

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

**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

1960~2013年我国霾污染的时空变化 ..... 符传博, 唐家翔, 丹利, 何媛 (3237)

太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 ..... 王璐, 温天雪, 苗红妍, 高文康, 王跃思 (3249)

石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 ..... 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 魏俊龙, 黄小娟, 乔宝文, 王莉莉, 杨洋, 徐仲均, 王跃思 (3258)

南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 ..... 吴丹, 曹双, 汤莉莉, 夏俊荣, 陆建刚, 刘刚, 杨孟, 李凤英, 盖鑫磊 (3268)

南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 ..... 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺 (3280)

上海崇明地区大气分形态汞污染特征 ..... 李舒, 高伟, 王书肖, 张磊, 李智坚, 王龙, 郝吉明 (3290)

三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 ..... 王永敏, 赵铮, 孙涛, 王娅, 薛金平, 张成, 王定勇 (3300)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析 ..... 吴方堃, 孙杰, 余晔, 唐贵谦, 王跃思 (3308)

铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 ..... 刘大钧, 汪家权 (3315)

祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 ..... 贾文雄, 李宗省 (3322)

三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 ..... 郭威, 殷淑华, 徐建新, 徐东昱, 高丽, 郝红, 高博 (3333)

太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素 ..... 车霏霏, 王大鹏, 甄卓, 颜昌宙, 王灶生 (3340)

太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险 ..... 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (3348)

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 ..... 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 余琴, 徐昕 (3356)

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 ..... 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇 (3365)

不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 ..... 李如忠, 秦如彬, 黄青飞, 耿若楠 (3375)

滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 ..... 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 余佑金, 丁帅, 王跃杰 (3384)

荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 ..... 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵 (3394)

富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 ..... 张思敏, 李云梅, 王桥, 朱利, 王旭东, 温爽 (3402)

基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 ..... 安新丽, 陈廷廷, 赵晗, 张又弛, 侯艳伟, 蔡超 (3413)

于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 ..... 王祖伟, 王玮玮, 侯迎迎, 包姗姗, 王子璐, 王倩倩 (3423)

人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 ..... 刘佳, 易乃康, 熊永娇, 黄朝峰 (3430)

共生细菌对盐生小球藻富集和转化磷酸盐的影响 ..... 许平平, 刘聪, 王亚, 郑燕恒, 张春华, 葛滢 (3438)

模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 ..... 王兵, 温春翔, 肖波 (3447)

对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 ..... 周琦, 蒋煜峰, 孙航, 慕仲锋, 张振国, 展惠英 (3453)

多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 ..... 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (3460)

某微污染源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 ..... 吴玉超, 陈吕军, 兰亚琼, 刘锐 (3466)

Fe<sup>0</sup>-PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制 ..... 卢欣, 李森, 唐翠梅, 辛佳, 林朋飞, 刘翔 (3473)

EDTA-nSiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附 ..... 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 李荣华, 张增强, Amjad Ali, 梁文 (3480)

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 ..... 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 吴平霄, 张彦鸿 (3488)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 ..... 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 刘锋 (3498)

生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 ..... 牟锐, 沈志强, 周岳溪, 陈学民, 伏小勇, 谭蕾蕾, 瞿畏 (3508)

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系 ..... 刘东, 张小婷, 张代钧, 曾善文, 卢培利 (3518)

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 ..... 胡倩, 阳海, 石妮, 胡乐天, 易兵 (3524)

宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 ..... 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (3532)

北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 ..... 董捷, 黄莹, 李永霞, 张厚勇, 高甫威 (3540)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 ..... 贾广梅, 马玲玲, 徐殿斗, 成杭新, 周国华, 杨国胜, 罗敏, 路雨楠, 刘志明 (3547)

外源锌刺激水稻对土壤镉的累积效应 ..... 辜娇峰, 杨文骏, 周航, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (3554)

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 ..... 杨兰, 李冰, 王昌全, 刘倾城, 张庆沛, 肖瑞, 李一丁 (3562)

生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果 ..... 周普雄, 严颀, 余震, 王跃强, 朱艺, 周顺桂 (3575)

长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 ..... 赵慧慧, 肖娴, 裴孟, 赵远, 梁玉婷 (3582)

应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 ..... 曾清苹, 何丙辉 (3590)

三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 ..... 隋心, 张荣涛, 许楠, 刘赢男, 柴春荣, 王继丰, 付晓玲, 钟海秀, 倪红伟 (3598)

外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 排放的短期影响 ..... 胡敏杰, 任鹏, 黄佳芳, 仝川 (3606)

模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO<sub>2</sub> 通量变化及其影响因素 ..... 杜兰兰, 王志齐, 王蕊, 李如剑, 吴得峰, 赵慢, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (3616)

太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 ..... 严俊霞, 郝忠, 荆雪雷, 李洪建 (3625)

生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 ..... 王月玲, 耿增超, 王强, 尚杰, 曹胜磊, 周凤, 李鑫, 刘福义, 张萍 (3634)

氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 ..... 辛月, 尚博, 陈兴玲, 冯兆忠 (3642)

冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 ..... 李洪建, 杨艳, 严俊霞 (3650)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 ..... 李丹, 何小松, 席北斗, 高如泰, 张慧, 黄彩红, 党秋玲 (3660)

酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 ..... 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬 (3670)

《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289, 3321, 3422)

# 太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险

张盼伟, 周怀东, 赵高峰\*, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼

(中国水利水电科学研究院, 北京 100038)

**摘要:** 使用 HPLC-MS/MS 技术, 对太湖周边 15 个河流入库口和 6 个水源地沉积物中 9 种药物及个人护理品 (PPCPs) 进行检测, 其几何均值范围分别为  $1.60 \sim 129 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1.36 \sim 22.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中咖啡因的含量占 15 个河流入库口沉积物中 9 种 PPCPs 总含量的 52%, 为河流入库口沉积物中 PPCPs 的优势污染物, 林可霉素、甲氧苄啶、阿奇霉素、磺胺甲恶唑、泰乐菌素等 5 种抗生素的含量占 6 个水源地沉积物中 9 种 PPCPs 总含量的 79%, 为 6 个水源地沉积物中 PPCPs 的优势污染物. 从空间分布来看, 太湖西偏北部分的竺山湾和宜兴东部湖区附近沉积物中的 PPCPs 含量较高; 从 PPCPs 的组成来看, 各采样点 PPCPs 有不同的来源, 总的来说有市政污水排放、畜牧养殖业污水排放和水产养殖业用药直接施用于太湖水体等 3 个来源. 15 个河流入库口沉积物中人类使用药物对太湖沉积物中 PPCPs 含量的贡献较大, 6 个水源地沉积物中兽用及水产养殖业中使用的药物对太湖沉积物中 PPCPs 含量的贡献较大. 本研究检测出太湖周边河流入库口中有较高含量的 PPCPs, 说明周边区域有污染源持续向太湖输入; 应用风险商值 (RQ) 模型评价太湖表层沉积物中 PPCPs 残留对沉积物生态环境的影响, 河流入库口与水源地对乙酰氨基酚、阿奇霉素和磺胺甲恶唑的 RQ 大于 1, 对沉积物生态环境具有高风险; 卡马西平的 RQ 值介于 0.1~1 之间, 对沉积物生态环境具有中风险; 其他几种 PPCPs 化合物 RQ 值介于 0.01~0.1 之间, 对底栖生态环境具有低风险.

**关键词:** 太湖; 沉积物; 药物和个人护理品; 时空分布特征; 潜在风险

中图分类号: X524; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3348-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.013

## Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake

ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng\*, LI Kun, LIU Qiao-na, REN Min, ZHAO Dan-dan, LI Dong-jiao

(China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

**Abstract:** Fourteen sediment samples from 15 river estuaries and six sediments from 6 drinking water resource were collected from Taihu Lake. Nine pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in the sediments samples were measured by using the HPLC-MS/MS technique. The ranges of geometric mean values were  $1.60\text{-}129 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $1.36\text{-}22.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. Caffeine was the dominant pollutant in fourteen sediments near the river estuary, the content of which covered 52% of amounts of 9 PPCPs. Lincomycin, trimethoprim, azithromycin, sulfamethoxazole and tylosin were the dominant pollutants in six sediments near the drinking water resource, the contents of which covered 79% of amounts 9 PPCPs. From the point of spatial distribution, the results of PPCPs in Zhushan bay and East of Yixing in the northwest and west of Taihu Lake showed higher concentration than those in other sample sites. From the composition, the origin of PPCPs was different. Municipal sewage, stock farming and aquaculture were the main sources of PPCPs in Taihu Lake. Pharmaceuticals of human use showed the dominant pollution in fourteen sediments near the river estuary and drugs of veterinary use showed the dominant pollution in six sediments near the water resource. The concentrations of PPCPs in fourteen sediments of river mouth showed high level. It suggested that PPCPs pollutants were discharged to Taihu Lake continuously. Further risk assessment results showed that the overall risk was not high except for some PPCPs compounds. The RQ exceeded 1 for acetaminophen, azithromycin and sulfamethoxazole in the surface sediments of 15 river estuaries and 6 water resources, which showed high risk. The RQ was between 0.01 to 0.1 for carbazepine in the surface sediments of 15 river estuaries and 6 water resources, which showed medium risk. The RQ was below 0.01 for caffeine, lincomycin, trimethoprim, diltiazem and tylosin in the sediments of 15 river estuaries and 6 water resources, which showed low risk.

**Key words:** Taihu Lake; sediment; PPCPs; spatial and temporal distribution characteristics; potential risk

药物及个人护理品 (PPCPs) 在人类和动物的疾病治疗及个人卫生方面的使用已经有很多年的历史, 然而这类“新兴污染物”在近年来越来越受到人们的关注<sup>[1, 2]</sup>. PPCPs (如: 药物、个人护理品、表面活性剂、显影剂等) 在人类的日常生活、畜牧业养殖及水产养殖业中使用非常广泛, 导致其广泛分布

在各个环境介质中<sup>[3]</sup>. PPCPs 在环境中有许多来源, 人类污水及医院废水的排放是水环境中 PPCPs

收稿日期: 2016-03-03; 修订日期: 2016-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377168)

作者简介: 张盼伟 (1987~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境中痕量有机物的迁移转化, E-mail: zhangpanwei1987@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhaogf@iwhr.com

的重要来源,污水进入污水处理厂后可以消除一部分 PPCPs,没有被消除的部分将随着污水处理厂出水进入地表水环境中;畜牧养殖业和水产养殖业也会大量使用药物特别是抗生素等药物,畜牧养殖产生的粪便会当做肥料进入农田环境,经过下渗及地表径流等作用,粪便中残留的 PPCPs 会进入地下及地表水环境中<sup>[3]</sup>;水产养殖业中直接将抗生素等药物施用于水体,造成抗生素等药物在水体及沉积物中的蓄积<sup>[4]</sup>. PPCPs 已经在世界范围内被广泛地检出,美国、英国、西班牙、日本、韩国、哥斯达黎加及泰国等国水环境中都有检出,其浓度范围从  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1} \sim \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且其在水环境中的来源和分布相当广泛<sup>[5-10]</sup>. 中国是 PPCPs 物质最大的生产和消费国,每年消费的抗生素就达到 25 000 t<sup>[11]</sup>;同时中国也是个人护理产品的消费大国,仅次于美国和日本,是世界第三大消费国. 目前,在中国许多城市污水处理厂、城市水环境和河流中也检测出了 PPCPs 物质的存在<sup>[12]</sup>.

随着 PPCPs 的大量使用,越来越多的研究开始关注其在环境中的迁移转化和降解机制. 由于 PPCPs 的数量庞大,成分复杂,其物理化学特性也各有不同,如水溶性、辛醇-水分配系数和酸解常数等,这些性质将导致药物和个人护理品会存在于不同环境介质中. Kümmerer<sup>[3]</sup>指出,PPCPs 在各个国家的地表水及沉积物中分别处于  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1} \sim \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  数量级污染水平,但不同地表水体中的浓度有一定差异,总体来说,地表水中污染较高的是医院废水及其沉积物,市政污水中 PPCPs 的浓度较低;不同水环境介质中 PPCPs 浓度有一定的差别,如地表水、地下水和海洋水等不同水体中其污染水平不同<sup>[3]</sup>;在水产养殖区的沉积物中 PPCPs 特别是抗生素含量较高,因为在水产养殖中会大量使用抗生素用于水产品疾病的治疗或促进水产品的生产,这将直接导致水体及沉积物中的抗生素的蓄积<sup>[3]</sup>.

太湖是我国第三大淡水湖,占地面积为 23 38  $\text{km}^2$ ,是典型的浅水湖泊,平均深度约为 2 m. 太湖周边地区是我国经济最发达的地区,其工业总产值占我国国民生产总值的 14%<sup>[13]</sup>. 太湖不仅为 200 万人口的饮用水源,而且也是我国重要的水产品养殖基地<sup>[14]</sup>. 人为活动已经给太湖水环境带来了较大的负面影响. 特别是多环芳烃、多氯联苯、有机氯农药、二噁英及多溴联苯醚等有机污染物在太湖的表层水及沉积物中都有检出<sup>[15-19]</sup>. 然而 PPCPs 在太湖沉积物中的研究还不是很多,尤其是对太湖

周边区域各支流入库口的研究更少,本研究将对太湖 15 个河流入库口及 6 个水源地沉积物中的 PPCPs 进行检测,以期为太湖周边河流入库口及水源地沉积物中 PPCPs 的分布状况及存在的潜在风险提供数据支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

实验中使用的甲醇、乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷均为农残级(J. T. Baker, Phillipsburg, USA);甲酸(色谱纯, DIKMA);  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (分析纯);盐酸( $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 分析纯);实验用水均为超纯水(经 MilliQ 系统纯化,电阻率为  $18.3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪 Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS (Jet stream 源),配有 ZORBAX Eclipse Plus C18 反相柱( $100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}, 3.5 \text{ nm}$ ).SPE 固相萃取装置(Supelco), Waters Oasis HLB 固相萃取柱, SAX 阴离子交换柱(DIKMA),旋转浓缩仪(Heidolph, Germany),氮吹仪(Organomation N-EVAP-12, USA).

### 1.2 样品采集与处理

样品采集于 2015 年 4 月,采集了 20 个沉积物样品,在太湖周边 15 个河流入库口分别采集沉积物样品(R1 ~ R15),其中 R4 与 R5、R6 与 R7 采样点相距较近,分别将其混合成一个样品,在远离河流入库口采集一个沉积物样品(HX);6 个水源地分别采集沉积物样品(Y1 ~ Y6),使用采泥器采集太湖表层 0 ~ 5 cm 的沉积物,样品采集后装入有冰块的保温箱中尽快运回实验室进行处理,沉积物样品在 7 d 内分析完毕.

沉积物样品运送回实验室经过冷冻干燥处理,过 200 目筛. 准确称取 5 g 经过冷冻干燥过筛后的沉积物样品到 50 mL 洁净的三角烧瓶中,并加入 100 ng Atrazine d5 作为内标,加入 30 mL 甲醇,30℃ 水浴中超声萃取 20 min,超声萃取后将上清液转移到 50 mL 的离心管中,在  $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心机中离心 5 min,然后将上清液转移至 100 mL 圆底烧瓶中;再重复上述步骤两次,合并上清液. 将经过离心处理的上清液在旋转浓缩仪上浓缩至 10 mL 左右,将其转移至 500 mL 超纯水中. 将阴离子交换柱(SAX, 3 mL, 200 mg, DIKMA)和 HLB (Waters Oasis)串联使用,SAX 柱主要去除沉积物样品中的腐殖酸的干扰,避免 HLB 小柱吸附太多的杂质而使其吸附容量超限<sup>[20]</sup>. 调节流速约为  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,

样品富集完成后用 5 mL 超纯水清洗富集柱,继续抽真空 30 min,然后用 10 mL 甲醇对富集小柱进行洗脱,收集洗脱液,并将洗脱液在 40℃ 水浴中缓和氮吹至近干,用甲醇准确定容至 1 mL,待测。

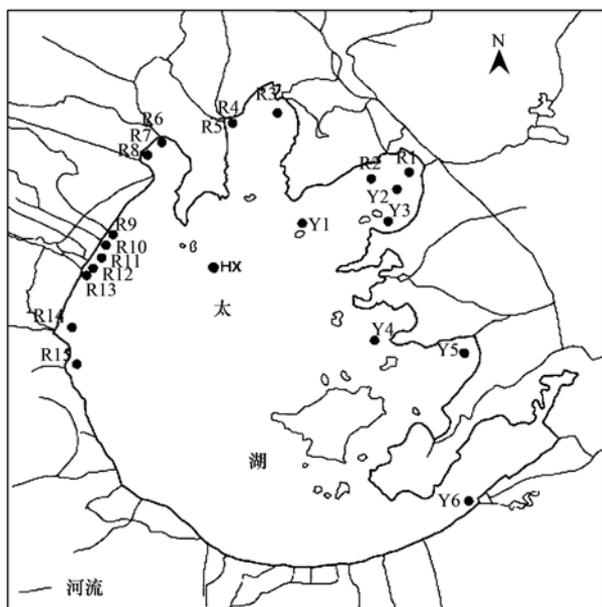


图 1 太湖沉积物采集位置示意

Fig. 1 Sampling sites for sediments in regions of Taihu Lake

### 1.3 仪器分析

Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS 高效液相色谱-三重四极杆质谱分析,载气为高纯  $N_2$ ,进样量为 10  $\mu\text{L}$ . 毛细管电压为 4 000 V,干燥气温度与流速分别为 300℃ 和 11  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,雾化器压力为 45 psi,离子源采用电喷雾离子源 (ESI+),多反应监测 (MRM) 模式分析. 9 种化合物的质谱条件见表 1, Atrazine d5 作为回收率内标,其定量离子为  $m/z$  179.0、 $m/z$  137.0 和  $m/z$  101.0. 流动相 (A): 0.1% 甲酸: 甲醇; 流动相 (B): 乙腈. 梯度洗脱程序为: 8% B 保持 6 min,流速为 0.2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,在 10 min 内由 8% B 增加至 30% B,流速从 0.3  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  增加到 0.35  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,随后在 14 min 内由 30% B 增加至 100% B.

### 1.4 质量保证与控制

玻璃器皿依次使用洗涤剂、重铬酸钾洗液、自来水、去离子水和丙酮漂洗,再用烘箱烘干. 每 10 个样品添加一个溶剂空白和程序空白,避免背景污染(保证空白无污染后方可进行实验). PPCPs 定量标准曲线的浓度范围包括 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 线性相关系数  $r^2 > 0.99$ . 样品的最低检测限 (LOD) 以 3 倍信噪比 (S/N) 来计算. 化合物加标回收率数据如表 2 所示.

表 1 9 种 PPCPs 的质谱条件

Table 1 Mass spectrometry conditions of 9 PPCPs

化合物	$m/z$		裂解电压/V	碰撞能量/eV
	母离子	子离子		
对乙酰氨基酚	152	110.0	90	15
		65.0	90	35
林可霉素	407	359.1	110	15
		126.0	110	25
咖啡因	195	138.0	110	15
		110.0	110	25
甲氧苄啶	291	261.0	110	25
		230.0	110	25
阿奇霉素	749.5	591.2	130	30
		158.0	130	35
磺胺甲恶唑	254	156.0	110	15
		92.0	110	25
地尔硫卓	415	178.0	130	25
		150.0	130	25
泰乐菌素	916.3	772.0	110	35
		174.0	110	35
卡马西平	237	194.0	110	15
		179.0	110	35

表 2 9 种 PPCPs 化合物加标回收率

Table 2 Recovery test of 9 PPCPs

化合物	添加浓度 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ( $n=5$ )		
	平均值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	相对标准偏差/%	回收率/%
对乙酰氨基酚	40.30	0.56	79.50
林可霉素	80.94	1.58	160.24
咖啡因	42.78	0.35	92.66
甲氧苄啶	58.65	1.02	117.32
阿奇霉素	74.34	1.86	148.69
磺胺甲恶唑	48.36	0.88	96.34
地尔硫卓	44.11	0.76	92.22
泰乐菌素	38.38	1.98	71.12
卡马西平	47.83	0.35	94.20

### 1.5 统计分析

将样品分为河流入库口和水源地这两类分别进行统计分析; 样品中 PPCPs 的浓度低于 LOD 时用 1/2LOD 进行统计计算; 各样品中 PPCPs 的浓度根据指示物 Atrazine d5 的回收率进行校正. 统计分析软件为 Excel(2007), 几何均值、检出率指标用来描述 PPCPs 在沉积物中的分布情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPCPs 在太湖沉积物中的分布

PPCPs 在太湖沉积物中的浓度见表 3, 在各河流入库口, 9 种 PPCPs 的总浓度的几何均值范围为 1.60 ~ 129  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其检出率为 36% ~ 100%. 6 个

水源地 9 种 PPCPs 的浓度范围为 1.36 ~ 22.0  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其检出率为 50% ~ 100%。河流入库口沉积物中泰乐菌素和阿奇霉素的检出率分别为 36% 和 71%,其他 7 种 PPCPs 检出率都为 100%。水源地沉积物中泰乐菌素、阿奇霉素、地尔硫卓和磺胺甲恶唑的检出率分别为 50%、50%、67% 和 83%,其余 5 种 PPCPs 的检出率都为 100%。15 个河流入库口的沉积物中 9 种 PPCPs,咖啡因的检出含量的几何均值最高,为 129  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且其检出率为 100%,泰乐菌素的含量最低,为 1.60  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其检出率为 36%。6 个水源地沉积物中的 9 种 PPCPs,咖啡因的几何均值最高,为 22.0  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且其检出率为 100%;地尔硫卓的几何均值最低,为 1.36  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且其检出率为 67%;总体来说,6

个水源地沉积物检出的 PPCPs 含量低于 15 个河流入库口沉积物中的含量。

咖啡因是一种常见的中枢兴奋药,对大脑皮层具有选择性兴奋作用,咖啡因的含量约占河流入库口沉积物中 9 种 PPCPs 总量的 52%;林可霉素和阿奇霉素属于大环内酯类抗生素,磺胺甲恶唑属于磺胺类抗生素,甲氧苄啶属于广谱抗菌素,5 种抗生素的含量约占河流入库口沉积物中 9 种 PPCPs 总量的 38%;可以看出,太湖河流入库口沉积物中咖啡因和抗生素含量占有较大的比重。6 个水源地沉积物中林可霉素、甲氧苄啶、阿奇霉素、磺胺甲恶唑和泰乐菌素等 5 种抗生素的含量约占 9 种 PPCPs 总含量的 79%,可以看出,水源地沉积物中的抗生素是 PPCPs 的主要污染物。

表 3 太湖沉积物中 PPCPs 的含量<sup>1)</sup>/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 Concentration of PPCPs in sediments of Taihu Lake/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

化合物	河流入库口 ( $n=14$ )				水源地 ( $n=6$ )			
	含量范围	中值	几何均值	检出率/%	含量范围	中值	几何均值	检出率/%
对乙酰氨基酚	4.78 ~ 21.1	10.8	10.3	100	6.62 ~ 13.3	10.1	9.52	100
林可霉素	5.22 ~ 47.7	11.8	12.9	100	6.29 ~ 14.8	9.27	8.54	100
咖啡因	25.4 ~ 482	127	129	100	14.6 ~ 30.6	23.1	22.0	100
甲氧苄啶	3.16 ~ 79.4	11.4	13.6	100	1.12 ~ 103	3.84	4.55	100
阿奇霉素	N. D. ~ 159	62.3	27.5	71	N. D. ~ 155	54.8	14.2	50
磺胺甲恶唑	18.2 ~ 47.4	32.8	29.6	100	N. D. ~ 33.9	33.0	16.9	83
地尔硫卓	2.32 ~ 55.3	8.80	8.02	100	N. D. ~ 12.3	5.21	1.36	67
泰乐菌素	N. D. ~ 55.5	N. D.	1.60	36	N. D. ~ 58.4	23.3	5.80	50
卡马西平	3.19 ~ 31.85	10.68	10.86	100	1.00 ~ 6.21	2.48	2.46	100

1) N. D. :未检出

## 2.2 PPCPs 在太湖沉积物中的空间分布情况

PPCPs 的空间分布受人类活动、畜牧养殖和水产养殖的影响,总的来说主要是受人为影响和畜牧养殖业的影响。对乙酰氨基酚、咖啡因、地尔硫卓和卡马西平等都是人类使用药,泰乐菌素是畜牧业使用药,阿奇霉素、林可霉素、甲氧苄啶和磺胺甲恶唑是人和动物都能使用的药物<sup>[14, 20, 21]</sup>。许多 PPCPs 化合物水溶性较强,但是 PPCPs 还是可以通过吸附、络合、共沉淀等方式从水体迁移至沉积物中<sup>[22]</sup>。

15 个河流入湖口沉积物中 9 种 PPCPs 的总量如图 2 所示,咖啡因因为这 9 种 PPCPs 中的优势污染物,约占 9 种 PPCPs 总量的 52%。咖啡因是一种常见的中枢兴奋药,对大脑皮层具有选择性兴奋作用,常在咖啡、茶、巧克力及可乐型饮料中用作兴奋剂、苦味剂和香料;咖啡因也是一种重要的解热镇痛药,复方阿司匹林的主要成分之一。咖啡因在当今社会使用非常广泛,每年生产含有咖啡因的商品达到成千上万吨<sup>[23]</sup>。人类不合理的生活方式:如生

活污水直接排入河流,过期的药物直接丢入下水道或者直接丢入环境中,经过雨水冲刷和直接排入河流进入水环境,造成水体中咖啡因的含量较高。由于咖啡因较高的水溶性(21.7  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )及难挥发性,人类直接或间接丢弃在水环境中的咖啡因会在水环境中长期存在<sup>[24]</sup>。河流入库口沉积物中咖啡因的含量较高的采样点为 R4 ~ R12,都分布在太湖西偏北部分的竺山湾和宜兴东部湖区,这可能是由于常州和宜兴两个较发达的城市对河流入库口的 PPCPs 有相当大的贡献<sup>[25, 26]</sup>。磺胺甲恶唑、阿奇霉素和甲氧苄啶等抗生素在世界许多地方的污水处理厂中都有广泛的检出<sup>[26 ~ 28]</sup>,常州和宜兴的污水处理厂出水可能会对河流入库口沉积物中的抗生素有较大的贡献。

6 个水源地沉积物中的 PPCPs 总量如图 3 所示,含量较高的采样点为 Y3、Y4 和 Y5,阿奇霉素可以用于人类用药和水产养殖业中,泰乐菌素主要用于畜牧业和水产养殖业中,由于太湖东部是我国

蟹类和鳊鱼等的主要养殖基地,水产养殖业中不可避免地将使用抗生素用于鱼类的疾病治疗及促进生产,如阿奇霉素和泰乐菌素等直接施用于太湖水体中,造成采样点 Y3 ~ Y5 沉积物中抗生素含量较高。

阿奇霉素是一种大环内酯类抗生素,可用于敏感细菌引起的各种感染;尽管阿奇霉素在几天之内就能降解<sup>[29]</sup>,但是由于其大量持续性地使用,仍然造成太湖沉积物中有较高的检出。

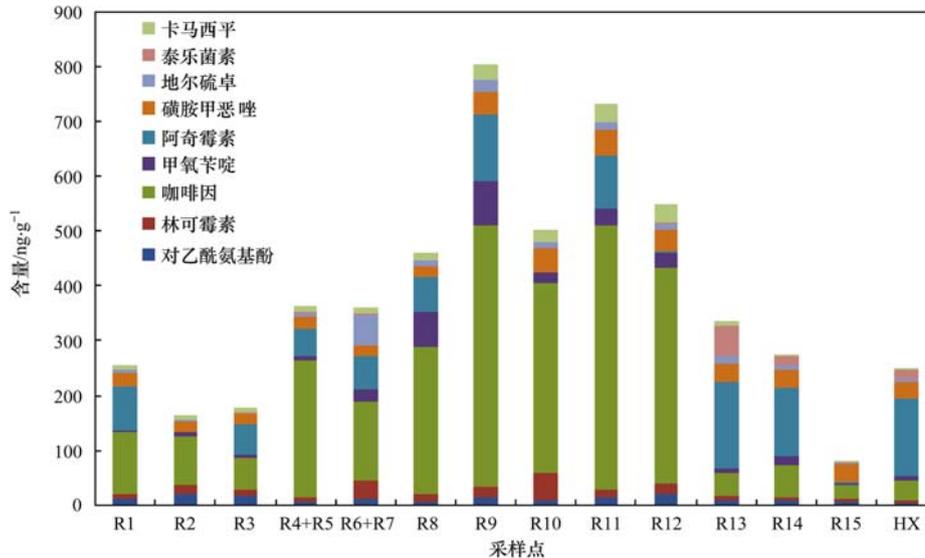


图 2 15 个河流入库口沉积物中的含量

Fig. 2 Concentrations of PPCPs in fifteen sediments from river estuary

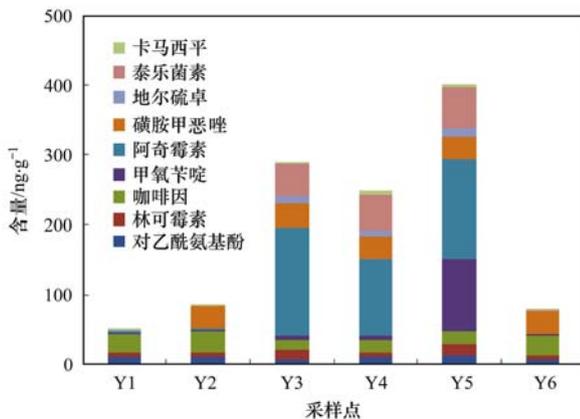


图 3 6 个水源地沉积物中 PPCPs 的含量

Fig. 3 Concentrations of PPCPs in six sediments from drinking water resource

### 2.3 太湖沉积物中 PPCPs 的组成

为了更好地说明太湖沉积物中 PPCPs 的组成情况,对本研究的结果与其他国家研究的相关报道进行对比(表 4),结果显示,从 PPCPs 的数量看,本研究检测出 PPCPs 的数量相比以往许多研究处于中等水平。例如,在美国科罗拉多河流域,有四环素类、磺胺类和大环内酯类等 3 类 15 种抗生素检出<sup>[30]</sup>;在英国的塔夫河和伊利河,有四环素类、磺胺类及二氨基嘧啶类等 3 类 5 种抗生素检出<sup>[31]</sup>,法国的塞纳河,有喹诺酮类、磺胺类、硝基咪唑类和

二氨基嘧啶类等 4 类 17 种抗生素检出<sup>[32]</sup>,且其环境中 PPCPs 大部分都来自于人类的排放;然而在韩国内麟川,有 4 种抗生素被检出,这些抗生素大部分都是比较廉价的,而且其来源主要是畜牧业养殖<sup>[33]</sup>;本研究选取了 9 种 PPCPs,其中有大环内酯类抗生素、磺胺类抗生素、精神兴奋剂、抗惊厥药及甲氧苄啶等药物,并且这 9 种 PPCPs 在太湖沉积物中都有检出,其中人类排放、畜牧业养殖和水产养殖对太湖沉积物中的 PPCPs 都有较大的贡献,这表明太湖沉积物中的 PPCPs 是受多种复合污染源共同作用的结果。在发展中国家,农业、畜牧业和水产养殖业是重要的经济活动,畜牧业和水产养殖业所产生的废水是当地水环境中 PPCPs 的潜在输入源;在发达国家,人类用药排放是环境中 PPCPs 的主要污染源<sup>[34]</sup>。中国是生产和消费抗生素的大国<sup>[35]</sup>,人类医学用药排放、农业污水回灌、畜牧业废水的排放和水产养殖业将药物直接施用于水体等对太湖沉积物中的 PPCPs 污染都可能有很大的贡献。

### 2.4 太湖沉积物中 PPCPs 存在的潜在风险

为研究太湖表层沉积物中 PPCPs 对水生生态系统的影响,采用风险商值(RQ)评价 PPCPs 残留对水生生态系统存在的潜在风险<sup>[39~42]</sup>,其计算公式为:

$$RQ_{\text{sediment}} = MEC/PNEC_{\text{sediment}} \quad (1)$$

$$PNEC_{\text{water}} = LC_{50}/AF \quad \text{或} \quad EC_{50}/AF \quad (2)$$

$$PNEC_{\text{sediment}} = PNEC_{\text{water}} \times K_d \quad (3)$$

$$K_d = K_{oc} \times F_{oc} \quad (4)$$

$$\lg K_{oc} = 0.623 \lg K_{ow} + 0.873 \quad (5)$$

式中, MEC 为环境实测浓度, 单位为  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $PNEC_{\text{water}}$  为水体中预测无效应浓度, 是在现有的认知下不会对环境中微生物或生态系统产生不利效应的最大药物浓度, 单位为  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $LC_{50}$  为半致死浓度,  $EC_{50}$  为半最大效应浓度, 单位为  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $LC_{50}$  和  $EC_{50}$  均由文献中取得, 当存在多个值时, 取最小值; AF 为评价因子, 取欧盟 Water Framework Directive 的推荐值(1 000);  $PNEC_{\text{sediment}}$  为沉积物中预测无效应浓度, 单位为  $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $K_d$  为沉积物-水分配系数;  $K_{oc}$  为有机化合物含量, 单位为  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $F_{oc}$  为有机碳在沉积物中的含量 ( $F_{oc} = 0.03 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_{ow}$  为水/辛醇分配系数, 单位为  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 当  $0.01 \leq RQ < 0.1$ , 为

低风险;  $0.10 \leq RQ < 1.00$ , 为中风险;  $RQ \geq 1.00$ , 为高风险.

本研究根据已有的报道, 计算得到本研究中目标化合物的预测无效应浓度, 再根据风险商值计算公式, 得到沉积物中 9 种 PPCPs 的风险商值, 结果见表 5. 可以看出, 在河流入库口沉积物中, 对乙酰氨基酚、阿奇霉素和磺胺甲恶唑 3 种 PPCPs 的 RQ 值大于 1, 对沉积物环境具有高风险; 甲氧苄啶、地尔硫卓和卡马西平的 RQ 值介于 0.1 ~ 1 之间, 对沉积物环境具有中等风险; 林可霉素、咖啡因和泰乐菌素的 RQ 值小于 0.1, 对河流入库口沉积物环境具有低风险. 在水源地沉积物中, 对乙酰氨基酚、阿奇霉素和磺胺甲恶唑 3 种 PPCPs 的 RQ 值大于 1, 对水源地沉积物环境具有高风险; 卡马西平 RQ 值介于 0.1 ~ 1 之间, 对水源地沉积物环境具有中等风险, 其余 5 种 PPCPs 的 RQ 值均小于 0.01, 对水源地沉积物环境具有低风险.

表 4 世界其他地区水体沉积物中 PPCPs 研究数量、种类及主要用途

Table 4 Number, classes and main origin of PPCPs in Taihu Lake and other water bodies around the world

研究区域	PPCPs 数量	PPCPs 种类	主要用途	文献
科罗拉多河流域, 美国	15	四环素类、大环内酯类抗生素	人、动物	[30]
塔夫河和伊利河, 英国	5	大环内酯类、磺胺类抗生素及甲氧苄啶	人	[31]
珠江三角洲, 中国	9	四环素类、磺胺类抗生素	人类、动物	[36]
玄武湖, 中国	4	$\beta$ -内酰胺类抗生素	人类、动物	[37]
内麟川, 韩国	6	四环素类、磺胺类抗生素	动物	[33]
太湖, 中国	15	大环内酯类、磺胺类、喹诺酮类、四环素类抗生素、甲氧苄啶	人、动物	[38]
太湖, 中国	9	大环内酯类、磺胺类抗生素、中枢兴奋剂、抗抑郁药及甲氧苄啶	人、动物	本研究

表 5 太湖表层沉积物中 9 种 PPCPs 的  $\lg K_{ow}$ 、 $PNEC_{\text{water}}$ 、 $K_d$  值及风险商值

Table 5 Values of  $\lg K_{ow}$ ,  $PNEC_{\text{water}}$ ,  $K_d$  and RQ of 9 PPCPs in surface sediments from Taihu Lake

化合物	$\lg K_{ow}^{1)}$	$PNEC_{\text{water}}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_d$	RQ(河流入库口)	RQ(水源地)
对乙酰氨基酚	0.46	$9.2 \times 10^3$	0.435	2.57	2.38
林可霉素	0.56	$1 \times 10^6$	0.495	0.026 1	0.017 3
咖啡因	-0.07	$1 \times 10^7$	0.201	0.064 2	0.011 0
甲氧苄啶	0.91	$6 \times 10^4$	0.825	0.275	0.091 9
阿奇霉素	4.02	$1.5 \times 10^2$	72.0	2.55	1.32
磺胺甲恶唑	0.89	$2.0 \times 10^4$	0.810	1.83	1.04
地尔硫卓	2.79	$6.0 \times 10^3$	12.3	0.109	0.018 4
泰乐菌素	1.63	$1.0 \times 10^6$	2.34	0.000 684	0.002 48
卡马西平	2.45	$2.5 \times 10^4$	7.35	0.591	0.134

1) 使用 EPI Suite 软件(USEPA)计算

### 3 结论

(1) 太湖 15 个河流入库口沉积物中 9 种 PPCPs 的浓度范围为  $1.60 \sim 129 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 6 个水源地沉积物中 9 种 PPCPs 的浓度范围为  $1.36 \sim 22.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 河流入库口沉积物中 PPCPs 的含量高于水

源地沉积物中的含量; 咖啡因的含量在 15 个河流入库口和 6 个水源地沉积物中 9 种 PPCPs 含量最高, 为主要污染物.

(2) 河流沉积物中 PPCPs 含量较高的采样点分布于太湖西偏北的常州南部湖区和宜兴东部湖区, 这两个人口较多、经济较发达城市生活废水及

污水处理厂出水可能对太湖沉积物中 PPCPs 的贡献较大。6 个水源地位于太湖的东部和东南部,水源地沉积物中 5 种抗生素的含量占 9 种 PPCPs 总含量的 79%,由于水源地附近是我国重要的水产养殖基地,水产养殖中使用的抗生素类药物通过吸附、络合、共沉淀等方式从水体迁移至沉积物中。

(3)运用 RQ 模型对 9 种 PPCPs 在太湖沉积物中的残留对水生生态系统潜在风险进行评价,15 个河流入库口与 6 个水源地沉积物中对乙酰氨基酚、阿奇霉素和磺胺甲恶唑的 RQ 值大于 1,对沉积物生态环境具有高风险,需要引起相关部门的注意。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Smital J, Wolf J, De Sousa L L. Estimation of genetic parameters of semen characteristics and reproductive traits in AI boars[J]. *Animal Reproduction Science*, 2005, **86**(1-2): 119-130.
- [ 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 ] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-part I[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(4): 417-434.
- [ 4 ] Kim S C, Carlson K. Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed [ J ]. *Water Research*, 2006, **40**(13): 2549-2560.
- [ 5 ] Kolpin D W, Skopec M, Meyer M T, *et al.* Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **328**(1-3): 119-130.
- [ 6 ] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK[J]. *Water Research*, 2008, **42**(13): 3498-3518.
- [ 7 ] Fernández C, González-Doncel M, Pro J, *et al.* Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(3): 543-551.
- [ 8 ] Yoon Y, Ryu J, Oh J, *et al.* Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea) [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(3): 636-643.
- [ 9 ] Sponberg A L, Witter J D, Acuña J, *et al.* Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters [ J ]. *Water Research*, 2011, **45**(20): 6709-6717.
- [ 10 ] Tewari S, Jindal R, Kho Y L, *et al.* Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks [ J ]. *Chemosphere*, 2013, **91**(5): 697-704.
- [ 11 ] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**(9): 913-920.
- [ 12 ] Bu Q W, Wang B, Huang J, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 189-211.
- [ 13 ] Zuo Q, Lu C A, Zhang W L. Preliminary study of phosphorus runoff and drainage from a paddy field in the Taihu Basin [ J ]. *Chemosphere*, 2003, **50**(6): 689-694.
- [ 14 ] Guo L. Ecology. Doing battle with the green monster of Taihu Lake [ J ]. *Science*, 2007, **317**(5842): 1166.
- [ 15 ] Zhang Q H, Jiang G B. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China [ J ]. *Chemosphere*, 2005, **61**(3): 314-322.
- [ 16 ] Liu G Q, Zhang G, Jin Z D, *et al.* Sedimentary record of hydrophobic organic compounds in relation to regional economic development: a study of Taihu Lake, East China [ J ]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(11): 2994-3000.
- [ 17 ] Zhang Y, Lu Y, Xu J, *et al.* Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from Lake Taihu, China [ J ]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**(1): 80-85.
- [ 18 ] Wang X Q, Xu J, Guo C S, *et al.* Distribution and sources of organochlorine pesticides in Taihu Lake, China [ J ]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, **89**(6): 1235-1239.
- [ 19 ] Zhang Y, Guo C S, Xu J, *et al.* Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models [ J ]. *Water Research*, 2012, **46**(9): 3065-3073.
- [ 20 ] Jacobsen A M, Halling-Sørensen B, Ingerslev F, *et al.* Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [ J ]. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1038**(1-2): 157-170.
- [ 21 ] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 619-641.
- [ 22 ] Chen Y S, Yu S, Hong Y W, *et al.* Pharmaceutical residues in tidal surface sediments of three rivers in southeastern China at detectable and measurable levels [ J ]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, **20**(12): 8391-8403.
- [ 23 ] Gardinali P R, Zhao X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS) [ J ]. *Environment International*, 2002, **28**(6): 521-528.
- [ 24 ] Seiler R L, Zaugg S D, Thomas J M, *et al.* Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells [ J ]. *Ground Water*, 1999, **37**(3): 405-410.
- [ 25 ] Wang C, Lu G H, Wang P F, *et al.* Assessment of environmental pollution of Taihu Lake by combining active biomonitoring and integrated biomarker response [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3746-3752.
- [ 26 ] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 306-313.
- [ 27 ] Behera S K, Kim H W, Oh J E, *et al.* Occurrence and removal

- of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(20): 4351-4360.
- [28] Xu J, Xu Y, Wang H M, *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1379-1385.
- [29] Tong L, Eichhorn P, Pérez S, *et al.* Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation; kinetics and identification of photoproducts [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(3): 340-348.
- [30] Kim S C, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 50-57.
- [31] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters [J]. *Water Research*, 2009, **43**(2): 363-380.
- [32] Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **393**(1): 84-95.
- [33] Awad Y M, Kim S C, El-Azeem S A M A, *et al.* Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(3): 1433-1440.
- [34] Scheurer M, Michel A, Brauch H J, *et al.* Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanylurea in the environment and during drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2012, **46**(15): 4790-4802.
- [35] Liu J L, Wong M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China [J]. *Environment International*, 2013, **59**: 208-224.
- [36] 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.
- [37] Jiang M X, Wang L H, Ji R. Biotic and abiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(11): 1399-1405.
- [38] Xu J, Zhang Y, Zhou C B, *et al.* Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **497-498**: 267-273.
- [39] European Commission. 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 substance, Part II [R]. Brussels; EC (European Commission), 2003. 100-103.
- [40] 朴海善, 陶澍, 胡海瑛, 等. 根据水/辛醇分配系数( $K_{ow}$ )估算有机化合物的吸着系数( $K_{oc}$ ) [J]. *环境科学与技术*, 1999, (4): 8-13.
- [41] Vryzas Z, Alexoudis C, Vassiliou G, *et al.* Determination and aquatic risk assessment of pesticide residues in riparian drainage canals in northeastern Greece [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, **74**(2): 174-181.
- [42] Zhu S C, Chen H, Li J N. Sources, distribution and potential risks of pharmaceuticals and personal care products in Qingshan Lake basin, Eastern China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **96**: 154-159.

## CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013 .....	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi .....	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang .....	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing .....	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing .....	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai .....	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir .....	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station .....	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter .....	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains .....	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section) .....	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors .....	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake .....	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System .....	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing .....	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply .....	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release .....	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC .....	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water .....	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI) .....	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir .....	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater .....	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i> .....	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment .....	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou .....	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process .....	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource .....	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe <sup>0</sup> -PRB Systems .....	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd <sup>2+</sup> from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles .....	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells .....	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrhydrite .....	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment .....	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR) .....	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin .....	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils .....	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China .....	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile .....	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice .....	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination .....	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil .....	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils .....	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing .....	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain .....	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary .....	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO <sub>2</sub> Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment .....	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jimci Region of Taiyuan City .....	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil .....	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i> .....	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin .....	LI Hong-juan, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process .....	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene .....	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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  
赵进才 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9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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