

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.02.001

# 水环境中药物污染、检测及去除研究进展

杨晓凡<sup>1,2,3</sup>, 陆光华<sup>1</sup>, 万 杰<sup>3</sup>, 刘建超<sup>1</sup>, 李志华<sup>1</sup>

(1. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;  
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 安徽工程大学生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要**: 分析国内外水体中药物污染现状及其差异, 详述水环境中痕量药物残留分析典型流程及固相萃取结合色谱-质谱联用的检测方法, 总结污水处理厂、传统氧化工艺、高级氧化工艺、活性炭吸附和新型水处理技术去除效果和机理, 认为在我国对各类水体进行药物污染调查、明确“优先污染药物”及研究水处理工艺药物去除效果等方面是今后研究的重点。

**关键词**: 水环境; 药物污染; 检测; 去除率

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-6933(2012)02-0001-07

## A review of residue, detection, and removal of pharmaceuticals in aquatic environment

YANG Xiao-fan<sup>1,2,3</sup>, LU Guang-hua<sup>1</sup>, WAN Jie<sup>3</sup>, LIU Jian-chao<sup>1</sup>, LI Zhi-hua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;  
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;  
3. College of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

**Abstract**: This paper presents a review of the current status and domestic and external differences in the research of pharmaceutical contamination in the aquatic environment, and elaborates on the typical detection process of trace pharmaceutical residue and the method of solid phase extraction combined with chromatography-mass spectrometry. The removal effects and mechanisms of several technological processes, including wastewater treatment, traditional oxidation, advanced oxidation, active carbon adsorption, and new water treatment technology, are summarized. It is pointed out that future research in China should focus on water pollution survey, priority pharmaceutical pollutants, and evaluation of the removal effects of water treatment technology.

**Key words**: aquatic environment; pharmaceutical contamination; detection; removal rate

过去几十年,学者们在污染物研究领域更多关注常规的“优先”污染物,特别是那些持久性有机污染物(POPs)、重金属、具有急慢性毒性的农药及化工产品 and 中间产物。然而这类化学品仅仅是整个环境风险评价体系中的一部分,另一类数量巨大、生物活性复杂的新兴污染物却在过去几十年中很少被提及和研究,而这类新兴污染物中绝大部分是我们目前大量使用的人用和兽用药物。

据估计,全世界每年消耗 10 万 t 以上的药物,

欧洲至少有 3 000 种以上药品在被广泛使用,包括消炎止痛药、抗生素、抗菌药、降血脂药、 $\beta$ -阻滞剂、激素、类固醇、抗癌药、镇静剂、癫痫药、利尿剂、X 射线显影剂、咖啡因等<sup>[1]</sup>。畜禽业药物使用量巨大,很多抗生素和药物不但作为治疗剂,同时还用作畜牧业饲料添加剂。1997 年丹麦使用抗生素 150 t,其中超过 100 t 用于畜禽养殖业<sup>[2]</sup>。根据忧思科学家联盟(Union of Concerned Scientists,或 UCS)报道,在美国每年生产 1.6 万 t 的抗生素,其中有 70% 用于非治

基金项目: 国家自然科学基金(51079049), 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002), 芜湖市科技计划(C2010)

作者简介: 杨晓凡(1978—)男, 博士研究生, 研究方向为环境毒理与水污染治理。E-mail: xiaofan108@126.com

通讯作者: 陆光华 教授。E-mail: ghlh@hhu.edu.cn

疗性的生长促进剂<sup>[3]</sup>。目前大部分污水处理厂是针对传统意义上的污染物设计,导致低浓度药物活性物质持续不断地排入水环境,对水生生物及人体健康形成潜在的威胁<sup>[4]</sup>。

## 1 国内外水体中药物污染现状

在国外,水环境中药物污染研究开展较早,各类药物污染在污水处理厂、地表水、地下水及饮用水等各类水体中被频繁检出。Kuster 等<sup>[5]</sup>调查了 21 种不同类痕量化合物在西班牙 Lobegat 河流域的分步情况,检测出 13 种常用药物,其中布洛芬、双氯酚酸、三氯生、雌激素在污水处理厂的出水和自然河水中均有较高检出浓度,双氯酚酸最高质量浓度达到 1200 ng/L。ROBERTS 等<sup>[6]</sup>在英国 TYNE 河下游段检测到了克霉唑、右旋丙氧芬、红霉素、布洛芬、心得安、它莫西林和甲氧苄氨嘧啶共 7 种常用药物,其中布洛芬浓度最高达到 2370 ng/L。Tamtam 等<sup>[7]</sup>调查了不同水文条件下塞纳河中喹诺酮类、磺胺类、二氨基嘧啶类和硝基咪唑类药物残留分布特性,发现诺氟沙星、磺胺甲噁唑和氟甲喹 3 种药物具有较高的检出率,最高检测质量浓度分别为 163 ng/L、544 ng/L 和 32 ng/L。值得注意的是近几年在饮用水中药物污染检出频率增大,Kuster<sup>[5]</sup>在饮用水中样品中检出了硫酸雌酮,Reddersent 等<sup>[8]</sup>在饮用水中发现了解热镇痛药安替比林( $\rho = 400$  ng/L)、异丙基安替比林( $\rho = 270$  ng/L),Grujic 等<sup>[9]</sup>在地下水发现了阿厅霉素和卡马咪嗪,其中阿厅霉素质量浓度高达 140 ng/L。

在国内,对水环境痕量药物污染关注时间较迟。Richardson<sup>[4]</sup>于 2005 年撰文表达了对中国香港和珠江流域药物污染问题的担忧。叶计朋等<sup>[10]</sup>调查了 9 种典型抗生素类药物在珠江三角洲重要水体的污染特征,结果显示,珠江广州河段(枯季)和深圳河抗生素药物污染严重,最高质量浓度 1340 ng/L,大部分抗生素质量浓度明显高于美国、欧洲等发达国家河流中药物质量浓度,红霉素(脱水)、磺胺甲噁唑等与国外污水中质量浓度水平相当甚至更高。叶赛等<sup>[11]</sup>对环渤海海域磺胺类药物的质量浓度进行了调查,发现磺胺类药物污染较为普遍。Luo 等<sup>[12]</sup>于近期发表了中国海河流域四环素、磺胺类、喹诺酮及大环内酯类抗生素的分布情况,共检测出 10 种抗生素,最高质量浓度为 385 ng/L,指出流域内水产养殖和畜牧业是导致海河流域药物污染的根源。

相对于国外,国内水体中药物污染特点是污染药物大都是抗生素,特别是磺胺类、大环内酯类、喹诺酮类抗生素,而欧美等发达国家频繁检出的 $\beta$ -受体阻滞剂、抗焦虑药、解热镇痛药、抗癫痫及调脂降压药,在我国水体检测的相关报道文献几乎空白。

抗生素的频繁检出与我国的抗生素的滥用有很大的关系。在欧美发达国家,药物管理比较严格,抗生素是处方类药物,使用有严格的规定,但是在这些国家的水体中抗生素的检出仍然比较频繁。导致国内外药物污染差异性现象可能是因为我国水体中这类药物的浓度低,也有可能是分析仪器和检测方法问题。由于我国药物使用量逐年增加,药物对水体的污染将有进一步加剧的可能。

## 2 水样分析检测

药物经过污水处理厂的处理,自然水体中的水解、光解、生物降解及自然稀释作用,以痕量级存在于自然水体中。环境样品基质极为复杂,药物污染种类繁多,基质和目标化合物之间易发生复杂的物理和化学反应。从复杂的水样品基质中分离和浓缩出感兴趣的痕量组分,并且获得最高的回收率和最小的干扰是水环境痕量分析目标。典型的分析检测程序为取样-过滤-富集提取-净化-检测<sup>[13-14]</sup>(图 1)。

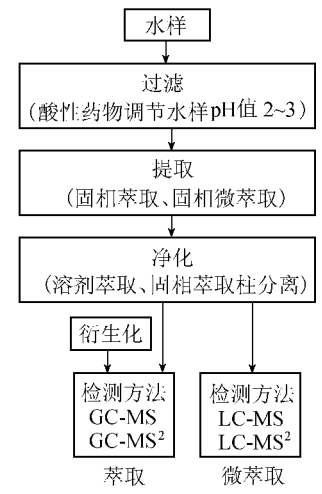


图 1 水环境中药物分析检测流程

取样:水环境是变化的体系,要求样品在时间或空间上具有一定的代表性。根据检测目的和要求可采用短时间采样、长时间采样或连续采样。水环境中含有大量的微生物,采样后尽量快速处理或低温保存,防止在运输或保存过程中水质变化及生物分解。

过滤:采样后一般使用 0.45  $\mu$ m 的玻璃纤维滤膜抽滤,去除漂浮物和微生物。药物大部分含有酸性基团, pH > 7 时以离子形式存在,酸化处理后<sup>[15-19]</sup>促使目标化合物在水溶液中以分子形式存在。根据目标化合物的特性加入一定量的  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,可以防止部分药物和  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等金属离子结合生成稳定的络合物<sup>[20]</sup>。

富集提取:富集提取的目标是最大限度地富集目标化合物,尽量减少干扰物,方法尽量简单、重现性好。传统的富集提取方法如溶剂萃取、固相萃取、蒸馏等至今仍在广泛使用,但是一种新的发展趋势正在逐渐形成——样品使用量和溶剂使用量少,具

有较强的选择性,操作简单、安全或自动化程度高。液相微萃取(LPME)和固相微萃取<sup>[21-22]</sup>(SPME)因使用溶剂和样品量少、污染小、易控制等优点,在水环境药物检测中有所应用,但是需要克服仪器灵敏度的限制。固相萃取(SPE)是目前水环境中应用最广泛的提取技术,基本符合目前检测仪器性能需求和水环境药物检测的特殊性。Grujic等<sup>[9]</sup>研究10种固相萃取柱对19种常用药物的添加回收实验,结果表明 Oasis HLB柱平均回收率较高。柱子填料性质不同对不同类型药物的吸附存在差异。表1列出了水

表1 水环境中药物的分析检测方法

药物名称	提取柱类型	检测方法	检出限/ (ng·L <sup>-1</sup> )	水环境 类别	参考文献
红霉素	SPE ( Isolut ENV + )	LC-MS <sup>2</sup>	12.0	自然水	[ 18 ]
	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	9.2	污水	[ 23 ]
	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	10.0	自然水	[ 7 ]
磺胺 甲噁唑	SPE ( Isolut ENV + )	LC-MS <sup>2</sup>	6.2	自然水	[ 18 ]
	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	10~20	自然水 污水	[ 24 ]
甲氧苄 氨嘧啶	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	10.0	自然水	[ 7 ]
	SPE ( Isolut ENV + )	LC-MS <sup>2</sup>	4.8	自然水	[ 18 ]
罗红 霉素	SPE ( Isolut ENV + )	LC-MS <sup>2</sup>	4.5	自然水	[ 18 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	6.7	污水	[ 25 ]
氧氟 沙星	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	10.0	自然水	[ 7 ]
	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	10~20	自然水 污水	[ 24 ]
诺氟沙星	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	10	自然水	[ 7 ]
	SPE ( PPL Bond-Elut )	LC-MS <sup>2</sup>	8.2	自然水	[ 18 ]
	SPE Isolute C18	LC-MS <sup>2</sup>	17.0	污水	[ 26 ]
阿替 洛尔	SPE Oasis MCX	LC-MS <sup>2</sup>	1.07	污水	[ 27 ]
	SPE ( PPL Bond-Elut )	LC-MS <sup>2</sup>	4.6	自然水	[ 18 ]
	SPE ( LiChrolut ENV + )	GC-MS	4	自然水	[ 28 ]
普萘 洛尔	SPE Oasis HLB	LC-MS <sup>2</sup>	9.7	污水	[ 23 ]
	SPE ( RP-C18 )	GC-MS	22	自然水	[ 18 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	30	自然水	[ 15 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	6.7	污水	[ 25 ]
安定	SPE LC-18	GC-MS <sup>2</sup>	0.8	自然水 污水	[ 19 ]
	SPE ( RP-C18 )	GC-MS	4.8	自然水	[ 18 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	20~50	污水	[ 17 ]
酮基 布洛芬	SPE Oasis HLB	GC-MS	1~10	自然水 污水	[ 16 ]
	SPE Strata X	GC-MS	2~6	自然水 污水	[ 29 ]
降固 醇酸	SPE ( RP-C18 )	GC-MS	5.3	自然水	[ 18 ]
	SPE C18	GC-MS	0.6~20	污水	[ 30 ]
	SPE Isolute C18	LC-MS <sup>2</sup>	60	污水	[ 26 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	1~10	自然水 污水	[ 16 ]
卡巴咪嗪	SPE ( RP-C18 )	GC-MS	9.6	自然水	[ 18 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	30	自然水	[ 15 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	22.2	污水	[ 25 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	1~10	自然水 污水	[ 16 ]
萘普生	SPE Oasis HLB	GC-MS	20~50	污水	[ 17 ]
	SPE Oasis HLB	GC-MS	6.7	污水	[ 25 ]

环境中最新的药物富集、分析检测方法。测定水体中挥发性药物,气体萃取技术亦即顶空技术使用较为成熟,常常配合气相色谱仪或气质联用仪使用。

**净化:**净化要求取决于仪器对杂质和目标化合物的分辨能力。固相萃取富集后,根据目标化合物的特性,选择合适的淋洗剂,有选择性地淋洗富集的各类化合物。可以使用柱层析淋洗或液相萃取等方法进一步净化。色谱和质谱的联合分析检测方法,对前处理的净化程度相对色谱检测要求降低,能够排除更多杂质对目标化合物的测定干扰。

**检测:**目前的研究表明,色谱和质谱的联用是检测水环境中微量或痕量药物的最有效的方法。色谱对化合物进行有效分离,质谱根据产生的分子和分子碎片信息进行定性和定量分析,提高了准确性和灵敏度。检测仪器有 LC-MS、LC-MS<sup>2</sup>、GC-MS 和 GC-MS<sup>2</sup>。LC-MS、LC-MS<sup>2</sup> 对偏极性药物具有通用性,适合大部分药物的检测,特别是各类抗生素的检测。GC-MS 和 GC-MS<sup>2</sup> 适合挥发性或偏疏水性药物的检测,对极性药物,或高温下不稳定药物,在使用 GC-MS 和 GC-MS<sup>2</sup> 检测过程前,进行衍生化。

早期的色谱技术有其自身优点,但是在检测水体中痕量的药物残留存在明显不足。色谱根据保留时间来定性,不具有专一性;检测器不灵敏,检测限很难达到要求;不同类别的药物多残留分析,检测范围较窄,需要更换检测器;色谱检测器不能得到更多分子内部信息,缺乏对未知样品的定性分析能力。色谱-质谱的联用,发挥了色谱快速分离和质谱灵敏定性的优点,能够快速检测出多种成分,提高了检测的灵敏度和精确度,使目前水环境中痕量药物多残留分析成为可能。

目前研究表明,固相萃取结合色谱-质谱联用的检测方法是水环境中痕量药物多组分检测的最有效方法,表1中相关文献利用该方法均能一次性检出十几至几十种痕量药物组分。不同种富集材料的 SPE 小柱的开发和应用,使前处理过程趋于标准化,解决了早期前处理方法杂乱和实验结果在不同实验室重复性差的问题。水环境中的痕量药物进行定性、定量检测,是对药物在水体环境中的迁移、转化及生态毒理效应等进行研究的关键。

### 3 药物污染去除研究

药物对水环境的污染研究是近10年刚刚兴起的研究新领域。目前的药物降解和去除研究基于水处理工艺展开,研究趋势从开始的传统水处理工艺向高级氧化工艺和新型水处理技术方向拓展。研究目的基于对现有处理工艺处理效果的评价或是对新

的处理方法探索。各种工艺或方法对不同药物去除率见表 2。

表 2 水环境中的药物处理方法及去除率

药物	初始质量浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	处理方法	去除率/%	参考文献
布洛酚	7.741 ~ 33.764		89	[ 6 ]
克霉唑	0.023 ~ 0.033	三级污水	55	
扑热息痛	5.529 ~ 69.570	处理	100	
降固醇酸	0 ~ 0.651		91	
碘胺嘧啶	5.15		100	[ 34 ]
磺胺甲噁唑	7.91	三级污水	100	
氧氟沙星	5.56	处理	85	
氯霉素	2.43		100	
28 种抗生素	0.006 ~ 1.4	二级污水处理	约 80	[ 20 ]
抗炎类			40 ~ 65	[ 25 ]
17 $\beta$ -雌二醇	0.6 ~ 6.6	二级污水	65	
磺胺甲噁唑		处理	60	
布洛酚	25	人工潜流	51	[ 35 ]
卡巴咪嗪	25	湿地	5	
双氯酚酸			88.3	[ 36 ]
布洛酚	100	二氧化硅	93.0	
降固醇酸		吸附	49.0	
降固醇酸			97.9	[ 37 ]
布洛酚	2	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化	99.4	
双氯酚酸			99.9	
17 $\beta$ -雌二醇	90	UV/TiO <sub>2</sub>	$\approx$ 98.0	[ 38 ]
酮基布洛酚			> 90	[ 39 ]
苯扎贝特	$\mu\text{g}$ 级	MBR(膜生物	> 90	
二甲苯氧庚酸		处理)	> 90	

### 3.1 污水处理厂

一般认为混凝-沉淀对药物去除没有显著影响,已被相关的研究文献证实<sup>[24,31]</sup>。Watkinson 等<sup>[20]</sup>研究发现普通污水处理厂对抗生素的总体去除率达 80% 以上,但不同的药物去除率差别比较大,对四环素类的去除率小于 50%。Peng 等<sup>[31]</sup>跟踪检测了广州两个污水处理厂污水处理过程中磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、氧氟沙星和氯霉素四种抗生素浓度,发现活性污泥处理是去除抗生素的有效途径。Carballa 等<sup>[25]</sup>也得出相同结果。Roberts 等<sup>[6]</sup>研究了三级污水处理厂的处理效果,发现 UV 处理对某些药物的去除起到了关键性作用(红霉素除外),但是即使是三级处理也不能完全去除所有的污染药物<sup>[32]</sup>。

药物的去除效率与药物本身的理化性质关联很大,吸附系数( $K_d$ )和辛醇-水分配系数( $\log K_{ow}$ )直接影响化合物在污水中的吸附和水固相的分配。 $K_d$ 越大物理吸附去除效果好,但常用药物的  $K_d$  正常值小于 500L/kg,这也正是各类初级处理效果差的原因。Tunkel 等<sup>[33]</sup>指出含有酯类、腈类及芳香醇类官能团的化合物有利于增加生物降解特性,而芳香胺基、碘基、硝基及偶氮基存在时则不利于生物降解。

### 3.2 传统氧化

臭氧氧化药物,主要通过两种方式:一种是直接与臭氧分子反应,反应缓慢且有明显的选择性;另一种是间接与臭氧分解产生的[·OH]反应,反应相当快,且没有选择性。臭氧和[·OH]的氧化电位分别是 2.07 eV 和 2.80 eV,从氧化电位上也能反映出氧化能力,但是臭氧的间接反应存在[·OH]的诱导问题,单独使用臭氧其氧化能力有限。氯作为水处理常用的消毒剂,对药物污染物也具有较强的氧化作用。氯对某些抗生素具有较强的去除效果<sup>[40]</sup>。氯溶解于水,迅速生成 HOCl 和 OCl<sup>-</sup>,真正起氧化作用的是 HOCl, OCl<sup>-</sup> 的氧化性很弱。氯不具有普遍氧化性,生成的氯代产物的稳定性和毒性令人担忧。普遍认为单独利用 O<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV 等氧化工艺,存在氧化能力不强,选择性高等缺点。

### 3.3 高级氧化

高级氧化技术主要包括芬顿氧化、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UVA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UVA/TiO<sub>2</sub>、光催化氧化等,产生的羟基自由基[·OH]氧化能力强,与水环境中的污染有机物能发生普遍的氧化反应。利用高级氧化技术研究药物的去除是目前研究的热点。氧化降解动力学模型、表观速率常数、转化产物及反应机理是研究的主要内容。不同组合的高级氧化技术对药物的去除及矿化能力有较大的区别,Esplugas<sup>[41]</sup>发现, O<sub>3</sub>/UVA/TiO<sub>2</sub> 相对 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/UVA、O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UVA 对新诺明具有更高的去除率及矿化率,去毒效果明显。

### 3.4 活性炭吸附

活性炭已经广泛商业化,常见有粒状活性炭(GAC)和粉状活性炭(PAC),粉状活性炭具有更好的去除效果。Westerhoff<sup>[42]</sup>研究发现,  $\rho = 5 \text{ mg/L}$  的粉状活性炭在接触 4 h 后能够去除水体中大部分的药物残留,对疏水性药物( $\log K_{ow} > 5$ )具有更好地去除效果,但是部分药物(布洛酚、眠尔通、磺胺甲噁唑和双氯酚酸)对活性炭吸附表现出顽强的抗性。有研究发现,二氧化硅对活性炭不易吸附的布洛酚和双氯酚酸等具较好的吸附性<sup>[36]</sup>,因此在吸附上联合使用存在互补性。

### 3.5 膜处理

膜处理技术是新型的水处理技术,主要包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。微滤、超滤和纳滤分离机理是压力差或电位差推动下的筛分离,反渗透的机理目前还没有公认的解释。微滤和超滤因孔径较大,分离药物效果差。Yoon 等<sup>[43-44]</sup>研究了超滤膜和纳滤膜对痕量药物的去除,发现超滤具有少许的去除效果是因为膜的吸附能力,而纳滤的去除机理主要是存在孔排斥效应,因此

具有更强的去除效果。纳滤膜和反渗透膜均为致密不对称膜,目前的研究表明两者对药物具有普遍截留作用,但因膜的物化性质不同对药物的截留存在差异<sup>[45-46]</sup>。

### 3.6 其他方法

Mendez<sup>[47]</sup>用 300 kHz 的超声波处理难降解药物布洛芬,30 min 内去除率达到 98%,但是水溶液中仍然存在溶解性有机碳。超声波作用机理主要有自由基作用、超声机械效应以及热裂解作用。超声波作用于水体时,形成大量微小气泡,气泡周围瞬时形成高温、高压的微环境,并伴随有激烈的空化效应及微射流作用, $H_2O$  及水体中的  $O_2$  在这种极端环境下产生  $\cdot OH$  及  $\cdot HO_2$  自由基。电化学氧化对微量药物污染有较好的去除效果,但有研究表明,有氧化副产物三氯甲烷( $THMs$ )的生成,生物毒性随氧化时间的增加而增加<sup>[48-49]</sup>。作用机理一般认为是直接电化学氧化过程和间接电化学氧化过程,直接电化学氧化指有机物直接在电极上失去电子,间接电化学氧化主要指通过羟基自由基的氧化过程。

单一的处理工艺均有本身的限制条件,不同工艺的组合能达到更高的去除效率。

活性炭和膜处理是典型的物理工艺,在药物去除过程中,不产生二次污染物,但是存在活性炭再生和膜清洗问题。化学方法很难充分降解,产生的副产物造成二次污染。近年来发展的膜生物反应器(MBR)是膜分离技术与生物处理的高效结合,处理药物微污染具有显著的优势<sup>[39-50]</sup>。有研究表明,超声波、微波、电场、磁场等对氧化及光催化氧化有机化合物具有促进或协同作用<sup>[51-54]</sup>,加剧化合物的矿化程度。可能的机理是诱导  $\cdot OH$  等自由基的生成或延长自由基的寿命。

单独用水环境中药物降解率是不能全面评价化学氧化去除工艺的优劣,从毒理学和安全评价角度上,各类氧化法的矿化程度( $TOC$  去除率)更具有意义。

## 4 展望

相对欧美国家,我国水环境中的药物污染研究还处于初阶段,但是药物污染状况呈加重趋势,其对生态风险和人体健康风险加大,势必要加强此方面的研究,笔者认为在以下几个方面具有较大的研究空间和研究意义:

a. 有必要对重要的湖泊、河流和水系进行药物污染调查和研究,掌握地表水或水源地等水体药物污染情况,评估其对生态系统及人体健康的影响,进一步规范我国药物的使用和管理。

b. 评价污水处理系统及饮用水处理系统的药物污染去除效果,优化水处理工艺或开发新的水处理工艺,阻止污染药物进入自然水体或饮用水系统。

c. 重点研究“优先污染药物”及其在水环境中的残留分布、迁移和转化行为。

d. 开发水环境中痕量药物多残留分析检测技术、研究灵敏的环境毒性生物标志物,能够为开展分布调查及毒理研究提供重要的技术支持。

e. 一些药物的降解产物不能完全矿化,仍有生物学活性<sup>[55]</sup>,有的甚至超过母体化合物<sup>[56]</sup>,鉴于此,有必要对药物的降解产物进行研究。

### 参考文献:

- [1] TERNES T A, JOSS A, SIEGRIST H. Peer Reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(20): 392-399.
- [2] JENSEN L B, BALODA S, BOYE M, et al. Antimicrobial resistance among *Pseudomonas spp.* and the *Bacillus cereus* group isolated from Danish agricultural soil[J]. Environment International, 2001, 26(7/8): 581-587.
- [3] SARMAHA K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [4] RICHARDSON B J, LAM P, MARTIN M. Emerging chemicals of concern: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(9): 913-920.
- [5] KUSTER M, ALDA M, HERNANDO M D, et al. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain) [J]. Journal of Hydrology, 2008, 358: 112-123.
- [6] ROBERTS P H, THOMAS K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment [J]. Science of The Total Environment, 2006, 356(1-3): 143-153.
- [7] TANTAM F, MERCIER F, LEBOT B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. Science of The Total Environment, 2008, 393(1): 84-95.
- [8] REDDERSEN K, HEBERER T D, NNBIER U. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water [J]. Chemosphere, 2002, 49(6): 539-544.
- [9] GRUJIC S, VASILJEVIC T, LAUSEVIC M. Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry

- [ J ]. *Journal of Chromatography A* ,2009 ,1216( 25 ) :4989-5000.
- [ 10 ] 叶计朋 邹世春 张干 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[ J ]. *生态环境* 2007 ,16( 2 ) 384-388.
- [ 11 ] 叶赛 张奎文 姚子伟 等. 环渤海海域磺胺类药物的含量特征[ J ]. *大连海事大学学报* 2007( 2 ) :71-74.
- [ 12 ] LUO Y ,XU L ,RYSZ M ,et al. Occurrence and Transport of tetracycline ,sulfonamide ,quinolone ,and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin ,China[ J ]. *Environ Sci Technol* , 2011 45( 5 ) :1827-1833.
- [ 13 ] THOMAS A T. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples[ J ]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2001 20( 8 ) 419-434.
- [ 14 ] FATTA D ,ACHILLEOS A ,NIKOLAOU A ,et al. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater[ J ]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2007 26( 6 ) 515-533.
- [ 15 ] MOLDOVAN Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania[ J ]. *Chemosphere* 2006 64( 11 ) :1808-1817.
- [ 16 ] ÖLLERS S ,SINGER H P ,FÄSSLER P ,et al. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water [ J ]. *Journal of Chromatography A* 2001 911( 2 ) 225-234.
- [ 17 ] RODR GUEZ I ,QUINTANA J B ,CARPINTEIRO J ,et al. Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry as tert.-butyldimethylsilyl derivatives[ J ]. *Journal of Chromatography A* ,2003 ,985( 1/ 2 ) 265-274.
- [ 18 ] SACHER F ,LANGE F T ,BRAUCH H ,et al. Pharmaceuticals in groundwaters :analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg , Germany [ J ]. *Journal of Chromatography A* 2001 938( 1/2 ) :199-210.
- [ 19 ] VERENITCH S S ,LOWE C J ,MAZUMDER A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry[ J ]. *Journal of Chromatography A* 2006 ,1116( 1/ 2 ) :193-203.
- [ 20 ] WATKINSON A J ,MURBY E J ,KOLPIN D W ,et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed : from wastewater to drinking water[ J ]. *Science of The Total Environment* 2009 407( 8 ) 2711-2723.
- [ 21 ] PAVLOVIC D M ,BABIC S ,HORVAT A J M ,et al. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals[ J ]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2007 26( 11 ) :1062-1075.
- [ 22 ] BALAKRISHNANV K ,TERRY K A ,TOITO J. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater :A comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction method[ J ]. *Journal of Chromatography A* 2006 ,1131( 1/2 ) :1-10.
- [ 23 ] GMEZ M J ,PETROVIC M ,FERN NDEZ-ALBA A R ,et al. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters [ J ]. *Journal of Chromatography A* 2006 ,1114( 2 ) 224-233.
- [ 24 ] BROWNK D ,KULIS J ,THOMSON B ,et al. Occurrence of antibiotics in hospital ,residential ,and dairy effluent ,municipal wastewater ,and the Rio Grande in New Mexico[ J ]. *Science of The Total Environment* 2006 366( 2/3 ) :772-783.
- [ 25 ] CARBALLA M ,OMIL F ,LEMA J M ,et al. Behavior of pharmaceuticals , cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[ J ]. *Water Research* ,2004 ,38( 12 ) :2918-2926.
- [ 26 ] HERNANDOM D ,PETROVIC M ,FERN A R ,et al. Analysis by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and acute toxicity evaluation fo[ beta ]-blockers and lipid-regulating agents in wastewater samples[ J ]. *Journal of Chromatography A* 2004 ,1046( 1/2 ) :133-140.
- [ 27 ] CASTIGLIONI S ,BAGNATI R ,CALAMARI D ,et al. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters[ J ]. *Journal of Chromatography A* ,2005 , 1092( 2 ) 206-215.
- [ 28 ] BOUND J P ,VOULVOULIS N. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers : implications for risk assessment[ J ]. *Water Research* 2006 40( 15 ) 2885-2892.
- [ 29 ] KOSJEK T ,HEATH E ,KRBAVICIC A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug ( NSAIDs ) residues in water samples[ J ]. *Environment International* ,2005 ,31( 5 ) :679-685.
- [ 30 ] KOUTSOUBA V ,HEBERER T ,FUHRMANN B ,et al. Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry [ J ]. *Chemosphere* 2003 51( 2 ) 69-75.
- [ 31 ] 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[ J ]. *Science of The Total Environment* 2006 371( 1/3 ) 314-322.
- [ 32 ] NADDEO V ,MERI S ,KASSINOS D ,et al. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation[ J ]. *Water Research* ,2009 ,43( 16 ) 4019-4027.
- [ 33 ] TUNKEL J ,HOWARD P H ,BOETHLING R S ,et al. Predicting ready biodegradability in the Japanese ministry of international trade and industry test [ J ]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2000 ,19( 10 ) 2478-2485.
- [ 34 ] 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[ J ]. Science of the Total Environment 2006 371 314-322.
- [ 35 ] MATAMOROS V ,CASELLES-OSORIO A ,GARC A J ,et al. Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland :a microcosm experiment[ J ]. Science of the Total Environment 2008 394( 1 ) :171-176.
- [ 36 ] BUI T X , CHOI H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15[ J ]. Journal of Hazardous Materials 2009 ,168( 2/3 ) :602-608.
- [ 37 ] ZWIENER C , FRIMMEL F H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water[ J ]. Water Research ,2000 ,34( 6 ) : 1881-1885.
- [ 38 ] NAKASHIMA T ,OHKO Y ,TRYK D A ,et al. Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO<sub>2</sub> photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets[ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 2002 ,151( 1/3 ) :207-212.
- [ 39 ] RADJENOVIC J ,PETROVIC M ,BARCEL D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor[ J ]. Anal Bioanal Chem 2007 ,387( 4 ) :1365-1377.
- [ 40 ] DODD M C ,HUANG C-H. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine :kinetics , mechanisms ,and pathways[ J ]. Environ Sci Technol ,2004 ,38( 21 ) :5607-5615.
- [ 41 ] ESPLUGAS S ,BILA D M ,KRAUSE L G T ,et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals ( EDCs ) and pharmaceuticals and personal care products ( PPCPs ) in water effluents[ J ]. Journal of Hazardous Materials 2007 ,149( 3 ) :631-642.
- [ 42 ] 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 ]. Environ Sci Technol 2005 ,39( 17 ) :6649-6663.
- [ 43 ] YOON Y ,WESTERHOFF P ,SNYDER S A ,et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes[ J ]. Desalination , 2007 202( 1/3 ) :16-23.
- [ 44 ] YOON Y , WESTERHOFF P , SNYDER S A , et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds ,pharmaceuticals and personal care products[ J ]. Journal of Membrane Science 2006 270( 1/2 ) :88-100.
- [ 45 ] KIMURA K ,TOSHIMA S ,AMY G ,et al. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds ( EDCs ) and pharmaceutical active compounds ( PhACs ) by RO membranes[ J ]. Journal of Membrane Science 2004 245( 1/2 ) :71-78.
- [ 46 ] KOSUTIC K ,DOLAR D ,ASPERGER D ,et al. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes [ J ]. Separation and Purification Technology 2007 53( 3 ) :244 -249.
- [ 47 ] ME NDEZ-ARRIAGA F ,TORRES-PALMA R A ,PTRIER C , et al. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen[ J ]. Water Research 2008 42( 16 ) :4243-4248.
- [ 48 ] RADJENOVIC J ,BAGASTYO A ,ROZENDAL R A ,et al. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes[ J ]. Water Research 2011 45( 4 ) :1579-1586.
- [ 49 ] PÉREZ G ,FERNÁNDEZ-ALBZ A R ,URTIAGA A M ,et al. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment[ J ]. Water Research ,2010 ,44( 9 ) : 2763-2772.
- [ 50 ] REIF R ,SU REZ S ,OMIL F ,et al. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage[ J ]. Desalination 2008 221( 1/3 ) :511-517.
- [ 51 ] HORIKOSHI S ,TOKUNAGA A ,WATANABE N ,et al. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique :X. Peculiar hydrolytic and co-catalytic effects of platinum on the TiO<sub>2</sub> photocatalyzed degradation of the 4-chlorophenol toxin in a microwave radiation field[ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry , 2006 ,177( 2/3 ) :129-143.
- [ 52 ] ENTEZARI M H ,HESHMATI A ,SARAFRAZ-YAZDI A. A combination of ultrasound and inorganic catalyst :removal of 2-chlorophenol from aqueous solution [ J ]. Ultrasonics Sonochemistry 2005 ,12( 1/2 ) :137-141.
- [ 53 ] HIDAKA H ,AJISAKA K ,HORIKOSHI S ,et al. Comparative assessment of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods :photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant[ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry 2001 ,138( 2 ) : 185-192.
- [ 54 ] WAKASA M ,HAYASHI H. Magnetic field effects on the dynamic behavior of a radical pair as studied by a sub-nanosecond laser flash photolysis technique[ J ]. Chemical Physics Letters 2000 327( 5/6 ) :343-350.
- [ 55 ] BOXALL A B A ,FOGG L A ,BLACKWELL P A ,et al. Veterinary medicines in the environment[ J ]. Rev Environ Contam Toxicol 2004 180 :1-91.
- [ 56 ] BOYDG R ,ZHANG S ,GRIMM D A. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes[ J ]. Water Research 2005 39( 4 ) :668-676.

( 收稿日期 2011-01-25 编辑 高渭文 )