

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

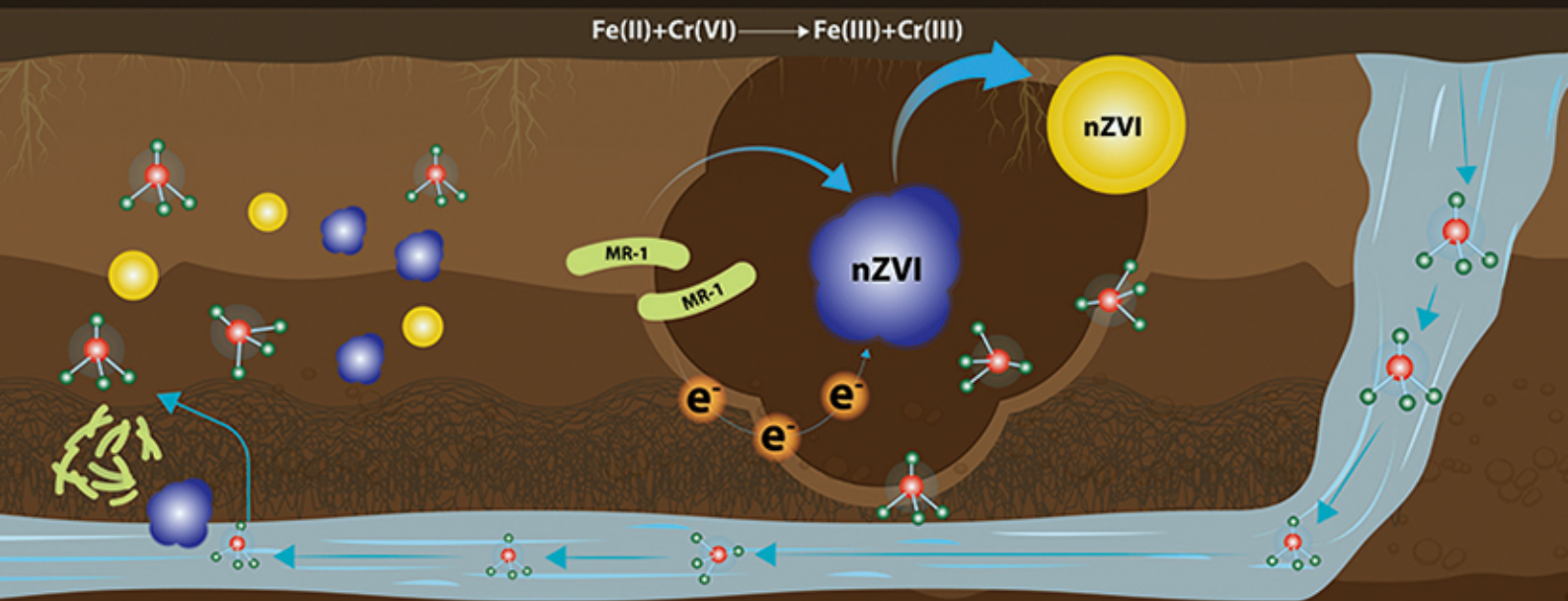
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年9月

第42卷 第9期
Vol.42 No.9

目次

北京市 2014~2020 年 PM _{2.5} 和 O ₃ 时空分布与健康效应评估	陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)
京津冀地区高分辨率 PM _{2.5} 浓度时空变化模拟与分析	杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)
京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM _{2.5} 污染影响	邵玄逸, 王晓琦, 钟巍盛, 王瑞鹏 (4095)
太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析	王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)
嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析	张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏峰 (4116)
基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析	魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)
新乡市大气 PM _{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险	刘恒嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)
黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化	袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)
天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源	李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐邈 (4158)
中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素	何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邱彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)
乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究	张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)
珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源	云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)
永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析	孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)
汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别	程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)
环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估	赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)
柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价	张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)
雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价	师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)
龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价	谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)
硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源	任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)
包头南海湿地磷形态及污染源定量识别	拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)
城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析	李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)
水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析	齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)
锰砂人工湿地对污染物的强化去除	马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)
4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果	陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)
输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应	周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)
木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性	孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)
海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用	王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)
纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (<i>Scenedesmus obliquus</i>) 生长的拮抗效应及其作用机制	王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)
螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析	武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)
整合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响	廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)
溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响	池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)
间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷	张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)
生物膜系统中部分反硝化实现特性	于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)
厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)
不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行	王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)
中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析	张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)
青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价	杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)
电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中镉元素的空间分布特征及其风险评价	张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)
改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响	王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)
组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响	周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳伟, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)
不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响	魏玮, 李平, 郎漫 (4462)
1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响	鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)
不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应	李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)
高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征	刘晓华, 魏天兴 (4489)
餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验	邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (4500)
秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系	马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)
电活性微生物激活生物炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制	廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)
降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响	蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)
氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N ₂ O 排放的影响	符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)
负载 NH ₄ ⁺ -N 生物炭对土壤 N ₂ O-N 排放和 NH ₃ -N 挥发的影响	马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)
微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响	张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)
1985~2019 年中国全氟辛酸酯基化合物的动态物质流分析	王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)
《环境科学》征订启事(4201) 《环境科学》征稿简则(4340) 信息(4382, 4537, 4565)	

环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估

赵美美^{1,2}, 范德玲², 古文², 汪贞^{2*}, 梁梦园², 刘济宁², 张志^{1*}

(1. 黑龙江大学现代农业与生态环境学院, 哈尔滨 150080; 2. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 江苏省作为我国的经济大省, 对其进行环境持久性药物污染物 (EPPPs) 的污染特征与生态风险评估研究很有必要. 本研究以江苏省 1~4 级河流和面积 $\geq 50 \text{ km}^2$ 的湖泊为研究目标, 对 EPPPs 的污染现状进行检测和分析. 结果表明, 江苏省地表水中共检出 35 种 EPPPs, 浓度范围为 $66.74 \sim 2189.83 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 该研究主要对检出率大于 25% 的 17 种 EPPPs 进行了探讨, 其浓度水平为 $72.48 \sim 1142.79 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度均值为 $345.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. EPPPs 总浓度水平苏北和苏南浓度水平高于苏中地区. 其中扬州市 EPPPs 浓度全省最高, 可能主要污染来源为生活污水、航运污水排放及渔业养殖中的药物使用. EPPPs 总浓度整体以京杭运河、废黄河为中线向两侧递减. 对 17 种 EPPPs 的生态风险评估表明, 单一目标药物对江苏省水生态风险较小; 采用简单叠加模型计算出的联合毒性风险商范围为 $0.03 \sim 0.52$, 联合毒性对水生生物表现为低至中等风险.

关键词: 环境持久性药物污染物 (EPPPs); 四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱; 地表水; 污染特征; 生态风险评估

中图分类号: X131.2; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)09-4222-12 DOI: 10.13227/j.hjks.202012058

Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province

ZHAO Mei-mei^{1,2}, FAN De-ling², GU Wen², WANG Zhen^{2*}, LIANG Meng-yuan², LIU Ji-ning², ZHANG Zhi^{1*}

(1. College of Modern Agriculture and Ecological Environment, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China)

Abstract: Because Jiangsu is an important economic province of China, it is necessary to examine the pollution characteristics and assess the ecological risk of environmentally persistent pharmaceutical pollutants (EPPPs) in this region. In this study, surface water samples were obtained from grade 1-4 rivers and lakes (with an area of 50 km^2 or more) in Jiangsu Province, and then analyzed to determine the pollution level of EPPPs. In total, 35 EPPPs were detected in the surface water of Jiangsu Province, with total concentrations in the samples ranging from 66.74 to $2189.83 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. The 17 EPPPs with a detection rate of more than 25% are discussed in this study. The total concentrations of 35 EPPPs were $72.48 \sim 1142.79 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and the mean concentration was $345.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. The total concentration of EPPPs was higher in the north and south than in the central part of Jiangsu. Yangzhou city had the highest concentration of EPPPs in the whole province, and the main sources of this pollution were domestic sewage, shipping sewage discharge, and drug use in fishery breeding. The total concentration of EPPPs decreased on both sides of the region, with the Beijing-Hangzhou Canal and waste from the Yellow River forming the middle line. An ecological risk assessment of 17 EPPPs showed that single target drugs posed a low risk to water ecology in Jiangsu Province. The combined risk quotient of 17 EPPPs in water of Jiangsu Province was $0.03 \sim 0.52$, indicating that EPPPs posed a low to moderate risk.

Key words: environmentally persistent pharmaceutical pollutants (EPPPs); quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry; surface water; pollution character; ecological risk assessment

联合国环境规划署 (United Nations Environment Programme, UNEP) 指出: 被设计为在人类或动物体内降解非常缓慢甚至完全不降解的药物通过人体或者动物体进入环境后被称为环境持久性药物污染物 (environmentally persistent pharmaceutical pollutants, EPPPs). EPPPs 是新污染物 (emerging contaminants, ECs) 的重要组成部分, 由 2014 年国际化学品管理战略 (Strategic Approach to International Chemicals Management, SAICM) 会议正式提出, EPPPs 包含所有人用的如抗生素、消炎止痛药、精神类药、降压药、其他药物以及兽用药物^[1,2]. EPPPs 在人体内的平均

代谢率为 30%, 大部分的药物会以原型排泄出体外^[3]. 动物对药物的代谢率则差别较大, 代谢率在 10%~90% 之间^[4]. 人用及兽用药物通过生命体代谢、排泄、污水处理厂以及废弃药物丢弃等途径直接或间接进入到环境介质中^[5], 持续性的使用药物导致 EPPPs 在环境中呈现“假持久性”特征^[6]. 很多国家和地区的环境介质中都普遍检测到 EPPPs 的赋

收稿日期: 2020-12-07; 修订日期: 2021-03-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1801500)

作者简介: 赵美美 (1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染物分析检测, E-mail: 1060227907@qq.com

* 通信作者, E-mail: wangzhen@nies.org; dr_zhangzhi@163.com

存,美国 139 条河流中检测到了 24 种药物污染物^[7],北苏格兰地区的地表水中检测到了 12 种人用药物^[8],德国地表水中检出了多种抗生素的存在^[9].我国地表水中也普遍检测到了药物污染物的存在,孟迪等^[10]对天津地区的 EPPPs 环境赋存进行了报道,22 种药物中除了吉他霉素检出率为 80% 外,其他 21 种药物检出率均达到了 100%,饮用水源地中也有 19 种药物检测率达到了 100%;长江^[11,12]、珠江^[13,14]以及北方黄河、海河、辽河^[15]中均检出抗生素、酸性药物以及其他类药物的广泛存在.

水环境中的 EPPPs 一般浓度较低,对水生生物的毒性通常表现为慢性毒性,长期生活在含有低浓度药物的水生环境中,生物可能会出现慢性中毒现象. 抗生素对环境生物的慢性危害不容忽视, Sanderson 等^[16]对 226 种抗生素生态毒性的研究结果显示,50% 以上的抗生素对鱼类具有毒性,20% 的抗生素对藻类毒性较大,16% 的抗生素对大型溞具有极高毒性. 水中的微生物也会在长期的药物环境中耐药性增强甚至获得遗传抗性^[17]. 水体中不易溶解的药物易富集到脊椎动物和鱼类体内对其造成危害,并通过食物链的生物富集作用最终进入人体^[18]. 环境中的药物种类繁多,多种药物及其代谢物会在水中产生复合效应,目前虽没有确切的研究表明饮用水中的低浓度 EPPPs 可以直接对人体造成伤害,但其长期、低浓度以及复合效应带来的风险不可忽视^[19,20].

江苏省是我国经济最发达的省份之一,土地面积占长江三角洲地区总面积的 48.7%,经济总量位居全国第二^[21,22]. 2018 年底常驻人口达到 8 050.7 万,人口数量庞大,密集型产业的占比偏高,使得江苏省在经济实力稳步提升的同时也面临着严峻的环境问题,对生态环境带来了挑战^[23]. 江苏省内平原众多、水网复杂且水资源丰富,地表水作为污染物重要的汇,研究 EPPPs 的环境赋存状况及其环境风险很有必要. 本研究使用快速液相色谱-四级杆静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-QE)对江苏省 1~4 级河流中的 45 种 EPPPs 进行了测定,对其在江苏省地表水中的环境赋存状况进行了分析并开展了初步的生态风险评估,以期对江苏省水环境中 EPPPs 的研究提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

快速液相色谱-四级杆静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-QE, LC: Ultimate 3000, Thermo Fisher,

USA; QE: Q Exactive Focus, Thermo Fisher, USA); 色谱柱(Poroshell 120 EC-C18 2.7 μm 2.1 $\times$ 75 mm Column, Agilent Technologies); 电子天平(Mettler XS205, Mettler Toledo, 瑞士); 氮吹仪(ANPEL, 安谱); 固相萃取装置(Visiprep 24TM DL, Waters, 美国); Oasis HLB 固相萃取柱(5 mg, Waters, 美国). 甲醇(色谱纯, Merck, 德国); 乙腈(色谱纯, Merck, 德国); 盐酸(分析纯, 国药); 氨水(25%, HPLC 级, 阿拉丁); 超纯水(Milli-pore, 美国). 45 种 EPPPs 标准品均购自百灵威公司,具体物质信息见表 1.

1.2 样品采集

以江苏省为研究区域,参考中国河湖大典(长江卷和淮河卷)^[24,25]的河流长度和湖泊面积等信息,对江苏省面积大于 50 km^2 的湖泊以及一、二、三、四级河流进行采样. 一、二和三级河流每 50 km 布设一个采样点,四级河流适当增大采样点之间间距,河流支流、入江、入湖和入海口等均布设采样点. 湖泊面积在 50~100 km^2 之间设 3 个采样点,面积在 100~300 km^2 之间设 5 个采样点,面积大于 300 km^2 设 7 个采样点. 于 2019 年 12 月对江苏省 120 个采样点的地表水进行了样品采集(表 2),采样点分布见图 1. 其中河流 69 个点位,湖泊 51 个点位. 每个采样点采集水面下 100~150 cm 处水样,装入棕色玻璃瓶,4℃ 保存,分批运回实验室进行分析.

1.3 样品前处理

所采水样预先用盐酸调节 pH 2~7,将 1 000 mL 水样经 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤去除杂质,过预先用甲醇活化过的 Oasis HLB 小柱进行固相萃取,上样速度约为 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 上样后用 10 mL 超纯水对小柱进行淋洗并在真空下干燥 20 min. 用 10 mL 甲醇分两次洗脱,洗脱液用氮吹至近干,然后用甲醇溶解并定容至 1 mL,用 UHPLC-QE 分析.

1.4 样品测定

UHPLC 条件:色谱柱柱温 40℃. 正离子模式流动相:A 为 0.1% 甲酸, D 为乙腈; 负离子模式流动相:A 为 0.05% 氨水, D 为乙腈. 流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 进样体积为 5 μL .

流动相梯度为:0 min, 90% A, 10% D; 0~2 min, 90% A, 10% D; 2~3 min, 70% A, 30% D; 3~6 min, 50% A, 50% D; 6~9 min, 40% A, 60% D; 9~15 min, 0% A, 100% D; 15~23 min, 0% A, 100% D; 23~23.5 min, 90% A, 10% D; 23.5~25 min, 90% A, 10% D.

表 1 45 种 EPPPs 的基本信息
Table 1 Basic information of 45 EPPPs

名称	CAS	分子式	相对分子质量	lgK _{ow}	母离子	子离子
硝苯地平	21829-25-4	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₆	346.34	2.20	347.123 6	333.107 9; 138.055 1
依托度酸	41340-25-4	C ₁₇ H ₂₁ NO ₃	287.36	2.50	288.159 4	270.148 9; 172.111 2
尼莫地平	66085-59-4	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₇	418.45	3.05	419.180 5	343.128 4; 301.081 4
阿替洛尔	29122-68-7	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266.34	0.16	267.003 0	185.055 0; 154.995 0
洛伐他汀	75330-75-5	C ₂₄ H ₃₆ O ₅	404.55	4.26	405.264 0	285.185 3; 199.148 9
萘普生	22204-53-1	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230.26	3.18	231.101 3	140.999 2; 77.037 3
硫唑嘌呤	446-86-6	C ₉ H ₇ N ₇ O ₂ S	277.27	0.10	276.030 9	158.003 0; 134.023 2
苯妥英	57-41-0	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	252.27	2.47	253.097 2	225.1021; 182.096 3
咖啡酸	331-39-5	C ₉ H ₈ O ₄	180.16	1.15	181.049 4	181.068 76; 163.038 91
依托泊苷	33419-42-0	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₃	588.56	0.60	587.176 7	381.097 84; 113.023 09
吉非罗齐	25812-30-0	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250.34	4.77	251.164 2	123.080 4; 83.085 5
丙酸氯倍他索	25122-46-7	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₆	466.99	3.50	467.1920	263.142 0; 147.079 4
依曲替酯	54350-48-0	C ₂₃ H ₃₀ O ₃	354.50	8.43	356.4	159.1; 131.1
扑米酮	125-33-7	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	218.26	0.91	219.112 8	162.091 3; 91.054 2
水杨酸	69-72-7	C ₇ H ₆ O ₃	138.12	2.26	137.023 3	137.023 5; 93.033 4
酮洛芬	22071-15-4	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254.29	3.12	255.101 6	209.095 9; 105.033 4
美法仑	148-82-3	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	305.20	-0.52	306.04	276.2; 261.1
利巴韦林	36791-04-5	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₅	244.21	-1.85	245.008 0	113.045 8
红霉素	114-07-8	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	733.90	3.06	734.470 3	576.384 7; 158.116 8
阿莫沙平	14028-44-5	C ₁₇ H ₁₆ ClN ₃ O	313.80	3.40	314.095 5	297.1; 70.1
卡马西平	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27	2.45	237.102 0	194.096 5
克拉霉素	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	747.96	3.16	748.484 2	158.117 5; 83.049 7
盐酸四环素	64-75-5	C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₈	480.90	-3.70	481.271 8	445.161 2; 410.124 1
吡哌美辛	53-86-1	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	357.79	4.27	358.084 1	174.094 1; 138.994 4
卤倍他索丙酸酯	66852-54-8	C ₂₅ H ₃₁ ClF ₂ O ₅	485.00	2.85	484.72	250.9; 232.9
醋酸甲地孕酮	595-33-5	C ₂₄ H ₃₂ O ₄	384.52	3.20	385.237 3	325.216 2; 267.174 3
磺胺醋酰	144-80-9	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	214.24	-0.96	215.048 5	156.011 5
二氟尼柳	22494-42-4	C ₁₃ H ₈ F ₂ O ₃	250.20	4.44	251.04	206.1; 205.7
氯霉素	56-75-7	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	323.13	1.14	323.019 6	274.998 8; 165.066 1
诺氟沙星	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	319.24	-1.03	320.141 0	276.151 8
奥美普林	6981-18-6	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	274.32	1.23	275.149 8	275.149 7; 123.066 6
磺胺间甲氧嘧啶	1220-83-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	280.31	0.70	181.1	200.1; 159.1
磺胺对甲氧嘧啶	651-06-9	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	280.31	0.41	281.070 3	156.011 6; 126.066 4
磺胺二甲氧嘧啶	122-11-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	310.33	1.63	311.080 9	156.076 7; 156.011 3
氟哌啶醇	52-86-8	C ₂₁ H ₂₃ ClFNO ₂	375.87	4.30	376.147 0	376.146 9; 165.070 9
舒林酸	38194-50-2	C ₂₀ H ₁₇ FO ₃ S	356.41	3.42	357.096 0	233.075 3
匹莫齐特	2062-78-4	C ₂₈ H ₂₉ F ₂ N ₃ O	461.50	6.30	461.2	133.1
灰黄霉素	126-07-8	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₆	352.77	2.18	351.064 1	179.034 0; 161.023 3
环丙沙星	85721-33-1	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.34	0.28	332.141 0	288.149 7; 245.106 5
氟他胺	13311-84-7	C ₁₁ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃	276.21	3.35	275.064 9	202.012 1
丙酸氟替卡松	80474-14-2	C ₂₅ H ₃₁ F ₃ O ₅ S	500.60	2.78	501.191 7	313.159 3; 502.194 4
醋酸甲羟孕酮	71-58-9	C ₂₄ H ₃₄ O ₄	386.53	4.09	387.253 0	123.080 4; 327.231 9
秋水仙碱	64-86-8	C ₂₂ H ₂₅ NO ₆	399.44	1.03	400.175 0	358.165 1; 401.178 9
华法林	81-81-2	C ₁₉ H ₁₆ O ₄	308.30	2.70	309.112 1	251.070 5; 163.039 1
磺胺吡啶	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	249.29	0.35	250.064 5	184.087 6; 156.011 7

质谱条件:电离方式为电喷雾离子源(ESI),离子源温度为375℃,离子喷雾电压为3 500 V,鞘气为4.58 L·min⁻¹,辅助气为7.97 L·min⁻¹,反吹气为0, S-lens RF 为50; 辅助气压:7.97 L·min⁻¹,喷雾气和碰撞气均为高纯氮气; 扫描方式采用数据依赖性扫描(data dependent scan),正离子模式和负离子模式分别进样,模式包含分辨率为70 000的一级全扫描和数据依赖的分辨率为17 500的二级扫描,扫描范

围为100~1 500 *m/z*,一级扫描自动增益控制为1.0 ×10⁶,离子注入时间为100 ms; 数据依赖的二级扫描自动增益控制设为1.0 ×10⁵,最大离子注入时间设为100 ms,隔离窗口设为3.0 *m/z*,碰撞能量(NCE)设为30、40和50 eV, Loop count 设为3,动态排除设为10.0 s.

1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

数据的准确性和可靠性由空白实验和回收率实

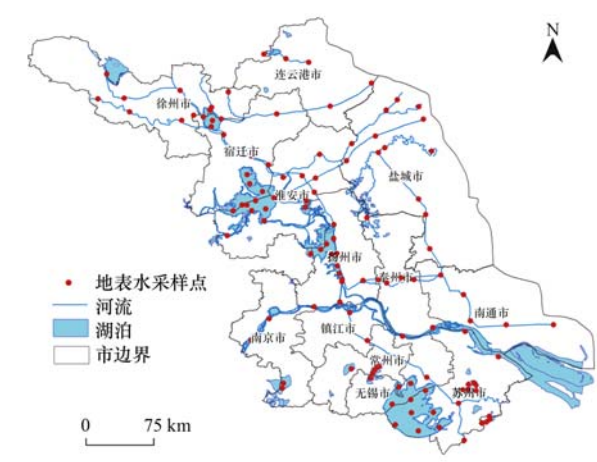


图1 江苏省采样点分布示意

Fig. 1 Location of sampling sites in Jiangsu Province

表2 采样点信息

Table 2 Sampling point information		
湖泊或河流	采样点编号	个数
长荡湖	cdh1	1
石臼湖	sjh1 和 sjh3	2
成子湖	czh1 和 czh2	2
白马湖	bmh1 和 bmh3	2
邵伯湖	sbh1、sbh2 和 sbh3	3
溱湖	gh2、gh3、gh4 和 gh5	4
淀山湖	dsh1、dsh2、dsh3 和 dsh4	4
骆马湖	lmh1、lmh2、lmh3、lmh4 和 lmh5	5
高邮湖	gyh2、gyh4、gyh5、gyh6 和 gyh7	5
阳澄湖	yeh1、yeh2、yeh3、yeh4、yeh5 和 yeh6	6
洪泽湖	hzh3、hzh4、hzh5、hzh7、hzh8、hzh9 和 hzh10	7
太湖	th1、th2、th3、th4、th5、th6、th7、th8、th9 和 th10	10
通吕运河	tlyh1 和 tlyh2	2
射阳河	syh1、syh2 和 syh3	3
沐河	sh1、sh2、sh3 和 sh4	4
沂河	yh1、yh3、yh4 和 yh5	4
通榆运河	tyuyh1、tyuyh2、tyuyh3、tyuyh4 和 tyuyh5	5
淮河	hh1、hh2、hh3、hh4、hh5、hh6 和 hh7	7
长江	cj1、cj2、cj3、cj4、cj5、cj6、cj7 和 cj8	8
通扬运河	tyyh1、tyyh2、tyyh3、tyyh4、tyyh5、tyyh6 和 tyyh7	7
废黄河	fhh1、fhh2、fhh3、fhh4、fhh5、fhh6、fhh7、fhh8、fhh9 和 fhh10	10
京杭运河	jyhy1、jyhy2、jyhy3、jyhy4、jyhy5、jyhy6、jyhy7、jyhy8、jyhy9、jyhy10、jyhy11、jyhy12、jyhy13、jyhy14、jyhy15、jyhy16、jyhy17、jyhy18 和 jyhy19	19

验保证,采样过程及实验过程均设置对照实验,包括现场空白、程序空白、空白加标和基质加标,以防止实验过程中的交叉污染及其他影响因素干扰,定量分析采用外标法。现场空白:采样时将 1 L 超纯水置于棕色玻璃采样瓶中,携带至取样现场,采样时暴露于周围环境,与实际水样一同运送至实验室,测定其中目标 EPPPs 的浓度。程序空白:实验室分析前准

备一定量的超纯水,测定其中目标 EPPPs 的浓度。此外,每点水样采集两份,进行平行双样测定,以保证实验测定的精密性。

1.6 生态风险评价

为研究江苏地表水中 EPPPs 的环境风险,采用欧盟商值法 (risk quotient, RQ) 对其进行评价^[26],计算公式如下,即实际测定浓度 (measured environmental concentration, MEC) 和无效应浓度 (predicted no effect concentration, PNEC) 之间的比值。

RQ = MEC/PNEC (1)

PNEC = (EC₅₀ or LC₅₀ or NOEC)/AF (2)

式中,MEC 为 EPPPs 实测浓度,选取最大实测值作为暴露评价的 MEC^[27],单位 ng·L⁻¹;PNEC 为水体中无效应浓度,指不会对环境生物(藻类、无脊椎动物和鱼类)产生危害的药物浓度,单位为 ng·L⁻¹。EPPPs 的 PNEC 值从文献和数据库中查询获取,部分药物未能查询到则通过 ECOSAR 1.11 软件进行估算得到该物质的 EC₅₀ 或 LC₅₀,通过式(2)计算其 PNEC,EC₅₀、LC₅₀ 和 NOEC 分别表示半数有效浓度、半数致死浓度和无观察效应浓度。AF 为评价因子,取欧盟水框架指令推荐值 10~1 000^[28]。生态风险评估分为 3 个等级:低风险(0.01 < RQ < 0.1),中等风险(0.1 < RQ < 1),高风险(RQ > 1)^[29]。

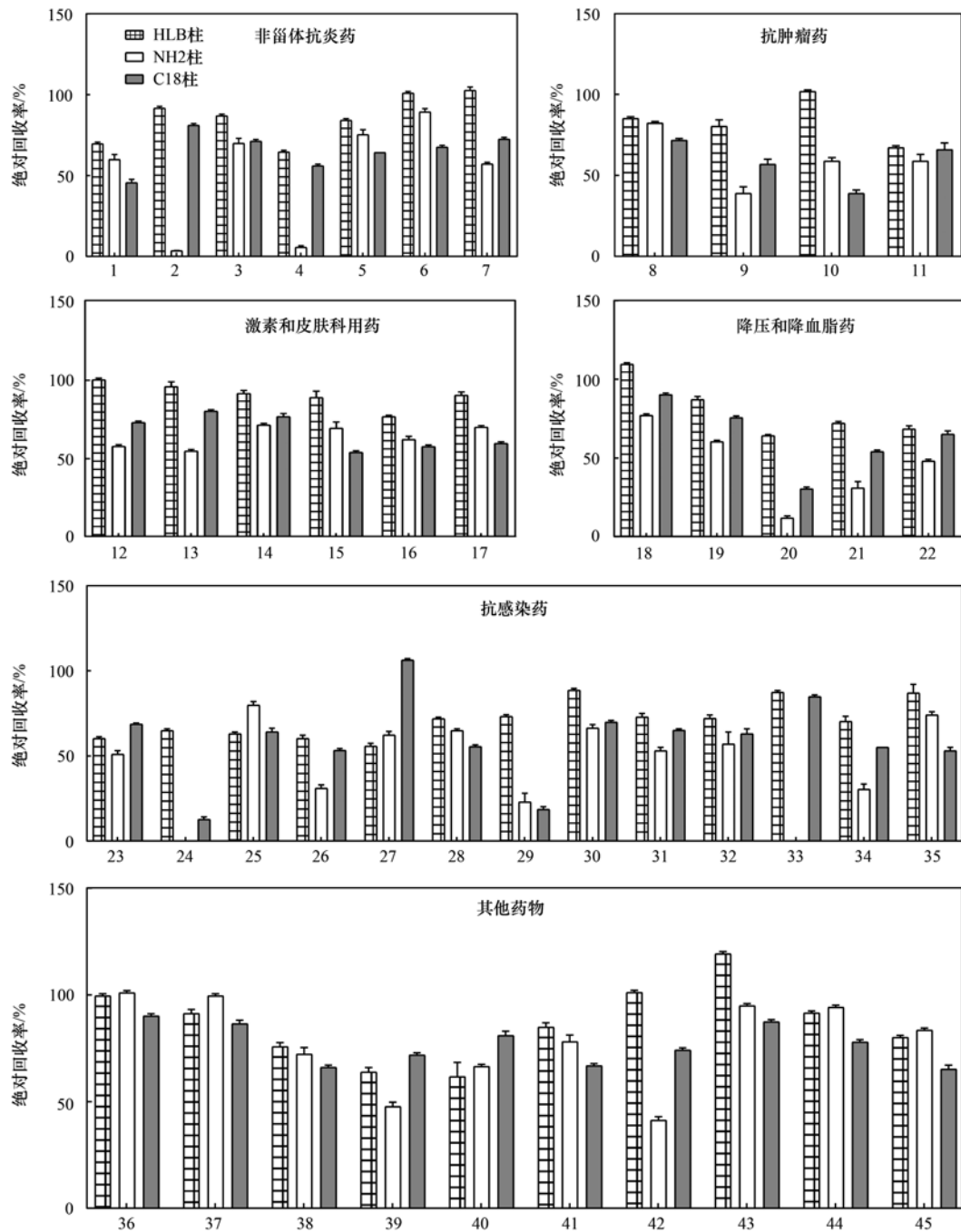
2 结果与讨论

2.1 固相萃取小柱选择

为了获得最佳的富集及净化效果,选取 C18 柱 (Sep-Pak C18)、HLB 柱 (Oasis HLB) 和 NH2 柱 (Bond Elut ENV NH2) 固相萃取柱进行萃取。45 种目标 EPPPs 在 C18 柱、HLB 柱和 NH2 柱中的回收率范围分别为 11.00%~106.20%、51.98%~119.27% 和 0%~102.05%。氯霉素、环丙沙星、硝苯地平、萘普生、水杨酸和吐纳麝香在 NH2 柱中未能有效回收,整体提取效果较差。C18 柱和 HLB 柱对目标化合物的提取效果较好,对所有化合物均有检出(图 2)。C18 柱中 17 种化合物(硝苯地平、阿替洛尔、丙酸氯倍他索、依曲替酯、吐纳麝香、三氯生、水杨酸、美法仑、盐酸四环素、磺胺醋酰、二氟尼柳、诺氟沙星、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺二甲氧嘧、环丙沙星、丙酸氟替卡松和秋水仙碱)回收率在 60.00% 之下。硫唑嘌呤和磺胺对甲氧嘧啶在 HLB 柱中回收率分别为 58.34% 和 56.13%,其他化合物回收率均高于 60%,因此选择 HLB 固相萃取小柱处理实际环境样品。

2.2 样品测定、质量保证和质量控制

用 UHPLC-QE 对目标药物进行分析,目标污染



1. 二氟尼柳, 2. 萘普生, 3. 舒林酸, 4. 水杨酸, 5. 酮洛芬, 6. 依托度酸, 7. 吲哚美辛, 8. 氟他胺, 9. 美法仑, 10. 秋水仙碱, 11. 依托泊苷, 12. 醋酸甲地孕酮, 13. 醋酸甲羟孕酮, 14. 卤倍他索丙酸酯, 15. 丙酸氯倍他索, 16. 丙酸氟替卡松, 17. 依曲替酯, 18. 洛伐他汀, 19. 吉非罗齐, 20. 硝苯地平, 21. 阿替洛尔, 22. 尼莫地平, 23. 红霉素, 24. 环丙沙星, 25. 磺胺吡啶, 26. 磺胺醋酰, 27. 磺胺对甲氧嘧啶, 28. 磺胺二甲氧嘧, 29. 磺胺间甲氧嘧啶, 30. 灰黄霉素, 31. 克拉霉素, 32. 利巴韦林, 33. 氯霉素, 34. 诺氟沙星, 35. 盐酸四环素, 36. 卡马西平, 37. 扑米酮, 38. 氟哌啶醇, 39. 匹莫齐特, 40. 硫唑嘌呤, 41. 阿莫沙平, 42. 奥美普林, 43. 华法林, 44. 苯妥英, 45. 咖啡酸

图2 固相萃取小柱回收率结果

Fig. 2 Recovery test of 45 EPPPs

物的正负离子模式、检测限和定量限见表3。

空白加标和基质加标浓度为2、10和100 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,所有样品平行测定3次。现场空白和程序空白中均未检出目标污染物,说明采样和实验室操作过程中没有污染或者污染极小;空白加标的回收率和相对标准偏差分别为56.13%~119.02%和3.22%~31.87%,基质加标回收率和相对标准偏差

分别为49.09%~107.18%和2.78%~35.15%。

2.3 江苏省地表水中 EPPPs 检出率

45种目标EPPPs中,吉非罗齐、洛伐他汀、依曲替酯和扑米酮的检出率为100%,咖啡酸检出率均为99.17%,阿替洛尔、依托度酸和尼莫地平检出率分别为98.33%、97.50%和96.67%,表明这几种药物在江苏各地使用较为普遍。水杨酸(75.00%)、硫唑

表 3 45 种 EPPPs 的正负离子模式、检出限和定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Positive and negative modes, limits of detection and limits of quantification for 45 EPPPs/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$								
名称	正离子		名称	正离子		名称	负离子	
	检出限	定量限		检出限	定量限		检出限	定量限
硝苯地平	0.066 8	0.222 8	吡哌美辛	0.095 7	0.319	噻唑嘌呤	0.077	0.256 7
依托度酸	0.121 5	0.405 2	卤贝他索丙酸酯	0.207 9	0.693	苯妥英	0.148 1	0.493 9
尼莫地平	0.111 9	0.373 2	醋酸甲地孕酮	0.083	0.276 5	咖啡酸	0.078 5	0.106 4
阿替洛尔	0.038 2	0.127 5	磺胺醋酰	0.03	0.100 2	依托泊苷	0.044 5	0.148 3
洛伐他汀	0.024 3	0.081 2	诺氟沙星	0.168 8	0.562 8	吉非罗齐	0.112 9	0.376 4
萘普生	0.285 8	0.952 8	奥美普林	0.159 9	0.533 2	水杨酸	0.095 2	0.317 5
依曲替酯	0.752 6	2.508 7	磺胺对甲氧嘧啶	0.009	0.030 2	酮洛芬	0.097 4	0.324 9
扑米酮	0.013 5	0.039 5	氟哌啶醇	0.276 2	0.920 9	二氟尼柳	0.054 9	0.183 2
美法仑	0.017 7	0.059	舒林酸	0.026 6	0.088 8	红霉素	1.100 5	1.590 7
丙酸氯倍他索	0.051 8	0.172 6	灰黄霉素	0.133	0.443 3	氯霉素	0.044 2	0.123 5
利巴韦林	0.034 8	0.116	环丙沙星	0.687 9	1.902 3	磺胺间甲氧嘧啶	0.559 7	1.865 4
阿莫沙平	0.014 1	0.047 2	丙酸氟替卡松	0.017 3	0.057 9	磺胺二甲氧嘧啶	0.052 8	0.176 1
卡马西平	0.045 6	0.151 9	醋酸甲羟孕酮	0.407 2	1.357 5	匹莫齐特	0.009 1	0.030 4
克拉霉素	0.025 3	0.084 5	秋水仙碱	0.165 6	0.552 2	磺胺吡啶	0.028 6	0.095 5
盐酸四环素	0.103 2	0.183 5	华法林	0.174 2	0.580 9	氟他胺	0.031 5	0.060 1

嘌呤 (73.33%)、依托泊苷 (67.50%)、苯妥英 (65.00%)、美法仑 (59.17%)、丙酸氯倍他索 (53.33%) 和萘普生 (48.33%) 也有较大水平的检出。硝苯地平 and 酮洛芬检出率为 25.00%，在部分样品中有一定的检出。

其余 28 种 EPPPs 检出率低于 15%。其中，二氟尼柳和红霉素检出率分别为 11.67% 和 12.50%；15 种 EPPPs (醋酸甲羟孕酮、环丙沙星、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺醋酰、盐酸四环素、氯霉素、氟哌啶醇、克拉霉素和阿莫沙平、醋酸甲地孕酮、磺胺吡啶、奥美普林、卡马西平、吡哌美辛和利巴韦林) 检出率低于 10%；11 种 EPPPs (丙酸氟替卡松、氟他胺、华法林、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、灰黄霉素、卤倍他索丙酸酯、诺氟沙星、匹莫齐特、秋水仙碱和舒林酸) 在江苏省 120 个采样点中均未检出。利巴韦林检出率为 10%，检出最大值为 $1\,288.549\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，位于苏州市苏州工业园区北侧的阳澄湖东湖 (ych6)。其余 11 个采样点浓度范围为 $6.81\sim17.46\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浓度均值 $11.57\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，环境赋存水平较低。利巴韦林是一种广谱性人用抗病毒药物，对多种病毒有抑制作用。长期使用会造成动物中毒、药物残留甚至使病毒产生变异^[30,31]。由于其价格低廉，曾广泛应用于畜牧及水产养殖业，2005 年农业部发布的 560 号公告^[32]正式废止了利巴韦林兽用。阳澄湖水产养殖业发达，石鸿韬等^[33]于 2019 年的调查显示，阳澄湖 225 户大闸蟹养殖户集中分布于阳澄湖东湖，阳澄湖可能存在利巴韦林非法用于水产养殖的情况。

二氟尼柳在骆马湖有 3 个采样点检出 (骆马湖采样点数 5 个)，检出水平 $2.342\sim3.179\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。二氟尼柳是一种新型非甾体抗炎镇痛药，是阿司匹林

很好的替代品，生产成本较高，不利于大规模工业化生产造成使用量较少^[34]。骆马湖水体中二氟尼柳来源主要为上游的中运河、沂河与其所在宿迁和新沂二市人口用药，进入骆马湖的药物会经过上游河水的稀释，因此浓度较低。

红霉素检出的 15 个采样点除高邮湖外分布较为分散，其在高邮湖 5 个采样点中有 4 个检出，检出水平约在 $1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。红霉素的 $\lg K_{ow}$ 为 3.06，具有较强的憎水性，研究表明水体残留抗生素 75% 分布在沉积物中^[35]，因此水中抗生素浓度较低。高邮湖相通水系较少，东岸宽约几十米的堤坝外为京杭大运河，主要污染物来源于上游水系及东岸京杭大运河以东的城镇及农村生活区域，京杭大运河河水冲刷稀释会减少进入高邮湖中红霉素的量。

2.4 江苏省 EPPPs 空间分布特征

江苏省位于长江三角洲地区，境内有长江、淮河、太湖和沂沭泗这 4 大流域，京杭大运河从北到南贯穿而过，河湖相连，水网纵横，过境水量极多。用 Arcgis 10.2 软件的普通克里金方法对检出率大于 25% 的 17 种 EPPPs 进行数据处理，得到 EPPPs 在江苏省的浓度空间分布。

由图 3 可知，江苏省 EPPPs 浓度水平以京杭大运河、废黄河为中线，两侧地区 EPPPs 浓度水平由高向低分布。京杭运河全线和废黄河西段 (与京杭运河相交汇) 地区 EPPPs 浓度水平基本都达到 $396.99\sim513.53\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，废黄河东段污染水平为 $334.90\sim396.99\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。浓度最高区间 $513.53\sim1\,142.79\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 除了废黄河个别地区与阳澄湖中心、邵伯湖中部以及洪泽湖北部外，主要分布于京杭运河微山湖以南 (江苏省北端) 部分。京杭运河北端

浓度水平较高的原因可能是,微山湖以北的京杭运河水量小和水力联系较差,河体中的 EPPPs 扩散很慢,造成与之衔接的江苏省北端京杭运河段浓度较高.南京、连云港大部分地区、徐州、淮安、盐城、南通和苏州部分地区浓度区间为 $72.48 \sim 189.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.南京和淮安西侧为流经安徽省滁州市和马鞍山市的长江和淮河水系.1978 年以来,安徽江苏两省在经济上的差距越来越大,安徽省的地区生产总值远远落后于江苏省^[36];通过文献^[37]和两省市统计年鉴可知,滁州市和马鞍山市人口数量及经济水平均低于南京和淮安两市,水体中 EPPPs 浓度相对较小,可能造成南京和淮安西侧地区 EPPPs 浓度较低;连云港、盐城和南通作为江苏省的沿海城市与黄海紧密相连,海岸线总长 954 km,水体中的 EPPPs 随着河流进入黄海达到稀释作用;苏州市部分地区浓度较低则为长江入海稀释导致.浓度在 $189.01 \sim 251.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $301.82 \sim 334.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 两个区间的 EPPPs 在江苏省 13 个市都有分布,沿海 3 市(连云港、盐城和南通市)和南京市分布较多.

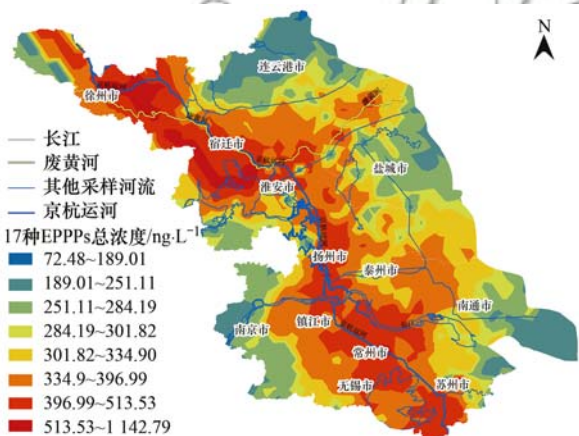


图3 地表水中 EPPPs 空间分布特征

Fig. 3 Spatial distribution characteristics of EPPPs in surface water

2.5 江苏省地表水中 EPPPs 污染特征

检出率大于 25% 的 17 种 EPPPs 包括 5 种降压降血脂药物、4 种非甾体抗炎药、3 种抗肿瘤药物、2 种抗癫痫药物和 3 种其他药物.17 种 EPPPs 在全省各采样点的累计浓度在 $72.48 \sim 1142.79 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,浓度均值为 $345.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

用 17 种 EPPPs 在江苏省 13 个市的总浓度均值做环境浓度如图 4.结果表明, EPPPs 在江苏省总浓度水平大致呈现苏北和苏南地区高于苏中地区的分布特征.苏北 5 市(徐州、连云港、淮安、盐城和宿迁)中连云港市浓度最低为 $184.18 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.连云港市总人口 452 万人,在江苏各市中总人口最少,表明环境中 EPPPs 浓度与人类生活密切相关,人类在 EPPPs 使用过程中未利用的部分以本体或者代谢产

物经市政污水或者其他途径持续进入环境,是 EPPPs 存在的主要原因之一,其环境浓度水平与人口数量呈正相关.

苏中(南通、扬州和泰州)地区的扬州市 EPPPs 浓度水平全省最高.扬州市的主要采样点为高邮湖、邵伯湖全部采样点及京杭运河 4 个采样点(jhyh10、jhyh11、jhyh12 和 jhyh13).高邮湖、邵伯湖面积之和为江苏省第三大湖泊,是淮水入长江的主要通道,同时更是重要的淡水渔业基地,大闸蟹、青虾、龙虾、鲫鱼和鳊鱼等产量丰富^[38];扬州市航运发达,市内有长江岸线 80.5 km,京杭运河纵穿腹地汇入长江,同时拥有国家一类对外开放港口扬州港.人类、渔业的药物使用及航运排污可能成为扬州市 EPPPs 检出水平高于其他市的主要原因.

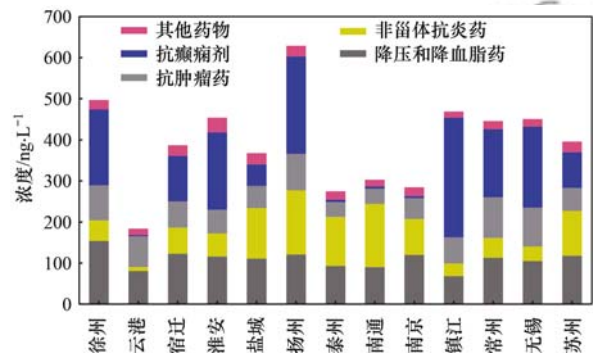


图4 主要 EPPPs 在江苏省各市的浓度分布特征

Fig. 4 Concentration and distribution of main EPPPs in Jiangsu Province

对江苏省 13 个市的药物检出浓度进行对比生成各市浓度丰度,结果如图 5.结果显示,降压降血脂药在江苏省 13 个市地表水中浓度分布较为均衡,苏南地区除南京外整体浓度较苏北、苏中稍低.抗肿瘤药物和其他类药物则分布较为均衡,各市差别不大.非甾体抗炎药在苏中地区地表水中的浓度高于苏南和苏北地区,盐城和南京分别位于苏南和苏北与苏中的过渡地区,水系相通,所以浓度差别较小.抗癫痫药物在苏中地区地表水中浓度最低,而苏北和苏南地区则高很多,苏北的连云港和苏中的扬州与整体分布情况相反.

抗癫痫药苯妥英和扑米酮浓度范围为 $1.61 \sim 757.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,只有极个别采样点浓度水平较高.硫酸嘌呤在 90% 采样点的检出水平小于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,丙酸氯倍他索仅有一个采样点检出浓度高于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.抗角质化药物依曲替酯在江苏省的浓度均值为 $16 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

5 种降压降血脂类药物尼莫地平、阿替洛尔、硝苯地平、吉非罗齐和洛伐他汀总浓度范围为 $21.07 \sim 724.21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,检出浓度大小顺序为吉非罗齐 >

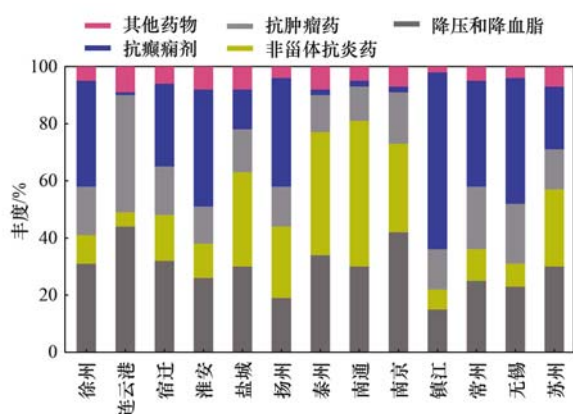


图5 主要EPPPs在江苏省各市的丰度分布特征

Fig. 5 Proportion and distribution of main EPPPs in Jiangsu Province

阿替洛尔 > 洛伐他汀 > 尼莫地平, 浓度均值分别为 88.361、15.457、9.109 和 1.325 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。硝苯地平、尼莫地平和阿替洛尔在所有采样点均远低于检出限。硝苯地平作为降糖、降压和降脂药使用广泛, 但其性质不稳定, 遇光易分解^[39-41], 因此检出浓度水平较低; 从药物综合数据库 (pharmaceutical database, PDB) 查询药物在江苏省的销售量可知, 尼莫地平及阿替洛尔在江苏省用量较少, 因此在江苏省地表水中浓度分布水平较低。Dalahmeh 等^[42]报道了乌干达坎帕拉污水处理厂进出水的阿替洛尔范围为 550 ~ 2 000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 远高于本研究。Conley 等^[43]于 2008 年对美国地表水中的洛伐他汀进行检测, 浓度均值为 18.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 是本研究中的 2 倍。

吉非罗齐在苏北、苏中和苏南浓度差异不大, 浓度范围为 10.48 ~ 573.98 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 最大值 573.98 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 位于苏州阳澄湖(ych6), 纪建飞等^[44]对常州市某污水处理厂尾水及尾水受纳地表水中 EPPPs 进行研究, 发现吉非罗齐浓度范围为 ND ~ 0.38 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 ND ~ 1.10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 远小于本研究。周颖等^[45]对河南省地表水源中的吉非罗齐进行了检测, 其检出率和浓度水平都远低于本研究。Carmona 等^[46]在西班牙地表水中检测的吉非罗齐浓度范围为 5 ~ 934 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出浓度最大值远高于本研究。

4 种抗肿瘤药物咖啡酸、依托泊苷和美法仑总浓度范围 1.76 ~ 4 872.23 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中, 依托泊苷和美法仑检出浓度均小于 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。咖啡酸浓度范围为 ND ~ 602.83 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 浓度均值为 62.60 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 91% 的采样点浓度均小于 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 不同采样点变化较小; 检出浓度较高的点分别位于扬州邵伯湖(sbh1, 602.83 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、常州京杭运河(jhyh16, 192.78 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、徐州(jhyh2, 162.72 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和苏州太湖采样点(th10, 162.17 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。

咖啡酸及其衍生物在医药领域和食品保鲜储藏方面的应用是咖啡酸进入环境的主要来源^[47]; 邵伯湖是典型的过水性湖泊, 是淮河入江的主要通道, 淮河中上游两岸众多的城市排放的污水可直接随着淮河流入邵伯湖; 同时邵伯湖养殖业的大规模发展、城乡经济发展排放的工业废水、农业生产等的应用成为邵伯湖中咖啡酸极为重要的来源^[48]。

4 种非甾体抗炎药酮洛芬、水杨酸、萘普生和依托度酸总浓度范围 25.78 ~ 426.56 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出浓度平均值分别为 32.54、24.61、9.16 和 2.82 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 环境浓度赋存水平较低。Papageorgiou 等^[49]对希腊沃洛斯污水处理厂的检出浓度为 27 ~ 2 820 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其最低浓度与本研究较为接近。

酮洛芬在江苏省地表水中浓度范围为 18.21 ~ 233.45 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 骆马湖中浓度范围 6.84 ~ 124.30 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于张芹等^[50]报道的骆马湖 85 ~ 438 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 这可能是因为地表水样品采集时间造成药物浓度水平的差异。朴海涛^[51]对京杭运河全线及沿岸区域地表水中 EPPPs 做了研究, 其酮洛芬浓度夏季为 5.28 ~ 55.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和冬季为 1.34 ~ 20.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 因其大部分采样点位于北方农村, 南北方用药差异、农村人口及用药量较小导致其检出水平远低于本研究。

2.6 生态风险评价

欧洲药品管理局 (European Medicines Agency, EMEA) 在人用药品环境风险评估导则中指出^[52], 药品环境浓度小于 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 时无需进行风险评价, 超过 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 则需要进一步的进行环境风险评估。水体中的药物长期积累对水生生态环境会造成不良后果。水环境中的 EPPPs 并不是单一存在于环境介质中, 而是多种微量共存, 相互共存的痕量药物污染物会对环境产生更复杂更强的危害效应^[53,54]。目前, 关于 EPPPs 的环境生态风险评价多集中于单一药物, 对混合药物联合毒性的研究较少。本研究对单一 EPPPs 进行生态风险评价的同时利用简单叠加模型^[55]计算 17 种目标 EPPPs 的联合毒性风险商 (RQ_{sum}):

$$RQ_{\text{sum}} = \sum_{i=1}^n RQ_i \quad (3)$$

式中, RQ_{sum} 为化合物联合毒性风险商, RQ_i 为化合物 i 的 RQ 值, n 为目标 EPPPs 的种类数。各 EPPPs 的 EC_{50} 、 EC_{50} 、 $NOEC$ 或者 $PNEC$ 直接从已有研究以及 ECOTOX 获取。风险评估同样分为 3 个等级: 低风险 ($0.01 < RQ < 0.1$), 中等风险 ($0.1 < RQ < 1$), 高风险 ($RQ > 1$)。17 种 EPPPs 最敏感物种独立数据如表 4。

表 4 17 种 EPPPs 毒性数据¹⁾

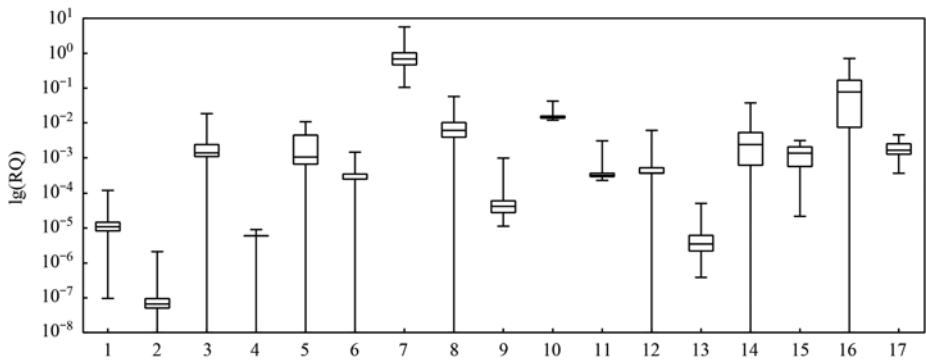
Table 4 Toxicity data of 17 EPPPs

EPPPs	受试物种	评价终点	毒性数据/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	评估因子	PNEC/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	文献
硝苯地平	<i>Lepomis macrochirus</i>	NOEC	34.633 97	100	346 339.7	[56]
尼莫地平	<i>Danio rerio</i>	NOEC	0.418 446 6	100	4 184.466	[57]
苯妥英	<i>Lepomis gibbosus</i>	NOEC	0.1	100	1 000	[58]
咖啡酸	<i>Oreochromis niloticus</i>	NOEC	500	100	5 000 000	[59]
扑米酮	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EC ₅₀	100	100	1 000 000	[60]
吉非罗齐	<i>Danio rerio</i>	NOEC	0.000 38	10	38	[61]
阿替洛尔	<i>Microcystis aeruginosa</i>	NOEC	0.02	1 000	20	[62]
萘普生	<i>Hydra vulgaris</i>	NOEC	1	1 000	1 000	[63]
水杨酸	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC	1.79	100	17 900	[64]
酮洛芬	<i>Poeciliopsis lucida</i>	NOEC	5.085 708	100	50 857.08	[65]
依托泊苷	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	NOEC	0.097	100	970	[66]
依托度酸*	Fish	LC ₅₀	1.296	1 000	1296	—
洛伐他汀*	Green Algae	EC ₅₀	0.582	1 000	582	—
硫唑嘌呤*	Green Algae	EC ₅₀	1.271	1 000	1 271	—
丙酸氯倍他索*	Green Algae	EC ₅₀	11.363	1 000	11 363	—
依曲替酯*	Green Algae	EC ₅₀	49.12	1 000	49 120	—
美法仑*	Daphnid	EC ₅₀	1 584.164	1 000	1 584 164	—

1) *表示该物质数据为 ECOSAR 预测所得

根据已经检测的 EPPPs 浓度及获取到的毒性数据,计算 17 种 EPPPs 药物在每个采样点的风险商值.以 17 个 EPPPs 名称为横坐标,每个药物在江苏省所有采样点的 RQs 为数据做箱式图,得到单一药物的 RQ 值如图 6. 17 种 EPPPs 中 10 种药物的 RQs < 0.01,对水生生物无风险;依托泊苷和依托度酸各有一个采样点 $0.01 < \text{RQ} < 0.02$,剩余采样点 RQ 均小于 0.01,基本无风险;硫唑嘌呤和阿替洛尔分别有 7% 和 27% 的 RQ 为

0.01 ~ 0.1,其余均 < 0.01;洛伐他汀在所有采样点的 RQ 均位于 0.01 ~ 0.1 之间,为低风险;苯妥英 56% 的采样点无风险,27% 的采样点为低风险,17% 的采样点 RQ 为 0.1 ~ 1,呈现出中等风险,低中风险地区主要分布于京杭运河、废黄河、太湖、洪泽湖、溧湖、骆马湖和邵伯湖,长江则无风险;吉非罗齐全部采样点 RQ 均大于 0.1,其中 28% 的 RQ 大于 1,对江苏省水环境表现为中到高风险.



1. 咖啡酸, 2. 美法仑, 3. 依托泊苷, 4. 硝苯地平, 5. 依托度酸, 6. 尼莫地平, 7. 吉非罗齐, 8. 阿替洛尔, 9. 丙酸氯倍他索, 10. 洛伐他汀, 11. 依曲替酯, 12. 萘普生, 13. 扑米酮, 14. 硫唑嘌呤, 15. 水杨酸, 16. 苯妥英, 17. 酮洛芬

图 6 17 种 EPPPs 在 120 个采样点的 RQ 值

Fig. 6 RQ of 17 EPPPs at 120 sampling sites

江苏省每个市的累积风险商箱式图见图 7. 结果表明, EPPPs 联合毒性风险商范围为 0.13 ~ 5.77. 南京、盐城和镇江 RQ_{sum} 均位于 0.1 ~ 1 区间,为中风险. 徐州、扬州、淮安、常州、连云港、苏州高风

险地区占比分别为 20%、21%、31%、33%、40% 和 43%,南通和泰州的高风险地区占比较高,分别为 60% 和 83%. 江苏省 EPPPs 整体对水生生物表现为中至高风险.

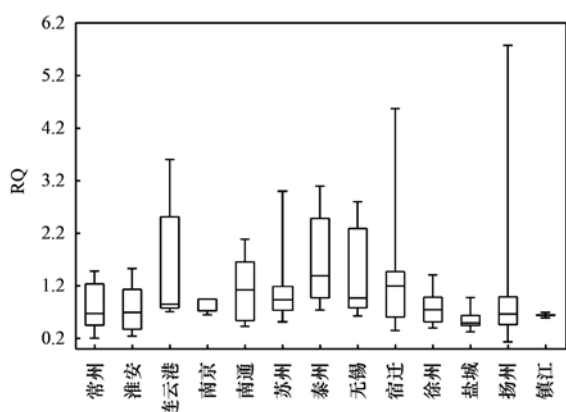


图7 江苏省各市累积 RQ 值

Fig. 7 Cumulative values of RQ for PPCPs in all cities of Jiangsu Province

3 结论

(1)对江苏省 45 种 EPPPs 的检出结果显示,江苏省地表水中共检出 35 种 EPPPs,其中 15 种检出率小于 10%, 3 种药物的检出率位于 10%~15% 之间,剩余 17 种药物的检出率大于 25%。

(2)航运及生活污水排在各大河流汇聚导致江苏省地表水中 EPPPs 分布以京杭运河、淮河、废黄河等河流沿岸地区浓度最高,沿海地区及南京、淮安市与安徽省接壤的部分地区 EPPPs 浓度最低;某些药物如吉非罗齐在渔业的非法使用导致高邮湖、邵伯湖和阳澄湖等渔业养殖湖泊 EPPPs 浓度较高。

(3)对 17 种 EPPPs 进行生态风险评估结果表明,大部分药物单一生态风险处于较低水平,但联合毒性风险商还是有可能较高,建议根据风险评估结果进一步开展优先排序清单的研究。

参考文献:

- [1] 黄苑强, 陈钰, 秦雄, 等. 环境中残留药物的污染及其治理[J]. 广州化工, 2019, **47**(4): 105-108, 153.
Huang Y Q, Chen Y, Qin X, *et al.* Pollution and treatment of pharmaceutical residues in environment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, **47**(4): 105-108, 153.
- [2] 郭敏, 刘济宁, 宋宁慧, 等. 欧盟环境持久性制药污染物 (EPPP) 的环境风险研究进展及对我国管理的借鉴[A]. 见: 2016 中国环境科学学会学术年会论文集 (第一卷) [C]. 海口: 中国环境科学学会, 2016. 666-669.
- [3] Le Fur C, Legeret B, de Sainte Claire P, *et al.* Liquid chromatography/electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry for the analysis of sulfaquinoxaline by products formed in water upon solar light irradiation [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, **27**(6): 722-730.
- [4] 王钊. 药物活性物质在污水处理厂的分布与控制技术研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2015.
- [5] Ochoa C, Eiros J M, Inglada L, *et al.* Assessment of antibiotic prescription in acute respiratory infections in adults[J]. Journal of Infection, 2000, **41**(1): 73-83.
- [6] Vieno N M, Tuhkanen T, Kronberg L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(21): 8220-8226.
- [7] 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**(6): 1202-1211.
- [8] Nebot C, Gibb S W, Boyd K G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, **598**(1): 87-94.
- [9] Hirsch R, Ternes T A, Haberer K, *et al.* Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography- electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 1998, **815**(2): 213-223.
- [10] 孟迪, 汪贞, 古文, 等. 天津地区环境持久性药物污染物残留水平调查[J]. 生态与农村环境学报, 2019, **35**(10): 1274-1281.
Meng D, Wang Z, Gu W, *et al.* Investigation on the residual level of environmentally persistent pharmaceutical pollutants in Tianjin city [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, **35**(10): 1274-1281.
- [11] Wu C X, Huang X L, Witter J D, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtze river, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **106**: 19-26.
- [12] Chang X S, Meyer M T, Liu X Y, *et al.* Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1444-1450.
- [13] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2458-2462.
Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China [J]. Environmental Science, 2006, **27**(12): 2458-2462.
- [14] Peng X Z, Yu Y Y, Tang C M, *et al.* Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China [J]. Science of the Total Environment, 2008, **397**(1-3): 158-166.
- [15] Wang L, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of North China [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(16): 3139-3147.
- [16] 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.
- [17] Kim Y, Choi K, Jung J, *et al.* Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea [J]. Environment International, 2007, **33**(3): 370-375.
- [18] Delépée R, Pouliquen H, Le Bris H. The bryophyte *Fontinalis antipyretica* Hedw. bioaccumulates oxytetracycline, flumequine and oxolinic acid in the freshwater environment [J]. Science of the Total Environment, 2004, **322**(1-3): 243-253.
- [19] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial

- environment[J]. *Ecological Indicators*, 2008, **8**(1): 1-13.
- [20] Huang R X, Ding P, Huang D Q, *et al.* Antibiotic pollution threatens public health in China[J]. *The Lancet*, 2015, **385** (9970): 773-774.
- [21] 张运华, 魏梦洁, 吴洁, 等. 江苏省区域非平衡发展的政策视角分析[J]. *华东经济管理*, 2020, **34**(4): 9-15.
Zhang Y H, Wei M J, Wu J, *et al.* An analysis of unbalanced regional development in Jiangsu province from the perspective of policy[J]. *East China Economic Management*, 2020, **34**(4): 9-15.
- [22] 夏仕亮. 江苏省污染密集型制造业研发创新情况调查研究[J]. *统计与管理*, 2018, (10): 77-81.
- [23] 王丽, 戴子刚. 江苏经济发展中的环境污染、成因分析与治理策略[J]. *当代经济*, 2015, (6): 65-69.
- [24] 《中国河湖大典》编纂委员会. 中国河湖大典·长江卷·上下[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010.
- [25] 《中国河湖大典》编纂委员会. 中国河湖大典·淮河卷[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010.
- [26] Sanderson H, Johnson D J, Wilson C J, *et al.* Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening[J]. *Toxicology Letters*, 2003, **144**(3): 383-395.
- [27] Leung H W, Minh T B, Murphy M B, *et al.* Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China[J]. *Environment International*, 2012, **42**: 1-9.
- [28] 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.
- [29] Yan Z H, Yang H H, Dong H K, *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of organic micropollutants in the lower reaches of the Yangtze River, China: a case study of water diversion[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **239**: 223-232.
- [30] 程忠刚, 傅伟龙, 刘树中. 动物抗病毒药物的应用研究进展[J]. *兽医导刊*, 2010, (8): 42-45.
- [31] 张俊, 闫炜, 何振凤, 等. 利巴韦林不良反应综述[J]. *临床药物治疗杂志*, 2004, **2**(1): 55-56, 16.
Zhang J, Yan W, He Z F, *et al.* Adverse drug reaction of ribavirin[J]. *Clinical Medication Journal*, 2004, **2**(1): 55-56, 16.
- [32] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第 560 号[J]. *兽药与饲料添加剂*, 2005, **10**(6): 40.
- [33] 石鸿韬, 黎岭芳, 穆玉林, 等. 阳澄湖围网养殖生态坝的优化设计与评价[J]. *渔业现代化*, 2019, **46**(2): 35-41.
Shi H T, Li L F, Mu Y L, *et al.* Optimization design and evaluation of ecological dam for net enclosure aquaculture in Yangcheng Lake[J]. *Fishery Modernization*, 2019, **46**(2): 35-41.
- [34] 陈令旗, 苏子桢, 冯羽, 等. 非甾体抗炎药二氟尼柳的合成研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2020, **49**(6): 50-54, 79.
Chen L Q, Su Z Z, Feng Y, *et al.* Research progress in synthesis of diflunisal[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2020, **49**(6): 50-54, 79.
- [35] Samuelsen O B, Torsvik V, Ervik A. Long-range changes in oxytetracycline concentration and bacterial resistance towards oxytetracycline in a fish farm sediment after medication[J]. *Science of the Total Environment*, 1992, **114**: 25-36.
- [36] 陈晓薇. 皖苏经济增长之比较研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016.
- [37] 傅为忠, 卢军, 侯静怡. 基于场强模型的合肥、马鞍山、芜湖三市融入长三角的现状与对策[J]. *华东经济管理*, 2009, **23**(11): 9-13.
- Fu W Z, Lu J, Hou J Y. The status quo and countermeasures of Hefei, Ma anshan and Wuhu integrating into Yangtze River delta based on field model[J]. *East China Economic Management*, 2009, **23**(11): 9-13.
- [38] 魏文志, 索维国. 高邮湖和邵伯湖中华绒螯蟹放流效果评价[A]. 见: 湖泊湿地与绿色发展——第五届中国湖泊论坛论文集[C]. 长春: 中国科学技术协会学会, 2015. 7.
- [39] 余波, 赵笛, 严真, 等. 硝苯地平骨架缓释片的处方研究[J]. *海峡药学*, 2019, **31**(8): 11-15.
Yu B, Zhao D, Yan Z, *et al.* Study on the formulation of nifedipine sustained-release matrix tablets[J]. *Strait Pharmaceutical Journal*, 2019, **31**(8): 11-15.
- [40] 中国高血压防治指南修订委员会, 高血压联盟(中国), 中华医学会心血管病学分会中国医师协会高血压专业委员会, 等. 中国高血压防治指南(2018 年修订版)[J]. *中国心血管杂志*, 2019, **24**(1): 24-56.
China Hypertension Guidelines Revision Committee, Hypertension Alliance (China), Hypertension Committee of Chinese Medical Association, *et al.* 2018 Chinese guidelines for the management of hypertension Writing Group of 2018[J]. 2019, **24**(1): 24-56.
- [41] 中华医学会糖尿病学分会. 中国 2 型糖尿病防治指南(2017 年版)[J]. *中国实用内科杂志*, 2018, **38**(4): 292-344.
Chinese Diabetes Society. Guidelines for the prevention and control of type 2 diabetes in China (2017 Edition)[J]. *Chinese Journal of Practical Internal Medicine*, 2018, **38**(4): 292-344.
- [42] Dalahmeh S, Björnberg E, Elenström A K, *et al.* Pharmaceutical pollution of water resources in Nakivubo wetlands and Lake Victoria, Kampala, Uganda[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **710**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136347.
- [43] Conley J M, Symes S J, Kindelberger S A, *et al.* Rapid liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of a broad mixture of pharmaceuticals in surface water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1185**(2): 206-215.
- [44] 纪建飞, 孙佳, 杜尔登, 等. 11 种典型 PPCPs 在污水处理厂尾水及其周围水体中的分布特征与生态风险评估[J]. *安全与环境工程*, 2017, **24**(6): 56-61.
Ji J F, Sun J, Du E D, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of eleven typical PPCPs in tail water and surrounding water bodies of a sewage treatment plant[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, **24**(6): 56-61.
- [45] 周颖, 吴东海, 陆光华, 等. 河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 159-165.
Zhou Y, Wu D H, Lu G H, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of PPCPs in drinking water sources of Henan province[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 159-165.
- [46] Carmona E, Andreu V, Picó Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **484**: 53-63.
- [47] 包伊凡, 沈新春, 汪芳. 咖啡酸及其主要衍生物的研究进展及开发前景[J]. *天然产物研究与开发*, 2018, **30**(10): 1825-1833, 1733.
Bao Y F, Shen X C, Wang F. The research progress and development prospects of biosynthesis, structure activity relationship and biological activity of caffeic acid and its main types of derivatives[J]. *Natural Product Research and Development*, 2018, **30**(10): 1825-1833, 1733.

- [48] 汤超, 樊旭. 高邮湖、邵伯湖水环境现状及治理对策[J]. 中国水利, 2009, (11): 48-49.
- Tang C, Fan X. Current condition on water environment and control measure of Gaoyou and Shaobo lakes[J]. China Water Resources, 2009, (11): 48-49.
- [49] Papageorgiou M, Kosma C, Lambropoulou D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece [J]. Science of the Total Environment, 2016, **543**: 547-569.
- [50] 张芹, 张圣虎, 汪贞, 等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 162-169.
- Zhang Q, Zhang S H, Wang Z, et al. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 162-169.
- [51] 朴海涛. 京杭运河及沿岸区域地表水中药物及个人护理品污染地理分布特征及来源辨析[D]. 北京: 中国地质科学院, 2017.
- [52] CHMP (Committee for Medicinal Products for Human Use). Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use [EB/OL]. https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/draft-guideline-environmental-risk-assessment-medicinal-products-human-use-revision-1_en.pdf, 2010-01-20.
- [53] Cleuvers M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, **59**(3): 309-315.
- [54] Cleuvers M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects[J]. Toxicology Letters, 2003, **142**(3): 185-194.
- [55] Quinn B, Gagné F, Blaise C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* [J]. Science of the Total Environment, 2008, **389**(2-3): 306-314.
- [56] Zuccarelli M D, Ingermann R L. Calcium-induced quiescence of sperm motility in the bluegill (*Lepomis macrochirus*) [J]. Journal of Experimental Zoology Part A: Ecological Genetics and Physiology, 2007, **307A**(10): 590-599.
- [57] Zhu J J, Xu Y Q, He J H, et al. Human cardiotoxic drugs delivered by soaking and microinjection induce cardiovascular toxicity in zebrafish [J]. Journal of Applied Toxicology, 2014, **34**(2): 139-148.
- [58] Brandão F P, Rodrigues S, Castro B B, et al. Short-term effects of neuroactive pharmaceutical drugs on a fish species: Biochemical and behavioural effects [J]. Aquatic Toxicology, 2013, **144-145**: 218-229.
- [59] de Oca G A R M. Evaluation of dietary phytochemicals on sex differentiation and growth in Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) [D]. Columbus: The Ohio State University, 2005.
- [60] Kusk K O, Christensen A M, Nyholm N. Algal growth inhibition test results of 425 organic chemical substances [J]. Chemosphere, 2018, **204**: 405-412.
- [61] Crago J, Klaper R. Place-based screening of mixtures of dominant emerging contaminants measured in Lake Michigan using zebrafish embryo gene expression assay [J]. Chemosphere, 2018, **193**: 1226-1234.
- [62] Ceballos-Laita L, Calvo L, Bes M T, et al. Effects of benzene and several pharmaceuticals on the growth and microcystin production in *Microcystis ruginosa* PCC 7806 [J]. Limnetica, 2015, **34**(1): 237-246.
- [63] Agerstrand M, Rudén C. Evaluation of the accuracy and consistency of the Swedish Environmental Classification and Information System for pharmaceuticals [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(11): 2327-2339.
- [64] Lee P Y, Chen C Y. Toxicity and quantitative structure-activity relationships of benzoic acids to *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165**(1-3): 156-161.
- [65] Thibaut R, Porte C. Effects of fibrates, anti-inflammatory drugs and antidepressants in the fish hepatoma cell line PLHC-1: cytotoxicity and interactions with cytochrome P450 1A [J]. Toxicology in Vitro, 2008, **22**(5): 1128-1135.
- [66] Mišić M, Filipić M, Nersesyan A, et al. Environmental risk assessment of widely used anticancer drugs (5-fluorouracil, cisplatin, etoposide, imatinib mesylate) [J]. Water Research, 2019, **164**, doi: 10.1016/j.watres.2019.114953.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020	CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071)
High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083)
Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter	SHAO Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095)
Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols	WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104)
Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan	ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116)
Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm	WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126)
Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang	LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140)
Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea	YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151)
Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin	LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158)
Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China	HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168)
Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai	ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta	YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191)
Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin	KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202)
Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years	CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211)
Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province	ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222)
Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin	ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula	SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area	XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257)
Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267)
Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou	BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275)
Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park	LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287)
Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism	QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296)
Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands	MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304)
Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment	TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311)
Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period	ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319)
Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332)
Indicator Function of Ragworm (<i>Nereididae</i>) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone	WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341)
Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i>	WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350)
Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment	WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358)
Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation	LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process	CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374)
Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383)
Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System	YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390)
Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration	LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399)
Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406)
Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China	ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau	DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area	ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432)
Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter	WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441)
Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System	ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452)
Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium	WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462)
Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L.	PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471)
Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions	LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481)
High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau	LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489)
Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area	SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500)
Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities	MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510)
Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms	LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520)
Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland	HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527)
Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize	FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538)
Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar	MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548)
Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard	ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558)
Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China; 1985-2019	WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566)