

目次

河北南部城市臭氧和 VOCs 的污染特征及传输贡献 赵江伟, 聂赛赛, 于玉洁, 王帅, 崔建升, 王玮, 任晓伟, 朱烁 (4775)

基于卫星和地面监测的河西走廊 O₃ 浓度时空分布及潜在源区分析 李锦超, 曹春, 方锋, 唐千惠, 梁朕月 (4785)

海南岛臭氧污染时空变化及敏感性特征 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (4799)

华东地区对流层 O₃ 和前体物 HCHO 及 NO₂ 的时空特征 王晓雯, 刘昊霞, 王扬, 宋宜凯 (4809)

2006 ~ 2020 年广东省大气甲醛排放演变特征 明桂英, 朱曼妮, 沙青娥, 张雪驰, 饶思杰, 陈诚, 刘慧琳, 郑君瑜 (4819)

淄博市涂装行业 VOCs 排放水平及减排潜力 黄玥润, 杨文, 王秀艳, 王雨燕, 程颖, 王帅 (4832)

西安市城市降尘和土壤尘 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分特征 沈利娟, 王红磊, 孙杰娟, 刘诗云, 刘焕武, 赵天良 (4843)

长江流域径流模拟及其对极端降雨的响应 高爽, 凌超普, 汤水荣, 王心亮, 王慧勇, 孟磊, 颜晓元 (4853)

黄河流域内蒙古段水化学同位素特征及水体转化关系 裴森森, 段利民, 苗平, 潘浩, 崔彩琪, 张波, 籍健勋, 罗艳云, 刘廷玺 (4863)

古堆泉域岩溶地下水水化学特征及成因 唐春雷, 申豪勇, 赵春红, 王志恒, 谢浩, 赵一, 梁永平 (4874)

华北平原典型城市(石家庄)地下水重金属污染源解析与健康风险评价 陈慧, 赵鑫宇, 常帅, 宋圆梦, 卢梦淇, 赵波, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4884)

湖南东江湖表层沉积物重金属的空间分布、形态及生态风险 张同亮, 衣丽霞, 黎常成, 袁首枢, 豆奕轩, 田胜艳, 林尚璇 (4896)

太湖水华前表层水 CDOM 的光谱特征与来源解析 王永强, 卢少勇, 黄蔚, 韩镇阳, 国晓春 (4906)

白洋淀典型水域 COD 的组成及各组分贡献 李琦, 张超, 张文强, 温胜芳, 单保庆, 季恺悦 (4915)

白洋淀典型抗生素的源解析及其特定源风险评估 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 赵鑫宇, 陈慧, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4927)

雅鲁藏布江中游河流生态系统健康状态对水环境因子的响应 李晓东, 杨清, 刘惠秋, 巢欣, 杨胜烟, 巴桑 (4941)

鄱阳湖典型河湖交汇区浮游植物现状分析 于新平, 陈宇炜, 刘金福, 王俊颖, 徐光锋, 邹浩月, 陈楠, 夏雨 (4954)

不同臭黑程度下城市河道浮游植物群落结构、多样性和功能群 张琪琪, 曾劼, 尹卓, 冯杰, 刘静, 修宇鑫, 刘国, 许春阳 (4965)

反硝化脱氮对太湖蓝藻水华态势的影响 李昌杰, 许海, 詹旭, 张铮惠, 朱梦圆, 邹伟, 肖曼, 倪子怡, 朱慧 (4977)

密云水库入库河流微生物群落演替对氮素形态转化的影响 辛苑, 张耀方, 李添雨, 叶芝茵, 申佩弘, 魏源送, 高超龙, 宋舒兴, 张俊亚 (4985)

城市尾水氮代谢过程中芽孢杆菌对微藻作用机制 赵志瑞, 马超, 颜嘉晨, 李书缘, 李晴, 胡紫如, 呼庆, 刘硕, 万敬敏 (4996)

高效异养硝化-好氧反硝化菌 *Glutamicibacter* sp. WS1 低温下对多种氮源的脱氮特性及氮代谢机制 魏渤惠, 罗晓, 吕鹏翼, 马文凯, 苏金卫, 李伟, 崔建升 (5006)

大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征及其氯化反应机制 岑霞, 程思宇, 石宗民, 谢卓鸿, 张凌菱, 杨滨, 应光国 (5017)

不同堆肥工艺处理的城市污水污泥对滨海湿地土壤中养分释放特征和潜力的影响 贾培寅, 王馨, 花玉婷, 姜志翔 (5025)

淮河流域安徽段水体和沉积物微塑料赋存特征及风险评估 张海强, 高良敏, 葛娟, 赵兴兰, 张振, 慕明, 邱宇辉 (5036)

黄河三角洲湿地表层沉积物中微塑料的分布、来源和风险评估 耿娜, 赵广明, 张大海, 袁红明, 李先国 (5046)

固原市农田土壤微塑料的分布特征及风险评估 马贵, 丁家富, 周悦, 周炎炎, 廖影云, 海金涛, 王欢 (5055)

鄱阳湖湿地淹水与非淹水状态下微塑料表面细菌群落分布特征 赵俊凯, 陈旭, 胡婷婷, 廖轶颖, 邹龙, 简敏菲, 刘淑丽 (5063)

聚苯乙烯微塑料对铜绿假单胞菌生物膜形成和结构变化的影响 陶辉, 于多, 杨兰, 陈泽扬, 周灵沁, 罗雲鑫 (5071)

聚苯乙烯微塑料对小白菜生长、生理生化及冠层温度特性的影响 郭冰林, 丰晨晨, 陈悦, 林迪, 李岚涛 (5080)

聚乙烯与磺胺二甲嘧啶复合胁迫对大豆种子萌发及幼苗生长生理特征的影响 赵肖琼, 张恒慧, 赵润柱, 张新梅 (5092)

离子类型、强度和铁氧化物影响下微塑料的迁移行为及模型计算 张然, 于可飞, 黄磊, 陈雅丽, 马杰, 徐莉萍, 李永涛 (5102)

土地利用和气候变化对农牧交错带生态系统服务的影响 徐文彬, 饶良懿 (5114)

有机碳流失对土壤侵蚀的响应及其驱动因素: 基于 Meta 分析 刘小岚, 黄金权, 齐瑜洁, 李威闻, 刘纪根, 陈燕飞, 高绣纺 (5125)

平衡施肥与秸秆覆盖对紫色土坡耕地养分及其化学计量的影响 张高宁, 徐绮雯, 何丙辉, 李天阳, 冯梦蝶, 梁珂 (5135)

稀土-重金属共污染土壤中真菌群落结构特征及主导影响因素 罗颖, 李敬伟, 袁浩, 包智华 (5145)

周年轮作休耕对土壤 AMF 群落和团聚体稳定性的影响 鲁泽让, 夏梓泰, 芦美, 赵吉霞, 李永梅, 王自林, 范茂攀 (5154)

华北平原典型城市土壤微生物群落时空变化规律及其驱动因子 赵鑫宇, 陈慧, 常帅, 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐 (5164)

高量秸秆还田配施芽孢杆菌对沙化土壤细菌群落及肥力的影响 聂扬眉, 步连燕, 陈文峰, 安德荣, 韦革宏, 王红雷 (5176)

基于大田试验的铅镉复合污染土壤中甜糯玉米低积累特性 唐乐斌, 李龙, 宋波, 董心月, 韦美溜 (5186)

不同阻控措施对生菜中镉铅累积及品质的影响 周洪印, 李嘉琦, 包立, 夏运生, 王晟, 吴龙华, 张乃明 (5196)

纳米氧化铜对镉胁迫下小油菜生理生化和重金属累积的影响 王诗琪, 孙约兵, 黄青青, 徐应明, 董如茵, 孟庆尧 (5204)

不同污染区巨菌草生物炭内源污染物分布及其生物毒性 刘莉雅, 崔红标, 刘笑生, 张雪, 董婷婷, 章腾, 周静 (5214)

CuFeO₂ 改性生物炭对四环素的吸附特性 刘国成, 张新旺, 信帅帅, 王倩文, 阎清华, 周成智, 辛言君 (5222)

基于 Meta 分析的全氟化合物对鱼类生态毒性效应 陆宏, 周锦阳, 杨帆, 王蓓莉, 程治文, 申哲民, 袁涛 (5231)

基于 PMF 模型的县域尺度土壤重金属来源分析及风险评估 郑永立, 温汉辉, 蔡立梅, 罗杰, 汤端阳, 武妙, 李慧, 李鼎 (5242)

基于 PMF-PCA/APCS 与 PERI 的菏泽油田牡丹种植区表层土壤重金属潜在来源识别及生态风险评估 赵庆令, 李清彩, 安茂国, 于林松, 万鑫, 曹付恒, 韩文撑, 陈娟, 王天鸽 (5253)

重庆市煤矸山周边农产品镉健康风险评价及土壤环境基准值推导 马杰, 余泽蕾, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 刘萍, 徐敏 (5264)

安徽典型硫铁矿集中开采区土壤重金属污染特征及来源解析 贾晗, 刘军省, 王晓光, 鞠林雪, 何鑫, 周建伟, 张羲 (5275)

湘东北典型河源区土壤重金属分布特征、来源解析及潜在生态风险评估 杨振宇, 廖超林, 邹炎, 谢伍晋, 陈晓威, 张驭飞 (5288)

不同含量外源镉在土壤中的变化特征 周子阳, 庞瑞, 宋波 (5299)

CO₂ 泡沫混凝土碳封存潜力分析 张源, 他旭鹏, 覃述兵, 郝佑民 (5308)

综合环境社会经济指标的优先污染物筛选方法研究: 以电子废物拆解为例 陈源, 蔡震, 李金惠 (5316)

《环境科学》征订启事(4808) 《环境科学》征稿简则(4831) 信息(4842, 5124, 5153)

大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征及其氯化反应机制

岑霞, 程思宇, 石宗民, 谢卓鸿, 张凌菱, 杨滨*, 应光国

(华南师范大学环境学院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广州 510006)

摘要: 饮用水处理过程中抗生素的污染问题引起了人们的广泛关注. 监测了6种大环内酯类抗生素(脱水红霉素、克拉霉素、竹桃霉素、罗红霉素、柱晶白霉素和泰乐菌素)在2座饮用水处理厂中的污染情况,并考察了典型大环内酯类抗生素泰乐菌素在氯化消毒处理过程中的反应特性. 结果表明,6种大环内酯类抗生素均能在饮用水处理过程中检出,但是其浓度普遍较低,进出水中的浓度范围分别为0.18~3.97 ng·L⁻¹和0.02~1.91 ng·L⁻¹. 6种大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的去除率相差较大,在18%(竹桃霉素)~100%(脱水红霉素)范围内. 6种大环内酯类抗生素在氯化处理过程中降解缓慢,且受水质影响较大. 其中,泰乐菌素的氯化降解遵循二级反应动力学模式,测得pH 7.0条件下二级反应动力学速率常数为0.77 L·(mol·s)⁻¹. 监测到的9种泰乐菌素氯化降解产物,反应途径主要包括叔胺羟基化、芳族氧化和内酯环环氧化加成等.

关键词: 大环内酯类抗生素; 饮用水处理; 氯化机制; 动力学; 降解产物

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)09-5017-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202209221

Pollution Characteristics of Macrolide Antibiotics During Drinking Water Treatment and Their Chlorination Reaction Mechanism

CEN Xia, CHENG Si-yu, SHI Zong-min, XIE Zhuo-hong, ZHANG Ling-ling, YANG Bin*, YING Guang-guo

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Antibiotic contamination in drinking water has attracted widespread attention. The pollution condition of six macrolide antibiotics (erythromycin-H₂O, clarithromycin, oleandomycin, roxithromycin, leucomycin, and tylosin) in two drinking water treatment plants was monitored, and the reaction mechanism of tylosin, a typical macrolide antibiotic, during chlorination disinfection treatment was investigated. The results showed that the six macrolide antibiotics can be widely detected in the drinking water treatment processes; however, their concentrations were generally very low. The concentrations of macrolide antibiotics in the influents and effluents ranged from 0.18 ng·L⁻¹ to 3.97 ng·L⁻¹ and 0.02 ng·L⁻¹ to 1.91 ng·L⁻¹, respectively. The removal rates of the six macrolides in the drinking water treatment were different, ranging from 18% (oleandomycin) to 100% (erythromycin-H₂O). The degradation of the six macrolides during chlorination was slow and greatly affected by water quality parameters. The chlorination degradation of tylosin followed the second-order reaction kinetic mode, with the kinetic rate constant of 0.77 L·(mol·s)⁻¹ at pH 7.0. Nine chlorination degradation products of tylosin were detected, and the reaction pathways primarily included tertiary amine hydroxylation, aromatic oxidation, and epoxy addition.

Key words: macrolide antibiotics; drinking water treatment; chlorination mechanism; kinetics; degradation products

近年来抗生素作为环境中一类重要的新污染物,受到人们的广泛关注. 据报道,2018年我国抗生素原料药产量约为19.6万t,同年全球抗生素消费量为40.2亿每日剂量,比2000年以来增长了46%^[1,2]. 其中,全球大环内酯类抗生素原料供应主要集中在我国. 大环内酯类抗生素是一组由两个脱氧糖分子与一个含14~16个碳原子大脂肪族内酯环构成的具有相似抗菌作用的碱性化合物,其使用量最大,2020年使用量约为4.2万t^[3]. 大环内酯类抗生素在环境中广泛检出,例如在城市污水中的年浓度平均值为1734 ng·L⁻¹^[4],在动物粪便和废水中检出的含量分别为9.6 μg·kg⁻¹和13.8 ng·L⁻¹,在中国地表水、地下水和沉积物中的含量中值分别为4.5 ng·L⁻¹、0.4 ng·L⁻¹和1.6 μg·kg⁻¹^[5]. 大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征研究较少,有文献对中国12个城市饮用水中克拉霉素、罗红霉素、泰乐菌素进行了定量分析,3种大环内酯

类抗生素在夏季和冬季检出的浓度中值分别为0.26 ng·L⁻¹和0.46 ng·L⁻¹^[6]. 氯化消毒是饮用水处理过程中普遍采用的消毒方式. 氯消毒会增加抗生素耐药性在环境中传播的风险^[7],还能够与水中溶解性有机物反应生成细胞毒性和遗传毒性更强的消毒副产物^[8]. 因此,非常有必要考察大环内酯类抗生素在饮用水氯化消毒处理过程中的反应特性.

本文选择了两座饮用水处理厂,研究了6种大环内酯类抗生素(脱水红霉素、克拉霉素、竹桃霉素、泰乐菌素、柱晶白霉素和罗红霉素)在饮用水处理过程中的含量水平及其去除情况. 鉴于大环内酯类抗生素具有相似的结构,选取典型且经常检出的泰乐菌素作为研究对象. 本文重点研究泰

收稿日期: 2022-09-23; 修订日期: 2022-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21806043)

作者简介: 岑霞(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为饮用水处理, E-mail: 2020024135@m.scnu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: bin.yang@m.scnu.edu.cn

乐菌素在氯化消毒处理过程中的反应动力学和转化副产物,以期为深刻理解大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征及其去除特性提供科学依据.

1 材料与方 法

1.1 标品与试剂

选取 6 种大环内酯类抗生素作为本研究目标化合物,分别为脱水红霉素、克拉霉素、竹桃霉素、罗红霉素、柱晶白霉素和泰乐菌素. 6 种大环内酯类抗生素的标品和内标 Erythromycin-¹³C-D₃ 均购自 Toronto Research Chemicals. 将上述大环内酯类抗生素标准品溶于甲醇,配置成浓度为 100 mg·L⁻¹ 的标准储备溶液. 此外,还将大环内酯类抗生素标准品溶于纯水中,用于氯化反应实验. 本实验中使用的试剂如甲醇和甲酸均为 HPLC 级,磷酸二氢钾和磷酸氢二钾等试剂均为分析纯.

1.2 样品采集和仪器分析

分别于 2021 年 12 月和 2022 年 5 月对两座饮用水处理厂(S 和 X)进行采样,采样点设置为进水、生物后、砂滤前后和出水,如图 1 所示. 采用 1 L 棕色玻璃瓶取水,立即加入 0.4 mL 4 mol·L⁻¹ 硫酸调节 pH 至酸性,同时加入 50 mL 甲醇抑制微生物活性,冷藏运回实验室冷库,48 h 内完成水样前处理工作. 水样前处理参考本课题组已经建立的分析方

法^[9-11],简要描述如下:在水样中加入 100 ng·L⁻¹ 内标,经 Oasis HLB(500 mg, 6 cc)小柱提取富集,5 mL 甲醇、4 mL 乙酸乙酯和 3 mL 二氯甲烷分别先后洗脱,氮气吹干洗脱液,1 mL 甲醇定容,过有机相滤膜,保存到 2 mL 进样小瓶中. 上机测样前,氮气将甲醇定容后的样品吹干后再以 3:7 的甲醇:水复溶,样品采用 Waters 高效液相串联三重四级杆质谱仪(UPLC-MS/MS)进行检测. 该仪器包括 Waters ACQUITY UPLC I-Class 液相系统和 Waters Xevo TQ-S 三重四极杆质谱仪,色谱柱选用 ACQUITY UPLC BEH C18 柱(2.1 mm × 50 mm,1.7 μm),色谱柱的温度为 40℃. 流动相为 0.1% (体积分数)甲酸水溶液(A)和甲醇(B),流速为 0.3 mL·min⁻¹. 梯度洗提为 20% 的 B 在 1.5 min 内增加到 80%,然后在第 2.5 min 时增加到 100%,保持到 2.7 min,然后在 0.3 min 内减少到 20%,最后到 3.5 min 都保持 20%. 进样体积为 2 μL.

Waters Xevo TQ-S 采用电喷雾正离子模式(ESI+)和多反应监测模式(MRM)测定 6 种大环内酯类抗生素,确定了各目标化合物的特征离子对,如表 1 所示. 检测结果如下:在 10 ~ 500 μg·L⁻¹ 的线性范围内,6 种大环内酯类抗生素的相关系数都达到 0.99 以上,使用内标法确定大环内酯类抗生素的方法检出限、定量限和回收率分别为 0.002 ~ 0.55 ng·L⁻¹、0.007 ~ 1.83 ng·L⁻¹ 和 51.0% ~ 132.0%.

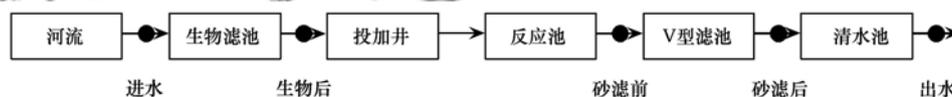


图 1 两座饮用水处理系统的工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of two drinking water treatment systems

表 1 6 种大环内酯类抗生素的基本信息及 UPLC-MS/MS 质谱条件¹⁾

Table 1 Basic information on six macrolide antibiotics and UPLC-MS/MS mass spectrometry conditions

化合物	CAS	分子式	多反应监测	锥孔电压/V	碰撞能/V
同位素标记红霉素(内标)	959119-26-7	C ₃₆ ¹³ CH ₆₄ D ₃ NO ₁₃	720.632 → 162.247*	8	28
			720.632 → 562.2	12	28
克拉霉素	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	748.793 → 158.021*	2	30
			748.793 → 83.002	2	50
脱水红霉素	23893-13-2	C ₃₇ H ₆₅ NO ₁₃	716.549 → 158.217*	16	22
			716.549 → 558.4	16	14
竹桃霉素	7060-74-4	C ₃₅ H ₆₁ NO ₁₂	786.694 → 642.408*	8	18
			786.694 → 116.08	8	66
罗红霉素	80214-83-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	837.887 → 158.078*	2	34
			837.887 → 82.999	2	56
柱晶白霉素	1392-21-8	C ₃₅ H ₅₉ NO ₁₃	702.682 → 174.074*	38	28
			702.682 → 83.001	38	48
泰乐菌素	1401-69-0	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	916.914 → 174.068*	2	40
			916.914 → 88.005	2	76

1) * 为定量离子 (quantitative ion)

1.3 氯化降解实验

大环内酯类抗生素的氯化降解实验在配置有磁

力搅拌器的烧杯中进行,锡纸包裹烧杯保证遮光条件. 反应在 pH 为 7.0 的磷酸盐缓冲液溶液(5

mmol·L⁻¹)中进行,体积为 100 mL,依次加入抗生素母液和次氯酸钠溶液,初始浓度分别为 0.5 μmol·L⁻¹和 200 μmol·L⁻¹.在不同反应时间取样,样品经抗坏血酸(10 mmol·L⁻¹, 0.1 mL)淬灭,采用 UPLC-MS/MS 测定残余抗生素浓度,同时采用 *N,N*-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法测定余氯的含量.实验前后采用 VERSA STAR pH 计测定 pH 值, pH 值变化小于 0.1,同时每组实验设置 3 个平行.实验还考察了大环内酯类抗生素在两种河水中的氯化降解情况.两种河水取自广州珠江不同河段,河水 1 和河水 2 水质参数 pH、 ρ [溶解氧(DO)]、 $c(\text{Cl}^-)$ 、 ρ [总有机碳(TOC)]分别为 6.95 和 7.08、1.22 mg·L⁻¹和 0.97 mg·L⁻¹、0.39 mol·L⁻¹和 0.74 mol·L⁻¹、7.72 mg·L⁻¹和 9.21 mg·L⁻¹.两种河水水样中检测出大环内酯类抗生素浓度为 ND(克拉霉素)~32.3 ng·L⁻¹(脱水红霉素),远小于实验设计的初始反应浓度,对实验的影响可忽略不计.

1.4 产物分析

采用 Waters 高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(UPLC-QTOF-MS)鉴定大环内酯类抗生素泰乐菌素的氯化降解转化产物.该仪器包括 Waters ACQUITY UPLC I-Class 高效液相色谱系统和 XEVO G2-XS TOF-MS 飞行时间质谱.色谱柱选用 ACQUITY UPLC BEH C18 柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm),色谱柱的温度为 40℃.流动相为 0.1%(体积分数)甲酸水溶液(A)和甲醇(B),流速为 0.3 mL·min⁻¹.液相梯度洗脱程序如下:10%的 B 保持 5 min,在第 7 min 时增加到 20%,然后在之后 7 min 内增加到 60%,分别在 20 min 和 22 min 时达到 80%和 90%,然后在 2 min 内减少到 10%,并保持 3 min 达到平衡.用于检测的样品体积为 1 μL.所有样品均测试正负电喷雾电离(ESI)模式,使用一级和二级质谱全扫描模式,扫描范围在 50~1 200 u.质谱具体参数如下:毛细管电压为 3 kV;锥孔电压为 40;源的偏移量为 80;源温度和脱溶剂气温度分别为 130℃和 380℃;锥孔和去溶剂气体流量分别为 50 和 440 L·h⁻¹.在每组样品的分析中同时分析试剂空白、方法空白、泰乐菌素标准品和氯化反应的样品.

采用仪器配备的 Unify 1.9 Service Release 3 (SR 3)软件将氯化样品和空白对照样品进行比较.采用 Chemdraw 19.0 软件绘制泰乐菌素氯化产物结构并将其导入 Unify 软件的数据库. Unify 精确计算化合物的质量,降解转化产物需符合以下所述产物判定的附加原则,即 MS/MS 的碎裂模式与 90% 的峰强度和总离子强度相匹配,精准质量误差的绝对

值小于 5 ppm(5×10^{-6}),匹配到多个二级离子碎片,且质量误差小于 3 ppm,同位素峰匹配 m/z RMS ppm 的绝对值小于 5,鉴定组分仅在实验组中出现且在对照组和基质空白组中不存在,鉴定组分存在明显且峰形良好的提取离子峰(EIC),则建议的结构被接受为氯化降解转化产物.

2 结果与讨论

2.1 大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的检出情况

6 种大环内酯类抗生素在两座水厂的冬季和春季取样中均能检出,在进出水中的浓度范围分别为 0.12(罗红霉素)~3.97 ng·L⁻¹(克拉霉素)和 ND(脱水红霉素)~2.10 ng·L⁻¹(竹桃霉素).有报道指出,饮用水中阿奇霉素的浓度水平范围为 5.0~9.5 ng·L⁻¹[12];红霉素和克拉霉素浓度平均值分别为 2.5(±2.3)ng·L⁻¹和 5.7(±4.6)ng·L⁻¹[13].相对来说,本文检测到的大环内酯类抗生素浓度较低.

大环内酯类抗生素在水环境中的浓度受到一定的季节性影响(图 2),两厂冬季和春季的大环内酯类抗生素进出水浓度平均值分别为 1.4 ng·L⁻¹(进水)和 0.54 ng·L⁻¹(出水)、0.92 ng·L⁻¹(进水)和 0.59 ng·L⁻¹(出水).冬季的大环内酯类抗生素进水浓度平均值是春季的 1.52 倍.大环内酯类抗生素在冬季饮用水中检出较高浓度,可能由于春季降雨量增加,河流量增大,稀释作用对水中的大环内酯类抗生素浓度的影响程度较高[14,15].Lyu 等[6]研究也发现,罗红霉素、克拉霉素和泰乐菌素在夏季饮用水中的浓度中值为 0.26 ng·L⁻¹,在冬季饮用水中的浓度中值为 0.46 ng·L⁻¹.

数据显示,两厂冬季和春季大环内酯类抗生素的平均去除率分别为 55%和 60%,春季大环内酯类抗生素的去除率略高于冬季.可能是因为春季大环内酯类抗生素进水浓度降低,水处理过程中生物多样性和活性由于温度升高而提高去除水中抗生素的效率[16].例如,有研究表明克拉霉素的去除率在夏季比冬季提高了 20%,阿奇霉素的去除率在夏季(80%)高于春季(30%)[17].

2.2 大环内酯类抗生素的氯化降解情况

大环内酯类抗生素在河水和磷酸盐缓冲溶液体系中的降解效果明显不同(图 3).氯化反应 30 min 内,抗生素在河水中的降解速度明显低于磷酸盐水溶液中的降解速度,去除率相差 45%~57%.延长氯化反应时间到 2 h,大环内酯类抗生素在 3 种体系中的去除率可达到 90%以上.有研究报道,经过 NaClO 消毒处理后,二级出水中大环内酯类抗生素降解

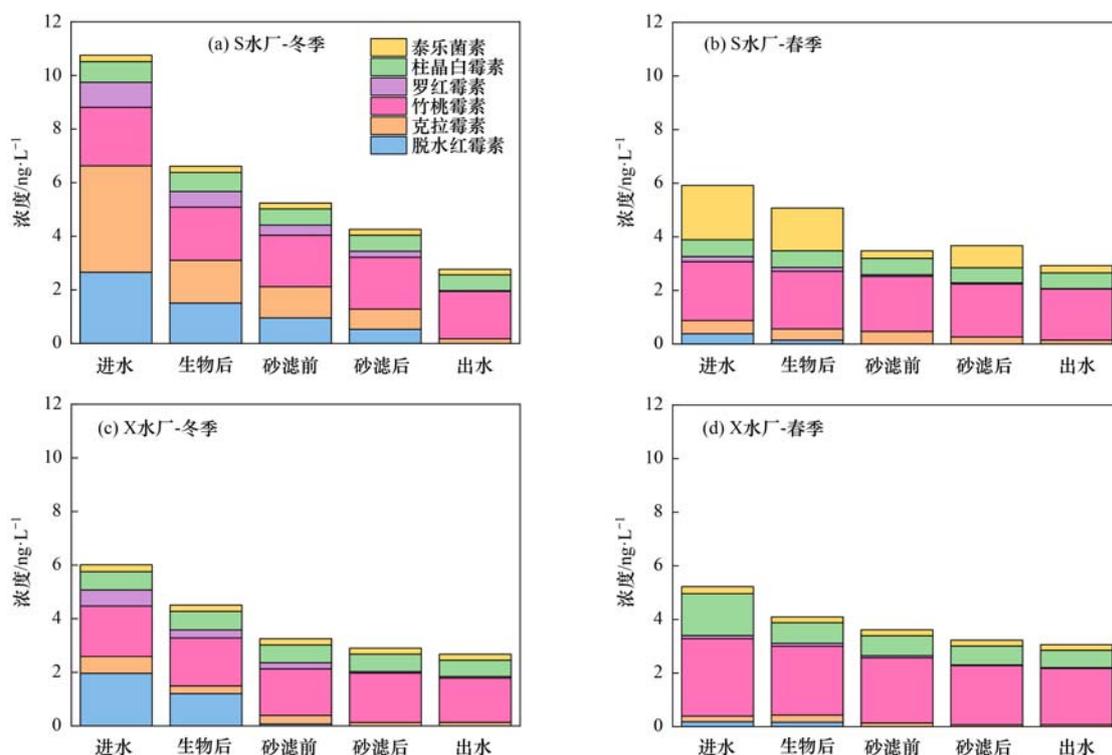


图2 大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的浓度变化情况

Fig. 2 Concentration changes in macrolide antibiotics during drinking water treatment

17% (克拉霉素) ~ 23% (罗红霉素)^[18], 本文克拉霉素和罗红霉素在河水中与有效氯接触 30 min 时分别降解 17% 和 21%, 6 种大环内酯类抗生素平均降解 35%. 河水中存在大量的溶解性有机物, 会优先与次氯酸发生反应, 从而影响目标化合物的降解效果. Chamberlain 等^[19] 的实验数据也表明, 在抗生素初始浓度为 0.5 ~ 1.0 mg·L⁻¹ 条件下, 加氯初始浓度为 1 mg·L⁻¹ 时, 反应 2 h, 大环内酯类化合物 (红霉素、罗红霉素和泰乐菌素) 在纯水中的平均去除率为 85%, 在地表水中的平均去除率为 69%.

脱水红霉素、罗红霉素和克拉霉素是十四元环大环内酯类抗生素, 在河水中的降解速度比其他 3 种抗生素的降解速度要慢, 30 min 内平均去除率相差 18%. 泰乐菌素和柱晶白霉素这两种十六元环大环内酯类抗生素在磷酸盐缓冲液中的降解速率低于其他 4 种抗生素的降解速率, 30 min 平均去除率相差 21%. 因此, 大环内酯类抗生素在水环境中的氯化降解效果还跟它们的内酯环或侧链糖基有关.

2.3 泰乐菌素的氯化反应动力学

有机污染物与氯的反应一般遵从二级反应动力学模式, 因此实验设计时采用伪一级反应动力学条件, 也就是氯的初始浓度大于泰乐菌素的 10 倍以上^[20]. 控制实验表明在没有添加次氯酸钠时, 泰乐菌素在水溶液中不会发生降解反应. 泰乐菌素在磷酸盐缓冲溶液中和不同浓度次氯酸钠反应的动力学

情况如图 4 所示. 随着初始次氯酸钠投加量的增加, 泰乐菌素的降解速率增加, 符合一级反应动力学情况. 通过不同次氯酸钠的投加量与泰乐菌素的一级反应动力学常数计算了泰乐菌素的氯化反应二级动力学速率常数为 0.77 L·(mol·s)⁻¹ ($R^2 > 0.96$).

2.4 泰乐菌素的氯化降解产物与反应途径

根据一级质谱分子离子峰和二级质谱 MS/MS 碎片分析了泰乐菌素氯化产物的化学式和结构. 鉴定到的泰乐菌素氯化降解产物有 9 种, 分别为 TP903、TP917、TP929、TP930、TP931、TP933、TP949、TP962 和 TP983, 如表 2 所示.

本文鉴定出上述 9 种氯化降解产物, 产物从文献^[19, 21 ~ 26] 中推导得出, 且在质谱中的响应强度均大于 10 000, 如图 5 所示. 其中 TP903、TP917、TP930 和 TP983 由于增减的质子不同随时间有两种不同的变化曲线. TP903b 和 TP930b 均在正离子模式下检出. 正离子模式下检测到的产物随时间的变化不明显, 负离子模式下检测到的转化产物的响应值较高, 且随时间的变化较为明显. 从图 5 可知, TP917 这一产物变化最明显, 呈对数增长形式, 且明显与其他产物的变化趋势不同, 泰乐菌素氯化降解反应 3 h 后, TP917 的响应值可能会继续增加但增加速度减慢. TP903a、TP903b、TP929 和 TP930a 这 4 种转化产物有相似的变化规律, 都是先升高后降低.

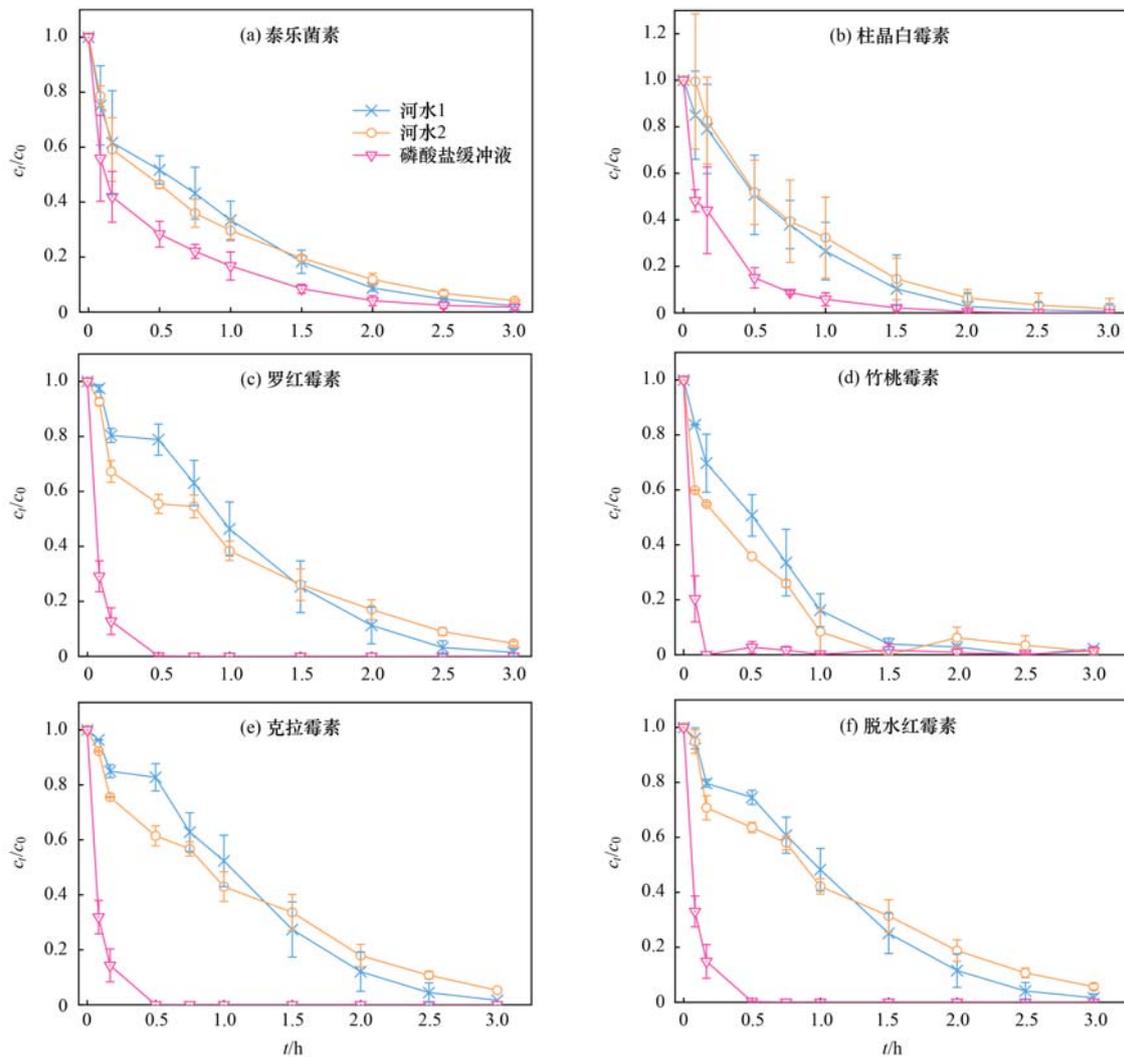


图3 6种大环内酯类抗生素在不同水体中的氯化降解情况

Fig. 3 Chlorination degradation of six macrolide antibiotics in different water bodies

表2 泰乐菌素在氯化处理过程中的降解转化产物

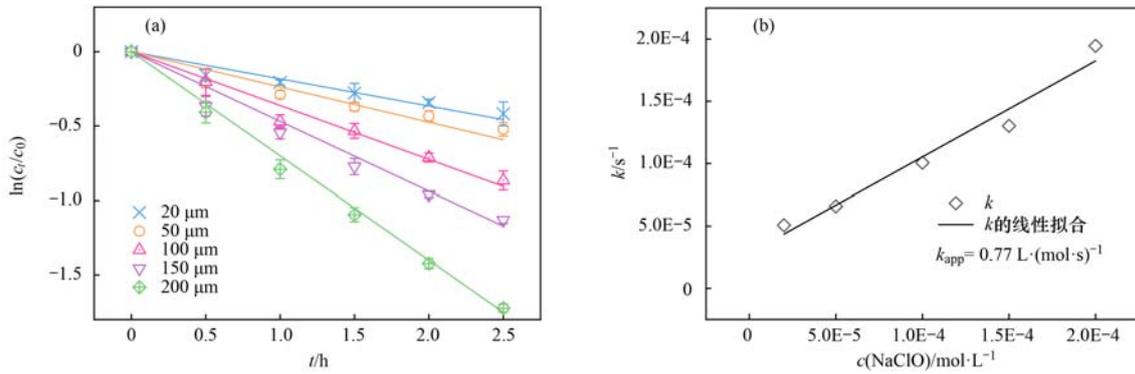
Table 2 Transformation products of tylosin during chlorination reactions

化合物名称 ¹⁾	保留时间/min	分子式	质荷比	误差/ppm	同位素匹配误差/ppm	加合物	文献
Tylosin	14.47	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	915.5212	2.1	2.14	+HCOO、-H、+Cl和+e	[19]
TP917a	14.17	C ₄₅ H ₇₅ NO ₁₈	917.4979	0.2	1.49	-H	[21]
TP917b	14.47	C ₄₆ H ₇₉ NO ₁₇	917.5356	-1.0	0.99	+HCOO	[21]
TP903a	13.55	C ₄₄ H ₇₃ NO ₁₈	903.4824	0.6	1.86	-H	[22]
TP903b	14.13	C ₄₄ H ₇₃ NO ₁₈	903.4813	-1.0	4.00	+H	[22]
TP929	14.17	C ₄₆ H ₇₅ NO ₁₈	929.4990	0.6	4.18	+HCOO	[23]
TP930a	14.1	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₈	930.5144	-1.1	1.00	+HCOO和+Cl	[19,24]
TP930b	13.64	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₈	930.5147	-0.1	0.33	+HCOO	[19,24]
TP931	13.74	C ₄₅ H ₇₅ NO ₁₉	933.4946	-0.3	0.81	-H	[23,25]
TP933	13.64	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₈	933.4974	-0.7	0.61	+HCOO	[19]
TP949	16.01	C ₄₆ H ₇₆ ClNO ₁₇	949.4817	1.6	1.51	+HCOO和-H	[19,26]
TP962	14.2	C ₄₆ H ₇₉ NO ₂₀	965.5206	2.6	2.49	+H	[19,23]
TP983a	16.74	C ₄₆ H ₇₅ Cl ₂ NO ₁₇	983.4411	1.2	1.05	+HCOO、-H和+Cl	[23]
TP983b	15.28	C ₄₆ H ₇₅ Cl ₂ NO ₁₇	983.4445	1.7	1.87	+HCOO、-H和+Cl	[22,23]

1) a 和 b 表示不同保留时间检出的化合物

根据产物结构和响应值随反应时间的变化,本文提出了泰乐菌素的氯化降解路径,如图6所示,主要有:①内酯环C10位点的加成反应,比如TP949

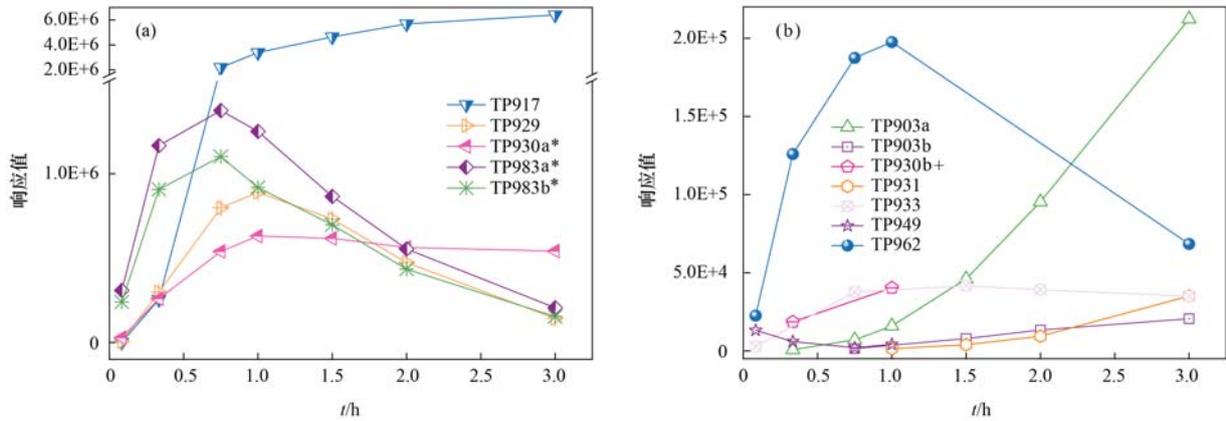
和TP983;②内酯环的环氧化反应,比如TP962和TP931;③水中自由基对C3位点的氧化作用,比如TP983;④内酯环C4位点的碳酰化反应,比如



(a) 泰乐菌素与不同浓度次氯酸钠的一级反应动力学; (b) 泰乐菌素的二级反应动力学速率常数

图4 泰乐菌素的氯化反应动力学

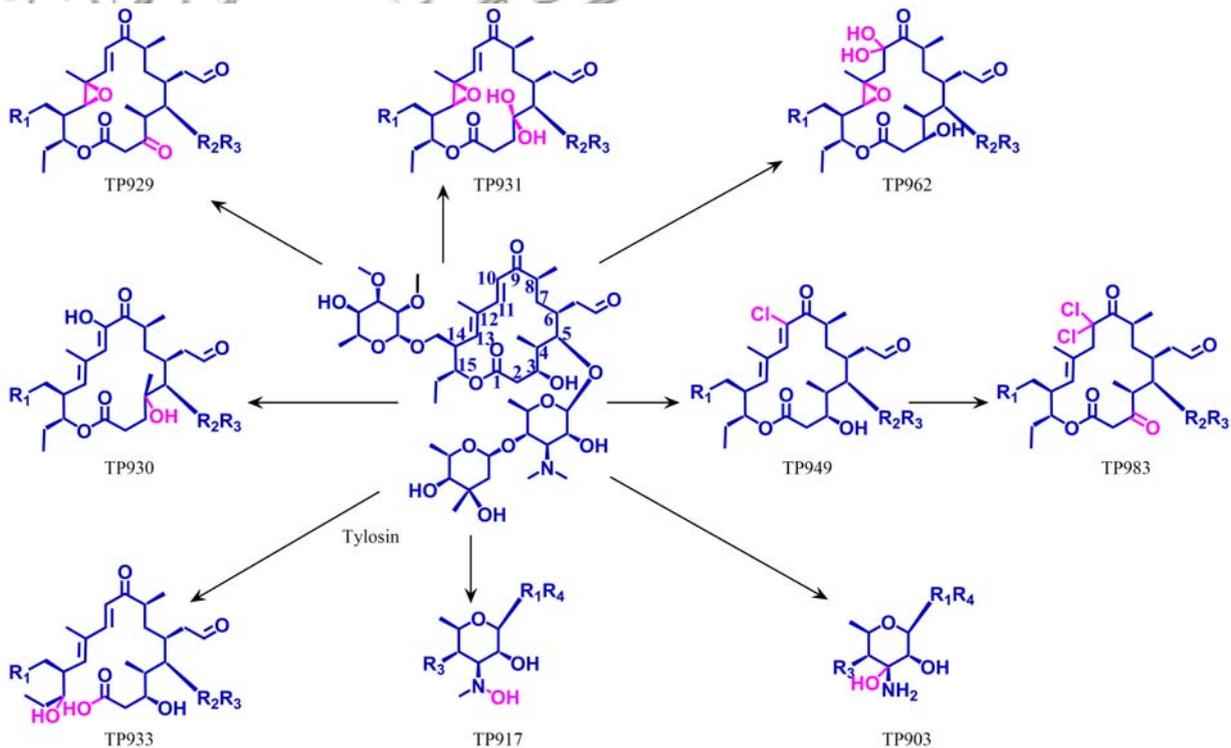
Fig. 4 Chlorination reaction kinetics of tylosin



*表示该化合物在正负离子模式下都有检出; +表示该化合物只在正离子模式下检出; a和b表示不同保留时间检出的化合物

图5 泰乐菌素氯化产物随反应时间的响应值变化

Fig. 5 Changes in response values of tylosin chlorination products with reaction times



R₁ 为阿洛糖, R₂ 为碳霉氨基糖, R₃ 为红霉糖(碳霉糖), R₄ 为泰乐内酯

图6 泰乐菌素氯化反应路径

Fig. 6 Chlorination reaction pathways of tylosin

TP930. 与内酯环反应的降解产物种类比与叔胺反应的降解产物种类多,但是前者的响应值比后者低,从图 5 中看出,叔胺被作用的降解产物 TP917 的响应值最高,表明泰乐菌素氯化降解的主要活性部位是叔胺. 其次,C10 位点发生反应的产物响应值也较高,比如 TP983. 此外,产物多由芳族氧化和卤化产生,说明泰乐菌素虽然不含高电子密度的芳环或碳碳双键,但在氯化降解过程中易于被基于氯化的氧化系统氧化. 实验还发现有酯水解产生的开环产物 TP933,但从图 5 中看出,开环产物的响应值较低,应该是泰乐菌素内酯环的稳定性较强,在氯化过程中不容易发生内酯环开环反应.

3 结论

(1)6 种大环内酯类抗生素在 2 座饮用水处理厂中均能检出,进出水中的浓度范围分别为 $0.18 \sim 3.97 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \sim 1.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率在 $18\% \sim 100\%$.

(2)6 种大环内酯类抗生素在磷酸盐缓冲液中的氯化降解速率明显高于在河水中的降解速率,反应 2 h 后,大环内酯类抗生素的平均去除率能达到 $87\% \sim 99\%$.

(3)泰乐菌素与次氯酸钠的反应符合二级反应动力学模式,泰乐菌素主要的反应位点包括碳霉氨基糖上的 N 原子和内酯环上 C10 原子,另外还有内酯环上碳碳双键的环氧化反应.

参考文献:

- [1] Jiang J Y, Zhang X R, Zhu X H, *et al.* Removal of intermediate aromatic halogenated DBPs by activated carbon adsorption: A new approach to controlling halogenated DBPs in chlorinated drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(6): 3435-3444.
- [2] Browne A J, Chipeta M G, Haines-Woodhouse G, *et al.* Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000-18: A spatial modelling study[J]. *The Lancet Planetary Health*, 2021, **5**(12): E893-E904.
- [3] Lyu J, Yang L C, Zhang L, *et al.* Antibiotics in soil and water in China-a systematic review and source analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **266**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115147.
- [4] Dong Q, Cheng Z, Yuan Z G, *et al.* Sewerage surveillance tracking characteristics of human antibiotic emission in sewage [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **364**, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132479.
- [5] Huang F Y, An Z Y, Moran M J, *et al.* Recognition of typical antibiotic residues in environmental media related to groundwater in China (2009-2019) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **399**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122813.
- [6] Lyu J, Yang L S, Chen Y Y, *et al.* Risk Assessment of antibiotic prevalence in drinking water and its impacts on human health in China [J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2021, **19**(1): 219-236.
- [7] Ghosh S, Chen Y W, Hu J Y. Application of UVC and UVC based advanced disinfection technologies for the inactivation of antibiotic resistance genes and elimination of horizontal gene transfer activities: opportunities and challenges [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **450**, doi: 10.1016/j.cej.2022.138234.
- [8] 李欢, 李正魁, 李爱民, 等. 新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3273-3280. Li H, Li Z K, Li A M, *et al.* New bromated phenolic disinfection byproducts: mechanism of their decomposition during chlorination[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3273-3280.
- [9] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1244**: 123-138.
- [10] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **452-453**: 365-376.
- [11] 叶璞, 游文丹, 杨滨, 等. 典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2928-2936. Ye P, You W D, Yang B, *et al.* Pollution characteristics and removal of typical pharmaceuticals in hospital wastewater and municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2928-2936.
- [12] Guo Q Z, Du Z X, Shao B. Simulation and experimental study on the mechanism of the chlorination of azithromycin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **359**: 31-39.
- [13] Pérez J I, Álvarez-Arroyo R, Arrieta J, *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria (ARB) in the Nervion river [J]. *Chemosphere*, 2022, **288**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132479.
- [14] 任丙南, 耿静. 三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4717-4726. Ren B N, Geng J. Occurrence, distribution, and ecological risk assessment of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment of sanya city, China [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4717-4726.
- [15] Patel M, Kumar R, Kishor K, *et al.* Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems; Chemistry, occurrence, effects, and removal methods[J]. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(6): 3510-3673.
- [16] Rodriguez-Mozaz S, Vaz-Moreira I, Giustina S V D, *et al.* Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment[J]. *Environment International*, 2020, **140**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105733.
- [17] Johnson A C, Jurgens M D, Nakada N, *et al.* Linking changes in antibiotic effluent concentrations to flow, removal and consumption in four different UK sewage treatment plants over four years[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 919-926.
- [18] Ping Q, Yan T T, Wang L, *et al.* Insight into using a novel ultraviolet/peracetic acid combination disinfection process to simultaneously remove antibiotics and antibiotic resistance genes in wastewater: Mechanism and comparison with conventional processes[J]. *Water Research*, 2022, **210**, doi: 10.1016/j.watres.2021.118019.
- [19] Chamberlain E, Adams C. Oxidation of sulfonamides,

- macrolides, and carbadox with free chlorine and monochloramine [J]. *Water Research*, 2006, **40**(13): 2517-2526.
- [20] Yang B, Xu C, Kookana R S, *et al.* Aqueous chlorination of benzodiazepines diazepam and oxazepam: kinetics, transformation products and reaction pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 1100-1109.
- [21] Senta I, Terzic S, Ahel M. Analysis and occurrence of macrolide residues in stream sediments and underlying alluvial aquifer downstream from a pharmaceutical plant [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **273**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116433.
- [22] Mitchell S M, Ullman J L, Teel A L, *et al.* Hydrolysis of amphenicol and macrolide antibiotics: Chloramphenicol, florfenicol, spiramycin, and tylosin [J]. *Chemosphere*, 2015, **134**: 504-511.
- [23] Jia X, Lian L S, Yan S W, *et al.* Comprehensive understanding of the phototransformation process of macrolide antibiotics in simulated natural waters [J]. *ACS ES&T Water*, 2021, **1**(4): 938-948.
- [24] Chai L H, Zhang H N, Song R Q, *et al.* Precision biotransformation of emerging pollutants by human cytochrome P450 using computational-experimental synergy: A case study of tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(20): 14037-14050.
- [25] Fu W J, Xia G J, Zhang Y X, *et al.* Using general computational chemistry strategy to unravel the reactivity of emerging pollutants; an example of sulfonamide chlorination [J]. *Water Research*, 2021, **202**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117391.
- [26] 刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 等. 供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3307-3314.
- Liu J P, Chen J J, Song Y L, *et al.* Occurrence and prediction model of disinfection by-products in tap water [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3307-3314.



CONTENTS

Pollution Characteristics and Transport contributions of Ambient Ozone and Volatile Organic Compounds in Southern Hebei Cities	ZHAO Jiang-wei, NIE Sai-sai, YU Yu-jie, <i>et al.</i> (4775)
Temporal and Spatial Distributions of O ₃ Concentration and Potential Source Area Analysis of Hexi Corridor Based on Satellite and Ground Monitoring	LI Jin-chao, CAO Chun, FANG Feng, <i>et al.</i> (4785)
Spatial and Temporal Variations in Ozone Pollution and Sensitivity Characteristics in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (4799)
Temporal and Spatial Characteristics of Troposphere O ₃ and Precursors HCHO and NO ₂ in East China	WANG Xiao-wen, LIU Min-xia, WANG Yang, <i>et al.</i> (4809)
Evolution Characteristics of Atmospheric Formaldehyde Emissions in Guangdong Province from 2006 to 2020	MING Gui-ying, ZHU Man-ni, SHA Qing-e, <i>et al.</i> (4819)
VOCs Emission Level and Emission Reduction Potential of Coating Industry in Zibo	HUANG Yue-run, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (4832)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Components in PM ₁₀ and PM _{2.5} of Road Dust Fall and Soil Dust in Xi'an	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (4843)
Runoff Simulation and Its Response to Extreme Precipitation in the Yangtze River Basin	GAO Shuang, TI Chao-pu, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (4853)
Water Chemical Isotope Characteristics and Water Transformation Relationship in Mongolian Section of the Yellow River Basin	PEI Sen-sen, DUAN Li-min, MIAO Ping, <i>et al.</i> (4863)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in Gudui Spring Catchment	TANG Chun-lei, SHEN Hao-yong, ZHAO Chun-hong, <i>et al.</i> (4874)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Groundwater of Shijiazhuang, a Typical City in North China Plain	CHEN Hui, ZHAO Xin-yu, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (4884)
Spatial Distribution, Speciation, and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Dongjiang Lake, Hunan Province	ZHANG Tong-liang, YI Li-xia, LI Chang-cheng, <i>et al.</i> (4896)
Spectral Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Surface Water of Taihu Lake Before Cyanobacterial Blooming	WANG Yong-qiang, LU Shao-yong, HUANG Wei, <i>et al.</i> (4906)
Chemical Oxygen Demand(COD) Composition and Contribution in Typical Waters of Baiyangdian Lake	LI Qi, ZHANG Chao, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (4915)
Source Apportionment and Source-specific Risk of Typical Antibiotics in Baiyangdian Lake	SONG Yuan-meng, ZHAO Bo, LU Meng-qi, <i>et al.</i> (4927)
Response of River Ecosystem Health Status to Water Environmental Factors in the Middle Reaches of Yarlung Zangbo River	LI Xiao-dong, YANG Qing, LIU Hui-qiu, <i>et al.</i> (4941)
Analysis on the Current Situation of Phytoplankton in the Typical River- Lake Ecotone of Lake Poyang	YU Xin-ping, CHEN Yu-wei, LIU Jin-fu, <i>et al.</i> (4954)
Phytoplankton Community Structure, Diversity, and Functional Groups in Urban River Under Different Black and Odorous Levels	ZHANG Qi-qi, ZENG Jie, YIN Zhuo, <i>et al.</i> (4965)
Influence of Denitrification on Cyanobacterial Blooms Trends in Lake Taihu, China	LI Chang-jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4977)
Effects of Nitrogen Speciation Transformation on Microbial Community Succession in Input Rivers of Miyun Reservoir	XIN Yuan, ZHANG Yao-fang, LI Tian-yu, <i>et al.</i> (4985)
Action Mechanism of <i>Bacillus</i> on Microalgae During Nitrogen Metabolism in Urban Tailwater	ZHAO Zhi-ni, MA Chao, YAN Jia-chen, <i>et al.</i> (4996)
Nitrogen Removal Characteristics and Metabolism Mechanism of High-Efficiency Cold-Tolerant Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium <i>Glutamicibacter</i> sp. WS1 for Various Nitrogen Sources at Low Temperature	WEI Bo-hui, LUO Xiao, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (5006)
Pollution Characteristics of Macrolide Antibiotics During Drinking Water Treatment and Their Chlorination Reaction Mechanism	CEN Xia, CHENG Si-yu, SHI Zong-min, <i>et al.</i> (5017)
Effects of Different Biochar and Effective Microorganism Agent Improvement Approaches on the Nutrient Release Characteristics and Potential of Compost	JIA Pei-yin, WANG Xin, HUA Yu-ting, <i>et al.</i> (5025)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water and Sediments of Anhui Section of Huaihe River Basin	ZHANG Hai-qiang, GAO Liang-min, GE Juan, <i>et al.</i> (5036)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Microplastics in Surface Sediments of Yellow River Delta Wetland	GENG Na, ZHAO Guang-ming, ZHANG Da-hai, <i>et al.</i> (5046)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Farmland Soil in Guyuan	MA Gui, DING Jia-fu, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (5055)
Distribution Characteristics of Microplastic Surface Bacterial Communities Under Flooded and Non-flooded Conditions in Nanjishan Wetland of Poyang Lake	ZHAO Jun-kai, CHEN Xu, HU Ting-ting, <i>et al.</i> (5063)
Influence of Polystyrene Microplastics on the Formation and Structural Change of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Biofilm	TAO Hui, YU Duo, YANG Lan, <i>et al.</i> (5071)
Effects of Polystyrene Microplastics on Growth, Physiology, Biochemistry, and Canopy Temperature Characteristics of Chinese Cabbage Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	GUO Bing-lin, FENG Chen-chen, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5080)
Effects of Combined Stress of Polyethylene and Sulfamethazine on Seed Germination, Seedling Growth, and Physiological Characteristics of Soybean	ZHAO Xiao-qiong, ZHANG Heng-hui, ZHAO Run-zhu, <i>et al.</i> (5092)
Transport and Model Calculation of Microplastics Under the Influence of Ionic Type, Strength, and Iron Oxide	ZHANG Ran, YU Ke-fei, HUANG Lei, <i>et al.</i> (5102)
Impacts of Land Use and Climate Change on Ecosystem Services in Agro-pastoral Ecotone	XU Wen-bin, RAO Liang-yi (5114)
Response of Organic Carbon Loss to Soil Erosion and Its Drivers; A Meta-analysis	LIU Xiao-lan, HUANG Jin-quan, QI Yu-jie, <i>et al.</i> (5125)
Effects of Balanced Fertilization and Straw Mulching on Soil Nutrients and Stoichiometry in Purple Soil Slope	ZHANG Gao-ning, XU Qi-wen, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5135)
Characteristics and Dominant Influencing Factors of the Fungal Community Structure in Soils Co-contaminated with Rare Earth Elements and Heavy Metals	LUO Ying, LI Jing-wei, YUAN Hao, <i>et al.</i> (5145)
Effects of Annual Crop Rotation and Fallow on Soil AMF Community and Aggregate Stability	LU Ze-rang, XIA Zi-tai, LU Mei, <i>et al.</i> (5154)
Spatial-temporal Changes and Driving Factors of Soil Microbial Communities in a Typical City of North China Plain	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (5164)
Effect of High-volume Straw Returning and Applying <i>Bacillus</i> on Bacterial Community and Fertility of Desertification Soil	NIE Yang-mei, BU Lian-yan, CHEN Wen-feng, <i>et al.</i> (5176)
Low Accumulation Characteristics of Sweet-waxy Maize in Pb and Cd Complex Contaminated Soils Based on Field Trials	TANG Le-bin, LI Long, SONG Bo, <i>et al.</i> (5186)
Effects of Different Control Measures on Cadmium and Lead Accumulation and Quality in Lettuce	ZHOU Hong-yin, LI Jia-qi, BAO Li, <i>et al.</i> (5196)
Effects of Nano-copper Oxide on Physiobiochemical Properties of <i>Brassica chinensis</i> L. and Its Heavy Metal Accumulation Under Cadmium Stress	WANG Shi-qi, SUN Yue-bing, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (5204)
Distribution and Biototoxicity of Endogenous Pollutants in <i>Pennisetum</i> sp. Biochar from Different Polluted Areas	LIU Li-ya, CUI Hong-biao, LIU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (5214)
Adsorption Characteristics of Tetracycline by CuFeO ₂ -modified Biochar	LIU Guo-cheng, ZHANG Xin-wang, XIN Shuai-shuai, <i>et al.</i> (5222)
Ecological Toxic Effect of Perfluorinated Compounds on Fish Based on Meta-analysis	LU Hong, ZHOU Jin-yang, YANG Fan, <i>et al.</i> (5231)
Source Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals in Soil of County Scale Based on PMF Model	ZHENG Yong-li, WEN Han-hui, CAI Li-mei, <i>et al.</i> (5242)
Potential Source Identification and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil of Heze Oil Peony Planting Area Based on PMF-PCA/APCS and PERI	ZHAO Qing-ling, LI Qing-cai, AN Mao-guo, <i>et al.</i> (5253)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Cadmium in Farmland Soils around the Gangue Heap of Coal Mine, Chongqing	MA Jie, SHE Ze-lei, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (5264)
Pollution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Pyrite Concentrated Mining Area in Anhui Province	JIA Han, LIU Jun-xing, WANG Xiao-guang, <i>et al.</i> (5275)
Distribution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical River Source Areas of Northeastern Hunan Province	YANG Zhen-yu, LIAO Chao-lin, ZOU Yan, <i>et al.</i> (5288)
Variation Characteristics of Exogenous Cadmium with Different Contents in Red Soil	ZHOU Zi-yang, PANG Rui, SONG Bo (5299)
Analysis of Carbon Storage Potential of CO ₂ Foamed Concrete	ZHANG Yuan, TA Xu-peng, QIN Shu-bing, <i>et al.</i> (5308)
Research on the Screening Method of Priority Pollutants with Integrated Environmental Socio-economic Indicators: Example of E-waste Dismantling	CHEN Yuan, CAI Zhen, LI Jin-hui (5316)