

城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展

周海东 黄霞 文湘华

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要 药品和个人护理用品 (PPCPs) 是最近十年引起关注的新型有机微量污染物, 其引起的环境安全风险受到人们越来越多的关注。一些研究发现, 城市污水处理厂出水中存在着一定浓度的 PPCPs, 城市污水排放是 PPCPs 进入环境的一条重要途径。从城市污水中 PPCPs 的分析方法、迁移转化和减量化技术研究等三个方面综述了有关 PPCPs 在城市污水中归趋的研究进展, 介绍了我国城市污水中 PPCPs 的研究现状; 并对在我国进行相关研究提出了建议, 以期推动相关研究的开展。

关键词 药品和个人护理用品 城市污水 微污染物 归趋

中图分类号 X508 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2007)12-0001-09

Progress of the studies on occurrence and fate of new emerging micro-pollutants-PPCPs in municipal wastewaters

Zhou Haidong Huang Xia Wen Xianghua

(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental
Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) are newly identified micro-pollutants in the environment in the recent decade. Their environmental risk is the the major concern till now. Some recent surveys showed that a variety of PPCPs with different concentrations existed in the effluent of municipal wastewater treatment plants (MWTPs), which is one of important ways for PPCPs entering into the environment. This paper reviews the studies on the occurrence and fate of PPCPs in the municipal wastewater in considering the analytical techniques for PPCPs in the municipal wastewater, the occurrence and behavior of PPCPs in MWTPs and the removal method for PPCPs. Besides, the current status of studies on PPCPs in China is introduced. Suggestions to future study directions on PPCPs in China, especially those in municipal wastewater, are highlighted in order to attract more attention to PPCPs in municipal wastewater and further the related investigations.

Key words pharmaceutical and personal care products (PPCPs); municipal wastewater; micro-pollutant; occurrence and fate

随着环境分析技术的提高和人们环境意识的增强, 环境中的新型微量污染物引起了广泛关注。最近十年来, 一些研究指出, 在不同国家和地区的水体、土壤、污水和污泥等中检测到了 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 水平的药品和个人护理用品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs)^[1~5]。目前水环境中所检测出的药品种类已超过 80 种, 甚至个别地方的饮用水中也检测到 ng/L 水平的药品剩余物^[6]。

PPCPs 是几千种化学物质的总称, 用作人体 (或动物) 健康品及美容品, 包括香料、护肤品、个人卫生用品及营养补品等^[7,8]。PPCPs 一般是合成的

有机化合物, 其中的类固醇类雌激素已被证实可引起水体中雄性鱼的卵黄蛋白原增加, 出现明显的雌性化。虽然目前没有确切证据表明其对人类环境健康造成危害, 但其引起的环境安全风险受到人们越来越多的关注。环境中的 PPCPs 主要来源于人群利用和排泄, 养殖、畜牧业及 PPCPs 的工厂剩余物等, PPCPs 通过污水厂的出水排放、径流及垃圾渗滤液的渗透等途径进入水体环境^[4], 其中, 污水厂

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目 (20721140019)

收稿日期: 2007-06-06; 修订日期: 2007-09-25

作者简介: 周海东 (1971~), 男, 博士, 研究方向: 水污染控制及膜分离技术应用。E-mail: zhouhaidong@tsinghua.edu.cn

的出水排放被认为是一条重要的途径^[5,9]。

目前,一般城市污水处理厂均是以去除有机物及一些营养物质为目标而设计建造的,其对 PPCPs 的去除能力有限。一些研究文献报道了在美国、日本、加拿大和欧洲等国家和地区的城市污水厂出水中存在微量的药品、麝香、医用显影剂等剩余物^[2,3,10,11]。如 Vieno 等^[12]指出,芬兰的污水处理厂出水中普遍存在下列 5 种药品:布洛芬 (ibuprofen)、普生 (naproxen)、酮洛芬 (ketoprofen)、双氯芬酸 (diclofenac)、苯扎贝特 (bezafibrate)。其对芬兰某城市污水厂出水中这 5 种药品的含量进行了分析,并对含量的季节性变化进行了研究。5 种药品的平均浓度分别为:0.04、0.42、0.23、0.40 和 0.14 $\mu\text{g/L}$;其冬季去除率与春季和夏季相比显著下降,平均降低约 25%,因此,冬季出水中药品的总含量最高,可达 2 500 ng/L ,是春、夏季的 3~5 倍。在我国广州市某城市污水处理厂的出水中,也检测到一定含量的抗生素、多环麝香,其含量在 $\mu\text{g/L}$ 水平^[13,14]。

对 PPCPs 在城市污水处理厂中的迁移转化规律进行研究,有助于正确评价城市污水处理厂对其去除效率及各处理单元性能,监控 PPCPs 生产厂排放的进入污水处理厂的废水水质,同时可促进城市污水中 PPCPs 减量化技术的开发,为选择合适的污水处理工艺提供信息。本文综述了有关城市污水中 PPCPs 归趋研究的现状,并对开展针对我国城市污水中 PPCPs 的研究提出了建议,以期能促进这方面的研究在我国开展。

1 城市污水中 PPCPs 的分析方法

随着分析化学技术的发展,建立了一系列新型分离富集方法,仪器灵敏度大大提高,使得环境中存在的多种微量污染物得以准确检测。开发高效、灵敏、稳定、准确的 PPCPs 分析方法,是研究其在污水中归趋的前提,相关研究受到较多关注,也取得了一些新的进展。

污水中微量 PPCPs 的现代分析方法是以气相色谱 (GC) 和高效液相色谱 (HPLC) 为基础的,可将目标物从复杂的基质中分离出来。表 1 列出了一些文献报道中所采用的 PPCPs 分析方法。对于药品类的仪器分析,更多的是采用 LC 和质谱的结合,如 LC/MS 或 LC/MS/MS;对于麝香类的污染物分析,常采用的是 GC/MS。LC/MS/MS 法可分析多种的

目标污染物,具有很低的检出限,可达到 ng/L 水平,且其不需要复杂的衍生化步骤,操作过程简单,适用的目标物更广,具有明显优势,特别适用于环境污染物的综合评价,但其检出限较之 GC/MS 的方法略高。

PPCPs 分析方法的研究目前主要集中在特定母体化合物的分析,而对于其代谢物的分析方法报道得很少。如消炎止痛药阿斯匹林 (acetylsalicylic acid) 的代谢物为活性更强的水杨酸、正羟基马尿酸 (ortho-hydroxyhippuric acid) 和龙胆酸 (gentisic acid)^[15]。由于母体化合物在人体代谢及污水中受到微生物分解代谢作用下,常产生多种代谢产物,这些代谢产物是否对人体及生态环境产生影响,也应是环境风险评价的一个重要方面。因此,开发出能分析多种污染物 (已知或未知的) 及其代谢物的广谱性分析方法,将是 PPCPs 分析所面临的一个挑战。

2 PPCPs 在城市污水厂中的归趋

2.1 PPCPs 在城市污水厂中的分布

从近十年欧洲、日本、美国和加拿大等国的研究报道可以看出 (表 2),城市污水处理厂存在着数量和种类不同的 PPCPs 污染物,这与 PPCPs 的使用种类与方式、用水量及城市污水处理厂的操作模式有关。PPCPs 在城市污水处理厂的去除率主要与其结构性质及处理工艺有关;对于传统活性污泥法而言,运行温度和污泥固体停留时间 (SRT) 是重要的影响因素^[11]。

2.2 PPCPs 在城市污水厂的迁移转化

PPCPs 在城市污水处理厂中的迁移转化途径可能有:完全矿化至 CO_2 和水;母体和降解、代谢物被污泥固体的吸附 (亲脂性 PPCPs 及降解、代谢物更易被污泥吸附);部分母体和降解、代谢物随出水排放进入环境。

Layton 等^[39]利用 ^{14}C 标记方法,研究了 4 个城市污水处理厂的活性污泥和一个工业废水处理厂的污泥对类固醇激素的矿化行为。由于城市污水处理厂的污泥在系统中已适应了雌激素存在的环境,与工业废水处理厂的污泥相比,其对 ^{14}C -17 β 雌二醇 (^{14}C -E2) 的矿化率非常高,前者是 84%,而后者只有 4%。在 24 h 内,城市污水处理厂的污泥可将 70%~80% 的 ^{14}C -E₂ 完全矿化,由矿化和污泥吸附引起的 ^{14}C -E₂ 去除率在 90% 以上。城市污水处理

表 1 城市污水中一些典型 PPCPs 的分析方法

Table 1 Analytical techniques of some typical PPCPs in municipal wastewaters

类别	目标物		样品类型	预处理	分析技术	参考文献
	中文名称	英文名称				
消炎止痛药	阿司匹林	acetylsalicylic acid	污水	SPE	GC/MS	[15]
	水杨酸	salicylic acid	污水	SPE	GC/MS	[16]
	醋氨酚	acetaminophen	污水	SPE	GC/MS	[17]
	布洛芬	ibuprofen	污水	SPE	GC/MS	[9]
	双氯芬酸	diclofenac	污水	SPE	GC/MS/MS	[18]
抗生素	克拉霉素	clarithromycin	污泥	PLE	LC/MS/MS	[19]
	磺胺甲恶唑	sulfamethoxazole	污水	SPE	HPLC/MS/MS	[20]
			污泥	PLE	LC/MS/MS	[19]
	诺氟沙星	norfloxacin	污泥	ASE + SPE	LC/FLD	[21]
			污水	SPE	LC/MS/MS	[22]
血脂调节药	氯霉素	chloramphenicol	污水	SPE	HPLC/DAD/FLD	[13]
	氯贝酸	clofibric acid	污水	SPE	GC/MS	[23]
			污水	SPE	LC/MS/MS	[24]
	苯扎贝特	bezafibrate	污水	SPE	HPLC/MS/MS	[20]
口服避孕药	17 α -乙炔基雌二醇	17 α -ethinylestradiol	污水	SPE	LC/MS	[25]
			污泥	LSE + GPC	GC/MS	[26]
	睾丸激素	mestranol	污水	在线 SPE	LC/DAD	[27]
显影剂	泛影酸钠	diatrizoate	污水	SPE	LC/MS/MS	[28]
	碘美普尔	iomiprol	污泥	USE + SPE	LC/MS/MS	[29]
	碘普罗胺	iopromide	污水	SPE	LC/MS/MS	[30]
麝香	吐纳麝香 (AHTN)	tonalide	污水	SPME	GC/MS	[31]
			污泥	LSE	GC/MS	[32]
	佳乐麝香 (HHCB)	gallaxolide	污水	LLE	GC/MS	[32]
			污泥	索氏提取	GC/MS	[33]
	麝香酮	musk ketone	污泥	LSE + GPC + SPE	HRGC/MS	[34]
	二甲苯麝香	musk xylene	污泥	LSE + GPC + SPE	HRGC/MS	[35]
其他	咖啡因	caffeine	污水	SPE	GC/MS	[36]
	异环磷酸胺	ifosfamide	污水	SPE	LC/MS/MS	[37]
	蔡心安	propanolol	污水	SPE	LC/MS/MS	[36]
	卡马西平	carbamazepine	污水	SPE	GC/MS	[38]

说明:LLE—液液萃取;LSE—液固萃取;SPME—固相微萃取;SPE—固相萃取;GPC—凝胶渗透色谱;USE—超声溶剂萃取;PLE—压力溶剂萃取;DAD—二极管阵列检测器;FLD—荧光检测器。HRGC—高分辨率气相色谱

厂污泥对¹⁴C睾丸激素的矿化率在 55%~65%,总去除率达到 95%。从所得的一级反应速率常数来看,合成雌激素¹⁴C-17 α -乙炔基雌二醇(¹⁴C-EE2)的常数仅为天然雌激素的 1/25,且在 24 h 内,仅有 40%的¹⁴C-EE₂被矿化为¹⁴CO₂。温度的改变对¹⁴C-EE₂的矿化有较明显的影响。结果表明,城市污水处理厂污泥对天然的雌激素具有降解能力,但对于合成雌激素 EE2 的降解能力较弱。城市污水处理厂污泥对采用¹⁴C 标记的抗生素药物青霉素(benzylpenicillin),头孢曲松(ceftriaxone)和甲氧苄啶(trimethoprim)^[40]的生物降解实验表明,约有 25%的青霉素被完全矿化,而头孢曲松和甲氧苄啶则几乎不能被矿化降解。

城市污泥中也检测到存在一定含量的 PPCPs,说明部分 PPCPs 可通过污泥的吸附而被去除,并随着污泥的外排和利用进入环境中。如在瑞士的活性污泥中,吐纳麝香(AHTN)和佳乐麝香(HHCB)的含量为 2.3~8.5 $\mu\text{g/g}$,消化污泥中的含量为 6.6~15 $\mu\text{g/g}$ 。在德国,这 2 种麝香在活性污泥中的浓度为 1.4 $\mu\text{g/g}$ (AHTN)~6.5 $\mu\text{g/g}$ (HHCB)。此外,在德国的 5 个污水厂污泥样品的检测中,双氯芬酸的浓度为 0.20~0.45 $\mu\text{g/g}$ ^[29]。由于 PPCPs 种类繁多,物质特性相差较大,污泥并非对所有的 PPCPs 都有很好的吸附。Temes 等^[41]对随机取样的污泥样品进行了分析测定,并没有检测出目标极性药品及显影剂,说明污泥吸附对这类物质在污水厂的去

除贡献很小。通过对药品及多环麝香在污泥中的固水分配系数 K_d 的测定发现,极性药品的 K_d 值一般低于 100 L/kg,相当于不到 5%的吸附量,而双氯芬酸的 K_d 为 450 L/kg,可认为是由低 pH 下其质子化作用引起的。麝香类的 K_d 达 4 900~5 300 L/kg,显示了污泥对其有很强的吸附能力,甚至吸附量可达 50%~60%。

PPCPs 在生物作用下部分被完全矿化,还有部分可能被代谢为中间产物,并随着污水和污泥排放进入环境中。Miao 等^[42]研究了抗癫痫药卡马西平

(carbamazepine, CBZ) 及其 5 种主要代谢物 10, 11-2H-10, 11 环氧化卡马西平 (CBZ-EP)、11-2H-10, 11-环氧化卡马西平 (CBZ-DDH)、2 羟基卡马西平 (CBZ-2OH)、3 羟基卡马西平 (CBZ-3OH)、10, 11-2H-10 羟基卡马西平 (CBZ-10OH) 在加拿大城市污水处理厂的污泥和污水相中的分布。在初级污泥(沉砂池污泥)中 CBZ、CBZ-2OH、CBZ-3OH 和 CBZ-DDH 分别为 69. 6、1. 9、1. 6 和 7. 5 g/kg (干重);在经消化、稳定化处理的污泥中,分别为 258. 1、3. 4、4. 3 和 15. 4 g/kg。

表 2 城市污水处理厂中的一些典型 PPCPs

Table 2 Some typical PPCPs found in municipal wastewater treatment plants

目标物		污水厂数	污水厂主要工艺	进水浓度		国家和时间	参考文献
中文名称	英文名称			(μg/L)	(μg/L)		
阿司匹林	acetylsalicylic acid	12	CAS, CAS + 过滤, Logpon	13. 7	0. 106	加拿大, 2002	[11]
		49	澄清 + 曝气池 + 澄清		0. 22	德国, 1996	[16]
磺胺甲恶唑	sulfamethoxazole	2	活性污泥		0. 08	法国, 2001	[3]
		3	活性污泥		0. 01	意大利, 2001	[3]
布洛芬	ibuprofen	6	活性污泥	0. 49	0. 11	意大利, 2004	[25]
		1	活性污泥 + 化学除磷	3. 59	0. 15	瑞典, 2002	[39]
		5	活性污泥	0. 75	0. 05	日本, 2001~2003	[2]
双氯芬酸	diclofenac	3	活性污泥 + FeCl ₃ 沉淀	1. 2	1. 1	瑞士, 2002~2004	[46]
		7	化学除磷 + 活性污泥, A ² O	0. 35	0. 27	芬兰, 2003	[47]
		1	活性污泥	356. 1	251. 0	加拿大, 2003	[45]
卡马西平	carbamazepine	30	澄清 + 曝气池 + 澄清		2. 1	德国, 1996	[16]
		6	活性污泥	0. 048	0. 112	意大利, 2004	[25]
		2	活性污泥		0. 70	法国, 2001	[3]
吉非贝齐	gemfibrozil	49	澄清 + 曝气池 + 澄清		0. 40	德国, 1996	[16]
		3	Fe + 活性污泥	1. 13	0. 99	芬兰, 2004	[48]
美多心安	metoprolol	1	活性污泥	3. 28	1. 75	西班牙, 2001~2002	[33]
		3	活性污泥		1. 97	意大利, 2001	[3]
萘普生	naproxen	2	CAS		0. 092	美国, 2002	[10]
		1	活性污泥		0. 8	希腊, 2001	[3]
三氯生	triclosan	2	CAS		0. 015	美国, 2002	[10]
		5	活性污泥	0. 51	0. 026	日本, 2001~2003	[2]
酮洛芬	ketoprofen	1	生物滴滤池 + 活性污泥	0. 58	0. 18	巴西, 1997	[49]
		12	CAS, CAS + 过滤, Logpon	0. 0295	0. 0076	加拿大, 2002	[11]
雌酮	estone	6	活性污泥	0. 044	0. 017	意大利, 2001	[50]
		1	活性污泥	147	0. 19	德国, 2000	[15]
咖啡因	caffeine	1	物理过滤	57. 4	33. 7	挪威, 2002	[51]
		4	活性污泥	1. 23	0. 76	新西兰, 2001	[34]
吐纳麝香 (AHTN)	tonalide	12	CAS, CAS + 过滤, Logpon	2. 031	0. 751	加拿大, 2002	[11]
		4	活性污泥	3. 18	1. 69	新西兰, 2001	[34]
佳乐麝香 (HHCB)	gallaxolide	12	CAS, CAS + 过滤, Logpon	0. 804	0. 274	加拿大, 2002	[11]
		1	活性污泥	6. 60	9. 30	西班牙, 2001~2002	[33]
碘普罗胺	iopromide	1	活性污泥	3. 3	4. 1	德国, 1998	[32]

在各处理单元的污水样品中均检测出 CBZ 及其 5 种代谢物,水相中 CBZ 的总去除率为 29%,而其代谢物没有被有效去除。由于亲疏水性的差异,

在污泥中主要是 CBZ,而在污水中主要是其代谢物 CBZ-DDH。

对污水处理厂而言,PPCPs 在各处理单元内的

归趋也有所不同。Carballa 等^[30]对西班牙某个城市污水处理厂内预处理池、初沉池、曝气池、二沉池等处理单元的 PPCPs (包括 2 种多环麝香、8 种药品和 3 种荷尔蒙) 分布情况进行了分析。结果表明,在初沉池中,麝香类物质获得较好的去除率,有 30%~50%;其次为 E2,去除率为 20%;其他物质未有明显去除效果。而好氧处理(活性污泥)对所有化合物均有一定程度的去除率(35%~75%)。在该污水厂中,麝香类物质的总去除率为 70%~90%,消炎类药品的去除率约为 65%,抗生素类药品为 60%,E2 的去除率为 65%。在瑞士的洛桑城市污水处理厂内^[43],污水经初沉池后,70%流量进入二级处理系统(活性污泥反应池+二沉池),30%流量进入物理化学处理(FeCl_3 混凝+沉淀)和生物膜过滤单元。氯贝酸、双氯芬酸在各处理单元含量几乎没有变化,说明其很难在污水处理厂内降解;布洛芬在经初沉池后含量基本保持不变;进入生物反应池的部分,去除率约为 27%;但物理化学处理单元并不能降低其浓度,说明这些工艺对该物质是无效的。酮洛芬在该污水厂的总去除率约为 19%,其中初沉池去除率为 4%,生物反应池的去除率为 8%,物理化学处理单元的去除率为 20%。甲芬那酸(mefenamic acid)在生物反应池和物理化学处理单元均有较好的去除效果,平均分别为 40%和 30%,而初沉池中的去除率仅为 4%。

3 PPCPs 减量化技术研究

目前采用的污水中 PPCPs 的减量化技术主要有生物法(厌氧、好氧)^[50,51];高级化学氧化法(AOP),包括 O_3 、 H_2O_2 / O_3 ^[52]、 ClO_2 ^[53]、电化学氧化^[54]、光降解^[3]、UV^[42]等;活性炭吸附法^[55];膜过滤^[56]。

生物法是城市污水处理中普遍采用的方法。Temes 等^[50]采用好氧间歇实验,研究了类固醇激素(口服避孕药等)的迁移转化途径。结果表明,E2 被氧化为 E1 的速率与时间成线性相关,实验中检测到 E1 降解的中间产物。EE2 在试验中不被降解,而睾丸激素能很快被降解,并通过脱甲基化产生少量 EE2。厌氧消化污泥对 PPCPs 的降解研究表明^[51],抗生素、天然雌激素、麝香及萘普生均有很高的去除率,而卡马西平几乎不能降解,其他的药品如镇静剂、消炎剂、显影剂均有一定的去除率,在 20%~60%。

高级氧化技术(AOPs)可用于城市污水处理厂出水的深度处理,进一步降低 PPCPs 的含量。AOPs 通过产生氧化性很强的自由基(主要是 $\cdot\text{OH}$),实现 PPCPs 的完全降解或提高其可生化性。目前 O_3 及其联合技术是研究最多的 AOPs。Temes 等^[52]采用 O_3 、 O_3 /UV、 O_3 / H_2O_2 ,对德国一城市污水处理厂的出水进行深度处理,以去除其中的 PPCPs (包括 5 种抗生素、5 种 β 受体阻滞剂、4 种消炎剂、2 种血脂调节剂、1 种抗癫痫剂、4 种显影剂和 2 种麝香)。在 O_3 的使用量为 10~15 mg/L,接触时间为 18 min 时,除显影剂外,其他 PPCPs 在出水中均低于检测限。在 O_3 剂量 15 mg/L 时,泛影酸钠的去除率不到 14%,其他非离子显影剂的去除率可达 80%以上。采用 O_3 /UV、 O_3 / H_2O_2 技术,对于显影剂的去除率并没有比单独使用 O_3 时有明显提高。 ClO_2 和 UV 既可作为消毒剂使用,也可用于氧化去除污水中的 PPCPs。 ClO_2 ^[53]对磺胺类抗生素、大环内酯抗生素、EE2,消炎药均有较好的氧化去除率,然而对其他类药品,如抗肿瘤药,血脂调节药、显影剂的氧化去除能力很弱。UV 作用下,情况较为复杂,有的物质可能会较作用前含量有所增加。如卡马西平和多环麝香 HHCB, AHTN 在 UV 作用后^[42],出水中浓度均发现增大,这可能是由于 UV 的照射,使得物质的结合体结构发生变化,形成了自由体,并可能使基质中的物质间相互作用改变,更多的目标物被释放进液相中而被检出。

PPCPs 还可采用活性炭吸附、膜过滤去除。Nowotny 等^[55]研究了粉末活性炭(PAC)吸附城市污水厂出水中的微量污染物包括 10 种药品、4 种显影剂、8 种工业化合物的性能。在 PAC 投加量为 10 mg/L (一般认为这在经济上可行)时,除了显影剂外,其他药品均有很好的吸附效果,去除率很高。投加量达 70 mg/L 时,显影剂(除泛影酸外)被降低到其初始浓度的 1%。在 PAC 为 100 mg/L 时,泛影酸有 80% 的去除率。Cartinella 等^[56]采用接触式膜蒸馏(DCMD)和正向渗透(FO)去除废水中的天然荷尔蒙 E1, E2。膜蒸馏(MD)是一种膜分离工艺,通过蒸发作用使挥发性的溶质或挥发性的溶剂(如果溶质为非挥发性的)透过疏水性的微孔膜来实现物质的传递。MD 具有对非挥发性物质截留率高,操作温度、压力低,供液与膜的相互作用小等优点。DCMD 是 MD 的一种,在膜的两侧均有溶液(即供液水流和产品水流)。供液侧的热水蒸发透过膜进

入另一侧(产品水侧),受到冷却、浓缩,汇入产品水。RO是利用膜两侧的渗透压差作为驱动力的膜反应器,而不是象 RO 利用外界供给水压作为驱动力。DCMD 对 2 种荷尔蒙的截留率在 99.5% 以上,且可维持较恒定的通量;RO 对荷尔蒙的去除率与实验运行的时间及供液的化学性质有关,一般为 77%~99%。

4 我国城市污水中 PPCPs 研究现状

2003 年,我国已是世界上最大的药品生产国,2004 年已成为全球最大的药品市场之一。据统计,我国有医药生产厂家 6 700 个,商业流通企业 16 000 余家,青霉素年产量为 28 000 t(占世界总产量的 60%),土霉素年产量为 10 000 t(占世界总产量的 65%),氯氢强力霉素和头孢菌素也是产量世界第一。我国的抗生素使用量巨大,70% 的处方药都是抗生素类药^[13]。另外我国还有难以统计的非处方药物(OTC)消费。OTC 市场需求增长速度最近几年都保持在 35% 以上。到 2010 年,OTC 市场将占到整个药品市场的 50% 以上。我国也是麝香生产大国,到 2000 年底,已生产销售合成麝香数千千克。麝香既广泛用于香料业,也被用于中成药中,如安宫牛黄丸、速效救心丹、片仔磷和云南白药等。这些 PPCPs 经利用后,主要随污水管道进入城市污水处理厂。

曾祥英^[14]研究了广东省 3 个污水处理厂的污泥和一个污水厂处理工艺中多环麝香的分布。在 3 个城市污水处理厂的外排污泥中,多环麝香的含量相当高,其中 HHCB 为 5.416~21.214 mg/kg(干重),AHTN 为 0.715~6.195 mg/kg(干重),是 2 种主要的多环麝香。对一个污水厂处理过程的监测表明,进水中含有相当高浓度的多环麝香,它们主要富集在颗粒相上,有 88% 以上的 HHCB 和 82% 以上的 AHTN。经初次沉淀处理后,进水中约 53% 的开许梅龙(DPMI),57.93% 的 HHCB 和 25.37% 的 AHTN 随着污水中大颗粒的沉淀而迁移进入污泥中,并通过浓缩污泥进入环境。经活性污泥处理和二次沉淀后,大部分的多环麝香也吸附在活性污泥上,并随着污泥的排放而进入环境中,少量的多环麝香被微生物氧化降解。对广州市的 2 个城市污水处理厂中抗生素类药物的分布情况的研究结果显示^[13],进水中,磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺甲恶唑(SMX)、氧氟沙星(OFX)和氯霉素(CAP)的浓度

分别为 5.10~5.15 $\mu\text{g/L}$ 、5.45~7.91 $\mu\text{g/L}$ 、3.52~5.56 $\mu\text{g/L}$ 和 1.73~2.43 $\mu\text{g/L}$ 。机械沉淀后,抗生素药物的浓度没有明显改变。经活性污泥处理后,SDZ 和 CAP 量未检出,约 83% 的 OFX 被去除。金士威等^[57]对武汉市沙湖污水处理厂进出水中类固醇雌激素:E1、E2、雌三醇(E3)、EE2、乙炔雌酚(DES)的含量进行了测定,结果表明进水中的雌激素浓度(EE2 除外)为 6.5~64.8 ng/L;除 EE2 和 E3 外,出水中的浓度为 3.2~31.5 ng/L,这表明现有的污水处理工艺还有待进一步改进。在类固醇雌激素的减量化技术方面,邓欢欢等^[58]对普通小球藻、铜绿微囊藻和柱胞鱼腥藻引发水中 EE2 的光降解进行了研究。在 250 W 高压汞灯(HBML, $\lambda \geq 365$)的照射及一定藻浓度下,EE2 的光降解率可达 19%~20%。光通量大、藻浓度高及 EE2 初始浓度低有利于提高 EE2 的光降解速率。总体来看,目前我国有关城市污水中的 PPCPs 的研究报道零星稀少,并且研究的目标物种类和数量均较少,其环境风险尚未引起足够的重视。

对于环境中的 PPCPs,最好的防治方法是源头控制。如加强对药品生产和使用的管理,健全过期药品的收回、处理措施,强化药品生产废水的处理,进行尿液的分离与处置等。然而这需要政策的支持、大量资金的投入、公众意识的形成和基础设施的建设,是一个长期的过程。对于目前来说,利用污水处理设施实现 PPCPs 的减量化十分必要,也更易实现。因此,我国应重视 PPCPs 问题,尽快开展我国城市污水处理厂中的 PPCPs 分布调查和迁移转化规律研究,加强城市污水中 PPCPs 减量化技术研究,开展其环境风险评价。需提及的是,我国的中医药研究与应用历史悠久,经过数千年的发展,国内已经形成了相对比较成熟的民族医药体系。目前国内中药企业达 1 000 多家,可生产中成药 4 000 余种,产量也由 1998 年的 34.28 万 t 增长到目前的 60.29 万 t,中成药和中药饮片的销售占国内医药市场份额的三成以上。这有可能使我国的城市污水中 PPCPs 的含量和分布呈现出明显不同的地域性特征。

5 结 语

微量存在的 PPCPs 带来的人类健康和生态环境安全风险已日益引起普遍关注,城市污水处理厂的出水排放,是其进入环境的主要途径之一。PPCPs 在污水厂的分布和归趋随地区、污水处理工

艺和 PPCPs 自身结构的不同而变化。目前的研究多集中在污水中 PPCPs 的分析检测技术和城市污水处理厂中的分布。但是随着分析检测技术的发展,越来越多的 PPCPs 及其代谢物被检出,污水处理厂出水的环境风险评价将会引起更多的关注,适合城市污水处理厂的 PPCPs 减量化技术是未来的一个研究重点。我国是 PPCPs 的生产和消费大国,但关于城市污水中 PPCPs 的研究报道非常少,对其尚未引起足够重视;当前,应结合我国 PPCPs 特点,尽快开展广泛而深入的城市污水中典型 PPCPs 的分布调查和迁移转化规律研究,开发新型的控制技术,进而改进城市污水处理厂现有的处理工艺。在此基础上,重视开展城市污水厂出水及水环境中微量 PPCPs 的环境风险评价,为制定更严格的水质标准提供技术支持。

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 *Environ Sci Technol*, **2002**, 36(6): 1202~1211
- [2] Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., *et al* Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment *Water Research*, **2006**, 40(17): 3297~3303
- [3] Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment *Chemosphere*, **2003**, 50(10): 1319~1330
- [4] Pedersen J. A., Yeager M. A., Suffet I. H. Xenobiotic organic compounds in runoff from fields irrigated with treated wastewater *J. Agric Food Chem.*, **2003**, 51(5): 1360~1372
- [5] Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data *Toxicology Letters*, **2002**, 131(1~2): 5~17
- [6] Stackelberg P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., *et al* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant *Science of the Total Environment*, **2004**, 329(1~3): 99~113
- [7] 胡洪营,王超,郭美婷. 药品和个人护理用品 (PPCPs) 对环境的污染现状与研究进展. *生态环境*, **2005**, 14(6): 947~952
- [8] Kot-Wasik A., Debska J., Namiesnik J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products *Trends in Analytical Chemistry*, **2007**, 26(6): 557~568
- [9] Boyd G. R., Palmeri J. M., Zhang S., *et al* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St John in New Orleans, Louisiana, USA. *Science of the Total Environment*, **2004**, 333(1~3): 137~148
- [10] Boyd G. R., Reemtsma H., Grimm D. A., *et al* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada *Science of the Total Environment*, **2003**, 311(1~3): 135~149
- [11] Lishman L., Smyth S. A., Sarafin K., *et al* Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada *Science of the Total Environment*, **2006**, 367(2~3): 544~558
- [12] 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 *Environ Sci Technol*, **2005**, 39(21): 8220~8226
- [13] Peng X., Wang Z., Kuang W., *et al* A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China *Science of the Total Environment*, **2006**, 371: 314~322
- [14] 曾祥英. 污水处理厂多环麝香污染物的分布特征及去除途径的初步研究 [博士学位论文]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, **2005**
- [15] Temes T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers *Water Research*, **1998**, 32(11): 3245~3260
- [16] Lee H. B., Peart T. E., Svoboda M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1094(1~2): 122~129
- [17] Gomez M. J., Martinez Bueno M. J., Lacorte S., *et al* Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast *Chemosphere*, **2007**, 66(6): 993~1002
- [18] Agüera A., Mezcua M., Mocholi F., *et al* Application

- of gas chromatography-hybrid chemical ionization mass spectrometry to the analysis of diclofenac in wastewater samples *Journal of Chromatography A*, **2006**, 1133(1~2): 287~292
- [19] Gobel A., Thomsen A., Mc Ardell C. S., *et al* Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1085(2): 179~189
- [20] Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., *et al* Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy *Environ Sci Technol*, **2006**, 40(1): 357~363
- [21] Golet E. M., Strehler A., Alder A. C., *et al* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase Extraction *Anal Chem*, **2002**, 74(21): 5455~5462
- [22] Lindberg R. H., Wennberg P., Johansson M. I., *et al* Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden *Environ Sci Technol*, **2005**, 39(10): 3421~3429
- [23] Buser H. R., Poiger T., Muller M. D. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater *Environ Sci Technol*, **1999**, 33(15): 2529~2535
- [24] Hilton M. J., Thomas K. V. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, **2003**, 1015(1~2): 129~141
- [25] Baronti C., Curini R., D'Ascenzo G., *et al* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water *Environ Sci Technol*, **2000**, 34(24): 5059~5066
- [26] Andersen H., Siegrist H., Halling-Sorensen B., *et al* Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant *Environ Sci Technol*, **2003**, 37(18): 4021~4026
- [27] Lopez de Alda M. J., Barcelo D. Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection *Journal of Chromatography A*, **2001**, 911(2): 203~210
- [28] Temes T. A., Hirsch R. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment *Environ Sci Technol*, **2000**, 34(13): 2741~2748
- [29] Temes T. A., Bonerz M., Hermann N., *et al* Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1067(1~2): 213~223
- [30] Carballa M., Omil F., Lema J. M., *et al* Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant *Water Research*, **2004**, 38(12): 2918~2926
- [31] Artola-Garicano E., Borkent I., Hemens J. L. M., *et al* Removal of two polycyclic musks in sewage treatment plants: Freely dissolved and total concentrations *Environ Sci Technol*, **2003**, 37(14): 3111~3116
- [32] Berset J. D., Kupper T., Etter R., *et al* Considerations about the enantioselective transformation of polycyclic musks in wastewater, treated wastewater and sewage sludge and analysis of their fate in a sequencing batch reactor plant *Chemosphere*, **2004**, 57(8): 987~996
- [33] Zeng X., Sheng G., Xiong Y., *et al* Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EHMS *Chemosphere*, **2005**, 60(6): 817~823
- [34] Berset J. D., Bigler P., Herren D. Analysis of nitro musk compounds and their amino metabolites in liquid sewage sludges using NMR and mass spectrometry *Anal Chem*, **2000**, 72(9): 2124~2131
- [35] Herren D., Berset J. D. Nitro musks, nitro musk amino metabolites and polycyclic musks in sewage sludges: Quantitative determination by HRGC-ion-trap-MS/MS and mass spectral characterization of the amino metabolites *Chemosphere*, **2000**, 40(5): 565~574
- [36] Bendz D., Paxeus N. A., Ginn T. R., *et al* Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, 122(3): 195~204
- [37] Buerge I. J., Buser H. R., Poiger T., *et al* Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters *Environ Sci Technol*, **2006**, 40(23): 7242~7250
- [38] Carballa M., Omil F., Lema J. M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment *Water Research*, **2005**, 39: 4790~4796
- [39] Layton A. C., Gregory B. W., Seward J. R., *et al* Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U. S. A. *Environ Sci Technol*, **2000**, 34(18): 3925~3931

- [40] Junker T, Alexy R, Knacker T, *et al* Biodegradability of ^{14}C -labeled antibiotics in a modified laboratory scale sewage treatment plant at environmentally relevant concentrations *Environ Sci Technol*, **2006**, 40 (1): 318~324
- [41] Temes T A, Hermann N, Bonerz M, *et al* A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge *Water Research*, **2004**, 38 (19): 4075~4084
- [42] Miao X S, Yang J J, Metcalfe C D. Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant *Environ Sci Technol*, **2005**, 39 (19): 7469~7475
- [43] Tauxe-Wuersch A, De Alencastro L E, Grandjean D, *et al* Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment *Water Research*, **2005**, 39 (9): 1761~1772
- [44] Lindqvist N, Tuhkanen T, Krönberg L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters *Water Research*, **2005**, 39 (11): 2219~2228
- [45] Vieno N M, Tuhkanen T, Krönberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection *Journal of Chromatography A*, **2006**, 1134 (1~2): 101~111
- [46] Stumpf M, Temes T A, Wilken R D, *et al* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil *Science of the Total Environment*, **1999**, 225 (1~2): 135~141
- [47] D'Ascenzo G, Di Corcia A, Gentili A, *et al* Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities *Science of the Total Environment*, **2003**, 302 (1~3): 199~209
- [48] Temes T, Bonerz M, Schmidt T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, **2001**, 938 (1~2): 175~185
- [49] Weigel S, Berger U, Jensen E, *et al* Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites *Chemosphere*, **2004**, 56 (6): 583~592
- [50] Temes T A, Kreckel P, Mueller J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II Aerobic batch experiments with activated sludge *Science of the Total Environment*, **1999**, 225 (1~2): 91~99
- [51] Carballea M, Omil F, Temes T, *et al* Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge *Water Research*, **2007**, 41 (10): 2139~2150
- [52] Temes T A, Stuber J, Hermann N, *et al* Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, **2003**, 37 (8): 1976~1982
- [53] Huber M M, Korhonen S, Temes T A, *et al* Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide *Water Research*, **2005**, 39 (15): 3607~3617
- [54] Carlesi Jara C, Fino D, Specchia V, *et al* Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, 70 (1~4): 479~487
- [55] Nowotny N, Epp B, Von Sonntag C, *et al* Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon *Environ Sci Technol*, **2007**, 41 (6): 2050~2055
- [56] Cartinella J L, Cath T Y, Flynn M T, *et al* Removal of natural steroid hormones from wastewater using membrane contactor processes *Environ Sci Technol*, **2006**, 40 (23): 7381~7386
- [57] 金士威, 盈徐, 阳惠, 等. 污水中 8 种雌激素化合物的定量测定. *中国给水排水*, **2005**, 21 (12): 94~97
- [58] 邓欢欢, 葛利云, 吴峰, 等. 三种藻类引发水中 17 α -乙炔基雌二醇的光降解实验研究. *环境工程学报*, **2007**, 1 (6): 25~29