ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 1 期
2018 年 1 月 15 日

目 次

2006～2015 年北京市不同地区 O_3 浓度变化 …… 王占山,李云婷,安欣欣,李倩,孙乃迪,王步英,潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析 …… 肖思晗,于兴娜, 朱彬,何镓祺,吕睿,沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM_{10} 中重金属季节性分布特征及生态风险评价 …… 赵珍丽,赵委托,黄庭,程胜高,余葱葱,尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳污染特征分析 …… 黄炯丽,陈志明, 莫招育,李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英,梁桂云,张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 …… 张瑞峰,祁建华,丁雪,谢丹丹 (38)
大气环境分区管理:以广东省为例 …… 杨柳林,李敏辉,廖程浩,曾武涛,张晖,张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别:以南京为例 …… 温爽,王桥,李云梅,朱利,吕恒,雷少华,丁潇蕾,苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 模拟 …… 王康,冉宁,林忠兵,周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策 …… 陈学凯,刘晓波,彭文启,董飞,黄智华,冯顺新,王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价 …… 余葱葱,赵委托,高小峰,程胜高,谢地,马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价 …… 张新波,宋姿,张丹,刘楠楠,李楠,温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响 …… 王琼,李乃稳,李磊,李龙国,苟思,杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价 …… 陈卫平, 彭程伟,杨阳,吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险 …… 姚宏,卢双,张旭,裴晋,鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征 …… 周健,李春辉,张志永,胡红青,万成炎,胡莲,潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响 …… 卓瑞双,黄廷林,张瑞峰,文刚 (137)
$K_2S_2O_8$ 强化 g-C_3N_4 薄膜电极光电催化降解 $Cu(CN)_3^{2-}$ 并同步回收 Cu …… 党聪哲,李一兵,王彦斌,赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B …… 蒲嘉懿,万金泉,王艳,马邕文,武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 …… 马亚红,黄婉婷,刁开盛,李鹏飞,谭学才,董慧峪,覃方夸,雷福厚,刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对As(Ⅴ)的吸附去除 …… 曾辉平,吕赛赛,杨航,尹灿,曹瑞华,王艳菊,李冬,张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 …… 马玉玲,马杰,陈雅丽,雷梅,郭华明,翁莉萍,李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响 …… 任爽,孟昭福,王腾,张洋,田凯,刘伟,闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征 …… 赵雪,张子峰,祝富杰,李一凡,马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污染河水的影响 …… 许雯佳,成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性 …… 戴琦,刘锐,舒小铭,张永明,陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟 …… 曹特特,王林,李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复 …… 顾澄伟,陈方敏,李祥,张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响 …… 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响 …… 吕亮,尤雯,韦佳敏,吴鹏,沈耀良 (239)
DNBF-O_3-GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物 …… 钟丽燕,郝瑞霞,王卫东,万京京,朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响 …… 孙洪伟,陈翠忠,吴长峰,赵华南,于雪,方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响 …… 周丰,王翻翻,钱飞跃,黄慧敏,沈耀良,周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用 …… 韩芸,曹玉芹,卓杨,王晓飞,韩雅婷,彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析 …… 刘甜甜,崔崇威,赫俊国,唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气 …… 卢怡清,许颖,董滨,戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价 …… 王丰,李润东,李彦龙,赵云斌,杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH_4 和 N_2O 通量日变化特征 …… 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 仝川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响 …… 武岩,红梅,林立龙,刘梅,刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N_2O 排放的影响 …… 侯苗苗,吕凤莲,张弘弢,周应田,路国艳,Ayaz Muhammad,黎青慧,杨学云,张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应:^{13}C-CO_2 脉冲标记 …… 陈珊,祝贞科,袁红朝,王久荣,彭佩钦,葛体达,吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征 …… 兰志龙,赵英,张建国,李会杰,司炳成,焦瑞,Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氨挥发的影响 …… 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君,王向前,刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响 …… 徐国鑫,王子芳,高明,田冬,黄容,刘江,黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估 …… 李锦芬,瞿明凯,刘刚,黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测 …… 曾菁菁,沈春竹,周生路,陆春锋,金志丰,朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析 …… 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 …… 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响 …… 封文利,郭朝晖,史磊,肖细元,韩晓晴,冉洪珍,薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异 …… 李欣阳,龙坚,王树兵,陈齐,董霞,蒋凯,侯红波,彭佩钦,廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征 …… 张曼胤,李梦洁,崔丽娟,王贺年,郭子良,徐卫刚,魏圆云,杨思,肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及蒽厌氧降解的影响 …… 代军帅,左小虎,王明霞,姚炎红,周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响 …… 王伟华,刘毅,唐海明, 孙志龙,李宝珍,葛体达,吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫氧化菌群落分析方法的比较 …… 张玉,米铁柱,甄毓,陈烨,付璐璐,王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化和生物因子的关系 …… 袁丽娟,廖且根,张莉,张大文,罗林广,刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因的分布特征 …… 张昊,王盼亮,杨清香,俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响 …… 章骅,于思源,邵立明,何品晶 (467)
《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价

张新波[1,2],宋姿[1],张丹[1],刘楠楠[1],李楠[3],温海涛[1,2]
(1. 天津城建大学环境与市政工程学院,天津市水质科学与技术重点实验室,天津 300384; 2. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387; 3. 西北大学城市与环境学院,西安 710127)

摘要: 通过采用固相萃取富集法和液相色谱质谱联用技术对天津市供水系统中净水厂和管网中的 6 类 10 种抗生素浓度水平进行了分析,研究了抗生素在各处理工艺单元后的变化特征,以及在管网中的分布迁移规律,并进行了健康风险评价. 对不同处理工艺的 A、B 两水厂中抗生素的检测结果显示:采用传统处理工艺的 A 水厂出水中抗生素的质量浓度范围为 0.96 ~ 126.43 ng·L^{-1},总去除率为 -46.47% ~45.10%,混凝工艺对抗生素物质的去除起主要作用; 具有深度处理工艺的 B 水厂出水中抗生素的浓度为 ND ~72.27 ng·L^{-1},其中罗红霉素未检出,抗生素的去除效率为 40.25% ~70.33%,明显优于 A 水厂,紫外 + 氯消毒工艺对抗生素的去除最为明显. 给水管网中抗生素浓度分析结果表明:10 种抗生素中除罗红霉素检出率为 75.0% 外,其余均为 100.0%. 抗生素浓度范围为 ND ~348.99 ng·L^{-1},浓度随管段的延伸而逐渐降低,其衰减符合一级反应动力学模型. 基于蒙特卡洛法对饮用水中抗生素的致癌风险和非致癌风险进行了评估,结果表明均处于可接受风险水平.

关键词:抗生素; 饮用水; 分布迁移; 去除效率; 健康风险评价
中图分类号: X131.2; X820.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)01-0099-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201706245

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin

ZHANG Xin-bo[1,2], SONG Zi[1], ZHANG Dan[1], LIU Nan-nan[1], LI Nan[3], WEN Hai-tao[1,2]
(1. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387, China; 3. College of Urban and Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Six groups of 10 antibiotics in the water plants and water supply network in Tianjin were sampled and analyzed by using solid phase extraction and high performance liquid chromatography-mass spectrometry. The concentrations of 10 antibiotics were detected in the water treatment process units, and the distribution, migration, and health risk assessment in the water supply networks were studied. The results of antibiotic determination in the water plants showed that the antibiotic concentrations were 0.96-126.43 ng·L^{-1}, and the removal efficiency was -46.47%-45.10% in plant A using traditional treatment processes. The coagulation treatment process was effective for the antibiotic removal in plant A. In plant B with an advanced treatment process, roxithromycin was not detected, and the concentration of other antibiotics was ND-72.27 ng·L^{-1}. The removal efficiency of the antibiotics was 40.25%-70.33% in plant B, which was remarkably higher than that in plant A. The results indicated the process of UV combined with chlorine disinfection played a major role in removing antibiotics in plant B. In addition, the antibiotic distribution in the water pipes indicated that the detection rate of roxithromycin was 75.0% and that for other antibiotics was 100.0%. The concentration of 10 antibiotics was ND-348.99 ng·L^{-1} and decreased gradually with the increase of the transmission distance, which followed the first order reaction kinetics model. Based on the Monte Carlo method, the carcinogenic and non-carcinogenic health risks of antibiotics in drinking water were assessed. The results displayed that both were at an acceptable level of risk.

Key words: antibiotics; drinking water; distribution and migration; removal efficiencies; health risk assessment

由于缺乏科学的药品管理和指导以及公众对抗生素的不当使用,我国是世界上滥用抗生素最严重的国家之一[1]. 抗生素作为新型环境污染物,通过农用、医用兽用以及生产废水排放等多种途径进入了环境水体,进而威胁公众的饮用水安全[2]. 20 世纪 80 年代,Watts 等[3]首次报道在地表水中检测到了 1 μg·L^{-1}浓度的红霉素、磺胺甲噁唑和四环素,水环境中的抗生素开始引起高度关注[4]. 近年来,环境水体中抗生素的出现、迁移及潜在危害已成为国际上环境领域研究的热点问题之一[5~8]. 有研究表明,在天津的淡水养殖水体、海河、土壤中均发现了不同浓度的抗生素[9~11],水源水中也检测出了多种类型的抗生素[12,13],由此引起的饮用水化学安全问题逐渐受到重视. 然而针对环境水体中抗生素

收稿日期: 2017-06-26; **修订日期**: 2017-07-28
基金项目: 国家自然科学基金项目(51378338, 51308373); 天津市科委项目(16JCTPJC51200)
作者简介: 张新波(1978 ~),女,博士,副教授,主要研究方向为饮用水安全控制技术及新型污水生物处理技术, E-mail: zxbcj2006@126.com

的来源、分布和迁移规律的研究,目前大部分集中在地表水、地下水以及污水处理厂,在供水系统方面研究较少. 现有给水厂的处理工艺单元没有针对抗生素等新型污染物而设计[14],抗生素在饮用水制水和供给过程中的迁移与去除情况仍不清晰,因此研究供水系统中抗生素分布特征和迁移规律,考察现有水处理工艺单元的去除效率,对饮用水安全保障具有重要意义. 本文应用固相萃取富集法(SPE)和高效液相色谱质谱联用(HPLC-MS)的分析方法对两个不同处理工艺的给水厂以及供水管网中的抗生素浓度水平和分布特征等进行了分析,并基于不确定分析方法对饮用水中的抗生素引起的健康风险进行了评价,以期为了解天津市供水系统中抗生素的分布特征、迁移转化及其潜在危害提供参考,并为给水厂的运行条件优化和工艺改造给予数据支持,从而保障城市饮用水安全.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1200 高效液相色谱(USA,Aglient),6410B 三重四极杆质谱分析仪(USA,Aglient),VacElut SPS 24 固相萃取装置(USA,Aglient),N-EVAP 氮吹浓缩仪(USA,Organomation),SB-5200DTS 超声波清洗器(China,SCIENT),BSA224S 分析天平(Germany,Sartorius). 根据自来水中抗生素种类的全扫描分析结果,并结合已有的天津水体中抗生素分布研究[10,11],确定了 6 类 10 种抗生素,包括四环素类:四环素(TC,98.0%)、强力霉素(DXC,98.7%);喹诺酮类:氧氟沙星(OFC,99.0%)、恩诺沙星(ERC,98.5%)、甲氧苄啶(TMP,98.7%);β-内酰胺类:青霉素 G(PEN,99.5%);大环内酯类:罗红霉素(ROX,97.0%);林可酰胺类:林可霉素(LIN,99.2%);磺胺类:磺胺甲基嘧啶(SMR,99.2%)、磺胺甲噁唑(STX,99.0%),其标准品均为粉末样品,购自德国奥格斯堡公司(Dr. Ehrenstorfer GmbH,Germany);阿特拉津($^{13}C_3$-Atrazine)丙酮溶液,浓度 100 ng·μL^{-1},购自百灵威;咖啡因($^{13}C_3$-Caffeine)甲醇溶液,浓度 1.0 mg·mL^{-1},购自美国剑桥同位素实验室(Cambridge Isotope Laboratories,USA). 溶剂:甲醇(HPLC 级,Fisher,USA),甲酸(85%,HPLC 级,Duksan),乙腈(HPLC 级,Fisher,USA),甲酸铵(HPLC 级,CNW,Germany),超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm,Millipore,USA).

1.2 采样点选择

选取天津市某自来水厂 A 水厂和 B 水厂为研究对象,A、B 水厂采用相同水源(以引江水为主,滦

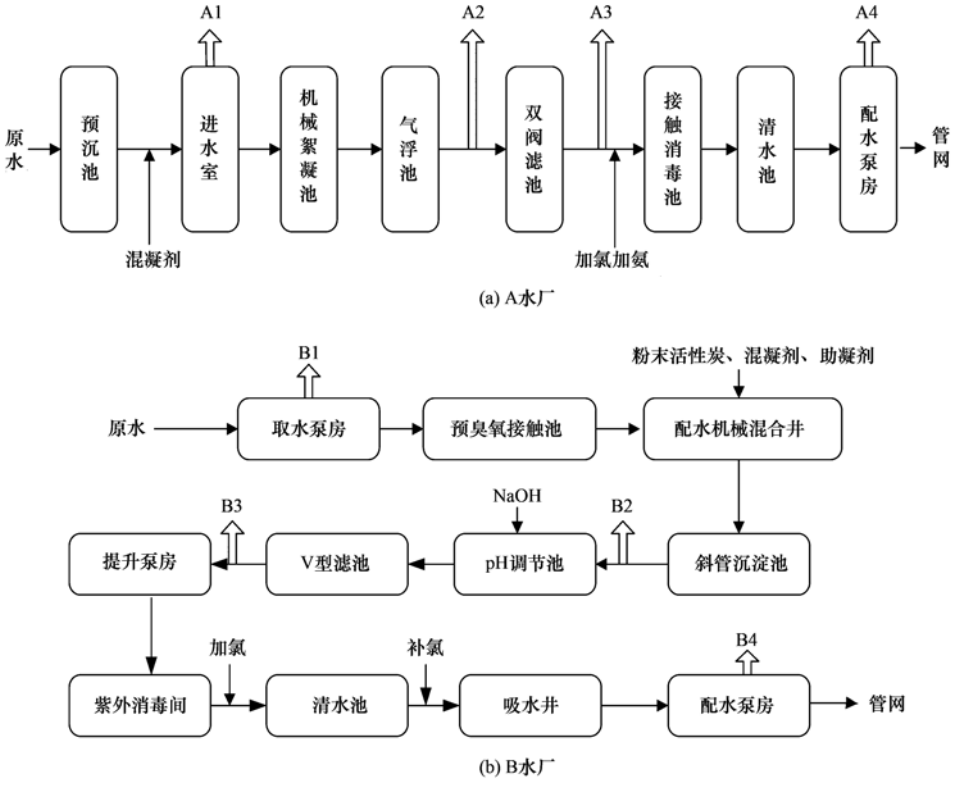

图 1 A 水厂和 B 水厂采样流程示意

Fig. 1 Sampling process for water plant A and B

河水为备用水源). A、B 水厂供水能力分别 50 万 $m^3 \cdot d^{-1}$和 30 万$m^3 \cdot d^{-1}$,均采集原水、滤前水、滤后水和水厂出水,各水厂的工艺单元流程及采样点见图 1. 每次连续放水 10 min 后用水样采集器采集水样 5 L,采集完成后用棕色瓶迅速运回实验室,4℃避光保存,24 h 内进行抗生素的检测分析(每份样品均设置两个平行样品,以平均值作为该样品的分析结果),总共随机采样 12 次.

为分析抗生素在给水管网中的分布迁移变化,选取 A 水厂一条主要输配水干管作为研究对象. 采样管段为管径 DN1400 和 DN1000 的铸铁管. 从管段起点处开始,沿水流方向每隔 600 m 设置采样点,共设 6 个采样点,总输水距离约为 3.3 km,采样点的布设情况见图 2.

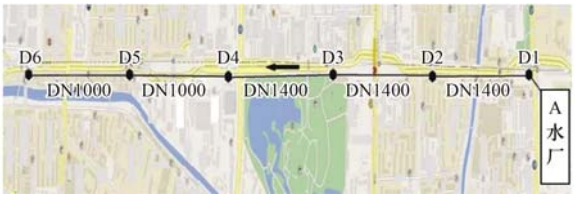

图 2　管网采样示意

Fig. 2　Sampling sites in the pipe network

1.3　抗生素的检测分析

样品经抽滤、固相萃取、氮吹前处理后转移至 HPLC-MS 的进样瓶待测[15]. 柱温 40℃,进样量 10 μL,流动相流速 0.30 $mL \cdot min^{-1}$,水相为 3% 甲酸、0.1% 甲酸铵水溶液,有机相为 1∶1甲醇∶乙腈,各抗生素能达到良好分离且色谱峰型较好,整个仪器分析过程在 19 min 之内完成. 相关系数 R^2 均大于0.999 0,检出限 0.001 ~ 0.26 $ng \cdot L^{-1}$,加标回收率处于 77.12% ~126.37%,相对标准偏差小于 9.34%.

为评价给水厂在各处理单元及整个工艺流程中对目标抗生素的去除效果,抗生素去除率计算公式如下:

$$\eta_{j,i} = \frac{c_{j,i} - c_{j+1,i}}{c_{j,i}} \times 100\%$$

$$\eta_{总,i} = \frac{c_{原水,i} - c_{出水,i}}{c_{原水,i}} \times 100\% \qquad (1)$$

式中,$\eta_{j,i}$: j 工艺对抗生素 i 的去除率; $c_{j,i}$: j 工艺中抗生素 i 的浓度,$ng \cdot L^{-1}$; $c_{j+1,i}$: j 工艺后续工艺中抗生素 i 的浓度,$ng \cdot L^{-1}$; $\eta_{总,i}$:水厂各工艺对抗生素 i 的总去除率; $c_{原水,i}$: 原水中抗生素 i 的浓度,$ng \cdot L^{-1}$; $c_{出水,i}$: 出水中抗生素 i 的浓度,$ng \cdot L^{-1}$.

为探讨抗生素在给水管网中的衰减规律,假设其符合一级动力学模型[16]:

$$c = c_0 e^{-Kt} \qquad (2)$$

式中,c:浓度,$ng \cdot L^{-1}$; t:时间,min; c_0:物质的初始浓度,$ng \cdot L^{-1}$.

衰减系数(K)为:

$$K = \left(\frac{v}{L}\right)\ln\left(\frac{c_i}{c_{i+1}}\right) \qquad (3)$$

式中,v:水流速,$m \cdot s^{-1}$; L:取样点 i 与 $i+1$ 之间的距离,m; c_i:取样点 i 处抗生素的浓度,$ng \cdot L^{-1}$.

1.4　健康风险评价方法

人群通过饮食(主要指饮水)途径摄取污染物的量化估算模型为:

$$CDI_{dw} = c_{dw} \times TF \times U \times ABS \times \frac{EF \times ED}{BW \times AT} \qquad (4)$$

式中,CDI_{dw}:饮水途径污染物的日均暴露剂量,$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$; c_{dw}:水中污染物的浓度, $mg \cdot L^{-1}$; TF:水厂净化系数,无量纲; U:日均饮水量,$L \cdot d^{-1}$; ABS:胃肠吸收因子,无量纲; EF:暴露频率,$d \cdot a^{-1}$,按 360 计算; ED:暴露期,a,按 75 计算; AT:平均暴露时间,AT = EF × ED,d; BW:人体平均体重,kg.

人类在洗浴过程中会通过皮肤吸收水中的污染物,其暴露模型如下:

$$CDI_{SC} = c_{dw} \times SA \times K_p \times EF \times FT \times CF \times \frac{EF \times ED}{BW \times AT} \qquad (5)$$

式中,c_{dw}:水中污染物的浓度, $mg \cdot L^{-1}$; SA:可接触的皮肤表面积,cm^2; K_p:皮肤表面化学污染物的渗透常数,$cm \cdot h^{-1}$; FE:洗浴频率,d^{-1}; FT:洗浴时间,h; CF:单位转化因子,1 $L \cdot (1\,000\ cm^3)^{-1}$; EF:暴露频率,$d \cdot a^{-1}$; ED:暴露期,a; BW:平均体重,kg; AT:平均暴露时间,d,具体参数详见表 1.

表 1　暴露人群生理学指标的分布状态[17,18]

Table 1　Distribution of physiological indexes in the exposed population

参数符号	参数名称	单位	成年男性			成年女性		
			取值范围	平均值	标准差	取值范围	平均值	标准差
BW	体重	kg	60.3 ~ 78.7	68.6	12.0	45.6 ~ 67.1	57.4	9.5
Hc	身高	cm	163.5 ~ 180.4	169.8	6.5	153.2 ~ 171.2	158.7	5.7
U	日饮水量	$L \cdot d^{-1}$	1.01 ~ 5.40	3.84	1.68	0.98 ~ 5.12	3.12	1.45
FE	洗浴频率	d^{-1}	0 ~ 1.78	1.00	0.70	0 ~ 1.89	1.20	0.54
FT	洗浴时间	h	0 ~ 0.53	0.33	0.18	0 ~ 1.2	0.50	0.48

抗生素的致癌风险评价采用风险值(risk, R)[19]:

$$R = \mathrm{CDI} \times \beta \quad (R < 0.01) \tag{6}$$

式中,CDI(chronic daily intake):单位体重的暴露剂量, mg·(kg·d)$^{-1}$; β:暴露摄入的致癌强度系数, kg·d·mg^{-1}.

多种抗生素的致癌风险:

$$R^c = \sum_{i=1}^{n} R_i \tag{7}$$

式中,R_i 代表化学物 i 的致癌风险.

本文采用 Zeise 等[20]建立的模型计算致癌效力:

$$\beta = \frac{D}{\mathrm{LD}_{50}{}^{C}} \tag{8}$$

式中,β:暴露摄入的致癌强度系数, kg·d·mg^{-1}; LD_{50}(median lethal dose):动物半数致死量, mg·kg^{-1}; C, D:回归系数.

人类致癌效力:

$$\beta_{\mathrm{h}} = K_{\mathrm{ah}} \times \beta_{\mathrm{a}} \tag{9}$$

式中,β_{h}:人类致癌强度系数, kg·d·mg^{-1}; K_{ah}:种间转化系数(美国 EPA 推荐值 4.7)[21],无量纲; β_{a}:动物致癌强度系数, kg·d·mg^{-1}.

抗生素的非致癌风险[22]:

$$\mathrm{HQ} = \frac{\mathrm{CDI}}{\mathrm{RfD}} \tag{10}$$

式中,HQ(hazard quotient):风险危害商值,无量纲; CDI:单位体重的暴露剂量, mg·(kg·d)$^{-1}$; RfD(reference doses):污染物的非致癌参考剂量, mg·(kg·d)$^{-1}$.

采用 Strenge 等[23]提出的模型来估算其非致癌参考剂量:

$$\mathrm{RfD} = \mathrm{LD}_{50} \times 4 \times 10^{-5} \tag{11}$$

式中, LD_{50}(median lethal dose):动物半数致死量(数据来源于美国国家药品数据库), mg·kg^{-1}; 4×10^{-5}为经验转化系数[24], d^{-1}.

多种复合化合物与多种暴露途径的非致癌性风险的综合评价:

$$\mathrm{HI} = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{CDI}_{ij}}{\mathrm{RfD}_{ij}} \tag{12}$$

式中,CDI_{ij}:第 i 种污染物第 j 种暴露途径的单位体重的暴露剂量, mg·(kg·d)$^{-1}$; RfD_i:第 i 种污染物第 j 种暴露途径的非致癌参考剂量, mg·(kg·d)$^{-1}$.

美国 EPA 规定,污染物致癌风险指数小于或等于 1×10^{-6},则致癌风险可接受. 对于非致癌风险,风险指数大于 1,则非致癌风险不可接受; 风险指数 0.1 ~1,风险较大; 风险指数小于 0.1,风险可接受[25].

本研究采用 Crystal Ball 11.1.2.2 实现蒙特卡罗取样分析,进行健康风险评价的不确定性分析,从而提高风险评价结果的可靠性以及降低决策的风险度. 已有研究表明,通常情况下环境中污染物浓度呈对数正态分布[26]. 本研究对管网中各抗生素浓度做对数转化后,在 K-S 检验基础上,运用 SPSS 20.0 在 $\alpha = 0.05$ 的显著性水平上对数据进行正态分布检验.

2 结果与讨论

2.1 给水厂各处理工艺单元对抗生素的去除分析

6 类 10 种抗生素在 A 水厂各处理工艺单元均有检出,除罗红霉素和青霉素 G 的检出频率分别为 41.7% 和 91.7% 外,其余 8 种抗生素均 100% 检出, 10 种抗生素在各处理单元的浓度水平如图 3(a). 原水中的总抗生素浓度为 337.44 ~ 1 530.99 ng·L^{-1},其中磺胺甲噁唑平均浓度最高,磺胺甲基嘧啶次之,而罗红霉素最低,分别为 206.82、136.77 和 1.14 ng·L^{-1}. 磺胺类抗生素使用量大,且具有较强的亲水性,在水中稳定性高,可通过径流、雨水冲刷等途径进入水环境,从而容易污染水体[27],造成了磺胺类抗生素的高检出率和高浓度. 虽同属四环素类,但四环素的平均浓度比强力霉素(98.23 ng·L^{-1})低近一倍(48.98 ng·L^{-1}),说明强力霉素比四环素的应用更广泛,使用量更大. 经过混凝气浮处理工艺后,A2 处[图 1(a)]采集的滤前水总抗生素浓度为 134.53 ~ 1 032.34 ng·L^{-1},各抗生素的浓度范围为 1.44 ~241.29 ng·L^{-1}不等,磺胺甲噁唑平均浓度(104.68 ng·L^{-1})最高,磺胺甲基嘧啶(93.04 ng·L^{-1})次之. A 水厂过滤工艺单元为双阀滤池,滤后水总抗生素浓度为 172.89 ~966.62 ng·L^{-1},平均浓度最高的仍然是磺胺甲噁唑(111.56 ng·L^{-1}),其次是强力霉素(100.20 ng·L^{-1}). 氯胺接触消毒池为最后的处理单元,消毒之后的自来水将被输送至用户,出水中抗生素的总浓度范围为 197.93 ~ 1 137.98 ng·L^{-1}. 如图 3(a)所示,A 水厂出水中恩诺沙星浓度水平(126.43 ng·L^{-1})最高,说明经过各处理工艺后恩诺沙星污染较严重. 磺胺类中磺胺甲噁唑的浓度较滤前水、滤后水有所升高,平均浓度为 122.33 ng·L^{-1},远高于美国某水厂出水(12.7 ng·L^{-1})[28],其短期毒性不显著,但低剂量长期摄入仍可损伤肾脏,造成机体免疫力降低[29],因此磺胺

甲噁唑的污染问题应引起重视. 四环素类的强力霉素浓度高于四环素,此类抗生素在我国曾广泛用于临床及兽医学,但现在主要用作兽药[4].

B 水厂各处理单元的抗生素浓度如图 3(b),各处理单元除罗红霉素未检出外,其余 9 种抗生素检出率均为 100%,检出浓度范围为 4.00 ~ 332.30 ng·L^{-1}. 原水中磺胺甲基嘧啶平均浓度最高(231.49 ng·L^{-1}),磺胺甲噁唑次之(105.38 ng·L^{-1}). B2 处[图 1(b)]采集的滤前水,抗生素浓度范围为 395.17 ~ 695.18 ng·L^{-1},磺胺甲基嘧啶平均浓度最高. B 水厂采用整体滤板 V 型滤池,经过滤后抗生素浓度范围为 332.30 ~ 670.93 ng·L^{-1},磺胺类占抗生素总量的 45.26%,仍是浓度最高的抗生素. 滤后水经紫外和氯消毒后达到出厂要求,出水中总抗生素的浓度范围为 199.44 ~ 320.10 ng·L^{-1}. 四环素平均浓度最低(10.88 ng·L^{-1}),而磺胺甲噁唑的平均浓度(51.72 ng·L^{-1})远低于 A 水厂出水.

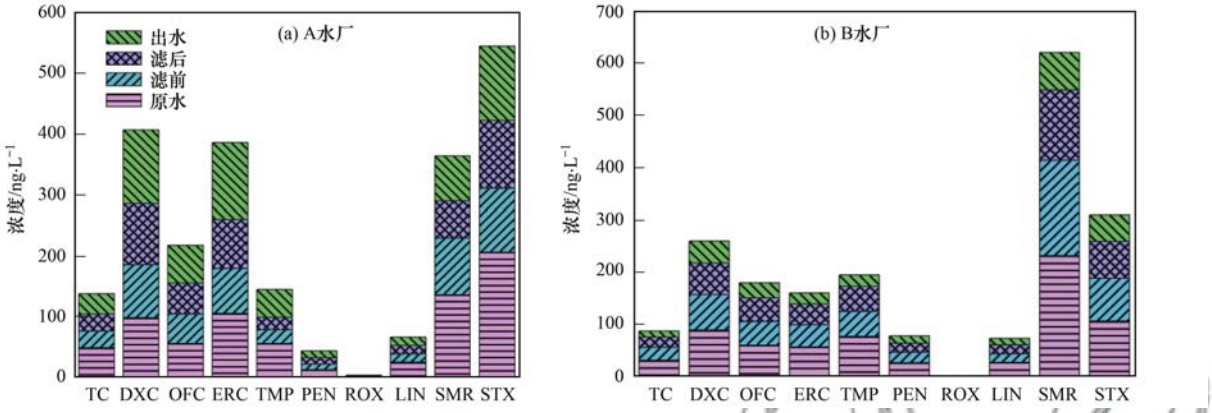

图 3　A 水厂和 B 水厂各处理阶段抗生素的平均浓度水平

Fig. 3　Average concentration of antibiotics in the treatment process from water plant A and B

A 水厂各处理工艺的抗生素去除效率见图 4(a),抗生素的总去除率为 -46.47% ~ 45.10%,从中可看出对抗生素类物质去除起主要作用的是混凝工艺. 在混凝工艺中抗生素的去除效率与絮体特性、抗生素的酸度系数 pK_a 以及沉积物-水分配系数 pK_{oc} 相关,抗生素 pK_a 越大,越易被带正电荷的絮体吸附,此吸附作用受 pK_{oc} 影响,但具体关系式有待进一步研究[30]. 过滤工艺对抗生素的平均去除率为负值,通过滤池后水体中的抗生素除甲氧苄啶、林可霉素和磺胺甲基嘧啶外其余浓度均有所增高,推测滤池中可能存在抗生素的富集残留现象,从而导致滤后抗生素浓度升高. 图 4 中氯化消毒工艺中抗生素的去除结果显示,氯化消毒工艺后各抗生素的去除率全部为负值,这是因为水中抗生素前体物质在氯胺消毒工艺的促进作用下会再次反应生成抗生素,从而使其浓度升高[31,32]. 图 4(a)中的误差线显示 A 水厂各处理工艺对抗生素的去除效率波动较大,造成此现象的原因主要是水厂处理单元运行工况的不同和原水中抗生素浓度的变化. 因此当水源抗生素的污染状况比较严重时,水厂仅采用常规处理工艺不能保障饮用水水质安全,这与此前相关研究结果一致[33].

B 净水厂各处理单元对抗生素的去除效率见图 4(b). 从中可知,各处理工艺对抗生素均有一定的去除效果,单种抗生素的去除效率范围为 0.44% ~ 53.49%,总去除率为 40.25% ~ 70.33%,其去除效果明显优于 A 水厂的常规处理工艺,抗生素总浓度由进厂时的 700.14 ng·L^{-1}下降到出厂时的 275.76 ng·L^{-1},说明预臭氧、强化混凝和紫外消毒等深度处理工艺对水中抗生素的去除更有效. 其中预臭氧 + 混凝沉淀工艺对四环素和强力霉素的去除效率分别为 16.29% 和 15.62%. 有研究表明,臭氧氧化技术在去除水体中四环素类抗生素方面具有较大潜力,但是若接触时间大于 5 min,产生的副产物会具有更强的生物毒性[34]. 紫外消毒工艺对喹诺酮类容易光降解的抗生素有较好的去除效果[35],其中氧氟沙星、恩诺沙星和甲氧苄啶的去除率分别为 33.28%、46.36% 和 53.49%. 在紫外 + 氯联用消毒阶段抗生素的总体去除效果最好,而过滤工艺去除效率最低. 大量研究表明,紫外光降解对抗生素的去除率在催化剂存在条件下可高达 80% ~ 90%[36,37]. 整个工艺流程对甲氧苄啶的去除效率最高(70.33%),磺胺甲基嘧啶次之(64.89%). 即使深度处理工艺对抗生素的去除效率更高,仍不能完全解决水体中抗生素的污染.

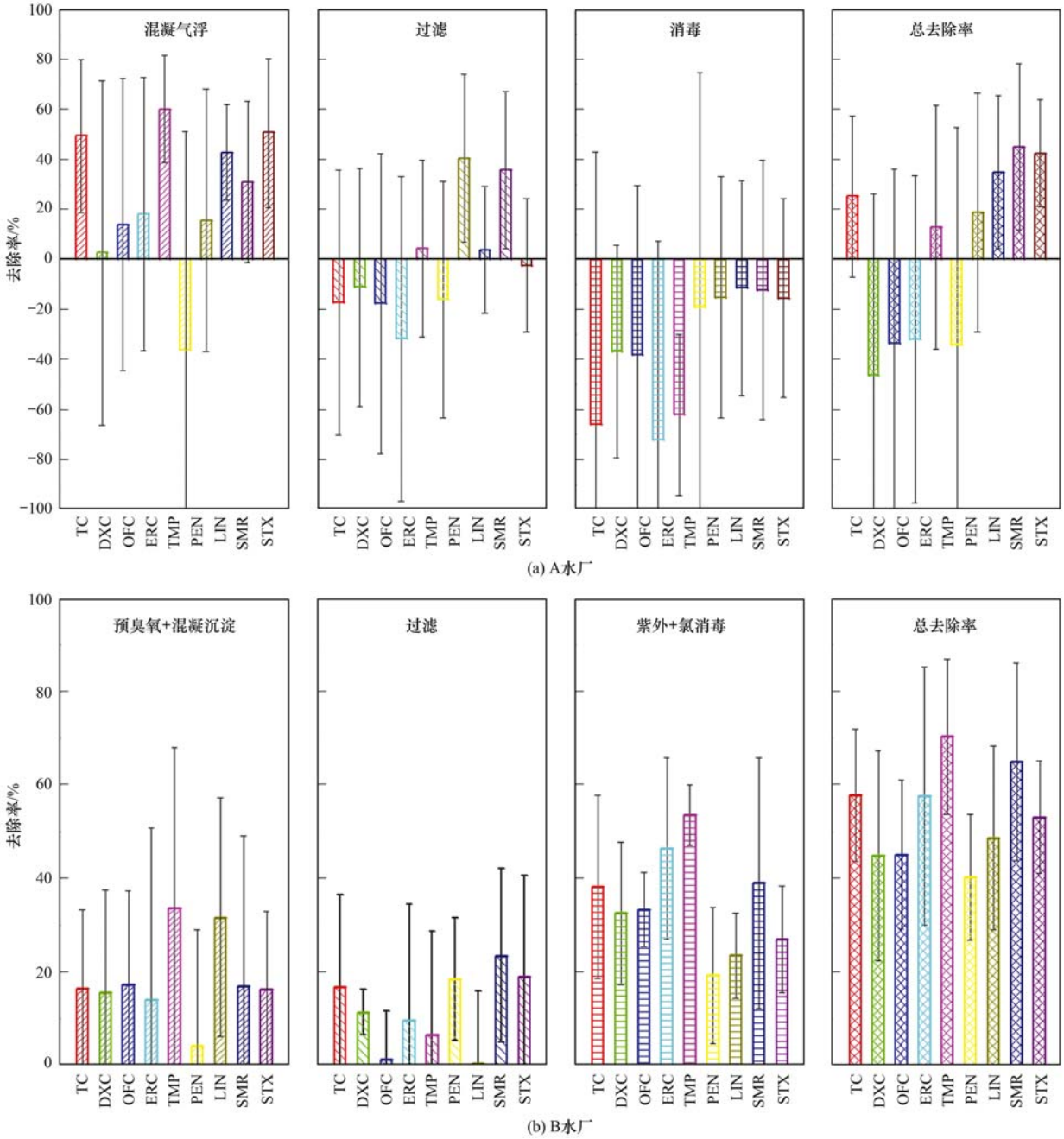

图 4 A 水厂和 B 水厂各工艺对抗生素的去除效率

Fig. 4 Removal efficiencies of antibiotics in water plant A and B

2.2 给水管网中抗生素的分布及衰减规律

本研究选取了 A 水厂出厂的某配水干管,对管网中抗生素浓度水平进行了研究,探索给水管网中抗生素的分布情况,对保障城市饮用水安全和解析污染物对人类健康的潜在影响具有重要价值.

2.2.1 给水管网中抗生素浓度水平

表 2 列出了给水管中目标抗生素残留水平的统计学数据,分析显示 10 种抗生素中除罗红霉素的检出率为 75.0% 外,其余均为 100.0% ,总抗生素浓度范围为 542.35 ~ 1 683.17 ng·L^{-1}. 其中罗红霉素浓度最低,平均浓度仅为 4.52 ng·L^{-1}. 磺胺类占总抗生素质量分数的 36.89% ,磺胺甲基嘧啶平均浓度最高,为 234.28 ng·L^{-1},高于华东地区某水源中的磺胺甲基嘧啶浓度[38]. 而磺胺甲噁唑的平均浓度为 162.84 ng·L^{-1},远高于 Qiao 等[30]于 2009 ~ 2010 年检测的中国南方某管网中磺胺甲噁唑的浓度(0.14 ng·L^{-1}).

2.2.2 给水管网中抗生素的衰减规律

10 种抗生素的衰减系数 K 见表 2. 由于 K 值没有通过实时分析和追踪量化,仅能代表潜在和相对

表 2　管网中抗生素浓度水平和衰减系数($n=12$)

Table 2　Concentration and attenuation coefficient of antibiotics in the pipe network

抗生素	最大值 /ng·L^{-1}	最小值 /ng·L^{-1}	均值 /ng·L^{-1}	中值 /ng·L^{-1}	检出频率/%	K /min^{-1}	R^2	P
TC	119.02	21.97	71.12	68.60	100.0	2.3×10^{-2}	0.901	0.004
DXC	249.64	64.42	168.62	171.68	100.0	1.9×10^{-2}	0.879	0.006
OFC	138.54	58.46	97.56	98.02	100.0	1.4×10^{-2}	0.807	0.015
ERC	219.04	67.97	132.76	130.56	100.0	1.6×10^{-2}	0.891	0.005
TMP	174.09	45.81	100.90	90.75	100.0	1.6×10^{-2}	0.867	0.007
PEN	91.93	45.85	69.94	71.61	100.0	1.4×10^{-2}	0.942	0.001
ROX	18.78	ND[1)]	4.52	2.43	75.0	NA[2)]	NA	NA
LIN	63.51	11.92	34.46	35.27	100.0	2.8×10^{-2}	0.849	0.009
SMR	348.99	144.31	234.36	234.28	100.0	1.4×10^{-2}	0.850	0.009
STX	264.14	74.62	162.84	160.05	100.0	1.1×10^{-2}	0.948	0.001

1)未检出(not detected)；2)无可用数据(not available)

持久的不同抗生素的整体衰减系数,而不能作为预测特定抗生素迁移转化模型的降解系数. 如表 2 所示,抗生素在给水管网中的衰减模式符合一级反应动力学模型,显著性系数 $P<0.05$,相关系数 R^2 的范围为 0.824 ~ 0.944. 抗生素在管网中的衰减趋势可描述为指数曲线,初始衰减速度快,当抗生素浓度达到一定水平后,其衰减速率逐渐平稳. 衰减系数为林可霉素 < 四环素类 < 喹诺酮类 < 青霉素 < 磺胺类,此结果与国内外对抗生素在开放水体中的相关研究基本一致,即降解难度四环素类 < 喹诺酮类 < 磺胺类[39]. 因罗红霉素的检出率为 75%,所以无法评估其衰减模式.

抗生素的化学稳定性和分配系数等因素决定了其在水体中的稳定性. 林可霉素在自然条件下光降解和水解降解效率很低[40],所以其在管网中的快速衰减主要是由吸附作用引起的,而主要机制是阳离子交换,在 pH 约为 7 时吸附速率最快[41]. 四环素类抗生素大部分以阴离子的形式存在,其与铸铁管管壁腐蚀层之间的静电吸附作用是四环素类抗生素快速衰减的主因[42],此外,与水中钙镁离子等发生的络合反应也促进了四环素类抗生素在管网中的消减. 喹诺酮类抗生素容易被吸附和光降解[35],由于管网为密闭环境,可排除喹诺酮类抗生素光降解的可能性,其在给水管中的衰减主要归因于吸附机制. 磺胺类抗生素在水中化学稳定性强且溶解度高[38],其衰减速率低于其它抗生素.

2.3　饮用水中抗生素的健康风险评价

有研究证实菌群失调与多种癌症相关,而反复使用特定种类抗生素会导致罹患某些癌症的风险显著升高[43]. 本研究采用了美国环保署推荐的健康风险评价模型,依据给水管网中 10 种抗生素的分布迁移数据,采用蒙特卡洛法对饮用水中的抗生素通过饮水和皮肤接触两种暴露途径的暴露剂量进行了模拟计算,并对其致癌风险和非致癌风险进行了评估. 根据正态分布检验数据表明,管网中抗生素的浓度服从对数正态分布. 6 类 10 种抗生素的皮肤渗透系数、非致癌参考剂量以及人类致癌强度系数参考表 3.

表 3　抗生素相关的指标选用值

Table 3　Values of indexes related to antibiotics

抗生素	皮肤渗透系数 /cm·h^{-1}	LD_{50}[1)] /mg·kg^{-1}	非致癌参考剂量 /mg·(kg·d)$^{-1}$	人类致癌强度系数 /kg·d·mg^{-1}
TC	5.82E-07	678	0.027 12	3.05E-02
DXC	4.84E-06	1 870	0.074 8	1.30E-02
OFC	9.35E-06	3 590	0.143 6	7.51E-03
ERC	1.03E-04	5 000	0.2	5.69E-03
TMP	8.17E-04	5 300	0.212	5.42E-03
PEN	7.47E-08	2 000	0.08	1.23E-02
ROX	4.58E-07	665	0.026 6	3.10E-02
LIN	5.10E-05	4 000	0.16	6.86E-03
SMR	2.40E-04	25 000	1	1.47E-03
STX	2.32E-03	2 300	0.092	1.09E-02

1)数据来源于美国国家药品数据库

图 5 为通过饮水途径暴露引起的致癌和非致癌风险水平,其中四环素、强力霉素和磺胺甲噁唑所引起的致癌风险水平最高,处于 10^{-7} 数量级,与警戒值(虚横线)仅相差一个数量级,其余抗生素的致癌风险均处于 10^{-8} 数量级. 各抗生素通过皮肤接触途径的风险水平见表 4,其中磺胺甲噁唑通过皮肤接触途径所引起的风险水平最高. 健康风险评价结果表明,饮用水中多种抗生素引起的致癌风险和非致癌风险均属可接受风险. 饮水途径所致风险远高于皮肤接触,其中通过饮水途径造成的风险为成年男性高于成年女性,皮肤接触途径则呈相反规律. 如表 4 所示,抗生素经皮肤接触导致的非致癌风险从 10^{-12} ~ 10^{-7} 数量级不等,致癌风险处于 10^{-13} ~ 10^{-10} 的数量级,均低于警戒值,属于可接受风险. 对饮用水中 10 种抗生素的总致癌风险和非致癌风险进行模拟计算得到不同人群总致癌风险值(男性 5.64×10^{-7},女性 5.45×10^{-7})和总非致癌风险(男性 5.78×10^{-4},女性 5.59×10^{-4})都处于可接受风险水平.

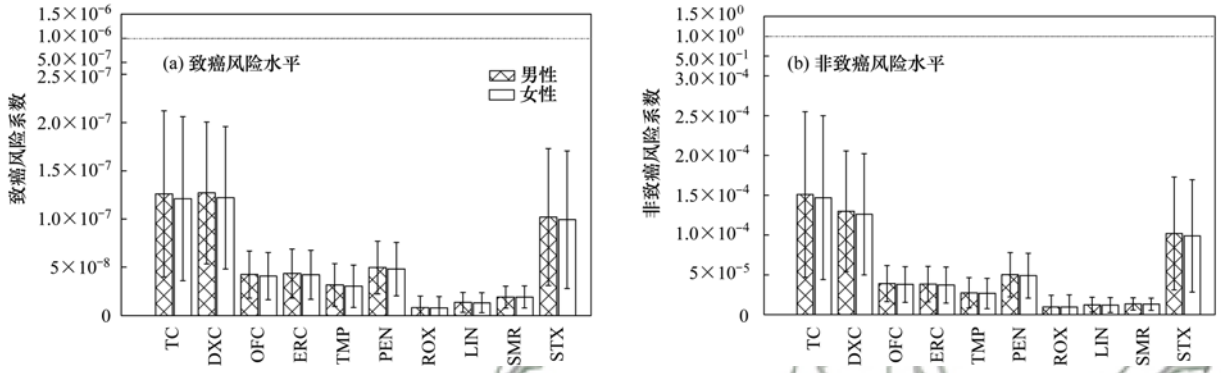

图 5 饮用水中各抗生素对不同人群的饮水致癌风险水平和非致癌风险水平

Fig. 5 Carcinogenic and non-carcinogenic health risks of antibiotics from drinking water for different groups

表 4 不同人群通过皮肤接触暴露引起的风险水平

Table 4 Health risk caused by skin contact for different groups

抗生素	非致癌风险				致癌风险			
	成年男性		成年女性		成年男性		成年女性	
	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差
TC	1.35E-10	1.60E-10	2.57E-10	3.36E-10	1.11E-13	1.28E-13	2.15E-13	2.91E-13
DXC	9.59E-10	1.03E-09	1.85E-09	2.30E-09	9.31E-13	9.87E-13	1.81E-12	2.26E-12
OFC	5.58E-10	5.97E-10	1.08E-09	1.32E-09	6.00E-13	6.32E-13	1.17E-12	1.49E-12
ERC	6.03E-09	6.49E-09	1.16E-08	1.43E-08	6.83E-12	7.31E-12	1.33E-11	1.71E-11
TMP	3.42E-08	3.97E-08	6.54E-08	8.67E-08	3.91E-11	4.55E-11	7.62E-11	1.03E-10
PEN	5.74E-12	5.98E-12	1.10E-11	1.33E-11	5.63E-15	5.81E-15	1.10E-14	1.35E-14
ROX	6.82E-12	1.41E-11	1.31E-11	3.02E-11	5.62E-15	1.18E-14	1.09E-14	2.41E-14
LIN	9.69E-10	1.24E-09	1.86E-09	2.57E-09	1.06E-12	1.31E-12	2.06E-12	2.89E-12
SMR	4.94E-09	5.22E-09	9.53E-09	1.16E-08	7.23E-12	7.59E-12	1.41E-11	1.75E-11
STX	3.61E-07	4.22E-07	6.97E-07	9.47E-07	3.60E-10	4.23E-10	7.01E-10	9.39E-10

3 结论

(1)通过对天津市 A 水厂和 B 水厂中 10 种目标抗生素的检测分析,两水厂的抗生素在各处理工艺单元中呈现出了不同的分布特征. A 水厂对抗生素的总去除率为 -46.47% ~45.10%,其中起主要作用的是混凝工艺. B 水厂的总去除率为 40.25% ~70.33%,紫外 + 氯消毒阶段对抗生素的去除效果最好,预臭氧 + 混凝沉淀工艺次之. 而过滤工艺在 A、B 两个水厂中对抗生素的去除效率最低. 结果表明 B 水厂的深度水处理工艺对抗生素类物质的处理效果明显优于 A 水厂的常规处理工艺,然而出水中仍有抗生素检出,且浓度范围为 4.00 ~78.31 $ng\cdot L^{-1}$.

(2)给水管网中抗生素分布的分析结果表明:除罗红霉素的检出率为 75.0% 外,其余 9 种抗生素均为 100.0% 检出. 单种抗生素浓度范围为 nd ~348.99 $ng\cdot L^{-1}$,其中磺胺类占抗生素总量的 36.89%. 给水管中的抗生素浓度随输送距离的增长而逐渐降低. 抗生素在管网中衰减系数为林可霉素 < 四环素类抗生素 < 喹诺酮类抗生素 < 青霉素 < 磺胺类抗生素.

(3)依据不确定性分析法对 10 种抗生素通过饮水和皮肤接触两种途径的健康风险进行评价,饮水途径中四环素、强力霉素和磺胺甲噁唑引起的风险水平明显高于其它种类抗生素;而皮肤接触途径中磺胺甲噁唑所引起的风险水平最高. 但各类抗生素造成的致癌风险和非致癌风险均处于可接受风险的水平,通过饮水途径所致的风险明显高于皮肤接触. 不同人群的总致癌风险及总非致癌风险都属于可接受风险.

(4)本研究着眼于供水系统中典型抗生素的浓度水平及其分布规律,比较分析了现有水处理工艺单元对抗生素的去除效率,对抗生素可能构成的风险作出了评价,为供水安全保障和供水技术改进给予理论依据和数据支撑,同时也为其它地区开展类似的研究提供借鉴.

参考文献:

[1] 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.

[2] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1817-1823.
Gan X M, Yan Q, Gao X, *et al*. Occurrence and fate of typical antibiotics in a wastewater treatment plant in Southwest China [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1817-1823.

[3] Watts C D, Craythorne M, Fielding M, *et al*. The 3rd European symposium on organic micropollutants[A]. In: Angeletti G, Bjøorseth A (Eds.). Analysis of Organic Micropollutants in Water. Dordrecht: Reidel Publishing Co., 1983. 19-21.

[4] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92**(10): 2304-2347.

[5] Padhye L P, Yao H, Kung'u F T, *et al*. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant[J]. Water Research, 2014, **51**: 266-276.

[6] Pruden A, Pei R T, Storteboom H, *et al*. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in Northern Colorado [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7445-7450.

[7] Sapkota A, Sapkota A R, Kucharski M, *et al*. Aquaculture practices and potential human health risks: current knowledge and future priorities[J]. Environment International, 2008, **34**(8): 1215-1226.

[8] Luo Y, Mao D Q, Rysz M, *et al*. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe river, China[J]. Environment Science & Technology, 2010, **44**(19): 7220-7225.

[9] Li N, Zhang X B, Wu W, *et al*. Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China [J]. Chemosphere, 2014, **111**: 327-335.

[10] 阮悦斐, 陈继淼, 郭昌胜, 等. 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(12): 2586-2593.
Ruan Y F, Chen J M, Guo C S, *et al*. Distribution characteristics of typical antibiotics in surface water and sediments from freshwater aquaculture water in Tianjin Suburban Areas, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, **30**(12): 2586-2593.

[11] 徐琳, 罗义, 徐冰洁. 海河底泥中 12 种抗生素残留的液相色谱串联质谱同时检测[J]. 分析测试学报, 2010, **29**(1): 17-21.
Xu L, Luo Y, Xu B J. Simultaneous determination for 12 antibiotics in sediments of Haihe River by HPLC-MS/MS method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, **29**(1): 17-21.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 姜蕾, 崔长征, 黄岭. 典型抗生素在饮用水厂的去除特征与健康风险[J]. 净水技术, 2016, **35**(S1): 100-103, 121.
) Jiang L, Cui C Z, Huang L. Removal of antibiotics in drinking water processes and their health risk[J]. Water Purification Technology, 2016, **35**(S1): 100-103, 121.

[15] Zhang X B, Guo W S, Ngo H H, *et al*. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water[J]. Journal of Environmental Management, 2016, **172**: 193-200.

[16] 吴熊勋. 城市水环境污染控制[M]. 南京: 东南大学出版社, 1989.

[17] 王晨晨. 城市家庭饮用水中三卤甲烷的健康风险评价方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.

[18] 张应华, 刘志全, 李广贺, 等. 基于不确定性分析的健康环境风险评价[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1409-1415.
Zhang Y H, Liu Z Q, Li G H, *et al*. Uncertainty analysis of health risk assessment caused by benzene contamination in a contaminated site[J]. Environmental Science, 2007, **28**(7): 1409-1415.

[19] Crouch E, Wilson R. Regulation of carcinogens[J]. Risk Analysis, 1981, **1**(1): 47-57.

[20] Zeise L, Wilson R, Crouch E. Use of acute toxicity to estimate carcinogenic risk[J]. Risk Analysis, 1984, **4**(3): 187-199.

[21] Crouch E, Wilson R. Interspecies comparison of carcinogenic potency[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, 1979, **5**(6): 1095-1118.

[22] Strenge D, Chamberlain P J. Multimedia environmental pollutant assessment system (MEPAs): exposure pathway and human health impact assessment models[M]. Richland, WA: Pacific

Northwest Laboratory, 1995.

[23] Strenge D L, Peterson S R. Chemical data bases for the multimedia environmental pollutant assessment system (MEPAS): Version 1. [R]. Richland, Washington: Pacific Northwest Lab., 1989.

[24] Layton D, Mallon B, Rosenblatt D, *et al*. Deriving allowable daily intakes for systemic toxicants lacking chronic toxicity data [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1987, **7**(1): 96-112.

[25] Hernando M D, Mezcua M, Fernández-Alba A R, *et al*. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. Talanta, 2006, **69**(2): 334-342.

[26] Dean R G. Compatibility of borrow material for beach fills[C]. Coastal Engineering (1974). ASCE, 2012. 1319-1333.

[27] Zuccato E, Bagnati R, Fioretti F, *et al*. Environmental loads and detection of pharmaceuticals in Italy [A]. In: Kümmerer K (Ed.). Pharmaceuticals in the Environment [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2001. 19-27.

[28] 崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 等. 某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 4060-4067.
Cui Y F, He J T, Su S H, *et al*. Distribution characteristics of fluoroquinolones antibiotics in surface water and groundwater from typical areas in a city[J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 4060-4067.

[29] 王冉, 刘铁铮, 王恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. 生态学报, 2006, **26**(1): 265-270.
Wang R, Liu T Z, Wang T. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: a review[J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, **26**(1): 265-270.

[30] Qiao T J, Yu Z R, Zhang X H, *et al*. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in drinking water in southern China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, **13**(11): 3097-3103.

[31] Straub J O. Aquatic environmental risk assessment for human use of the old antibiotic sulfamethoxazole in Europe [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2015, **35**(4): 767-779.

[32] Dodd M C, Huang C H. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(21): 5607-5615.

[33] Vieno N M, Härkki H, Tuhkanen T, *et al*. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(14): 5077-5084.

[34] Li K X, Yediler A, Yang M, *et al*. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. Chemosphere, 2008, **72**(3): 473-478.

[35] Turiel E, Bordin G, Rodríguez A R. Study of the evolution and degradation products of ciprofloxacin and oxolinic acid in river water samples by HPLC-UV/MS/MS-MS [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, **7**(3): 189-195.

[36] 李耀中, 孔欣, 周岳溪, 等. 光催化降解三类难降解有机工业废水[J]. 中国给水排水, 2003, **19**(1): 5-8.
Li Y Z, Kong X, Zhou Y X, *et al*. Photocatalytic degradation of three kinds of refractory industrial organic wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2003, **19**(1): 5-8.

[37] 宋晨怡, 尹大强. 四环素光催化降解特性与选择性研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 619-625.
Song C Y, Yin D Q. Characteristics and selectivity of photocatalytic-degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 619-625.

[38] 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.

[39] 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.

[40] Sztaricskai F, Dinya Z, Batta G, *et al*. Chemical synthesis and structural study of lincomycin sulfoxides and a sulfone[J]. The Journal of Antibiotics, 1997, **50**(10): 866-873.

[41] Wang C P, Ding Y J, Teppen B J, *et al*. Role of interlayer hydration in lincomycin sorption by smectite clays [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(16): 6171-6176.

[42] 张娣. 磁性纳米 Fe_3O_4 去除水环境中抗生素类物质的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.

[43] Boursi B, Mamtani R, Haynes K, *et al*. Recurrent antibiotic exposure may promote cancer formation-another step in understanding the role of the human microbiota? [J]. European Journal of Cancer, 2015, **51**(17): 2655-2664.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 1

Jan. 15, 2018

CONTENTS

Variation of O_3 Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015 ····· WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, *et al.* (1)

Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing ····· XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, *et al.* (9)

Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM_{10} Around Electroplating Plants ····· ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, *et al.* (18)

Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Yulin City, Guangxi ····· HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, *et al.* (27)

Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea ····· ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, *et al.* (38)

Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province ····· YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, *et al.* (49)

Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images: A Case Study in Nanjing ····· WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, *et al.* (57)

Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model ····· WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, *et al.* (68)

Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed ····· CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, *et al.* (77)

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir ····· YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, *et al.* (89)

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin ····· ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, *et al.* (99)

Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China ····· WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, *et al.* (109)

Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing ····· CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, *et al.* (117)

Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River ····· YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, *et al.* (123)

Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China ····· ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, *et al.* (130)

Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment ····· ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, *et al.* (137)

Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of $Cu(CN)_3^{2-}$ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate ····· DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, *et al.* (145)

Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation ····· PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, *et al.* (152)

Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions ····· MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, *et al.* (161)

Arsenic(Ⅴ) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal ····· ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, *et al.* (170)

Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid ····· MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, *et al.* (179)

Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol ····· REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, *et al.* (187)

Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater ····· ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, *et al.* (195)

Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor ····· XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying (202)

Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor ····· DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, *et al.* (212)

Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation ····· CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei (219)

Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System ····· GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, *et al.* (227)

Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant ····· LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, *et al.* (232)

Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process ····· LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, *et al.* (239)

Combined Process of DNBF-O_3-GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal ····· ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, *et al.* (247)

Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge ····· SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, *et al.* (256)

Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor ····· ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, *et al.* (263)

Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H_2S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion ····· HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, *et al.* (269)

Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin ····· LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, *et al.* (276)

Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge ····· LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, *et al.* (284)

Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation ····· WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, *et al.* (292)

Diurnal Variations of CH_4 and N_2O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter ····· YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, *et al.* (300)

Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District ····· WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, *et al.* (310)

Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N_2O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System ····· HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, *et al.* (321)

Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ^{13}C-CO_2 Pulse-labeling ····· CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, *et al.* (331)

Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi ··· LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, *et al.* (339)

Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions ····· ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, *et al.* (348)

Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration ····· XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, *et al.* (355)

Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale ····· LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, *et al.* (363)

Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals ····· ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, *et al.* (371)

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area ····· LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, *et al.* (379)

Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash ····· ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, *et al.* (389)

Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures ····· FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, *et al.* (399)

Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System ····· LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, *et al.* (406)

Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream ····· ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, *et al.* (415)

Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation ····· DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, *et al.* (422)

Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil ····· WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, *et al.* (430)

Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies ····· ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, *et al.* (438)

Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physiochemical and Biological Factors in Poyang Lake ····· YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, *et al.* (450)

Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures ····· ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, *et al.* (460)

Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators ····· ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, *et al.* (467)