

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

天津市非道路移动源污染物排放清单开发	张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟	彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM ₁₀ 中元素浓度特征和来源分析	占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM _{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源	叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析	范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源	刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布	李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征	唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价	张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究	李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素	张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征	杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估	张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响	何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响	肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系	滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析	李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律	蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响	王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V)	周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除	蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响	于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 渭思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响	刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力	马娟, 王瑾, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径磁性活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制	信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复	黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化	高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析	张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响	耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落	杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析	杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响	王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响	刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性	牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素	杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO ₂ 、CH ₄ 排放通量的短期影响	李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价	周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征	代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响	蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 郭磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因子	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果	段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对神污染土壤固化稳定化效果的影响	杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征	叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性	王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险	印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁凌刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响	陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响	李标, 孔晓英, 李连华, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述	陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则 (4462) 《环境科学》征订启事 (4672) 信息 (4647, 4705, 4789)	

辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估

张晓娇^{1,2}, 柏杨巍², 张远^{2*}, 马淑芹², 郭昌胜², 张莉^{2,3}

(1. 大连海洋大学水产与生命学院, 大连 116023; 2. 中国环境科学研究院流域水生态保护技术研究所, 北京 100012; 3. 辽宁大学环境学院, 沈阳 110036)

摘要: 利用固相萃取和高效液相色谱-质谱相串联法检测分析辽河流域地表水中5类典型抗生素的污染特征并评估其生态风险。结果表明, 辽河流域地表水中抗生素平均浓度大环内酯类最高 201.88 ng·L⁻¹; 其次是喹诺酮类 124.27 ng·L⁻¹, 甲氧苄啶 113.40 ng·L⁻¹, 磺胺类 93.93 ng·L⁻¹, 四环素类最低仅为 24.37 ng·L⁻¹; 大辽河水系抗生素污染水平要高于辽河水系; 来源解析结果显示人用抗生素所占比例最高为 49.1%。抗生素甲氧苄啶和脱水红霉素生态风险较高, 新民市、沈阳市和鞍山市为流域内抗生素的高风险区域, 风险评估结果表明辽河流域地表水已存在一定的生态风险, 应引起足够的重视并控制其危害。

关键词: 辽河; 地表水; 抗生素; 污染特征; 生态风险评估

中图分类号: X522; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4553-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201704206

Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China

ZHANG Xiao-jiao^{1,2}, BAI Yang-wei², ZHANG Yuan^{2*}, MA Shu-qin², GUO Chang-sheng², ZHANG Li^{2,3}

(1. College of Fisheries and Life Science, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2. Laboratory of Riverine Ecological Conservation and Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Environmental Sciences, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The pollution and ecological risk characteristics of five typical antibiotics found in the surface water of the Liaohe River Basin (LRB) were analyzed and evaluated using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. These results showed that macrolides have the highest average concentration of all antibiotics in the surface water of the LRB of 201.88 ng·L⁻¹, followed by quinolones, trimethoprim, and sulfonamides with average concentrations of 113.40 ng·L⁻¹, 93.93 ng·L⁻¹, and 124.27 ng·L⁻¹, respectively. Tetracycline demonstrated the lowest concentration at 24.37 ng·L⁻¹. In addition, antibiotics pollution of the Daliao River is clearly identified as being higher than that of the Liaohe River, and the highest proportion of antibiotic pollution (49.1%) is found to come from human use according to a source apportionment analysis. Relatively high levels of ecological risk are identified from Trimethoprim and Erythromycin-H₂O concentrations, especially for cities such as Xinmin, Shenyang, and Anshan. The risk assessment indicates that surface water of the LRB faces high ecological risk and argues for greater attention to be paid to risk management and pollution controls.

Key words: Liaohe River Basin; surface water; antibiotics; pollution characteristics; ecological risk assessment

抗生素是药物和个人护理品中的一类, 具有抗菌活性, 是生物在生命活动过程中所产生或者半人工合成、全人工合成, 能在低微浓度下有选择地抑制或影响生物机能的化合物^[1], 其最初用于人类和牲畜疾病防治, 后又作为促增长剂广泛应用于畜牧业。我国作为抗生素的“世界工厂”, 生产和使用的抗生素远远高于其他国家已报道的使用量。2013年我国抗生素的消费量约为16万t, 其中48%为人用抗生素, 52%为兽用抗生素, 我国平均每1000人每天使用抗生素的量是英国的6倍以上, 抗生素的消费总量是英国的150多倍^[2]。抗生素在我国不仅使用量大, 而且缺乏规范的指导和监督, 兽用与农用抗生素滥用状况严重, 门诊患者抗生素使用率高达75%, 远远大于世界卫生组织抗生素平均使用率应

低于30%的要求^[3]。

人类生产和使用的抗生素会通过污水处理厂、垃圾场渗滤液和农田施用后的雨水冲刷等途径进入水环境, 水环境中的抗生素与人类活动密不可分, 抗生素的半衰期虽然较持久性有机污染物短, 但是由于人类的大量使用加之其进入生物体内后未能被使用或代谢完全, 其中大部分以原药的形式被生物体排出体外, 导致其在水环境中呈现一种“假持久性”^[4]。水环境中残留的抗生素不仅会对水生生物

收稿日期: 2017-04-20; 修订日期: 2017-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51208483, 51178438); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07501-001-04)

作者简介: 张晓娇(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水体污染控制, E-mail: zhangxiaojiao47@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangyuan @ craes.org.cn

产生毒性,影响水生生态系统,而且会诱导产生抗性细菌,甚至威胁人类健康^[5],其可能造成的生态风险已经受到国内外学者的广泛关注^[6,7].

辽河流域内辽宁省城市化程度高,人口众多,养殖业发达,更有国家重点监控抗生素生产企业,大量含抗生素的废水会极大地影响辽河流域水体中抗生素含量^[8].目前,对于我国河流地表水中抗生素的研究大部分集中在东南部,其中包括海河流域和渤海湾,长江流域下游及其三角洲,珠江流域和维多利亚湾^[9-13].辽河流域全流域的抗生素污染状况和生态风险的研究还相对较少^[14],因此本文以辽河流域地表水为研究对象,分析5类21种典型抗生素在该流域的污染特征,并利用风险商值法(RQ_s)评估流域内抗生素的生态风险,以期为流域内抗生素污染控制与环境治理提供有效的数据基础.

1 材料与方法

1.1 1.1 采样点设置

辽河流域位于我国东北地区,由辽河水系(L1~L23)和大辽河水系两大水系(H24~D50)组成,研究围绕重要的城市,可能的污染源,重要的支流及大型水利设施布设50个采样点(详见图1),采集表层水样,时间为2012年5月.

1.2 样品的采集与预处理

根据抗生素在我国的使用特征及国内外学者已有的研究成果^[15,16],本文选取5类(磺胺类SAs、喹诺酮类QNs、四环素类TCs、大环内酯类MCs和磺胺增效剂TMP)21种典型抗生素为研究对象.其中10种磺胺类抗生素:磺胺醋酰 Sulfacetamide(SCT)、磺胺噻唑 Sulfathiazole(STZ)、磺胺吡啶 Sulfapyridine(SPD)、磺胺甲基嘧啶 Sulfamerazine(SMA)、磺胺氯吡嗪 Sulfachloropyridazine(SCP)、磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine(SMD)、磺胺甲噁唑 Sulfamethoxazole(SMX)、磺胺二甲氧吡嗪 Sulfadimethoxine(SDX)、磺胺喹恶啉 Sulfachinoxaline(SCX)、磺胺甲氧嘧啶 Sulfamethoxypyridazine(SMP);4种喹诺酮类抗生素:恩氟沙星 Enrofloxacin(ENR)、氧氟沙星 Ofloxacin(OFL)、诺氟沙星 Norfloxacin(NOR)、环丙沙星 Ciprofloxacin(CIP);3种四环素类抗生素:四环素 Tetracycline(TC)、氧四环素 Oxytetracycline(OTC)、氯四环素 Chlortetracycline(CTC);3种大环内酯类抗生素:红霉素 Erythromycin(ERM)、泰乐

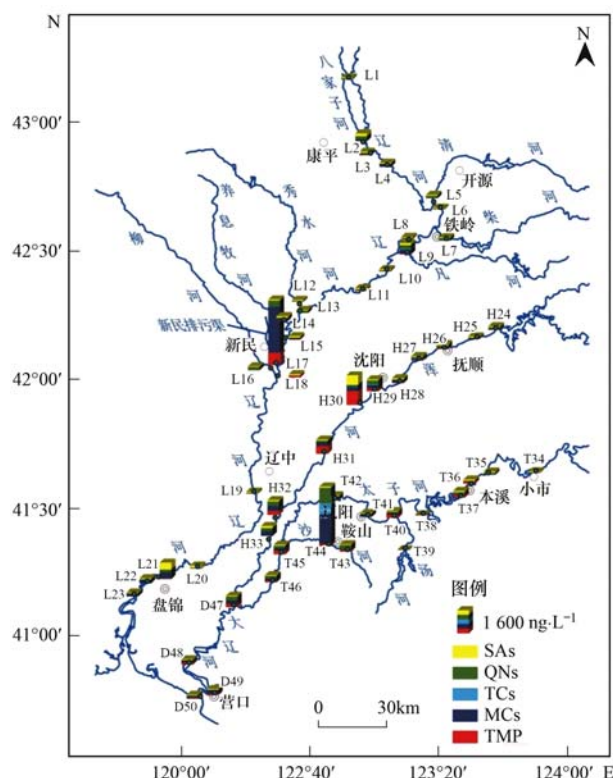


图1 辽河流域各采样点抗生素的含量与分布

Fig. 1 Distribution of antibiotics from different sampling points of the Liaohe River Basin

霉素 Tylosin(TYL)、罗红霉素 Roxithromycin(ROM)和一种磺胺增效剂,甲氧苄氨嘧啶 Trimethoprim(TMP).红霉素(ERM)在水环境中相对不稳定,在酸性条件下,容易脱去一个水分子而变为脱水红霉素(ERM-H₂O),所以检测脱水红霉素(ERM-H₂O)在环境介质中的浓度.

用不锈钢桶在采样点附近采集表层水样3次混合,放入聚丙烯采样瓶,低温保存,48小时内放入冰柜中冷藏,并尽快处理.

取1 L水样用稀硫酸调pH=3,过47 mm滤膜(GF/F, Whatman, Maidstone, England),加入1.2 g Na₂EDTA和50 ng标准替代物(CIP-D₈, SAM-¹³C₆, ERM-¹³C和TRM-¹³C₃)后固相萃取. Oasis HLB固相萃取柱串联固相萃取装置,用5 mL甲醇和5 mL高纯水活化,再加入5 mL高纯水保持柱内湿润,打开真空泵调节流速为5~10 mL·min⁻¹,当水样品完全过HLB柱后,用5 mL 10%的甲醇稀溶液和5 mL高纯水依次清洗HLB柱,流出液全部弃去.在65 kPa负压下,抽干HLB柱,用6 mL甲醇淋洗,收集洗脱液于试管中,在30℃下将洗脱液氮吹至0.5 mL以下,然后将浓缩液转移至质谱小瓶,用甲醇定容为1.0 mL保存待测.

1.3 仪器分析

仪器采用为 Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 (4.6 mm×150 mm, 5 μm) 色谱分析柱; 流动相 A 和流动相 B 分别为乙腈和 0.1% 的甲酸溶液; 设定检测波长为 254 nm, 参照波长为 270 nm, 色谱柱温度为 30℃, 流速为 0.30 mL·min⁻¹; 样品进样量为 10 μL. 采用多反应选择监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式检测, 40 psi 雾化器压强, 电喷雾电离源 (ESI), 正离子扫描, 4 000 V 毛细管电压. 干燥气流速和温度为 8 L·min⁻¹ 和 350℃.

1.4 质量控制

所有分析数据的获得均严格执行 QA/QC 程序, 方法空白用来控制整个实验过程中是否有人为或环境因素所带来的污染; 空白加标用于控制整个实验过程的准确性. 每次测定样品前均重新配制工作液作标准曲线, 前后两次相差均不超过 10%. 结果显示地表水抗生素回收率在 64.7%~102.0%.

1.5 来源解析与风险评估方法

1.5.1 来源解析方法

抗生素根据使用对象不同可分为人用抗生素、兽用抗生素和人畜共用抗生素三类, 不同种类的抗生素使用类型详见表 1^[17~19]. 本研究采用主成分分析结合多元线性回归 PCA-MLR 方法判定辽河流域内抗生素的来源.

表 1 典型抗生素的使用类型
Table 1 Typical antibiotic pollutants

名称	使用类型	名称	使用类型
SCT	人、家畜	ENR	家禽、家畜、水产
STZ	家畜、农业	NOR	人、家禽、家畜
SPD	人、农业	CIP	人
SCP	家畜	TC	人、家畜
SMD	家畜	OTC	人、家禽、家畜
SMX	人	CTC	家畜
SMP	人、家畜	ERM-H ₂ O	人、家禽、家畜
SDX	家禽、家畜	ROM	人
SCX	家畜	OFL	人、家禽、家畜
TMP	人		

利用 PCA-MLR 计算得出各主成分回归系数 B_i , 再用 $B_i / \sum B_i$ 计算每个源的平均贡献比率^[20], 即污染源所占的比例. 计算公式如下:

$$\hat{Z}_{sum} = \sum B_i FS_i$$

$$\hat{Z}_{sum} = (Z_{sum} - \text{mean}[Z_{sum}]) / \sigma$$

式中, B_i 代表方程的回归系数; FS_i 指 PCA 计算的因子得分; $\hat{Z}_{sum}$ 代表化学物总浓度 Z_{sum} 的标准正态偏差; σ 是 Z_{sum} 的标准差.

1.5.2 生态风险评估方法

利用风险熵值法 (risk quotients, RQs) 评估生态风险, RQs 可以通过风险阈值 PNEC 与水环境中抗生素的检测浓度 MEC 的比值获得:

$$RQs = MEC / PNEC$$

$$PNEC = L(E)C_{50} \text{ or } L(N)OEC / AF$$

式中, LC_{50} 为半致死浓度; EC_{50} 为半效应浓度; LOEC 为最低效应浓度; NOEC 为最低无效应浓度; AF 为评价因子. 根据欧盟的技术指导文件 (TGD) 中评价因子根据生物毒性数据情况选取, 急性毒性数据 AF 取 1 000; 当慢性毒性数据满足 3 个营养级时, AF 取 10; 满足两个营养级时 AF 取 50; 满足一个营养级时, AF 取 100.

根据 Hernando 等^[4] 提出的 RQ_s 分类方法来评估生态风险等级: 低风险 ($0.01 \leq RQ_s < 0.1$), 中等风险 ($0.1 \leq RQ_s < 1$), 高风险 ($RQ_s \geq 1$).

2 结果与讨论

2.1 辽河流域抗生素污染特征

2.1.1 抗生素浓度水平

辽河流域地表水中抗生素广泛存在, 21 种抗生素中仅有 SMA 和 TYL 未检出, 抗生素浓度水平如表 2 所示. 流域内抗生素平均浓度最高为大环内酯类 201.88 ng·L⁻¹; 其次为喹诺酮类 124.27 ng·L⁻¹, 甲氧苄氨嘧啶 113.40 ng·L⁻¹, 磺胺类 93.93 ng·L⁻¹ 和四环素类 24.37 ng·L⁻¹.

水样品中大环内酯类所占抗生素的比例为 36.2%, 检出率为 98%, 其中 ERM-H₂O 和 ROM 平均浓度分别为 165.41 ng·L⁻¹ 和 36.47 ng·L⁻¹. ERM-H₂O 和 ROM 是我国水环境中最常检测到的大环内酯类抗生素, 但是在欧洲和加拿大克拉霉素 Clarithromycin 才是最常见的大环内酯类抗生素, 说明在不同国家和地区抗生素使用类型有一定的差异^[21]. 喹诺酮类所占比例为 22.3%, 其中 ENR 检出率最高为 92%, 平均浓度 25.72 ng·L⁻¹, OFL、NOR 和 CIP 的检出率不高, 分别为 36%、30% 和 26%, OFL 和 NOR 虽然检出率大大低于 ENR, 但是其平均浓度 37.93 ng·L⁻¹ 和 49.03 ng·L⁻¹ 却高于 ENR, 说明其在个别点位有较高的浓度. 因大部分喹诺酮类具有很强的吸附能力, 较易吸附在河流的沉积物或悬浮物上^[22], 故其在水样品中的检出率较低. TMP 是一种磺胺增效剂, 所占比例 20.3%, 浓度范围为 2.9~976.10 ng·L⁻¹, 检出率 100%. 磺胺类所占比例 16.8%, 平均浓度 93.93 ng·L⁻¹, 检出

率 100%, 其中 SMX 平均浓度为 $84.90 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于其他磺胺类抗生素的使用水平。四环素类所占的比例最低, 仅为 4.4%, 其中除 OTC 的检出率与平均浓度相比较高些, TC 和 CTC 相对较低, 极强的吸附性以及易于与阳离子结合是导致这一现象的主要原

因^[23]。

辽河流域地表水中抗生素的浓度与国内外研究结果相比 ERM-H₂O、ROM 和 TMP 污染较为严重, 其最大浓度要高于国内外河流, 其余几种抗生素浓度范围与国内外河流相比处于中等水平(表 3)。

表 2 辽河流域地表水中抗生素的浓度与检出率($N=50$)

Table 2 Concentration and detection rates of antibiotics in the surface water of the Liaoh River Basin($N=50$)

抗生素	最小值/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	最大值/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	中位数/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	检出率/%
SCT	ND ¹⁾	12.25	1.24	ND	18
STZ	ND	7.50	0.80	ND	14
SPD	ND	0.96	0.07	ND	10
SMA	ND	ND	ND	ND	0
SMD	ND	15.91	3.55	2.38	98
SMP	ND	8.04	0.56	ND	18
SCP	ND	13.52	0.98	ND	16
SMX	ND	670.27	84.90	59.75	96
SCX	ND	14.59	0.91	ND	10
SDX	ND	5.90	0.94	0.62	58
OFL	ND	632.52	37.93	ND	36
ENR	ND	70.36	25.72	25.13	92
CIP	ND	185.14	11.60	ND	26
NOR	ND	256.03	49.03	ND	30
OTC	ND	741.85	22.41	ND	34
TC	ND	28.65	0.57	ND	2
CTC	ND	25.05	1.38	ND	12
ERM-H ₂ O	ND	2 834.36	165.41	50.07	98
ROM	ND	740.99	36.47	6.75	98
TYL	ND	ND	ND	ND	0
TMP	2.9	976.10	113.40	38.65	100
$\sum \text{SAs}$	1.79	676.26	93.93	70.17	100
$\sum \text{QNs}$	ND	1 068.51	124.27	81.67	96
$\sum \text{TCs}$	ND	770.50	24.37	ND	40
$\sum \text{MCs}$	ND	3 162.21	201.88	61.95	98

1) ND 表示低于检出限, 下同

表 3 国内外地表水中抗生素浓度比较¹⁾

Table 3 Comparison of concentrations of antibiotics in global surface water

水体	$\rho/\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$												文献
	SMD	SMX	OFL	ENR	CIP	NOR	OTC	TC	CTC	ERM-H ₂ O	ROM	TMP	
本研究	0~15.91	0~670.27	ND~632.52	ND~70.36	ND~185.14	ND~256.03	ND~741.85	ND~28.65	ND~25.05	ND~2 834.36	ND~740.99	2.9~976.10	—
海河, 天津	ND~383	ND~40	ND~202	ND~117	ND~383	ND~466	ND~1 080	ND~22	ND~37	—	—	—	[9]
长江, 重庆	<5~6	<5~23	<5~74	—	<5	<5	<5	<5	—	8~24	<5~29	6~8	[11]
珠江, 广东	40~1 390	20~350	BLOQ~439	—	BLOQ~459	—	—	—	—	—	—	—	[12]
维多利亚湾, 香港	ND~8.6	ND~47.5	8.1~634	—	—	ND~27	ND~44	ND~313	—	4.7~1 900	ND~47	ND~216	[13]
白洋淀, 河北	ND~16.1	ND~940	0.38~32.6	ND~4.4	ND~60.3	ND~156	—	—	—	—	ND~155	—	[24]
黄海, 辽宁	ND~37.4	ND~212	ND	0.78~5.1	ND~26.1	ND~109	ND~13	ND~5.3	ND~2.7	—	—	—	[25]
黄浦江, 上海	BLOQ~623	BLOQ~55.2	ND	ND	ND	ND	ND~84.5	BLOQ~114	BLOQ~16.8	—	ND~9.9	BLOQ~62.4	[26]
Seine River, 法国	—	23~544	0~55	<10	<10	0~163	—	—	—	—	—	0~45	[27]
Cache la Poudre, 美国	—	40~320	—	—	—	—	10~1 210	10~30	10~210	20~450	—	—	[28]
Queensland, 澳大利亚	—	ND~2 000	—	—	ND~1 300	ND~1 150	—	—	—	—	—	ND~150	[29]

1) BLOQ 表示低于定量限

2.1.2 抗生素空间分布

辽河流域地表水中抗生素的空间分布遵循河流的上游污染水平低于下游,城市段浓度水平高于郊区和农村的规律,这与杨常青等的研究一致^[14]. 大辽河水系抗生素平均总浓度 622.25 ng·L⁻¹要明显高于辽河水系抗生素平均总浓度 482.28 ng·L⁻¹,主要原因是辽河水系流经城市较少,且辽河干流划定了保护区,保护区对改善水质和防护污染起到了积极的作用. 大辽河水系中浑河抗生素含量要高于太子河和大辽河,这与其流经抚顺和沈阳两大城市,人口众多,抗生素使用量大,并且有抗生素生产制造企业排放大量抗生素废水有关. 辽河水系(L1~L23,图1),除L12秀水河点位抗生素浓度低于其汇入点的浓度,其他所有支流中抗生素的浓度均高于其汇入点的浓度,说明辽河干流中的抗生素污染主要来源于支流.

流域内抗生素污染较为严重的点位为 L17、H30 和 T44. L17 是新民市排水渠为流域内抗生素总浓度最高的点位4 532.23 ng·L⁻¹,其流量较小但污染严重,H30 和 T44 均在沈阳市和鞍山市城市污水处理厂排污口附近,表明在人口密集的城市区域,生活污水的排放是河流抗生素的主要来源.

2.2 抗生素来源解析

本研究采用 PCA-MLR 方法分析辽河流域内抗生素的来源组成,PCA 分析结果如表4所示,黑体字表示此类抗生素在这种主成分中载荷最大,由此可知主成分1主要为OFL、CIP、OTC和ROM;主成分2为SMP和ERM-H₂O;主成分3为NOR;主成分4为SMX和TMP;主成分5为SMD和ENR;主

成分6为SCP和CTC. 对照表1可知,主成分1和4为人用抗生素,主成分5和6为兽用抗生素,主成分2和3为人畜共用抗生素.

以因子得分变量为自变量,以标准化的抗生素总量为因变量,经 SPSS 软件多元线性回归得:

$$\hat{Z}_{sum} = 0.737FS_1 + 0.557FS_2 + 0.014FS_3 + 0.205FS_4 + 0.235FS_5 + 0.169FS_6$$

每个源的平均贡献比率可以用 $B_i / \sum B_i$ 计算可得,如图2所示,辽河流域地表水抗生素来源组成中人用抗生素所占比例最高为49.1%,兽用抗生素占21.1%,人畜共用抗生素占29.8%. 源解析结果表明流域内人用抗生素的使用量较大,因此应规范人用抗生素的使用和排放.

2.3 抗生素生态风险评估

抗生素对水生生物急性/慢性毒性数据来源于 EPA 的 ECOTOX 数据库和 CNKI 的相关文献,缺少

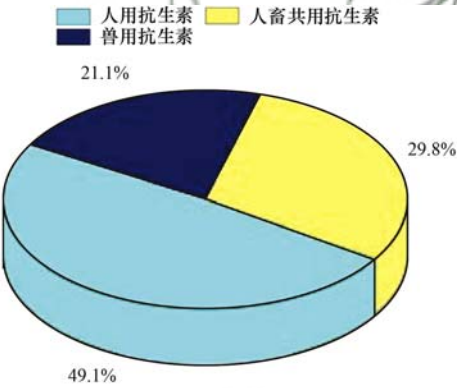


图2 辽河流域地表水中抗生素来源组成

Fig. 2 Sources of antibiotics in surface water in the Liaohe River Basin

表4 辽河流域地表水中抗生素主成分分析结果¹⁾

Table 4 Analysis of principal component analysis of the surface water in the Liaohe River Basin

抗生素	成分					
	1	2	3	4	5	6
SCT	0.322	0.440	-0.205	-0.064	0.158	-0.341
STZ	-0.144	0.651	0.107	-0.015	0.065	-0.243
SMD	-0.142	-0.032	-0.156	0.139	0.859	0.042
SMP	0.056	0.814	-0.255	0.001	-0.151	0.279
SCP	-0.090	-0.059	0.195	0.026	0.423	0.752
SMX	0.050	-0.120	-0.006	0.887	0.044	-0.063
SDX	-0.059	0.134	-0.826	-0.101	0.097	0.084
OFL	0.946	-0.031	-0.030	0.107	-0.070	-0.065
ENR	0.141	0.014	-0.011	-0.395	0.595	-0.067
CIP	0.893	0.084	0.214	-0.052	-0.030	0.027
NOR	0.371	0.287	0.658	-0.011	-0.061	0.031
OTC	0.964	-0.053	0.051	-0.017	0.027	-0.042
CTC	0.011	0.003	-0.288	-0.115	-0.235	0.748
ERM-H ₂ O	0.464	0.759	0.280	0.151	-0.026	0.016
ROM	0.924	0.277	0.152	0.084	-0.003	-0.035
TMP	0.112	0.475	0.212	0.719	-0.134	-0.023
解释的总方差/%	25.137	14.306	9.845	9.701	8.860	8.779

1) 黑色字体表示在此行因子中载荷最大

毒性数据的用美国环保署 Ecosar 软件补充,共收集 163 个数据,从中筛选最低急性慢性毒性数据,利用毒性数据与相应的评价因子计算抗生素的 PNEC 值,结果见表 5.

表 5 抗生素对应最敏感物种的毒理数据¹⁾

Table 5 Toxicity data of antibiotics to the most sensitive aquatic species

抗生素	物种	生物分类	毒性终点	c/ng·L ⁻¹	PNEC /ng·L ⁻¹	文献
SCT	Green Algae	—	L(E)C ₅₀	83 594	83 594	Ecosar
	<i>Chlorella fusca</i> var. <i>vacuolata</i> 液泡小球藻	小球藻属	EC ₅₀	13 100	13 100	[30]
STZ	<i>Daphnia magna</i> 大型蚤	蚤属	NOEC	11 000	200	[32]
	<i>Chironomus riparius</i> 花翅摇蚊	摇蚊属	NOEC	10		[32]
SPD	<i>Chlorella fusca</i> var. <i>vacuolata</i> 液泡小球藻	小球藻属	EC ₅₀	5 280	5 280	[30]
	<i>Hydra vulgaris</i> 水螅	水螅属	NOEC	1 000	10 000	[33]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	EC ₅₀	1 277	1 277	[34]
SMD	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 月牙藻	月牙藻属	NOEC	1 000		[35]
	<i>Daphnia magna</i> 大型蚤	蚤属	NOEC	1 563	30 000	[36]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	300		[34]
SCP	<i>Lemna minor</i> 浮萍	浮萍属	EC ₅₀	2 330	2 330	[30]
	<i>Ceriodaphnia dubia</i> 模糊网纹蚤	网纹蚤属	EC ₅₀	210	210	[37]
SMX	<i>Daphnia magna</i> 大型蚤	蚤属	NOEC	120		[38]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	25. 6	1 600	[34]
	<i>Carassius auratus</i> 鲫鱼	鲫属	LOEC	16		[39]
SDX	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	L(E)C ₅₀	1 247. 04	1 247. 04	[34]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	193. 3	1 933	[34]
SCX	Green Algae	—	L(E)C ₅₀	14 873	14 873	Ecosar
SMP	<i>Chlorella fusca</i> var. <i>vacuolata</i> 液泡小球藻	小球藻属	LC ₅₀	3 820	3 820	[30]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	EC ₅₀	49	49	[40]
ENR	<i>Daphnia magna</i> 大型蚤	蚤属	NOEC	5 000	100 000	[31]
	<i>Pimephales promelas</i> 黑头呆鱼	呆鲦鱼属	NOEC	10 000		[40]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	EC ₅₀	21	21	[40]
OFL	<i>Pimephales promelas</i> 黑头呆鱼	呆鲦鱼属	NOEC	10 000	2 000	[40]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	100		[34]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	L(E)C ₅₀	48. 54	48. 54	[42]
NOR	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	NOEC	1. 6	32	[42]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	300		[34]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	LC ₅₀	17	17	[40]
CIP	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 月牙藻	月牙藻属	NOEC	1 256. 61		[40]
	African clawed frog 非洲爪蟾	爪蟾属	NOEC	> 100 000	19 332	[43]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	193. 32		[34]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	EC ₅₀	90	90	[44]
TC	<i>Gambusia holbrooki</i> 食蚊鱼	食蚊鱼属	NOEC	0. 5		[45]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	LOEC	100	50	[46]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	193. 3		[34]
	<i>Ceriodaphnia dubia</i> 模糊网纹蚤	网纹蚤属	EC ₅₀	180	180	[37]
OTC	<i>Egeria densa</i> 水蕴草	水鳖属	NOEC	20		[48]
	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> 莱茵衣藻	衣藻属	NOEC	100	2 000	[49]
	<i>Oryzias latipes</i> 青鳉	青鳉属	LOEC	1 000		[50]
	<i>Microcystis aeruginosa</i> 铜绿微囊藻	微囊藻属	EC ₅₀	50	50	[51]
CTC	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	30	600	[34]
	<i>Scenedesmus acutus</i> var. <i>acutus</i> 栅藻	栅藻属	LOEC	500		[51]
	<i>Anabaena</i> sp. 鱼腥藻属	鱼腥藻属	EC ₅₀	22	22	[52]
ERM-H ₂ O	<i>Synechococcus leopoliensis</i> 聚球藻	聚球藻属	NOEC	2		[52]
	<i>Moina macrocopa</i> 多刺裸腹蚤	裸腹蚤属	NOEC	50 000	200	[53]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	300		[34]
	Green Algae	—	L(E)C ₅₀	4 663	4 663	Ecosar
ROM	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 月牙藻	月牙藻属	NOEC	10	200	[35]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	1 000		[34]
	<i>Anabaena variabilis</i> 多变鱼腥藻	鱼腥藻属	EC ₅₀	11 000	11 000	[42]
TMP	<i>Danio rerio</i> 斑马鱼	鱼丹属	NOEC	157		[41]
	<i>Lemna gibba</i> 膨胀浮萍	浮萍属	NOEC	1 000	29	[34]
	<i>Dreissena polymorpha</i> 斑马贻贝	贻贝属	NOEC	0. 29		[47]

1) Ecosar 表示数据来源于 Ecosar 软件

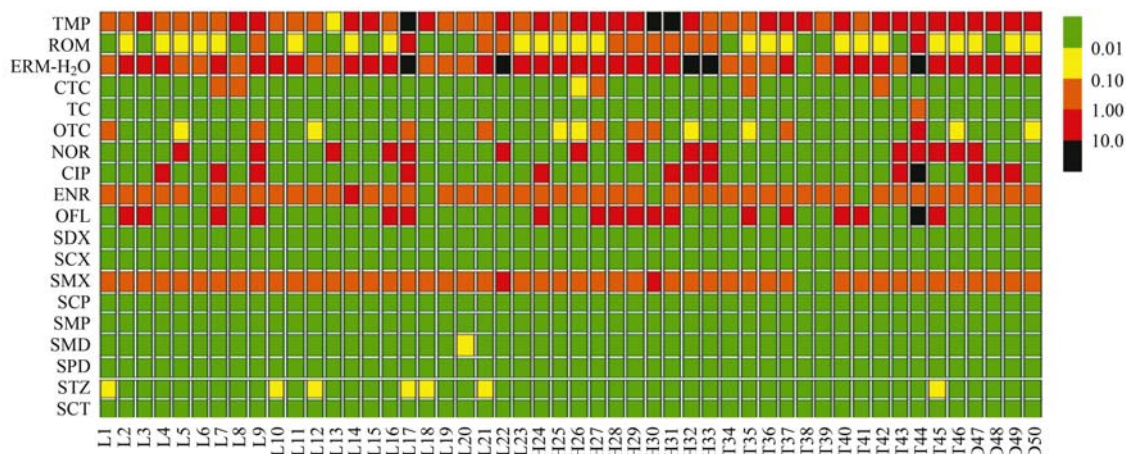


图3 辽河流域地表水中抗生素 RQs 值

Fig. 3 Risk quotients for antibiotics in the surface water of Liaohe River Basin

根据计算出的 RQs, 做出辽河流域地表水中抗生素的风险热度图(图3), 从中可以看出高风险抗生素种类为 ERM-H₂O 和 TMP, 高风险点位占比分别为 66% 和 58%。流域内高生态风险点位为新民市(L17)、沈阳市城市段(H31 ~ H33)和鞍山市(T44)。综上所述, 辽河流域地表水中部分抗生素和部分城市点位已存在较高的生态风险, 应引起重视并采取防控措施。

3 结论

(1) 辽河流域地表水中 21 种抗生素, 除 SMA 和 TYL 外均有检出, 大环内酯类为主要污染物, 平均浓度为 201.88 ng·L⁻¹, 四环素类浓度水平最低为 24.37 ng·L⁻¹, 与国内外其他河流相比 ERM-H₂O、ROM 和 TMP 浓度较高, 其他抗生素浓度处于中等水平。大辽河水系(L1 ~ L23)抗生素污染水平要高于辽河水系(H24 ~ D50)。

(2) 采用主成分分析结合多元线性回归方法进行辽河流域抗生素污染物来源解析, 结果表明主要抗生素污染物为人用抗生素, 所占比例为 49.1%。

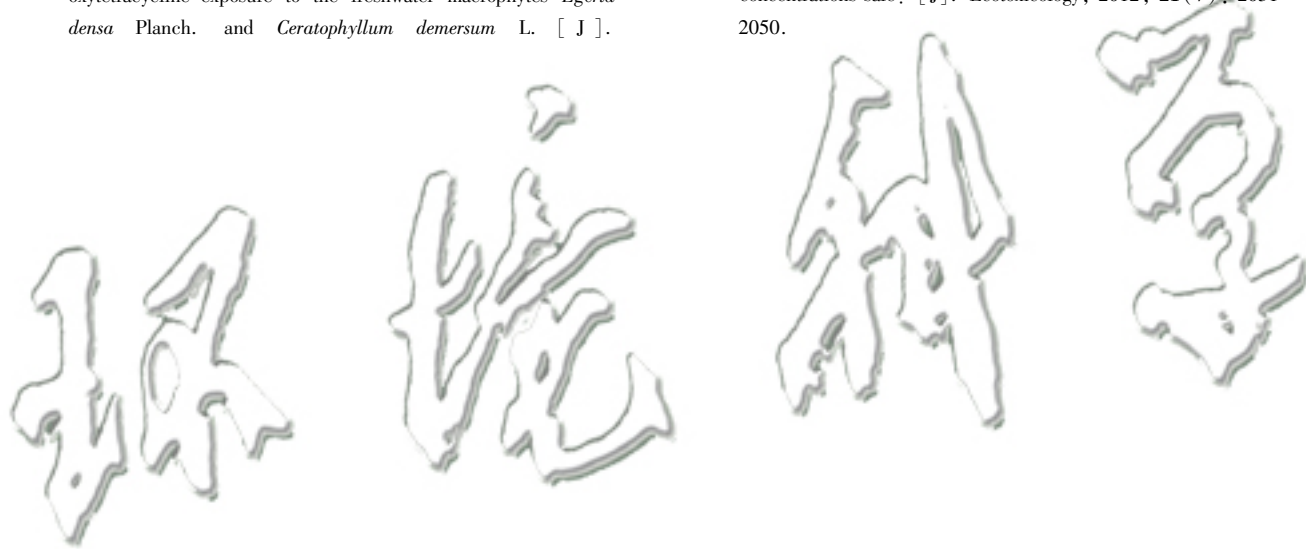
(3) 生态风险评估结果表明高风险的抗生素类别为 ERM-H₂O 和 TMP, 高风险的区域为新民、沈阳和鞍山城市点位; 流域内地表水抗生素已存在一定的风险, 应引起重视并采取相应防范措施。

参考文献:

- [1] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment[J]. Ecological Indicators, 2008, 8(1): 1-13.
- [2] 张芊芊. 中国流域典型新型有机污染物排放量估算、多介质归趋模拟及生态风险评估[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015.
- [3] 郑英丽, 周子君. 抗生素滥用的根源、危害及合理使用的策略[J]. 医院管理论坛, 2007, 24(1): 23-27.
- [4] Hernando M D, Mezcuca M, Fernández-Alba A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. Talanta, 2006, 69(2): 334-342.
- [5] Sanderson H, Johnson D J, Reitsma T, et al. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2004, 39(2): 158-183.
- [6] Sapkota A, Sapkota A R, Kucharski M, et al. Aquaculture practices and potential human health risks: current knowledge and future priorities[J]. Environment International, 2008, 34(8): 1215-1226.
- [7] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2011, 46(3): 272-280.
- [8] Larsson J D G, Fick J. Transparency throughout the production chain—a way to reduce pollution from the manufacturing of pharmaceuticals? [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53(3): 161-163.
- [9] Hu W. The Study on Occurrence and distribution of typical pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Tianjin urban aqueous and soil environment and the combined estrogenic effects[D]. Tianjin: The College of Environmental Science and Engineering of Nankai University, 2011.
- [10] Zou S C, Xu W H, Zhang R J, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: impacts of river discharge and aquaculture activities[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2913-2920.
- [11] Chang X S, Meyer M T, Liu X Y, et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1444-1450.
- [12] Peng X Z, Tan J H, Tang C M, et al. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(1): 73-79.
- [13] Minh T B, Leung H W, Loi I H, et al. Antibiotics in the Hong

- Kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, **58**(7): 1052-1062.
- [14] 杨常青, 王龙星, 侯晓虹, 等. 大辽河水系河水中 16 种抗生素的污染水平分析[J]. 色谱, 2012, **30**(8): 756-762.
Yang C Q, Wang L X, Hou X H, *et al.* Analysis of pollution levels of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, **30**(8): 756-762.
- [15] Bu Q W, Wang B, Huang J, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 189-211.
- [16] Na G S, Fang X D, Cai Y Q, *et al.* Occurrence, distribution, and bioaccumulation of antibiotics in coastal environment of Dalian, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, **69**(1-2): 233-237.
- [17] Kim S C, Carlson K. LC-MS² for quantifying trace amounts of pharmaceutical compounds in soil and sediment matrices[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, **24**(7): 635-644.
- [18] 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.
- [19] Xu J, Zhang Y, Zhou C B, *et al.* Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China[J]. Science of the Total Environment, 2014, **497-498**: 267-273.
- [20] 章琴琴. 北京温榆河流域抗生素污染分布特征及源解析研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [21] Göbel A, Thomsen A, McArdell C S, *et al.* Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(11): 3981-3989.
- [22] Duong H A, Pham N H, Nguyen H T, *et al.* Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam[J]. Chemosphere, 2008, **72**(6): 968-973.
- [23] Figueroa R A, Mackay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(17): 6664-6671.
- [24] Li W, Shi Y, Gao L, *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.
- [25] Na G S, Gu J, Ge L L, *et al.* Detection of 36 antibiotics in coastal waters using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2011, **29**(5): 1093-1102.
- [26] Jiang L, Hu X L, Yin D Q, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China[J]. Chemosphere, 2011, **82**(6): 822-828.
- [27] Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions[J]. Science of the Total Environment, 2008, **393**(1): 84-95.
- [28] 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.
- [29] Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, *et al.* The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(8): 2711-2723.
- [30] Pro J, Ortiz J A, Boleas S, *et al.* Effect assessment of antimicrobial pharmaceuticals on the aquatic plant *Lemna minor* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, **70**(2): 290-295.
- [31] Park S, Choi K. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems[J]. Ecotoxicology, 2008, **17**(6): 526-538.
- [32] Park K, Kwak I S. Gene expression of ribosomal protein mRNA in *Chironomus riparius*: effects of endocrine disruptor chemicals and antibiotics[J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2012, **156**(2): 113-120.
- [33] Quinn B, Gagné F, Blaise C, *et al.* 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.
- [34] Brain R A, Johnson D J, Richards S M, *et al.* Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, **23**(2): 371-382.
- [35] Yang L H, Ying G G, Su H C, *et al.* Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, **27**(5): 1201-1208.
- [36] De Liguoro M, Fioretto B, Poltronieri C, *et al.* The toxicity of sulfamethazine to *Daphnia magna* and its additivity to other veterinary sulfonamides and trimethoprim[J]. Chemosphere, 2009, **75**(11): 1519-1524.
- [37] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al.* Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms[J]. Science of the Total Environment, 2005, **346**(1-3): 87-98.
- [38] Lu G, Li Z, Liu J. Effects of selected pharmaceuticals on Growth, reproduction and feeding of *Daphnia magna* [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2013, **22**(9): 2583-2589.
- [39] Li Z H, Lu G H, Yang X F, *et al.* Single and combined effects of selected pharmaceuticals at sublethal concentrations on multiple biomarkers in *Carassius auratus* [J]. Ecotoxicology, 2012, **21**(2): 353-361.
- [40] Robinson A A, Belden J B, Lydy M J. Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, **24**(2): 423-430.
- [41] Madureira T V, Rocha M J, Cruzeiro C, *et al.* The toxicity potential of pharmaceuticals found in the Douro River estuary (Portugal): Evaluation of impacts on fish liver, by histopathology, stereology, vitellogenin and CYP1A immunohistochemistry, after sub-acute exposures of the zebrafish model[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2012, **34**(1): 34-45.
- [42] Ando T, Nagase H, Eguchi K, *et al.* A novel method using cyanobacteria for ecotoxicity test of veterinary antimicrobial agents[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, **26**(4): 601-606.

- [43] Richards S M, Cole S E. A toxicity and hazard assessment of fourteen pharmaceuticals to *Xenopus laevis* larvae [J]. Ecotoxicology, 2006, **15**(8): 647-656.
- [44] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming[J]. Chemosphere, 2000, **40**(7): 731-739.
- [45] Nunes B, Antunes S C, Gomes R, *et al.* Acute effects of tetracycline exposure in the freshwater fish *Gambusia holbrooki*: antioxidant effects, neurotoxicity and histological alterations[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, **68**(2): 371-381.
- [46] Yang W W, Tang Z P, Zhou F Q, *et al.* Toxicity studies of tetracycline on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum*[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2013, **35**(2): 320-324.
- [47] Parolini M, Guazzoni N, Comolli R, *et al.* Background levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils from Mount Meru area, Arusha district (Tanzania)[J]. Science of the Total Environment, 2013, **452-453**(5): 253-261.
- [48] Hanson M L, Knapp C W, Graham D W. Field assessment of oxytetracycline exposure to the freshwater macrophytes *Egeria densa* Planch. and *Ceratophyllum demersum* L. [J]. Environmental Pollution, 2006, **141**(3): 434-442.
- [49] Garcia R J, Kane A S, Petullo D, *et al.* Localization of oxytetracycline in *Chlamydomonas reinhardtii* (chlorophyceae) [J]. Journal of Phycology, 2008, **44**(5): 1282-1289.
- [50] Kang H J, Choi K H, Kim M Y, *et al.* Endocrine disruption induced by some sulfa drugs and tetracyclines on *Oryzias latipes* [J]. Korean Journal of Environmental Health Sciences, 2006, **32**(3): 227-234.
- [51] Guo R X, Chen J Q. Phytoplankton toxicity of the antibiotic chlortetracycline and its UV light degradation products [J]. Chemosphere, 2012, **87**(11): 1254-1259.
- [52] González-Pleiter M, Gonzalo S, Rodea-Palomares I, *et al.* Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment [J]. Water Research, 2013, **47**(6): 2050-2064.
- [53] Ji K, Kim S, Han S, *et al.* Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe? [J]. Ecotoxicology, 2012, **21**(7): 2031-2050.



CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physiochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)