

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期
Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征	陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤 (4413)
面向二/三维城市形态指标的 PM _{2.5} 浓度调控模拟	李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉 (4425)
减排背景下成都大气 PM _{2.5} 碳质组分特征	陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科 (4438)
青岛秋冬季 PM ₁ 中金属元素污染特征及健康风险评估	刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轲, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰 (4448)
港口地区大气 PM _{2.5} 中多环芳烃污染特征及来源分析	王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (4458)
天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析	张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏 (4467)
北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素	梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思 (4475)
北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析	孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影 (4484)
东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间 VOCs 组分特征及其来源	周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠筠, 张智胜, 陶俊 (4497)
生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果	何品晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明 (4506)
不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比	武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建 (4513)
沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析	宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红 (4522)
白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险	许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操 (4532)
喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子	剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐 (4543)
石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性	陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐 (4556)
不同淹水环境下湖泊沉积物 DOM 的特征与来源	陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊 (4566)
晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞 (4576)
不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价	章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航 (4587)
紫外光化过硫酸盐降解磷酸氯喹	李阳, 许玻琨, 邓琳, 罗伟 (4597)
微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除 SS 和有机物性能	刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃 (4608)
废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响	陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉 (4616)
生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响	郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟 (4625)
有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 <i>phoD</i> 基因细菌群落的影响	夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣 (4636)
煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响	宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑 (4647)
生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响	袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪 (4655)
黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化	孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯 (4662)
模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响	翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾 (4674)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性	赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐 (4684)
典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制	龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚 (4697)
作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响	刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水 (4706)
不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响	王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻 (4717)
总氮提标改造工程的微生物群落结构分析	李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培基 (4727)
IFAS 工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析	赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰 (4736)
黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响	郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利 (4748)
南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价	王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡 (4756)
兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析	张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林 (4767)
石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰 (4779)
典型城市土壤中重金属锑 (Sb) 的含量分布特征及风险评价	沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏 (4791)
有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析	汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞 (4800)
柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应	唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒 (4810)
稻田干湿过程甲基化效率变化与关键影响因素分析	张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣 (4820)
外源茉莉酸对水稻幼苗根系砷积累及抗逆应答效应	李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠 (4831)
秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响	宋佳杰, 徐郁阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫 (4839)
冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响	张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫 (4848)
庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探索	李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰 (4858)
小型养殖塘水体中 CH ₄ 、CO ₂ 和 N ₂ O 浓度的时空变化特征及影响因素	石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东 (4867)
丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响	胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢 (4878)
秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征	商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉 (4888)
黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析	张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成 (4902)
植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用	马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮 (4911)
《环境科学》征订启事 (4512) 《环境科学》征稿简则 (4735) 信息 (4696, 4790, 4887)	

喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子

剧泽佳¹, 付雨¹, 赵鑫宇¹, 陈慧¹, 宋圆梦¹, 赵波¹, 张纪媛¹, 卢梦淇¹, 崔建升^{1,2}, 张璐璐^{1,2*}

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050000; 2. 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050000)

摘要: 沉积物作为抗生素在水环境中的主要赋存介质,越来越多的研究关注抗生素在水体-沉积物中的分配行为;但此前研究多基于实验室模拟,而在自然水环境中抗生素的分配行为及其与环境因子相关性研究则较少关注. 鉴于此,以石家庄市地表水和沉积物为研究对象,采用超高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS)分析石家庄水环境中喹诺酮类(QNs)抗生素的时空分布特征,计算其在水和沉积物中的分配系数,并确定自然水环境中分配系数的主要环境影响因子. 结果表明:①在石家庄市水体和沉积物中QNs含量分别为 $8.0 \sim 4.4 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16 \sim 2.2 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其中恩诺沙星(ENR)和氧氟沙星(OFL)分别是水体和沉积物中主要的QNs抗生素;②石家庄市水体中QNs总含量呈现12月($1.0 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)大于4月($5.5 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)的趋势,沉积物中QNs亦呈现12月($7.8 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)大于4月的趋势($6.2 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$);③石家庄市水环境中QNs抗生素的分配系数变化范围为 $34 \sim 2.9 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,且呈现12月大于4月的趋势;④相关性分析结果表明,总氮(TN)、硝氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)、亚硝氮($\text{NO}_2^- \text{-N}$)和氨氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)与大部分QNs[OFL、诺氟沙星(NOR)、ENR、双氟沙星(DIF)和噁唑酸(OXO)]分配系数显著相关,温度(T)、总有机碳(TOC)和总溶解性固体颗粒物(TDS)与个别QNs[马波沙星(MAR)和DIF]分配系数显著相关. 因此,水体富营养化水平会影响抗生素在水体-沉积物中的分配行为.

关键词: 城市水环境; 喹诺酮类(QNs)抗生素; 时空分布特征; 分配系数; 环境因子

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4543-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110097

Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors

JU Ze-jia¹, FU Yu¹, ZHAO Xin-yu¹, CHEN Hui¹, SONG Yuan-meng¹, ZHAO Bo¹, ZHANG Ji-yuan¹, LU Meng-qi¹, CUI Jian-sheng^{1,2}, ZHANG Lu-lu^{1,2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China; 2. Biotechnology Laboratory for Pollution Control in Hebei Province, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: Sediment is the main storage medium of antibiotics in a water environment, and a growing body of research has focused on the distribution behavior of antibiotics in water-sediment. However, most of the previous studies were based on laboratory simulation, and less attention was paid to the distribution behavior of antibiotics in a natural water environment and its correlation with environmental factors. Thus, the surface water and sediment in Shijiazhuang were taken as the research object for this study. The temporal and spatial distribution characteristics of quinolone (QNs) antibiotics in Shijiazhuang water were analyzed by using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS), calculating the distribution coefficients of quinolone (QNs) antibiotics in water and sediment, and confirming the main environmental factors influencing the distribution coefficient in natural water. The results showed that: ① the content of $\sum$ QNs in water and sediment ranged from 8.0 to $4.4 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and 16 to $2.2 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ in Shijiazhuang water, whereas the primary QNs in water and sediment were enrofloxacin (ENR) and ofloxacin (OFL), respectively. ② The total concentrations of $\sum$ QNs in Shijiazhuang water showed a tendency of being higher in December ($1.0 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) than in April ($5.5 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), and QNs in sediment were also higher in December ($7.8 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) than in April ($6.2 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). ③ The distribution coefficient of QNs in Shijiazhuang water varied from 34 to $2.9 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ and showed a trend of being greater in December than in April. ④ The results of correlation analysis showed that total nitrogen (TN), nitrate nitrogen ($\text{NO}_3^- \text{-N}$), nitrite nitrogen ($\text{NO}_2^- \text{-N}$), and ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) were significantly correlated with most distribution coefficients of QNs [OFL, norfloxacin (NOR), ENR, difloxacin (DIF), and oxolinic acid (OXO)], whereas temperature (T), total organic carbon (TOC), and total dissolved solids (TDS) were significantly correlated with individual distribution coefficients of QNs [marbofloxacin (MAR) and DIF]. Therefore, the eutrophication level of water affects the distribution behavior of antibiotics in water-sediment.

Key words: urban aquatic environment; quinolones (QNs) antibiotics; characteristics of spatial and temporal distribution; distribution coefficient; environmental parameters

抗生素(antibiotics)是由微生物(包括细菌、真菌和放线菌属)或高等动植物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其它活性的一类次级代谢产物^[1]. 根据其化学结构和性质不同,抗生素可分为磺胺类、喹诺酮类、四环素类、大环内酯类、聚醚类和 β -内酰胺类等^[2,3]. 其中喹诺酮类(quinolones, QNs)抗生素作为一种合成类抗菌药物,被广泛用于

治疗人类和动物的感染性疾病,同时也作为饲料添加剂用于养殖业中^[4]. 全球每年抗生素消耗量在10

收稿日期: 2021-10-13; 修订日期: 2022-01-13

基金项目: 河北省自然科学基金项目(D2019208152); 河北省教育厅重点项目(ZD2021046); 河北省重点研发项目(21374001D)

作者简介: 剧泽佳(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为城市水环境监测与评价, E-mail: juzejia04@163.com

* 通信作者, E-mail: zhanglulu19850703@163.com

~20 万 t,且还在逐年上升^[5],我国作为抗生素生产和消费大国,年消耗量居于世界首位^[6].然而,抗生素不能完全被人体和动物吸收,约 90% 会以母体或者代谢产物的形式通过粪便和尿液排出体外^[7],且传统的处理工艺并不能有效去除抗生素^[8].环境中的抗生素虽半衰期较短,但长期的使用和排放会使其呈“假持久性”^[9].此外,环境中抗生素的长期存在会导致抗性微生物和抗性基因的发展和传播,并通过直接接触或食物链的方式进入人体,进而导致人体对部分抗生素产生耐药性^[10,11].环境中抗生素的残留已经对水生态系统和人体健康带来了严峻挑战^[12],因此越来越多的研究开始关注城市水环境中抗生素的污染问题.

近年来,国内外对城市水环境中抗生素的大量研究表明,抗生素在城市水环境中广泛存在.如在阿根廷科尔多瓦的苏基亚河中,共检出 15 种抗生素,主要以喹诺酮类和大环内酯类为主,其中喹诺酮类抗生素在地表水和沉积物中的检出含量分别为 $ND \sim 7.5 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $ND \sim 34 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[13];而在北京市温榆河中检出 11 种抗生素(磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类),总含量为 $ND \sim 1.7 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,喹诺酮类抗生素中的氧氟沙星检出含量最高,为 $81 \sim 1.3 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[14];苏州城市水环境中喹诺酮类抗生素在地表水和沉积物中的检出含量分别为 $ND \sim 8.1 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $ND \sim 9.9 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其检出率均为 99%^[15].此外,城市饮用水水源地中的抗生素污染问题同样严重.如在厦门市新建饮用水源地莲花水库中检出 10 种抗生素,总含量范围为 $ND \sim 9.3 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中恩诺沙星($ND \sim 1.9 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和环丙沙星($ND \sim 84 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)的检出率均超过 60%^[16];而在骆马湖中共检出 4 类(喹诺酮类、磺胺类、四环素类和大环内酯类)23 种抗生素,其中恩诺沙星的检出含量最高,为 $ND \sim 4.2 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[17].然而,有关抗生素在地表水和沉积物之间的分配行为研究较少.沉积物作为水环境中抗生素的主要赋存介质^[18],当环境条件发生变化时,其可作为抗生素的二次污染源,将抗生素重新释放到水体中^[19],因此抗生素在水体-沉积物中的分配行为日益引发关注.以上抗生素的分配行为研究主要基于实验室模拟^[20],而在自然水环境中抗生素的分配行为可能会与实验室中存在差异,但目前研究较少关注自然水环境中抗生素的分配行为及其与环境因子的相关性.

河北省作为全国重要的医药生产基地,拥有华北制药、以岭药业和神威药业等众多大型制药企业^[21,22].有研究显示,河北省医药行业的抗生素原

料药产量达到了 38 万 t,约占全国总产量的 32%^[23],尤其在石家庄市高新区与经济技术开发区拥有多家大型制药厂^[24].近年来随着社会经济的发展,抗生素的消费量也逐年上升,大量制药废水、生活污水和养殖废水中的抗生素未被有效处理而排入水环境中,加剧了石家庄市水环境中的抗生素污染^[25,26].然而,目前有关石家庄市水环境中抗生素在水体-沉积物中的分配行为及其主要环境因子的研究未见报道.因此,本文以石家庄市为研究区,选取 3 条典型河流和 2 个典型水库为研究对象,分别采集地表水和沉积物样品,明晰 QNs 抗生素的时空分布特征,系统地分析 QNs 抗生素在石家庄市地表水和沉积物中的分配系数,建立 QNs 分配系数与主要环境因子的相关性,以期对石家庄市水环境中抗生素分配预测和污染管控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集及理化参数分析

通过检索文献和现场调研,结合石家庄市土地利用类型和水环境现状,并综合考虑国控监测点,选取石家庄市 3 条河流以及 2 个水库共 15 个采样点(图 1),于 2020 年 12 月和 2021 年 4 月分别采集水体样品和沉积物样品.其中 W1、W2 和 W3 为汪洋沟区域,H1、H2 和 H3 为滹沱河,X1、X2 和 X3 为洺河,K1、K2 和 K3 为口头水库,L1、L2 和 L3 为横山岭水库.

用预先清洗过的低密度聚乙烯容器于各采样点采集 5 L 表层水样,使用保温箱运到实验室,进行适当过滤后于 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 下低温保存,直至分析^[27,28].水温(temperature, T)、pH、溶解性固体总量(total dissolved solids, TDS)等水质指标现场使用便携式水质分析仪(HYDROLAB, DS5X)进行测定.参照相关国家标准方法^[29],在实验室内进行硝氮(nitrate nitrogen, $\text{NO}_3^- \text{-N}$)、氨氮(ammonia nitrogen, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$)和总氮(total nitrogen, TN)等环境指标的测定.总有机碳(total organic carbon, TOC)使用总有机碳分析仪(TOC-VCPH, Japan)进行测定.

使用干净的彼得森采泥器采集表层 $0 \sim 3 \text{ cm}$ 的沉积物,筛选除去石块、动植物碎屑等异物,用聚乙烯塑封袋装袋标记^[30,31],低温保存运送至实验室,在 -20°C 的黑暗环境中冷冻保存备用^[32].将沉积物样品转移至玻璃盘中进行冷冻干燥 $3 \sim 4 \text{ d}$ (-80°C),粉碎,研磨,过 40 目筛后,装袋冷冻保存,一部分用于测定沉积物中抗生素含量^[33],另一部分使用粒径分析仪(LE400-05, USA)测定沉积物粒径.



图1 石家庄市采样点示意

Fig. 1 Sample sites of Shijiazhuang

1.2 样品处理与分析

抗生素样品处理方法基于课题组之前的优化方法^[34~36],采用固相萃取和超高效液相色谱串联质谱法进行分析。

1.2.1 样品预处理

为避免固相萃取柱管路堵塞,取1 L水样过0.45 μm 玻璃纤维滤膜除去悬浮颗粒物。过滤后的水样加入0.2 g 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)作为螯合剂。使用1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液调节pH为3.0。固相萃取柱(InertSep HLB, 岛津)依次用6 mL 甲醇、3 mL 盐酸(0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和6 mL 超纯水活化后,进行水样固相萃取。水样在负压条件下以2~5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过HLB小柱,待水样全部通过后,持续抽真空10 min进行干燥。HLB小柱依次用10 mL 超纯水和10 mL 体积比为5%的甲醇水溶液淋洗以去除杂质,最后依次用6 mL 体积比为2%的氨水甲醇溶液和6 mL 纯甲醇溶液进行洗脱,洗脱液收集在干净的试管中(舍弃前2 mL),并在40℃的条件下进行氮吹,吹至近干。按照 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ 的比例将剩余洗脱液定容至1 mL,超声10 min后过0.22 μm 滤膜,转移至棕色玻璃瓶,于-20℃的条件下保存,以备上机检测^[37~39]。

沉积物样品使用ASE 350 加速溶剂萃取仪(Thermo, Germany)进行萃取。准确称取4 g 沉积物样品粉末在暗室室温放置24 h后,与适量的 Na_2EDTA 溶液淋洗过的硅藻土充分混合,装入样品池(34 mL),使用乙腈-磷酸盐缓冲液(pH=3)作为萃取液。ASE工作条件如下:萃取温度70℃;萃取压

力1 500 psi;预热5 min;静态萃取10 min;萃取液体积36 mL,吹扫体积为萃取池体积的60%;氮气吹扫60 s;循环萃取2次。萃取液使用平行浓缩蒸发仪(Buchi, Switzerland)浓缩至萃取剂小于1 mL,转移至锥形瓶中,使用超纯水稀释至200 mL,后续操作方法同水样^[36,40]。

1.2.2 QNs 测定

采用高效液相色谱-电喷雾串联质谱(HPLC-ESI-MS/MS)测定样品中的抗生素含量。HPLC系统为Agilent 1200系列(Agilent, Palo Alto, USA),色谱柱为Agilent Zorbax RRHD Eclipse Plus-C18柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm),质谱为安捷伦6470三重四级杆质谱系统。流动相A为0.1%的甲酸水溶液,B为0.1%的甲酸-甲醇溶液;流动相流速为0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量为5 μL ;进样时干燥气体温度为350℃。质谱条件:电喷雾离子化源,检测模式为多重反应检测方式(MRM),离子源流速为11 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化器压力为45 psi,毛细管电压为 ± 3500 V,加速电压为4 V^[41]。

本实验所选用的目标抗生素为喹诺酮类抗生素[氟甲喹(flumequine, FLU)、氧氟沙星(ofloxacin, OFL)、氟罗沙星(fleroxacin, FLE)、马波沙星(marbofloxacin, MAR)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、依诺沙星(enoxacin, ENO)、沙氟沙星(sarafloxacin, SAR)、奥比沙星(orbifloxacin, ORB)、噁唑酸(oxolinic acid, OXO)、吡哌酸(pipemidic Acid, PIP)、双氟沙星(difloxacin, DIF)和司帕沙星(sparfloxacin, SPA)],标准品均购自

Sigma-Aldrich(Steinheim, Germany), 试剂均属于分析纯(纯度 >95%)。

1.2.3 质量控制

采用外标法定量 QNs。以甲醇:水(1:1,体积比)逐级稀释储备液($1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)制备 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0 和 $100.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 这 7 个系列

标准溶液,经 HPLC-MS 分析获得质量浓度与峰面积的标准曲线,相关系数均大于或等于 0.99。样品分析中应用方法空白,空白加标和平行样品进行质量控制,测得不同抗生素回收率如表 1 所示,样品平行样相对标准偏差均 <5%,空白样品中未检出目标污染物。

表 1 不同 QNs 的回收率和检出限¹⁾

Table 1 Recovery and limit of quantification (LOQ) of QNs

抗生素	水体				沉积物			
	R_1^2	LOQ/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%		R_2^2	LOQ/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	
			50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$			50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	200 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
CIP	0.998	0.20	104.4	99.3	0.993	0.10	74.3	79.2
ENO	0.992	0.04	85.4	86.9	0.995	0.15	82.3	85.6
ENR	0.995	0.15	80.2	84.3	0.992	0.24	77.5	83.6
FLE	0.996	0.10	79.6	82.9	0.999	0.10	76.3	81.4
FLU	0.996	0.23	96.4	95.6	0.999	0.30	95.3	91.3
MAR	0.994	0.46	81.5	79.8	0.999	0.13	80.3	77.5
NOR	0.995	0.33	90.4	85.8	0.991	1.14	83.6	89.2
OFL	0.999	0.12	86.6	89.3	0.999	0.32	86.2	104.3
ORB	0.999	0.19	84.2	86.6	0.997	0.40	81.3	86.5
OXO	0.991	0.32	89.7	92.4	0.999	0.45	87.5	93.6
PIP	0.991	0.98	78.3	78.5	0.999	0.15	77.2	82.3
SAR	0.999	0.15	91.2	103.8	0.995	0.20	74.6	76.1
SPA	0.999	0.18	86.7	73.8	0.996	0.05	72.5	79.6
DIF	0.994	0.25	72.9	93.6	0.993	0.15	80.4	85.3

1) LOQ 表示检出限; R_1^2 表示水体的相关系数, R_2^2 表示沉积物的相关系数

1.3 QNs 抗生素分配系数计算

为研究抗生素在水体和沉积物之间的赋存关系,通常采用分配系数 K_d 进行计算,计算公式如下:

$$K_d = C_s / C_w$$

式中, C_s 表示抗生素在沉积物中的质量分数($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), C_w 表示抗生素在水体中的质量浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[18,37]。自然流水系中的抗生素在水体和沉积物中不一定处于一个动态平衡的状态,但是分配系数 K_d 值仍是表示抗生素在受各种环境因子的作用下在水相和固相中分配行为的一个重要方式^[19]。与此同时,一些水生生物和底栖生物的抗生素抗性基因可能会受沉积物中抗生素的影响,因此研究自然水系中抗生素在水相和固相之间的分配系数有重要的意义^[42]。

1.4 数据分析方法

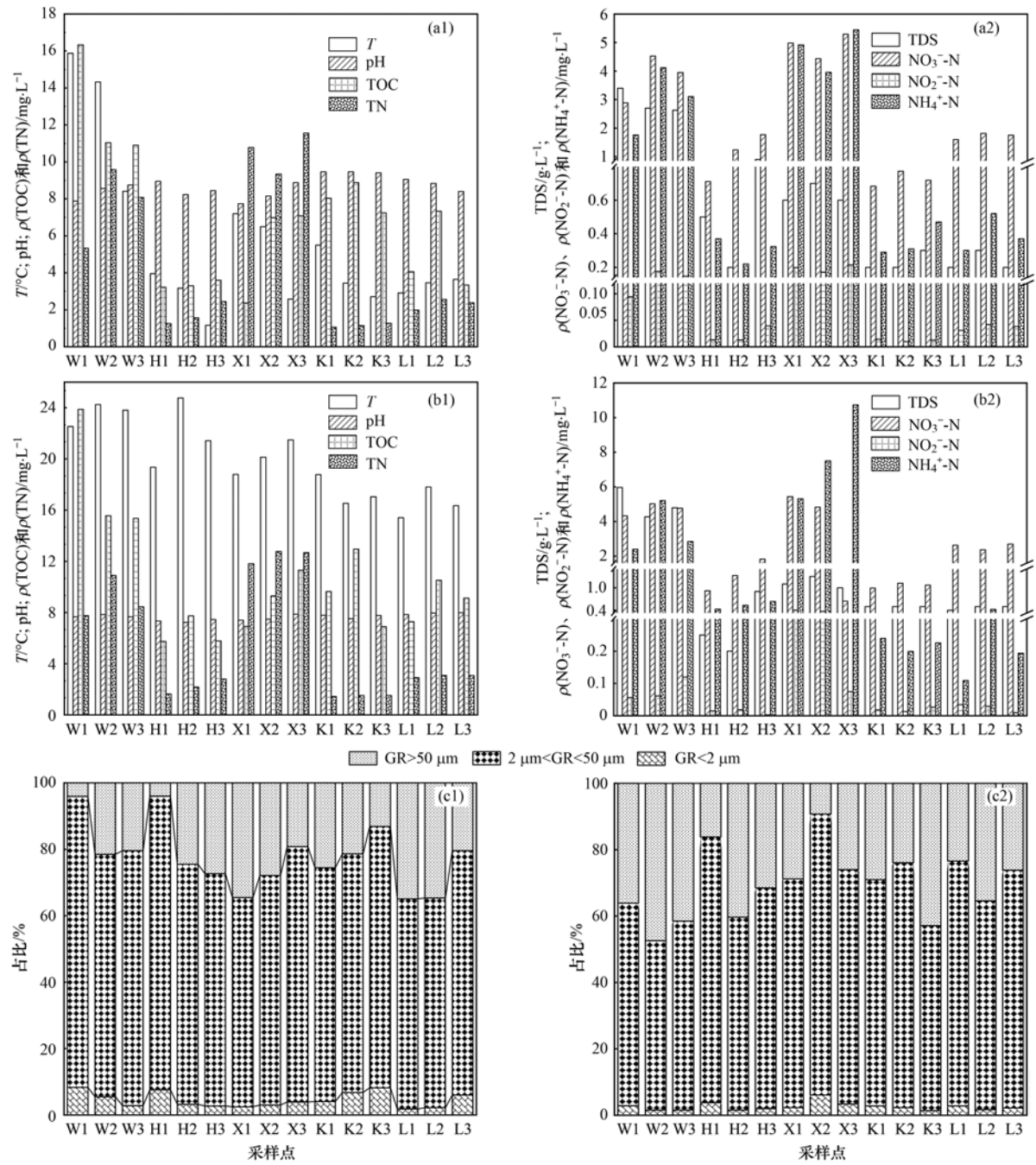
水体理化参数特征和抗生素含量采用 Origin 2018 软件制图。采样点地图采用 ArcGIS 10.6 绘制。石家庄市水体和沉积物中 QNs 检出情况利用 IBM SPSS Statistics 25 软件中的比较均值进行分析。采用 IBM SPSS Statistical 25 软件进行单因素方差检验(One-way ANOVA), $P < 0.05$ 表明存在显著差异。QNs 分配系数与环境因子之间的相关性采用 IBM SPSS Statistical 25 软件进行 Spearman 秩相关分析。

2 结果与分析

2.1 石家庄市水环境中主要理化参数时空分布特征
根据研究区河流和水库的使用目的和保护目的分类,其为Ⅳ类水。石家庄市水环境中理化参数如图 2 所示。水体理化参数中, $\rho(\text{TN})$ ($5.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ ($2.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 均值均超出地表水标准($1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (GB 3838-2002)。

石家庄市水环境水体 pH 范围为 7.2(4 月 H2)~9.5(12 月 K2); TDS 最大值为 $6.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (4 月 W1), 最小值为 $2.0 \times 10^{-1}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (12 月 L1); $\rho(\text{TOC})$ 的最大值出现在 4 月的 W1 ($24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 最小值出现在 12 月的 X1 ($2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 范围分别为: 1.1 (12 月 K1)~ $13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (4 月 X2)、 6.5×10^{-1} (4 月 X3)~ $5.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (4 月 X1)、 3.1×10^{-3} (4 月 H3)~ $4.0 \times 10^{-1}\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (4 月 X1) 和 1.1×10^{-1} (4 月 L1)~ $11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (4 月 X3)。就空间变化而言, TN、 NO_3^--N 、 NO_2^--N 和 NH_4^+-N 在洮河中呈现较高水平,而 TOC 和 TDS 在汪洋沟中呈现较高水平;就时间变化而言, TOC、TN、 NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 NH_4^+-N 和 TDS 均呈现出 4 月大于 12 月的趋势。

粒径范围在 $2\text{ }\mu\text{m} < \text{GR} < 50\text{ }\mu\text{m}$ 之间的沉积物



(a1) 和 (a2) 为 12 月水体理化参数, (b1) 和 (b2) 为 4 月水体理化参数,
(c1) 和 (c2) 分别为 12 月和 4 月沉积物颗粒数量在不同粒径范围的占比

图 2 石家庄市水环境理化参数时空分布

Fig. 2 Spatial and temporal distribution of physical-chemical parameters in Shijiazhuang water

颗粒数量占比为 51%~88%, GR > 50 μm 的颗粒占比为 4.0%~47%, 而 GR < 2 μm 的颗粒数量占比仅为 1.4%~8.3%. 可以看出石家庄市水环境中沉积物粒径范围主要分布在 2 μm < GR < 50 μm 之间.

2.2 QNs 抗生素在石家庄市水环境中的含量特征

在石家庄市水环境中水体和沉积物样品中共检出 11 种 QNs 抗生素, 检出情况如表 2 所示.

就河流中 QNs 抗生素而言, 在水体中检出了 8 种 QNs 抗生素, 除 DIF、SAR 和 OXO 外, 其余 5 种

抗生素的检出率均为 100%, QNs 的含量为 8.0 ~ 4.4 $\times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 就不同 QNs 含量而言, 检出量呈 ENR > OFL > DIF > SAR > FLU > MAR > NOR > OXO 的趋势. 其中 ENR 的检出量最高, 达到 1.7 $\times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 其次为 OFL, 最高含量为 1.1 $\times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 而沉积物中共检出 9 种 QNs 抗生素, 其中 DIF 的检出率为 33%, 其余 8 种抗生素的检出率均为 100%. 沉积物中 QNs 抗生素的含量为 3 ~ 2.2 $\times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值呈现 OFL > ENR > NOR > DIF > FLU

> CIP > MAR > PIP > OXO 的趋势,其中 OFL 的含量为 $5.2 \sim 1.3 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,占 QNs 总含量的 39%.

就水库中 QNs 抗生素而言,水体中共检出 6 种 QNs 抗生素.其中,PIP 和 ENO 的检出率为 100%,其余 4 种抗生素的检出率范围为 33%~92%. 水库水体中 QNs 含量为 $10 \sim 1.6 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.就 QNs 含量而言,平均值呈 PIP > ENO > OXO > ENR > OFL > FLU 的趋势.就 QNs 所占比例而言,PIP 含量占 QNs 含量的 45%,ENO 含量占 QNs 含量的 32%. 水库沉积物中检出了 6 种 QNs 抗生素,检出率均为 100%,其检出量在 $16 \sim 86 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均值呈 ENR > OFL > NOR > CIP > FLU > OXO 的趋势,其中 ENR

的检出量最高,达到 $48 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,占 QNs 总含量的 31%.

就 QNs 组成而言,河流水体中主要 QNs 抗生素为 ENR 和 OFL,分别占 QNs 总含量的 26% 和 23%,而沉积物中主要检出抗生素为 OFL 和 ENR,检出量占 QNs 总含量的 39% 和 23%; 水库水体中主要 QNs 抗生素为 PIP 和 ENO,检出量分别为 $3.4 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.4 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,沉积物中主要的抗生素为 ENR 和 OFL,检出量占 QNs 总含量的 31% 和 22%. 因此石家庄市河流中主要 QNs 抗生素为 ENR 和 OFL,而水库中主要 QNs 抗生素为 PIP、ENO、ENR 和 OFL.

表 2 石家庄市水环境水体和沉积物中抗生素含量及其检出率¹⁾

Table 2 Content and detection frequencies of antibiotics in surface water and sediments in Shijiazhuang water							
分类	抗生素	河流			水库		
		检出率 /%	含量范围 / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值 $\pm$ 标准差 / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	检出率 /%	含量范围 / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值 $\pm$ 标准差 / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
水体	PIP	0	ND	ND	100	2.6~98	28 $\pm$ 40
	MAR	100	$1.5 \times 10^{-1} \sim 1.5 \times 10^2$	37 $\pm$ 40	0	ND	ND
	OFL	100	$3.1 \sim 1.1 \times 10^3$	$1.9 \times 10^2 \pm 2.7 \times 10^2$	33	ND~11	8.9 $\pm$ 4.2
	ENO	0	ND	ND	100	3.2~48	20 $\pm$ 17
	NOR	100	$0.5 \sim 1.1 \times 10^2$	26 $\pm$ 31	0	ND	ND
	CIP	0	ND	ND	0	ND	ND
	ENR	100	$0.5 \sim 1.7 \times 10^3$	$2.2 \times 10^2 \pm 4.3 \times 10^2$	42	ND~12	8.0 $\pm$ 3.9
	DIF	67	$\text{ND} \sim 9.2 \times 10^2$	$2.4 \times 10^2 \pm 3.5 \times 10^2$	0	ND	ND
	SAR	67	$\text{ND} \sim 4.6 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2 \pm 1.8 \times 10^2$	0	ND	ND
	OXO	83	ND~12	3.2 $\pm$ 4.2	92	ND~12	4.8 $\pm$ 5.0
	FLU	100	$1.4 \sim 5.7 \times 10^2$	$84 \pm 1.3 \times 10^2$	75	ND~5.7	2.3 $\pm$ 1.7
分类	抗生素	河流			水库		
		检出率 /%	含量范围 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值 $\pm$ 标准差 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	检出率 /%	含量范围 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值 $\pm$ 标准差 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
沉积物	PIP	100	$2.9 \times 10^{-1} \sim 1.1 \times 10^2$	19 $\pm$ 32	0	ND	ND
	MAR	100	$5.0 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^2$	34 $\pm$ 42	0	ND	ND
	OFL	100	$5.2 \sim 1.3 \times 10^3$	$2.9 \times 10^2 \pm 3.2 \times 10^2$	100	3.3~16	7.5 $\pm$ 3.5
	ENO	0	ND	ND	0	ND	ND
	NOR	100	$4.2 \sim 2.9 \times 10^2$	79 $\pm$ 90	100	5.0~9.1	6.2 $\pm$ 1.2
	CIP	100	$2.8 \sim 1.8 \times 10^2$	37 $\pm$ 48	100	2.2~6.5	3.6 $\pm$ 1.2
	ENR	100	$4.2 \sim 6.5 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2 \pm 2.2 \times 10^2$	100	2.0~48	10 $\pm$ 13
	DIF	33	$\text{ND} \sim 3.1 \times 10^2$	$1.9 \times 10^2 \pm 1.1 \times 10^2$	0	ND	ND
	SAR	0	ND	ND	0	ND	ND
	OXO	100	$1.0 \times 10^{-2} \sim 16$	2.7 $\pm$ 4.0	100	$2.0 \times 10^{-2} \sim 5.9$	2.5 $\pm$ 2.5
	FLU	100	$5.3 \times 10^{-1} \sim 2.5 \times 10^2$	47 $\pm$ 86	100	$3.0 \times 10^{-2} \sim 5.6$	2.9 $\pm$ 1.9

1) ND 表示未检出

2.3 QNs 抗生素在水和沉积物中的时空分布特征

QNs 抗生素在石家庄市水环境水体和沉积物中的时空分布特征如图 3 和表 3 所示,QNs 的含量为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 水平,不同水环境 QNs 含量存在显著差异($P < 0.05$).

就石家庄市河流而言,水体中 QNs 平均值 12 月呈现汪洋沟 > 滹沱河 > 洺河的趋势,最大值出现在 W1,含量为 $4.4 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,最小值出现在 X3,含量为 $98 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 而 4 月呈现汪洋沟 > 洺河 > 滹

沱河的趋势,最大值出现在 W1($2.5 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),最小值出现在 H3($8.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 12 月 3 条河流沉积物中 QNs 平均值分别为汪洋沟 $1.4 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、滹沱河 $7.5 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和洺河 $3.6 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其最大值出现在 W1($2.1 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),最小值出现在 X3($1.6 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$); 而 4 月河流沉积物中 QNs 空间分布呈现汪洋沟 > 洺河 > 滹沱河的趋势,其中最大值和最小值出现在 W1($2.2 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 H3($23 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 就时间变化而言,除洺河外,12 月河

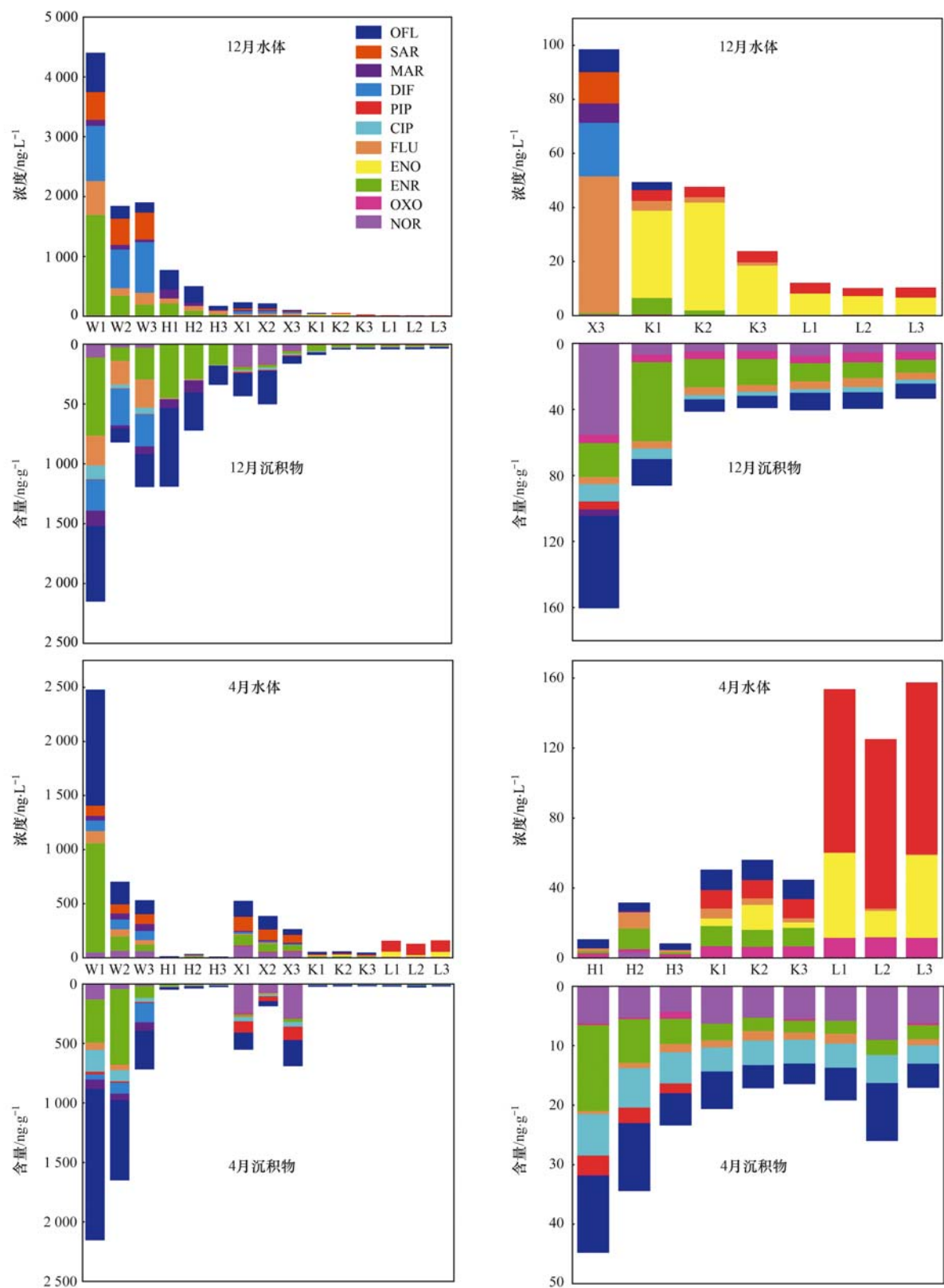


图3 石家庄市水环境水体和沉积物中抗生素含量时空分布

Fig. 3 Spatial and temporal distribution of antibiotic content in water and sediment in Shijiazhuang water

流水体中 QNs 含量均大于 4 月；就沉积物而言，汪洋沟沉积物中 QNs 含量呈现 12 月小于 4 月的趋势，滹沱河和洺河沉积物中 QNs 在 12 月和 4 月的变化趋势不明显。

就石家庄市水库而言，水库水体中 QNs 含量相

较于河流而言较低，12 月含量为 $10 \sim 49 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其中口头水库含量平均值要略大于横山岭水库；4 月水库水体 QNs 含量范围为 $50 \sim 1.6 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，口头水库中 QNs 平均值为 $58 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，横山岭水库中 QNs 平均值为 $1.5 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ；12 月口头水库和

横山岭水库沉积物中 QNs 平均值分别为 $55\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $38\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 4 月两个水库中 QNs 平均值相差不大, 分别为 $18\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $21\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 就时间变化而

言, 水库水体中 QNs 含量呈现 4 月大于 12 月的趋势, 而沉积物中 QNs 含量则呈现 12 月略大于 4 月的趋势.

表 3 石家庄市水环境水体和沉积物中抗生素含量时空分布¹⁾

Table 3 Spatial and temporal distribution of antibiotic content in water and sediment in Shijiazhuang water						
日期	项目	汪洋沟	滹沱河	洺河	口头水库	横山岭水库
12 月	水体/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$2.7 \times 10^3 \pm 1.5 \times 10^3$	$4.8 \times 10^2 \pm 3.0 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2 \pm 69$	40 ± 14	11 ± 1.1
	沉积物/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$1.4 \times 10^3 \pm 6.9 \times 10^2$	$7.5 \times 10^2 \pm 4.3 \times 10^2$	$3.6 \times 10^2 \pm 1.8 \times 10^2$	55 ± 27	38 ± 3.8
4 月	水体/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.2 \times 10^3 \pm 1.1 \times 10^3$	17 ± 13	$3.9 \times 10^2 \pm 1.3 \times 10^2$	58 ± 6.8	$1.5 \times 10^2 \pm 18$
	沉积物/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$1.5 \times 10^3 \pm 7.3 \times 10^2$	34 ± 11	$4.7 \times 10^2 \pm 2.6 \times 10^2$	18 ± 2.2	21 ± 4.7

1) 数据为平均值 $\pm$ 标准差

2.4 QNs 抗生素在水-沉积物中分配系数的时空分布特征

由于本研究水库中得到的 K_d 值范围在河流 K_d 值范围之内, 且检出抗生素种类较少, 因此仅选取河流 K_d 值进行研究. 不同 QNs 抗生素的 K_d 值如表 4 所示, 可以看出石家庄市水环境中 QNs 抗生素的 K_d 值变化范围很大, 为 $34\text{ (FLU)} \sim 2.9 \times 10^5\text{ (OXO)}\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. 就不同的河流而言, 石家庄市河流中 QNs 抗生素 K_d 值的时空变化趋势如图 4 所示, 明显看出不同河流中 QNs 抗生素的 K_d 值变化较大. 从整体来看, 12 月河流中 QNs 抗生素的 K_d 值要大于 4 月. 其中, 汪洋沟和滹沱河中 QNs 抗生素的 K_d 值在 12 月和 4 月在同一数量级, 而洺河中 QNs 抗生素的 K_d 值在 12 月要明显高于 4 月. 其次, 可以看出 W1 和 W3 两点的 K_d 值在 12 月和 4 月基本一致. 总体来说, 大部分 QNs 抗生素的 K_d 值较高, 说明 QNs 更倾向于吸附在沉积物上, 这与之前的研究结果一致^[43].

2.5 石家庄市水环境分配系数与环境因子相关性分析

石家庄市水环境 QNs 抗生素的分配系数 K_d 值

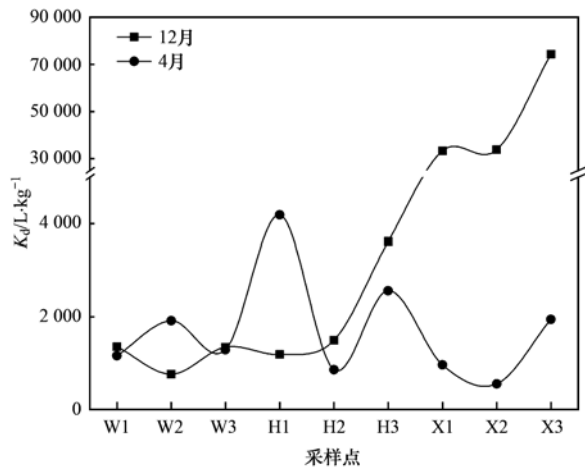


图 4 石家庄市水环境中 QNs 分配系数 (K_d) 时空变化趋势

Fig. 4 Spatial and temporal trends of QNs distribution coefficients (K_d) in the Shijiazhuang water

表 4 不同 QNs 的分配系数 (K_d)

Table 4 Distribution coefficients (K_d) of different QNs			
抗生素	最小值/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$
MAR	75	1.9×10^3	6.6×10^2
OFL	3.0×10^2	6.8×10^3	2.3×10^3
NOR	3.3×10^2	1.6×10^5	2.7×10^4
ENR	78	4.1×10^4	6.6×10^4
DIF	2.8×10^2	1.9×10^3	7.4×10^2
OXO	1.5×10^2	2.9×10^5	2.3×10^4
FIU	34	1.6×10^3	4.8×10^2

与环境因子相关性分析结果表明 (图 5): K_d (MAR) 与 TOC、 T 和 TDS 显著相关 ($P < 0.05$ 、 $P < 0.01$ 和 $P < 0.01$), K_d (OFL) 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显著相关 ($P < 0.05$), K_d (NOR) 与 TN、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显著相关 ($P < 0.01$ 、 $P < 0.05$ 、 $P < 0.01$ 和 $P < 0.01$), K_d (ENR) 与 TN、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显著相关 ($P < 0.05$ 、 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$), K_d (DIF) 与 TOC、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 T 和 TDS 显著相关 ($P < 0.05$ 、 $P < 0.05$ 、 $P < 0.01$ 和 $P < 0.01$), K_d (OXO) 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显著相关 ($P < 0.05$), 而 K_d (FLU) 与环境因子无显著相关性. 同时, 沉积物粒径与 QNs 抗生素的分配系数无显著相关性.

3 讨论

3.1 石家庄市水环境中 QNs 抗生素污染特征

我国一些主要河流中存在不同程度的抗生素污染, 而石家庄市水环境中 QNs 抗生素的赋存情况与其它河流相比处于较高的污染水平 (表 5). 就不同 QNs 而言, OFL、NOR、CIP、ENR 和 FLU 在不同的流域均有检出. 其中, 石家庄市水体中 OFL 含量 (最大值为 $1.1 \times 10^3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 略高于珠江流域 (最大值为 $7.0 \times 10^2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[43,44] 和辽河流域 (最大值为 $6.3 \times 10^2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[45,46], 远高于长江流域^[47-49]、黄河流域^[42,50]、海河流域^[51,52] 和松花江流域^[53,54], 而沉积物中 OFL 含量 (最大值为 $1.3 \times 10^3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 远大于其它河流; NOR 在石家庄水环境中处于较低水

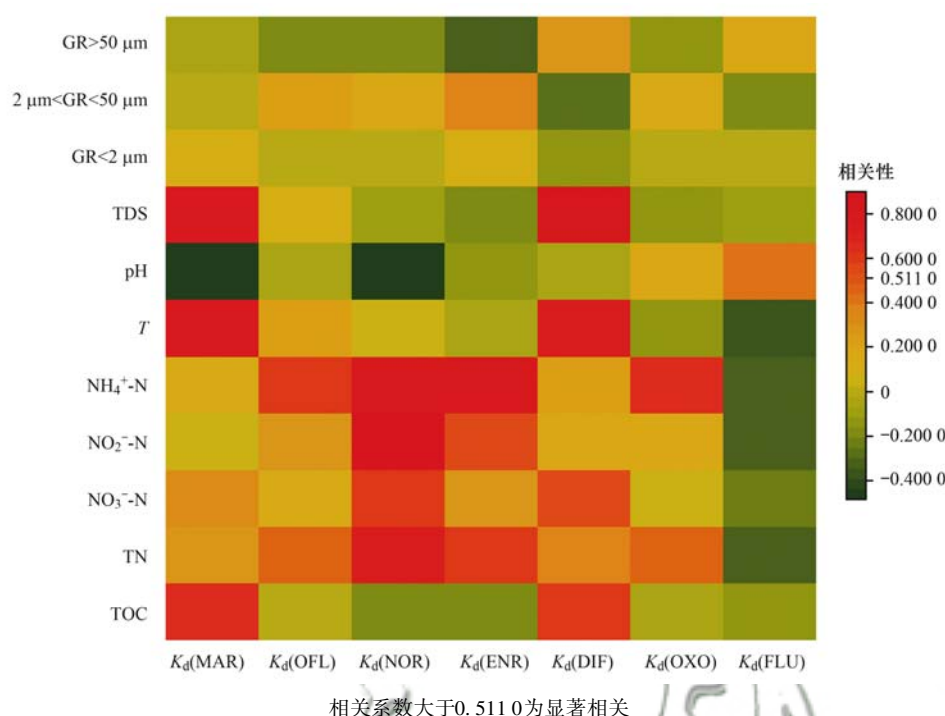


图5 石家庄市水环境 QNs 的 K_d 值与环境因子相关性

Fig. 5 Correlation between K_d values of QNs and environmental parameters in Shijiazhuang water

平,最大值为 $1.1 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,略低于海河流域(最大值为 $1.9 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[51,52]和辽河流域(最大值为 $2.6 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[45,46],高于其它河流水体中的 NOR 含量,而沉积物中 NOR 含量(最大值为 $2.9 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)与珠江流域(最大值为 $4.4 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[43]和黄河流域(最大值为 $1.4 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[42,55]大致相近,远低于海河流域(最大含量为 $5.8 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[28,55],但高于其它河流; CIP 在石家庄市地表水中未被检出,其在沉积物中最大值为 $1.8 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其含量要低于海河流域沉积物中 CIP 含量(最大值为 $1.3 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[28,55],略高于其它河流;石家庄市水体和沉积物中 ENR 均处于较高水平,最大值分别为 $1.7 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.5 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其含量均高于其他河流; FLU 在石家庄市水体中的最大检出含量为 $5.7 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与珠江流域(最大值为 $4.6 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[43,44]污染相当,远高于松花江流域(最大值为 $4.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[53,54],而 FLU 在沉积物中的最大检出含量为 $2.5 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,高于珠江流域(最大值为 $98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[43].

水体和沉积物中 QNs 抗生素在汪洋沟中最高含量,这与先前关于汪洋沟的研究结果一致^[56].汪洋沟所在区域有集中式污水处理厂两座,分别为石家庄高新技术产业开发区污水处理厂和经济技术开发区污水处理厂,两个污水处理厂除接纳区域内的生活污水外,还接纳大量以制药为主的工业废水,其

接纳的废水中工业废水占 66%~80%^[57].目前,汪洋沟每日污水排放高达 10 万 t,主要来自石家庄市制药企业的废水.有调查显示,在全市范围内,各县市区共调查排污口 125 个,工业废水排放口 87 个,生活污水排放口 20 个,混合污水排放口 18 个,然而进行处理的排污口只有 9 处,对于 $11\,603.7 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 的污水排放量而言,处理率仅在 20% 之内,大部分工业废水和生活污水直接排入汪洋沟河道^[58].这些原因可能导致汪洋沟中抗生素含量偏高.河流和水库中 QNs 种类不同,可能是研究区 3 条河流均会接收来自不同污水处理厂的污水排放,这些污水处理厂处理的污水包含工业废水、市政污水、生活污水以及混合污水;而两个水库周围没有污水处理厂,其污水主要来源可能是养殖废水和周围村庄的生活污水,这可能是导致河流和水库中 QNs 种类不同的原因.

在太阳光的照射下, CIP 易发生光降解,且沉积物对 CIP 具有很强的吸附能力,但其在沉积物中降解缓慢,从而导致其在沉积物中的半衰期较长^[59],故本研究只在沉积物中检出了 CIP;而 SAR 的辛醇-水分配系数(K_{ow})较低(<10),亲水性较强,不易在沉积物中富集^[60],故仅在水体中检出了 SAR.

3.2 石家庄市水环境中 QNs 抗生素分配系数及环境影响因子

由于动态潮汐系统中沉积物和水体之间的动态

吸附和解吸不处于平衡状态,自然环境中计算得到的值范围变化很大^[18,38],但计算得到的分配系数仍可作为有机污染物吸附行为的一个重要指标. 由于

底栖生物耐药性可能的主要来源为沉积物,因此定量分析水环境中抗生素的吸附特性具有重要意义^[63].

表 5 水体和沉积物中抗生素含量对比¹⁾/ng·g⁻¹

Table 5 Comparison of antibiotic content in surface water and sediments/ng·g⁻¹

分类	研究区	OFL	ENO	NOR	CIP	ENR	FLU	文献
水体 /ng·L ⁻¹	石家庄市	1.1 × 10 ³	48	1.1 × 10 ²	—	1.7 × 10 ³	5.7 × 10 ²	本研究
	珠江流域	7.0 × 10 ²	—	54	92	—	4.6 × 10 ²	[43,44]
	长江流域	12	16	14	2.3	8.6	—	[47,48,49,61]
	黄河流域	23	—	56	42	21	—	[42,50,55]
	海河流域	3.7 × 10 ²	—	1.9 × 10 ²	85	1.8 × 10 ²	—	[28,51,52,55]
	辽河流域	6.3 × 10 ²	—	2.6 × 10 ²	1.9 × 10 ²	70	—	[45,46,55,62]
	松花江流域	1.8	—	2.4	5.0 × 10 ⁻¹	1.1	4.2	[53,54]
沉积物 /ng·g ⁻¹	石家庄市	1.3 × 10 ³	—	2.9 × 10 ²	1.8 × 10 ²	6.5 × 10 ²	2.5 × 10 ²	本研究
	珠江流域	1.6 × 10 ²	—	4.4 × 10 ²	1.0 × 10 ²	—	98	[43,44]
	长江流域	4.6 × 10 ²	—	69	47	—	—	[47,48,49,61]
	黄河流域	1.2 × 10 ²	—	1.4 × 10 ²	94	13	—	[42,50,55]
	海河流域	6.4 × 10 ²	—	5.8 × 10 ³	1.3 × 10 ³	2.3	—	[28,51,52,55]
	辽河流域	51	—	53	13	26	—	[45,46,55,62]
	松花江流域	10	—	10	8.4	15	—	[53,54]

1) “—”表示文献中没有相关数据

通过文献查阅,不同水环境中 QNs 抗生素的分配系数存在显著差异(表 6). 与其它水环境相比,石家庄市水环境中 QNs 抗生素的分配系数较高. 较高的 K_d 值可能与 QNs 分子中离子官能团较多有关. 有研究指出,QNs 分子中羧基可促进 QNs 的吸附能力^[64,65]. 此外,较高的 K_d 值也可能与它较强的疏水性有关^[66]. 同时,抗生素的 K_d 值呈现空间差异性,这表明沉积物的理化性质和水文因素也是影响抗生素在水-沉积物间分配行为的重要因素^[67].

室内模拟实验表明,抗生素的 K_d 值可能与

水体的 pH 和沉积物的理化性质有关^[20]. 在较高的 pH 下,抗生素的阴离子与带负电荷的沉积物会产生静电排斥力,导致抗生素不容易吸附在沉积物上^[20,68]. 沉积物中有机质含量可能也会影响抗生素在沉积物中的赋存,沉积物中有机质含量越高,抗生素越易吸附在沉积物上^[18~20]. 此外,本研究的相关性分析结果表明,水体中氮元素与 QNs 抗生素分配系数呈现显著相关,这表明水体富营养化程度也会影响抗生素在水体-沉积物中的分配行为.

表 6 石家庄市水环境中部分 QNs K_d 值与其它水环境对比¹⁾

Table 6 Comparison of K_d values of partial QNs in Shijiazhuang water with other water

研究区	K_d (OFL)/L·kg ⁻¹	K_d (NOR)/L·kg ⁻¹	K_d (CIP)/L·kg ⁻¹	K_d (ENR)/L·kg ⁻¹	文献
石家庄市	3.0 × 10 ² ~ 6.8 × 10 ³	3.3 × 10 ² ~ 1.6 × 10 ⁵	—	78 ~ 4.1 × 10 ⁴	本研究
渤海湾	9.5 × 10 ²	2.9 × 10 ²	—	—	[69]
黄浦江	—	—	18 ~ 1.8 × 10 ³	—	[70]
珠江	—	3.2 × 10 ⁴ ~ 6.8 × 10 ⁴	—	—	[71]
白洋淀	5.9 × 10 ³ ~ 1.2 × 10 ⁴	4.5 × 10 ³ ~ 4.7 × 10 ⁴	—	—	[19]
黄河三角洲	3.9 × 10 ² ~ 8.2 × 10 ³	1.1 × 10 ² ~ 1.9 × 10 ³	3.3 × 10 ² ~ 4.7 × 10 ³	1.3 × 10 ² ~ 2.6 × 10 ³	[42]
苏州水环境	1.2 × 10 ² ~ 2.6 × 10 ³	1.4 × 10 ² ~ 1.7 × 10 ³	72 ~ 1.8 × 10 ³	—	[72]

1) “—”表示文献中没有相关数据

4 结论

- (1)石家庄市水环境中 QNs 含量具有显著的时空分布特征,最大值出现在汪洋沟中.
- (2)在石家庄市水环境水体和沉积物中,QNs 含量整体呈现 12 月大于 4 月的趋势.
- (3)QNs 抗生素的分配系数 K_d 值变化范围很大,亦呈现 12 月大于 4 月的趋势.

(4)水体富营养化水平会影响抗生素在水体-沉积物中的分配行为.

参考文献:

[1] 王冰,孙成,胡冠九. 环境中抗生素残留潜在风险及其研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 108-111.
Wang B, Sun C, Hu G J. Residue antibiotics in environment: potential risks and relevant studies[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(3): 108-111.
[2] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-

- Part I[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(4): 417-434.
- [3] Wu W, Zhao X H, Liu X, *et al.* The review of antibiotics in the global water environment [A]. In: *Proceedings of 2011 International Conference on Multimedia Technology* [C]. Hangzhou: IEEE, 2011. 4205-4208.
- [4] Xu Y, Guo C S, Luo Y, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics, antibiotic resistance genes in the urban rivers in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **213**: 833-840.
- [5] 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.
- [6] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.
- [7] Zhang H M, Liu P X, Feng Y J, *et al.* Fate of antibiotics during wastewater treatment and antibiotic distribution in the effluent-receiving waters of the Yellow Sea, northern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **73**(1): 282-290.
- [8] He K, Soares A D, Adejumo H, *et al.* Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2015, **106**: 136-143.
- [9] Khetan S K, Collins T J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(6): 2319-2364.
- [10] Garner E, Chen C Q, Xia K, *et al.* Metagenomic characterization of antibiotic resistance genes in full-scale reclaimed water distribution systems and corresponding potable systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(11): 6113-6125.
- [11] Robinson A A, Belden J B, Lydy M J. Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(2): 423-430.
- [12] Martínez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments [J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 365-367.
- [13] Valdés M E, Santos L H M L M, Castro M C R, *et al.* Distribution of antibiotics in water, sediments and biofilm in an urban river (Córdoba, Argentina, LA) [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116133.
- [14] Liu X H, Zhang G D, Liu Y, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in typical urban water of Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 163-173.
- [15] Yang J, Huang Y S, Chen Y H, *et al.* Multi-phase distribution, spatiotemporal variation and risk assessment of antibiotics in a typical urban-rural watershed [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **206**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111156.
- [16] 廖杰, 魏晓琴, 肖燕琴, 等. 莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4081-4087.
- [17] 龚润强, 赵华肆, 高占啟, 等. 骆马湖及主要入湖河流表层水体中抗生素的赋存特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1384-1393.
- [18] 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.
- [19] Cheng D M, Liu X H, Wang L, *et al.* Seasonal variation and sediment-water exchange of antibiotics in a shallower large lake in North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 266-275.
- [20] Gong W W, Liu X H, He H, *et al.* Quantitatively modeling soil-water distribution coefficients of three antibiotics using soil physicochemical properties [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(7): 825-831.
- [21] Yang J M, Gao Y X, Wang L. Grey correlative analysis of logistics industry and pharmaceutical industry in Hebei Province [A]. In: *Proceedings of 2012 Second International Conference on Business Computing and Global Informatization* [C]. Shanghai: IEEE, 2012. 851-854.
- [22] 刘超颖, 李佳. 河北省医药制造业竞争力分析比较[J]. *河北企业*, 2018, (9): 105-106.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 徐艳, 张远, 郭昌胜, 等. 石家庄汪洋沟地区抗生素、抗性细菌和抗性基因污染特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(6): 1174-1182.
- [26] Xu Y, Zhang Y, Guo C S, *et al.* Pollution characteristics of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria and genes in Wangyanggou River, Shijiazhuang, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(6): 1174-1182.
- [27] 殷强, 付峥嵘. 我国水环境中抗生素污染的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2017, **45**(31): 50-51, 55.
- [28] Yin Q, Fu Z R. Research progress of antibiotic pollution in water environment in China [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, **45**(31): 50-51, 55.
- [29] 徐嘉男. 水环境中抗生素污染的研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2017, **42**(12): 23-26.
- [30] Xu J N. Research of antibiotic pollution in water environment [J]. *Environmental Science and Management*, 2017, **42**(12): 23-26.
- [31] 朱琳, 张远, 渠晓东, 等. 北京清河水体及水生生物体内抗生素污染特征[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(2): 139-146.
- [32] Zhu L, Zhang Y, Qu X D, *et al.* Occurrence of antibiotics in aquatic plants and organisms from Qing River, Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(2): 139-146.
- [33] 张盼伟. 海河流域 PPCPs 污染状况与健康风险研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2013.
- [34] Zhang P W. Distribution and health risk assessment on PPCPs in Hai River basin, China[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2013.
- [35] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

- [30] Sommers P, Darcy J L, Porazinska D L, *et al.* Comparison of microbial communities in the sediments and water columns of frozen cryoconite holes in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, **10**, doi: 10.3389/fmicb.2019.00065.
- [31] Johnson N W, Pastor J, Swain E B. Cumulative sulfate loads shift porewater to sulfidic conditions in freshwater wetland sediment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, **38**(6): 1231-1244.
- [32] 刘珂. 胶州湾典型海岸带沉积物中喹诺酮抗生素时空分布特征及风险评价[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
Liu K. Spatial, temporal distribution and risk assessment of quinolone antibiotics in the surface sediments of coastal zone, Jiaozhou Bay[D]. Qingdao: Qingdao University, 2018.
- [33] 刘叶新, 周志洪, 区晖, 等. 珠江广州河段沉积物中典型抗生素的污染特征[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, **50**(4): 48-54.
Liu Y X, Zhou Z H, Ou H, *et al.* Occurrence of typical antibiotics in sediments of Guangzhou section of the Pearl River [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, **50**(4): 48-54.
- [34] Zhang L L, Qin S, Shen L N, *et al.* Bioaccumulation, trophic transfer, and human health risk of quinolones antibiotics in the benthic food web from a macrophyte-dominated shallow lake, North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **712**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136557.
- [35] 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.
- [36] 申立娜. 白洋淀喹诺酮类抗生素与理化因子和典型生物群落相关性研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2020.
Shen L N. The correlation between quinolones and physical-chemical factors and typical biological communities in Baiyangdian Lake, North China [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2020.
- [37] Fu H, Li X B, Wang J, *et al.* Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: performance, mechanism, and modeling[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **56**: 145-152.
- [38] 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.
- [39] Yao L L, Wang Y X, Tong L, *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: a case study at Jiangnan Plain, central China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **135**: 236-242.
- [40] 孙奉翠. 土壤中四类典型抗生素的同时测定及其方法优化[D]. 济南: 山东大学, 2013.
Sun F C. Simultaneous determination of four kinds of typical antibiotics in soil and method optimization[D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- [41] 申立娜, 张璐璐, 秦珊, 等. 白洋淀喹诺酮类抗生素与微生物群落结构和多样性相关性研究[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(2): 574-584.
Shen L N, Zhang L L, Qin S, *et al.* The correlation between quinolone antibiotics and microbial community structure and diversity in Baiyangdian Lake [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(2): 574-584.
- [42] Zhao S N, Liu X H, Cheng D M, *et al.* Temporal-spatial variation and partitioning prediction of antibiotics in surface water and sediments from the intertidal zones of the Yellow River Delta, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **569-570**: 1350-1358.
- [43] Li S, Shi W Z, Li H M, *et al.* Antibiotics in water and sediments of rivers and coastal area of Zhuhai City, Pearl River estuary, south China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 1009-1019.
- [44] 周志洪, 赵建亮, 魏晓东, 等. 珠江广州段水体抗生素的复合污染特征及其生态风险[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(6): 1034-1041.
Zhou Z H, Zhao J L, Wei X D, *et al.* Co-occurrence and ecological risk of antibiotics in surface water of Guangzhou section of Pearl River[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(6): 1034-1041.
- [45] 杨常青, 王龙星, 侯晓虹, 等. 大辽河水系河水中16种抗生素的污染水平分析[J]. *色谱*, 2012, **30**(8): 756-762.
Yang C Q, Wang L X, Hou X H, *et al.* Analysis of pollution levels of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, **30**(8): 756-762.
- [46] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe River Basin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- [47] Yan C X, Yang Y, Zhou J L, *et al.* Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **175**: 22-29.
- [48] 封梦娟, 杨正标, 张芹, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定表层水体中5类40种抗生素[J]. *色谱*, 2019, **37**(5): 525-532.
Feng M J, Yang Z B, Zhang Q, *et al.* Simultaneous determination of five types of 40 antibiotics in surface water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, **37**(5): 525-532.
- [49] Li S, Shi W Z, Liu W, *et al.* A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005-2016)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 906-917.
- [50] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* A preliminary investigation on the occurrence and distribution of antibiotics in the Yellow River and its tributaries, China [J]. *Water Environment Research*, 2009, **81**(3): 248-254.
- [51] Lei K, Zhu Y, Chen W, *et al.* Spatial and seasonal variations of antibiotics in river waters in the Haihe River Catchment in China and ecotoxicological risk assessment [J]. *Environment International*, 2019, **130**, doi: 10.1016/j.envint.2019.104919.
- [52] 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, 2018.
- [53] Wang W H, Wang H, Zhang W F, *et al.* Occurrence,

- distribution, and risk assessment of antibiotics in the Songhua River in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(23): 19282-19292.
- [54] He S N, Dong D M, Zhang X, *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of 22 emerging contaminants in the Jilin Songhua River (Northeast China) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(24): 24003-24012.
- [55] 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.
- [56] Jiang Y H, Li M X, Guo C S, *et al.* Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in north China [J]. *Chemosphere*, 2014, **112**: 267-274.
- [57] 刘潇. 汪洋沟入河抗生素废水污染源削减技术集成研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
- Liu X. Pollutant Reduction technology integration of antibiotic wastewater in Wangyang Ditch [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2016.
- [58] 董梦芸. 汪洋沟可培养细菌的季节性变化及其与环境因子的关系 [D]. 保定: 河北大学, 2014.
- Dong M Y. Culturable bacterial diversity of Wangyang Ditch and its response to the environment [D]. Baoding: Hebei University, 2014.
- [59] 李霞, 陈菊芳, 聂湘平, 等. 盐酸环丙沙星在不同模拟水体中的降解与残留 [J]. *中山大学学报 (自然科学版)*, 2010, **49**(3): 102-106.
- Li X, Chen J F, Nie X P, *et al.* Degradation and residue of ciprofloxacin in different simulated water bodies [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2010, **49**(3): 102-106.
- [60] Lee C M. *Environmental organic chemistry*, (schwarzenback, rene P.; gschwend, philip M.; imboden, dieter, M.) [J]. *Journal of Chemical Education*, 1993, **70**(9), doi: 10.1021/ed070pA251.1.
- [61] Shi H, Yang Y, Liu M, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in the surface sediments of the Yangtze Estuary and nearby coastal areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83**(1): 317-323.
- [62] Bai Y W, Meng W, Xu J, *et al.* Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Liao River Basin in China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(3): 586-593.
- [63] Zhang D D, Lin L F, Luo Z X, *et al.* Occurrence of selected antibiotics in Jiulongjiang River in various seasons, South China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(7): 1953-1960.
- [64] Zhang J Q, Dong Y H. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2-3): 833-839.
- [65] Zhang H C, Huang C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(8): 1502-1512.
- [66] Maskaoui K, Hibberd A, Zhou J L. Assessment of the interaction between aquatic colloids and pharmaceuticals facilitated by cross-flow ultrafiltration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(23): 8038-8043.
- [67] Chen H Y, Jing L J, Teng Y G, *et al.* Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **618**: 409-418.
- [68] Zhang Z Y, Sun K, Gao B, *et al.* Adsorption of tetracycline on soil and sediment: effects of pH and the presence of Cu(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 856-862.
- [69] Cheng D M, Xie Y J, Yu Y J, *et al.* Occurrence and partitioning of antibiotics in the water column and bottom sediments from the intertidal zone in the Bohai Bay, China [J]. *Wetlands*, 2016, **36**(1): 167-179.
- [70] 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.
- [71] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(16): 3424-3432.
- [72] 杨俊, 王汉欣, 吴韵斐, 等. 苏州市水环境中典型抗生素污染特征及生态风险评估 [J]. *生态环境学报*, 2019, **28**(2): 359-368.
- Yang J, Wang H X, Wu Y F, *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of typical antibiotics in the aquatic environment of Suzhou City [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, **28**(2): 359-368.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> (4413)
Simulation of PM _{2.5} Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengdu Under the Background of Emission Reduction	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM ₁ During Autumn and Winter in Qingdao	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM _{2.5} -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer	MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risk in Soils of Southern Hilly Areas	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis	ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield	SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb ²⁺ and Cd ²⁺ Adsorption by Soil Around a Dressing Plant	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar	SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4911)