

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

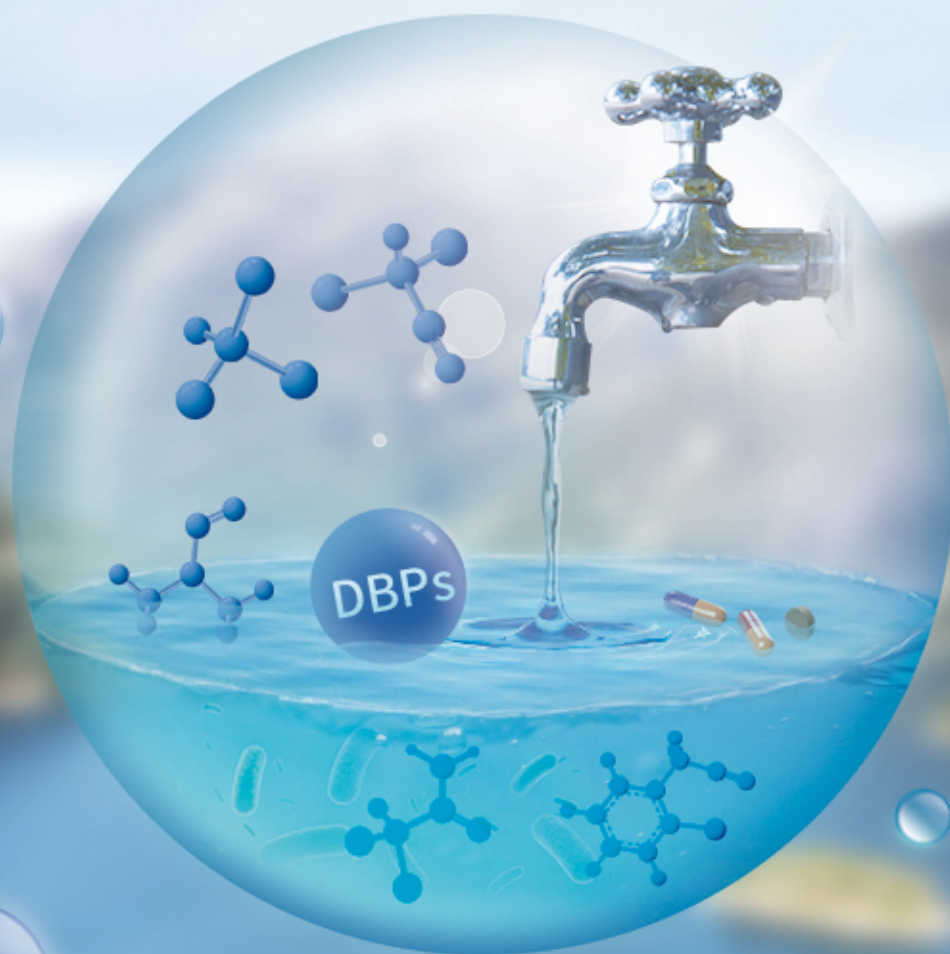
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略

楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

- 饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华 (5059)
生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹 (5086)

研究报告

- 1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 $PM_{2.5}$ 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑 (5100)
COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (5109)
汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华 (5122)
石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇 (5131)
天津市冬季空气湿度对 $PM_{2.5}$ 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹 (5143)
承德市 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升 (5152)
中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍 (5162)
2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (5169)
基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华 (5180)
典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润 (5193)
沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜 (5201)
天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强 (5210)
郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙 (5220)
基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O_3 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超 (5228)
长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月 (5239)
河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞吟, 张馨童, 姚波, 崔建升 (5250)
城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋 (5264)
北京城市河流河水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李颀, 谢珍雯, 陈磊 (5275)
太湖西岸地表水中极性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯 (5284)
河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧 (5294)
白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升 (5303)
雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊 (5312)
基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南 (5322)
千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮 (5333)
巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠 (5346)
洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 瞿鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞 (5355)
成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛 (5364)
雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰 (5375)
粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀 (5384)
红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇 (5394)
减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璇骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲 (5405)
互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞 (5414)
基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邱琰茗, 郭道宇 (5424)
硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘 (5433)
高锰酸钾改性松木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华 (5440)
混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤 (5450)
负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟 (5460)
一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送 (5472)
生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳 (5481)
紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳 (5491)
南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京 (5500)
城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君 (5510)
我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平 (5519)
典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平 (5526)
稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区: 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠 (5535)
镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 彭杰, 李佳欣, 陈文清 (5545)
纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5554)
《环境科学》征订启事 (5108) 《环境科学》征稿简则 (5151) 信息 (5249, 5263, 5283)

河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征

李玉琼¹, 童蕾^{1*}, 严涵¹, 尤悦², 卢钰茜³, 刘慧^{1,3}

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078; 2. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 武汉 430074; 3. 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430078)

摘要: 河水-地下水交互带是污染物发生富集、降解和转化等生物地球化学过程的重要场所. 抗生素作为一类广泛关注的有机污染物, 探索其在交互带中的分布特征对认识特殊生境下污染物迁移转化过程具有重要意义. 由于交互带氧化还原条件变化敏感, 沉积物组成特殊, 建立了一种有效提取交互带中 22 种抗生素及 4 种磺胺类代谢产物的前处理方法, 并对样品初始状态、提取温度、提取液 pH 值以及有机提取溶剂进行了优化. 同时对汉江下游河水-地下水交互带沉积物中的抗生素含量进行分析, 结果表明, 采用 pH = 3 的乙腈/乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)-McIlvaine 缓冲液(1:1, 体积比)对未经氧化的沉积物原样在 40℃ 条件下进行 3 次微波提取, 目标抗生素的回收效果最好. 汉江下游交互带沉积物中共检出 11 种抗生素, 其中以土霉素(OTC)和氧氟沙星(OFL)为主, 最高检出含量分别为 6.77 ng·g⁻¹ 和 5.81 ng·g⁻¹. 不同交互剖面中抗生素含量的垂向分布差异较大, 主要与沉积物岩性、抗生素理化性质和地表水-地下水交互作用等影响因素有关.

关键词: 抗生素; 磺胺代谢产物; 交互带; 沉积物提取; 分布特征; 汉江下游

中图分类号: X131; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5294-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202102091

Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone

LI Yu-qiong¹, TONG Lei^{1*}, YAN Han¹, YOU Yue², LU Yu-xi³, LIU Hui^{1,3}

(1. School of Environment Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China; 2. Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Wuhan 430078, China)

Abstract: The river water-groundwater interaction zone is an important area for the enrichment, degradation, and transformation of pollutants and other biogeochemical processes. The distribution characteristics of antibiotics, as organic pollutants of wide concern, in the interaction zone is essential for understanding the migration and transformation process of pollutants in the environment. Due to the sensitive changes in the redox conditions and special composition of sediments in the interaction zone, this study established an effective pretreatment method for extracting 22 antibiotics and four sulfonamide metabolites in the interaction zone, and optimized the initial state of the samples, extraction temperature, pH value of the extraction solution and organic extraction solvent. The content of antibiotics in the sediments of the river water-groundwater interaction zone and lower reaches of the Hanjiang River was also analyzed. The results show that the best recovery of the target compounds is obtained by using pH 3 acetonitrile/Na₂EDTA-McIlvaine buffer(1:1, volume ratio) to digest and extract the unoxidized sediment samples at 40℃ three times using a microwave. A total of 11 antibiotics are detected in the sediments of the interaction zone in the lower reaches of the Hanjiang River, among which oxytetracycline and ofloxacin are the main compounds with the highest concentrations of 6.77 ng·g⁻¹ and 5.81 ng·g⁻¹, respectively. The vertical distribution of antibiotics in different sediment profiles is significantly different, which may be related to the lithology of sediments, physicochemical properties of antibiotics, and interaction between surface water and groundwater.

Key words: antibiotics; sulfonamide metabolites; interaction zone; sediment extraction; distribution characteristics; lower reaches of Hanjiang River

近年来, 抗生素被广泛地应用于人类及动物的疾病防治、农业生产、畜牧及水产养殖等领域^[1,2]. 由于不能被生物体完全代谢, 80%~90% 的抗生素以母体或代谢产物的形式通过尿液和粪便排泄进入环境中^[3], 带来一系列污染问题和生态风险^[4~6].

河水-地下水交互带是连接地表水和地下水的纽带, 也是污染物发生富集、降解和转化等生物地球化学过程的重要场所^[7]. 抗生素作为一类重要的新兴有机污染物, 可通过地表水-地下水相互作用向地下迁移, 给交互带甚至地下水系统带来污染^[8]; 同时相互作用形成的物理、化学和生物梯度, 又可截留或降解外来污染物, 对交互带环境产生一定的

净化作用^[9].

目前, 关于河水-地下水交互带沉积物中抗生素分布特征的研究相对较少, 且已有的沉积物中抗生素的前处理方法, 主要基于冷冻干燥后通过混合溶剂(有机溶剂与缓冲液的混合液)进行超声和微波等辅助萃取, 未考虑前处理过程中氧化还原条件变化对抗生素含量产生的影响^[10]. 根据交互带环境的

收稿日期: 2021-02-09; 修订日期: 2021-04-09

基金项目: 国家自然科学基金重点基金项目(41830862); 国家自然科学基金基金项目(41772364)

作者简介: 李玉琼(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为抗生素迁移转化过程, E-mail: liyuqiong@cug.edu.cn

* 通信作者, E-mail: tonglei@cug.edu.cn

特殊性,建立一种有效提取交互带中残留抗生素及代谢产物的分析方法,研究交互带沉积物中抗生素的分布特征,对认识交互带污染物迁移转化规律以及风险评估具有重要意义.本研究综合考虑沉积物氧化还原状态以及抗生素理化性质,对交互带沉积物中 22 种典型抗生素及 4 种磺胺代谢产物的提取方法进行了优化,包括沉积物样品初始状态和有机提取溶剂的选择等,并采用超高效液相色谱串联质谱仪(UPLC-MS/MS)对汉江下游河水-地下水交互带沉积物中抗生素的分布特征进行了分析.

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱(LC-30AD,日本岛津公司)串联三重四级杆质谱仪(Triple Quad 4500,美国 AB Sciex 公司)、24 位水浴氮吹仪(EFAA-DC24,上海安谱)、24 管防交叉污染固相萃取装置(VISIPREP-DL,美国 Supelco 公司)、微波消解仪(CEM MARS Xpress,美国 CEM 公司)、高速离心机(TG16,上海卢湘仪)和 Oasis HLB 小柱(美国 Waters 公司).

26 种目标抗生素及磺胺代谢物标准品(纯度 $\geq 95\%$)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,包括磺胺类(sulfonamides, SAs):磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SMR)、磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)、磺胺甲氧吡嗪(sulfamethoxypyridazine, SMP)、磺胺喹噁啉(sulfaquinolaxine, SQX)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)、磺胺吡啶(sulfapyridine, SPD)和磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine, SMZ);磺胺乙酰化代谢产物类(sulfonamide metabolites, ACSAs):N4-乙酰基-磺胺嘧啶(N4-acetyl-sulfadiazine, ACS-DZ)、N4-乙酰基-磺胺甲基嘧啶(N4-acetyl-sulfamerazine, ACSMR)、N4-乙酰基-磺胺二甲基嘧啶(N4-acetyl-sulfamethazine, ACSMZ)和 N4-乙酰基-磺胺甲噁唑(N4-acetyl-sulfamethoxazole, ACSMX);氟喹诺酮类(fluoroquinolones, FQs):恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、洛美沙星(lomefloxacin, LOM)、氧氟沙星(ofloxacin, OFL)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)、诺氟沙星(norfloxacin, NOR)和司帕沙星(sparfloxacin, SPA);四环素类(tetracyclines, TCs):四环素(tetracycline, TC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)、强力霉素(doxycycline, DC)和金霉素(chlortetracycline, CTC);大环内酯类(macrolides, MLs):克拉霉素(clarithromycin, CTM)、阿奇霉素(azithromycin, AZM)、罗红霉素(roxithromycin, RTM)和脱水红霉素(anhydro

erythromycin, ETM- H_2O).

乙腈和甲醇(HPLC 级)购自美国 Fisher 公司.盐酸、柠檬酸、磷酸氢二钠和乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)由 Milli-Q 净水系统制备.

以纯甲醇为溶剂配置质量浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的抗生素单标储备液.使用前将单标储备液逐级稀释配置质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的抗生素混合标准使用液.单标储备液每 6 个月更新一次,混标储备液每月更新一次.所有抗生素储备液均储存于 -20°C 条件下.

Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲液配制:分别称取一定量柠檬酸、磷酸氢二钠和乙二胺四乙酸二钠,溶于水中并定容到 1 L.

1.2 样品的采集与处理

研究区位于中国湖北省天门市多宝镇,江汉平原北部,汉江中下游,属亚热带湿润季风气候区,全年气候温和,降雨充沛,多年平均降雨量约 $1\,208\text{ mm}^{[11]}$.研究区 3 个剖面所在地均为第四纪沉积产物,以冲积、湖积、冲洪积及冲湖积沉积物为主,岩性组成主要是粉土和砂土.区域汉江上游段建有大型水利工程兴隆大坝,中段与引江济汉工程相接,因受兴隆水库蓄水/放水、引江济汉工程的影响,研究区河水与地下水交互作用强烈.根据交互作用的不同,选取了 3 个沉积物垂向剖面采样点,剖面一位于兴隆大坝上游,剖面二位于兴隆大坝下游与引江济汉工程之间,剖面三位于引江济汉工程下游(如图 1).由于兴隆水库在 2020 年 7 月初泄洪,剖面二、三均被河水淹没,处于地表水补给地下水的交互状态,沉积物样品的采集时间为 2020 年 9 月河水退水以后.地表水及地下水(水位埋深约 6 m 处)用棕色玻璃瓶采集,沉积物通过人工钻孔方式取样,剖面一

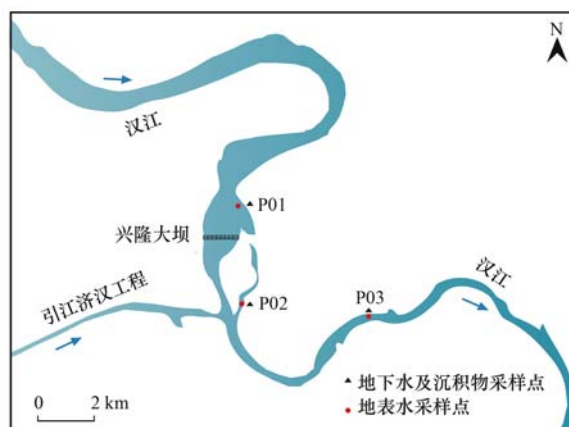


图 1 研究区位置和采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the study area and sampling points

沉积柱深度为 6 m,剖面二、三沉积柱深度为 7 m. 柱状沉积物取出后,立即对沉积柱两端用保鲜膜包裹、盖帽封口以减少氧化作用,随后将样品放置于 -20℃ 条件下保存. 样品于当天运回实验室进行厌氧分层取样(每 1 m 取一个样),同时在水位线附近和 0~2 m 段沉积物加密取样,另取部分样品进行风干对照处理.

1.3 沉积物中抗生素提取方法的优化

在手套箱中准确称取 2.00 g 沉积物样品置于 Teflon 消解罐中,向其中加入 2 mL 混标溶液(质量浓度为 25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),混匀加盖,4℃ 放置 12 h 后用温和氮气吹至溶剂挥发完全,沉积物中加标抗生素的含量为 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 加入 10 mL 提取液,涡旋振荡 1 min,微波消解 30 min 进行第一次提取(升温程序:在 5 min 时间内使消解仪升温至恒定温度,并保持 25 min),提取结束后将提取液以 8 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 3 min,收集上清液,重复上述步骤完成第二、三次提取. 合并 3 次提取液,氮吹至有机相挥发完后稀释至 100 mL 进行固相提取.

固相萃取分为活化、上样和洗脱这 3 步. 使用 6 mL 甲醇、6 mL 纯水以及 6 mL Na_2EDTA -Mcllvaine 缓冲液活化平衡 Oasis HLB 小柱(200 mg, 6 mL), 然后进行上样. 采用 10 mL 甲醇洗脱样品,洗脱液用温和氮气流吹至近干,用 10% 甲醇定容至 1 mL,待上机检测.

针对沉积物提取步骤中样品初始状态、提取液 pH 值、有机相种类和温度这 4 个条件进行优化,提取液组成为 Na_2EDTA -Mcllvaine 缓冲液,每组条件做 3 个平行,同时设置不添加抗生素的沉积物作为空白对照组.

1.4 样品测试分析

1.4.1 抗生素的仪器测试条件

色谱柱为 Hypersil GOLD(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.9 μm) C18 柱,进样量为 10 μL ,设置柱温为 35℃; 流动相为乙腈(A)和 0.1% 甲酸(B),控制流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,梯度洗脱程序见表 1.

表 1 色谱梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions for liquid chromatography

t/min	乙腈(A)/%	0.1% 甲酸(B)/%
0.00	10	90
3.00	40	60
7.50	90	10
10.00	90	10
10.20	10	90
13.00	10	90

样品随流动相从色谱仪器流出的组分经由 ESI 电喷雾离子化,随后在多反应监测模式(MRM)下进

行测试,质谱分析条件如表 2 所示.

表 2 26 种目标物的质谱检测条件¹⁾

Table 2 Mass spectrometric detection conditions for 26 target substances

抗生素	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碎裂电压 /V	碰撞能量 /V
SDZ	251.00	156.00 *	60	20
		108.00	60	34
SMX	254.00	156.00 *	60	21
		108.00	70	33
SMZ	279.10	186.00 *	30	23
		124.10	30	30
STZ	256.00	156.00 *	54	20
		108.00	54	34
SPD	250.10	156.00 *	70	21
		92.00	70	34
SMP	281.00	156.00 *	70	23
		92.00	70	38
SMR	265.10	156.00 *	65	23
		172.00	65	22
SQX	301.10	155.90 *	70	21
		108.10	70	36
ACSMX	296.30	198.00	85	33
		134.00 *	85	33
ACSDZ	293.20	198.00	80	23
		134.00 *	80	31
ACSMR	307.30	134.00 *	85	32
		172.00	85	24
ACSMZ	321.30	186.00 *	95	27
		255.10	95	30
OTC	461.20	426.10 *	70	27
		443.20	70	18
CTC	479.10	444.10 *	50	28
		462.10	50	23
TC	445.20	410.10 *	60	30
		427.10	60	19
DC	445.20	428.10 *	90	26
		410.10	90	34
SPA	393.40	349.10 *	115	27
		292.00	115	33
LOM	352.10	308.10	90	23
		265.10 *	90	33
OFL	362.30	261.10	80	37
		318.10 *	80	26
NOR	320.20	302.00 *	41	28
		276.10	84	33
CIP	332.10	288.10	80	25
		314.00 *	80	30
ENR	360.20	316.10 *	90	26
		342.10	90	30
RTM	837.40	679.30 *	80	31
		158.10	80	40
CTM	748.50	590.40	60	28
		158.00 *	60	33
AZM	749.50	591.40	90	41
		158.10 *	90	49
ETM-H ₂ O	716.50	558.30 *	60	21
		522.40	60	30

1) * 表示定量离子对

1.4.2 其它指标测试

通过观察判断各剖面沉积柱岩性变化,根据不同岩性区段选取代表性的沉积物样品进行预处理,使用 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪进行粒度测试. 据国际通用的伍登-温特瓦斯 (Udden-Wentworth) 方案对沉积物进行粒度分级,同时采用谢帕德法对不同岩性的沉积物分类命名^[12].

1.5 质量控制与质量保证

采用外标法对所有目标抗生素进行定量,并通过定量离子对的峰面积计算样品浓度. 每种抗生素的标准曲线均设置 10 个点,在 LOD 至 100 ng·mL⁻¹ 浓度范围内测试线性. 使用 Multiquant 3.0.3 软件进行数据收集、峰面积积分、线性回归及其他处理程序,得到的标准曲线相关系数均大于 0.99.

水和沉积物样品均设置 10% 的平行样进行精密度测试,相对标准偏差 (RSD) 小于 15%. 通过实际样品加标测试回收率 (表 3),水样加标水平为 50 ng·L⁻¹ 和 100 ng·L⁻¹,方法检出限范围为 0.01 ~

1.67 ng·L,多数抗生素的回收率范围为 80% ~ 120%;沉积物加标水平为 50 ng·g⁻¹ 和 100 ng·g⁻¹,方法检出限范围为 0.01 ~ 2.23 ng·g⁻¹,多数抗生素回收率范围为 50% ~ 100%.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中抗生素的提取方法优化

2.1.1 样品初始状态的影响

已有研究提取抗生素的沉积物样品多采用风干或冻干处理^[13,14],考虑到交互带氧化还原环境特殊,且研究区地下环境中铁含量偏高^[11],为避免样品在干燥过程中受铁氧化作用的影响,本研究将通过厌氧手套箱中取新鲜沉积物与风干样进行实验对比. 结果如图 2 所示,对多数抗生素而言,新鲜样品的回收率高于风干样,特别是四环素类抗生素的回收率差异最显著,说明风干后氧化还原条件变化对抗生素的含量具有一定影响. 考虑到四环素类物质的不稳定性,最终选取新鲜沉积物样品来进行抗生素分析.

2.1.2 有机提取剂种类的优化

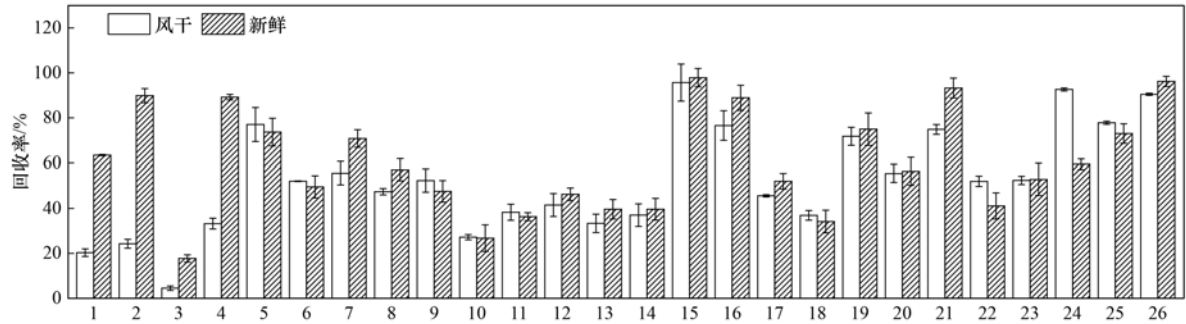
提取液中有有机相的选择多为甲醇与乙腈,但由于它们极性不同,在样品提取时也有所侧重,本实验对不同有机相的提取率进行了比较 (图 3). 结果表明,对于大环内酯类和氟喹诺酮类抗生素,乙腈的提取率明显高于甲醇;而对于磺胺类抗生素,甲醇的提取效率相对略高. 乙腈的极性比甲醇弱,但其组织穿透力强,能有效沉淀大分子,释放结合态的大环内酯类和氟喹诺酮类抗生素^[15]. 综合考虑最佳的提取效率,最终选择乙腈作为有机提取剂进行沉积物中抗生素含量的分析.

2.1.3 提取温度的优化

微波加热是利用微波能量直接对目标溶液内

表 3 水样及沉积物样加标回收率/%
Table 3 Recovery rate of water and sediment samples/%

抗生素	水	沉积物	抗生素	水	沉积物
ETM-H ₂ O	94.50	57.03	CIP	64.50	47.12
RTM	84.33	63.49	SMR	98.10	66.67
CTM	73.33	60.71	SPD	98.10	61.83
AZM	62.14	60.63	SMP	67.26	51.88
TC	121.27	92.50	SQX	76.13	47.55
DC	100.03	114.10	SDZ	100.03	58.89
CTC	117.27	87.18	SMX	100.03	53.07
OTC	103.50	124.81	SMZ	81.61	65.98
ENR	102.86	33.18	STZ	100.03	47.22
SPA	76.95	40.96	ACSMX	76.13	54.34
LOM	94.14	39.49	ACSDZ	70.49	64.80
OFL	126.77	31.54	ACSMR	88.68	69.05
NOR	64.50	58.28	ACSMZ	105.62	92.02



1. TC, 2. DC, 3. CTC, 4. OTC, 5. ETM-H₂O, 6. RTM, 7. CTM, 8. AZM, 9. ENR, 10. SPA, 11. LOM, 12. OFL, 13. NOR, 14. CIP, 15. SMR, 16. SPD, 17. SMP, 18. SQX, 19. SDZ, 20. SMX, 21. SMZ, 22. STZ 23. ACSMX, 24. ACSDZ, 25. ACSMR, 26. ACSMZ,下同; 其它条件: pH = 3 的乙腈/Na₂EDTA-Mcllvaine 缓冲液 (1:1, 体积比) 提取两次, pH = 7 的乙腈/Na₂EDTA-Mcllvaine 缓冲液 (1:1, 体积比) 提取一次, 40℃

图 2 不同样品初始状态下 26 种目标物的加标回收率
Fig. 2 Recovery rate of 26 target substances under different initial sample states

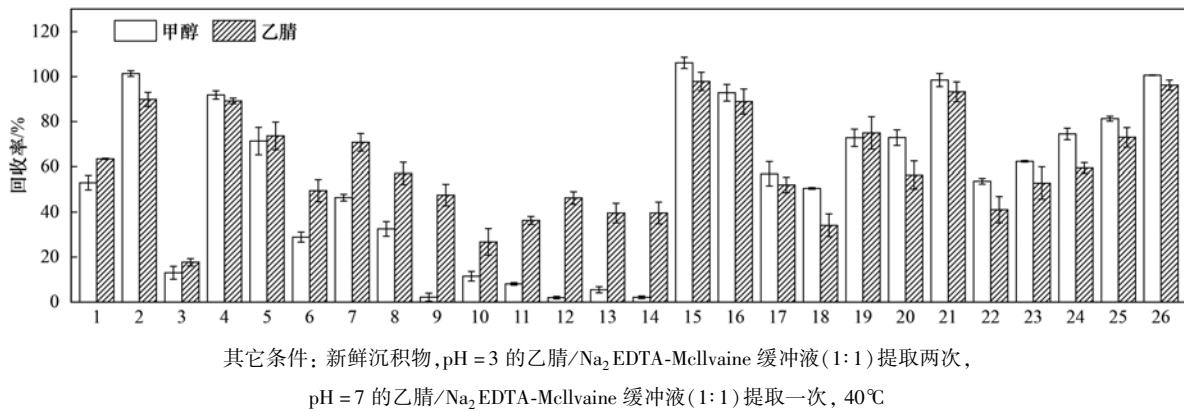


图3 不同有机溶剂对26种目标物的提取效果

Fig. 3 Recovery rate of 26 target substances with different organic extractants

部进行加热,因此微波能量的加热使得体系温度能够均匀上升.由于目标分析物的溶解度与热解效应有关,因此微波温度对提取效率具有重要影响.在一定范围内,随温度升高抗生素溶解度增大,提取率增加;超过峰值后,随着温度的升高,部分抗生素因不稳定易发生降解.因此,本研究设置了40℃和60℃两组不同提取温度条件.从图4可看出,与60℃提取条件相比,多数抗生素在40℃条件下的回收率较高,而温度超过40℃时,抗生素可能发生热降解过程或基质热解^[16].因此,最终将微波提取温度设置为40℃进行沉积物中抗生素含量的分析.

2.1.4 提取液 pH 值的优化

由于抗生素大多具有酸性和碱性官能团,在不同的 pH 条件下呈现不同的解离形态,如四环素类抗生素可表现为 TCH_2^0 、 TCH^- 和 TC^{2-} 这3种形态^[17].因此在沉积物提取时添加 Mcllvaine- Na_2EDTA 缓冲液来调节体系的 pH,用于比较不同 pH 条件下各种抗生素的提取率.已有研究表明,四环素类抗生素与氟喹诺酮类抗生素在 pH 3~4 的条件下提取率最高,而大环内酯类抗生素与磺胺类抗

生素则在中性条件下提取率较高^[18,19].为提高多目标物的同时提高提取效率,本实验在前人研究的基础上设置了3组提取优化条件进行对比(图5),结果表明,中性条件下多数磺胺和大环内酯类抗生素的回收率低于60%.用 pH = 3 的乙腈/ Na_2EDTA -Mcllvaine 缓冲液 (1:1) 提取3次得到的效果最好,平均回收率为70%,尤其是四环素类抗生素,其解离常数 (pK_a) 约为3、7和9,在弱酸性和碱性条件下极其不稳定^[20],因此提取液 pH 值的降低能够显著提高其回收率.整体来看,沉积物中抗生素的回收率在50%~100%之间.合适的 pH 条件既可以防止部分不稳定的目标抗生素水解,也可以使大部分目标抗生素的溶解度提高,不利于其在固相上的吸附,从而提高抗生素的提取效率^[21].因此,最终采用 pH = 3 的乙腈/ Na_2EDTA -Mcllvaine 缓冲液 (1:1) 提取3次来进行沉积物中抗生素含量的分析.

2.1.5 提取方法验证

综合以上各优化条件,本研究确定采用 pH = 3 的乙腈/ Na_2EDTA -Mcllvaine 缓冲液 (1:1) 对未经氧化的沉积物原样在40℃条件下进行3次微波提取

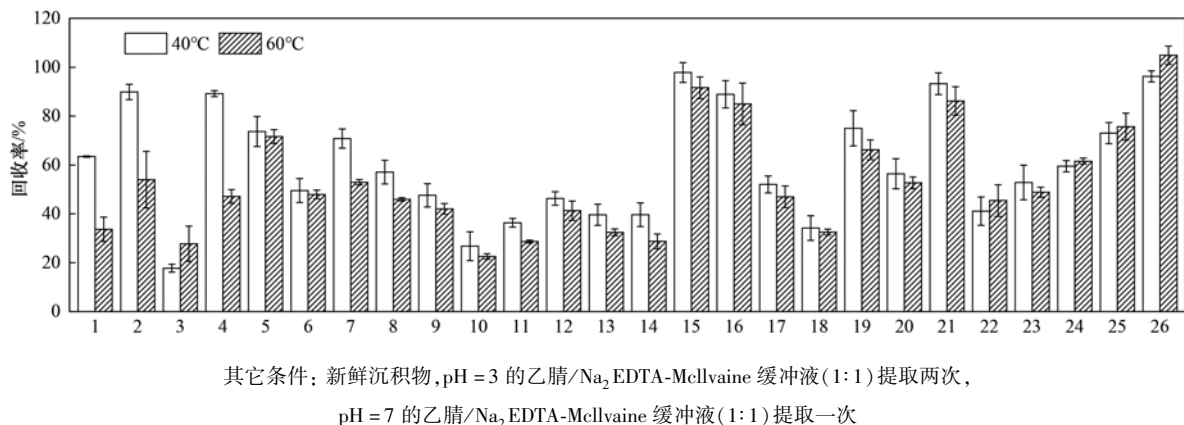


图4 不同提取温度对26种目标物加标回收率的影响

Fig. 4 Recovery rate of 26 target substances under different extraction temperatures

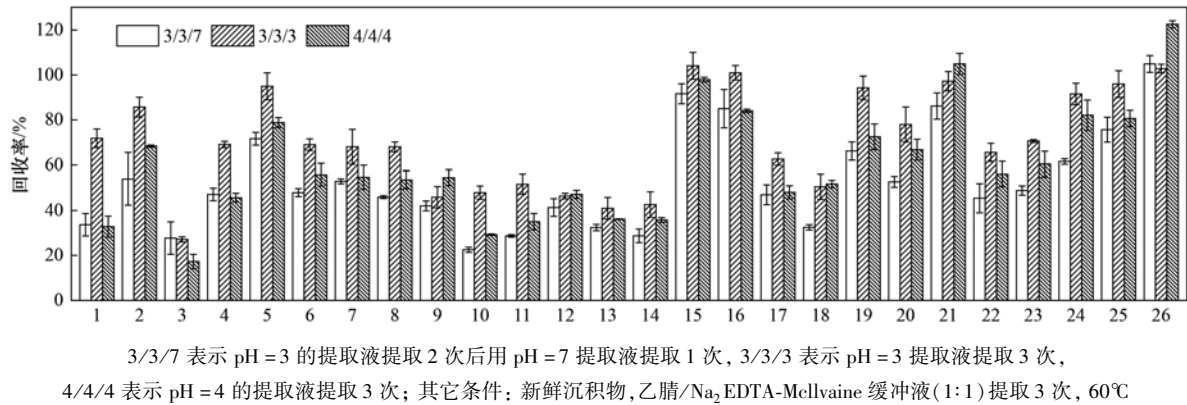


图 5 不同 pH 提取条件下 26 种目标物的加标回收率

Fig. 5 Recovery rate of 26 target substances under different pH values

的前处理方法,并对汉江下游交互带 3 个剖面沉积物中的抗生素进行分析,回收率结果如表 3 所示,多数抗生素加标回收率在 50%~124% 范围内,用于实际沉积物样品分析合理可行。

2.2 交互带沉积物中抗生素的含量分布

基于上述优化方法,对汉江下游交互带沉积物中抗生素的分布特征进行了分析.在沉积物样品中,仅检出 11 种抗生素(表 4),水样中检出了 15 种抗生素和 2 种磺胺代谢产物.从表 4 可知,OTC 和 OFL 的检出率均为 100%,且平均含量最高,分别为 $2.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,是研究区沉积物中主要的抗生素类污染物,它们在汉江、嘉陵江和长江沉积物中的检出率和检出水平也较高^[22~24],说明其使用范围较广且在环境中普遍残留;ETM- H_2O 和 ENR 的检出率均超过 90%,但平均含量稍低,分别为 $0.84 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;除 ETM- H_2O 外,其余 3 种大

环内酯类抗生素的平均检出含量都低于 $0.07 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;磺胺类抗生素仅 SMX 在剖面二的 1.5 m 和 4.5 m 层位检出,平均含量为 $0.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;TC 和 CTC 只在剖面一 0~1 m 层位中检出,平均含量分别可达 $0.70 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

对比来看,抗生素在水和沉积物中的种类分布呈现不同规律(图 6).沉积物中抗生素以四环素类和氟喹诺酮类为主,地表水和地下水中则相反,水样中四环素类抗生素均未检出,氟喹诺酮类抗生素仅 3 种物质(ENR、LOM 和 OFL)有较低水平的检出(浓度 $< 1.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),而大环内酯类、磺胺及其代谢物类抗生素是地表水及地下水中主要存在的抗生素类型.不同类型抗生素的吸附性能一般差异较大,如四环素类和氟喹诺酮类抗生素具有较多的羧基、羰基和酰胺基等极性官能团,对固相介质有较强的吸附作用,容易在沉积物中蓄积,而含有较少极性官

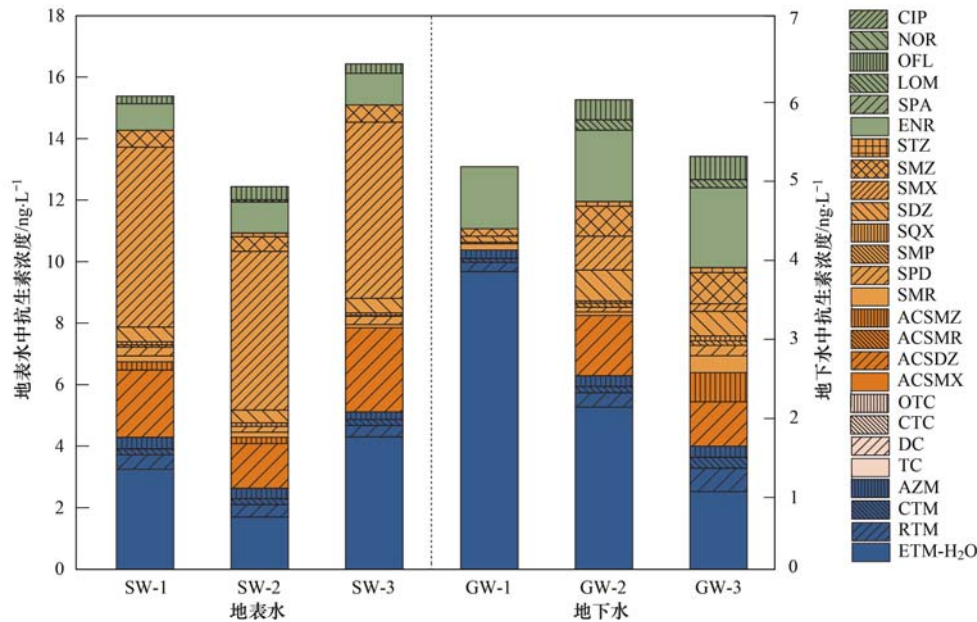


图 6 交互带地表水及地下水中抗生素的含量

Fig. 6 Concentration levels of detected antibiotic in surface water and ground water in the interaction zone

能团的大环内酯类和磺胺类抗生素则与固相介质的吸附作用较弱,易随水流迁移至地表水和地下水中^[25].总体来说,与国际兽用药品注册基准研究委员会规定的环境阈值^[19,26]以及其它交互带区域^[8]相比,本研究区域沉积物中抗生素含量处于较低水平.

表 4 交互带沉积物中抗生素含量和检出率

Table 4 Antibiotic content and detection rate in sediments of the interaction zone

抗生素	含量范围 /ng·g ⁻¹	平均值 /ng·g ⁻¹	检出率/%
ETM-H ₂ O	0.04 ~ 6.24	0.84	97
RTM	0.03 ~ 0.18	0.06	50
CTM	n. d. ~ 0.06	0.01	30
AZM	0.03 ~ 0.09	0.04	23
SMX	0.03 ~ 0.06	0.04	10
TC	0.20 ~ 1.73	0.70	13
DC	0.18 ~ 0.53	0.28	17
CTC	1.13 ~ 1.42	1.28	7
OTC	1.15 ~ .77	2.72	100
ENR	0.06 ~ 5.70	0.49	90
OFL	1.48 ~ 5.81	2.90	100

2.3 交互带沉积物中抗生素垂向分布特征

由图 7 可知,不同交互区沉积物剖面中抗生素含量的垂向分布差异较大. P01 位于兴隆大坝上游,采样点位于河岸边农田. TCs 和 FQs 主要在 0~0.5 m 层位富集,含量随深度增加有所降低, MLs 的含量则随深度增加而升高,并且在水位线附近(2.5 m)处 ETM-H₂O 含量达到了峰值(3.23 ng·g⁻¹),推测由于地表水向地下水补给过程中,引入 MLs 造成地下水污染,并在水位线处形成 MLs 的累积. 另外,从沉积物组成和粒径分布来看,该剖面沉积物平均粒径随着深度的增加而减小,0~2 m 以砂质粉砂为主,2~7 m 砂土组分减少,黏土含量增加(18.70%),导致抗生素主要富集在 2 m 左右深度的含黏土沉积物中.

P02 位于河漫滩中,该区域虽已退水,但仍处于地表水补给地下水状态. MLs 在 0~0.5 m 层位富集量低于深层层位; TCs 含量整体分布较均匀,仅在 2.5 m 处略有升高(4.39 ng·g⁻¹); FQs 含量在沉积物表层相对较低,2 m 以下无显著变化. 从抗生素总量来看,表层(0~2 m)抗生素含量相对较低,不同于养殖区或旱地表层土壤中抗生素的分布规律^[13,27]. 说明交互带水位下降后,表层沉积物因氧气进入其氧化性增强,易导致地下水中还原性物质(如 Fe²⁺ 等)发生系列氧化反应降解抗生素^[28];另外, Teng 等^[29]的研究表明,地表水补给地下水时,大量有机质和氧化性物质随地表水入渗进入交互带地

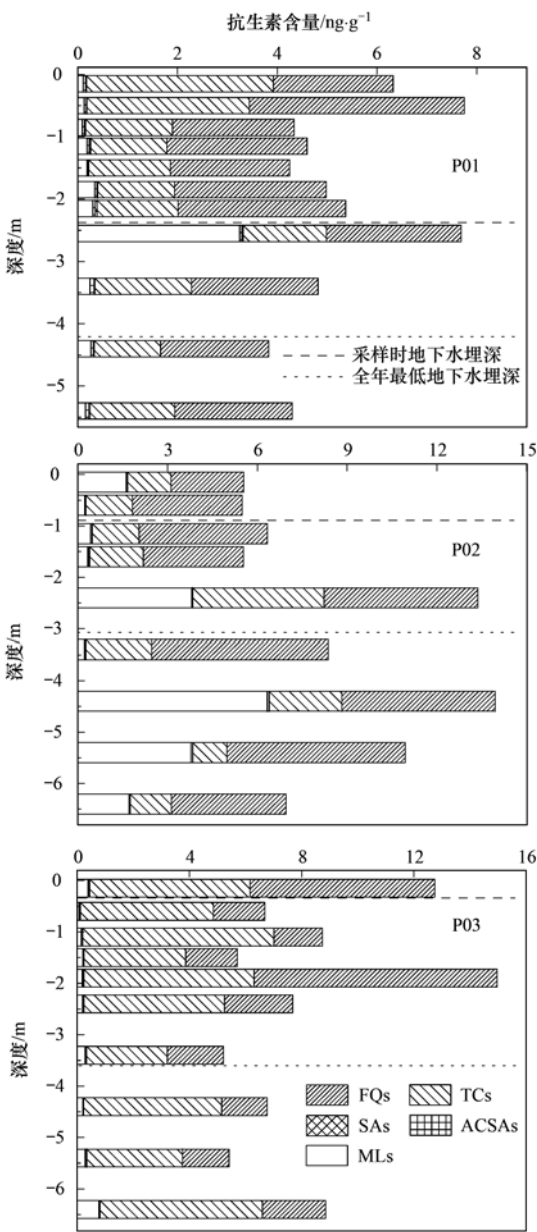


图 7 交互带沉积物剖面中不同类型抗生素的含量分布
Fig. 7 Vertical distribution of different types of antibiotics in each sediment profile

下环境,增强微生物的活性,从而促进抗生素的生物降解.

P03 离河岸最近,且刚刚退水不久,交互作用比较剧烈. 整体上, MLs 含量随深度的增加略有升高; TCs 和 FQs 则主要在表层富集(图 8). 由于该剖面沉积物属于下粗上细的二元相沉积结构,0~0.5 m 层位含有少量黏土(5.91%),导致地表水中的抗生素更易累积在该层位沉积物中^[30]. FQs 含量在 2 m 处突然增加并出现峰值(8.61 ng·g⁻¹),推测由于交互带区域氧化还原条件波动较大,污染物被累积的含铁(氢)氧化物和硅酸盐矿物的吸附作用所致^[31].

综上所述,迁移性较弱的抗生素如 TCs 和 FQs

倾向于在表层沉积物累积^[13], 沉积物中岩性变化如粘土含量的增加也会引起抗生素的富集现象^[30], 另

外, 地表水补给地下水时氧化还原条件的改变对地下环境中抗生素的赋存也具有一定的影响^[29]。

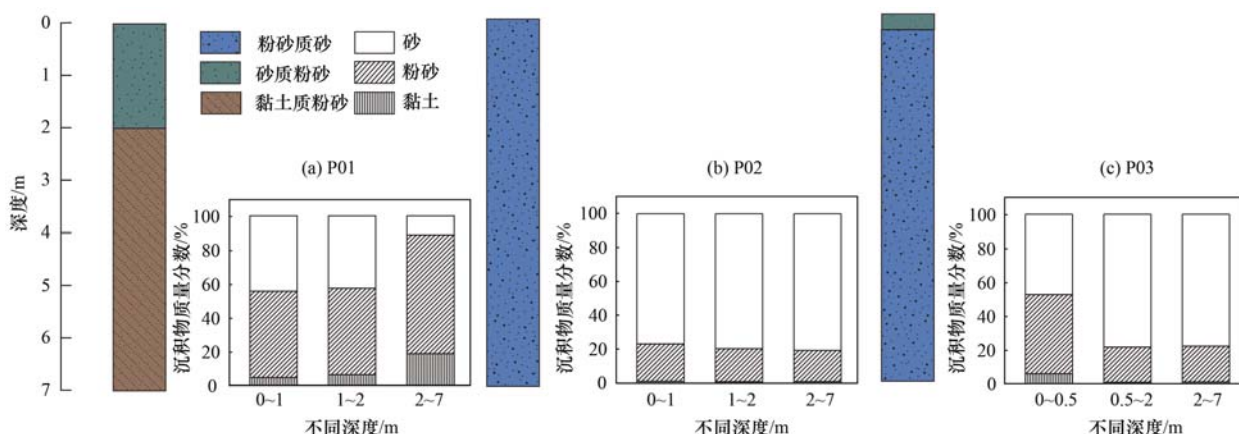


图8 各沉积物剖面粒径分布及岩性结构

Fig. 8 Particle size distribution and lithological structure of each sediment profile

3 结论

(1) 建立了交互带沉积物中抗生素的前处理方法, 采用厌氧保存的沉积物原样直接进行微波提取, 同时选用 pH = 3 的乙腈/ Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲液(1:1)在 40℃ 条件下提取 3 次时 26 种目标抗生素回收效果最好。

(2) 汉江下游河水-地下水交互区域沉积物中抗生素含量处于较低水平(0 ~ 6.77 ng·g⁻¹)。另外, 抗生素在水和沉积物中的含量分布呈现不同规律, 主要与其在环境介质上的分配行为不同有关。

(3) 3 个沉积物剖面中抗生素含量的垂向变化规律不一致, 除了沉积物岩性及抗生素本身理化性质的差异外, 地表水和地下水之间的交互作用也是重要影响因素。

参考文献:

- [1] Tong L, Huang S B, Wang Y X, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **497-498**: 180-187.
- [2] Gu J Y, Chen C Y, Huang X Y, *et al.* Occurrence and risk assessment of tetracycline antibiotics in soils and vegetables from vegetable fields in Pearl River Delta, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **776**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145959.
- [3] Bound J P, Voulvoulis N. Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(11): 1143-1155.
- [4] Li Y, Zhang L Y, Liu X S, *et al.* Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **658**: 333-342.
- [5] Zainab S M, Junaid M, Xu N, *et al.* Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: a global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks[J]. *Water Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116455.
- [6] 刘昔, 王智, 王学雷, 等. 我国典型区域地表水环境中抗生

素污染现状及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2019, **40** (5): 2094-2100.

Liu X, Wang Z, Wang X L, *et al.* Status of antibiotic contamination and ecological risks assessment of several typical chinese surface-water environments[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2094-2100.

- [7] 滕彦国, 左锐, 王金生. 地表水-地下水的交错带及其生态功能[J]. *地球与环境*, 2007, **35**(1): 1-8.
- [8] 王宗周. 皂河-渭河交汇区交互带抗生素迁移转化规律研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- [9] Lewandowski J, Putschew A, Schwesig D, *et al.* Fate of organic micropollutants in the hyporheic zone of a eutrophic lowland stream; results of a preliminary field study[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(10): 1824-1835.
- [10] 夏治文, 赵旭远, 顾建忠, 等. 固相环境基质中典型残留抗生素的分析方法综述[J]. *环境卫生工程*, 2019, **27**(4): 5-12.
- [11] Xia Z W, Zhao X Y, Gu J Z, *et al.* A review on analytical methods for typical antibiotic residues in solid-phase environmental matrix[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2019, **27**(4): 5-12.
- [12] 蓝坤, 梁杏, 李静. 江汉平原汉江带地下水水化学特征分析[J]. *安全与环境工程*, 2020, **27**(5): 1-9, 16.
- [13] Lan K, Liang X, Li J, *et al.* Hydrochemical characteristics of groundwater of the Hanjiang zone in the Jiangnan Plain [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2020, **27**(5): 1-9, 16.
- [14] 赵东波. 常用沉积物粒度分类命名方法探讨[J]. *海洋地质前沿*, 2009, **25**(8): 41-44, 46.
- [15] 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 等. 北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4257-4266.
- [16] Su S H, He J T, Yang L, *et al.* Contamination characteristics of fluoroquinolones in different kinds of soil profiles in southeast suburb of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4257-4266.
- [17] 余军楠, 方昊, 胡建林, 等. 江苏四个典型克氏原螯虾养殖区抗生素污染特征与生态风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(2): 386-393.
- [18] Yu J N, Fang H, Hu J L, *et al.* Contamination characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in four typical *Procambarus clarkii* aquaculture environments in Jiangsu

- Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(2): 386-393.
- [15] 李娟, 肖国生, 陈一资, 等. 可食用动物组织中喹诺酮类药物的多残留分析——前处理方法[J]. *卫生研究*, 2007, **36**(5): 646-651.
- Li J, Xiao G S, Chen Y Z, *et al.* A review on the determination of quinolones residues in edible animal tissue—I pretreatment methods[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2007, **36**(5): 646-651.
- [16] Arikan O A, Sikora L J, Mulbry W, *et al.* Composting rapidly reduces levels of extractable oxytetracycline in manure from therapeutically treated beef calves[J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(1): 169-176.
- [17] Zhao Y P, Geng J J, Wang X R, *et al.* Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**(1): 247-251.
- [18] Tong L, Liu H, Xie C, *et al.* Quantitative analysis of antibiotics in aquifer sediments by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, **1452**: 58-66.
- [19] 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.
- [20] Tang C M, Yu Y Y, Huang Q X, *et al.* Simultaneous determination of fluoroquinolone and tetracycline antibacterials in sewage sludge using ultrasonic-assisted extraction and HPLC-MS/MS [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, **92**(12): 1389-1402.
- [21] 石浩. 沉积物中 20 种抗生素残留的分析方法及其应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [22] Chen Y H, Chen H J, Zhang L, *et al.* Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in a subtropical river-reservoir system[J]. *Water*, 2018, **10**(2), doi: 10.3390/w10020104.
- [23] Hu Y, Yan X, Shen Y, *et al.* Antibiotics in surface water and sediments from Hanjiang River, Central China: occurrence, behavior and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **157**: 150-158.
- [24] Wang G G, Zhou S H, Han X K, *et al.* Occurrence, distribution, and source track of antibiotics and antibiotic resistance genes in the main rivers of Chongqing city, southwest China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **389**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122110.
- [25] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(17): 3397-3406.
- [26] Koschorreck J, Koch C, Rönnefahrt I. Environmental risk assessment of veterinary medicinal products in the EU—a regulatory perspective[J]. *Toxicology Letters*, 2002, **131**(1-2): 117-124.
- [27] Tong L, Qin L T, Xie C, *et al.* Distribution of antibiotics in alluvial sediment near animal breeding areas at the Jiangnan Plain, Central China[J]. *Chemosphere*, 2017, **186**: 100-107.
- [28] Wang H, Yao H, Sun P Z, *et al.* Transformation of tetracycline antibiotics and Fe(II) and Fe(III) species induced by their complexation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(1): 145-153.
- [29] Teng Y G, Hu B, Zheng J Q, *et al.* Water quality responses to the interaction between surface water and groundwater along the Songhua River, NE China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, **26**(5): 1591-1607.
- [30] 童蕾, 姚林林, 刘慧, 等. 抗生素在地下水系统中的环境行为及生态效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2016, **11**(2): 27-36.
- Tong L, Yao L L, Liu H, *et al.* Review on the environmental behavior and ecological effect of antibiotics in groundwater system [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(2): 27-36.
- [31] Yu K, Gan Y Q, Zhou A G, *et al.* Organic carbon sources and controlling processes on aquifer arsenic cycling in the Jiangnan Plain, central China [J]. *Chemosphere*, 2018, **208**: 773-781.

CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies: A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i> (5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i> (5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i> (5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOW Wei, <i>et al.</i> (5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i> (5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i> (5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i> (5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i> (5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i> (5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i> (5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i> (5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i> (5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i> (5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i> (5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i> (5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i> (5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i> (5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i> (5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i> (5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i> (5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i> (5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i> (5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i> (5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i> (5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i> (5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i> (5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i> (5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qí, HUANG Chong (5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in A Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i> (5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong (5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i> (5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i> (5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i> (5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i> (5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i> (5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i> (5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i> (5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i> (5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i> (5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i> (5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i> (5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i> (5554)