

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

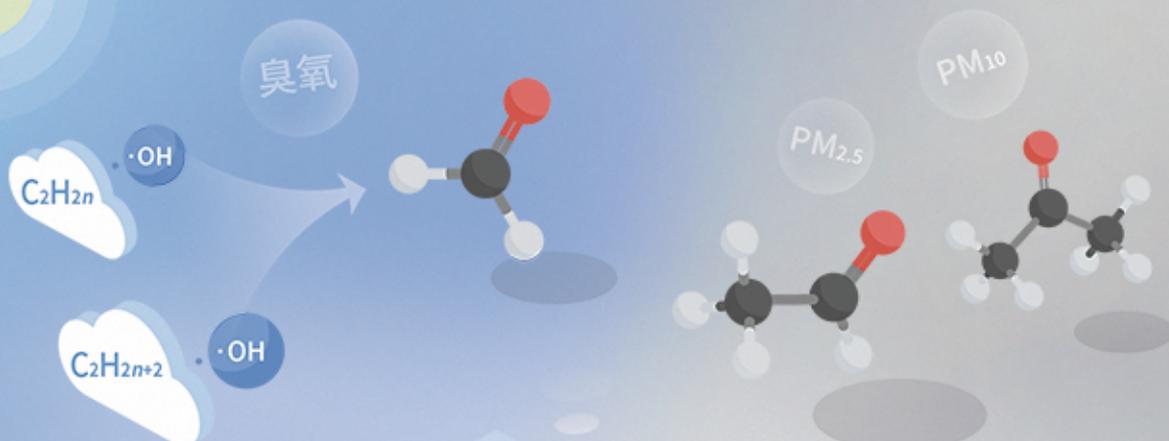
# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例  
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期

Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 ..... 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)

基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析 ..... 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)

中原城市群典型城市秋冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及溯源 ..... 苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)

沈阳市冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征及来源解析 ..... 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)

保定地区 PM<sub>2.5</sub> 中重金属元素的污染特征及健康风险评估 ..... 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)

基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例 ..... 胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)

2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源 ..... 高璟璇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐逸, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)

柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 ..... 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)

天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析 ..... 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)

2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区 ..... 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李浩, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)

2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势 ..... 赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)

大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析 ..... 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)

叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比 ..... 岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)

东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟 ..... 张冰, 张芊芊, 应光国 (127)

松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估 ..... 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)

东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估 ..... 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)

河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估 ..... 周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)

无锡-常州地下水水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估 ..... 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)

清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估 ..... 刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)

会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 ..... 李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹滢 (184)

三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化 ..... 陈昭宇, 李思悦 (195)

不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 ..... 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)

基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 ..... 张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)

分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制 ..... 闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)

丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素 ..... 郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)

太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应 ..... 郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)

石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量 ..... 邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王盛燕, 王子芳 (251)

前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响 ..... 陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)

浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 ..... 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)

填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响 ..... 刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)

FeMnNi-LDHs 对水中 As(III) 的吸附性能与机制 ..... 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)

硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制 ..... 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)

某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征 ..... 颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)

不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替 ..... 李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)

天然富硒土地划定的富硒阈值 ..... 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)

融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测 ..... 高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴俊杰, 刘楚藩 (343)

南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟 ..... 戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)

闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险 ..... 林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)

干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响 ..... 杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)

三元复合调理剂对土壤镉吸附形态和糙米镉累积的调控效应 ..... 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宇, 周航, 廖柏寒 (378)

风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响 ..... 郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)

不同施肥措施对水稻土壤微生物抗性的影响 ..... 郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)

氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性 ..... 张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)

黄土陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征 ..... 钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)

生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制 ..... 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)

植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响 ..... 张瑞海, 宋振, 付卫东, 鄂玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)

黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应 ..... 史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)

等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响 ..... 何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)

秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响 ..... 孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)

生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响 ..... 杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)

氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响 ..... 俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)

微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累 ..... 赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)

无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟 ..... 阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)

基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析 ..... 孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

《环境科学》征订启事(8) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(233, 352, 421)

# 松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估

杨尚乐<sup>1</sup>, 王旭明<sup>2</sup>, 王伟华<sup>3</sup>, 胡雪莹<sup>1</sup>, 高立伟<sup>1</sup>, 孙兴滨<sup>1\*</sup>

(1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2. 北京市农林科学院北京农业生物技术研究中心, 北京 100097; 3. 哈尔滨市环境监测中心站, 哈尔滨 150076)

**摘要:** 利用固相萃取、高效液相色谱-质谱串联法检测分析松花江流域哈尔滨段及支流阿什河中磺胺类、氟喹诺酮类和大环内酯类这3类10种抗生素分布规律, 分析了抗生素浓度与水质指标的相关性, 并评估其生态风险。结果表明, 10种抗生素中在松花江哈尔滨城区入境断面仅检测到6种抗生素并且检测浓度相对较低, 但在出境断面检测出9种抗生素仅磺胺甲噁唑未检出, 其中, 大环内酯类抗生素增加最为显著, 其次为磺胺类和氟喹诺酮类, 哈尔滨城区内3条支流汇入是导致松花江水体抗生素浓度增加的直接原因。除磺胺吡啶和磺胺甲噁唑外其余8种抗生素在阿什河各水样中的检出率均达100%, 在阿什河上游断面仅磺胺吡啶未检出, 但在阿什河入松花江处10种抗生素均检出, 除诺氟沙星外其余9种均为各断面最高。阿什河沿岸4个污水处理厂排放的废水是影响阿什河中抗生素浓度的重要因素。相关性分析表明, 松花江哈尔滨段水系中磺胺类抗生素与氨氮和总有机碳、氟喹诺酮类抗生素与氨氮和总磷、大环内酯类抗生素与氨氮、总磷和总有机碳均存在显著正相关关系( $P < 0.05$ ), 阿什河水系中3类抗生素与氨氮和总磷存在显著正相关关系( $P < 0.05$ ), 表明松花江哈尔滨段及阿什河水体水质指标与其抗生素浓度密切相关。生态风险评估结果表明, 松花江流域哈尔滨段及阿什河水系中大环内酯类抗生素存在一定的生态风险。

**关键词:** 松花江流域; 阿什河流域; 抗生素; 水质指标; 分布规律; 生态风险

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0136-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202005170

## Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River

YANG Shang-le<sup>1</sup>, WANG Xu-ming<sup>2</sup>, WANG Wei-hua<sup>3</sup>, HU Xue-ying<sup>1</sup>, GAO Li-wei<sup>1</sup>, SUN Xing-bin<sup>1\*</sup>

(1. School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. Beijing Agricultural Biotechnology Research Center, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 3. Harbin Environmental Monitoring Center Station, Harbin 150076, China)

**Abstract:** Solid phase extraction (SPE) and high-performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS) were used to detect and analyze the distribution of 10 antibiotics including sulfonamides, fluoroquinolones, and macrolides in the Harbin section of Songhua River basin and Ashe River, a tributary of Songhua River. The correlation between the antibiotic concentration and water quality indexes was analyzed and the ecological risks were evaluated. The results showed that only six antibiotics were detected in the entry section of Harbin city on the Songhua River and the concentration was relatively low. However, nine antibiotics were detected in the exit section and only sulfamethazine (SMI) was not detected. The concentrations of macrolide antibiotics increased most significantly, followed by those of sulfonamides and fluoroquinolones. The inflow of three tributaries in Harbin city was the direct cause of the increase in antibiotic concentration in the Songhua River. Only sulfapyridine (SMPD) was not detected in the upper section of Ashe River. Ten antibiotics were detected in the section where the Ashe River enters the Songhua River. The other nine antibiotics were the highest except norfloxacin (NOR). Wastewater discharged from four sewage treatment plants along Ashe River is an important factor affecting the concentration of antibiotics in the Ashe River. Correlation analysis shows that three kinds of antibiotics in the Songhua River have certain positive correlations with ammonia nitrogen, total phosphorus, and total organic carbon. There is a significant positive correlation between the three kinds of antibiotics and ammonia nitrogen and total phosphorus in the Ashe River system, indicating that the water quality indexes of the Harbin section of Songhua River and Ashe River are closely related to their antibiotic concentrations. The results of ecological risk assessment showed that macrolide antibiotics in the Harbin section of Songhua and Ashe Rivers had certain ecological risks.

**Key words:** Songhua River basin; Ash River basin; antibiotics; water quality index; distribution rule; ecological risks

抗生素(antibiotics)自问世以来就被广泛地用于治疗人类和动物的各种疾病。我国是抗生素的生产和使用大国, 每年有大量的抗生素被用于医用、兽用和农用, 而30%~90%人类使用的抗生素都会以原药、代谢产物等形式排出体外, 最终通过生活污水、养殖废水、工业废水、农田退水以及牲畜粪便等

多种途径随地表径流排入环境中<sup>[1]</sup>, 残留的抗生素进入环境后, 会给环境中的微生物带来巨大的选择

收稿日期: 2020-05-17; 修订日期: 2020-08-01

作者简介: 杨尚乐(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: 1277247967@qq.com

\* 通信作者, E-mail: sunxingbin1025@163.com

性压力,诱发和传播各类抗生素耐药菌(antibiotics resistance bacteria, ARBs)及抗生素抗性基因,对生态系统中各类生物产生危害<sup>[2,3]</sup>.近年来,关于抗生素在环境中的检出或暴露的文献越来越多,世界许多国家的土壤<sup>[4,5]</sup>、地表水<sup>[6-9]</sup>和地下水<sup>[10-12]</sup>中都有抗生素的检出,在我国的辽河流域<sup>[13]</sup>、黄河流域<sup>[14]</sup>、珠江流域<sup>[15]</sup>、长江流域<sup>[16-21]</sup>和淮河流域<sup>[22]</sup>等天然水体以及居民饮用水<sup>[23,24]</sup>中均有不同浓度抗生素的存在.环境中抗生素的种类和浓度与人类活动的密集程度有密切的关系<sup>[25]</sup>.有研究表明,我国水体中的抗生素污染水平已经达到 ng 级甚至 mg 级<sup>[26,27]</sup>.

松花江是我国七大水系之一,松花江流域人口稠密、农业、畜牧业以及养殖业发达,同时松花江还是哈尔滨的城市备用饮用水源地.哈尔滨市地处松花江流域上游,市区有 3 条主要河流均属于松花江水系,哈尔滨市常住人口 500 万人左右,同时市区内还有一个国内著名抗生素生产企业.阿什河是松花江哈尔滨段的一条重要支流,阿什河流经哈尔滨阿城区及众多村镇,同时阿什河沿岸存在多处向阿什河内排放废水的污水处理厂.因此松花江哈尔滨段以及阿什河有极高的抗生素污染风险.

以松花江流域哈尔滨段和阿什河为研究区,探讨松花江哈尔滨段的抗生素污染状况及生态风险,选取常见的 3 类(磺胺类、氟喹诺酮类和大环内酯类)共 10 种抗生素,分析其在松花江哈尔滨段干流及阿什河中的残留质量浓度及空间分布特征,探究支流的汇入以及水质条件(氨氮、总有机碳 TOC、总磷等)的变化对其影响,并通过风险商值法(RQs)评

估了流域内抗生素的生态风险,以期为流域内抗生素污染的控制与治理提供有效的数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2019 年 10 月,在松花江哈尔滨段干流设置 5 个采样点位、阿什河流域设置 8 个采样点,并且在何家沟支流和马家沟支流汇入口各设置 1 个采样点,共 15 个采样点位,对每个点位进行编号并记录每个采样点地理位置(见表 1),采样点具体分布见图 1.每个采样点平行采集 3 次.根据《水质采样方案设计技术规定》(HJ 495-2009)的操作标准技术要求,每个采样点用无菌采样器采集 3 L 以上水样,尽快运回实验室,4℃ 保存,尽快处理.

表 1 采样点地理位置信息

Table 1 Geographical information on sampling points			
采样点	地点	东经	北纬
A1	阿什河源头	127°15'40.68"	45°13'16.80"
A2	交界镇	127°04'04.29"	45°20'39.91"
A3	阿城区上游	127°01'0.58"	45°30'05.28"
A4	阿城区下游	126°59'08.33"	45°34'57.80"
A5	伏尔加庄园	126°54'32.68"	45°40'03.39"
A6	成高子镇	126°52'11.82"	45°42'16.69"
A7	先锋路	126°44'42.94"	45°47'20.47"
A8	阿什河入江口	126°42'56.01"	45°49'28.75"
S9	哈尔滨段源头	126°28'37.47"	45°44'57.72"
S10	何家沟入江口	126°34'10.28"	45°45'04.27"
S11	公路大桥	126°34'59.25"	45°45'42.03"
S12	铁路大桥	126°37'07.45"	45°47'04.65"
S13	马家沟入江口	126°41'22.39"	45°48'18.13"
S14	公铁桥	126°41'26.38"	45°48'41.22"
S15	采砂场	126°42'31.86"	45°51'11.56"



图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling points

## 1.2 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱仪(TQDetector,美国 Waters 公司);固相萃取仪(AT280,美国 Thermo 公司);固相萃取柱(Oasis HLB、C18、SAX,美国 Waters 公司).

抗生素标准品:①磺胺类:磺胺甲噁啉(SM1)、磺胺吡啉(SMPD)、磺胺嘧啶(SD)、磺胺二甲噁啉(SM2)和磺胺甲噁唑(SMZ);②大环内酯类:克拉霉素(CLA)、罗红霉素(ROX)和阿奇霉素(AZI);③氟喹诺酮类:氧氟沙星(OFL)和诺氟沙星(NOR).以上抗生素标准品均购自英国 LGC. 本实验所用甲酸、甲醇和乙腈(色谱纯)购自美国 Thermo Fisher 公司;盐酸、乙二胺四乙酸二钠和氢氧化钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

## 1.3 样品处理

准确量取 500 mL 水样,加入 50 ng 替代物,然后减压过滤,首先通过 0.88  $\mu\text{m}$  滤膜,再通过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜.加入 0.5 g 乙二胺四乙酸二钠( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ),溶解后加入 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸调节  $\text{pH}=4.0$ ,准备过固相萃取柱.固相萃取柱在富集前首先进行活化,依次用 5 mL 甲醇、5 mL ( $\text{pH}=4.0$ ) 实验用水洗涤,然后将 1 L 水样过柱,流速控制在 10  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,用 10 mL 含 5% 甲醇的水溶液洗涤固相萃取柱,再将小柱于氮气保护下吹干至看不见水层,约 40 min.用 10 mL 含 1% 甲酸的甲醇溶液洗脱固相萃取柱,将洗脱液浓缩,水浴温度 30 $^{\circ}\text{C}$ ,氮气流速适中.待洗脱液至 0.5 mL 时,加入 50 ng 内标物,用初始流动相定容至 1.0 mL,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜,准备进行 UHPLE-MS/MS 分析.

## 1.4 水体化学指标分析方法

水样参数分析方法<sup>[28]</sup>:氨氮( $\text{NH}_4\text{-N}$ ):水杨酸-次氯酸盐分光光度法;总磷(TP):过硫酸钾氧化-钼酸盐分光光度法;总有机碳(TOC):非色散红外线吸收.

## 1.5 超高效液相色谱条件

色谱柱:BEHC<sub>18</sub> 色谱柱 1.7  $\mu\text{m}$  (2.1 mm  $\times$  50mm),美国 Waters 公司;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ ;进样量:10  $\mu\text{L}$ ;流速:0.3  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;流动相:A(乙腈),流动相 B(0.1% 甲酸水溶液);梯度洗脱条件:初始条件为 10% A,保持 0.5 min,在 4.5 min 内由 10% A 提高到 75% A,然后在 0.5 min 升到 100% A 并保持 2 min 后在 1 min 内降到 10% A 并保持 2 min.

## 1.6 质谱条件

质谱条件:采用正离子电喷雾离子源( $\text{ESI}^+$ ),检测方式:多反应监测模式(MRM);毛细管电压:3.0 kV;离子源温度:150 $^{\circ}\text{C}$ ;脱溶剂气温度 350 $^{\circ}\text{C}$ ;

锥孔气流速:50  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ;脱溶剂气流速:650  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ;调节碰撞气流速保持碰撞池压力 0.3 Pa( $3.0 \times 10^{-3}$  mbar).

## 1.7 质量控制与保证

每种被测组分选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测.在相同的实验条件下,试样中待测组分保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较,相对标准偏差的绝对值应小于 2.5%;每次分析至少做一个实验室空白和全程序空白,以检查可能存在的干扰;每批次分析开始时,应建立标准曲线.每分析 20 个样品或每批次进行 1 次连续校准如果相对偏差( $D$ ) $\leq 20\%$ ,则初始标准曲线能继续使用;如果任何一个化合物的  $D > 20\%$ ,应重新绘制标准曲线.

$$D = (c_c - c_i) / c_i \times 100\%$$

式中, $c_c$  表示校准点的质量浓度( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ); $c_i$  表示测定的该校准点的质量浓度( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

## 2 结果与分析

### 2.1 松花江流域哈尔滨段典型抗生素分布特征

对松花江哈尔滨段干流及 3 条主要支流入江口的 3 类典型抗生素的浓度水平的检测结果如图 2 所示.根据结果显示在检测的 10 种抗生素中的 5 种(SD、SM2、SMZ、OFL 和 NOR)在水样中的检出率为 100%.

根据图 2 的检测结果显示在松花江干流和 3 条支流中这 10 种抗生素均有不同程度地检出,并且 3 条支流中检测的抗生素的质量浓度显著高于松花江干流处各断面,并直接导致支流汇入口下游断面抗生素质量浓度呈现增加趋势.其中大环内酯类抗生素中 ROX 检出的质量浓度最高,在何家沟(S10)、马家沟(S13)和阿什河(A8)断面的浓度分别达到了 40.071 0、33.622 0 和 69.197 6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,并且由于受到支流汇入的影响,何家沟汇入口(S10)处下游的松花江断面中检测到的 ROX 质量浓度比上游 S9 断面(未检出)显著增加,而且在 S15 断面质量浓度也达到了 6.868 4  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;大环内酯类抗生素中的 AZI 亦具有同样的规律,虽然在 S9 断面未检出 AZI,但是在 S10、S13 和 A8 断面中检出的质量浓度分别达到了 3.868 6、2.164 8 和 6.927 0  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,使得在 S15 断面出 AZI 的检出的质量浓度达到了 2.104 4  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;CLA 的检测结果较为理想,在 3 条支流汇入的影响下,S15 处检测的质量浓度仅为 0.119 6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .上述结果表明,松花江流经哈尔滨市后虽然来水中受到大环内酯类抗生素污染的风险较小,但是由于哈尔滨市内 3 条支流的汇入影响,水中大环内酯类抗生素质量浓度增加.氟喹诺酮类抗生素中

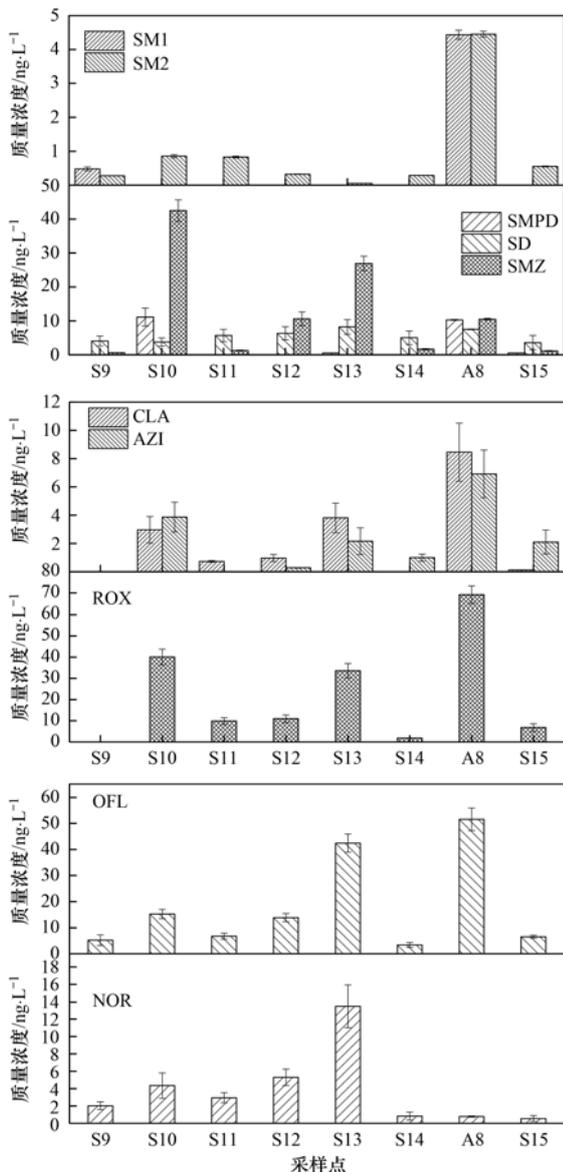


图2 松花江哈尔滨段抗生素浓度变化曲线

Fig. 2 Variation curve of antibiotic concentration in Harbin section of Songhua River

OFL 的质量浓度最高,在 S10、S13 和 A8 断面中质量浓度分别达到了 15.241 7、42.431 9 和 51.561 3  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,并且受到这 3 条支流汇入的影响,在 S15 断面处测得的质量浓度(6.537 2  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )显著高于 S9 断面的质量浓度(5.231 3  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ); 抗生素 NOR 虽然在 S10 和 S13 断面处检出了较高的质量浓度分别为 4.349 1  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和 13.463 6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但 S15 断面处的质量浓度(0.562 2  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )明显低于 S9 断面的质量浓度(2.036 0  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 在哈尔滨城区入境断面 S9 样品中磺胺类抗生素中 SMPD 未检出,SM1、SM2 和 SMZ 质量浓度较低,只有 SD 质量浓度偏高达到 4.087 0  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . 3 条支流中何家沟口内的 SMPD 和 SMZ 质量浓度最高,分别为 11.086 8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和 42.498 0  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但在其汇水口下游松花

江的 S11 和 S12 采样点未检出 SMPD,在哈尔滨城区出境断面 S15 检出的质量浓度也较低(0.514 6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),但也明显高于其余松花江断面(未检出); 5 种磺胺类抗生素中 SMZ 的质量浓度最高,受到何家沟入水高质量浓度 SMZ 的影响在松花江 S12 断面处的质量浓度达到 10.603 8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但在下游的 S15 样品中质量浓度有所下降,但质量浓度(1.124 4  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )仍显著高于 S9 断面; 而阿什河口内(A8)的 SM1 和 SM2 最高,但均未引起出境断面松花江水样中这两种物质的显著变化,SM1 在 S15 未检出,而 SM2 为 0.550 6  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 马家沟口内(S13)的 SD 最高,但 3 条支流汇入并没有导致松花江水体中该物质质量浓度的变化,并在 S15 断面质量浓度有所下降. 所检测的 10 种抗生素 S9 点位处仅检测到 6 种抗生素(SM1、SD、SM2、SMZ、OFL 和 NOR)并且检测的质量浓度相对较低,而在 S15 点位处检测出了 9 种抗生素仅 SM1 未检出,其中,ROX 和 AZI 增加最为显著,其次为 SMZ、SM2、SMPD 和 OFL.

本研究结果表明,3 类抗生素在松花江流域哈尔滨段空间分布上呈现中游污染水平高于下游高于上游,支流污染水平高于干流的规律,并且松花江在刚流入哈尔滨时水体中的抗生素质量浓度较低种类较少,而当松花江流出哈尔滨时水体中已经被不同种类的抗生素严重污染. 支流的抗生素质量浓度高于干流的原因主要是其流经哈尔滨市附近村镇,人口密集且养殖业发达抗生素使用量高,并且在何家沟和阿什河支流上分布有多个污水处理厂,目前的污水处理工艺对抗生素的去除率很低使得污水处理厂向支流中排放大量含不同种类抗生素废水直接导致了抗生素的大量检出,其中阿什河(17.409 5  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )抗生素质量浓度高于马家沟(14.577 8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和何家沟(13.854 8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )也是阿什河上多个污水处理厂排水导致的. 3 类抗生素在松花江流域哈尔滨段下游处有较高质量浓度的检出,可能与 3 条支流中含有高质量浓度的抗生素有关,检测的 3 条支流的抗生素质量浓度均高于其汇入点的质量浓度,说明干流中的抗生素污染主要来源于高污染的支流的汇入,这与张晓娇等<sup>[13]</sup>的研究结果相似,同时在松花江干流中游检测到高质量浓度的抗生素除了受到附近高污染支流汇入的影响以外,干流中游处于哈尔滨市市区中心沿岸的面源污染也对水质产生影响.

## 2.2 阿什河沿程抗生素含量变化规律

图 3~5 分别给出了阿什河流域中磺胺类、大环内酯类、氟喹诺酮类抗生素在水样中的浓度水平. 结

果显示,检测的 10 种抗生素中的 8 种(SD、SM2、SMZ、OFL、NOR、AZI、CLA 和 ROX)在水样中的检出率均达 100%。表明阿什河流域已经受到了多种抗生素的污染。

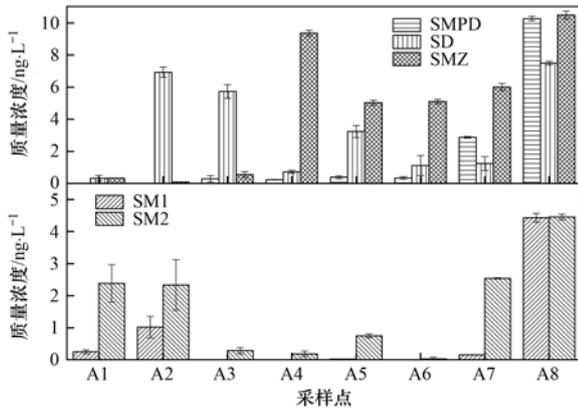


图 3 阿什河磺胺类抗生素浓度变化曲线

Fig. 3 Concentration change curve of sulfanilamide antibiotics in Ashe River

在检测的 5 种磺胺类抗生素中 SMZ 在阿什河 8 个点位中检出的质量浓度较高(0.0896 ~ 10.4954  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),最高质量浓度出现在 A1; SM1 和 SMPD 在水样中的检出率较低(62.5% 和 75%),但 SMPD 在 A8 检测的质量浓度较高(0.2320 ~ 10.2766  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ). SD 和 SM2 表现出相似的变化趋势,在 A1 的水库点位 SM2 浓度为 2.3866  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,即该点位受到水库集水区污水影响较大,在其后的 A2 点位 SD 和 SM2 均显著增加,这与该点位阿什河接纳交界镇生活污水直接相关,其后沿程变化为逐渐降低,然而在 A5 的伏尔加庄园点位又再次升高,并在 A8 处达到最高,表明沿岸的信义污水处理厂和文昌污水处理厂对这两种物质影响较大. SMPD 在 A1 未检出,在 A3 之后变化不明显,但在 A7 点位显著升高到 2.8708  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , A8 处更是达到 10.2766  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,文昌污水处理厂处理水量大,其排放污水对阿什河水质影响也超过其他污水处理厂. 5 种磺胺类抗生素中 A8 点位 SMZ 的质量浓度最高,阿城污水处理厂排水导致下游 A4 点位 SMZ 急剧增加,并在其各点位均维持较高的质量浓度; A1 点位 SM1 质量浓度最低,虽然在 A2 点位显著增加,但其后均为未检出或质量浓度极低,仅在 A8 的阿什河汇水口处达到最高,为 4.4324  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

根据图 4 的检测结果显示,检测的 3 种大环内酯类抗生素检出率均为 100%,其中 AZI 检出的质量浓度(0.2830 ~ 6.9270  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 CLA 的检出的质量浓度(0.3068 ~ 8.4678  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )都较低,最高质量浓度出现在 A8 断面; A1 断面大环内酯类抗生素中 AZI 和 CLA 质量浓度较低,且沿程变化在

A7 点位前变化趋势不明显,CLA 则在 A7 点位显著增加,并在 A8 处增加到 8.4678  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而 AZI 则增加为 6.9270  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,主要由信义污水处理厂和文昌污水处理厂排放污水导致. ROX 在水库源头质量浓度达到 3.5486  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,该点位为西泉眼水库排放口下游,水库集水区内分布有松峰山镇的多个居民区和金龙山旅游区,生活污水和畜禽粪便等污染对西泉眼水库水质产生一定的影响,这也是 ROX 高的主要原因. ROX 经过沿程衰减在 A4 处由于阿成污水处理厂污水影响,升高到 12.2298  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,虽在 A5 和 A6 处有所降低,但经过 A7 后显著提高到 27.0784  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,尤其在 A8 点位由于文昌污水处理厂排水影响升高到 69.1976  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

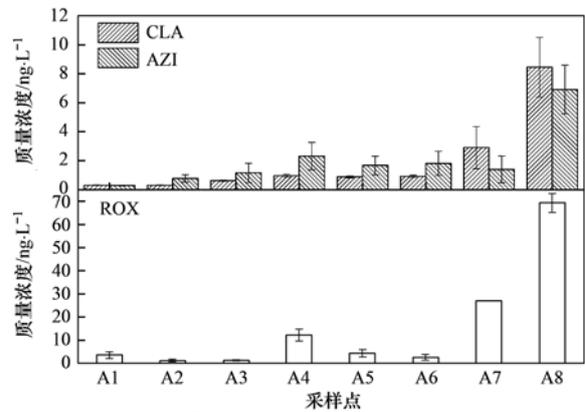


图 4 阿什河大环内酯类抗生素浓度变化曲线

Fig. 4 Concentration variation curve of macrolide antibiotics in Ashe River

根据图 5 的检测结果显示,在检测的 2 种氟喹诺酮类抗生素中 OFL 在阿什河的 8 个点位中的检出的质量浓度较高(2.8004 ~ 51.5613  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),最高质量浓度出现在 A8 点位,NOR 检出的质量浓度较低(0.6897 ~ 9.9184  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),最高质量浓度出现在 A7 点位.在空间分布上 OFL 分布与磺胺类抗生素的 SM2 相似,在 A1 点位就具有较高的质量浓度,是受到水库区生活污水和养殖废水的排放影响所致,其后先降低后增加,至 A8 处达到最大;而 NOR 变化趋势较为平稳,在 A7 最高为 9.9184  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .朱齐齐等<sup>[29]</sup>的研究结果显示,氟喹诺酮类抗生素易于吸附到水样的颗粒物上,阿什河入口处的水样混浊且含有大量颗粒物,这可能导致在 A8 点位处 NOR 检测的质量浓度较低.

从空间分布上看,阿什河流域磺胺类抗生素和氟喹诺酮类抗生素 OFL 从上游到下游呈现先减少后增加的趋势,而大环内酯类抗生素和氟喹诺酮类抗生素 NOR 则基本呈现从上游到下游逐渐增加的趋势. A1 点位上游水库集水区有许多沿河而建的村庄,村庄中的养殖业和畜牧业较为发达,产生的排泄

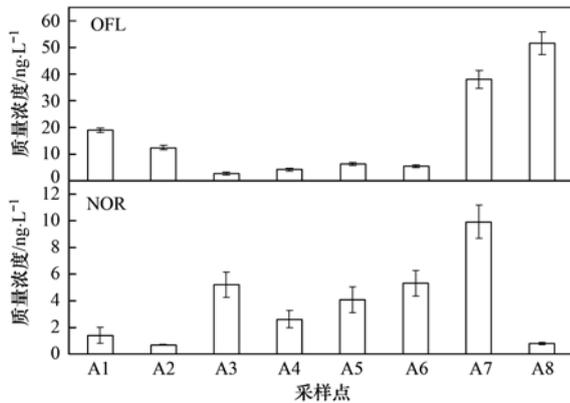


图5 阿什河氟喹诺酮类抗生素分布情况

Fig. 5 Distribution of fluoroquinolones antibiotics in Ashe River

物大量进入阿什河中,直接导致阿什河上游水体磺胺类抗生素质量浓度较高,这也是 SM2 和 OFL 于源头处的检出质量浓度较高的直接原因. 受到 A2 断面交界镇生活污水散排影响,抗生素 SD 在此处检出质量浓度较高. 何秀婷等<sup>[30]</sup>在广州海水养殖区的 7 个沉积物样品中均检测到磺胺类抗生素残留. 董莞莞等<sup>[31]</sup>的研究发现养殖业对周围水环境中的抗生素污染影响显著,说明阿什河流域上游地区的磺胺类抗生素主要来源于养殖废水. 污水处理厂的排水中通常可以检测出较高的抗生素,因此在污水排放口下游通常能检测到高质量浓度的抗生素. A4、A6、A7 和 A8 断面位于人口密集的城区并且分别位于阿城污水处理厂、成高子污水处理厂、信义污水处理厂和文昌污水处理厂下游,污水处理厂将周围的住宅区、工厂和养殖厂等产生的废水经处理以后直接排入阿什河中,通过对比发现这 4 个点位的 3 类抗生素(除 NOR)的质量浓度均明显高于其上游点位,说明了污水处理厂排放的废水是阿什河中抗生素的重要来源,同时经过水体的富集使得在 A8 点位处 3 类抗生素(除 NOR)的质量浓度达到了最大值,这与在大辽河<sup>[32]</sup>和渭河<sup>[33]</sup>的研究结果相似. 总体上,3 类抗生素在空间上呈现出不同的分布特征,主要与养殖废水以及生活污水的排放有关. 据 Dutta 等<sup>[34]</sup>的研究报道,含有抗生素的地表水流经河岸植被区时,其浓度会降低. 本文的数据显示在人口密集的阿什河下游地区可以检测到抗生素的质量浓度高于上游地区,也能反映出水体抗生素污染受到了土地利用类型的影响.

### 2.3 水质变化及其与抗生素相关性分析

#### 2.3.1 松花江哈尔滨段干流

对松花江哈尔滨段干流及 3 条主要支流入江口的氨氮、总磷和 TOC 检测结果如图 6 所示. 其中氨氮的变化区间为  $0.1040 \sim 3.9506 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在 S12 和 A8 点位分别达到最小值和最大值; TOC 的变化

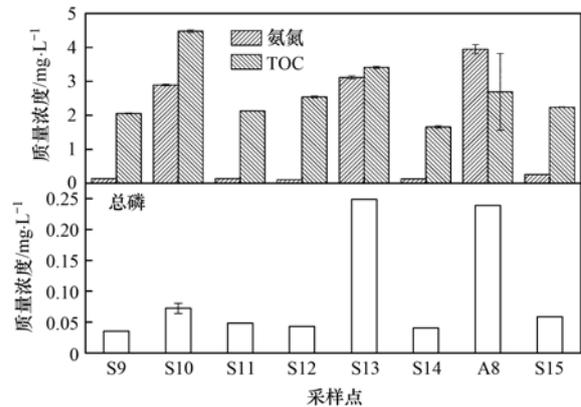


图6 松花江水质指标

Fig. 6 Songhua River water quality index

区间为  $1.6560 \sim 4.4760 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在 S14 和 S10 点位分别达到最小值和最大值; 总磷的变化区间为  $0.0359 \sim 0.2485 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在 S9 和 S13 点位分别达到最小值和最大值. 这 3 种水质理化指标在支流中检出浓度均明显高于松花江干流, 这种现象是由于在何家沟和阿什河支流上存在污水处理厂直接向支流排放废水、马家沟支流上虽无污水处理厂但其流经人口密度大的哈尔滨市城区受人类活动影响大, 这使得在 3 条支流中检测的质量浓度均明显高于干流中的浓度, 同时支流的汇入也导致了汇入口下游 3 种水质指标质量浓度的增加. 3 种水质指标于松花江哈尔滨段的出水质量浓度高于来水, 说明了受到支流汇入的影响以及沿岸面源污染的影响, 使松花江在流经哈尔滨后水质变差.

为了进一步研究松花江哈尔滨段水体中抗生素含量与水质指标的相关关系, 本研究将氨氮、总磷、TOC 和 3 类抗生素浓度进行了相关性分析(见表 2).

表2 松花江哈尔滨段抗生素浓度与水质指标相关性分析<sup>1)</sup>

Table 2 Correlation analysis of antibiotic concentration and water quality indexes in Harbin section of Songhua River

项目	氨氮	TOC	总磷
磺胺类	0.885 **	0.987 **	0.68
氟喹诺酮类	0.864 **	0.591	0.967 **
大环内酯类	0.918 **	0.714 *	0.815 *

1) \* 表示在 0.05 级别, 相关性显著, \*\* 表示在 0.01 级别, 相关性显著

结果显示,磺胺类抗生素与氨氮和 TOC 呈显著正相关 ( $P < 0.01$ ), 相关系数分别是 0.885 和 0.987, 与总磷无明显的相关性; 氟喹诺酮类抗生素与氨氮和总磷呈显著正相关 ( $P < 0.01$ ), 相关系数分别是 0.864 和 0.967, 与 TOC 无明显的相关性; 大环内酯类抗生素与氨氮呈显著正相关 ( $P < 0.01$ ), 相关系数为 0.918, 与 TOC 和总磷呈较明显

的正相关 ( $P < 0.05$ ), 相关系数分别是 0.714 和 0.815. 综上所述, 氨氮可能是影响松花江哈尔滨段水体中 3 类抗生素质量浓度的重要因子, TOC 和总磷对水体中抗生素的质量浓度也有一定的影响, 由于哈尔滨市以及附近乡镇的生活污水、养殖废水等主要排入松花江 3 条支流中, 其中各种抗生素含量和氨氮等水质指标的质量浓度都很高, 并且支流的汇入使得汇入口下游处也有明显增长, 这使得松花江中抗生素的质量浓度与氨氮等水质指标有明显的正相关关系.

### 2.3.2 阿什河流域

图 7 给出了在阿什河 8 个采样点处检测的氨氮、总磷以及 TOC 浓度水平.

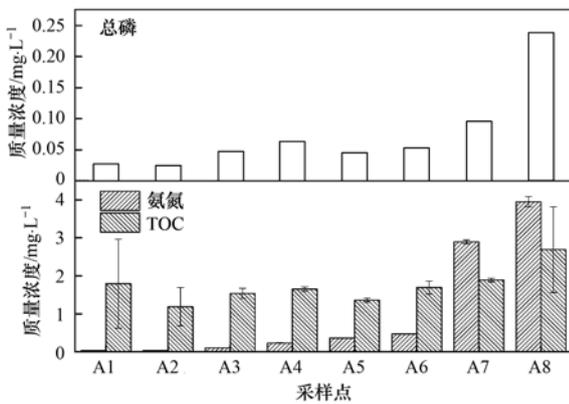


图 7 阿什河水水质指标

Fig. 7 Ashe River water quality index

根据图 7 检测结果显示, 其中氨氮的变化区间是  $0.0310 \sim 3.9506 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在 A2 点位和 A8 点位分别达到了最小值和最大值, 平均值为  $1.0088 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; TOC 的变化区间是  $1.1880 \sim 2.6910 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在 A2 点位和 A8 点位分别达到了最小值和最大值, 平均值为  $1.7255 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 总磷的变化区间是  $0.0248 \sim 0.2387 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在 A2 点位和 A8 点位分别达到了最小值和最大值, 平均值为  $0.0746 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 综上所述, 氨氮、总磷和 TOC 均在 A2 点位和 A8 点位达到最小、最大值, 从流域空间分布来看, 所检测的 3 种理化指标质量浓度基本呈现逐渐升高的趋势, 形成的原因是阿什河周围的村庄废水的散排、工厂以及污水处理厂将产生的废水排入阿什河中, 废水中的大量氨氮、总磷和 TOC 超过了水体自净能力使得阿什河中 3 类水质指标的质量浓度明显升高. 由于 A4、A6、A7 和 A8 这 4 个点位恰好处于污水处理厂排水口的下游不远处, 这 4 个断面检出的 3 种水质指标的质量浓度均明显高于其上游点位, 说明污水处理厂向水中排放的废水严重影响了水体的水质标准. 3 种理化指标 A1 断面的质量浓度略高于 A2 断面的主要原因可能是在 A1 点位

水中溶解了土壤中的腐殖质以及上游水库区的生活污水的排放使得该区域检测的理化指标略高.

为了进一步了解阿什河水体中 3 类抗生素的环境影响因素, 本次研究将氨氮、总磷、TOC 和 3 类抗生素浓度进行了相关性分析 (见表 3).

表 3 阿什河中抗生素浓度与水质指标相关性分析<sup>1)</sup>

Table 3 Correlation analysis of antibiotic concentration and water quality indicators in Ashe River

	TOC	总磷	氨氮
磺胺类	0.542	0.956**	0.828*
氟喹诺酮类	0.569	0.816*	0.958**
大环内酯类	0.632	0.993**	0.911**

1) \* 表示在 0.05 级别, 相关性显著, \*\* 表示在 0.01 级别, 相关性显著

结果显示, 在阿什河水体中磺胺类抗生素与总磷呈现极显著的正相关 ( $r = 0.956, P < 0.01$ ), 与氨氮也呈现出较为明显的正相关 ( $r = 0.828, P < 0.05$ ). 氟喹诺酮类抗生素与总磷呈较明显的正相关 ( $r = 0.816, P < 0.05$ ), 与氨氮呈极显著的正相关 ( $r = 0.958, P < 0.01$ ). 大环内酯类抗生素与总磷和氨氮均呈现极显著的正相关 ( $r$  分别为 0.993 和 0.911,  $P < 0.01$ ). 但 TOC 与 3 类抗生素浓度的相关性均不明显 ( $P > 0.05$ ). 存在于 A4、A6、A7 和 A8 断面上游的污水处理厂向水中排放含有抗生素的污水, 同时污水中氨氮和总磷等水质指标也很高, 这使得阿什河中抗生素与氨氮和总磷呈现明显的正相关性, 由于阿什河流域城镇较为分散并且有大量的农田和林地, 河堤多为土质且植被覆盖率较高, 土壤中的腐殖质随着河水的冲刷进入阿什河中使得阿什河流域 TOC 变化小, 与 3 类抗生素的相关性不明显.

### 2.4 抗生素生态风险评价

对于水环境的生态风险评价, 通常采用计算风险商值 (RQs) 来评估研究区域内地表水中抗生素的生态风险. 根据文献[35]采用以下公式计算 RQs:

$$RQs = MEC/PNEC$$

式中, MEC (measured environmental concentration) 为实测环境浓度,  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; PNEC (predicted no effect concentration) 为预测无效应浓度,  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ .

PNEC 等于半数最大效应浓度  $EC_{50}$  或  $LC_{50}$  (急性) 或无可观察的效应浓度 NOEC (慢性) 与适当的评估因子 (AF) 的比值. 根据 Nie 等<sup>[27]</sup>的研究报道, 当选择急性毒性数据时, AF 值选择 1000; 当选择慢性毒性数据时, AF 值选择 100. 根据王伟华<sup>[36]</sup>的研究, 采用急性毒性和慢性毒性评价的结果不存在较大差异, 可以采用任意一种方式进行评价. 3 种敏感物质鱼、水蚤和绿藻的 PNEC 值通过查阅相

关研究,或者通过收集急性或慢性毒理学实验数据与评估因子计算而来.本次调查采用慢性毒性评价方式基于“最坏情况”打算,采用抗生素的最大实测浓度计算相应的 RQs 值.根据 Hernando 等<sup>[37]</sup>提出的 RQs 分类方法来评估生态风险等级: RQs < 0.1 为低风险; 0.1 ≤ RQs < 1.0 为中等风险; RQs ≥ 1.0 为高风险.

通过风险商值法计算获得松花江哈尔滨段干流及阿什河支流 8 种抗生素的 RQs 值(SM1 和 SM2 因毒性数据缺失而未分析)见图 8. SMPD、SD、SMZ、OFL 和 NOR 这 5 种抗生素在松花江干流及阿什河支流中的 RQs 值均小于 0.1 处于低风险水平.在松花江干流中抗生素 ROX 的 RQs 值最高,对水蚤的毒性高于 1 处于高风险水平,对鱼和绿藻的毒性也高于 0.1 处于中风险水平,抗生素 CLA 和 AZI 的 RQs 值相比较于 ROX 而言相对较低但其对鱼和水蚤的毒性也达到了中风险水平.在阿什河支流也有相似的情况,抗生素 ROX 的 RQs 值也是最高的,不同的是在阿什河支流中 ROX 对于 3 种敏感生物的毒性均处于高风险水平,CLA 和 AZI 对于鱼和水蚤的毒性也处于高风险水平,并且对于绿藻的毒性也达到了中风险水平.8 种抗生素在阿什河中的最高

检测浓度普遍高于松花江干流导致其生态风险商值也高于松花江干流.大环内酯类抗生素 ROX、CLA 和 AZI 在松花江干流以及阿什河中的生态风险商值明显高于其他抗生素,说明大环内酯类抗生素对松花江干流及阿什河的敏感性生物构成严重威胁.李嘉等<sup>[38]</sup>的研究发现,在山东小清河中 CLA 和 ROX 也达到了高风险水平,说明大环内酯类抗生素在其他流域中也有较高的生态风险.根据王伟华<sup>[36]</sup>的研究表明,在松花江干流中 AZI、CLA 和 ROX 对水生生物的风险达到中等程度,而本次研究发现部分抗生素对水生生物的风险已经达到了高风险水平,说明近几年来松花江干流中的抗生素污染加重.

### 3 讨论

与国内地表水中的抗生素相比(表 4),松花江流域哈尔滨段及阿什河流域的抗生素质量浓度处于较低水平,大部分抗生素的最高质量浓度比国内外河流低.

磺胺类抗生素 SMZ 在松花江哈尔滨段以及阿什河水体中检出的质量浓度较低,远低于辽河、黄浦江和珠江等国内河流以及法国塞纳河和澳大利亚昆士兰河,与海河的污染水平大致相同,略高于大丰河; SM2 的检出的质量浓度除显著低于珠江和海河以外,污染水平基本与国内辽河、南明河、白洋淀和大通湖相似;而 SD 的检出的质量浓度仅与大丰河的水平相似,远低于其他的国内河流的质量浓度.

大环内酯类抗生素 ROX 在松花江哈尔滨段水体中的质量浓度与国内大部分河流污染水平相似,略高于大丰河污染水平,而远低于辽河和南明河的污染水平;而在阿什河水体中的质量浓度相对较高,虽然远低于辽河和南明河的污染水平但已明显高于国内其他河流的污染水平.

氟喹诺酮类抗生素 NOR 在松花江哈尔滨段及阿什河中最高质量浓度为 5.30 ng·L<sup>-1</sup> 和 9.92 ng·L<sup>-1</sup>,与珠江污染水平相近,远低于辽河、海河和昆士兰河等国内外河流;抗生素 OFL 在松花江中最高质量浓度为 13.87 ng·L<sup>-1</sup> 与黄浦江污染水平相近,在阿什河水体中质量浓度较高(51.56 ng·L<sup>-1</sup>)与珠江和九龙江污染水平相近,但都显著低于辽河和小清河等国内河流的污染水平.

根据王伟华<sup>[36]</sup>的研究表明,在松花江水系中磺胺类抗生素 SD、SMPD 和 SMZ 的质量浓度分别是 nd ~ 13.90、nd ~ 3.10 和 2.10 ~ 73.10 ng·L<sup>-1</sup>; 氟喹诺酮类抗生素 OFL 和 NOR 的质量浓度为 0.01 ~ 1.80 ng·L<sup>-1</sup> 和 nd ~ 2.40 ng·L<sup>-1</sup>; 大环内酯类抗生素 ROX、CLA 和 AZI 的质量浓度分别为 0.20 ~

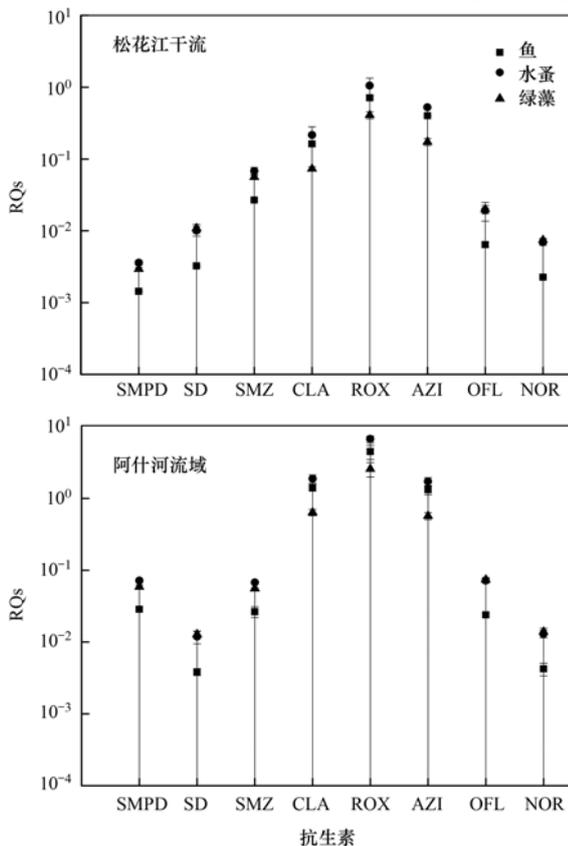


图 8 松花江流域哈尔滨段干流和阿什河流域生态风险商值

Fig. 8 Ecological risk quotient of the Harbin section of Songhua River basin and Ashe River basin

11.50、nd~4.17 和 0.06~5.14 ng·L<sup>-1</sup>。本文磺胺类抗生素 SD (3.56~6.34 ng·L<sup>-1</sup>)、SMPD (nd~0.51 ng·L<sup>-1</sup>) 和 SMZ (0.64~10.60 ng·L<sup>-1</sup>) 的质量浓度有所降低,说明磺胺类抗生素在过去的一段时间内使用量得到一定的控制使得水体中质量浓度有所降低,同时松花江哈尔滨段水体中磺胺类抗生素相较于松花江水系质量浓度低也说明了哈尔滨市及附近村镇磺胺类抗生素用量较少,因此对松花江水体中磺胺类抗生素污染影响较低;大环内酯类抗生素 ROX、CLA 和 AZI 也有相似的情况,本研究检测的这 3 种抗生素于松花江哈尔

滨段水体中质量浓度分别为 nd~10.98、nd~0.97 和 nd~2.10 ng·L<sup>-1</sup>,与松花江水系相比质量浓度低,说明松花江哈尔滨段水体大环内酯类抗生素污染降低;但是氟喹诺酮类抗生素 OFL (3.39~13.87 ng·L<sup>-1</sup>) 和 NOR (0.56~5.30 ng·L<sup>-1</sup>) 的质量浓度较之前的研究明显升高,其中 OFL 变化最为明显,说明松花江哈尔滨段该抗生素污染较为严重并且有加重的趋势,由于氟喹诺酮类抗生素多用于治疗人类疾病,质量浓度较高的点位也多为人口密集的地区,因此氟喹诺酮类抗生素用量的日益增加应引起足够的重视。

表 4 国内外地表水中抗生素浓度对比<sup>1)</sup>

Table 4 Comparison of antibiotic concentrations in global surface water

河流	质量浓度/ng·L <sup>-1</sup>						文献
	SM2	SD	SMZ	ROX	OFL	NOR	
松花江哈尔滨段	0.28~0.83	3.56~8.22	0.64~26.93	nd~10.98	3.39~13.87	0.56~5.30	本研究
阿什河	0.03~4.45	0.33~7.49	0.09~10.50	1.17~69.20	2.80~51.56	0.69~9.92	本研究
辽河	nd~15.91	1.00~30.50	6.70~173.20	nd~740.99	nd~632.52	nd~256.03	[13,39]
小清河	—	nd~20.30	9.40~845	3.30~22.50	9.50~1605	nd	[38]
黄浦江	—	4.90~53.60	2.18~259.60	0.20~0.90	nd~6.50	nd~2.60	[40]
珠江	40~1390	—	20~350	nd~47	nd~43.90	<5	[41]
海河	nd~383	nd~280	nd~40	nd~39	nd~202	nd~466	[42,43]
九龙江	—	nd~60.50	nd~93.40	—	nd~46.20	—	[44]
大丰河	—	nd~1.10	0.65~1.81	nd~0.35	—	—	[45]
白洋淀	nd~16.10	—	nd~940	nd~15	0.38~32.60	nd~156	[46]
大通湖	nd~0.16	11.65~100.21	nd~50.90	—	—	nd~0.2	[8]
南明河	nd~5.44	0.66~24.90	7.33~238	nd~236	nd~238	1.25~133	[47]
塞纳河(法国)	—	—	23~544	—	0~55	0~163	[48]
昆士兰河(澳大利亚)	—	—	nd~2000	—	—	nd~1150	[49]

1) nd 表示未检测到;“—”表示未分析

#### 4 结论

(1) 松花江流域哈尔滨段及阿什河水系中所检测的 10 种抗生素 S9 点位处仅检测到 6 种抗生素并且检测的质量浓度相对较低,而在 S15 点位处检测出了 9 种抗生素仅磺胺类抗生素 SM1 未检出,其中,大环内酯类抗生素增加最为显著,其次为磺胺类和氟喹诺酮类。阿什河上游断面仅 SMPD 未检出,但在阿什河入松花江处 10 种抗生素均检出,除 NOR 外其余 9 种抗生素质量浓度均为各断面最高。与国内外河流相比松花江哈尔滨段及阿什河大多数抗生素的质量浓度处于较低水平。空间分布上,抗生素含量及浓度中、下游高于上游,抗生素质量浓度最高点均在人口密集地区和污水处理厂排污口下游处,松花江哈尔滨段和阿什河流域抗生素主要来源于污水处理厂排放的污水。

(2) 根据相关性分析,松花江哈尔滨段水系中,磺胺类、大环内酯类和氟喹诺酮类抗生素与氨氮、总磷和总有机碳都有一定的正相关;阿什河流域中 3

类抗生素与氨氮和总磷有一定的正相关,总有机碳与 3 类抗生素质量浓度无明显相关关系。

(3) 生态风险评估的结果表明,ROX、CLA 和 AZI 这 3 种抗生素在松花江哈尔滨段水中对鱼和水蚤的 RQs 值均高于 0.1;在阿什河流域中对鱼和水蚤的 RQs 值均高于 1,对绿藻的 RQs 值也高于 0.1。流域内的大环内酯类抗生素对水中的敏感生物有很高的毒性风险。

#### 参考文献:

- [1] 姜蕾,崔长征,黄岭. 典型抗生素在饮用水厂的去特征与健康风险[J]. 净水技术, 2016, 35(S1): 100-103, 121.  
Jiang L, Cui C Z, Huang L. Removal of antibiotics in drinking water processes and their health risk [J]. Water Purification Technology, 2016, 35(S1): 100-103, 121.
- [2] Zhang X X, Zhang T, Fang H H P. Antibiotic resistance genes in water environment [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82(3): 397-414.
- [3] Aminov R I, Mackie R I. Evolution and ecology of antibiotic resistance genes [J]. FEMS Microbiology Letters, 2007, 271(2): 147-161.
- [4] 成玉婷,吴小莲,向垒,等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1154-1161.

- Cheng Y T, Wu X L, Xiang L, *et al.* Distribution and risk assessment of sulfonamide antibiotics in soil from organic vegetable farms in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 1154-1161.
- [ 5 ] 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.
- Su S H, He J T, Yang L, *et al.* Contamination characteristics of fluoroquinolones in different kinds of soil profiles in southeast suburb of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4257-4266.
- [ 6 ] 周志洪, 赵建亮, 魏晓东, 等. 珠江广州段水体抗生素的复合污染特征及其生态风险[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(6): 1034-1041.
- Zhou Z H, Zhao J L, Wei X D, *et al.* Co-occurrence and ecological risk of antibiotics in surface water of Guangzhou section of Pearl river[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2017, **26**(6): 1034-1041.
- [ 7 ] 封丽, 程艳茹, 封雷, 等. 三峡库区主要水域典型抗生素分布及生态风险评估[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(7): 1031-1040.
- Feng L, Cheng Y R, Feng L, *et al.* Distribution of typical antibiotics and ecological risk assessment in main waters of Three Gorges Reservoir area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(7): 1031-1040.
- [ 8 ] 刘晓晖, 卢少勇. 大通湖表层水体中抗生素赋存特征与风险[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(1): 320-329.
- Liu X H, Lu S Y. Occurrence and ecological risk of typical antibiotics in surface water of the Datong Lake, China[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(1): 320-329.
- [ 9 ] Bergeron S, Raj B, Nathaniel R, *et al.* Presence of antibiotic resistance genes in raw source water of a drinking water treatment plant in a rural community of USA [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, **124**: 3-9.
- [ 10 ] 童蕾, 姚林林, 刘慧, 等. 抗生素在地下水系统中的环境行为及生态效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2016, **11**(2): 27-36.
- Tong L, Yao L L, Liu H, *et al.* Review on the environmental behavior and ecological effect of antibiotics in groundwater system [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(2): 27-36.
- [ 11 ] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5074-5080.
- Chen W P, Peng C W, Yang Y, *et al.* Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5074-5080.
- [ 12 ] Lee H J, Kim K Y, Hamm S Y, *et al.* Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **659**: 168-176.
- [ 13 ] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe River basin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- [ 14 ] 魏红, 王嘉玮, 杨小雨, 等. 渭河关中段表层水中抗生素污染特征与风险[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2255-2262.
- Wei H, Wang J W, Yang X Y, *et al.* Contamination characteristic and ecological risk of antibiotics in surface water of the Weihe Guanzhong section[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2255-2262.
- [ 15 ] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1244**: 123-138.
- [ 16 ] 丁慧君, 钟家有, 吴亦潇, 等. 鄱阳湖流域南昌市城市湖泊水体抗生素污染特征及生态风险分析[J]. *湖泊科学*, 2017, **29**(4): 848-858.
- Ding H J, Zhong J Y, Wu Y X, *et al.* Characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in five city lakes in Nanchang City, Lake Poyang Catchment [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, **29**(4): 848-858.
- [ 17 ] Cui C Z, Han Q, Jiang L, *et al.* Occurrence, distribution, and seasonal variation of antibiotics in an artificial water source reservoir in the Yangtze River delta, East China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(20): 19393-19402.
- [ 18 ] 封梦娟, 张芹, 宋宁慧, 等. 长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5286-5293.
- Feng M J, Zhang Q, Song N H, *et al.* Occurrence characteristics and risk assessment of antibiotics in source water of the Nanjing reach of the Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5286-5293.
- [ 19 ] 唐娜, 张圣虎, 陈政宏, 等. 长江南京段表层水体中 12 种磺胺类抗生素的污染水平及风险评价[J]. *环境化学*, 2018, **37**(3): 505-512.
- Tang N, Zhang S H, Chen M H, *et al.* Contamination level and risk assessment of 12 sulfonamides in surface water of Nanjing reach of the Yangtze River[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(3): 505-512.
- [ 20 ] 纵亚男, 邵美玲, 梁梦琦, 等. 长三角某城镇典型小流域水体抗生素的污染分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(5): 965-973.
- Zong Y N, Shao M L, Liang M Q, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in the surface water of a typical urban river in the Yangtze River Delta [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(5): 965-973.
- [ 21 ] 石运刚, 卓丽, 陈静华, 等. 基于高通量分析方法的长江干流重庆段抗生素种类特征及来源初探[J]. *生态毒理学报*, 2019, **14**(3): 240-248.
- Shi Y G, Zhuo L, Chen J H, *et al.* High throughput screening approach for studying the occurrence and potential sources of antibiotics in the Chongqing Section of the Yangtze River[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, **14**(3): 240-248.
- [ 22 ] 王大祥, 王倩倩. 淮河流域淝河区水环境中抗生素污染分布特征分析研究[J]. *环境科学与管理*, 2020, **45**(3): 63-66.
- Wang D X, Wang Q Q. Analysis on the distribution of antibiotics pollution in the water environment of Weihe River area in Huaihe River Basin[J]. *Environmental Science and Management*, 2020, **45**(3): 63-66.
- [ 23 ] 张新波, 宋姿, 张丹, 等. 天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 99-108.
- Zhang X B, Song Z, Zhang D, *et al.* Distribution characteristics and health risk assessment of antibiotics in the water supply system in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 99-108.

- [24] Su H C, Liu Y S, Pan C G, *et al.* Persistence of antibiotic resistance genes and bacterial community changes in drinking water treatment system: From drinking water source to tap water [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **616-617**: 453-461.
- [25] Meng T, Cheng W, Wang M, *et al.* The distribution of antibiotics in water of a river basin in South China [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, **82** (1), doi: 10.1088/1755-1315/82/1/012078.
- [26] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2011, **46**(3): 272-280.
- [27] 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.
- [28] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌. 水和废水监测分析方法指南(下册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [29] 朱齐齐, 赵鹏, 张宏伟, 等. 天然水体中颗粒物吸附抗生素特征分析[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(5): 1150-1156.  
Zhu Q Q, Zhao P, Zhang H W, *et al.* Adsorption of antibiotics on the surface of aquatic particles [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(5): 1150-1156.
- [30] 何秀婷, 王奇, 聂湘平, 等. 广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评估[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2728-2735.  
He X T, Wang Q, Nie X P, *et al.* Residues and health risk assessment of sulfonamides in sediment and fish from typical marine aquaculture regions of Guangdong province, China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2728-2735.
- [31] 董莞莞, 何欣, 郑洪波, 等. 大连碧流河水库及河流典型抗生素污染和分布特征研究[J]. *大连理工大学学报*, 2020, **60**(2): 119-127.  
Dong W W, He X, Zheng H B, *et al.* Research on occurrences and distribution characteristics of typical antibiotics in Biliuhe reservoir and its inflow rivers in Dalian [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2020, **60**(2): 119-127.
- [32] 秦延文, 张雷, 时瑶, 等. 大辽河表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评估[J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(3): 361-368.  
Qin Y W, Zhang L, Shi Y, *et al.* Contamination characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in surface water of the Daliao River, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(3): 361-368.
- [33] 朱涛, 周敏, 杨胜科, 等. 渭河陕西段抗生素分布特征与生态风险评估[J]. *人民黄河*, 2018, **40**(12): 85-91.  
Zhu T, Zhou M, Yang S K, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of antibiotic pollution in the Weihe River basin [J]. *Yellow River*, 2018, **40**(12): 85-91.
- [34] Dutta S K, Inamdar S P, Tso J, *et al.* Concentrations of free and conjugated estrogens at different landscape positions in an agricultural watershed receiving poultry litter [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, **223**(5): 2821-2836.
- [35] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7452-7459.
- [36] 王伟华. 松花江流域哈尔滨段典型抗生素的归趋及风险评价[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.  
Wang W H. The distribution, transformation and risk assessment of typical antibiotics in the Songhua river basin of Harbin section [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018.
- [37] Hernando M D, Mezcuca M, Fernández-Alba A R, *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342.
- [38] 李嘉, 张瑞杰, 王润梅, 等. 小清河流域抗生素污染分布特征与生态风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(7): 1384-1391.  
Li J, Zhang R J, Wang R M, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of antibiotic pollution in Xiaoqing River watershed [J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2016, **35**(7): 1384-1391.
- [39] Jia A, Hu J Y, Wu X Q, *et al.* Occurrence and source apportionment of sulfonamides and their metabolites in Liaodong Bay and the adjacent Liao River Basin, North China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(6): 1252-1260.
- [40] Jiang L, Hu X L, Yin D Q, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2010, **82**(6): 822-828.
- [41] 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.
- [42] Luo Y, Xu L, Rysz M, *et al.* Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River basin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(5): 1827-1833.
- [43] 胡伟. 天津城市水、土环境中典型药物与个人护理品(PPCPs)分布及其复合雌激素效应研究[D]. 天津: 南开大学, 2011.  
Hu W. The study on occurrence and distribution of typical pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Tianjin urban aqueous and soil environment and the combined estrogenic effects [D]. Tianjin: Nankai University, 2011.
- [44] Zheng S L, Qiu X Y, Chen B, *et al.* Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: source, distribution and bacterial resistance [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(11): 1677-1685.
- [45] Zheng Q, Zhang R J, Wang Y H, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. *Marine Environmental Research*, 2012, **78**: 26-33.
- [46] Li W H, Shi Y L, Liu J M, *et al.* Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(11): 1307-1315.
- [47] 王娅南, 彭洁, 黄合田, 等. 贵阳市城市河流典型抗生素的分布特征[J]. *环境化学*, 2018, **37**(9): 2039-2048.  
Wang Y N, Peng J, Huang H T, *et al.* Distribution characteristics of typical antibiotics in urban rivers of Guiyang City [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(9): 2039-2048.
- [48] 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.
- [49] Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, *et al.* The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(8): 2711-2723.

## CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System .....	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i> ( 1 )
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model .....	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> ( 9 )
Characteristics and Sources of PM <sub>2.5</sub> Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter .....	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i> ( 19 )
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM <sub>2.5</sub> in Winter in Shenyang .....	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i> ( 30 )
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Collected in Baoding .....	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> ( 38 )
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing .....	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i> ( 45 )
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 .....	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i> ( 55 )
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou .....	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i> ( 65 )
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer .....	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i> ( 75 )
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017 .....	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i> ( 88 )
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019 .....	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i> ( 97 )
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise .....	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i> ( 106 )
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves .....	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i> ( 114 )
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed .....	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo ( 127 )
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River .....	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i> ( 136 )
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China .....	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i> ( 147 )
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province .....	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i> ( 159 )
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou .....	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i> ( 166 )
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River .....	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i> ( 175 )
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China .....	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i> ( 184 )
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area .....	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue ( 195 )
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland .....	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i> ( 204 )
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir .....	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao ( 211 )
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir .....	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> ( 221 )
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir .....	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i> ( 234 )
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake .....	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i> ( 242 )
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed .....	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> ( 251 )
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems .....	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i> ( 263 )
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff .....	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i> ( 274 )
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland .....	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i> ( 283 )
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs .....	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> ( 293 )
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments .....	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> ( 305 )
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants .....	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i> ( 315 )
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion .....	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i> ( 323 )
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land .....	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i> ( 333 )
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors .....	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i> ( 343 )
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China .....	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i> ( 353 )
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province .....	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i> ( 359 )
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation .....	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i> ( 368 )
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice .....	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> ( 378 )
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains .....	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i> ( 386 )
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms .....	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i> ( 394 )
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang .....	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i> ( 403 )
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China .....	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i> ( 411 )
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism .....	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i> ( 422 )
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i> .....	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i> ( 433 )
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer .....	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i> ( 443 )
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen .....	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i> ( 450 )
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils .....	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i> ( 459 )
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation .....	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i> ( 467 )
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application .....	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i> ( 477 )
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i> .....	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i> ( 485 )
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data .....	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i> ( 492 )
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale .....	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i> ( 501 )