

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对PM_{2.5}影响 段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)

京津冀内陆平原地区PM_{2.5}浓度时空变化定量模拟 郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)

成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响 刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)

华山地区PM_{2.5}中无机离子垂直分布特征 曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)

烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM_{2.5})成分图谱 谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)

长三角地区中小燃煤锅炉PM_{2.5}成分谱特征 徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)

民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子 严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑容, 杨国威, 吴方琪 (1502)

冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素 张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)

青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度 李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)

辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配 张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)

典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露 李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)

苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平 王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)

上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响 杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)

城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)

艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨 曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)

三峡澎溪河水华期间水体CH₄浓度及其通量变化特征初探 秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)

漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源 苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)

柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价 张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)

黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析 刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)

白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)

典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟 高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)

河道水旁路处理中试工艺中PPCPs的去除效果及机制 李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑勇 (1637)

茶普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价 樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵顺利, 王聿琳, 彭明国 (1645)

真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质 孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)

热活化过硫酸盐降解三氯生 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆隽鹤 (1661)

水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律 徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)

海水优化ANAMMOX包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能 单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)

外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能 于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)

硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究 盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)

分段进水对改良A²/O-BAF双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响 南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)

不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化 梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)

智能化曝气控制A/O工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制 徐旻昉, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)

温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响 李玥, 胡奇, 高大文 (1731)

污泥臭氧原位减量工艺中抗生素的去除 汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)

零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响 杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)

环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响 陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)

后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性 张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)

复合菌株YH01+YH02强化SBR好氧反硝化脱氮及菌群结构分析 陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)

氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化 贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)

1株铜绿假单胞菌对苊的降解特性及代谢途径 李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)

铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子 李磊, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)

垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响 黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)

黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响 陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)

河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究 丁帮环, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)

藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化 展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)

深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征 沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)

香港周边海域野生鱼体内DDTs和PCBs的含量分布和食用风险评估 苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)

偏远高山湿地土壤中PAHs污染特征:以神农架大九湖为例 胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)

西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征 孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)

广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估 宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)

长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响 张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)

三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响 辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)

稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系 王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)

钙基膨润土辅助对堆肥及土壤Cu、Zn形态转化和白菜吸收的影响 赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)

外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响 贺玉龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)

模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响 王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)

紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素 田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)

季节非对称升温对喀斯特土壤CO₂释放的影响 唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)

《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)

河道水旁路处理中试工艺中 PPCPs 的去除效果及机制

李力^{1,2}, 朱楦², 白瑶², 赵健², 曹之淇², 郭泓利², 李凌云², 左剑恶^{1*}

(1. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084; 2. 北控水务(中国)投资有限公司, 北京 100102)

摘要: 城市河道水中含有微量药物及个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs), 具有一定生态风险. 本文系统考察了两种河道水旁路处理工艺 (混凝沉淀-曝气生物滤池-超滤-臭氧和混凝沉淀-膜生物反应器-臭氧) 对 30 种高检出 PPCPs 的去除效果, 并通过沿程去除率调查和风险商模型分别评价了目标 PPCPs 的降解机制及整体生态风险的降低情况. 结果表明, 两种旁路处理工艺对各目标 PPCPs 均有较好去除效果; 其中四环素类抗生素及咖啡因在生物段去除率超过 90%, 而磺胺类及氟喹诺酮类抗生素及其他药物仅在进水化学需氧量较高和较高水温条件下具有较好去除效果, 但臭氧深度处理可对其进行有效削减; 经全流程处理后各 PPCPs 累积去除率均可达 92.5% 以上. 旁路处理可有效降低目标 PPCPs 生态风险, 经处理后风险商值由原水的 12.6 降至总出水的 0.2 (风险阈值 $RQ_{tot} = 1$), 去除率达 98.4%.

关键词: 药物及个人护理品 (PPCPs); 河道水旁路处理; 生态风险; 生物处理; 臭氧

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1637-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201707092

Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process

LI Li^{1,2}, ZHU Bing², BAI Yao², ZHAO Jian², CAO Zhi-qi², GUO Hong-li², LI Ling-yun², ZUO Jian-e^{1*}

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 2. Beijing Enterprises Water Group (China) Investment Limited, Beijing 100102, China)

Abstract: The pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) released into urban rivers are triggering certain ecological risks. The current study investigated the removal efficiencies of 30 frequently detected PPCPs by two river water bypass treatment processes (CS-BAF-UF-Ozone and CS-MBR-Ozone), and investigated the removal mechanism and eco-toxicological risk variation of target compounds via section-removal investigation and risk quotient model, respectively. Results indicated that both processes could efficiently remove the target PPCPs; the removal rates of tetracyclines and caffeine were > 90% in the biological sections, while sulfonamides, fluoroquinolones, and other pharmaceuticals could only be efficiently removed when the COD of the influent and the water temperature were comparatively higher; the ozone process had particular effect on removing these compounds. The cumulative removal rate of all PPCPs during the whole process was higher than 92.5%. The total risk quotient (RQ_{tot}) of target PPCPs could be efficiently reduced by the bypass treatment processes; the RQ_{tot} decreased from 12.6 in the influent river water to 0.2 in the ozone effluent, with a removal rate of 98.4%.

Key words: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); river water bypass treatment; eco-toxicological risk; biological treatment; ozone

随着现代医学的发展, 药物和个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 如抗生素、血压/血脂调节剂等的种类和使用量逐年增加. 大量 PPCPs 随着生活污水、制药废水、养殖废水等的排放进入受纳水体. 2000 年, 美国地勘局对 139 条河流进行调查, 发现超过 89% 的河流中有 PPCPs 残留^[1]; 2013 年, López-Serna 等^[2]对巴塞罗那城区地表水环境进行了调查, 发现抗生素等药物的赋存浓度最高可达 $1\ 000\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上. 这些 PPCPs 的排放给河道水环境的生态安全带来了重大挑战^[3]. 有研究证明, 超过 100 种抗生素对藻类、水蚤、鱼类等水生生物具有急性毒性 ($EC_{50} < 1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[4]; 同时, 部分药物 (如抗生素) 进入环境

后会对环境微生物产生选择性压力, 诱导其产生或获得抗性, 导致其抗药性水平提高^[5], 甚至导致超级细菌的产生^[6]. 因此, 目前 PPCPs 已逐渐成为评价水质和水环境生态安全的重要指标之一.

为应对上述生态风险, 研究者开展了针对污水、饮用水、地表水等多种处理工艺中 PPCPs 赋存和迁移归趋的调查研究. 污水处理厂作为重要排放

收稿日期: 2017-07-12; 修订日期: 2017-10-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX0710005, 2017ZX0710007); 北京市科技计划项目 (D161100000216001)

作者简介: 李力 (1965 ~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为流域水环境综合治理与实践, E-mail: ll@bewg.net.cn

* 通信作者, E-mail: jiane.zuo@mail.tsinghua.edu.cn

点源,受到了较高关注^[7,8];有研究发现,在活性污泥为主体的污水处理工艺中,部分极性 PPCPs (如磺胺甲噁唑、氧氟沙星、卡马西平等)的去除效果有限,出水仍具有较高生态风险^[9~11].在给水处理工艺中,Vieno 等^[12]发现混凝、沉淀、砂滤对 β -阻滞剂类、氟喹诺酮类等 13 种 PPCPs 的平均去除率仅为 13%,但经 O_3 氧化后,除氧氟沙星(OLF)外的 12 种 PPCPs 均得到有效去除.对地表水处理过程中的研究主要集中在生态湿地方面,发现阿莫西林、多西环素等多种 PPCPs 的去除效果易受湿地构型和水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)等的影响^[13].

河道水旁路处理是近年来为应对城市河道水质恶化、生态系统失衡等问题所采取的一种河道治理措施,其通常是将受污染河水引入临近污水处理设施或河岸生态湿地等进行净化后再返回河道^[14,15],但主要关注常规污染物的去除情况,对抗生素及其他药物等 PPCPs 的去除效果还鲜见报道.

本文以北方某城市河道水为对象,系统考察了两种河道水旁路处理工艺(混凝沉淀-曝气生物滤池-超滤-臭氧和混凝沉淀-膜生物反应器-臭氧)对 30 种高检出 PPCPs 的去除效果,并对其降解机制

及整体生态风险的降低情况进行了研究.

1 材料与方法

1.1 河道水旁路处理工艺

试验选取北方某城市河流进行旁路处理中试研究,设计出水为地表水 IV 类标准.该河流非汛期最大流量约 $8 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,流经所在城市主要城区,其中城市污水厂出水(一级 A 标准)占比较大,中试取水点位于该河流离开主城区的闸口下游河道内.

中试共设计 A、B 两条主要工艺路线(工艺流程如图 1 所示),设计规模均为 $100 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,河道原水经泵提升进入 30 m^3 原水箱后分别进入 A、B 工艺. A 工艺中,原水首先经过投加聚合氯化铝的高密沉淀池处理,后经 A/O/MBR 处理产生膜出水(A3),或进一步经臭氧接触氧化(臭氧投量约 $5.0 \sim 7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),产生臭氧出水(A4). B 工艺中,原水经斜管沉淀池混凝沉淀,经曝气生物滤池(BAF)和浸没式超滤膜处理出水(B3),或进一步经臭氧催化氧化(臭氧投量约 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)后出水(B4).为维持生物段正常运行及脱氮效果,A、B 工艺均于生物段投加 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠作为补充碳源.

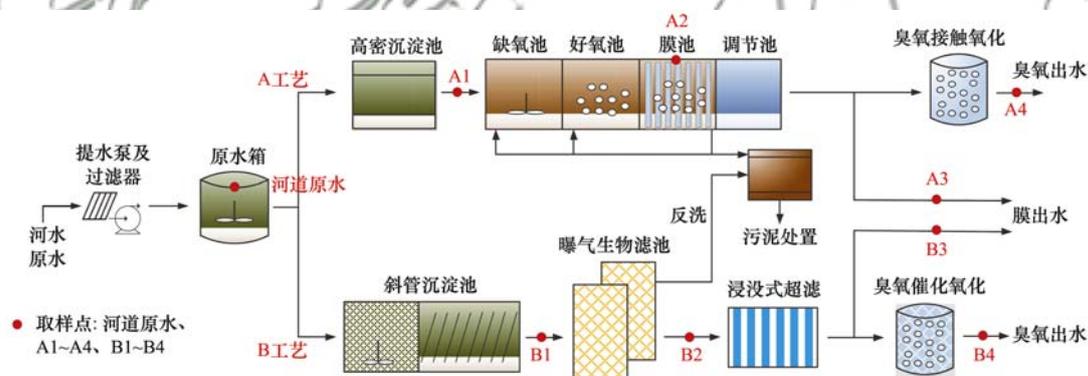


图 1 中试工艺流程及取样点设置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the pilot-study processes and the sampling points

1.2 样品采集及基础水质

平均每 3 d 对河道原水和 A、B 工艺的膜出水(如图 1 所示河道原水及 A3、B3 取样点)进行取样,随后直接在现场实验室对其基础水质指标进行分析化验.

PPCPs 浓度测试选取 8~11 月内 3 个时间点,采集河道原水及膜出水进行分析;并在第二次取样期间(10 月 14 日),额外采集 A、B 工艺各工段出水(如图 1 所示 A1~A4、B1~B4 取样点)进行分析.为保证取样代表性,所有样品均为点采混合取

样.样品用 1 L 棕色玻璃瓶取样后,预留部分作为三维荧光分析使用,其余样品立即用 40% 硫酸调节 pH 至 3.0,置于 4°C 保温箱中运回校内实验室进行前处理.

1.3 分析方法及质量控制

基础水质指标依照《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中表 4 所规定的标准方法进行分析. PPCPs 通过固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱(SPE-UPLC-MS/MS)的方法进行分析,该测试方法在城市污水处理厂出水背景中对 30 种目标

PPCPs 的回收率为 69% ~ 131% (RSD < 11%), 方法定量限(LOQ)为 0.01 ~ 0.46 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [16]; 方法基本流程简述如下: 取 1.0 L 经过滤后水样, 使用 Waters HLB 固相萃取小柱进行固相萃取, 萃取柱经清洗、抽干后, 使用 10.0 mL 甲醇进行洗脱并氮吹干, 最终样品定容至 1.0 mL 进行上机分析. 样品物质组成类型和含量通过三维荧光光谱(3D-EEM)测定[17]. 所有样品测定前均采用新制标准溶液测量绘制标准曲线; 样品测量时从定容分装起采用双平行样设置以评价测量的稳定性.

1.4 生态风险评价方法

根据隋倩等[18]报道的方法, 通过各 PPCP 的最大预计浓度(maximum estimated concentration, MEC)和预计无效应浓度(predict non-effect concentration, PNEC)计算其风险商值(risk quotient, RQ), 以评价某种 PPCP 的生态风险. RQ 值(无量纲)计算方式如下:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (1)$$

式中, MEC 值($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)取批次调查进、出水样品中的最高浓度值; PNEC 值($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)取文献[9, 19]报道的相关数值.

为评价样品中 PPCPs 的总体生态风险, 采用叠加模型对多种 PPCPs 共存时的联合生态风险 RQ_{tot} 进行计算[9]:

$$RQ_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n RQ_i \quad (2)$$

式中, RQ_i 为式(1)中各 PPCP 的 RQ 值, n 为总种类数.

2 结果与讨论

2.1 中试试验长期运行情况

A、B 两旁路处理工艺经启动阶段调试稳定后, 保持 $100 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 处理量连续长期运行超过 6 个月. 图 2 总结了 8 ~ 11 月区间内共 115 d 的进出水常规水质数据. 可见, 进水常规水质存在一定波动, 整体上浓度夏低冬高; 其中, 化学需氧量(COD)、总氮(TN)在前 60 d 内整体浓度水平偏低, 至 9 月进水 COD、TN 分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 接近设计出水值, 而后浓度逐渐上升; TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在平均浓度水平上下存在一定波动, 但随季节变化较小. 对于出水, A、B 两工艺在前 80 d 处理效果均较好, 膜出水水质即可达到地表水 IV 类水质标准 (COD $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TP 0.2

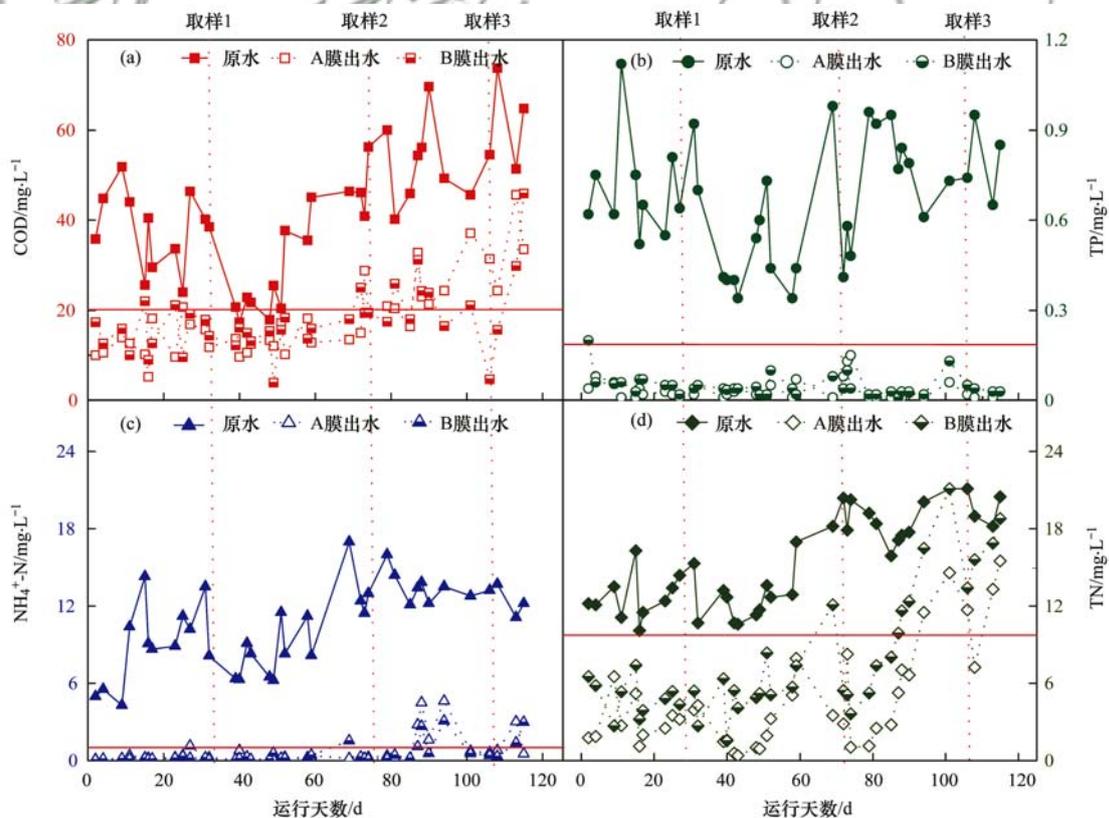


图 2 A、B 两工艺长期运行中的进水及膜出水基础水质

Fig. 2 Basic water characteristics of the influent and membrane effluent of the A/B process during long-term operation

mg·L⁻¹), 但随气候转冷水温降低, 生物段处理效果变差, COD、NH₄⁺-N均出现超标情况。

2.2 旁路处理过程中 PPCPs 的去除效果

本研究选取了 9~11 月中 3 个时间点进行了取样, 对比分析了 30 种目标 PPCPs 在进水及两工艺膜出水中的检出情况及两流程的表观去除率, 结果如表 1 所示。其中, 9 月采样进水 COD 为 38.5 mg·L⁻¹, 水温为 21.1℃; 10 月采样受河道水量下降影响, 进水 COD 为 56.2 mg·L⁻¹, 水温为 17.4℃; 11 月采样中, 进水 COD 为 54.5 mg·L⁻¹, 水温为 7.1℃, 此时生物处理效果受到一定影响。

在 3 次进水水样中, 各类 PPCPs 均有一定程度检出; 其中, 咖啡因 (CAF) 浓度最高, 为 234.7~1 140.0 ng·L⁻¹; 磺胺甲噁唑 (SMX)、多西环素 (DOX)、诺氟沙星 (NOR) 最高浓度分别可达 158.3、194.7 和 157.2 ng·L⁻¹; 而其余检出物质的平均浓度多在 10~100 ng·L⁻¹ 水平。上述结果中, 主要检出和高浓物质类别与其他研究结果较为接近, 而平均浓度水平略低于文献[20]的报道。出水中, 除金霉素 (CTC) 外, 其他进水中检出的 PPCPs 仍均有检出。其中, SMX、NOR、CAF 等物质仍保有较高浓度水平, 仅 DOX 浓度降低较为明显。

表 1 进水及膜出水中目标 PPCPs 的检出情况及去除效果

Table 1 Occurrence and removal of target PPCPs in the influent and membrane effluent

种类	PPCPs (进水/出水/检测方法中可检出的种类数)	进水浓度 /ng·L ⁻¹	出水浓度 ¹⁾ /ng·L ⁻¹	工艺	总表观去除率 ¹⁾ (SD)/%		
					9月2日	10月14日	11月15日
磺胺类 SAs	磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺地索辛(磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺异噻唑) ²⁾ (5/5/8)	<0.2~158.3 ³⁾	<0.2~99.9	A	58.3(1.9)	79.6(17.6)	54.4(9.0)
				B	34.3(3.1)	71.6(2.4)	46.8(8.3)
四环素类 TCs	多西环素、四环素、土霉素、金霉素 (4/3/4)	<0.3~194.7	<0.3~8.8	A	95.4(14.9)	88.7(4.6)	n.d. ⁴⁾
				B	98.7(29.2)	100.0(8.0)	n.d.
氟喹诺酮类 FQs	诺氟沙星、氧氟沙星、洛美沙星(环丙沙星、恩诺沙星) (3/3/5)	<0.2~157.2	<0.2~108.9	A	42.9(2.6)	79.5(9.8)	44.7(6.8)
				B	100.0(9.4)	75.3(0.7)	33.9(3.0)
大环内酯类 MLs	罗红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、脱水红霉素(泰沙霉素、泰乐菌素) (4/4/6)	<0.1~43.9	<0.1~28.2	A	39.0(6.3)	91.7(4.3)	62.0(23.3)
				B	79.3(5.7)	98.4(12.4)	33.7(20.9)
β 阻滞剂类 BBs	美托洛尔、普塞洛尔、阿替洛尔 (3/3/3)	<0.2~65.8	<0.2~30.5	A	62.9(1.5)	78.1(25.5)	62.2(3.0)
				B	94.4(1.4)	53.7(17.7)	67.5(14.0)
血脂调节类	苯扎贝特 BF (1/1/1)	9.4~30.0	2.0~21.2	A	78.9(3.4)	52.7(1.4)	41.7(5.4)
				B	50.2(1.1)	71.7(6.5)	29.3(1.9)
兴奋剂类	咖啡因 CAF (1/1/1)	234.7~1140.0	14.9~205.0	A	79.4(0.2)	98.8(12.5)	52.7(11.7)
				B	69.1(2.7)	100.0(4.5)	69.2(3.2)
叶酸拮抗类	甲氧苄胺嘧啶 TMP (1/1/1)	15.7~27.3	<0.1~8.1	A	93.7(2.0)	92.3(0.3)	97.1(1.7)
				B	92.6(3.3)	95.4(1.5)	82.0(1.8)
抗癫痫类	卡马西平 CBZ (1/1/1)	10.8~34.9	4.9~36.3	A	-4.1(4.7)	5.4(2.5)	9.7(2.3)
				B	-3.1(1.6)	5.5(2.4)	13.7(1.7)

1) 出水和表观去除率统计以膜出水为准, 未经过臭氧工段处理; 2) 括号内为检测方法覆盖但调查中未检出的物质; 3) “<0.2”标识代表测试值低于定量限值 0.2 ng·L⁻¹, 下同; 4) n. d. 为当次取样未检出该类物质

从表 1 中可看出 A、B 两工艺在不同季节条件下对 PPCPs 的去除效果。磺胺类 (SAs)、氟喹诺酮类 (FQs)、大环内酯类 (MLs) 抗生素在 10 月进水 COD 较高的环境条件下, 去除率相对较高, 达 79.5%~98.8%; 而 9 月和 11 月时去除率较低。去除率随环境参数的波动说明上述物质的去除可能以生物代谢降解为主, 更易受到复杂生物因素的影响^[21,22]; Gao 等^[23] 的调查研究发现, 磺胺甲噁唑 (属 SAs)、洛美沙星 (属 FQs) 和罗红霉素 (属 MLs) 在北京市污水处理厂的去除率分别为 -5%~62%、

-60%~100% 和 -190%~37%, 受到相关参数影响较大。四环素类 (TCs)、咖啡因 (CAF) 等物质去除率较高且相对稳定, 这主要是因为前者 lgK_{ow} 较高 (如罗红霉素 3.73, 阿奇霉素 4.02), 极易通过污泥吸附去除^[24]; 而后者结构相对简单, 或可被微生物作为碳源直接利用。另外, 卡马西平 (CBZ) 去除率较低, 甚至出现“负去除率”, 除该物质本身较难生物降解外^[25], 有研究发现部分 CBZ 以结合态形式 (如: 葡萄糖苷酸化产物、羟基化产物等) 存在于进水中, 在处理过程中可被微生物重新转化为

CBZ, 导致出水浓度升高^[26].

通过工艺对比发现, 以 MBR 为主体的 A 工艺对 SAs 去除率相对较高; 而以 BAF + UF 为主体的 B 工艺对 FQs、MLs 等物质去除率较高. 分析认为, A 工艺 MBR 的较长 SRT 和较为稳定的污泥结构更有利于复合菌群的生长, 而菌群的多样化与共代谢降解 PPCPs 的效果呈一定的正相关性^[27]; 而 B 工艺所采用的固定床滤池可以提供更好的液-固相接触条件, 有利于 $\lg K_{ow}$ 较高的 FQs 等物质进入污泥相. TCs 类抗生素和 CAF、CBZ 等物质因其吸附和降解特点, 受工艺差别影响不大.

2.3 旁路处理中 PPCPs 的去除机制分析

为明晰目标 PPCPs 在 A、B 两旁路处理工艺中的主要去除方式并探索相关原理, 本研究测量了两工艺流程各工段出水中目标 PPCPs 浓度, 计算了 PPCPs 沿程累积去除率; 并通过三维荧光分析了 B 工艺对应各工段的荧光类有机物(多含不饱和键及芳香环, 目标 PPCPs 多属此类)浓度及组成, 结果如图 3 和图 4 所示. 其中, 总体荧光强度为每个 EEM 图谱的激发/发射波长范围内的荧光强度平均, 单位为拉曼单位.

因河道旁路处理工艺对全工艺的除磷、除油、除色的效果要求较高, A、B 两工艺均采用投加

PAC 的混凝沉淀作为前置初级处理工艺, 与主流城市污水处理工艺有所不同; 该工段仅对于疏水性最高的 TCs 有较好的去除效果(70% ~ 80%), 而对于其他类抗生素及目标药物的去除较为有限(均 < 50%). Adams 等^[28]的研究发现, 以铝盐或铁盐作为混凝剂的沉淀过程不能有效地去除多种磺胺和 TMP 等 PPCPs; Hua 等^[29]的研究也证实混凝、过滤等工艺对 CBZ、CAF 等的去除率有限, 且不受季节影响. 由图 4 可见, 经混凝沉淀后水样的荧光强度降低较少, 组成未发生明显变化, 说明该工段对荧光类有机物整体去除较为有限.

经过生物段处理后, CAF 被快速去除, 累积去除率可达 80% 以上; 而 TCs 去除率进一步升高, 达到 90% 以上; SAs、FQs、MLs 等抗生素均有一定程度的去除, 但 BBs、BF、TMP 等药物去除率仍低于 50%. 经超滤工段后, 多数抗生素及药物去除率可达到 70% 以上, 特别是 MLs 在超滤工段的去除率较高; 由于目标物质的相对分子质量远低于超滤膜分子量截留效应范围, 分析认为较为可能的原因是膜工艺段泥饼层和膜本身对上述污染物具有一定的吸附效果^[30]. 由图 4 可见, 经 BAF 生物处理和 UF 工段, 荧光强度逐渐降低, 芳香类蛋白及富里酸占比下降, 说明两工段对芳香类和多氧大环类物质有

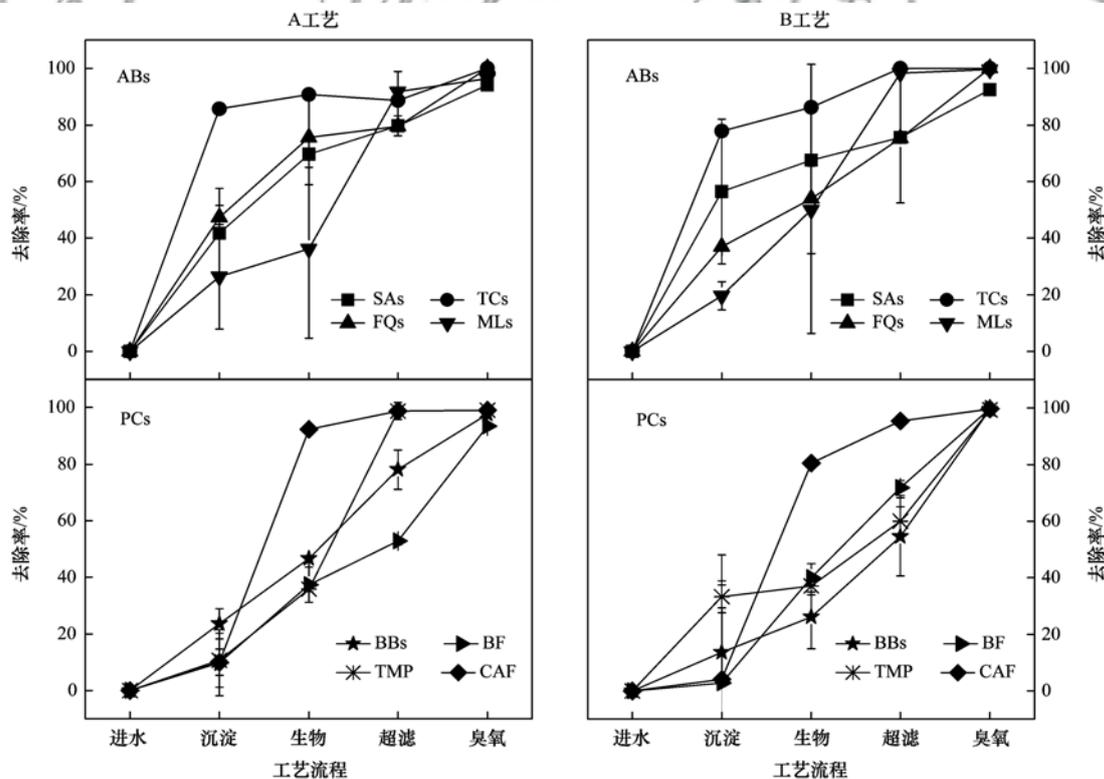


图 3 各类目标 PPCPs 在各工艺流程中的累积去除率

Fig. 3 Cumulative removal rates of each category of target PPCPs during each process

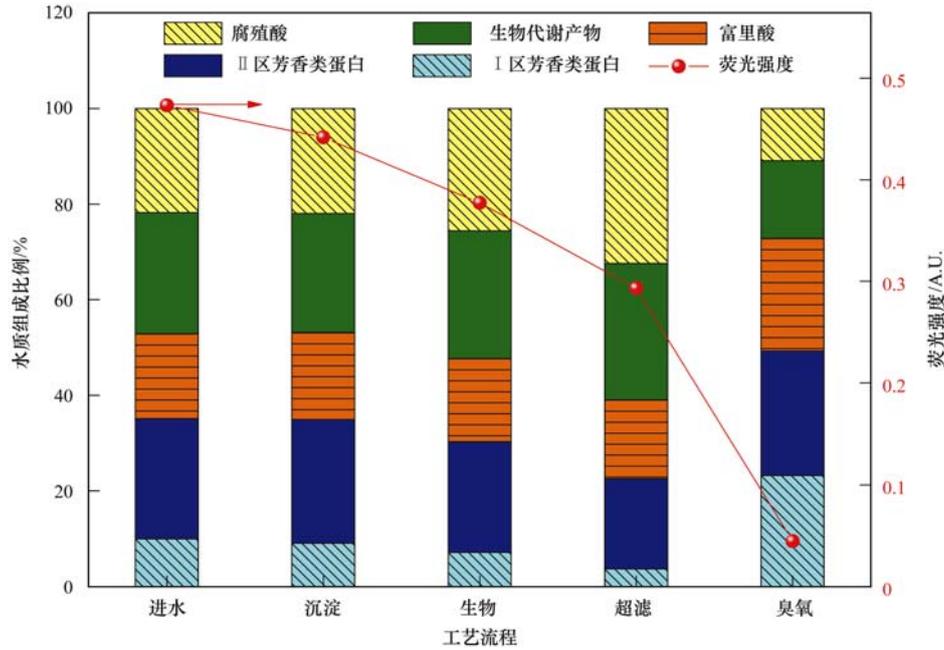


图 4 基于三维荧光的各工段水质组成分析

Fig. 4 Constituent analysis of each section of the process, based on 3D-fluorescence

较好的接触吸附作用,也解释了PPCPs中MLs等含多环、大环物质在此两工段去除明显的原因。

臭氧因其对不饱和键的选择攻击性,对PPCPs有较稳定的高去除率^[28, 29];经臭氧工段后,荧光强度降低明显,说明臭氧对含不饱和键及芳香环的物质氧化能力较强,在这一阶段,SAAs、FQs及其他药物等经过UF后仍具有一定残留的物质被有效削减,所有目标PPCPs均可达到92.5%~100.0%的累积去除率。

为探讨各PPCP的去除机制,本研究对各类物质进水及超滤膜出水中PPCPs与BOD₅去除率的双向分布进行了分析,结果如图5所示。以PPCPs和BOD₅去除率相等为分界(图5中红色线代表BOD₅去除率等于PPCPs去除率),通过各PPCPs去除率点的分布情况,可以评价其相对于水中可降解有机物去除的难易程度,去除率点分布于等去除率线右侧证明微生物对该PPCP的吸收和转化优先级较高,一般对应于污泥快速吸附或混合基质增长的去 除模式;而去 除率点分布于等去除率线左侧则代表微生物难以快速去除该PPCPs,通常对应共代谢去除等较复杂的去除方式,或者工艺本身就难以去除该物质。从中可见,TCs、MLs及CAF的去除率均高于BOD₅去除率,为优先去除,证明其符合污泥快速吸附或混合基质增长的去 除模式,这与其他研究中对城市污水处理厂中上述PPCPs去除机制的分析相似^[27];SAAs、FQs、BBs、BF等物质本身去除

率明显低于BOD₅去除率,说明其主要依靠共代谢的模式去除,且相比于常规污染物更难以被降解;而CBZ如前文讨论,平均去除率为负,说明生物及超滤工艺难以去除该物质。

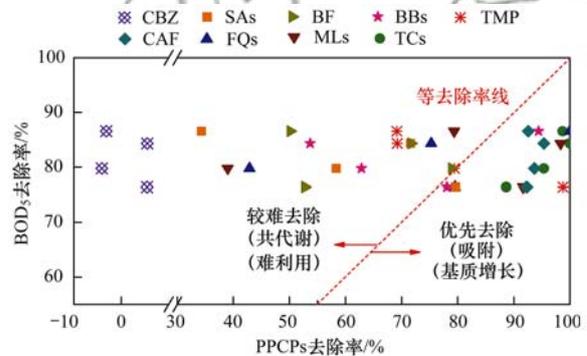


图 5 各PPCPs和BOD₅的去除率对比

Fig. 5 Comparison of the removal rates of PPCPs and BOD₅ in the process

2.4 基于风险商模型的生态风险评价

为评价旁路处理前后PPCPs的生态风险,根据风险评价最坏情况原则,选取水生态系统中食物链层级较低、平均对PPCPs敏感性较强的藻类为目标,依照1.4节所述风险商模型计算了各PPCP及水样整体的生态风险商值,结果如表2所示。在河水进水中,SMZ、OLF、ERY-H₂O风险商值(RQ) > 1.0,说明其浓度水平会对藻类产生较高的风险;SDZ、LOM、CLA的RQ > 0.1,具有中等风险。经生物+超滤处理后,SMX、OLF仍为RQ > 1.0,仅

ERY-H₂O 的 RQ 值出现数量级级别的降低. 经臭氧处理后, 各 PPCPs 风险均明显降低, 仅 SMX 为中等风险 (RQ > 0.1), TCs、FQs 等抗生素种类均为低风险, 说明臭氧对各类物质风险的去效果明显.

表 2 进、出水中目标 PPCPs 对藻类风险商值

Table 2 Risk quotients (to algae) of target PPCPs in the influent and effluent

物质	PNEC ^[9,19] /ng·L ⁻¹	MEC _进 /ng·L ⁻¹	RQ _进	MEC _{膜出} /ng·L ⁻¹	RQ _{膜出}	MEC _{臭氧出} /ng·L ⁻¹	RQ _{臭氧出}
磺胺甲噁唑 SMX	27	158.3	5.86E+00	99.9	3.70E+00	3.7	1.36E-01
磺胺嘧啶 SDZ	135	36.5	2.70E-01	31.1	2.30E-01	4.5	3.31E-02
磺胺二甲嘧啶 SMN	1358	36.3	2.67E-02	20.7	1.53E-02	<LOQ	R. F. ¹⁾
土霉素 OTC	170	5.1	3.02E-02	0.8	4.43E-03	<LOQ	R. F.
四环素 TCN	90	3.5	3.89E-02	0.7	8.27E-03	<LOQ	R. F.
金霉素 CTC	50	3.1	6.12E-02	0.0	R. F.	<LOQ	R. F.
诺氟沙星 NOR	2000	157.2	7.86E-02	108.9	5.44E-02	<LOQ	R. F.
氧氟沙星 OLF	16	57.5	3.59E+00	29.8	1.86E+00	<LOQ	R. F.
洛美沙星 LOM	106	52.1	4.92E-01	29.6	2.79E-01	<LOQ	R. F.
罗红霉素 ROX	4000	24.9	6.23E-03	5.5	1.36E-03	1.2	2.93E-04
克拉霉素 CLA	70	43.8	6.26E-01	28.2	4.03E-01	0.8	1.16E-02
阿奇霉素 AZN	1971	43.9	2.23E-02	30.3	1.54E-02	0.8	4.18E-04
脱水红霉素 ERY-H ₂ O	20	29.8	1.49E+00	1.0	4.96E-02	0.5	2.63E-02
美托洛尔 MET	7900	65.8	8.33E-03	30.5	3.87E-03	1.5	1.89E-04
普塞洛尔 PROP	244	0.4	1.60E-03	0.3	1.21E-03	<LOQ	R. F.
苯扎贝特 BF	1873	30.0	1.60E-02	21.2	1.13E-02	1.5	8.27E-04
甲氧苄胺嘧啶 TMP	2600	27.3	1.05E-02	8.1	3.10E-03	0.3	1.05E-04
咖啡因 CAF	805000	1140.0	1.42E-03	205.0	2.55E-04	3.1	3.79E-06
卡马西平 CBZ	25500	34.9	1.37E-03	36.3	1.42E-03	0.7	2.62E-05
总风险商 RQ _{tot}			1.26E+01		6.64E+00		2.08E-01

1) R. F. 代表无风险, 对应最大检出浓度 < LOQ

从表 2 中可以看到, 本文所研究的河水中的生态风险主要来源于不同种类的抗生素, 其他类药物风险相对较低. 计算进水对藻类总风险 RQ_{tot} 可达 12.6, 明显超出风险阈值 (RQ_{tot} = 1.0); 而膜出水 RQ_{tot} 仍达到 6.6, 具有较高风险. 经过臭氧处理后, 大部分物质风险被消除 (总去除率 98.4%), 但总风险 RQ_{tot} > 0.2, 仍具有一定的整体风险. 不过, 对于食物链层级较高、风险耐受更强的无脊椎动物和鱼类, 其 RQ_{tot} 阈值通常会高 1~2 个数量级, 可预测臭氧出水已不会对其产生生态风险.

3 结论

(1) 两种旁路处理工艺对各目标 PPCP 均有较好去除效果; 其中混凝沉淀段去除效果有限, 生物段对四环素类抗生素及咖啡因的去除率超过 90%, 而对磺胺类、氟喹诺酮类、大环内酯类抗生素及其他药物仅在 10 月采样 (COD 56.2 mg·L⁻¹、水温 17.4℃) 中有较好去除效果, 臭氧段对生化段难以去除的卡马西平等物质有显著去除效果; 经全流程处理后各 PPCP 累积去除率均可达 92.5% 以上.

(2) 各 PPCP 去除机制有所不同: 四环素、大环内酯类抗生素及咖啡因在流程中为优先去除, 证明

其符合污泥快速吸附或混合基质增长的去模式, 磺胺类、氟喹诺酮类抗生素及其他药物等在流程中为非优先去除, 或主要依靠共代谢的模式去除.

(3) 河道水旁路处理对于降低目标 PPCPs 的生态风险有明显贡献, 河道原水及经旁路处理后的臭氧出水对藻类总风险商值分别为 12.6 和 0.2 (风险阈值 RQ_{tot} = 1), 降低达 98.4%.

参考文献:

- [1] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999- 2000: a national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**: 1202-1211.
- [2] López-Serna R, Jurado A, Vázquez-Suñé E, *et al.* Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **174**: 305-315.
- [3] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, **313** (5790): 1072-1077.
- [4] Sanderson H, Johnson D J, Reitsma T, *et al.* Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2004, **39** (2): 158-183.
- [5] Gao P, Munir M, Xagorarakis I. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater

- treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **421-422**: 173-183.
- [6] Walsh T R, Weeks J, Livermore D M, *et al.* Dissemination of NDM-1 positive bacteria in the New Delhi environment and its implications for human health: an environmental point prevalence study[J]. *The Lancet Infectious Diseases*, 2011, **11**(5): 355-362.
- [7] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK[J]. *Water Research*, 2008, **42**(13): 3498-3518.
- [8] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**(1-2): 109-118.
- [9] Yuan X J, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Distribution, mass load and environmental impact of multiple-class pharmaceuticals in conventional and upgraded municipal wastewater treatment plants in East China[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(3): 596-605.
- [10] Reemtsma T, Weiss S, Mueller J, *et al.* Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5451-5458.
- [11] Xue W C, Wu C Y, Xiao K, *et al.* Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation [J]. *Water Research*, 2010, **44**(20): 5999-6010.
- [12] Vieno M N, Härkki H, Tuhkanen T, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(14): 5077-5084.
- [13] Hijosa-Valsero M, Fink G, Schlüsener M P, *et al.* Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(5): 713-719.
- [14] 李璐, 温东辉, 张辉, 等. 分段进水生物接触氧化工艺处理河道污水的试验研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2227-2234.
- Li L, Wen D H, Zhang H, *et al.* Pilot experiment on the treatment of the river wastewater by a step-feed biological contact process [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(8): 2227-2234.
- [15] 陈思莉, 易皓, 魏清伟, 等. 河道旁路人工湿地处理系统设计实例 [J]. *中国给水排水*, 2015, **31**(24): 56-59.
- Chen S Y, Yi H, Guo Q W, *et al.* Design of river bypass constructed wetland treatment system [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, **31**(24): 56-59.
- [16] Yuan X J, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Rapid detection of multiple class pharmaceuticals in both municipal wastewater and sludge with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(9): 1949-1959.
- [17] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [18] 隋倩, 黄俊, 余刚. 中国城市污水处理厂内分泌干扰物控制优先性分析 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 384-390.
- Sui Q, Huang J, Yu G. Priority analysis for controlling endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plants of China [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(2): 384-390.
- [19] Lee Y J, Lee S E, Lee D S, *et al.* Risk assessment of human antibiotics in Korean aquatic environment [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2008, **26**(2): 216-221.
- [20] Lapworth D J, Baran N, Stuart M E, *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **163**: 287-303.
- [21] Ort C, Lawrence M G, Reungoat J, *et al.* Sampling for PPCPs in wastewater systems: comparison of different sampling modes and optimization strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6289-6296.
- [22] Göbel A, Mc Ardell C S, Joss A, *et al.* Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **372**(2-3): 361-371.
- [23] Gao L H, Shi Y L, Li W H, *et al.* Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(6): 665-671.
- [24] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **452-453**: 365-376.
- [25] Miao X S, Yang J J, Metcalfe C D. Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7469-7475.
- [26] Radjenović J, Petrović M, Barceló D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(3): 831-841.
- [27] Onesios K M, Yu J T, Bouwer E J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review [J]. *Biodegradation*, 2009, **20**(4): 441-466.
- [28] Adams C, Wang Y, Loftin K, *et al.* Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, **128**(3): 253-260.
- [29] Hua W Y, Bennett E R, Letcher R J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada [J]. *Water Research*, 2006, **40**(12): 2259-2266.
- [30] Sahar E, Messalem R, Cikurel H, *et al.* Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR) [J]. *Water Research*, 2011, **45**(16): 4827-4836.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River; A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen; Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitritation in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feamnox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajuhu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)