

不同类型含水层中的抗生素污染特征及成因研究

王佳林, 潘金伟, 刘 菲

Study on the characteristics and mechanism of antibiotic pollution in different aquifers

WANG Jialin, PAN Jinwei, and LIU Fei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311008>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

云应盆地东北部含水层结构特征及地下水转化模式

Characteristics of the aquifer structure and groundwater conversion model in the northeastern Yunying Basin

常威, 黄琨, 胡成, 王清, 王宁涛 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 9-15

基于广义径向流模型的非均质孔隙含水层井流试验分析

Pumping tests analyses of a heterogeneous pore aquifer based on the Generalized Radial Flow model

邓祺文, 陈刚, 郑可, 施雯, 胡成 水文地质工程地质. 2022, 49(2): 17-23

涞源北盆地地下水氢氧同位素特征及北海泉形成模式

Characteristics of hydrogen and oxygen isotopes in the groundwater and formation mode of the Beihai springs in the northern Laiyuan Basin

王忠亮, 郭春艳, 张彦鹏 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 27-35

基于水力层析法的某煤矿承压含水层叠加放水试验分析

An analysis of sequential water releasing tests of the confined aquifers in a coal mine based on hydraulic tomography

赵瑞珏, 毛德强, 刘再斌, 姬中奎, 曹祖宝 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 1-9

北京西山岩溶水中硝酸盐来源及迁移特征

Sources and migration of nitrate in groundwater in the Xishan karst aquifer in Beijing

李露, 秦大军, 郭艺, 孙杰 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 73-80

招远金矿区水体中硫同位素特征及其对污染来源的指示

Characteristics of sulfur isotope in water bodies near the Zhaoyuan gold mine area and its indicative function of pollution sources

贾晓岑, 周建伟, 朱恒华, 余露, 张秋霞, 朱越 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 179-188



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311008

王佳林, 潘金伟, 刘菲. 不同类型含水层中的抗生素污染特征及成因研究 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 13-22.
WANG Jialin, PAN Jinwei, LIU Fei. Study on the characteristics and mechanism of antibiotic pollution in different aquifers[J].
Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 13-22.

不同类型含水层中的抗生素污染特征及成因研究

王佳林, 潘金伟, 刘菲

(中国地质大学(北京)水利部地下水保护重点实验室(筹), 北京 100083)

摘要: 抗生素在含水层中构成的风险已经引起广泛关注。为探明抗生素在不同类型含水层中的污染特征及主控因素, 识别含水层中抗生素污染的指示因子, 本研究在松嫩平原、华北平原和西南岩溶区共采集 309 组样品, 利用超高效液相色谱串联质谱联用仪(UPLC-MS/MS)分析了 35 种抗生素含量。结果表明: (1) 35 种抗生素均有检出, 岩溶含水层(34 种)和华北孔隙含水层(32 种)主要检出喹诺酮类和大环内酯类抗生素, 东北孔隙含水层仅检出以红霉素为主的 6 种抗生素。在孔隙含水层中, 松嫩平原整体呈低浓度污染(中位数为 2.07 ng/L, 检出率为 100%), 华北平原污染偏重(11.76 ng/L)但空间占比仅为 49%, 而岩溶含水层中的抗生素污染整体表现为浓度高, 面积广(37.5 ng/L, 87%); (2) 岩溶与孔隙含水层抗生素污染特征差异归因于水文地质条件的差异(开放程度和渗透性), 而抗生素的排放强度是导致不同地区孔隙含水层差异的主要原因; (3) 基于相关系数的聚类分析识别了不同类型含水层中抗生素的指示因子, TOC 能有效指示孔隙含水层的抗生素污染, 同时 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 揭示了人类活动与抗生素的正相关关系, 地下水性质参数是岩溶含水层中可靠的抗生素污染指示因子, 表现为在偏碱性和呈氧化环境的岩溶水中抗生素浓度偏低。研究结果可为地下水新污染的区域防治提供科学依据。

关键词: 抗生素; 孔隙含水层; 岩溶含水层; 污染特征; 水化学特征

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0013-10

Study on the characteristics and mechanism of antibiotic pollution in different aquifers

WANG Jialin, PAN Jinwei, LIU Fei

(Key Laboratory of Groundwater Conservation of Ministry of Water Resources (in Preparation), China
University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The risk posed by antibiotics in various aquifers has attracted wide attention. This study investigated the pollution characteristics and controlling factors of antibiotics in different types of aquifers, and identified the indicator factors of antibiotic pollution in aquifers based on a total of 309 sets of samples from Songnen Plain, North China Plain, and Southwest Karst area. The concentrations of 35 antibiotics were analyzed using ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results show that: (1) all 35 antibiotics were detected, with karst aquifers (34 types) and North China porous aquifers (32 types) mainly containing quinolones and macrolide antibiotics, while only 6 types of antibiotics, mainly erythromycin, were detected in Northeast porous aquifers. In porous aquifers, the overall pollution in Northeast China is characterized

收稿日期: 2023-11-05; 修订日期: 2024-02-05

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 广西省重点研发计划项目(桂科 AB22080070)

第一作者: 王佳林(1997—), 博士研究生, 主要从事地下水污染调查研究。E-mail: 3005220006@email.cugb.edu

通讯作者: 刘菲(1969—), 博士, 教授, 从事有机物污染监测与地下水污染治理研究工作。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

by low concentrations (median = 2.07 ng/L, detection rate = 100%), while the pollution in North China is relatively heavy (11.76 ng/L), accounting for 49% of the spatial distribution. In the karst aquifers, the antibiotic pollution is characterized by high concentrations (37.5 ng/L) and a large spatial extent (87%). (2) The characteristic differences in antibiotic pollution between karst and porous aquifers are attributed to the hydrogeological conditions (openness and permeability), while the emission intensity of antibiotics is the primary reason for the differences between porous aquifers in different regions. (3) Cluster analysis based on correlation coefficients identified the indicator factors of antibiotics in different types of aquifers. Total organic carbon (TOC) can effectively indicate the antibiotic pollution in porous aquifers, while NH_4^+ and SO_4^{2-} reveal a positive correlation between human activities and antibiotics. Groundwater property parameters are reliable indicators of antibiotic pollution in karst aquifers, with lower antibiotic concentrations observed in alkaline and oxidizing karst water. The research results can provide scientific basis for regional prevention and control of emerging organic contaminants in groundwater.

Keywords: antibiotics; porous aquifer; karst aquifer; pollution characteristics; hydrochemical characteristics

孔隙含水层是我国分布面积最广的含水层类型。而我国西南岩溶区是全球三大岩溶集中区之一(约占我国陆地面积的 30%), 供给全国 1/4 的地下水资源^[1-5]。孔隙含水层多呈层状分布, 松散沉积物颗粒间孔隙中的地下水在空间上连续均匀, 含水系统内部水力联系较好。相比孔隙含水层, 岩溶含水层受岩溶作用控制形成管道系统、洞穴以及天坑^[6-7], 并且上覆较薄的松散堆积层, 这使得岩溶地区的水文循环几乎没有阻力^[8]。由于地表水和地下水转化非常迅速, 岩溶含水层对外界环境的影响非常敏感, 很容易受到地表污染的影响^[9-10]。

伴随分析技术的进步, 新污染物在地下水中被频繁发现, 由于缺乏新污染物的环境监管, 其对人类健康和生态系统构成的潜在风险引起了人们的担忧^[11-12]。抗生素是天然的、合成的或半合成的化合物, 能够杀死微生物或抑制其生长和代谢活动, 被广泛用于治疗人和动物的细菌感染。环境中抗生素污染的主要来源是污水处理厂、动物废水、动物粪便和生活垃圾^[13-19]。传统污水处理厂的生物废水处理工艺对于污水中抗生素的去除效果并不理想, 归因于部分抗生素难以生物降解^[20]。据统计, 中国约有 50% 的抗生素经过污水处理厂处理后排放到地表^[19], 进而污染地下水。

近年来, 学者们对国内外不同地区地下水中的抗生素开展调查, 结果显示, 地下水中抗生素浓度变化范围跨越 4 个数量级(0.01 ~ 100 ng/L 以上)^[21-23]。在孔隙含水层中, 喹诺酮类和磺胺类抗生素被频繁发现^[24], 且前者浓度显著高于后者。相比之下, 虽然开

展在岩溶地区的调查相对较少, 但抗生素在岩溶含水层中被广泛检出^[5, 9-10, 25-26], 典型抗生素的检出率更是达到 100%, 例如诺氟沙星。值得关注的是, 几项研究发现地下水水化学与抗生素之间存在潜在联系, 磺胺类抗生素在冲洪积扇孔隙含水层中被发现与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 之间存在正相关关系^[27]; 在贵阳岩溶小型地下河系统中, TOC、 Na^+ 和 Cl^- 是抗生素污染较为可靠的指示因子^[9]。

虽然抗生素污染已在部分地区开展实地调查, 但是仍缺乏不同类型含水层之间的对比。本文以松嫩平原、华北平原和西南喀斯特地区为研究区, 定量检测研究区含水层中的 35 种抗生素, 探明抗生素在不同类型含水层中的污染特征, 解析抗生素在含水层间差异性分布的主控因素, 识别含水层中抗生素污染的指示因子, 为地下水新污染物的防治提供关于地质背景的认识。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区分布在东北松嫩平原、华北平原和西南岩溶区(图 1)。松嫩平原, 是典型的冲积平原^[28-29], 也是中国重要的商品粮基地^[29-30]。该地区主要研究位置在松花江沿岸和嫩江沿岸, 以及这两条河流之间的平原区。区域岩性以黏性和砂性土类为主, 区内为湿润半湿润气候, 夏季短且多雨, 年降水量为 350 ~ 700 mm。采样区潜水含水层的富水性极强, 单位涌水量 $>30 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m})$, 随着向两条河流中部过渡, 含水层的富水性逐渐减弱, 单位涌水量 $<1 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m})$ 。

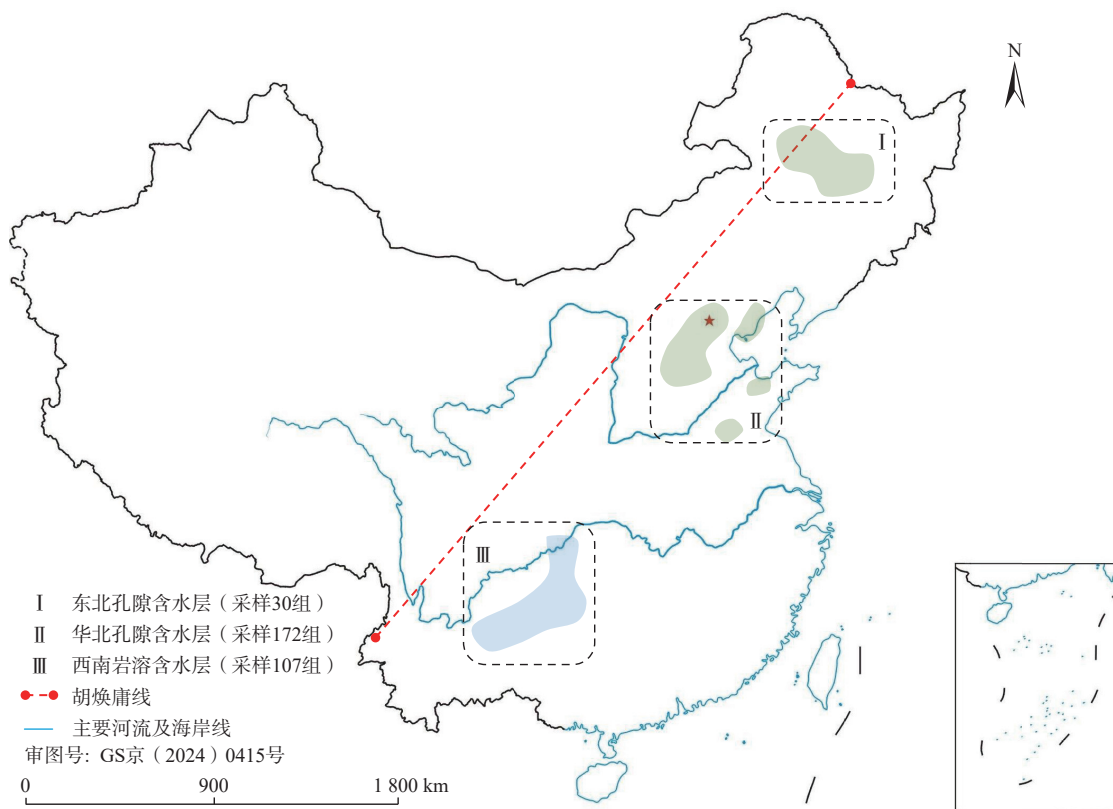


图1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Sampling points distribution in the study area

华北平原是东亚最大的冲积平原之一,也是中国最重要的社会和经济关键区。华北平原气候类型为亚热带季风气候和温带季风气候(半干旱、半湿润季风气候),研究区年平均降水量达到 600 mm,年内降水量分布不均,降水集中在夏季 6—8 月。地下水主要赋存于第四系孔隙含水岩系中,根据埋藏特征和水力性质可将其自上而下分为 4 个含水岩组,第 I 层为开放式的浅层地下水含水层,第 II 至 IV 含水层组为具有承压性质的深层地下水含水层。目前,由于人为和自然因素,华北平原地区的地下水资源正在迅速枯竭^[31-33]。

中国西南岩溶区是世界上最大的连续喀斯特区之一^[34]。位于中国西南部高原山地,境内地势西高东低,多为山地和丘陵,平均海拔在 1 100 m 左右。气候属典型的高原型湿润亚热带季风气候,雨量充沛,年平均气温为 14℃,年平均降水量为 1 360 mm;该采样区的地下水均为岩溶地下水。

1.2 样品采集与测试

样品采集目标含水层以浅层地下水为主,采样深度约为 2.4~35.5 m。在 3 个研究区分别采集样本 30, 172, 107 组,共计 309 组(图 1)。水样采集方法及流程按照美国环境保护局(U.S. Environmental Protection

Agency, EPA)标准采样程序,并在 4℃ 条件下保存和运输样品。

本研究抗生素检测方法已与报道的 35 种抗生素分析方法一致^[10, 28, 35]。即抗生素检测采用固相萃取(AutoSPE-06C, ReekoInstrument, USA)与超高效液相色谱串联二级质谱(UPLC-MS/MS, Waters, USA)检测。

固相萃取流程为:(1)在 1 L 样品中加入 6.0 g Na_2EDTA ,调节 pH 至 4.3~4.5,随后加入 10 μL 替代物(4 mg/L, 包含氧氟沙星-D₃和磺胺二甲氧嘧啶-D6);(2)6 mL 甲醇和 6 mL Na_2EDTA (0.1 g/L)活化 SPE 柱(6 mL, 500 mg, Waters, 美国)随后以 6 mL/min 进样萃取抗生素;(3)将 SPE 柱用 10 mL 超纯水浸提后使用氮气干燥 30 min,然后使用 6 mL 氨水/甲醇溶液(5/95, V/V)洗脱;(4)洗脱液用 N_2 吹脱至 <1 mL,使用甲醇/水溶液(1/1, V/V)定容至 1 mL,随后添加 10 μL 内标(4 mg/L, 包含达氟沙星-D₃、磺胺吡啶-¹³C₆、磺胺氯哒嗪-¹³C₆、红霉素-¹³C-D₃和去甲基氯霉素)。

UPLC-MS/MS 检测主要参数为:色谱柱(Waters-ACQUITYUPLCBEHC18, 2.1 mm×50 mm)温度 40℃;2 种流动相分别为 0.1% 甲酸水溶液(A)和甲醇/乙腈(B, 1/1, V/V, 含 0.1% 甲酸),流动相流速为 0.2 mL/min;

洗脱梯度为 10%~60% 甲醇/乙腈(0~7.0 min), 60%~100% 甲醇/乙腈(7.0~7.5 min), 10% 甲醇/乙腈(7.5~10.0 min)。运行电喷雾正离子源模式(ESI^+), 离子源温度和去溶剂化温度分别为 120, 500 $^{\circ}\text{C}$, 锥孔气流流速和雾化气流流速分别为 10, 600 L/h, 进样量为 1 μL 。

K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 使用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, SPECTRO, German)定量, NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 分别采用分光光度法定量(SHIMADZU, Japan)。总有机碳(TOC)由 TOC 分析仪(SHIMADZU, Japan)定量。

1.3 质量保证和质量控制

本文在抗生素分析过程中添加了 1 个实验室空白样、1 个实验室空白加标样、1 个样品平行样和 1 个基质加标样作为质控样品。替代物回收率范围为 72%~97%, 实验室空白样抗生素浓度均低于方法检出限(method detection limits, MDL), 实验室空白加标回收率范围为 52%~113%(部分抗生素回收率相对较低, 但在多次检测中回收率相对稳定), 平行样品浓度偏差小于 10%, 替代物和样品加标回收率均在控制范围。

2 结果

2.1 抗生素检出水平

35 种抗生素在本研究中均有检出, 整体统计结果显示, 岩溶含水层中抗生素的检出频率和浓度显著高于孔隙含水层(图 2)。相比岩溶含水层(34 种)和华北孔隙含水层(32 种)检出了多数类别, 东北孔隙含水层仅检出以红霉素为主的 6 种抗生素。3 个地区对应的抗生素检出频次和浓度依次为: 西南岩溶含水层(1.87%~54.2%, 0.37~611 ng/L), 华北孔隙含水层(0.58%~20.35%, 0.33~758 ng/L)和东北孔隙含水层(6.67%~80.0%, 0.80~46.8 ng/L)。

从抗生素组成及典型类别来看, 不同地区的孔隙含水层抗生素污染特征差异显著(图 2)。华北平原抗生素检出种类多, 典型抗生素为环丙沙星、氧氟沙星和诺氟沙星, 已有研究表明该 3 种喹诺酮类抗生素在所有环境介质(土壤、水和沉积物)中都有很高的残留水平^[19]。尽管在松嫩平原的检出种类较少, 但对应抗生素的检出频率却均高于华北孔隙含水层, 其中红霉素的检出频率达到 80.00%, 这归因于松嫩平原人口密度小且农牧业结构相对简单。值得注意的是, 四环素类抗生素在孔隙含水层的污染威胁较小(最高检出频率仅为 5.81%, 平均浓度小于 7.05 ng/L)。四环素类抗生素是强螯合剂, 易吸附于土壤表面^[36], 这使得其可

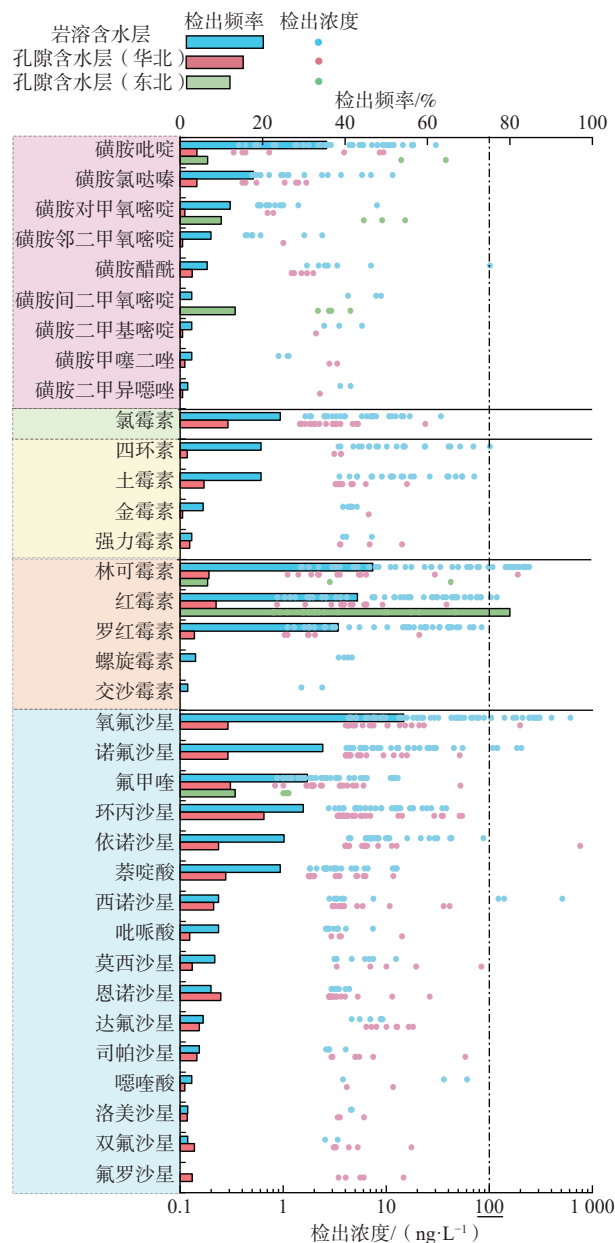


图 2 不同含水层中抗生素的检出频率和浓度

Fig. 2 Concentration and detection frequencies of antibiotics in different aquifers

以被污水处理厂的砂滤、沉淀池和活性炭工艺有效去除(94%~100%)^[37], 同时也使四环素更加难以跨越包气带进入孔隙含水层。

相比孔隙含水层, 岩溶含水层的抗生素污染特征表现为种类多, 污染浓度高和污染范围广。优势抗生素类别为喹诺酮类(氧氟沙星、诺氟沙星、氟甲喹和环丙沙星)和大环内酯类抗生素(林可霉素、红霉素和罗红霉素); 岩溶含水层中的林可霉素和氧氟沙星浓度超过 100 ng/L , 已有研究显示, 该浓度下的抗生素对微生物存在选择压力^[38-40]。由于岩溶含水层的强渗

透性,四环素和土霉素在本研究的西南岩溶区被发现;与以往的认识一致,四环素具有生产价格低且纯度高优点,但很难被动物代谢吸收,大部分以母体化合物的形式通过粪便排放到环境中^[24]。

2.2 不同类型含水层抗生素分布特征

抗生素在不同含水层的分布特征显示(图3):孔隙含水层中松嫩平原整体呈低浓度污染(中位数为 2.07 ng/L,检出率为 100%),华北平原污染偏重(11.76 ng/L)但空间占比仅为 49%;相比之下,岩溶含水层的抗生素污染整体表现为浓度高,范围广(37.5 ng/L, 87%)。松嫩平原抗生素的广泛检出归因于红霉素污染,同时,样品中磺胺类累积浓度整体高

于其他地区,这意味着多种磺胺类抗生素在局部的集中检出,指示了松嫩平原抗生素输入的 2 种典型方式:磺胺类抗生素的局部高浓度排放和红霉素的面积输入。在华北平原和西南岩溶区,喹诺酮类抗生素在空间上广泛分布(对应点位检出率达到 44.86% 和 80.37%),而其主要抗生素种类的检出率分别仅为 20.35%(环丙沙星)和 54.20%(氧氟沙星),可见华北平原和西南岩溶区的喹诺酮类抗生素污染并不归因于单一的污染来源;在岩溶区,林可霉素(46.73%)、红霉素(42.99%)和罗红霉素(38.32%)检出率与对应的大环内酯类点位检出率(50.47%)相似,揭示了不同种类大环内酯类抗生素相似的输入来源及分布特征。

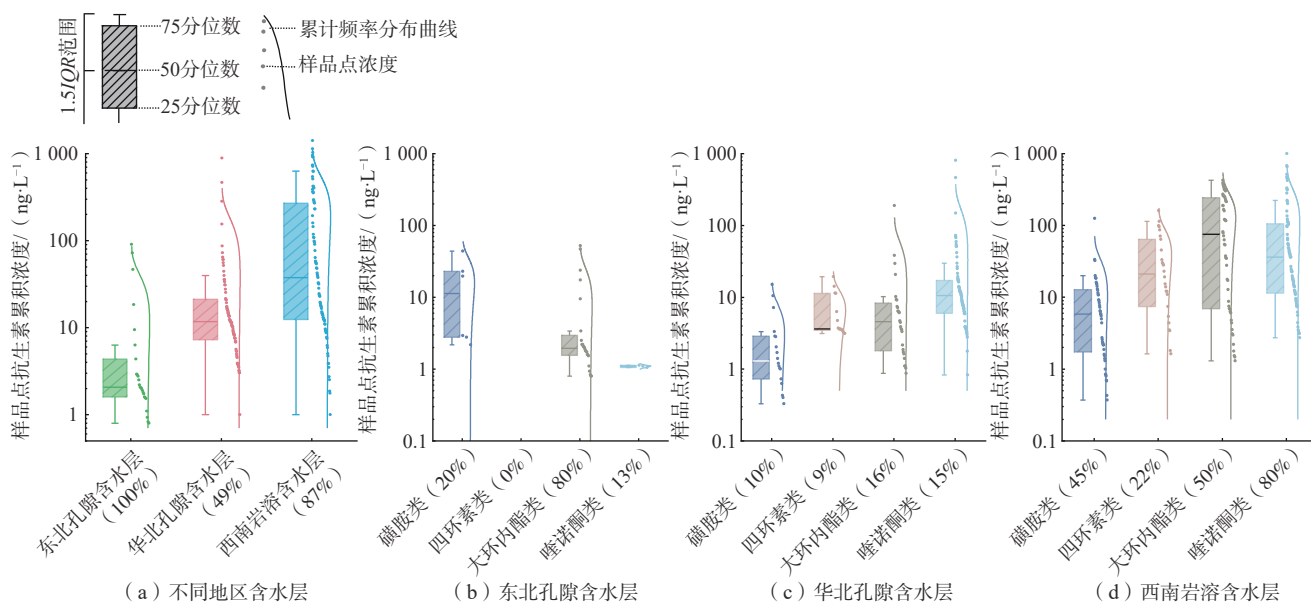


图3 不同含水层采样点中的抗生素累积浓度

Fig. 3 Cumulative concentration of antibiotics in the sampling points in different aquifers

注: 横坐标括号中表示对应的点位检出率。

3 分析与讨论

3.1 抗生素在含水层间差异性分布的影响因素

抗生素在地下水中的赋存和分布受污染输入、抗生素的理化性质和区域水文地质条件的共同控制^[29]。除了水文地质条件不同,含水层所在区域的产业结构和发展程度也存在差异,因此,需要从抗生素排放强度和水文地质条件 2 个角度识别不同类型含水层的抗生素污染特征成因。调查涉及城市的人口密度均值显示(表1),华北平原人口密度最大,超过西南岩溶区的 2 倍以及松嫩平原的 5 倍。人口密度越大,抗生素排放强度越高^[19]。不同类别的抗生素排放强度顺序均为:大环内酯类>喹诺酮类>四环素类>磺胺类,这与

不同类别抗生素的检出结果相符合,尤其是在岩溶含水层。据此,岩溶与孔隙含水层间抗生素污染特征差异归因于水文地质条件(开放程度和渗透性)的影响,而抗生素的排放强度是导致不同地区孔隙含水层差异的主要原因。

由图4(a)(b)可知,与孔隙含水层和裂隙含水层相比,喀斯特含水层尤其容易受到污染,因为污染物通过落水洞、竖井等管状通道直接进入含水层^[41-42]。前人根据 3 015 个喀斯特示踪剂试验(来自 34 个国家)得出的结果显示,岩溶水可以长距离的迅速流动(595 项试验距离超过 10 km),平均流速达到 1 940 m/d^[43]。显然,喀斯特含水层面对抗生素等新污染物比其他含

表1 研究区人口密度及抗生素排放强度

Table 1 Population density and antibiotic emission intensity in the study area

类别	人口密度 (人·km ⁻²)	排放强度/t			
		磺胺类	四环素类	大环内酯类	喹诺酮类
松嫩平原	141	300	679	2 590	1 140
华北平原	778	1 660	2 520	9 560	6 700
西南岩溶区	306	1 390	1880	5 740	3 850

水层类型更加脆弱。Lapworth 等^[11]和 Loos 等^[44]研究显示,岩溶水系统的强导水性使得污染物更容易被稀释和进一步扩散,导致污染检出频率更高,而最大浓度通常来自浅层孔隙含水层,这与本研究的结果一致,最大检出浓度来自华北孔隙含水层(依诺沙星:

758 ng/L)。

通过水化学宏量成分表达的地下水水化学特征能够为区域水文地质条件和抗生素污染输入提供更好的佐证,见图4(c)^[27]。HCO₃—Ca·Mg型水是碳酸盐岩含水层最为典型的水化学类型,对应岩溶发育的碳酸盐岩地层,因此最易受到来自污水处理厂、动物废水、动物粪便和生活垃圾的抗生素污染。在孔隙含水层中,高浓度抗生素样品主要分布在阳离子的Ⅱ和Ⅳ区,以及阴离子的a、b和d区,对应Na⁺、Cl⁻和SO₄²⁻高占比;Na⁺、Cl⁻和SO₄²⁻能有效指示人类活动的影响^[45],已有研究显示,动物废水/污泥/动物粪便中的抗生素在被雨水淋滤的同时,会携带高浓度的易溶盐组分进入地下水。

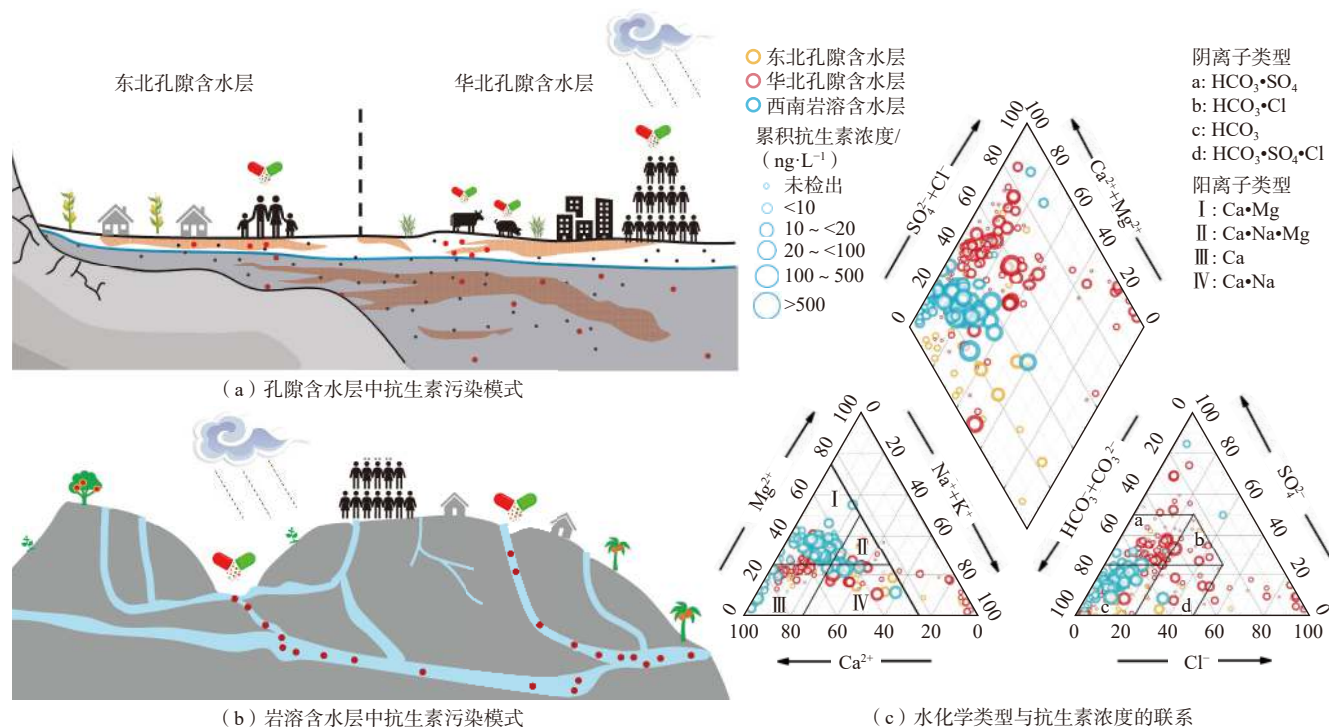


图4 水文地质条件与抗生素污染的联系

Fig. 4 The relationship between hydrogeological conditions and antibiotic pollution

3.2 不同类型含水层中水化学对抗生素的指示作用

对于不同类型含水层中抗生素污染特征的差异,多数研究都强调了抗生素溶质运移参数(即吸附系数和降解率)的影响^[46-47],但忽视了水化学参数对抗生素的指示作用。地下水的宏量组分是反映污染输入的有效指标^[48-49],同时抗生素在含水层中的迁移和转化也受到pH、氧化还原条件和电导率等水化学综合指标的潜在影响。先前的研究表明,在用于解释抗生素污染的各项相关参数中,与地下水性质相关的参数

相比与抗生素来源和含水层敏感性相关的参数更具代表性^[47]。

本研究计算了不同含水层中各类抗生素与水化学的相关系数及显著性,基于相关系数进行分层聚类,采用ward法和Euclidean距离分别计算类间距离和点间距离^[50]。图5的树状图和热图显示了3个抗生素簇(横轴)和4个水化学参数簇(纵轴)。抗生素的统计学划分结果显示,各类抗生素被划入各自地区的含水层类别中,仅华北的磺胺类抗生素与水化学的关

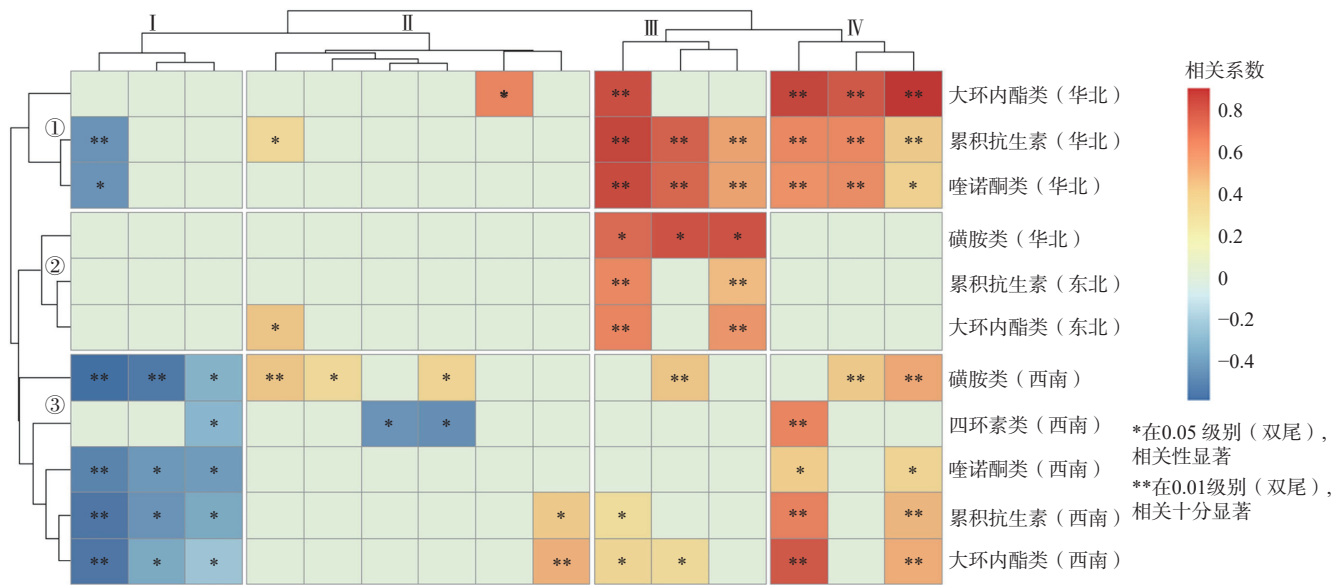


图 5 不同类型含水层中抗生素与水化学指标之间的关联

Fig. 5 Relationship between antibiotics and hydrochemical indices in different aquifers

系与松嫩平原更相似。

第一个子簇①包含华北孔隙含水层的累积抗生素、喹诺酮类抗生素和大环内酯类抗生素,其中喹诺酮类抗生素与累积抗生素结果更加一致。TOC、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 是华北孔隙含水层中抗生素的有效指示因子,TOC 是水体中有机物含量的综合指标,与抗生素存在同源性,能有效指示有机污染^[28, 51–52];而 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 揭示了人类活动与抗生素的正相关关系。区别于其他类别,华北孔隙含水层的磺胺类抗生素位于第二个子簇②,与 TOC、 K^+ 和 HCO_3^- 存在显著的正相关关系,同时 TOC 和 HCO_3^- 还能够有效指示东北孔隙含水层的大环内酯类抗生素。

第三个子簇③包括西南岩溶含水层的各类抗生素,其中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 同样能够反映西南岩溶含水层与人类活动之间的紧密联系。值得注意的是,归因于碳酸盐岩特性和岩溶含水层的强导水性,地下水性质参数是岩溶含水层中可靠的抗生素污染指示因子。簇 I 中的 pH 值和氧化还原电位与岩溶含水层中的抗生素存在显著的负相关关系,表现为在偏碱性和呈氧化环境的岩溶水中抗生素浓度偏低。受到质子化或去质子化作用,碱性地下水中抗生素易形成带负电荷的离子化有机物^[53]。区别于土壤带负电荷,天然条件下碳酸盐岩多带正电荷,易吸附带负电荷的抗生素;与此同时,已有研究显示氧化环境能有效促进抗生素的生物降解^[54]。

本研究中不同类型含水层中包含不同地区多个

地下水系统,而在独立的地下水系统内,抗生素与水化学的联系一般更加明显。磺胺类抗生素在石家庄冲洪积扇孔隙含水层中被发现与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 之间存在正相关关系($r=0.78 \sim 0.85$, $P<0.05$, $N=8$)^[29];在贵阳岩溶小型地下河系统中,TOC、 Na^+ 和 Cl^- 是抗生素污染可靠的指示因子($r=0.81 \sim 0.99$, $P<0.05$, $N=7 \sim 8$)^[28],这揭示了抗生素与水化学之间的统计学联系与调查尺度有关。

4 结论

(1)调查结果显示,35 种抗生素均有检出,岩溶含水层(34 种)和华北孔隙含水层(32 种)主要检出喹诺酮类和大环内酯类抗生素,东北孔隙含水层仅检出以红霉素为主的 6 种抗生素。值得注意的是,四环素类抗生素对孔隙含水层的污染威胁较小;四环素类抗生素作为强螯合剂易吸附于土壤表面,使其难以跨越包气带进入孔隙含水层。

(2)从分布特征来看,孔隙含水层中松嫩平原整体呈低浓度污染(中位数为 2.07 ng/L,检出率为 100%),华北平原污染偏重(11.76 ng/L)但空间占比仅为 49%,而岩溶含水层的抗生素污染整体表现为浓度高,范围广(37.5 ng/L, 87%)。

(3)岩溶含水层与孔隙含水层不同的水文地质条件(开放程度和渗透性)是形成抗生素污染特征差异的关键因素,而抗生素的排放强度是导致不同地区孔隙含水层抗生素污染存在差异的主要原因。含水层

水化学类型与抗生素存在显著联系, $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水中抗生素浓度更高, $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型水对应岩溶发育良好的碳酸盐岩地层, 因此最易受到来自污水处理厂、动物废水、动物粪便和生活垃圾的抗生素污染。

(4) 基于相关系数的聚类分析识别了不同类型含水层中抗生素的指示因子, TOC 能有效指示孔隙含水层的抗生素污染, 同时 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 揭示了人类活动与抗生素的正相关关系; 地下水化学参数能够指示岩溶含水层中的抗生素赋存情况, 表现为抗生素在偏碱性和呈氧化环境的岩溶水中浓度偏低。

参考文献 (References):

- [1] WANG Kelin, ZHANG Chunhua, CHEN Hongsong, et al. Karst landscapes of China: Patterns, ecosystem processes and services[J]. *Landscape Ecology*, 2019, 34(12): 2743–2763.
- [2] LI Sinan, ZHAO Xiaoqing, PU Junwei, et al. Optimize and control territorial spatial functional areas to improve the ecological stability and total environment in Karst areas of Southwest China[J]. *Land Use Policy*, 2021, 100: 104940.
- [3] HE Keqiang, JIA Yuyue, WANG Fei, et al. Overview of karst geo-environments and karst water resources in north and south China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(7): 1865–1873.
- [4] KALHOR K, GHASEMIZADEH R, RAJIC L, et al. Assessment of groundwater quality and remediation in Karst aquifers: A review[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2019, 8: 104–121.
- [5] XIANG Shizheng, WANG Xusheng, MA Wen, et al. Response of microbial communities of Karst river water to antibiotics and microbial source tracking for antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135730.
- [6] FORD D, WILLIAMS P. Introduction to Karst[M]. New Zealand: Karst Hydrogeology and Geomorphology, 2007: 1–8.
- [7] WEARY D, DOCTOR D, WEARY D J, et al. Karst in the United States: A digital map compilation and database[J]. Center for Integrated Data Analytics Wisconsin Science Center, 2014.
- [8] WHITE W B, CULVER D C, HERMAN J S, et al. Karst lands[J]. *American Scientist*, 1995, 83(5): 450–459.
- [9] HUANG Fuyang, ZOU Shengzhang, DENG Dongdong, et al. Antibiotics in a typical Karst river system in China: Spatiotemporal variation and environmental risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 1348–1355.
- [10] ZOU Shengzhang, HUANG Fuyang, CHEN Liang, et al. The occurrence and distribution of antibiotics in the Karst river system in Kaiyang, Southwest China[J]. *Water Science & Technology (Water Supply)*, 2018, 18(5/6): 2044–2052.
- [11] LAPWORTH D J, BARAN N, STUART M E, et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 287–303.
- [12] LUKAČ REBERSKI J, TERZIĆ J, MAURICE L D, et al. Emerging organic contaminants in Karst groundwater: A global level assessment[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, 604: 127242.
- [13] BEN Weiwei, PAN Xun, QIANG Zhimin. Occurrence and partition of antibiotics in the liquid and solid phases of swine wastewater from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2013, 15(4): 870–875.
- [14] CHEN Yongshan, ZHANG Haibo, LUO Yongming, et al. Occurrence and dissipation of veterinary antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems in east China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(4): 2205–2217.
- [15] JIANG Hongyou, ZHANG Dandan, XIAO Shichang, et al. Occurrence and sources of antibiotics and their metabolites in river water, WWTPs, and swine wastewater in Jiulongjiang River basin, south China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 9075–9083.
- [16] LI Cheng, CHEN Jiayi, WANG Jihua, et al. Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521: 101–107.
- [17] WANG Yuwen, LI Yan, HU Anyi, et al. Monitoring, mass balance and fate of pharmaceuticals and personal care products in seven wastewater treatment plants in Xiamen City, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 81–90.
- [18] WEI Ruicheng, GE Feng, HUANG Siyu, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface

- water around farms in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1408 – 1414.
- [19] ZHANG Qianqian, YING Guangguo, PAN Changgui, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772 – 6782.
- [20] WATKINSON A J, MURBY E J, COSTANZO S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling[J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4164 – 4176.
- [21] BALZER F, ZÜHLKE S, HANNAPPEL S. Antibiotics in groundwater under locations with high livestock density in Germany[J]. *Water Science and Technology-Water Supply*, 2016, 16(5): 1361 – 1369.
- [22] BURKE V, RICHTER D, GRESKOWIAK J, et al. Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany[J]. *Water Environment Research*, 2016, 88(7): 652 – 659.
- [23] SZEKERES E, CHIRIAC C M, BARICZ A, et al. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 734 – 744.
- [24] ZAINAB S M, JUNAID M, XU N, et al. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116455.
- [25] 彭聪, 巴俊杰, 胡芬, 等. 广西会仙岩溶湿地典型抗生素污染特征及生态风险评估 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(7): 2207 – 2217. [PENG Cong, BA Junjie, HU Fen, et al. Typical antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment of Huixian Karst wetland in Guangxi, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(7): 2207 – 2217. (in Chinese with English abstract)]
- [26] QIN Litang, PANG Xinrui, ZENG Honghu, et al. Ecological and human health risk of sulfonamides in surface water and groundwater of Huixian Karst wetland in Guilin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134552.
- [27] WANG Jialin, ZHANG Chong, XIONG Ling, et al. Changes of antibiotic occurrence and hydrochemistry in groundwater under the influence of the South-to-North Water Diversion (the Hutuo River, China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 154779.
- [28] 黄福杨, 单婷倩, 林静, 等. 典型西南岩溶地下水抗生素污染指示因子识别 [J/OL]. 地质科技通报, (2023-02-24) [2023-11-03] [HUANG Fuyang, SHAN Tingqian, LIN Jing, et al. Identification of indicators for antibiotic pollution in typical karst groundwater, Southwest China[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, (2023-02-24) [2023-11-03]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkg.tb20220466>. (in Chinese with English abstract)]
- [29] 赵兰坡, 冯君, 王宇, 等. 松嫩平原盐碱地种稻开发的理论与技术问题 [J]. 吉林农业大学学报, 2012, 34(3): 237 – 241. [ZHAO Lanpo, FENG Jun, WANG Yu, et al. Theoretical and technological problems in the development of planting paddy in saline-alkali land of Songnen Plain[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2012, 34(3): 237 – 241. (in Chinese with English abstract)]
- [30] HUANG Fuyang, LI Zeyan, ZHANG Chong, et al. Pesticides in the typical agricultural groundwater in Songnen Plain, northeast China: Occurrence, spatial distribution and health risks[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(6): 2681 – 2695.
- [31] FOSTER S, GARDUNO H, EVANS R, et al. Quaternary aquifer of the north China Plain: Assessing and achieving groundwater resource sustainability[J]. *Hydrogeology Journal*, 2004, 12(1): 81 – 93.
- [32] LIU Changming, YU Jingjie, KENDY E. Groundwater exploitation and its impact on the environment in the North China Plain[J]. *Water International*, 2001, 26(2): 265 – 272.
- [33] LU Yintao, TANG Changyuan, CHEN Jianyao, et al. Spatial characteristics of water quality, stable isotopes and tritium associated with groundwater flow in the Hutuo River alluvial fan plain of the North China Plain[J]. *Hydrogeology Journal*, 2008, 16(5): 1003 – 1015.
- [34] LI Zhenwei, XU Xianli, LIU Meixian, et al. State-space prediction of spring discharge in a Karst catchment in southwest China[J]. *Journal of Hydrology*, 2017, 549: 264 – 276.
- [35] XUE Qiang, QI Yinjie, LIU Fei. Ultra-high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry for the analysis of antibiotic residues in environmental waters[J]. *Environmental Science and*

- [Pollution Research](#), 2015, 22(21): 16857 – 16867.
- [36] LINDSEY M E, MEYER T M, THURMAN E M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry[J]. [Analytical Chemistry](#), 2001, 73(19): 4640 – 4646.
- [37] 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[J]. [Science of the Total Environment](#), 2020, 741: 140199.
- [38] ZOU Hua, HE Jiangtao, HE Baonan, et al. Sensitivity assessment of denitrifying bacteria against typical antibiotics in groundwater[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2019, 21(9): 1570 – 1579.
- [39] 张玉叶, 何江涛, 邓璐, 等. 洛美沙星和诺氟沙星对水中生物反硝化过程的影响模拟试验 [J]. *地学前缘*, 2022, 29(5): 497 – 507. [ZHANG Yuye, HE Jiangtao, DENG Lu, et al. Effects of lomefloxacin and norfloxacin on the biological water denitrification process: An experimental study[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(5): 497 – 507. (in Chinese with English abstract)]
- [40] 邓璐, 何江涛, 邹华, 等. 洛美沙星对水中反硝化过程的影响模拟试验 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 2934 – 2942. [DENG Lu, HE Jiangtao, ZOU Hua, et al. Simulation experiments on effects of lomefloxacin on denitrification process in water[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(7): 2934 – 2942. (in Chinese with English abstract)]
- [41] FORD D, WILLIAMS P. Karst hydrogeology [M]. New Zealand: Karst Hydrogeology and Geomorphology, 2007: 103 – 144.
- [42] GOLDSCHIEDER N, DREW D. Methods in Karst hydrogeology [M]. London: Taylor & Francis, 2007: 264.
- [43] WORTHINGTON S R H, FORD D C. Self-organized permeability in carbonate aquifers[J]. [Ground Water](#), 2009, 47(3): 326 – 336.
- [44] LOOS R, GAWLIK B M, LOCORO G, et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European River waters[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(2): 200 – 210.
- [45] ZHOU Tian, HUANG Fuyang, ZHANG Chong, et al. Effects of hydrogeochemical conditions on the distribution of pesticides in the Karst River system[J]. [Environmental Science and Pollution Research](#), 2020, 27(24): 30468 – 30478.
- [46] BOY-ROURA M, MAS-PLA J, PETROVIC M, et al. Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in groundwater: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain) [J]. [Science of the Total Environment](#), 2018, 612: 1387 – 1406.
- [47] MENCIO A, MAS-PLA J. Assessing the influence of environmental factors on groundwater antibiotic occurrence by means of variation partitioning[J]. *Water*, 2019, 11(7): 1155.
- [48] DZHAMALOV R G, ZLOBINA V L. Precipitation pollution effect on groundwater hydrochemical regime[J]. [Environmental Geology](#), 1995, 25(1): 65 – 68.
- [49] YANG Qingchun, WANG Luchen, MA Hongyun, et al. Hydrochemical characterization and pollution sources identification of groundwater in Salawusu aquifer system of Ordos Basin, China[J]. [Environmental Pollution](#), 2016, 216: 340 – 349.
- [50] CARPENTER C M G, HELBLING D E. Widespread micropollutant monitoring in the Hudson River Estuary reveals spatiotemporal micropollutant clusters and their sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11): 6187 – 6196.
- [51] GROS M, CATALÁN N, MAS-PLA J, et al. Groundwater antibiotic pollution and its relationship with dissolved organic matter: Identification and environmental implications[J]. [Environmental Pollution](#), 2021, 289: 117927.
- [52] 王巧莲, 蒋勇军, 陈宇. 岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析: 以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1788 – 1797. [WANG Qiaolian, JIANG Yongjun, CHEN Yu. Export of total organic carbon (TOC) from Karst watershed and its influencing factors: An example from Xueyudong underground river system, Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1788 – 1797. (in Chinese with English abstract)]
- [53] ZHI Dan, YANG Danxing, ZHENG Yongxin, et al. Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2019, 251: 109598.
- [54] INGERSLEV F, TORÄNG L, LOKE M L, et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. [Chemosphere](#), 2001, 44(4): 865 – 872.