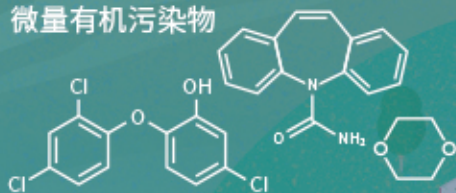


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况

叶璞¹, 游文丹¹, 杨滨^{1*}, 陈阳², 汪立高², 赵建亮¹, 应光国¹

(1. 华南师范大学环境学院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广州 510006; 2. 雅居乐环保集团, 玉林市新滔环保科技有限公司, 玉林 537000)

摘要: 本研究采用固相萃取结合高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪监测了 17 种苯二氮䓬类药物、14 种酸性药物和 5 种中性药物在广东省广州市的 4 座医院污水处理系统(H1~H4)和 3 座城市污水处理厂(W1~W3)中的污染特征。结果表明, 在医院污水处理系统中检测到 10 种苯二氮䓬类药物、8 种酸性药物和 3 种中性药物, 进出水中的浓度范围分别为 0.41~23 376 ng·L⁻¹ 和 0.11~22 888 ng·L⁻¹; 在城市污水处理厂中检测到 8 种苯二氮䓬类药物、8 种酸性药物和 4 种中性药物, 进出水中的浓度范围分别为 0.4~1 695 ng·L⁻¹ 和 0.1~1 526 ng·L⁻¹。其中, 检测到浓度较高的苯二氮䓬类药物分别为劳拉西泮[(53.1 ± 2.7) ng·L⁻¹, H1]、奥沙西泮[(39.5 ± 4.1) ng·L⁻¹, W2]和氯氮平[(30.6 ± 4.0) ng·L⁻¹, W1], 布洛芬[(19 014 ± 5 430) ng·L⁻¹, H1]和扑热息痛[(2 600 ± 570) ng·L⁻¹, H2]分别是酸性和中性药物中检测浓度最高的药物。大部分苯二氮䓬类药物在医院污水处理系统和污水处理厂中的去除率均低于 30%。酸性和中性药物的去除率远高于苯二氮䓬类药物, 且在污水处理厂中的去除率大部分在 60%~99% 之间, 高于医院污水处理系统(10%~60%)。最后, 根据人均污染负荷推算了典型药物在广东省和广州市的使用量以及广州市的年排放量, 20 种药物在广东省和广州市的总使用量分别为 30 371 kg·a⁻¹ 和 3 942 kg·a⁻¹, 其中扑热息痛和布洛芬的使用量最高, 苯二氮䓬类药物中奥沙西泮和劳拉西泮也有较高的使用量。20 种药物在广州市的排放量达到了 1 456 g·a⁻¹, 各类药物的排放量范围为 3.07(甲芬那酸)~378 g·a⁻¹(奥沙西泮)。

关键词: 药物; 污水处理厂; 医院废水; 去除率; 使用量和排放量

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2928-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202011001

Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants

YE Pu¹, YOU Wen-dan¹, YANG Bin^{1*}, CHEN Yang², WANG Li-gao², ZHAO Jian-liang¹, YING Guang-guo¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Yulin Xintao Environmental Protection Technology Co., Ltd., Agile Environmental Protection Group, Yulin 537000, China)

Abstract: In this study, solid phase extraction (SPE) coupled with high-performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was used to track the contamination of 17 benzodiazepines, 14 acidic pharmaceuticals, and 5 neutral pharmaceuticals in 4 hospital wastewater treatment systems and 3 municipal wastewater treatment plants in Guangzhou, Guangdong Province. The results showed that a total of 10 benzodiazepines, 8 acidic, and 3 neutral pharmaceuticals were detected in the hospital wastewater treatment systems with concentrations in the ranges of 0.41-23 376 ng·L⁻¹ and 0.11-22 888 ng·L⁻¹ in the influents and effluents, respectively; The 8 benzodiazepines, 8 acidic, and 4 neutral pharmaceuticals were detected in the municipal wastewater treatment plants with concentrations in the ranges of 0.4-1 695 ng·L⁻¹ (influent) and 0.1-1 526 ng·L⁻¹ (effluent). Among them, high levels of benzodiazepine compounds including lorazepam [(53.1 ± 2.7) ng·L⁻¹, H1], oxazepam [(39.5 ± 4.1) ng·L⁻¹, W2] and clozapine [(30.6 ± 4.0) ng·L⁻¹, W1] were detected. Ibuprofen [(19 014 ± 5 430) ng·L⁻¹, H1] and paracetamol [(2 600 ± 570) ng·L⁻¹, H2] were found to have the highest concentrations for the acidic and neutral pharmaceuticals, respectively. Less than 30% of benzodiazepines were removed in hospital wastewater treatment systems and municipal wastewater treatment plants; however, acidic and neutral pharmaceuticals had higher removal rates. The municipal wastewater treatment plants had greater performance in the removal of acidic and neutral pharmaceuticals (mostly 60%-99%) than the hospital wastewater treatment systems (mostly 10%-60%). Finally, the usage and pollution emissions of 20 typical pharmaceuticals in Guangzhou and Guangdong Province were calculated based on the average emission per person. The total amount of usage in Guangzhou and Guangdong was 3 942 kg·a⁻¹ and 30 371 kg·a⁻¹, respectively. Paracetamol and ibuprofen had the greatest values, as did oxazepam and lorazepam benzodiazepines. The emission rate of these 20 pharmaceuticals in Guangzhou reached 1 456 g·a⁻¹ with concentrations ranging from 3.07 (mefenamic acid) to 378 g·a⁻¹ (oxazepam).

Key words: pharmaceuticals; wastewater treatment plants; hospital wastewater; removal; usage and emission amount

收稿日期: 2020-11-01; 修订日期: 2020-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877358); 广西重点研发计划项目(2018AB36018)

作者简介: 叶璞(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染化学, E-mail: pu.ye@m.scnu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: bin.yang@m.scnu.edu.cn

药物和个人护理品 (PPCPs) 作为一类新兴有机污染物, 受到人们的广泛关注. 环境中常见的药物有抗生素、激素类药物和非甾体抗炎药等, 而对于镇静催眠等精神活性药物报道较少. 药物在低剂量就能对环境中的生物产生影响, 例如苯二氮䓬类镇静催眠药物奥沙西泮在环境浓度下就会改变野生欧洲鲈鱼 (*Perca fluviatilis*) 的活动行为和摄食率^[1]. 解热镇痛药物布洛芬和萘普生会引起大型水蚤 (*Daphnia magna*) 的 DNA 损伤和氧化应激^[2]. 精神类药物氟西汀和舍曲林在鱼体的鱼肉组织和肝脏内能经常检测到, 最高含量达到 $545 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[3], 表明该类药物在鱼类中具有生物蓄积性, 可通过食物网进行生物放大.

药物与人们的生产生活息息相关, 其生产量和使用量都很高. 根据国际麻醉品管理局 (INCB 2019) 的报告^[4], 2018 年苯二氮䓬类药物的生产总量超过 199 t, 且有 100 多个国家使用该类镇静催眠药物. 布洛芬在中国的年产量达到 9 000 t 以上^[5]. 2018 年, 氟西汀和舍曲林在巴西的使用量分别达到了 9.6 t 和 14.5 t^[6]. 药物不能被人体或其他生物体完全代谢, 母体化合物和代谢产物会随尿液或粪便排出体外, 进入污水处理系统^[7,8]. 医院和污水处理厂是药物及其代谢产物进入水生环境的最重要途径^[9]: 有研究者在巴西医院废水中检测到 1 000 多种药物以及 250 多种代谢产物^[10], 浓度在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间; 污水处理厂大多针对 COD、BOD、氮和磷等指标设计, 传统的污水处理工艺对药物很难完全去除^[11-14].

因此, 本实验选取广东省广州市范围内 4 座医院污水处理系统和 3 座城市污水处理厂, 通过高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪 (HPLC-MS/MS) 监测 17 种苯二氮䓬类药物、14 种酸性药物和 5 种中性药物在污水中的污染特征, 探讨了典型药物在医院污水处理系统和污水处理厂中的去除情况, 并且根据人均污染负荷推算了多种药物在广东省和广州市的使用量以及年排放量.

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

17 种苯二氮䓬类药物包括阿普唑仑 (alprazolam)、溴西泮 (bromazepam)、氯氮䓬 (chlordiazepoxide)、氧异安定 (clobazam)、氯硝西泮 (clonazepam)、氯氮平 (clozapine)、地西泮 (diazepam)、艾司唑仑 (estazolam)、氟硝西泮 (flunitrazepam)、氟西泮 (flurazepam)、劳拉西泮 (lorazepam)、咪达唑仑 (midazolam)、硝西泮

(nitrazepam)、去甲西泮 (nordiazepam)、奥沙西泮 (oxazepam)、普拉西泮 (prazepam) 和替马西泮 (temazepam). 14 种酸性药物包括水杨酸 (salicylic acid)、氯贝酸 (clofibric acid)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)、二甲四氯苯氧乙酸 (MCPA)、布洛芬 (ibuprofen)、灭草松 (bentazone)、非诺洛芬 (fenopfen)、吲哚美辛 (indometacin)、甲氯芬那酸 (meclofenamic acid)、甲芬那酸 (mefenamic acid)、吉非罗齐 (gemfibrozil)、托灭酸 (tolfenamic acid)、酮基布洛芬 (ketoprofen) 和萘普生 (naproxen). 5 种中性药物为扑热息痛 (paracetamol)、扑米酮 (primidone)、环磷酰胺 (cyclophosphamide)、氟西汀 (fluoxetine) 和舍曲林 (sertraline). 上述药物的标准品和内标均购自于美国 Cerilliant 公司或德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 纯度都大于 98%, 药品详细信息见文献^[15,16]. 实验所使用的试剂均为色谱纯, 甲醇、乙腈、乙酸乙酯和二氯甲烷购买自德国 Merck 公司, 甲酸、乙酸铵购买自上海安谱实验科技股份有限公司. Oasis HLB 固相萃取小柱 (6cc, 500 mg) 购自美国 Waters 公司. 实验所需的超纯水由英国 ELGA 超纯水系统提供.

1.2 样品采集

本研究选择了广东省广州市的 4 座医院污水处理系统 (H1、H2、H3、H4) 和 3 座城市污水处理厂 (W1、W2、W3) 作为研究对象. 图 1 是医院污水处理系统, 主要包括栅格、调节池和加氯消毒处理单元. 城市污水处理厂的基本信息如表 1 所示, 进水主要是来自城市生活污水.

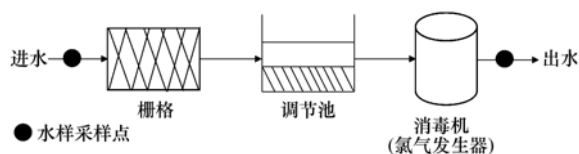


图 1 医院污水处理系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of a hospital wastewater treatment system

样品采集医院污水处理系统和城市污水处理厂的进出水. 采用 1 L 的棕色玻璃瓶采集污水, 每个采样点 3 个平行. 使用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸调节水样 pH 值至 3, 再加入甲醇 (5%, 体积分数) 来抑制微生物活性, 低温运输至实验室, 立即放入 4°C 冷库进行保存, 并在 48 h 内进行样品前处理.

1.3 样品前处理及仪器分析

采集的水样先用玻璃纤维滤膜过滤, 分离水样中的悬浮颗粒物. 悬浮颗粒物中的目标化合物通过溶剂超声提取, 然后合并到水样一起进行前处理. 超声提取分两次, 第一次用 10 mL 甲醇, 第二次用 5 mL 甲醇和 5 mL 0.1% 甲酸水溶液. 每次提取将样品

表 1 3 座城市污水处理厂的基本情况

Table 1 Basic information on the three municipal wastewater treatment plants

名称	处理类型	平均流量 /m ³ ·d ⁻¹	服务人口 /万人	消毒工艺	水力停留时间 /h
W1	UNITANK	220 000	39	Cl ₂	13
W2	A ² /O	165 000	42.8	Cl ₂	12
W3	改良型 A/O	200 000	54	Cl ₂	10

涡旋 20 s, 然后超声处理 10 min 后, 再以 3 000 r·min⁻¹ 的转速离心 5 min, 最后将提取液倒入水样中. HLB 萃取柱用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化, 水样加入内标后, 以 5 mL·min⁻¹ 的流速通过 HLB 萃取柱. 富集结束后, 用 25 mL 5% 甲醇水润洗采样瓶 2 次, 并将 HLB 萃取柱抽干. 然后使用 5 mL 甲醇、4 mL 乙酸乙酯和 3 mL 二氯甲烷将目标化合物洗脱下来, 用氮气将溶剂吹干, 最后用 1 mL 甲醇定容, 冷冻保存在 2 mL 棕色进样小瓶中.

仪器分析方法详细信息见文献[15, 16], 17 种苯二氮䓬类药物使用 Waters 高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪 (Waters ACQUITY UPLC I-Class 液相系统和 Waters Xevo TQ-S 三重四级杆质

谱仪) 进行检测, 14 种酸性药物和 5 种中性药物使用 Agilent 高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪 (Agilent 1290 II 液相系统和 Agilent 6495 三重四级杆质谱仪) 进行检测.

1.4 质量控制和质量保证

所有目标化合物均通过内标法测定, 以 10 倍和 3 倍信噪比获得不同基质下每种目标化合物的方法定量限 (MQL) 和方法检出限 (MDL). 通过基质加标测定回收率. 3 类药物的方法定量限 (MQL) 和方法检出限 (MDL) 以及回收率如表 2 所示. 此外, 样品检测时, 每 9 个样品回测一次标样进行质量控制. 每批测试需运行仪器空白样品、程序空白样品和标准混合物样品, 在空白样品中均未发现目标化合物.

表 2 3 类药物的方法定量限 (MQL) 和方法检出限 (MDL) 以及回收率

Table 2 Method limits of quantification (MQLs), method detection limits (MDLs), and recovery rates for three classes of pharmaceuticals

药物	方法定量限 (MQL) /ng·L ⁻¹	方法检出限 (MDL) /ng·L ⁻¹	回收率/%
苯二氮䓬类药物	0.02 ~ 0.41	0.005 ~ 0.12	55.6 ~ 130
酸性药物	0.20 ~ 14.08	0.06 ~ 4.23	64.0 ~ 109
中性药物	0.15 ~ 0.59	0.05 ~ 0.18	70.0 ~ 208

1.5 使用量和排放量的估算

采用人均污染负荷来反向推算出药物使用量 (U , kg·a⁻¹), 通过污水处理厂的出水估算废水中残留药物的质量负荷 (M , g·a⁻¹) [17-19], 如式 (1) 和 (2) 所示:

$$U = L_{\text{Influent}} \times P_{\text{Total}} \times 365.25 \times 10^{-9} \quad (1)$$

$$M = c_{\text{Effluent}} \times Q \times 365.25 \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中, L_{Influent} 表示城市污水处理厂进水中目标化合物的人均污染负荷 [$\mu\text{g} \cdot (\text{d} \cdot \text{person})^{-1}$], 即污水处理厂数据的平均值, P_{Total} 表示总的人口数, 广东省和广州市人口数据由中国统计局获得, c_{Effluent} 表示城市污水处理厂中目标化合物在出水中的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$), Q 表示每个污水处理厂的日平均水流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 典型药物在医院废水中的污染特征

在 4 座医院废水中共检测到 10 种苯二氮䓬类药物、8 种酸性药物和 3 种中性药物, 如图 2 和图 3 所示. 苯二氮䓬类药物在医院废水中的检出率较高, 例如去甲西洋和地西洋在 4 座医院废水中均有检

出, 阿普唑仑和艾司唑仑在 3 座医院的进出水中均有检出. 其中进水中检测出平均浓度最高的 3 种物质分别为劳拉西洋 [$(41.5 \pm 17.1) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$]、奥沙西洋 [$(24.4 \pm 8.8) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$] 和咪达唑仑 [$(14.3 \pm 3.4) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$], 在出水检测出平均浓度最高的为劳拉西洋 [$(40.2 \pm 18.7) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$]、奥沙西洋 [$(19.0 \pm 2.9) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$] 和咪达唑仑 [$(10.6 \pm 2.4) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$]. 在检测出的 11 种酸性和中性药物中, 有 7 种药物在 4 座医院的进出水中均有检出, 舍曲林和蔡普生只在 2 座医院废水中检测到, 而灭草松和氟西汀只在 1 座医院进出水中检测到. 其中布洛芬和扑热息痛的检出浓度特别高, 布洛芬在进水和出水的平均浓度分别为 $(8\,036 \pm 7\,623) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(5\,637 \pm 8\,456) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 扑热息痛在进、出水的平均浓度分别为 $(1\,667 \pm 614) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(743 \pm 687) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 在剩余的 9 种物质中进水平均浓度最高的 3 种物质为酮基布洛芬 [$(19.2 \pm 8.5) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$]、非诺洛芬 [$(17.4 \pm 9.1) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$] 和吲哚美辛 [$(9.9 \pm 11.8) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$], 而在出水中平均浓度最高的 3 种物质分别为非诺洛芬 [$(14.3 \pm 6.6) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$]、酮基布洛芬

[$(7.3 \pm 4.6) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$] 和 吡哌美辛 [$(2.8 \pm 1.5) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$]. 在不同医院的进水中检测到的物质种类不同以及物质浓度有所差异, 造成的原因可能由于这 4 座医院的类型和专业科室不同, 使用的药物的种类和剂量不同.

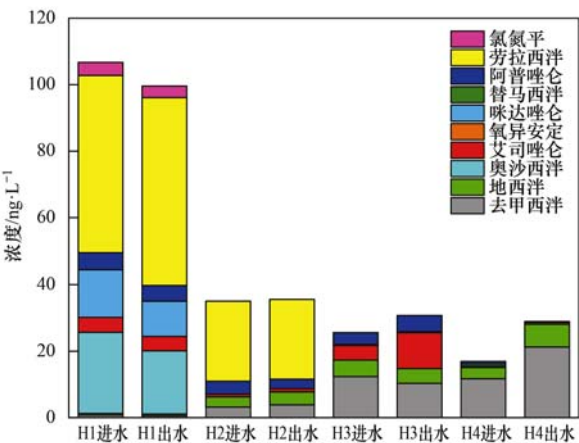


图 2 苯二氮䓬类药物在医院污水处理系统中的浓度
Fig. 2 Concentrations of benzodiazepines in hospital wastewater treatment systems

在医院废水处理系统中检测出来的布洛芬浓度和 Kosma 等^[20]在希腊医院废水处理系统中检测浓度相差不大, 进水平均浓度为 $7\,800 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水平均浓度为 $600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 扑热息痛的浓度则低于他们所检测到的 $9\,300 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (进水) 和 $3\,600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$

(出水). Sim 等^[21]在韩国医院污水处理系统进水中检出的蔡普生的最低浓度为 $306 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远远高于本次检测的蔡普生进水浓度 $3.23 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Santos 等^[22]在葡萄牙的 4 所医院污水处理系统出水中有 2 所医院检测到阿普唑仑的浓度为 $4.58 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 和本次检测出的阿普唑仑浓度相差不大. Kosjek 等^[23]在斯洛文尼亚医院污水处理系统检出的地西泮浓度为 $17 \sim 111 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 高于本次实验检测出的 $0.40 \sim 8.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Xiang 等^[24]在上海 3 所医院废水中检测到的浓度最高的苯二氮䓬类药物分别是劳拉西泮 ($22.26 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和奥沙西泮 ($11.63 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 与本实验结果相似, 但是却在地表水中检出劳拉西泮浓度高达 $46.83 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 典型药物在医院废水中的去除情况

计算了检测到的 21 种药物在 4 所医院污水处理系统中的去除率, 如图 4 所示. 苯二氮䓬类药物在医院废水处理系统中的去除率整体不高, 除了替马西泮的去除率达到 57.1% (H4) 之外, 其他药物的去除率都低于 30%. 其中, 咪达唑仑的去除率为 26.1% (H1), 奥沙西泮的去除率为 22.2% (H1), 氯氮平的去除率为 11.9% (H1). 不同的医院对同一目标化合物的去除率差异很大, 例如去甲西泮的去除率为 $-81.2\% \sim 22.7\%$, 地西泮的去除率范围为 $-105\% \sim 10.7\%$, 艾司唑仑的去除率为 $-146\% \sim$

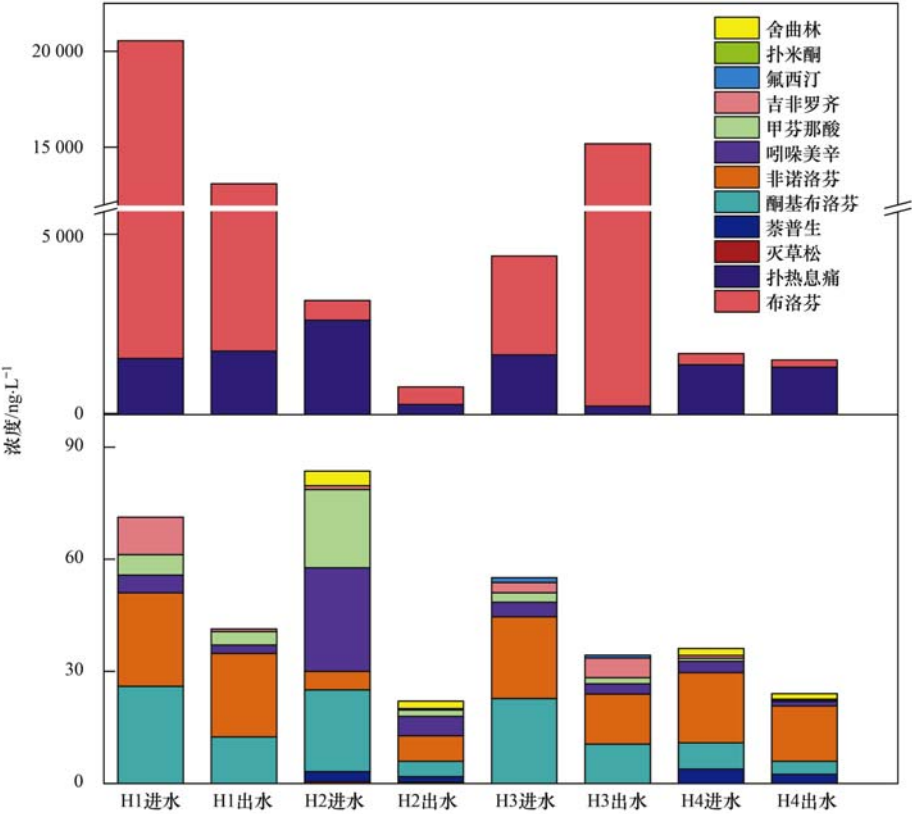


图 3 酸性药物和中性药物在医院污水处理系统中的浓度

Fig. 3 Concentrations of acidic and neutral pharmaceuticals in hospital wastewater treatment systems

3.7%,阿普唑仑的去除率为 $-35.5\% \sim 0\%$,而且去除率普遍不高.酸性和中性药物的去除率大部分都高于苯二氮䓬类药物,例如扑热息痛的去除率可以达到 90.3% (H2)和 87.6% (H3),布洛芬去除率为 40.0% (H1)和 35.0% (H4),吉非罗齐(93.0% ,

H1)、甲芬那酸(92.0% , H2)、吲哚美辛(81.0% , H2)和酮基布洛芬(81.0% , H2)在个别医院废水中也可以达到较高的去除率.不同医院对同一药物的去除效率不同,这可能与不同医院的水力停留时间和消毒剂浓度等因素有关.

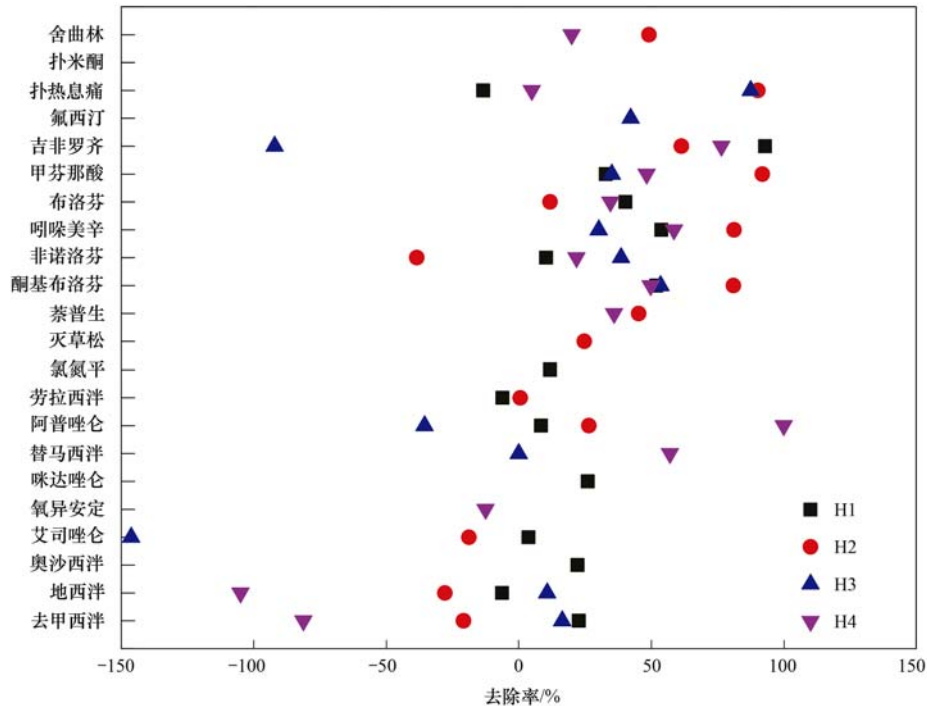


图4 典型药物在医院污水处理系统中的去除情况

Fig. 4 Removal efficiencies of typical pharmaceuticals in hospital wastewater treatment systems

医院废水处理系统对不同种类药物的去除主要跟加氯消毒处理单元有关,因此药物与氯的反应活性决定了去除率的大小.例如去甲西泮和地西泮与次氯酸的二级反应速率常数较低,分别为 $0.19 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $0.35 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[25],所以这两个药物的去除率在10%左右;萘普生和扑热息痛与次氯酸的二级反应速率常数分别为 $2.5 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $150 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s}) \cdot \text{s}^{-1}$ ^[26],所以萘普生的去除率在30%左右,扑热息痛的去除率则达到了85%以上.有些药物的去除率为负,这可能是其代谢产物在合适的条件下转化为母体化合物,有研究表明磺胺甲噁唑在合适的条件下就会发生这种转化,卡马西平在特定条件下也能发生这种反转化现象^[27,28].所以之后的研究中不但要研究母体化合物和代谢产物的持久性和毒性,还要研究母体化合物和代谢产物之间的相互转化以及所需要的条件.

2.3 典型药物在污水处理厂中的污染特征

在3座污水处理厂进出水中检测到8种苯二氮䓬类药物、8种酸性药物和4种中性药物,如图5和图6所示.8种苯二氮䓬类药物在污水处理厂进出水中的检出率为100%.在污水处理厂的进水中,检

测出平均浓度最高的前3种物质分别为劳拉西泮 $[(37.2 \pm 15.4) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、奥沙西泮 $[(33.0 \pm 6.5) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 和氯氮平 $[(21.8 \pm 8.1) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$;在出水中检测出平均浓度最高的物质也是这3种,奥沙西泮 $[(52.3 \pm 28.5) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、劳拉西泮 $[(31.4 \pm 10.7) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 和氯氮平 $[(13.0 \pm 11.8) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$.在检测出的12种酸性和中性药物中,除了灭草松只在2座污水处理厂进水和1座污水处理厂出水检测到之外,其他的药物均达到了100%的检出率.其中,布洛芬和扑热息痛的检出浓度和医院中检测的结果类似,是其他目标化合物的几百倍,在污水处理厂的进水中检测到的扑热息痛和布洛芬的平均浓度分别为 $(1193 \pm 350) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(320 \pm 145) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,在出水中检测到的平均浓度分别为 $(445 \pm 644) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(13.3 \pm 3.8) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.剩下的药物中,在进水中检测出平均浓度最高的3种药物为非诺洛芬 $[(30.6 \pm 14.5) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、酮基布洛芬 $[(24.8 \pm 3.8) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 和吉非罗齐 $[(15.7 \pm 13.3) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$,在出水中检测出平均浓度最高的3种物质为非诺洛芬 $[(41.2 \pm 18.4) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、扑米酮 $[(4.3 \pm 0.87) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$ 和甲芬那酸 $[(3.6 \pm 6.0) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}]$.

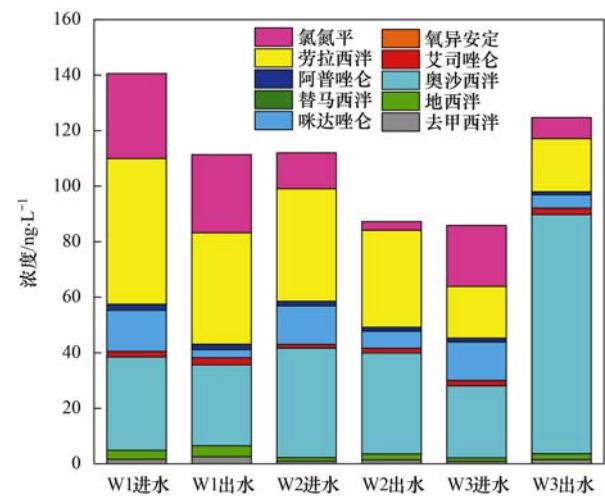


图 5 苯二氮䓬类药物在城市污水处理厂进出水中的浓度

Fig. 5 Concentrations of benzodiazepines in the influents and effluents of municipal wastewater treatment plants

在污水处理厂中检测出浓度最高的苯二氮䓬类药物为劳拉西泮和奥沙西泮,可见这两种药物在广州的用量比较多.有研究指出奥沙西泮是多种苯二氮䓬类药物如地西泮、普拉西泮、替马西泮和氯氮䓬的代谢产物^[23,29~31],这也可能是造成奥沙西泮检出浓度较高的原因之一.布洛芬和扑热息痛是全世界范围内最著名和使用最广泛的非处方药^[32],这就导致在进水和出水中的浓度特别高.

2.4 典型药物在污水处理厂中的去除情况

图 7 显示了检测到的 20 种药物在污水处理厂的去除情况.其中苯二氮䓬类药物氯氮䓬和咪达唑仑有较高的去除率,氯氮䓬在 W2 和 W3 中的去除

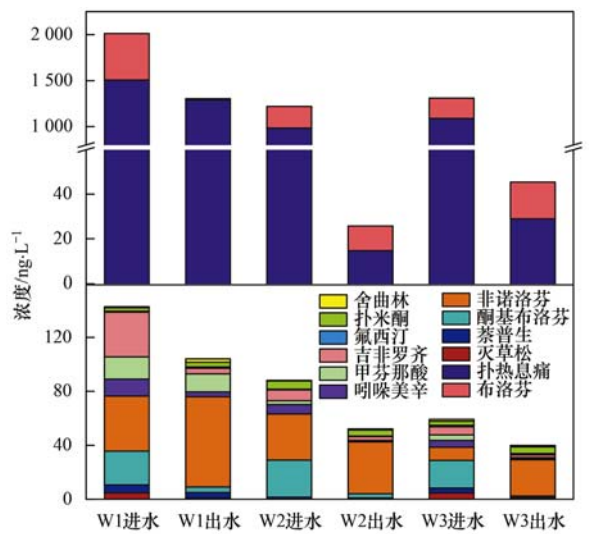


图 6 酸性药物和中性药物在城市污水处理厂进出水中的浓度

Fig. 6 Concentrations of acidic and neutral pharmaceuticals in the influents and effluents of municipal wastewater treatment plants

率分别达到了 75.8% 和 65.6%,咪达唑仑在 3 个污水处理厂都有较高的去除率,分别为 80.0%、55.3% 和 65.0%.考虑到氯氮䓬和咪达唑仑的 $\lg K_{ow}$ 都很高,分别为 3.35 和 4.33,两者可能主要是由污泥吸附去除.有研究指出氯氮䓬在污水处理厂中的去除方式主要为污泥吸附^[19].奥沙西泮、阿普唑仑、劳拉西泮和普拉西泮也都有一定的去除率,为 10%~20%.除了扑米酮、舍曲林和非诺洛芬的去除率是负值之外,剩余的酸性和中性药物都有很高的去除率,萘普生的去除率在 33.0%~62.0%,灭草松、酮基布洛芬、吲哚美辛、布洛芬和吉非罗齐去

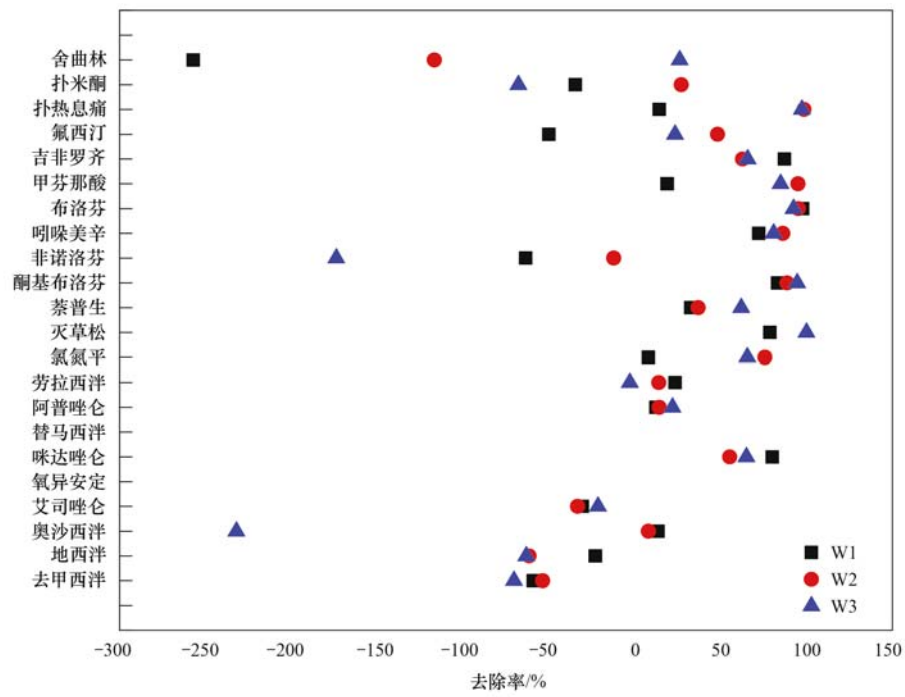


图 7 典型药物在城市污水处理厂的去除情况

Fig. 7 Removal efficiencies of typical pharmaceuticals from municipal wastewater treatment plants

除率在 62.8%~97.0%。甲芬那酸和扑热息痛的去除率除去 W1 这个点之后也很高,甲芬那酸的去除率为 84.9% (W3) 和 95.0% (W2),扑热息痛的去除率为 97.3% (W3) 和 98.5% (W2)。氟西汀则在 3 座污水处理厂中的去除率差异较大,分别为 -50.0% (W1)、48.2% (W2) 和 23.5% (W3)。Pivetta 等^[6]在对巴西的 5 座污水处理厂进行研究时,也发现氟西汀在不同处理工艺之间去除率各不相同。

以上可见常规的污水处理厂并不能完全去除这些药物^[33]。药物去除率低可能和药物的结构有关,大部分药物结构复杂并且存在多个芳香环,增加了药物降解的难度,而且苯二氮䓬类药物大多为卤代化合物,而卤素在化学结构中的存在大大降低了苯二氮䓬类药物对生物降解的敏感性^[34,35],这也说明了为何大部分苯二氮䓬类药物降解率低于酸性和中性药物。此外,有些药物还出现了负的去除率,有可能是这些药物在人体中以结合态的形式排泄出去,在污水处理厂中被酶解为母体化合物,即出现了脱结合现象^[36],从而导致出水中的目标化合物浓度增加^[11]。

2.5 典型药物使用量和污水排放量估算

基于污水处理厂的人均污染负荷和人口总数,以及污水的排放浓度,计算了广东省和广州市的药物年使用量和广州市药物在废水中的年排放量,具体数据如表 3 所示。在使用量上来看,扑热息痛和布洛芬的使用量远远超过其他药物,非诺洛芬、酮基布洛芬、吉非罗齐、吲哚美辛、甲芬那酸和灭草松的使用量(广东省)都大于 100 kg·a⁻¹,在苯二氮䓬类药物中,使用量多的药物有劳拉西泮、奥沙西泮、氯氮平和咪达唑仑。从排放量来看的话,奥沙西泮、劳拉西泮、非诺洛芬和扑热息痛的排放量远高于 100 g·a⁻¹,布洛芬和氯氮平的排放量 >80 g·a⁻¹,其余的药物的排放量都低于 50 g·a⁻¹。总体上,估算广东省的 20 种药物使用量达到了 30 371 kg·a⁻¹,其中苯二氮䓬类药物为 1 960 kg·a⁻¹,其他类药物使用量为 28 411 kg·a⁻¹。20 种药物在广州市的排放量达到了 1 456 g·a⁻¹,如此大的排放量需要引起人们的重视。

药物经过污水处理厂的出水进入水环境中,可能对水生生物造成影响,主要看药物在水环境中的持久性、生物累积和生物毒性。有研究通过药物在水/沉积物中的消散时间 TD50 将药物分为 3 个等级^[37],其中布洛芬属于最低等级 TD50 < 6 d,奥沙西泮和地西泮分别为中等和最高等,TD50 分别为 54 d 和 311 d。有些药物在水环境中的浓度不高,但是却可以通过生物富集的方式在生物体内积累,氟

表 3 广东省和广州市药物使用量和广州市药物排放量的估算

目标化合物	使用量/kg·a ⁻¹		排放量/g·a ⁻¹
	广东省	广州市	广州市
去甲西洋	20.2	2.6	12.8
地西洋	33.0	4.3	18.6
奥沙西洋	574	74.6	378
艾司唑仑	31.2	4.1	15.5
咪达唑仑	254	33.0	34.1
阿普唑仑	30.0	3.9	10.1
劳拉西洋	623	80.8	217
氯氮平	394	51.1	84.5
灭草松	93.5	12.1	6.3
萘普生	65.2	8.5	13.9
酮基布洛芬	426	55.4	19.1
非诺洛芬	462	60.0	300
吲哚美辛	139	18.1	12.0
布洛芬	5 523	717	94.6
甲芬那酸	133	17.3	3.1
吉非罗齐	260	33.8	21.3
氟西汀	14.1	1.8	4.7
扑热息痛	21 210	2 753	170
扑米酮	67.7	8.8	31.5
舍曲林	16.4	2.1	9.9

西汀在蜗牛体内的生物富集系数达到 3 000^[38],舍曲林在贻贝中的生物富集系数高达 32 022^[39]。关于生物毒性方面的研究也较多^[40,41],有学者发现有些物质除了母体化合物对生物产生毒性之外,其产物也具有毒性,甚至比母体化合物更具毒性,如萘普生的光降解产物对藻类、轮虫和微甲壳类动物的毒性比母体化合物更大^[42]。有些药物虽然在环境中存在浓度很低,但是多种药物的存在,使得药物发生协同作用,这将加强了生物复合毒性。以上的种种因素使得人们要对多种药物进行深入研究,不但要监测母体化合物也要监测其代谢转化产物,此外还需通过提升水处理技术,直接减少源的排放。

3 结论

(1) 在广州市 4 座医院废水处理系统和 3 座城市污水处理厂的进出水中共检测到 22 种药物,包括 10 种苯二氮䓬类药物、8 种酸性药物和 4 种中性药物。浓度较高的 3 个苯二氮䓬类药物分别为劳拉西泮、奥沙西泮和氯氮平,布洛芬和扑热息痛分别是酸性和中性药物中检测浓度最高的药物。

(2) 苯二氮䓬类药物在医院污水处理系统和污水处理厂中的去除率均低于 30%。酸性和中性药物的去除率远高于苯二氮䓬类药物,且在污水处理厂中的去除率高于医院污水处理系统。

(3) 扑热息痛和布洛芬在广东省和广州市的使用量最高,并且是其他药物的几十、几百倍,苯二氮

草类药物中奥沙西洋和劳拉西洋也有较高的使用量. 20 种药物在广州市的排放量达到了 $1456 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$, 各类药物的排放量范围为 3.07 (甲芬那酸) $\sim 378 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ (奥沙西洋).

参考文献:

- [1] Brodin T, Fick J, Jonsson M, *et al.* Dilute concentrations of a psychiatric drug alter behavior of fish from natural populations [J]. *Science*, 2013, **339**(6121): 814-815.
- [2] Gómez-oliván L M, Galar-martínez M, García-Medina S, *et al.* Genotoxic response and oxidative stress induced by diclofenac, ibuprofen and naproxen in *Daphnia magna* [J]. *Drug and Chemical Toxicology*, 2014, **37**(4): 391-399.
- [3] Ramirez A J, Brain R A, Usenko S, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(12): 2587-2597.
- [4] United Nations. Psychotropic substances 2019[R]. New York: International Narcotics Control Board, 2019. 36-41.
- [5] Ma Y X, Zhang X, Zhu Z Y, *et al.* Process intensification and waste minimization for ibuprofen synthesis process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **194**: 396-405.
- [6] Pivetta R C, Rodrigues-Silva C, Ribeiro A R, *et al.* Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **727**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138661.
- [7] Hummel D, Löffler D, Fink G, *et al.* Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7321-7328.
- [8] Jelic A, Rodriguez-mozaz S, Barceló D, *et al.* Impact of in-sewer transformation on 43 pharmaceuticals in a pressurized sewer under anaerobic conditions[J]. *Water Research*, 2015, **68**: 98-108.
- [9] Nunes C N, dos Anjos V E, Quinária S P. Determination of diazepam and clonazepam in natural water-a voltammetric study [J]. *Electroanalysis*, 2018, **30**(1): 109-118.
- [10] Becker R W, Ibáñez M, Lumbaque E C, *et al.* Investigation of pharmaceuticals and their metabolites in Brazilian hospital wastewater by LC-QTOF MS screening combined with a preliminary exposure and *in silico* risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **699**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134218.
- [11] Yuan S L, Jiang X M, Xia X H, *et al.* Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(10): 2520-2525.
- [12] Racamonde I, Rodil R, Quintana J B, *et al.* Determination of benzodiazepines, related pharmaceuticals and metabolites in water by solid-phase extraction and liquid-chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, **1352**: 69-79.
- [13] Yuan S L, Li X F, Jiang X M, *et al.* Simultaneous determination of 13 psychiatric pharmaceuticals in sewage by automated solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, **41**(1): 49-56.
- [14] Cunha D L, de Araujo F G, Marques M. Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity—a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(31): 24076-24091.
- [15] Chen F, Ying G G, Yang J F, *et al.* Rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of endocrine disrupting chemicals (EDCs), pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater irrigated soils[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2010, **45**(7): 682-693.
- [16] 雷浩俊, 杨滨, 叶璞, 等. 环境样品中苯二氮草类镇静催眠药物的分析方法[J]. *环境化学*, 2020, **39**(8): 2296-2306.
- [17] Lei H J, Yang B, Ye P, *et al.* Analytical method of benzodiazepines in environmental samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(8): 2296-2306.
- [18] Liu W R, Yang Y Y, Liu Y S, *et al.* Biocides in wastewater treatment plants: mass balance analysis and pollution load estimation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **329**: 310-320.
- [19] Huang Z, Zhao J L, Yang Y Y, *et al.* Occurrence, mass loads and risks of bisphenol analogues in the Pearl River Delta region, South China: urban rainfall runoff as a potential source for receiving rivers[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114361.
- [20] Lei H J, Yang B, Ye P, *et al.* Occurrence, fate and mass loading of benzodiazepines and their transformation products in eleven wastewater treatment plants in Guangdong province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **755**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142648.
- [21] Kosma C I, Lambropoulou D A, Albanis T A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 804-817.
- [22] Sim W J, Lee J W, Lee E S, *et al.* Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 179-186.
- [23] Santos L H M L M, Gros M, Rodriguez-Mozaz S, *et al.* Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 302-316.
- [24] Kosjek T, Perko S, Zupanc M, *et al.* Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment[J]. *Water Research*, 2012, **46**(2): 355-368.
- [25] Xiang J J, Wu M H, Lei J Q, *et al.* The fate and risk assessment of psychiatric pharmaceuticals from psychiatric hospital effluent [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **150**: 289-296.
- [26] Yang B, Xu C, Kookana R S, *et al.* Aqueous chlorination of benzodiazepines diazepam and oxazepam: kinetics, transformation products and reaction pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 1100-1109.
- [27] Sharma V K. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl_2 , ClO_2 , O_3 , and Fe(VI) : Kinetics assessment[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 1379-1386.
- [28] Ma L D, Li J, Li J J, *et al.* Occurrence and source analysis of selected antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and receiving surface water [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, **20**(7): 1020-1029.
- [29] Su T, Deng H P, Benskin J P, *et al.* Biodegradation of sulfamethoxazole photo-transformation products in a water/

- sediment test[J]. *Chemosphere*, 2016, **148**: 518-525.
- [29] 高凡钦. 五种苯二氮卓类安眠药的体外代谢研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014. 2-24.
- [30] Naggar A H, Elkaoutit M, Naranjo-rodriguez I, *et al.* Use of a Sonogel-Carbon electrode modified with bentonite for the determination of diazepam and chlordiazepoxide hydrochloride in tablets and their metabolite oxazepam in urine[J]. *Talanta*, 2012, **89**: 448-454.
- [31] Faïbushevich A A, Guliaeva L F, Grishanova A I, *et al.* Diazepam metabolism by multiple forms of cytochrome P-450 in rat liver microsomes[J]. *Biokhimiia* (Moscow, Russia), 1990, **55**(7): 1210-1215.
- [32] Malbos D. Ibuprofène et paracétamol, promouvoir le bon usage[J]. *Actualités Pharmaceutiques*, 2020, **59**(598): 20-22.
- [33] Khan H K, Rehman M Y A, Malik R N. Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: an insight on their occurrence in South Asia [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **271**, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111030.
- [34] Cirja M, Ivashechkin P, Schäffer A, *et al.* Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR) [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, **7**(1): 61-78.
- [35] Johnson A C, Jürgens M D, Williams R J, *et al.* Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, **348**(1-2): 167-175.
- [36] Jones O A H, Voulvoulis N, Lester J N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, **35**(4): 401-427.
- [37] Löffler D, Römbke J, Meller M, *et al.* Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(14): 5209-5218.
- [38] Du B W, Haddad S P, Scott W C, *et al.* Pharmaceutical bioaccumulation by periphyton and snails in an effluent-dependent stream during an extreme drought[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 927-934.
- [39] de Solla S R, Gilroy A M, Klinck J S, *et al.* Bioaccumulation of pharmaceuticals and personal care products in the unionid mussel *Lasmigona costata* in a river receiving wastewater effluent [J]. *Chemosphere*, 2016, **146**: 486-496.
- [40] Genario R, Giacomini A C V V, de Abreu M S, *et al.* Sex differences in adult zebrafish anxiolytic-like responses to diazepam and melatonin[J]. *Neuroscience Letters*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.neulet.2019.134548.
- [41] Kalichak F, Idalencio R, Rosa J G S, *et al.* Waterborne psychoactive drugs impair the initial development of zebrafish [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2016, **41**: 89-94.
- [42] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al.* Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **348**(1-3): 93-101.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)