

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

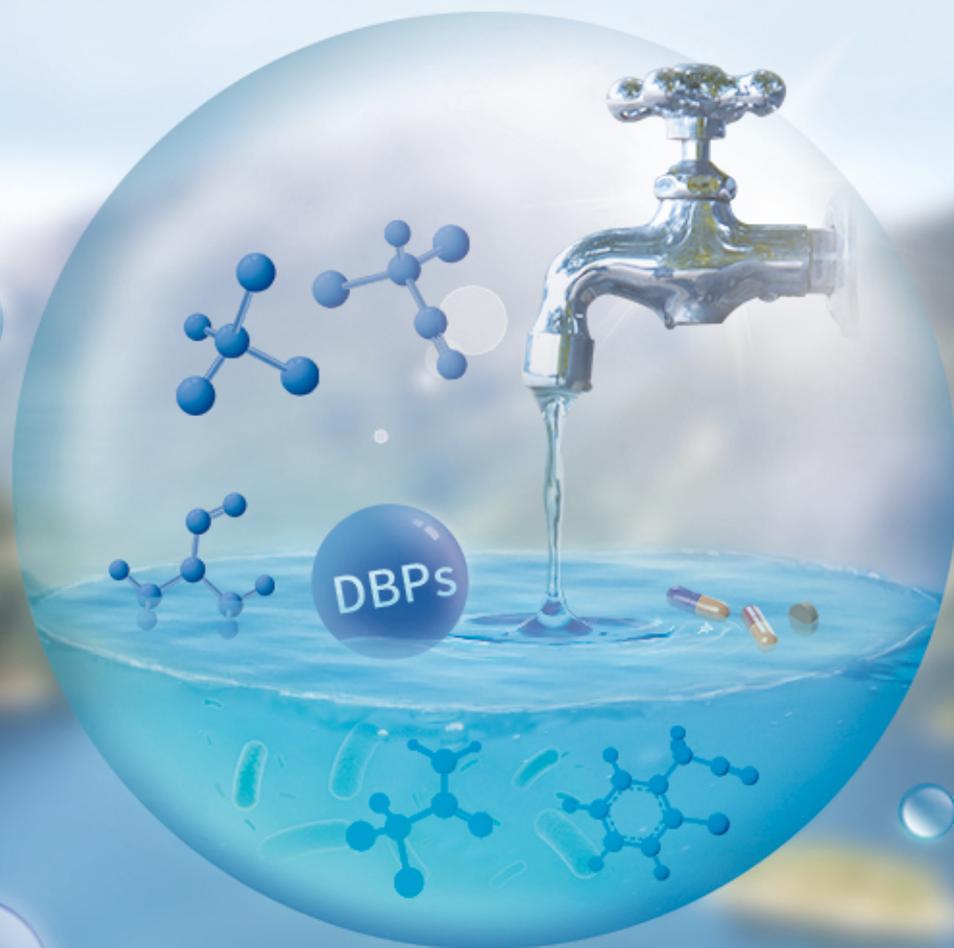
# 环境科学

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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>3</sub> 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, 甄瑞晗, 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)

北京城市河流水和沉积物中微塑料的组成与分布 ..... 胡嘉敏, 左剑恶, 李頔, 谢珍雯, 陈磊(5275)

太湖西岸地表水中中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 ..... 訾鑫源, 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, 马璞骏, 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, 邸琰蓉, 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)

高锰酸钾改性柞木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 ..... 莫贞林, 曾鸿鹤, 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, 耿杰, 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)

# 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<sup>1</sup>, 张伟军<sup>2</sup>, 李立青<sup>2</sup>, 张美一<sup>3</sup>, 廖桂英<sup>1\*</sup>, 王东升<sup>2,3\*</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 利用高效液相色谱-三重四极杆质谱法(HPLC-MS/MS)以及气相色谱法(GC/MS),以白洋淀典型区域(鱼塘、开阔水域)的清淤区和未清淤区作为采样点,探究清淤前后沉积物样品中22种抗生素和16种多环芳烃的分布特征,并评价其风险。结果表明,白洋淀沉积物中22种抗生素的含量范围为0~52.89 ng·g<sup>-1</sup>,其中喹诺酮类抗生素含量最高。南刘庄开阔水域的抗生素平均含量为46.25 ng·g<sup>-1</sup>,远高于采蒲台开阔水域的19.07 ng·g<sup>-1</sup>。南刘庄清淤后抗生素的平均含量为9 ng·g<sup>-1</sup>,比清淤前降低了80.54%,清淤效果明显,而采蒲台区域清淤前后沉积物中抗生素的含量没有明显差别。16种多环芳烃(PAHs)的总量范围在23.79~329.40 ng·g<sup>-1</sup>,其中萘的含量最高可达242.02 ng·g<sup>-1</sup>,荧蒽的含量最低;南刘庄区域开阔水域沉积物中PAHs的平均含量为117.45 ng·g<sup>-1</sup>,高于采蒲台区域的57.98 ng·g<sup>-1</sup>,南刘庄开阔水域清淤后PAHs的平均含量为50.49 ng·g<sup>-1</sup>,减少了57.01%。生态风险评估表明,南刘庄开阔水域S2区域的恩诺沙星和诺氟沙星为高风险,说明白洋淀未清淤区域沉积物中的喹诺酮类抗生素风险不容忽视;而多环芳烃的生态风险较低,仅府河S1区域的萘处于中风险,其它均为低风险。

**关键词:** 白洋淀; 沉积物; 抗生素; 多环芳烃(PAHs); 风险评估; 清淤评估

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5303-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103061

## Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake

WANG Tong-fei<sup>1</sup>, ZHANG Wei-jun<sup>2</sup>, LI Li-qing<sup>2</sup>, ZHANG Mei-yi<sup>3</sup>, LIAO Gui-ying<sup>1\*</sup>, WANG Dong-sheng<sup>2,3\*</sup>

(1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China; 2. School of Environment Studies, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** A total of 22 antibiotics and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sediments before and after desilting in typical areas (fish ponds and open water) of Baiyangdian Lake were analyzed using HPLC-MS/MS and GC/MS (high performance liquid chromatography and gas chromatography coupled with mass spectrometry), to evaluate their potentially risks to the ecological environment. The results showed that the contents of 22 antibiotics in Baiyangdian Lake sediments ranged from 0 to 52.89 ng·g<sup>-1</sup>, in which the quinolones content was the highest. After dredging treatment, the average content of antibiotics in Nanliuzhuang open water area decreased from 46.25 ng·g<sup>-1</sup> to 9 ng·g<sup>-1</sup> (80.54% reduction), while the average content of antibiotic(19.07 ng·g<sup>-1</sup>) in Caiputai remained relatively stable. Therefore, the dredging treatment performed better in removing antibiotics from Naliuzhuang area. The total contents of 16 PAHs in sediments ranged from 23.79 ng·g<sup>-1</sup> to 329.40 ng·g<sup>-1</sup>, in which Naphthalene was the highest (242.02 ng·g<sup>-1</sup>), while Fluoranthene was the lowest. The average content of PAHs in sediments in Nanliuzhuang decreased from 117.45 ng·g<sup>-1</sup> to 50.49 ng·g<sup>-1</sup> after dredging, while PAHs in Caiputai (57.98 ng·g<sup>-1</sup>) remained stable; the 57.01% reduction in PAHs in Nanliuzhuang open water indicated that dredging treatment exhibited stronger effects on PAHs variations in Nanliuzhuang compared to that of Caiputai. In addition, the ecological risk assessment showed that the risk of Enrofloxacin and Norfloxacin was high in area S2 of Nanliuzhuang open water, while PAHs exhibited relatively low ecological risk, in which the Naphthalene in area S1 of Fuhe river posed medium ecological risk while the remaining produced low ecological risks. The results indicated that quinolone antibiotics in sediments of the un-dredged area of Baiyangdian Lake should be monitored due to its higher ecological risk.

**Key words:** Baiyangdian Lake; sediment; antibiotics; polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); risk assessment; desilting assessment

环境中的有机污染物通常毒性较大、难降解且积累性强,严重影响了人体健康。通过对生态环境中有机污染物的调查分析,甄别污染的严重和复杂程度是当前环境污染研究的重要方向之一。其中,抗生素作为一类典型的新型有机污染物,是药品与个人护理产品(PPCBs)的主要成分之一,具有持久性及诱导环境生物菌群抗药性而产生潜在危险性等特点<sup>[1]</sup>。据估计,全世界每年的抗生素使用量在100 000~200 000 t之间,广泛用于人类和牲畜<sup>[2]</sup>。

例如,为治疗 COVID-19 病毒感染者,大量抗生素在暴发初期被过度使用于患者,现仍广泛用于治疗 COVID-19 引起的炎症<sup>[3]</sup>。多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是目前广受关注的另

收稿日期: 2021-03-08; 修订日期: 2021-05-11

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110004)

作者简介: 王同飞(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为沉积物中的有机物的含量及分布, E-mail: wtf2019@cug.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: liaogy@cug.edu.cn; wgds@cees.ac.cn

一类有机污染物,是持久性有机污染物(POPs)的主要成分之一,具有持久性、半挥发性、致畸、致癌性、生物蓄积性和远距离迁移等特点<sup>[4-6]</sup>,它们通过沉积、燃料排放和石油泄漏不断释放到水生生态系统中,其中16种PAHs已被美国环保局列为优先控制的持久性有机污染物<sup>[7]</sup>。

我国的污水处理厂(WWTP)面对抗生素使用量激增的现状,处理效率明显降低而导致抗生素不可避免地释放到环境中。已有研究报道在地表水、地下水和饮用水中均检测出抗生素<sup>[8-12]</sup>。目前国家对牲畜排放和水产养殖等没有具体处理要求,牲畜粪便直接排放到河流或农业用地上的现象很普遍,特别是基础设施有限的农村更缺乏处理抗生素的手段<sup>[13,14]</sup>。Li等<sup>[15]</sup>研究在白洋淀水、沉积物和生物群样品中22种抗生素的存在和分布,抗生素浓度的地理差异很大程度上是由于人类活动造成的。Meng等<sup>[16]</sup>综述了全球湖泊中多环芳烃的含量,研究发现中国水环境的多环芳烃含量比国外高一个数量级,沉积物中总多环芳烃的含量较低,但大多数单个多环芳烃都存在潜在风险。位于华北的白洋淀是雄安新区重要的水资源,具有“华北之肺”的美誉。随着河北省的人口密度不断增大,人类活动直接或间接地影响了白洋淀的水生环境,有机物污染<sup>[15]</sup>、重金属<sup>[17]</sup>和营养盐<sup>[18]</sup>等污染使得“华北之肺”的功能受到损害,当务之急是开展白洋淀的水域生态修复。

白洋淀水域构造独特,由143个淀泊构成,各个淀区之间都是相互分割又相互联系的,这与南方内陆湖泊和北方人工水库的水生环境截然不同<sup>[19]</sup>。同时,白洋淀复杂的水生环境还承担着水产养殖、收纳上游污水和水上娱乐等功能<sup>[20]</sup>。曾经淀区大规模的水产养殖容易产生大量抗生素并在沉积物中富集,柴油观光船以及附近村庄煤炭未完全燃烧也极

易产生毒性较大的多环芳烃,为保障淀区的水质安全,调研附近水域沉积物中的抗生素和多环芳烃是白洋淀有机污染的重要研究方向。目前依托科技部的水专项,白洋淀部分示范区已实施了清淤工程。因此有必要开展关于清淤前后水生环境中的有机污染物变化研究,此前的研究多集中于白洋淀沉积物和水体中的有机污染物含量的调查以及清淤前后的氮磷释放改变,而对于清淤前后有机污染物的变化研究较为缺乏。

为此,本文选择白洋淀污染较为严重,水生环境最为典型的清淤示范区采蒲台和南刘庄作为研究区域,分别在两示范区的清淤和未清淤区域的开阔水域和鱼塘取样,通过研究清淤前后沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征和风险评估,以期为白洋淀进一步的科学清淤提供理论依据和实验数据参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品的采集与处理

2019年11月对白洋淀采蒲台和南刘庄清淤示范区区域分别进行取样,如图1所示。对上述区域两种最常见的水生环境(鱼塘、开阔水域)的清淤区域和未清淤区域分别取样,在南刘庄未清淤区域采集5个表层样S1~S5和清淤区域采集3个表层样S6~S8;采蒲台未清淤区域采集4个表层样S9~S12,清淤区域采集3个表层样S13~S15,采样点位置信息如表1。用装有有机玻璃管( $\phi=85\text{ mm}$ )的柱状采泥器采集沉积物,样品采集完后,记录经纬度坐标、时间和位置信息,24 h内运回实验室,每5 cm切段,取表层0~5 cm沉积物在实验室用冰箱储藏以备后续实验。将样品依次标号,然后放入冷冻干燥机干燥2 d以上,挑出样品中的芦苇树叶等杂物,过60目筛,将沉积物均匀混合,分别装入样品袋,冷冻保存。

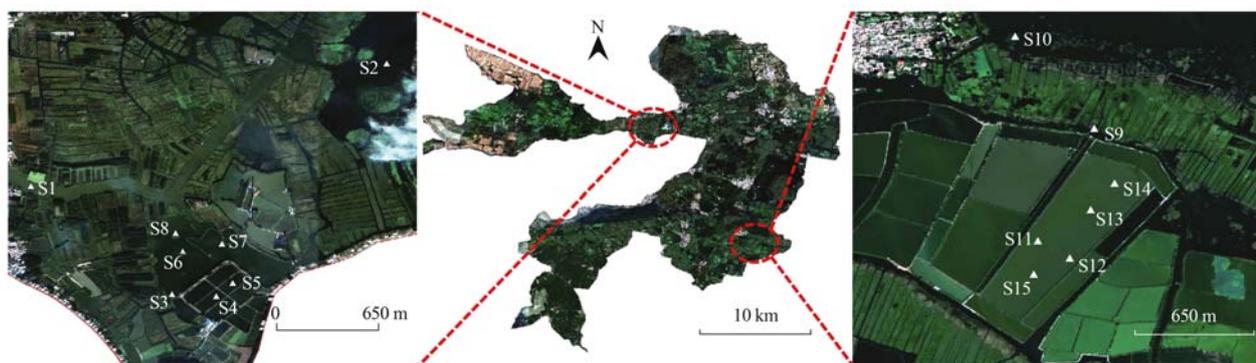


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites

### 1.2 仪器与试剂

所用的主要仪器有:高效液相色谱-三重四极

杆质谱(HPLC-MS/MS, Thermo, 美国),气相质谱(GC-MS, Thermo, 美国),快速溶剂萃取仪(ASE,

Agilent, 美国), 固相萃取装置, 旋蒸仪, 氮吹仪, 真空冷冻干燥仪. 其中沉积物中抗生素的净化采用

waters HLB 净化小柱 (500 mg, 6 mL), 多环芳烃的净化采用 waters 硅酸镁净化小柱 (500 mg, 6 mL).

表 1 采样点信息和沉积物中有机碳含量

Table 1 Sampling sites and TOC in sediment

位置	采样点	经度(E)	纬度(N)	水体功能	总有机碳/g·g <sup>-1</sup>
南刘庄	S1	115°56'15.38"	38°54'12.35"	府河	0.024 8
	S2	115°57'26.33"	38°54'37.19"	开阔水域未清淤	0.022 3
	S3	115°56'43.55"	38°53'50.71"	开阔水域未清淤	0.023 9
	S4	115°56'52.33"	38°53'50.31"	鱼塘未清淤	0.022 3
	S5	115°56'55.69"	38°53'52.91"	鱼塘未清淤	0.024 4
	S6	115°56'45.72"	38°53'59.3"	开阔水域已清淤	0.018 5
	S7	115°56'53.51"	38°54'0.89"	开阔水域已清淤	0.016 9
	S8	115°56'44.28"	38°54'3.04"	开阔水域已清淤	0.018 8
采蒲台	S9	116°01'51.78"	38°49'4.91"	开阔水域	0.026 4
	S10	116°01'37.82"	38°49'21.44"	开阔水域	0.024 5
	S11	116°01'41.87"	38°48'45.01"	鱼塘未清淤	0.022 2
	S12	116°01'47.5"	38°48'41.96"	鱼塘未清淤	0.023 1
	S13	116°01'51.19"	38°48'50.56"	鱼塘已清淤	0.014 8
	S14	116°01'55.46"	38°48'55.19"	鱼塘已清淤	0.015 6
	S15	116°01'41.09"	38°48'39.06"	鱼塘已清淤	0.018 0

本实验用有机溶剂为甲醇、乙腈、丙酮和正己烷, 二氯甲烷为色谱纯, 甲酸为分析纯. 柠檬酸、磷酸氢二钠、氢氧化钠和乙二酸二乙酸钠均为分析纯, 盐酸为优级纯, 实验室用水皆为超纯水, 硅藻土在马弗炉中煅烧 4 h, 冷却后密封保存在干燥箱中.

其中抗生素的标准品: 磺胺类 8 种, 大环内酯类 4 种, 四环素类 4 种, 喹诺酮类 6 种, 共 22 种. 包括磺胺甲基嘧啶 (SMR)、磺胺甲氧嘧啶 (SMP)、磺胺二甲嘧啶 (SMZ)、磺胺嘧啶 (SDZ)、磺胺吡啶 (SPD)、磺胺喹啉 (SQX)、磺胺甲噁唑 (SMX)、磺胺噻唑 (STZ)、环丙沙星 (CIP)、恩诺沙星 (ENR)、洛美沙星 (LOM)、诺氟沙星 (NOR)、司帕沙星 (SPA)、氧氟沙星 (OFL)、四环素 (TC)、强力霉素 (DOC)、土霉素 (OTC)、氯四环素 (CTC)、克拉霉素 (CTM)、阿奇霉素 (AZM)、脱水红霉素 (ETM-H<sub>2</sub>O) 和罗红霉素 (RTM) 购自 Dr. Ehrenstorfer (德国奥格斯堡). SMZ-d<sub>4</sub> 作为内标, 购自 ANPEL Laboratory Technologies (上海). 多环芳烃标准品 16 种, 包含萘 (Nap)、萘烯 (Acy)、萘 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、苯并 [a] 蒽 (BaA)、䓛 (Chry)、苯并 [b] 荧蒽 (BbF)、苯并 [k] 荧蒽 (BkF)、苯并 [a] 芘 (BaP)、茚并 [1,2,3-cd] 芘 (InP)、二苯并 [a,h] 蒽 (DahA) 和苯并 [ghi] 芘 (BghiP). 替代物为 2-氟联苯, 购自阿拉丁 (上海), 所有试剂均为分析纯.

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 沉积物样品的预处理

抗生素的预处理: 准确称取 3 g 沉积物样品于 50 mL 离心管中, 以甲醇/EDTA-McIlvaine 溶液 (体

积比为 1:1) 混合溶剂为提取液, 超声提取, 萃取 2 次. 提取液用 0.1% 的 EDTA 水溶液稀释到 500 mL, 同时用盐酸调 pH 至 4 备用. HLB 固相萃取小柱先分别用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化, 然后将提取液以 5 mL·min<sup>-1</sup> 的流速通过柱子, 减压抽真空干燥 0.5 h, 最后用 10 mL 甲醇洗脱. 洗脱液在温和的氮气流下干燥至 0.5 mL 以下, 重新用超纯水溶解到 2 mL 棕色液相小瓶中, 通过孔径 0.45 μm 膜过滤后, 加入内标, 便可上机测试.

多环芳烃预处理: 准确称量 5 g 沉积物, 用硅藻土填充于萃取池中, 以丙酮/正己烷 (体积比为 1:1) 混合溶液为提取液, 快速溶剂萃取仪提取 2 次. 其中萃取条件为温度 100℃, 载气压力 0.8 MPa, 萃取压力 1 200 ~ 2 000 psi [(1 200 ~ 2 000) × 6.9 kPa], 氮吹 60 s, 萃取 2 次. 提取液旋蒸浓缩至 2 mL, 随后移至被二氯甲烷和正己烷活化后的硅酸镁小柱中净化, 用 10 mL 二氯甲烷和正己烷 (体积比为 1:1) 混合溶液洗脱, 氮吹近干, 选择丙酮正己烷 (体积比为 1:1) 混合溶液溶解, 移于棕色进样瓶, 待测.

#### 1.3.2 仪器分析条件

采用高效液相色谱-三重四极杆质谱 (HPLC-MS/MS) 分析沉积物中的抗生素. 色谱条件: 色谱柱为 Hypersil GOLDTM C18 (100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm), 孔径 17.5 nm, 波长 UV@ 254 nm, 进样量 10 μL, 柱背压 6689 psi, 柱温 35℃, 流动相 A 为乙腈流动相, B 为 0.1% 的甲酸, 梯度洗脱程序见表 2, 流速为 0.3 mL·min<sup>-1</sup>. 质谱条件为数据采集方式: 选择反应检测 (SRM), 采用电喷雾离子 (ESI) 源, 电离模式: ESI(+) 和 ESI(-) 切换; 电离电压: 3.3 kV

和  $-2.8 \text{ kV}$ . 传输毛细管温度:  $325^\circ\text{C}$ .

采用气相色谱质谱法分析沉积物中的多环芳烃. 色谱柱为石英毛细管柱 ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ,  $0.25 \mu\text{m}$ , Thermo), 程序升温采用初始柱温  $80^\circ\text{C}$ , 保持  $2 \text{ min}$ ; 以  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速率升至  $180^\circ\text{C}$ , 保持  $5 \text{ min}$ ; 再以  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速率升至  $290^\circ\text{C}$ , 保持  $5 \text{ min}$ . 柱流量为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  恒流, 进口温度  $280^\circ\text{C}$ , 无分流. 质谱参考条件选择离子模式 (SIM), 采用电子轰击源 (EI), 质量扫描范围:  $45 \sim 450 \text{ u}$ .

表 2 抗生素的梯度洗脱程序分离参数

时间/min	流动相 A/%	流动性 B/%
0	10	90
3	40	60
7.5	90	10
10.2	10	90

#### 1.4 质量控制

抗生素的测定采用内标法定量, 配置  $0$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $5.0$ 、 $10.0$ 、 $20.0$ 、 $50.0$  和  $100.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准液, 确定了校准曲线的线性关系 ( $R^2 > 0.999$ ). 各目标物的加标回收率为  $74.1\% \sim 116.0\%$ , 方法检出限在  $0.1 \sim 1.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 小于检出限的数据以“未检出 (ND)”表示, 相对偏差小于  $10\%$ . 实验室空白样品石英砂中的抗生素浓度低于检出限, 所有实验室设备和玻璃仪器都用甲醇和超纯水冲洗, 防止交叉污染.

多环芳烃的测定采用外标法定量, 用空白实验, 基质加标, 平行样品质量控制. 采用逐级稀释法, 配置成  $0$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$  和  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准液, 确定了校准曲线的线性关系 ( $R^2 > 0.995$ ). 替代物回收率 2-氟联苯为  $73.1\% \sim 113.8\%$ , 平行样测定结果相对偏差小于  $30\%$ .

#### 1.5 风险评估方法

抗生素的水生环境风险评估方法可选用风险商值法 (RQ)<sup>[21]</sup>, 由于抗生素类污染物在沉积物中对生物的毒理学数据有限, 因此, 通常的方法是将沉积物中抗生素的浓度通过辛醇/水分配系数转化为孔隙水中浓度, 再通过水体中抗生素的毒理学数据转化为沉积物的毒理学数据进行风险评估<sup>[22~24]</sup>, 其公式如下:

$$RQ = MEC/PNEC_{\text{sediment}} \quad (1)$$

$$PNEC_{\text{sediment}} = PNEC_{\text{water}} \times K_d \quad (2)$$

$$K_d = K_{oc} \times F_{oc} \quad (3)$$

$$\lg K_{ow} = 0.623 \lg K_{oc} + 0.873 \quad (4)$$

式中, MEC 为环境实测浓度,  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $PNEC_{\text{sediment}}$  为沉积物中无影响环境预测浓度,  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $PNEC_{\text{water}}$

为水体中无影响环境预测浓度, 可从已有研究中获得,  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_d$  为沉积物-水分配系数;  $K_{oc}$  为有机碳分配系数, 可由公式 (4) 中辛醇/水分配系数  $K_{ow}$  推出, 单位均为  $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $F_{oc}$  为沉积物有机碳质量分数,  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 根据 RQ (风险商) 数值的不同<sup>[25]</sup>, 分为 3 个风险等级: 低风险 ( $RQ < 0.1$ )、中等风险 ( $0.1 \leq RQ \leq 1$ ) 和高风险 ( $RQ > 1$ ).

多环芳烃的水生环境风险评估方法可选用沉积物质量基准法, 根据 Long 等<sup>[26]</sup> 的研究结果表明, 当沉积物中 PAHs 的浓度低于效应范围低值 (ERL), 表示极少产生生物负面效应, 即生物毒性效应发生的概率小于  $10\%$ ; 当 PAHs 浓度高于效应范围中值 (ERM) 时, 发生生物毒性效应的概率高  $50\%$ ; 当 PAHs 浓度在 ERL 和 ERM 之间, 表明 PAHs 对生物产生的毒性效应较低, 发生的概率范围在  $10\% \sim 50\%$  之间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物中抗生素含量分布

沉积物样品抗生素的含量及检出率见表 3, 22 种目标抗生素均有不同程度检出, 除 STZ 和 CIP 的检出率低于  $50\%$  以外, 其它 20 种抗生素检出率均在  $60\% \sim 100\%$  之间. 总体上, 抗生素含量水平处于未检出至  $52.89 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  之间, 四大类抗生素含量水平统计结果表明, 由高到低依次为喹诺酮类 (QNs)、四环素类 (TCs)、大环内酯类 (MLs) 和磺胺类 (SAs), 其中 QNs 的含量占总含量的  $88\%$ , 占主导地位. QNs 中含量最高的抗生素为 OFL, 最高的含量可达  $52.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其次为 ENR 和 NOR, 最高含量分别为  $14.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $13.93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . QNs 与其它 3 类抗生素相比, 更容易与阳离子螯合并与颗粒物质牢牢结合, 因此容易吸附到沉积物上, 且难被生物降解导致不断累积<sup>[15, 22, 27]</sup>.

在 15 个采样点中, S1 ~ S8 为南刘庄区域采样点, S9 ~ S15 为采蒲台区域采样点. 如图 2 所示, 在空间分布上, 南刘庄区域沉积物的抗生素含量明显高于采蒲台区域, S2 和 S3 为南刘庄开阔水域, 抗生素的平均含量为  $46.25 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 远高于采蒲台开阔水域 S9 和 S10 的抗生素平均含量  $19.07 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 南刘庄鱼塘 S4、S5 的抗生素含量也明显高于采蒲台区域 S11 和 S12. 由于保定市的市政污水和工业废水, 尤其是造纸厂废水, 不断将污染物通过府河汇入白洋淀南刘庄区域, 其中府河是白洋淀的主要水源<sup>[28~30]</sup>. 对于清淤和未清淤区而言, 如图 3 所示, 南刘庄开阔水域清淤后的抗生素含量为 S6 ~ S8 的平均值, 清淤后抗生素的平均含量为  $9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 降低了

80.54%, 清淤效果明显; 对于采蒲台鱼塘而言, 清淤后抗生素含量变化不大, 因为采蒲台鱼塘区域众多且复杂, 未清淤鱼塘可能在政府禁止养鱼之前就已实施清淤, 从而导致后续清淤的效果不明显。

表3 白洋淀不同区域沉积物抗生素含量及检出率

Table 3 Content and detection rate of antibiotics in sediments from different areas of Baiyangdian Lake

项目	名称	南刘庄/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		采蒲台/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		检出率/%
		平均值	范围	平均值	范围	
大环内酯类	ETM-H <sub>2</sub> O	0.24	0.03 ~ 1.21	0.06	0.02 ~ 0.28	100
	RTM	0.41	0.02 ~ 2.12	0.04	0.02 ~ 0.16	100
	CTM	0.10	0.02 ~ 0.37	0.02	0.01 ~ 0.11	100
	AZM	0.10	0.03 ~ 0.32	0.03	0.02 ~ 0.10	100
四环素类	TC	0.33	0.11 ~ 1.64	0.36	0.11 ~ 1.64	100
	DOC	0.40	0.03 ~ 1.08	0.06	0.03 ~ 0.28	100
	CTC	0.23	0.24 ~ 1.13	0.25	ND <sup>1)</sup> ~ 0.74	73.33
	OTC	0.22	ND ~ 0.61	0.21	0.04 ~ 0.81	66.67
磺胺类	SMR	0.14	0.04 ~ 0.67	0.02	ND ~ 0.06	93.33
	SPD	0.05	0.01 ~ 0.24	0.01	ND ~ 0.02	80
	SMP	0.03	ND ~ 0.11	0.01	ND ~ 0.03	60
	SQX	0.02	0.01 ~ 0.11	0.01	ND ~ 0.03	86.67
	SDZ	0.04	ND ~ 0.16	0.01	ND ~ 0.04	86.67
	SMX	0.08	0.02 ~ 0.41	0.02	ND ~ 0.08	80
	SMZ	0.02	0.01 ~ 0.12	0.02	ND ~ 0.08	86.67
	STZ	0.02	ND ~ 0.08	0.00	ND	20
喹诺酮类	ENR	5.12	0.78 ~ 14.50	1.94	1.65 ~ 7.31	100
	SPA	0.08	ND ~ 0.35	0.03	ND ~ 0.15	60
	LOM	0.06	0.03 ~ 0.27	0.06	0.03 ~ 0.25	100
	OFL	10.72	0.86 ~ 52.90	3.90	ND ~ 10.00	93.33
	NOR	2.81	ND ~ 13.93	0.81	ND ~ 2.74	86.67
	CIP	1.18	ND ~ 4.56	0.98	ND ~ 2.73	46.67

1) ND 表示未检出

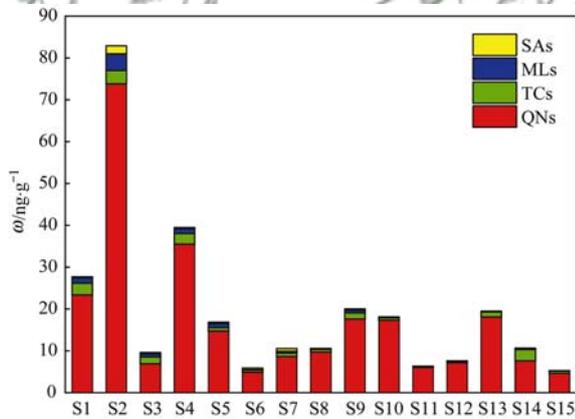


图2 白洋淀沉积物中抗生素的含量分布

Fig. 2 Content distribution of antibiotics in sediments of Baiyangdian Lake

## 2.2 沉积物中多环芳烃含量分布

从表4可以看出, 16种PAHs均有检出, 其中南刘庄区域沉积物中PAHs的含量范围为23.79 ~ 329.40  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均含量118.44  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 采蒲台区域PAHs含量范围为22.04 ~ 188.33  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均含量51.89  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 其中Nap含量最高, 达到242.02  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其次为Chry和BkF, Flu的含量最低. 如图4所示, 位于府河区域的S1点PAHs总量最高, 南刘庄鱼塘的PAHs平均含量略高于开阔水域. 从图3

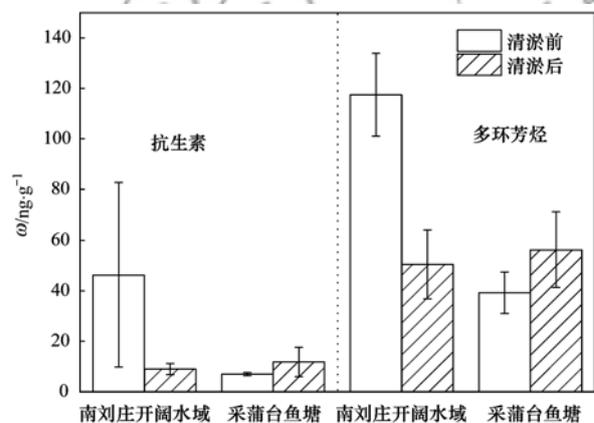


图3 白洋淀清淤前后抗生素和多环芳烃的含量变化

Fig. 3 Content changes of antibiotics and PAHs in Baiyangdian Lake before and after dredging

可见南刘庄开阔水域未清淤区域的PAHs平均含量为117.45  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 清淤后多环芳烃含量减少了57.01%, 为50.49  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 采蒲台区域的S7 ~ S15中, 开阔水域的PAHs平均含量明显高于鱼塘, 且鱼塘清淤前后PAHs的变化不大.

图5可知, 南刘庄区域沉积物主要以2~3环的PAHs为主, 采蒲台区域5~6环的PAHs占比明显增大. PAHs污染主要来自人为源, 包括各种矿物污染物的未完全燃烧和还原热解, 其中多环芳烃环数

的相对含量可以一定程度上反映来自石油类或热解的污染<sup>[31, 32]</sup>. 4 环以上 PAHs 通常为化石高温燃烧, 2~3 环主要为石油污染. 因此, 南刘庄多环芳烃主要以 2~3 环为主的原因可能是游船或清淤船带来的油类污染严重, 采蒲台区域的 5~6 环可能由于附近村庄冬天存在烧煤取暖造成的.

表 4 白洋淀不同区域沉积物 PAHs 的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 4 Contents of PAHs in sediments from different areas of Baiyangdian Lake/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

项目	南刘庄		采蒲台	
	平均值	范围	平均值	范围
Nap	70.88	3.48 ~ 242.02	6.91	1.51 ~ 35.58
Acy	6.19	3.70 ~ 9.23	4.69	2.42 ~ 6.26
Ace	7.93	4.29 ~ 11.21	5.38	2.79 ~ 7.39
Flu	0.63	0.43 ~ 0.77	0.67	0.27 ~ 1.44
Ant	1.71	1.04 ~ 2.84	2.25	0.95 ~ 4.55
Phe	1.00	0.78 ~ 1.24	1.73	0.67 ~ 3.06
Fla	0.24	0.09 ~ 0.75	0.44	0.09 ~ 0.95
Pyr	0.45	0.10 ~ 0.98	0.50	0.28 ~ 0.82
BaA	0.93	0.32 ~ 1.84	0.60	0.17 ~ 0.99
Chry	12.15	3.34 ~ 17.51	9.51	3.47 ~ 17.11
BbF	0.64	0.12 ~ 3.44	1.15	0.19 ~ 4.25
BkF	11.82	5.37 ~ 22.96	14.83	8.14 ~ 30.36
BaP	0.54	0.12 ~ 2.46	0.58	0.06 ~ 0.97
InP	1.34	0.38 ~ 3.59	0.90	0.24 ~ 1.67
DahA	0.65	0.10 ~ 3.10	0.29	0.18 ~ 0.50
BghiP	1.35	0.15 ~ 5.47	1.46	0.61 ~ 2.43
$\Sigma$ PAHs	118.44	23.79 ~ 329.40	51.89	22.04 ~ 118.33

### 2.3 抗生素的生态风险评估

表 5 为抗生素对应最敏感物种的毒理学数据和  $K_{OW}$  数据, 通过已有研究收集,  $PNEC_{water}$  值选取最常见和敏感的物种获得, MEC 值选取 15 个采样点中抗生素的最高含量,  $F_{OC}$  数据同沉积物总有机碳含量见表 1, 选取 MEC 值对应的采样点的总有机碳浓度, 通过公式(1)计算 RQ 值, 见表 6. 喹诺酮类抗生

表 5 抗生素的  $K_{OW}$  和 PNEC 数据

Table 5 Organic carbon partitioning coefficient and PNEC of antibiotics

抗生素	受试物种	毒性	$PNEC_{water}$ / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\lg K_{OW}$ / $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	$PNEC_{sediment}$ / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
ETM-H <sub>2</sub> O	<i>P. subcapitata</i>	急性	20	3.06	1 444.67	[23, 33]
RTM	<i>P. subcapitata</i>	急性	100	2.75	2 296.92	[23, 33]
AZM	<i>Daphnia</i> sp.	急性	12 000	4.02	30 119 688.43	[24, 34]
TC	<i>Cyanobacteria</i>	急性	207	— <sup>1)</sup>	226.25	[35]
OTC	<i>Cyanobacteria</i>	急性	90	—	567.86	[35]
SMR	<i>Algae</i>	急性	1 600 000	0.44	7 201.13	[23], ECOSAR <sup>2)</sup>
SMP	<i>Algae</i>	急性	32 000	0.20	59.32	[23], ECOSAR
SQX	<i>Daphnia curvirostris</i>	急性	84	1.68	36.98	[15, 23]
SMX	<i>Algae</i>	急性	30	0.89	0.71	[15, 23]
SMZ	<i>Lemna minor</i>	急性	15 630	0.14	23.21	[23], ECOSAR
ENR	<i>Algae</i>	急性	49	0.70	0.58	[15, 23]
OFL	<i>Algae</i>	慢性	179 740	-0.02	147.76	[23], ECOSAR
NOR	<i>Algae</i>	慢性	50 180	-0.46	8.11	[15, 23]
CIP	<i>Algae</i>	急性	139 054	0.28	346.45	[23], ECOSAR

1) “—”表示文献中没找到相关数据; 2) 使用 ECOSAR v 1. 11 软件计算得到

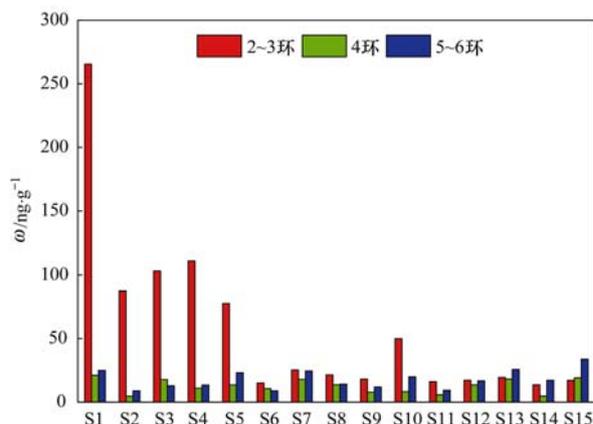


图 4 白洋淀沉积物中不同环数多环芳烃的含量分布

Fig. 4 Content distribution of PAHs in sediments of Baiyangdian Lake

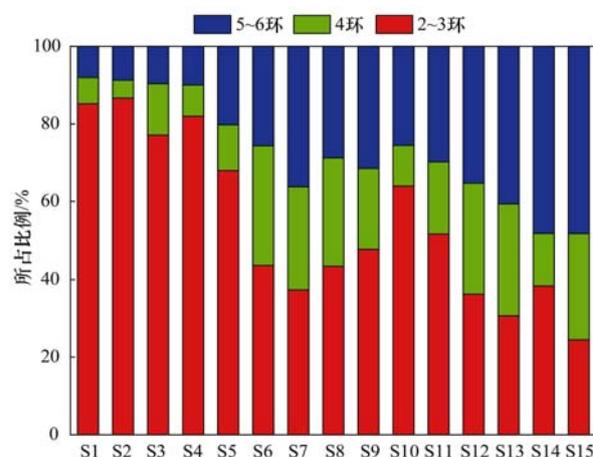


图 5 白洋淀沉积物中不同环数多环芳烃的组成成分

Fig. 5 Distribution of PAHs in sediments of Baiyangdian Lake

素处于中高等风险水平, 其中 ENR 和 NOR 为高等风险, OFL 处于中风险, SAs 中 SMX 为中等风险, TCs 和 MLs 为低风险, 说明喹诺酮类抗生素对白洋淀生态环境存在潜在威胁. 从空间上看, 最高浓度的

表 6 白洋淀沉积物抗生素的风险商值

Table 6 RQ of the antibiotics in Baiyangdian Lake

抗生素	RQ	风险
ETM-H <sub>2</sub> O	$8.38 \times 10^{-4}$	低
RTM	$9.23 \times 10^{-4}$	低
AZM	$1.06 \times 10^{-8}$	低
TC	$7.24 \times 10^{-3}$	中
OTC	$1.07 \times 10^{-2}$	低
SMR	$9.30 \times 10^{-5}$	低
SQX	$4.32 \times 10^{-3}$	低
SMP	$1.85 \times 10^{-3}$	低
SMX	$5.75 \times 10^{-1}$	中
SMZ	$5.17 \times 10^{-3}$	低
ENR	25.15	高
OFL	$3.58 \times 10^{-1}$	中
NOR	1.71	高
CIP	$1.31 \times 10^{-2}$	低

QNs 都集中在点位 S2, 该区域为高风险区, 南刘庄部分开阔水域的鱼塘、采蒲台区域的鱼塘和开阔水域均为低风险, 且南刘庄清淤后的开阔水域 S6 生态风险最低。

喹诺酮类抗生素是人畜通用的药物, 主要用于畜牧和水产养殖, 白洋淀在清淤前曾广泛养殖禽类, 导致部分区域沉积物中 QNs 抗生素基本为中高风险, 清淤后风险明显降低。沉积物中抗生素会不断释放到水体环境中, 进入人体而富集, 危害人体健康。综上所述, 白洋淀未清淤区域的喹诺酮类抗生素风险不容忽视, 且已实施的清淤工程对抗生素的去除具有明显效果。

#### 2.4 多环芳烃的风险评估

白洋淀沉积物 PAHs 的风险评估可知(表 7),

表 7 白洋淀 PAHs 的风险评估

Table 7 Risk assessment of PAHs in Baiyangdian Lake

项目	ERL /ng·g <sup>-1</sup>	ERM /ng·g <sup>-1</sup>	点位数		
			< ERL	ERL ~ ERM	> ERM
Nap	160	2 100	14	1	0
Acy	44	640	15	0	0
Ace	16	500	15	0	0
Flu	19	540	15	0	0
Ant	240	1 500	15	0	0
Phe	853	1 100	15	0	0
Fla	600	5 100	15	0	0
Pyr	665	2 600	15	0	0
BaA	261	1 600	15	0	0
Chry	384	2 800	15	0	0
BbF	320	1 880	15	0	0
BkF	280	1 620	15	0	0
BaP	430	1 600	15	0	0
InP	ND	ND	0	0	0
DahA	430	1 600	15	0	0
BghiP	63	260	15	0	0
∑ PAHs	4 000	44 792	15	0	0

由沉积物质量基准法评价标准, 15 个采样点中仅 S1 府河区域的 Nap 的含量超过 ERL 值, 但远低于 ERM, 存在 10% ~ 50% 的概率对生物造成较低的毒性效应, 其他区域的沉积物中 16 种 PAHs 和总 PAHs 的含量均低于 ERL, 总体上白洋淀沉积物中 PAHs 的风险评估为低风险。与国内其他河流的 PAHs 对比<sup>[16]</sup>, 白洋淀的含量明显较低, 多环芳烃通常来源于石油等化石燃料燃烧, 说明自雄安新区设立以来, 政府大力治理环境已初见成效。

### 3 结论

(1) 在白洋淀清淤示范区沉积物中 22 种抗生素和 16 种多环芳烃均有检出, 抗生素中以喹诺酮类的含量最高, 因为喹诺酮类抗生素容易吸附在沉积物上不易被降解; 多环芳烃中 3 环以下的烃类含量较高, 可能与白洋淀区域游船燃料的未完全燃烧有关。

(2) 在南刘庄开阔水域 S2 的沉积物中抗生素含量最高, 南刘庄开阔水域清淤后抗生素总量减少了 80.54%; PAHs 在 S1 府河区域沉积物中的含量最高, 南刘庄开阔水域清淤后 PAHs 含量减少了 57.01%, 充分说明清淤降低了南刘庄开阔水域沉积物中抗生素和多环芳烃的含量。

(3) 抗生素的生态风险评估整体处于中低风险水平, 但位于 S2 的南刘庄开阔水域 QNs 生态风险为高风险, 其中 ENR 和 NOR 处于高风险, 说明喹诺酮类抗生素对白洋淀生态环境存在潜在威胁; 多环芳烃的风险评估显示, 除 S1 府河的 Nap 处于中风险外, 其它区域均处于低风险。

#### 参考文献:

- [1] Nantaba F, Wasswa J, Kylin H, *et al.* Occurrence, distribution, and ecotoxicological risk assessment of selected pharmaceutical compounds in water from Lake Victoria, Uganda [J]. *Chemosphere*, 2020, **239**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124642.
- [2] Jeong J, Song W H, Cooper W J, *et al.* Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(5): 533-540.
- [3] Chen Z J, Guo J S, Jiang Y X, *et al.* High concentration and high dose of disinfectants and antibiotics used during the COVID-19 pandemic threaten human health [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, **33**(1): 11.
- [4] Li Y, Liu M, Hou L J, *et al.* Geographical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments over China: human impacts and source apportionment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **768**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145279.
- [5] Abayi J J M, Gore C T, Nagawa C, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and fish species from the White Nile, East Africa: bioaccumulation potential, source apportionment,

- ecological and health risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **278**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116855.
- [6] Zheng B H, Wang L P, Lei K, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China[J]. *Chemosphere*, 2016, **149**: 91-100.
- [7] Yuan Z J, He B B, Wu X G, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments of Suzhou Industrial Park, an emerging eco-industrial park in China: occurrence, sources and potential risk [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **214**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112095.
- [8] 赵卫凤, 鲍晓磊, 张媛, 等. 河北省发酵类抗生素菌渣处置现状及存在的问题[J]. *安徽农业科学*, 2013, **41**(31): 12417-12421.
- Zhao W F, Bao X L, Zhang Y, *et al.* Investigation on status of antibiotics fermentation residues and existing problems in Hebei [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, **41**(31): 12417-12421.
- [9] Tong L, Qin L T, Guan C, *et al.* Antibiotic resistance gene profiling in response to antibiotic usage and environmental factors in the surface water and groundwater of Honghu Lake, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(25): 31995-32005.
- [10] Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, *et al.* Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review [J]. *Chemosphere*, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126351.
- [11] Tran N H, Reinhard M, Gin K Y H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review [J]. *Water Research*, 2018, **133**: 182-207.
- [12] 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.
- [13] Azuma T, Otomo K, Kunitou M, *et al.* Environmental fate of pharmaceutical compounds and antimicrobial-resistant bacteria in hospital effluents, and contributions to pollutant loads in the surface waters in Japan [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 476-484.
- [14] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(7): 1877-1885.
- [15] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(11): 1307-1315.
- [16] Meng Y, Liu X H, Lu S Y, *et al.* A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **651**: 2497-2506.
- [17] Zhang C, Shan B Q, Zhao Y, *et al.* Spatial distribution, fractionation, toxicity and risk assessment of surface sediments from the Baiyangdian Lake in northern China [J]. *Ecological Indicators*, 2018, **90**: 633-642.
- [18] 刘鑫, 史斌, 孟晶, 等. 白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2127-2136.
- Liu X, Shi B, Meng J, *et al.* Spatio-temporal variations in the characteristics of water eutrophication and sediment pollution in Baiyangdian Lake [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2127-2136.
- [19] Yang W, Yan J, Wang Y, *et al.* Seasonal variation of aquatic macrophytes and its relationship with environmental factors in Baiyangdian Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **708**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135112.
- [20] 张盼伟. 海河流域典型水体中 PPCPs 的环境行为及潜在风险研究 [D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2018.
- Zhang P W. Environmental behavior and pollution characteristics of pharmaceuticals and personal care products, and their associated environmental risks in typical water-body from Haihe River basin, China [D]. Beijing: China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing, China, 2018.
- [21] Gros M, Petrović M, Ginebreda A, *et al.* Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. *Environment International*, 2010, **36**(1): 15-26.
- [22] 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.
- [23] Chen K, Zhou J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 604-612.
- [24] 周力, 刘珊, 郭家骅, 等. 基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2748-2757.
- Zhou L, Liu S, Guo G H, *et al.* Screening and sequencing of high-risk antibiotics in China's water environment based on ecological risks [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2748-2757.
- [25] Hernando M D, Mezcuá 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.
- [26] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, **19**(1): 81-97.
- [27] Moreno-Bondi M C, Marazuela M D, Herranz S, *et al.* An overview of sample preparation procedures for LC-MS multiclass antibiotic determination in environmental and food samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, **395**(4): 921-946.
- [28] Cui B S, Li X, Zhang K J. Classification of hydrological conditions to assess water allocation schemes for Lake Baiyangdian in North China [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, **385**(1-4): 247-256.
- [29] Su L Y, Liu J L, Christensen P. Spatial distribution and ecological risk assessment of metals in sediments of Baiyangdian wetland ecosystem [J]. *Ecotoxicology*, 2011, **20**(5): 1107-1116.
- [30] Zhang L L, Shen L N, Qin S, *et al.* Quinolones antibiotics in the Baiyangdian Lake, China: occurrence, distribution, predicted no-effect concentrations (PNECs) and ecological risks by three methods [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113458.
- [31] 杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 等. 宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评估 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2490-2501.
- Yang F, Luo H X, Zhong Y X, *et al.* Spatial distribution

- characteristics, source apportionment, and risk assessment of topsoil PAHs in the core area of the Ningdong energy and chemical industry base [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (5): 2490-2501.
- [32] 胡国成, 郭建阳, 罗孝俊, 等. 白洋淀表层沉积物中多环芳烃的含量、分布、来源及生态风险评价[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(3): 321-326.
- Hu G C, Guo J Y, Luo X J, *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Baiyangdian Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(3): 321-326.
- [33] Ferrari B, Mons R, Vollat B, *et al.* Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(5): 1344-1354.
- [34] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al.* Model study on the effect of 15 phenolic olive mill wastewater constituents on seed germination and *Vibrio fischeri* metabolism [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, **53** (21): 8414-8417.
- [35] 彭秋, 王卫中, 徐卫红. 重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41** (10): 4757-4766.
- Peng Q, Wang W Z, Xu W H. Ecological risk assessment of tetracycline antibiotics in livestock manure and vegetable soil of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (10): 4757-4766.

环境科学

## 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 <sub>2.5</sub> 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, ZHOU 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 <sub>2.5</sub> 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 <sub>2.5</sub> 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 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-qi, HUANG Chong, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(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)