

抗病毒药物在水体中的污染现状与去除技术进展

王晓虹¹, 何桂琳¹, 田立平², 栗静静¹, 王永磊¹, 姜清月¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250102;

2. 潍坊市市政公用事业服务中心, 山东潍坊 261041)

[摘要] 2020年初新冠疫情在全球爆发,大量抗病毒药物被用于新冠病毒治疗。由于不能被患者完全消化以及不适当的废物处理,水环境中的抗病毒药物浓度持续增加。研究表明,抗病毒药物已对水环境水质安全以及人类健康造成了一定危害,去除水体中抗病毒药物对保证供水质量有重大意义。总结了水体中抗病毒类药物来源的多样性以及危害的广泛性,阐述了抗病毒药物在污水、地表水、地下水及饮用水等水体中的污染现状,同时综合探讨了生物处理、光催化氧化、电化学氧化、臭氧氧化以及吸附等处理技术对水体中抗病毒药物的去除效果及各类技术的优缺点、适用性、研究进展等。分析发现,现有的处理技术多集中于对单个或少数抗病毒药物种类的去除,且各技术又有其限制因素,因此,研究能高效降解水中抗病毒药物的技术势在必行。最后对未来水中抗病毒药物去除的研究方向进行了展望,供相关研究者参考。

[关键词] 抗病毒药物;污染现状;污水处理;饮用水处理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0047-08

Pollution status and removal technology progress of antiviral drugs in water

WANG Xiaohong¹, HE Guilin¹, TIAN Liping², LI Jingjing¹, WANG Yonglei¹, JIANG Qingyue¹

(1. College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250102, China;

2. Weifang Municipal Public Utility Service Center, Weifang 261041, China)

Abstract: At the beginning of 2020, the novel coronavirus broke out in the world, and a large number of antiviral drugs were used for its treatment. Concentrations of antiviral drugs in the water environment continued to increase due to incomplete digestion by patients and inappropriate waste disposal. Studies have shown that antiviral drugs have caused certain harm to the safety of water environment and human health. The removal of antiviral drugs in water is of great significance to ensure the quality of water supply. The diversity of sources of antiviral drugs in water and the universality of harm was summarized, and the current situation of the pollution of antiviral drugs in sewage, surface water, underground water and drinking water was expounded. Meanwhile, the removal effects of biological treatment, photocatalytic oxidation, electrochemical oxidation, ozonation and adsorption on antiviral drugs, as well as their advantages and disadvantages, applicability and research progress were comprehensively discussed. It was found that most of the existing removal technologies focused on the removal of single or a small number of antiviral drugs, and each technology had its limiting factors, so it was imperative to study the effective degradation technology of antiviral drugs in the environment. Finally, the research direction of further removal of antiviral drugs was prospected. It was hoped to provide reference for relevant researchers.

Key words: antiviral drugs; pollution status; sewage treatment; drinking water treatment

[基金项目] 2020年度山东省自然科学基金项目(ZR2020ME221);潍坊市科学技术发展计划项目(2020ZJ1320)

随着社会的发展,越来越多的药物进入到人们的生活中,其被广泛应用于人类与动物疾病的治疗和预防^[1]。其中,抗病毒药物是一类通过抑制病原体生长来治疗人畜病毒感染的药物。根据治疗疾病的不同,抗病毒药物可以分为抗疱疹病毒类、抗腺病毒类、抗乳头瘤状病毒类、抗流感病毒类、抗呼吸道合胞病毒类、抗人类免疫缺陷病毒(HIV)类和抗乙型肝炎病毒类等药物^[2]。2020年初,全球爆发新型冠状病毒疫情,大量抗病毒药物被用于新冠病毒感染患者的治疗。由于不能被患者完全消化以及不适当的废物处理,抗病毒药物及其代谢物通过人体排泄和医疗废水进入城市污水系统,导致污水系统中药物浓度增加^[3]。由于这类药物具有难降解特性,污水处理厂常规的处理工艺不能将其完全降解,致使这类药物进入到水环境中^[4]。笔者介绍了水中抗病毒药物的来源及其对水生环境和人体健康的危害,并综述了近年来有关水中抗病毒药物去除技术的研究现状,指出了未来研究的方向,以期研发出更加高效的水中抗病毒药物去除方法提供参考。

1 抗病毒药物的来源和危害

1.1 抗病毒药物的来源

抗病毒药物可以通过不同来源进入污水处理厂。研究^[5]指出,污水处理厂污水中的抗病毒药物主要有3个来源:一是制药企业药物生产过程中产生的医药废水;二是人畜治疗过程中药品的使用,由于人体和动物体的不完全吸收,这些药品最终会通过粪便排出体外;三是未使用或者过期的药物被丢弃后进入污水处理厂。目前,大多数污水处理厂现有的常规处理工艺对抗病毒药物的去除效果不佳,导致药物经污水处理厂排出后,在耕地、绿地和垃圾填埋场等环境介质间迁移。环境中抗病毒药物的迁移途径如图1所示^[5]。一部分抗病毒药物通过地表径流进入地表水体,另一部分通过渗流进入地下水,最终通过给水处理厂进入饮用水系统。抗病毒药物在整个过程中随食物链不断积累,进而对生态环境、动植物以及人体健康造成危害。

1.2 抗病毒药物的危害

对于污水处理系统,药物可通过干扰生物膜或刺激生物群落破坏污水处理系统中的微生物,影响系统污水处理的效率和性能,进而可能导致未处理

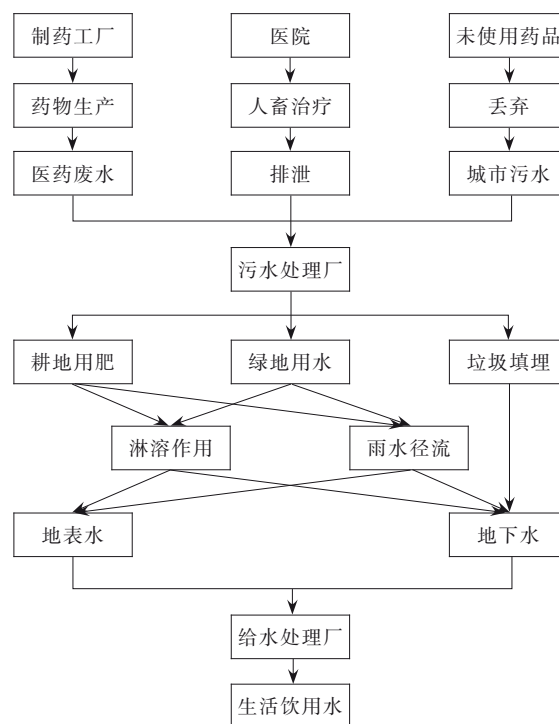


图1 环境中抗病毒药物的迁移途径

Fig.1 Migration pathway of antiviral drugs in environment

完全的废水进入河流,引发水体富营养化、水生生物和鱼类死亡等问题^[6]。同时一些抗病毒药物具有高度的生物活性或对周围水流中的非目标生物产生负面影响,如果这些药物没有被有效降解,并在环境中迁移,可能会抑制自然生物系统中生物有机体的活动^[5]。H. SANDERSON等^[7]对近3 000种不同化合物进行了(Q)SAR建模,结果表明,就化合物对藻类、水蚤类和鱼类的毒性而言,抗病毒药物被预测为最具危害性的药物之一,这些药物通过各种途径进入自然环境后,即使浓度很低,仍可以对动植物产生不利影响^[8]。水生环境中的抗病毒药物引起人们警惕的另一个原因是病毒耐药性的增加限制了抗病毒药物在人和动物中的临床效果^[9]。当抗病毒药物和待去除的病毒在同一水体共存时,易感生物就会产生耐药性。G. C. GHOSH等^[10]研究发现,在流感爆发期间,栖息在污水处理厂河流附近的水禽对奥司他韦磷酸盐(OP)产生了耐药性。

目前,尚未针对抗病毒药物等痕量污染物进行长期系统监测,污水处理厂也没有设置相关处理工艺单元。为了保障水体水质安全,上述问题亟待解决。

2 水体中抗病毒药物的污染现状

目前,抗病毒药物在世界范围内的一些国家和地区污水、地表水、地下水以及饮用水中都有检出^[11]。各类水体中,污水厂进出水样品中抗病毒药物的检出频率和浓度相对较高。A. C. SINGER等^[12]对英国一个小型和一个大型污水处理厂污水中的奥司他韦羧酸盐(OC)浓度进行了测定,结果显示,二者进水中OC的平均质量浓度分别为208、350 ng/L(最大值分别为2 070、550 ng/L)。R. TAKANAMI等^[13]测定了2010—2011年日本季节性流感期间,Neya河附近的污水处理厂出水中OP和OC的浓度。结果显示,流感中期污水处理厂出水中OP和OC的质量浓度相对较高,分别为159.2、421.1 ng/L。H. LEKNES等^[14]报道了流感期间挪威Oslo郊外的一个污水厂进出水中OP和OC的质量浓度范围分别为5~529 ng/L和28~1 213 ng/L。

地表水中也发现了一定量的抗病毒药物,源头是污水处理厂处理后的水体以及药厂等生产过程中排放的废水。Xianzhi PENG等^[15]报道了阿昔洛韦在中国珠江三角洲城市垃圾填埋场附近的河水及水库中的浓度,结果显示,河水及水库中最大检出质量浓度分别为113、33.6 ng/L。C. RIMAYI等^[16]测定了冬季南非Umgeni河水中奈韦拉平、依法韦伦的质量浓度,二者分别为68、138 ng/L,拉米夫定质量浓度低于最低限。E. NGUMBA等^[17]调查了3种抗逆转录病毒药物(拉米夫定、奈韦拉平和齐多夫定)在肯尼亚Nairobi河流域的浓度,结果显示,3种药物最大质量浓度分别为5 430、4 860、7 680 ng/L,表明该河流受到生活废水的严重污染。

地下水和饮用水中也存在抗病毒药物污染的风险。地下水会通过自然和人类活动等途径被受污染的地表水所影响,接收一定量污染物^[18]。给水厂常规的处理工艺不足以去除抗病毒药物,因此饮用水也有可能受到来自地下水源的污染^[11]。有研究^[16]在南非Hartbeespoort大坝附近开展的地下水抽样检测中检测到了奈韦拉平,奈韦拉平在夏季、秋季、冬季和春季的质量浓度分别为8、10、13、13 ng/L。L. BOULARD等^[19]研究了德国Koblenz地下水中恩曲他滨、恩曲他滨羧酸盐和恩曲他滨S-氧化物的存在情况,结果显示,3种药物的最大质量浓度分别为

3.9、370、23 ng/L;恩曲他滨羧酸盐的含量相对较高,平均质量浓度为140 ng/L。I. J. FISHER等^[20]检测了美国地下水中抗病毒药物的浓度,发现拉米夫定的质量浓度为25.2 ng/L。J. GIEBULTOWICZ等^[21]检测到波兰自来水中地瑞那韦的最大质量浓度为169 ng/L。T. P. WOOD等^[22]的另一项研究显示,在Hartbeespoort大坝附近的自来水中检测到洛匹那韦、奈韦拉平、利托那韦、扎西他滨和齐多夫定,但只有扎西他滨和齐多夫定的质量浓度在检测限以上(分别为8.4、72.7 ng/L)。与污水处理厂进出水和地表水相比,目前地下水与饮用水中抗病毒药物的检测数据还比较少,但是相关水体中抗病毒药物污染的问题同样应该引起重视,特别是在处理系统长期未升级或检测技术落后的地区。

抗病毒药物在水体中的质量浓度在ng/L~μg/L水平不等^[23],但是抗病毒药物的持续排放会对生态系统造成严重影响。而现有污水处理厂处理工艺对抗病毒药物的处理效果并不理想,因此,高效去除水体中的抗病毒药物应是当前乃至今后一段时期的研究重点。

3 水体中抗病毒药物去除技术

污水处理厂是抗病毒药物及其转化产物的第一个接收站,决定了药物被人类或动物排出后的迁移和转化路径^[24]。然而,污水处理厂传统工艺对抗病毒药物的去除效果并不佳^[25],需要进行深度处理,以提升污水处理效果。另有报道指出,传统的饮用水处理工艺,不能有效地去除药物^[26],携带抗病毒药物的水体可通过饮用水处理厂进入供水系统影响人类生命健康。因此,开发有效去除抗病毒药物的污水处理技术及饮用水处理技术对水质安全尤为重要。目前,针对水中抗病毒药物的处理方法主要有生物降解技术、光催化氧化技术、电化学氧化技术、臭氧氧化技术以及吸附技术等。

3.1 生物处理技术

生物处理技术是利用微生物的代谢作用来处理水中有机污染物,其中,具有运行成本低、反应条件温和等特点的活性污泥法在去除水中抗病毒药物方面受到一定关注。C. PRASSE等^[27]研究了水中阿昔洛韦(ACV)和喷昔洛韦(PCV)2种抗病毒药物与活性污泥接触后的生物转化过程,结果发现,ACV和

PCV在活性污泥中均能够被快速降解,2种药物的一级反应速率常数与悬浮物(SS)的比值分别为 (4.9 ± 0.1) 、 (7.6 ± 0.3) L/(g·d)。Yongjun ZHANG等^[28]在德国Langenau的一个污水处理厂中,建立了中试规模的生物滤池来处理二级出水中的新兴有机污染物,其中阿昔洛韦无需改性即可被有效去除,去除率达73%。未来还需进一步研究微生物种群的发展和废水基质对抗病毒药物去除的影响,以观察其适应性过程。

生物降解技术对抗病毒药物的去除范围有限。一方面,其针对不同种抗病毒药物的降解效果差异显著。T. AZUMA等^[29]的研究表明,抗病毒药物辛酸拉尼米韦易于生物降解,而金刚烷胺、法匹拉韦、奥司他韦羧酸盐、帕拉米韦和扎那米韦不易于生物降解。另一方面,已有研究指出抗病毒药物可能会干扰生物处理过程。F. R. SLATER等^[30]模拟流感期间抗病毒药物剂量,运行一个用于强化生物除磷(EBPR)的好氧颗粒污泥序批式反应器8周。结果表明,在高浓度奥司他韦羧酸盐给药期间和之后,细菌群落结构发生变化,EBPR和硝化作用受到破坏。

生物处理技术对于不同种类的抗病毒药物的去除效果差异较大,这限制了该技术适用的广泛性。因此,传统生物处理技术不是一种适用于多种抗病毒药物去除的理想方法。未来研究中可以向生态处理、好氧和厌氧微生物联合处理等方向发展,进一步优化该技术,同时需降低处理的时耗,提高可生物降解的抗病毒药物的去除效率。

3.2 高级氧化技术

高级氧化技术(AOPs)是一种以羟基自由基($\text{HO}\cdot$)为主要活性氧化物,对环境水体中有机物进行氧化处理的方法。该技术具有氧化能力强、氧化彻底、处理时间短等优点。目前,针对水中抗病毒药物去除的高级氧化技术主要有光催化氧化、电化学氧化以及与其他工艺的联用技术等。

3.2.1 光催化氧化技术

光催化氧化具有性质稳定、催化活性高、能矿化水中某些难生物降解污染物等优点,最近十几年逐渐被应用于抗病毒药物的去除研究。安继斌^[31]研究了以 TiO_2 作为光催化剂催化氧化去除水环境中拉米夫定的有效性,结果表明,在最佳反应条件(拉米夫定浓度为 $60 \mu\text{mol/L}$, pH为6.7, TiO_2 质量浓度为

1.0 g/L)下光催化降解30 min,拉米夫定的去除率达88.6%。Wenlong WANG等^[32]研究了紫外光催化条件下3种不同类型的 TiO_2 对水中抗病毒药物OP的降解效果,以及催化剂用量和初始OP浓度对光降解的影响,并初步筛选出P25为一种有效的OP光催化降解催化剂。OP的光催化降解速率随着催化剂用量增加而增加,当催化剂投加量超过 100 mg/L 时,光催化降解速率几乎没有变化;随着初始OP浓度的增加,由于 TiO_2 上可用的活性位点数目有限,光催化降解速率常数降低。

为提高 TiO_2 的光催化性能,研究者们研究对 TiO_2 进行过渡金属掺杂等处理^[33]。李远勋等^[34]研究了Ag、Cu掺杂比对 TiO_2 光催化去除水中阿昔洛韦的影响。结果表明,掺杂适宜量的Ag、Cu(摩尔分数分别为1.2%、1.5%)后, TiO_2 光催化剂对阿昔洛韦的去除率高达98.8%,是纯 TiO_2 光催化剂的2.34倍,显著提高了 TiO_2 光催化剂去除阿昔洛韦的效果。

近年来,利用无毒的 Nb_2O_5 纳米材料光催化降解制药废水也受到广泛关注。Y. A. BHEMBE等^[35]利用水热法合成的具有新型p-n异质结构的纳米粒 $\text{FLBP@Nb}_2\text{O}_5$ 进行奈韦拉平的光降解研究,并探讨了奈韦拉平初始浓度、pH及催化剂投加量对降解效果的影响。结果显示,在500 mL的反应器中,当奈韦拉平初始质量浓度为 5 mg/L , pH为3,光催化剂投加量为 15 mg 时,反应3 h后奈韦拉平降解率达到68.5%,奈韦拉平被分解为更简单的含碳化合物,比单独使用 Nb_2O_5 光催化剂的降解效率高2倍。

光催化氧化技术在降解抗病毒药物方面具有较大的应用潜力,但目前的研究主要集中在降解单个或某几类抗病毒药物的效果和机理,基于各类新型催化剂的光催化氧化技术的应用广泛性仍需进一步研究,同时寻找更加高效低廉的光催化剂。

3.2.2 电化学氧化技术

电化学氧化技术是一种备受关注的绿色技术,其可通过电场作用产生的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)、超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)等高效去除多种难降解污染物^[36]。T. KOBAYASHI等^[37]研究了电解法对水中抗病毒药物OP及其产物OC的降解效果,OP和OC的初始质量浓度分别为 (297.60 ± 4.62) 、 $(291.80 \pm 8.99) \mu\text{g/mL}$ 。实验结果显示,水中OP和OC的浓度分别在电解60、50 min后低于检出限;电解液中未检测到细胞毒

性和遗传毒性,表明电解法适用于对 OP 和 OC 的降解。

近年来为提高抗病毒药物的电化学降解效率,研究者们研发了具有更高活性及稳定性的阳极材料。Chengzhi ZHOU 等^[38]采用溶胶-凝胶法制备了多孔 Ti/SnO₂-Sb 阳极,并利用该阳极研究了抗病毒药物阿巴卡韦的电化学降解效果。研究表明,在 0.2 mA/cm² 的电流密度下,仅用 10 min,阿巴卡韦降解率即达到 97% 以上,降解速率常数为 0.36 min⁻¹。

电化学氧化技术存在电极成本较高、能耗大等问题,需要进行更多的研究来克服这些缺陷。S. FEKADU 等^[39]考察了光电絮凝、过氧-电絮凝和过氧-光电絮凝 3 种工艺对水中拉米夫定的去除效果以及能源效率。结果表明,3 种工艺中,过氧-光电絮凝工艺的去除率最高且能耗最低(光电絮凝法、过氧-电絮凝法和过氧-光电絮凝法在反应 120 min 时去除单位污染物能耗(以 COD 计)分别为 67.6、44.0、23.6 kW·h/kg),采用过氧-光电絮凝工艺,拉米夫定几乎能被完全矿化(去除率达 96%)。可见,过氧化物-光电絮凝工艺是一种有效和节能的去除废水中抗病毒药物拉米夫定的技术。

3.2.3 臭氧氧化技术

臭氧氧化技术是近年来水体微污染物的去除技术之一,无论在大规模城市污水处理系统^[40],还是在给水厂饮用水处理工艺^[41]中,臭氧氧化技术在去除水中残留药物方面应用较为广泛。G. C. GHOSH 等^[42]指出,臭氧氧化作为污水处理厂的三级处理工艺在流感流行期间可以大大降低污水处理厂废水中 OC 的浓度。H. MESTANKOVA 等^[43]研究了臭氧氧化对污水中奥司他韦酸(OA)的去除效果。结果显示,当臭氧量为 0.3 g/g(以单位质量的溶解性有机碳所消耗臭氧质量计)时,超过 50% 的 OA 被去除;当臭氧量为 0.5 g/g 时,处理后污水中 OA 的浓度低于检测限^[40]。G. FEDOROVA 等^[44]研究了污水中金刚胺(AM)、OC 和扎那米韦(ZA)3 种抗流感药物在 Uppsala 和 Stockholm 的 2 个污水处理厂的臭氧氧化去除过程。结果表明,暴露于臭氧 3.5 h(40 L 反应器耗用臭氧总剂量为 5.95 g)后,3 种药物均被完全去除,其降解先后顺序为 ZA>OC>AM;对于检测到的各药物的转化产物,除了 AM 的转化产物(来自 Stockholm 污水厂)外,其余均被去

除。由于较低的 TOC、COD 以及磷含量和较高的 pH, Uppsala 污水处理厂废水中所有化合物的去除率均相对较高。

臭氧氧化技术对水中抗病毒药物的处理效果易受到各类水质参数的影响,且其具有臭氧在水中溶解度较低、技术能耗大等缺点。未来应在臭氧氧化技术去除抗病毒药物的反应机制、开发低廉高效的臭氧组合工艺以及降低臭氧的制备能耗等方面进行深入研究。

3.3 吸附技术

吸附技术具有绿色环保、简单方便、选择性好等特点。已有研究表明,活性炭吸附工艺对水中大多数药品和个人护肤品(PPCPs)均有较好的去除效果^[45]。Wenlong WANG 等^[46]评估了单壁碳纳米管(SWCNT)、多壁碳纳米管(MWCNT)和羧化碳纳米管(SWCNT-COOH)3 种碳纳米管(CNTs)对抗病毒药物奥司他韦(OE)及其代谢物 OC 的吸附行为。结果表明,当 OE 和 OC 初始浓度低于 10⁻⁴ mmol/L 时,CNTs 可以有效地从水溶液中去掉 90% 以上的 OE 和 OC;随着初始浓度的增加,CNTs 吸附位点趋于饱和,去除率逐渐降低。在吸附过程中,OE/OC 的性质和 CNTs 的特性,特别是碳纳米管表面的含氧官能团(如 SWCNT-COOH)发挥了重要作用。吸附技术与臭氧氧化技术联用可以显著提高对抗病毒药物的去除效果。有研究^[47]报道了日本某饮用水处理厂在采用颗粒活性炭过滤联合臭氧氧化技术的净化处理中,奥司他韦的去除率为 60%~88%;而在没有采用此组合工艺的情况下,其去除率为 0。

吸附技术是一种绿色环保的抗病毒药物去除技术,但单独使用时成本较高,限制了该技术的广泛应用。为了进一步提高处理效果并降低运行成本,可以与其他技术相结合。此外,未来吸附技术的研究可以多关注天然吸附剂、低成本吸附剂以及当地可获得的生物质、废污泥、高比表面积纳米颗粒、碳纳米管、石墨烯片等吸附剂,以提高技术的经济性。

4 结论与展望

(1)污水处理厂中的抗病毒药物因难以去除而不断在水环境中富集,对水环境水质安全及人类健康构成威胁。

(2)截止到目前,关于水环境中抗病毒药物处理和去除的研究相对较少,现有的处理技术多集中于对单种抗病毒药物的去除,且各技术又有其限制因素:生物处理技术针对水中不同种类药物的去除效果差异很大,甚至存在处理系统被抗病毒药物干扰破坏的风险;高级氧化技术处理效果相对较好,但对于不同种类的抗病毒药物的去除效果也不尽相同;吸附技术是一种绿色环保的抗病毒药物去除技术,但存在成本高、吸附能力不易被充分利用等缺点。目前,各类处理方法中只有极少部分应用于实际工程,因此寻求对水环境中抗病毒药物有效去除的工艺势在必行。

(3)针对抗病毒药物污染的控制与监测、适用于多种抗病毒药物去除技术的研发以及实际水质参数等因素对药物去除的影响等方面的研究将继续是未来研究的热点。

参考文献

- [1] 王琦,武俊梅,彭晶倩,等. 饮用水系统中药物和个人护理用品的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 453-461.
WANG Qi, WU Junmei, PENG Jingqian, et al. Research advances in pharmaceuticals and personal care products in drinking water system[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 453-461.
- [2] 周成智. 黄河三角洲水体中有机微污染物的光解动力学模型构建[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
ZHOU Chengzhi. Modeling photodegradation kinetics of organic micropollutants in the yellow river estuary water bodies[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [3] AZUMA T, NAKADA N, YAMASHITA N, et al. Mass balance of anti-influenza drugs discharged into the Yodo River system, Japan, under an influenza outbreak[J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1672-1677.
- [4] AL-RAJAB A J, SABOURIN L, CHAPMAN R, et al. Fate of the antiretroviral drug tenofovir in agricultural soil[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(22): 5559-5564.
- [5] JAIN S, KUMAR P, VYAS R K, et al. Occurrence and removal of antiviral drugs in environment: A review[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(2): 1-19.
- [6] SINGER A C, COLIZZA V, SCHMITT H, et al. Assessing the ecotoxicologic hazards of a pandemic influenza medical response[J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119(8): 1084-1090.
- [7] 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.
- [8] KÜMMERER K. Pharmaceuticals in the environment[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2010, 35(1): 57-75.
- [9] LAUGHLIN C, SCHLEIF A, HEILMAN C A. Addressing viral resistance through vaccines[J]. Future Virology, 2015, 10(8): 1011-1022.
- [10] GHOSH G C, NAKADA N, YAMASHITA N, et al. Occurrence and fate of oseltamivir carboxylate (Tamiflu) and amantadine in sewage treatment plants[J]. Chemosphere, 2010, 81(1): 13-17.
- [11] NANNOU C, OFRYDOPOULOU A, EVGENIDOU E, et al. Antiviral drugs in aquatic environment and wastewater treatment plants: A review on occurrence, fate, removal and ecotoxicity[J]. Science of the Total Environment, 2020, 699: 134322.
- [12] SINGER A C, JARHULT J D, GRABIC R, et al. Intra- and inter-pandemic variations of antiviral, antibiotics and decongestants in wastewater treatment plants and receiving rivers [J]. Plos One, 2014, 9(9): 108621.
- [13] TAKANAMI R, OZAKI H, GIRI R R, et al. Antiviral drugs Zanamivir and Oseltamivir found in wastewater and surface water in Osaka, Japan [J]. Journal of Water & Environment Technology, 2012, 10(1): 57-68.
- [14] LEKNES H, STURTZEL I E, DYE C. Environmental release of Oseltamivir from a Norwegian sewage treatment plant during the 2009 influenza A(H1N1) pandemic[J]. Science of the Total Environment, 2012, 414: 632-638.
- [15] PENG Xianzhi, WANG Chunwei, ZHANG Kang, et al. Profile and behavior of antiviral drugs in aquatic environments of the Pearl River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 466/467: 755-761.
- [16] RIMAYI C, ODUSANYA D, WEISS J M, et al. Contaminants of emerging concern in the Hartbeespoort Dam catchment and the uMngeni River estuary 2016 pollution incident, South Africa [J]. Science of the Total Environment, 2018, 627: 1008-1017.
- [17] NGUMBA E, GACHANJA A, TUHKANEN T. Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya [J]. Science of the Total Environment, 2016, 539: 206-213.
- [18] CHARUAUD L, JARDE E, JAFFREZIC A, et al. Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361: 169-186.
- [19] BOULARD L, DIERKES G, TERNES T. Utilization of large volume zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography for the analysis of polar pharmaceuticals in aqueous environmental samples: Benefits and limitations [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1535: 27-43.
- [20] FISHER I J, PHILLIPS P J, COLELLA K M, et al. The impact of onsite wastewater disposal systems on groundwater in areas inundated by Hurricane Sandy in New York and New Jersey [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 107(2): 509-517.
- [21] GIEBULTOWICZ J, TYSKI S, WOLINOWSKA R, et al. Occurrence of antimicrobial agents, drug-resistant bacteria, and genes in the sewage-impacted Vistula River (Poland) [J]. Environmental

- Science and Pollution Research, 2018, 25(6): 5788–5807.
- [22] WOOD T P, DUVENAGE C S J, ROHWER E. The occurrence of anti-retroviral compounds used for HIV treatment in South African surface water[J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 235–243.
- [23] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I[J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 417–434.
- [24] EVGENIDOU E N, KONSTANTINOU I K, LAMBROPOULOU D A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 905–926.
- [25] ACCINELLI C, SACCA M L, FICK J, et al. Dissipation and removal of Oseltamivir (Tamiflu) in different aquatic environments[J]. Chemosphere, 2010, 79(8): 891–897.
- [26] SIMAZAKI D, FUJIWARA J, MANABE S, et al. Removal of selected pharmaceuticals by chlorination, coagulation–sedimentation and powdered activated carbon treatment[J]. Water Science and Technology, 2008, 58(5): 1129–1135.
- [27] PRASSE C, WAGNER M, SCHULZ R, et al. Biotransformation of the antiviral drugs Acyclovir and Penciclovir in activated sludge treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2761–2769.
- [28] ZHANG Yongjun, ZHU Hong, SZEWCZYK U, et al. Removal of emerging organic contaminants with a pilot-scale biofilter packed with natural manganese oxides[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 454–460.
- [29] AZUMA T, ISHIDA M, HISAMATSU K, et al. Fate of new three anti-influenza drugs and one prodrug in the water environment[J]. Chemosphere, 2017, 169: 550–557.
- [30] SLATER F R, SINGER A C, TURNER S, et al. Pandemic pharmaceutical dosing effects on wastewater treatment: No adaptation of activated sludge bacteria to degrade the antiviral drug Oseltamivir (Tamiflu®) and loss of nutrient removal performance[J]. FEMS Microbiology Letters, 2011, 315(1): 17–22.
- [31] 安继斌. 水体中典型有机污染物的光催化降解动力学及降解机理研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- AN Jibin. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of model organic pollutants in water environment[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011.
- [32] WANG Wenlong, WU Qianyan, WANG Zhengming. Photocatalytic degradation of the antiviral drug Tamiflu by UV-A/TiO₂: Kinetics and mechanisms[J]. Chemosphere, 2015, 131: 41–47.
- [33] 张旋, 王启山. 高级氧化技术在废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 18–22.
- ZHANG Xuan, WANG Qishan. Application of advanced oxidation technologies in wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(3): 18–22.
- [34] 李远勋, 李荡, 陈振玲. Ag, Cu 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其光催化降解阿昔洛韦的研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 143–150.
- LI Yuanxun, LI Dang, CHEN Zhenling. Study on preparation of Ag, Cu doped TiO₂ and photocatalytic degradation of acyclovir[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(7): 143–150.
- [35] BHEMBE Y A, LUKHELE L P, HLEKELELE L, et al. Photocatalytic degradation of Nevirapine with a heterostructure of few-layer black phosphorus coupled with niobium (V) oxide nanoflowers (FL-BP@Nb₂O₅) [J]. Chemosphere, 2020, 261: 128159.
- [36] 黄艳娥, 琚行松, 刘会媛. 电化学催化降解水中有机污染物技术[J]. 化工生产与技术, 2002(2): 14–17.
- HUANG Yan'e, JU Xingsong, LIU Huiyuan. Technologies of electrochemically and catalytically degradation of organic pollutants in water[J]. Chemical Production and Technology, 2002(2): 14–17.
- [37] KOBAYASHI T, HIROSE J, WU Hong, et al. Application of electrolysis for inactivation of an antiviral drug that is one of possible selection pressure to drug-resistant influenza viruses [J]. Journal of Virological Methods, 2013, 194(1): 154–160.
- [38] ZHOU Chengzhi, WANG Yanping, CHEN Jie, et al. High-efficiency electrochemical degradation of antiviral drug Abacavir using a penetration flux porous Ti/SnO₂–Sb anode [J]. Chemosphere, 2019, 225: 304–310.
- [39] FEKADU S, ALEMAYEHU E, DEWIL R, et al. Electrochemical degradation of antiviral drug lamivudine formulation: Photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation, and peroxi-photoelectrocoagulation processes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2021, 51: 607–618.
- [40] HOLLENDER J, ZIMMERMANN S G, KOEPKE S, et al. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(20): 7862–7869.
- [41] TERNES T A, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(17): 3855–3863.
- [42] GHOSH G C, NAKADA N, YAMASHITA N, et al. Oseltamivir Carboxylate, the active metabolite of Oseltamivir Phosphate (Tamiflu), detected in sewage discharge and river water in Japan [J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(1): 103–107.
- [43] MESTANKOVA H, SCHIRMER K, ESCHER B I, et al. Removal of the antiviral agent Oseltamivir and its biological activity by oxidative processes[J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 30–35.
- [44] FEDOROVA G, GRABIC R, NYHLEN J, et al. Fate of three anti-influenza drugs during ozonation of wastewater effluents—degradation and formation of transformation products[J]. Chemosphere, 2015, 150: 723–730.
- [45] WESTERHOFF P, YOON Y, SNYDER S, et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6649–6663.