

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发

戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁*

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 氟喹诺酮类抗生素(FQs)作为常见的药品和个人护理用品(PPCPs)在环境中广泛存在。由于在生物体内很难被代谢, FQs 会通过粪尿排泄等途径进入城市污水处理系统并最终富集到污泥中。并且, 由于其在环境中的累积效应, FQs 的存在极易增强致病菌的耐药性, 限制了污泥的后续资源化利用。为得到适用于污泥中 FQs 的分析方法, 进一步把握 FQs 在污水及污泥处理过程中的固/液分配及降解规律, 研究中选择 4 种代表性 FQs: 氧氟沙星(OFL)、诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)和洛美沙星(LOM)为研究对象, 并通过所设计的正交试验, 考察了固相萃取材料、萃取体系 pH、洗脱剂对 FQs 的固相萃取效率的影响, 在此基础上进一步优化了固相样品中 FQs 的提取方法, 最终建立了细胞破碎, 碱式提取(三乙胺/甲醇/水以 5/25/75 混合), 固相萃取富集(SPE), 磷酸-三乙胺溶液为缓冲盐流动相, 甲醇为有机流动相, 梯度荧光扫描的高效液相色谱-荧光(HPLC-FLD)检测方法。液态样品中 4 种 FQs 的加标回收率采用新方法后可达到 82% ~ 103%; 固态样品中 4 种 FQs 的加标回收率也可达到 71% ~ 101%。同时, 为进一步确认不同运行条件对污泥吸附 FQs 能力的影响, 针对好氧、缺氧和厌氧污泥分别进行了吸附试验研究, 发现处于不同活性状态的污泥(厌氧、缺氧和好氧污泥)对 FQs 的吸附能力呈现出递减的趋势, 但对 FQs 的吸附率都达到 90% 以上。该结论也证实了实际污水处理厂所去除的 50% 的 FQs 主要是通过污泥吸附这一途径实现的。

关键词: 氟喹诺酮类抗生素; 液相色谱; 萃取富集; 污泥; 固/液相分配

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1553-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.047

Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis

DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, DAI Ling-ling, YAN Han, LI Ning*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Fluoroquinolone antibiotics (FQs), as the common pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), are widespread in the environment. FQs contained in wastewater would be ultimately enriched in sludge, posing a potential threat to the consequent sludge utilization. To optimize the analytical method applicable to the determination of FQs in sludge, the authors selected ofloxacin (OFL), norfloxacin (NOR), ciprofloxacin (CIP) and lomefloxacin (LOM) as the target FQs, and established a method which was based on cell lysis, FQs extraction with triethylamine/methanol/water solution, Solid Phase Extraction (SPE) and HPLC-Fluorescence Detection (FLD) determination. After the investigation, phosphoric acid-triethylamine was decided to be the buffer salt, and methanol was chosen as the organic mobile phase. The gradient fluorescence scanning strategy was proved to be necessary for the optimal detection as well. Furthermore, by the designed orthogonal experiments, the effects of the extraction materials, pH, and the eluents on the efficiency of SPE extraction were evaluated, by which the optimal extraction conditions were determined. As a result, FQs in liquid samples could be analyzed by utilizing HLB extraction cartridge, and the recovery rates of the four FQs were in the range of 82% - 103%. As for solid samples, the recovery rates of the four FQs contained reached up to 71% - 101%. Finally, the adsorptivity of the sludge from the different tanks (anaerobic, anoxic and oxic tanks) was investigated, showing gradual decrease in the adsorption capacity, but all adsorbed over 90% of the FQs. This conclusion also confirmed that 50% removal of FQs in the domestic wastewater treatment plant was realized by sludge adsorption.

Key words: fluoroquinolone antibiotics; liquid chromatography; extraction enrichment; sludge; solid/liquid partition

氟喹诺酮类药物(fluoroquinolones, FQs)是人工合成的广谱抗菌药, 其作为一类目前备受关注的药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)被广泛应用于动物和人类感染性疾病的治疗。然而, FQs 具有生物活性和生物累积性等特点, 可以通过多种途径进入环境^[1]。它们的

存在不仅可以改变微生物的群落结构, 还可增强致

收稿日期: 2015-10-07; 修订日期: 2015-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308402, 51538008); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07315-001)

作者简介: 戴晓虎(1962~), 男, 教授, 主要研究方向为城市有机废弃物的处理与处置, E-mail: daixiaohu@tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lining@tongji.edu.cn

病菌的耐药性,对生态系统安全造成隐患并最终威胁人类的健康^[2].

FQs 影响环境的主要途径之一是通过市政管网进入污水处理厂并富集于污泥中,最终伴随着污泥的处理处置的过程(比如土地利用、填埋等)进入食物链,其累积作用也使得在剩余污泥中的浓度往往高于在初沉污泥中的浓度^[3, 4]. 因而,污水处理厂的污水以及污泥中 FQs 的存在水平、出现频率和去除效率是目前广大研究者们关注的重点^[5~9]. 已有的研究多通过气相色谱或液相色谱与不同检测器联用的方法[如紫外(UV)^[10]、荧光(FLD)^[11, 12]、串联质谱(MS/MS)^[13, 14]等]对 FQs 在污水中的浓度和频率进行检测,研究其去除机制^[15, 16]. 近年来,利用液相色谱-串联质谱的对 FQs 进行分析的方法应用最为广泛. 然而,由于污泥成分复杂,样品前处理中所添加的各类物质以及色谱分析中常用的磷酸盐缓冲溶液容易造成以 MS/MS 为代表的各类精密检测器的损坏^[14]. 另外,虽然浓缩富集样品的方法多样,但是由于 PPCPs 种类繁多,对于特定种类 FQs 的检测方法针对性不强,而且分析方法成本昂贵,方法间的差距较大,可比性低^[16, 17].

针对 FQs 在污泥这种复杂基质中的相关研究还不够完善以及相关分析方法存在不足的现状,本研究建立了一种适合于污泥中 FQs 分析的方法. 本研究选取了 4 种日常使用量较大,在环境中的检出频率高,并广泛存在于污泥中的 FQs 作为研究对象,以方便与已有报道的方法和结果进行横向比较. 主要针对所选取的 4 种 FQs 的性质,分析对比它们在不同有机流动相下的色谱图和其荧光光谱,建立针对液体样品的 HPLC-FLD 色谱检测方法. 在此基础上,作者通过设计的正交试验,考察固相萃取材料、萃取体系 pH、洗脱剂对固相萃取效率的影响;并以实际水样中 FQs 的回收率为标准,确定最佳萃取条件;同时,依据萃取剂种类和萃取方式两个方面的考察结果,开发了适用于污泥样品中 FQs 富集净化的方法. 所开发的方法也被作者应用于不同条件下(好氧、缺氧和厌氧)的污泥吸附试验研究中以分析污水处理系统中 FQs 的去除途径,并以实际生活污水处理系统中的取样分析结果进行验证. 该分析方法的建立能够为今后进一步研究污泥处理工艺对 FQs 的作用机制提供技术基础,因而对污泥的资源化利用也具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 设备和仪器

本研究中所涉及到的仪器为:Agilent Technologies1260 高效液相色谱(美国 Agilent 公司)、12 孔固相萃取仪(德国 CNW 公司)、DC12H 型 12 位氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司)、涡旋混匀器(德国 silent shake 公司)、FE20K 型 pH 计(德国 METTLER TOLDO 公司)、FS-1200N 型超声波细胞破碎机(上海生析超声仪器有限公司)、H2050R 型离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司)、KS260 型振荡器(IKA)、Millipak@ Express 型 Milli Q 纯水机(美国 Millipore 公司)、AquaLog 型荧光扫描机器(法国 HORIBA 公司).

1.2 材料和试剂

试验所需 OFL、NOR、CIP、LOM 这 4 种标准品均购自 Sigma 公司. 固相萃取小柱购自德国 CNW 公司和美国 Waters 公司,甲醇、乙腈、磷酸、三乙胺等色谱纯试剂购自上海安谱公司,甲酸购自 FLUKA,试验用水为去离子水和 Millipore 水.

1.3 溶液配制及标准曲线

标准贮备液的配制方法为:分别称取 20.00 mg 标准品,用 pH = 3.0 的甲酸溶液溶解并定容到 200 mL 容量瓶,配置成 100 mg·L⁻¹ 的标准储备液,存储于棕色瓶中. 置于 4℃ 冰箱保存.

FQs 梯度标准液的配制方法为:移取一定体积的标准液,用初始流动相(磷酸-三乙胺:甲醇 = 80%:20%)稀释并定容,配制成 10 mg·L⁻¹ 浓度的标准工作液. 再将 10 mg·L⁻¹ 的标准液稀释定容到不同浓度梯度的标准液.

磷酸-三乙胺缓冲盐的配制方法为:将磷酸按体积稀释到 0.1%,再加入三乙胺调节 pH 到 3.0.

为了保证分析的稳定性和准确性,研究中用初始流动相将标准贮备液稀释成 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg·L⁻¹ 梯度浓度标准液,分别以各种物质的浓度对峰面积进行线性回归分析,得到的工作曲线及线性范围.

1.4 污泥样品的采集与准备

污泥样品取自实验室规模运行的 A/A/O 工艺反应器中的好氧、缺氧和厌氧各槽以及上海市某典型城市生活污水处理厂的浓缩池. 所采集的污泥样品均用干净的铝箔制成的碗状容器盛装,立即保存于 -20℃ 冰箱内,完全冷冻约 8 h 后,置于冷冻干燥机中干燥 72 h. 研磨干燥后的样品并过 40 目筛,以

去除较大的颗粒,方便后续分析。

反应器的进水采用人工配水,连续式运行并稳定至少 30 d,反应器中污泥浓度为 $3\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用于吸附试验的灭活污泥采用高温灭菌的方法,从反应器中采集一定体积的污泥,清水洗涤 3 次,静置沉淀,弃去上清液。在高温灭菌锅中 120°C 灭菌 30 min。抑制污泥采用加入叠氮化钠抑制剂来抑制微生物的活性,只保留微生物的物理吸附能力^[18],叠氮化钠的添加浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同状态下污泥的吸附能力的研究主要通过摇瓶试验,每个 250 mL 的锥形瓶中加入浓度为 $3\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污泥混合液 150 mL,并同时加入 FQs 标样,使其浓度达到 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将锥形瓶放入摇床,转速 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度设定为 25°C ,分别在 10、30、60、90、150、300 min 取样。样品 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min,过膜及调节 pH 到 3.0 后,测定 FQs 的浓度。

FQs 在污泥上的吸附率计算公式如下:

$$\text{吸附率} = \left(1 - \frac{\text{液相中 FQs 总量}}{\text{FQs 总量}}\right) \times 100\%$$

式中,吸附率:吸附于污泥上的 FQs 占总 FQs 量的百分比;液相中 FQs 的总量:直接测量得到的反应一定时间后液相中 FQs 的总量,为液相中 FQs 瞬时浓度和总体积的乘积;FQs 总量:系统中原始 FQs 的总量,为液相中的原始浓度和总体积的乘积。

表 1 荧光检测器和紫外检测器的对比

Table 1 Comparison between FLD and UV detector

检测器	仪器定量 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	线性范围 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	R^2	仪器精密密度 RSD ($n=3$)/%	灵敏度
UV	10.2~20.6	0.5~20	>0.999	0.23~0.86	较差
FLD	2.4~5.4	0.02~2	>0.999	0.19~0.83	较高

同时,不同 FQs 物质虽然主体结构相似,最佳激发和发射波长差距不大,但不同物质间仍有接近 10 nm 甚至 30 nm 的不同。对于 NOR 和 CIP,在激发和发射波长分别为 278 nm 和 445 nm 时检测效果较好,但在此发射波长下 OFL 的荧光强度较弱。三维荧光扫描分析后的结果表明,若选择平衡居中的 285 nm 和 470 nm 作为荧光激发和发射波长,该光谱相对于 278 nm 和 445 nm 的光谱条件而言,NOR 和 CIP 的荧光强度降低 15%~19%,但 LOM 和 OFL 的荧光强度则分别提高了 29% 和 60%。因此,采用某一确定的激发和发射波长,将会对各种物质的检测灵敏度造成很大影响。需根据 4 种物质的荧光扫描光谱图(见图 1)来分别确定每种物质最佳激发和发射波长。结果显示,OFL 的最佳激发和发射波长

1.5 分析方法的建立

针对 FQs 的分析,所采用的仪器条件(主要包括:流动相、检测器及检测波长等)是提高分析效率的基础,需要进一步进行优化。研究中主要通过正交试验的分析,选取固相萃取条件(SPE 填料类型、萃取液 pH 值、洗脱液类型及洗脱体积等)的最优值。在此基础上,考察实际水样 pH、 Na_2EDTA 等原始条件对回收率的影响,并进一步优化萃取溶剂以及 FQs 的提取方法以建立固相中 FQs 的回收分析方法。

除流动相和扫描波长外,分析中使用的液相色谱条件为:Agilent XDB-C18 柱($150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5.0\text{ }\mu\text{m}$),进样体积 $20\text{ }\mu\text{L}$,流量 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温箱控温 30°C ,每个样品运行时间为 18 min。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 检测器及波长的选择

检测器的选择是样品中 FQs 定量分析的基础。根据 FQs 的特性,其在荧光扫描和紫外扫描的情况下都能够出峰。对 4 种 FQs 样品的两种检测器的对比分析结果如表 1 所示,两种检测器的工作曲线线性关系都很好,FLD 检测器的定量限比 UV 检测器的低一个数量级,具有更高的灵敏度,因而更能满足实际样品中低浓度 FQs 的检测分析。

为 295 nm 和 500 nm,NOR 和 CIP 的最佳激发和发射波长分别为 278 nm 和 445 nm,而 LOM 分别为 285 nm 和 470 nm。根据物质的出峰时间,得到表 2 所示的梯度扫描波长。

表 2 梯度扫描波长/nm

Table 2 Gradient scanning wavelength/nm

类型	0~9.5 min	9.5~14min	14~18min
激发波长	295	278	285
发射波长	500	445	470

2.1.2 流动相的选择

FQs 结构中存在叔胺基和羧基,属于两性化合物。已有研究证实了在 pH 3~4 时,FQs 分子的光谱稳定,并且强度最大,向缓冲盐流动相中加入三乙胺、BR 缓冲液等可以扫除尾峰,改善峰形^[11, 19]。因

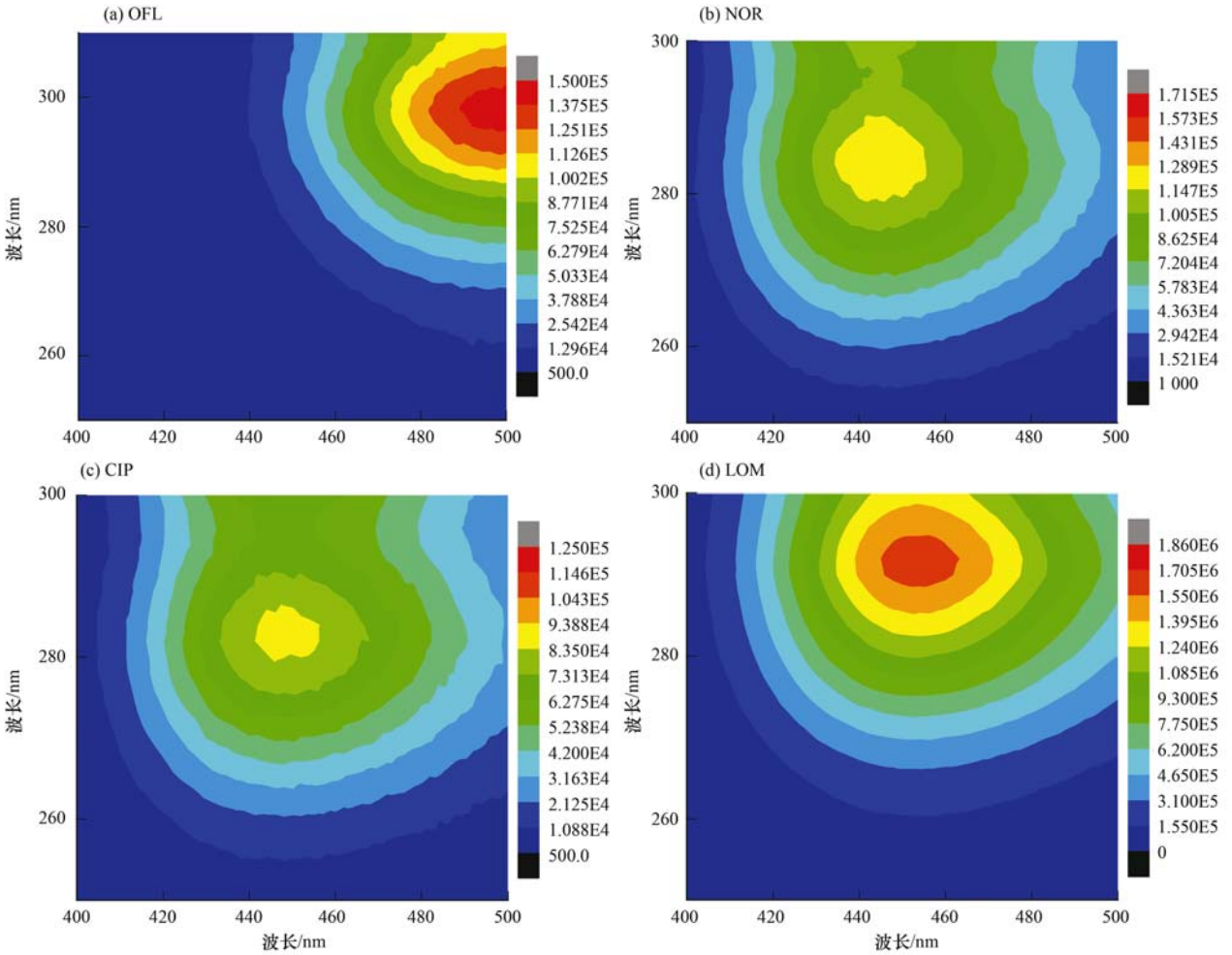


图 1 4 种物质的荧光扫描图
Fig. 1 Fluorescent scanning results of the four FQs

此,本研究中样品和流动相的 pH 值均调节为 3.0,缓冲液选取为磷酸盐-三乙胺体系.同时,也有研究表明若以乙腈为有机流动相,对包括诺氟沙星和环丙沙星在内的 9 种氟喹诺酮类物质(不含氧氟沙星)的分离测试有利^[20].然而,对于本研究选取的 4 种 FQs,如图 2 所示,当选用乙腈为流动相时,由于洗脱太快,氧氟沙星和诺氟沙星会发生峰重叠(重叠于第一个大峰处,约 3.3 min 处),导致分离度差,即使降低流速并降低乙腈比例到 5%也不能达到理想的效果^[19, 21].研究中改用甲醇为有机流动相,并调节甲醇占流动相的体积比分别为 15%、20%、30%进行色谱分析,色谱图分别为图 3~5,发现氧氟沙星和诺氟沙星的分离效果得到改善.以峰型、分离效果和出峰时间为选择标准,最终确定流动相的参数为:(A)磷酸-三乙胺溶液(pH=3.0)和(B)甲醇,且缓冲盐和有机相的比例 A:B=80%:20%.

如表 3 所示,在标线范围内,4 种物质的标准曲

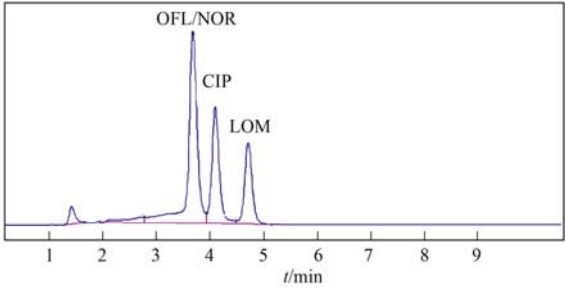


图 2 乙腈为有机流动相时色谱图
Fig. 2 Chromatograph with acetonitrile as the mobile phase

线的 R^2 均大于 0.999.

2.2 固相萃取条件优化

对于环境样品,通常采用固相萃取的方法对目标物进行富集、浓缩和净化.本研究用回收率来评判富集方法的优劣,在重现性较好的情况下,回收率越接近 100%,说明所建立方法越好.本研究中最容易影响固相萃取结果的因素来设计正交试验,包括 SPE 填料类型、萃取液 pH 值、洗脱液类型及

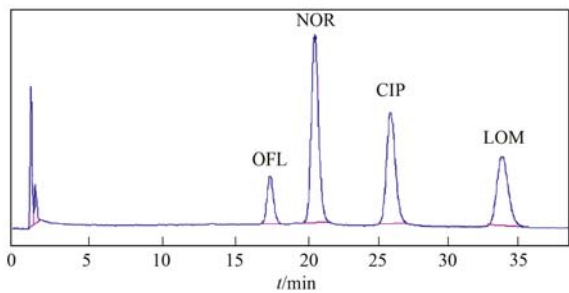


图3 甲醇占流动相 15% 的色谱图
Fig. 3 Chromatograph with 15% methanol as the mobile phase

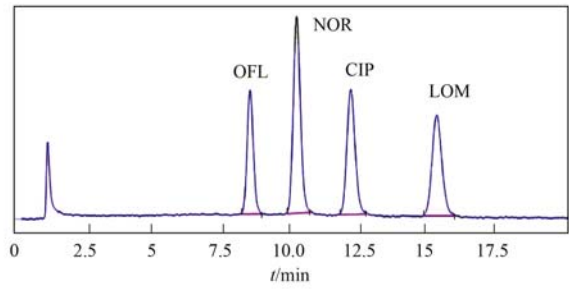


图4 甲醇占流动相 20% 的色谱图
Fig. 4 Chromatograph with 20% methanol as the mobile phase

洗脱体积. 设计 L9(3⁴) 正交表, 因素水平设计如表 4 所示. 这其中 SPE 填料类型是最为关键的因素, 已有报道主要集中为 HLB、C18 和 SCX 三类, 这 3

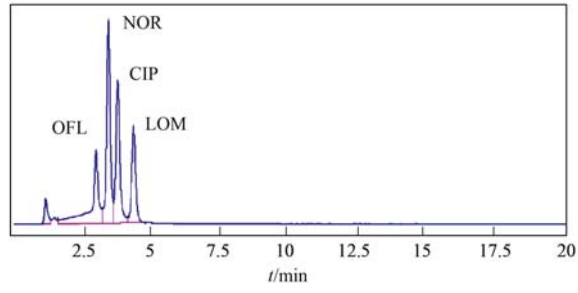


图5 甲醇占流动相 30% 的色谱图
Fig. 5 Chromatograph with 30% methanol as the mobile phase

类填充材料对于目标 FQs 的截留能力由于其机制不同而在很大程度上可能存在差异. HLB 小柱的吸附剂是由亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物, 其保留机制为反相, 通过一个“特殊的极性捕获基团”来增加对极性物质的保留提供很好的水浸润性. 而 C18 小柱是在高纯硅胶基质上单键键合十八烷基氯硅烷 [—Si(CH₃)₂C₁₈H₃₇] 的强疏水性填料, 经端基封尾处理, 也是典型的反相保留机制, 是疏水性最强的硅胶基质吸附剂, 对非极性化合物具有出色的强保留特性, 对大多数有机物都有保留, 因而也是应用最为广泛的 SPE 吸附剂. SCX 小柱则是一种通过苯磺酸官能团作用的强阳离子交换柱, 其选择性较强.

表3 FQs 的线性范围、回归方程、相关系数、和仪器定量限

Table 3 Linear range, regression equation and correlation coefficients of FQs, and the quantification limit of the instrument

FQs	保留时间	线性关系	线性范围	R ²	仪器定量限 (信噪比 10)
OFL	8.52	y = 498.22x - 3.21	0.02 ~ 2	0.999 4	15.41
NOR	10.20	y = 916.21x - 8.51	0.02 ~ 2	0.999 0	10.17
CIP	12.15	y = 672.06x - 5.06	0.02 ~ 2	0.999 2	15.91
LOM	15.25	y = 644.31x - 3.91	0.02 ~ 2	0.999 4	20.55

表4 正交试验因素水平

Table 4 Factors and levels of the orthogonal experiment

水平	A SPE 小柱类型	B 萃取 pH 值	C 洗脱剂种类(体积比)	D 洗脱体积/mL
1	HLB	3	6% 氨水/甲醇	2.5
2	C18	7	2% 甲酸/甲醇	4
3	SCX	10	95% 甲醇	6

用去离子水将 4 种 FQs 均配制成浓度为 5.0 μg·L⁻¹ 的溶液 100 mL. 通过固相萃取浓缩富集后, 所测定的回收率利用 EXCEL 对正交试验结果进行极差分析, 结果表明: OFL、NOR 和 CIP 的最佳萃取条件为 I: A2B1C1D3; LOM 的最佳萃取条件为 II: A1B1C1D3. 因此固相萃取条件对 4 种 FQs 回收率的影响程度从大到小依次为: 固相萃取小柱类型 > 萃取溶液 pH 值 > 洗脱剂种类 > 洗脱剂体积. 综上,

C18 或 HLB 萃取小柱对目标 FQs 的回收率最好, 其他的最佳萃取条件为: 萃取溶液 pH = 3.0, 洗脱剂为 6% 氨水/甲醇, 洗脱体积 6 mL. 在上述试验条件下得到的回收率为 84.6%、96.2%、96.9% 和 98.1%. 另外, 在最佳萃取条件下, 二次洗脱后的洗脱液中基本不能测出 FQs, 因而, 6 mL 的一次洗脱已能满足回收率的要求.

因为 C18 和 HLB 针对不同的 FQs 均取得了较

优的回收率,并且与去离子水配置的溶液相比,实际样品中的杂质会影响萃取的效果,造成回收率的下降,对两者的取舍应由实际样品的回收率来决定. 研究中利用对实际污水处理厂出水加标测定回收率的方法来比选两种萃取小柱,出水过膜后调节样品的 pH = 3.0, SPE 采用 6 mL 的 6% 氨水/甲醇溶液进行洗脱,加标回收率结果如表 5 所示.

表 5 C18 和 HLB 在出水投标后的回收率/%

Table 5 FQs recovery rates of C18 and HLB columns/%

项目	OFL	NOR	CIP	LOM
C18	72.2	109.4	69.0	53.4
HLB	116.7	71.3	74.4	72.9

由表 5 可以看出,HLB 小柱抗干扰能力更强,虽然 NOR 的回收率低于采用 C18 小柱的情况,但也依然保持在 70% 以上. 其余 3 种物质的加标回收率均保持在 70% ~ 120% 之间,并且通过 HLB 小柱回收的样品的回收率整体高于经过 C18 小柱处理的样品,所以 HLB 被选为后续试验的萃取小柱.

2.3 实际水样中的条件优化

如前所述,样品中的 pH、重金属的浓度等因素会影响到目标 FQs 的实际回收率,因而有必要考察不同的 pH 条件以及 EDTA 浓度的情况下,FQs 的回收率的差异.

2.3.1 水样 pH 值

用甲酸和氢氧化钠溶液将加标 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 100 mL 水样调至 pH 为 2 ~ 9,对比不同 pH 下的回收率. 如图 6 所示,pH 3 ~ 4 时,4 种 FQs 的回收率保持在 77% ~ 89%; 随着 pH 的升高,pH 6 ~ 8 时,回收率降到 50% ~ 70%; pH = 9 时,回收率又有一定的回升. 可见,偏中性条件下,4 种 FQs 的回收率都较低,将水样调节为 pH = 3.0 整体回收率最高.

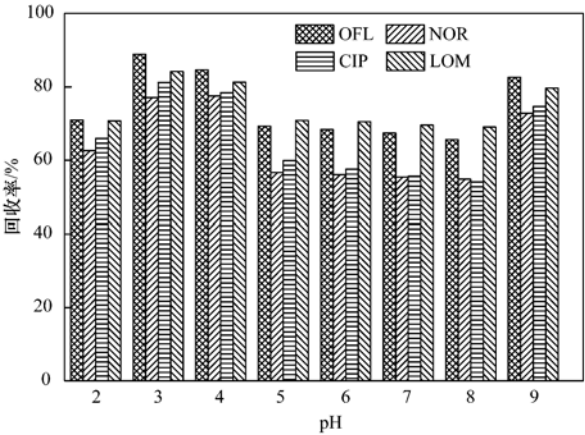


图 6 不同 pH 下目标物的回收率

Fig. 6 FQs recovery rates at different pH

且从图 6 中可看出,同一 pH 条件下,氧氟沙星和洛美沙星相比诺氟沙星和环丙沙星的回收率更高.

2.3.2 Na_2EDTA 的影响

Na_2EDTA 可去除水样中存在的金属离子及玻璃容器表面对 FQs 富集的影响,因此,为提高实际水样的加标回收率,向污水处理厂的出水中投加 Na_2EDTA 以分别达到 0.6、1.2、3 和 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度. 结果如图 7 所示.

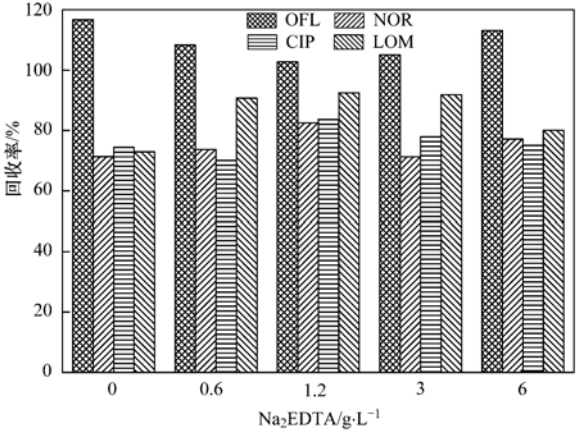


图 7 不同 Na_2EDTA 投加量时目标物的回收率

Fig. 7 FQs recovery rates with different addition amount of Na_2EDTA

由图 7 可知, Na_2EDTA 的投加主要对 NOR、CIP 和 LOM 的回收率有一定的提高,且针对城市污水处理厂二级出水,投加浓度到 $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (约 $3.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时的回收率最高,达到 82% ~ 103%.

2.4 固相中 FQs 分析方法的建立

影响从固相中提取 FQs 的主要因素有:①萃取溶剂,如有机溶剂和酸碱液以一定比例混合的溶剂. 已有的研究一般采用酸或碱溶液和有机溶剂混合后提取,其中以酸式提取的居多^[20~23];②提取方法,包括振荡、清洗器超声波萃取、破胞超声波萃取. 本研究主要通过样品中加标测回收率的方法来确定合适的萃取溶剂和提取方法.

2.4.1 酸式提取

利用细胞破碎方式,采用甲醇与磷酸-三乙胺缓冲盐 (pH = 3.0) 不同混合比例的萃取试剂对污泥进行萃取,试验结果如图 8 所示.

即使改变甲醇的比例,也不能取得高的回收率,尤其是采用 100% 有机相提取时,回收率甚至低于污泥的本底值. 已有研究中采用较多的 50% : 50% 的比例,也只有 OFL 取得了好的回收率. 因此酸式提取不适合本试验污泥中 FQs 的提取.

2.4.2 碱式提取

萃取剂选用三乙胺/甲醇/水以 5/25/75 比例混

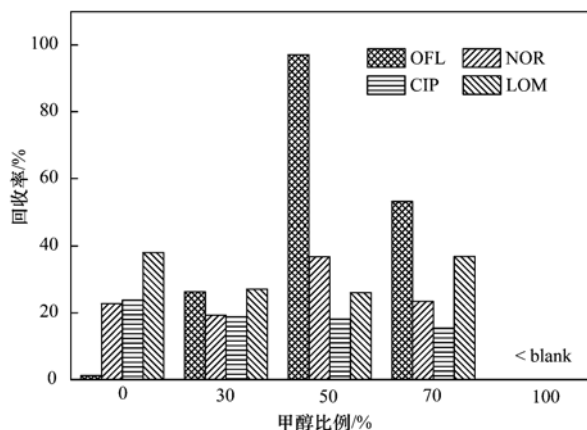


图 8 甲醇比例对污泥萃取的影响

Fig. 8 Effect of methanol ratio on FQs extraction from sludge samples

合,加 20 mL 到污泥中,破碎萃取离心,收集上清液,重复上述步骤,将两次的上清液合并,稀释到 300 ~ 500 mL,然后按液相方法测定. 图 9 对比了不同的方式的提取效果(包括破碎机、清洗器、振荡).

从图 9 看出,碱式提取的效果明显优于酸式提取,几种萃取剂和提取方式的回收率普遍在 50% 以上. 虽然 3 种提取方式的 OFL 回收率都较高,为 80% 以上. 但超声和振荡对其余 3 种物质的回收率都低于 70%,而细胞破碎机对 4 种物质的回收率分别达到了 101.0%、80.0%、72.2% 和 70.8%. 因此,3 种提取方式中细胞破碎机的效果最佳. 同时,二次萃取的回收比例分别为 1.7%、1.5%、10.8% 和 0.6%,表明即使再添加萃取次数,也不能再提高回收率,两次萃取就能满足要求.

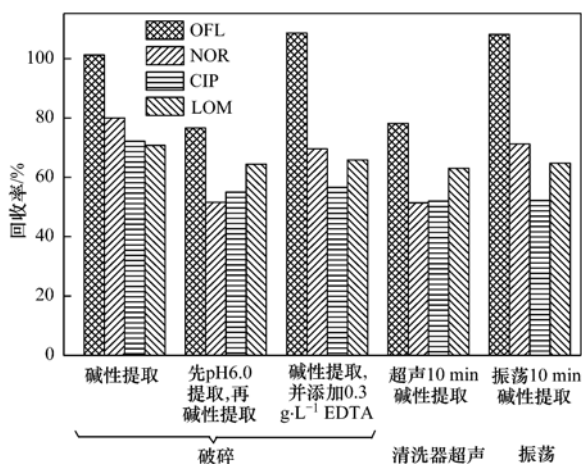


图 9 碱式萃取回收率

Fig. 9 Recovery rates of alkaline-related extraction

因此,污泥中 FQs 的萃取和净化步骤总结如下:冷冻干燥后的污泥进行机械粉碎,并过 40 目筛以去除泥样中的大粒径的颗粒. 将 0.2 g 前处理后

的冷干污泥及 20 mL 萃取剂置于 40 mL 离心管中,振荡 5 min,混匀后,转移到 50 mL 烧杯中,将细胞破碎机的探头置于液面下 1/3 处,超声功率设为总功率的 30%,每次超声时间为 5 min,间歇工作(开 3 s,停 2 s). 超声后溶剂转到离心管中,5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,收集上清液,重复萃取步骤,并合并两次萃取剂. 抽滤后,利用甲酸将滤液调节到 pH = 3.0. 如产生了新的沉淀,再次抽滤,收集滤液,用超纯水稀释,使有机溶剂的比例低于 5%,然后用固相萃取的方法净化 and 浓缩样品,步骤同水样步骤.

2.5 不同运行条件下污泥及实际污水处理厂中 FQs 的分析

2.5.1 不同运行条件下污泥中的 FQs 分析

如图 10 所示,即便在同一污水处理系统中,处

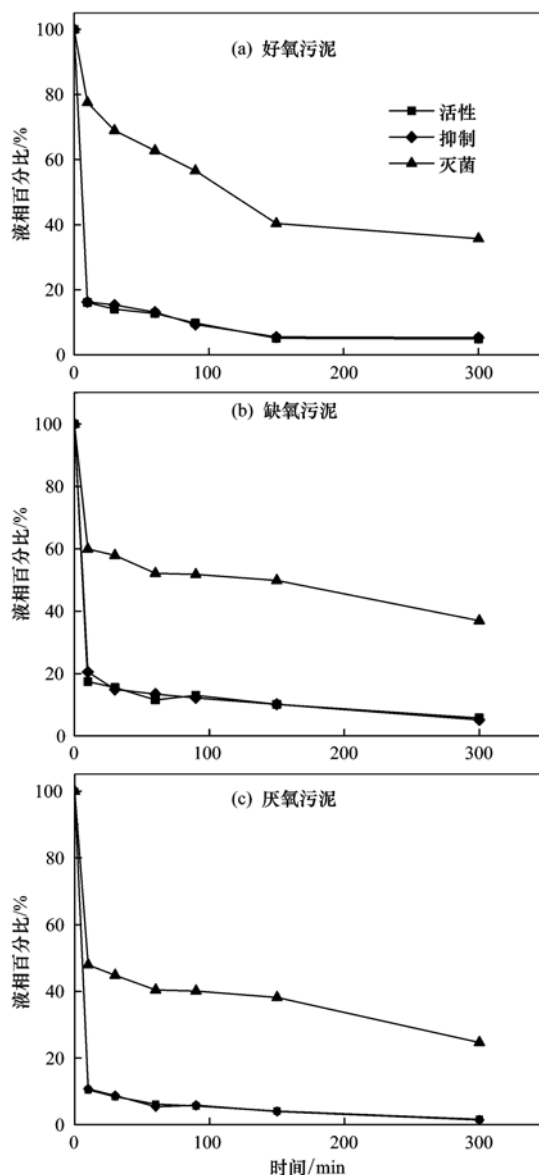


图 10 不同污泥对 OFL 的吸附平衡时间

Fig. 10 Time of equilibrium distribution of OFL in different sludge

在不同状态下的污泥对于 FQs 的吸附能力不同,这自然也会直接影响 FQs 在固/液相中的分配. 图 10 列出了在不同种类、不同状态下的污泥对 OFL 的吸附平衡时间,其余 3 种 FQs 由于其结构类似,吸附结果也基本一致.

可见,① 活性状态的 3 种污泥对 FQs 的吸附主要发生在前 10 min. 若考虑达到稳定吸附平衡时间,好氧污泥需要 150 min 左右,厌氧污泥和缺氧污泥的平衡时间相对短,只需 60 min 左右. ② 过 300 min 的吸附平衡后,3 种污泥的活性状态和抑制状态的吸附平衡率接近,说明 300 min 内 FQs 基本没受到降解,在污水中的去除主要还是通过被吸附. ③ 经过灭菌后,污泥的吸附能力明显变弱,液相中的比例由活性和抑制污泥的 5% 升至 30.4% (好氧污泥),5% 升至 36.9% (缺氧

污泥),1.5% 升至 24.7% (厌氧污泥),这是由于高温水解使细胞结构破坏,同时,胞外聚合物 EPS 发生了降解,使污泥丧失了好的絮凝吸附性能,致使液相中 OFL 的浓度升高. ④ 3 种污泥的活性状态对 OFL 的吸附去除都达到了 94% 以上,其中厌氧污泥的吸附去除能力最强,达到了 98% 以上,好氧污泥的吸附能力略强于缺氧污泥.

300 min 后 4 种 FQs 的平衡吸附率如表 6 所示,除了缺氧污泥对 NOR 和 CIP 的吸附能力强于好氧污泥外,NOR、CIP、LOM 都符合上述 OFL 的平衡吸附规律. 另外,3 种污泥的活性状态对 FQs 的去除率都达到了 90% 以上,而污泥对 FQs 的降解能力相对较弱,说明在实际污水处理厂中,FQs 的去除主要还是通过吸附,而不是降解.

表 6 FQs 平衡吸附率/%

Table 6 Equilibrium distribution rates of FQs in different sludge/%

FQs	好氧污泥			缺氧污泥			厌氧污泥		
	活性	抑制	灭菌	活性	抑制	灭菌	活性	抑制	灭菌
OFL	95.1	94.7	69.6	94.3	94.8	63.1	98.4	98.5	75.3
NOR	96.6	96.4	80.0	97.9	98.0	78.6	99.3	99.4	85.9
CIP	95.1	95.3	79.9	97.4	97.4	78.1	99.3	99.2	85.9
LOM	93.9	93.2	68.1	92.1	92.4	59.7	97.4	97.4	70.9

2.5.2 实际污水处理厂中 FQs 的检测分析

在上述方法开发以及吸附试验验证的基础上,以上海某典型城市生活污水处理厂的进水、出水和剩余污泥为研究对象,按照建立的分析检测方法对 4 种 FQs 在夏季的 7 月和 8 月的进出水中的浓度和剩余污泥中的含量进行了检测,其中进水取 500 mL,出水取 1 000 mL. 检测结果如表 7 所示:4 种 FQs 都被检出,7 月中 OFL 的浓度最高^[24],达到了 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其余 3 种物质的浓度在 0.2 ~ 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 出水中,4 种 FQs 的浓度都降到了 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,甚至 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率分别达到了 71.7%、65.9%、49.6% 和 77.5%,污泥中 4 种 FQs 的含量也以 OFL 的最高,其次是 NOR、CIP 和 LOM. 8 月的样品中,进水的 FQs 的浓度普遍相对于 7 月有所降低,但依然是 4 种 FQs 中浓度最高的. 另外,相对于其它 3 种 FQs 的去除率依然保持在 70% 以上,OFL 的去除率只有 20% 左右,这可能和进水中 FQs 浓度的波动有关. 出水中 4 种 FQs 的浓度依然在 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下.

如上所述,FQs 在污水处理厂的去除了主要通过吸附,因此污泥中 FQs 的浓度会相对较高^[25]. 表 7 中 7 月和 8 月的剩余污泥中检出 FQs 的浓度也验证

了这一点.

表 7 实际污水处理厂中 FQs 的检测

Table 7 Detection of FQs in the real wastewater treatment plant

月份	水样	OFL	NOR	CIP	LOM
7	进水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	2 040	412	327	208
	出水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	578	140	165	46.7
	剩余污泥(以干重计)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	11.2	1.27	0.391	0.06
8	进水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	1 043	310	216	111
	出水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	843	46	56	21
	剩余污泥(以干重计)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	8.06	1.77	0.79	0.19

3 结论

(1) 本研究建立了细胞破碎,碱式提取(三乙胺/甲醇/水以 5/25/75 混合),固相萃取富集,磷酸-三乙胺溶液为缓冲盐流动相,甲醇为有机流动相,梯度荧光扫描的 HPLC-FLD 检测方法对污泥中 FQs 含量进行分析.

(2) 对处于不同活性状态的污泥对 FQs 的吸附率进行分析,结果表明:所选取的反应器中各类污泥对 FQs 的吸附率都达到 90% 以上,但厌氧、缺氧和好氧污泥对 FQs 的吸附能力呈现出递减的趋势.

(3) 某实际污水厂进出水以及剩余污泥中的 4 种 FQs 的浓度及含量规律也证实了污水处理厂主要

通过污泥的吸附实现对 4 种 FQs 的去除. 进出水中 OFL 的浓度最高, 其次是 NOR 和 CIP, LOM 的浓度相对最低. 剩余污泥中 4 种 FQs 含量也遵循上述规律.

参考文献:

- [1] 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 等. 北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4257-4266.
- [2] Jjemba P K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, **63**(1): 113-130.
- [3] Okuda T, Yamashita N, Tanaka H, *et al.* Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants [J]. Environment International, 2009, **35**(5): 815-820.
- [4] Jia A, Wan Y, Xiao Y, *et al.* Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant[J]. Water Research, 2012, **46**(2): 387-394.
- [5] Zhou J L, Zhang Z L, Banks E, *et al.* Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 655-661.
- [6] Ternes T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. Water Research, 1998, **32**(11): 3245-3260.
- [7] Santos J, Aparicio I, Alonso E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: seville city (Spain) [J]. Environment International, 2007, **33**(4): 596-601.
- [8] Martín J, Santos J L, Aparicio I, *et al.* Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting [J]. Science of the Total Environment, 2015, **503-504**: 97-104.
- [9] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2013, **92**(4): 435-444.
- [10] Turiel E, Martín-Esteban A, Tadeo J L. Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, **562**(1): 30-35.
- [11] Golet E M, Alder A C, Hartmann A, *et al.* Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in solid-phase extraction urban wastewater by and liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Analytical Chemistry, 2001, **73**(15): 3632-3638.
- [12] He K, Blaney L. Systematic optimization of an SPE with HPLC-FLD method for fluoroquinolone detection in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **282**: 96-105.
- [13] Lee H B, Peart T E, Svoboda M L. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1139**(1): 45-52.
- [14] Ferdig M, Kaleta A, Buchberger W. Improved liquid chromatographic determination of nine currently used (fluoro) quinolones with fluorescence and mass spectrometric detection for environmental samples[J]. Journal of Separation Science, 2005, **28**(13): 1448-1456.
- [15] Kim S D, Cho J, Kim I S, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters[J]. Water Research, 2007, **41**(5): 1013-1021.
- [16] Camacho-Muñoz M, Santos J L, Aparicio I, *et al.* Presence of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain) main watersheds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 1159-1162.
- [17] McClellan K, Halden R U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey[J]. Water Research, 2010, **44**(2): 658-668.
- [18] Maurer M, Escher B I, Richle P, *et al.* Elimination of β -blockers in sewage treatment plants[J]. Water Research, 2007, **41**(7): 1614-1622.
- [19] Nakata H, Kannan K, Jones P D, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection [J]. Chemosphere, 2005, **58**(6): 759-766.
- [20] Turiel E, Bordin G, Rodríguez A R. Trace enrichment of (fluoro) quinolone antibiotics in surface waters by solid-phase extraction and their determination by liquid chromatography-ultraviolet detection[J]. Journal of Chromatography A, 2003, **1008**(2): 145-155.
- [21] Peng X Z, Tan J H, Tang C M, *et al.* Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, **27**(1): 73-79.
- [22] Lillenberg M, Yurchenko S, Kipper K, *et al.* Simultaneous determination of fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography electrospray ionization-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, **1216**(32): 5949-5954.
- [23] Golet E M, Strehler A, Alder A C, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction [J]. Analytical Chemistry, 2002, **74**(21): 5455-5462.
- [24] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, *et al.* Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(10): 3421-3429.
- [25] 高立红, 史亚利, 刘杰民, 等. 污水中氟喹诺酮类抗生素的分析方法[J]. 环境化学, 2010, **29**(5): 948-953.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources: Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行