

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

目次

近20年来中国PM _{2.5} 污染演变的时空过程	时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)
2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析	郑庆峰, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)
夏季大气PM _{2.5} 中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例	刘威杰, 石明明, 程敏, 黎莹, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)
呼包鄂地区冬季、夏季PM _{2.5} 污染特征	李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)
2019年元旦前后石家庄市重污染过程PM _{2.5} 污染特征及来源解析	周静博, 段青春, 王建国, 杨鹏, 刘煥武, 李梅, 靳伟 (39)
基于模型模拟的成都市PM _{2.5} 污染来源解析	许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)
北京市PM _{2.5} 中砷污染特征	石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段青春, 谭吉华, 陈荣志 (57)
夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析	易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)
安阳市大气PM _{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析	孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)
新乡市夏冬季节PM _{2.5} 稳定碳同位素特征分析	闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)
基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估	梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)
超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征	王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)
京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨	余益军, 孟晓艳, 王振, 周崑, 于红霞 (106)
安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析	杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)
长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响	王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)
华东典型城市非道路移动机械排气烟度	鲁君, 胡馨遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昀, 黄成 (133)
国内外储油库VOCs排放现状与标准分析	胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)
四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响	庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)
乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比	徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张显, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)
长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素	汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)
巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征	沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)
城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例	田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)
典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估	陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)
长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估	李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)
白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析	汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益森 (224)
松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评价	王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟丰, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)
鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系	李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)
臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响	刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒峰, 潘杨 (253)
兰州市西固区儿童饮水重金属暴露与健康风险精细化评估	陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)
镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制	吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)
一硫代磷酸盐在介质上的吸附特征及机制	廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)
酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能	谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)
脱氮菌剂在低溶解性黑臭水体中氮代谢特征	赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)
宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及耐药基因	陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)
淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析	赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)
基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控	陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)
基于间歇饥饿的SNAD工艺运行	李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)
反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液	陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)
硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现	刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)
高频曝停下曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)
中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评价	向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起扬, 赖偲, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)
某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征	孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)
北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征	张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征	杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)
亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征	宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)
宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化	陈志浩, 覃云斌, 丁帮琛, 胡优优, 陈湜, 李正魁 (412)
秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响	王晶, 马丽娟, 刘泽华, 陆伟, 侯振安 (420)
基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析	黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)
塔里木盆地东南缘绿洲区土壤钾空间分布及农作物钾富集特征	陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)
广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征	马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)
不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响	张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)
不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响	栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪艺凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)
黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应	周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)
炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响	蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)
《环境科学》征订启事(89)	
《环境科学》征稿简则(97)	
信息(303, 329, 344)	

典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估

陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧*, 刘梦

(中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266000)

摘要: 目前对沿海地区存在的药物及个人护理品 (PPCPs) 的了解十分有限, 建立能同时精确检测海水样品中多种 PPCPs 的方法至关重要. 本研究选取非甾体类消炎药、抗生素、脂质调节剂和兴奋剂等类别的 9 种 PPCPs 作为检测对象, 建立固相萃取-高效液相色谱-质谱联用方法 (SPE-HPLC-MS), 确定了固相萃取柱的填料、洗脱液组成及用量等最佳实验条件. 结果表明, 萃取柱为 CNW HLB, 洗脱液为甲醇: 乙腈 (1:1, 体积比), 洗脱液体积为 6 mL, 水样 pH 为 7, 流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 螯合剂 EDTA- Na_2 添加量为 1 g, 且浓缩倍数为 500 倍时, 萃取效果最佳. 9 种 PPCPs 的线性回归方程均具有良好线性, 相关性系数均大于 0.999, 回收率在 82%~106% 之间, 相对标准偏差在 1.6%~14% 之间, 检出限在 $0.01 \sim 2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 满足海水中痕量分析的要求. 于 2018 年夏季对黄东海表层水体中 PPCPs 的分布特性、来源和分布规律进行研究. 9 种 PPCPs 均被检出, 主要污染物是 NAP、IBU、GEM、CAF 和 ASA. 在空间分布上, PPCPs 浓度整体呈现河口近岸高, 远海海域较低的趋势, 黄海海域中 PPCPs 浓度高于东海, 这与黄海海域污染源多、其水交换能力与东海相比较弱有关. 主成分分析结果显示, 表层海水中的 PPCPs 浓度与盐度和 pH 之间具有负相关性, 与叶绿素 a 具有一定正相关性, 表明 PPCPs 的主要来源为陆源输入. 运用风险熵值法对该海域的 PPCPs 进行环境风险评估, 9 种 PPCPs 的 RQ 均小于 1, 其中 IBU 和 NAP 的 RQ 大于 0.1, 可能对该海域产生中度风险危害, 其余 PPCPs 的 RQ 均小于 0.1, 表明其目前对黄海及东海海域基本没有危害.

关键词: 药物及个人护理品 (PPCPs); 固相萃取 (SPE); 分布规律; 环境风险评估; 黄东海

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)01-0194-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.201907028

Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea

CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, ZHANG Jing*, LIU Meng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000, China)

Abstract: At present, research findings on pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in coastal areas are still unclear, and there is a need to develop a method to detect more PPCPs simultaneously in seawater. In this study, nine compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs, antibiotics, lipid regulators, and stimulants were selected as analytes. Solid phase extraction (SPE) was used to extract the compounds, which were then analyzed by high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS). The optimum experimental conditions, such as the filler, eluent, pH, flow rate, and the reduction of matrix effect were optimized during the SPE. The results showed that the best extraction column was CNW HLB, the best eluent was methanol: acetonitrile (1:1, volume ratio), the best eluent volume was 6 mL, the best pH was 7, the best flow rate was $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the amount of EDTA- Na_2 added was 1 g, and the best concentration multiple was 500. The linear regression equations of all PPCPs had good linearity. Correlation coefficients were > 0.999 , recovery rates were between 82%-106%, relative standard deviations were between 1.6%-14%, and detection limits were between $0.01 \sim 2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, thus satisfying the requirement of trace analysis in seawater. Distribution characteristics and sources of PPCPs were studied in the Yellow Sea and the East China Sea during summer 2018. All nine PPCPs were detected and the main pollutants were NAP, IBU, GEM, CAF, and ASA. High concentrations of PPCPs were generally detected in the nearshore area and displayed conspicuous decreasing tendencies from the inshore towards the offshore. The concentrations of PPCPs in the Yellow Sea were higher than of those in the East China Sea, and this was related to there being more sources of pollutions and poor water exchange capacity in the Yellow Sea. Principal component analysis showed that the main source of PPCPs was terrestrial input. The environmental risk assessment of PPCPs indicated that risk quotients (RQs) of IBU and NAP (0.1-1) posed a medium risk to the aquatic environment, while others posed low risk to organisms.

Key words: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); solid phase extraction (SPE); distribution characteristics; environmental risk assessment; the Yellow Sea and the East China Sea

药物及个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 是一种新兴污染物, 代指生活中常见的各种药用化合物和个人护理用品, 包括各类抗生素、止痛药、激素、染发剂和杀菌剂等^[1]. PPCPs 大都以痕量浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

收稿日期: 2019-07-02; 修订日期: 2019-08-29

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFA0601304)

作者简介: 陈贤 (1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海水及沉积物中药物及个人护理品的含量及分布, E-mail: chenxianxi2019@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangjiouc@ouc.edu.cn

存在于环境中, 兽类医药、农用医药、人类服用医药以及化妆品的使用是其进入环境的主要方式. 施用在人或动物体身上的药物大部分不能被肌体完全吸收, 多直接或以代谢物的形式随尿液、粪便等排出体外, 进入环境中^[2]. 大多数 PPCPs 随着生活废水排入到污水处理厂中, 而普通污水处理系统是专门为去除常规污染物设计建造的, 没有专门设置 PPCPs 的去除工艺^[3]. 因此, 污水处理厂对废水中的 PPCPs 去除能力有限, 大多数的 PPCPs 不能在常规城市污水处理厂中被彻底降解, 多数或被污泥吸附, 或持久存在于废水中, PPCPs 通过污水厂的出水排放、径流及垃圾渗滤液的渗透等途径进入水体环境^[4]. 目前水体环境中 PPCPs 的检测方法主要有液相色谱法和色谱-质谱联用法, 但液相色谱-紫外检测法对紫外吸收差的化合物的灵敏度低, 液相色谱-荧光法只适用于具有荧光的有机化合物; 与液相色谱法相比, 色谱-质谱联用法所能检测的化合物的范围更广, 且其灵敏度更高, 检出限更低. Bisceglia 等^[5]通过气相色谱-质谱法 (GC-MS) 同时检测 13 种 PPCPs. 但该技术只适用于相对分子质量小于 1 000、易挥发和热稳定性强的化合物, 液相色谱-质谱法 (LC-MS) 可以弥补这一缺点. 张芹等^[6]使用液相色谱-质谱法 (LC-MS) 同时检测骆马湖表层水体中包括非甾体消炎药、抗生素和兴奋剂在内的 32 种 PPCPs, 检出限达到 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

PPCPs 在地表水^[7, 8]、沉积物^[9, 10]、饮用水^[11, 12]、污水^[5, 13]以及淡水养殖排放^[14]中被广泛检出, 在生物体^[15, 16]、生物膜^[17]以及海水^[18]中也相继被检出, 主要为抗生素和非类固醇消炎药类化合物. 目前, PPCPs 在我国海洋环境中的分布鲜见报道, 然而 PPCPs 性质稳定, 能在海水中长期存在, 对海洋具有持久性污染的性质, 一方面 PPCPs 多具有疏水亲油性质而极易富集在生物体内, 另一方面其具有生物累积性, 可以随食物链富集和放大, 危害海洋生物的健康. 已有研究表明, 进入海洋中的 PPCPs 因其外源性, 会干扰环境中生物的正常代谢、生长、发育和繁殖能力, 对生物产生毒性效应. Nassef 等^[19]发现三氯生、双氯芬酸和卡马西平对青鳉鱼的摄食性能有显著影响, Xia 等^[20]发现布洛芬、双氯芬酸和对乙酰氨基酚对斑马鱼孵化和运动行为产生显著影响, Galus 等^[21]发现斑马鱼的胚胎直接暴露于对乙酰氨基酚和吉菲罗齐中会使之发育异常增加其死亡率.

中国东部陆架海域包含多个发达的经济区, 人口密集, 水产养殖业繁荣, 工业污染排放量大, 且有长江、黄河和辽河等携带大量污染物汇入海洋, 对

生态环境造成严重的影响^[22], 因此研究中国东部陆架海域中化合物的污染状况意义重大. 当前关于中国东部陆架海域中 PPCPs 的研究较少, 且研究海域主要是黄海和渤海的沿岸区域, Du 等^[18]在南黄海盐城沿海对 16 种抗生素进行研究, 检出浓度高达 $497.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 抗生素的分布表现出近岸高, 远海低的趋势; Zhang 等^[23]报道了胶州湾和烟台湾 11 种抗生素的检出, 结果显示海水养殖和淡水的汇入是该海湾抗生素的来源; Zhang 等^[24]在中国渤海和黄海的近海水域研究了 3 种不同类别的 11 种抗生素, 从河流到近海区域的抗生素浓度呈指数下降, 证实了 PPCPs 从河流到海洋的运输过程; Zou 等^[25]在渤海湾沿岸水域研究了 6 种不同类别的 21 种抗生素, 结果显示人类活动密度高对环境中抗生素暴露的显著影响, 河流排放入海是抗生素的来源. 因此, 对中国东部陆架海域中的其他种类的 PPCPs 进行更广泛地分析是必要的. 本文建立了能同时检测海水样品中 4 种不同类别中的 9 种 PPCPs 的方法, 选取黄海和东海作为研究海域, 探究了 PPCPs 在黄东海表层水中的浓度分布、影响因素及可能的来源, 并对目标化合物进行了初步的生态风险评估, 以期对海洋环境管理提供数据支撑和科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱-质谱联用仪 (UPLC-MS): 配备有 Wtimate 3000 型液相色谱和 Thermo Scientific 型质谱检测器; 20 位防交叉污染固相萃取仪 (美国 Waters 公司); 恒温水浴氮气吹干仪 (美国 Organomation 公司); Talboys 漩涡混合器. PPCPs 标准品 (表 1): 萘普生 (naproxen, NAP, 纯度为 99.5%)、吉菲罗齐 (gemfibrozil, GEM, 纯度为 99.0%)、布洛芬 (ibuprofen, IBU, 纯度为 99.35%) 和内标物非那西汀- C_{13} (phenacetin- C_{13} , 纯度为 95.0%) 均购买于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 甲氧苄胺嘧啶 (trimethoprim, TRI, 纯度为 98.0%)、咖啡因 (caffeine, CAF, 纯度为 99.4%)、磺胺甲噁唑 (sulfamethoxazole, SMX, 纯度为 98.0%)、双氯芬酸钠 (diclofenac sodium, DIC, 纯度为 99.0%)、苯扎贝特 (bezafibrate, BF, 纯度为 98.0%)、乙酰水杨酸 (acetylsalicylic acid, ASA, 纯度为 99.0%) 和内标物丙酸- d_3 (ecoprop- d_3 , 纯度为 99.0%) 购于美国 Sigma 公司. 甲醇、乙腈和甲酸为色谱纯; 乙酸铵、乙二胺四乙酸二钠、乙酸和氢氧化钠为分析纯; 超纯水由日本 Milli-Q 制水仪制备. PPCPs 化合物的结构式、酸度系数 pK_a 、辛醇-水比分配系数 $\lg K_{ow}$ 及其质谱

参数见表 1.

标准液的制备:取适量吉非罗齐溶解于乙腈:水(1:1,体积比)混合溶液中,配制成 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,将储备液稀释至 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准液. 将其

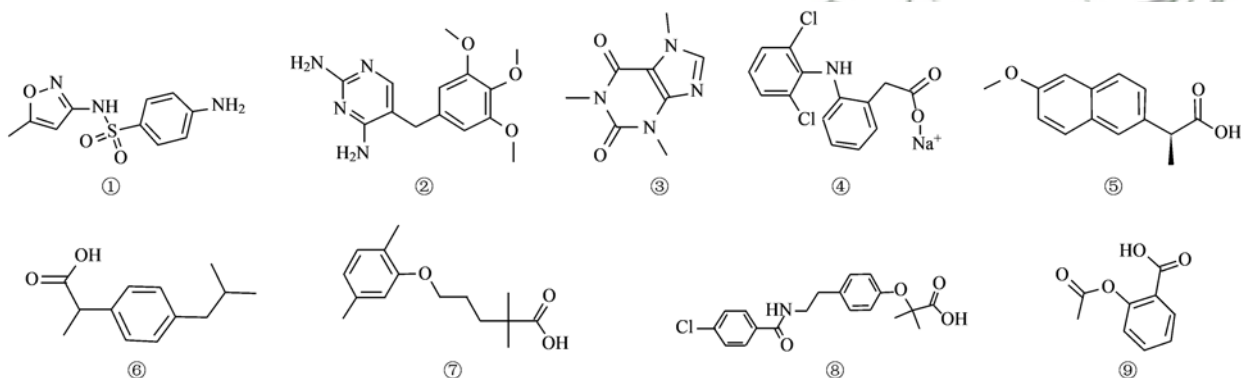
余的 PPCPs 标准品、丙酸- d_3 、非那西汀- ^{13}C 分别溶于乙腈:水(1:1,体积比)中,配制成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,将储备液稀释至 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准液. 所有储备液和标准液均避光保存于 -20°C 环境下.

表 1 PPCPs 的结构式、理化性质及其质谱参数¹⁾

Table 1 Chemical structures, physicochemical properties, and mass spectrometric parameters of the selected PPCPs

化合物类型	物质	结构式	$\lg K_{ow}$	pK_a	定量离子峰	碰撞电压/V	对应内标	电离模式
抗生素	磺胺甲噁唑(SMZ)	①	0.89	5.60	268.1/156	12.73	非那西汀- ^{13}C	ESI ⁺
	加氧苄胺嘧啶(TRI)	②	1.33	6.60	291.1/230.2	23.1	非那西汀- ^{13}C	ESI ⁺
兴奋剂	咖啡因(CAF)	③	-0.007	0.60	195.1/138.1	19.4	非那西汀- ^{13}C	ESI ⁺
非甾体消炎药	双氯芬酸钠(DIC)	④	3.91	4.00	294.2/249.9	10	丙酸- d_3	ESI ⁻
	萘普生(NAP)	⑤	3.50	4.28	229.1/169.9	10.25	丙酸- d_3	ESI ⁻
	布洛芬(IBU)	⑥	3.72	4.85	205.1/161.1	10.25	丙酸- d_3	ESI ⁻
脂质调节剂	吉非罗齐(GEM)	⑦	4.77	4.70	249.2/121.2	10.25	丙酸- d_3	ESI ⁻
	苯扎贝特(BF)	⑧	3.46	3.60	360/274	18	丙酸- d_3	ESI ⁻
	乙酰水杨酸(ASA)	⑨	2.43	3.50	179.2/136.9	10	丙酸- d_3	ESI ⁻

1) $\lg K_{ow}$ 与 pK_a 数据均来自文献[31]



1.2 样品采集

本次作业于 2018 年 6 月搭载“东方红二号”海洋调查船对黄海和东海进行调查,研究区域和站位如图 1 所示. 该航次共调查了 51 个站位,基本覆盖黄东海海域. 海水样品由 Niskin 采水器采集表层海水 500 mL,用琥珀色带盖玻璃瓶收集,0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤水样后,4 $^\circ\text{C}$ 下避光冷藏直至样品预处理.

1.3 固相萃取技术

当前分析检测技术的最低检测能力有限,无法直接定量检测海水中的痕量 PPCPs,需要进行预处理,一方面富集浓缩样品,另一方面样品中的杂质可能会对仪器分析检测产生干扰,需要削减或消除杂质干扰. 固相萃取技术(SPE)是样品前处理技术,与液-液萃取、液-固萃取方法相比,SPE 方法不仅更有效,而且更容易实现自动、快速和定量萃取,同时减少溶剂用量和萃取时间.

本实验固相萃取程序如下:取 500 mL 水样并用乙酸和氢氧化钠溶液调节 pH 为 7,加入络合物乙二胺四乙酸二钠,再加入 5 mL 甲醇,静置 1 h;预处理

前需活化 HLB 萃取柱,依次加入 5 mL 甲醇,5 mL 超纯水活化萃取柱,控制流速为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;活化完成后,以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速上样;上样完毕后,选择能洗脱杂质而让分析物保留的溶剂过柱,以去除干扰物质,起到净化的作用,本实验选择使用 10 mL 的超纯水淋洗柱子;使用泵抽干柱子约 30 min 左右,用 6 mL 的甲醇:乙腈(1:1,体积比)溶液洗脱柱子,收集洗脱液;微弱氮气吹干洗脱液,用乙腈:水(1:1,体积比)溶液定容至 1 mL;涡旋振荡器混合均匀,使用水相聚醚砜针式过滤器过滤后移入自动进样样瓶,密封避光储存在 -20°C 环境下,40 d 内进行检测分析.

1.4 高效液相色谱-质谱联用技术

高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS)是一种新型的质量分析仪,可以实现高分辨率,高精度和低检出限. 本实验采用 Waters C_{18} 液相色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm),液相色谱与质谱的接口是电喷雾接口(ESI),检测模式为多反应监测(MRM).

色谱条件:柱温为 45°C ;流动相流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 2 μL . 流动相 A:ESI⁺ 含 0.3%

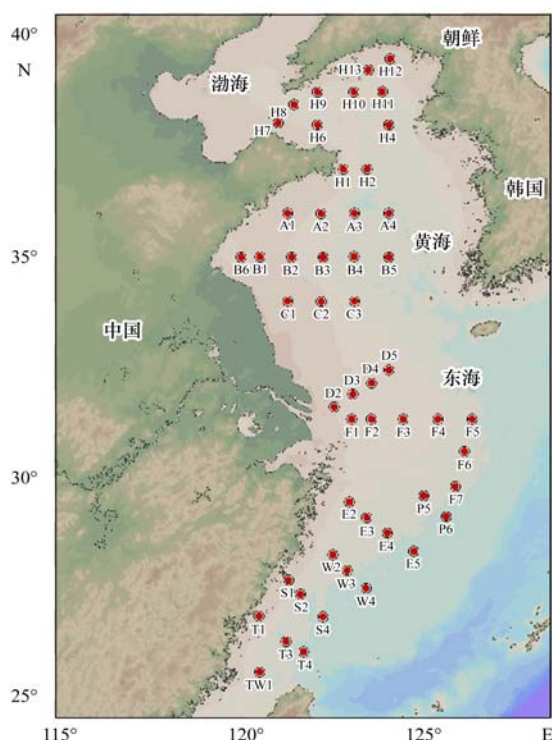


图1 黄海和东海采样站位分布示意

Fig. 1 Sampling locations in the Yellow Sea and the East China Sea

甲酸的 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液, ESI^- 含 5% 乙腈的 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液; 流动相 C: 乙腈. 梯度洗脱程序, ESI^+ 模式下, 0 min: 50% A; 0 ~ 4 min: 50% ~ 10% A; 4 ~ 4.5 min: 10% ~ 50% A; 4.5 ~ 7 min: 保持 50% A; ESI^- 模式下, 0 min: 50% A; 0 ~ 3 min: 50% ~ 10% A; 3 ~ 4 min: 10% ~ 50% A; 4 ~ 6 min: 保持 50% A.

质谱条件: 毛细管电压, ESI^+ 模式下为 3.5 kV, ESI^- 模式下为 3.0 kV; 射频透镜电, ESI^+ 模式与 ESI^- 模式皆为 0.7 V; 离子传输管温度, ESI^+ 模式下为 350℃, ESI^- 模式下为 325℃; 脱溶剂温度, ESI^+ 模式下为 350℃, ESI^- 模式下为 100℃; 鞘气, ESI^+

模式下为 $35 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, ESI^- 模式下为 $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 辅气, ESI^+ 模式下为 $13 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, ESI^- 模式下为 $7 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 尾吹气, ESI^+ 和 ESI^- 模式下皆为 0.

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件优化

SPE 萃取效率及其重现性是分析水样中 PPCPs 含量的关键, 除了化合物的本身性质外, 固相萃取柱的选择、洗脱液的溶剂选择及用量、样品的 pH 及基质效应等因素均会影响固相萃取的回收率, 本研究分别对其进行了优化. 此外, 为了减小实验误差, 在萃取方法优化过程中均使用人工海水 (盐度 35‰) 作为空白样品.

2.1.1 固相萃取柱的选择

环境水样的浓缩提纯预处理采用固相萃取法, 常用于水样中 PPCPs 化合物的萃取柱有 Poly-Sery HLB、MCX 弱阳离子交换柱和 SAX 强阴离子交换柱等^[26], 其中 Poly-Sery HLB 是最通用的吸附剂, 它是一种亲水-亲脂平衡反相萃取柱, 其基质是改性的二乙烯苯聚合物, 可保留极性和非极性化合物, 在相关研究中 Oasis HLB 对极性和非极性化合物都表现出很高的回收率和再现性^[27, 28]. 考虑到成本及萃取效率的问题, 本实验选用国产 CNW HLB 反相萃取柱进行.

2.1.2 洗脱液的选择

反相固相萃取所用的弱极性或非极性吸附剂, 通常甲醇、乙腈等水溶性有机溶剂洗脱, 萃取效率较高^[24, 29]. 本实验量取 500 mL 人工海水置于样品瓶中, 加入 $50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丙酸- d_3 、非那西汀- ^{13}C , 以及 $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准品, 萃取过程与 2.3 节中萃取技术一致. 如图 2 所示, 选取 4 种洗脱液: 纯甲醇、纯乙腈、甲醇: 乙腈 (1:1, 体积比) 和甲醇: 乙腈 (4:

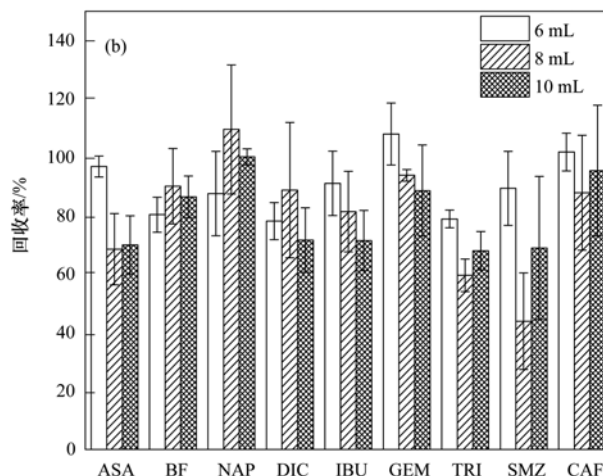
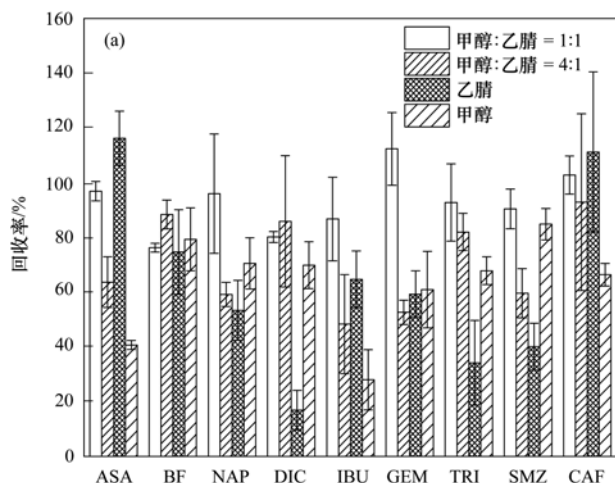


图2 人工海水中 PPCPs 在不同洗脱液和不同体积下的回收率

Fig. 2 Recovery rates of PPCPs in artificial seawater at different eluents and different volumes

1, 体积比)洗脱待测化合物, 结果表明 4 种洗脱液均能洗脱 9 种目标化合物, 用甲醇: 乙腈 (1:1, 体积比) 混合溶液洗脱时目标化合物的回收率在 75%~115% 之间, RSD 在 1.6%~14% 之间, 满足海水中痕量分析的要求^[30], 而使用其他溶剂洗脱时部分化合物的回收率较低。为了确定最佳洗脱液体积, 选取不同体积的甲醇: 乙腈 (1:1, 体积比) 溶液洗脱化合物, 结果显示当洗脱液体积为 6 mL 时回收率最高。

2.1.3 水样 pH 与流速的选择

样品溶液的 pH 显著影响样品中化合物的化学形态, 稳定性以及化合物与 HLB 柱填料之间的相互作用^[26], 表 1 中 9 种目标化合物均具有酸性或碱性官能团, 因此他们的电离程度受溶液 pH 的影响。已有研究表明, 大多数化合物在 pH 7 下使用 HLB 柱, 得到更高的回收率^[31]。本实验以人工海水为介质进行加标回收实验, 萃取过程与 2.3 节一致, 通过乙酸或氢氧化钠溶液调节样品 pH, 考察 PPCPs 分别在水样 pH 为 6、7 和 8 条件下的萃取回收率, 结果如图 3 所示, pH 为 6 时回收率最低, pH 为 7 或 8 时回收率满足要求, 但 pH 为 8 时 RSD 为 9%~18%, 重现性不好, 而 pH 为 7 时 RSD 为 2%~11%, 满足海水中痕量分析的要求, 故本实验选择 pH 7 进行实验。

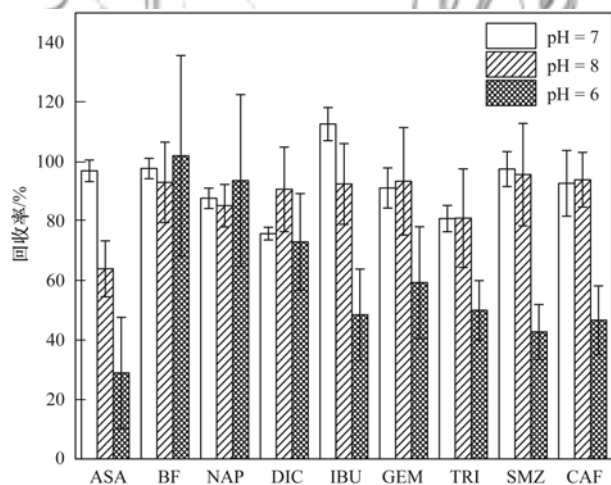


图 3 人工海水中 PPCPs 在不同 pH 条件下的回收率

Fig. 3 Recovery rates of PPCPs in artificial seawater at different pH

2.1.4 基质效应

由于基质对目标物的分析过程有显著地干扰, 影响分析结果的准确性, 故实验中需要尽量减小基质效应。降低海水样品分析中的基质效应有以下 3 种方法。

(1) 用去离子水清洗 SPE 小柱, 以消除由高盐度引起的基质效应。结果显示, 目标化合物的绝对回收率随着提取物电导率的降低而增加, 这证实了化合物的盐度通常会导致 ESI 中的信号抑制, 影响

其电离效率^[32]。

(2) 螯合剂的使用 实际水样中含有大量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属离子, 金属阳离子对目标化合物的质谱电离会产生很大的干扰作用, 在固相萃取过程中, 这些离子会被共萃取下来, 这有可能会干扰质谱检测。EDTA- Na_2 (乙二胺四乙酸二钠) 是强螯合剂, 可有效螯合金属阳离子, 削弱离子干扰作用^[26]。为了测试金属离子是否会干扰检测, 本实验以人工海水作为基质进行加标实验, 比较加入 1 g EDTA- Na_2 与不加 EDTA- Na_2 萃取时, 样品的基质干扰情况, 实验结果如图 4 所示。结果表明, 预处理前加入 1 g EDTA- Na_2 , ASA 的回收率明显提高, 表明该物质受基质的干扰最大; 而其他目标分析物的回收率均在 76%~112%, RSD 在 1.6%~14% 之间, 表明不受水样中离子的干扰。

(3) 降低浓缩倍数 提高浓缩倍速可以使目标物更容易被检测, 然而研究表明降低浓缩倍数可以降低基质的干扰, 提高回收率^[33], 故确定合理的浓缩倍数至关重要。目前, 大部分固相萃取实验的浓缩倍数为 500 或 1 000 倍^[29], 故本文以人工海水为基质进行加标实验, 萃取过程与 2.3 节中的方法一致, 分别比较浓缩倍数为 500 或 1 000 倍下 PPCPs 的回收率, 结果如图 5 所示, 实验表明, PPCPs 在 500 倍的浓缩倍数下回收率较高, 为 82%~106%, RSD 在 1.6%~14% 之间, 符合海水中痕量分析的要求^[30]。

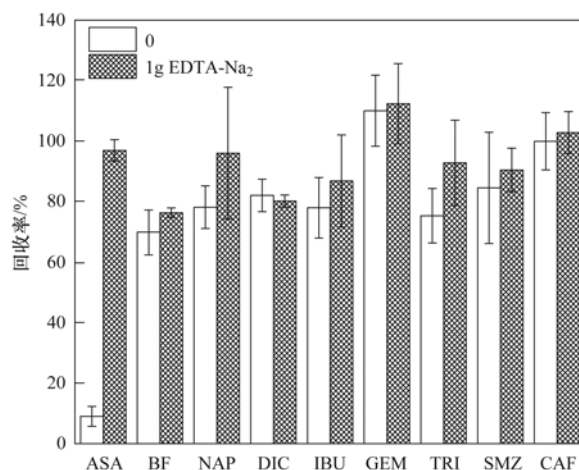


图 4 人工海水中 PPCPs 添加与不添加 EDTA- Na_2 的回收率

Fig. 4 Recovery rates of PPCPs in artificial seawater with EDTA- Na_2 added or not

2.2 质量控制

本实验所用的玻璃瓶均在重铬酸钾洗液中浸泡 24 h, 超纯水清洗 4 次, 烘箱烘干后用马弗炉在 450℃ 下煅烧 4 h; 容量瓶均用重铬酸钾洗液浸泡 24 h, 乙腈: 水 (1:1, 体积比) 溶液清洗 3 次, 超纯水清洗 4 次。采用内标法对待测物进行定量分析, 在

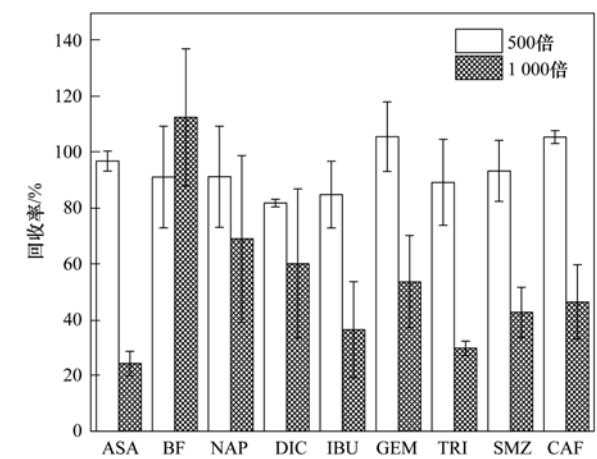


图5 人工海水中 PPCPs 在不同浓缩倍数下的回收率

Fig. 5 Recovery rates of PPCPs in artificial seawater at different concentration multiples

0.02 ~ 800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间配制 16 个不同浓度的标准溶液,以 PPCPs 的浓度为横坐标,PPCPs 与内标物的峰面积之比为纵坐标,拟合线性回归方程,结果显示

相关系数(R^2)均大于 0.999,具有很好的线性. 为了考察方法的准确度和精密度,设计了加标回收实验. 取 500 mL 人工海水,在 4℃ 下放置 24 h,加标水平为 200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,设置 6 份加标平行样,6 份不加标水样,按照 2.3 节方法对其进行预处理和检测,结果显示目标化合物的加标回收率在 81.1% ~ 102% 之间,相对标准偏差 RSD 在 5.2% ~ 14.4% 之间,满足海水中痕量分析的要求^[30],表明方法可行,实验结果如表 2 所示.

2.3 黄东海海域中 PPCPs 的含量及其分布

2.3.1 PPCPs 的浓度水平及检出频率

应用本实验优化的方法测定 2018 年 6 月采集的黄东海中的 51 个海水样品,当测定结果低于分析方法的最低检出浓度时,根据《近岸海域环境监测规范》(HJ 442-2008),按 1/2 最低检出浓度值统计处理. 根据《环境检测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 16-2010),最低检出浓度以 4 倍检出限作为计算.

表 2 9 种 PPCPs 的线性关系、保留时间、检出限 (LOD)、回收率及相对标准偏差 (RSD)

Table 2 Linear relationship, retention time, limit of detection (LOD), recovery and relative standard deviation (RSD) of nine PPCPs

PPCP	线性回归方程	R^2	线性范围 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	保留时间 /min	LOD $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收实验 ($n=6$)/%	
						回收率	RSD
TRI	$y=0.019x+0.028$	0.999 8	0.02 ~ 800	1.31	0.1	81.1	10.9
CAF	$y=0.002x-0.007$	0.999 5	0.2 ~ 800	1.36	2	89.0	9.1
SMZ	$y=0.003x-0.002$	0.999 3	0.02 ~ 800	1.64	0.05	91.0	8.4
BF	$y=0.042x+0.017$	0.999 8	0.1 ~ 600	1.17	0.2	89.9	9.3
NAP	$y=0.008x+0.018$	0.999 6	0.2 ~ 600	1.31	0.6	86.4	5.2
DIC	$y=0.032x-0.007$	0.999 8	0.05 ~ 600	1.45	0.01	80.8	12.1
IBU	$y=0.013x-0.019$	0.999 7	0.1 ~ 600	1.79	0.8	102	14.4
GEM	$y=0.059x+0.074$	0.999 6	0.02 ~ 600	3.38	0.05	90.9	12.3
ASA	$y=0.002x-0.0005$	0.999 1	0.5 ~ 200	1.10	1.5	89.5	9.9

检测结果如表 3 与图 6 所示,9 种 PPCPs 均被检出,其中 TRI、CAF、NAP 和 GEM 是检出率最高的化合物,检出率为 100%;其次是 BF,检出率为 86%;IBU 和 ASA 也被广泛检出,检出率为 73%;DIC 与 SMZ 的检出率较低,分别为 55%与 43%. 所检出的 9 种目标化合物中,所有检测到的 PPCP 浓度都在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,NAP 的检出浓度最高,为 22.27 ~ 271.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,IBU 与 CAF 的检出浓度也较高,分别为 N. D. ~ 239 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 3.786 ~ 116.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (N. D.:未检出,下同). 磺胺类药物 TRI 与 SMZ 的检出浓度极低,浓度范围分别为 0.269 ~ 2.88 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 ND ~ 1.363 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 磺胺类药物与脂质调节剂在北海海域^[26]中被检出,和北海相比,ASA 浓度略高于黄东海,BF、TRI、SMZ 均未在北海检出;Paiga 等^[29]也报道了大西洋中部分非甾体抗炎药和脂质调节剂的浓度分布,其中 NAP 与 ASA 的检出低于黄东海,IBU 的检出高于黄东海,而 DIC 浓度与本文

相近,可能是由于黄东海沿岸水产养殖业的繁荣发展,非甾体消炎药等药物被广泛应用于养殖业中. 抗生素 TRI 与 SMZ 也在南黄海的盐城海域^[18]检出,浓度分别为 1.4 ~ 95.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 N. D. ~ 48.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,高于本文的检测,黄浦江^[34]所检出的 CAF、TRI、BF 和 TRI 也均高于本文的检出浓度,可能是因为其采样点离海岸近且位于污染源附近.

2.3.2 PPCPs 的空间分布

9 种 PPCP 在黄海与东海海域的浓度分布如图 7 所示,在空间分布上,PPCPs 浓度整体呈现近岸高,中部和远海较低的趋势,原因主要是陆源排污及淮河、黄河、鸭绿江和长江等江河污染物入海量不断上升^[35];而远海的人类活动较少,在开阔海域水交换能力强,海水不断稀释污染物,PPCPs 的浓度较低. 黄海中的 PPCPs 浓度高于东海,最高值均出现在黄海海域,这是因为黄海区域相对东海而言有更多的污染源,且黄海海域水交换能力较差.

表 3 黄东海海域表层水体中 9 种 PPCPs 的浓度¹⁾

Table 3 Concentrations of PPCPs in surface water of the Yellow Sea and the East China Sea

化合物类型	物质	浓度范围/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	中位浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	平均浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	检出率/%
抗生素	SMZ	N. D. ~1. 363	0	0. 149	43
	TRI	0. 269 ~2. 88	0. 547	0. 642	100
兴奋剂	CAF	3. 786 ~116. 2	14. 04	18. 84	100
非甾体消炎药	DIC	N. D. ~12. 41	0. 246	1. 083	55
	NAP	22. 27 ~271. 3	61. 19	88. 85	100
	IBU	N. D. ~239	5. 476	21. 88	73
脂质调节剂	GEM	0. 694 ~47. 75	3. 903	9. 592	100
	BF	N. D. ~30. 65	2. 319	4. 092	86
	ASA	N. D. ~57. 98	7. 226	7. 955	73

1) N. D. :未检出,下同

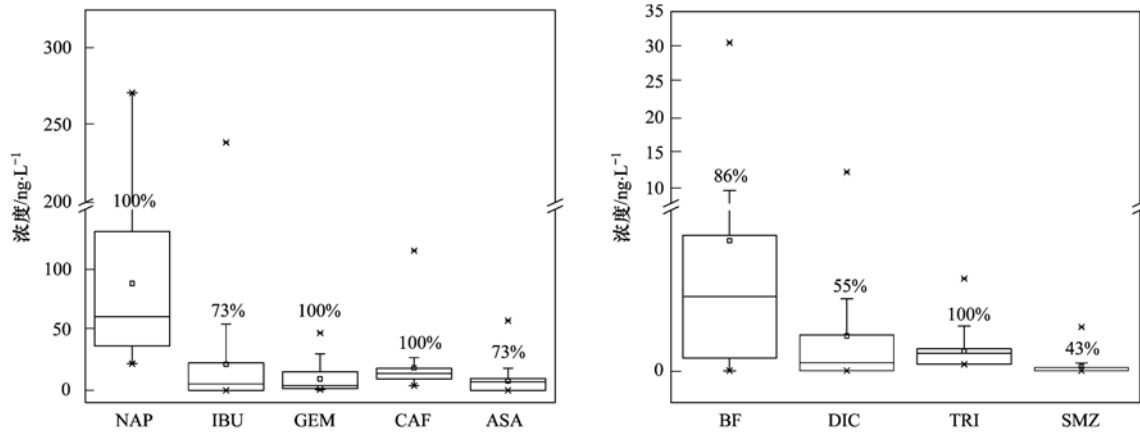


图 6 9 种 PPCPs 在黄东海的检出浓度及其检出率

Fig. 6 Concentrations and frequencies of detection of nine PPCPs in the Yellow Sea and the East China Sea

NAP 和 ASA 在长江口附近浓度较高,NAP、ASA 和 IBU 在山东半岛南部(包括胶州湾)浓度较高,这是因为长江口及山东半岛渔业、水产养殖业的繁荣发展,长江口海域有长江口渔场、江外渔场、吕泗渔场和舟山渔场等大型鱼类养殖区,约占中国渔业总量的 70%^[36],山东半岛南部海水养殖区是鱼、虾、贝和藻等多品种作物的综合养殖区,非甾体消炎药和脂质调节剂等作为兽药被广泛使用,生物排泄物、药物及污水处理厂排放使该海域 PPCPs 的浓度上升. CAF 在长江口浓度较高,这是因为长江流域内海上污染 80% 来自于陆地,其中生活污水约占 33%^[36],沿岸城市居民大量使用咖啡、巧克力和茶等商品,经由生活污水排入河流汇入黄海.在辽东半岛沿海,北黄海庄河海域非甾体消炎药 DIC、IBU、脂质调节剂 BF 及 GEM 浓度分布高,原因可能是庄河海域受到城市污水和工业废水的影响,且该海域是我国底栖贝类主要的养殖区,养殖污染物和废水的排放携带部分 PPCPs^[37].

2.4 黄东海海域中 PPCPs 与环境因子的关系

PPCPs 在黄东海的分布与许多因素有关,一方

面黄东海具有温带边缘海的性质,长江、闽江和淮河等大型河流可流入黄东海,PPCPs 分布与人类活动密切相关;另一方面洋流、环境条件和化合物理化性质等因素影响着 PPCPs 在海洋中的分布.本文分析了海水中 9 种 PPCPs 与环境因子 pH、盐度、溶解氧和叶绿素 a 等之间的关系,对 PPCPs 的来源和分布规律等进行了分析,结果如图 8 所示. 9 种 PPCPs 中,ASA、CAF、TRI、NAP 与盐度有明显的负相关,表明这 4 种化合物的来源主要是陆源淡水输入,淡水汇入会降低盐度值并携带大量污染物,海域的盐度越低,检出浓度越高,此结论与 Wu 等^[32]的研究成果一致. ASA、CAF、TRI、NAP 还与叶绿素 a 有明显的正相关关系,原因是长江口水域富营养化严重,赤潮频发,污水排放量高,沈新强等^[35]的报道指出,叶绿素 a 指数可用于划分生态环境质量,长江口叶绿素 a 指数在 5 ~ 10 之间,处于“中污染”状态,排放的污水使 PPCPs 的检出浓度高. BF、DIC、IBU、GEM 与 pH 有明显的负相关性,间接证明黄东海中 PPCPs 的主要来源为陆源输入,废水和养殖污染物的排放使庄河海域的 pH 值较低,携带的大量污染物使相关化合物的检出浓度高. 本航次所测

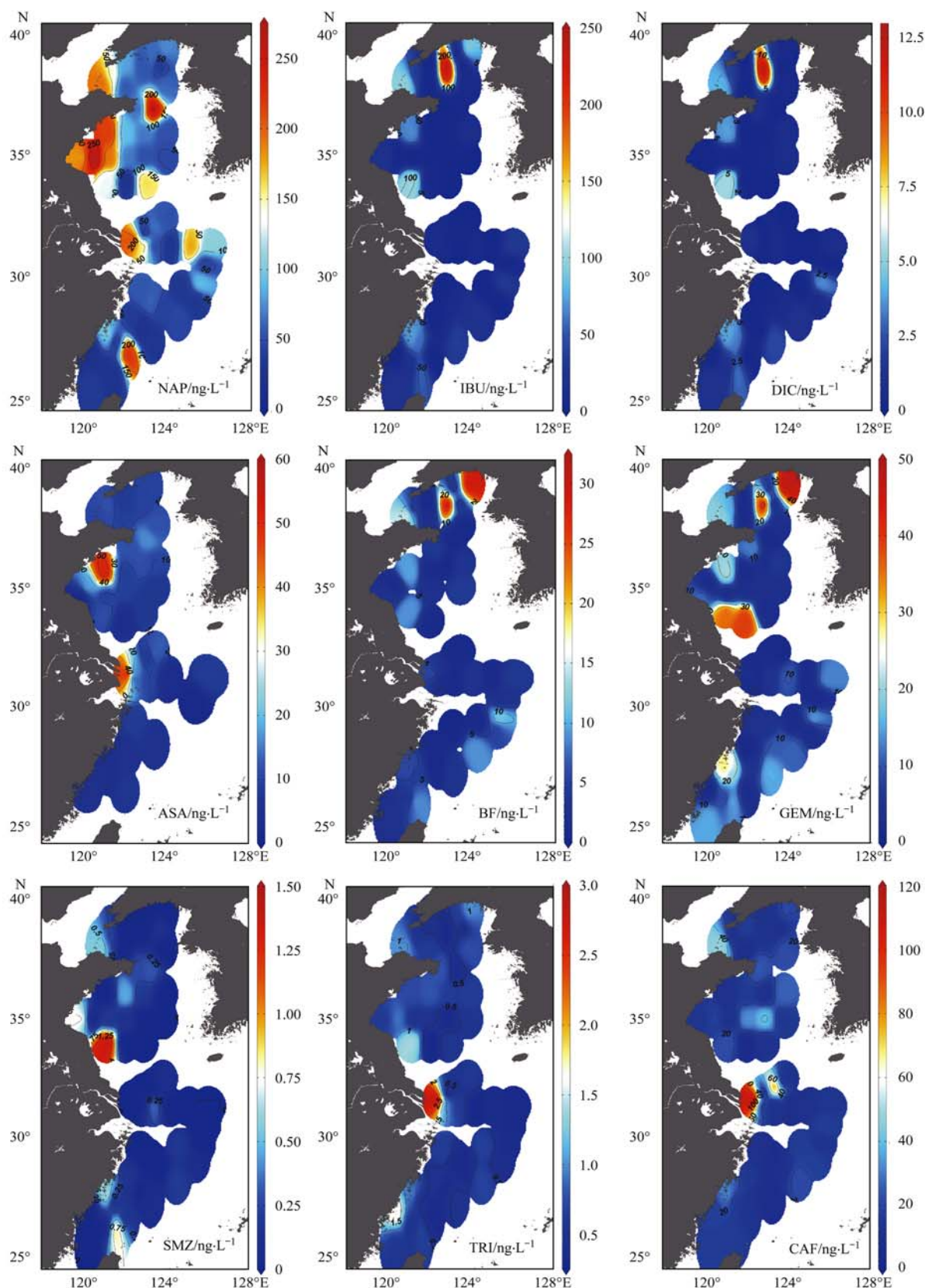


图7 9种PPCPs在黄东海的浓度分布

Fig. 7 Concentrations distribution of nine PPCPs in the Yellow Sea and the East China Sea

DO 的变化范围较小,SMZ 的检出浓度极低,所以没有明显的相关性.

2.5 生态风险评价

生态风险评价中目前最常用风险熵值法^[38],风

险熵值法是判定某一浓度化学污染物是否具有潜在有害影响的半定量生态风险评价方法,以表征水生生态系统中许多污染物的潜在生态风险,其计算公式为:

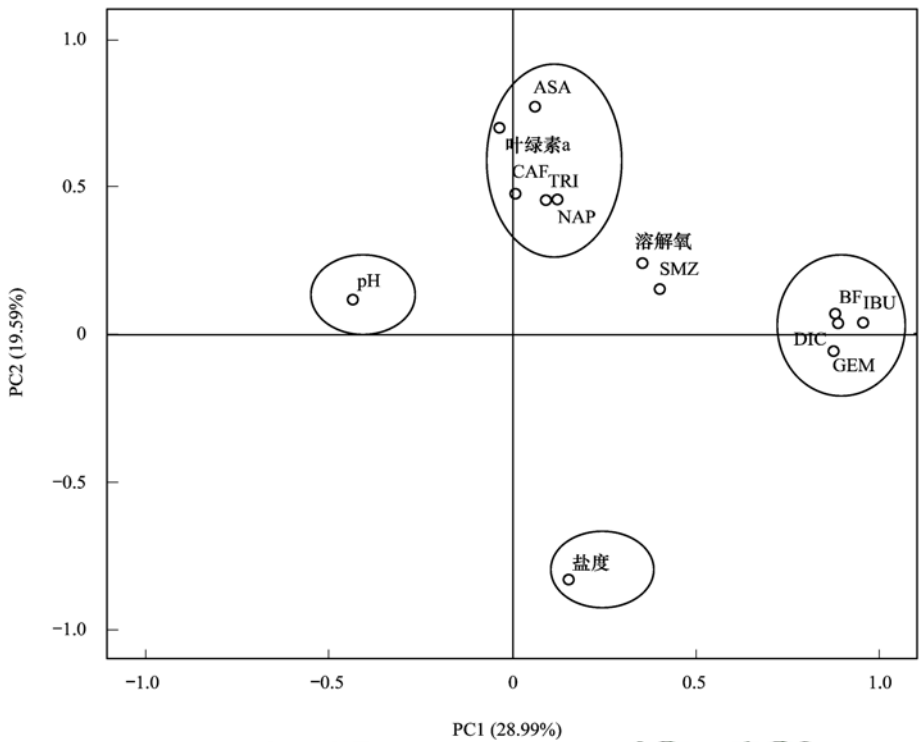


图8 黄东海海水中 PPCPs 浓度与环境参数的主成分分析

Fig. 8 Principal component analysis of PPCPs and their correlation with different environmental parameters in the Yellow Sea and the East China Sea

风险熵(RQ) = $\frac{\text{测定环境浓度(MEC)}}{\text{预测无效应浓度(PNEC)}}$

根据毒理学数据,便可求出预测无效应浓度(predicted no effect concentration,PNEC)的值.

$$PNEC = \frac{\text{lowest L(E) C}_{50}}{AF}$$

式中, lowest LC₅₀为所有生物中所测试的最低半数致死浓度,lowest EC₅₀为所有生物中所测试的最低半数效应浓度,AF 为评价因子. 表4 是黄东海中 PPCPs 的 PNEC 及风险熵值,已有报道中生物包含细菌、藻类、无脊椎动物和鱼类,其中的 PNEC 值均

按照对生物产生生态毒性的最小浓度计算. 根据 Hernando 等^[44]的研究,PPCPs 在水体中的生态危害可分为3 个级别,RQ <0.1 时评估为低度风险,0.1 ≤ RQ <1 为中度风险,RQ ≥ 1 为高度风险. 风险熵值法所得的结果表明,所有目标 PPCPs 的 RQ 均小于1,其中非甾体消炎药 IBU 和 NAP 的 RQ >0.1,可能对该海域产生中度风险危害,这是因为非甾体消炎药已经广泛应用于养殖业中,在黄海近岸被高度检出,对水体和生物都产生了危害,需要继续高度关注. 其余 PPCPs 的 RQ 均小于 0.1,表明这部分 PPCPs 对黄东海海域的生态环境基本没有危害.

表4 黄东海中 PPCPs 的 PNEC 及风险熵(RQ)值

Table 4 Values of PNEC and risk quotient(RQ) in the Yellow Sea and the East China Sea

PPCP	物种名称	测试	生态毒性 /mg·L ⁻¹	评估因子	PNEC /μg·L ⁻¹	RQ	文献
DIC	细菌	EC ₅₀ (15 min)	9.70	1 000	9.70	1.28 × 10 ⁻³	[39]
IBU	无脊椎动物	EC ₅₀ (96 h)	1.65	1 000	1.65	0.145	[40]
NAP	无脊椎动物	EC ₅₀ (96 h)	2.62	1 000	2.62	0.104	[40]
GEM	无脊椎动物	EC ₅₀ (96 h)	1.18	1 000	1.18	0.04	[40]
SMZ	藻类	EC ₅₀ (96 h)	0.15	1 000	0.15	9.09 × 10 ⁻³	[41]
TRI	无脊椎动物	EC ₅₀ (96 h)	121	1 000	121	2.38 × 10 ⁻⁵	[42]
CAF	鱼类	EC ₅₀ (96 h)	87.0	1 000	87.0	1.34 × 10 ⁻³	[43]
BF	藻类	EC ₅₀ (96 h)	1.352	1 000	1.352	0.075	a ¹⁾
ASA	鱼类	LC ₅₀ (96 h)	777.3	1 000	777.3	7.46 × 10 ⁻⁵	a ¹⁾

1) 使用 ECOSAR v 1.11 软件计算得到

3 结论

(1) 本文建立了使用 SPE-HPLC-MS 同时检测海水中多种 PPCPs 的有效方法, 实验表明该方法适用于所选定的 PPCPs, 回收率在 82%~106% 之间, 相对标准偏差在 1.6%~14% 之间, 检出限在 0.01~2 ng·L⁻¹ 之间, 符合海水中痕量分析的要求. 将该方法应用于黄海和东海海域 PPCPs 的检测中, 结果表明 9 种 PPCPs 均被检出, 其中 TRI、CAF、NAP 和 GEM 的检出率为 100%, NAP 的检出浓度最高, 为 271.3 ng·L⁻¹.

(2) 对黄东海表层水体中 PPCPs 的分布特性、来源和分布规律进行研究, 表明 PPCPs 在我国典型近岸海域整体呈现近岸高, 中部和远海较低的状态, 主要污染源为长江口、山东半岛及北黄海庄河海域.

(3) 运用风险熵值法对该海域的 PPCPs 进行环境风险评估, 评估其潜在环境风险, 结果显示 IBU 和 NAP 的 RQ > 0.1, 可能对该海域产生中度风险危害, 其余 PPCPs 的 RQ 均小于 0.1, 这部分 PPCPs 对该海域的生态环境基本没有危害. 本研究为我国近海海洋环境现状及污染防治提供了数据支撑.

参考文献:

- [1] 薛保铭, 杨惟薇, 王英辉, 等. 钦州湾水体中磺胺类抗生素污染特征与生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(9): 1664-1669.
- Xue B M, Yang W W, Wang Y H, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risks of sulfonamides in the Qinzhou Bay, South China[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(9): 1664-1669.
- [2] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品的残留量[J]. 色谱, 2013, **31**(1): 15-21.
- Zhu S C, Wang J, Shao W W, *et al.* Simultaneous determination of 18 pharmaceuticals and personal care products in surface water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, **31**(1): 15-21.
- [3] Al-Odaini N A, Zakaria M P, Yaziz M I, *et al.* Multi-residue analytical method for human pharmaceuticals and synthetic hormones in river water and sewage effluents by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, **1217**(44): 6791-6806.
- [4] Yang Y, Ok Y S, Kim K H, *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review[J]. Science of the Total Environment, 2017, **596-597**: 303-320.
- [5] Bisceglia K J, Yu J T, Coelho M, *et al.* Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, **1217**(4): 558-564.
- [6] 张芹, 张圣虎, 汪贞, 等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 162-169.
- Zhang Q, Zhang S H, Wang Z, *et al.* Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 162-169.
- [7] Zhao J L, Ying G G, Wang L, *et al.* Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(2): 962-974.
- [8] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评估[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4596-4604.
- Wu X Y, Zou H, Zhu R, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risk of antibiotics in surface water of the Gonghu Bay, Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4596-4604.
- [9] Wu Y, Yu C P, Yue M, *et al.* Occurrence of selected PPCPs and sulfonamide resistance genes associated with heavy metals pollution in surface sediments from Chao Lake, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(1): 43.
- [10] 张盼伟, 赵高峰, 周怀东, 等. 超声波萃取-高效液相色谱-串联质谱同时测定沉积物中 10 种 PPCPs 化合物[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(1): 138-143.
- Zhang P W, Zhao G F, Zhou H D, *et al.* Simultaneous determination of 10 PPCPs in sediments using ultrasound extraction and HPLC-MS/MS[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(1): 138-143.
- [11] Qiao T J, Yu Z R, Zhang X H, *et al.* Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in drinkingwater in southern China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, **13**(11): 3097-3103.
- [12] 胡冠九, 陈素兰, 穆肃, 等. 江苏省某市典型饮用水水源中抗生素质量浓度特征[J]. 水资源保护, 2016, **32**(3): 84-88.
- Hu G J, Chen S L, Mu S, *et al.* Characteristics of concentrations of antibiotics in typical drinking water sources in a city in Jiangsu Province[J]. Water Resources Protection, 2016, **32**(3): 84-88.
- [13] 温智皓, 段艳平, 孟祥周, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种典型 PPCPs 的赋存特征和生态风险[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 927-932.
- Wen Z H, Duan Y P, Meng X Z, *et al.* Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water[J]. Environmental Science, 2013, **34**(3): 927-932.
- [14] Xiong W G, Sun Y X, Zhang T, *et al.* Antibiotics, antibiotic resistance genes, and bacterial community composition in fresh water aquaculture environment in China[J]. Microbial Ecology, 2015, **70**(2): 425-432.
- [15] Yu H J, Cao W P. Assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) of Dalong Lake in Xuzhou by concentration monitoring and bio-effects monitoring process[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016, **43**: 209-215.
- [16] Schnell S, Bols N C, Barata C, *et al.* Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1[J]. Aquatic Toxicology, 2009, **93**(4): 244-252.
- [17] Guo X P, Yang Y, Lu D P, *et al.* Biofilms as a sink for antibiotic resistance genes (ARGs) in the Yangtze Estuary[J].

- Water Research, 2018, **129**: 277-286.
- [18] Du J, Zhao H X, Liu S S, *et al.* Antibiotics in the coastal water of the South Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks[J]. Science of the Total Environment, 2017, **595**: 521-527.
- [19] Nassef M, Matsumoto S, Seki M, *et al.* Acute effects of triclosan, diclofenac and carbamazepine on feeding performance of Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*) [J]. Chemosphere, 2010, **80**(9): 1095-1100.
- [20] Xia L, Zheng L, Zhou J L. Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Chemosphere, 2017, **182**: 416-425.
- [21] Galus M, Kirischian N, Higgins S, *et al.* Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ systems in zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2013, **132-133**: 200-211.
- [22] 王茂军, 栾维新. 中国黄海近岸海域污染分区调控研究[J]. 海洋通报, 2000, **19**(6): 50-56.
- Wang M J, Luan W X. A study on zone control and regulation of marine pollution in the coastal area of China's Yellow Sea [J]. Marine Science Bulletin, 2000, **19**(6): 50-56.
- [23] Zhang R J, Tang J H, Li J, *et al.* Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **450-451**: 197-204.
- [24] Zhang R J, Tang J H, Li J, *et al.* Antibiotics in the offshore waters of the Bohai Sea and the Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks [J]. Environmental Pollution, 2013, **174**: 71-77.
- [25] Zou S C, Xu W H, Zhang R J, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(10): 2913-2920.
- [26] Seifrtová M, Nováková L, Lino C, *et al.* An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, **649**(2): 158-179.
- [27] Mokh S, El Khatib M, Koubar M, *et al.* Innovative SPE-LC-MS/MS technique for the assessment of 63 pharmaceuticals and the detection of antibiotic-resistant-bacteria: a case study natural water sources in Lebanon [J]. Science of the Total Environment, 2017, **609**: 830-841.
- [28] Matongo S, Birungi G, Moodley B, *et al.* Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(13): 10298-10308.
- [29] Paíga P, Lolić A, Hellebuyck F, *et al.* Development of a SPE-UHPLC-MS/MS methodology for the determination of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawater [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, **106**: 61-70.
- [30] GB 17378.4-2007, 海洋监测规范 第4部分: 海水分析[S]. GB 17378.4-2007, The specification for marine monitoring—Part 4: seawater analysis[S].
- [31] Kosma C I, Lambropoulou D A, Albanis T A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2014, **466-467**: 421-438.
- [32] Wu J M, Qian X Q, Yang Z G, *et al.* Study on the matrix effect in the determination of selected pharmaceutical residues in seawater by solid-phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization low-energy collision-induced dissociation tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2010, **1217**(9): 1471-1475.
- [33] Kloepper A, Quintana J B, Reemtsma T. Operational options to reduce matrix effects in liquid chromatography-electrospray ionisation-mass spectrometry analysis of aqueous environmental samples [J]. Journal of Chromatography A, 2005, **1067**(1-2): 153-160.
- [34] 王丹, 隋倩, 吕树光, 等. 黄浦江流域典型药物和个人护理品的含量及分布特征 [J]. 中国环境科学, 2014, **34**(7): 1897-1904.
- Wang D, Sui Q, Lv S G, *et al.* Concentrations and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in Huangpu River [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(7): 1897-1904.
- [35] 沈新强, 晁敏. 长江口及邻近渔业水域生态环境质量综合评价 [J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(2): 270-273.
- Shen X Q, Chao M. Comprehensive assessment for fisheries Eco-environmental quality in Changjiang Estuary and its adjacent zones [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, **24**(2): 270-273.
- [36] 贺莹莹. 长江口水体极性有机污染物存在水平及生态风险评估 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014. 2-6.
- He Y Y. Occurrence and ecological risk assessment of polar organic pollutants in water of Yangtze Estuary [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014. 2-6.
- [37] 张婉茹, 那广水, 陆紫皓, 等. 北黄海近岸海域磺胺类抗生素及其抗性 *Escherichia coli* 分布 [J]. 应用与环境生物学报, 2014, **20**(3): 401-406.
- Zhang W R, Na G S, Lu Z H, *et al.* Distribution of sulfonamides and sulfonamide-resistant *Escherichia coli* in the coastal marine environment of northern Yellow Sea, China [J]. Journal of Applied and Environmental Biology, 2014, **20**(3): 401-406.
- [38] 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.
- [39] Ra J S, Oh S Y, Lee B C, *et al.* The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds [J]. Environment International, 2008, **34**(2): 184-192.
- [40] Quinn B, Gagné F, Blaise C. The effects of pharmaceuticals on the regeneration of the cnidarian, *Hydra attenuata* [J]. Science of the Total Environment, 2008, **402**(1): 62-69.
- [41] 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.
- [42] Kim Y, Choi K, Jung J, *et al.* Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea [J]. Environment International, 2007, **33**(3): 370-375.
- [43] IUCLID. International Uniform Chemical Information Database on High Production Volume Chemicals (HPVCs), reported by European Industry in the frame of the EU existing chemicals risk assessment programme [R]. 2000.
- [44] Hernando M D, Mezcua M, Fernández-Alba A, *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. Talanta, 2006, **69**(2): 334-342.

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of PM _{2.5} Pollution Evolution in China in Recent 20 Years	SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, <i>et al.</i> (1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016	ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, <i>et al.</i> (14)
Characteristics and Sources of Elements in PM _{2.5} During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China	LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (23)
PM _{2.5} Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China	LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, <i>et al.</i> (31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019	ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, <i>et al.</i> (39)
Modeling Studies of Source Contributions to PM _{2.5} in Chengdu, China	XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo (50)
Chemical Characteristics of Arsenic in PM _{2.5} in Beijing	SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City	YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, <i>et al.</i> (65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} of Anyang City	SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of PM _{2.5} in Summer and Winter Season in Xinxiang City	YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i> (82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species	LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, <i>et al.</i> (90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant	WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, <i>et al.</i> (98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018	YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, <i>et al.</i> (106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City	YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols	WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, <i>et al.</i> (125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China	LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, <i>et al.</i> (133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals	HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiaacol Aqueous ·OH Oxidation: Effects of Initial Concentration	ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain	XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, <i>et al.</i> (166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, Jilili Abuduwali, <i>et al.</i> (173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years	TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, <i>et al.</i> (183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea	CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River	LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, <i>et al.</i> (205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake	WANG Jing-zhong, LIU Zhao, WEI Hao, <i>et al.</i> (224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River	WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River	LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, <i>et al.</i> (242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent	LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou	CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, <i>et al.</i> (262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments	WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, <i>et al.</i> (284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(II)	XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, <i>et al.</i> (293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water	ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, <i>et al.</i> (304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant	CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, <i>et al.</i> (313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch	ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, <i>et al.</i> (321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR	CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i> (337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitrification-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter	CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, <i>et al.</i> (345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitrification Function	LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge	ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China	XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, <i>et al.</i> (368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant	MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, <i>et al.</i> (377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils	ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, <i>et al.</i> (385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation	DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Tian-hui, <i>et al.</i> (394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils	SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshangang Lake	CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, <i>et al.</i> (412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field	WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, <i>et al.</i> (420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Jiulong River Basin Based on Positive Matrix Factorization	HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin	CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China	MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, <i>et al.</i> (449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel	ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, <i>et al.</i> (460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes	LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region	ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, <i>et al.</i> (479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain	LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, <i>et al.</i> (489)