ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第36卷 第10期
2015年10月15日

目 次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中$PM_{2.5}$的源贡献分析…… 李莉, 安静宇, 严茹莎(3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季$PM_{2.5}$中二次无机组分的生成机制与来源解析 …… 陈仕意,曾立民,董华斌,朱彤(3554)
成都市大气$PM_{2.5}$中有机磷阻燃剂的污染水平及来源 …… 印红玲,李世平,叶芝祥,杨迎春,梁金凤,游俊杰(3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究 …… 黄帅,黄欣怡,吴水平,胡清华,陈晓秋(3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究 …… 陈一娜,赵普生,何迪,董璠,赵秀娟,张小玲(3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯 …… 郑思灿,陈天虎,刘海波,邹雪华,朱承驻,陈冬(3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素 …… 尹文华,于晓巍,韩静磊,冯桂贤,付建平,杨艳艳,鞠勇明,张素坤(3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析 …… 张妍,王元刚,卢志强,韩萌,商细彬,曹阳,张君(3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子 …… 曹畅,李旭辉,张弥,刘寿东,肖薇,肖启涛,徐家平(3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演 …… 王珊珊,李云梅,王桥,吕恒(3620)
河口盐度梯度下短叶茳芏沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征 …… 杨平,张子川,杜威宁,黄佳芳,仝川(3633)
石家庄市区土壤水分运移的稳定同位素特征分析 …… 陈同同,陈辉,韩璐,邢星,付阳阳(3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素 …… 白薇扬,张成,唐振亚,赵铮,王定勇(3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态 …… 王晓锋,袁兴中,刘红,张磊,尉建军,岳俊生(3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系 …… 王伟颖,吕昌伟,何江,左乐,颜道浩(3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移 …… 李邵龙,陈道毅(3683)
城市道路径流的排污特征 …… 武俊良,任玉芬,王雪梅,王效科,陈利顶,刘刚才(3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征 …… 段圣辉, 赵钰,单保庆,唐文忠,张文强,张淑珍,郎超(3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律 …… 杨哲,孙迎雪,石娜,胡洪营(3706)
天然有机物和电解质对水中C_{60}凝聚行为的影响 …… 方华,荆洁,于江华,王锷蓁(3715)
锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果 …… 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入(3720)
污水管网中无机氮类营养盐迁变规律 …… 金鹏康,焦丁,任武昂(3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究 …… 朱晨,吴昌永,周岳溪,伏小勇,陈学民,邱延波,吴晓峰(3738)
倒置A^2/O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性 …… 王旭东,马亚斌,王磊,杨怡婷,黄丹曦,夏四清(3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响 …… 李祥,崔剑虹,袁砚,黄勇,袁怡,刘忻(3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性 …… 李姜维,杨晓永,胡安谊,于昌平(3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径 …… 宋佳秀,李玲,盛凡凡,郭翠香,张永明,李祖元,王天丽(3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响 …… 杨朋兵,李祥,黄勇,朱亮,崔剑虹,徐杉杉(3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化 …… 鲁磊,信欣,鲁航,朱辽东,谢思建,武勇(3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化 …… 马娟,李璐,俞小军,孙雷军,孙洪伟,陈永志(3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究 …… 刘吉宝,李亚明,吕鑑,魏源送,杨敏,郁达伟(3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响 …… 贾瑞来,刘吉宝,魏源送,才兴(3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征 …… 丁咸庆,马慧静,朱晓龙,陈珊,侯红波,彭佩钦(3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响 …… 祁心,江长胜,郝庆菊,李鉴霖(3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制 …… 吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄(3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响 …… 冯书珍,苏以荣,张伟,陈香碧,何寻阳(3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响 … 沈冰洁,祝贞科,袁红朝,葛体达,王久荣,陈明利,吴晓芙,吴金水(3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险 …… 纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静(3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响 …… 陈永华,张富运,吴晓芙,梁希,袁斯文(3852)
菹草乙酸乙酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定 …… 孙颖颖,苏振霞,浦寅芳,肖辉,王长海(3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险 …… 李昆,赵高峰,周怀东,赵健,张盼伟,刘巧娜,王兴勋,刘晓茹(3866)
生物传感细胞ADP1_pWHlux在水环境急性毒性检测中的应用 …… 唐慧,宋一之,姜博,陈光玉,贾建丽,张旭,李广贺(3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况 …… 高锴,闫佩,檀翠玲,罗彦鹤,孙静,Maria E. Jönsson,Ingvar Brandt,唐运平(3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应 …… 刘林,赵群芬,金凯星,朱帅旗,王小飞,吕佳昀(3884)
黄连根茎浸提物对隆线溞的急性毒性作用 …… 陈亚楠,袁玲(3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性 …… 谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣(3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯 …… 高晨晨,李锋民,卢伦,孙玥(3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析 …… 李志华,张银,韩杏,余科,李汝佳(3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用 …… 丁佳丽,刘锐,郑炜,余卫娟,叶朝霞,陈吕军,张永明(3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展 …… 邓欢,薛洪婧,姜允斌,钟文辉(3926)
《环境科学》征订启事(3553) 《环境科学》征稿简则(3589) 信息(3705,3755,3763,3800)

养猪废水和污泥中 11 种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用

丁佳丽[1,4],刘锐[1*],郑炜[1],余卫娟[3],叶朝霞[3],陈吕军[1,2*],张永明[4]

(1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所,浙江省水质科学与技术重点实验室,嘉兴 314006; 2. 清华大学环境学院,北京 100084; 3. 嘉兴市环境保护监测站,嘉兴 314000; 4. 上海师范大学生命与环境科学学院,上海 200234)

摘要: 优化了固相萃取与高效液相色谱串联质谱联用的分析条件,使之适用于检测长三角地区养猪废水和污泥中常见的 11 种兽用抗生素(包括 4 种四环素类、2 种磺胺类、3 种喹诺酮类和 2 种大环内酯类). 该分析方法对养猪废水的平均加标回收率($n=3$)为 73.0% ~105.2%,相对标准偏差为 3.1% ~10.2%; 对污泥的平均加标回收率($n=3$)为 57.4% ~104.6%,相对标准偏差为 1.9% ~10.9%. 研究膜生物反应器中抗生素的浓度变化,发现废水中抗生素以四环素类和磺胺类为主,而污泥中以四环素类为主. 反应器对废水中四环素类抗生素的去除率为 85.2%,其中最主要的去除途径是生物分解(51.9%),其次是污泥吸附(33.2%); 而磺胺类抗生素去除率为 95.8%,几乎全部是依靠生物分解,污泥吸附很少. 摇瓶实验结果显示,污泥中积累的抗生素未对活性污泥的有机物降解活性和硝化活性产生明显影响.

关键词:养猪废水; 兽用抗生素; 高效液相色谱串联质谱法; 膜生物反应器; 污泥活性

中图分类号: X830.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2015)10-3918-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.10.049

Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment

DING Jia-li[1,4], LIU Rui[1*], ZHENG Wei[1], YU Wei-juan[3], YE Zhao-xia[3], CHEN Lü-jun[1,2*], ZHANG Yong-ming[4]

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Environment in Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Jiaxing Environmental Protection Monitoring Station, Jiaxing 314000, China; 4. College of Life and Environmental Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: In order to determine eleven commonly used veterinary antibiotics (including four tetracyclines, two sulfonamides, three quinolones and two macrolides) in piggery wastewater and activated sludge in the Yangtze River Delta region, the conditions of solid phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry were optimized. The recovery rate and relative standard deviations of the method were confirmed as 73%-105.2%, 3.1%-10.2% for piggery wastewater ($n=3$) and 57.4%-104.6%, 1.9%-10.9% ($n=3$) respectively for the activated sludge. Removal of antibiotics was then studied in a membrane bioreactor. The results showed that antibiotics of both tetracycline and sulfonamide species took a large portion in the wastewater, while tetracycline species were the dominant in the sludge. Tetracycline species in the wastewater were removed by 85.2%, mainly through biodegradation (51.9%) and secondly by sludge adsorption (33.2%). By comparison, sulfonamide species was removed by 95.8%, almost all through biodegradation while little by sludge adsorption. Flask tests suggested that the accumulated antibiotics in the sludge give no significant influence on the microbial removal of organics and ammonium.

Key words: piggery wastewater; veterinary antibiotics; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; membrane bioreactor; sludge activity

兽用抗生素有治疗细菌性感染、促进生长的双重作用,被广泛应用于集约化的畜禽养殖. 我国畜禽养殖中抗生素滥用现象较严重且生物体利用率不高. 据统计,约 28% ~100% 的抗生素母体及其代谢产物随畜禽排泄物进入水体、沉积物、土壤等环境介质[1]. 受抗生素持续污染的水体中总抗生素含量处于 ng·L^{-1} 乃至 μg·L^{-1} 水平,底泥和土壤中总抗生素含量处于 μg·kg^{-1} 乃至 mg·kg^{-1} 水平[2,3]. 抗生素在极其微量的剂量下就会危害人体健康、影响生态安全. 其最大危害是诱导生成耐药细菌株,进而诱

收稿日期: 2014-03-16; **修订日期**: 2015-05-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)重大项目(2012AA06A304); 嘉兴市科技计划项目(2014AY21014); 南湖区科技计划项目(2013QS01)

作者简介: 丁佳丽(1989 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为养猪废水中抗生素的污染评估与去除技术,E-mail: wdoxssy@sina.com

* 通讯联系人,E-mail: liuruitsinghuazj@gmail.com; chenlj@mail.tsinghua.edu.cn

导产生可在生物间水平转移扩散的抗性基因(ARGs),从而使人和生物在得病后丧失被抗生素治愈的能力[4]. 此外,环境介质中高浓度的抗生素残留会影响植物生长[1]；有些抗生素的降解产物和代谢产物还可能比母体具有更大的生物毒性和生物危害性[5].

我国关于畜禽养殖排泄物的排放标准中,尚没有抗生素的规定. 然而有限的研究已经表明,畜禽养殖排泄物中抗生素含量很高. 卫丹等[6]在养猪沼液中检出了高浓度的四环素类和磺胺类抗生素,指出规模化养猪沼液中抗生素总浓度在 10.1 ~ 1 090 $\mu g \cdot L^{-1}$之间. Luo 等[7]研究发现 8 种兽用抗生素在养猪场和鱼塘的检出浓度在 0.12 ~ 47 $\mu g \cdot L^{-1}$之间,比当地污水处理厂的检出浓度高 1 ~ 2 个数量级. 集约化养猪业给农村水体带来了严重的抗生素污染. 闾幸等[8]报道养猪密集的乡镇河道中抗生素总浓度在 65.6 ~ 467.0 $ng \cdot L^{-1}$之间,明显高于市区河道. Kim 等[9]研究发现四环素类、磺胺类等兽用抗生素多集中暴露于重要的农业活动区域内. 废水中的抗生素可以通过生物处理技术得到高效去除[10,11],特别是活性污泥法与膜分离技术相结合的膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR),对抗生素有良好的去除效果[12,13].

在生物处理系统中,吸附和生物降解都可能是废水中抗生素去除的重要途径. 目前关于废水中抗生素生物去除的报道,大多数只关注了水中抗生素的减少,并未对污泥中抗生素的含量进行分析,因此无法从物料平衡的角度解释抗生素的真正去向. 本文在既有研究报道[6~8]的基础上,针对长三角地区养猪废水和污泥中较常见的 11 种兽用抗生素,优化了固相萃取(solid-phase extraction, SPE)与高效液相色谱串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)联用的分析条件,SPE 阶段使用替代标质控污泥中抗生素的回收率,HPLC-MS/MS 分析阶段采用内标法质控复杂基质下微量污染物的检出效果. 使用该分析技术研究了膜生物反应器对抗生素的去除规律,并采用序批式摇瓶实验粗略探讨了污泥中吸附的抗生素对污泥活性的影响.

1　材料与方法

1.1　仪器与试剂

Waters e2695 型液相色谱仪、Waters TQ Detector 型串联三重四级杆质谱仪、Masslynx 4.0 工作站(美国 Waters 科技公司)；十二孔固相萃取装置(美国 Supelco 公司)；阴离子交换柱(SAX,3 mL/200 mg,美国 Thermo Fisher Scienticfic 公司)；固相萃取柱(Oasis HLB,6 cc/200 mg,美国 Waters 科技公司)；0.7 μm GF/F 玻璃纤维滤膜(英国 Whatman 公司)；0.22 μm 聚四氟乙烯膜 PTFE(上海安谱科学仪器有限公司)；TOC-V_{CSN}分析仪(日本岛津公司)；PVDF 平板膜(日本三菱丽阳株式会社)；BT100-2J 精密蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司)；JJ-1 精密增力搅拌器(上海华科实验器材有限公司)；便携式 DO 仪(DO-31P,日本 DKK-TOA 公司).

11 种抗生素标准品：四环素(tetracycline, TC)、金霉素(chlortetracycline, CTC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)、强力霉素(doxycycline, DC)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)、磺胺二甲嘧啶(sulfadimidine, SMD)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)、诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、泰乐菌素(tylosin, TYL)、罗红霉素(roxithromycin, RTM)购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司；内标物标准品西玛通(simatone)购自美国 Accustandard 公司；替代标标准品 thiabendazole-d_4(TBH-D_4)、sulfamethoxazole-d_4(SAX-D_4)、ciprofloxacin-d_8(CFX-D_8)、erythromycin-^{13}C-d_3(ETM-^{13}C-D_3)购自加拿大 Toronto Research Chemicals 公司. 甲醇、乙腈为色谱纯,EDTA 钠、柠檬酸、柠檬酸钠均为分析纯,乙酸钠、葡萄糖、硫酸铵、磷酸一氢钾、碳酸氢钠、硫酸镁、氯化铁、氯化钙、氯化钾、硫酸亚铁、硫酸锌、硫酸铜、钼酸钠、氯化钴均为化学纯,实验用水为 Milli-Q 水.

抗生素混标液：准确称取 11 种抗生素各 5 mg,用甲醇定容到 100 mL 的棕色容量瓶中,配制成每种抗生素浓度均为 50 $mg \cdot L^{-1}$的标液. 内标液：溶有 10 $mg \cdot L^{-1}$西玛通的甲醇溶液. 替代物混标液：溶有 4 种 1 $mg \cdot L^{-1}$替代标的甲醇溶液. 上述抗生素混标液、内标液、替代物混标液均 4℃下密封保存,1 个月内使用. 提取缓冲液：甲醇、0.1 $mol \cdot L^{-1}$的 Na_2EDTA 溶液、柠檬酸盐缓冲液(pH = 4)体积比分别为3∶1∶2.

1.2　抗生素的固相萃取

1.2.1　废水样品的固相萃取

待测废水用 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤,量取 20 mL 到 1 L 细口玻璃瓶中,用 Milli-Q 水稀释 10 倍以防止有机物堵塞 Oasis HLB 柱,再用 10% 盐酸调

节 pH = 4.0. 上述液体通过活化后的 Oasis HLB 柱[该小柱预先顺次通入 2 mL 甲醇、2 mL Milli-Q 水、2 mL 盐酸水溶液(pH = 4.0),反复活化 3 次],使水中抗生素在小柱上富集后,用 5% 甲醇溶液清洗柱子,并真空干燥 10 min. 最后,用 5 mL 甲醇缓慢洗脱到玻璃离心管中,氮吹至 0.5 mL,再加入 20 μL 内标液,甲醇定容到 2 mL. 上述溶液经过 0.22 μm PTFE 针式滤器过滤,收集在 2 mL 棕色玻璃瓶中,4℃避光保存,2 d 内完成测试.

1.2.2 污泥样品的固相萃取

污泥样品的前处理方法在文献[7,14]的基础上优化获得,为防止污泥中含有的大量有机物堵塞 SAX-HLB 串联柱,减少进样污泥量. 24 h 冻干污泥过 150 目孔筛后,准确称量 0.2 g 置于 10 mL 离心管中,添加替代标混合液 200 μL. 加入 5 mL 提取缓冲液,涡旋混合 1 min,超声 15 min, 3 500 $r \cdot min^{-1}$ 离心 5 min,收集上清液. 上述提取步骤共重复 3 次,合并 3 次提取液约 13 ~ 15 mL,经过 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,用 Milli-Q 水稀释到 200 mL,再用 10% 盐酸调节 pH = 4.0. 混合液通过串联的 SAX-HLB 小柱[该串联体系预先顺次通入 2 mL 甲醇、2 mL纯水、2 mL 盐酸水溶液(pH = 4.0),反复活化 3 次],使水中抗生素在小柱上富集后,拆除 SAX 柱. 用 5% 甲醇溶液清洗 HLB 柱,真空干燥 10 min. 用 5 mL 甲醇缓慢洗脱到玻璃离心管中,氮吹至 0.5 mL,再加入 20 μL 的内标液,甲醇定容到 2 mL. 溶液经过 0.22 μm PTFE 针式滤器过滤,收集在 2 mL 棕色玻璃瓶中,4℃避光保存,2 d 内完成测试.

1.3 LC-MS/MS 分析

LC-MS/MS 分析条件参照文献[8],不过采用内标法进行检测. 内标法利用内标物与被测组分恒定的内在比例,以校准和消除由于操作条件波动而对分析结果产生的影响,从而较外标法在定量分析中更加精确. 内标物质选用与抗生素性质结构相似、但极少在自然环境介质中检出的西玛通[15,16]. 分别选取 TBH-D_4、SAX-D_4、CFX-D_8 和 ETM-^{13}C-D_3 作为四环素类、磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的替代标[17,18]. 替代标与同一类抗生素性质结构相似,回收率高低通常可以指示 SPE-HPLC-MS/MS 测试方法的可行性及 SPE 样品制备的情况. 11 种抗生素和 5 种内标、替代标优化后的 MRM 模式参数如表 1 所示.

表 1 16 种目标物的 MRM 模式参数

Table 1 MRM parameters of 16 compounds

目标物	母离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	锥孔电压 /V	碰撞电压 /V
TC	444.9	427.3	409.7	30	20/20
OTC	461.1	443	425.8	40	25/25
CTC	479	443.8	461.9	40	25/25
DC	444.9	427.7	153.6	30	20/30
SMD	279	155.6	185.7	40	25/25
SMX	254	155.6	91.6	30	20/35
ENR	360	341.8	315.8	40	30/25
CIP	331.9	313.7	287.8	40	20/25
NOR	320	301.7	275.8	40	30/25
TYL	916.3	772	173.8	40	30/40
RTM	837.2	679.1	157.7	40	20/35
TBD-D_4	206	134.7	178.5	40	35/25
SMX-D_4	257.8	159.7	111.7	30	15/30
CFX-D_8	340.2	321.8	295.9	40	20/30
ETM-^{13}C-D_3	720.3	161.8	562.0	40	35/25
simatone	198	127.6	123.6	40	25/25

1.4 废水和污泥的添加回收实验

嘉兴市某大型养猪场沼液,使用聚合氯化铝和聚丙烯酰胺混凝沉淀去除悬浮物. 由此获得的滤液 COD 浓度为(1 101 ±216) $mg \cdot L^{-1}$,可以代表大多数养猪场废水的有机物浓度[6]. 向滤液中添加 11 种抗生素的混合标准液,使每种抗生素的添加浓度为 20 $\mu g \cdot L^{-1}$ 或 50 $\mu g \cdot L^{-1}$. 测试添加抗生素混合标准液前后滤液中抗生素浓度的增量,与理论添加浓度的比值即计算为回收率. 20 $\mu g \cdot L^{-1}$ 和 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ 添加实验各平行测试 3 次.

取 MBR 中处理养猪沼液的活性污泥,离心(5 min、3 000 $r \cdot min^{-1}$)后保留污泥相,冷冻干燥 24 h,

研磨过 150 目孔筛. 准确称取 0.2 g 干燥污泥样品于 50 mL 离心管中,添加替代标混合液 200 μL. 随后,添加 11 种抗生素的混合液,使每种抗生素的添加浓度分别为 50 $\mu g \cdot kg^{-1}$和 200 $\mu g \cdot kg^{-1}$. 测试添加抗生素混合标准液前后污泥中抗生素浓度的增量,与理论添加浓度的比值即计算为回收率. 50 $\mu g \cdot kg^{-1}$和 200 $\mu g \cdot kg^{-1}$添加实验各平行测试 3 次.

1.5　膜生物反应器处理养猪废水实验

完全混合式膜生物反应器,有效容积 15 L. 内置 1 片 PVDF 平板膜(有效膜面积 0.1 m^2,膜孔径 0.1 μm). 采用可编程逻辑控制器(PLC)控制间歇进出水和曝气过程. 每天 2 个运行周期,每个运行周期 12 h,具体运行模式如下:进水 10 min →无曝气 55 min →曝气 90 min →进水 4 min →无曝气 45 min →曝气 100 min →进水 4 min →无曝气 50 min →曝气 95 min →进水 2 min →无曝气 55 min →曝气 40 min →曝气、膜过滤出水 120 min. 该运行模式是为提高脱碳脱氮除磷效率而优化设计的. 进出水输送采用蠕动泵;曝气阶段维持溶解氧浓度为 0.5 ~ 2.0 $mg \cdot L^{-1}$;不曝气阶段增加叶轮搅拌,转速 2 000 $r \cdot min^{-1}$. 使用加热棒维持水温为 29 ~ 32℃.

接种污泥来自某城市污水厂,接种浓度(MLSS)是6 300 $mg \cdot L^{-1}$. 反应器共运行 1 ~ 93 d,分为如下 2 个工况:工况 1(1 ~ 62 d),HRT = 7 d,SRT = 62 d,进水使用养猪沼液原水,因此进水 COD/TN 较低,仅为 0.7;工况 2(63 ~ 93 d),HRT = 5 d,SRT = 93 d,为解决工况 1 中因碳源不足而导致的污泥浓度不增加、污泥解体的问题,在进水中外加乙酸钠使进水 COD/TN 提高至 2.1. 分别在第 34、54、62、70、93 d 取水样和污泥样品来测试抗生素浓度.

抗生素的物料平衡计算按照下述方法:34 ~ 62 d 使用的原水是同一天采集后、拿回实验室冷藏储存的水样,实验期间水质变化不大:COD 浓度为(984 ± 231) $mg \cdot L^{-1}$、氨氮浓度为(831 ± 145) $mg \cdot L^{-1}$;抗生素总浓度为(44.82 ± 1.23) $\mu g \cdot L^{-1}$. 此期间出水水质也变化不大:COD 浓度为(481 ± 135) $mg \cdot L^{-1}$;氨氮浓度为(229 ± 74) $mg \cdot L^{-1}$;抗生素总浓度为(6.70 ± 1.66) $\mu g \cdot L^{-1}$. 全程无排泥操作,平均 MLSS 为(6.8 ± 0.7) $g \cdot L^{-1}$.

基于水相、污泥相和生物降解的抗生素存在质量平衡关系[19],按照式(1)、(2)进行物料平衡估算,得出抗生素流入量($M_{流入}$)、流出量($M_{流出}$)、污泥吸附量($M_{污泥}$)、水相积累量($M_{水相}$)和生物降解量($M_{降解}$)关系如下:

$$M_{流入} - M_{流出} = M_{水相} + M_{污泥} + M_{降解} \quad (1)$$

$$Q \cdot (c_{流入} - c_{流出}) = c_{水相} \cdot V + \mathrm{MLSS} \cdot c_{污泥} \cdot V \cdot 10^{-3} + M_{降解} \quad (2)$$

式中,$M_{流入}$:随进水流入 MBR 的抗生素质量,μg;$M_{流出}$:随出水流出 MBR 的抗生素质量,μg;$M_{水相}$:反应器上清液中积累的抗生素质量,μg;$M_{污泥}$:污泥中吸附的抗生素质量,μg;$M_{降解}$:反应器内降解的抗生素质量,μg;$c_{流入}$:进水中抗生素浓度,$\mu g \cdot L^{-1}$;$c_{流出}$:出水中抗生素浓度,$\mu g \cdot L^{-1}$;$c_{水相}$:上清液中抗生素浓度,$\mu g \cdot L^{-1}$;$c_{污泥}$:污泥相中抗生素浓度,$\mu g \cdot kg^{-1}$;Q:反应器的总处理水量,L;V:反应器的有效容积,L;MLSS:反应器内污泥浓度,$g \cdot L^{-1}$.

1.6　抗生素对污泥活性的影响实验

参照 BOD_5 测试方法[20]配制稀释水:取 3 mL 磷酸盐缓冲浓缩液[21]、1 mL 的 22.5 $g \cdot L^{-1}$硫酸镁溶液、1 mL 的 0.25 $g \cdot L^{-1}$氯化铁溶液和 27.5 $g \cdot L^{-1}$的 1 mL 氯化钙溶液,加入 1 L Milli-Q 水中. 配制葡萄糖配水:600 $mg \cdot L^{-1}$葡萄糖、189 $mg \cdot L^{-1}$硫酸铵、37 $mg \cdot L^{-1}$磷酸一氢钾、微量营养盐[22,23](包括:$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 8.5 $mg \cdot L^{-1}$、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 85 $mg \cdot L^{-1}$、KCl 110 $mg \cdot L^{-1}$、$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 5 $mg \cdot L^{-1}$、$MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 2 $mg \cdot L^{-1}$、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1 $mg \cdot L^{-1}$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.1 $mg \cdot L^{-1}$、$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$ 0.05 $mg \cdot L^{-1}$、$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.001 $mg \cdot L^{-1}$). 该葡萄糖配水的 COD、氨氮和总磷浓度分别约为 600、40 和 10 $mg \cdot L^{-1}$.

城市污水厂好氧污泥取回后空曝 24 h,3 000 $r \cdot min^{-1}$离心 5 min 去除上清液,用稀释水洗涤 1 次,离心取泥饼放入盛有 10 L 葡萄糖配水的 SBR 反应器中,调整污泥 MLSS 为 2 $g \cdot L^{-1}$,28 ~ 30℃水浴. 运行方式:曝气 11.5 h,静置沉淀 0.5 h,排水 5 L,再重新注入 5 L 葡萄糖配水,并添加碳酸氢钠调节 pH 7.0 ~ 7.5. 连续换水培养 10 d 后,认为驯化完成.

污泥活性测试分为 3 组实验:内源呼吸组、无抗生素对照组和抗生素实验组,分别在添加了 600 mL 溶液的 3 个 1 L 锥形瓶中进行,驯化污泥的初始 MLSS 控制在约 2 $g \cdot L^{-1}$. 内源呼吸组是为了排除污泥解体、吸附作用等对实验结果的影响,因此该组使用的溶液只加入了葡萄糖配水中的微量营养盐成分,不加碳氮磷成分,也不添加四环素;无抗生素对照组是为了观察不受抗生素污染的污泥对常规水质指标的降解状况,因此该组溶液中加入葡萄糖配水,不加

四环素；抗生素实验组是为了观察受到抗生素污染的污泥对常规水质指标的降解状况，溶液中加入葡萄糖配水，并添加 20 mg·kg^{-1}四环素. 三组锥形瓶均用双层透气纱布封口，于转速 130 r·min^{-1}、温度 30℃的恒温水浴摇床内振摇充氧. 实验开始后每隔 1 h 取 10 mL 水样，监测 TOC 和氨氮的浓度减少情况.

常规水质指标 COD、氨氮分析参照标准方法[24]. TOC 使用 TOC-V_{CSN}分析仪测试(日本岛津公司). MLSS 依据重量法测定.

2 结果与讨论

2.1 SPE-LC-MS/MS 对养猪废水和污泥中抗生素分析的适用性

抗生素标准曲线的线性范围和相关系数 R^2，以及废水和污泥中的添加回收率与检出下限如表 2 所示. 11 种抗生素在相应的浓度范围内呈现良好的线性关系，标准曲线的相关系数值 R^2 均在 0.99 以上. 以产生峰对峰信噪比为 3(S/N=3)计算方法检出限(LOD)，获得废水中检出限为 4 ~ 71 ng·L^{-1}，污泥中检出限为 0.4 ~ 7.1 μg·kg^{-1}. 养猪废水中抗生素的平均添加回收率为 73.0% ~ 105.2%，相对标准偏差为 3.1% ~ 10.2% (n=3)；在污泥中的平均添加回收率为 57.4% ~ 104.6%，相对标准偏差为 1.9% ~ 10.9% (n=3).

上述添加回收率与文献报道结果接近. Li 等[25]报道白洋淀湖水和沉积物中 22 种磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的平均加标回收率(n=3)为 82.7% ~ 121.1% 和 63.4% ~ 132.2%. 王硕等[26]开展污泥中氯霉素、大环内酯类、喹诺酮类、四环素类和磺胺类抗生素的加标回收实验，得出加标水平为 1 ~ 250 μg·kg^{-1}时的平均回收率分别为 40% ~ 111%. 本研究取得的废水和污泥中抗生素检测下限也与已有报道接近. Ben 等[27]指出养猪废水中 9 种抗生素的方法检出限为 3 ~ 85 ng·L^{-1}. Yang 等[18]报道河流底泥中 14 种抗生素的检出限为 0.3 ~ 14.0 μg·kg^{-1}.

表 2 11 种抗生素的线性系数、回收率和检出限

Table 2 Linear coefficient, recovery rate and detection limits of the eleven antibiotics

目标物	替代标	线性系数	线性范围/μg·L^{-1}	回收率/%				检出限	
				废水		污泥		废水/ng·L^{-1}	污泥/μg·kg^{-1}
				20 μg·L^{-1}	50 μg·L^{-1}	50 μg·kg^{-1}	200 μg·kg^{-1}		
DC	TBD-D_4	0.998	5 ~ 1 600	90.7 ± 7.1	94.4 ± 6.3	79.1 ± 8.5	86.5 ± 3.5	28	2.8
TC	TBD-D_4	0.996	5 ~ 1 600	80.4 ± 6.6	95.9 ± 7.8	87.2 ± 9.9	73.4 ± 2.1	44	4.4
OTC	TBD-D_4	0.996	5 ~ 1 600	80.6 ± 3.1	86.7 ± 4.6	86.7 ± 7.5	90.0 ± 9.6	82	8.2
CTC	TBD-D_4	0.993	5 ~ 1 600	85.0 ± 9.2	91.9 ± 6.0	77.4 ± 7.3	85.6 ± 3.4	51	5.1
SMD	SMX-D_4	0.998	5 ~ 1 600	81.6 ± 3.9	87.0 ± 4.3	83.1 ± 5.8	104.6 ± 2.9	13	1.3
SMX	SMX-D_4	0.998	5 ~ 1 600	84.4 ± 5.2	84.7 ± 3.9	91.9 ± 6.5	88.9 ± 2.7	4	0.4
ENR	CFX-D_8	0.993	10 ~ 1 600	73.0 ± 9.8	87.1 ± 8.4	67.0 ± 10.9	70.0 ± 8.9	52	5.2
NOR	CFX-D_8	0.992	10 ~ 1 600	79.6 ± 6.0	76.8 ± 7.1	57.4 ± 6.6	60.1 ± 7.2	71	7.1
CIP	CFX-D_8	0.995	10 ~ 1 600	73.1 ± 9.3	105.2 ± 7.7	59.2 ± 10.7	61.5 ± 8.7	62	6.2
TYL	ETM-^{13}C-D_3	0.999	5 ~ 1 600	84.2 ± 10.2	90.0 ± 6.7	77.3 ± 8.4	78.9 ± 3.8	18	1.8
RTM	ETM-^{13}C-D_3	0.996	5 ~ 1 600	78.4 ± 10.1	79.5 ± 7.6	86.4 ± 6.8	84.2 ± 1.9	20	2.0

2.2 MBR 对养猪沼液中抗生素的去除效果研究

养猪废水和活性污泥中抗生素的浓度变化如表 3 和表 4 所示. 进水中抗生素总浓度在 42.92 ~ 46.51 μg·L^{-1}之间. 其中，四环素类抗生素的含量最高，为 29.15 ~ 33.46 μg·L^{-1}；磺胺类抗生素含量次之，为 7.72 ~ 9.08 μg·L^{-1}；喹诺酮类抗生素含量第三，为 3.11 ~ 7.76 μg·L^{-1}；大环内酯类抗生素含量最少，为 0.07 ~ 0.47 μg·L^{-1}，RTM 在各次测试中均未检出.

MBR 出水抗生素总浓度为(6.94 ± 1.50) μg·L^{-1}，MBR 对废水中总抗生素的去除率为 84.3% ± 3.6%. 其中，四环素类的去除率 86.4% ± 4.2%，磺胺类的去除率 95.7% ± 1.9%. 活性污泥上清液中无论是单个抗生素、还是抗生素总浓度，都与 MBR 出水相近，表明膜截留对水中抗生素的去除没有直接作用.

污泥中抗生素总浓度在 34 d 为5 017.4 μg·kg^{-1}，此后持续增加，至 62 d 增加至13 776.7 μg·kg^{-1}，之后趋于稳定. 各种抗生素在污泥中的积累浓度于 34 ~ 62 d 间几乎都出现了不同程度的持续增高.

如表 5 所示，对运行 34 ~ 62 d MBR 中抗生素进行物料衡算，发现废水中的总抗生素有 14.8% 随出水流出，其余 85.2% 被 MBR 去除，其中，通过生物分解等方式去除的占 51.9%，而通过污泥吸附去除的占 33.2%. 四环素的去除情况与抗生素总浓度相似，MBR 对废水中四环素的去除率为 87.5%，其中

生物分解等去除了 45%，而污泥吸附去除了 42.6%．活性污泥吸附对喹诺酮类抗生素的去除贡献也很大．MBR 对废水中喹诺酮类抗生素的去除率为 52.2%，其中生物分解和污泥吸附分别占了 27.3% 和 23.6%．活性污泥吸附对磺胺类抗生素去除几乎没有贡献，磺胺类抗生素去除率高达 95.8%，几乎全部依靠生物分解．大环内酯类抗生素浓度过低，因此不予评价．

表 3　MBR 处理前后养猪废水中抗生素浓度变化[1)]/μg·L^{-1}

Table 3　Changes in antibiotic concentrations during MBR treatment of piggery wastewater/μg·L^{-1}

时间/d	项目	DC	TC	OTC	CTC	SMD	SMX	ENR	CIP	NOR	TYL	RTM	总和
	进水	19.43	11.36	1.59	1.08	6.38	1.34	1.00	1.04	1.07	0.08	—	44.37
34	出水	3.57	1.90	0.39	0.24	0.09	—	0.95	0.74	1.07	0.09	—	9.04
	上清液	2.94	1.70	0.29	0.21	0.12	—	0.19	3.61	1.24	0.04	—	10.34
	进水	17.62	9.22	1.05	1.93	8.60	0.25	1.39	2.84	3.53	0.08	—	46.51
54	出水	0.78	0.42	0.45	1.03	0.22	0.19	0.11	0.10	1.94	0.07	—	5.31
	上清液	1.04	0.62	0.36	0.58	0.23	0.20	0.38	0.55	1.88	0.10	—	5.94
	进水	15.44	11.19	1.70	2.92	8.88	0.20	0.56	0.77	1.86	0.07	—	43.59
62	出水	1.00	0.97	—	1.11	0.38	0.21	0.07	0.08	1.86	0.08	—	5.76
	上清液	1.14	1.06	0.37	1.04	0.23	0.20	0.39	0.63	1.87	0.07	—	7.00
	进水	16.5	9.51	0.84	2.30	8.29	0.21	1.54	1.25	2.01	0.47	—	42.92
70	出水	2.27	1.26	—	1.55	0.22	0.20	0.19	0.02	1.93	—	—	7.64
	上清液	3.21	1.77	—	0.39	0.25	—	0.15	1.26	2.14	0.34	—	9.51

1)“—”表示未检出，下同

表 4　活性污泥中抗生素浓度/μg·kg^{-1}

Table 4　Antibiotic concentrations in the activated sludge/μg·kg^{-1}

时间/d	DC	TC	OTC	CTC	SMD	SMX	ENR	CIP	NOR	TYL	RTM	总和
34	2 541.0	1 517.0	149.9	673.4	2.2	1.9	14.6	92.6	20.6	4.2	—	5 017.4
54	4 396.2	3 054.1	153.9	1 656.1	—	7.4	113.3	155.3	114.9	6.5	—	9 657.4
62	6 838.0	3 858.1	264.8	1 823.2	52.6	32.0	185.3	257.2	437.4	28.2	—	13 776.7
70	6 634.1	2 448.0	269.6	2 250	43.6	16.1	114.6	118.7	226.4	33.8	—	12 154.9

表 5　MBR 中抗生素的物料恒算

Table 5　Mass balance of antibiotics in MBR

目标物	$M_{流入}$		$M_{流出}$		$M_{污泥}$		$M_{水相}$		$M_{降解}$	$M_{流出}/M_{流入}$	$M_{污泥}/M_{流入}$	$M_{降解}/M_{流入}$
	$c_{流入}$/μg·L^{-1}	$M_{流入}$/μg	$c_{流出}$/μg·L^{-1}	$M_{流出}$/μg	$c_{污泥}$/μg·kg^{-1}	$M_{污泥}$/μg	$c_{水相}$/μg·L^{-1}	$M_{水相}$/μg	/μg	/%	/%	/%
总抗生素	44.82	2 689.2	6.64	398.4	8 759.3	893.4	0.031	0.47	1 396.9	14.8	33.2	51.9
四环素类	31.51	1 890.6	3.95	237	7 902.7	806.1	−0.17	−2.55	850.1	12.5	42.6	45.0
磺胺类	8.55	513	0.36	21.6	80.45	8.2	−0.038	−0.58	483.8	4.2	1.6	94.3
喹诺酮类	4.69	281.4	2.24	134.4	752.2	76.7	0.25	3.75	66.6	47.8	27.3	23.6
大环内酯类	0.077	4.6	0.080	4.8	24.0	2.4	−0.010	−0.16	−2.4	104.3	52.1	−53.0

本实验发现污泥吸附和生物降解都是 MBR 去除抗生素的重要途径．其中，四环素类抗生素的去除以生物降解为主，污泥吸附为次，磺胺类则主要通过生物降解去除，污泥吸附贡献极小．这与 Abegglen 等[28]研究结论基本一致，该文献也报道 MBR 处理抗生素等微量有机物主要依靠生物转化，但是污泥吸附也发挥了重要作用．但是，在活性污泥法(CAS)、序批式活性污泥法(SBR)等工艺中发现四环素类抗生素的去除以污泥吸附为主，极少或者小部分被生物降解，磺胺类的去除以生物降解为主[11, 29, 30]．这可能是由于 MBR 中高生物量浓度和长污泥停留时间等因素提高了抗生素等难降解有机物的去除率，同时也提高了有机物的生物降解率[31]．

2.3　抗生素对污泥降解活性的影响

内源呼吸组摇瓶实验前后水相中四环素浓度为未检出和 0.12 μg·L^{-1}，污泥中浓度为 0.97 mg·kg^{-1}和 0.90 mg·kg^{-1}．无抗生素对照组摇瓶实验前后水相中四环素浓度为 0.04 μg·L^{-1}和 0.23 μg·L^{-1}，污泥中浓度为 0.84 mg·kg^{-1} 和 1.02

mg·kg^{-1}. 有抗生素实验组摇瓶实验前后水相中四环素浓度为 0.81 μg·L^{-1}和 0.56 μg·L^{-1},污泥中四环素浓度为 17.8 mg·kg^{-1}和 18.3 mg·kg^{-1}. 相比内源呼吸组和无抗生素对照组,抗生素添加组的水中和污泥中抗生素浓度显著偏高,且污泥中浓度接近连续运行 MBR 反应器活性污泥中达到的最大抗生素浓度.

各组活性污泥对 TOC 的降解曲线如图 1 所示. 内源呼吸组没有投加碳源,水中 TOC 保持在 7.0 ~ 20.7 mg·L^{-1}之间,主要来自活性污泥的释放和分解. 无抗生素对照组和有抗生素实验组的初始 TOC 浓度为 204.5 mg·L^{-1},摇瓶实验开始后 TOC 浓度迅速下降,7 h 后二者浓度与空白组接近. 受到抗生素污染的污泥与没有抗生素污染的污泥,在去除 TOC 方面,活性差别不大.

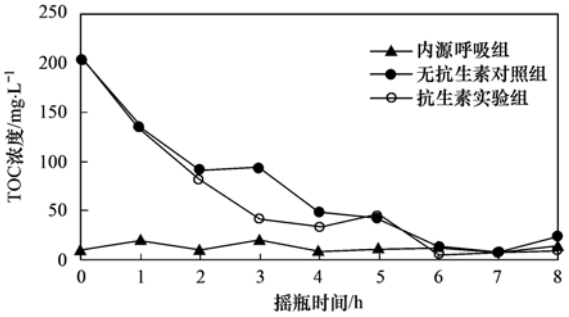

图 1 不同活性污泥对葡萄糖的降解曲线

Fig. 1 Degradation curve of glucose by different sludge

各组活性污泥对氨氮的降解曲线如图 2 所示. 内源呼吸组没有投加氨氮,水中氨氮在 0 ~ 1.8 mg·L^{-1}之间,主要来自活性污泥的释放和分解. 无抗生素对照组和有抗生素实验组的初始氨氮浓度分别为 37.6 mg·L^{-1}和 34.3 mg·L^{-1}. 摇瓶实验 5 h 内两组实验的氨氮浓度均迅速下降,5 h 后二者浓度稳定在 10 mg·L^{-1}左右,不再呈现下降趋势. 由此可见,受到抗生素污染的污泥与没有抗生素污染的污泥,在去除氨氮方面活性也差别不大. Abegglen 等[28]同样发现,浓度 500 ~ 1 000 mg·L^{-1}的磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、罗红霉素等抗生素对污泥硝化和反硝化作用没有抑制.

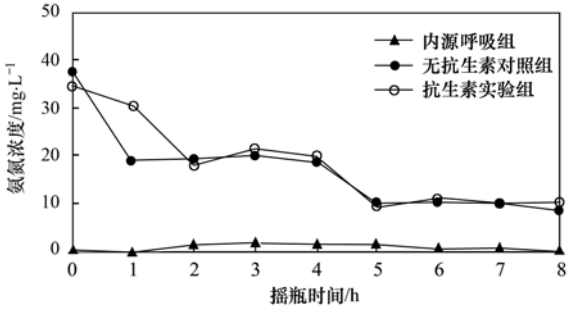

图 2 不同活性污泥对氨氮的降解曲线

Fig. 2 Degradation curve of ammonia nitrogen by different sludge

3 结论

优化建立了适合同步检测养猪废水和活性污泥中 11 种兽用抗生素的 HPLC-MS/MS 技术,采用内标法定量,检出限低、灵敏度高. 将该方法用于研究 MBR 对猪场沼液中抗生素的去除,发现 MBR 对四环素和喹诺酮类抗生素的去除不但依靠生物降解,还很大程度利用了污泥吸附; 而对磺胺类抗生素的去除则基本全部依靠生物降解,污泥吸附贡献不大. 在实验范围内,受到抗生素污染的污泥在去除 TOC、氨氮方面活性似乎没有呈现明显变化.

参考文献:

[1] Kim K R, Owens G, Kwon S I, *et al*. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, **214**(1-4): 163-174.

[2] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al*. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China[J]. Science of the Total Environment, 2013, **452-453**: 365-376.

[3] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 苕溪流域典型断面底泥 14 种抗生素污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 667-672.

[4] 罗义, 周启星. 抗生素抗性基因(ARGs)——一种新型环境污染物[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(8): 1499-1505.

[5] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, **23**(8): 2300-2308.

[6] 卫丹, 万梅, 刘锐, 等. 嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2650-2657.

[7] Luo Y, Xu L, Rysz M, *et al*. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the haihe river basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(5): 1827-1833.

[8] 闾幸, 余卫娟, 兰亚琼, 等. 嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3368-3373.

[9] Kim S C, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(1): 50-57.

[10] 童子林, 刘元璐, 胡真虎, 等. 四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 1028-1032.

[11] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(9): 3468-3473.

[12] Sahar E, Messalem R, Cikurel H, *et al*. Fate of antibiotics in

activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR)[J]. Water Research, 2011, **45**(16): 4827-4836.

[13] Radjenovic J, Petrovic M, Barceló D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, **387**(4): 1365-1377.

[14] 徐琳, 罗义, 徐冰洁. 海河底泥中12 种抗生素残留的液相色谱串联质谱同时检测[J]. 分析测试学报, 2010, **29**(1): 17-21.

[15] Yang X, Flowers R C, Weinberg H S, *et al*. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant [J]. Water Research, 2011, **45**(16): 5218-5228.

[16] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1817-1823.

[17] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al*. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, **1244**: 123-138.

[18] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, *et al*. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(16): 3424-3432.

[19] Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Navalón A, *et al*. Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors [J]. Science of the Total Environment, 2013, **442**(1): 317-328.

[20] 刘锐, 范举红, 穆春芳, 等. 制药废水的可生物降解性与生物毒性研究[J]. 生态毒理学报, 2011, **6**(5): 485-490.

[21] 穆春芳. 制药废水处理技术研究和难降解污染物的溯源分析[D]. 长春: 东北师范大学, 2010.

[22] Burgess J E, Harkness J, Longhurst P J, *et al*. Nutrient balancing for enhanced activated sludge reactor performance: UK perspective[J]. Water Science and Technology, 2000, **41**(12): 223-231.

[23] Gikas P. Single and combined effects of nickel (Ni(Ⅱ)) and cobalt (Co(Ⅱ)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2-3): 187-203.

[24] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 120-124, 211-213.

[25] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al*. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China[J]. Chemosphere, 2012, **89**(11): 1307-1315.

[26] 王硕, 张晶, 邵兵. 超高效液相色谱-串联质谱测定污泥中氯霉素、磺胺类、喹诺酮类、四环素类与大环内酯类抗生素[J]. 分析测试学报, 2013, **32**(2): 179-185.

[27] Ben W W, Qiang Z M, Adams C, *et al*. Simultaneous determination of sulfonamides, tetracyclines and tiamulin in swine wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, **1202**(2): 173-180.

[28] Abegglen C, Joss A, McArdell C S, *et al*. The fate of selected micropollutants in a single-house MBR[J]. Water Research, 2009, **43**(7): 2036-2046.

[29] Yu T H, Lin A Y C, Panchangam S C, *et al*. Biodegradation and bio-sorption of antibiotics and non-steroidal anti-in? ammatory drugs using immobilized cell process [J]. Chemosphere, 2011, **84**(9): 1216-1222.

[30] Yang S F, Lin C F, Wu C J, *et al*. Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge-sorption and biodegradation[J]. Water Research, 2012, **46**(4): 1301-1308.

[31] Sipma J, Osuna B, Collado N, *et al*. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems [J]. Desalination, 2010, **250**(2): 653-659.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 10

Oct. 15, 2015

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology ····· LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)

Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in $PM_{2.5}$ at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer ····· CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, *et al.* (3554)

Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne $PM_{2.5}$ in Chengdu City ····· YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, *et al.* (3566)

Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning ····· HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, *et al.* (3573)

Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing ····· CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, *et al.* (3582)

Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction ····· ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, *et al.* (3590)

Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors ····· YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, *et al.* (3596)

Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kichen Waste in China ····· ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, *et al.* (3603)

Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors ····· CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, *et al.* (3611)

Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images ····· WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, *et al.* (3620)

Porewater Dissolved Methane in *Cyperus malaccensis* Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary ····· YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, *et al.* (3633)

Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City ····· CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, *et al.* (3641)

Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservior ····· BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, *et al.* (3649)

Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR ····· WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, *et al.* (3662)

Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes ····· WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, *et al.* (3674)

Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance ····· LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)

Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater ····· WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, *et al.* (3691)

Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou ····· DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, *et al.* (3697)

Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination ····· YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, *et al.* (3706)

Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C_{60} Nanoparticles in Aquatic Systems ····· FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, *et al.* (3715)

Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers ····· WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (3720)

Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network ····· JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)

Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater ····· ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, *et al.* (3738)

Efficacy of A^2/O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling ····· WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, *et al.* (3743)

Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitritation-ANAMMOX Process with Reflux System ····· LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, *et al.* (3749)

Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures ····· LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, *et al.* (3756)

2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway ····· SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, *et al.* (3764)

Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge ····· YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, *et al.* (3771)

Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage ····· LU Lei, XIN Xin, LU Hang, *et al.* (3778)

Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge ····· MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, *et al.* (3786)

Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes ····· LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, *et al.* (3794)

Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H_2O_2-Alkaline Process ····· JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, *et al.* (3801)

Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain ····· DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, *et al.* (3809)

Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain ····· QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, *et al.* (3816)

Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area ····· WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, *et al.* (3825)

Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China ····· FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, *et al.* (3832)

Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils ····· SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, *et al.* (3839)

Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment ····· JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, *et al.* (3845)

Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants ····· CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, *et al.* (3852)

Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes *Potamogeton crispus* ····· SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, *et al.* (3860)

Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence ····· LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, *et al.* (3866)

Application of Whole-cell Biosensor ADP1_pWHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment ····· TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, *et al.* (3872)

Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring ····· GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, *et al.* (3878)

Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish ····· LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, *et al.* (3884)

Acute Toxicity of *Coptis chinensis* Rhizome Extracts to *Daphnia carinata* ····· CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)

Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions ····· XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, *et al.* (3896)

Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater ····· GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, *et al.* (3906)

Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components ····· LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, *et al.* (3913)

Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment ····· DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, *et al.* (3918)

Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications ····· DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, *et al.* (3926)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　刘　毅　汤鸿霄　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环 境 科 学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2015 年 10 月 15 日　第 36 卷　第 10 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 36　No. 10　Oct. 15, 2015

主　　管	中国科学院	**Superintended** by	Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored** by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	**Co-Sponsored** by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	欧 阳 自 远	**Editor-in -Chief**	OUYANG Zi-yuan
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱（海淀区双清路 18 号，邮政编码：100085） 电话：010-62941102，010-62849343 传真：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	**Edited** by	The Editorial Board of Environmental Science（HUANJING KEXUE） P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel：010-62941102, 010-62849343; Fax：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出　　版	科　学　出　版　社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717	**Published** by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing　100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	**Printed** by	Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科　学　出　版　社 电话：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com	**Distributed** by	Science Press Tel：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 （北京 399 信箱）	**Foreign**	China International Book Trading Corporation（Guoji Shudian）, P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　**国内邮发代号**：2-821

国 内 定 价：120.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国 内 外 公 开 发 行