

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

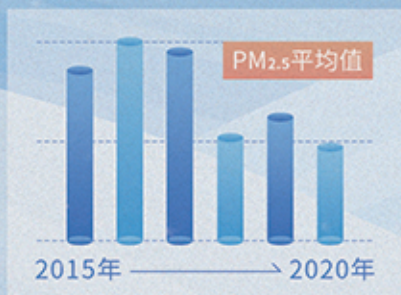
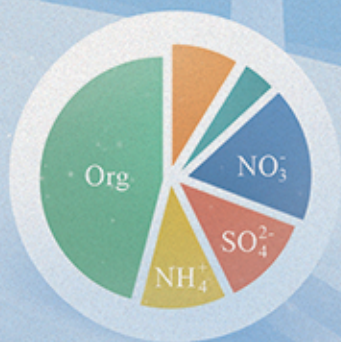
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京冬季奥运会历史同期大气PM_{2.5}污染特征分析

刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意,
曾立民, 吴志军, 胡敏



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2022年8月

第43卷 第8期
Vol.43 No.8

目次

北京冬季奥运会历史同期大气 PM _{2.5} 污染特征分析·····	刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意, 曾立民, 吴志军, 胡敏 (3895)
天津城区 2019 年 2~3 月气溶胶粒径分布特征观测分析·····	郝团, 蔡子颖, 刘敬乐, 王晓佳, 姚青 (3903)
长江中游地区 PM _{2.5} 重污染过程的典型天气环流分型及区域传输影响·····	王莹, 智协飞, 白永清, 董甫, 张玲 (3913)
滇中典型工矿城市大气干湿沉降重金属等元素特征及健康风险评价·····	范晨子, 刘永兵, 袁继海, 郭威, 孙冬阳, 刘成海 (3923)
典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性·····	秦涛, 李丽明, 王信梧, 杨文, 王晓丽, 徐勃, 耿春梅 (3934)
大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源·····	朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 罗静期, 高冉冉 (3944)
河南省 18 个城市大气污染物分布特征、区域来源和传输路径·····	刘光瑾, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 王克 (3953)
京津冀臭氧污染特征、气象影响及基于神经网络的预报效果评估·····	朱媛媛, 刘冰, 桂海林, 李健军, 汪巍 (3966)
2006~2020 年中国大气本底站 BC 气溶胶的时空分布特征·····	王红磊, 颜雪, 沈利娟, 柳竞先, 赵天良, 管小彬, 赵德龙 (3977)
钢铁生产行业二噁英污染特征变化及其排放因子·····	杨艳艳, 谢丹平, 付建平, 陈晓燕, 尹文华, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔 (3990)
长江流域着生藻类群落结构的格局及其生态评价·····	胡愈忻, 曹亮, 屈仁超, 黄杰, 胡圣, 周正, 王英才, 张静 (3998)
基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析·····	庞阔, 李敏, 刘璐, 杨璐, 赵洪军 (4008)
梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例·····	王超, 贾伯阳, 潘成勇, 何文战, 叶秋, 罗杉山, 张夏武 (4018)
基于土壤流失的农业面源 TN 和 TP 排海系数估算·····	王有霄, 黄翀, 刘高焕, 赵忠贺, 李贺, 刘庆生 (4032)
河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响·····	李好好, 黄懿梅, 郭威, 侯宏洋, 范梦苑, 齐照平, 贾鹏辉, 郭庆波 (4042)
联合 PMF 模型与稳定同位素的地下水污染溯源·····	张涵, 杜昕宇, 高菲, 曾卓, 程思茜, 许懿 (4054)
江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价·····	李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 王瑶, 卫承芳, 燕雯 (4064)
天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策·····	吴颜岐, 宋帅, 史雅娟, 刘莹, 杨胜杰 (4074)
宁夏第三排水沟中药物和个人护理品 (PPCPs) 的污染特征与生态风险评估·····	李富娟, 高礼, 李凌云, 郑兰香, 马兰, 杨桂钦 (4087)
再生水河道浮游生物多样性季节变化分析: 以北运河为例·····	袁训超, 王敏, 郭道宇, 吴东丽 (4097)
太湖草、藻湖区沉积物 WSOM 组成和分子结构分析·····	杜瑛珣, 戴家如, 张巧颖, 刘静静, 黄秀琳, 安世林, 文帅龙 (4108)
太湖氧化亚氮 (N ₂ O) 排放特征及潜在驱动因素·····	刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 杨艳, 周永强 (4118)
海绵城市生物滞留带重金属污染特征及风险评价·····	雷晓玲, 邱丽娜, 魏泽军, 杨程, 何博 (4127)
玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果·····	胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 陈柯沁, 罗师旭, 江长胜 (4136)
环境 pH 条件下 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素·····	刘颖, 郭依玮, 乔俊莲, 孙远奎 (4146)
新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价·····	谢宣宣, 艾力江·努尔拉, 买合木提·巴拉提, 仲乃福, 李南鑫 (4154)
宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征·····	沈聪, 张俊华, 刘吉利, 韩新宁, 尚天浩, 代金霞 (4166)
宁夏石嘴山市农用地土壤硒的富集因素·····	王莹, 刘海燕, 王泽晶, 张晓东, 王登红 (4179)
地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法·····	王锐, 余京, 李瑜, 周蛟, 贾中民, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (4190)
姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评价·····	于林松, 万方, 范海印, 康桂玲, 刘辉, 王东平, 徐佳 (4199)
基于特定源风险评估模型的小麦籽粒铅超标风险预测·····	杨阳, 李艳玲, 牛硕, 陈卫平, 王天齐, 王美娥 (4212)
柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险·····	朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 肖乃川, 董心月, 韦美溜, 宋波 (4219)
不同玉米品种 Cd、Pb、Zn 和 As 积累与转运特性·····	任超, 肖建辉, 李竞天, 杜倩倩, 朱利文, 王浩, 朱瑞颖, 赵海洋 (4232)
橡胶草 (TKS) 对铅镉污染农田土壤的修复潜力·····	张恒, 熊明彪, 王乾鑫, 孙博文, 饶逸驰, 程章, 徐小逊, 杨占彪, 鲜骏仁, 朱雪梅, 杨绍平, 杨远祥 (4253)
3 种地被竹对重金属复合污染农田土壤的修复潜力·····	张颖, 赵欣, 张圣虎, 漆丹, 王博, 陈引, 陆建刚 (4262)
连续施硅对双季稻镉硅累积效应的影响·····	彭华, 邓凯, 石宇, 魏维, 柳赛花, 纪雄辉 (4271)
改性壳聚糖负载氧化硅调控水稻对砷吸收与转运的影响·····	杨嘉仪, 孙梦强, 肖羽堂, 韦行, 张建强, 陈志良 (4282)
不同螯合剂和有机酸对苍耳修复镉复合污染土壤的影响·····	张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春 (4292)
水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与酶活性变化的耦合关系·····	李明远, 张小婷, 刘汉斌, 魏世强 (4301)
外源 Fe 调控根系微生物群落结构和功能对水稻 Cd 积累的影响·····	郑沈, 黄道友, 李波, 马天池, 许超, 朱奇宏, 朱捍华, 张泉 (4313)
不同降水下覆盖与缓释肥减量对油菜土壤微生物群落结构的影响·····	冯军, 石超, Hafiz Athar Hussain, 刘永波, 刘天朋, 李永洪, 刘俊峰, 王龙昌 (4322)
基于高通量测序和代谢组学解析重金属污染对农田微生物群落组成和功能的影响·····	庞发虎, 李晓琦, 段莉阳, 陈彦, 姬明飞, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (4333)
汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子·····	陈芬, 余高, 孙约兵, 张红丽, 田霞, 夏蓓 (4342)
岩溶湿地与稻田土壤团聚体细菌群落结构的比较·····	冷蒙, 靳振江, 肖筱怡, 熊丽媛, 李雪松 (4353)
戴云山土壤微生物碳源利用效率的海拔变异规律及影响因素·····	吕坤, 王晶晶, 吴国朋, 林思诺, 苏延桂, 黄刚 (4364)
长期秸秆还田对水稻根系碳矿化与激发效应的影响·····	刘峰, 王云秋, 张昀, 祝贞科, 吴金水, 葛体达, 李宇虹 (4372)
秸秆还田配施生物炭对关中平原夏玉米产量和土壤 N ₂ O 排放的影响·····	白金泽, 刘镇远, 宋佳杰, 李娜, 于琦, 郝嘉琪, 许宏伟, 程博豪, 王兴, 冯永忠 (4379)
聚苯乙烯纳米塑料对大蒜生长生理的影响·····	邱陈陈, 李国新, 李青松, 颜昌宙 (4387)
微塑料对土壤水分入渗和蒸发的影响·····	王志超, 张博文, 倪嘉轩, 杨文焕, 李卫平 (4394)
氢燃料电池汽车动力系统生命周期评价及关键参数对比·····	陈轶嵩, 兰利波, 郝卓, 付佩 (4402)
《环境科学》征订启事 (4211) 《环境科学》征稿简则 (4312) 信息 (3922, 4031, 4107)	

天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策

吴颜岐^{1,2}, 宋帅^{2,3*}, 史雅娟^{2,3}, 刘莹^{1*}, 杨胜杰²

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 新型污染物在地表水中频繁检出, 威胁区域水生生态系统及人体健康. 因其种类复杂且风险、毒性差异较大, 目前基于新型污染物污染特性综合评估, 进而确定新型优先污染物的相关研究仍不完善. 以 41 种新型污染物为研究对象, 采用污染物环境暴露水平、持久性、生物累积性、生态风险和健康风险这 5 个指标, 建立以保护水生生物和人体健康为目标的综合评分方法, 筛选识别天津市地表水环境中新型污染物, 划分优先等级, 构建优控清单, 评价清单中污染物水环境生态风险和人体健康风险. 结果表明, 41 种新型污染物在研究区域内均有检出, 磺胺类抗生素 (SAs) 和其他类药物 (others) 浓度平均值最大, 分别为 $200.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $176.30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 其次是全氟化合物 (PFASs, $57.98 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 以污染物类别计, 高优先级以 PFASs (占比 50%) 为主; 中级优先级仍以 PFASs (占比 26.32%) 为主, 比重有所下降; 低优先级以 SAs (占比 31.25%) 为主. 高优先级污染物全氟辛基磺酸 (PFOS)、全氟辛酸 (PFOA)、卡马西平 (CBZ)、咖啡因 (CAF)、全氟己基磺酸 (PFHxA) 和克拉霉素 (CLA) 列为优控清单; 与其它污染物相比, PFOS 和 PFOA 的持久性、生物累积性和健康风险得分较高, CBZ 和 CAF 的生态风险得分较高. CAF 的风险商 (RQ) 平均值为 4.8, 具有相对较高的生态风险. 健康风险表明, PFOA (风险商平均值 HQ 为 0.018) 累积效应带来的潜在风险不可忽视. 针对优控清单, CAF 在污水处理厂的处理率高, 应加强管网和高植被盖度的河岸带建设, 减轻未处理污水排放和降雨径流对地表水的影响; 处理率较低的污染物运用多技术组合工艺提高对其去除效率; 此外, 应加快行业替代工作, 减少全氟类化合物 (PFOS、PFOA 和 PFHxA) 的排放.

关键词: 新型污染物; 综合评分法; 定量筛选; 地表水; 天津市

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-4074-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202111166

Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin

WU Yan-qi^{1,2}, SONG Shuai^{2,3*}, SHI Ya-juan^{2,3}, LIU Ying^{1*}, YANG Sheng-jie²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Emerging pollutants are frequently detected in surface water, threatening the regional aquatic ecosystem and human health. Due to their complex types and large differences in risk and toxicity, research based on the comprehensive assessment of the pollution characteristics to determine the new priority pollutants remains incomplete. This study established a multi-criterion scoring method targeting 41 emerging pollutants with the goal of protecting aquatic organisms and human health, using five key indicators including environmental exposure level, persistence, bioaccumulation, ecological risk, and health risk of pollutants. The emerging pollutants were screened and identified in the surface water of Tianjin. The priority levels of different congeners were divided, and the ecological and health risks of pollutants in the priority control list were evaluated. The results showed that 41 emerging pollutants were generally detected in the study area. The average concentration of sulfonamide antibiotics (SAs) and other drugs (Others) were the largest, with $200.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $176.30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, followed by perfluorinated compounds (PFASs, $57.98 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). In terms of pollutant categories, high-priority emerging pollutants were dominated by PFASs, accounting for 50%. Medium-priority emerging pollutants were still dominated by PFASs (26.32%), but the proportion was lower. Low-priority emerging pollutants were dominated by SAs, accounting for 31.25%. Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), carbamazepine (CBZ), caffeine (CAF), perfluorohexyl sulfonic acid (PFHxA), and clarithromycin (CLA) were defined as a priority control list. Compared with other pollutants, PFOS and PFOA had higher scores in persistence, bioaccumulation, and health risk, whereas CBZ and CAF had higher scores in ecological risk. The average risk quotient (RQ) of CAF was 4.8, which indicated a relatively high ecological risk. Health risk indicated that the potential risk caused by PFOA (average hazard quotient was 0.018) cannot be ignored. For the priority control list, because of the high removal rate of CAF in sewage treatment plants, the construction of a pipe network and riverside belt with high vegetation coverage should be strengthened to reduce the impact of untreated sewage discharge and rainfall runoff. Pollutants with low removal rates in sewage treatment plants should be treated with combined technologies to improve the removal efficiency. In addition, industry substitution work should be accelerated to reduce emissions of PFOS, PFOA, and PFHxA.

Key words: emerging pollutants; multi-criterion scoring method; quantitative screening; surface water; Tianjin

中国经济快速增长的背景下, 大量化学品在生产、使用和废弃阶段, 通过污水处理厂的出水或者直接排放进入地表水环境中^[1]. 据统计, 目前美国化学文摘服务社 (CAS) 登记在册的化学品超过 1.7 亿个, 进入环境的约 10 万种^[2]. 部分化学品由于具有持久性和易被生物体吸收及富集的特性, 可能会

对水生环境及人体健康造成不利的影响, 研究表明

收稿日期: 2021-11-16; 修订日期: 2021-12-20

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1407803); 国家自然科学基金项目 (41977360, 41761144053, 41202165, 41102149); 中国科学院国际大科学计划项目 (121311KYSB20190029)

作者简介: 吴颜岐 (1996 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染治理, E-mail: 1437927232@qq.com

* 通信作者, E-mail: shuaisong@cees.ac.cn; lyly1112@126.com

低浓度的化学品残留也可能会引起鱼类、脊椎动物和藻类的急性和慢性毒性效应^[3-7]. 由于污染物种类较多无法进行全面调查和管控,故需要对污染物进行筛选,以识别对水生生态系统和人体健康有害的化合物.

目前,针对重金属(HMs)、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)等传统污染物的优控筛选已有大量研究^[2,8],但针对新型污染物优控筛选方面的研究鲜见报道. 新型污染物全氟化合物(PFASs)和药品及个人护肤品(PPCPs)最近因其在环境中的持久性以及对生态系统和人类健康的不利影响引发了广泛关注^[9]. PFASs 这是一类合成的有机化合物,碳氢键中氢原子完全被氟原子取代,因而具有疏水性和疏脂性的双重特性,以及高化学稳定性,广泛应用于各种涂层材料和水性成膜泡沫等^[10]. PPCPs 包括用于治疗人类和兽类疾病或保障个人卫生的化学品^[11]. 生产应用阶段残留的 PFASs 和不能被人类和动物吸收的 PPCPs 可能通过污水管网进入污水处理厂^[12,13].

近年来,世界上许多国家、地区及组织在制定环境保护法规的时候,开展了国家尺度或区域尺度有毒有害物质的筛查、优先控制和安全管理等工作,筛选的方法大体上分为半定量和定量评分体系^[2]. 半定量评分体系是指通过化学品的进出口量以及使用量,结合污染物的持久性、生物累积性和毒性对污染物进行打分,最后通过综合得分和专家评估来制定优控污染物清单^[2]. 美国国家环保署采用污染物生产消费量、检出频率、毒性和人群的暴露危害为指标,结合专家评估进行优控污染物的筛选^[14],但区域尺度上化学品的生产消费量较难获取,使此方法具有一定局限性. 龚雄虎等^[15]对污染物的各个指标进行分级和赋分,以指标等权重相加后的综合得分进行排序. 此方法忽略了各个指标之间的相对重要程度,而考虑生态风险和健康风险等指标的不同权重有利于形成以保护水生生物和人体健康为目标的污染物清单建立. 因此,本研究针对新型污染物应用层次分析法(AHP)多指标综合评分方法,通过对环境暴露水平、持久性、生物累积性、生态风险和健康风险指标赋予权重后的综合得分,构建以保护水生生物和人体健康为目标的新型污染物相对排序方法,并建立优控污染物清单.

天津市是京津冀区域典型的工业城市,石油化工、电子和机械制造等产业遍布,工业污染严重^[16]. 同时,根据本课题组前期建立的黄渤海地区 PPCPs 污染预测指数(PPC1),天津市出现了高值^[17]. 因此,本文以天津市为研究对象,分析天津市

地表水新型污染物的污染状况,筛选相对风险值并制定优控污染物清单,科学评价地表水生态系统风险和人体健康风险,以期为区域新型污染物减排方案的制定提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

天津(北纬 38°34' ~ 40°15', 东经 116°43' ~ 118°04', 海拔 3.5 ~ 1 052 m)位于华北平原北部,沙河、潮白新河、北运河、龙凤河、永定新河、还乡河、南运河、北运河、海河、子牙新河和蓟运河等入境河流汇入渤海. 综合考虑过境断面、交汇点、入海口和排污口,共设置 29 个点位(图 1). 其中,点位 7(于桥水库)、10(尔王庄水库)、14(备用水源地北大港水库)和 17(北塘水库)位于天津市饮用水水源保护地. PFASs 的样品采集与保存参考课题组已发表的文献^[18]. PPCPs 的样品采集在 2021 年 5 月,共采集 29 个地表水水样. 用 PP 采样瓶在水面以下 10 cm 处收集水样,然后装于 1 L 棕色玻璃瓶中,置于车载冰箱中 4℃ 保存. 所有水样均在 48 h 内采用固相萃取(SPE)用于预处理.

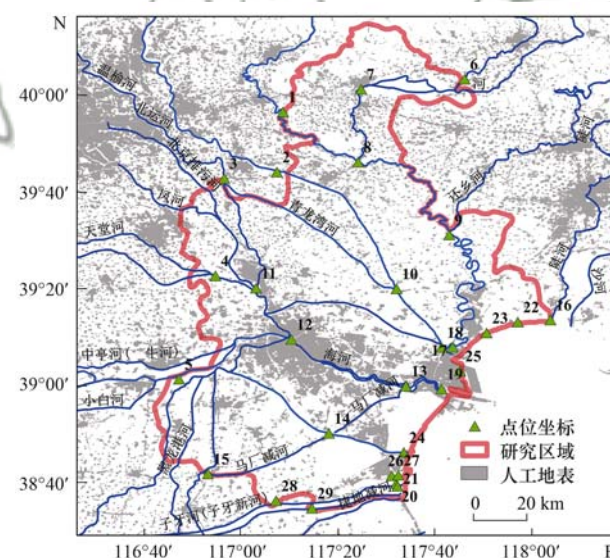


图 1 研究区域地理位置及采样点

Fig. 1 Location and sampling sites of the study area

1.2 化学品与试剂

12 种 PFASs 分别为全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟十二酸(PFDoA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟丁基磺酸(PFBS)、全氟丁酸(PFBA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟辛基磺酸(PFOS)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟十一酸(PFUdA)和全氟己基磺酸(PFHxS). 此外, 9 种 PFASs 同位素标记物为 $^{18}\text{C}_2\text{PFHxS}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFHxA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFUdA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFOA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFNA}$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{PFDoA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFDA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFBA}$ 和

$^{13}\text{C}_4$ PFOS. 标准品及内标用甲醇溶液稀释为 $25\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,置于 -20°C 冰箱内保存^[18].

29 种 PPCPs 分为 5 类:磺胺类(SAs)、四环素类(TCs)、氟喹诺酮类(FQs)、大环内酯类(MLs)和其他药物(others). SAs 分别为:磺胺二甲嘧啶(SMN)、磺胺甲基嘧啶(SMR)、磺胺地索辛(SDM)、磺胺甲二唑(SML)、磺胺异噁唑(SFX)、磺胺噻唑(STZ)、磺胺甲噁唑(SMX)和磺胺嘧啶(SDZ); TCs 分别是:四环素(TCN)、金霉素(CTC)、土霉素(OTC)和强力霉素(DOX);常见的 FQs 是:氧氟沙星(OFL)、诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR)、克拉霉素(CLA)和洛美沙星(LOM); MLs 为:罗红霉素(ROX)、阿奇霉素(AZN)、泰乐菌素(TYL)、红霉素(ERT- H_2O)和泰妙霉素(TIA). others 药物包括:美托洛尔(MET)、卡马西平(CBZ)、咖啡因(CAF)、普塞洛尔(PROP)、苯扎贝特(BF)和甲氧苄啶(TMP). 将标准样品溶于甲醇中,制备成浓度为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的样品储备液, -20°C 避光保存. 选择 Sulfamethazine- $^{13}\text{C}_6$ (SMN- $^{13}\text{C}_6$)、Ofloxacin- D_3 (OLF- D_3)、地美环素(DMC)和 Caffeine- $^{13}\text{C}_9$ (CAF- $^{13}\text{C}_9$) 为内标. 将内标制备成浓度为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醇储备溶液,在 -20°C 下储存,实验过程中用甲醇稀释至 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3 样品前处理

PPCPs 前处理方法在已有的研究中被广泛使用^[19]. 首先,水样加入 40% H_2SO_4 调节 pH 值为 2.5~3.0,通过 GF/F(玻璃纤维膜)过滤,加入 0.1 g Na_2EDTA 整合金属离子. 然后,在预处理水样中加入 100 ng 内标. 充分混合后,通过活化的 HLB(固相萃取柱)对样品进行萃取,流速控制在 $4\sim 5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 用 5 mL 5% 甲醇和 5 mL 超纯水对 HLB

柱进行清洗,去除杂质,用真空泵对 HLB 柱进行干燥;然后用 5 mL 甲醇洗脱 HLB 柱 2 次,流速控制在 $1\sim 2\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 将洗脱液收集在锥形管中,在 35°C 的水浴中吹至接近干燥. 分别用 400 μL 甲醇和 600 μL 超纯水复溶,0.2 μm PES 膜过滤. 将样品转移到 1.5 mL 棕色色谱瓶中, -20°C 冰箱保存. PFASs 类化合物样品的前处理见文献^[18].

1.4 仪器分析

PPCP 类化合物的分析用安捷伦 1290/6460 高效液相色谱-质谱联用仪对样品进行分析. 采用电喷雾正离子模式(ESI+),在 35 psi (240 kPa) 的多重响应监测(MRM)模式下进行定量测量. 毛细管电压为 4.0 kV,柱温为 300°C ,气体流量为 $12\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. 氮气作为雾化、干燥和碰撞气体. 流动相为 A 相 0.2% 甲酸水溶液, B 相乙腈(ACN). 校正曲线的回归系数(r^2)均大于 0.99. 根据信噪比(S/N) 3:1 和 10:1 确定仪器的检出限(LOD)和定量限(LOQ),分别为 $0.01\sim 0.46\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.02\sim 0.73\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 27 种化合物的平均回收率为 65.7%~138.6%,其余 2 种污染物 CTC 和 TIA 的回收率分别为 51.1% 和 53.5%. PFASs 类的仪器设置详见前期报道^[18],目标化合物的标准曲线均在 0.99 以上,12 种目标的回收率在 60%~130% 之间,检出限范围在 $0.01\sim 0.05\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,定量限范围在 $0.04\sim 0.15\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,符合质量控制要求.

1.5 评价标准与参数

本研究采用的综合评分方法是多指标定量化筛选优先污染物的方法,基本流程如图 2 所示. 本文共设置 5 个不同类型的指标,分别为:①污染物环境暴露水平(O),暴露水平由污染物检测浓度(O_c)和检出率(O_D)组成;②污染物持久性(P);③污染物的生物累积性(B);④生态风险(E);⑤健康风险(H).

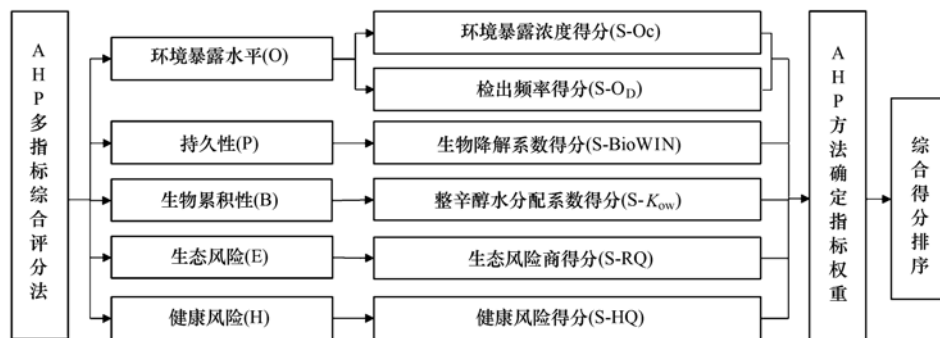


图 2 多指标综合评分法流程

Fig. 2 Flow chart of the proposed multi-criterion scoring method

1.5.1 参数获取

污染物环境暴露水平(O)综合考虑了污染物检测浓度和检出率,相对于药物最大使用日剂量和排

泄率,或者工业源和生活源所估算在环境中可能出现的最大浓度,更能真实反映区域污染水平.

持久性(P)通过污染物的生物降解系数

(BioWIN)反映,BioWIN3 越小,持久性越大^[20]. 该数据通过 QSAR (quantitative structure activity relationship)根据物质的化学结构来估算环境行为及生物降解性能,采用 EPA 推荐的 EPI suite 软件进行计算^[21].

生物累积性(B)利用正辛醇水分配系数来评估. K_{ow} 反映污染物在水相和有机体间的迁移能力, K_{ow} 值越大,污染物越疏水,易向食物链上游富集^[22]. 污染物的 K_{ow} 值同样采用 EPI suite 软件进行计算^[21].

1.5.2 生态风险

生态风险(ecological risk)能反映地表水中污染物对水生生态系统可能造成的危害. 风险商值法(RQ)是目前评价污染物生态风险最常用的方法^[23]. 计算方法如下:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

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

本研究基于概率密度分布(SSD)方法推导 PNEC,以保护生态系统中大多数物种. 根据以往的研究,选取超过 10 个毒性数据,特别是主要物种的慢性毒性数据(NOEC),可以使用 SSD 方法推导污染物的 PNEC 值^[24]. 大多数慢性毒性数据(NOEC)来自美国环保局 ECOTOX 毒性数据库(<http://cfpoh.epa.gov/ecotox>). 优先考虑标准实验物种和本地物种数据,通过 ETX2.0 软件对毒性数据的累积概率分布进行拟合,拟合的 SSD 曲线要通过 Anderson-Darling、Kolmogorov-Smirnov 和 Cramer von Mises 方法验证其拟合度的显著性. 最终通过 SSD 曲线推导保护生态系统 95% 物种不受影响的毒性数据(HC_5). 如式(2),PNEC 值由评估因子(AF)和目标污染物的毒性数据(HC_5)得出^[19],部分污染物 PNEC 值在课题组之前的研究中已经给出^[20]. AF 的取值根据实际评价对象、测试方法和物种来确定^[20].

当污染物的毒性数据少,并且不满足 SSD 曲线分布要求时,采用评估因子法确定 PNEC 值. 如式(3)和式(4)所示,当毒性数据为无效应浓度(NOEC)时,AF 取值 100;当毒性数据为半效应浓度(EC_{50})或半致死浓度(LC_{50})的最小值时,通过 AF (1000)进行校正得到 PNEC 值.

$$PNEC = HC_5/AF \quad (2)$$

$$PNEC = NOEC/AF \quad (3)$$

$$PNEC = LC_{50}(EC_{50})/AF \quad (4)$$

1.5.3 健康风险

本研究基于 4 个水源地污染物的暴露浓度来计

算人体健康风险. 根据人体对污染物的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI),计算污染物对人体健康的风险商(health risk, HQ),计算公式如下所示:

$$HQ = MEC/DWEL \quad (5)$$

$$DWEL = \frac{ADI \times BW}{DWI \times AB \times FOE} \quad (6)$$

式中,MEC 为污染物的实测浓度, $ng \cdot L^{-1}$; DWEL 为饮用水当量值, $ng \cdot L^{-1}$; BW 为平均体重,本研究取 $60.6 kg^{[18]}$; DWI 为日均饮水摄入量,取值 $1.85 L \cdot d^{-1}[18]$; AB 是肠胃吸收率,按 1 计算^[25]; FOE 是暴露频率,取值 $0.96^{[25]}$.

当无法查询到 ADI 值时,可根据无明显损伤水平(no observed adverse effect level, NOAEL)或者最小可见有害水平(lowest observed adverse effect level, LOAEL)来进行推算^[26]. 计算公式如下所示:

$$ADI = \frac{POD \times 1000}{UF_1 \times UF_2 \times UF_3 \times UF_4 \times UF_5} \quad (7)$$

式中,当 POD 为 NOAEL($mg \cdot kg^{-1}$)时, UF_1 值为 1,当 POD 为 LOAEL($mg \cdot kg^{-1}$)时, UF_1 取值为 10; UF_2 为动物实验短时间、高剂量到长时间、低剂量的不确定性系数(1~10); UF_3 为动物实验向人体实验外推的不确定性系数(1~10); UF_4 为个体之间的差异(1~10); UF_5 为数据的可靠程度系数(1~10).

1.5.4 参数赋级和指标权重确定

O_c 、 O_d 、BioWIN、 K_{ow} 、RQ 和 HQ 的值根据等比级数方法分为 5 个等级,根据其等级进行赋分(1、2、3、4 和 5). 并且, O 、 P 、 B 、 E 和 H 的 5 个指标的权重分别命名为 W_o 、 W_p 、 W_b 、 W_e 和 W_h . 利用德尔菲法和问卷调查收集专家和学者意见^[27]. 根据不同指标之间的相对重要程度以 9 分制给出相应分数,将重要性转化为相应数值并构造判断矩阵. 首先对矩阵进行归一化,然后计算判断矩阵的特征值与特征向量,以确定最大特征值,最后验证判断矩阵的一致性(CR)^[28]. 当 CR 值在 0~0.1 之间时,认为判断矩阵具有满意的一致性^[29],则获得每个指标的权重. 如果一致性检验不通过,则继续协调判断矩阵直至满足一致性. 最终 W_o 、 W_p 、 W_b 、 W_e 和 W_h 确定为 0.050、0.077、0.081、0.230 和 0.562.

1.6 综合评分及优先污染物确定

通过各个指标得分和权重确定各个污染物的综合得分:

$$S_T = W_o S_o + W_p S_p + W_b S_b + W_e S_e + W_h S_h \quad (8)$$

式中, S_T 、 S_o 、 S_p 、 S_b 、 S_e 和 S_h 分别为综合得分、环

境暴露水平得分、持久性得分、生物累积性得分、生态风险得分和健康风险得分; W_O 、 W_P 、 W_B 、 W_E 和 W_H 分别为环境暴露水平权重(0.050)、持久性权重(0.077)、生物累积性权重(0.081)、生态风险权重(0.23)和健康风险权重(0.562)。

根据综合得分的相对大小,将污染物分为 7 个级别(I ~ VII), I 级至 VII 级污染物的综合得分越来越低,并将 I ~ II 级列为高优先级新型污染物; III ~ IV 级列为中优先级新型污染物; 等级 V ~ VII 列为低优先级新型污染物. 同时,将 I ~ II 级包含的污染物列为优控名单。

2 结果与讨论

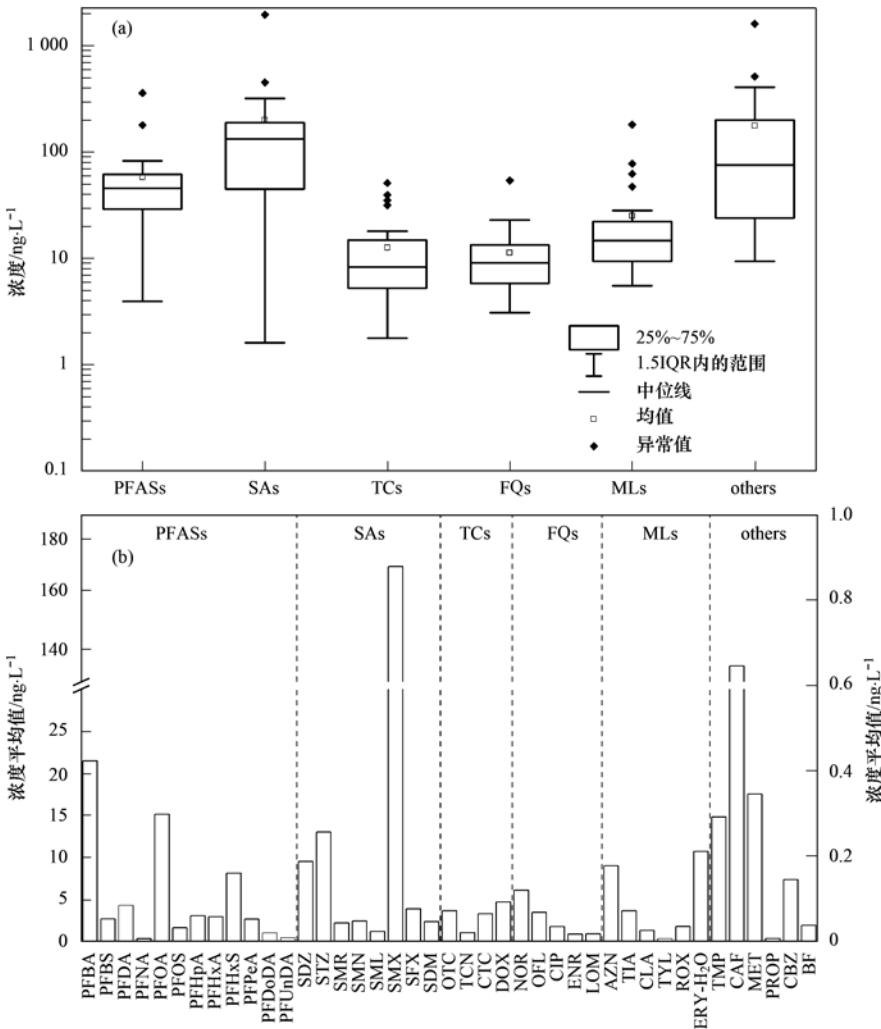
2.1 天津市新型污染物污染状况

天津市 41 种新型污染物在该区域内普遍检出,除了 TYL(27.6%) 和 PFUnDA(75.9%) 检出率较低外,其余污染物检出率均在 85% 以上. SAs 类抗生素

和 others 类药物的浓度平均值最大,分别为 $200.04 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $176.30 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3). 其次是 PFASs 类持久性有机污染物,浓度平均值为 $57.98 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. MLs、TCs 和 FQs 类抗生素浓度平均值较小,分别为 25.08、12.61 和 $11.28 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

SAs 类抗生素中以 SMX (浓度平均值为 $168.95 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 为主,其次是 STZ ($12.99 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 SDZ ($9.49 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). 相对于瑞士、英国等西方国家,我国 SAs 消耗量较大^[30]. 其中 SMX 和 STZ 是人兽共用药,SMX 常用于中耳炎和尿路感染,在禽类霍乱方面也比较有效; SDZ 是我国临床中最常用的抗生素^[20]. 并且,由于 SAs 的水溶性较好,使其在地表水中被频繁检出^[31]. 相比于其他河流,天津市地表水中 SMX 浓度平均值高于珠江、长江、黄河、白洋淀、洞庭湖和辽河等河流湖泊,处于较高水平,而 STZ 和 SDZ 在全国范围内处于中等水平(表 1).

others 类药品中 CAF 的浓度平均值最高



PFDA、PFDoDA 和 PFUnDA 对应右侧纵坐标,其余对应左侧纵坐标

图 3 天津市新型污染物各类别及单体的环境检出浓度

Fig. 3 Detected environmental concentrations of various types and each congener of emerging pollutants in Tianjin

(134.72 ng·L⁻¹), 其次是 MET (17.53 ng·L⁻¹). CAF 作为一种兴奋剂广泛存在日常生活中, 在世界各地的地表水中被频繁检出^[32]. MET 是一类 β -受体阻滞剂, 被广泛用于治疗高血压和心血管疾病方面^[33]. 与国内河流相比 CAF 和 MET 都高于中国河流的浓度平均值(84.03 ng·L⁻¹和 7.08 ng·L⁻¹), 低于北运河的相关研究(84.73 ng·L⁻¹和 194.00 ng·L⁻¹), 见表 1. 北运河受大量未处理的废水影响, 污染水平较高^[34].

全氟化合物(PFASs)主要来自于生产生活, 在消防、电镀和纸张等行业都有广泛应用^[35]. PFBA 和 PFOA 是天津市地表水 PFASs 的主要成分, 浓度平均值分别为 21.46 ng·L⁻¹和 15.10 ng·L⁻¹. PFBA 作为 PFOA 的替代物, 水体中浓度高于其它研究区域, 但远低于受氟化工业园直接影响的小清河和大凌河(表 1), 并且其它研究结果表明 PFBA 在水体中的比例在不断上升, 说明了全氟化合物的生产应用逐渐转向短链^[36,37]. 天津市地表水中 PFOA 浓度在全国范围内已处于较低水平, 但其较高的环境持久性仍会威胁区域生态安全.

大环内酯类(MLs)、氟喹诺酮类(FQs)和四环素类(TCs)的浓度平均值较小并且差别不大. MLs 中 ERY-H₂O 和 AZN、FQs 中 NOR 和 TCs 中 DOX 的浓度占比相对较高, 浓度平均值分别为 10.70、8.98、6.08 和 4.68 ng·L⁻¹. MLs 的暴露水平与之前的研究结果类似, ERY-H₂O 仍是该区域的主要组分^[20], 但低于我国珠江、长江、黄河、海河等河流水体的浓度平均值(表 1). MLs 中 AZN 与我国其余河流水体浓度相比同样处于较低水平, 但值得注意的是, 点位 18 的 AZN 存在浓度极值(166.30 ng·L⁻¹). 点位 18 为河流入海口水产养殖区域, 可能存在人用药物滥用情况. 天津市地表水中 NOR 和 DOX 浓度与我国其它河流水体相比处于中低水平, 但抗生素长期低浓度影响下仍会诱导生物体内产生抗性基因, 对生态系统和人类健康造成威胁^[38].

天津市位于海河流域, 而海河流域是我国水污染最严重的流域之一. 针对海河流域水质的监测和治理更多的是传统污染物如化学需氧量、高锰酸盐指数和氨氮等^[47]. 结果表明海河流域及天津市近岸海域水质在 2004 ~ 2018 年间有改善的趋势^[47,48]. 然而新型污染物治理工作仍处于起步阶段. 针对本研究中检出浓度较高的 PPCPs 和 PFASs, 搜集了近十几年海河流域的文献数据^[49~58]. 结果表明, 目前此流域地表水中 SDZ、NOR、CAF、ERY-H₂O、MET、CAF 和 PFOS 的浓度与 2015 年和 2019 年相比有所下降, 值得关注的是 CAF 和 PFOS 的浓度在

表 1 不同区域水体中新型污染物比较

Table 1 Comparison of emerging pollutants in surface water of different regions

位置	污染物	浓度/ng·L ⁻¹			文献
		最小值	最大值	平均值	
天津市	SMX	1.11	1 830.02	168.95	本研究
珠江		ND	1 697	143	[39]
长江		ND	765	35	[39]
黄河		< LOQ	627	34.4	[39]
海河		ND	145 290	3 855	[39]
辽河		ND	8 527	224	[39]
洞庭湖		1.1	142.6	33.7	[40]
白洋淀		1.1	452	66.4	[19]
典型地表水域		0.6	12	2.9	[41]
天津市	STZ	0.22	94.77	2.17	本研究
珠江		ND	2.7	0.18	[39]
长江		ND	184	7.03	[39]
海河		ND	30.4	2.17	[39]
辽河		ND	8.47	1.83	[39]
白洋淀		< LOQ	0.74	0.29	[19]
天津市		< LOQ	55.6	9.49	本研究
珠江		ND	726	45.3	[39]
长江	SDZ	ND	320	21.4	[39]
黄河		ND	18.7	1.82	[39]
海河		ND	870	147	[39]
辽河		ND	2 396	45.1	[39]
洞庭湖		1.99	201.43	48.23	[40]
白洋淀		ND	642	29.4	[19]
典型地表水域		0.14	5.76	0.91	[41]
北运河		ND	106	25	[34]
天津市	DOX	0.79	19.61	4.68	本研究
白洋淀		< LOQ	10.7	1.65	[19]
典型地表水域		6.24	6.24	6.24	[41]
天津市	NOR	2.08	16.57	6.08	本研究
珠江		ND	6 620	176	[39]
长江		ND	277	25.1	[39]
海河		14	161	87.5	[39]
辽河		ND	1 380	144	[39]
洞庭湖		ND	23.05	8.1	[40]
白洋淀		1.23	106	13.4	[19]
典型地表水域		0.53	17.08	4.07	[41]
北运河		ND	466	37.2	[34]
天津市	AZN	ND	166.3	8.98	本研究
珠江		ND	535	41.4	[39]
长江		ND	167	14.3	[39]
黄河		ND	88	24.2	[39]
海河		2.2	1 841 510	345 426	[39]
白洋淀		0.45	1 060	46	[19]
典型地表水域		11.87	12.15	12.01	[41]
天津市	ERY-H ₂ O	0.25	53.97	10.7	本研究
珠江		ND	1 540	275	[39]
长江		ND	1613	62.6	[39]
黄河		< LOQ	102	25.8	[39]
海河		ND	2 155	567	[39]
辽河		ND	2 834	763	[39]
白洋淀		0.18	273	29.7	[19]
北运河		ND	246	12.2	[34]
天津市	CAF	7.6	1 222.42	137.72	本研究
白洋淀		10.7	2 310	124	[19]
北运河		31.7	7 121	909	[34]

续表 1

位置	污染物	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$			文献
		最小值	最大值	平均值	
中国河流		8.72	507.15	84.73	[42]
天津市	MET	ND	374.38	17.53	本研究
白洋淀		<LOQ	644	56.1	[19]
典型地表水域		0.12	14.41	3.08	[41]
北运河		ND	936	194	[34]
天津市	PFBA	2.28	37.36	21.46	本研究
上海市		2.3	9.1	5.46	[43]
渤海湾		1.4	79.61	8.21	[44]
小清河		1.8	34 306	1 295.2	[37]
大凌河		1.4	2 580	830	[45]
乐安河		ND	1.23	0.39	[46]
天津市	PFOA	0.36	95.53	15.1	本研究
上海市		21.89	104.66	56.27	[43]
渤海湾		0.96	4 534.4	277.02	[44]
小清河		15.3	967 611	36 639	[37]
大凌河		2.17	772	239	[45]
乐安河		3.45	6.47	5.01	[46]

近 10 年间持续下降(图 4). CAF 在污水处理厂中有较高的处理率,可作为未处理废水的指示剂^[59]. 随着城市化进程的不断加快,污水管网和污水处理厂等基础设施不断建设,减少了大量含 CAF 的未处理废水的直接排放^[60]; 由于国内外的法规不断更新,自 2009 年起 PFOS 逐步从限制走向淘汰,导致其在地表水中排放量逐年下降^[61]. 总体来看,经过相关政府部门的不断努力,海河流域地表水中部分新型污染物得到有效控制.

2.2 新型优先污染物筛选

基于本研究建立的 AHP 多指标综合评分方法,对 41 种新型污染物进行筛选. 41 种污染物的各个指标分级结果如图 5 所示. 总体来看,PPCPs 类药物的暴露水平和生态风险的得分高于 PFASs 类化合物,PFASs 的持久性、生物累积性和健康风险的得分高于 PPCPs. 41 种污染物的综合得分范围在 1.157~4.359 之间,按照等分的方法将其分为 7 个等级(表 2). 等级 I~II 包括 6 种污染物,定义为高优先级新型污染物;等级 III~IV 包括 19 种污染物,

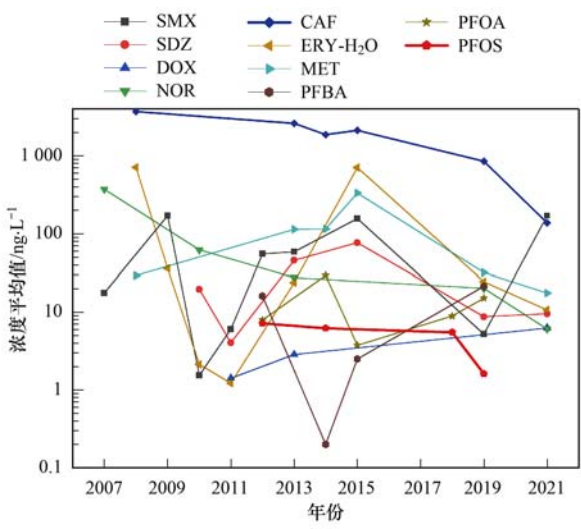


图 4 2007~2021 年海河流域地表水中新型污染物浓度平均值时间变化趋势

Fig. 4 Variation in mean concentration of emerging pollutants in surface water of Haihe River Basin with time from 2007 to 2021

定义为中优先级新型污染物;等级 V~VII 包括 16 种污染物,定义为低优先级新型污染物. 如图 6 所示,高优先级新型污染物以 PFASs 类化合物 PFOS、PFOA 和 PFHxA(占比 50%)为主,其次是 others 药物的 CBZ 和 CAF 共占比 33.33%,MLs 类抗生素 CLA 占比最小(16.67%);中级优先级新型污染物以 PFASs(占比 26.32%)为主,但比重有所下降,其次是 MLs 类抗生素(占比 21.05%),原因是相比于其他类抗生素具有较强的持久性和生物累积性;低优先级新型污染物以 SAs 类抗生素(占比 31.25%)为主. 总体来说,随着优先等级的逐渐降低,PFASs 类和 others 类药物的占比越来越小,抗生素的比重越来越大,其中 MLs 类抗生素相对于其他类抗生素具有更优先的等级. 因此,在天津市的地表水环境中,最需要优先控制的是 PFASs,其次是 others 药物和 MLs 类抗生素.

2.3 新型优先污染物清单及其风险

在本研究中将得分较高的 6 种高优先级新型污染物列为天津市地表水新型污染物优控名单(图

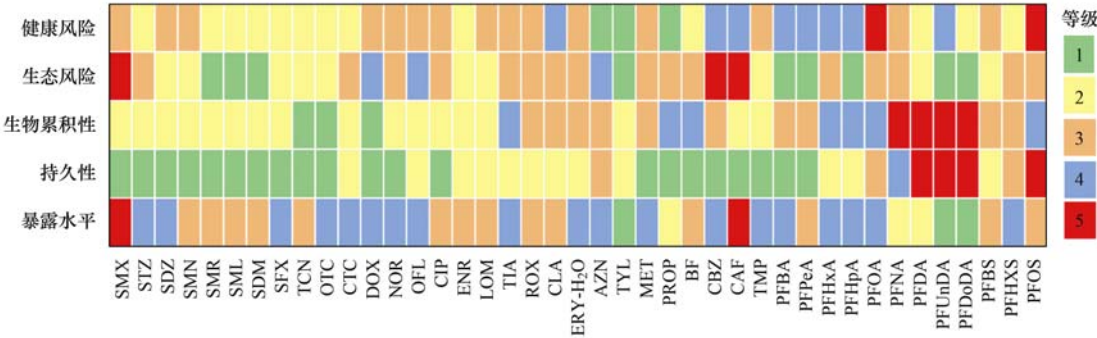


图 5 污染物的指标分级结果

Fig. 5 Results of pollutant index classification

表 2 污染物分级结果
Table 2 Results of pollutant classification

级别	综合指标得分范围	污染物
I 级	3.902 ~ 4.359	PFOS、PFOA 和 BZ
II 级	3.444 ~ 3.902	CAF、PFHxA 和 CLA
III 级	2.987 ~ 3.444	SMX、PFUnDA、PFNA、PFHpA、OFL、TIA 和 PFBA
IV 级	2.530 ~ 2.987	SDZ、SMN、DOX、NOR、CIP、LOM、ROX、ERY-H ₂ O、MET、TMP、PFPeA 和 PFBS
V 级	2.072 ~ 2.530	STZ、CTC、AZN、BF、PFDA、PFDoDA 和 PFHXS
VI 级	1.615 ~ 2.072	SMR、SML、SDM、SFX、TCN、OTC、ENR 和 PROP
VII 级	1.157 ~ 1.615	TYL

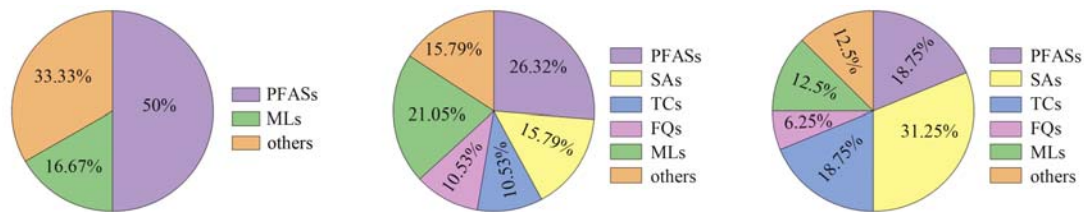


图 6 天津市地表水中各类别污染物的优先级分布
Fig. 6 Priority distribution of various pollutants in surface water of Tianjin

7), 6 种污染物依次为 PFOS、PFOA、CBZ、CAF、PFHxA 和 CLA. 尽管 PFOS 和 PFOA 是早已被列入 POPs 公约禁止或限制使用的有机污染物^[62], 但在研究区域水体中仍有检出. 优控名单中有 3 种是 PFASs 类化合物, 其与 PPCPs 相比有较强的持久性和生物累积性. 碳-氟键是自然界已知最强键, 其在自然环境中(水、土壤、大气)和人体中具有极强的抗降解性^[63]. 同时, PFOA、PFOS 和 PFHxA 有较大的 K_{ow} 值, 使其容易在人体和生物体中累积, 在食物链的上游越来越富集. 在人体中, 长链 PFASs 以年为单位被慢慢代谢, 倾向于在血液、肝脏、肾脏和骨骼等富含蛋白质的地方累积^[64]. 同时, 本研究中 PFOS 和 PFOA 的每日允许摄入量为 $20 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[65], 远小于 others 药物和抗生素如 CAF 的推荐 ADI 为 $150\,000 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[66], PFOA 和 PFOS 的暴露浓度虽然不高, 但仍可能危害人体健康. 相对于 PFHxA 和 CLA, 药品类的 CBZ 和 CAF 因其较大的生态风险使其排名相对靠前. CBZ 是治疗癫痫和三叉神经痛的首先药物且其副作用相对较小, 是全球水环境中经常报道的药物^[67]. 然而较低浓度的 CBZ 就能对生物的种群特征、生长和生活造成影响, 影响区域生态安全质量. $1\,000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CBZ 会对鱼的肾脏、肝脏和鳃的微观结构造成影响^[68]. 咖啡因是一种中枢神经兴奋剂, 据统计人均咖啡因消耗量约为 $70 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 大约 90% 的成年人是咖啡因的常客^[69]. 摄入咖啡因后排泄残留物、冲洗咖啡杯或者丢弃过期和不需要的含咖啡因的药物等会导致其进入环境各个介质^[60]. 据报道, 长期接触微量的咖啡因可能会导致一些水生生物的死亡,

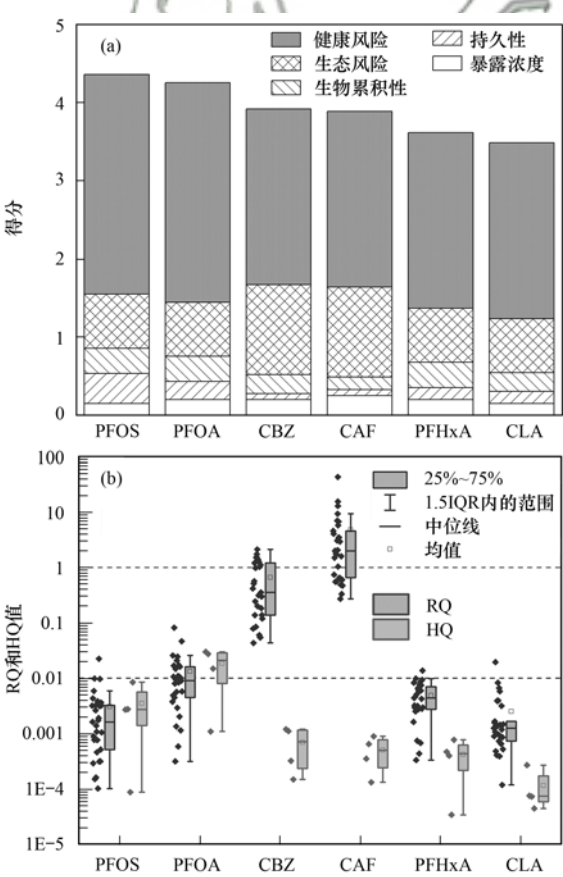


图 7 天津市地表水高优先级新型污染物的得分组成、生态风险和健康风险
Fig. 7 Score composition, ecological risk, and health risk of high-priority emerging pollutants in surface water of Tianjin

土壤中咖啡因的残留也会对陆地昆虫种群构成明显的风险^[70]. CLA 是本研究中新型污染物优控名单中唯一的抗生素, 相比于其他抗生素, CLA 的每日允许摄入量仅为 $200 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[66], 高浓度的

CLA 可能具有潜在的健康风险,引起人体消化系统的舒适^[71]. 综上所述,基于 AHP 多指标综合评价法,将 PFOS、PFOA、CBZ、CAF、PFHxA 和 CLA 列入区域新型污染物优控清单,以期决策者制定新型污染物减排方案提供科学依据.

针对优控清单中的 6 种新型污染物,其生态风险评估和健康风险评估如图 7 所示. 生态风险评估结果表明,大部分点位 CAF 的 RQ 值超过 1,平均值为 4.8 表现为相对较高的生态风险. CBZ 和 PFOA 的大部分点位 RQ 值处于 0.01 ~ 0.1,可能存在潜在的生态风险. 然而,PFOS、PFHxA 和 CLA 的 RQ 值小于 0.01,暂时不存在生态风险. 健康风险结果表明,水源地 PFOA 的 HQ 值范围为 0.001 ~ 0.030,平均值为 0.018 大于 0.01,长期暴露的直接摄入的累积风险不可忽视. 其余污染物的 HQ 值均小于 0.01,目前的浓度水平暂时不会危害人体健康.

2.4 管控对策与展望

新型污染物通过污水处理厂的出水直接排向河

流,是地表水中 PFASs 和 PPCPs 的主要来源^[72]. 表 3 为污水处理厂常规工艺氧化沟(Orbal OD)、厌氧-缺氧-好氧生物脱氮除磷(A²/O)和周期循环活性污泥(CASS)进出水中污染物的浓度和处理效率. 本研究的优控名单中污染物在污水处理厂的进水和出水中被频繁检出(平均检出率均超过 90%),进出水浓度差异较大,并且不同污染物的处理率有较大差别. PFOS、PFOA、CBZ、CAF、PFHxA 和 CLA 的平均处理率分别为 54.8%、9.8%、-52.5%、97.6%、6.2% 和 59.1% (表 3).

由于 CAF 在污水处理厂中有较高的处理率(97.6%),被建议作为未处理污水的化学指示剂^[60]. 因此,在地表水 CAF 浓度较高的地区,应加强污水管网建设,提高污水的集中收集率. 然而,在基础设施较为完善的城市地区,降雨地表径流是城市河流中未处理废水的重要来源之一^[73]. 规划建设植被总盖度高和“长且缓”的河岸带可提高对降雨径流的滞留能力,可有效削减径流污染^[74].

表 3 优控名单中污染物的浓度水平和处理效率¹⁾

Table 3 Concentrations and treatment efficiency of pollutants in the priority-control list

污染物	进水		出水		处理率/%	文献
	浓度平均值 /ng·L ⁻¹	检出率/%	浓度平均值 /ng·L ⁻¹	检出率/%		
PFOS	3.43	100	1.86	91.7	45.8	[72]
	8.25	100	4.94	100	40.1	[83]
	7.49	100	2.73	100	63.6	[84]
	8.03	78.9	2.44	84.2	69.6	[85]
PFOA	6.15	100	6.07	100	1.3	[72]
	31.67	100	24.66	100	22.1	[83]
	39.6	100	30	100	24.2	[84]
	40.9	94.7	44.3	94.7	-8.3	[85]
CBZ	44.6	87.5	55.94	100	-25.4	[72]
	67.7	100	112.3	93.8	-65.9	[86]
	76.3	100	88.2	100	-15.6	[87]
	2.2	100	5.24	100	-141.1	[88]
	12.2	100	13.9	100	-13.9	[89]
CAF	17 057.1	84.4	197.8	56.3	98.8	[86]
	5 860	100	108	66	98.2	[87]
	2 837	100	22.9	100	99.2	[88]
	2 470	100	143	100	94.2	[89]
PFHxA	4.11	100	4.02	100	2.2	[72]
	7.3	100	7.31	100	-0.1	[83]
	22.2	100	11.13	100	49.9	[84]
	3.71	73.7	4.71	94.7	-27.0	[85]
CLA	99.93	100	29.17	100	70.8	[72]
	126	—	40.4	—	67.9	[88]
	647	—	359	—	44.5	[90]
	9	78	4.77	50	53	[91]

1) “—”表示数据未给出

然而其余新型污染物的处理率均低于 60%,处于较低水平. CBZ 的处理效率甚至为负值,污水处理厂的常规处理方法光降解和活性污泥吸附对其没有明显的处理效果,并且污水处理厂中卡马西平的代

谢物的浓度比母体的浓度高^[75]. 有研究表明,高级氧化工艺(AOPs)可使 CBZ 的去除率超过 95%^[76]. 此外,污水中 CBZ 通过生物处理和臭氧氧化后可以 100% 处理^[77]. 因此,应采用一些先进技术如膜过

滤、高级氧化和生物降解等多技术组合工艺等技术提高对这类药品污染物的去除性能。

尽管许多发达国家已经限制或取消 PFASs 类产品,特别是 PFOS 和 PFOA 的生产和使用,但其相关物质仍在中国某些行业生产和使用,包括金属电镀、消防泡沫、照相、半导体和航空^[78]。目前,非 PFOS 环保型氟碳表面活性剂(Forafac® 1157)用于替代 PFOS 制备水成膜泡沫,可以有效降低消防泡沫使用带来的环境危害^[79]。在金属电镀等行业,六氟环氧丙烷二聚酸(GenX)和 6:2 氯化多氟醚磺酸盐(F-35B)等短链化合物已用于替代 PFOA 和 PFOS,短链替代物能保持较好的表面活性,且毒性较小^[80],但其生物累积性和远距离迁移能力需进一步研究。2014 年 3 月中国环保部发布公告,PFOS 及其盐类为管控物质,除了豁免和可接受用途,其中包括电镀行业、消防泡沫、氟虫胺、采油行业和某些医疗设备等^[81]。氟虫胺、三氟一溴甲烷灭火剂和镀锌板卷等在文献^[82]中被限制或淘汰,同时 PFOS 和 PFOA 及其盐类的替代品和替代技术开发和应用属于鼓励类技术^[82]。故应加快限产行业替代工作,推动非故意排放行业的产业升级。

3 结论

(1)本研究系统分析了天津市 41 种新型污染物的污染状况,其在研究区域内普遍检出,SAs 类抗生素($200.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 others 类药物($176.30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)的浓度平均值最大;其次是 PFASs 类持久性有机污染物,浓度平均值为 $57.98 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; MLs ($25.08 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、TCs ($12.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 FQs ($11.28 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)类抗生素浓度平均值较小。

(2)本研究通过对环境暴露水平、持久性、生物累积性、生态风险和健康风险指标赋予权重后的综合得分,构建了新型污染物相对排序方法,划分了污染物优先等级,建立了新型优先污染物清单并评价其生态风险和人体健康风险。结果表明,随着优先等级的逐渐降低,PFASs 类和 others 类药物的占比越来越小,抗生素的比重越来越大。高优先等级的 PFOS、PFOA、CBZ、CAF、PFHxA 和 CLA 被制定为优控新型污染物清单。对比其他污染物,PFOS 和 PFOA 的持久性、生物累积性和健康风险得分较高,CBZ 和 CAF 的生态风险得分较高。

(3)CAF 的 RQ 平均值为 4.8,有相对较高的生态风险,CBZ 和 PFOA 的 RQ 值较小,可能存在潜在的生态风险。人体健康风险表明,PFOA(风险商平均值 HQ 为 0.018)累积效应带来的潜在风险不可忽视。

(4)本研究比较了优控清单中污染物在污水处

理厂浓度水平和处理率,提出相应的管控对策。针对处理率较高的 CAF,应加强管网建设和高植被盖度的河岸带建设,减少未处理污水排放和降雨径流的影响。处理率较低的污染物应采用多技术组合工艺提高污水处理厂对其去除性能。此外,应加快行业替代工作,减少全氟类化合物(PFOS、PFOA 和 PFHxA)的排放。

参考文献:

- [1] Sangion A, Gramatica P. Hazard of pharmaceuticals for aquatic environment: prioritization by structural approaches and prediction of ecotoxicity [J]. *Environment International*, 2016, **95**: 131-143.
- [2] 王一喆, 张亚辉, 赵莹, 等. 国内外环境优先污染物筛选排序方法比较[J]. *环境工程技术学报*, 2018, **8**(4): 456-464. Wang Y Z, Zhang Y H, Zhao Y, *et al.* Comparison on screening and sorting methods of environmental priority pollutants at home and abroad [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, **8**(4): 456-464.
- [3] Baldigo B P, George S D, Phillips P J, *et al.* Potential estrogenic effects of wastewaters on gene expression in *Pimephales promelas* and fish assemblages in streams of southeastern New York [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, **34**(12): 2803-2815.
- [4] Bártíková H, Podlipná R, Skálová L. Veterinary drugs in the environment and their toxicity to plants [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 2290-2301.
- [5] De Oliveira L L D, Antunes S C, Gonçalves F, *et al.* Acute and chronic ecotoxicological effects of four pharmaceuticals drugs on cladoceran *Daphnia magna* [J]. *Drug and Chemical Toxicology*, 2016, **39**(1): 13-21.
- [6] Fong P P, Ford A T. The biological effects of antidepressants on the molluscs and crustaceans: a review [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, **151**: 4-13.
- [7] Overturf M D, Anderson J C, Pandelides Z, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products: a critical review of the impacts on fish reproduction [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2015, **45**(6): 469-491.
- [8] 王立阳, 李斌, 李佳熹, 等. 沈阳市典型城市河流优先控制污染物筛选及生态环境风险评估[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(1): 25-34. Wang L Y, Li B, Li J X, *et al.* Priority pollutants and their ecological risk in typically urbanized river of Shenyang [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(1): 25-34.
- [9] Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, *et al.* Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater — a review on concentrations and distribution coefficients [J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(6): 725-732.
- [10] Kwon H O, Kim H Y, Park Y M, *et al.* Updated national emission of perfluoroalkyl substances (PFASs) from wastewater treatment plants in South Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 298-306.
- [11] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, **107** (Suppl 6): 907-938.
- [12] Hu X C, Andrews D Q, Lindstrom A B, *et al.* Detection of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in U. S. drinking water linked to industrial sites, military fire training areas, and

- wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, **3**(10): 344-350.
- [13] Mohapatra S, Huang C H, Mukherji S, *et al.* Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States [J]. *Chemosphere*, 2016, **159**: 526-535.
- [14] 李祚泳, 张辉军, 邓新民. 密切值法用于环境质量的比较 [J]. *环境科学研究*, 1992, **5**(4): 15-17.
Li Z Y, Zhang H J, Deng X M. Application of osculating value method to comparison of environmental quality [J]. *Research of Environmental Sciences*, 1992, **5**(4): 15-17.
- [15] 龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 等. 升金湖水体优先污染物筛选与风险评价 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4727-4738.
Gong X H, Ding Q Q, Jin M, *et al.* Screening of priority pollutants and risk assessment for surface water from shengjin lake [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4727-4738.
- [16] 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 等. 2020 年天津市两次重污染天气污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
Xiao Z M, Xu H, Cai Z Y, *et al.* Characterization of two heavy pollution episodes in Tianjin in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
- [17] Yang L, Zhou Y Q, Shi B, *et al.* Anthropogenic impacts on the contamination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the coastal environments of the Yellow and Bohai seas [J]. *Environment International*, 2020, **135**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105306.
- [18] 武倩倩, 吴强, 宋帅, 等. 天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 [J]. *环境科学*, 2020, **42**(8): 3682-3694.
Wu Q Q, Wu Q, Song S, *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in main rivers and soils of Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2020, **42**(8): 3682-3694.
- [19] 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.
- [20] 王尘辰. 环渤海流域 PPCPs 排放通量及生态风险 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2020.
- [21] Li Y, Zhang L Y, Ding J, *et al.* Prioritization of pharmaceuticals in water environment in China based on environmental criteria and risk analysis of top-priority pharmaceuticals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **253**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109732.
- [22] 刘艺, 于洋, 金彪, 等. 持久、迁移性有机污染物的水污染现状、分析检测方法和去除技术 [J]. *地球化学*, 2021, **50**(3): 305-316.
Liu Y, Yu Y, Jin B, *et al.* Persistent and mobile organic contaminants: water pollution, analytical approaches and removal techniques [J]. *Geochimica*, 2021, **50**(3): 305-316.
- [23] Li Y, Zhang L Y, Liu X S, *et al.* Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **658**: 333-342.
- [24] Amiard J C, Amiard-Triquet C. Conventional risk assessment of environmental contaminants [A]. In: Amiard-Triquet C, Amiard J C, Mouneyrac C (Eds.). *Aquatic Ecotoxicology: Advancing Tools for Dealing with Emerging Risks* [C]. London: Academic Press, 2015.
- [25] 张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 349-362.
- Zhang Z B, Duan Y P, Shen J H, *et al.* Multimedia distribution characteristics and risk assessment of 22 PPCPs in the water environment of qingpu district, Yangtze River Delta Demonstration Area [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 349-362.
- [26] 李启元. 再生水回用中微量有机物的削减及引起的健康风险 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
Li Q Y. The reduction of trace organic pollutants in reclaimed water producing and reuse system and their health risk [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [27] Vidal L A, Marle F, Bocquet J C. Using a Delphi process and the analytic hierarchy process (AHP) to evaluate the complexity of projects [J]. *Expert Systems with Applications*, 2011, **38**(5): 5388-5405.
- [28] Hsu P F, Wu C R, Li Y T. Selection of infectious medical waste disposal firms by using the analytic hierarchy process and sensitivity analysis [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(8): 1386-1394.
- [29] Kang H G, Seong P H. A methodology for evaluating alarm-processing systems using informational entropy-based measure and the analytic hierarchy process [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1999, **46**(4): 2269-2280.
- [30] 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.
- [31] Xie Z X, Lu G H, Yan Z H, *et al.* Bioaccumulation and trophic transfer of pharmaceuticals in food webs from a large freshwater lake [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **222**: 356-366.
- [32] Buerge I J, Poiger T, Müller M D, *et al.* Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(4): 691-700.
- [33] Bernot M J, Becker J C, Doll J, *et al.* A national reconnaissance of trace organic compounds (TOCs) in United States lotic ecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **572**: 422-433.
- [34] Meng Y, Zhang J L, Fiedler H, *et al.* Influence of land use type and urbanization level on the distribution of pharmaceuticals and personal care products and risk assessment in Beiyun River, China [J]. *Chemosphere*, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132075.
- [35] Li Y, Barregard L, Xu Y Y, *et al.* Associations between perfluoroalkyl substances and serum lipids in a Swedish adult population with contaminated drinking water [J]. *Environmental Health*, 2020, **19**(1), doi: 10.1186/s12940-020-00588-9.
- [36] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(10): 3040-3047.
Piao H T, Chen S, Jiao X C, *et al.* Geographical distribution of perfluorinated compounds in waters along the Grand Canal during wet season [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(10): 3040-3047.
- [37] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Shifts in production of perfluoroalkyl acids affect emissions and concentrations in the environment of the Xiaoqing River Basin, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **307**: 55-63.
- [38] 张红娜, 崔娜, 申红妙. 基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 211-220.

- Zhang H N, Cui N, Shen H M. Metagenomic analysis provides insights into bacterial communities, antibiotic resistomes, and public health risks in the Dongping Lake Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 211-220.
- [39] 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.
- [40] Liu X H, Liu Y, Lu S Y, *et al.* Occurrence of typical antibiotics and source analysis based on PCA-MLR model in the East Dongting Lake, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **163**: 145-152.
- [41] 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.
- [42] Chen H Y, Jing L J, Teng Y G, *et al.* Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **618**: 409-418.
- [43] Sun R, Wu M H, Tang L, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: source analysis and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **149**: 88-95.
- [44] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Occurrence and transport of 17 perfluoroalkyl acids in 12 coastal rivers in south Bohai coastal region of China with concentrated fluoropolymer facilities [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **190**: 115-122.
- [45] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Coupled production and emission of short chain perfluoroalkyl acids from a fast developing fluorochemical industry: evidence from yearly and seasonal monitoring in Daling River Basin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 1234-1244.
- [46] 张慧, 王世亮, 余杨. 乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3204-3211.
- Zhang H, Wang S L, Yu Y. Concentrations of typical perfluoroalkyl acids and contributions of their precursors in the water of the Le'an River in China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3204-3211.
- [47] 白会滨, 刘淑曼, 俞淞, 等. 海河流域水质时空变异规律的分析 [J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2020, **56**(2): 290-297.
- Bai H B, Liu S M, Yu S, *et al.* Spatial-temporal evolution characteristics of water quality in Haihe River Basin [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2020, **56**(2): 290-297.
- [48] 庞文博. 天津近岸海域生态环境质量评价及演变分析研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2019.
- [49] Huang C, Jin B, Han M, *et al.* The distribution of persistent, mobile and toxic (PMT) pharmaceuticals and personal care products monitored across Chinese water resources [J]. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2021, **2**, doi: 10.1016/j.hazl.2021.100026.
- [50] 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.
- [51] Liu N, Jin X W, Feng C L, *et al.* Ecological risk assessment of fifty pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Chinese surface waters: a proposed multiple-level system [J]. *Environment International*, 2020, **136**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105454.
- [52] Li W H, Gao L H, Shi Y L, *et al.* Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(9): 1611-1619.
- [53] Ma R X, Wang B, Yin L N, *et al.* Characterization of pharmaceutically active compounds in Beijing, China: occurrence pattern, spatiotemporal distribution and its environmental implication [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 147-155.
- [54] 王博欣, 李炳华, 张大胜, 等. 北运河河水和地下水 PPCPs 污染特征及风险评价 [J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2020, **18**(6): 138-147.
- Wang B X, Li B H, Zhang D S, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Beiyun river and groundwater of North Canal [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2020, **18**(6): 138-147.
- [55] Yao Y M, Zhu H K, Li B, *et al.* Distribution and primary source analysis of per- and poly-fluoroalkyl substances with different chain lengths in surface and groundwater in two cities, North China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **108**: 318-328.
- [56] Chen H, Munoz G, Vo Duy S, *et al.* Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in Tianjin, China: The contribution of emerging and unknown analogues [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(22): 14254-14264.
- [57] Chen S, Jiao X C, Gai N, *et al.* Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **211**: 124-131.
- [58] Tan K Y, Lu G H, Piao H T, *et al.* Current contamination status of perfluoroalkyl substances in tapwater from 17 cities in the eastern China and their correlations with surface waters [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, **99**(2): 224-231.
- [59] Hillebrand O, Nöddler K, Licha T, *et al.* Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems [J]. *Water Research*, 2012, **46**(2): 395-402.
- [60] 曹业始, Abegglen C, 刘智晓, 等. 改造当前国内污水管网需要综合考虑的四个因素 [J]. *给水排水*, 2021, **47**(8): 125-137.
- Cao S Y, Abegglen C, Liu Z X, *et al.* Integrated considerations of the four factors to improve and upgrade current sewer systems in China [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, **47**(8): 125-137.
- [61] 邓红霞, 郑冬芳, 徐娇, 等. PFOS 相关法规及其替代品研究进展 [J]. *浙江化工*, 2021, **52**(7): 1-5.
- Deng H X, Zheng D F, Xu J, *et al.* Research progress on relevant laws and regulations of PFOS and its substitutes [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2021, **52**(7): 1-5.
- [62] 黄翔, 骆苑蓉, 胡忠, 等. 持久性有机污染物 (POPs) 生物修复研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(3): 353-361.
- Huang X, Luo Y R, Hu Z, *et al.* Recent advance in the study of persistent organic pollutants bioremediation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(3): 353-361.
- [63] Li J F, He J H, Niu Z G, *et al.* Legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: present implications of replacing legacy PFASs [J]. *Environment International*, 2020, **135**, doi: 10.1016/j.envint.2019.

- 105419.
- [64] Olsen G W, Chang S C, Noker P E, *et al.* A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans[J]. *Toxicology*, 2009, **256**(1-2): 65-74.
- [65] US EPS. Health effects document for PFOA (perfluorooctanoic acid) [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2016. 1-268.
- [66] Leung H W, Jin L, Wei S, *et al.* Pharmaceuticals in tap water: human health risk assessment and proposed monitoring framework in China[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, **121**(7): 839-846.
- [67] Durelli L, Massazza U, Cavallo R. Carbamazepine toxicity and poisoning: incidence, clinical features and management [J]. *Medical Toxicology and Adverse Drug Experience*, 1989, **4**(2): 95-107.
- [68] Triebkorn R, Casper H, Scheil V, *et al.* Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **387**(4): 1405-1416.
- [69] Nehlig A. Interindividual differences in caffeine metabolism and factors driving caffeine consumption [J]. *Pharmacological Reviews*, 2018, **70**(2): 384-411.
- [70] Li S L, He B S, Wang J, *et al.* Risks of caffeine residues in the environment: necessity for a targeted ecopharmacovigilance program [J]. *Chemosphere*, 2020, **243**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125343.
- [71] Wood M J. The tolerance and toxicity of clarithromycin[J]. *The Journal of Hospital Infection*, 1991, **19**: 39-46.
- [72] Zhou Y Q, Meng J, Zhang M, *et al.* Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? [J]. *Environment International*, 2019, **131**, doi: 10.1016/j.envint.2019.104982.
- [73] 岳楨铎, 李一平, 周玉璇, 等. 南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 2018-2029.
- Yue Z W, Li Y P, Zhou Y X, *et al.* Analysis on the source tracing and pollution characteristics of rainfall runoff in the old urban area of Nanning City[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 2018-2029.
- [74] 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 等. 不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 770-781.
- Zhu L Y, Zhao K, Zhang J Y, *et al.* Impacts of riparian buffer zone type on reduction of runoff pollution in the North Canal River under different rainfall events [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 770-781.
- [75] 郭倩, 唐光贝, 彭稳, 等. 卡马西平及其衍生物的环境行为及其去除研究进展[J]. *环境化学*, 2019, **38**(8): 1708-1715.
- Guo Q, Tang G B, Peng W, *et al.* Environmental fate and removal of carbamazepine and its derivatives[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(8): 1708-1715.
- [76] Wert E C, Rosario-Ortiz F L, Snyder S A. Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater[J]. *Water Research*, 2009, **43**(4): 1005-1014.
- [77] Rosal R, Rodríguez A, Perdígón-Melón J A, *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation [J]. *Water Research*, 2010, **44**(2): 578-588.
- [78] Xie S W, Wang T Y, Liu S J, *et al.* Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China[J]. *Environment International*, 2013, **52**: 1-8.
- [79] Jia X H, Bo H D, He Y H. Synthesis and characterization of a novel surfactant used for aqueous film-forming foam extinguishing agent[J]. *Chemical Papers*, 2019, **73**(7): 1777-1784.
- [80] 陈龙, 陈文亮, 赵景平, 等. 全氟辛烷磺酸/全氟辛酸替代物——新型含氟表面活性剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2015, **34**(5): 1412-1421, 1439.
- Chen L, Chen W L, Zhao J P, *et al.* Progress of new fluorinated surfactants alternatives for PFOA/PFOS[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, **34**(5): 1412-1421, 1439.
- [81] 张昕, 李艳萍, 乔琦. 基于清洁生产的 PFOSE/PFOS 生产行业履约路径研究[J]. *环境工程技术学报*, 2018, **8**(6): 679-685.
- Zhang X, Li Y P, Qiao Q. The convention implementation of PFOSE/PFOS production industry based on cleaner production [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, **8**(6): 679-685.
- [82] 齐祥昭, 王臻, 李力, 等. 《产业结构调整指导目录(2019 年本)》涂料部分解读[J]. *中国涂料*, 2019, **34**(11): 5-7.
- Qi X Z, Wang Z, Li L, *et al.* Interpretation of the parts related to coatings in catalogue for guiding industrial restructuring (2019 Edition)[J]. *China Coatings*, 2019, **34**(11): 5-7.
- [83] 马洁, 陈红瑞, 王娟, 等. 4 种短链全氟化合物替代物在城市污水处理厂的污染特征研究[J]. *生态毒理学报*, 2017, **12**(3): 191-202.
- Ma J, Chen H R, Wang J, *et al.* Pollution characteristics of four short chain perfluorinated compound substitutes in municipal wastewater treatment plant[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(3): 191-202.
- [84] Sun H W, Li F S, Zhang T, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: mass flows and source analysis [J]. *Water Research*, 2011, **45**(15): 4483-4490.
- [85] Guo R, Sim W J, Lee E S, *et al.* Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2010, **44**(11): 3476-3486.
- [86] Kosma C I, Lambropoulou D A, Albanis T A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 421-438.
- [87] Sun Q, Lv M, Hu A Y, *et al.* Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **277**: 69-75.
- [88] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, *et al.* Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China[J]. *Water Research*, 2017, **123**: 655-667.
- [89] Wang Y W, Li Y, Hu A Y, *et al.* Monitoring, mass balance and fate of pharmaceuticals and personal care products in seven wastewater treatment plants in Xiamen City, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **354**: 81-90.
- [90] Yasojima M, Nakada N, Komori K, *et al.* Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan [J]. *Water Science & Technology*, 2006, **53**(11): 227-233.
- [91] Liu H Q, Lam J C W, Li W W, *et al.* Spatial distribution and removal performance of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **586**: 1162-1169.

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution in Beijing During the Historical Period of the 2022 Olympic Winter Games	LIU Yue-chen, MAN Rui-qi, QIU Yan-ting, <i>et al.</i> (3895)
Observation Analyses of Aerosol Size Distribution Properties from February to March, 2019 in Tianjin Urban Area	HAO Jian, CAI Zi-ying, LIU Jing-le, <i>et al.</i> (3903)
Analysis of Typical Weather Circulation Patterns of Heavy PM _{2.5} Pollution and the Transport Pattern in the Yangtze River Middle Basin	WANG Ying, ZHI Xie-fei, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (3913)
Characteristics of Heavy Metals and Other Elements in Atmospheric Dry and Wet Deposition and Health Risk Assessment of a Typical Industrial and Mining City in Central Yunnan	FAN Chen-zi, LIU Yong-bing, YUAN Ji-hai, <i>et al.</i> (3923)
Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer	QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (3934)
Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian	ZHU Ke-xin, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3944)
One-year Simulation of Air Pollution in Central China, Characteristics, Distribution, Inner Region Cross-transmission, and Pathway Research in 18 Cities	LIU Guang-jin, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (3953)
Characteristics of Ozone Pollution, Meteorological Impact, and Evaluation of Forecasting Results Based on a Neural Network Model in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (3966)
Temporal and Spatial Variations in Black Carbon Aerosol in Different Atmospheric Background Stations in China from 2006 to 2020	WANG Hong-lei, YAN Xue, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (3977)
Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry	YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping, <i>et al.</i> (3990)
Community Composition and Assessment of the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, CAO Liang, QU Ren-chao, <i>et al.</i> (3998)
Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Sediments of the Yellow River Basin Based on Monte Carlo Simulation and PMF Model	PANG Kuo, LI Min, LIU Lu, <i>et al.</i> (4008)
Retention Effect of Heavy Metals in Rivers of a Typical Mountainous City by Cascade Weirs; A Case Study of Liangtan River in Chongqing	WANG Chao, JIA Bo-yang, PAN Cheng-yong, <i>et al.</i> (4018)
Estimation of Agricultural Non-point Source TN and TP Export Coefficients Based on Soil Loss	WANG You-xiao, HUANG Chong, LIU Gao-huan, <i>et al.</i> (4032)
Influence of Land Use and Land Cover Patterns on Water Quality at Different Spatio-temporal Scales in Hehuang Valley	LI Hao-hao, HUANG Yi-mei, GUO Wei, <i>et al.</i> (4042)
Groundwater Pollution Source Identification by Combination of PMF Model and Stable Isotope Technology	ZHANG Han, DU Xin-yu, GAO Fei, <i>et al.</i> (4054)
Antibiotic Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province	LI Jia-le, WANG Meng, HU Fa-wang, <i>et al.</i> (4064)
Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin	WU Yan-qi, SONG Shuai, SHI Ya-juan, <i>et al.</i> (4074)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (4087)
Analysis of the Seasonal Changes in Planktonic Microbial Diversity in Urban River Supplied with Reclaimed Water: A Case Study of the North Canal River	YUAN Xun-chao, WANG Min, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (4097)
Spectroscopic and Molecular Characterization of Water Soluble Organic Matter from Sediments in the Macrophyte-dominated and Algae-dominated Zones of Taihu Lake	DU Ying-xun, DAI Jia-ru, ZHANG Qiao-ying, <i>et al.</i> (4108)
Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors	LIU Chao-rong, ZHU Jun-yu, LI Yu-yang, <i>et al.</i> (4118)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Bioretention Systems of Sponge Cities	LEI Xiao-ling, QIU Li-na, WEI Ze-jun, <i>et al.</i> (4127)
Treatment Effect of Corncob and Rice Straw Enhanced Subsurface Flow Constructed Wetland on Low C/N Ratio Wastewater	HU Man-li, HAO Qing-ju, MA Rong-zhen, <i>et al.</i> (4136)
Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe ²⁺ /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions	LIU Ying, GUO Yi-wei, QIAO Jun-lian, <i>et al.</i> (4146)
Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shayu County, Xinjiang	XIE Xuan-xuan, NUERLA Ailijiang, BALATI Maihemuti, <i>et al.</i> (4154)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Poultry Farm in Ningxia	SHEN Cong, ZHANG Jun-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (4166)
Enrichment Factors of Soil-Se in the Farmland in Shizuishan City, Ningxia	WANG Ying, LIU Hai-yan, WANG Ze-jing, <i>et al.</i> (4179)
Zoning and Safe Utilization Method of Heavy Metal Contaminated Cultivated Land at Block Scale	WANG Rui, YU Jing, LI Yu, <i>et al.</i> (4190)
Spatial Distribution, Source Apportionment, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Jianghugongmi Producing Area, Shandong Province	YU Lin-song, WAN Fang, FAN Hai-yin, <i>et al.</i> (4199)
Assessing the Lead Accumulation Risks of Wheat Grain by Developing a Source-Specific Accumulation Risk Assessment Model	YANG Yang, LI Yan-ling, NIU Shuo, <i>et al.</i> (4212)
Accumulation Effects and Health Risks of Heavy Metals in Rice in Location-based Cadmium Anomaly Area in Liuzhou	ZHU Liang-liang, WANG Fu-peng, TANG Le-bin, <i>et al.</i> (4219)
Accumulation and Transport Characteristics of Cd, Pb, Zn, and As in Different Maize Varieties	REN Chao, XIAO Jian-hui, LI Jing-tian, <i>et al.</i> (4232)
Remediation Potential of <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin on Lead and Cadmium Contaminated Farmland Soil	ZHANG Heng, XIONG Ming-biao, WANG Qian-xin, <i>et al.</i> (4253)
Remediation Potential of Three Dwarf Bamboos on Farmland Soils Contaminated with Mixed Heavy Metals	ZHANG Ying, ZHAO Xin, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (4262)
Impacts of Uptake and Accumulation of Cd on Double Rice-Paddy Soil by Silicon Fertilizer Continuous Application	PENG Hua, DENG Kai, SHI Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effect of Modified Chitosan Loaded with Silica on Arsenic Uptake and Transport in Rice	YANG Jia-yi, SUN Meng-qiang, XIAO Yu-tang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Chelating Agents and Organic Acids on Remediation of Cadmium and Arsenic Complex Contaminated Soil Using <i>Xanthium sibiricum</i>	ZHANG Ya-rui, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4292)
Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity	LI Ming-yuan, ZHANG Xiao-ting, LIU Han-yi, <i>et al.</i> (4301)
Effects of Iron Intensity-regulated Root Microbial Community Structure and Function on Cadmium Accumulation in Rice	ZHENG Shen, HUANG Dao-you, LI Bo, <i>et al.</i> (4313)
Effects of Mulching and Slow-release Fertilizer Application Reduction on Soil Microbial Community Structure in Rapeseed Field Under Two Different Rainfall Conditions	FENG Jun, SHI Chao, Hafiz Athar Hussain, <i>et al.</i> (4322)
High-Throughput Sequencing Combined with Metabonomics to Analyze the Effect of Heavy Metal Contamination on Farmland Soil Microbial Community and Function	PANG Fa-hu, LI Xiao-qi, DUAN Li-yang, <i>et al.</i> (4333)
Characteristics of Microbial Community Structure in the Surrounding Farmlands of a Mercury Mining Area and Its Environmental Driving Factors	CHEN Fen, YU Gao, SUN Yue-bing, <i>et al.</i> (4342)
Comparison of Bacterial Community Structure in Soil Aggregates Between Natural Karst Wetland and Paddy Field	LENG Meng, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4353)
Elevational Pattern and Control Factors of Soil Microbial Carbon Use Efficiency in the Daiyun Mountain	LÜ Kun, WANG Jing-jing, WU Guo-peng, <i>et al.</i> (4364)
Effect of Long-term Straw Returning on the Mineralization and Priming Effect of Rice Root-carbon	LIU Feng, WANG Yun-qi, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Straw Returning and Biochar Application on Summer Maize Yield and Soil N ₂ O Emission in Guanzhong Plain	BAI Jin-ze, LIU Zhen-yuan, SONG Jia-jie, <i>et al.</i> (4379)
Effects of Polystyrene Nanoplastics (PS-NPs) on the Physiology of <i>Allium sativum</i> L.	QIU Chen-chen, LI Guo-xin, LI Qing-song, <i>et al.</i> (4387)
Effect of Microplastics on Soil Water Infiltration and Evaporation	WANG Zhi-chao, ZHANG Bo-wen, NI Jia-xuan, <i>et al.</i> (4394)
Life Cycle Assessment and Key Parameter Comparison of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Power Systems	CHEN Yi-song, LAN Li-bo, HAO Zhuo, <i>et al.</i> (4402)