

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性

张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年2月

第42卷 第2期
Vol.42 No.2

目次

2013~2017年中国PM _{2.5} 污染防治的健康效益评估	张梦娇, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 魏煜, 谢刘震 (513)
区域气象条件和减排对空气质量改善的贡献评估	武文琪, 张凯山 (523)
2016年1月京津冀地区大气污染特征与多尺度传输量化评估	姚森, 张哈宇, 王晓琦, 杨书申 (534)
广州市2020年春节期间烟花爆竹燃放对空气质量的影响	裴成磊, 王宇骏, 毕燕茹, 廉秀峰, 周倩妮, 王在华, 马理, 李梅 (546)
长三角地区一次区域污染过程中细颗粒物的来源解析及其光学特性	夏丽, 朱彬, 王红磊, 康汉青 (556)
南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析	张杨, 王红磊, 刘安康, 陈魁, 张艺馨, 刘思晗 (564)
天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征	丁净, 张裕芬, 郑乃源, 张会涛, 余卓君, 李立伟, 元洁, 唐森, 冯银厂 (574)
输送、滞留叠加海上回流的长时间沙尘天气影响判断及贡献分析	张哲, 乔利平, 周敏, 黄丹丹, 安静宇, 郭会琴, 王红丽, 黄成, 董赵鑫, 王书肖 (584)
洛阳市秋冬季PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价	齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 李利萍, 苗青青 (595)
郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析	王旭东, 尹沙沙, 杨健, 袁明浩, 张瑞芹, 李亚松, 卢轩 (604)
基于正交试验的臭氧及其前体物的非线性响应及控制方案	李光耀, 陈强, 郭文凯, 张瑞欣, 夏佳琦 (616)
汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析	叶露, 邵菁菁, 俞华明 (624)
兰州市高分辨率人为源排放清单建立及在WRF-Chem中应用评估	郭文凯, 李光耀, 陈冰, 夏佳琦, 张瑞欣, 刘晓, 朱玉凡, 陈强 (634)
2010~2017年四川省机动车污染物排放趋势分析	李媛, 石嘉诚, 陈军辉, 潘玉瑾, 周虹辉, 范武波, 叶宏, 钱骏, 刘政 (643)
珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性及生态风险评价	王芳婷, 包科, 陈植华, 黄长生, 张彩香, 赵信文, 刘学浩 (653)
乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险	史锐, 毛若愚, 张梦, 吕永龙, 宋帅, 赵纪新 (663)
乌梁素海冰盖中微塑料的分布特征及其与盐度、叶绿素a的响应关系	王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴 (673)
张家口清水河拦沙坝对磷输移、滞留的影响	王维, 李叙勇 (681)
三峡水库典型支流磷素赋存形态特征及其成因	杨凡, 王丽婧, 纪道斌, 李虹, 李莹杰, 李鑫, 许杨, 田盼, 吴雅婷 (688)
巢湖沉积物氮磷分布及污染评价	王艳平, 徐伟伟, 韩超, 胡维平 (699)
巢湖南淝河河口底泥污染特征及疏浚决策	杨盼, 杨春晖, 马鑫雨, 尹洪斌 (712)
氧化强化对氢氧化钙原位固磷效果的影响	徐楚天, 李大鹏, 岳薇, 吴宇涵, 孙培荣, 汤尧禹, 黄勇 (723)
降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响	陈敏, 许浩震, 王雪竹, 肖尚斌 (732)
典型喀斯特河流-水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素	刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂茂, 刘文胜 (740)
江苏省代表性水源地抗生素及抗性基因赋存现状	王龙飞, 程逸群, 胡晓东, 朱金鑫, 李轶 (749)
尾矿库水体环境抗生素抗性基因的分布特征	黄福义, 朱永官, 苏建强 (761)
涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析	郑涛, 焦团理, 胡波, 龚建师, 侯香梦, 王赫生 (766)
天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析	何明霞, 张兵, 夏文雪, 崔旭, 王中良 (776)
秸秆覆盖与氮减施对土壤氮分布及地下水氮污染影响	张万锋, 杨树青, 孙多强, 靳亚红, 姜帅, 刘鹏 (786)
环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性	张丽娟, 徐杉, 赵峰, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟 (796)
浮游植物群落及粒径结构对光吸收特性的影响	黄新, 施坤, 张运林, 朱广伟, 周永强 (808)
松花江干流2014~2019年夏季着生藻类群落结构特征及其对环境因子的响应	于宗灵, 陈威, 赵然, 李中宇, 董英莉, 张蕊, 王业耀, 金小伟 (819)
汛期前后老鹳河干流人类干扰下浮游细菌多样性及功能预测	韩雪梅, 龚子乐, 杨晓明, 李玉英, 陈兆进, 朱会会, 王凡梅 (831)
两种典型PPCPs在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物	李超予, 杨怡潇, 张宁, 谢慧君, 胡振, 张建 (842)
人工生态系统对城市河流中抗生素和ARGs的去除	周海东, 黄丽萍, 陈晓萌, 李丹妍, 李昕, 崔锦裕 (850)
紫外氯胺组消毒供水系统中病毒微生物的分布特征	韩雪, 孙坚伟, 张力, 王哲明, 白晓慧 (860)
高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除	孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 李远, 王学江 (867)
胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性	汪存石, 何敏霞, 周峰, 陈靛, 祝建中 (874)
电凝聚氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析	谢新月, 许建军, 张少华, 刘雨果, 金鑫, 金鹏康 (883)
微米零价铁对剩余活性污泥和餐厨垃圾厌氧联合消化的加强效果及机制	陈圣杰, 姚福兵, 皮洲洁, 侯坤杰, 何丽, 李小明, 王东波, 杨麒 (891)
河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 郑国砥, 乔鹏炜, 卞建林, 陈同斌 (900)
南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价	陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 王红, 徐静, 邵京, 简静, 阿克居里·乌尔曼, 沈嘉, 央宗 (909)
复合改良剂FZB对砷污染土壤的修复效果	丁萍, 贺玉龙, 何欢, 余江 (917)
石灰配施有机物料修复酸性Cd污染稻田	李光辉, 成晴, 陈宏 (925)
叶面喷施纳米MnO ₂ 对水稻富集镉的影响机制	周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 李冰玉, 刘羽翼, 李卓晴, 王薪琪, 雷鸣 (932)
典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周蛟, 董金秀, 王佳彬, 余飞 (941)
辣椒果实高中低镉积型对镉的富集、转运特性及在亚细胞分布特点比较	邵晓庆, 贺章味, 徐卫红 (952)
4种草本植物对镉的富集特征	陈迪, 李伯群, 杨永平, 和兆荣, 李雄 (960)
不同施肥条件下紫色土旱坡地可溶性有机碳流失特征	熊子怡, 郑杰炳, 王丹, 王富华, 王鑫燕, 王子芳, 高明 (967)
降雨变化对荒漠草原植物群落多样性与土壤C:N:P生态化学计量特征的影响	高江平, 赵锐锋, 张丽华, 王军锋, 谢忠奎 (977)
水分管理对水稻生长与根际激发效应的影响特征	林森, 肖谋良, 江家彬, 魏亮, 李科林, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (988)
铜胁迫对小麦根系微域微生物群落的影响	葛艺, 徐民氏, 徐绍辉, 徐艳 (996)
臭氧污染、氮沉降和干旱胁迫交互作用对杨树叶和细根非结构性碳水化合物的影响	李品, 周慧敏, 冯兆忠 (1004)
颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述	李源速, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鸷 (1013)
《环境科学》征订启事	(522)
《环境科学》征稿简则	(722)
信息	(748, 899, 924)

两种典型 PPCPs 在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物

李超予¹, 杨怡潇², 张宁¹, 谢慧君^{1*}, 胡振³, 张建³

(1. 山东大学环境研究院, 青岛 266200; 2. 广州地铁设计研究院股份有限公司, 广州 510010; 3. 山东大学环境科学与工程学院, 青岛 266200)

摘要: 药物及个人护理品 (PPCPs) 在地表水中的污染问题已引起了广泛关注, 人工湿地 (constructed wetlands, CWs) 在 PPCPs 去除中具有突出优势, 然而关于不同类型 PPCPs 在 CWs 去除中的相互作用研究得还较少. 本研究选取两种常用且相对分子质量接近的典型 PPCPs——广谱抗菌剂三氯生 (TCS) 和非甾体抗炎药物双氯芬酸 (DCF) 作为目标污染物, 分析其在潜流人工湿地中的去除行为, 并探讨不同季节和不同进水条件 (TCS、DCF 单独投加和二者复合投加) 对两种污染物去除效果的影响. 人工湿地系统的主要参数如下: 上行流式潜流人工湿地, 水力负荷为 $0.20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, 水力停留时间为 3 d, 进水方式采用连续流进水. PPCPs 初始进水浓度为 TCS $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 DCF $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明, TCS 和 DCF 在夏季平均去除率 (分别为 91.72% 和 85.86%) 均显著高于冬季 (分别为 52.88% 和 32.47%). 独立样本 *t* 检验证实, 不同进水条件 (TCS、DCF 两者单独投加和二者复合投加) 下, TCS 和 DCF 的去除效果无显著差异. 同时, TCS 和 DCF 的降解产物在不同进水系统中没有差异, 其中 TCS 在不同系统中均未检测到代表性降解产物, DCF 在不同系统中主要降解产物均为 3,5-二氯苯甲酸和间二氯苯, 两种典型 PPCPs 在微量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 层级上无显著拮抗、竞争等相互作用.

关键词: 人工湿地; 药品及个人护理品 (PPCPs); 三氯生 (TCS); 双氯芬酸 (DCF); 降解产物

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)02-0842-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004037

Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands

LI Chao-yu¹, YANG Yi-xiao², ZHANG Ning¹, XIE Hui-jun^{1*}, HU Zhen³, ZHANG Jian³

(1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266200, China; 2. Guangzhou Metro Design & Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510010, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266200, China)

Abstract: The pollution of surface waters by pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) has aroused widespread concern. Constructed wetlands (CWs) have outstanding advantages in the removal of PPCPs; however, few studies have focused on the interaction of different types of PPCPs in CWs. In this study, two typical PPCPs [broad-spectrum antimicrobial agents triclosan (TCS) and non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac (DCF)] were selected as target pollutants and their removal behavior in subsurface flow CWs was analyzed. The effects of different seasons and influent conditions (i.e., single and combined addition of TCS and DCF) on removal efficiency were also examined. The main parameters of the CW system were as follows: the up-flow subsurface CW had a hydraulic load of $0.20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ and a hydraulic residence time of 3 d with a continuous flow inlet. The initial influent concentration of PPCPs was $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ for TCS and $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ for DCF. The results showed that the average removal efficiencies for TCS and DCF in summer (91.72% and 85.86%, respectively) were significantly higher than in winter (52.88% and 32.47%, respectively). Independent sample *t*-tests confirmed that there was no significant difference in the removal efficiency of TCS and DCF under the different influent conditions (single and combined addition). The degradation products of TCS and DCF were also no different between the influent systems, and the representative degradation products of TCS were not detected in all systems. The main degradation products of DCF in the different systems were 3,5-dichlorobenzoic acid and *m*-dichlorobenzene. The two studied PPCPs showed no significant antagonism and competition effects at trace levels.

Key words: constructed wetlands; pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); triclosan (TCS); diclofenac (DCF); degradation products

微量的药品及个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 由于其长期积累对生态环境和人类健康产生危害 (内分泌干扰、微生物毒性和基因毒性), 已引起广泛的重视和研究. 据报道, 世界各国与地区在地表水、沉积物和土壤等多种环境介质中, 能够检测到 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 乃至 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度级别的 PPCPs. 由于水体环境中 PPCPs 的输入具有连

续性和持续性^[1], 即使在微量污染级别, 也可以通过积累放大并产生巨大的危害.

人工湿地相较于吸附、光降解、膜过滤以及高级

收稿日期: 2020-04-04; 修订日期: 2020-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51978385)

作者简介: 李超予 (1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为人工湿地水处理技术, E-mail: 562127048@qq.com

* 通信作者, E-mail: xiehuijun@sdu.edu.cn

氧化技术等深度处理工艺,有着不易发生二次污染、建设成本低、管理运营简便的优势,逐渐成为当前研究热点,该技术也被广泛应用于处理水体中的 PPCPs. Matamoros 等^[2]利用污水处理厂的净化塘与表面流湿地复合深度处理工艺,对典型 PPCPs——三氯生(TCS)的进行去除,发现去除率在 74%~93%. Waltman 等^[3]利用人工湿地处理污水厂出水中的 TCS,去除率最高为 69.7%; Chen 等^[4]利用活性污泥芦苇床工艺对污水中的 TCS 进行去除,去除率达到 70%. Matamoros^[5]利用表流人工湿地处理实际污水处理厂的尾水,并检测了其中 12 种典型微量有机污染物的浓度,发现典型 PPCPs——双氯芬酸(DCF)的去除率介于 73%~96%之间,且有明显的季节变化规律. Ávila 等^[6]利用水平潜流人工湿地对双氯芬酸的去除开展研究,实验结果表明,DCF 的去除率伴随氧化还原电位的提高而显著提高,最高去除率可达到 70%.

上述大量研究表明,人工湿地不论是对 TCS,还是相对难以被生物利用的 DCF,都有较好的去除效果,但是相关报道多为对某一典型 PPCPs 的单独去除研究. 结合 PPCPs 污染物的特殊性质(外源性和微生物毒性),多种此类污染物在水体中的复合作用及相互影响仍有待进一步探究. 因此本文在前人研究基础之上,以两种典型 PPCPs(TCS 和 DCF)为目标污染物,构建潜流人工湿地,探究随着季节变化,TCS 和 DCF 单独去除及复合去除效果的差异性;对其可能降解产生的中间产物进行分析,探究可能的降解途径;探究人工湿地中 TCS 和 DCF 之间可能存在的拮抗作用和降解竞争机制.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

TCS 和 DCF 样品分别购买自 Dr. Ehrenstorfer GmbH(德国)和 Sigma-Aldrich(美国). Acquity™超高效液相色谱仪(Ultra Performance Liquid Chromatography, UPLC),配双通道紫外(UV-DAD)检测器. Acquity™超高效液相色谱仪,配 Quattro Premier XE 质谱仪及喷雾电离(ESI)接口(Waters, 美国).

两种典型 PPCPs 的理化性质详见表 1.

1.2 人工湿地装置设计

本实验的地点位于山东大学中心校区环境研究院露天大棚内,直径 15 cm、高 60 cm 的有机玻璃圆柱如图 1 所示. 3 个湿地系统都为上行流式垂直潜流人工湿地,各系统采用不同的进水 PPCPs 投加方式,分别为:①进水只投加 TCS 的三氯生人工湿地

表 1 两种典型 PPCPs 的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of two typical PPCPs

参数	三氯生(TCS)	双氯芬酸(DCF)
化学名称	2,4,4-三氯-2-羟基二苯醚	2-(2,6-二氯苯氨基)苯乙酸
化学结构式	①	②
化学分子式	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
分子量	289.5	296.15
沸点/℃	373.62	412
熔点/℃	136.79	283~285
蒸气压(25℃)/Pa	6.19×10 ⁻⁴	1.43×10 ⁻⁷
溶解度(25℃)/mg·L ⁻¹	4.621	23.73
lg K _{ow}	4.8	4.51

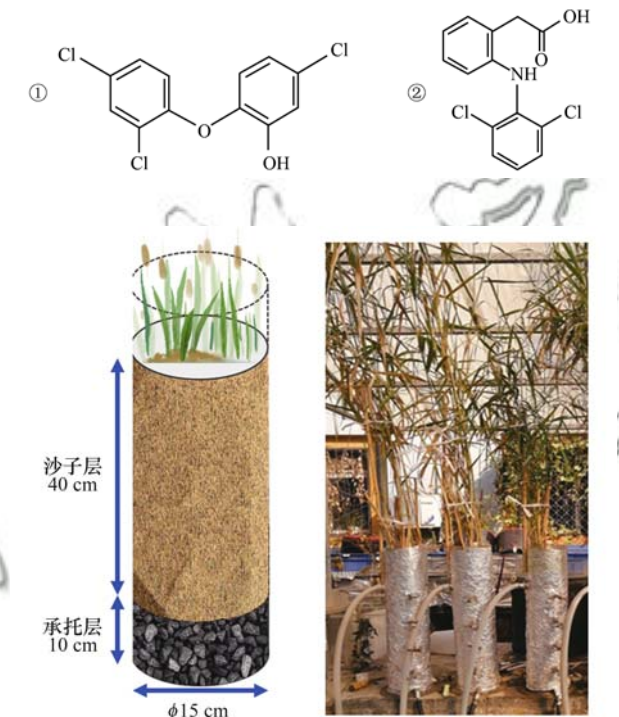


图 1 人工湿地系统装置示意

Fig. 1 Installation of the constructed wetland system

(constructed wetlands-TCS, C-T); ②进水只投加 DCF 的双氯芬酸人工湿地(constructed wetlands-DCF, C-D); ③进水同时投加 TCS 和 DCF 的人工湿地(constructed wetlands-contrast, C-C). 湿地基质采用分层配置的方式:承托层(0~10 cm)衬底,填充 1~3 cm 粒径的砾石,防止配水系统中填料的流失,同时起到均匀布水的作用;基质层(10~50 cm)填充有 1~2 mm 粒径的沙子(主要成分为三氧化二硅和三氧化二铝)用以模拟实际水体环境,支持植物自然生长. 通过在人工湿地系统装置的外部包裹多层锡箔纸用以遮挡太阳光,极大程度上抑制了藻类生长和典型 PPCPs 的光降解. 本研究所用湿地植物选用芦苇幼苗,去除根部的土壤和腐殖质等杂质后,放入自来水中曝气溶氧培养. 后用 10% Hoagland 培养液培养两周,选取长势优良且株高相近的芦苇移栽种植进各湿地装置,用蠕动泵缓速将自来水泵

入各装置,使得芦苇在一定流速的水中生长,每个装置种植 6 株。

1.3 实验方法

1.3.1 装置运行与采样方法

装置运行:装置搭建完成后,从底部通过蠕动泵进水的方式投加厌氧和好氧污泥,使微生物挂膜生长数周。待微生物挂膜生长过程结束后,开始往配水桶中投加模拟污水,模拟污水的成分依据城镇污水处理厂一级 B 排放标准进行配置,分为大量元素(模拟实际污水处理厂中氮、磷等常规污染物)以及微量元素(支持植物和湿地微生物的生长发育)。实际进水水质以检测为准,分别为:氨氮(NH_4^+-N) (7.90 ± 0.41) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硝态氮(NO_3^--N) (11.87 ± 0.42) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和总磷(TP) (1.03 ± 0.11) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。人工湿地系统的主要参数如下:水力负荷(hydraulic loading rate, HLR)为 $0.20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ 和水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)为 3 d。湿地系统进水方式采用连续流进水,通过蠕动泵将配水桶中配好的模拟污水从装置底部的进水管连续泵入装置。为了保证进水的厌氧条件,每天需间隔 6 h 对配水桶中的水曝氮气以去除溶解氧。稳定运行一个月后,在 3 个湿地系统的模拟污水中分别按照如下方式投加 PPCPs: C-T ($80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ TCS)、C-D ($25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ DCF) 和 C-C ($80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ TCS 和 $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ DCF),并对各系统进出水 TCS 和 DCF 的浓度保持定期监测。

1.3.2 典型 PPCPs 的分析方法

采样方法:在氮、磷等水质指数以及两种典型 PPCPs 的去除率稳定之后,开始每 7 d 从湿地系统装置的进水桶和出水口抽取水样进行浓度分析。取得的水样放置在聚乙烯塑料瓶中并在 4°C 冷藏保存,需要在 24 h 内尽快完成分析和测定。

水样中 TCS 和 DCF 的提取方法参考文献[7]。具体方法如下:①湿地系统出水取样 250 mL,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤并用容量筒量取滤后水样 200 mL,用 HCl 将 pH 值调节至 2;②使用 SPE 固相萃取仪(12 孔,Supelco,美国)对上述滤后水样进行固相萃取,首先将 CNWBOND LC-C18 柱(50 mg, 6 mL; CNW,德国)装载到固相萃取仪,并对其进行活化——先后用 10 mL 色谱纯甲醇和 10 mL 超纯水(pH 事先用盐酸调节至 2)以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通过 C18 柱,活化完成后将水样以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下的流速通过 C18 柱。当水样完全通过 C18 柱后,用 10 mL 甲醇/HPLC 水溶液(10%, 体积比)和 20 mL 超纯水(pH = 2)淋洗柱子;③打开泵抽真空,将淋洗后的 C18 柱在真空中干燥 30 min,用 5 mL 甲醇以

$1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速过柱子进行洗脱,该步骤分两次进行,即每次用 2.5 mL;用洗脱瓶收集洗脱液,在水相处加入无水硫酸钠(在烘箱中 600°C 烘干 4 h)轻微振荡,去除有机相中少许残留水分;④打开氮气瓶,将洗脱瓶中的洗脱液用氮气吹脱至近干,再用色谱纯乙腈定容至 1 mL,转入一次性无菌注射器,通过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头打入 1.5 mL 棕色进样瓶中, 4°C 冷藏保存待测。

液相色谱分析方法:两种典型 PPCPs 的进出水浓度均使用超高效液相色谱(UPLC-UV)进行检测。其中,TCS 的检测方法参照文献[8],DCF 的检测方法依据文献[9]。两种典型 PPCPs 液相色谱条件如下:XDB-C18 色谱柱($4.6 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$);柱温 40°C ;进样体积为 10 μL ;流动相流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。TCS 流动相为乙腈/水(含 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸)溶液(65:35, 体积比),检测波长为 220 nm;DCF 流动相为乙腈/ KH_2PO_4 ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 3.5)溶液(70:30, 体积比),检测波长为 280 nm。本实验中,水样中 TCS 和 DCF 的检测限分别为 $0.15 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.19 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,回收率分别为 $(83.5 \pm 7.35)\%$ 和 $(86.1 \pm 8.12)\%$ 。

液相色谱质谱分析方法:两种典型 PPCPs 水样中的降解产物检测方法参考文献[10]。液相色谱条件如下:色谱柱, BEHTM 柱 ($2.1 \times 100 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$);柱温 45°C ;进样体积 10 μL ;流动相 A 液为甲醇溶液,B 液为 HPLC 水,都含 0.1% 乙酸。采用梯度洗脱模式,条件如下:最开始为 70% 甲醇,随后一直上升,3.9 min 时增加到 90%,随后下降,4.9 min 时下降到 70%,持续到 7.3 min。流速为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。离子源条件如下:ESI 负离子模式;温度为 150°C ;脱溶剂温度为 600°C ;脱溶剂气流量为 $1000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$;锥孔气流量为 $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$;毛细管电压为 3 kV;锥孔电压为 20 V。

1.4 数据分析

测定结果统计与分析采用 Excel 2018 和 SPSS25 软件进行处理,运用单因素 ANOVA 检验分析不同季节对 TCS 和 DCF 平均去除率的差异性,运用独立样本 *t* 检验分析不同系统间平均去除率的差异性,并运用 Origin 2018 软件进行作图。

2 结果与分析

2.1 TCS 和 DCF 去除效果及分析

不同进水条件的人工湿地的温度、pH 条件和电导率如表 2 所示。整个实验期间,平均气温为 14.8°C ,从表 2 可以看出,湿地的进水水温随季节变化有着较显著的差异,春、夏、秋和冬,各季节平均进

水水温为 16.6、29.8、25.3 和 10.5℃。各人工湿地系统的出水水温也受到季节的影响,但与进水水温相差不大,其中冬季出水水温最低,在 10.3~10.7℃之间,夏季出水水温最高,在 29.8~30.9℃之间。

pH 反映了溶液的酸碱性,电导率则反映溶液的电流传导能力,可用于间接推测液体中各种离子成分的总浓度。根据表 2 可知,由于实验配水用的都是济南市市政自来水,自来水偏碱性,其 pH 值略大于 7,因此进水呈现弱碱性,pH 在 7.8~7.9 之间。经过湿地系统内一系列复杂的反应,pH 在不同季节和不同装置内都有一定程度的变化,但整体上还是呈现为弱碱性。湿地系统电导率在 1 200~1 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,由于夏季水温相对较高,系统内微生物代谢活跃,分子运动加速,促进了生化反应的加快进行,因此夏季的电导率高于其他季节。

溶解氧反映了水体中分子态氧的溶解度,根据表 3 可知,各湿地装置水面以下绝大部分处于缺氧和厌氧状态。

表 2 潜流人工湿地中物理指标随季节的变化情况
Table 2 Changes in physical properties in the subsurface constructed wetland with season

项目	季节	温度/℃	pH	电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
进水	春	16.6±4.0	7.90±0.32	1 318±99
	夏	29.8±2.0	7.88±0.24	1 263±67
	秋	25.3±2.7	7.88±0.24	1 437±51
	冬	10.5±1.7	7.85±0.27	1 327±68
C-T	春	17.9±7.9	8.39±0.25	1 323±86
	夏	30.9±2.4	8.69±0.35	1 493±160
	秋	19.6±6.4	7.55±0.31	1 221±186
	冬	10.5±1.9	8.37±0.09	1 341±78
C-D	春	17.7±7.7	8.43±0.17	1 304±69
	夏	30.6±2.5	8.58±0.27	1 438±113
	秋	19.2±6.0	7.61±0.19	1 220±172
	冬	10.3±1.8	8.38±0.07	1 315±68
C-C	春	17.6±7.4	8.30±0.11	1 319±67
	夏	30.7±2.2	8.43±0.20	1 373±78
	秋	19.2±6.2	7.75±0.24	1 138±103
	冬	10.7±1.8	8.36±0.09	1 311±52

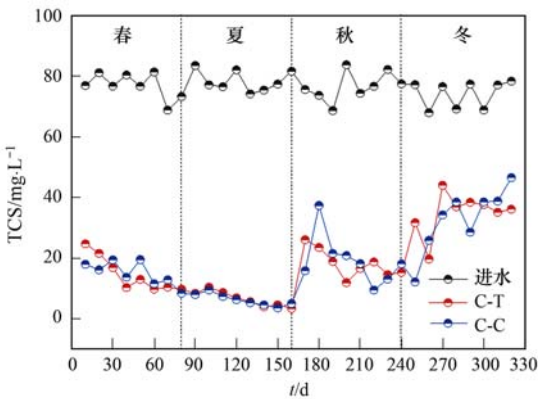


表 3 潜流人工湿地中溶解氧 DO 延高程分布情况
Table 3 Distribution of dissolved oxygen DO in the subsurface current constructed wetlands

项目	DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
	C-T	C-D	C-C
进水	5.2±0.6	5.3±0.4	5.2±0.6
水面下 5 cm	0.7±0.1	0.7±0.1	0.6±0.1
水面下 15 cm	0.5±0.1	0.4±0.1	0.5±0.1
水面下 25 cm	0.3±0.1	0.3±0.1	0.4±0.1
水面下 35 cm	0.2±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1
水面下 45 cm	≤0.1	≤0.1	≤0.1

C-T、C-D 和 C-C 这 3 个人工湿地系统对进水中 TCS 和 DCF 污染物的去除如图 2 所示。总体来看,C-T 和 C-C 对 TCS 的去除效果良好,TCS 的出水浓度有一定的起伏波动,呈现了先下降后升高的趋势,其主要原因可能是受到季节和气温变化的影响。实验始于春季,当湿地运行至夏季时,TCS 的去除效果最为明显,系统 C-T 和 C-C 中的 TCS 平均进水浓度为 $76.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经处理后出水浓度最低分别可达到 $3.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.61\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率高达 91.7% 和 92.1%。在冬季期间 TCS 的去除受到明显的抑制,此时 TCS 出水浓度较高,系统 C-T 和 C-C 中 TCS 的出水浓度最高值达到了 $44.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $46.58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率仅为 52.9% 和 55.4%。由 Huang 等^[11]的研究结果可知,TCS 是一种容易被微生物利用并降解的有机物,污水处理厂利用常规的生化处理工艺如活性污泥法对其最高去除率能达到 98%^[12]。在本实验中,TCS 在较为寒冷的冬季、光照严重不足的情况下去除率也较高,更加凸显了利用垂直潜流人工湿地去除 TCS 的广泛前景。

从图 2 可以看出,DCF 在 C-D 和 C-C 两个系统中的出水浓度变化趋势大致为先降低后升高,四季均受气温影响显著,该趋势与 TCS 的浓度变化相似。夏季 DCF 的去除率最高,系统 C-D 和 C-C 中可分别将 DCF 最低去除至 $0.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率高达 85.9% 和 85.8%。相比

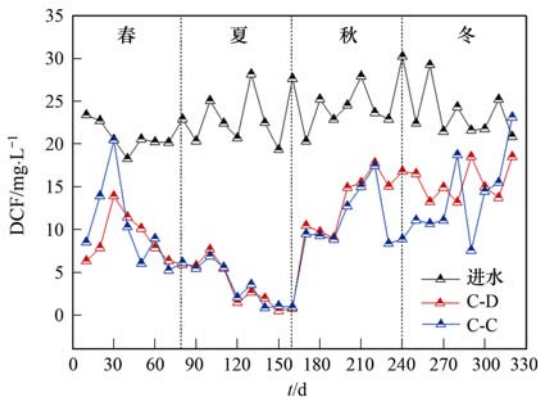


图 2 不同人工湿地系统中三氯生和双氯芬酸浓度随时间的变化情况

Fig. 2 Variations in TCS and DCF concentrations over time in different constructed wetland systems

TCS, DCF 是一种较为难以被生物利用的有机物, Lonappan 等^[13]的研究表明,常规处理工艺对其的去除率约在 30%~70% 之间;采用物理、化学和生物等组合手段能够更高效地对 DCF 进行去除, Beltrán 等^[14]利用活性炭吸附-臭氧氧化组合工艺去除 DCF,去除率可达 93%; Behera 等^[15]利用活性污泥法-紫外光照射复合处理 DCF,去除率达到 81% 以上. 上述组合工艺往往存在 3 个问题——运营成本高、能源消耗大和难以大规模开展应用. Matamoros 等^[2]的研究证明了 DCF 在光照充足和溶解氧含量高的表流人工湿地中能够通过被微生物利用和光降解得到去除,本实验则验证了垂直潜流人工湿地对 DCF 的去除的潜力. 由于冬季水温和气温比其他季节低,微生物作用明显受到抑制,因此冬季 DCF 去除率最低,在系统 C-D 和 C-C 中分别降至 32.5% 和 39%.

根据单因素 ANOVA 检验结果,系统 C-T 和 C-C 中 TCS 的平均去除率与 C-D 和 C-C 中 DCF 的平均去除率均受季节影响显著 ($P < 0.05$); 根据独立样本 t 检验结果,人工湿地系统 C-T 和 C-C 在 TCS 的去除率上无显著差异;同理,系统 C-D 和系统 C-C 在 DCF 的去除率上也无显著差异.

2.2 典型 PPCPs 降解产物分析

本实验对各湿地系统出水口所取得水样进行液

相色谱-质谱分析,用以探究各系统中两种典型 PPCPs 的降解产物. 其中,系统 C-T (只投加 TCS) 的出水水样的分析结果未呈现出具有代表性的降解产物. 从图 3(a) 可知,系统 C-D (只投加 DCF) 的水样在 2.9 min 时出现了色谱峰,结合图 3(b) 2.9 min 时的质谱分析图可知,该色谱峰含有荷质比 (m/z) 分别为 188.946 2 和 144.957 4 的 2 种物质,可以初步推测系统 C-D 的出水中具有两种 DCF 的降解产物. 测定采取负离子模式,检测到的离子为 $[M-H]^-$ 型,在物质的荷质比 (m/z) 数值上加 1 个质子 (相对分子质量为 1) 可推知其相对分子质量,因此两种产物的相对分子质量分别为 190 和 146,命名这两种降解产物为 TP190 和 TP146,经推测其相似度最高的化学结构式如图 3(b).

为了验证上述对于两种降解产物 TP190 和 TP146 具体化学结构式的推测,根据降解产物所推测结构在质谱检测下的分子式 ($[M-H]^-$ 型),再计算得到理论精确分子质量. 如表 4 所示,TP190 分子式为 $C_7H_3O_2Cl_2$,理论精确分子质量为 188.951; TP146 分子式为 $C_6H_3Cl_2$,理论精确分子质量为 144.961 2.

用同样的方法分析了系统 C-C 中 DCF 的降解产物,结果如图 4 所示. C-C 的出水水样在 2.9 min

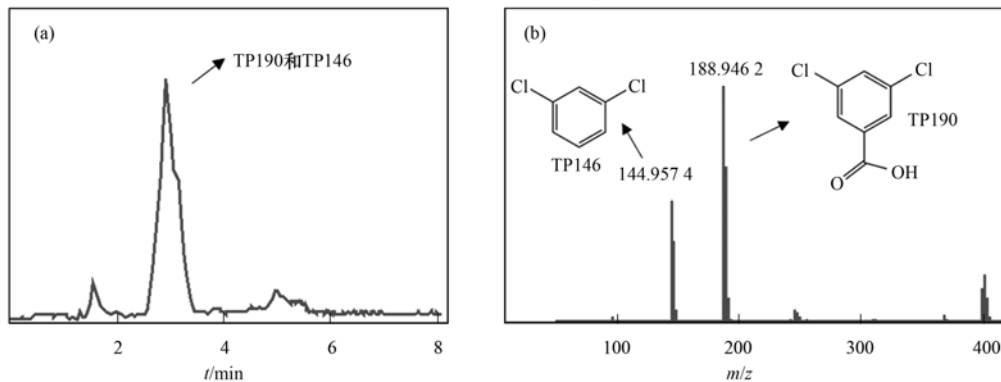


图 3 进水只含 DCF 的人工湿地系统出水的 LC-MS 分析结果

Fig. 3 LC-MS analysis of water from the constructed wetland system with the sole addition of DCF

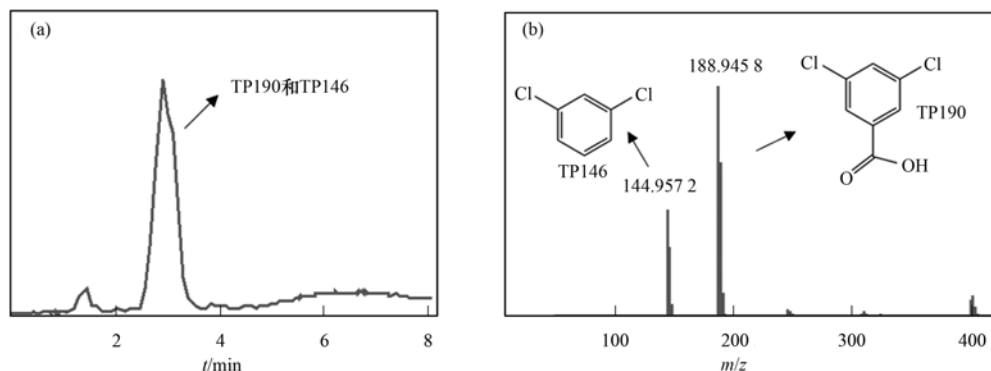


图 4 进水含 TCS 和 DCF 的人工湿地系统出水的 LC-MS 分析结果

Fig. 4 LC-MS analysis of water from the constructed wetland system with the combined addition of TCS and DCF

处出现产物峰,其包含物质的荷质比(m/z)分别为 188. 945 8和144. 957 2,与系统 C-D 的结果一致,主要降解产物为 TP190 和 TP146,疑似降解途径为相邻苯环间的断开以及加羧和脱羧作用,这与 Pérez 等^[16]的研究成果一致。但是 TP146 是客观存在于系统之中,还是质谱打碎过程中检测到的,还有待进一步验证。

表 4 不同系统中降解产物的相对分子质量精确估算结果

Table 4 Estimated molecular weights of degradation products in the different systems							
装置	降解产物	[M-H] ⁻ 型 (m/z)	停留时间 /min	化学结构式	核质比 (m/z)	精确相对分子 质量 Δm	质量误差 $\times 10^{-6}$
C-D	TP190	188. 946 2	2. 90	C ₇ H ₃ O ₂ Cl ₂	188. 951	0. 004 8	25. 40
	TP146	144. 957 4	2. 90	C ₆ H ₃ Cl ₂	144. 961 2	0. 003 8	26. 21
C-C	TP190	188. 945 8	2. 90	C ₇ H ₃ O ₂ Cl ₂	188. 951	0. 005 2	27. 52
	TP146	144. 957 2	2. 90	C ₆ H ₃ Cl ₂	144. 961 2	0. 004	27. 59

2.3 典型 PPCPs 可能的降解途径推测

除了 TP146 和 TP190 在 DCF 出水样品中大量检出,本实验还检测到微量部分其他可能产物,但由于其出现频率较低,不做进一步讨论。这

综上所述,当进水中含有 TCS 时,并没有新的典型降解产物生成,根据 Xie 等^[17]的研究可知,基质吸附和挥发对 TCS 的去除起到主要作用,甲基三氯生和 2,4-DCP 等 TCS 常见降解产物在本实验中偶有检出(浓度极低),不具备代表性;在 C-D 和 C-C 两个都含有 DCF 湿地系统的出水水样中均检测到了 TP146 和 TP190 两种物质。

些 DCF 的可能副产物,降解途径已经在前人的研究中得到佐证^[18,19]。DCF 的可能降解产物及降解产生的 TP190 和 TP146 中间产物的可能降解途径如图 5 所示。

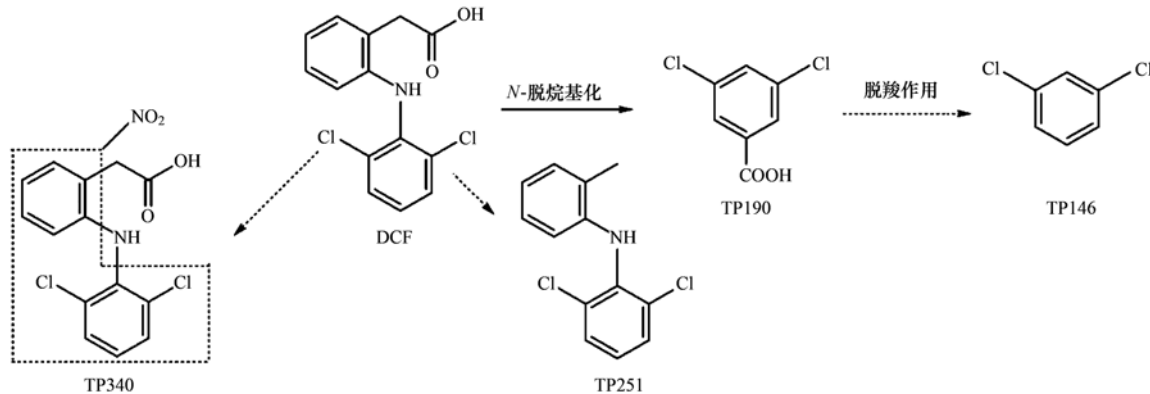


图 5 双氯芬酸可能的降解途径
Fig. 5 Possible degradation pathways of DCF

3 讨论

本文研究了两种典型 PPCPs(TCS 和 DCF)在人工湿地中的去除效果,发现不论是单独投加 PPCPs 还是复合投加,对两种 PPCPs 的去除效果均没有显著影响。据相关报道,TCS 在有氧条件下可生化能力强,在污水处理厂的去除率可高达 98%^[11,12]。而在潜流人工湿地中,从表 3 溶解氧沿高程的分布可知,垂直潜流人工湿地水面 5 cm 以下高程处于厌氧状态,虽然有限的溶解氧限制了好氧微生物利用微量有机物进行代谢的能力,但是也有相关报道指出,TCS 的最大去除效率可高达 91%^[17],证明 TCS 在缺/厌氧状态下一样可以被某些微生物利用。李玉瑛等^[20]利用 UV/ClO₂ 协同去除 TCS,发现 UV 在 60 min 单独作用时间内可降解 91% 的 TCS 且生成了

多种降解产物,证明 TCS 的极易光解性和降解产物多样性,因此推测本实验中 TCS 的降解是基质吸附、光降解和微生物厌氧降解协同作用的结果。

相对 TCS 而言,DCF 的可生化利用性较低^[21],虽然能够在夏季有高达 85. 9% 的去除率,但整个实验阶段的平均去除率仅为 59%。Ávila 等^[6]的研究发现 DCF 在较高的氧化还原状态下表现出更大的去除率(在批次、对照和厌氧系统中分别为 70%、48% 和 32%),因而较低的溶氧条件是本实验 DCF 平均去除率较低的原因之一。景瑞瑛等^[22]的研究发现,人工湿地中的 DCF 主要由光降解和厌氧生物降解,而本研究为遮光条件,极大程度上抑制了光解对 DCF 的去除作用,因此可知,本研究中 DCF 主要是通过厌氧条件下生物降解得到去除。

不论是单独投加还是进水复合投加 TCS 和

DCF 的系统,随着季节的变化,去除效果有较大波动,秋冬两季与春夏两季有显著性差异($P < 0.05$),且夏季最高,这与 Garfi 等^[23]在西班牙巴塞罗那和莱昂两个水平潜流人工湿地中去除有机物的研究结果一致,导致这一现象的主要原因是厌氧条件下微生物利用有机污染物进行代谢的效率在较高温度下更高^[24],这也进一步佐证了本研究中平均水温越高,典型 PPCPs 降解效率越高这一结论。

本研究人工湿地出水中没有检测到 TCS 的典型降解产物,在少数水样中检测到浓度极低的 2,4-DCP 和甲基三氯生,但不具备代表性,这与 TCS 的归趋多样性有关,基质吸附、化学氧化和生物降解都对 TCS 的去除起到作用^[25]。但是在加入 DCF 的 C-D 和 C-C 这 2 个人工湿地系统出水水样中均检测出 TP146 和 TP190 这两种 DCF 的降解产物,经推测其分子式分别为 $C_6H_3Cl_2$ 和 $C_7H_3O_2Cl_2$,并分别命名为间二氯苯和 3,5-二氯苯甲酸。Pérez 等^[16]首次利用 QqLIT-MS 和 QqTOF-MS 技术监测市政污水中的双氯芬酸(DCF)和乙酰氯酚酸(ACF)及其羟基化代谢产物,该市政污水经活性污泥(CAS)和膜生物反应器(MBR)技术联用处理,DCF 间歇式反应器在运行中检测到包括 TP190 在内的 3 种生物降解产物,其推测 TP190 最可能是 3,5-二氯苯甲酸,TP146 则由 TP190 经过脱羧反应所得,为间二氯苯,这与本实验结果一致。DCF 作为母体化合物其含氯苯环上并没有烷基,因此 TP190(3,5-二氯苯甲酸)可能是母体化合物先经过 *N*-脱烷基作用,再经脱羧作用所得。除了本研究中发现的 TP146 和 TP190,DCF 迄今为止报道的大多数生物代谢产物或生物转化产物保留了母体化合物的双苯环结构^[13,19,26],这说明 DCF 氮原子与双苯环的连接十分紧密,难以被微生物代谢打破。相比 DCF 而言,TCS 更容易降解且更容易被微生物利用^[27],其代谢转化产物更加多样化。在含有单个苯环的代谢产物中,相关报道中出现最多的是 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)和苯酚^[28,29]。然而,TP146 是客观存在于系统之中,还是质谱打碎过程中检测得到,还有待进一步验证。

此外,在加入 DCF 人工湿地出水中检测到的 TP140 的急性毒性 LD50 为 $1\ 062\ mg \cdot kg^{-1}$ (小鼠的静脉和腹腔),TP190 急性毒性 LD50 为 $250\ mg \cdot kg^{-1}$ (小鼠皮下)和 $237\ mg \cdot kg^{-1}$ (小鼠腹腔),该指标均高于 DCF。虽然在生态毒性方面,两种产物与 DCF 均属于低毒物质,在降解中间产物的残留问题,仍值得关注。

4 结论

(1)潜流人工湿地对 TCS 的全年平均去除率为

75.25%,在不同季节中,平均去除率夏季(91.72%) > 春季(81.16%) > 秋季(75.98%) > 冬季(52.88%);相对 TCS 而言,潜流人工湿地对 DCF 的全年平均去除率较低,仅有 55.23%,在不同季节,平均去除率夏季(85.86%) > 春季(57.83%) > 秋季(44.77%) > 冬季(32.47%),不同季节中潜流人工湿地对 TCS 的去除效果均好于 DCF。

(2)单独投加和复合投加 DCF 的潜流人工湿地系统出水中,DCF 的主要产物为 1,3-二氯苯(TP146)和 3,5-二氯苯甲酸(TP190),然而中间产物的生态毒性增强值得关注。而 TCS 在不同系统中均未检测出具有代表性的产物。实验证实两种典型 PPCPs 无拮抗、竞争等相互作用。

参考文献:

- [1] Daughton C G. Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. II. Drug disposal, waste reduction, and future directions [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, **111**(5): 775-785.
- [2] Matamoros V, Salvadó V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(2): 111-117.
- [3] Waltman E L, Venables B J, Waller W T. Triclosan in a North Texas wastewater treatment plant and the influent and effluent of an experimental constructed wetland [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, **25**(2): 367-372.
- [4] Chen X J, Pauly U, Rehfus S, et al. Personal care compounds in a reed bed sludge treatment system [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(8): 1094-1101.
- [5] Matamoros V, García J, Bayona J M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent [J]. *Water Research*, 2008, **42**(3): 653-660.
- [6] Ávila C, Reyes C, Bayona J M, et al. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: influence of redox [J]. *Water Research*, 2013, **47**(1): 315-325.
- [7] Chen J, Qu R J, Pan X X, et al. Oxidative degradation of triclosan by potassium permanganate: Kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation [J]. *Water Research*, 2016, **103**: 215-223.
- [8] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(11): 2421-2430.
- [9] Arcelloni C, Lanzi R, Pedercini S, et al. High-performance liquid chromatographic determination of diclofenac in human plasma after solid-phase extraction [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001, **763**(1-2): 195-200.
- [10] Delgado-Moreno L, Bazhari S, Nogales R, et al. Innovative application of biobed bioremediation systems to remove emerging contaminants: adsorption, degradation and bioaccessibility [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **651**: 990-997.
- [11] Huang C L, Abass O K, Yu C P. Triclosan: a review on

- systematic risk assessment and control from the perspective of substance flow analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **566-567**: 771-785.
- [12] Montaseri H, Forbes P B C. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, **85**: 221-231.
- [13] Lonappan L, Brar S K, Das R K, *et al.* Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review[J]. *Environment International*, 2016, **96**: 127-138.
- [14] Beltrán F J, Pocostales P, Alvarez P, *et al.* Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 768-776.
- [15] 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.
- [16] Pérez S, Barceló D. First evidence for occurrence of hydroxylated human metabolites of diclofenac and aceclofenac in wastewater using QqLIT-MS and QqTOF-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(21): 8135-8145.
- [17] Xie H J, Yang Y X, Liu J H, *et al.* Enhanced triclosan and nutrient removal performance in vertical up-flow constructed wetlands with manganese oxides [J]. *Water Research*, 2018, **143**: 457-466.
- [18] Wu Y, Lin L F, Suanon F, *et al.* Effect of a weak magnetic field on triclosan removal using zero-valent iron under aerobic and anaerobic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **346**: 24-33.
- [19] Vieno N, Sillanpää M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—A review [J]. *Environment International*, 2014, **69**: 28-39.
- [20] 李玉瑛, 何文龙, 李青松, 等. UV 协同 ClO_2 去除三氯生及其降解产物的研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 516-522.
Li Y Y, He W L, Li Q S, *et al.* Removal of triclosan with the method of UV/ ClO_2 and its degradation products [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 516-522.
- [21] Hijosa-Valsero M, Reyes-Contreras C, Domínguez C, *et al.* Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in constructed wetland compartments: influent, effluent, pore water, substrate and plant roots[J]. *Chemosphere*, 2016, **145**: 508-517.
- [22] 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 等. 布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2577-2585.
Jing R Y, Yang Y, Dai Y N, *et al.* Removal behavior of ibuprofen and diclofenac in different constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2577-2585.
- [23] Garfi M, Pedescoll A, Bécáres E, *et al.* Effect of climatic conditions, season and wastewater quality on contaminant removal efficiency of two experimental constructed wetlands in different regions of Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **437**: 61-67.
- [24] López D, Sepúlveda-Mardones M, Ruiz-Tagle N, *et al.* Potential methane production and molecular characterization of bacterial and archaeal communities in a horizontal subsurface flow constructed wetland under cold and warm seasons[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **648**: 1042-1051.
- [25] 徐海丽, 林毅, 孙倩, 等. 三氯生的生态效应及其在环境中的迁移转化[J]. *生态毒理学报*, 2012, **7**(3): 225-233.
Xu H L, Lin Y, Sun Q, *et al.* Ecological effects of triclosan and its transport and transformation in the environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, **7**(3): 225-233.
- [26] Bouju H, Nastold P, Beck B, *et al.* Elucidation of biotransformation of diclofenac and 4' hydroxydiclofenac during biological wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **301**: 443-452.
- [27] Armstrong D L, Lozano N, Rice C P, *et al.* Degradation of triclosan and triclocarban and formation of transformation products in activated sludge using benchtop bioreactors[J]. *Environmental Research*, 2018, **161**: 17-25.
- [28] Ding T D, Lin K D, Yang M T, *et al.* Biodegradation of triclosan in diatom *Navicula* sp.: kinetics, transformation products, toxicity evaluation and the effects of pH and potassium permanganate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 200-209.
- [29] Chen X J, Casas M E, Nielsen J L, *et al.* Identification of triclosan-O-sulfate and other transformation products of triclosan formed by activated sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 39-46.

CONTENTS

Health Impact Attributable to the Control of PM _{2.5} Pollution in China During 2013-2017	ZHANG Meng-jiao, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (513)
Contributions of Emissions Reduction and Regional Meteorological Conditions to Air Quality Improvement	WU Wen-qi, ZHANG Kai-shan (523)
Air Pollution Characteristics and Quantitative Evaluation of Multi-scale Transport in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in January, 2016	YAO Sen, ZHANG Han-yu, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (534)
Influence of Burning Fireworks on the Atmosphere During the Spring Festival in Guangzhou in 2020	PEI Cheng-lei, WANG Yu-jun, BI Yan-ru, <i>et al.</i> (546)
Source Apportionment and Optical Properties of Fine Particles Associated with Regional Pollution in the Yangtze River Delta	XIA Li, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (556)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Ions in Particulate Matter Under Different Weather Processes in Nanjing	ZHANG Yang, WANG Hong-lei, LIU An-kang, <i>et al.</i> (564)
Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin	DING Jing, ZHANG Yu-fen, ZHENG Nai-yuan, <i>et al.</i> (574)
Time-Determination and Contribution Analysis of Transport, Retention, and Offshore Backflow to Long-Term Sand-Dust Coupling	ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (584)
Characterization, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs During Autumn and Winter in Luoyang City	QI Jing-wen, ZHANG Rui-qin, JIANG Nan, <i>et al.</i> (595)
Characteristics, Meteorological Influences, and Transport Source of Ozone Pollution in Zhengzhou City	WANG Xu-dong, YIN Sha-sha, YANG Jian, <i>et al.</i> (604)
Nonlinear Response Characteristics and Control Scheme for Ozone and Its Precursors Based on Orthogonal Experimental Methods	LI Guang-yao, CHEN Qiang, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (616)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai	YE Lu, TAI Qing-qing, YU Hua-ming (624)
Establishment of a High-resolution Anthropogenic Emission Inventory and Its Evaluation Using the WRF-Chem Model for Lanzhou	GUO Wen-kai, LI Guang-yao, CHEN Bing, <i>et al.</i> (634)
Trends in Vehicle Emissions in Sichuan Province, 2010-2017	LI Yuan, SHI Jia-cheng, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (643)
Bioavailability and Ecological Risk Assessment of Cadmium in the Sea-Land Interaction Sediments of the Pearl River Delta	WANG Fang-ting, BAO Ke, CHEN Zhi-hua, <i>et al.</i> (653)
Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangsuhai Watershed	SHI Rui, MAO Ruo-yu, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (663)
Distribution Characteristics of Microplastics in Ice Sheets and Its Response to Salinity and Chlorophyll a in the Lake Wuliangsuhai	WANG Zhi-chao, YANG Jian-lin, YANG Fan, <i>et al.</i> (673)
Effect of Check Dam on Phosphorus Transport and Retention in the Qingshui River, in Zhangjiakou City	WANG Wei, LI Xu-yong (681)
Characteristics of Phosphorus Speciation and Genesis in Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, WANG Li-jing, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (688)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Lake Chaohu Sediments and Pollution Evaluation	WANG Yan-ping, XU Wei-wei, HAN Chao, <i>et al.</i> (699)
Sediment Pollution Characteristics and Dredging in the Nanfei River Estuary, Chaohu Lake	YANG Pan, YANG Chun-hui, MA Xin-yu, <i>et al.</i> (712)
Effect of Oxidation Strengthening on In-situ Phosphorus Immobilization of Calcium Hydroxide	XU Chu-tian, LI Da-peng, YUE Wei, <i>et al.</i> (723)
Impact of Rainfall-Runoff Events on Methane Emission from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	CHEN Min, XU Hao-ting, WANG Xue-zhu, <i>et al.</i> (732)
Water-air Carbon Dioxide Exchange and Nutritional Controls in a Typical Karst River	LIU Rui, ZHANG Jin, CHEN Zu-sheng, <i>et al.</i> (740)
Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Representative Drinking Water Resources in Jiangsu Province	WANG Long-fei, CHENG Yi-qun, HU Xiao-dong, <i>et al.</i> (749)
Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Tailings Ponds	HUANG Fu-yi, ZHU Yong-guan, SU Jian-qiang (761)
Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin	ZHENG Tao, JIAO Tuan-li, HU Bo, <i>et al.</i> (766)
Hydrochemical Characteristics and Analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin	HE Ming-xia, ZHANG Bing, XIA Wen-xue, <i>et al.</i> (776)
Effects of Straw Mulching and Nitrogen Reduction on the Distribution of Soil Nitrogen and Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wan-feng, YANG Shu-qing, SUN Duo-qiang, <i>et al.</i> (786)
Precision of eDNA Metabarcoding Technology for Biodiversity Monitoring of Eukaryotic Phytoplankton in Lakes	ZHANG Li-juan, XU Shan, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (796)
Effect of Phytoplankton Community Composition and Size Structure on Light Absorption Properties	HUANG Xin, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (808)
Periphytic Algae Community Structure and Its Relation to Environment Factors in the Main Stream of the Songhua River from 2014 to 2019	YU Zong-ling, CHEN Wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (819)
Diversity and Function Prediction of Bacterioplankton Under Human Disturbance in the Main Stream of the Laoguan River Before and After the Flood Season	HAN Xue-mei, GONG Zi-le, YANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (831)
Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Chao-yu, YANG Yi-xiao, ZHANG Ning, <i>et al.</i> (842)
Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes from Urban Rivers Using Artificial Ecosystems	ZHOU Hai-dong, HUANG Li-ping, CHEN Xiao-meng, <i>et al.</i> (850)
Distribution Characteristics of Viruses Microorganisms in a Water Supply System with Combined Ultraviolet Chloramine Disinfection	HAN Xue, SUN Jian-wei, ZHANG Li, <i>et al.</i> (860)
Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron	SUN Qiu-nan, ZHANG Rong-bin, DENG Man-jun, <i>et al.</i> (867)
Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution	WANG Cun-shi, HE Min-xia, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (874)
Characteristics and Removal Mechanism of an Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation System in the Treatment of Organic Matters	XIE Xin-yue, XU Jian-jun, ZHANG Shao-hua, <i>et al.</i> (883)
Enhancement Effects and Mechanisms of Microscale Zero Valent Iron on the Performance of Anaerobic Co-digestion of Waste Activated Sludge and Food Waste	CHEN Sheng-jie, YAO Fu-bing, PI Zhou-jie, <i>et al.</i> (891)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils Surrounding a Typical Industrial Area of Henan Province	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (900)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Greenbelt Soils of Nanjing City	CHEN Jia-lin, LI Ren-ying, XIE Xiao-jin, <i>et al.</i> (909)
Remediation Effect of Compound Modifier FZB on Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	DING Ping, HE Yu-long, HE Huan, <i>et al.</i> (917)
Remediation of Cd Contaminated Acidic Rice Fields Using the Combined Application of Lime and Organic Matter	LI Guang-hui, CHENG Qing, CHEN Hong (925)
Effect and Mechanism of Foliar Application Nano-MnO ₂ on Cadmium Enrichment of Rice	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Xiao-yue, <i>et al.</i> (932)
Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (941)
Comparison of Enrichment and Transport of Cadmium in the Fruit of High and Low Enrichment Pepper Varieties and Its Distribution in Subcells	SHAO Xiao-qing, HE Zhang-mi, XU Wei-hong (952)
Cadmium Accumulation Characteristics of Four Herbs	CHEN Di, LI Bo-qun, YANG Yong-ping, <i>et al.</i> (960)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Loss in Purple Soil Sloping Fields with Different Fertilization Treatments	XIONG Zi-yi, ZHENG Jie-bing, WANG Dan, <i>et al.</i> (967)
Effects of Precipitation Changes on Plant Community Diversity and Soil C:N:P Ecological Stoichiometric Characteristics in a Desert Steppe of China	GAO Jiang-ping, ZHAO Rui-feng, ZHANG Li-hua, <i>et al.</i> (977)
Effect of Water Management on Rice Growth and Rhizosphere Priming Effect in Paddy Soils	LIN Sen, XIAO Mou-liang, JIANG Jia-bin, <i>et al.</i> (988)
Effects of Copper Pollution on Microbial Communities in Wheat Root Systems	GE Yi, XU Min-min, XU Shao-hui, <i>et al.</i> (996)
Ozone Pollution, Nitrogen Addition, and Drought Stress Interact to Affect Non-structural Carbohydrates in the Leaves and Fine Roots of Poplar	LI Pin, ZHOU Hui-min, FENG Zhao-zhong (1004)
Review of Screening and Applications of Organic Tracers in Fine Particulate Matter	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1013)