, 2016, 37(7) : 2515-2521. (JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, 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))
- [10] PAPAGEORGIOU M, KOSMA C, LAMBROPOULOU D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 547-569.
- [11] CUNHA V, BURKHARDT-MEDICKE K, WELLNER P, et al. Effects of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on multixenobiotic resistance (MXR) related efflux transporter activity in zebrafish (Danio rerio) embryos [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 136: 14-23.
- [12] YAN Z, LU G, YE Q, et al. Long-term effects of antibiotics, norfloxacin, and sulfamethoxazole, in a partial life-cycle study with zebrafish (Danio rerio): effects on growth, development, and reproduction [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18) : 18222-18228.
- [13] LIU J, LU G, WANG Y, et al. Bioconcentration, metabolism, and biomarker responses in freshwater fish *Carassius auratus* exposed to roxithromycin [J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3) : 102-108.
- [14] ARPIN-PONT L, BUENO M J M, GOMEZ E, et al. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(6) : 4978-4991.
- [15] MARUBE L C, CALDAS S S, SOARES K L, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of floating organic droplets for simultaneous extraction of pesticides, pharmaceuticals and personal care products [J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(9/10) : 1765-1774.
- [16] CALDAS S S, ROMBALDI C, DE OLIVEIRA ARIAS J L, et al. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid - liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2016, 146(2) : 676-688.
- [17] 曹江平, 邸宏伟, 周继梅, 等. 分散液液微萃取技术的研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2016, 35(7) : 913-921. (CAO Jiangping, DAI Hongwei, ZHOU Jimei, et al. A review on dispersive liquid-liquid microextraction method [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(7) : 913-921. (in Chinese))
- [18] KOSMA C I, LAMBROPOULOU D A, ALBANIS T A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466/467: 421-438.
- [19] BASAGLIA G, PIETROGRANDE M C. Optimization of a SPME/GC/MS method for the simultaneous determination of pharmaceuticals and personal care products in waters [J]. *Chromatographia*, 2012, 75(7/8) : 361-370.
- [20] 张军, 王晶晶, 彭华, 等. SPME-HPLC 法测定废水中硝基苯酚类化合物 [J]. *环境监测管理与技术*, 2015, 27(1) : 35-38. (ZHANG Jun, WANG Jingjing, PENG Hua, et al. Determination of nitrophenols in waste water by solid phase microextraction and high performance liquid chromatography [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2015, 27(1) : 35-38. (in Chinese))
- [21] OCHIAI N, IEDA T, SASAMOTO K, et al. Stir bar sorptive extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry for ultra-trace analysis of organochlorine pesticides in river water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(39) : 6851-6860.
- [22] UBUKATA M, JOBST K J, REINER E J, et al. Non-targeted analysis of electronics waste by comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with high-resolution mass spectrometry: Using accurate mass information and mass defect analysis to explore the data [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1395: 152-159.
- [23] 夏丹, 高丽荣, 郑明辉. 全二维气相色谱分析持久性有机污染物的应用进展 [J]. *色谱*, 2017, 35(1) : 91-98. (XIA Dan, GAO Lirong, ZHENG Minghui. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of persistent organic

- pollutants[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(1):91-98. (in Chinese))
- [24] 文一,姚瑞华,孙宏亮,等. 高效液相色谱法测定地下水中洛克沙肿[J]. 环境监测管理和技术, 2016, 28(1): 58-59. (WEN Yi, YAO Ruihua, SUN Hongliang, et al. Determination of roxarsone in groundwater with high performance liquid chromatography [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, 28(1): 58-59. (in Chinese))
- [25] CHEN F, GONG Z, KELLY B C. Rapid analysis of pharmaceuticals and personal care products in fish plasma micro-aliquots using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1383:104-111.
- [26] 张祥民. 色谱-质谱技术在生物分析研究中的最新进展[J]. 色谱, 2017, 35(1): 138-140. (ZHENG Xiangmin. Recent advances in chromatography-mass spectrometry in bioanalytical research [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(1): 138-140. (in Chinese))
- [27] 周弛,王斐,张会强,等. HPLC 和 HPLC-MS/MS 测定地表水中酚类化合物[J]. 环境监测管理和技术, 2016, 28(4):46-49. (ZHOU Chi, WANG Fei, ZHANG Huiqiang, et al. Determination of phenols in surface water by high performance liquid chromatography-diode array detection and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, 28(4): 46-49. (in Chinese))
- [28] LING J, YU Y, ZHU J, et al. A highly sensitive HPLC - MS/MS method for quantification of 20 (S)-protopanaxadiol in human plasma and its application in phase IIa clinical trial of a novel antidepressant agent[J]. Journal of Chromatography B: Analyt Technol Biomed Life Sci, 2016, 1031:214-220.
- [29] HAI-XIA L I U, YAO-XIA Y, MA M G, et al. Self-assembled gold nanoparticles coating for solid-phase microextraction of ultraviolet filters in environmental water [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(2):207-211.
- [30] TOGUNDE O P, CUDJOE E, OAKES K D, et al. Determination of selected pharmaceutical residues in wastewater using an automated open bed solid phase microextraction system[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1262:34-42.
- [31] BARBOSA M O, RIBEIRO A R, PEREIRA M F R, et al. Eco-friendly LC - MS/MS method for analysis of multi-class micropollutants in tap, fountain, and well water from northern Portugal [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(29):8355-8367.
- [32] BAZREGAR M, RAJABI M, YAMINI Y, et al. Tandem air-agitated liquid - liquid microextraction as an efficient method for determination of acidic drugs in complicated matrices[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 1429:14-21.
- [33] 顾海东,尹燕敏,秦宏兵. 超高效液相色谱三重四级杆质谱联用法测定水中喹诺酮类抗生素[J]. 环境监测管理和技术, 2013, 25(3): 34-37. (GU Haidong, YIN Yanmin, QIN Hongbing. Determination of quinolone in water samples by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25(3): 34-37. (in Chinese))
- [34] 谢正鑫,陆光华,孙丽莎,等. 水环境中药物及个人护理品(PPCPs)的生物降解研究进展[J]. 水资源保护, 2013, 29(4): 5-11. (XIE Zhengxin, LU Guanghua, SUN Lisha, et al. A review of biodegradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in aqueous environment [J]. Water Resources Protection, 2013, 29(4):5-11. (in Chinese))
- [35] EPA (US Environmental Protection Agency). Framework for ecological risk assessment. EPA630-R-92-001 [R]. Office of Research and Development, Washington D C, USA, 1992.
- [36] CHEN Y, VYMAZAL J, B ? EZINOVÁ T, et al. Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands [J]. Science of the Total Environment, 2016, 566/567:1660-1669.
- [37] 李勇,蒋婷婷,景龙飞,等. 舟山岛水库有机农药和抗生素残留特征及潜在风险评估[J]. 水资源保护, 2014, 30(3):31-37. (LI Yong, JIANG Tingting, JING Longfei, et al. Characteristics of residual organic pesticides and antibiotics in reservoirs of Zhoushan Islands and potential risk evaluation [J]. Water Resources Protection, 2014, 30(3):31-37. (in Chinese))
- [38] ARCHER E, PETRIE B, KASPRZYK-HORDERN B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. Chemosphere, 2017, 174: 437-446.
- [39] PROSSER R S, SIBLEY P K. Human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in plant tissue due to biosolids and manure amendments, and wastewater irrigation [J]. Environment International, 2015, 75(75C):223-233.
- [40] HARRISON E M, PATERSON G K, HOLDEN M T, 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.
- [41] 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价[J]. 生态环境学报 2016, 25(9): 1508-1514. (WANG Tao, YANG Zaifu, CHEN Yonghang, et al. Ecological risk assessment for sulfonamides in surface

waters [J]. Ecology and Environmental Sciences,2016,25 (9):1508-1514. (in Chinese))

[42] YAN Z, YANG X, LU G, et al. Potential environmental implications of emerging organic contaminants in Taihu Lake, China: comparison of two ecotoxicological assessment approaches [J]. Science of the Total Environment,2014,470/471:171-179.

[43] LIU J, LU G, XIE Z, et al. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants[J]. Science of the Total Environment,2015,511: 54-62.

[44] HOYETT Z, OWENS M A, CLARK C J, et al. A comparative evaluation of environmental risk assessment strategies for pharmaceuticals and personal care products [J]. Ocean & Coastal Management,2016,127:74-80.

[45] GHEORGHE S, PETRE J, LUCACIU I, et al. Risk screening of pharmaceutical compounds in Romanian aquatic environment [J]. Environmental Monitoring and Assessment,2016,188(6):1-16.

[46] PAPAGEORGIOU M, KOSMA C, LAMBROPOULOU D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece [J]. Science of the Total Environment,2016,543(Pt A):547-569.

[47] GUO J, SELBY K, BOXALL A B A. Assessment of the risks of mixtures of major use veterinary antibiotics in european surface waters [J]. Environmental Science & Technology,2016,50(15):8282-8289.

[48] DAOUK S, CHÈVRE N, VERNAZ N, et al. Dynamics of active pharmaceutical ingredients loads in a Swiss university hospital wastewaters and prediction of the related environmental risk for the aquatic ecosystems[J]. Science of the Total Environment,2016,547:244-253.

[49] MINGUEZ L, PEDELUCQ J, FARCY E, et al. Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France [J]. Environmental Science and Pollution Research,2016,23 (6):4992-5001.

[50] 程斌,王菲凤,张江山.改进决策树模型支持下的饮用水水源地健康风险评价[J].水资源保护,2013,29 (1):27-31. (CHENG Bin, WANG Feifeng, ZHANG Jingshan. An improved decision tree model for health risk assessment of drinking water source[J]. Water Resources Protection,2013,29(1):27-31. (in Chinese))

[51] 罗慧萍,逢勇,罗缙,等.泰州市第三自来水厂饮用水水源地水环境风险评价[J].河海大学学报(自然科学版),2015,43(2):114-120. (LUO Huiping, PANG Yong, LUO Jing, et al. Water environment risk assessment of Taizhou Three Waterworks drinking water source area[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences),2015,43 (2):114-120. (in Chinese))

(收稿日期:2017-05-04 编辑:徐娟)

(上接第75页)

[7] 陈建标,钱小娟,朱友银,等.南通市引江调水对河网水环境改善效果的模拟[J].水资源保护,2014,30(1):38-42. (CHEN Jianbiao, QIAN Xiaojuan, ZHU Youyin, et al. Simulation of improvement of water environment in river network of Nantong City by water diversion from Yangtze River[J]. Water Resource Protection,2014,30(1):38-42. (in Chinese))

[8] 陈振涛,滑磊,金倩楠.引水改善城市河网水质效果评估研究[J].长江科学院院报,2015,32(7):45-51. (CHEN Zhentao, HUA Lei, JIN Qiannan. Assessing the efficacy of water diversion to improve water quality in city river network [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute,2015,32(7):45-51. (in Chinese))

[9] 卢卫,应聪惠.引调水改善河流水质的效果分析[J].人民长江,2014(18):37-39. (LU Wei, YING Conghui. Effects analysis of river water quality improvement by water diversion [J]. Yangtze River, 2014 (18): 37-39. (in Chinese))

[10] 童朝锋,岳亮亮,郝嘉凌,等.南京市外秦淮河水质模拟及引调水效果[J].水资源保护,2012,28(6):49-54. (TONG Chaofeng, YUE Liangliang, HAO Jialing, et al. Water quality simulation and water diversion effect analysis of external Qinhuai River in Nanjing[J]. Water Resource Protection,2012,28(6):49-54. (in Chinese))

[11] 赵凤伟. MIKE11HD模型在下辽河平原河网模拟计算中的应用[J].水利科技与经济,2014(8):33-35. (ZHAO Fengwei. Application of Mike11 HD on hydrodynamic modeling of waterways in Xialiaoh River Plain[J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy,2014(8):33-35. (in Chinese))

[12] 逢勇,王瑶瑶,胡绮玉.浙江温黄平原典型河流水质改善方案研究[J].水资源保护,2016,32(2):100-105. (PANG Yong, WANG Yaoyao, HU Qiyu. Research on water quality improvement scheme for a typical river in Wenhuang Plain in Zhejiang Province[J]. Water Resource Protection,2016,32(2):100-105. (in Chinese))

[13] 杨松彬,董志勇.河网概化密度对平原河网水动力模型的影响研究[J].浙江工业大学学报,2007,35(5):567-570. (YANG Songbin, DONG Zhiyong. Study on the influence of river network generalized density to hydrodynamic model for plain river system[J]. Journal of Zhejiang University of Technology,2007,35(5):567-570. (in Chinese))

(收稿日期:2017-05-02 编辑:徐娟)