

doi: 10.3969/j.issn.2095-0780.2016.03.016

· 综述 ·

渔业环境及水产品中药物和个人护理用品(PPCPs)的研究进展

黄珂, 赵东豪, 杨宏亮, 柯常亮, 王旭峰, 黎智广, 李刘冬

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(广州),
农业部水产品加工重点实验室, 广东 广州 510300)

摘要: 药物和个人护理品(PPCPs)是一类新兴污染物, 在环境中普遍存在, 对渔业生态、水产品以及人类健康具有潜在危害风险。文章结合国内外研究现状, 对渔业环境及水产品中PPCPs的污染情况和分析检测方法进行归纳, 简述了当前PPCPs的毒性研究结果及风险评价工作, 并对该领域今后的研究工作作出展望。

关键词: 药物和个人护理品(PPCPs); 渔业环境; 水产品; 风险评价

中图分类号: X 835

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2016)03-0119-08

Research progress on pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) of fishery environment and aquatic products

HUANG Ke, ZHAO Donghao, YANG Hongliang, KE Changliang, WANG Xufeng, LI Zhiguang, LI Liudong

(*Lab. of Quality and Safety Risk Assessment for Aquatic Product on Storage and Preservation, Ministry of Agriculture; Key Lab. of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture; South China Sea Fisheries Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China*)

Abstract: Pharmaceutical and personal care products (PPCPs), which are ubiquitous in environment, are a series of emerging contaminants presenting potential risks to fishery ecology, aquatic products as well as human health. This paper summarizes the pollution and detection methods of PPCPs in fishery environment and aquatic products as well as introduces the current study on toxicity and risk assessment of PPCPs. In the end, the direction of future research is provided.

Key words: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); fishery ecology; aquatic products; risk assessment

近年来,随着人民生活水平的不断提高,人们对环境污染和食品安全这两大民生问题越来越关注。在过去的几十年里,“优先”污染物始终是广大学者的研究热点,相关部门也制定了一系列法规、标准来确保环境及农产品、食品安全,但却忽视了另一些在环境中普遍存在,对微生物、动植物甚至人类具有潜在危害风险的环境污染物,这其中就包括了药物和个人护理品。

1999年 DAUGHTON 和 TERNES^[1-2] 提出了药物和个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products,

PPCPs) 的概念,这是数千种化学物质的总称,涵盖所有人用和兽用的处方或非处方药品,如抗生素、消炎退烧药、止痛药、抗过敏药、抗癫痫药、避孕药、精神类药物、保健品等以及日常生活中个人护理用品,如化妆护肤品、香水、防晒霜、洗手液、香波、染发剂、发胶等,同时还包括在生产制造 PPCPs 的过程中所添加的一些组分,如赋形剂、防腐剂等。

随着社会经济高速发展,现代医学技术不断提高,PPCPs 这类化合物的产量和用量日趋巨大。然而,这些

收稿日期: 2015-9-11; 修回日期: 2015-10-22

资助项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(中国水产科学研究院南海水产研究所) 资助项目(2014TS10, 2014TS09); 国家科技基础性工作专项(2014FY230100); 国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP201501003)

作者简介: 黄珂(1979-),女,硕士,副研究员,从事渔业环境及水产品质量安全研究。E-mail: xiamike@163.com

通信作者: 李刘冬(1959-),男,研究员,从事水产品质量安全与风险评估研究。E-mail: 168lld@163.com

PPCPs 在生产、使用过程中绝大部分没有被完全利用或吸收,而是通过各种途径以药物原型、代谢物或是与其他物质发生转化生成另一种化合物的形式源源不断的进入到环境中,形成“伪持久性”。尽管多数 PPCPs 在环境中存在的浓度很低,通常在纳克每升至毫克每升水平,但是由于其具有较高的生物活性、旋光性和极性,长期暴露在环境中却很难被微生物降解,表现出一定的生物累积效应、生态毒性效应、遗传毒性效应和内分泌干扰效应,潜在的危害不容忽视^[3-4]。有研究证实,实验室条件下多种 PPCPs 在浓度低至纳克每升时即可对水生生物(如藻类、虾、鱼类等)产生各种急性和慢性毒性作用^[5]。

中国是世界上最大的药物生产国,同时也是水产品生产和消费大国,集约化水产养殖过程中大量使用的抗生素仅 20%~30% 被鱼类吸收,其余大部分进入水环境中^[6]。大多数 PPCPs 的极性、易溶于水、挥发性较弱,这就意味着它们无法像传统的持久性有机污染物(POPs)那样“全球蒸发”,在环境中的分布将通过水相传递和食物链扩散^[1],给环境和人类、动物健康带来隐患。因此,全面了解渔业环境及水产品中 PPCPs 的分布及污染情况,将为客观评价水产品质量安全,及时有效开展水产品质量安全监管,保障消费者利益提供科学依据。文章就国内外报道的渔业环境及水产品中 PPCPs 污染情况和分析检测方法进行归纳,简述了当前 PPCPs 的毒性研究结果及初步的风险评价工作,并对该领域今后的研究工作作出展望。

1 PPCPs 的污染现状

1.1 渔业环境中 PPCPs 的污染情况

PPCPs 种类繁多,结构复杂,在生产和使用过程中可以通过多种途径进入环境^[7-8]。畜禽和水产养殖业中用于防治病害或改良渔业环境的外源性投入品,尤其是抗生素的广泛使用不可避免地造成了环境残留,并对渔业生态造成威胁^[9-10]。目前,国内外对污水处理排放水和污泥中 PPCPs 的存在情况研究较多,而有关渔业环境中 PPCPs 污染的报道较少,研究较为集中的是中国珠三角水产养殖区内几类指定的抗生素,如大亚湾、阳江海水养殖场底泥中的磺胺类,珠江口西岸、三角洲地区的喹诺酮类、四环素类等。这些抗生素在养殖水体中的含量普遍低于养殖区沉积物,且部分沉积物中抗生素的检出率和种类也比水中的高,这表明沉积物既能储存抗生素,又能成为养殖水体中抗生素的潜在污染源。不同的养殖季节和养殖周期对渔业环境中抗生素的污染也有不同的影响。在相同养殖模式下,夏季的检出率和检出浓度普遍低于冬季,这可能与温度、光解、微生物降解有关,同时抗生素的总量与养殖时间成正比,显示出抗生素在渔业环境中具有累积效应^[11-12]。

值得一提的是,渔业养殖用水大多是就近引水,或是直接在江河湖海中围网而用,因此研究国内外有关河流、湖泊等天然水环境中 PPCPs 的分布情况也能对当前渔业环

境中 PPCPs 的污染情况提供参考。王丹等^[13]对中国地表水环境 PPCPs 的研究情况进行归纳,指出目前中国河流及湖泊等天然水环境中已有约 158 种 PPCPs 被调查研究,其中药物类以抗生素居多,大致有 68 种被报道,其余 90 种为非抗生素类 PPCPs。被报道次数最多的抗生素和非抗生素类分别是磺胺类(磺胺甲噁唑、磺胺甲噁啶)和消炎止痛药萘普生。前者在环境中存在的情况与某些工业发达国家如美国和日本几乎未检出或者以很低的浓度检出^[14-15]形成鲜明对比。后者的浓度水平则略低于或接近国外相关报道。这表明无论是渔业养殖环境还是江河湖泊等天然水域都普遍存在 PPCPs,而且中国对抗生素的使用量巨大,生物使用及废水处理均不能将其完全吸收或降解,因此不可避免地造成环境污染。不同国家地区渔业养殖环境及天然水环境中 PPCPs 的污染情况见表 1。

比较渔业环境和天然水环境中 PPCPs 的污染情况,就其种类而言,前者中有关 PPCPs 的污染种类较后者中的略显单一,且报道主要集中在抗生素类药物,特别是磺胺类和喹诺酮类药物,而天然水环境中受 PPCPs 的污染报道则涉及了几十个种类,如抗生素类、消炎止痛类、消毒剂类、降血脂类药物等。另外,就 PPCPs 的污染水平而言,渔业养殖水环境和天然水环境的水体中检出 PPCPs 的浓度比较接近,但两者沉积物中的受污染程度则有较大差别,这可能与 2 种水环境中 PPCPs 的来源、蓄积能力的强弱以及受生态影响的多少有关。

1.2 PPCPs 在水产品中的污染情况

水产品中 PPCPs 的残留研究始于 20 世纪 80 年代,研究地区主要集中在北美和欧洲发达国家,中国起步较晚。报道较多的研究品种为鱼类,合成麝香是检出频率较高的 PPCPs 成分。1981 年,研究人员第一次报道了在日本水域鲫(*Carassius auratus langsdorfii*)中检测出二甲苯麝香和酮麝香^[29]。PPCPs 的主要来源是生活污水和养殖废水的排放,污水处理厂并不能将其彻底净化或降解处理,因此其受纳河流中的鱼体易检出 PPCPs,也是目前研究报道最多的水产品。近年来,美国和德国就此分别开展了全国性的调查研究,结果发现,在受纳河流中的野生鱼体内佳乐麝香和吐纳麝香均有较高的残留水平和检出频次,其总体残留量分别达到 321~3 390 ng·g⁻¹(干质量)和 366~11 482 ng·g⁻¹(脂肪质量)^[30-31]。这 2 种合成麝香甚至在瑞士偏远高山湖泊中的鱈鱼体内、丹麦养殖场的鱈鱼以及日本锤头鲨(*Sphrma lewini*)的肝脏组织中都有检出,且残留水平达到几十至几百纳克每克^[32-34]。除此以外,抗过敏药物、精神性药物、降压药物、消炎止痛药物以及杀菌消毒类药物也在不同地区的野生鱼类中检出。德国城市污水厂受纳河流中野生鱼的肌肉组织中检出抗抑郁药去甲基舍曲林和抗过敏药苯海拉明^[31];瑞士污水处理厂受纳河流中的褐鳟、褐鳟鲑(*Salmo trutta fario*)鱼体组织检出紫外防晒剂^[35];美国 Pecan Creek 河流鱼体检出降压药地尔硫卓及精神性

药物卡马西平和去甲氟西汀^[36]; 菲律宾 Manila 湾鱼体中检出杀菌消毒剂三氯生和三氯卡班^[37]。芬兰污水处理厂出下游河流中野生鱼类的胆汁里检出消炎止痛药双氯芬酸、萘普生和布洛芬^[38]。在中国一些水域的野生鱼体内同样检测到了 PPCPs 的残留。厦门筲箕湖中的菲律宾蛤仔 (*Ruditapes philippinarum*) 检出激素类药物雌二醇、雌酮和乙炔雌二醇^[39]。不同国家地区水产品中 PPCPs 的残留情况见表 2。

表 1 不同国家地区渔业养殖环境及天然水环境中药物和个人护理用品的污染情况

Tab. 1 Pollution of PPCPs in fishery environment and aquatic environment from different countries

种类 type	PPCPs 组分 component of PPCPs	污染水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pollution level	报道样品及地区 reported samples and region	参考文献 Reference
抗生素类 antibiotics	诺氟沙星、氧氟沙星、恩诺沙星、四环素、脱水红霉素	0.97 ~ 85.25	珠江口西岸典型水产养殖区的沉积物	[16]
	诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星	0 ~ 13.28	珠江三角洲地区淡水养殖区沉积物	[17]
	诺氟沙星、环丙沙星	0 ~ 8.81	珠江三角洲地区海水养殖区沉积物	[17]
	磺胺甲基异噁唑、磺胺甲噁二唑、磺胺二甲氧嘧啶、诺氟沙星	1.5 ~ 30.1	天津近郊淡水养殖沉积物	[18]
	磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲基异噁唑	2.1 ~ 7.4	大亚湾海水鱼类、牡蛎、珍珠贝养殖区沉积物	[12]
		5.3 ~ 38.3	阳江某海水鱼类养殖区沉积物	[12]
	甲氧苄啶、新诺明、诺氟沙星、奥索利酸	1.04 ~ 6.06	越南某养虾塘水体	[11]
	诺氟沙星、氧氟沙星、四环素	0.007 63 ~ 0.059	珠江口西岸典型水产养殖区的水体	[16]
	环丙沙星、恩诺沙星和土霉素	10.5 ~ 26.8	天津近郊淡水养殖表层水	[18]
	诺氟沙星、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、氟甲砜霉素、氧氟沙星	0.003 54 ~ 0.018 5	福建省九龙江入海口紫泥镇滩涂养殖区虾池、蛭池海水	[19]
诺氟沙星、氧氟沙星、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、氟甲砜霉素、甲氧苄氨的嘧啶	0.000 9 ~ 0.016 4	福建省九龙江入海口紫泥镇滩涂养殖区进水口水体	[19]	
消炎止痛药 anti-inflammatory and analgesic drugs	萘普生	0.139	加拿大的哈密尔顿海港水样	[20]
		0.038 ~ 0.23	日本东京河流水样	[21]
	布洛芬	0.432 ~ 5.044	英国河流水样	[22]
	6.4	加拿大大西洋沿岸河流水样	[23]	
降血脂药 blood-lipid lowering drugs	氯贝酸	0.103	底特律河的水	[24]
	对氯苯氧异丁酸	≤ 0.248	广州城市内河水样	[25]
杀菌消毒剂 antiseptics	三氯生、三氯卡班	≤ 2.633	珠江水系底泥	[26]
		≤ 0.338	珠江水系水样	
表面活性剂 surfactant	硬脂酸, 十二烷基苯磺酸钠(阴离子表面活性剂)	15 500	大沽口潮间带岩芯样	[27]
抗癫痫精神类药物 psychotropic drugs	卡马西平	0.002	德国北海水样	[28]
其他 others	避蚊胺	0.001 1	德国北海水样	[28]

表 2 不同国家地区水产品中药物和个人护理用品的残留情况
Tab. 2 Residues of PPCPs in aquatic products from different countries

种类 type	PPCPs 组分 component of PPCPs	残留水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ residual level	报道样品及地区 reported samples and region	参考文献 Reference
合成麝香 synthetic musk	二甲苯麝香、酮麝香	50 ~ 200	日本水域鲫鱼	[29]
	佳乐麝香、吐纳麝香	321 ~ 3 390	美国污水处理厂接纳河流中的野生鱼类	[30]
		366 ~ 11 482	德国污水处理厂接纳河流中的野生鱼类	[31]
		62 ~ 284	瑞士偏远高山湖泊中的鱒鱼	[32]
		1.6 ~ 13.1	日本锤头鲨的肝脏组织	[33]
8.11 ~ 11.24	丹麦养殖场的鱒鱼	[34]		
精神类药物 psychotropic drug	去甲基舍曲林	2.65 ~ 3.28	德国污水处理厂接纳河流中的野生鱼类	[31]
	卡马西平、去甲氟西汀	4.32 ~ 6.58	美国 Pecan Greek 河流鱼体	[36]
抗过敏药 anti allergic drug	苯海拉明	0.05 ~ 1.65	德国污水处理厂接纳河流中的野生鱼类	[31]
紫外防晒剂 UV filters	4-甲基苄亚基樟脑、氟双苯丙烯酸辛酯	1 800 ~ 2 400	瑞士污水处理厂接纳河流中的褐鱒、褐鱒鲑鱼体组织	[35]
降压药 anti-hypertensive drug	地尔硫卓	0.11 ~ 0.27	美国 Pecan Greek 河流鱼体	[36]
杀菌消毒剂 antiseptics	三氯生、三氯卡班	24 ~ 92	菲律宾 Manila 湾鱼体	[37]
消炎止痛药 anti-inflammatory and analgesic drug	双氯芬酸、萘普生、布洛芬	28 ~ 161	芬兰污水处理厂出水下游河流中野生鱼类的胆汁	[38]
激素类药物 hormone drug	雌二醇、雌酮、乙炔雌二醇	3.14 ~ 3.62	厦门筲筴湖中的杂色蛤	[39]

综上,环境中的 PPCPs 通过生物累积和代谢使得水产品中残留的种类和水平不断增加,对水产养殖业造成危害,并最终通过食物传递链威胁人类健康。

2 PPCPs 的检测方法

PPCPs 种类繁多,其结构复杂,物化性质、生物活性等性质差异大,在环境和生物体中的浓度相对较低。因此,准确了解 PPCPs 的污染水平,首先要建立一套能够屏蔽大量杂质的干扰,精确到超痕量水平的检测程序。目前,对于 PPCPs 多组分的同时测定是研究难点,尚没有普遍采用的方法,需要针对不同的样品性质进行多步骤处理,图 1 为不同样品中 PPCPs 的一般检测流程。

2.1 提取净化方法

在 PPCPs 多组分同时分析中样品的提取是关键,选择适合的方法将决定检测的灵敏度和准确性。液液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE) 和固相微萃取 (SPME) 等是液体样品常用的萃取方法。对于固体样品,目前常用的提取富集方法有超声波溶剂萃取 (USE)、微波辅助溶剂萃取

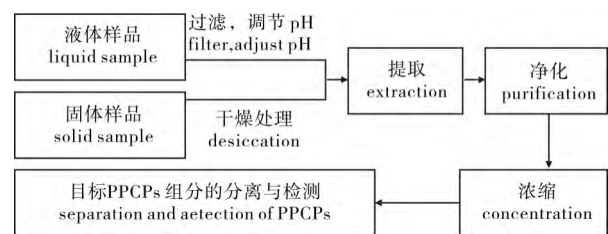


图 1 不同样品中药物和个人护理用品的检测流程

Fig. 1 Multistep approaches for analysis of PPCPs in different samples

(MASE)、加压液相萃取 (PLE)、加速溶剂萃取 (ASE)、超临界流体萃取 (SFE)、序列过热液相萃取 (SHLE) 等。由于大多数沉积物、水产品基质比较复杂,且溶剂萃取不像固相萃取一样具有高度的选择性,要同时检测多种 PPCPs 组分的残留,还必须对样品进行净化处理以避免样品基质中的干扰组分影响目标组分的分析。常用的净化手段有固相萃取 (SPE)、硅胶柱净化、凝胶渗透色谱柱

(GPC)净化等。而对于一些挥发性较低的组分,如果使用气相色谱分析,则还需衍生化,比较常用的衍生剂有乙酸酐、重氮甲烷、五氟苯甲基溴化物和N-三甲基硅三氟醋酸铵等。

2.2 检测方法

PPCPs的测定目前可选用的检测方法有气相色谱及联用分析法,如气相色谱质谱法(GC-MS)、气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS);高效液相色谱及联用分析法,如液相色谱与光谱联用中的紫外光谱法(HPLC-UV)、荧光光谱法(HPLC-FLD)、(电)化学发光联用法[HPLC-(E)CL],液相色谱与质谱联用中的单级质谱法(HPLC-MS)、液相色谱串联质谱法(HPLC-MS/MS)。近年来,随着分离手段的不断发展,一些分析效率和质量更高的新兴技术被应用到药物污染检测中,尤其与质谱联用更显示出其优越性能。如超高效液相色谱质谱法(UPLC-MS)、超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)、超高效液相色谱串联飞行时间质谱法(UPLC-QTOF-MS/MS)、高效毛细管电泳质谱法(HPCE-MS)等。

研究表明,早期有关PPCPs的检测方法多集中在污水、污泥中某些高残留的组分分析上^[40],随着分离技术的不断提高和检测仪器的不断进步,质谱分析,尤其是串联质谱技术的应用大大提高了检测灵敏度,使得许多超痕量水平的化合物得以检出。水和鱼类水产品中PPCPs的研究迅速发展,一些方法相对解决了沉积物和水中的几类药物多组分同时测定的问题,但是这主要针对抗生素类,对比PPCPs庞大的种类和数量,特别是个人护理用品而言,目前的检测方法仍然在可靠度、灵敏度和准确度等方面存在其局限性,对于渔业养殖环境及虾、蟹、贝类等不同水产品中多种PPCPs的检测方法更是鲜有报道。表3归纳了已报道的环境及水产品中PPCPs的分析方法。

3 PPCPs 潜在风险及评价方法

PPCPs作为一类重要的新兴污染物,研究其对环境中非靶生物的生态毒性已经成为全球范围的热点。就微生物而言,PPCPs进入环境以后,由于其本身的抑菌性,会对一些微生物群落的生长和繁殖产生抑制,甚至杀死它们;

表3 环境及水产品中药物和个人护理用品的分析方法

Tab.3 Analytical methods of PPCPs in environmental samples and aquatic products

样品 sample	PPCPs 组分 component of PPCPs	提取和富集方法 extraction and enrichment	净化方法 purification method	检测方法 detection method	检出限/ng·g ⁻¹ 或 ng·L ⁻¹ detection limit	参考文献 Reference
沉积物 sediment	内分泌干扰物(17β-雌二醇、炔雌醇、雌酮, 17α-炔雌酮, 16α-羟雌酮, 壬基酚, 辛基酚和双酚A)	MASE	硅胶柱	GC-MS	5.0	[41]
	三氯生、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯酚	MASE	硅烷化衍生	GC-MS/MS	0.4~0.8	[42]
	克拉霉素、红霉素、罗红霉素、磺胺二甲嘧啶, 磺胺甲恶唑和甲氧苄啶	USE	SPE	LC-MS	20	[43]
	氯贝酸、双氯芬酸、布洛芬、非诺洛芬、吉非罗齐、2-羟基-异丁苯丙酸、吲哚美辛、酮洛芬、萘普生、磺胺嘧啶、伊维菌素	USE	SPE	HPLC-MS/MS	0.4~20	[43]
水样 water sample	27种药物, 激素, 农药, 和个人护理产品	SPE	/	HPLC-MS/MS	0.001	[44]
	18种PPCPs(抗生素、β-阻滞剂、驱蚊剂、抗癫痫药、中枢神经兴奋剂、血脂调节剂、非甾体抗炎药、杀菌消毒剂)	SPE	/	HPLC-MS/MS	0.1~10	[45]
	类固醇、抗炎药	LLE	/	HPLC	5	[46]
	磺胺类、甲氧苄氨嘧啶、氯霉素	SPE	/	HPLC-MS/MS	1.1~34.7	[47]
水产品 aquatic products	5类23种渔用药物(氯霉素、磺胺类、氟喹诺酮类和四环素类)	USE	C18吸附剂	HPLC-MS/MS	0.3~5.0	[48]
	17种PPCPs(非甾体类抗炎药, 抗菌剂, 和精神药物等)	USE	硅胶柱+GPC	UPLC-MS/MS	0.020~8.7	[49]
	合成麝香类	USE	硅胶柱	GC-MS/MS	50~100	[50]
	香料、造影剂、三氯生、卡马西平、地西洋	PLE	硅胶柱+GPC	GC-MS/MS	1.2~38	[51]
	苯并三唑类防晒剂	ASE	硅胶柱	UPLC-MS/MS	1	[52]

而一些微生物在 PPCPs 的刺激下会发生基因突变或代际变化而产生耐药性^[53]。CINIGLIA 等^[54]研究发现裸藻 (*Closterium ehrenbergii*) 经过质量浓度为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氯生作用 48 h 后, 细胞成活率仅剩 10%, 且体型变小, 细胞内的叶绿体个数减少。而在北德克萨斯州某河流中, 某些藻类则表现出较强的耐药性, 对三氯生的富集量达到 $50 \sim 400 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿质量)^[55]。就植物而言, 某些抗生素如磺胺类、三氯生会通过阻碍叶酸和脂肪酸的合成影响植物代谢, 氟喹诺酮类会对植物叶绿体的基因复制产生影响, 四环素类、林可酰胺类、大环内酯类等会影响 DNA 翻译和转录^[56]。就动物而言, 根据欧盟委员会的相关规定 (Commission of the European Communities, 1996), 用半数效应浓度 (EC_{50}) 界定污染物毒性等级, 如 EC_{50} 小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对水生动物有剧毒; 介于 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对水生动物具有毒性; 介于 $1.0 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对水生动物有危害。按照这一分类, SANDERSON 等^[57]对 226 种抗生素进行了生态毒性评价, 结果发现对大型蚤 (*Daphnia magna*) 有剧毒作用和危害作用的抗生素种类分别达到 16% 和 44%, 对鱼类具有毒性作用和危害作用的抗生素种类则分别为 33% 和 50% 以上。张新铨等^[58]研究了 3 种长效杀虫药在不同温度下对美洲鲈 (*Alosa sapidissima*) 的急性毒性, 结果表明, 3 种杀虫药的毒性较大, 且受温度影响很大, 应小心使用。就人类而言, 一些 PPCPs 如青霉素可以引起人体的过敏反应, 喹诺酮类会增加人体对光线的敏感性, 四环素类会对儿童牙齿的发育造成严重影响^[59], 硝基麝香有神经毒性和致癌性^[60], 这些药物和个人护理品会通过直接使用或接触引起人体反应, 环境和水产品中的 PPCPs 通过食物链进入人体中并富集, 最终也对人体产生危害。

环境中 PPCPs 的生态风险评价多基于美国环保署 (USEPA) 制定的指导方针^[61]和欧洲化学品总局 (ECB) 推行的评价体系 (European Union System for Evaluation of Substances, EUSES)^[62]。而水产品中 PPCPs 对人体健康影响的风险评估可采用美国科学院 (NAS) 1983 年提出的健康风险评价“四步法”, 即危害鉴别、剂量-反应分析、暴露评价和风险表征的评价模式^[63]。迄今为止, 虽然国外已经多次通过污染物质的生态风险评价来确定环境中 PPCPs 残留的生态风险水平^[64], 但对于水产品中 PPCPs 的风险评价尚缺乏可靠性, 这主要是因为缺乏基于人体健康的 PPCPs 评价基准, 而且在实际环境中, 通常是多种 PPCPs 母体化合物及其代谢物共同存在, 低浓度单一 PPCPs 可能不会带来风险, 但多种混合物共同作用时, 或加合、或协同、或拮抗, 其联合作用情况将更为复杂, 给风险评价带来困难。

4 展望

PPCPs 已经广泛存在于人类赖以生存的环境中, 它们可以破坏渔业环境的微生态平衡, 对水产品造成药物残留、抑制免疫系统和产生耐药性的负面影响, 最终通过食物传

递对人体健康造成潜在威胁。为了科学客观、切实有效地评价渔业养殖环境及水产品中 PPCPs 的污染情况, 为风险管理提供可靠依据, 亟需加强以下几方面研究: 1) 目前国内对外环境和水产品中 PPCPs 的调查研究主要针对抗生素类展开, 种类较为单一, 而对其他类别 PPCPs 的研究较为缺乏, 应加强相关调查研究。2) 在检测技术方面, 需要开发更多高选择性、高分离能力和高灵敏度的分析方法, 同时重视同位素内标物的开发以减少基质影响。3) 母体化合物经过代谢或微生物分解代谢作用而产生的多种代谢产物是否对人体及生态环境产生影响, 也应成为 PPCPs 风险评价的一个重要类别。4) 结合各国 PPCPs 的使用和污染实际情况, 建立适合自身特点的风险评价模型, 为人类健康安全评估和治理提供指引。5) 建立预防对策。一要“控源”, 即对 PPCPs 的排放源头, 如污水处理厂、医药用品生产企业、畜牧养殖场、水产养殖场等加强管理, 特别应加强畜牧水产类养殖的合理用药和科学用药, 从而在源头上减少 PPCPs 进入生态循环系统的途径和污染量; 二要对已经排放的 PPCPs 积极开展去除方法的研究, 如研究活性炭及膜工艺等联用技术提高污水处理对 PPCPs 的去除效果, 研究优势功能降解菌对 PPCPs 进行生物降解等。

参考文献:

- [1] DAUGHTON C G, TERNES T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. Environ Health Persp, 1999, 107(Sup 6): 907-938.
- [2] 吕妍, 袁涛, 王文华. 个人护理用品生态风险评价研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(8): 650-653.
- [3] ANKLEY G T, BROOKS B W, HUGGETT D B, et al. Repeating history: pharmaceuticals in the environment [J]. Environ Sci & Technol, 2007, 41(24): 8211-8217.
- [4] DAUGHTON C G. Non-regulated water contaminants: emerging research [J]. Environ Impact Assess Rev, 2004, 24(7/8): 711-732.
- [5] ISOBE T, NISHIYAMA H, NAKASHIMA A, et al. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions [J]. Environ Sci & Technol, 2001, 35(6): 1041-1049.
- [6] CABELLO F C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment [J]. Environ Microbiol, 2006, 8(7): 1137-1144.
- [7] 安婧, 周启星. 药品及个人护理用品 (PPCPs) 的污染来源、环境残留及生态毒性 [J]. 生态学杂志, 2009, 28(9): 1878-1890.
- [8] 贾瑗, 胡建英, 孙建仙, 等. 环境中的医药品与个人护理品 [J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 389-399.
- [9] KIM Y, CHOI K, JUNG J, et al. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea [J]. Environ

- Int, 2007, 33(3): 370-375.
- [10] BRAIN R A, JOHNSON D J, RICHARDS S M, et al. Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* [J]. *Aquat Toxicol*, 2004, 70(1): 23-40.
- [11] LE T X, MUNEKAGE Y. Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Viet Nam [J]. *Mar Poll Bull*, 2004, 49(11/12): 922-929.
- [12] 何秀婷, 王奇, 聂湘平, 等. 广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2728-2735.
- [13] 王丹, 隋倩, 赵文涛, 等. 中国地表水环境中药物和个人护理用品的研究进展[J]. *科学通报*, 2014, 59(9): 743-751.
- [14] 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]. *Environ Sci & Technol*, 2007, 41(23): 8004-8010.
- [15] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance [J]. *Environ Sci & Technol*, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [16] 梁惜梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(2): 304-310.
- [17] 聂湘平, 何秀婷, 杨永涛, 等. 珠江三角洲养殖水体中喹诺酮类药物残留分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 266-270.
- [18] 阮悦斐, 陈继森, 郭昌胜, 等. 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2586-2593.
- [19] 王敏, 俞慎, 洪有为, 等. 5种典型滨海养殖水体中多种类抗生素的残留特性[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(5): 934-939.
- [20] METCALFE C D, MIAO X S, KOENIG B G, et al. Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada [J]. *Environ Toxicol & Chem / SETAC*, 2003, 22(12): 2881-2889.
- [21] NAKADA N, TANISHIMA T, SHINOHARA H, et al. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment [J]. *Water Res*, 2006, 40(17): 3297-3303.
- [22] ASHTON D, HILTON M, THOMAS K V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 333(1/2/3): 167-184.
- [23] BRUN G L, BERNIER M, LOSIER R, et al. Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity [J]. *Environ Toxicol & Chem / SETAC*, 2006, 25(8): 2163-2176.
- [24] BOYD G R, REEMTSMA H, GRIMM D A, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada [J]. *Sci Total Environ*, 2003, 311(1/2/3): 135-149.
- [25] PENG X Z, YU Y Y, TANG C M, et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 397(1/2/3): 158-166.
- [26] ZHOU L J, YING G G, ZHAO J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(7): 1877-1885.
- [27] 吴景阳, 李健博, 李云飞, 等. 海河口区阴离子表面活性剂的地球化学及环境信息[J]. *科学通报*, 1987, 5(10): 768-772.
- [28] WEIGEL S, KUHLMANN J, HÜHNERFUSS H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea [J]. *Sci Total Environ*, 2002, 295(1/2/3): 131-141.
- [29] YAMAGISHI T, MIYAZAKI T, HORII S, et al. Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from the Tama River, Tokyo [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1981, 26(5): 656-662.
- [30] RAMIREZ A J, MOTTALEB M A, BROOKS B W, et al. Analysis of pharmaceuticals in fish using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2007, 79(8): 3155-3163.
- [31] SUBEDI B, DU B, CHAMBLISS C K, et al. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in German fish tissue: a national study [J]. *Environ Sci & Technol*, 2012, 46(16): 9047-9054.
- [32] SCHMID P, KOHLER M, GUJER E, et al. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(9): S16-S21.
- [33] NAKATA H. Occurrence of synthetic musk fragrances in marine mammals and sharks from Japanese coastal waters [J]. *Environ Sci & Technol*, 2005, 39(10): 3430-3434.
- [34] DUEDAHL-OLESEN L, CEDERBERG T, PEDERSEN K H, et al. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farms and human milk [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 422-431.
- [35] BUSER H R, BALMER M E, SCHMID P, et al. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants [J]. *Environ Sci & Technol*, 2006, 40(5): 1427-1431.
- [36] RAMIREZ A J, BRAIN R A, USENKO S, et al. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States [J]. *Environ Toxicol and Chem / SETAC*, 2009, 28(12): 2587-2597.
- [37] RAMASWAMY B R, KIM J W, ISOBE T, et al. Determination of preservative and antimicrobial compounds in fish from Manila Bay, Philippines using ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, and assessment of human dietary exposure [J]. *J Hazardous Mat*, 2011, 192(3): 1739-1745.
- [38] BROZINSKI J M, LAHTI M, MEIERJOHANN A, et al. The an-

- ti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant [J]. *J Hazardous Mat*, 2013, 47(1): 342-348.
- [39] ZHANG X, GAO Y J, LI Q Z, et al. Estrogenic compounds and estrogenicity in surface water, sediments, and organisms from Yundang Lagoon in Xiamen, China [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2011, 61(1): 93-100.
- [40] 吕小明. 典型新兴环境污染物的研究进展 [J]. *中国环境监测*, 2012, 28(4): 118-123.
- [41] LIU R, ZHOU J L, WILDING A. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1038(1/2): 19-26.
- [42] MORALES S, CANOSA P, RODRÍGUEZ I, et al. Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1082(2): 128-135.
- [43] LÖFFLER D, TERNES T A. Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1021(1/2): 133-144.
- [44] VANDERFORD B J, PEARSON R A, REXING D J, et al. Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(22): 6265-6274.
- [45] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品的残留量 [J]. *色谱*, 2013, 31(1): 15-21.
- [46] PFEIFER T, TUERK J, BESTER K, et al. Determination of selected sulfonamide antibiotics and trimethoprim in manure by electrospray and atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Sp: RCM*, 2002, 16(7): 663-669.
- [47] 唐才明, 黄秋鑫, 余以义, 等. 高效液相色谱-串联质谱法对水环境中微量磺胺、大环内酯类抗生素、甲氧苄胺嘧啶与氯霉素的检测 [J]. *分析测试学报*, 2009, 28(8): 909-913.
- [48] 郭萌萌, 谭志军, 孙晓杰, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中三苯甲烷类、氯霉素类、磺胺类、氟喹诺酮类和四环素类渔药残留 [J]. *中国渔业质量与标准*, 2013, 3(1): 51-58.
- [49] TANOUE R, NOMIYAMA K, NAKAMURA H, et al. Simultaneous determination of polar pharmaceuticals and personal care products in biological organs and tissues [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1355: 193-205.
- [50] 叶洪, 林永辉, 杨方, 等. 气相色谱串联质谱 (GC-MS/MS) 法测定水产品中的 9 种合成麝香 [J]. *分析实验室*, 2012, 31(11): 45-49.
- [51] SUBEDI B, MOTTALEB M A, CHAMBLISS C K, et al. Simultaneous analysis of select pharmaceuticals and personal care products in fish tissue using pressurized liquid extraction combined with silica gel cleanup [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(37): 6278-6284.
- [52] KIM J W, ISOBE T, RAMASWAMY B R, et al. Contamination and bioaccumulation of benzotriazole ultraviolet stabilizers in fish from Manila Bay, the Philippines using an ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(5): 751-758.
- [53] ZHANG X X, ZHANG T, FANG H H. Antibiotic resistance genes in water environment [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2009, 82(3): 397-414.
- [54] CINIGLIA C, CASCONI C, GIUDICE R L, et al. Application of methods for assessing the geno- and cytotoxicity of Triclosan to *C. ehrenbergii* [J]. *J Hazardous Mat*, 2005, 122(3): 227-232.
- [55] COOGAN M A, EDZIYIE R E, la POINT T W, et al. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(10): 1911-1918.
- [56] 王蓓蕾, 蒋煜峰, 朱琨. 水环境中抗生素的研究进展 [J]. *农业与技术*, 2012, 32(4): 158-159.
- [57] SANDERSON H, DYER S D, PRICE B B, et al. Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 368(2/3): 695-712.
- [58] 张新铨, 朱新平, 刘毅辉, 等. 甲苯咪唑、溴氰菊酯和硫酸铜对美洲鲈的急性毒性研究 [J]. *南方水产科学*, 2015, 11(2): 66-71.
- [59] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part II [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 435-441.
- [60] SPENCER P S, BISCHOFF-FENTON M C, MORENO O M, et al. Neurotoxic properties of musk ambrette [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1984, 75(3): 571-575.
- [61] GONZÁLEZ-DONCEL M, de la PEÑA E, BARRUECO C, et al. Stage sensitivity of medaka (*Oryzias latipes*) eggs and embryos to permethrin [J]. *Aquat Toxicol*, 2003, 62(3): 255-268.
- [62] VERMEIRE T G, JAGER D T, BUSSIAN B, et al. European union system for the evaluation of substances (EUSES). principles and structure [J]. *Chemosphere*, 1997, 34(8): 1823-1836.
- [63] 林钦, 石凤琼, 柯常亮, 等. 水产品中邻苯二甲酸酯残留与健康风险评估研究进展 [J]. *南方水产科学*, 2014, 10(1): 92-99.
- [64] SANDERSON H, BRAIN R A, JOHNSON D J, et al. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceutical classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones [J]. *Toxicology*, 2004, 203(1/2/3): 27-40.