

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期
Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价	彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 (1)
植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述	陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 (11)
基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展	曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 (26)
不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析	阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 (37)
北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析	赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (46)
武汉冬季大气 PM _{2.5} 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析	蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 (61)
运城市 PM _{2.5} 时空分布特征和潜在源区季节分析	王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (74)
中国东部冷锋推进中的 PM _{2.5} 三维结构变化特征	牟南南, 朱彬, 卢文 (85)
粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估	李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 (93)
西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估	李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 (102)
拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析	余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 (113)
杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征	林旭, 严仁娣, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 (123)
上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用	金丹 (132)
铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O ₃ 和 SOA 形成潜势分析	易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 (140)
电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子	谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 (150)
不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系	伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 (160)
淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析	王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 (170)
昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险	庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 (180)
城市路面积尘微塑料污染特征	方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 (189)
塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源	宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 (199)
赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估	吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 (210)
无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素	李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 (220)
白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估	陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪志 (230)
九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系	刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 (239)
北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价	胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 (247)
城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析	刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 (256)
苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析	李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 (267)
苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征	叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 (277)
信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放	徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 (285)
三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响	田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 (295)
李家水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析	梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 (306)
岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征	张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 (314)
宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估	王晓东, 田伟, 张雪艳 (329)
快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素;以珠江三角洲为例	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 (339)
长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估	张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 (349)
洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估	黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 (363)
基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算	李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴铭彬, 戴之舟, 陈丁江 (369)
三峡库区万州段河流水-气界面 CO ₂ 通量支干流对比及影响机制初探	秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 (377)
功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb ²⁺ 的吸附行为	廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱廷省, 任嗣利 (387)
铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价	吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 (398)
沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性	邓翠兰, 郭露, 汪晓军, 陈振国 (409)
温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析	吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 (416)
填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征	罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 (424)
基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析	夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 (432)
浙中典型硫铁矿农田土壤重金属含量特征及健康风险	成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 (442)
农产品视角的城郊黑土地农田重金属风险分区	吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 (454)
基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素	宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 (463)
调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应	李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 (472)
设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估	董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)
电子垃圾拆解固废-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估	张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张峰, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 (490)
雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估	梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 (500)
重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响	郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 (510)
长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响	吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 (521)
土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性	姜宽雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 (530)
化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响	杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 (540)
秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征	薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 (550)
全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响	闵文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 (560)
秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响	万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 (569)

长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估

张智博¹, 段艳平^{1,2*}, 沈嘉豪¹, 俞文韬¹, 罗鹏程¹, 涂耀仁^{1,2}, 高峻^{1,2}

(1. 上海师范大学环境与地理科学学院, 上海 200234; 2. 上海长三角城市湿地生态系统国家野外科学观测研究站, 上海 200234)

摘要: 采集了长三角一体化示范区青浦区(包括太浦河、金泽水库周边和青西郊野公园)的 25 个采样点的 50 个表层水体和沉积物样品, 利用高效液相色谱串联质谱(HPLC/MS-MS)分析了样品中的 22 种药物与个人护理品(PPCPs), 详细分析了研究区域目标 PPCPs 的分布特征、来源和影响因素, 并利用商值法对目标 PPCPs 的生态风险和健康风险进行评价。结果表明, 青浦区 25 个采样点中表层水和沉积物中共检测出 19 种 PPCPs, 总量均值范围分别为 $0.06 \sim 178.67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.07 \sim 37.68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中表层水中以磺胺氯哒嗪(SCP)的均值最高, 为 $129.54 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉积物中以磺胺甲噁唑(SMX)均值最高, 为 $70.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; PPCPs 总量的空间分布情况呈: 青西郊野公园 > 金泽水库周边 > 太浦河流域的趋势; 主成分分析显示主要污染来源为养殖业兽用抗生素以及生活污水的排放; $\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_d$ 之间具有显著相关性($P < 0.05$), 表明沉积物中有机碳对目标 PPCPs 在水和沉积物中的分配起重要作用; 生态风险评价结果显示表层水体中杀菌剂(TCC 和 TCS)对不同营养级的水生生物均表现出中度风险, 青西郊野公园和金泽水库周边分别是表层水和沉积物中 PPCPs 生态风险最高区域; 通过饮用途径暴露的各年龄段人群的健康风险商值(HQ)均小于 1, 但随着 PPCPs 的持续排放和积累, 环境中 PPCPs 的污染管控仍需引起足够的重视。

关键词: 长三角; 药物与个人护理品(PPCPs); 分布特征; 来源分析; 风险评估

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0349-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202105121

Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area

ZHANG Zhi-bo¹, DUAN Yan-ping^{1,2*}, SHEN Jia-hao¹, YU Wen-tao¹, LUO Peng-cheng¹, TU Yao-ren^{1,2}, GAO Jun^{1,2}

(1. School of Environmental and Geographical Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. Yangtze River Delta Urban Wetland Ecosystem National Field Observation and Research Station, Shanghai 200234, China)

Abstract: In this study, 50 surface water and sediment samples were collected from 25 sampling points in Qingpu District (including Taipu River basin, Jinze Reservoir, and Qingxi country park) in the Yangtze River Delta integration demonstration area, and 22 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the samples were analyzed using high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC/MS-MS). The distribution characteristics, sources, and influencing factors of targeted PPCPs in the study area were studied in detail. The ecological and health risks of the target PPCPs were evaluated using the quotients method. The results showed that a total of 19 PPCPs were detected in the surface water and sediment samples from 25 sampling points in Qingpu District, with total concentrations ranging from 0.06 to $178.67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and 0.07 to $37.68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The average value of sulfachloropyridazine (SCP) in the surface water was the highest with a concentration of $129.54 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, whereas the average value of sulfamethoxazole (SMX) in the sediment was the highest with a concentration of $70.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The spatial distribution of the total amount of PPCPs showed a trend of Qingxi country park > Jinze Reservoir > Taipu River basin. Principal component analysis showed that the main sources of pollution were animal antibiotics used in aquaculture and the discharge of domestic sewage. There was a significant correlation between $\lg K_{oc}$ and $\lg K_d$ ($P < 0.05$), indicating that the organic carbon plays an important role in the distribution of the target PPCPs in water and sediments. The ecological risk assessment results revealed that the fungicides (TCC and TCS) in the surface waters showed a moderate risk to aquatic organisms of different trophic levels. The Qingxi country park and Jinze Reservoir were the regions with the highest ecological risks of PPCPs in surface water and sediment. The health risk entropy (HQ) of people of all age groups exposed through drinking was less than 1; however, with the continuous emission and accumulation of PPCPs, the pollution control of PPCPs in the environment still requires further attention.

Key words: Yangtze River Delta; pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); distribution characteristics; source analysis; risk assessment

药物和个人护理产品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)在世界范围内广泛使用, 通常包括用于治疗或预防人类和动物疾病的各种药物(抗生素、消炎药等)、添加到个人护理产品(如肥皂、洗发水和防晒霜等)中的抗菌剂, 以及其他许多化学药品^[1~3]。大约有 30%~90% 的抗生素以母体或其代谢产物的形式排放^[4], 环境中 PPCPs 的主要来源有污水处理厂、牲畜养殖场、水产养殖业、制药企业或未经处理废水等^[5], 而常规污水处

理工艺往往难以有效去除废水中许多 PPCPs(如磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶^[6]和卡马西平^[7]等)。由于一些 PPCPs(例如磺胺类、四环素类、喹诺酮类抗生素

收稿日期: 2021-05-12; 修订日期: 2021-06-08

基金项目: 国家社会科学基金重大项目(17ZDA058); 国家自然科学基金项目(42077175, 41601514); 上海市自然科学基金项目(19ZR1459300); 上海市国际合作项目(21230712100)

作者简介: 张智博(1996~), 男, 硕士, 主要研究方向为新兴污染物迁移转化与控制, E-mail: 1000480089@smail.shnu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: duanyanping@shnu.edu.cn

和消炎药)大规模使用和持续排放,最终在环境中造成伪持久性现象^[8].如果长期暴露于环境中低浓度 PPCPs 污染下,将对生态系统和人体健康构成潜在风险,例如预期寿命缩短、内分泌干扰和遗传毒性等^[9,10].

迄今为止,在中国以及世界范围内各种环境介质都有频繁检测出 PPCPs 污染的状况,其中包括污水处理厂^[11]、河水^[12]和沿海水域^[13]等.中国是世界上最大的 PPCPs 生产和消费国^[14].2013 年我国抗生素使用量约 16.2 万 t,其中兽用抗生素占到总量 52%,有约 5.3 万 t 抗生素经处理后进入受纳环境中^[15].

上海青浦区位于太湖下游,黄浦江上游,作为长三角生态绿色一体化发展示范区的先行启动区,青浦区的生态环境状况对示范区可持续发展具有重要意义.且青浦区位于上海郊区,大部分为农村地区,形成了特有的农村经济产业结构,其间水系河流湖泊交错复杂,境内太浦河跨越江苏吴江、浙江嘉善和上海青浦三地,连接太湖和黄浦江.在该地区,高人口密度和农业活动(例如水产养殖、畜牧业、家禽业和种植业)会增加当地湖泊的 PPCPs 污染水平,2019 年青浦区农业种植面积 2.06 万 hm^2 ,水产品产量 1.47 万 t,约占上海水产品产量总值 11.55%.此外,青浦区将近一半位于上海市饮用水水源保护区之内,是上海最重要的饮用水来源,残留在环境中 PPCPs 正在威胁水生生物并进一步威胁到当地居民.有研究发现青浦区淀山水体和沉积物中共检测出 10 种 PPCPs 污染物,含量范围分别为 $0.38 \sim 85.27 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.39 \sim 149.84 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,说明 PPCPs 在研究区域被广泛消费并普遍存在^[16].

因此,本研究在系统分析了青浦地区地表水和沉积物两种环境介质中 22 种 PPCPs 含量特征的基础上,探讨了典型 PPCPs 在地表水和沉积物中的分配特征,详细分析了相关环境参数及重金属与目标污染物 PPCPs 之间的相关性,并进行了生态风险以及饮用水人体健康风险评价,以期为研究区域制定 PPCPs 污染控制策略提供有效信息和科学支持.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PPCPs 标准品:7 种磺胺类抗生素(SAs):磺胺甲噁唑(SMX)、磺胺氯哒嗪(SCP)、磺胺吡啶(SD)、磺胺甲基嘧啶(SMR)、磺胺二甲基嘧啶(SMZ)、磺胺地索辛(SDM)和磺胺甲噻二唑(SMT);2 种四环素类抗生素(TCs):强力霉素(DC)和土霉素(OTC);2 种氟喹诺酮类抗生素(QNs):氧氟沙星(OFX)和恩氟沙星(EFX);2 种

大环内酯类抗生素(MLs):脱水红霉素(ETM)和泰乐菌素(TYL);2 种 β -内酰胺类抗生素(β -Ls):青霉素 G(PEN)和阿莫西林(AMOX);4 种抗炎药(NSAIDs):布洛芬(IBF)、萘普生(NPX)、酮洛芬(KPF)和双氯芬酸(DFC);2 种杀菌剂(Disinfectants):三氯生(TCS)和三氯卡班(TCC),以及脂肪调节剂氯贝酸(CA)均购自 Sigma-Aldrich,回收率指示剂磺胺甲噁唑氘代物(SMX- d_4)和 2,4,5-涕丙酸购自 Sigma-Aldrich,甲醇(HPLC 级)和丙酮(HPLC 级)购自默克公司;实验室用水均为去离子水,通过 Milli-Q 水净化系统(电阻率 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)制备.22 种目标 PPCPs 理化参数见表 1.

1.2 样品采集与前处理

采样于 2020 年 11 月在上海青浦区进行,共选取了 25 个采样点,其中 J1、J4、J5、J6、J7、J8 和 J9 位于金泽水库周边(J),Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6、Q7、Q8 和 Q9 位于青西郊野公园(Q),T1、T3、T5、T8、T9、T12、T13 和 T15 位于太浦河流域(T),具体采样点位位置如图 1 所示.

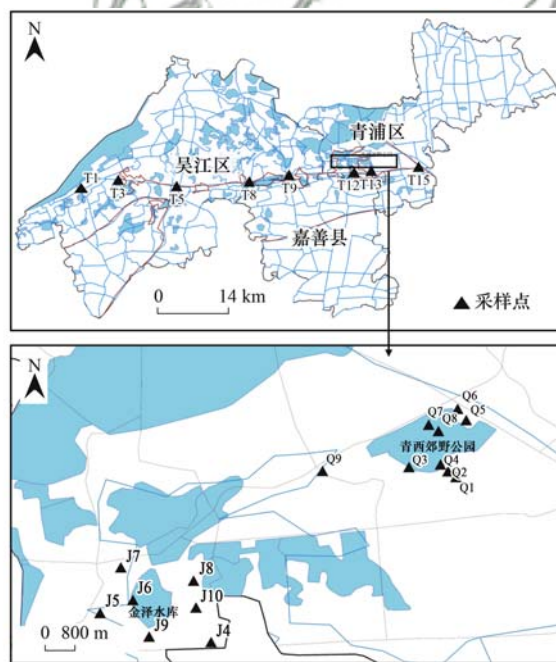


图 1 研究区域采样点示意

Fig. 1 Sampling point map of the study area

在野外采样之前,先用甲醇和去离子纯水彻底清洗所有采样设备,烘干待用.表层水样由有机玻璃采水器采集,保存在 1 000 mL 棕色玻璃瓶中(采样深度为水面以下 10 ~ 15 cm),4℃ 冷藏保存;沉积物样品(表层 0 ~ 5 cm)用北京新地标抓泥斗采集 3 次,保存在塑料袋中,样品采集完成之后,立即运回实验室进行前处理,样品前处理方法参照曹双双^[17]建立的方法.

表 1 目标化合物理化性质和质谱参数
Table 1 Physical and chemical properties and mass spectrometric parameters of target compounds

分类	化合物	缩写	CAS	分子式	lgK _{ow}	pK _a	母离子	子离子	碰撞电压 (CE)/V
磺胺类	磺胺甲噁唑	SMX	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	0.89	5.6	254.00	156.00	-16
	磺胺氯哒嗪	SCP	80-32-0	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	0.31	—	284.99	155.97	-16
	磺胺吡啶	SD	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	0.4	8.4	250	156	-16
	磺胺甲基嘧啶	SMR	127-79-7	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	0.1	6.90	265	156	-17
	磺胺二甲基嘧啶	SMZ	57-68-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	0.9	7.6	279	186	-17
	磺胺地索辛	SDM	122-11-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	1.6	—	311.0	156.0	-22
	磺胺甲噁二唑	SMT	144-82-1	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	0.5	—	271.0	156.0	-14
四环素类	强力霉素	DC	564-25-0	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₉	-0.02	—	445.29	428.22	-19
	氧四环素	OTC	79-57-2	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	-0.9	3.27	461.10	426.22	-20
氟喹诺酮类	氧氟沙星	OFX	82419-36-1	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	-0.39	9.28	362.74	318.26	-19
	恩氟沙星	EFX	93106-60-6	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	1.10	—	360.29	316.24	-23
大环内酯类	脱水红霉素	ETM-H ₂ O	23893-13-2	C ₃₇ H ₆₅ NO ₁₂	3.06	8.90	716.4	558.4	-31
	泰乐菌素	TYL	1401-69-0	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	1.63	7.73	916.71	174.19	-39
β-内酰胺类	青霉素 G	PEN	61-33-6	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	1.83	2.74	335.10	160.10	-15
	阿莫西林	AMOX	26787-78-0	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	0.87	—	366.1	113.8	-22
非甾体抗炎药	布洛芬	IBF	15687-27-1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	4.0	4.9	205.22	161.00	15
	萘普生	NPX	22204-53-1	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	3.2	4.9	229.22	170.13	9
	酮洛芬	KPF	22071-15-4	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	3.1	4.5	253.26	209.16	7
	双氯芬酸	DFC	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	4.5	4.2	294.16	250.04	20
杀菌剂	三氯生	TCS	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	4.8	7.8	287.0	35	30
杀菌剂	三氯卡班	TCC	101-20-2	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O	4.9	12.7	313.0	160.0	14
脂肪调节剂	氯贝酸	CA	882-09-7	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	2.6	—	213	85	15

1.3 分析方法

水温 (T)、溶解氧 (DO)、pH、电导率和氧化还原电位 (ORP) 由便携式多参数水质分析仪现场测得; 使用美国 Thermo Fisher 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES 7000) 测量水体中重金属含量; 使用德国耶拿 multic N/C 3100 测定水和沉积物样品中 TOC 含量; 总氮 (TN)、总磷 (TP)、氨氮 (NH₄⁺-N) 和化学需氧量 (COD) 等使用多参数水质分析仪于实验室中测得. 采用岛津 LCMS-8050 三重四级杆质谱仪分析样品中 PPCPs 含量, 仪器分析条件如下:

色谱柱为 Shim-pack GIST C18 (50 mm × 2.1 mm I. D., 2 μm), 柱温 40℃, 进样量 5 μL, 流动相分别为 A: 0.1% 乙酸水溶液, B: 甲醇; 用梯度洗脱实现化合物的分离, 流速为 0.300 mL·min⁻¹, 梯度洗脱程序为: 0.00 ~ 1.00 min, 10% B; 1.00 ~ 7.51 min, 95% B; 7.51 ~ 9.00 min, 95% B. 质谱条件: 采用电喷雾离子化源, 正离子电离模式 (ESI⁺), 多反应检测方式 (MRM), 毛细管电压 4 kV, 雾化温度 400℃, 辅助气 (N₂) 流量 10 L·min⁻¹, 质谱参数见表 1.

1.4 质量保证与质量控制

以 10 个样品为一个批次, 每批次样品中加入空白样和空白加标样, 所有样品中均加入了回收率指示物 (SMX-d₄ 和涕丙酸) 以控制整个前处理过程中的损失, SMX-d₄ 和涕丙酸的回收率为 73.12% ~

126.15%. 水和沉积物中 22 种 PPCPs 的加标回收率为 83.78% ~ 116.50% 和 72.68% ~ 136.22%. 场地空白和实验室空白中目标 PPCPs 含量均低于检测限. 采用外标法对样品进行定量分析. 表 2 为表层水和沉积物样品中目标污染物的检出限.

表 2 水相和沉积物相样品检出限 (LOD)
Table 2 Results of limits of detection (LOD) of water phase and sediment phase samples

项目	LOD	
	地表水/ng·L ⁻¹	沉积物/ng·g ⁻¹
SMX	0.009	0.024
SCP	0.006	0.015
SD	0.008	0.012
SMR	0.005	0.017
SMZ	0.006	0.024
SDM	0.004	0.013
SMT	0.003	0.004
DC	0.005	0.009
OTC	0.007	0.019
OFX	0.009	0.017
EFX	0.028	0.108
ETM-H ₂ O	0.019	0.047
TYL	0.021	0.064
PEN	0.016	0.056
AMOX	0.025	0.043
IBF	0.019	0.020
NPX	0.006	0.010
KPF	0.004	0.008
DFC	0.008	0.013
TCS	0.021	0.030
TCC	0.013	0.026
CA	0.002	0.009

1.5 风险评价方法

1.5.1 生态风险评价方法

通过风险商(RQ)评估了 PPCPs 在水生环境中的环境风险,分为3级:低风险($0.01 < RQ < 0.1$)、中风险($0.1 < RQ < 1$)和高风险($RQ > 1$),计算公式如下:

$$RQ = MEC/PNEC$$

式中,MEC 为环境实测浓度, $ng \cdot L^{-1}$; PNEC 为预测无效应浓度, $ng \cdot L^{-1}$.

对沉积物进行生态风险评价时可将沉积物污染物含量转换为孔隙水中污染物的含量,然后通过水生生物毒性效应数据对其进行生态风险评价,孔隙水中污染物浓度的计算公式如下:

$$c_p = c_s / (K_{oc} \times f_{oc})$$

式中, c_p 为孔隙水中污染物浓度, $\mu g \cdot L^{-1}$; c_s 为沉积物中污染物含量, $ng \cdot g^{-1}$; K_{oc} 为有机碳的分配系数; f_{oc} 为沉积物中有机碳的质量分数.

1.5.2 健康风险评价方法

基于 PPCPs 的日均允许摄入量(ADI),计算研究区域目标 PPCPs 通过饮用水途径对人体健康所造成的风险,具体计算公式如下:

$$HQ = MEC/DWEL$$

$$DWEL = ADI \times BW / (DWI \times AB \times FOE)$$

式中,HQ 为风险商值, $HQ > 1$ 表示有风险; DWEL 是饮用水当量值($\mu g \cdot L^{-1}$); ADI 是日允许摄入量 [$\mu g \cdot (kg \cdot d)^{-1}$]; BW 是平均体重(kg); DWI 是日均饮水量($L \cdot d^{-1}$); AB 是胃肠吸收率,按1计算; FOE 是暴露频率($350 d \cdot a^{-1}$),按0.96计算.各年龄段人群平均体重、日均饮水量和目标 PPCPs 日允许摄入量见表3和表4.

表3 各年龄段人群平均体重、日均饮水量¹⁾

Table 3 Average body weight and average daily water consumption of selected age groups

年龄段	BW/kg	DWI/L·d ⁻¹
0~3个月	5.6	1.15
3~6个月	7.2	1.14
6~12个月	9.4	1.18
1~2岁	12	0.85
2~3岁	13.8	0.83
3~6岁	19	1.16
6~11岁	36	1.55
11~16岁	56	1.90
16~18岁	57	1.77
>18岁	60	2.04

1) 日均饮水量(DWI)为美国环保署(EPA)推荐取值

2 结果与讨论

2.1 PPCPs 含量和空间分布特征

研究区域25个采样点表层水和沉积物中均

表4 目标 PPCPs 日允许摄入量

Table 4 Acceptable daily intakes (ADI) of target PPCPs

污染物	ADI/ $\mu g \cdot (kg \cdot d)^{-1}$	文献
SMZ	9.50	[18]
SMX	3.80	[18]
NPX	570.00	[19]
DFC	96.00	[20]
SDM	10.00	[21]
TCC	0.03	[22]
SMT	5.00	[23]
TCS	0.19	[24]
CA	10.00	[24]
ETM-H ₂ O	40.00	[24]
SCP	50.00	[25]
OTC	30.00	[25]
DC	3.00	[26]
OFX	150.00	[27]
EFX	6.20	[26]

检测出目标 PPCPs 的存在(表5),这表明 PPCPs 类药品在研究区域广泛使用并在环境中累积,且主要以抗生素类污染为主.值得注意的是,在水样和沉积物样中均未检测出 β -Ls,这是因为带有不稳定内酰胺环的 β -Ls 容易被水解^[15,28,29],在环境中不易被检测到^[30,31].

表层水体中 ρ (PPCPs 总量)均值为 $18.83 ng \cdot L^{-1}$,其中 TCs 检出率最高(98.00%),其次是 QNs(76.67%),TCs 由于价格低廉且效果好而被广泛用于治疗人类和动物疾病以促进养殖业的发展^[31,32],2013年,中国所有抗生素的总生产和使用量估计分别为24.8万t和16.2万t,其中 SAs、TCs、QNs、MLs、 β -Ls 和其他抗生素分别占总使用量的5%、7%、17%、26%、21%和24%^[15].值得注意的是,TCs 的检测频率较高而含量较低,可能是由于其在水生环境中的光解造成^[33,34].抗生素中 ρ (QNs)最低,这与 Liu 等^[35]对上海地表水中 PPCPs 的研究结果一致,浓度水平与浙江钱塘江的 NFX($7 \sim 12.9 ng \cdot L^{-1}$)与 OFX($45.7 \sim 51.6 ng \cdot L^{-1}$)相当^[36].

就具体 PPCPs 而言(图2), ρ (SCP)均值最高($129.54 ng \cdot L^{-1}$,检出率为92.00%),其次是 ρ (TYL)($111.69 ng \cdot L^{-1}$,检出率为72.00%),两者均为兽用抗生素,这与 Cao 等^[16]的研究结果一致,青浦是重要的水产养殖基地,据统计,2018年和2019年青浦区水产品产量分别为1.69万t和1.25万t.这表明含药饲料是环境中 PPCPs 污染的重要污染源之一,He 等^[34]在中国珠江三角洲水产养殖区的鱼样品中同样有检测到 SAs 和 QNs 的存在.

与水样相比,沉积物样品的成分异质性更大,表明在不同采样点的沉积物中,受外界干扰下沉积物

中 PPCPs 的动态交换更加频繁^[37].

沉积物样品中, ω (目标 PPCPs 总量) 均值为 $4.18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 约 82.36% 的含量小于 $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 与其他地区相比, 本研究区域沉积物中 PPCPs 污染水平较低, 例如黄河三角洲地区^[38] (均值为 $38.96 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和太湖^[39] (范围 $1.60 \sim 129 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 这可能是与研究区域沉积物中 TOC 含量低 (本研究中沉积物有机质含量均值为 1.179%, 其他研究区域例如巢湖东半湖地区^[40] 为 3.3%~6.7% 和南京秦淮河流域^[41] 为 3.5%) 以及水和沉积物特性的巨大差异有关. 一方面 TOC 值较低, 说明有机质对污染物吸附量较少, 据报道, 有机物的阴离子基团可以通过氢键与抗生素的极性基团相互作用, 进而有利于促进吸附^[38,42]; 另一方面, 地表水悬浮颗粒物对 PPCPs 的吸附也有可能对 PPCPs 在水和沉积物中的分布有一定的影响作用^[43].

不同种类 PPCPs 在沉积物中占比主要以 SAs 为主 (61.99%), 其次是 NSAIDs (15.37%), 其中 SMX、TCC 和 CA 的检测频率均为 100%, 含量均值分别为 70.62 、 4.16 和 $0.59 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

研究区域不同采样点表层水和沉积物介质中 PPCPs 分布如图 2 所示. 表层水和沉积物中 PPCPs 总量最高值分别位于 J7 (农贸市场) ($\text{ND} \sim 2053.39 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $124.05 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Q1 (蛙稻田旁河

边-农田) ($\text{ND} \sim 688.59 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值为 $34.70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), J7 采样点位于农贸市场附近, 其中 TYL 含量最高 (主要应用于畜牧业和水产养殖业中); Q1 采样点位于蛙稻田和居民区附近, 主要以 SMX、DFC 和 TCC 为主, 以上这些采样位点都在人为活动频繁的居民区和水产养殖区.

从不同采样区域来看, 表层水和沉积物环境中青西郊野公园 PPCPs 含量显著高于其他两个地区, 以 SAs (SCP、SMZ 和 SMX 为主), 这主要是因为青西郊野公园作为旅游景点坐落于莲湖村内, 人口密度较高、人类活动频繁和水产养殖区较多.

对于单个化合物来说, SMX 和 CA 在所有表层水和沉积物样品中检出率达到 90% 以上, 其中 SMX ($\text{ND} \sim 57.76 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值 $5.91 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 CA ($\text{ND} \sim 5.62 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值 $1.10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 在两相中检出率均为 90% 以上.

总体上, 研究区域目标 PPCPs 总量相较于长三角其他地区或中国其他地区处于较低的水平 (表 6). 就地表水中最常检测到的抗生素 SMX 来说, 其上海黄浦江^[44] 和上海长江口^[43] 浓度范围分别为 $\text{ND} \sim 55.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.2 \sim 765 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与上述数据相比, 本研究中 ρ (SMX) 处于较低水平 ($\text{ND} \sim 57.76 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 与韩国^[45] (南韩河流, $1.7 \sim 36 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和法国塞纳河^[46] ($27 \sim 93 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 相当.

表 5 表层水和沉积物中的 PPCPs 含量和检出率¹⁾

Table 5 Concentrations and detection frequencies of PPCPs in water and sediment

项目	PPCPs	表层水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$				沉积物/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$			
		范围	平均值	中值	检出率/%	范围	平均值	中值	检出率/%
磺胺类	SD				ND				ND
	SMR				ND	ND ~ 0.98	0.04	ND	4.00
	SMZ	ND ~ 584.38	78.35	29.28	92.00	ND ~ 3.18	0.35	ND	40.00
	SMX	ND ~ 57.76	5.91	3.82	96.00	1.27 ~ 688.59	70.62	17.46	100.00
	SDM	ND ~ 0.25	0.04	0.03	80.00	ND ~ 0.13	0.01	ND	32.00
	SMT	ND ~ 0.66	0.06	0	24.00				ND
	SCP	ND ~ 603.98	129.54	23.90	92.00	ND ~ 19.43	1.05	0.20	72.00
四环素	DC	1.422 ~ 250.37	19.28	4.82	100.00	ND ~ 2.42	0.34	ND	28.00
	OTC	ND ~ 89.34	26.51	18.68	96.00	ND ~ 22.76	1.55	ND	24.00
喹诺酮类	OFX	ND ~ 8.20	1.48	0	40.00				ND
	EFX	ND ~ 41.07	5.25	0	92.00				ND
大环内酯类	ETM-H ₂ O	ND ~ 120.13	14.02	5.95	72.00	ND ~ 0.96	0.18	0.09	80.00
	TYL	ND ~ 2053.39	111.69	7.51	72.0	ND ~ 7.12	0.32	ND	16.00
β -内酰胺类	PEN				ND				ND
	AMOX				ND				ND
非甾体抗炎药	KPF	ND ~ 53.31	12.15	9.61	88.00	ND ~ 33.50	8.65	6.45	96.00
	IBF				ND	ND ~ 1.76	0.07	0.00	4.00
	NPX	ND ~ 0.82	0.13	0.00	28.00	ND ~ 0.61	0.05	0	16.00
	DFC	ND ~ 22.78	6.16	3.66	72.00	ND ~ 22.11	3.41	0.73	72.00
杀菌剂	TCC	ND ~ 3.92	0.79	0.51	56.00	0.11 ~ 13.89	4.16	2.71	100.00
	TCS	ND ~ 34.80	1.87	0.00	16.00	ND ~ 4.69	0.49	0.00	12.00
降血脂药	CA	ND ~ 5.62	1.10	0.32	96.00	0.06 ~ 6.81	0.59	0.21	100.00
$\sum$ PPCPs		0.06 ~ 178.67	18.83	4.91	55.00	0.07 ~ 37.68	4.18	1.27	36.00

1) “ND”表示未检出,下同

表 6 目标 PPCPs 在长三角其他地区或中国其他地区的存在水平¹⁾

Table 6 Existence level of target PPCPs in other regions of the Yangtze River Delta or other regions of China								
PPCPs	表层水				沉积物			
	地区	采样日期 (年-月)	平均值(范围) /ng·L ⁻¹	文献	地区	采样日期 (年-月)	平均值(范围) /ng·g ⁻¹	文献
SMX	常州	2012-11	8.3	[47]	长江口	2012-01	28.6	[48]
	长江口	2009-11	4.2~765	[43]	太湖	2010-05	16.1(ND~49.3)	[49]
	黄浦江	2012-07	259.6	[12]				
	珠江三角洲	2014-10	0.7	[1]	珠江三角洲	2014-10	0	[1]
	长三角	2012-04~2012-05	12.15(2.93~25.91)	[50]				
SMZ	上海	2019-05	10.60(0.65~21.77)	[51]	杭州湾水产养殖区	2016-10	15.06(12.98~21.37)	[52]
OFX	珠江三角洲	2014-10	5.5	[1]	珠江三角洲	2014-10	0.4	[1]
	上海	2019-05	13.21(0.50~177.00)	[51]	长江口	2012-01	(1.22~48.1)	[48]
EFX	上海	2019-05	6.24(1.00~10.94)	[51]				
DC	上海	2019-05	6.34(0.09~56.00)	[51]	长江口	2012-01	(0~14.6)	[48]
OTC	珠江三角洲	2014-10	0	[1]	珠江三角洲	2014-10	1.1	[1]
OTC	上海		6.48(0.17~48.17)	[51]	长江口	2012-01	(0.53~14)	[48]
					太湖	2010-05	52.8(ND~196.17)	[49]
ETM-H ₂ O	珠江三角洲	2014-10	0	[1]	珠江三角洲	2014-10	0.04	[1]
	上海	2019-05	1.43(0.10~5.32)	[51]	长江口	2012-01	(0.653~17.5)	[48]
					太湖	2010-05	27.7(ND~120.3)	[49]
TYL	上海	2019-05	0.02	[51]	太湖	2015-04	5.80(ND~58.4)	[39]
NPX	常州	2012-11	0.6	[47]				
	珠江三角洲	2014-10	0	[1]	珠江三角洲	2014-10	0	[1]
	长三角	2012-04~2012-05	31.86(4.08~125.71)	[50]				
	骆马湖	2016-04	90	[53]				
IBF	珠江三角洲	2014-10	0	[1]	珠江三角洲	2014-10	0.002	[48]
KPF	珠江三角洲	2014-10	0.06	[1]	珠江三角洲	2014-10	11	[49]
	骆马湖	2016-04	(85~438)					
TCS	珠江三角洲	2014-10	0	[1]	珠江三角洲	2014-10	0.02	[1]
TCC	珠江三角洲	2014-10	0	[1]	珠江三角洲	2014-10	1.4	[1]
	骆马湖	2016-04	(2.56~4.26)	[53]				

1) 括号内表示含量范围, 括号外表示含量均值

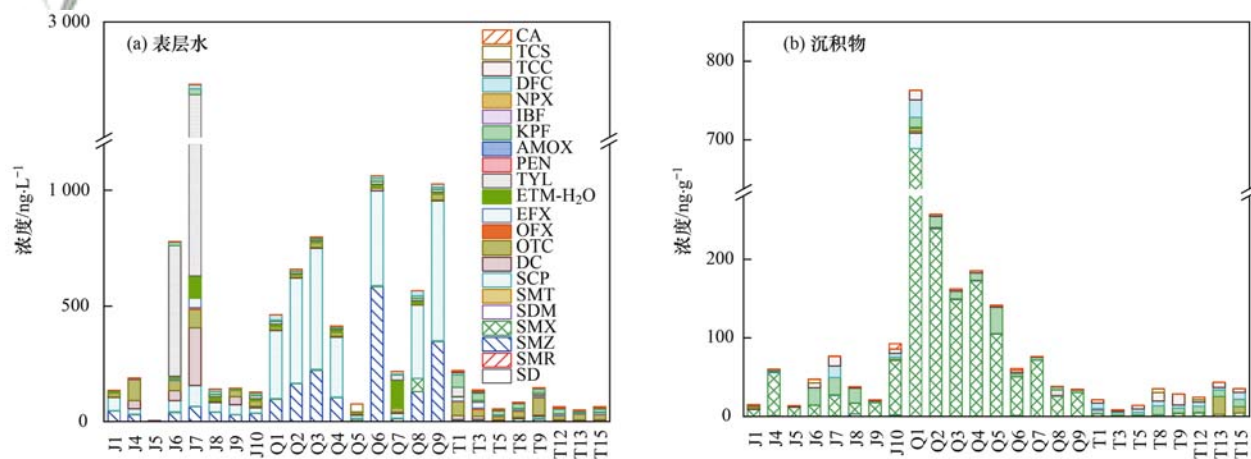


图 2 各采样点表层水和沉积物中 PPCPs 含量分布
Fig. 2 Concentration distribution of PPCPs in water and sediment at each sampling point

2.2 PPCPs 在水和沉积物之间的分配特征

沉积物是水生环境 PPCPs 的主要的汇^[54], 当流域条件发生变化时, 沉积物可以成为水环境抗生素次要来源^[38], 尽管污染物在动态的水-沉积物系统中很难建立平衡状态, 但引入分配系数 K_d 值 (污染物在沉积物与水中含量比值) 可以用来表征

污染物在水和沉积物环境之间的分布行为^[38]. 考虑到水和沉积物之间检测频率的差异, 仅选择表层水和沉积物中检测频率均 > 50% 的目标污染物进行讨论.

从图 3 (a) 可以看出, 研究区域典型 PPCPs 的 $\lg K_d$ 值介于 2.86 ~ 5.61 L·kg⁻¹ 之间, 本研究中

PPCPs 的分配系数 K_d 值与南京秦淮河地区^[41] ($\lg K_d$ 值范围为 $0.3 \sim 3.3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和珠江河岸地区^[29] ($\lg K_d$ 值范围为 $-0.32 \sim 4.97 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的研究报告接近. 其中, TCC 的 $\lg K_d$ 范围最高 ($4.84 \sim 6.50 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值为 $5.61 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$), 这表明 TCC 更倾向于吸附到沉积物上, 这归因于 TCC 具有较高的疏水性 ($\lg K_{ow}$ 为 4.90), 更容易被沉积物吸附^[55]. 此外, 不同采样点和不同种类 PPCPs 之间的 K_d 值变化较大, 这表明采样点的环境因素如 TOC、pH、TN 和 TP 等, 以及 PPCPs 自身的理化性质^[56], 如分子结构、辛醇-水分配系数 (K_{ow})、溶解度和解离常数 (pK_a) 等也会影响 PPCPs 在表层水和沉积物之间的

分配状态^[29,57]. 为了进一步探究环境因素 TOC 和理化性质 K_{ow} 的影响作用, 将 K_d 值除以 TOC 值来计算有机碳归一化分配系数 (K_{oc}), 目标 PPCPs 的 $\lg K_{oc}$ 值范围介于 $2.86 \sim 5.73$ 之间 [图 3(b)], 且 $\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_d$ 之间具有明显的相关性 [$(P < 0.05)$, 图 3(c)], 这表明沉积物有机碳对目标 PPCPs 在水和沉积物介质中分配起重要作用. 如图 3(d) 所示, $\lg K_{ow}$ 与 $\lg K_{oc}$ 之间存在正线性关系 ($P < 0.05$, $R^2 = 0.569$), 这表明疏水性能够影响水和沉积物中 PPCPs 的环境行为^[58]. 据报道, 上海黄浦江流域^[12] 的水和沉积物系统中 16 种抗生素的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间同样也呈线性关系 ($P < 0.01$).

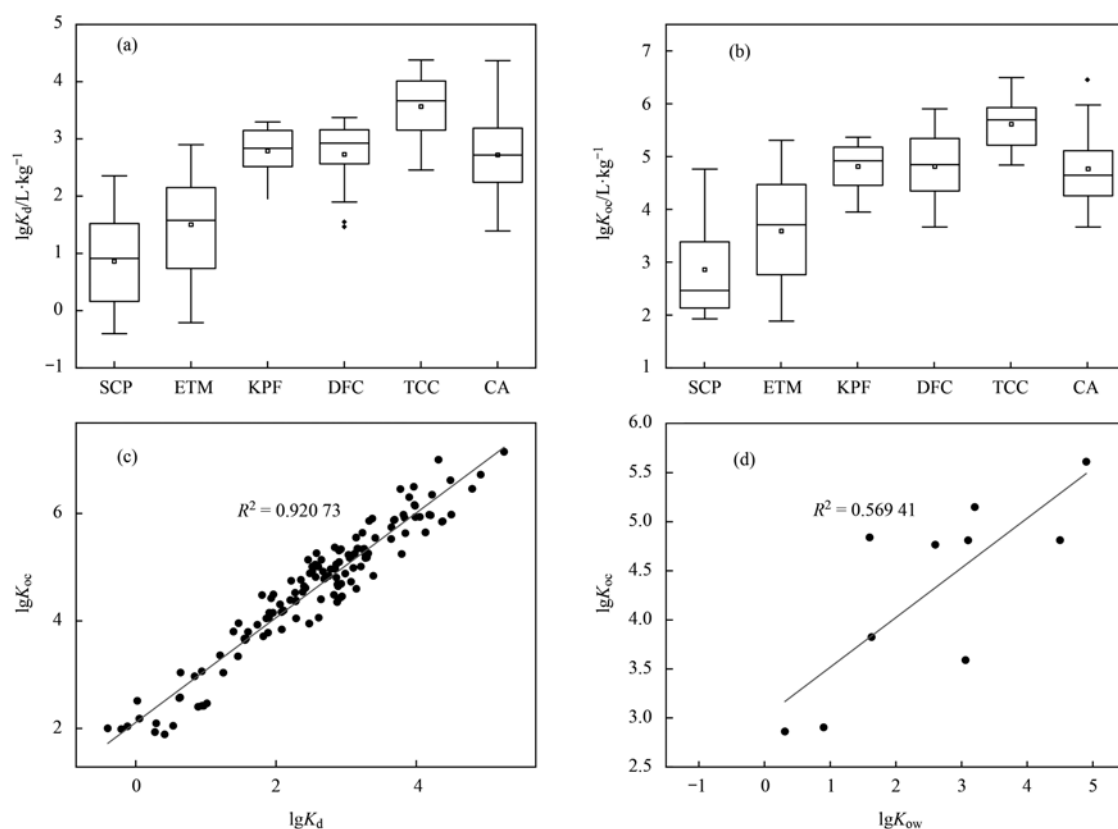


图3 研究区域典型 PPCPs 的分布特征

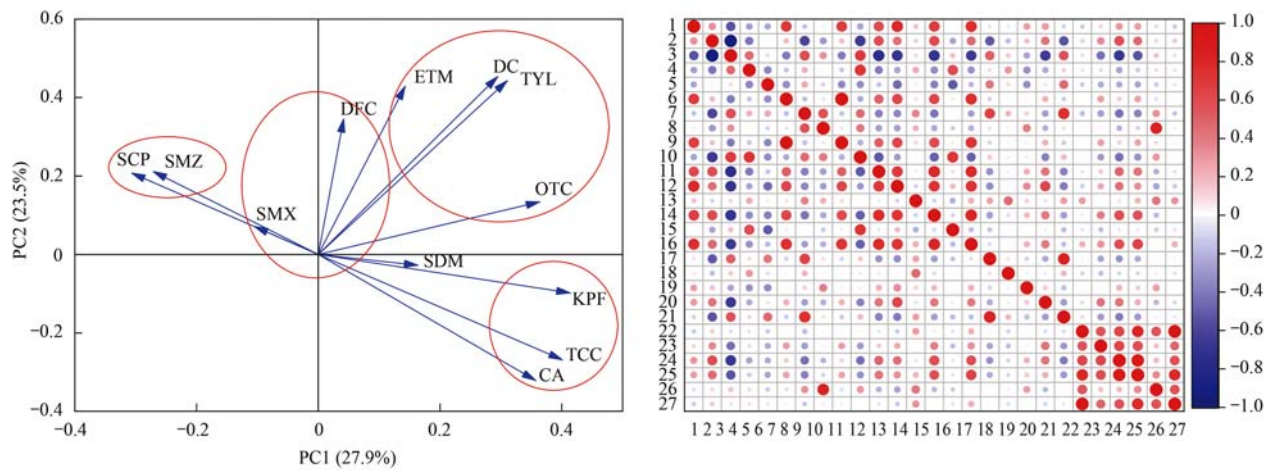
Fig. 3 Distribution characteristics of typical PPCPs in the study area

2.3 PPCPs 污染来源和影响因素分析

2.3.1 污染来源分析

基于表层水中 PPCPs 的浓度, 利用主成分分析 (PCA) 分析了研究区域水环境中 PPCPs 的潜在污染来源 (图 4). 结果显示 5 个主成分共解释方差总量的 86.08%, 其中 PCA1 (27.89%) 主要以 TYL (兽用抗生素) 和 DC、OTC、ETM- H_2O (人畜共用抗生素) 为主, TCs 作为全球最畅销的兽药, 经常被用于养殖业中治疗传染病以及促进动物生长^[59], 此外, Pearson 相关性结果显示 TYL 与 DC ($r = 0.976$, $P < 0.05$)、OTC ($r = 0.486$, $P < 0.05$) 和 ETM- H_2O ($r =$

0.577 , $P < 0.05$) 呈显著相关, 这说明 PCA1 主要为兽用抗生素污染源; PCA2 (23.49%) 主要以 TCC (个人护理品)、KPF (消炎药) 和 CA (降血脂药) 为主, 且与 COD 呈显著相关 ($r = 0.629$, $P < 0.05$; $r = 0.748$, $P < 0.05$; $r = 0.509$, $P < 0.05$), 这表明 PCA2 主要来源于生活污水; PCA3 (15.39%) 主要为 SMZ 和 SCP (兽用抗生素包括: 四环素、泰乐菌素和磺胺二甲嘧啶, 常见于猪和牛粪肥中^[60]), 这表明 PCA3 主要来源于养殖废水排放; PCA4 (10.59%) 主要为 SMX 和 DFC, 这两者主要是检出率较高的 PPCPs; PCA5 (8.73%) 主要为 SDM.



1. pH, 2. 温度(T), 3. DO, 4. ORP, 5. 电导率, 6. COD, 7. TP, 8. $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 9. TOC, 10. TN, 11. CA, 12. NPX, 13. DFC, 14. TCC, 15. TCS, 16. KPF, 17. SMZ, 18. SMX, 19. SDM, 22. SMT, 21. SCP, 22. DC, 23. OTC, 24. OFX, 25. EFX, 26. ETM- H_2O , 27. TYL;
(a) 圆圈红色表示正相关, 蓝色表示负相关, (b) 圆圈大小表示相关系数大小

图4 研究区域 PPCPs 主成分分析和与水质参数相关性结果

Fig. 4 PCA of PPCPs in the study area and results of correlation with water quality parameters

青浦区位于黄浦江水源保护地内,禁止大规模化畜禽养殖,农业主要以水田种植和水产养殖为主^[61],截至2019年,全区生活污水集中纳管处理占42.2%,其余均就地排放处理,且青浦区农村生活污水处理站主要以 A^2/O 法为主^[62](对PPCPs去除率较低^[63]),综上所述,生活污水和水产养殖废水排放是青浦区环境中PPCPs主要来源.

2.3.2 环境参数的影响

利用冗余分析(RDA)来进一步探讨了水质参数与目标PPCPs以及 $\sum$ PPCPs的关系(仅选择检测率大于50%的PPCPs,所以SD、SMR、SMT、OFX、PEN、AMOX、IBF、NPX和TCS这里不做分析),结果如图5所示.水体营养化参数(TP和TN)与SAs和 $\sum$ PPCPs呈正相关[图5(a)],表明PPCPs和大部分氮磷等营养元素来源(例如生活污水和水产养殖废水的排放)相似^[47],Wang等^[47]的研究在中国高度城市化区域地表水中发现类似现象.温度(T)、pH与环境中的PPCPs同样具有较高相关性,这主要是因为环境中PPCPs的生物降解受温度的影响且pH是影响PPCPs溶解度和表面电荷状态的重要因素^[64],尤其是对于可电离的PPCPs. DO几乎与所有PPCPs呈负相关.有研究表明,有氧条件下,微生物降解PPCPs的效率要高于无氧条件下^[65].

表层水中重金属总量和PPCPs的相关性分析表明[图5(b)], Cu、Cr、Zn和Cd浓度与 $\sum$ PPCPs呈正相关,且与QNs和TCs呈正相关,这可能因为Cu、Cr、Zn和Cd能与QNs^[66]和TCs^[67]结合形成复杂络合物.另外Zn和Cu通常用作饲料添

加剂以促进动物的生长^[68],表明Zn和Cu等重金属和QNs和TCs共同来自于饲料和牲畜废水排放源.因此,Zn和Cu可以作为研究区域抗生素污染水平的潜在评价指标^[69].此外,在沉积物中也同样观察到类似的现象[图5(c)],Zn、Cd和Mn与多种PPCPs和 $\sum$ PPCPs呈正相关,这与Han等^[69]的研究结果相似.

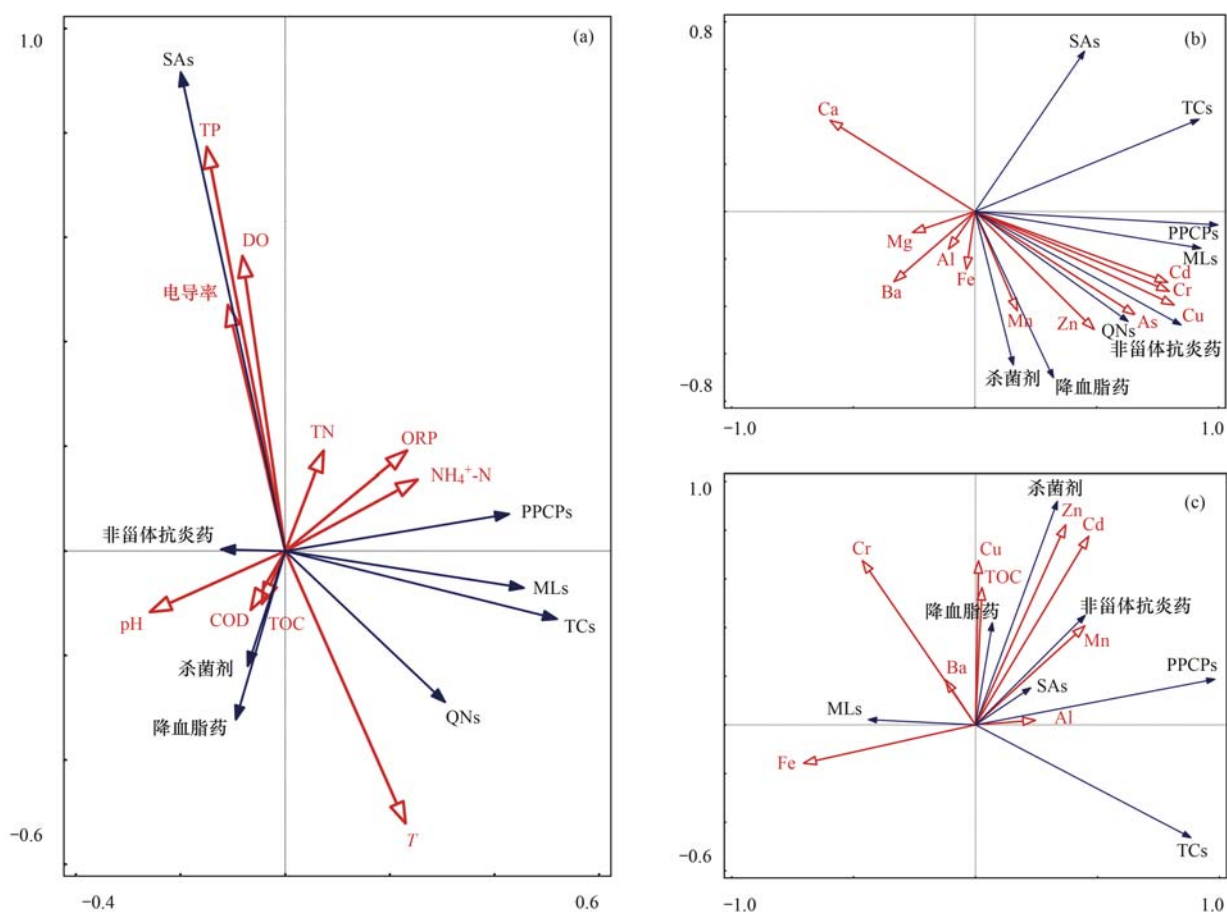
随着金属离子在环境中的积累,重金属和PPCPs的复合污染可能对生态环境造成复杂的影响,其中包括抗生素耐药性的增加以及生物降解作用的降低等^[67],因此有必要改善现有环境中重金属和PPCPs污染的生态影响评价体系.

2.3.3 土地利用类型的影响

有研究表明,环境中PPCPs的分布与自然因素(降雨降水)和人为因素(如水产养殖、土地利用类型、畜牧业)有关^[70]. Hong等^[71]在中国东南部九龙江流域的研究发现,药物浓度与林地利用占比呈负相关^[71].在金沙江流域,大多数PPCPs与人造地表或耕地呈正相关,抗生素、止痛剂和激素主要来自人造地表^[72].

根据《土地利用现状分类》(GB/T 21010-2017),将本研究中25个采样点分为农业用地(J1、J5、J10、Q1、Q7)、林地(Q3、Q4、Q5、Q6、Q8、Q9、J4、J8、T1、T12、T13、T15)、居民区(J7、J9、Q2、T9)和工业用地(J6、T3、T5、T8)共4种土地利用类型,各土地利用类型与不同种类PPCPs之间的关系如图6所示.

虽然青浦以西地区主要为农业用地和林地绿地为主(研究区域主要用地类型面积占比50%以



环境参数向量与污染物向量夹角的大小表示相关性的强弱,若成锐角,角度越小则正相关性越大,若成钝角,角度越大则负相关性越大,若正交则不相关

图 5 研究区域目标 PPCPs 与环境参数冗余分析结果

Fig. 5 Results of RDA of PPCPs and environmental parameters in the study area

上^[73]),但其对 PPCPs 在水环境中分布影响较低,主要是因为这些地区人为活动较弱.居民区人类活动复杂,MLs、TCs 和 SAs 对水环境中 PPCPs 分布贡献较大,有研究表明部分 PPCPs 浓度(如咖啡因)与人口密度存在一定的正相关^[74].

相较于水环境流动性较大,沉积物环境较为稳定,其中 PPCPs 分布更能反映出与周边土地利用之间的相关性.沉积物环境中,除工业区外,农业用地、林地、居民区均与 SAs 呈一定相关性,这与 Hong 等^[71]对九江流域的研究结果一致,一方面是因为沉积物中 SAs 含量和检出率较高,其中以 Q1 采样点的含量最高(均值 $101.21 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,检出率 57.14%),另一方面,SAs 常用于人类和家禽疾病的治疗及预防.此外,杀菌剂(TCC 和 TCS)常用于肥皂和牙膏中的抗菌剂,主要受到工业和住宅区的影响.综上所述,研究区域林地等自然保护区对污染物贡献率较低,PPCPs 分布主要受到人类活动的影响,其中以生活污水排放为主要来源.

2.4 生态风险与健康风险评估

选取研究区域内金泽水库(J)、青西郊野公园

(Q)和太浦河流域(T)这三地检出率较高的 PPCPs 均值计算,表层水和沉积物中 PPCPs 对 3 个营养级的水生生物(藻类、蚤类和鱼类)的生态风险评价结果见图 7.

表层水中,生态风险从高到低依次是青西郊野公园、太浦河流域和金泽水库周边(图 8),其中,青西郊野公园对藻类的生态风险结果与南京秦淮河^[41](RQ 均值为 6.2)相当.杀菌剂(TCC 和 TCS)在不同营养级中均表现出中度风险($0.1 < \text{RQ} < 1$),其中单一生态风险最高值为青西郊野公园中的 TCS(藻类, $\text{RQ} = 2.76 > 1$,高度风险).相较于其他 PPCPs,杀菌剂检出率较低但生态风险高,这主要是因为 TCC 和 TCS 主要用作杀菌剂添加于各种洗护用品、消毒剂中,随生活污水的排放而进入环境中,这侧面说明研究区域环境周边有较多生活污水排放源,需要引起足够的重视.与本研究结果相似(黄海周边海水养殖场^[69]、白洋淀^[10]和太湖^[75]),TCs 和 FQs 相较于其他种类抗生素均呈现出较高生态风险.沉积物中 PPCPs 生态风险要低于表层水环境,且呈现出金泽水库生态风险最高,青西郊野公园次

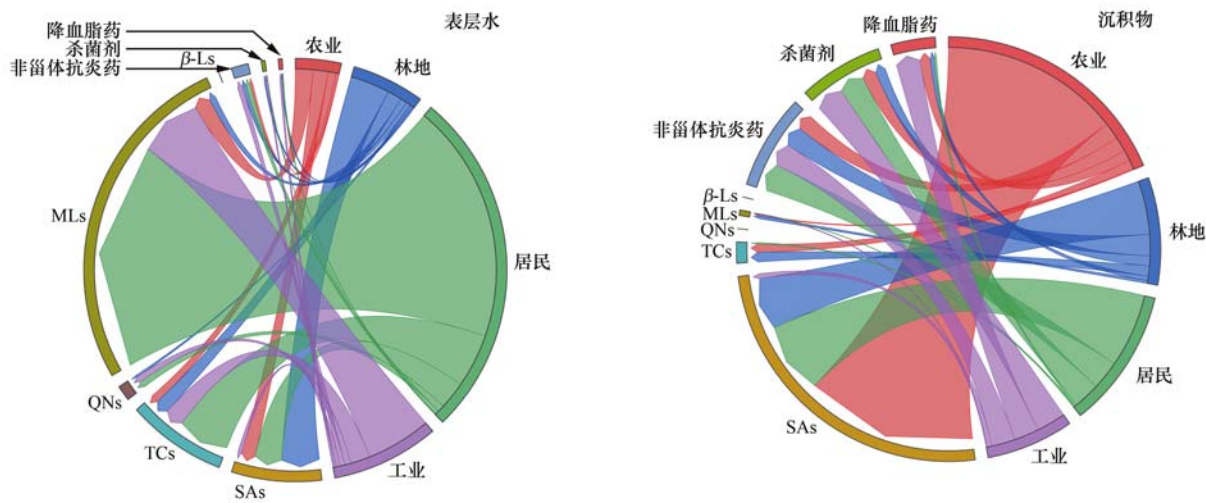


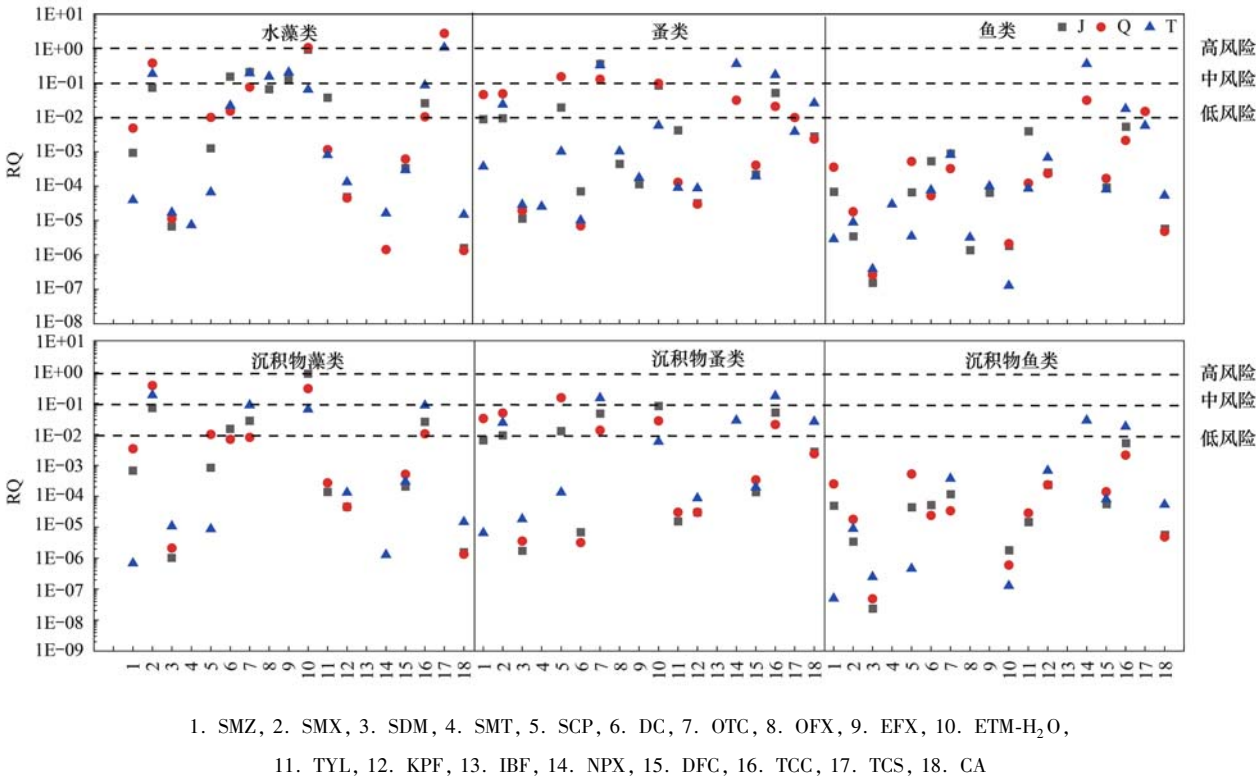
图6 研究区域水和沉积物中 PPCPs 与土地利用类型的相关性

Fig. 6 Correlation between PPCPs in water and sediments and land use types in the study area

之,太浦河流域最低的趋势. 79.17% 的沉积物采样点中 ETM-H₂O 表现轻度风险以上 ($RQ \geq 0.01$), 其中金泽水库周边和青西郊野公园沉积物中的 ETM-H₂O 对藻类均表现出中度风险 (RQ 值分别为 0.92 和 0.30).

选取研究区域检出率较高的 PPCPs 作为目标污染物,结合 ADI 值计算通过饮用途径暴露的人体健康风险商值(HQ),结果如图 9 所示.对于各年龄段人群来说,HQ 值均小于 1,说明研究区域所检测到的 PPCPs 对人体健康没有构成明显风险,其中,

杀菌剂(TCC 和 TCS)呈现出较高的健康风险值,最高值为 TCC ($8.60 \times 10^{-4} \sim 5.19 \times 10^{-3}$),这可能是因为 TCC 的 ADI 值 [$ADI = 0.03 \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$] 是所选目标污染物中最低的,这与生态风险评价结果相对应.值得注意的是,健康风险值呈随年龄增加而降低的趋势,对 0~3 个月儿童往往具有最高威胁,这与金磊等^[76]的研究结果一致.尽管本研究的结果表明,PPCPs 对人类的危害可忽略不计,但是它们在环境中的混合毒性和具有生物活性的代谢产物的毒性不可忽视.因此,在未来的研究中应考虑

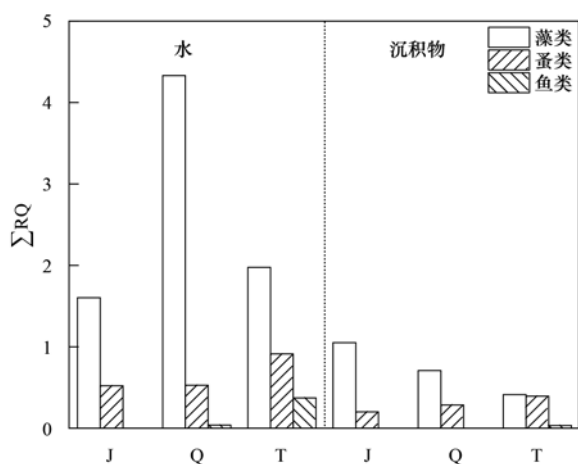


1. SMZ, 2. SMX, 3. SDM, 4. SMT, 5. SCP, 6. DC, 7. OTC, 8. OFX, 9. EFX, 10. ETM-H₂O, 11. TYL, 12. KPF, 13. IBF, 14. NPX, 15. DFC, 16. TCC, 17. TCS, 18. CA

图7 表层水体和沉积物中目标 PPCPs 生态风险

Fig. 7 Ecological risk assessment of the target PPCPs in the surface water and sediments

PPCPs 混合物及其代谢物的毒性. 同时, 需要研究制定优先控制 PPCPs 的排放标准和水环境质量标准.



J 为金泽水库周边, Q 为青西郊野公园, T 为太浦河流域

图 8 不同采样区域的生态风险

Fig. 8 Ecological risks in different sampling areas

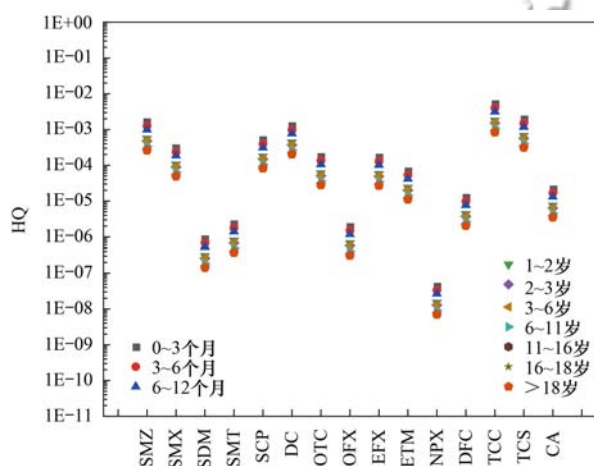


图 9 表层水中 PPCPs 的健康风险

Fig. 9 Health risk assessment of PPCPs in surface water

3 结论

(1) 示范区青浦区地表水和沉积物中普遍存在 PPCPs 污染, 25 个采样点中检测出 19 种目标 PPCPs. 表层水和沉积物中 PPCPs 总量范围分别为 $0.06 \sim 178.67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.07 \sim 37.68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, SAs 和 MLs 是主要污染物; PPCPs 含量水平的空间分布特征呈现青西郊野公园 PPCPs 含量显著高于其他两个区域的特征, 且以 SAs (SCP、SMZ 和 SMX) 为主.

(2) K_{ow} 和有机碳对 PPCPs 在沉积物和水体的分配起着重要作用, 重金属含量与 PPCPs 含量存在一定的相关性, 尤其是 Zn 和 Cu, 可作为判断研究区域 PPCPs 污染的指标.

(3) PPCPs 来源分析表明, 研究区域 PPCPs 污染主要受生活污水和水产养殖废水排放的影响.

(4) 生态风险评价结果显示表层水中目标 PPCPs 对藻类的生态风险要明显高于蚤类和鱼类, 且沉积物中 PPCPs 的生态风险值要低于表层水体; 研究区域所检测到的 PPCPs 污染对人体健康均无构成明显风险, 健康风险值呈随年龄增长而降低的趋势. 其中 TCC 和 TCS 具有较高健康风险值.

参考文献:

- [1] Xie H W, Hao H S, Xu N, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **659**: 230-239.
- [2] Gao J F, O'Brien J, Du P, *et al.* Measuring selected PPCPs in wastewater to estimate the population in different cities in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **568**: 164-170.
- [3] Pompei C M E, Campos L C, Da Silva B F, *et al.* Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration [J]. *Chemosphere*, 2019, **226**: 210-219.
- [4] Rabølle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil [J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(7): 715-722.
- [5] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 619-641.
- [6] Chang X S, Meyer M T, Liu X Y, *et al.* Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1444-1450.
- [7] Clara M, Strenn B, Kreuzinger N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration [J]. *Water Research*, 2004, **38**(4): 947-954.
- [8] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, **107**(S6): 907-938.
- [9] Pan M, Chu L M. Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, **126**: 228-237.
- [10] Yang L, Wang T Y, Zhou Y Q, *et al.* Contamination, source and potential risks of pharmaceuticals and personal products (PPCPs) in Baiyangdian Basin, an intensive human intervention area, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **760**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144080.
- [11] 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.
- [12] Chen K, Zhou J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 604-612.
- [13] 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.
- [14] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray

- ionization tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(3): 672-679.
- [15] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial Resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.
- [16] Cao S S, Duan Y P, Tu Y J, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in a drinking water resource of Yangtze River Delta ecology and greenery integration development demonstration zone in China: occurrence and human health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **721**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137624.
- [17] 曹双双. 上海淀山湖水环境中典型 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.
- [18] 杨愿愿. 水环境中污水示踪有机化合物的研究与应用[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2018.
- [19] Snyder S A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2008, **30**(1): 65-69.
- [20] Jiang X S, Qu Y X, Zhong M M, *et al.* Seasonal and spatial variations of pharmaceuticals and personal care products occurrence and human health risk in drinking water-a case study of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **694**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133711.
- [21] Wright G D. Antibiotic resistance in the environment: a link to the clinic? [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2010, **13**(5): 589-594.
- [22] Clarke R, Healy M G, Fenton O, *et al.* Quantitative risk assessment of antimicrobials in biosolids applied on agricultural land and potential translocation into food[J]. *Food Research International*, 2018, **106**: 1049-1060.
- [23] 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.
- [24] Murray K E, Thomas S M, Bodour A A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment[J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(12): 3462-3471.
- [25] 何良英. 典型畜禽养殖环境中抗生素耐药基因的污染特征与扩散机理研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2016.
- [26] Hanna N, Sun P, Sun Q, *et al.* Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. *Environment International*, 2018, **114**: 131-142.
- [27] 谢全模, 陈云, 万金泉, 等. 东莞市饮用水源地中抗生素分布特征及风险评价[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(1): 166-178.
- Xie Q M, Chen Y, Wan J Q, *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of antibiotics in drinking water source in Dongguan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(1): 166-178.
- [28] Zou S C, Xu W H, Zhang R J, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities[J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(10): 2913-2920.
- [29] Li S, Shi W Z, Li H M, *et al.* Antibiotics in water and sediments of rivers and coastal area of Zhuhai City, Pearl River estuary, south China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 1009-1019.
- [30] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **452-453**: 365-376.
- [31] Bu Q W, Wang B, Huang J, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 189-211.
- [32] Xu M J, Huang H T, Li N, *et al.* Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **175**: 289-298.
- [33] Jiao S J, Zheng S R, Yin D Q, *et al.* Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(3): 377-382.
- [34] He X T, Deng M C, Wang Q, *et al.* Residues and health risk assessment of quinolones and sulfonamides in cultured fish from Pearl River Delta, China[J]. *Aquaculture*, 2016, **458**: 38-46.
- [35] Liu M, Yin H W, Wu Q. Occurrence and health risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in tap water of Shanghai[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **183**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109497.
- [36] Tong C L, Zhuo X J, Guo Y. Occurrence and risk assessment of four typical fluoroquinolone antibiotics in raw and treated sewage and in receiving waters in Hangzhou, China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, **59**(13): 7303-7309.
- [37] Li S, Shi W Z, You M T, *et al.* Antibiotics in water and sediments of Danjiangkou Reservoir, China: spatiotemporal distribution and indicator screening [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 435-442.
- [38] Zhao S N, Liu X H, Cheng D M, *et al.* Temporal-spatial variation and partitioning prediction of antibiotics in surface water and sediments from the intertidal zones of the Yellow River Delta, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **569-570**: 1350-1358.
- [39] 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 等. 太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3348-3355.
- Zhang P W, Zhou H D, Zhao G. F, *et al.* Spatial, temporal distribution characteristics and potential risk of PPCPs in surface sediments from Taihu Lake[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3348-3355.
- [40] 潘潇, 强志民, 王为东. 巢湖东半湖饮用水源区沉积物药品和个人护理品(PPCPs)分布与生态风险[J]. *环境化学*, 2016, **35**(11): 2234-2244.
- Pan X, Qiang Z M, Wang W D. Distribution and ecological risk of sedimentary PPCPs in the eastern drinking water source area of Chaohu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(11): 2234-2244.
- [41] Yang H H, Lu G H, Yan Z H, *et al.* Occurrence, spatial-temporal distribution and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products response to water diversion across the rivers in Nanjing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113132.
- [42] Pouliquen H, Le Bris H. Sorption of oxolinic acid and oxytetracycline to marine sediments[J]. *Chemosphere*, 1996, **33**(5): 801-815.
- [43] Yang Y, Fu J, Peng H, *et al.* Occurrence and phase distribution

- of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 588-596.
- [44] 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*, 2011, **82**(6): 822-828.
- [45] Kim S D, Cho J, Kim I S, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters[J]. *Water Research*, 2007, **41**(5): 1013-1021.
- [46] 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.
- [47] Wang Z, Zhang X H, Huang Y, *et al.* Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **204**: 223-232.
- [48] Shi H, Yang Y, Liu M, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in the surface sediments of the Yangtze Estuary and nearby coastal areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83**(1): 317-323.
- [49] Xu J, Zhang Y, Zhou C B, *et al.* Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **497-498**: 267-273.
- [50] Peng Y, Fang W D, Krauss M, *et al.* Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): occurrence, distribution, ecological risk[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 484-493.
- [51] Zhu F, Wang S Q, Liu Y J, *et al.* Antibiotics in the surface water of Shanghai, China: screening, distribution, and indicator selecting[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(8): 9836-9848.
- [52] Yuan J L, Ni M, Liu M, *et al.* Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a typical estuary aquaculture region of Hangzhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **138**: 376-384.
- [53] 陈宇, 许亚南, 项颂, 等. 骆马湖表层沉积物中 PPCPs 的赋存特征及生态风险评估[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(8): 1835-1843.
- Chen Y, Xu Y. N, Xiang S, *et al.* Characteristics and ecological risk assessments of PPCPs in the surface sediments of Luoma Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(8): 1835-1843.
- [54] Kim S C, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 50-57.
- [55] Chen Z F, Wen H B, Dai X X, *et al.* Contamination and risk profiles of triclosan and triclocarban in sediments from a less urbanized region in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **357**: 376-383.
- [56] 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.
- [57] Chen C Q, Zheng L, Zhou J L, *et al.* Persistence and risk of antibiotic residues and antibiotic resistance genes in major mariculture sites in Southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 1175-1184.
- [58] Baker J R. Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients [J]. *Water Environment Research*, 1997, **69**(2): 136-145.
- [59] Li S, Shi W Z, Liu W, *et al.* A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005-2016)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 906-917.
- [60] Kim K R, Owens G, Kwon S I, *et al.* Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **214**(1): 163-174.
- [61] 郭春霞. 平原河网地区农村面源污染重点源和区的识别筛选——以上海青浦区为例[J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30**(8): 1652-1659.
- Guo C X. Identification of critical sources and areas of rural non-point source pollution in the plain river network area: a case study of Qingpu, Shanghai, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, **30**(8): 1652-1659.
- [62] 曹偲佳. 农村生活污水提质增效策略研究——以上海市青浦区为例[J]. *城市道桥与防洪*, 2020, (6): 111-113, 120.
- [63] Yang Y, Ok Y S, Kim K H, *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **596-597**: 303-320.
- [64] Ma L, Liu Y F, Zhang J, *et al.* Impacts of irrigation water sources and geochemical conditions on vertical distribution of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in the vadose zone soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **626**: 1148-1156.
- [65] Ingerslev F, Toräng L, Løke M L, *et al.* Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(4): 865-872.
- [66] Uivarosi V. Metal complexes of quinolone antibiotics and their applications: an update[J]. *Molecules*, 2013, **18**(9): 11153-11197.
- [67] Pulicharla R, Hegde K, Brar S K, *et al.* Tetracyclines metal complexation: Significance and fate of mutual existence in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **221**: 1-14.
- [68] Sizova E, Miroshnikov S, Lebedev S, *et al.* Use of nanoscale metals in poultry diet as a mineral feed additive [J]. *Animal Nutrition*, 2020, **6**(2): 185-191.
- [69] Han Q F, Zhao S, Zhang X R, *et al.* Distribution, combined pollution and risk assessment of antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding the Yellow Sea, North China[J]. *Environment International*, 2020, **138**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105551.
- [70] Hong B, Yu S, Niu Y, *et al.* Spectrum and environmental risks of residual pharmaceuticals in stream water with emphasis on its relation to epidemic infectious disease and anthropogenic activity in watershed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121594.
- [71] Hong B, Lin Q Y, Yu S, *et al.* Urbanization gradient of selected pharmaceuticals in surface water at a watershed scale [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 448-458.
- [72] Liu S, Wang C, Wang P F, *et al.* Anthropogenic disturbances on distribution and sources of pharmaceuticals and personal care products throughout the Jinsha River Basin, China [J]. *Environmental Research*, 2021, **198**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110449.
- [73] 阮俊杰, 苏敬华, 黄宇驰, 等. 上海市青浦区土地利用时空格局模拟研究[J]. *中国农学通报*, 2018, **34**(3): 112-119.
- Ruan J J, Su J H, Huang Y C, *et al.* Simulation study on land

- use spatio-temporal pattern in Qingpu District, Shanghai [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018, **34**(3): 112-119.
- [74] Fairbairn D J, Karpuzcu M E, Arnold W A, *et al.* Sediment-water distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed [J]. Science of the Total Environment, 2015, **505**: 896-904.
- [75] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4596-4604.
Wu X Y, Zou H, Zhu R, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risk of antibiotics in surface water of the Gonghu Bay, Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4596-4604.
- [76] 金磊, 姜蕾, 韩琪, 等. 华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2515-2521.
Jin L, Jiang L, Han Q, *et al.* Distribution characteristics and health risk assessment of thirteen sulfonamides antibiotics in a drinking water source in East China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2515-2521.

环境科学

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i> (11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i> (26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i> (37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i> (46)
Real-time Source Apportionment of PM _{2.5} and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i> (74)
Three-dimensional Structure Variation of PM _{2.5} During Cold Front Advance in Eastern China	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen (85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i> (102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i> (113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i> (123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb	JIN Dan (132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O ₃ and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i> (140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i> (150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i> (160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i> (189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i> (210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i> (220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i> (230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i> (239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macrobenenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i> (247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i> (267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i> (277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i> (285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i> (295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangnan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan (329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i> (349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i> (363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i> (369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO ₂ Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i> (377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i> (387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (398)
Nitrification Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors: Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i> (416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i> (424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i> (432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i> (442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i> (454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i> (463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i> (472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pe, SUN Hong-xin, <i>et al.</i> (481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable	ZHANG Ya-ping, LÜ Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i> (490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i> (500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i> (510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i> (521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i> (550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i> (560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i> (569)