

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)

太原冬季 PM_{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)

盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋非烯的排放特征 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)

天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬勇 (2548)

亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)

京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)

北京北运河河流生态系统健康评价 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 董磊, 汤显强, 林莉, 邴超, 黎睿, 吴敏 (2588)

福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴 (2600)

三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)

三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)

基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)

天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧贇 (2632)

重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九程, 王正雄, 段世辉 (2651)

托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)

五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)

西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)

四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)

营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验 王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)

植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 刘森, 陈开宁 (2706)

江汉平原水稻灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪霞 (2715)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 董秉直, 高昊旸, 胡孟柳 (2732)

中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)

海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)

玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)

硝化细菌的培养及包埋固定化中试 杨宏, 胡银龙 (2763)

不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)

高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)

污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)

丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)

同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)

四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)

长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)

菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)

¹³C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)

西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 吕建树, 何华春 (2853)

黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)

典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林子也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)

西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)

生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)

厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)

矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)

硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)

吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)

喷施锌肥对油菜镉生物可给性的影响 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)

贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)

县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)

《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除

柴玉峰^{1,2}, 张玉秀^{1*}, 陈梅雪^{2,3*}, 王瑞^{2,3}, 柳蒙蒙^{2,3}, 郑嘉熹^{2,3}, 魏源送^{2,3,4}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室, 北京 100085; 4. 江西省科学院能源所, 南昌 330029)

摘要: 抗生素在环境中作为一种新型污染物, 是目前污水处理厂中重要的污染物之一. 为考察小城镇污水处理厂对抗生素的去除效果, 选择 3 种典型小城镇污水处理工艺(CASS、A²/O 及 Orbal 氧化沟工艺), 研究了 4 种四环素类、3 种 β -内酰胺类、4 种大环内酯类、3 种喹诺酮类和 2 种磺胺类在进出水中的浓度分布、去除情况以及不同工艺抗生素去除效率, 并对抗生素浓度与水质常规指标的相关性进行分析. 结果表明, 所研究的污水处理厂中氧氟沙星和诺氟沙星为主要抗生素, 并且去除效果较好. 5 个污水处理厂运行情况良好, CASS 工艺和 Orbal 氧化沟工艺对大部分抗生素的去除效果比 A²/O 工艺好, 抗生素去除率均能达到 60% 以上. 同时, 发现 CASS 工艺和 A²/O 工艺对 β -内酰胺类(氨苄西林、青霉素)、喹诺酮类(恩诺沙星、氧氟沙星和诺氟沙星)和大环内酯类(克拉霉素)的去除效果最好, Orbal 氧化沟工艺对四环素类(四环素、土霉素)和磺胺类(磺胺嘧啶)的去除效果最好. 将抗生素浓度和水质基本参数(NH₄⁺-N、TN、COD、pH 等)进行相关性分析后, 发现抗生素浓度与水质基本参数 NH₄⁺-N、COD 呈一定正相关, 污染物浓度越高, 红霉素(EM)、罗红霉素(ROX)、差向四环素盐酸盐(E-TC)、克拉霉素(CLR)、环丙沙星(CIP)、氧氟沙星(OFX)、差向土霉素(E-OTC)、四环素(TC)、土霉素(OTC)以及诺氟沙星(NOR)的浓度也相对更高, 这为确保小城镇污水厂的稳定运行, 降低抗生素类污染物的生态风险提供了重要参考.

关键词: 小城镇; 污水处理厂; 高效液相色谱-质谱联用法; 抗生素; 抗生素分布特征; 进水和出水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2724-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201710104

Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China

CHAI Yu-feng^{1,2}, ZHANG Yu-xiu^{1*}, CHEN Mei-xue^{2,3*}, WANG Rui^{2,3}, LIU Meng-meng^{2,3}, ZHENG Jia-xi^{2,3}, WEI Yuan-song^{2,3,4}

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Department of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. Institute of Energy, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China)

Abstract: As a new, persistent pollutant in the environment, antibiotics are one of the most important pollutants in sewage treatment plants. The objective of this work was to investigate the concentration distribution and removal efficiency of antibiotics for three typical wastewater treatment technologies applied in small towns (CASS, A²/O, and Orbal oxidation ditch) using solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Sixteen typical antibiotics, including four tetracyclines, three β -lactams, four macrolides, three quinolones, and two sulfonamides, were analyzed in the influent and effluent. In addition, the relationship between the presence of antibiotics and the basic water quality (NH₄⁺-N, TN, COD, pH, etc.) in the WWTPs was analyzed. The results showed that ofloxacin (OFX) and norfloxacin (NOR) were the main antibiotics in the WWTPs in this study. However, the concentrations of these two antibiotics in the effluent were low, indicating effective antibiotic removal efficiency. The antibiotic removal efficiency was higher than 60% in five of the WWTPs. Compared with the A²/O process, the CASS and Orbal oxidation ditch technologies resulted in higher removals of most of the antibiotics. In addition, the CASS and A²/O processes worked best for the removal of β -lactam [ampicillin (AMP) and penicillin (PCN)], quinolones (ENR, NOR, and OFX), and macrolide (CLR), while the Orbal oxidation ditch worked best for the removal of tetracyclines (TC and OTC) and sulfonamides [sulfadiazine (SD)]. The correlation between antibiotic

收稿日期: 2017-10-16; 修订日期: 2017-12-08

基金项目: 国家水污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07312-001, 2015ZX07203-007-003); 国家自然科学基金项目(41501513, 21577161); 中央高校基本科研业务费专项(2010YH05); 国家重点研发计划项目(2016YFD0501405)

作者简介: 柴玉峰(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制以持久性污染物的检测与分析, E-mail: cyt2761888@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangyuxiu@cumtb.edu.cn; mxchen@cees.ac.cn

concentration and the basic parameters of water quality ($\text{NH}_4^+ -\text{N}$, TN, COD, pH, etc.) was analyzed, and it was found that the water quality parameters had some effect on the concentration of antibiotics. With higher concentrations of the basic water quality parameters, higher the concentration of erythromycin (EM), roxithromycin (ROX), 4-epi-Tetracycline (E-TC), clarithromycin (CLR), ciprofloxacin (CIP), ofloxacin (OFX), epioxytetracycline (E-OTC), tetracyclines (TC), oxytetracycline (OTC), and norfloxacin (NOR) were observed. In summary, it is important to ensure the stable operation of small town WWTPs to reduce the ecological risk of antibiotics.

Key words: small town; WWTP; SPE-LC-MS/MS; antibiotics in wastewater; distribution of antibiotics; influent and effluent

抗生素在环境中作为一种持久存在的新型污染物,在地表水、地下水和饮用水的残留引起公众的广泛重视^[1,2]. 由于抗生素不能在污水处理厂中完全去除,污水处理厂(WWTPs)成为药物进入到水体的一个重要来源^[3].

随着城镇化的快速推进,我国小城镇的污水排放量也不断增加,小城镇污水处理工艺一般设计规模小于 $5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. 由于小城镇污水收集来源较复杂,雨污不分,且有较高浓度的工业废水、养殖废水以及生活污水混合排入,导致水质和水量波动大、运行管理水平相差较大^[4]. 城市污水处理厂污水排放标准通常都执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级 A 标准(以下简称一级 A 排放标准),具有较完善的处理工艺,包括一级处理、二级处理和深度处理,从而抗生素在经过城市污水处理厂后,通常检测出残留的浓度在 $\text{ND} \sim \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围^[5-7]. 小城镇污水处理厂污水排放大都未能达到一级 A 排放标准,而且对小城镇污水处理厂抗生素残留研究较少^[8,9]. 根据住建部的不完全统计^[10],在全国小城镇污水处理厂工艺中, A^2/O 、氧化沟及 CASS 使用最多,分别占 33.69%、18.88% 和 10.51%,本研究在冀西北地区小城镇选择上述 3 种典型工艺研究抗生素的分布和去除情况.

目前的分析方法中,分析检测废水中抗生素的预处理主要采用固相萃取^[11,12],检测方法主要使用液相色谱-质谱联用法^[13,14]. 在本研究中使用先前开发的抗生素快速分析方法^[15],对 16 种典型抗生素进行分析,包含四环素类、磺胺类、大环内酯类、 β -内酰胺类以及喹诺酮类. 首先对方法进行了验证,然后选择 3 种工艺(CASS、 A^2/O 及 Orbal 氧化沟)的 6 家污水处理厂的进出水水样进行了抗生素分析. 对比研究了相同工艺和不同工艺抗生素的浓度分布、去除情况,明确了小城镇典型污水处理厂工艺中抗生素种类和残留浓度,并对不同工艺污水处理厂中抗生素的去除率进行对比,以期评价小城镇污水抗生素相关研究奠定基础.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本研究使用的甲醇、乙酸乙酯均为色谱纯,购于美国 Fisher 公司; Na_2EDTA , 甲酸、盐酸均为分析纯,纳氏试剂、酒石酸等药剂购于国药集团化学试剂有限公司,超纯水由 Milli-Q 系统(Advantage A10, Millipore)制取.

Agilent 1260/6420 型超高效液相色谱-质谱联用仪; 20 位固相萃取装置(美国 Waters 公司); 固相萃取柱(Oasis HLB, 6cc/300 mg, 美国 Waters 公司); SE812 型氮吹仪(北京帅恩科技有限责任公司); Sigma 2-16P 高速离心机(Sigma 公司); 便携式 pH 计(德国 WTW 公司); HLB 固相萃取柱购自美国 Waters 公司.

1.2 样品采集

样品于 2017 年 3 月 10 ~ 15 日,对所研究的小城镇的 6 家污水处理厂(污水处理厂分布点见图 1)的进水和出水分别进行采样,每天取 1 次样,每次

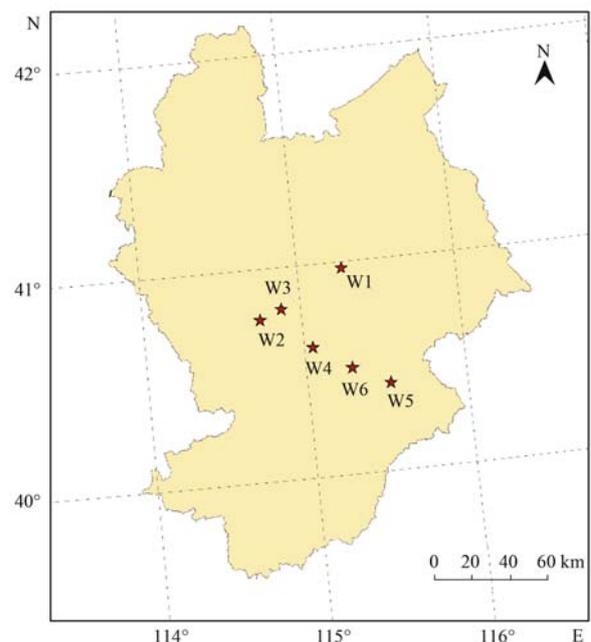


图 1 6 个小城镇污水处理厂的采集点分布示意

Fig. 1 Geographical distribution of the collection points for six typical wastewater treatment plants

采样量为 1 L, 共计 3 d. 6 个污水处理厂 3 d 的样品分别混合, 装入 4 L 棕色玻璃瓶中, 现场测定 pH 值并做好记录, 放在 4℃ 冰箱中保存并 24 h 内带回实验室分析处理.

6 个污水处理厂分别处于不同的行政区域, W1、W3 和 W6 厂靠近生活居住区, 主要处理生活污水, 有部分的工业废水排入, W2 和 W5 厂不仅有生活污水, 还有大量的工业废水排入, W4 厂周围有小规模的畜禽养殖厂. 6 个污水处理厂的工艺包含 CASS、A²/O 及 Orbal 氧化沟工艺, 具体处理规模及服务人口见表 1.

表 1 6 个污水处理厂处理工艺、处理规模以及服务人口

Table 1 Treatment process, processing scale and service population table for six WWTPs

序号	污水处理工艺	处理规模 /万 m ³ ·d ⁻¹	服务人口 /万人
W1	CASS	2	6
W2	CASS	2	5
W3	A ² /O	10	18
W4	A ² /O	10	20
W5	Orbal 氧化沟	4	7
W6	Orbal 氧化沟	5	8.5

1.3 常规水质测定

对采回的水样进行基本水质分析, 分析 COD、氨氮 (NH₄⁺-N)、硝态氮 (NO₃⁻-N)、亚硝氮 (NO₂⁻-N) 以及总氮 (TN), 分析方法使用常规水质分析方法^[16].

1.4 抗生素测定

所选取的 16 种抗生素分别为: 盐酸四环素 (tetracyclines, TC, 97%)、4-差向四环素盐酸盐 (4-epi-tetracycline Hydrochloride, E-TC, 99%)、土霉素 (oxytetracycline, OTC, 97%)、4-差向土霉素 (4-epi-oxytetracycline, E-OTC, 97%)、青霉素 (penicillin, PCN, 99%)、氨苄西林 (ampicillin, AMP, 99%)、头孢噻肟 (cefotaxime sodium, CFX, 97%)、克拉霉素 (clarithromycin, CLR, 99%)、罗红霉素 (roxithromycin, ROX, 97%)、红霉素 (erythromycin, EM, 98%)、磺胺嘧啶 (sulfadiazine, SD, 97%)、磺胺甲噁唑 (sulfamerazine, SMN, 99%)、诺氟沙星 (norfloxacin, NOR, 97%)、环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP, 97%)、恩诺沙星 (enrofloxacin, ENR, 97%)、氧氟沙星 (ofloxacin, OFX, 97%). 共包含 5 大类抗生素四环素类 (tetracyclines, TCs)、β-内酰胺类 (β-lactam)、磺胺类 (sulfonamides, SAs) 和喹诺酮类 (fluoroquinolones, FQs), 以上抗生素通过以前研究

中开发的方法测定, 将 200 mL 水样通过用 HLB 小柱进行固相萃取提取和纯化, 每个样品分别做 3 个平行, 并通过超高效液相色谱和串联质谱法进行测定.

1.5 抗生素检测方法验证

为了确保检测结果的准确性和可靠性, 方法的验证需要标准曲线, 检测极限 (limit of detection, LOD), 定量限 (limit of quantitation, LOQ) 以及实际水样的回收率^[17], 所以本研究建立基质匹配曲线, 采用外标法对样品中抗生素进行定量分析, 确定实际水样的回收率. 分别将浓度为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、250.0、500.0 和 1 000.0 μg·L⁻¹ 的 8 个混合标准品加入 100 mL 的污水中, 然后同时进行 SPE 过程. 标准曲线基于标准曲线的相关性系数 (R²) 来评估, 每个分析物的 LOD 和 LOQ 定义是分别由最低浓度的 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 产生^[18]. 所以 LOD 和 LOQ 是由分析加标后污水的分析所决定. 固相萃取 (solid phase extraction, SPE) 回收率是通过检测加标污水和基质匹配标准品的峰面积的比值来确定.

2 结果与讨论

2.1 污水处理厂常规污染物去除

6 个污水处理厂对常规污染物的去除效果见表 2. W1 ~ W3 厂的 NH₄⁺-N 去除效率均能达到 96% 以上, Orbal 氧化沟工艺的 W4 和 W5 的 NH₄⁺-N 去除率分别为 93.28% 和 88.32%; 6 个水厂的 TN 去除率, 除了 W4, 其余的均能达到 50% 的去除效率; W1、W3、W5 厂 COD 去除率较高, 均能达到 86% 以上, W4 的 COD 去除率最低为 54.35%, 除 W4 厂去除效率与 He 等^[19] 研究城市污水处理厂的结果相似. 5 个污水处理厂均能对常规污染物进行有效去除, 出水的 NH₄⁺-N 和 COD 浓度均可达到一级 A 排放标准. Zhang 等^[20] 研究我国 70 个城市的污水处理厂, 发现 NH₄⁺-N 的去除率均可达到 80% 以上, COD 的去除率均达到 88% 以上, 说明 5 个小城镇污水处理厂的常规水质去除与城市污水处理厂的去除效果相似.

2.2 抗生素检测方法的验证

分析方法验证的结果见表 3, 16 种抗生素的相关性系数均 R² ≥ 0.99. 根据此方法确定了 16 种抗生素的加标回收率范围为 77.67% ± 0.83% ~ 144.10% ± 1.11%. 除 E-TC、SD 和 SMN 的回收率分别为 79.82%、77.67% 和 78.76% 以外大部分抗生素的回收率都在 80% 以上.

表 2 6 个污水处理厂的基本水质参数

Table 2 Basic water quality parameters of the six WWTPs

项目 ¹⁾	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N 去除率/%	TN /mg·L ⁻¹	TN 去除率/%	COD /mg·L ⁻¹	COD 去除率/%	pH
W1Inf	0.00 ± 0.00	60.50 ± 0.80	99.42	54.40 ± 0.16	56.07	275 ± 0.12	94.18	9.76
W1Eff	22.48 ± 0.24	0.35 ± 0.77		23.90 ± 0.41		16 ± 0.19		8.00
W2Inf	0.00 ± 0.00	15.34 ± 0.93	98.70	30.08 ± 0.24	53.59	203 ± 0.56	90.64	8.32
W2Eff	12.63 ± 0.99	0.2 ± 0.26		13.96 ± 0.71		19 ± 0.30		8.16
W3Inf	0.00 ± 0.00	68.75 ± 0.33	96.92	68.40 ± 0.54	55.92	206 ± 0.07	86.41	8.84
W3Eff	28.83 ± 0.04	2.12 ± 0.41		30.15 ± 0.72		28 ± 0.16		8.68
W4Inf	0.53 ± 0.19	33.75 ± 0.26	99.56	38.95 ± 0.14	0.51	92 ± 0.31	54.35	8.21
W4Eff	38.80 ± 0.41	0.15 ± 0.63		38.75 ± 0.22		42 ± 0.62		8.28
W5Inf	2.08 ± 0.13	83.00 ± 0.21	92.28	78.05 ± 0.20	71.79	370 ± 0.36	89.19	7.60
W5Eff	14.05 ± 0.14	6.41 ± 0.40		22.20 ± 0.35		40 ± 0.06		7.08
W6Inf	0.33 ± 0.86	37.00 ± 0.40	88.32	34.00 ± 0.92	50.44	89 ± 0.01	62.92	8.25
W6Eff	9.90 ± 0.32	4.32 ± 0.37		16.85 ± 0.46		33 ± 0.98		7.59

1) Inf: 进出, Eff: 出水

表 3 16 种抗生素的线性范围、回收率、相关系数和检出限

Table 3 Linearity ranges, recovery rate, correlation coefficients, and detection limits for the 16 antibiotics

化合物	线性范围 /mg·L ⁻¹	相关系数 (R ²)	检出限 LOD /μg·L ⁻¹	定量限 LOQ /μg·L ⁻¹	回收率/% (标准偏差)	RSD (n=3/%)
TC	10 ~ 1000	0.999	0.10	0.30	99.59(2.76)	2.77
E-TC	50 ~ 1000	0.994	0.70	1.30	79.82(4.17)	5.22
OTC	5 ~ 1000	0.999	0.30	1.00	92.58(4.81)	5.20
E-OTC	5 ~ 1000	0.996	3.00	8.50	85.84(3.08)	3.59
PCN	10 ~ 1000	0.990	1.00	3.00	130.15(8.03)	6.17
AMP	10 ~ 500	0.999	0.23	0.75	144.10(1.11)	0.77
CTX	5 ~ 1000	0.990	0.5	1.50	92.96(2.38)	2.56
CLR	5 ~ 1000	0.999	0.03	0.10	100.91(0.96)	0.95
TLY	5 ~ 1000	0.990	0.15	0.40	95.00(1.79)	1.88
NERY	10 ~ 1000	0.999	0.15	0.50	99.51(0.60)	0.60
NOR	10 ~ 1000	0.997	0.40	1.30	98.01(3.19)	3.25
CIP	10 ~ 1000	0.999	0.40	1.20	101.32(5.45)	5.38
ENR	5 ~ 1000	0.990	0.30	0.10	91.53(5.15)	5.08
OFX	5 ~ 1000	0.998	0.20	0.70	97.58(3.06)	3.02
SD	50 ~ 1000	0.990	0.06	0.20	77.67(0.83)	0.82
SMN	50 ~ 1000	0.990	0.30	0.90	78.76(4.58)	4.52

2.3 小城镇污水厂抗生素浓度分布

2.3.1 进出水中抗生素浓度分布

本研究 6 个污水处理厂中分别各选取了 2 个 CASS、A²/O 及 Orbal 氧化沟工艺作为对比. 样品分析结果表明, 6 个污水处理厂的进出水中所有目标分析物, 除 SMN 未检出, 其他均以 ng·L⁻¹ ~ μg·L⁻¹ 的水平存在. 根据对抗生素的总浓度值进行分析, 发现 W6 > W5 > W1 > W3 > W4 > W2, 由于不同城镇的水质和水量相差较大, 从而抗生素的含量也有所不同, 存在较大的差异. 由图 2 看出 OFX、NOR、ROX、TC、OTC、E-OTC 和 EM 等均有检出, 且抗生素的种类都基本相似, 其中较明显地看出 OFX 和 NOR 在 6 个水厂中均有检出并且浓度

最高, 这两种抗生素均属于 FQs, 为主要污染抗生素. 甘秀梅等^[21]在研究某污水处理厂中的抗生素残留时发现, NOR 和 OFX 的进水浓度达到 (203.01 ± 16.10) ng·L⁻¹ 和 (345.90 ± 59.40) ng·L⁻¹, 为所研究污水处理厂中主要残留抗生素. Guo 等^[22]在研究河流中抗生素时发现, FQs 浓度最高, 检测出 CIP 和 OFL 的浓度且均来自污水处理厂的排放. FQs 在生活污水中较为常见, 一般来说, 污水处理厂对 FQs 能够有效去除, 并且在水中的持久性相对较低^[23]. 本研究中 OFX、NOR 和 ROX 残留浓度高, 并且去除效果较好, 这个结果与 Leung 等^[24]的结果相似, 其在香港的 7 家城市污水处理厂检测出 FQs (CFX 和 OFX) 为主要的抗

生素.

所检出的其他抗生素种类与城市污水处理厂对比, 所含抗生素种类相似. CTX 在 W3 中、PCN 和 AMP 在 W2 中有检出, 但含量都很低, PCN、AMP

和 CTX 都属于 β -内酰胺类抗生素, 这可能是由于 β -内酰胺类抗生素的化学性质不稳定, 此类化合物结构最不稳定, 容易与酸、碱以及重金属等作用时, 易发生水解和分子结构重排^[25].

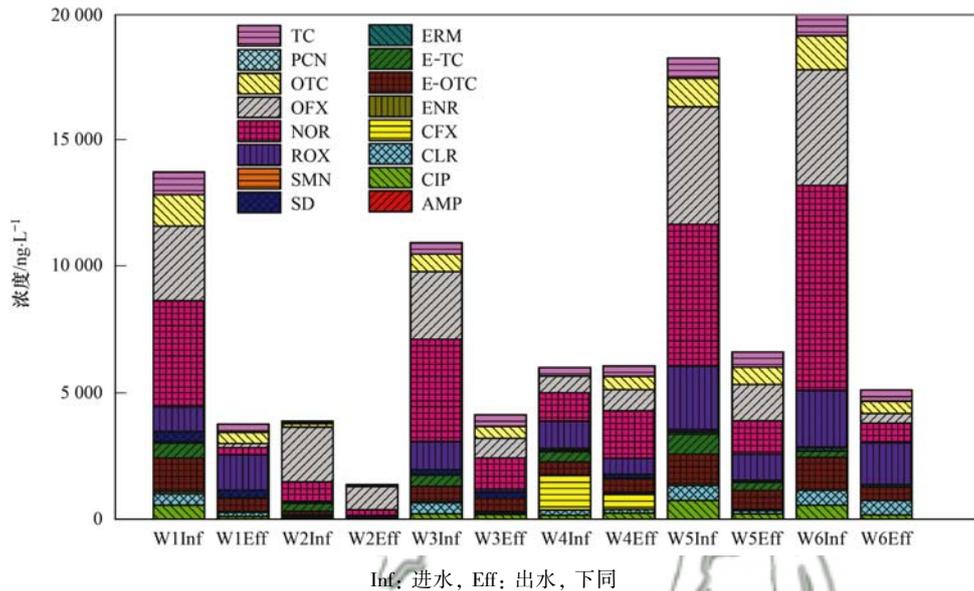


图 2 6 个污水处理厂进出水抗生素的浓度总量

Fig. 2 Total concentration of antibiotics at the six WWTPs

污水处理厂中氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、总氮 (TN)、化学需氧量 (COD)、pH 等是监测水质的基本参数, 而且这些指标的高低也在影响着抗生素的浓度值^[26]. 对进出水中抗生素的含量和基本水质参数进行相关性分析发现, 在进水中 [图 3(a)] W3 和 W6 厂中四环素类抗生素 (E-OTC、E-TC、TC) 和大环内酯类 (CLR、EM、ROX) 浓度相对较高, W1 和 W5 厂中 SD、OTC、ENR、OFX 浓度相对较高, 并且以上抗生素与水质的 COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、pH 均呈正相关关系, 而 β -内酰胺类抗生素与 4 种水质参数呈负相关关系, 小城镇污水处理厂的进水较复杂, 除人用抗生素外, 可能还存在一些周边养殖场使用的兽用抗生素. OTC 和 SD 浓度较高, 并且养殖废水是高 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水, 这两种抗生素和 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有较强的相关性. 在出水中 [图 3(b)] 可以看出 W1、W3、W5 厂 SD、OTC、ENR、NOR、OFX 等都存在, 并且和 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 均有较强的相关性, 这些抗生素随着污水处理厂的排水一起进入环境中, 对环境造成了潜在耐药性威胁.

2.3.2 不同工艺抗生素去除效率

对比进出水后发现, 所有检出的抗生素除 ROX 外在 W1 出水中均有富集, 其余抗生素均有降解. 其次除了 W4 的去除率为 0.3%, 其余的去除率分

别为 W1 是 72.46%、W2 是 64.26%, W3 是 62.08%、W5 是 63.65% 以及 W6 是 74.71%, 去除效果较好, 而 W4 是由于污水厂运行状况出现问题, 由水质基本参数的去除 (见表 2) 也可以看出, 其 COD 和总氮的去除率很低, 导致了抗生素的去除效果差. 由于 W4 厂存在问题, 所以排除 W4 将 3 种工艺进行对比, 对比发现, CASS 工艺和 Orbal 氧化沟工艺对抗生素的去除率相对较高.

分别对比每种抗生素的去除率, 见表 4, 发现 TCs 的去除率较高, 尤其 E-TC 在 6 个污水处理厂均有检出, 而且相对比其他抗生素去除率均最高, 这可能是活性污泥对四环素类的吸附性强, 使水中的四环素类抗生素去除率效果提高^[27]. OFX 和 NOR 是含量最高的抗生素, 除了 W4 厂运行状况出现问题, 其余污水处理厂对这两种抗生素的去除率均达到 57.89% ~ 94.70%. Li 等^[28] 的研究发现两种抗生素在城市污水处理厂中的去除率达到 80% 以上, 与本研究的结果相似, 说明小城镇典型的污水处理工艺对这两种常见的抗生素能够有效去除.

W2 厂除 SMN 外对所有抗生素都能有效降解, W3 厂对 ETC、NOR、OFX、CLR、CIP、OTC、ROX、EOTC、EM 均能有效去除. β -内酰胺类抗生素 (CFX、AMP、PCN) 在 W2 厂和 W4 厂中有检出, 去

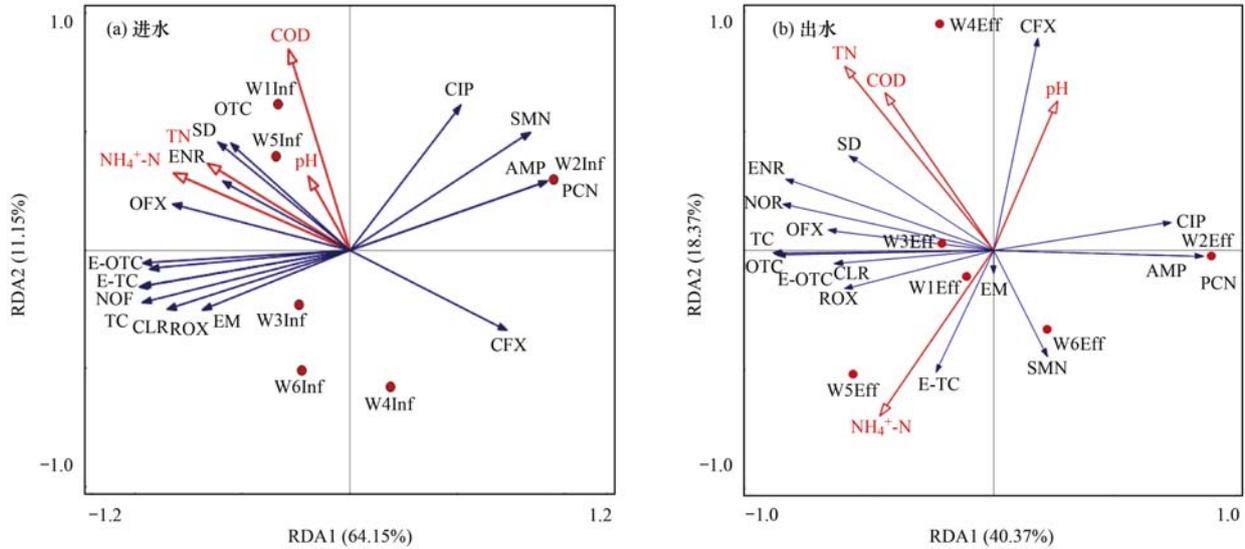


图3 污水处理厂进水和出水的基本水质参数与抗生素浓度的相关性

Fig. 3 Correlation analysis of basic water quality parameters and antibiotic concentration in the influent and effluent of the WWTPs

表4 抗生素在不同污水厂处理中的去除率/%

Table 4 Removal rate of individual antibiotics in different WWTPs/%

项目	W1	W2	W3	W4	W5	W6
OTC	63.55	84.67	32.85	0.00	38.96	64.64
E-OTC	62.56	81.32	7.63	0.00	36.27	59.65
E-TC	100.00	88.85	100.00	100.00	59.47	100.00
TC	64.15	87.43	0.47	0.00	25.96	60.87
SD	24.69	32.59	0.00	0.00	59.51	71.71
SMN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ROX	0.00	50.04	88.19	39.70	58.80	25.89
ENR	57.85	58.69	0.00	0.00	33.98	0.00
EM	33.04	0.00	100.00	45.87	50.14	17.03
CLR	63.73	50.23	94.60	26.99	78.38	2.74
NOR	92.91	71.03	69.74	0.00	76.67	90.49
OFX	94.70	57.89	70.69	0.00	69.00	91.67
CIP	77.14	72.84	7.35	0.00	69.49	66.52
CFX	0.00	78.27	0.00	56.68	0.00	0.00
PCN	0.00	1.27	0.00	0.00	0.00	0.00
AMP	0.00	50.46	0.00	0.00	0.00	0.00

除率在 0% ~ 79%，相对比 Li 等^[29]研究城市污水处理厂活性污泥法对 CFX 和 AMP 的去除率分别可以达到 91% 和 99%，这是由于城市污水处理厂具有消毒工艺，加强了对这两种抗生素的去除。并且其分别在沙田和赤柱的活性污泥工艺的处理中，EM 的降解分别为 15% 和 26%，这与本结果在活性污泥生物处理过程中得出的结果相似。CIP 在 CASS 工艺中有较好的去除率，去除率均可以达到 70%，Kovalova 等的研究发现^[30]，在经过 MBR 出水后，CIP 的去除率达到 51%。Wang 等^[31]研究城市污水处理厂抗生素的去除，发现在经过厌氧消化后，在出水 CIP 和 EM 能够完全去除。W5 和 W6 厂的氧化

沟工艺，对 SD、TC、OFX、CIP 和 NOR 有较好的降解效果，这与报道瑞典废水处理中诺氟沙星的去除效率为 87%，氧氟沙星为 86% 结果接近，报道中的污水处理厂属于城市污水处理厂，有后续的消毒措施，提高了抗生素的去除效率。

2.3.3 常规水质参数对抗生素去除率的影响

根据图 4 可以看出，W1、W2 和 W3 个厂 COD 与 AMP、ENR、PCN、CLR、E-OTC 和 OTC 的降解速率相关，可能是由于 W1、W2 厂为 CASS 工艺，SRT 时间长，从而对 β -内酰胺类抗生素和四环素的代谢产物 E-OTC 及大环内酯类(ENR、CLR)降解效果好，并且上述抗生素的降解与 COD 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 呈

明显的正相关关系. ROX 和 EM 这两种抗生素的去除效果与这 3 种处理工艺关系不大, EM 常作为人类代谢物被检出, 为失去 1 个分子 H_2O 的脱水产物. 在典型的废水中(pH 为 7~8), 大环内酯类抗生素可能通过阳离子交换方法被吸附, 许多通过碱性二甲基氨基(pK_a 为 7.1~9.2)质子化带正电, 而活性污泥的表面主要带负电^[32], 所以大环内酯类抗生素的去除与污泥有很大关系, 若不能被质子化, 将不能被污泥吸收. W4 厂由于运行状况不佳, COD 和 TN 的去除率分别仅为 54.35% 和 0.51%, 同时抗生素也不能有效地去除, 所以 W4 厂的抗生素去除率与基本水质参数的去除率无太多相关性.

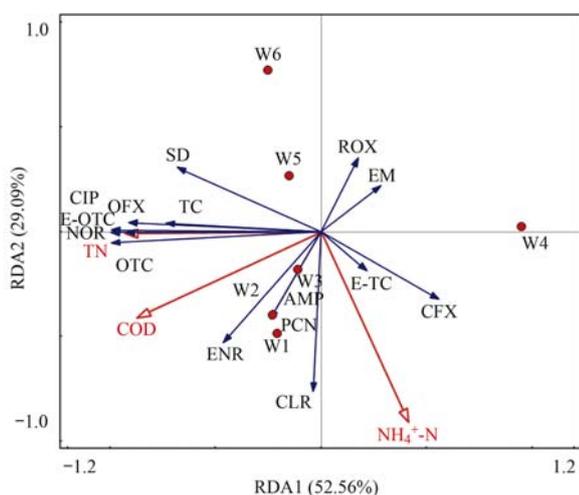


图 4 抗生素的去除率与基本水质参数的去除率的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of removal rate of antibiotics and water quality parameters

3 结论

(1) 通过优化固相萃取法和液相色谱-质谱联用法, 快速同步准确检测冀西北典型小城镇 6 家污水处理厂进出水抗生素的浓度, 通过方法的验证, 证明了此方法的可靠性.

(2) 对 6 个污水处理厂的进出水的常规水质和抗生素的浓度进行了分析, 6 个污水处理厂(除 W4)的常规水质排放均能达到一级 A 排放标准. OFX 和 NOR 为主要残留抗生素, 通过检测进出水浓度, 发现去除效果较好. 其中 5 个污水处理厂 W1、W2、W3、W5 和 W6 的抗生素去除率均能达到 60% 以上. 通过 3 种工艺对抗生素的去除效果发现, CASS 工艺和 Orbal 氧化沟工艺对抗生素的去除效果比 A^2/O 工艺好. CASS 工艺对 β -内酰胺类(AMP、PCN)、喹诺酮类(ENR、NOR 和 OFX)和大环内酯类(CLR)的去除效果最好, Orbal 氧化沟工

艺四环素类(TC、OTC)和磺胺类(SD)的去除效果最好.

(3) 同时将抗生素浓度和水质基本参数(NH_4^+-N 、TN、COD、pH 等)相关性分析后, 发现水质情况对抗生素的浓度有一定的影响, NH_4^+-N 、TN 及 COD 的浓度越高, EM、ROX、E-TC、CLR、CIP、OFX、E-OTC、TC、OTC 以及 NOR 的浓度也相对更高.

参考文献:

- [1] Mackul'ak T, Nagyová K, Faberová M, *et al.* Utilization of fenton-like reaction for antibiotics and resistant bacteria elimination in different parts of WWTP [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, **40**(2): 492-497.
- [2] 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.
- [3] Du J, Geng J J, Ren H Q, *et al.* Variation of antibiotic resistance genes in municipal wastewater treatment plant with A^2O -MBR system [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(5): 3715-3726.
- [4] 譙华, 蒋国正, 方振东, 等. 小城镇污水一体化生物处理工艺技术研究进展[J]. *四川环境*, 2017, **36**(4): 158-162.
Qiao H, Jiang G Z, Fang Z D, *et al.* Research progress of integrated biological wastewater treatment technology for small towns[J]. *Sichuan Environment*, 2017, **36**(4): 158-162.
- [5] Ahmed M J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: review [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, **50**: 1-10.
- [6] Tran N H, Chen H J, Reinhard M, *et al.* Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes [J]. *Water Research*, 2016, **104**: 461-472.
- [7] Zheng J, Su C, Zhou J W, *et al.* Effects and mechanisms of ultraviolet, chlorination, and ozone disinfection on antibiotic resistance genes in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**: 309-316.
- [8] 郑春燕, 王艳华, 李树苑, 等. 四种小城镇污水处理工艺投资分析与探讨[J]. *中国给水排水*, 2014, **30**(12): 63-67.
Zheng C Y, Wang Y H, Li S Y, *et al.* Analysis and discussion on investments of four sewage treatment technologies in small towns[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, **30**(12): 63-67.
- [9] Michael I, Rizzo L, McArdell C S, *et al.* Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review [J]. *Water Research*, 2013, **47**(3): 957-995.
- [10] Xuan W, Quan C, Shuyi L. An optimal water allocation model based on water resources security assessment and its application in Zhangjiakou Region, northern China [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, **69**: 57-65.
- [11] Chen H, Liu S, Xu X R, *et al.* Antibiotics in the coastal

- environment of the Hailing Bay region, South China Sea: spatial distribution, source analysis and ecological risks [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, **95**(1): 365-373.
- [12] Jørgensen S E, Halling-Sørensen B. Drugs in the environment [J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(7): 691-699.
- [13] Díaz-Cruz M S, López de Alda M J, Barceló D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**(6): 340-351.
- [14] Zhang R J, Tang J H, Li J, *et al.* Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **450-451**: 197-204.
- [15] 柴玉峰, 冯玉启, 张玉秀, 等. 猪场废水中 24 种抗生素同时检测方法优化 [J]. *环境化学*, 2017, **36**(10): 2147-2154.
- Chai Y F, Feng Y Q, Zhang Y X, *et al.* Optimization of an analytical method for the simultaneous determination of 24 antibiotics in swine wastewater [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(10): 2147-2154.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] March-Rosselló G A. Rapid methods for detection of bacterial resistance to antibiotics [J]. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clinica*, 2017, **35**(3): 182-188.
- [18] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 652-657.
- Hong L J, Shi L, Zhang Y L, *et al.* Simultaneous determination of 10 sulfonamide antibiotics in water by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(2): 652-657.
- [19] He K, Soares A D, Adejumo H, *et al.* Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2015, **106**: 136-143.
- [20] Zhang Q H, Yang W N, Ngo H H, *et al.* Current status of urban wastewater treatment plants in China [J]. *Environment International*, 2016, **92-93**: 11-22.
- [21] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1817-1823.
- Gan X M, Yan Q, Gao X, *et al.* Occurrence and fate of typical antibiotics in a wastewater treatment plant in Southwest China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1817-1823.
- [22] Guo X Y, Feng C H, Zhang J H, *et al.* Role of dams in the phase transfer of antibiotics in an urban river receiving wastewater treatment plant effluent [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 1173-1179.
- [23] Yan C X, Yang Y, Zhou J L, *et al.* Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **175**: 22-29.
- [24] Leung H W, Minh T B, Murphy M B, *et al.* Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China [J]. *Environment International*, 2012, **42**: 1-9.
- [25] 张琦, 叶能胜, 谷学新, 等. β -内酰胺类抗生素分析检测技术及其应用研究进展 [J]. *化学通报*, 2009, **72**(5): 394-400.
- Zhang Q, Ye N S, Gu X X, *et al.* Development and application of analytical methods for analyses of β -lactam antibiotics residues [J]. *Chemistry*, 2009, **72**(5): 394-400.
- [26] Lu M Q, Niu X J, Chen W Y, *et al.* Phosphine production in anaerobic wastewater treatment under tetracycline antibiotic pressure [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.10.018. (in press)
- [27] Yuan X J, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Distribution, mass load and environmental impact of multiple-class pharmaceuticals in conventional and upgraded municipal wastewater treatment plants in East China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(3): 596-605.
- [28] Li B, Zhang T, Xu Z Y, *et al.* Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **645**(1-2): 64-72.
- [29] Li B, Zhang T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(9): 1284-1289.
- [30] Kovalova L, Siegrist H, Singer H, *et al.* Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(3): 1536-1545.
- [31] Wang M Y, Shen W T, Yan L, *et al.* Stepwise impact of urban wastewater treatment on the bacterial community structure, antibiotic contents, and prevalence of antimicrobial resistance [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 1578-1585.
- [32] Le-Minh N, Khan S J, Drewes J E, *et al.* Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes [J]. *Water Research*, 2010, **44**(15): 4295-4323.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-jin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysochloris ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)