

孙扬, 王春虎, 韩宛汝, 等. 北方沿海某市供水系统中 23 项代表性新污染物特征分布及风险评价[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 124-134.
SUN Y, WANG C H, HAN W R, et al. Distribution and risk assessment of 23 representative emerging pollutants in water supply system in a coastal city of northern China [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 124-134.

北方沿海某市供水系统中 23 项代表性新污染物特征分布及风险评价

孙扬^{1,2,3,4}, 王春虎^{3,*}, 韩宛汝^{1,2,3,4}, 顾瑞环³, 聂德祯³, 刘晓阳³

(1. 国家城市供水水质监测网青岛监测站, 山东青岛 266034; 2. 青岛海诚水质监测技术有限公司, 山东青岛 266034; 3. 青岛水务集团有限公司, 山东青岛 266071; 4. 青岛市海润自来水集团有限公司, 山东青岛 266071)

摘要 近年来, 随着我国经济社会发展, 社会大众对新污染物的关注程度日益升高, 新污染物治理已上升为国家战略。但目前国内关于新污染物分布特征的研究主要集中在南方地区的河道、水产养殖区、污水处理厂等水环境中。文章以我国北方沿海典型资源性缺水某市的供水全流程为研究对象, 选取包括本地径流水、引黄及南水北调水、本地水库水及应急海水淡化水 4 个主要水源, 其对应的 4 座主水厂和 2 个代表性管网取样点, 采用气相色谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱-串联质谱法等开展 23 项代表性新污染物检测并研究其分布特征, 并引入人体健康风险评价对水中新污染物风险进行评价。检测结果表明, 主要水源为本地径流水、引黄及南水北调水的 2 个取样点分别含有 4 种和 2 种抗生素类新污染物, 其质量浓度为 18~56 ng/L, 其人体健康风险商为 $7.7 \times 10^{-4} \sim 5.4 \times 10^{-3}$, 该地区水源新污染物风险处于低风险水平。水厂出水和管网水中均未检出代表性新污染物, 表明臭氧活性炭深度处理工艺和膜处理工艺可有效去除上述检出抗生素类新污染物, 降低了饮用水新污染物风险。

关键词 供水全流程 新污染物 抗生素 分布特征 人体健康风险评价

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)08-0124-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.017

Distribution and Risk Assessment of 23 Representative Emerging Pollutants in Water Supply System in a Coastal City of Northern China

SUN Yang^{1,2,3,4}, WANG Chunhu^{3,*}, HAN Wanru^{1,2,3,4}, GU Ruihuan³, NIE Dezhen³, LIU Xiaoyang³

(1. Qingdao Monitoring Station of National Urban Water Quality Monitoring Network, Qingdao 266034, China;

2. Qingdao Haicheng Water Quality Monitoring Technology Co., Ltd., Qingdao 266034, China;

3. Qingdao Water Group Co., Ltd., Qingdao 266071, China;

4. Qingdao Hairun Water Group Co., Ltd., Qingdao 266071, China)

Abstract In recent years, with the economic and social development in our country, the attention of the public to emerging pollutants has been increasing, and the emerging pollutants treatment has been elevated to the national strategy level. However, the research on the distribution characteristics of emerging pollutants in China are mainly concentrated in the river, aquaculture areas, and wastewater treatment plants of southern region. In this paper, the entire water supply process of a typical resource-based water shortage coastal city in northern China was selected as the research object. Four main sources including local runoff water, Yellow River water, and the South to North Project water, emergency seawater desalination water were selected, four main water treatment plants and two representative pipe network sampling points were selected, and 23 representative emerging pollutants were detected by using gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, and liquid chromatography-mass spectrometry, and studied the distribution

[收稿日期] 2024-05-15

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2022YFF0609104)

[作者简介] 孙扬(1988—), 男, 主要从事水质检测与科研工作, E-mail: 6474305151@qq.com。

[通信作者] 王春虎(1974—), 男, 主要从事水质保障与信息化工作, E-mail: 1023578742@qq.com。

characteristics. The human health risk assessment was introduced to evaluate the risk of emerging pollutants in water. The detection results showed that two sampling points located at the two sources of local runoff water and Yellow River water mixed with South to North Project water respectively contained 4 and 2 antibiotic-type emerging pollutants, with concentrations ranging from 18 ng/L to 56 ng/L, and the human health risk quotient was 7.7×10^{-4} to 5.4×10^{-3} , which was at a low risk level. No representative emerging pollutants were detected in the treatment plants effluent water and pipe network water, indicating that the ozone-activated carbon deep treatment process and membrane treatment process can effectively remove the detected antibiotic-type emerging pollutants and reduce the risk of emerging pollutants in drinking water.

Keywords whole water supply process emerging pollutant antibiotics distribution characteristics human health risk assessment

水是生命之源,供水安全是人类生存的基本需求,是经济社会发展的重要保障。近年来,随着我国经济迅速发展,城市化进程加快,水源污染事件时有发生,特别是社会大众对于内分泌干扰物(EDCs)、新型持久性有机污染物(POPs)、抗生素等新污染物的关注程度日益升高。2022年国务院办公厅出台《新污染物治理行动方案》,表明新污染物治理已上升到国家战略层面^[1]。2023年4月1日,新版国标《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[2]正式实施,在附录中包含了六六六、双酚A等新污染物指标,对供水水质提出了更高的要求。目前,部分国家已经就水体环境中新污染物的残留水平开展研究,研究^[3-4]表明,水环境中微量水平的抗生素类、EDCs等新污染物会对生态环境和人体健康产生风险。近年来国内关于新污染分布特征的研究主要集中在南方地区的河道、水产养殖区、污水处理厂等水环境中^[5-7],对我国北方沿海地区的淡水水源地、海水原水和供水系统全过程的新污染物包括农药类、EDCs等的分布特征研究较少。

本文所检测水样采集地——北方沿海某市,属于我国典型的资源性缺水城市,水资源区域分布不均,人均水资源占有量仅约为全国平均水平的11%。而且该地区原水水源具有复杂性和多样性,来源包括本地水库水、径流水、引黄水、南水北调水及应急海水淡化水等,且以客水水源为主,特别是城市供水高峰期依赖客水程度高达90%,因此,也面临着长距离输送过程中新污染物污染的风险。北方沿海某市的主要水厂已采用“前预臭氧-常规处理-后臭氧活性炭”深处理工艺,有效提升有机物去除能力^[8],其在面对多变复杂水源的条件下抵御新污染物风险能力尚不明确。因此,对该市供水系统的新污染物的特征分析及风险评估状况进行研究具有实际意义。

本文以该市主要供水工程的水源水、出厂水、管网末梢水为研究对象,结合新版国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)和近年来当地水质情况,筛选检测滴滴涕、磺胺甲恶唑等23项具有代表性的新污染物,探究其在供水全过程的分布特征,并引入健康风险评估方法^[9],对该市供水系统新污染物风险水平进行了评价,以期为后续该地区供水全过程的新污染物风险防控工作提供科学依据和理论支撑。

1 取样与检测

1.1 取样

1.1.1 取样时间、频率及方法

参考相关文献^[5-6]对各地水环境中新污染物检测结果,由于枯水期雨水量小,水质影响因素少,检测浓度较丰水期普遍偏高,更具代表性。因此,本研究于2023年12月(枯水期)进行采样。各点位采样均采用同一天3个时段(09:00、14:00、18:00)混合采样,确保样品时间分布均匀。采用4L螺口棕色采样瓶采集水样,避免水样在运输过程中漏出。采样前采样瓶需用自来水反复冲洗,再用纯水冲洗3遍,晾干备用。从水龙头处取样时,打开水龙头放水数分钟再采集水样。采集到的水样低温避光保存。

1.1.2 取样点确定

该市进厂原水主要包括A、B、C、D 4个水源地,分别为本地径流水、引黄水及南水北调水、本地水库水及海水原水,设取样点A、B、C、D;该市3座主水厂及1个应急海水淡化项目,并分别各设取样点E、F、G、H;同时将设在位于该市市区北部、南部加压站的管网末梢水取样点I、J。取样点如表1所示。

1.1.3 取样水厂工艺介绍

(1) E、F、G 水厂工艺介绍

E、F、G 水厂为该地区主供水厂。E、F 水厂原

表 1 取样点分布
Tab. 1 Distribution of Sampling Points

取样类别	原水取样				水厂水				管网末梢水	
来源	A 水源地	B 水源地	C 水源地	D 水源地	E 水厂	F 水厂	G 水厂	H 水厂	加压站 I	加压站 J
取样点	A	B	C	D	E 清水泵房	F 清水泵房	G 清水泵房	H 供水池	I	J
备注	本地径流水	引黄水、南水北调水混合出水	本地水库原水	海水原水	水源:A、B 水源地混合, 供水量占全市日供水量 90%以上	水源:C 水源地	水源:D 海水	-	-	-

水均主要来源于水源地 A、B 混合, 供水量合计共占全市日供水量 90%以上。G 水厂原水主要来源于本地水库, 供水量合计共占全市日供水量 5%~10%。

3 座水厂工艺相同, 均为“前臭氧预处理-沉淀-混凝-过滤-臭氧活性炭深度处理-消毒”的处理工艺。E、F、G 水厂主体工艺如图 1 所示。

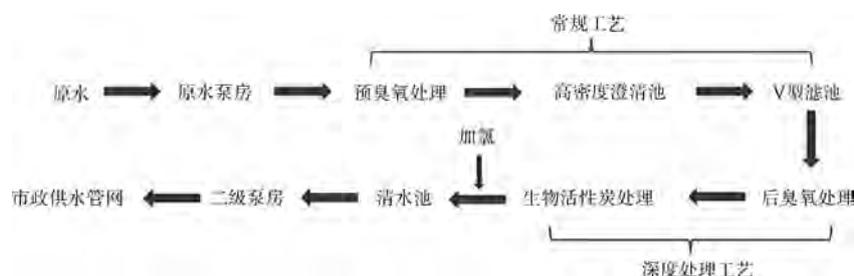


图 1 E、F、G 水厂主体工艺

Fig. 1 Main Process of E, F and G WTPs

(2) H 水厂工艺介绍

H 水厂为该地区海水淡化应急水厂。其原水主要来源于海水。该水厂工艺为“气浮-超滤-一级反

渗透-二级反渗透-矿化-消毒”的处理工艺。H 水厂主体工艺如图 2 所示。



图 2 H 水厂主体工艺

Fig. 2 Main Process of H WTP

1.2 检测

1.2.1 主要仪器与试剂

仪器:气相色谱仪(7890A、7890B,美国安捷伦公司);气相色谱-质谱联用仪(7890B/7000C,美国安捷伦公司);高效液相色谱仪(Agilent 1290,美国安捷伦公司);超高效液相色谱-串联质谱联用仪(Triple Quad 5500 + QTRAP Activated, 美国 AB SCIEX);全自动连续固相萃取仪(SPE-DEX4790,美国 Horizon;ASPE Ultra 08,睿科集团);超纯水机(日本密理博公司 Milli-Q, 超纯水电阻率均大于 18 MΩ·cm)。

新污染物标准物质:滴滴涕(甲苯中 100

μg/mL, 中科质检)、六六六(甲苯中 100 μg/mL, 中科质检)、艾氏剂(正己烷中 100 μg/mL, 坛墨质检)、林丹(甲醇中 100 μg/mL, BePure 公司)、六氯苯(甲醇中 100 μg/mL, 坛墨质检)、狄氏剂(正己烷中 100 μg/mL, 坛墨质检)、硫丹(甲苯中 α-硫丹 100 μg/mL, 坛墨质检)、内吸磷(丙酮中 100 μg/mL, 坛墨质检)、甲萘威(丙酮中 100 μg/mL, 坛墨质检)、双酚 A(甲醇中 100 μg/mL, TMstandard)、磺胺甲恶唑(甲醇中 100 μg/mL, 坛墨质检)、磺胺间二甲氧嘧啶(甲醇中 100 μg/mL, 坛墨质检)、磺胺邻二甲氧嘧啶(甲醇中 1 000 μg/mL, TMstandard)、磺胺二甲嘧啶(甲醇中 1 000 μg/mL,

TMstandard)、磺胺嘧啶(甲醇中 1 000 μg/mL, 坛墨质检)、氧氟沙星(甲醇中 100 μg/mL, 坛墨质检)、诺氟沙星(甲醇中 100 μg/mL, 中科睿谱)、环丙沙星(甲醇中盐酸环丙沙星 100 μg/mL, TMstandard)、土霉素(甲醇中 100 μg/mL, TMstandard)、红霉素(甲醇中 1 000 μg/mL, 坛墨质检)、克林霉素(甲醇中 1 000 μg/mL, TMstandard)、罗红霉素(甲醇中 1 000 μg/mL, 坛墨质检)、氯霉素(甲醇中 100 μg/mL, 坛墨质检)。

试剂: 甲酸(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); NaCl(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2.2 主要方法依据

六六六、滴滴涕等 13 项新污染物检测参照现有国标方法《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750. 8—2023)^[10]、《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)^[11]。艾氏剂等 3 项参照相关文献方法检测^[12-13]。诺氟沙星、红霉素、氯霉素等 7 项抗生素(药品及个人护理品类)参照 EPA *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS* 方法进行检测(表 2)。

表 2 23 项代表性新污染物检测方法及其检测仪器明细

Tab. 2 Details of 23 Representative Emerging Pollutants Detection Methods and Instruments

检测项目	项目类别	方法依据	检测方法	检测仪器
滴滴涕	POPs 有机农药类	《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)	固相萃取-气相色谱法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 气相色谱仪 7890A
六六六	POPs 有机农药类	《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)	固相萃取-气相色谱法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 气相色谱仪 7890A
艾氏剂	POPs 有机农药类	文献 ^[12]	固相萃取-气相色谱质谱联用法	气相色谱-质谱联用仪 7890B/7000C
林丹	POPs 有机农药类	《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)	固相萃取-气相色谱法	固相萃取仪 ASPE Ultra 08, 气相色谱仪 7890A
六氯苯	POPs 有机农药类	《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)	顶空气相色谱法	气相色谱仪 7890B
狄氏剂	POPs 有机农药类	文献 ^[12]	固相萃取-气相色谱质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 气相色谱-质谱联用仪 7890B/7000C
α-硫丹	POPs 有机农药类	文献 ^[13]	固相萃取-气相色谱质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 气相色谱-质谱联用仪 7890B/7000C
内吸磷	POPs 有机农药类	《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)	固相萃取-气相色谱法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 气相色谱仪 7890B
甲萘威	POPs 有机农药类	《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 农药指标》(GB/T 5750. 9—2023)	固相萃取-高效液相色谱法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 液相色谱仪 Agilent 1290
双酚 A	干扰素类	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750. 8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
磺胺甲恶唑	抗生素(磺胺类)	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750. 8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
磺胺间二甲氧嘧啶	抗生素(磺胺类)	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750. 8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
磺胺邻二甲氧嘧啶	抗生素(磺胺类)	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750. 8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790, 超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated

(续表2)

检测项目	项目类别	方法依据	检测方法	检测仪器
磺胺二甲 嘧啶	抗生素(磺 胺类)	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
磺胺嘧啶	抗生素(磺 胺类)	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
氧氟沙星	抗生素(氟 喹诺酮类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
诺氟沙星	抗生素(氟 喹诺酮类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
环丙沙星	抗生素(氟 喹诺酮类)	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部 分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
土霉素	抗生素(四 环素类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
红霉素	抗生素(大 内环酯类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
克林霉素	抗生素(大 内环酯类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
罗红霉素	抗生素(大 内环酯类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated
氯霉素	抗生素(氯 霉素类)	<i>Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS</i>	固相萃取-超高效液相色谱 质谱联用法	固相萃取仪 SPE-DEX4790,超高效液相色谱-串联质谱联用仪 Triple Quad 5500 + QTRAP Activated

1.2.3 质量控制

采用外标法定量分析样品的质量浓度,其回归系数 R^2 均大于 0.99。在实际空白样品中进行加标回收试验,平行测定 6 份,考察方法的平均回收率和精密度。结果表明,23 项新污染物的回收率为 69.4%~105.3%;EDCs、POPs 类测定下限为 40~10 000 ng/L,抗生素类测定下限为 3.63~5.49 ng/L;EDCs、POPs 类检出限为 10~2 500 ng/L,抗生素类检出限为 0.90~1.37 ng/L;相对标准偏差(RSD)为 1.2%~8.2%。相较于其他文献同类型的新污染物检测,本研究的重现性和灵敏性较好,能够满足试验要求^[5-6,9]。具体数据如表 3 所示。

1.2.4 健康风险评价方法

人体健康风险评价基于成年人日均可接受摄入

量的风险商计算模型^[9,14-15],来评价新污染物通过饮用水途径所致的人体健康风险。供水全流程过程中的新污染物一般是多种物质共同存在,其风险危害作用会因共存而加强^[16]。因此,本研究按照简单叠加模型计算新污染物的人体毒性风险商^[17]。当风险商大于 1,表示有风险;风险商越大,表示该新污染物的风险越大。其计算方法如式(1)~式(3)。

$$R_{Oh} = D_{oseA} \times E_F \times E_D / (A_{DI} \times B_W \times A_T) \quad (1)$$

$$D_{oseA} = E_C \times I_R \times k_T \quad (2)$$

$$R_{Qsum} = \sum R_{Qi} \quad (3)$$

其中: R_{Oh} ——人体健康风险商;

D_{oseA} ——暴露剂量, $\mu\text{g}/(\text{人}\cdot\text{d})$;

E_F ——新污染物暴露频率, $\text{d}/\text{年}$;

表3 目标新污染物的回归系数、回收率、测定下限、检出限和 RSD

Tab. 3 Correlation Coefficients, Recoveries, Measurement Lower Limits, Detection Limits and RSD of Selected Emerging Pollutants

序号	检测项目	R^2	平均回收率	测定下限/(ng·L ⁻¹)	检出限/(ng·L ⁻¹)	RSD
1	滴滴涕	0.999 0	85.2%	80	20	1.5%
2	六六六	0.998 5	86.3%	80	20	1.2%
3	艾氏剂	0.995 6	90.1%	280	70	4.2%
4	林丹	0.997 7	84.2%	40	10	3.6%
5	六氯苯	0.995 5	78.3%	460	115	5.8%
6	狄氏剂	0.998 8	79.6%	110	27.5	3.3%
7	α-硫丹	0.998 7	90.4%	140	35	4.7%
8	内吸磷	0.997 7	91.2%	180	45	7.4%
9	甲萘威	0.996 5	81.4%	10 000	2 500	6.6%
10	双酚 A	0.994 4	78.3%	480	120	6.7%
11	磺胺甲恶唑	0.994 6	70.2%	5.05	1.26	8.2%
12	磺胺间二甲氧嘧啶	0.995 8	105.3%	4.23	1.05	4.7%
13	磺胺邻二甲氧嘧啶	0.996 5	104.8%	4.52	1.13	7.4%
14	磺胺二甲嘧啶	0.994 7	77.5%	5.49	1.37	6.5%
15	磺胺嘧啶	0.997 7	72.5%	4.04	1.01	5.1%
16	氧氟沙星	0.994 0	92.3%	4.22	1.05	5.6%
17	诺氟沙星	0.996 2	103.5%	4.19	1.04	7.4%
18	环丙沙星	0.995 6	88.1%	4.08	1.02	8.1%
19	土霉素	0.996 3	71.2%	4.25	1.06	6.3%
20	红霉素	0.993 2	69.4%	3.70	0.92	6.4%
21	克林霉素	0.993 4	74.1%	4.30	1.07	2.5%
22	罗红霉素	0.997 7	76.3%	3.63	0.90	8.0%
23	氯霉素	0.995 3	80.1%	3.75	0.93	2.7%

E_D ——暴露持续时间,年;
 A_{DI} ——日均可接受摄入量,mg/kg;
 A_T ——总平均接触时间,d;
 B_W ——人均体重,kg;
 E_C ——新污染物在水体中质量浓度水平,mg/L;
 k_T ——抗生素经饮用水处理工艺后剩余比例;
 I_R ——人体日均饮水量,L/d;
 $R_{Q_{sum}}$ ——总风险商值;
 R_{Q_i} ——各检出新污染物的风险商值。

参数多选用美国 EPA 的推荐值,其中, E_F 为 350 d/年; E_D 为 30 年(成年); A_T 为 10 950 d(成人); B_W 为 70 kg(成人); I_R 为 2 L/d(成人); k_T 值为 11^[9]。

根据联合国世卫组织食品添加剂联合专家委员

(JECFA)数据库、国内农药最大残留限量(MRL)标准及查询相关文献,获得在水中代表性新污染物的 A_{DI} 值。其中,JECFA 数据库对超过 1 000 种的食品添加剂安全性进行了客观评价,在此基础上形成的数据库。旨在确保食品中添加的化学物质不会对人体健康造成危害,并为食品安全管理提供科学依据。23 项新污染物 A_{DI} 值如表 4 所示^[18-19]。

2 结果分析

2.1 23 种新污染物的浓度在不同水样中的特征分布

经过对 10 个取样点的水样进行 23 项新污染物检测,其结果如下。

在原水中,A 水源地、B 水源地中检测出部分抗生素。其余取样点均未检出上述 23 项新污染物。结果如表 5 所示。

表 4 23 项代表性新污染物 A_{DI} 值
Tab. 4 23 Representative Emerging Pollutants A_{DI} Values

新污染物	A_{DI} 值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	新污染物	A_{DI} 值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	新污染物	A_{DI} 值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
滴滴涕	0.01	甲萘威	0.02	环丙沙星	0.1
六六六	0.05	双酚 A	0.004	土霉素	0.003
艾氏剂	0.000 1	磺胺甲恶唑	0.1	红霉素	0.005
林丹	0.008	磺胺间二甲氧嘧啶	0.1	克林霉素	0.03
六氯苯	0.000 1	磺胺二甲嘧啶	0.05	罗红霉素	0.014 5
狄氏剂	0.000 1	磺胺嘧啶	0.02	氯霉素	0.002 5
硫丹	0.006	氧氟沙星	0.1		
内吸磷	0.000 3	诺氟沙星	0.035		

表 5 23 项代表性新污染物在各供水过程取样点中的分布
Tab. 5 Distribution of 23 Representative Emerging Pollutants at Sampling Points in Various Water Supply Processes

序号	检测项目	各取样点质量浓度/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)									
		A	B	C	D	E	G	H	I	J	
1	滴滴涕	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
2	六六六	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
3	艾氏剂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
4	林丹	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
5	六氯苯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
6	狄氏剂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
7	α -硫丹	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
8	内吸磷	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
9	甲萘威	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
10	双酚 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
11	磺胺甲恶唑	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
12	磺胺间二甲氧嘧啶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
13	磺胺邻二甲氧嘧啶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
14	磺胺二甲嘧啶	18	ND								
15	磺胺嘧啶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
16	氧氟沙星	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
17	诺氟沙星	44	56	ND							
18	环丙沙星	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
19	土霉素	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
20	红霉素	50	ND								
21	克林霉素	ND	30	ND							
22	罗红霉素	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
23	氯霉素	16	ND								

注：“ND”为未检出，具体数值见表 3 方法检出限。

其中，A 水源地检出 4 种抗生素：磺胺二甲嘧啶、诺氟沙星、红霉素、氯霉素，检出量分别为 18、

44、50、16 ng/L; B 水源地检出 2 种抗生素,分别为诺氟沙星、克林霉素,检出量分别为 56、30 ng/L。各水源地检测出的新污染累积质量浓度如图 3 所示。

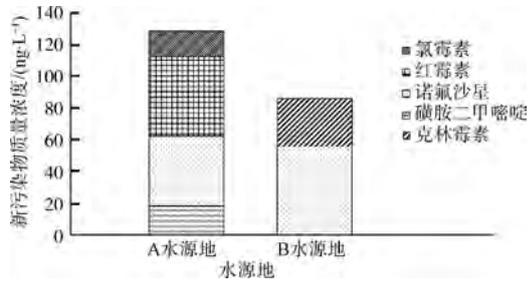


图 3 A、B 水源地新污染物累积质量浓度
Fig. 3 Accumulated Mass Concentration of Emerging Pollutants in Water Source A and B

2.2 人体健康风险评估

根据本文中健康风险计算方法计算,在 A、B 水源地中检出的抗生素通过饮用水途径对成人的健康风险商分别如表 6、表 7 所示。

表 6 A 水源地中检出新污染物人体健康风险商
Tab. 6 Human Health Risk Quotient for Emerging Pollutants Detected in Water Source A

抗生素	取样点	质量浓度/(ng·L ⁻¹)	风险商
磺胺二甲嘧啶	A	18	1.1×10 ⁻⁴
诺氟沙星	A	44	3.7×10 ⁻⁴
红霉素	A	50	3.0×10 ⁻³
氯霉素	A	16	1.9×10 ⁻³

表 7 B 水源地中检出新污染物人体健康风险商
Tab. 7 Human Health Risk Quotient for Emerging Pollutants Detected in Water Source B

抗生素	取样点	质量浓度/(ng·L ⁻¹)	风险商
诺氟沙星	B	56	4.7×10 ⁻⁴
克林霉素	B	30	3.0×10 ⁻⁴

在 A、B 水源地原水中检出的抗生素的人体健康风险商为 7.7×10⁻⁴~5.4×10⁻³。其中红霉素的风险值最高,诺氟沙星在 A、B 水源地两次检出。其风险商总和分别仅为 5.4×10⁻³ 和 7.7×10⁻⁴,均远小于 1,相较于国内其他文献^[20-22],该地区水源水中抗生素的人体健康风险商处于极低水平。而各出厂水和管网末梢水样品均未检出有新污染物,说明经具备臭氧活性炭深度处理和膜处理工艺的水厂工艺处理后,可有效去除上述检出抗生素类新污染物,降低了

饮用水新污染物风险。

2.3 供水全流程新污染物检测结果讨论

2.3.1 水源地检测结果分析

在对该地的主要水源(A、B、C、D)的 23 项代表性新污染物检测中,A 水源检出 4 种抗生素:磺胺二甲嘧啶、诺氟沙星、红霉素、氯霉素,检出量分别为 18、44、50、16 ng/L; B 水源检出 2 种抗生素:诺氟沙星及克林霉素,检出量分别为 56 ng/L 和 30 ng/L。C、D 水源均未检出上述 23 项新污染物。

主要水源均未检出 POPs、EDCs 类新污染物,说明 POPs、EDCs 等的限用在该地区取得较好结果,抗生素类是目前新污染物风险的最大来源。两大主要水源(A、B)中检测出部分抗生素项目,虽然含量为痕量级(ng/L),但仍需引起重视。目前我国抗生素的使用十分宽泛,人畜排泄物中抗生素原型及活性代谢产物、医用抗生素、养殖用抗生素都是水环境中抗生素的重要来源。A 水源地——本地径流水是该地区注入海湾流程最长、流域面积最广的河流。近年来由于该河上游养殖企业较多、河口两岸养殖围垦,均存在新污染物风险。B 水源地——属于大型人造平原型水库,根据调查情况,周边有村庄种植小麦、玉米等农作物,有鱼塘等淡水养殖业,并且水库水质主要受黄河、长江来水影响,存在沿程上游污染风险。根据检测结果,大环内酯类抗生素(如克林霉素、红霉素等)作为一种增长剂添加到饲料中,并被广泛应用于养殖业有关,与闭凤丽等^[6]检测南方某地区抗生素的含量情况相符。磺胺类及氯霉素的检出可能与在鱼类养殖中使用有关^[23]。而诺氟沙星在两个水源地均被检出,与诺氟沙星在我国江河沉积物中的抗生素污染占比最高有关^[24]。C 水源地——本地水库和 D 水源——海水原水均未检出上述 23 项代表性新污染物,说明上述水源周边环境较好。

2.3.2 水厂出水检测结果分析

该地的主要水厂 E、F、G、H 均未检出 23 项代表性新污染物。以 A、B 水源地为主要水源的 E、F 水厂均为前预臭氧-常规工艺-后臭氧活性炭深度处理工艺。该工艺对新污染物具有降解效果,其原因在于在原水经过前预臭氧时,易与新污染物的碳氮双键、酚羟基(如苯酚等)等富电子基团发生直接反应,将水中的有机物氧化成羧酸等简单有机物和易被活性炭吸附的小分子有机物。其直接氧化反应方

程式如图 4 所示。

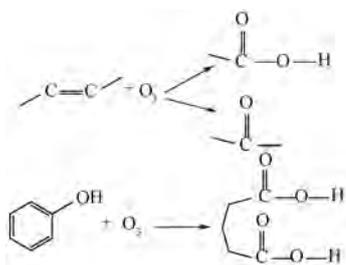
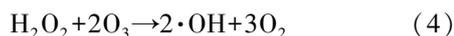


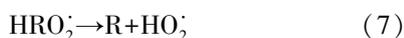
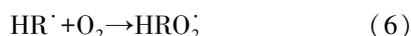
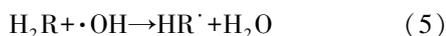
图 4 臭氧与碳碳双键及苯酚的直接氧化反应

Fig. 4 Direct Oxidation Reaction of Ozon with Carbon-Carbon Double Bonds and Phenol

同时一部分臭氧在水中 OH^- 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ 、紫外线等自由基促进剂作用下,可产生 $\cdot\text{OH}$,形成高级氧化的链式化学反应,提升对水中难以被上述直接氧化反应的芳香烃等有机物的去除^[25]。臭氧在 H_2O_2 作用下的 $\cdot\text{OH}$ 引发反应机理如式(4)。



$\cdot\text{OH}$ 氧化有机物反应如式(5)~式(8)(R 表示有机物)。



因此,在上述两种反应的协同作用下,前预臭氧-常规工艺-后臭氧活性炭深度处理工艺体系可有效去除多类型不同结构的新污染物,提高了水中有机物的生化降解性,同时配合后续的活性炭工艺可提升新污染物复合去除能力^[26]。

2.3.3 管网出水检测结果分析

选取该地具有代表性的管网点 I、J 取样及检测分析,均未检出 23 项代表性新污染物。说明该地区管网中暂未发现新污染物暴露风险,日常管网抽刷养护较为到位。

在供水过程中的新污染物治理是一项系统。在水环境中,一般采取新污染物禁用限用、污水处理提标等方式控制新污染物进入水源。当在原水中出现一定浓度的新污染物时,水厂可通过臭氧预处理、后臭氧活性炭深度处理等工艺,有效降解新污染物。同时,管网日常定期冲刷维护也是有效降低新污染物暴露风险的重要措施,通过冲刷的稀释分流作用,

有助于降低末梢水中抗生素含量,进一步降低对人体的健康风险^[9]。

3 结论

(1) 在该市 2 个主要水源地(A、B)水样中共检出了 5 种抗生素类新污染物,质量浓度为 18~56 ng/L。在 A 点红霉素质量浓度最高,为 50 ng/L。在 B 点诺氟沙星质量浓度最高,为 56 ng/L。诺氟沙星在 A、B 两点均被检出。

(2) 按照人体健康风险评价体系,经风险简单叠加模型计算结果表明,A 点的总健康风险商为 5.4×10^{-3} ,B 点的总健康风险商为 7.7×10^{-4} ,均远小于 1,对于人体健康尚不构成明显风险。

(3) A、B 水源对应的出厂水(E、F)未检测出 23 项新污染物。说明抗生素质量浓度在 18~56 ng/L 的情况下,经过“前臭氧预处理-沉淀-混凝-过滤-臭氧活性炭深度处理-消毒”处理工艺后,可有效降解水源水中抗生素。在管网末梢水(I、J)中未检出 23 项新污染物,说明该市供水管网日常冲刷维护较为到位,尚未发现新污染物暴露风险点。

(4) 该市水源水中检出抗生素种类及浓度,较国内文献报道及其他国家或地区的水环境中检测报告情况相比种类少、质量浓度低,均为痕量水平(纳克每升或以下水平)^[5-7]。同时经主要水厂深度处理工艺处理后均未再检出,管网中不存在新污染物暴露风险点。说明该地区供水全流程新污染物风险总体处于低风险水平。

(5) 目前新污染物治理已上升到国家战略层面,水中新污染物已成为公众最关注的问题之一。部分新污染物长期存在于水体中,对环境构成较大的威胁,经过生物富集作用及蓄积作用,对人体的威胁仍不能忽视^[9]。但我国水中新污染物的监测、去除和突发事故应急等仍处于探索研究阶段。其中水中新污染物的质量基础设施建设仍面临标准体系滞后、计量溯源不足等问题,导致检测方法不标准、检测种类不全面,应加大新污染物检测的质量基础体系研究开发工作。其次是臭氧氧化工艺去除不同类型新污染物的机理研究仍不充分,建议应细化新污染物分类,针对性开展不同供水处理工艺去除新污染物的中小试试验,完善降解机理理论,明确适用范围。当原水中不同类型新污染物指标突变时,可针对性地及时调整应急处理工艺策略。同时建议在水环境中存在新污染物等有机物风险地区,加大臭氧

氧化等深度处理技术推广应用,提升现有供水厂常规工艺,保障区域供水安全。

参考文献

- [1] 国务院办公厅. 国务院办公厅关于印发新污染物治理行动方案的通知 [EB/OL]. (2022 - 05 - 24) [2024 - 05 - 29]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-05/24/content_5692059.htm.
General Office of the State Council. Notice of the General Office of the State Council on issuing the action plan for the control of new pollutants state council communique [EB/OL]. (2022-05-24) [2024 - 05 - 29]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-05/24/content_5692059.htm.
- [2] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for drinking water: GB 5749—2022 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2022.
- [3] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment-A review [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-441.
- [4] GAO P P, MAO D Q, LUO Y, et al. Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment [J]. *Water Research*, 46(7): 2355-2364.
- [5] 朱婷婷, 段标标, 宋战锋, 等. 深圳铁岗水库水体中抗生素污染特征分析及生态风险评估 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(7): 1175-1180.
ZHU T T, DUAN B B, SONG Z F, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in Tiegang Reservoir in Shenzhen [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(7): 1175-1180.
- [6] 闭凤丽, 李志广, 刘波, 等. 南方某地区水体抗生素含量及风险评估 [J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 621-624.
GUAN F L, LI Z G, LIU B, et al. Assessments of ecological and health risk induce by antibiotics in the water of a southern city [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(3): 621-624.
- [7] 鞠含俞. 查干湖典型新污染物环境行为及其生态风险管控策略 [D]. 长春: 中国科学院大学(中国科学院东北地理与农业生态研究所), 2023.
JU H Y. Environmental behavior and ecological risk management strategies of typical new pollutants in Chagan Lake [D]. Changchun: Chinese Academy of Sciences (Northeast Institute of Geography and Agroecology), 2023.
- [8] 陈春玲. 臭氧生物活性炭深度处理工艺在泉州金鸡水厂的应用研究 [J]. *皮革制作与环保科技*, 2023, 23(4): 26-28.
CHEN C L. Study on application of ozone biological activated carbon advanced treatment technology in Quanzhou Jinji water plant [J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2023, 23(4): 26-28.
- [9] 郑惠东. 2016年惠州市某水厂水源和供水水中抗生素分布特征及健康风险研究 [J]. *预防医学论坛*, 2017, 23(12): 887-891.
ZHENG H D. Study on the distribution characteristics and health risks of some antibiotics in water supply of a water plant, Huizhou City, 2016 [J]. *Preventive Medicine Tribune*, 2017, 23(12): 887-891.
- [10] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第8部分: 有机物指标: GB/T 5750.8—2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Part 8: Organic indices: GB/T 5750.8—2023 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2023.
- [11] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第9部分: 农药指标: GB/T 5750.9—2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Part 9: Pesticides indices: GB/T 5750.9—2023 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2023.
- [12] 翁天楚, 张赞. 固相萃取/气相色谱/质谱联用法测定水中艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂 [J]. *城镇供水*, 2015(1): 26-29.
WENG T C, ZHANG Y. Solid phase extraction/gas chromatography/mass spectrometry determination of aldrin, dieldrin, and isodieldrin in water [J]. *City and Town Water Supply*, 2015(1): 26-29.
- [13] 李佳伟, 张学, 李旻, 等. 生活饮用水中54种持久性有机污染物的液液微萃取结合气相色谱质谱联用测定法 [J]. *职业与健康*, 2022, 38(9): 1186-1192.
LI J W, ZHANG X, LI M, et al. Determination of 54 persistent organic pollutants in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry after liquid-liquid microextraction [J]. *Occupation and Health*, 2022, 38(9): 1186-1192.
- [14] 段小丽, 聂静, 王宗爽, 等. 健康风险评估中人体暴露参数的国内外研究概况 [J]. *环境与健康杂志*, 2009, 26(4): 370-373.
DUAN X L, NIE J, WANG Z S, et al. Human exposure factors in health risk assessment [J]. *Journal of Environment and Health*, 2009, 26(4): 370-373.
- [15] 段小丽, 黄楠, 王贝贝, 等. 国内外环境健康风险评估中的暴露参数比较 [J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(2): 99-104.

- DUAN X L, HUANG N, WANG B B, et al. Development of exposure factors research methods in environmental health risk assessment[J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29 (2): 99-104.
- [16] CLEUVERS M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen and acetylsalicylic acid [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59 (3): 309-315.
- [17] QUINN B, GAGNE F, BLAISE C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389(2/3): 306-314. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.08.038.
- [18] 中华人民共和国农业农村部. 农业农村部关于印发《2019 年动物及动物产品兽药残留监控计划》的通知 [EB/OL]. (2019-05-20) [2024-05-29]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2019/201905/201906/t20190625_6319247.htm. Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Notice of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs on Issuing the 2019 *Animal and Animal Product Veterinary Drug Residue Monitoring Plan* [EB/OL]. (2019-05-20) [2024-05-29]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2019/201905/201906/t20190625_6319247.htm.
- [19] 孙晓红, 王海香, 陈娟, 等. 动物性食品中抗生素残留对肠道菌群的影响及其微生物学 ADI [J]. *中国食品卫生杂志*, 2010, 22(5): 471-475. SUN X H, WANG H X, CHEN J, et al. Impact of antibiotics residues in animal-derived foods on intestinal microflora and the microbiological ADI [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2010, 22(5): 471-475.
- [20] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征 [J]. *生态环境*, 2007, 16(2): 384-388. YE J P, ZOU S C, ZHANG G, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, south China [J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(2): 384-388.
- [21] 许红睿, 李建, 张付刚, 等. 江苏部分地区平水期和枯水期饮用水中有机污染物的监测 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(10): 1458-1460, 1467. XU H R, LI J, ZHANG F G, LI L, et al. Monitoring of organic pollutants in drinking water during normal season and dry season in part of Jiangsu province [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2014, 24(10): 1458-1460, 1467.
- [22] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. *环境科学*, 2006(12): 2458-2462. XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the victoria harbour and the Pearl River, south China [J]. *Environmental Science*, 2006 (12): 2458-2462.
- [23] 卢诚, 张俊, 王钊, 等. 河北潘家口水库氯霉素类抗生素检测及风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1843-1849. LU C, ZHANG J, WANG Z, et al. Determination and risk assessment of chloramphenicols in Panjiakou Reservoir, Hebei Province [J]. *Chinese Environmental Science*, 2016, 36(6): 1843-1849.
- [24] 陈丽红, 曹莹, 李强, 等. 中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2023, 44(12): 6894-6908. CHEN L H, CAO Y, LI Q, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in environmental media in China [J]. *Environmental Science*, 2023, 44 (12): 6894-6908.
- [25] 吴银彪, 李汝琪, 田岳林, 等. 臭氧降解有机污染物的反应机理及影响因素 [J]. *中国环保产业*, 2010(3): 44-47. WU Y B, LI R Q, TIAN Y L, et al. Reaction mechanism and effect factor on organic pollutants degraded by ozone [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2010(3): 44-47.
- [26] 钟志聪, 赫俊国, 吴学伟, 等. 臭氧活性炭工艺处理多种新污染物复合污染研究 [J]. *给水排水*, 2024, 50(3): 1-11. ZHONG Z C, HE J G, WU X W, et al. Study on the treatment of multiple new pollutant composite pollution by ozone activated carbon process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2024, 50 (3): 1-11.

(上接第 39 页)

- [48] LIU Z, BENTEL M J, YU Y, et al. Near-quantitative defluorination of perfluorinated and fluorotelomer carboxylates and sulfonates with integrated oxidation and reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(10): 7052-7062.
- [49] WATANABE N, TAKATA M, TAKEMINE S, et al. Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(8): 7200-7205.