环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.4
第40卷 第4期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 40 卷　第 4 期
2019 年 4 月 15 日

目　次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态 …… 于兴娜，时政，马佳，李梅，龚克坚(1521)
西安市 $PM_{2.5}$ 中碳质气溶胶污染特征 …… 牟臻，陈庆彩，王羽琴，沈振兴，华晓羽，张梓萌，孙浩尧，王玛敏，张立欣(1529)
太原市冬季 $PM_{2.5}$ 化学组分特征与来源解析 …… 刘素，马彤，杨艳，高健，彭林，曹力媛，逄妮妮，张浩杰(1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析 …… 闫广轩，张靖雯，雷豪杰，黄海燕，唐明双，曹治国，李云蓓，樊静，王跃思，李怀刚(1545)
珠海市郊区大气 $PM_{2.5}$ 中元素特征及重金属健康风险评价 …… 杨毅红，贾燕，卞国建，于晓巍，钟昌琴，全鼎余(1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气溶胶中金属粒径分布的影响 …… 金同俊，祁建华，郗梓延，林学辉(1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟 …… 高爽，伯鑫，马岩，雷团团，王刚，李时蓓，陆朝阳，毛娜，郝明亮，黄向峰(1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析 …… 孙爽，李令军，赵文吉，齐梦溪，田欣，李珊珊(1585)
2015～2017 年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算 …… 赵文慧，李令军，鹿海峰，姜磊，张立坤，王新辉，邱昀(1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性 …… 齐冰，车慧正，徐婷婷，杜荣光，胡德云，梁卓然，马千里，姚杰(1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势 …… 周子航，邓也，谭钦文，吴柯颖，宋丹林，黄凤霞，周小玲(1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征 …… 高雅琴，王红丽，许睿哲，景盛翱，刘跃辉，彭亚荣(1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O_3 分析 …… 邹宇，邓雪娇，李菲，殷长秦(1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化 …… 胡月琪，李萌，颜旭，张超(1645)
南昌市扬尘 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价 …… 于瑞莲，郑权，刘贤荣，王珊珊，赵莉斯，胡恭任(1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用 …… 樊守彬，杨涛，王凯，李雪峰(1664)
现实工况下挖掘机尾气排放特征分析 …… 马帅，张凯山，王帆，庞凯莉，朱怡静，李臻，毛红梅，胡宝梅，杨锦锦，王斌(1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性 …… 杨唐，韩云平，李琳，刘俊新(1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估 …… 赵秀娟，李梓铭，徐敬(1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用 …… 苏筱倩，安俊琳，张玉欣，梁静舒，刘静达，王鑫(1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析 …… 郝旭，王贺武，李伟峰，欧阳明高(1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应：以重庆龙凤槽谷地下河系统为例 …… 段世辉，蒋勇军，张远瞩，曾泽，王正雄，吴韦，彭学义，刘九缠(1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险 …… 刘成，孙翠竹，张哿，唐燎，邹亚丹，徐擎擎，李锋民(1726)
湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估 …… 彭诗云，彭平安，孔德明，陈法锦，于赤灵，李嘉诚，梁宇钊，宋建中(1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析：以盐龙湖春季为例 …… 马睿，李璇，王莲，王家新，马卫星，丁成，吴向阳(1742)
溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系：基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC) …… 李昀，魏鸿杰，王侃，张招招，于旭彪(1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析 …… 谢经朝，赵秀兰，何丙辉，李章安(1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律 …… 郑文波，王仕琴，刘丙霞，雷玉平，曹建生(1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征 …… 程豹，望雪，马金川，杨正健，刘德富，马骏(1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征 …… 何露露，杨平，谭立山，仝川，黄佳芳(1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险 …… 王硕，刘建超，郑超亚，张吉琛，许嘉诚，徐莹莹，陆光华(1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价 …… 李俊生，尹海伟，孔繁花，陈佳宇，邓金玲(1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型嗅味 …… 孙昕，孙杰，李鹏飞，汤加刚，杨晴，唐晓(1811)
金属有机框架 MIL-53(Fe)可见光催化还原水中 U(Ⅵ) …… 闫增元，刁海玲，袁立永(1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异 …… 龚佳健，倪兆奎，肖尚斌，赵海超，席银，王圣瑞(1826)
氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能 …… 许润，石程好，唐倩，石稳民，康建雄，任拥政(1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果 …… 陈坦，周泽宇，孟瑞红，刘彦廷，王洪涛，陆文静，金军，刘颖(1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生 …… 李玉娇，杨志敏，陈玉成，黄磊，唐海燕(1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制 …… 黄绍福，叶捷，周顺桂(1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性 …… 马航，李之鹏，柳峰，徐仲，尤宏，王芳，陈其伟(1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试 …… 李冬，崔雅倩，赵世勋，刘志诚，张杰(1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响 …… 李冬，王樱桥，李帅，张杰，王玉颖(1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能 …… 周娅，买文宁，梁家伟，代吉华，牛颖，李伟利，唐启(1885)
异养硝化细菌 *Pseudomonas putida* YH 的脱氮特性及降解动力学 …… 汪旭晖，杨垒，任勇翔，陈宁，肖倩，崔珅，郦丹(1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响 …… 韦佳敏，黄慧敏，程诚，蒋志云，刘文如，沈耀良(1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落 …… 王晗，李瀚翔，陈猷鹏，郭劲松，晏鹏，方芳(1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌群耐低温特性的影响 …… 杨建鹏，张健，田晴，朱艳彬，李方，Wolfgang Sand(1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布 …… 王超，刘清伟，职音，程柳，王宁，李彩丹，毛宇翔(1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价 …… 王旭峰，王强，黎智广，黄珂，李刘冬，赵东豪(1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N_2O)浓度特征及影响因素 …… 田琳琳，王正，胡磊，任光前，朱波(1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH_4 吸收规律 …… 杨文柱，焦燕，杨铭德，温慧洋(1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应 …… 王莹莹，肖谋良，张昀，袁红朝，祝贞科，葛体达，吴金水，张广才，高晓丹(1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响 …… 徐学池，黄媛，何寻阳，王桂红，苏以荣(1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素 …… 覃乾，朱世硕，夏彬，赵允格，许明祥(1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律 …… 孔晨晨，张世文，聂超甲，胡青青(1981)
生物发酵制药 VOCs 与嗅味治理技术研究与发展 …… 王东升，朱新梦，杨晓芳，焦茹媛，赵珊，宋荣娜，吕明晗，杨敏(1990)
《环境科学》征订启事(1612)　《环境科学》征稿简则(1787)　信息(1663，1796，1833)

万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第 40 卷 第 4 期 2019 年 4 月
Vol. 40, No. 4 Apr., 2019

尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险

王硕, 刘建超*, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华

(河海大学环境学院, 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要: 胶体介质不仅是水环境中污染物一个重要的“汇”, 还是污染物生物地球化学循环中至关重要的调控单元. 本研究利用错流超滤、固相萃取、液相色谱质谱联用仪等前处理和分析检测方法调查了 10 种典型的药物活性化合物(PhACs)在污水厂尾水受纳河流传统水相中的分布和环境风险水平. 结果表明, 10 种 PhACs 在水体溶解相和胶体中的含量分别达到 27.2 ~ 168.1 $ng\cdot L^{-1}$ 和 164.5 ~ 751.1 $ng\cdot g^{-1}$. 布洛芬(IPF)、罗红霉素(ROX)和红霉素(ETM)是两种介质中最为主要的污染物, 三者污染浓度占到总浓度的 80% 以上. 胶体对 ROX、酮康唑、ETM 和舍曲林都表现出较强的吸附性能, 胶体/水分配系数($\lg K_{col}$)在 3.2 ~ 4.0 之间, 吸附率达到 21.1% ~ 34.5%. 10 种 PhACs 对绿藻、溞和鱼的急、慢性毒性风险评估结果中, 仅 IPF 对鱼类产生高等慢性风险, 其余为中等风险及以下. 值得注意的是, 相对于急性风险来说, 更多的 PhACs 对高等水生生物产生慢性不利影响.

关键词: 药物活性化合物(PhACs); 溶解相; 胶体; 吸附; 环境风险

中图分类号: X522 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)04-1797-06 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201809049

Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers

WANG Shuo, LIU Jian-chao*, ZHENG Chao-ya, ZHANG Ji-chen, XU Jia-cheng, XU Ying-ying, LU Guang-hua

(Key Laboratory for Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Colloid media are not only an important "sink" for pollutants in the aquatic environment, but also a crucial regulating unit for the biogeochemical cycle of pollutants. In this study, the distribution and environmental risk levels of ten typical pharmaceutically active compounds (PhACs) in the water phase of effluent-receiving rivers were investigated using cross-flow ultrafiltration, solid-phase extraction, and liquid chromatography-tandem mass spectrometry as the pretreatment and analysis methods. The results showed that the total concentrations of the ten PhACs in the dissolved phase and colloidal phase ranged from 27.2 to 168.1 $ng\cdot L^{-1}$ and 164.5 to 751.1 $ng\cdot g^{-1}$, respectively. Ibuprofen (IPF), roxithromycin (ROX), and erythromycin (ETM) are the dominating pollutants in the dissolved phase and colloidal phase, accounting for more than 80% of the total concentration. Strong adsorption properties for ROX, ketoconazole, ETM, and sertraline were found in the colloid phase, their colloid/water distribution coefficients ($\lg K_{col}$) ranged from 3.2 to 4.0, and the percentage of PhACs absorbed to the colloidal phase reached 21.1%-34.5%. The risk assessment of acute and chronic toxicity to algae, daphnia, and fish showed that only IPF presented a high chronic risk to fish, while the risk levels of the other PhACs were at or below medium risk. It is worth noting that, in comparison with their acute risk, most PhACs have chronic negative effects on higher aquatic organisms.

Key words: pharmaceutically active compounds(PhACs); dissolved phase; colloid; adsorption; environmental risk

药物活性化合物(pharmaceutically active compounds, PhACs)作为一类新型有机污染物, 主要包括抗生素、抗真菌剂、抗抑郁类、镇癫痫类、降血脂类药物等[1]. 由于 PhACs 在我国大量生产, 并广泛应用于农业、水产养殖业、畜牧业和人类健康维护等, 造成相当数量的 PhACs 及其代谢产物排入自然环境[2,3]. 近年, PhACs 在污水、地表水、地下水、甚至饮用水中都有检出, 直接威胁非靶向水生生物及人类健康安全, 因此 PhACs 污染问题已经成为环境科学界的热点课题[4~7].

目前, PhACs 在水环境中的分布主要集中在传统水相、悬浮颗粒物相、沉积相等介质界面赋存研究[8~11], 忽略了胶体等典型微界面的存在, 这对 PhACs 环境风险准确评估具有一定影响[12,13]. 天然水体中胶体介质是粒径介于 1 nm ~ 1 μm 的无机和有机非均相颗粒物, 具有体积小、比表面积大、吸附位点多等特点[14]. 现有研究发现水体中胶体是 PhACs 类污染物的重要“汇”, 能够改变或控制污染物的降解、转运、生物利用等环境行为[15,16]. 在长江三角洲地区 40 余种 PhACs 的水体介质分布研究中, 发现胶体能够吸附传统水相中 1/3 左右的 PhACs, 其吸附能力是悬浮颗粒物的 2 ~ 4 倍, 并指

收稿日期: 2018-09-06; **修订日期**: 2018-10-03
基金项目: 国家自然科学基金项目(51609066); 中央高校基本科研业务费项目(2018B14714, 2018B43614); 中国博士后科学基金项目(2018M630507); 江苏高校优势学科建设工程项目
作者简介: 王硕(1998 ~), 男, 主要研究方向为污染生态化学, E-mail: 1065746843@qq.com
* 通信作者, E-mail: jianchao-liu@hhu.edu.cn

出污水受纳水体应重点关注[17,18].

本研究以城市污水厂尾水受纳水体为研究区域，选择公众关注度极高的典型 PhACs，调查其在胶体、溶解相等水环境介质中的赋存水平，评估其在该区域中的环境风险水平，以期为新型污染物的环境标准和环境容量制定提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

红霉素(ETM)、罗红霉素(ROX)、酮康唑(KTC)、布洛芬(IPF)、苯扎贝特(BZB)、立定痛(CBZ)、吉非罗齐(GFB)、吲哚美辛(IMC)、普萘洛尔(PRP)、舍曲林(SER)10 种 PhACs 购买于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司，纯度 >98%；丙酮、乙腈、甲醇(HPLC 级)等试剂购买于德国 MercK 公司；固相萃取小柱(HLB，200 mg，6 mL)购买于美国 Waters 公司.

1.2 实验方法

采样区域及方法：选取南京市江宁污水厂(J1、J2)、城东污水厂(C1、C2)、科学园污水厂(K1、K2)上下游 1.5 km 等 6 处作为采样区域. 于 2017 年 7 月份在采样区域进行河流断面采样，每个断面设置 3 个采样点(采样断面中心点和离两岸各 1.5 m 远处点)，在每个采样点水面以下 0.5 m 处利用 1 L 棕色玻璃瓶进行地表水样品采集. 具体采样方法参照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)及相关监测分析方法规定的采样要求进行. 采集后的水样品放入含有干冰的容器中储存，并迅速送回实验室做进一步处理.

水样分离及预处理：运回实验室的水样用 1 μm 玻璃纤维滤膜进行砂滤过滤，去除悬浮颗粒物，获得传统水相. 传统水相再通过切向超滤装置和 1×10^3 的聚醚砜超滤膜进行胶体和溶解相分离，体积比为 1∶9(胶体浓缩液/溶解相)[19]，样品分离完毕后，两种溶液分离用固相萃取装置进行 PhACs 的提取、浓缩处理. 处理前，依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 Oasis HLB 固相萃取柱. 以 3 ~ 5 $mL\cdot min^{-1}$的流速对胶体浓缩液和溶解相进行富集. 富集后的萃取柱用 10 mL 超纯水淋洗，用 N_2 干燥去除萃取柱中水分. 然后用 2 ×5 mL 甲醇进行洗脱，洗脱液收集于 15 mL 玻璃管中并在 45℃ 下氮吹近干，用甲醇定容至 1 mL，收集在 1.5 mL 棕色色谱瓶中，存放于 -20℃ 下储存待测.

胶体质量的测定：取 1 L 经 1 μm 玻璃纤维滤膜过滤后的水样，用切向超滤装置进行胶体浓缩，胶体浓缩液与溶解相的比达到 1∶9 以上时，将胶体浓缩液倒入预烘干的 1×10^3 的聚醚砜超滤膜折叠杯中，将此折叠杯置于 60℃ 的烘箱中烘至质量不变为止，通过质量差值法计算水体中胶体的质量浓度.

1.3 仪器检测与质量控制

利用超高效液相色谱质谱联用仪对 10 种 PhACs 进行定性、定量分析，分别以含有 0.05% 甲酸的甲醇水溶液和含有 5 $mol\cdot L^{-1}$ 乙酸铵的乙腈水溶液为正负离子流动相. 采用多重反应监测模式(MRM)对目标化合物进行定量分析. ROX、ETM、IPF、IMC、GFB、PRP、CBZ、KTC 和 SER 以正离子模式检测，而 BZB 用负离子模式检测. 样品前处理过程中采用严格的质量保证与控制，每批次处理 12 个样品，其中包含 1 个溶剂空白、1 个野外空白、1 个基质加标和 9 个野外样品. 胶体相回收率实验采用的是经过高温灭菌后的天然胶体物质. 10 种 PhACs 的定量限为 0.05 ~ 1.2 $ng\cdot L^{-1}$，回收率为 75% ~110%，相对标准偏差低于 20%，溶剂空白和野外空白中未检出目标化合物.

1.4 数据分析方法

为研究水体中 PhACs 对水生生物的影响，采用风险熵值法(RQ)进行生态风险评估，其计算公式如下：

$$RQ = MEC/PNEC \tag{1}$$

$$PNEC = (LC_{50}/AF \text{ 或 } EC_{50}/AF \text{ 或 } NOEC/AF) \tag{2}$$

式中，MEC 为环境检出浓度；PNEC 为预测无效应浓度. LC_{50}、EC_{50} 和 NOEC 是半致死浓度、半效应浓度和无可见效应浓度；AF 为评价因子. LC_{50}、EC_{50} 和 NOEC 根据前期研究获得，AF 选取欧盟 Water Framework Directive 的推荐值[12,20].

胶体-溶解相分配系数(K_{col})和胶体吸附率(A_{col})是衡量 PhACs 在胶体、溶解相间分配关系和胶体对 PhACs 吸附能力的参数，其计算公式如下：

$$K_{col} = (C_{col}\times 1\,000)/C_{water} \tag{3}$$

$$A_{col} = \frac{(C_{col}\times m_{col})}{C_{col}\times m_{col} + 1\,000\times C_{water}} \tag{4}$$

式中，C_{col} 为胶体中目标污染物的含量($ng\cdot g^{-1}$)；m_{col} 为水体中胶体的质量浓度($mg\cdot L^{-1}$)；C_{water} 为溶解相中目标污染物的质量浓度($ng\cdot L^{-1}$). SigmaPlot 12.5 数据处理包对数据进行处理和图形绘制.

2 结果与讨论

2.1 PhACs 溶解相中的分布特征

10 种 PhACs 在 3 个污水厂上下游水体中均被检出，除 KTC 和 CFB 外，其余 8 种 PhACs 检出率

为 100%．PhACs 在污水厂上下游总质量浓度范围分别为 27.2 ~ 104.3 ng·L^{-1}和 48.0 ~ 168.1 ng·L^{-1}[图 1(a)]，其中 IPF 浓度最高，在城东污水厂下游(C2)达到 101.0 ng·L^{-1}，其次是 ROX 和 ETM，最高浓度分别达到 34.3 ng·L^{-1}和 26.1 ng·L^{-1}．从空间分布来看，城东污水厂排放口附近 PhACs 污染浓度最高，这是因为 3 个污水厂受纳河流中，城东污水厂尾水受纳河流流量最小，稀释效应最低．此外，3 个排放口下游水体中 PhACs 浓度都明显高于下游，表明污水厂尾水仍是 PhACs 进入自然水环境的重要途径．从单一药物贡献率来看[图 1(b)]，IPF、ROX 和 ETM 是检出浓度较高的 3 种 PhACs，三者浓度平均贡献率达到 80%，这与我国对 IPF、ROX 和 ETM 的生产和使用量直接相关．2013 年在南京秦淮河水体中同样广泛检出了 IPF、ROX 和 ETM 的存在，最高浓度分别达到 86.0、66.5 和 85.3 ng·L^{-1}[12]，这与本研究结果相似，但都明显高于长江水体(南京段)中 3 种污染物的检出浓度(IPF、ROX 和 ETM 平均浓度分别为 36.0、22.1 和 9.7 ng·L^{-1})[21]．相似的浓度分布在我国珠江、长江、黄河、海河、辽河等江河流域均被发现，而且 IPF 被视为检验城市尾水排放的典型特征性物质[5]．

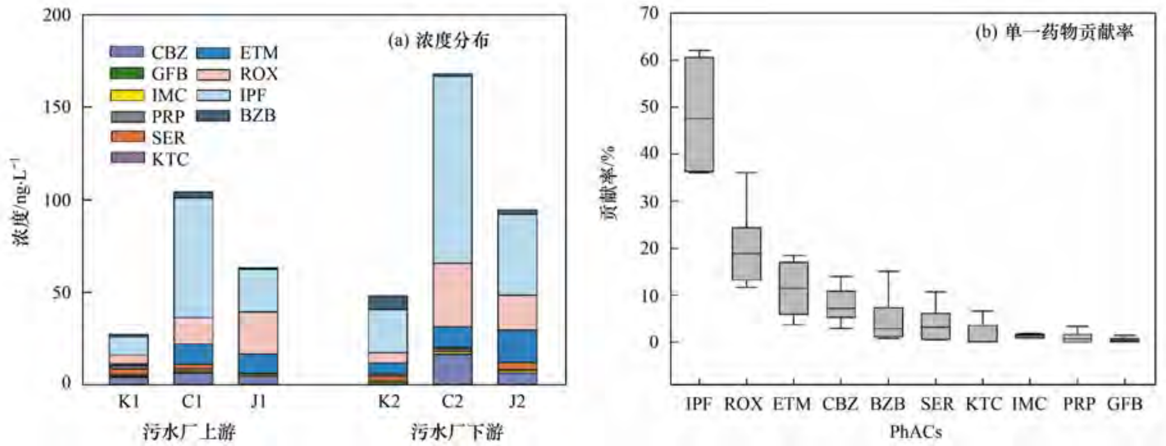

图 1　10 种 PhACs 在溶解相中的浓度分布和单一药物贡献率

Fig. 1　Concentrations and contributions of the 10 PhACs in the dissolved phase

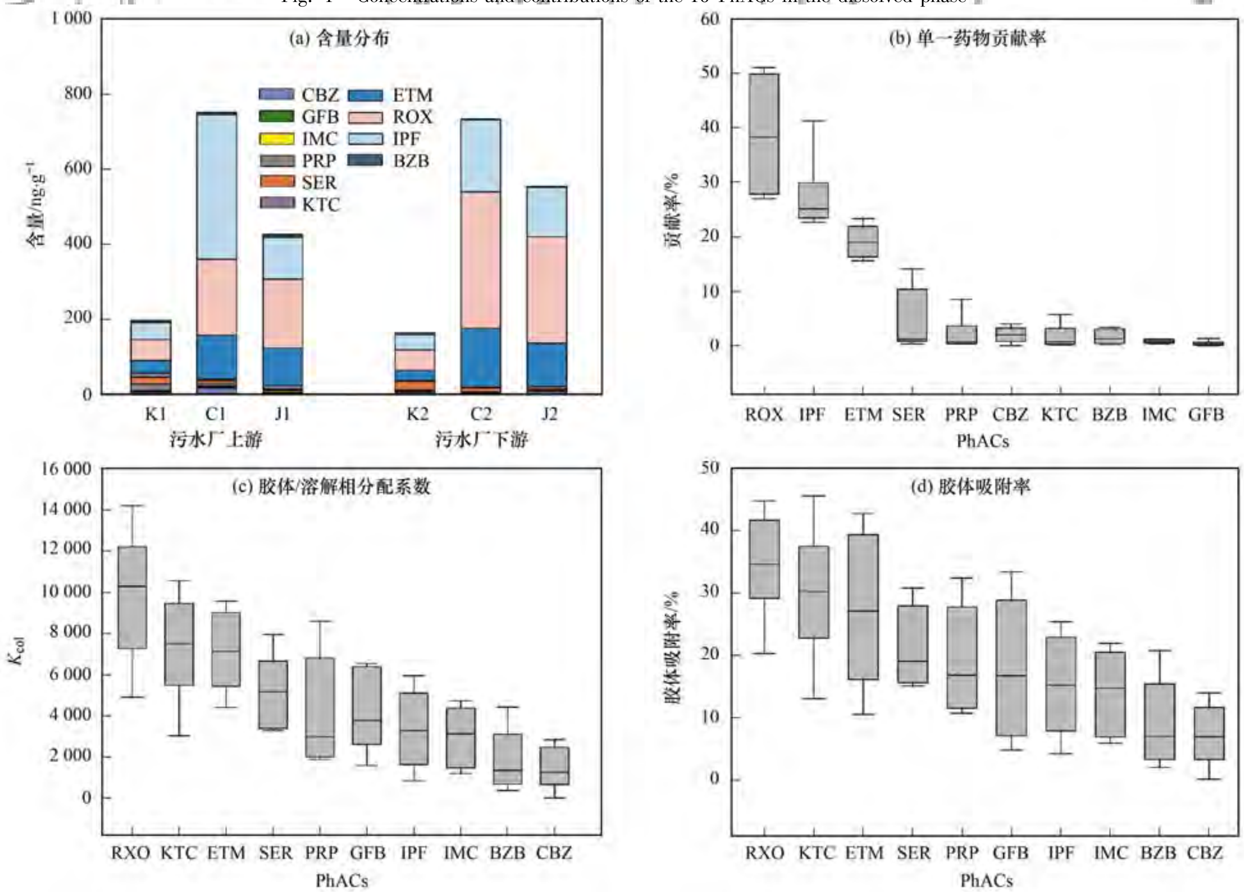

图 2　10 种 PhACs 在胶体中的浓度分布、单一药物贡献率、胶体/溶解相分配系数和胶体吸附率

Fig. 2　Concentrations, contributions, colloid/water distribution coefficients (K_{col}), and colloidal adsorption of the 10 PhACs in the colloids

2.2 PhACs 在胶体中的分布特征

在胶体相中，10 种 PhACs 均被 100% 检出，在尾水排放口上下游的总含量分别为 196.9 ~ 751.1 $ng \cdot g^{-1}$和 164.5 ~ 733.1 $ng \cdot g^{-1}$ [图 2(a)]．与溶解相中 PhACs 的空间分布相似，城东污水处理厂排放口附近是 PhACs 污染最为严重区域，其次是江宁污水处理厂、科学园污水处理厂，但是排放口上下游水体胶体中 PhACs 含量并没有明显差异．从单一药物贡献率来看[图 2(b)]，ROX、IPF 和 ETM 是胶体介质吸附含量最高的 3 种 PhACs，平均贡献率分别达到 38.7%(平均含量为 190.6 $ng \cdot g^{-1}$)、29.0%(平均含量为 150.7 $ng \cdot g^{-1}$)和 19.2%(平均含量为 91.6 $ng \cdot g^{-1}$)；三者总贡献率为 87%，这与溶解相质量浓度分布相似．但从胶体/水分配系数(K_{col})和胶体吸附率来看[图 2(c)和 2(d)]，ROX、KTC、ETM 和 SER 都表现出较强的吸附性能，平均 $\lg K_{col}$在 3.2 ~ 4.0 之间，胶体对这 4 种 PhACs 的吸附率分别达到了 34.5%、29.9%、27.2% 和 21.1%．由于 IPF 平均 $\lg K_{col}$仅为 3.5，因此其在胶体中吸附含量有所下降．先前研究发现，在污水厂尾水受纳水体中 IPF 的 $\lg K_{col}$在 2.35 ~ 3.06 之间[17]，略低于本研究结果．但本研究结果又低于长江三角洲地区水体中 PhACs 的 $\lg K_{col}$(5.75 ~ 7.58)，这与河流水质特征(盐度、温度等)和胶体理化性质(颗粒组成、有机碳含量等)直接相关[22]．

2.3 PhACs 环境风险评价

根据水体中 PhACs 溶解相浓度和目标污染物的急慢性毒理数据，基于风险熵值计算模型对目标污染物进行生态风险评估．评估结果一般分为 4 个等级：RQ < 0.01 为无风险；0.01 ≤ RQ < 0.1 为低风险；0.1 ≤ RQ < 1 中等风险；RQ ≥ 1 高风险[23,24]．评估结果如图 3 所示，从急性风险评估结果来看

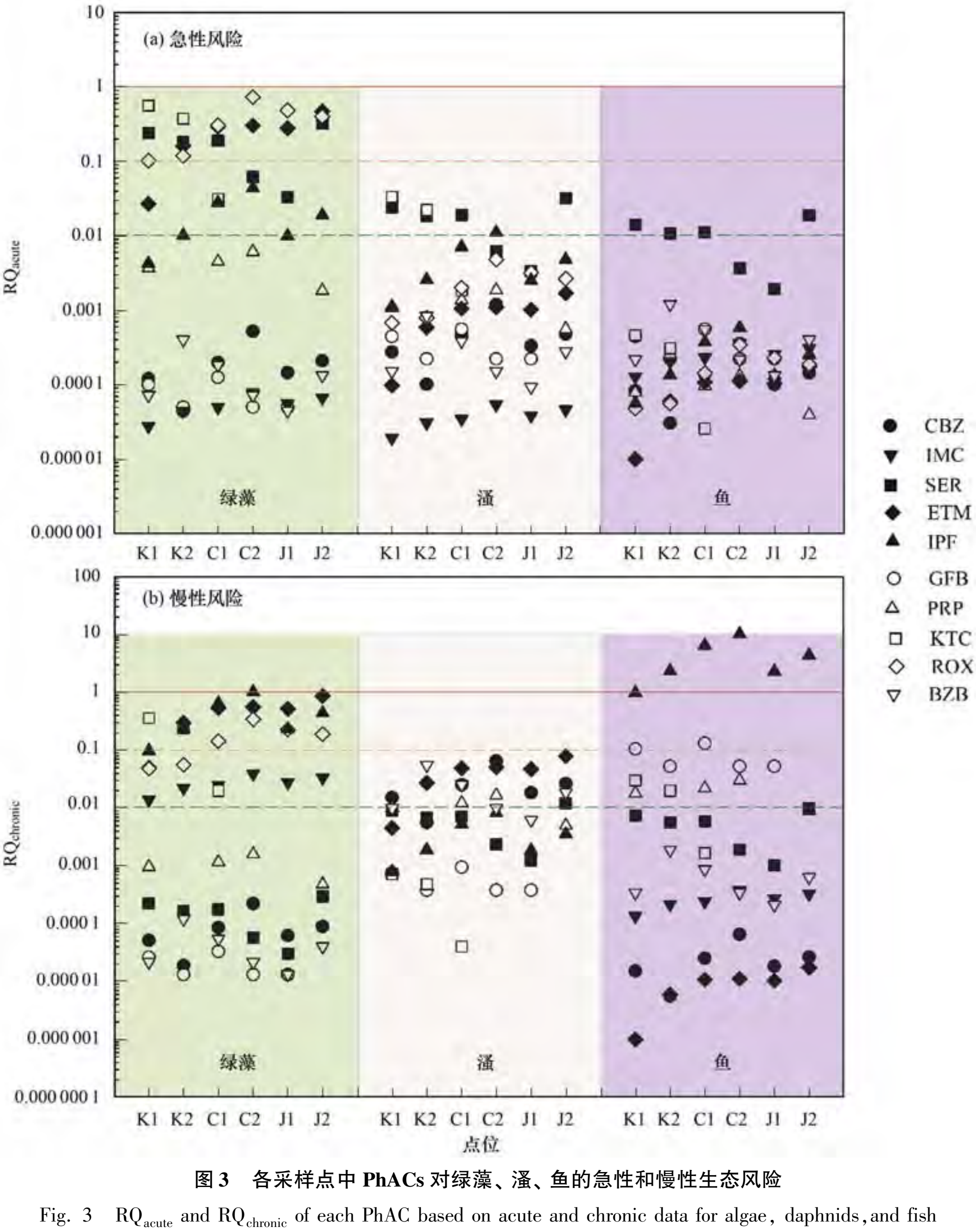

图 3 各采样点中 PhACs 对绿藻、溞、鱼的急性和慢性生态风险

Fig. 3 RQ_{acute} and $RQ_{chronic}$ of each PhAC based on acute and chronic data for algae, daphnids, and fish

[图 3(a)]，ROX、ETM、KTC 和 SER 在大部分采样点对绿藻 RQ 均大于 0.1，表明监测区域水体中这 4 种 PhACs 的赋存水平可能对低等水生生物绿藻产生中等急性风险，其它 PhACs 对绿藻为低等急性风险或无风险. 所有 PhACs 对水溞和鱼类的急性风险值都低于 0.1，属于低等急性风险或无风险. 整体来看，PhACs 对水生生物的急性毒性风险值随着水生生物营养级的增大而逐步降低. 从慢性风险评估结果来看[图 3(b)]，ROX、ETM、KTC 和 IPF 对绿藻表现出中等慢性毒理风险，IMC 属于低等慢性风险，其他 PhACs 对绿藻为无风险. 值得注意的是相对于急性风险水平，更多的 PhACs 对鱼类产生了中等或低等慢性风险，如 GFB、PRP、KTC 和 IPF. 尤其是 IPF，其在所有采样点均对鱼类产生高等慢性毒理风险，可能在鱼类的生殖系统产生不利影响，如雌鱼孵化延迟、怀卵次数降低、雄鱼卵黄蛋白升高等[25]. 根据目前 IPF、ETM 和 ROX 的使用量、污水厂去除效能、水体污染水平和潜在生态风险，多项研究建议对这 3 种 PhACs 应加强排放管理和优先控制[5,12,26].

3　结论

本文调查了 10 种典型 PhACs 在尾水受纳河流溶解相和胶体中的污染水平及环境风险现状. 结果显示：10 种 PhACs 在研究区域被广泛检出，其中城东污水处理厂尾水受纳河流，因其流量最小，成为 PhACs 污染最为严重区域，在溶解相和胶体中的最高浓度分别达到 168.1 $ng\cdot L^{-1}$ 和 751.1 $ng\cdot g^{-1}$；且在溶解相中，尾水排放口下游 PhACs 质量浓度明显高于上游，表明尾水仍是城市河流中 PhACs 的重要来源. ROX、ETM 和 IPF 是溶解相和胶体介质中污染丰度最高的 3 种 PhACs，三者总贡献率达到 80% 以上. 10 种 PhACs 的 $\lg K_{col}$ 和吸附率分别为 3.2 ~ 4.0 和 7.2% ~ 34.5%，其中 ROX、KTC、ETM 和 SER 表现出较高的吸附特性，胶体吸附量占传统水相的 20% 以上. 相对于急性风险，PhACs 对水生生物产生的慢性毒理风险更应引起注意，尤其是 IPF 对高等水生生物鱼类产生的慢性不利影响.

参考文献：

[1] Cecconet D, Molognoni D, Callegari A, *et al*. Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: a review and future perspectives [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, **5**(4): 3590-3603.

[2] 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.

[3] 温智皓，段艳平，孟祥周，等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种典型 PPCPs 的赋存特征和生态风险[J]. 环境科学，2013, **34**(3): 927-932.
Wen Z H, Duan Y P, Meng X Z, *et al*. Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water [J]. Environmental Science, 2013, **34**(3): 927-932.

[4] Munz N A, Fu Q G, Stamm C, *et al*. Internal concentrations in gammarids reveal increased risk of organic micropollutants in wastewater-impacted streams [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(18): 10347-10358.

[5] Liu J L, Wong M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China [J]. Environment International, 2013, **59**: 208-224.

[6] 张新波，宋姿，张丹，等. 天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价[J]. 环境科学，2018, **39**(1): 99-108.
Zhang X B, Song Z, Zhang D, *et al*. Distribution characteristics and health risk assessment of antibiotics in the water supply system in Tianjin[J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 99-108.

[7] 陈晓雯，赵建亮，刘有胜，等. 长江中下游环境激素效应的污染特征及生态风险[J]. 生态毒理学报，2016, **11**(3): 191-203.
Chen X W, Zhao J L, Liu Y S, *et al*. Occurrence and ecological risks of hormonal activities in the middle and lower reaches of Yangtze River[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, **11**(3): 191-203.

[8] Biel-Maeso M, Baena-Nogueras R M, Corada-Fernández C, *et al*. Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2018, **612**: 649-659.

[9] Burns E E, Carter L J, Kolpin D W, *et al*. Temporal and spatial variation in pharmaceutical concentrations in an urban river system[J]. Water Research, 2018, **137**: 72-85.

[10] Lin H J, Chen L L, Li H P, *et al*. Pharmaceutically active compounds in the Xiangjiang River, China: distribution pattern, source apportionment, and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **636**: 975-984.

[11] 张盼伟，周怀东，赵高峰，等. 北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险[J]. 环境科学，2017, **38**(5): 1852-1862.
Zhang P W, Zhou H D, Zhao G F, *et al*. Potential risk and distribution characteristics of PPCPs in surface water and sediment from rivers and lakes in Beijing, China [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1852-1862.

[12] Liu J C, Lu G H, Xie Z X, *et al*. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants [J]. Science of the Total Environment, 2015, **511**: 54-62.

[13] 聂明华，晏彩霞，杨毅，等. 黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征[J]. 环境科学，2017, **38**(8): 3192-3199.
Nie M H, Yan C X, Yang Y, *et al*. Fluorescence characterization of fractionated colloids in wastewaters received by Huangpu River[J]. Environmental Science, 2017, **38**(8): 3192-3199.

[14] Yan C X, Nie M H, Lead J R, *et al*. Application of a multi-method approach in characterization of natural aquatic colloids from different sources along Huangpu River in Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **554-555**: 228-236.

[15] Yan C X, Nie M H, Yang Y, *et al*. Effect of colloids on the occurrence, distribution and photolysis of emerging organic contaminants in wastewaters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **299**: 241-248.

[16] Yan L Y, Zhang S H, Lin D, *et al*. Nitrogen loading affects microbes, nitrifiers and denitrifiers attached to submerged macrophyte in constructed wetlands[J]. Science of the Total Environment, 2018, **622-623**: 121-126.

[17] Duan Y P, Meng X Z, Wen Z H, *et al*. Multi-phase partitioning, ecological risk and fate of acidic pharmaceuticals in a wastewater receiving river: the role of colloids[J]. Science of the Total Environment, 2013, **447**: 267-273.

[18] Yang Y, Fu J, Peng H, *et al*. Occurrence and phase distribution of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 588-596.

[19] Cheng D M, Liu X H, Zhao S N, *et al*. Influence of the natural colloids on the multi-phase distributions of antibiotics in the surface water from the largest lake in North China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **578**: 649-659.

[20] Liu J C, Dan X X, Lu G H, *et al*. Investigation of pharmaceutically active compounds in an urban receiving water: occurrence, fate and environmental risk assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **154**: 214-220.

[21] Yan Z H, Yang H H, Dong HK, *et al*. Occurrence and ecological risk assessment of organic micropollutants in the lower reaches of the Yangtze River, China: a case study of water diversion[J]. Environmental Pollution, 2018, **239**: 223-232.

[22] Yan C X, Yang Y, Zhou J L, *et al*. Selected emerging organic contaminants in the Yangtze Estuary, China: a comprehensive treatment of their association with aquatic colloids[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **283**: 14-23.

[23] Hernando M D, Mezcua 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.

[24] Ji Y, Wu P J, Zhang J, *et al*. Heavy metal accumulation, risk assessment and integrated biomarker responses of local vegetables: a case study along the Le'an river[J]. Chemosphere, 2018, **199**: 361-371.

[25] Han S, Choi K, Kim J, *et al*. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*[J]. Aquatic Toxicology, 2010, **98**(3): 256-264.

[26] Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **122**(3): 205-209.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 4

Environmental Science (monthly) Apr. 15, 2019

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area …… YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, *et al.* (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in $PM_{2.5}$ in Xi'an …… MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, *et al.* (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ During Winter in Taiyuan …… LIU Su, MA Tong, YANG Yan, *et al.* (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou …… YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, *et al.* (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric $PM_{2.5}$ in a Suburb of Zhuhai City …… YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, *et al.* (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean …… JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, *et al.* (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on $PM_{2.5}$ in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism … GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, *et al.* (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei …… SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, *et al.* (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017 …… ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, *et al.* (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region …… QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, *et al.* (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province …… ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, *et al.* (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions …… GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, *et al.* (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station …… ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, *et al.* (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing …… HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, *et al.* (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the $PM_{2.5}$ Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City …… YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, *et al.* (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization …… FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, *et al.* (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators …… MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, *et al.* (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days …… YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, *et al.* (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days …… ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting …… SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, *et al.* (1697)
Analysis of PHEV CO_2 Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities …… HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, *et al.* (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing …… DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, *et al.* (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay …… LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, *et al.* (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay …… PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, *et al.* (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring …… MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, *et al.* (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis …… LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, *et al.* (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin …… XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, *et al.* (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model …… ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, *et al.* (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs …… CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, *et al.* (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn …… HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, *et al.* (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers …… WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, *et al.* (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis …… LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, *et al.* (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water …… SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, *et al.* (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(Ⅵ) in Aqueous Solution …… YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake …… GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, *et al.* (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide …… XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, *et al.* (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals …… CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, *et al.* (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles …… LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, *et al.* (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater …… HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor …… MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, *et al.* (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test …… LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, *et al.* (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System …… LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, *et al.* (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System …… ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, *et al.* (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium *Pseudomonas putida* YH and Its Kinetic Characteristics …… WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, *et al.* (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process …… WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, *et al.* (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions …… WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, *et al.* (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature …… YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, *et al.* (1914)
Contents and Forms of Phosphorous in the Municipal Sewage Sludge of China …… WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, *et al.* (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perflurorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou …… WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, *et al.* (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N_2O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River …… TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, *et al.* (1939)
CH_4 Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia …… YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, *et al.* (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application …… WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, *et al.* (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China …… XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, *et al.* (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region …… QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, *et al.* (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land …… KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, *et al.* (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry …… WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, *et al.* (1990)