

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响	朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)
不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析	秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)
不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异	陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祎, 胡建林 (635)
2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析	郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)
基于大气成分观测网的山西省近地面O ₃ 体积分数分布特征	李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿娉, 张逢生, 高兴艾 (655)
伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)
运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种	阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)
郑州市秋冬季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析	赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晓, 张瑞芹 (689)
郑州市PM _{2.5} 中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成	李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晓, 张瑞芹 (700)
中国三大城市群PM _{2.5} 浓度非线性变化分析	吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 (709)
基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析	吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)
碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化	郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)
考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析	马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)
我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析	韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)
不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州河水质的影响	谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)
深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应	韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)
河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析	王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)
北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析	郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)
店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析	郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)
张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析	金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)
黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布	闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)
制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法	彭安萍, 高虎, 张新波 (844)
水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响	汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)
富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除	刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)
壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd ²⁺ 的吸附机制	姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)
硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制	邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)
磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性	韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)
广东省高分辨率温室气体排放清单及特征	卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)
辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO ₂ 交换及其环境调控	刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)
生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)
生物炭改良盐碱地研究与应用进展	魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 (940)
免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析	徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)
黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例	李月, 罗红芬 (961)
不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响	李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)
Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制	张超, 翟付杰, 单保庆 (983)
秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素	闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)
我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险	杨炯彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)
广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估	邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)
基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (1026)
基于Monte-Carlo模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析	罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)
基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估	袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)
基于APCS-MLR和PMF模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析	沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)
PE-Cd复合污染土壤中Cd释放迁移特征及机制	王迪, 徐绍辉, 耶明艳, 林青 (1069)
氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性	李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓旻, 蒋建东 (1080)
昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析	张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)
钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果	王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)
氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复	袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 (1107)
关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响	周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)
外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响	张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)
稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应	张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)
根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用	郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)
高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应	胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)
微塑料的人体富集及毒性机制研究进展	包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)
机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展	白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)
微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展	侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)
水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展	郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)
基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素	郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险

杨炯彬, 黄争, 赵建亮*, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 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, 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 为了解制药厂污染场地中抗生素的污染特征和生态风险, 选取南、北方两个典型抗生素制药厂, 采集表层土、土壤柱、工艺水、地下水和药渣等样品, 采用超声提取-固相萃取-高效液相色谱串联质谱技术对87种常见抗生素进行定量分析. 结果显示, 所有类型样品中共检出5类31种抗生素, 各采样点总抗生素在表层土、土壤柱、药渣中的含量最大值以及工艺水、地下水中的浓度最大值分别为 $420\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $595\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $139\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及 $1\,151\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.65\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 大部分抗生素赋存于表层土, 随土壤柱深度呈现向下递减规律. 生态风险评价表明, 磺胺二甲嘧啶、磺胺喹噁啉、四环素、氯四环素和D-山梨醇等存在较高风险. 提高制药废水中抗生素去除效率, 预防生产车间泄漏, 是控制制药厂抗生素向场地内及周边环境污染的有效手段.

关键词: 抗生素; 制药厂; 场地环境; 分布特征; 生态风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-1004-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202304114

Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China

YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang*, HE Liang-ying, LIU You-sheng, HU Li-xin, SHI Yi-jing, YING Guang-guo

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

Abstract: To understand the contamination characteristics and ecological risk of antibiotics in contaminated fields of pharmaceutical plants, samples of the surface soil, soil column, wastewater treatment process water, ground water, and residue dregs were collected from two typical antibiotic pharmaceutical plants in South and North China. A total of 87 commonly used antibiotics were quantified using ultrasound extraction-solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry. The results showed that a total of 31 antibiotics of five classes were detected in all types of samples, and the maximum concentrations at each sampling point in the surface soil, soil column, residue dregs, wastewater treatment process water, and groundwater were $420\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $595\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $139\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $1\,151\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and $6.65\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Most of the antibiotics were found in the surface soil, showing a decreasing trend with the depth of the soil column. The ecological risk assessment indicated that sulfamethazine, sulfaquinolone, tetracycline, chlorotetracycline, and D-sorbitol were at higher risk. Improving the efficiency of antibiotic removal from pharmaceutical wastewater and preventing production shop leaks are effective measures of controlling antibiotic contamination into and around fields in pharmaceutical plants.

Key words: antibiotics; pharmaceutical plants; receiving field environment; distribution; risk assessment

抗生素广泛应用于人类和动物疾病的预防与治疗. 全球范围内, 2000~2015年抗生素总消费量累计达到423亿限定日剂量^[1]. 中国是世界上最大的抗生素生产、消费和出口国, 2013年中国抗生素总产量为24.8万t, 其中出口为8.8万t, 而进口仅为0.06万t^[2]. 因此, 2013年中国抗生素使用量约为16万t, 主要用于人体疾病治疗和养殖业动物的促生长、疾病预防与治疗. 大量抗生素使用后通过城镇生活污水、养殖废水、农业灌溉、施肥和固体废物处置等途径进入自然环境中^[3-7], 在地表水、土壤、沉积物、植物和生物体内累积, 对生态系统造成一定的影响. 在我国, 河流中普遍检测到多种抗生素^[8], 中国七大流域地表水中约有70种抗生素被检出, 土霉素的最高浓度可达 $360\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]. 水体中的抗生素可进一步向沉积物中迁移, 如珠江口沉积物检测到诺氟沙星(norfloxacin)和脱水红霉素(erythromycin- H_2O)等多种抗生素^[10].

城镇污水处理厂排水、养殖废水是流域环境中

抗生素的重要来源, 国内外学者在城镇污水处理厂和养殖场粪污处理设施中抗生素的环境行为方面已开展大量研究^[11-14]. 制药厂作为抗生素生产企业, 其生产废水中往往含有高浓度抗生素. 例如, Li等^[15]在处理氧四环素(oxytetracycline, OTC)生产废水的污水处理车间出水中, 检测出 $\rho(\text{OTC})$ 仍高达 $(19.5\pm2.9)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此, 制药废水中残留抗生素亦是地表水抗生素的重要来源. 与此同时, 制药厂抗生素可能通过污水渗漏或运输等途径进入制药厂场地及周边土壤和地下水中. 然而, 目前对于制药厂场地各环境介质中抗生素的污染特征仍知之甚少. 本研究通过系统采集抗生素典型制药厂污水处理设施中的水样、场

收稿日期: 2023-04-13; 修订日期: 2023-05-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806901); 国家自然科学基金项目(42177226)

作者简介: 杨炯彬(1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新污染物的环境归趋, E-mail: 2021024428@m.scnu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: jianliang.zhao@m.scnu.edu.cn

地内外土壤和地下水等环境样品,分析表层土壤、土壤柱、污水处理工艺各工段废水及地下水中抗生素的浓度水平,揭示其分布特征和生态风险,以期为抗生素制药厂场地的污染控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

在本课题组已有 50 种抗生素分析方法的基础上^[16],新增了 37 种,共 87 种抗生素,包括:氟喹诺酮类(fluroquinolones, FQs)共 14 种、磺胺类(sulfanamides, SAs)共 18 种、四环素类(tetracyclines, TCs)及其代谢物共 16 种、大环内酯类(macrolides, MLs)共 13 种、 β -内酰胺类共 18 种和其他共 8 种,具体清单如表 1 所示。其中,泰乐菌素、红霉素和罗红霉素均购自 Sigma-Aldrich(美国),脱水红霉素为本实验室自制,其他标准品均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司(德国)。在甲醇(HPLC 级)中制备 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准抗生素母液,并在 -20°C 保存。配制不同浓度的工作溶液,用于后续化学分析。

内标:甲氯环素购置于 Sigma-Aldrich 公司(美国);磺胺甲基嘧啶- D_4 和氯霉素- D_3 购置于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司(德国);磺胺甲噁唑- D_4 、红霉

素- $^{13}\text{C}-\text{D}_3$ 、噻苯咪唑- D_4 、环丙沙星- D_8 、甲氧苄啶- D_3 和林可霉素- D_3 购置于 Toronto Research Chemicals(加拿大);磺胺二甲嘧啶- $^{13}\text{C}_6$ 购置于 Cambridge Isotope Laboratories(美国)。

HPLC 级甲醇和乙腈均购于德国 Merck 公司;甲酸购于美国 Tedia 公司; Na_4EDTA 、柠檬酸和柠檬酸钠为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;HLB 柱($6 \text{ mL}/200 \text{ mg}$ 和 $6 \text{ mL}/500 \text{ mg}$)购置于美国 Waters 公司;强阴离子交换柱(SAX, $6 \text{ mL}/500 \text{ mg}$)购于美国 Agilent 公司;玻璃纤维滤膜(GF/F, 孔径 $0.7 \mu\text{m}$)购置于英国 Whatman 公司。

1.2 样品采集

本研究于 2021 年 4 月采集南方某典型制药厂场地多种类型的环境样品,包括:表层土壤样品 35 个、土壤柱样品 7 根(每根土壤柱总长 1 m , 平均分为 5 层)、废水处理工艺各工段水样 6 个和地下水 3 个;于 2021 年 5 月采集北方某典型制药厂场地及周边的环境样品,包括:表层土壤样品 10 个、土壤柱样品 4 根、工艺水 2 个、地下水 1 个和药渣 2 个。采样过程参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)等标准以梅花点法采集土壤和地下水等混合样品。采样点示意如图 1 和图 2 所示。

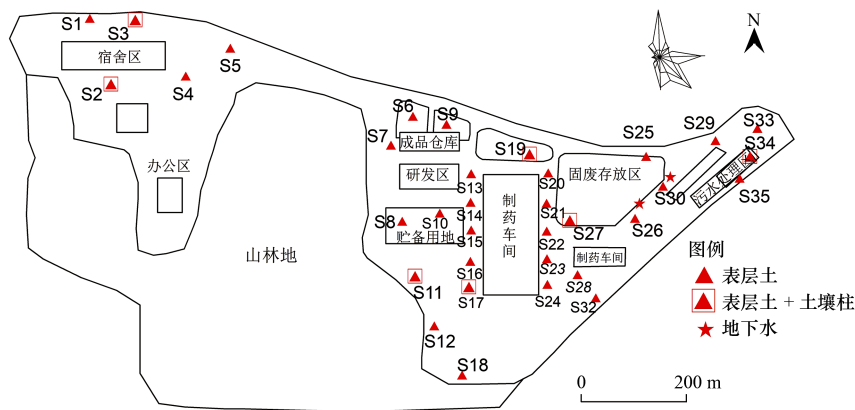


图 1 南方典型制药厂场地区域采样点分布

Fig. 1 Study area and the distribution of sampling sites of a typical southern pharmaceutical factory

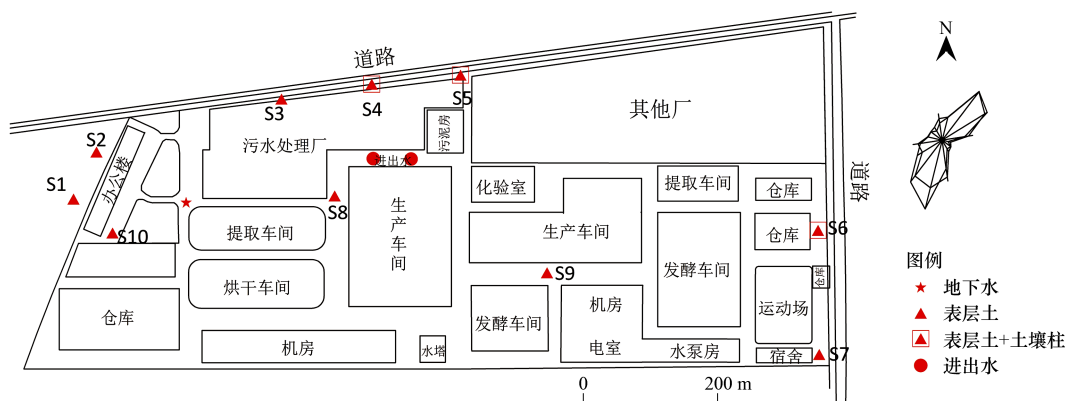


图 2 北方典型制药厂场地区域采样点分布

Fig. 2 Study area and the distribution of sampling sites of a typical northern pharmaceutical factory

表 1 目标抗生素的种类及其缩写¹⁾
Table 1 Types of targeted antibiotics and their abbreviations

种类	化合物名称	缩写	化合物名称	缩写
磺胺类(SAs)	磺胺醋酰 sulfacetamide	SCT	磺胺氯吡嗪 sulfachloropyridazine	SCP
	磺胺嘧啶 sulfadiazine	SDZ	磺胺多辛 sulfadoxine	SDO
	磺胺二甲氧吡嗪 sulfadimethoxine	SDM	磺胺胍 sulfaguandine	SG
	磺胺二甲嘧啶 sulfamethazine	SMZ	磺胺甲噁唑 sulfamethoxazole	SMX
	磺胺对甲氧嘧啶 sulfameter	SM	磺胺间甲氧嘧啶 sulfamonomethoxine	SMM
	磺胺甲噻唑 sulfamerazine	SMR	磺胺吡啶 sulfapyridine	SPD
	磺胺喹噁啉 sulfaquinoxaline	SQX	磺胺二甲异噁唑 sulfisoxazole	SX
	磺胺噻唑 sulfathiazole	STZ	磺胺 sulfanilamide	SA
	磺胺甲氧嘧啶 sulfamethoxypyridazine	SMPZ	磺胺甲二唑 sulfamethizole	SMT
氟喹诺酮类(FQs)	环丙沙星 ciprofloxacin	CFX	达诺沙星 danofloxacin	DAN
	二氟沙星 difloxacin	DIF	恩诺氟沙星 enrofloxacin	EFX
	氟罗沙星 fleroxacin	FL	罗美沙星 lomefloxacin	LFX
	马波沙星 marbofloxacin	MAR	诺氟沙星 norfloxacin	NFX
	氧氟沙星 ofloxacin	OFX	培氟沙星 pefloxacin	PEF
	沙拉沙星 sarafloxacin	SAR	西诺沙星 cinoxacin	CIN
	加替沙星 gatifloxacin	GAT	左氧氟沙星 levofloxacin	LvX
大环内酯类(MLs)	克拉霉素 clarithromycin	CTM	脱水红霉素 erythromycin-	ETM-H ₂ O
	北里霉素 leucomycin	LCM	竹桃霉素 oleandomycin	ODM
	罗红霉素 roxithromycin	RTM	泰乐菌素 tylosin	TYL
	阿奇霉素 azithromycin	AZM	地红霉素 dirithromycin	DTM
	加米霉素 gamithromycin	GAM	交沙霉素 josamycin	JM
	螺旋霉素 spiramycin	SPM	麦迪霉素 medemycin	MED
	沙利霉素 salinomycin	SAL		
四环素类(TCs)及其代谢物	氯四环素 chlortetracycline	CTC	四环素 tetracycline	TC
	强力霉素 doxycycline	DC	甲烯土霉素 methacycline	MT
	二甲基氯四环素 DM-chlortetracycline	DM-CTC	地美环素 demeclocycline	DMC
	差向多西环素 4-epi-doxycycline	4-epi-DC	氧四环素 oxytetracycline	OTC
	4-差向土霉素 4-epi-oxytetracycline	4-epi-OTC	脱水四环素 anhydrotetracycline	ATC
	4-差向金霉素 4-epi-chlortetracycline	4-epi-CTC	差向四环素 4-epi-tertracycline	4-epi-TC
	DM-多西环素 DM-doxycycline	DM-DC	4-差向脱水四环素 4-epianhydrotetracycline	4-epi-ATC
	异四环素 iso-chlortetracycline	iso-CTC	北里霉素 kitasamycin	KIT
β -内酰胺类(β -lactams)	氟苯尼考 florfenicol	FF	氯霉素 chloramphenicol	CAP
	头孢噻呋 ceftiofur	CEFT	氯唑西林 cloxacillin	CLOX
	头孢克罗* cefaclor	CCL	甲砜霉素 thiamphenicol	TAP
	头孢拉定* cefradin	CRD	比阿培南 biapenem	BIPM
	盘尼西林 penicillin G	PG	倍他米隆 betamipron	BP
	苯唑西林 oxacillin	OXCL	头孢氨苄 cefalexin	CEX
	氨苄西林 ampicillin	AM	新生霉素 novobiocin	NV
	阿洛西林 azlocillin	AZL	头孢噻肟 cefotaxime	CTX
其他类(others)	丁胺卡那霉素* amikacin	AM	D-山梨醇 D-sorbitol	D-S
	莫能菌素* monensin	MON	新生霉素 novobiocin	NOV
	甲基盐霉素 narasin	NAR	林可霉素 lincomycin	LIN
	甲氧苄啶 trimethoprim	TMP	枯草菌素 bacitracin	BACI
	卡巴多 carbadox	CAR	奥美普林 ormetoprim	OMP

1)*表示本研究中制药厂生产的主要产品

1.3 样品预处理

土壤、药渣样品提取:将采集的土样置于-20℃冷冻干燥,然后研磨过 60 目筛网,每个样品称取 2 g 土样(0.2 g 药渣)于塑料离心管中,加入抗生素内标

(100 ng·个⁻¹)于黑暗条件下静置过夜,提取过程依次加入 10 mL 柠檬酸缓冲液(pH=3)和 10 mL 乙腈,涡旋 1 min,超声 15 min,在室温下以 3 000 r·min⁻¹离心 10 min,转移上清液至圆底烧瓶中.重复上述提取步骤 3

次. 合并的提取液于 55℃ 下旋转蒸发 4 min. 向旋蒸后的水相中加入约 0.2 g Na₄EDTA, 并加入 200 mL 超纯水, 混匀. 依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 SAX-HLB 串联柱后, 以 5 mL·min⁻¹ 的流速加载样品; 样品加载完毕后, 真空条件下抽干约 30 min, 抽干后用 10 mL 甲醇洗脱, 然后在温和氮气流下将洗脱液吹脱至近干, 并用 1 mL Merck 甲醇定容, 过 0.22 μm 有机尼龙滤膜, 贮存于棕色进样小瓶中, 低温保存待测.

水样提取: 水样前处理参考本课题组已建立的分析方法^[16-18], 简要步骤如下: 在水样中加入 100 ng·L⁻¹ 内标, 经 HLB(6 mL/500 mg) 小柱提取富集, 以 5 mL 甲醇、4 mL 乙酸乙酯和 3 mL 二氯甲烷先后洗脱 HLB 小柱, 洗脱液氮吹及后续步骤同土壤提取一致.

1.4 仪器分析条件

使用超高液相色谱 ACQUITY UPLC 串联三重四极杆质谱联用仪 Xevo TQ-S (UPLC-MS/MS, Waters, USA), 采用电喷雾电离 (ESI) 源, 在多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式下分析 87 种抗生素. 采用 ACQUITY UPLC BEH-C18 色谱柱 (2.1 × 50 mm, 1.7 μm) 同时在色谱柱前端连接在线过滤器.

色谱条件: 流动相为水相 A 和有机相 B, 分别为含 0.1% 甲酸的超纯水 (体积分数) 和纯甲醇组成, 选择梯度洗脱程序见表 2. 柱温设定为 40℃, 流速为 0.3 mL·min⁻¹. 最终进样体积为 5 μL.

表 2 梯度洗脱程序¹⁾

Table 2 Program of gradient elution

时间/min	水相 A/%	有机相 B/%
0	85	15
0.3	85	15
2	70	30
5.5	0	100
5.8	0	100
6.5	15	85

1) 水相 A 为 0.1% 甲酸水 (体积分数), 有机相 B 为甲醇

质谱分析: 在 ESI 源正、负离子模式下测定抗生素. 离子源温度为 150℃, 脱溶剂温度为 500℃, 脱溶剂气流速为 1 100 L·h⁻¹, 雾化气压力为 700 kPa, 毛细管电压为 2.5 kV, 干燥气为氮气.

1.5 质量控制

采用内标法校正固相萃取引起的目标化合物损失. 在采样及分析过程中, 遵循质量保证/质量控制体系, 设置实验室空白样品、溶剂空白和加标样品、基质空白和加标样品. 每个样品 3 个平行. 在空白样

品中未检测到目标化合物. 用初始流动相配制抗生素混合液的标准曲线, 决定系数 R² 均大于 0.99. 各目标化合物的加标回收率为 50%~150%、检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别为 0.009~4.47 ng·L⁻¹ 和 0.029~14.9 ng·L⁻¹. 测得的数值如低于 LOQ 但高于检出限, 则以 1/2 LOQ 来计.

1.6 生态风险评估

本研究采用风险商值法 (risk quotient, RQ) 对土壤中检测到的 26 种抗生素进行生态风险评估.

基于欧盟技术指导文件《化合物的风险评价方法》(TDG)^[19], RQ 值可通过以下公式计算得出:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \tag{1}$$

式中, MEC 为化合物在土壤中的实测含量, μg·kg⁻¹; PNEC 为化合物在土壤中的预测无效应含量, μg·kg⁻¹, 通过陆生生态毒性数据推导.

对于土壤毒性数据缺失的化合物, 采用公式 (2)^[20] 将水中的 PNEC_{water} 转换成土壤中的 PNEC_{soil} 值:

$$PNEC_{soil} = PNEC_{water} \times K_d \tag{2}$$

式中, PNEC_{soil} 和 PNEC_{water} 分别为土壤和水环境中预测无效应含量, μg·kg⁻¹ 和 μg·L⁻¹, 其中 PNEC_{water} 值通过急性慢性毒理学实验数据, 并结合美国环保署 EPA EXTOTOX 数据得出, K_d 为土壤-水的分配系数, L·kg⁻¹.

$$PNEC_{water} = (LC_{50}/EC_{50}) \times AF \tag{3}$$

式中, LC₅₀ 和 EC₅₀ 为半致死浓度和半效应浓度, mg·L⁻¹. 对于没有水生毒性数据的化合物, 使用 ECOSAR 模型预测化合物对鱼类、水蚤和藻类毒性数据^[21]. 不同抗生素对于物种的毒性数据不同, 相关毒性数据见表 3. AF 为评价因子, 根据 TGD, 当只有短期毒性数据 (LC₅₀ 或 EC₅₀) 可用时, PNEC 的计算方法为 LC₅₀ (或 EC₅₀) 除以评估因子 1 000^[19]. 获得 1 个、2 个或 3 个营养水平的长期无观测效应浓度值, 则评估因子为 100、50 或 10.

2 结果与讨论

2.1 土壤中抗生素的污染特征

2.1.1 南、北方典型制药厂表层土中抗生素的污染特征

在 87 种抗生素中, 南、北方两个典型制药厂表层土样品中共检出 28 种抗生素, 其中包括 6 种 FQs、7 种 MLs 类、5 种 SAs 类、3 种 TCs 类及其 3 种对应代谢物和 4 种其他 (others) 抗生素, 5 类抗生素的总含量水平均在 ng·g⁻¹ 级别. 总体含量检出情况为: TCs (668 ng·g⁻¹) > others (419 ng·g⁻¹) > FQs (324 ng·g⁻¹) > SAs (106 ng·g⁻¹) > MLs (5.72 ng·g⁻¹). 其中单种抗生素检出最高值含量是 CTC, 其含量范围为 <

表 3 不同抗生素的毒理数据¹⁾
Table 3 Toxicological data of different antibiotics

名称	物种	毒性数据 /mg·L ⁻¹	PNEC _{water} /μg·L ⁻¹	K _d /L·kg ⁻¹	PNEC _{soil} /μg·kg ⁻¹	来源
SMX	Earthworm	LC ₅₀ =4.00×10 ³ mg·kg ⁻¹	—	89.0 ^[22]	4 000	ECOTOX
EFX	Japanese Medaka	LC ₅₀ =100	100	501 ^[23]	50 100	ECOTOX
OTC	Springtail	EC ₅₀ =5.00×10 ³ mg·kg ⁻¹	—	—	5 000	ECOTOX
TMP	Earthworm	LC ₅₀ =2.00×10 ³ mg·kg ⁻¹	—	19.0 ^[24]	2 000	ECOTOX
CAR	Daphnia	LC ₅₀ =420	420	31.6 ^[25]	13 272	EPI
4-epi-OTC	Earthworm	LC ₅₀ =41 807 mg·kg ⁻¹	—	5.7×10 ³ ^[21]	41 807	EPI
LVX	Japanese Medaka	LC ₅₀ =100	100	309 ^[26]	30 900	ECOTOX
GMM	Daphnia	LC ₅₀ =1 942 mg·kg ⁻¹	—	—	1 942	EPI
RTM	Daphnia	LC ₅₀ =6.717	6.717	1 420 ^[22]	9 538	EPI
SX	Daphnia	LC ₅₀ =1.952	1.952	0.62 ^[27]	1.21	EPI
CFX	Flatworm	LC ₅₀ =1.00×10 ³	1 000	297 ^[24]	297 000	ECOTOX
SMZ	Daphnia Magna	EC ₅₀ =4.250	4.25	7.52 ^[28]	32.0	ECOTOX
SQX	Daphnia	LC ₅₀ =2.203	2.20	12.0 ^[29]	26.4	EPI
NFX	Daphnia Magna	LC ₅₀ =187	187	1 942 ^[30]	363 154	ECOTOX
OFX	Rotifer	LC ₅₀ =29.9	29.9	1 496 ^[30]	44 730	ECOTOX
TC	Inflated Duckweed	LC ₅₀ =1.111	1.11	31.6 ^[25]	35.1	ECOTOX
CTC	Earthworm	EC ₅₀ =19.1 mg·kg ⁻¹	—	—	19.1	ECOTOX
ETM-H ₂ O	Earthworm	EC ₅₀ =96.1 mg·kg ⁻¹	—	337 ^[22]	96.1	ECOTOX
SAL	Earthworm	LC ₅₀ =1 471 mg·kg ⁻¹	—	—	1 471	EPI
4-epi-TC	Daphnia	LC ₅₀ =1 063	1 063	3.01×10 ⁴ ^[21]	31 996 300	EPI
iso-CTC	Daphnia	LC ₅₀ =11.1	—	2.3×10 ³ ^[24]	25 530	EPI
D-S	Earthworm	LC ₅₀ =1 047 mg·kg ⁻¹	—	—	1 047	EPI
MON	Earthworm	LC ₅₀ =5 139 mg·kg ⁻¹	—	—	5 139	EPI

1)“—”表示文章中没有相关数据;2)EPI:采用EPI Suite软件中的ECOSAR模型预测的毒性,ECOTOX:<https://www.epa.gov>(美国环保署)

LOD~264 ng·g⁻¹. 在采集的表层土样品中 93.3% 检出抗生素的存在. 在同一采样点中检出多种不同抗生素,北方典型制药厂 S9 点位抗生素总含量最高可达 400 ng·g⁻¹.

在南方制药厂表层土中[图 3(a)],FQs 类物质的总含量在所有点位中的最大值达到 89.2 ng·g⁻¹,也是各点位中主要存在的污染物,FQs 的总含量在 S6 和 S14 点位含量最高,分别对应于抗生素成品存放区间及制药车间区域,表明表层土中的抗生素含量与该厂抗生素的生产车间与储存位置存在一定的联系. MLs 类抗生素总含量水平较低,最高点位总含量为 17.5 ng·g⁻¹. 各类抗生素总含量水平依次为:FQs 类>SAs 类>MLs 类.

在北方某典型制药厂场地内表层土抗生素总含量远高于场外表层土[图 3(b)],其中厂内表层土含量最高的点(S9)位于药厂的生产车间,其抗生素总含量可达到 400 ng·g⁻¹. 采集于危废库附近的表层土,抗生素总含量水平远高于采集于厂内办公区表层土,其抗生素总含量最高可相差 8 倍,表明厂内抗生素高污染点一般位于制药车间以及成品储存区,说明厂区内抗生素运输可能导致抗生素污染厂内

土壤.

2.1.2 南、北方某典型制药厂土壤柱中的抗生素检出情况

在南、北方某典型制药厂土壤柱样品中检出 17 种抗生素,其中包括 4 种 FQs、2 种 MLs 类、3 种 SAs 类、3 种 TCs 类及其 3 种对应代谢物和 2 种其他类.

在南方某典型制药厂土壤柱中,检出抗生素种类的数量远低于表层土[图 4(a)],仅检测到两种抗生素,其中 SMX 在土壤柱的 40~60 cm 处含量达到 78.0 ng·g⁻¹,是 0~20 cm 处含量的 10 倍,王悦^[31]通过土壤淋溶等实验发现 SMX 属于高淋溶迁移性物质,容易通过雨水冲刷、淋溶和渗滤等作用迁移至深层土壤,说明 SMX 具有向深层土壤递增的趋势.

在北方某典型制药厂中,土壤柱均在厂外采集,共检出 15 种抗生素. 由图 4(b)可看出,不同采样点的土壤柱抗生素含量存在差异,C6(仓库外)>C5、C4(污水处理厂外)>C2(办公区外). 同时,在不同土壤深度都检测到了抗生素,在 Wu 等^[32]研究中不同深度土壤剖面也检出多种抗生素的存在. 表明土壤中的抗生素会受天气条件(如降雨)和土壤环境等因素向深层土壤迁移. 该厂主要生产头孢类抗生素,由于

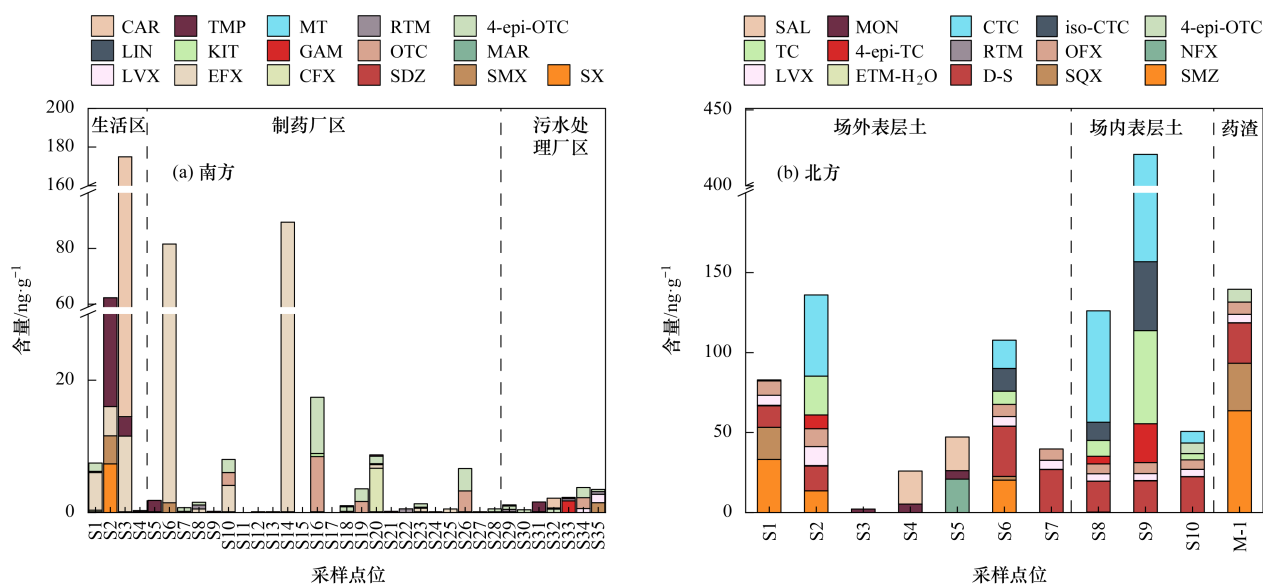


图 3 抗生素在南、北方某典型制药厂表层土样品中的分布特征

Fig. 3 Distribution characteristics of antibiotics in surface soils from typical pharmaceutical factories in South and North China

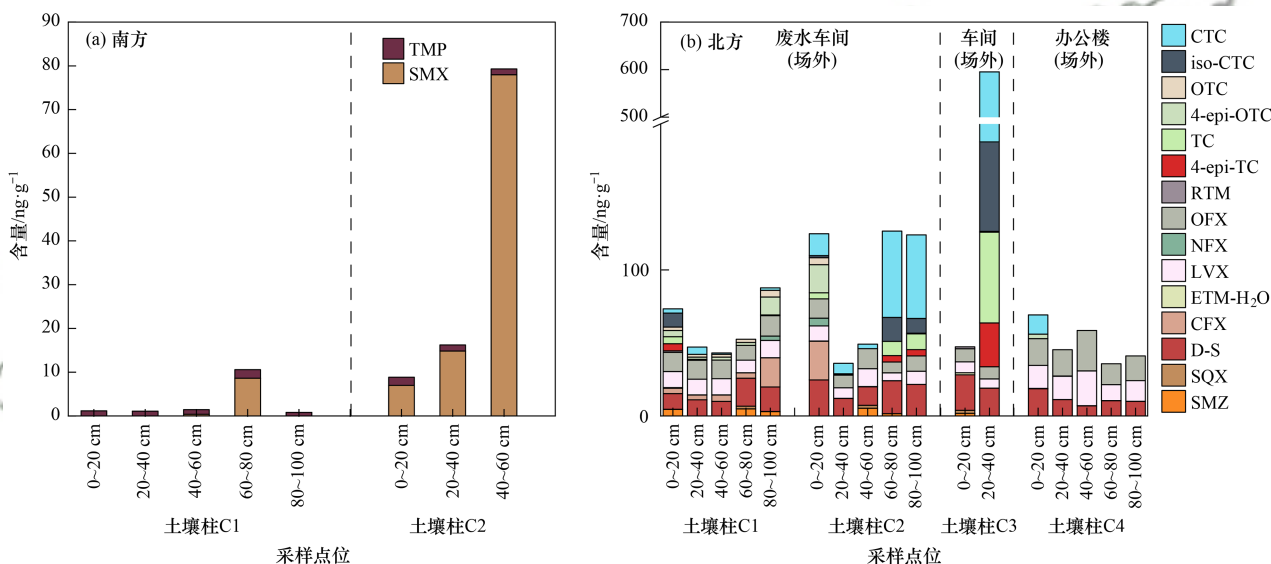


图 4 抗生素在南、北方某典型制药厂土壤柱样品中的分布特征

Fig. 4 Distribution characteristics of antibiotics in soil column samples from typical pharmaceutical factories in South and North China

β -内酰胺类抗生素易水解^[33]导致在该厂中并未检出头孢类抗生素,但其制药中间体D-山梨醇在表层土和土壤柱中高频率检出,检出率分别为72.7%和100%,抗生素中间体广泛存在于该场地中,对土壤环境存在潜在危害的风险。

2.1.3 南方、北方某典型制药厂土壤抗生素检出情况的异同

南、北方某典型制药厂均受到多种不同种类抗生素的污染(图5)。其他类在南、北方某典型制药厂中占比分别是34.1%,15.8%。南方某典型制药厂中占比最大的类别主要是其他类抗生素,以TMP为主,该物质作为磺胺增效剂使用,在该厂检出物质中磺胺类占比较大为18.9%。在北方某典型制药厂中其

他类别则以头孢中间体D-S为主,与该厂实际生产情况相吻合,Senta等^[34]研究中也曾在制药废水及其受纳河流中检出多种AZM的中间体,浓度高达 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。说明药厂的生产活动对环境中的抗生素种类存在影响。TCs类是北方某典型制药厂中最大成分占53.1%,其中多种TCs及其对应的代谢产物被检出,Chen等^[35]对畜禽等场地研究中也检出多种TCs及其代谢物。而在南方某典型制药厂占比最低仅为6.3%,只检测到一种四环素类及其对应代谢物。这可能与环境中微生物的组成有关^[36]。

值得注意的是,南、北某典型制药厂均检出多种不在生产清单中的抗生素如TMP和CTC,表明制药厂存在多种污染来源。如空气、降雨和人类活动等

途径^[37, 38]. 同时,南、北某典型制药厂主要生产成分 MLs 类检出占比低,分别占 9.7% 和 1.7%, β -内酰胺类含有不稳定的 β -内酰胺环,在有水存在条件下易

水解,酸、碱和温度升高均能促进 β -内酰胺类水解,说明抗生素的理化性质会影响母体在环境中的检出率.

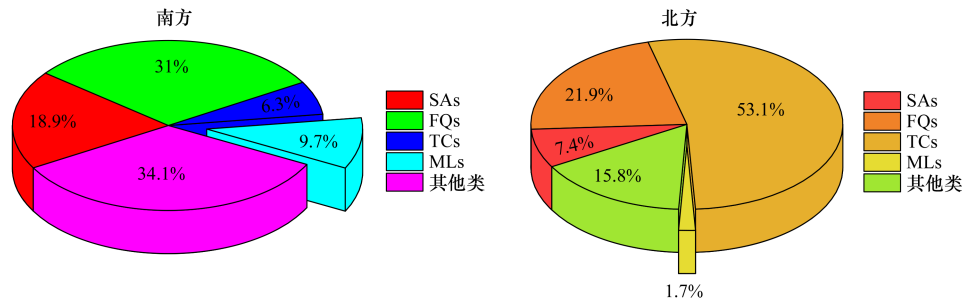


图 5 在南、北方某典型制药厂土壤样品中的抗生素种类

Fig. 5 Types of antibiotics in soil samples of a typical pharmaceutical factory in the south and north

为了对南北方不同制药厂检测到的化合物的分布概况作出全面分析,进行了基于南、北制药厂中化合物含量的主成分分析(PCA),所得结果的得分和加载如图 6 所示,南北方样品置信度区间有重叠,表明两组之间的差异在统计学上不显著,地理位置的差异对污染情况的影响较小.

2.2 水样中抗生素的污染特征

南、北方制药厂废水处理工艺水和地下水水样中共检测到 9 种抗生素(表 4),其中包括 3 种 FQs、3 种 MLs 类和 3 种 SAs 类. 其中磺胺类浓度水平最高,磺胺嘧啶浓度可达 $939 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

在废水处理工艺各工段水样中,检出 7 种不同抗生素,浓度最大值可达 $1151 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 与地下水相比,检出的抗生素种类更多,且浓度更高. 其中南方制药厂 SDZ 检出率为 100%,浓度最大值可达 $939 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (中浓度废水池). 同时,在中浓度进水设施中高达 $939 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDZ 经过水处理后在出水口浓度为 $15.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,同时 88.9% 的抗生素在污水处理过程中被去除,说明制药厂废水水处理设施对抗生素污染

物具有较好的去除效果. 在北方典型制药厂水样中,该厂主要生产离子载体类抗生素 MON,各工段水样中检出率为 100%,浓度范围为 $208 \sim 1151 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,在进水口中 $\rho(\text{MON})$ 为 $1151 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,在出水口检测到 $\rho(\text{MON})$ 为 $208 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 周雅靓等^[39]对四川省 20 家制药企业废水排口的研究中发现,超过 90% 的制药企业总排口检出抗生素残留,浓度介于 $\text{ND} \sim 8550 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 本研究表明,尽管制药厂废水处理工艺对抗生素有一定的去除效果,但仍然有较高浓度的抗生素通过污水处理设施出水向接纳河流排放并输入至地下水中,对周边接纳环境中的土壤和地下水等造成污染.

在地下水样品中检测到多种抗生素. 陈卫平等^[40]对地下水典型抗生素的调查中发现,SAAs、FQs 和 TCs 的检出率分别为 78.9%、100% 和 47.3%. 尽管制药厂地下水抗生素的浓度不高,但地下水与工艺水存在多种同种抗生素,表明抗生素可能通过土壤等介质向地下水发生一定迁移,迁移量有限但制药厂对深层接纳环境造成污染提供了有力的证据.

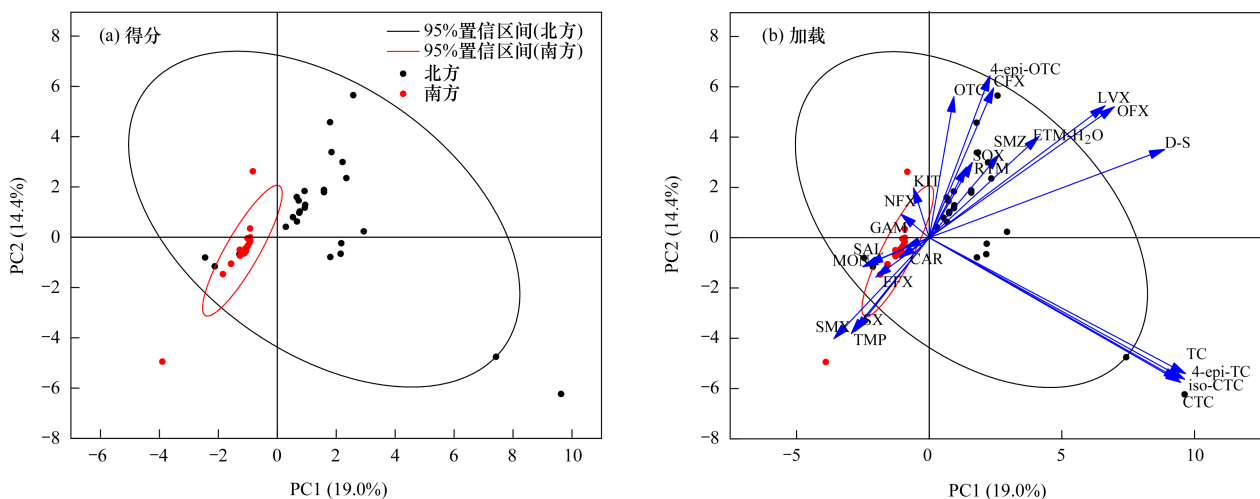


图 6 抗生素在南、北方某典型制药厂土壤样品中的 PCA 分布

Fig. 6 PCA distribution of antibiotics in soil samples from a typical pharmaceutical factory in the south and north

表 4 南、北方某典型制药厂工艺水、地下水检出物质浓度的范围、平均值和检出率¹⁾
Table 4 Range, average values, and detection rates of substances detected in groundwater and process water
of typical pharmaceutical factories in South and North China

采样点	物质	工艺水			地下水		
		范围/ng·L ⁻¹	平均值/ng·L ⁻¹	检出率/%	范围/ng·L ⁻¹	平均值/ng·L ⁻¹	检出率/%
南方	SDZ	0.798~939	200	100	—	—	—
	EFX	0~8.05	8.05	16.7	—	—	—
	LVX	0~5.00	5.00	16.7	—	—	—
	LIN	0~1.68	1.68	16.7	—	—	—
	RTM	—	—	—	0~2.50	2.12	66.7
	MAR	0~9.13	9.13	16.7	—	—	—
	MT	0~134	76.1	66.7	0~2.71	2.71	33.3
北方	LIN	—	—	—	1.12	1.12	100
	MON	208~1151	680	100	2.08	2.08	100
	SMX	—	—	—	0.588	0.588	100

1)“—”表示未检出浓度

2.3 与其他地区制药厂接纳环境介质中抗生素含量比较

中国和印度提供了全球一半的原料药生产量,而中国出口了包括抗生素在内的 60% 的活性药物成分^[41],因此在这些国家中制药厂污染环境介质中检出极高的抗生素浓度,如 Thai 等^[44]在越南制药厂接纳环境水体中检出 250 μg·L⁻¹ 的磺胺类药物, Qiting 等^[42]首次报道了中国制药废水中土霉素残留可达 mg·L⁻¹ 级别,并在其排放下游 20 km 处收集到了含有 250 μg·L⁻¹ 土霉素的地表水^[15]. 制药厂排放原料药的情况也并非只有发展中国家特

有,在严苛的环境管理制度下的发达国家也有类似的报道(表 5),如在丹麦的研究中^[43],在 5.5~10 m 深的地下水中检出浓度高达 1 μg·L⁻¹ 的磺胺类药物.

与其他研究相比,本研究首次调查了制药厂接纳环境中土壤的 80 余种抗生素残留. 尽管没有检出含量极高的抗生素残留浓度,但多种类型的抗生素在多家制药厂不同环境介质中检出,表明制药厂对接纳环境存在一定程度的污染. 制药厂大规模的生产模式与长期大量废水排放,可能对周边环境和人类健康造成重大的影响.

表 5 不同国家制药厂接纳环境介质中的抗生素种类及其浓度水平
Table 5 Types and concentration levels of antibiotic pollution in the receiving environmental media
of pharmaceutical factories vary among different countries.

国家	检出抗生素种类	范围(最大值)/ng·L ⁻¹	环境介质	文献
发展中国家	越南	10	ND~1×10 ⁵ (252 082)	地表水 [44]
	印度	3	ND~1×10 ² (770)	井水 [45,46]
	印度	3	ND~1×10 ³ (1 900 ¹⁾)	土壤 [45,46]
	印度	3	10 ² ~1×10 ⁴ (54 000 ¹⁾)	沉积物 [45,46]
	印度	6	1×10 ³ ~1×10 ⁷ (3.1×10 ⁷)	地表水 [47]
	中国	8	0.1~45.5(45.40)	地下水 [48]
	中国	26	ND~1×10 ² (853)	地表水 [49]
发达国家	巴基斯坦	22	ND~1×10 ⁴ (49 000)	地表水 [50]
	丹麦	6	10~1×10 ³ (6 470)	地下水 [43]
	克罗地亚	9	ND~1×10 ⁴ (30 000)	地表水 [51]
	加拿大	1	1×10 ² ~1×10 ⁴ (14 300)	地表水 [52]
	美国	4	ND~1×10 ³ (2 080)	地表水 [53]

1)此处数值单位为 ng·g⁻¹

2.4 生态风险评估

对南北方典型制药厂土壤样品中检测到的抗生素及其代谢产物进行生态风险评价,各点位的 RQ 如图 7 所示.

为了更好地阐明风险水平,本研究确定了 4 个不同的生态风险水平(RQ ≥ 1:高风险;1 > RQ ≥ 0.1:中等风险;0.1 > RQ ≥ 0.01:低风险;0.01 > RQ:最低风险^[54]). 从[图 7 (b)]中可以看出,SMZ、SQX、TC、

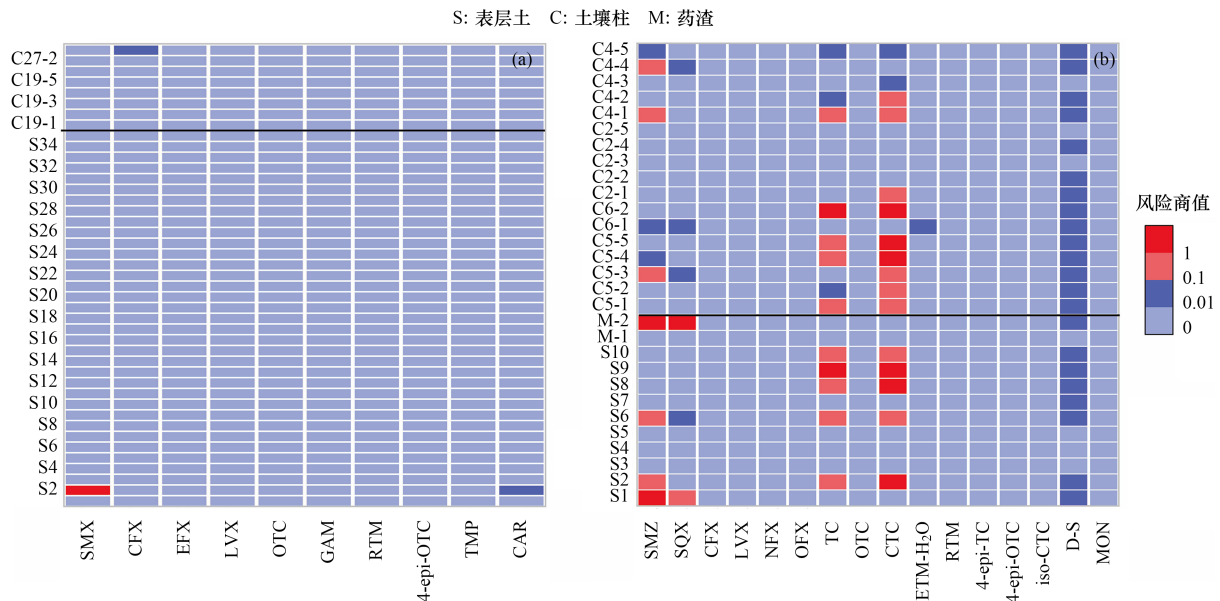


图7 抗生素在受纳土壤中的风险商数分布

Fig. 7 Risk quotient distribution of antibiotics in accepting soil

CTC和D-S这几种污染物在土壤中的生态风险为中到高,其中CTC在48.3%的北方药厂土壤样品中表现出高生态风险($RQ \geq 1$),最高RQ值可达21.3. 该结果表明,典型制药厂土壤中的抗生素污染对生态具有一定的风险. 南方典型制药厂99%样品中抗生素的RQ值均小于0.01,表明该场地抗生素具有较低的生态风险. 存在潜在的生态危害,制药厂的抗生素污染环境的生态风险需要引起关注.

3 结论

(1)在制药厂污染场地的表层土、土壤柱、工艺水、地下水和药渣中可检出累计31种抗生素. 大部分抗生素集中存在于土壤表层,且大部分污染物浓度呈现向下递减规律. 地下水、工艺水样品中同时检出同种抗生素,抗生素可能通过污水处理渗漏迁移至深层地下环境.

(2)场地中的抗生素污染不仅与生产活动有关,还与抗生素的其他污染来源、抗生素的转化降解、土壤中微生物的组成和废水排放的有效管理等因素有密切的关系.

(3)抗生素中间体在多个环境样品中检出,对于抗生素的污染调查不仅需要了解抗生素母体浓度水平,还要对抗生素中间体及其代谢物进行更深入研究.

(4)土壤中残留抗生素存在一定的生态风险,其中CTC呈现出较高生态风险. 制药厂污染场地中暴露出的抗生素生态风险不容忽视,亟需进一步调查并采取相应措施.

参考文献:

- [1] Klein E Y, Van Boeckel T P, Martinez E M, *et al.* Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, **115**(15): E3463-E3470.
- [2] 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.
- [3] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment-a review-part I [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(4): 417-434.
- [4] Zhang T, Li B. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, **41**(11): 951-998.
- [5] Liu X, Steele J C, Meng X Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 161-169.
- [6] Manyi-Loh C, Mamphweli S, Meyer E, *et al.* Antibiotic use in agriculture and its consequential resistance in environmental sources: potential public health implications [J]. *Molecules*, 2018, **23**(4), doi: 10.3390/molecules23040795.
- [7] Marcelino R B P, Andrade L N, Starling M C V M, *et al.* Evaluation of aerobic and anaerobic biodegradability and toxicity assessment of real pharmaceutical wastewater from industrial production of antibiotics [J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2016, **33**(4): 445-452.
- [8] Li Z, Li M, Zhang Z Y, *et al.* Antibiotics in aquatic environments of China: A review and meta-analysis [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2020, **199**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110668.
- [9] Yin Z Z. Distribution and ecological risk assessment of typical antibiotics in the surface waters of seven major rivers, China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021, **23**(8): 1088-1100.
- [10] Liang X M, Chen B W, Nie X P, *et al.* The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the

- Pearl River Estuary, South China [J]. *Chemosphere*, 2013, **92** (11): 1410-1416.
- [11] Tasho R P, Cho J Y. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **563-564**: 366-376.
- [12] Saxena P, Hiwrale I, Das S, *et al.* Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: An Indian perspective [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **408**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124877.
- [13] He Y, Yuan Q B, Mathieu J, *et al.* Antibiotic resistance genes from livestock waste: occurrence, dissemination, and treatment [J]. *npj Clean Water*, 2020, **3**, doi: 10.1038/s41545-020-0051-0.
- [14] Zhang H B, Luo Y M, Wu L H, *et al.* Residues and potential ecological risks of veterinary antibiotics in manures and composts associated with protected vegetable farming [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(8): 5908-5918.
- [15] Li D, Yang M, Hu J Y, *et al.* Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(1): 80-86.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] EC. Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances Part II, office for official publications of the European communities, Italy: [S]. 2003.
- [20] Li C, Chen J Y, Wang J H, *et al.* Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **521-522**: 101-107.
- [21] Zhong S F, Yang B, Lei H J, *et al.* Transformation products of tetracyclines in three typical municipal wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **830**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154647.
- [22] Xu W H, Zhang G, Wai O W H, *et al.* Transport and adsorption of antibiotics by marine sediments in a dynamic environment [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, **9**(4): 364-373.
- [23] Figueroa-Diva R A, Vasudevan D, MacKay A A. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families [J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(8): 786-793.
- [24] Rodríguez-López L, Santás-Miguel V, Cela-Dablanca R, *et al.* Ciprofloxacin and trimethoprim adsorption/desorption in agricultural soils [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, **19** (14), doi: 10.3390/ijerph19148426.
- [25] Strock T J, Sassman S A, Lee L S. Sorption and related properties of the swine antibiotic carbadox and associated *N*-oxide reduced metabolites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (9): 3134-3142.
- [26] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, **45**(4): 1459-1463.
- [27] Maszkowska J, Wagil M, Mioduszevska K, *et al.* Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil [J]. *Chemosphere*, 2014, **111**: 568-574.
- [28] Wegst-Uhrich S R, Navarro D A G, Zimmerman L, *et al.* Assessing antibiotic sorption in soil: a literature review and new case studies on sulfonamides and macrolides [J]. *Chemistry Central Journal*, 2014, **8**, doi: 10.1186/1752-153X-8-5.
- [29] Doretto K M, Peruchi L M, Rath S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 406-414.
- [30] Conkle J L, Lattao C, White J R, *et al.* Competitive sorption and desorption behavior for three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil [J]. *Chemosphere*, 2010, **80** (11): 1353-1359.
- [31] 王悦. 磺胺类抗生素在土壤中迁移转化的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2022.
- Wang Y. Study on leaching and migration behavior of sulfonamides antibiotics in soil [D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [32] Wu J Y, Gao J M, Guo J S, *et al.* Comprehensive analysis of the fates and risks of veterinary antibiotics in a small ecosystem comprising a pig farm and its surroundings in Northeast China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, **445**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130570.
- [33] Mitchell S M, Ullman J L, Teel A L, *et al.* pH and temperature effects on the hydrolysis of three β -lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 547-555.
- [34] Senta I, Krizman-Matasic I, Terzic S, *et al.* Comprehensive determination of macrolide antibiotics, their synthesis intermediates and transformation products in wastewater effluents and ambient waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, **1509**: 60-68.
- [35] Chen Q W, Guo X, Hua G F, *et al.* Migration and degradation of swine farm tetracyclines at the river catchment scale: Can the multi-pond system mitigate pollution risk to receiving rivers? [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 1301-1310.
- [36] Santás-Miguel V, Díaz-Raviña M, Martín A, *et al.* Soil enzymatic activities and microbial community structure in soils polluted with tetracycline antibiotics [J]. *Agronomy*, 2021, **11**(5): 906.
- [37] Sessink P J M, Nyulasi T, Haraldsson E L M, *et al.* Reduction of contamination with antibiotics on surfaces and in environmental air in three European hospitals following implementation of a closed-system drug transfer device [J]. *Annals of Work Exposures and Health*, 2019, **63**(4): 459-467.
- [38] Ferrey M L, Hamilton M C, Backe W J, *et al.* Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 1488-1497.
- [39] 周雅稚, 沙菁洲, 巫明毫, 等. 四川抗生素制药企业废水抗生素残留特征与风险评估 [J]. *中国抗生素杂志*, 2021, **46**(4):

- 346-352.
- Zhou Y L, Sha J Z, Wu M H, *et al.* Risk assessment of antibiotic residues and selective drug resistance in wastewater from antibiotic pharmaceutical enterprises in Sichuan [J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2021, **46**(4): 346-352.
- [40] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5074-5080.
- Chen W P, Peng C W, Yang Y, *et al.* Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5074-5080.
- [41] Ur Rehman M S, Rashid N, Ashfaq M, *et al.* Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries[J]. *Chemosphere*, 2015, **138**: 1045-1055.
- [42] Qiting J, Xiheng Z. Combination process of anaerobic digestion and ozonization technology for treating wastewater from antibiotics production[J]. *Water Treat*, 1988, **3**: 285-291.
- [43] Holm J V, Ruegge K, Bjerg P L, *et al.* Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(5): 1415-1420.
- [44] Thai P K, Ky L X, Binh V N, *et al.* Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **645**: 393-400.
- [45] Rutgersson C, Fick J, Marathe N, *et al.* Fluoroquinolones and *qnr* genes in sediment, water, soil, and human fecal flora in an environment polluted by manufacturing discharges [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(14): 7825-7832.
- [46] Kristiansson E, Fick J, Janzon A, *et al.* Pyrosequencing of antibiotic-contaminated river sediments reveals high levels of resistance and gene transfer elements[J]. *PLoS One*, 2011, **6**(2), doi: 10.1371/journal.pone.0017038.
- [47] Larsson D G J, de Pedro C, Paxeus N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(3): 751-755.
- [48] Shi J Y, Dong Y B, Shi Y Y, *et al.* Groundwater antibiotics and microplastics in a drinking-water source area, northern China: Occurrence, spatial distribution, risk assessment, and correlation [J]. *Environmental Research*, 2022, **210**, doi: 10.1016/j.envres.2022.112855.
- [49] Lin A Y C, Yu T H, Lin C F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2008, **74**(1): 131-141.
- [50] Khan G A, Berglund B, Khan K M, *et al.* Occurrence and abundance of antibiotics and resistance genes in rivers, canal and near drug formulation facilities - a study in Pakistan [J]. *PLoS One*, 2013, **8**(6), doi: 10.1371/journal.pone.0062712.
- [51] Bielen A, Šimatović A, Kosić -Vukšić J, *et al.* Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries [J]. *Water Research*, 2017, **126**: 79-87.
- [52] Kleywegt S, Payne M, Ng F, *et al.* Environmental loadings of active pharmaceutical ingredients from manufacturing facilities in Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 257-264.
- [53] Scott T M, Phillips P J, Kolpin D W, *et al.* Pharmaceutical manufacturing facility discharges can substantially increase the pharmaceutical load to U. S. wastewaters [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 69-79.
- [54] Hernando M D, Mezcuá M, Fernández-Alba A R, *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342.

CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles: Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province: Taking Puding County as An Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)