

DOI: 10.5846/stxb202111123174

柯紫妍,周添惠,郭亚丽,卜庆伟,杨磊,孙静,唐剑锋.流域空间结构指标与药物污染水平的关系研究.生态学报,2022,42(23):9886-9897.

Ke Z Y, Zhou T H, Guo Y L, Bu Q W, Yang L, Sun J, Tang J F. Quantifying relationships between watershed characteristics and pharmaceutical pollution in aquatic environment. Acta Ecologica Sinica, 2022, 42(23): 9886-9897.

流域空间结构指标与药物污染水平的关系研究

柯紫妍^{1,2,3}, 周添惠^{4,5}, 郭亚丽⁶, 卜庆伟⁶, 杨磊⁴, 孙静⁷, 唐剑锋^{1,*}

1 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 福建农林大学生命科学学院, 福州 350002

4 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085

5 云南大学国际河流与生态安全研究院, 昆明 650500

6 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

7 成都信息工程大学资源与环境学院, 成都 610225

摘要:流域地表特征与土地利用结构同流域水环境质量关系密切。流域空间结构指标能够表征流域空间结构特征和生态功能, 主要包括流域特征指标和景观格局指数等。为探讨海湾流域生态系统结构与药物污染特征之间的关系, 以浙江象山湾为研究区域, 采用固相萃取、超高效液相色谱质谱联用等分析手段, 研究流域水环境中药物的污染水平、分析其分布特征与流域特征指标和景观结构的关系。结果表明, 象山湾 22 个流域共有 22 种药物检出, 总检出浓度范围为 n.d. —220.2 ng/L, 主要包括林可霉素、大环内酯类、喹诺酮类、抗癫痫药物、 β 受体阻滞剂、抗抑郁药物, 其中林可霉素、大环内酯类和抗癫痫药物的检出率高达 100%, 检出浓度分别为 2.36—29.1 ng/L, n.d. —35.8 ng/L 和 n.d. —37.5 ng/L。流域地貌结构指标与水环境药物污染关系密切, 其中平均坡度 (MS) 与药物总浓度、面积高程曲线斜率 (SAEC) 与 β 受体阻滞剂都呈显著负相关关系 ($P < 0.01$); 流域景观结构也与水环境药物污染紧密相关, 其中景观蔓延度指数 (CONTAG)、城镇用地面积加权平均形状因子 (IsSHAPE-AM)、林地最大斑块景观面积比 (flPI) 与药物总浓度呈显著负相关关系 ($P < 0.05$), Shannon 均匀度指数 (SHEI) 与药物总浓度呈显著正相关关系 ($P < 0.05$)。通过明确药物与流域空间结构指标的关系, 可为应用景观生态措施进行流域管理提供科学依据。

关键词: 药物; 流域; 地貌结构指标; 景观格局指数; 水质污染

Quantifying relationships between watershed characteristics and pharmaceutical pollution in aquatic environment

KE Ziyang^{1,2,3}, ZHOU Tianhui^{4,5}, GUO Yali⁶, BU Qingwei⁶, YANG Lei⁴, SUN Jing⁷, TANG Jianfeng^{1,*}

1 Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3 College of Life Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

4 State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

5 Institute of International Rivers and Eco-Security, Yunnan University, Kunming 650500, China

6 School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China

7 College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China

Abstract: Watershed characteristics play a significant role in improving water pollution at watershed scale. Understanding

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31971489)

收稿日期: 2021-11-12; **网络出版日期:** 2022-07-27

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jftang@iue.ac.cn

the relationships between watershed characteristics and water quality is of great significance for watershed management. Pharmaceuticals are of increasing concern for their ubiquitous detection and potential threat to aquatic environment. However, little is known about the relationships between watershed characteristics and pharmaceutical pollution in the aquatic environment. To study the relationships between watershed characteristics and pharmaceutical pollution in the aquatic environment, we investigated the occurrence of 29 pharmaceuticals and their quantifying relationships with watershed characteristics in Xiangshan Bay, Eastern China. Pharmaceuticals were extracted by using solid-phase extraction (SPE) and analyzed by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). The redundancy analysis and regression modeling were used to explore the correlation between watershed characteristics and pharmaceutical concentrations. The results showed that 22 target pharmaceuticals were detected in the surface water samples, with the detected concentrations ranged from not detected (n.d.) to 220.20 ng/L. Lincomycin (100% of samples), macrolides (100% of samples), antiepileptic drugs (100% of samples), beta-blockers (95% of samples), antidepressant drugs (77% of samples) were the predominant compounds with concentration of 2.36—29.1 ng/L, n.d.—35.8 ng/L, n.d.—37.5 ng/L, n.d.—15.0 ng/L, and n.d.—3.49 ng/L, respectively. Redundancy analysis revealed that the concentrations of pharmaceuticals in the watersheds were positively correlated to topographical features of watersheds. Correlation analysis also showed that the total pharmaceutical concentrations had a significantly negative correlation with mean slope (MS) ($P < 0.01$), and beta-blockers had a significantly negative correlation with slope of area elevation curve (SAEC) ($P < 0.01$). The landscape pattern is also a crucial factor for determining pharmaceutical pollution in the aquatic environment. We have also found that the total pharmaceutical concentrations were negatively correlated with contagion (CONTAG) ($P < 0.05$) and positively correlated with Shannon's evenness index (SHEI) ($P < 0.05$). Furthermore, the area-weighted mean shape index of urban land (IsSHAPE-AM) and the largest patch index of forest (fLPI) had significantly negative correlation with total pharmaceutical concentrations ($P < 0.05$). Overall, the watershed characteristics had significant influences on the pharmaceutical pollution. According to pharmaceutical pollution in the watersheds, the study of the watershed characteristics' correlation to water pollution will help better understanding the influences of the surrounding characteristics on the water quality of surface water at watershed scale. These findings can provide scientific support for improving the water pollution control in surface water at watershed scale from the perspective of sustainable landscape management.

Key Words: pharmaceuticals; watershed; topographic characteristics; landscape characteristics; water quality pollution

流域空间结构指标是指构建流域生态空间结构和功能之间关系的数量指标^[1]。其包含的流域地貌结构指标和景观格局指数与流域水质关系密切。流域地貌结构指标反映了地形地貌特征,地貌形态改变流域的水文功能,通过影响流域径流过程改变流域水质^[2]。例如,中国曹娥江氮磷与地貌结构指标呈负相关关系^[3];抚仙湖的地形坡度影响水质变化^[4]。景观格局指数反映流域土地利用组成及空间分布特征。人类活动会改变景观形状、破碎度、连通性、多样性,从而影响生态系统的结构和组成、流域生态安全及其生态系统服务功能^[5-6]。研究表明,景观格局指数与水质指标关系密切。Shannon 多样性指数(SHDI)和聚集度指数(CONTAG)等景观格局指数与水质指标如氨氮、总氮、化学需氧量密切相关^[7];斑块指数如林地最大斑块景观面积比(LPI_{for})、工业用地的边界密度(ED_{ind})与氨氮、总氮呈负相关关系^[8]。东江流域^[9]和流溪河^[10]的景观格局配置对河流水质有重要影响,现有研究主要聚焦于水质指标关系上,对于流域空间结构与药物的关系认识不足。

近年来,随着城镇化的快速发展和人类活动增强,药物污染已成为流域水环境关注的焦点之一。数据显示,2017年我国原料药生产总量已超过355万t^[11],2018年我国药物的市值约为1340亿美元,且有逐年增加的趋势^[12]。这些使用的药物通过制药工厂废水、医疗废水、生活污水及养殖废水等方式进入水环境^[13],威胁生态系统安全和人类健康。研究表明,水体中微量水平的药物就会对水生态环境安全产生影响。药物在不同

地区水环境中以 $\mu\text{g/L}$ 级别检出,如非洲 Ngong'河^[14],西班牙 Llobregat 河^[15],美国 139 条河流^[16],中国的北运河^[17]、珠江^[18]。现有研究多聚焦于河流、湖泊的缓冲区等局部区域,缺乏整个流域尺度的研究。研究表明,基于流域尺度的研究对水质变化的解释程度比缓冲区高,水质管理应重视以流域尺度为研究对象^[19-21]。流域是山水林田湖草的生命共同体,也是研究污染物环境行为的最佳单元^[1]。然而,现有的研究对流域结构组成与污染物的相互关系和作用认识很少。地貌形态改变流域的水文功能,通过水流路径等传输变化间接影响药物的迁移转化过程。地貌结构(如坡度)限制土地利用类型,土地利用形式影响人类活动程度而决定流域中的污染物来源^[22]。然而流域特征的量化指标与药物污染水平之间的关系尚不明确。描述流域空间结构的数量指标体系(如流域地貌结构指标、景观格局指数等)与污染物在流域空间分布之间的关系需要进一步研究。以上问题的解答,可为量化流域生态系统结构与污染物空间分布之间的关系和作用打下基础。

海湾是连接陆地生态系统和海岸带—海洋生态系统的重要枢纽,也是人类活动剧烈的区域。近年来,随着经济快速发展及养殖污水排放,海湾已成为药物污染的重要区域之一。因此,本文以浙江省最大的水产养殖基地象山湾为研究区域,通过对象山湾 22 个流域水体进行采样和分析,研究流域中药物组成、含量、分布特征及其与流域生态结构间的关系,揭示港湾流域水环境中驱动药物变化的关键因子,为快速城镇化背景下海湾生态系统中流域水体质量安全保障提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

象山湾位于中国浙江省中部偏北沿海地区,呈东北—西南方向伸入内陆的半封闭式港湾,横跨北仑、鄞州、奉化、宁海和象山(图 1)。象山湾纵深约 60 km,内部宽度为 3—8 km,口门宽度达 20 km,总面积达 563.3 km^2 。象山湾属于亚热带季风性气候,干湿分明,年平均气温为 16.2—17.0 $^{\circ}\text{C}$,年平均降水量为 1239—1522 mm,年潜在蒸发量为 1417—1503 mm,年平均日照为 1904—1999 h^[23]。地形为低山丘陵,三面环山,土壤类型有粉砂、贝壳砂和黏土,象山湾具有丰富的海洋渔业资源,主要的海产品有鳗鱼、鲳鱼、泥螺等^[23]。

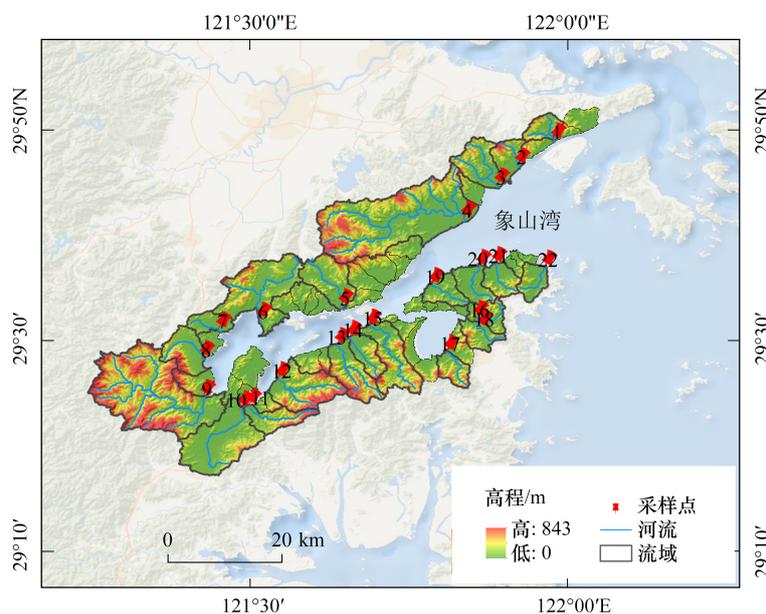


图 1 象山湾采样分布图

Fig.1 Location of the study area and water sampling sites in Xiangshan Bay

1.2 实验试剂

实验试剂:(1) 29 种药物包括 D, L-文拉法辛(VFX)、(s)-盐酸度洛西汀(DXH)、1,7-二甲基黄嘌呤

(PXA)、盐酸帕罗西汀(PXT)、盐酸诺氟西汀(NFL)、阿米舒必利(AMS)、加巴喷丁(GBP)、卡马西平(CBZ)、拉莫三嗪(LTG)、可替宁(COT)和 10,11-二氢卡马西平(DHC)、美托洛尔(MPL)、地尔硫卓(DTZ)、阿替洛尔(ATL)、盐酸普萘洛尔(PPL)、吉非罗齐(GFZ)、林可霉素(LIM)、脱水红霉素(ERY-H₂O)均购于 Toronto Research Chemicals(TRC)公司。盐酸阿米替林(AMT)购自中国药品生物制品鉴定所。奥美普林(OPM)、恩诺沙星(EFC)、环丙沙星(CFC)、磺胺甲恶唑(SMX)、氯霉素(CAP)、克拉霉素(CLA)、2-磺胺-4-甲基嘧啶(SMR)、磺胺对甲氧嘧啶(SME)均购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,甲氧苄啶(TMP)和沙拉沙星(SAR)购于北京百灵威公司。

(2) 替代标准品及试剂:咖啡因-¹³C₃(CAF-¹³C₃)购于 Cerilliant 公司,2-磺胺-4-甲基嘧啶-¹³C₆(SMR-¹³C₆)、诺氟沙星-D₅(NOR-D₅)、氯霉素-D₅(CAP-D₅)均购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。甲酸(分析纯)购自上海安谱实验科技股份有限公司,乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯)购自 Fisher 公司。

1.3 样品采集与处理

本研究综合考虑象山湾流域分布情况,根据象山湾的水文路径划分选取 22 个流域作为监测对象(图 1),水样采集时间为 2020 年 8 月。现场用多参数水质分析仪(哈希 Hydrolab)测定温度、溶解氧、pH、氧化还原电位和盐度。采样取水下 20 cm 处的河流水,水样装入 4 L 棕色玻璃瓶并在低温下运回实验室进行分析处理。

(1) 常规水质指标:过硫酸钾紫外分光光度法测总氮,过硫酸钾消解法测溶解性总磷,钼酸铵分光光度法测定总磷,用离子色谱法测定硝酸盐氮,用快速消解分光光度法测定化学需氧量,用分光光度法测定水样中悬浮固体。

(2) 药物前处理过程:取 1 L 水样过 0.7 μm 玻璃纤维滤膜(GF/F Whatman),每个水样中加入 0.2 g Na₂EDTA,调节 pH 为 3.00±0.02。分别用 10 mL 甲醇、15 mL 超纯水活化 HLB 柱(6CC/500 mg, Oasis HLB Extraction Cartridge),并控制水样流速为 5—10 mL/min。过完水样后抽真空 30 min,再用 18 mL 超纯水洗去盐分,接着用 6 mL 甲醇洗脱富集物,洗脱液经氮吹浓缩至 100 μL,用甲醇定容至 1 mL,过 0.22 μm 有机相针式滤器。测定前先取 200 μL 样品到 1 mL 色谱瓶中,再加入 700 μL 的含 0.1%甲酸的(甲醇:水 = 5:95)溶液和 100 μL 的 100 μg/L 内标物,上机测定。

1.4 仪器条件与质量控制

药物测定采用超高效液相色谱质谱联用仪(1290 Infinity II UHPLC-Ultivo,安捷伦公司)及 ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱,无机流动相为 0.1%的甲酸水,有机流动相为乙腈。抗生素类色谱柱温度和流动相流速分别为 40℃、0.3 mL/min;其他类药物的色谱柱温度和洗脱流速分别为 35℃、0.35 mL/min。质谱条件采用多反应监测(MRM)模式,离子源为电喷雾离子源,CAP 和 GFZ 采用负电离模式,其他药物采用正电离模式。毛细管电压为 2.8 kV;干燥气流速为 7.0 L/min,干燥气温度为 300℃;鞘气流速为 11.0 L/min,鞘气温度为 300℃。

采用内标法测定,标准工作曲线的浓度分别为 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20 μg/L,内标物的浓度均为 10 μg/L,标准曲线的线性相关系数(*r*)均为 0.99 以上,方法检出限为 0.01—6.65 ng/L。为验证前处理方法的可靠性,基质加标回收率实验(加标量 10 ng)的结果显示,除阿替洛尔、加巴喷丁和阿米舒必利的回收较低外,其余药物的加标回收率为 48.5%—180.6%。阿替洛尔、阿米舒必利在碱性条件下提取的回收率更高^[24],加巴喷丁用含 0.1%甲酸甲醇洗脱时回收率更高^[25],文献报道抗抑郁药物如阿米替林、文拉法辛在氮吹过程中可能损失^[26]。

1.5 统计分析

用 SPSS 26.0 软件进行数据分析,使用 Origin 2018 进行图形绘制。景观格局指数使用 Fragstats 4.2 进行计算^[27],流域地貌结构指标由 ArcGIS 10.6 提取获得,流域空间结构指标的具体内容见表 1^[1,6,28]。

2 结果与讨论

2.1 流域基本性质

本研究基于 DEM 数据和流域水文路径划分了 22 个流域,不同流域间的流域特征指标存在差异。在地貌

特征上,22 个流域的长度变化范围为 5.09—22.6 km,形态因子为 0.259—0.913,伸长比为 0.575—1.08,圆度为 0.226—0.591(表 2)。形态因子、伸长比和圆度较高的流域趋于圆形形状。流域平均坡度为 6.44°—16.4°,多数流域的平面曲率与剖面曲率、河网分型维数为负值,流域山坡地貌呈微凹状。流域面积高程曲线斜率的范围为 0.206—0.860,其中 12 个流域的面积高程曲线斜率高于 0.50,表明象山湾多数流域地形陡峭。

表 1 流域空间结构指标

Table 1 Topographic characteristics and landscape characteristics

	指标 Indicator	描述 Description
流域地貌结构指标 Topographic characteristics	流域长度 (BL)	从流域出口断面至分水线的最大直线距离
	形态因子 (Ff)	流域面积与流域长度平方的比
	伸长比 (Re)	流域面积的圆的直径与流域长度比
	圆度 (Rc)	流域面积与周长为流域周长的圆的面积的比值
	平均坡度 (MS)	过该点的切平面与水平地面的夹角
	平面曲率 (PC)	表征山坡的收敛发散特征
	剖面曲率 (SC)	表征山坡的凹凸特征
	河网分形维数 (D)	水系所处流域地貌侵蚀发育程度
景观格局指数 Landscape characteristics	面积高程曲线斜率 (SAEC)	高程曲线上 0.2 和 0.8 处的曲线平均斜率
	斑块个数与面积的比值 (PD)	代表某一景观类型的破碎化程度
	边界密度 (ED)	景观或类型被边界分割程度
	斑块平均大小 (AREA-MN/MPS)	某一斑块类型的总面积除以该类型的斑块总数
	面积加权平均形状因子 (SHAPE-AM/AWMSI)	反映斑块形状的复杂程度
	最大斑块景观面积比 (LPI)	反映优势景观斑块类型
	散布与并列指数 (IJI)	各个斑块类型间的总体散布与并列状况
	聚集度指数 (AI)	代表某一景观类型的斑块聚集度
	蔓延度指数 (CONTAG)	描述景观组成分散度、连接性
	Shannon 均匀度指数 (SHEI)	反映景观分布的均匀度和优势度

BL:流域长度 basin length;Ff:形态因子 Form factor;Re:伸长比 ratio of elongation;Rc:圆度 ratio of circularity;MS:平均坡度 mean slope;PC:平面曲率 plan curvature;SC:剖面曲率 slope curvature;D:河网分形维数 river network fractal dimension;SAEC:面积高程曲线斜率 slope of area elevation curve;PD:斑块个数与面积的比值 patch density;ED:边界密度 edge density;AREA-MN/MPS:斑块平均大小 mean patch size;SHAPE-AM/AWMSI:面积加权平均形状因子 area-weighted mean shape index;LPI:最大斑块景观面积比 largest patch index;IJI:散布与并列指数 interspersion and juxtaposition index;AI:聚集度指数 aggregation index;CONTAG:蔓延度指数 contagion index;SHEI:Shannon 均匀度指数 Shannon's evenness index

表 2 象山湾流域特征指标

Table 2 Watershed characteristics in Xiangshan Bay

流域 Watersheds	流域长度/km Basin length	形态因子 Form factor	伸长比 Ratio of elongation	圆度 Ratio of circularity	平均坡度/(°) Mean slope	平面曲率 Plan curvature	剖面曲率 Slope curvature	河网分 形维数 River network fractal dimension	面积高程 曲线斜率 Slope of area elevation curve
1	5.11	0.71	0.95	0.53	13.54	-0.00032	-0.00245	-0.99545	0.86
2	5.57	0.83	1.03	0.55	12.25	-0.00145	-0.00115	-1.00668	0.71
3	9.85	0.44	0.75	0.51	11.98	-0.00195	-0.00221	-1.00233	0.65
4	22.62	0.42	0.73	0.36	11.96	0.00038	0.00003	-1.00027	0.76
5	10.71	0.43	0.74	0.42	11.26	0.00097	0.00036	-0.99151	0.37
6	13.02	0.56	0.85	0.23	11.08	0.00082	0.00025	-1.00058	0.46
7	5.59	0.63	0.90	0.46	6.44	0.00052	0.00099	-0.99959	0.43
8	7.21	0.75	0.97	0.46	11.68	-0.00199	-0.00239	-1.00589	0.48
10	13.85	0.49	0.79	0.43	6.74	0.00112	0.00065	-1.00063	0.32
11	10.76	0.26	0.58	0.33	15.40	0.00022	0.00186	-1.00044	0.49

续表

流域 Watersheds	流域长度/km Basin length	形态因子 Form factor	伸长比 Ratio of elongation	圆度 Ratio of circularity	平均坡度/(°) Mean slope	平面曲率 Plan curvature	剖面曲率 Slope curvature	河网分 形维数 River network fractal dimension	面积高程 曲线斜率 Slope of area elevation curve
12	10.92	0.54	0.83	0.48	16.31	-0.00229	-0.00256	-1.00466	0.66
13	11.89	0.34	0.66	0.44	16.20	-0.00289	-0.00253	-1.00312	0.64
14	8.41	0.36	0.68	0.50	12.90	-0.00058	-0.00096	-1.00202	0.59
15	14.28	0.29	0.61	0.31	15.12	-0.00305	-0.00301	-1.01163	0.68
16	5.09	0.91	1.08	0.45	12.22	0.00207	0.00372	-1.00018	0.41
17	7.06	0.43	0.74	0.55	16.40	-0.00292	-0.00418	-0.99579	0.72
18	5.41	0.75	0.97	0.44	13.12	-0.00285	-0.00223	-1.00344	0.50
19	6.64	0.59	0.86	0.46	9.63	0.00466	0.00407	-0.99070	0.51
20	7.02	0.57	0.85	0.46	6.53	0.00061	-0.00039	-0.99151	0.21
21	6.34	0.64	0.90	0.56	10.67	-0.00005	-0.00015	-0.99684	0.47
22	6.85	0.47	0.77	0.59	9.74	-0.00036	0.00145	-0.99286	0.54

流域 1—22 为象山湾 22 个流域编号

水质指标显示, pH 为 5.69—9.23, 总悬浮固体为 2—55 mg/L, 盐度为 0.06—26 ‰, 化学需氧量为 1—16 mg/L, 硝酸盐氮为 0.15—5.3 mg/L, 总氮为 0.480—5.95 mg/L, 总磷为 0.070—0.39 mg/L, 溶解性总磷为 0.030—0.23 mg/L, 水质污染指标结果表明象山湾流域水质浑浊, 存在水体氮磷含量超标现象。

2.2 药物分布与浓度水平

结果表明, 象山湾水体共检出 22 种药物, 分别为 LIM、TMP、CFC、EFC、SAR、SMX、CAP、ERY-H₂O、CLA、COT、ATL、PXA、GBP、AMS、LTG、MPL、VFX、PPL、DTZ、CBZ、DHC、AMT(图 2)。其中, 林可霉素抗生素 LIM、两种大环内酯类抗生素 ERY-H₂O 和 CLA 的检出率都为 100%。三种喹诺酮类抗生素 EFC、CFC 和 SAR 的检出率分别为 86%、72% 和 50%。磺胺类抗生素 SMX 和酰胺醇类抗生素 CAP 的检出率分别为 77% 和 59%。两种抗癫痫药物 GBP 和 CBZ 的检出率为 100%。三种 β 受体阻滞剂 ATL、MPL 和 PPL 的检出率分别为 100%、95% 和 100%。三种抗抑郁药物 AMS、VFX 和 AMT 的检出率分别为 100%、100% 和 77%。六种其它类药物的检出率较高, 仅 LTG 的检出率为 59%, 其余五种药物的检出率都为 100%。

目标药物检出浓度范围为 n.d.—220.20 ng/L(图 2)。其中, 抗生素类药物喹诺酮类、大环内酯类和林可霉素, 其检出浓度分别为 n.d.—16.5 ng/L、n.d.—35.8 ng/L 和 2.36—29.1 ng/L; 其余抗生素如磺胺类和酰胺醇类的浓度分别为 n.d.—5.80 ng/L 和 n.d.—21.2 ng/L。非抗生素类药物主要包含 β 受体阻滞剂、抗癫痫药和抗抑郁药, 其检出浓度分别为 n.d.—15.0 ng/L、n.d.—37.5 ng/L 和 n.d.—3.49 ng/L。象山湾中林可霉素的平均浓度为 8.17 ng/L, 高于美国密歇根湖(4.28 ng/L)^[29] 和松花江(4.80 ng/L)^[30], 但低于长江流域(13.3 ng/L)^[31]。林可霉素以生物降解为主, 当林可霉素的浓度过高时, 生物降解过程将受到抑制, 这会造成林可霉素在水环境中持久性存在^[32]。对于非抗生素类药物, 如卡马西平, 由于具有难以生物降解和吸附特点^[33], 在水体中广泛检出, 本研究中检出的平均浓度(3.4 ng/L) 高于钦州湾(0.08 ng/L)^[34] 和悉尼河口的浓度(1.1 ng/L)^[35], 但远低于西班牙的图里亚河(121.3 ng/L)^[36] 和巴西阿尼尔河的研究结果^[37]。

象山湾水域沿岸遍布的水产养殖场、农场以及制药公司排放的废水可能是其药物污染的主要来源^[38]。喹诺酮类、四环素类和磺胺类抗生素在水产养殖业中常作为抗菌剂使用^[34], 含抗菌剂的饲料造成水体药物污染。另外, 近年来象山湾经济发展迅速, 港湾内部污染源增多^[39]。象山湾检出的人用药物可能来自周围的制药厂污水及生活污水。在污染源混杂的环境下, 象山湾水环境存在多类药物污染源交叉污染的现象。

2.3 流域空间结构指标对药物的影响

2.3.1 药物与流域地貌结构指标的关系

流域地貌结构指标与水质和药物均有一定的相关关系。结果显示, 流域地貌结构指标如平均坡度、河网

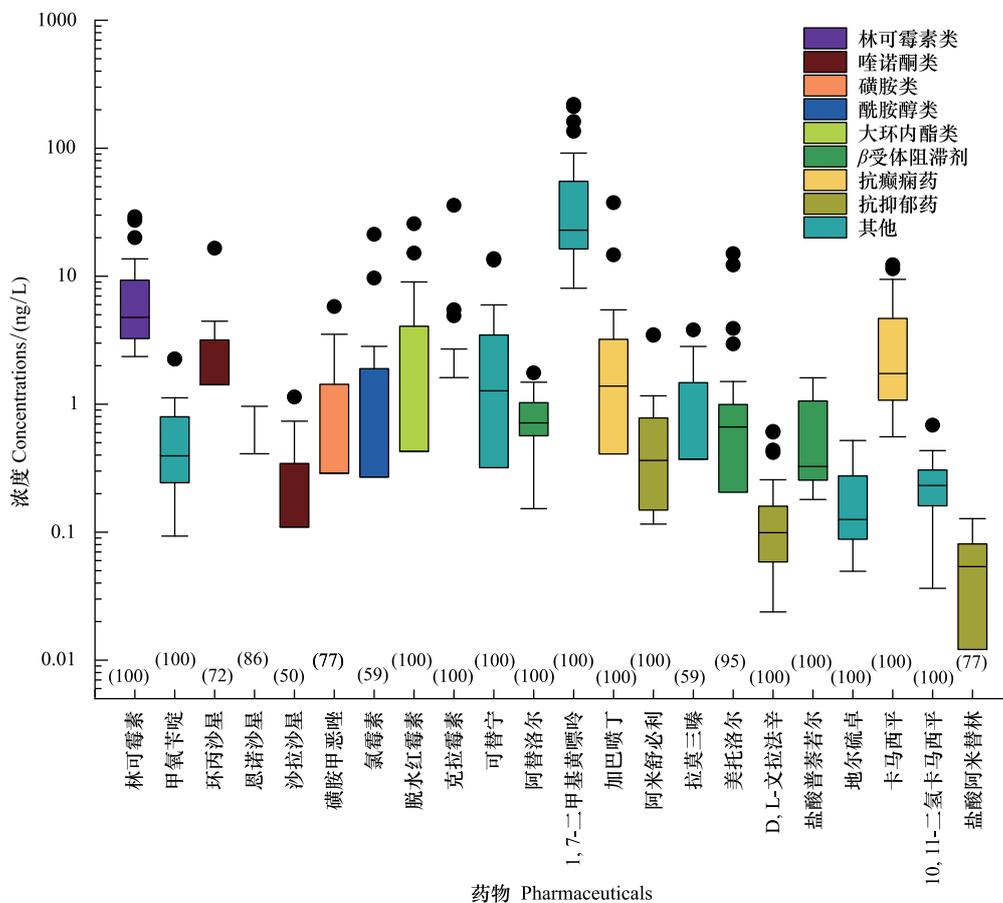


图2 象山湾 22 种药物浓度

Fig.2 Concentrations of 22 pharmaceuticals in Xiangshan Bay

图中括号内的数字为药物检出率(%)

分形维数、面积高程曲线斜率和流域长度与水质指标 COD、总磷、溶解性总磷及绝大多数检出药物浓度均存在负相关关系 ($P < 0.05$) (图 3)。流域地貌结构指标通过影响径流量和水文路径而对污染物的环境行为和汇集过程造成影响^[22]。

线性回归分析表明,药物总浓度与平均坡度(MS) ($R^2 = 0.13, P < 0.01$)、 β 受体阻滞剂与面积高程曲线斜率(SAEC)显著负相关($R^2 = 0.49, P < 0.01$) (图 4)。一般而言,流域径流系数与流域坡度显著正相关^[2],平均坡度越大流域径流量越多,药物浓度逐渐被稀释。坡度较缓的区域,由于农业耕作活动频繁导致氮磷含量增加^[40],有机肥和农药成为环境中药物污染的主要来源之一。坡度陡峭的地形易受水流冲击造成土壤侵蚀,营养物质流失,耕地活动减少^[40-41];而当流域周边环境缺乏生产力时,人类活动将逐渐减少,药物的输入途径和机率变少。 β 受体阻滞剂是水中污染广泛的人用药物,痕量水平即对水生生物具有毒性作用。 β 受体阻滞剂与 SAEC 负相关表明,面积高程曲线斜率越高,流域地势越陡峭,蓄水能力下降,药物随水流分散四周,流域中含纳的污染物减少。地貌结构愈平坦,水底沉积物中的药物与水流在充分接触后逐渐转移至水相中,导致药物分散到缓流中。地貌因子对河流水质影响研究发现,坡度影响污染物汇集过程与径流量大小,坡度与污染指标呈负相关关系^[22]。因此,流域平缓的地形既会提高人类活动干扰,也会增加药物的汇集。

2.3.2 药物与景观格局指数的关系

相关分析表明,在景观水平上,药物总浓度与蔓延度指数(CONTAG)显著负相关($P < 0.01$),药物总浓度与 Shannon 均匀度指数(SHEI)显著正相关。抗癫痫药物与 ED、SHEI 显著正相关,而与 CONTAG 显著负相关

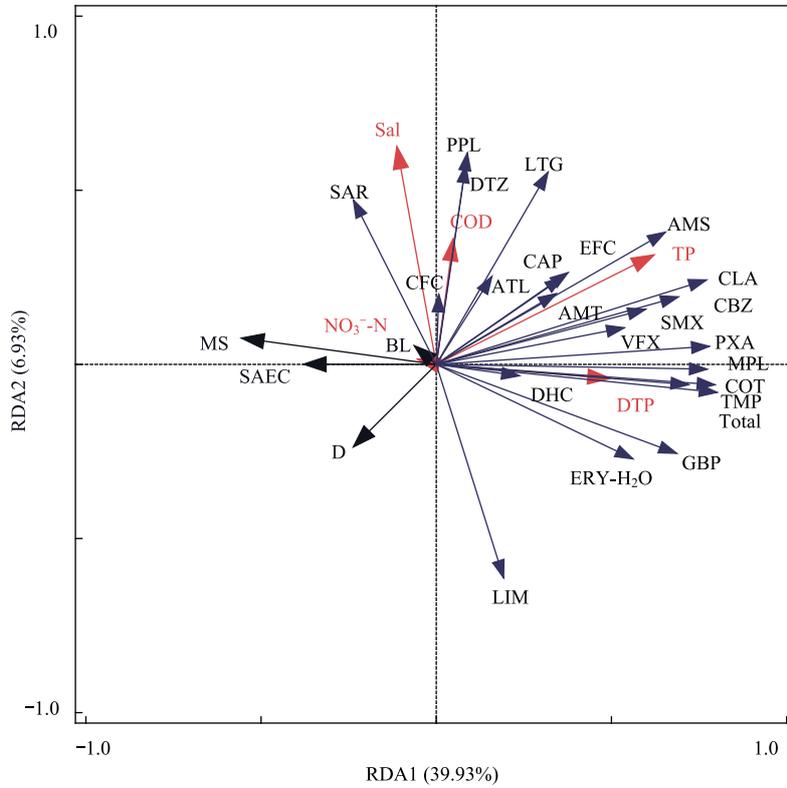


图 3 药物与流域特性及水质指标的冗余分析 ($P < 0.05$)

Fig.3 Redundancy analysis of pharmaceuticals, watershed characteristics and water quality parameters ($P < 0.05$)

Sal: 盐度 salinity; COD: 化学需氧量 chemical oxygen demand; DTP: 溶解性总磷 dissolved total phosphorus; Total: 总药物 total pharmaceuticals; LIM: 林可霉素 lincomycin; TMP: 甲氧苄啶 trimethoprim; CFC: 环丙沙星 ciprofloxacin; EFC: 恩诺沙星 enrofloxacin; SAR: 沙拉沙星 sarafloxacin; SMX: 磺胺甲恶唑 sulfamethoxazole; CAP: 氯霉素 chloramphenicol; ERY-H₂O: 脱水红霉素 anhydro-erythromycin; CLA: 克拉霉素 clarithromycin; COT: 可替宁 cotinine; ATL: 阿替洛尔 atenolol; PXA: 1,7-二甲基黄嘌呤 paraxanthine; GBP: 加巴喷丁 gabapentin; AMS: 阿米舒必利 amisulpride; LTG: 拉莫三嗪 lamotrigine; MPL: 美托洛尔 metoprolol; VFX: D, L-文拉法辛 venlafaxine; PPL: 盐酸普萘若尔 rac propranolol hydrochloride; DTZ: 地尔硫卓 diltiazem; CBZ: 卡马西平 carbamazepine; DHC: 10, 11-二氢卡马西平 10, 11 - dihydro carbamazepine; AMT: 盐酸阿米替林 amitriptyline hydrochloride

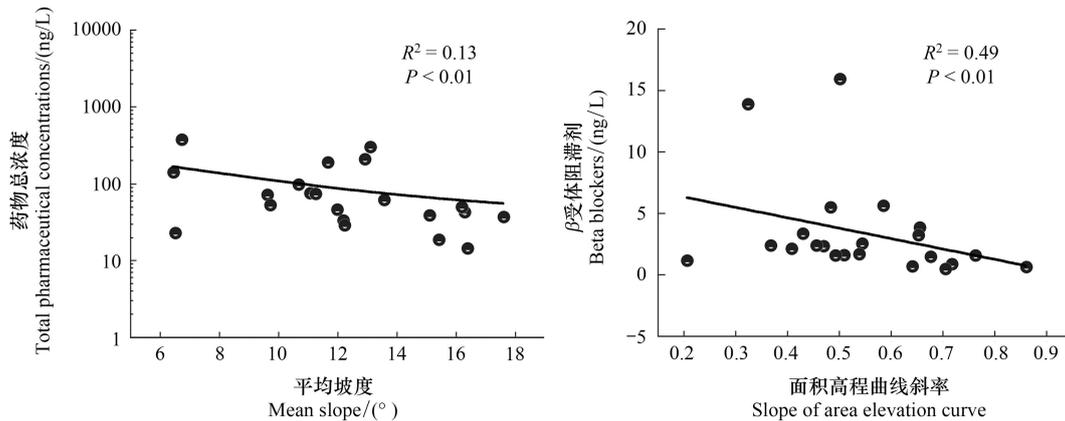


图 4 药物与平均坡度及面积高程曲线斜率的关系

Fig.4 Relationships between pharmaceuticals and mean slope, slope of area elevation curve

($P < 0.01$) (表 3、图 5)。由此可知, CONTAG 与 SHEI 同药物污染密切相关。SHEI 体现景观组成多样性与分布均匀度, SHEI 与药物的正相关表明, 当景观组成多样时, 人类活动干扰增加, 环境中药物含量高。CONTAG 表征土地利用类型的分散程度, CONTAG 与药物的负相关表明用地分布越零散污染物增多。此外, 分散的景观配置导致人类活动干扰增加, 药物污染增加。例如, 人类基础设施建设分散和缩减林地面积, 降低物质流和能量流的连通性, 加速生境质量下降^[28]。研究结果显示, 人类活动指标对药物污染有显著贡献, 人为干扰造成药物污染的形式多样, 人类活动是流域药物浓度的另一主要因素^[42]。景观格局指数与水质指标密切相关, 韩国水库的水质与景观指数关系表明, CONTAG 与 BOD、COD、TN、TP 显著负相关, 高度破碎化的景观格局对流域水质形成负面影响^[28]。CONTAG 和 SHEI 与药物浓度也有相似的关系, 所以景观格局指数对水环境中的药物有相同的解释度和关联性。

表 3 药物与景观格局指数相关系数

Table 3 Correlation coefficients between pharmaceuticals and landscape characteristics

景观格局指数 Landscape characteristics	Total	QNs	MLs	OAs	BB	AEDs	ODs
PD	0.25	0.04	-0.03	0.03	0.06	0.28	0.40*
ED	0.33	0.12	0.07	0.18	0.05	0.36*	0.34
AREA-MN	-0.25	-0.04	0.03	-0.03	-0.06	-0.28	-0.40*
SHAPE-AM	-0.08	-0.08	-0.05	0.06	-0.22	-0.09	-0.16
CONTAG	-0.43*	-0.11	-0.16	-0.3	-0.1	-0.46*	-0.38*
IJI	-0.19	-0.40*	-0.32	-0.02	-0.02	-0.12	-0.08
SHEI	0.42*	0.13	0.24	0.29	0.12	0.44*	0.33
AI	-0.33	-0.11	-0.06	-0.19	-0.04	-0.36	-0.33
IsPD	0.24	-0.16	0.02	0.14	-0.11	0.27	0.16
IsLPI	0.24	0.22	0.38*	0.14	0.19	0.15	0.27
IsAREA-MN	0.08	0.26	0.28	0.04	0.16	0.03	0.12
IsSHAPE-AM	-0.58**	-0.33	-0.79**	-0.24	-0.50**	-0.58**	-0.50**
IsAI	0.14	0.24	0.36*	0.04	0.23	0.12	0.15
fPD	0.28	0.08	0.14	0.02	0.21	0.38*	0.27
fLPI	-0.43*	-0.06	-0.12	-0.21	-0.11	-0.42*	-0.46*
fAREA-MN	-0.28	-0.11	-0.17	-0.06	-0.17	-0.38*	-0.26
fSHAPE-MN	0.31	0.01	-0.13	0.42*	-0.17	0.07	0.18
fAI	-0.27	-0.12	0.05	-0.13	-0.08	-0.31	-0.27

Total: 总药物 total pharmaceuticals; QNs: 喹诺酮类抗生素 quinolones; MLs: 大环内酯类抗生素 macrolides; OAs: 其他类抗生素 other antibiotics; BB: β 受体阻滞剂 beta-blockers; AEDs: 抗癫痫药物 antiepileptic drugs; ODs: 其它类药物 other drugs; IsPD: 城镇用地斑块个数与面积的比值 the patch density of urban land; IsLPI: 城镇用地最大斑块景观面积比 the largest patch index of urban land; IsAREA-MN: 城镇用地斑块平均大小 the mean patch size of urban land; IsSHAPE-AM: 城镇用地面积加权平均形状因子 the area-weighted mean shape index of urban land; IsAI: 城镇用地聚集度指数 the aggregation index of urban land; fPD: 林地斑块个数与面积的比值 the patch density of forest; fLPI: 林地最大斑块景观面积比 the largest patch index of forest; fAREA-MN: 林地斑块平均大小 the mean patch size of forest; fSHAPE-AM: 林地面积加权平均形状因子 the area-weighted mean shape index of forest; fAI: 林地聚集度指数 the aggregation index of forest; *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$

在斑块水平上, 城镇用地面积加权平均形状因子 (IsSHAPE-AM) 与药物总浓度、大环内酯类抗生素、 β 受体阻滞剂、抗癫痫药物和其他类药物显著负相关; 最大斑块景观面积比指数 (IsLPI) 与大环内酯类抗生素显著正相关 (表 3)。IsSHAPE-AM 是表征城镇用地规则程度与景观格局复杂性的指标。IsSHAPE-AM 越大, 城镇用地形状越不规则, 表明人类建设活动四处分散, 污染物分散排放使环境质量下降。研究表明, IsSHAPE-AM 与水质指标呈负相关关系, 由于城镇用地具有人口密度高和城镇化发展迅速的特点, 城镇用地的扩张会导致严重的水质污染^[43]。建造水利工程、改变土地利用方式, 人类活动干扰水循环和景观多样性, 造成生态环境问题^[6]。此外, 林地斑块指数与药物的关系同城镇用地形成相反趋势。林地面积加权平均形状因子

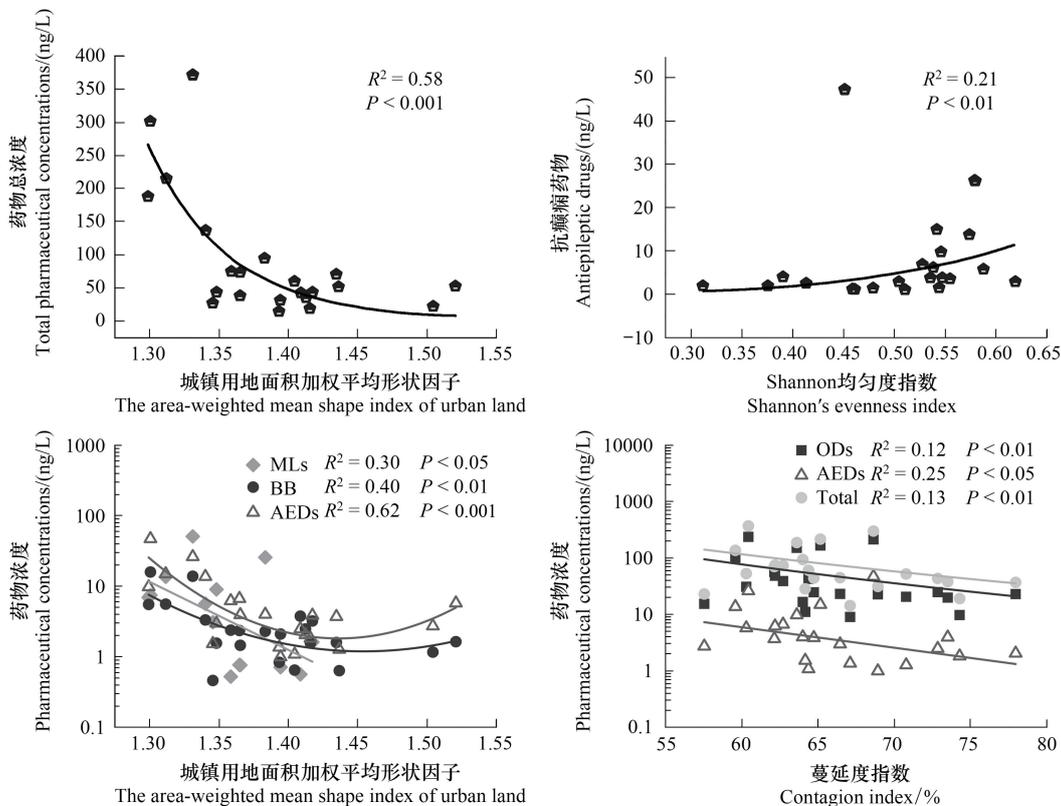


图5 药物与景观格局指数的关系

Fig.5 Relationships between pharmaceuticals and landscape characteristics

(fSHAPE-AM)与其他类抗生素显著正相关。林地最大斑块景观面积比(fLPI)与药物总浓度、抗癫痫药物、其他类药物显著负相关,fLPI值越高表明林地是景观组成中的优势类型,林地可通过吸附、拦截、分解作用优化水质^[20]。研究发现fLPI可以解释超30%的水质总变异,当流域受氮、磷污染时,fLPI应分别为35%和52%时水体才能通过自净作用有效去除污染物^[44]。林地与城镇用地两种相反的结果表明,前者能够优化水质,后者导致水质恶化,因此可通过景观配置影响流域水质质量。

流域结构特性长期影响水文过程^[45],景观格局改变物质流、能量流的传送过程,它们与污染物之间存在复杂的相关关系。研究表明,生态质量受不透水面积连通度与聚集度影响,生态质量与不透水区域内的人口密度呈负相关关系^[46]。抗生素与土地利用分布和景观格局特征密切关联,景观格局可以改善水体抗生素污染^[47]。综上,可在坡度较缓的区域增加保护措施,减少人为活动,降低药物污染进入水环境的概率。确保流域环境景观多样性的基础上,通过合理规划流域周边用地,增加林地面积,减少城镇用地,并且保证景观的连通度和聚集度,实现上述流域空间特性指标的调控作用。因此,可通过调控平均坡度、蔓延度指数、面积加权平均形状因子和最大斑块景观面积比来影响流域药物汇集。

3 结论

(1) 象山湾海湾药物污染严重,以抗生素和抗癫痫药物为主要污染因子。

(2) 象山湾地貌结构指标与药物污染水平密切相关,其中平均坡度指标与药物总浓度呈显著负相关,面积高程曲线斜率与 β 受体阻滞剂之间呈显著负相关。

(3) 流域景观格局指数是药物污染水平的影响因子,其中药物与蔓延度指数显著负相关,药物与均匀度指数显著正相关。斑块指数在城镇和林地不同斑块水平呈相反的趋势,最大斑块景观面积比和面积加权平均

形状因子是与药物浓度相关的两种斑块指数。

参考文献(References):

- [1] 王震洪, 蔡庆华, 赵斌, 徐耀阳, 唐涛. 流域生态系统空间结构量化及其指标体系. 地球科学与环境学报, 2021, 43(1): 135-149.
- [2] 刘金涛, 王爱花, 韦玉, 程兵峰, 韩小乐. 流域地貌结构因子对径流特征的影响分析. 水科学进展, 2015, 26(5): 631-638.
- [3] Chen J B, Lu J. Effects of land use, topography and socio-economic factors on river water quality in a mountainous watershed with intensive agricultural production in East China. PLoS One, 2014, 9(8): e102714.
- [4] Dai X Y, Zhou Y Q, Ma W C, Zhou L G. Influence of spatial variation in land-use patterns and topography on water quality of the rivers inflowing to Fuxian Lake, a large deep lake in the plateau of southwestern China. Ecological Engineering, 2017, 99: 417-428.
- [5] Wagener T, Sivapalan M, Troch P A, McGlynn B L, Harman C J, Gupta H V, Kumar P, Rao P S C, Basu N B, Wilson J S. The future of hydrology: an evolving science for a changing world. Water Resources Research, 2010, 46(5): W05301.
- [6] Ma L B, Bo J, Li X Y, Fang F, Cheng W J. Identifying key landscape pattern indices influencing the ecological security of inland river basin: The middle and lower reaches of Shule River Basin as an example. Science of the Total Environment, 2019, 674: 424-438.
- [7] Bu H M, Meng W, Zhang Y, Wan J. Relationships between land use patterns and water quality in the Taizi River basin, China. Ecological Indicators, 2014, 41: 187-197.
- [8] Shen Z Y, Hou X S, Li W, Aini G. Relating landscape characteristics to non-point source pollution in a typical urbanized watershed in the municipality of Beijing. Landscape and Urban Planning, 2014, 123: 96-107.
- [9] 吕乐婷, 高晓琴, 刘琦, 江源. 东江流域景观格局对氮、磷输出的影响. 生态学报, 2021, 41(5): 1758-1765.
- [10] 吉冬青, 文雅, 魏建兵, 吴志峰, 刘庆, 程炯. 流溪河流域景观空间特征与河流水质的关联分析. 生态学报, 2015, 35(2): 246-253.
- [11] 国家统计局. 中国统计年鉴-2018. 北京: 中国统计出版社, 2018: 454-455.
- [12] Privacy Shield Framework, China Country Commercial Guide. [2022-02-11]. <https://www.privacyshield.gov/article?id=China-Pharmaceuticals>.
- [13] Adeleye A S, Xue J, Zhao Y X, Taylor A A, Zenobio J E, Sun Y A, Han Z W, Salawu O A, Zhu Y Q. Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. Journal of Hazardous Materials, 2021, 424: 127284.
- [14] K'Oreje K O, Vergeynst L, Ombaka D, De Wispelaere P, Okoth M, Van Langenhove H, Demeestere K. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. Chemosphere, 2016, 149: 238-244.
- [15] Ginebreda A, Muñoz I, de Alda M L, Brix R, López-Doval J, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). Environment International, 2010, 36(2): 153-162.
- [16] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, Thurman E M, Zaugg S D, Barber L B, Buxton H T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999—2000: a national reconnaissance. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [17] Dai G H, Wang B, Huang J, Dong R, Deng S B, Yu G. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. Chemosphere, 2015, 119: 1033-1039.
- [18] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, Tao R, Su H C, Liu Y S. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2011, 46(3): 272-280.
- [19] Ding J, Jiang Y, Liu Q, Hou Z J, Liao J Y, Fu L, Peng Q Z. Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: a multi-scale analysis. Science of the Total Environment, 2016, 551-552: 205-216.
- [20] Zhang J, Li S Y, Dong R Z, Jiang C S, Ni M F. Influences of land use metrics at multi-spatial scales on seasonal water quality: a case study of river systems in the Three Gorges Reservoir Area, China. Journal of Cleaner Production, 2019, 206: 76-85.
- [21] Xu S, Li S L, Zhong J, Li C. Spatial scale effects of the variable relationships between landscape pattern and water quality: Example from an agricultural karst river basin, Southwestern China. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, 300: 106999.
- [22] Yu S Y, Xu Z X, Wu W, Zuo D P. Effect of land use types on stream water quality under seasonal variation and topographic characteristics in the Wei River basin, China. Ecological Indicators, 2016, 60: 202-212.
- [23] 尤仲杰, 焦海峰. 象山港生态环境保护与修复技术研究. 北京: 海军出版社, 2011: 6-8.
- [24] Hernando M D, Gómez M J, Agüera A, Fernández-Alba A R. LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface water. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(6): 581-594.
- [25] Nagaraju P, Kodali B, Datla P V, Kovvasu S P. LC-MS/MS quantification of tramadol and gabapentin utilizing solid phase extraction. International Journal of Analytical Chemistry, 2018, 2018: 1605950.

- [26] Baker D R, Kasprzyk-Hordern B. Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(44): 8036-8059.
- [27] McGarigal K, Cushman S A, Ene E. FRAGSTATS v4: Spatial Pattern Analysis Program for Categorical and Continuous Maps. Amherst: University of Massachusetts, 2012.
- [28] Lee S W, Hwang S J, Lee S B, Hwang H S, Sung H C. Landscape ecological approach to the relationships of land use patterns in watersheds to water quality characteristics. *Landscape and Urban Planning*, 2009, 92(2): 80-89.
- [29] Ferguson P J, Bernot M J, Doll J C, Lauer T E. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. *Science of the Total Environment*, 2013, 458-460: 187-196.
- [30] He S N, Dong D M, Zhang X, Sun C, Wang C Q, Hua X Y, Zhang L W, Guo Z Y. Occurrence and ecological risk assessment of 22 emerging contaminants in the Jilin Songhua River (Northeast China). *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(24): 24003-24012.
- [31] Wu C X, Huang X L, Witter J D, Sponberg A L, Wang K X, Wang D, Liu J T. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtze river, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 106: 19-26.
- [32] Mehrtens A, Licha T, Burke V. Occurrence, effects and behaviour of the antibiotic lincomycin in the agricultural and aquatic environment-A review. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146306.
- [33] Majewsky M, Gallé T, Yargeau V, Fischer K. Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge. *Bioresource Technology*, 2011, 102(16): 7415-7421.
- [34] Cui Y F, Wang Y H, Pan C G, Li R L, Xue R, Guo J, Zhang R L. Spatiotemporal distributions, source apportionment and potential risks of 15 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Qinzhou Bay, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 141: 104-111.
- [35] Birch G F, Drage D S, Thompson K, Eaglesham G, Mueller J F. Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 97(1/2): 56-66.
- [36] Ccancapa-Cartagena A, Pico Y, Ortiz X, Reiner E J. Suspect, non-target and target screening of emerging pollutants using data independent acquisition: assessment of a Mediterranean River basin. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 355-368.
- [37] Chaves M D J S, Barbosa S C, Malinowski M D M, Volpato D, Castro Í B, dos Santos Franco T C R, Primel E G. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139374.
- [38] 陈华伟, 吴卫飞. 象山港内新增网箱养殖污染物对海水水质的影响预测. *渔业研究*, 2021, 43(2): 183-192.
- [39] 吴凡杰, 吴钢锋, 董平, 张科锋. 基于三维水动力水质数值模型的象山港排污策略研究. *海洋环境科学*, 2021, 40(1): 24-33.
- [40] Li N X, Xu J F, Yin W, Chen Q Z, Wang J, Shi Z H. Effect of local watershed landscapes on the nitrogen and phosphorus concentrations in the waterbodies of reservoir bays. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137132.
- [41] Chang H. Spatial analysis of water quality trends in the Han River basin, South Korea. *Water Research*, 2008, 42(13): 3285-3304.
- [42] Tang J F, Sun J, Wang W D, Yang L, Xu Y Y. Pharmaceuticals in two watersheds in Eastern China and their ecological risks. *Environmental Pollution*, 2021, 277: 116773.
- [43] Xiao R, Wang G F, Zhang Q W, Zhang Z H. Multi-scale analysis of relationship between landscape pattern and urban river water quality in different seasons. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 25250.
- [44] Wu J H, Lu J. Landscape patterns regulate non-point source nutrient pollution in an agricultural watershed. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 377-388.
- [45] Rice J S, Emanuel R E, Vose J M. The influence of watershed characteristics on spatial patterns of trends in annual scale streamflow variability in the continental U.S. *Journal of Hydrology*, 2016, 540: 850-860.
- [46] Xu H Q, Wang M Y, Shi T T, Guan H D, Fang C Y, Lin Z L. Prediction of ecological effects of potential population and impervious surface increases using a remote sensing based ecological index (RSEI). *Ecological Indicators*, 2018, 93: 730-740.
- [47] 李敏, 唐剑锋, 赵方凯, 杨磊. 典型城郊土地利用格局对水体抗生素的影响研究. *环境科学学报*, 2020, 40(3): 880-889.