

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.04.002

水环境中药物及个人护理品(PPCPs)的生物降解研究进展

谢正鑫,陆光华,孙丽莎,袁陆姝,丁剑楠

(河海大学环境学院,江苏 南京 210098)

摘要:总结国内外水环境中药物及个人护理品(PPCPs)的生物降解研究现状,详述 PPCPs 在污水处理系统和地表水环境中的生物降解动力学方程,分析水力停留时间、污泥龄和温度等影响生物降解的主要因素,评述单一菌种和活性污泥中的混合菌种对典型 PPCPs 的降解路径,并对今后 PPCPs 生物降解领域的研究进行了展望。

关键词:药物及个人护理品;生物降解;动力学;影响因素;路径

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2013)04-0005-07

A review of biodegradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in aqueous environment

XIE Zhengxin, LU Guanghua, SUN Lisha, YUAN Lujin, DING Jiannan

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: This paper presents a review of current research on the biodegradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aqueous environment and elaborates on biodegradation kinetics of PPCPs in sewage treatment systems and surface water. Dominant factors, including hydraulic retention time, sludge age, and temperature, which influence the biodegradation, are analyzed. The biodegradation pathways of single bacteria and mixed microorganisms in activated sludge are summarized for typical PPCPs classes. Furthermore, research topics related with biodegradation of PPCPs are proposed.

Key words: PPCPs; biodegradation; kinetics; influencing factors; pathway

近年来,药物及个人护理品(PPCPs)作为一类新兴的环境污染物,在地表水、地下水、饮用水、污水处理厂等环境介质中不断被检出,引起了人们的广泛关注^[1-4]。与传统的持久性有机污染物(POPs)相比,PPCPs的半衰期较短。然而由于人类、畜禽和水产养殖业的不断使用,大量 PPCPs 持续不断地进入环境中,仍会造成“假持久性”现象,给人类的健康和生态环境安全带来潜在风险^[5-8]。

生物降解是 PPCPs 在水环境中消失的重要途径,而且会影响其生态毒理效应^[9-10],因此研究 PPCPs 的生物降解行为,对于揭示此类污染物的环

境归趋和生态风险具有重要意义。目前,关于 PPCPs 的生物降解研究主要针对污水处理系统、天然地表水和实验室模拟系统 3 个方面。笔者将着重阐述 PPCPs 在污水处理系统和地表水环境中的生物降解动力学、影响因素、生物降解产物与路径等方面的研究进展。

1 生物降解动力学

1.1 污水处理系统

污水处理厂对 PPCPs 的去除主要依赖于二级处理单元的各种生物反应器。生物降解是污水处理

基金项目:国家自然科学基金(51079049,51279061);江苏省“青蓝工程”项目
作者简介:谢正鑫(1990—),男,硕士研究生,研究方向为环境毒理学。E-mail:xiezhengxin1012@126.com
通信作者:陆光华,教授,博士生导师。E-mail:ghlu@hhu.edu.cn

厂去除 PPCPs 的重要机制^[11]。很多研究^[12-15]表明, PPCPs 的生物降解遵循准一级反应动力学,其反应方程如下:

$$-\frac{d\rho_T}{dt} = k_b\rho(SS)\rho_d \quad (1)$$

式中: ρ_T 为总化合物质量浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_d 为溶解性化合物质量浓度, $\mu\text{g/L}$; k_b 为生物降解速率常数, $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{d})$; $\rho(SS)$ 为总固体悬浮物质量浓度, g/L 。

采用 $\rho(SS)$ 计算 k_b 具有一定的缺陷, 因为 $\rho(SS)$ 中除含活性微生物外, 还有大量的非活性物质的存在, 而在 PPCPs 的生物降解过程中, 只有活性微生物起作用。因此, 用活性微生物量代替 $\rho(SS)$ 更为合理^[14]。通过生物降解速率常数 (k_b) 可以预测 PPCPs 生物降解的难易程度: $k_b > 10 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 为易降解, 化合物去除率可达到 90% 以上; $k_b < 0.1 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 为难降解, 化合物去除率常低于 20%^[16]。

1.2 地表水环境

目前, 国内外关于 PPCPs 在地表水体中的降解动力学的研究报道很少。Xu 等^[17]研究了磺胺甲噁唑在天然河流中的生物降解, 发现其降解符合一级反应动力学:

$$\rho = \rho_0 e^{kt} \quad (2)$$

式中: ρ 为 t 时的药物质量浓度, mg/L ; ρ_0 为药物的初始质量浓度, mg/L ; k 为生物降解速率常数, d^{-1} 。

磺胺甲噁唑在 25℃, 不同质量浓度条件下 (1 mg/L、2 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L) 的生物降解速率常数为 0.008 ~ 0.049 d^{-1} , 半衰期为 15.20 ~ 40.53 d ^[17]。Yamamoto 等^[18]通过摇瓶试验研究了扑热息痛、阿替洛尔、卡马西平等 8 种药物在日本德岛市两条河流中的生物降解动力学, 得到生物降解速率常数分别为 0.0074 ~ 0.35 d^{-1} 和 0.0055 ~ 0.26 d^{-1} 。

2 影响生物降解的主要因素

2.1 污水处理系统

分子结构和环境条件是影响化合物生物降解的主要因素。分子结构决定了分子的物理化学及生物学特性, 进而影响其环境行为。影响生物降解的环境条件较为复杂, 在污水处理系统中主要包括活性污泥的来源、水力停留时间 (HRT) 和污泥龄 (SRT)、温度等。

2.1.1 活性污泥来源的影响

不同生物反应器中活性污泥的性质具有较大的差异, 如微生物多样性、微生物在固体悬浮物上的分布和污泥絮状体大小等, 因此其对 PPCPs 的降解效率也有较大差异。许多研究^[19-22]表明膜生物反应器 (MBR) 对 PPCPs 的去除效果明显高于传统活性

污泥反应器 (CAS)。这是因为 MBR 将膜过滤技术运用到有机污染物生物降解中, 克服了 CAS 中 SRT 太短、污泥固定性差等许多不足之处。Radjenovic 等^[19]对比研究了不同种类的药物在 MBR 和 CAS 中的去除效果, 结果表明, MBR 对多数药物的去除效果明显高于 CAS。其中酮基布洛芬、双氯芬酸、雷尼替丁等 7 种药物在 MBR 中的去除率高达 87.4% ~ 95.8%, 而在 CAS 中只有 23.8% ~ 61.8%。Sipma 等^[22]比较了 30 种药物在 CAS 和 MBR 中的去除效率, 发现绝大多数在 CAS 中去除效率较低的药物在 MBR 中的去除效果能够得到显著改善, 如甲灭酸、红霉素、磺胺甲噁唑等 9 种药物在 CAS 中的去除率仅为 2% ~ 33%, 而在 MBR 中的去除率则达到了 43% ~ 98%。

近年来, 一些研究^[23-24]报道了硝化污泥因具有大量的硝化细菌从而能够提高对有机污染物的去除效率。Batt 等^[23]在实验室条件下研究发现硝化污泥对磺胺甲噁唑和甲氧苄啶的去除效率高于传统活性污泥, 当硝化细菌生长受到抑制时, 两种药物的去除率从 97% 和 70% 分别下降到 86% 和 25%, 表明硝化细菌在药物的生物降解过程中起关键作用。Tran 等^[24]对普通活性污泥进行强化硝化处理后, 发现污泥对一些难降解的药物 (双氯芬酸、氯贝酸、卡马西平等) 的去除率 (15% ~ 75%) 高于传统活性污泥的去除率 (5% ~ 25%)。

2.1.2 HRT 和 SRT 的影响

许多研究表明 HRT 和 SRT 是影响 PPCPs 去除的重要因素。Maurer 等^[13]调查了瑞士境内多家污水处理厂的 PPCPs 去除效率, 发现 HRT 是引起去除效率差异的重要因素。Vieno 等^[25]报道了芬兰境内一家污水处理厂通过降低 HRT 来应对降雨造成进水量骤增情况的发生, 结果导致了 β -阻滞剂去除率的下降。Oppenheimer 等^[26]调查了美国一家污水处理厂的 SRT 对 20 种 PPCPs 去除效果的影响, 结果表明, SRT 低于 5 d 时, 咖啡因、氧苯酮就能达到较高的去除率; 而三 (2-氯乙基) 磷酸酯和佳乐麝香较难去除, 去除率达到 80% 时, SRT 超过 15 d。Gobel 等^[27]发现在活性污泥处理系统中, 当 SRT 为 16 d 和 33 d 时, 甲氧苄氨嘧啶和大环酯类抗菌剂的去除率约为 50%; 而当 SRT 提高到 60 ~ 80 d 时, 其去除率超过 90%。

SRT 对去除率的影响可能是通过其对生物反应器内微生物生长状况的影响体现出来的。某些微生物 (如硝化细菌) 生长速度较为缓慢, 当 SRT 较短时, 很难在生物反应器内生存。因此, 通过延长 SRT 可以促进这些微生物的生长, 丰富微生物群落的多

样性,使得反应器内的微生物具有更多的生理功能,进而可以提高对化合物的去除效率^[16, 28]。尽管如此,在生物反应器的实际运行中提高 SRT 并不一定能提高 PPCPs 的去除效率,这是因为高 SRT 条件下活性污泥和营养物质的浓度均会下降,抑制了微生物的代谢和共代谢作用。Gobel 等^[27]调查了不同生物反应器内 SRT 对多种药物降解的影响,结果表明,在传统活性污泥反应器试验中,SRT 为 21 ~ 25 d 或者 10 ~ 12 d 时,所有药物的去除效果并无显著差异;在膜生物反应器试验中也出现了类似结果。

2.1.3 温度的影响

关于温度对 PPCPs 生物降解的影响,不同学者的研究结果具有较大的差异。例如,Gobel 等^[27]调查了某污水处理厂污水温度分别在 12 ℃ 和 19 ℃ 时的 PPCPs 去除效果,发现温度与去除效果之间并不存在相关性。但是,也有研究发现温度是影响 PPCPs 去除的一个重要因素。例如,Vieno 等^[29]考察了芬兰一家污水处理厂出水中 PPCPs 的残留情况,发现该厂冬季出水中的 PPCPs 浓度是其他季节的 3 ~ 5 倍。Castiglioni 等^[30]调查了意大利境内一座污水处理厂不同季节的 PPCPs 去除率,发现其在夏天的总体去除率为 31%,而冬天的去除率约为 0%。笔者认为,温度会影响微生物的活性,因此冬天(9.7℃)和夏天(18.6℃)的温差是引起去除效果差异较大的主要因素。

2.2 地表水环境

地表水环境的水质条件是影响 PPCPs 生物降解的重要因素,如溶解性物质和温度。Bradley 等^[31]采用 3 条不同河流中的水样对可替宁进行了生物降解试验,发现可替宁在不同水样中的去除率分别约为 0%、100%、24%。Xu 等^[17]研究了温度和腐殖酸(HA)对磺胺甲噁唑在河水中生物降解的影响,发现提高温度能够显著提高生物降解速率,4 ℃ 时,磺胺甲噁唑在水样中的生物降解速率常数 and 半衰期分别为 0.009 d⁻¹和 72.02 d;而在 25 ℃ 时,则为 0.041 d⁻¹和 16.91 d。HA 含量的增加能够提高药物的去除率,HA 的质量浓度为 0 mg/L 时,去除率为 67.8%;HA 的质量浓度为 5 mg/L 时,去除率为 74.6%;HA 的质量浓度为 30 mg/L 时,去除率为 86.8%。笔者指出,温度的提高可以增强微生物的生理活性进而提高其对药物的降解速率,而 HA 则可能通过共代谢作用促进微生物对药物的降解。

3 PPCPs 的生物降解路径

一些 PPCPs 的生物降解产物仍有生物学活性,并且具有较强的稳定性,它们对生态系统的危害程

度可能会超过其母体化合物^[32-34]。因此,鉴定 PPCPs 生物降解的中间产物和最终产物,进而推断出生物降解反应的路径,对于 PPCPs 生态风险评价具有重要意义。但目前关于 PPCPs 降解产物和降解路径方面的研究工作还比较少,而且多局限于实验室条件下,关于 PPCPs 在污水处理系统以及自然环境条件下的研究则鲜有报道。

3.1 单一菌种

目前,已报道的对 PPCPs 具有较好降解效果的单一菌种只有白腐菌中的变色栓菌。该菌种具有非专一性的胞外酶系(如虫漆酶、木质素过氧化物酶、锰过氧化物酶和多功能过氧化物酶)和胞内酶系(如细胞色素 P450 酶),因此能够降解多种外源污染物。Prieto 等^[35]研究了变色栓菌在麦芽糖提取物液体培养基上对喹诺酮类抗生素诺氟沙星和环丙氟沙星的降解,发现二者具有相似的降解路径(图 1),主要包括 3 个阶段,即哌嗪基的氧化、单羟基化作用和二聚产物的生成。变色栓菌对抗癫痫药卡马西平也具有良好的降解效果,Aleksandra 等^[36]采用摇瓶法和生物反应器法对卡马西平进行了生物降解试验,在摇瓶试验中,鉴定出了卡马西平的 4 种主要降解产物,分别为吡啶酮、吡啶、10,11-2H-10,11-二羟基卡马西平和 10,11-环氧卡马西平;在生物反应器试验中,只鉴定出了一种降解产物,即 10,11-2H-10,11-环氧卡马西平。Rodriguez 等^[37]采用变色栓菌对磺胺嘧啶和磺胺噻唑进行了生物降解试验,鉴定出了磺胺嘧啶的 8 种降解产物和磺胺噻唑的 5 种降解产物。Garcia-Galan 等^[38]等考察了变色栓菌对磺胺甲噁唑的生物降解,发现该菌种体内的虫漆酶在此药物的生物转化过程中起关键作用,在活体和虫漆酶降解试验中分别鉴定出了 2 种和 3 种降解产物。上述 3 种磺胺类抗生素降解产物的生成反应主要包括羟基化、甲酰化、脱磺化、脱氨基,图 2 总结了磺胺类抗生素磺胺嘧啶、磺胺噻唑和磺胺甲噁唑的生物降解路径。

3.2 活性污泥中的混合菌种

污水处理系统和地表水环境中的微生物种类繁多而非单一菌种,因此研究 PPCPs 在混合菌种条件下的生物降解路径更具实际意义。目前,这方面实验研究选用的混合菌种多来源于污水处理厂中的活性污泥。Quintana 等^[39]通过摇瓶实验研究了非甾体消炎药酮基布洛芬、萘普生、布洛芬以及抗血脂类药物苯扎贝特在活性污泥中的生物降解路径,发现酮基布洛芬只能被微生物部分降解,其降解路径与联苯类化合物相似(图 3),由于降解产物不能进一步降解,导致只有 30% 的酮基布洛芬被矿化;萘普

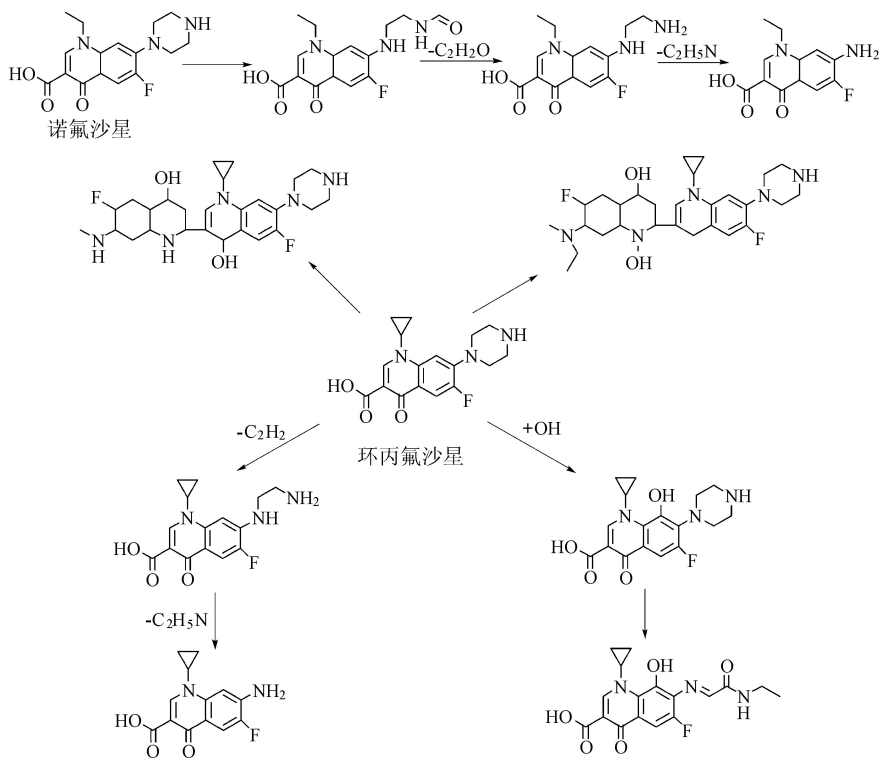


图 1 喹诺酮类抗生素的生物降解路径^[35]

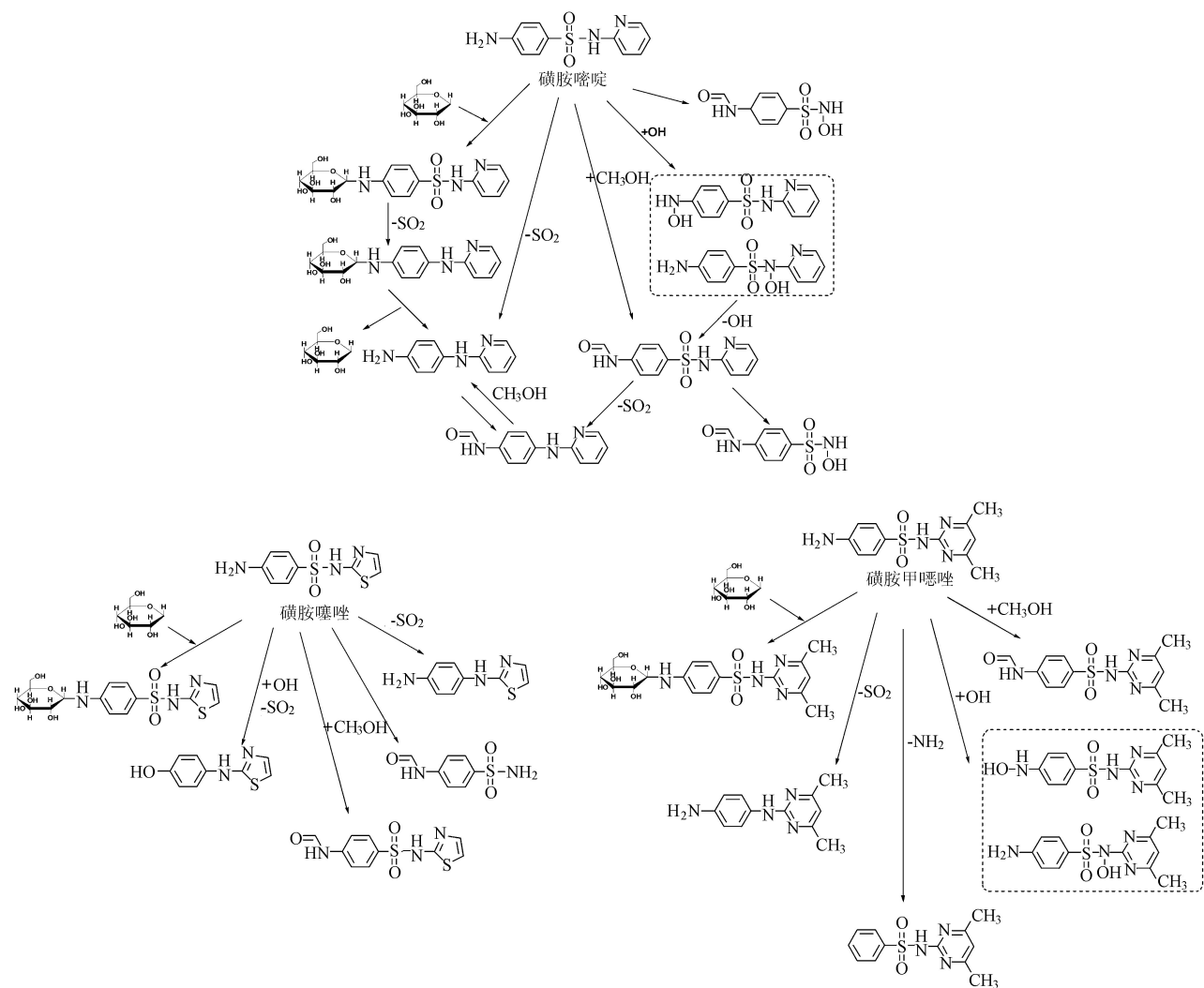


图 2 磺胺类抗生素的生物降解路径^[37-38]

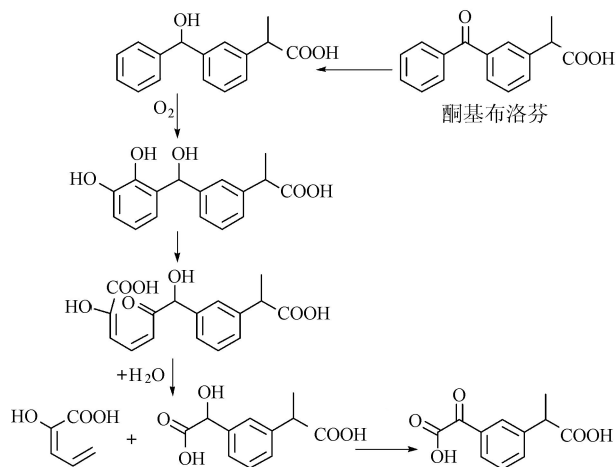


图3 酮基布洛芬的生物降解路径^[39]

生在生物降解时,可能先发生去甲基作用,其产物能够被完全矿化;在布洛芬降解过程中,检测到了两种羟基布洛芬同分异构体的存在,这两种异构体均易被降解,因此在环境中不会累积到高浓度;而苯扎贝特的酰胺键发生水解作用生成了易降解的4-氯苯甲酸和不能被矿化的4-(2-氨基乙基)- α,α -二甲基苯乙酸。

Langin 等^[40]采用赞恩-惠伦斯试验研究了阿莫西林在活性污泥中的生物降解,发现阿莫西林先快速发生 β -内酰胺的水解作用,其产物上的苯酚部分进一步发生生物降解作用,并最终被微生物完全降解,其降解路径见图4。Bergheim 等^[41]发现苄基青霉素在活性污泥中、不同温度条件下的降解速率差异较大,但降解路径相似(图5):第一步都是发生水解作用,然后进一步发生脱羧作用,最后是完全由微生物主导的矿化作用。Trautwein 等^[10]采用改进的赞恩-惠伦斯试验评价了常用心血管药戊脉安的可生物降解性,并鉴定出一种稳定的微生物降解产物,即2-(3,4-二甲基)-2-异丙基-5-(甲氨基)戊烷腈。

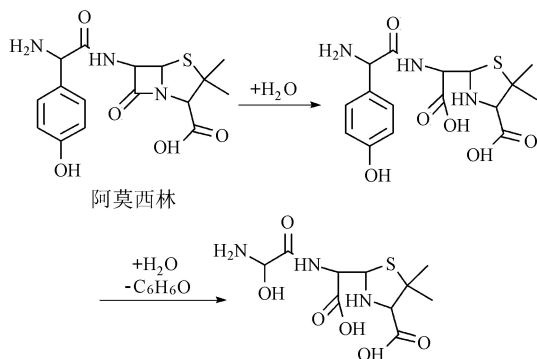


图4 阿莫西林的生物降解路径^[40]

4 展望

PPCPs 作为近年来引起广泛关注的一类新兴污染物,其生物降解性研究虽已取得一定进展,但是,

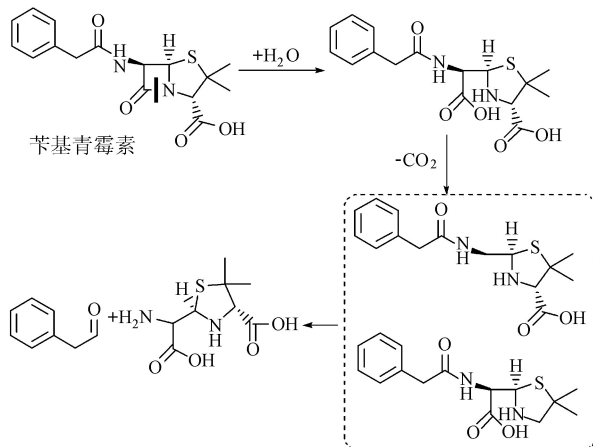


图5 苄基青霉素的生物降解路径^[41]

未来该领域仍需加强以下几方面研究。

a. 针对降解 PPCPs 的微生物群落的特性研究需要进一步深入。探讨某一化合物的生物降解过程是取决于某一类微生物还是取决于整个微生物群落,筛选出降解目标化合物的优势菌种并将其运用到实际处理工艺中对提高 PPCPs 去除效率具有重要意义。

b. PPCPs 的生物降解产物对生态系统的潜在影响研究可能会成为今后该领域的研究热点。目前被鉴定出的 PPCPs 的降解产物还很有限,对精密的实验仪器和丰富的分析经验这两方面的要求是制约这方面研究的一个重要因素。

c. 目前很多关于 PPCPs 的生物降解研究都是在实验室条件下进行的,但这些条件往往不能代表污水处理系统以及地表水的实际环境,而且实验室研究设置的 PPCPs 浓度一般远高于实际环境中的浓度。因此,今后有必要加强实际环境条件下的生物降解研究。

参考文献:

- [1] RICHARDSON B J, LAM PKS, 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.
- [2] LUO Y, MAO D, RYSZ M, et al. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe River, China [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44 (19): 7220-7225.
- [3] GROS M, PETROVIC M, GINEBREDA A, et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. Environment International, 2010, 36 (1): 15-26.
- [4] XU W, ZHANG G, LI X, et al. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China [J]. Water Research,

- 2007,41(19):4526-4534.
- [5] 葛林科,张思玉,谢晴,等. 抗生素在水环境中的光化学行为[J]. 中国科学:化学,2010,40(2):124-135. (GE Linke,ZHANG Siyu,XIE Qing,et al. Progress in studies on aqueous environmental photochemical behavior of antibiotics[J]. Scientia Sinica Chimica,2010,40(2):124-135. (in Chinese))
- [6] FENT K, WESTON A A, CAMINADA D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals[J]. Aquatic Toxicology,2006,76(2):122-159.
- [7] 安婧,周启星. 药品及个人护理用品 (PPCPs) 的污染来源、环境残留及生态毒性[J]. 生态学杂志,2009,28(9):1878-1890. (AN Jing, ZHOU Qixing. Pollution sources, environmental residues, and ecological toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review[J]. Chinese Journal of Ecology,2009,28(9):1878-1890. (in Chinese))
- [8] SANTOS L H, ARAUJO A N, FACHINI A, et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,175(1-3):45-95.
- [9] TAMBOSI J L, DE SENA R F, FAVIER M, et al. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes [J]. Desalination,2010,261(1/2):148-156.
- [10] TRAUTWEIN C, KUMMERER K, METZGER J W. Aerobic biodegradability of the calcium channel antagonist verapamil and identification of a microbial dead-end transformation product studied by LC-MS/MS [J]. Chemosphere,2008,72(3):442-450.
- [11] CIRJA M, IVASHECHKIN P, SCHAFFER A, et al. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR) [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology,2008,7(1):61-78.
- [12] JOSS A, ZABCZYNSKI S, GOBEL A, et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme [J]. Water Research,2006,40(8):1686-1696.
- [13] MAURER M, ESCHER B I, RICHLE P, et al. Elimination of beta-blockers in sewage treatment plants [J]. Water Research,2007,41(7):1614-1622.
- [14] SUAREZ S, LEMA J M, OMIL F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions [J]. Water Research,2010,44(10):3214-3224.
- [15] MAJEWSKY M, GALLE T, YARGEAU V, et al. Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge [J]. Bioresource Technology,2011,102(16):7415-7421.
- [16] VERLICCHI P, GALLETTI A, PETROVIC M, et al. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options [J]. Journal of Hydrology,2010,389(3/4):416-428.
- [17] XU B, MAO D, LUO Y, et al. Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river [J]. Bioresource Technology,2011,102(14):7069-7076.
- [18] YAMAMOTO H, NAKAMURA Y, MORIGUCHI S, et al. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments [J]. Water Research,2009,43(2):351-362.
- [19] RADJENOVIC J, PETROVIC M, BARCELO D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor [J]. Anal Bioanal Chem,2007,387(4):1365-1377.
- [20] RADJENOVIC J, PETROVIĆ M, BARCELO D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment [J]. Water Research,2009,43(3):831-841.
- [21] PRADO N, OCHOA J, AMRANE A. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology,2009,100(15):3769-3774.
- [22] SIPMA J, OSUNA B, COLLADO N, et al. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems [J]. Desalination,2010,250(2):653-659.
- [23] BATT A L, KIM S, AGA D S. Enhanced Biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge [J]. Environ Sci Technol,2006,40(23):7367-7373.
- [24] TRAN N H, URASE T, KUSAKABE O. The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,171(1-3):1051-1057.
- [25] VIENO N, TUHKANEN T, KRONBERG L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland [J]. Water Research,2007,41(5):1001-1012.
- [26] OPPENHEIMER J, STEPHENSON R, BURBANO A, et al. Characterizing the passage of personal care products through wastewater treatment processes [J]. Water Environ Res,2007,79(13):2564-2577.
- [27] GOBEL A, MCARDELL C S, JOSS A, et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. Science of The Total Environment,2007,372(2/3):361-371.
- [28] JELIC A, GROS M, GINEBREDA A, et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment [J]. Water Research,2011,45(3):1165-1176.

[29] 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]. Environ Sci Technol,2005,39(21):8220-8226.

[30] CASTIGLIONI S, BAGNATI R, FANELLI R, et al. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy[J]. Environ Sci Technol,2006,40(1):357-363.

[31] BRADLEY P M, BARBER LB, KOLPIN D W, et al. Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments; implications for use as wastewater indicators[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007,26(6):1116-1121.

[32] GARCÍA-GALÁN M J,SILVIA DÍAZ-CRUZ M,BARCELÓ D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27 (11): 1008-1022.

[33] 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.

[34] BOYD G R,ZHANG S, GRIMM D A. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes [J]. Water Research,2005,39(4):668-676.

[35] PRIETO A, MODER M, RODIL R, et al. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products [J]. Bioresource Technology,2011,102(23):10987-10995.

[36] ALEKSANDRA J, CARLES C M, ERNEST M U, et al. Degradation of carbamazepine by *Trametes versicolor* in an air pulsed fluidized bed bioreactor and identification of intermediates[J]. Water Research, 2012, 46 (7): 955-964.

[37] RODRIGUEZ C E, GARCIA-GALAN M A, BLANQUEZ P, et al. Continuous degradation of a mixture of sulfonamides by *Trametes versicolor* and identification of metabolites from sulfapyridine and sulfathiazole [J]. Journal of Hazardous Materials,2012,213/214:347-354.

[38] GARCIA-GALAN M J, RODRIGUEZ-RODRIGUEZ C E, VICENT T, et al. Biodegradation of sulfamethazine by *Trametes versicolor*; removal from sewage sludge and identification of intermediate products by UPLC-QqTOF-MS [J]. Science of The Total Environment, 2011, 409 (24):5505-5512.

[39] QUINTANA J B, WEISS S, REEMTSMA T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor [J]. Water Research,2005,39(12):2654-2664.

[40] LANGIN A, ALEXY R, KONIG A, et al. Deactivation and transformation products in biodegradability testing of beta-lactams amoxicillin and piperacillin [J]. Chemosphere, 2009,75(3):347-354.

[41] BERGHEIM M, HELLAND T, KALLENBORN R, et al. Benzyl-penicillin (Penicillin G) transformation in aqueous solution at low temperature under controlled laboratory conditions[J]. Chemosphere,2010,81(11):1477-1485.

(收稿日期:2013 -03 -04 编辑:徐 娟)

· 简讯 ·

中国绘制土壤重金属污染图 部分城市放射性异常

研究表明,我国土壤正出现越来越多本来没有或微不足道的危险元素。土壤一旦被污染,通过自净能力完全复原周期长达千年。地质学家指出,对已被污染土地,要把污染源搞清楚并加以切断。土壤污染物不仅有重金属,还有大量有机污染物,国土、地质、环境、水利等部门要通力合作为大地“排毒”。

目前我国正建立涵盖 81 个化学指标(含 78 种元素)的地球化学基准网:以 1:20 万图幅为基准网格单元,每一个网格都布设采样点位,每个点位各采集 1 个深层土壤样品和 1 个表层土壤样品。深层样品来自 1 m 以下,代表未受人类污染的自然界地球化学背景;表层样品来自地表 25 cm 以浅,是自然地质背景与人类活动污染的叠加。用表层含量减去深层含量,即得出重金属元素“人类污染图”。

据介绍,从 1994 年起,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所等机构就对全国土壤 51 种化学元素进行监测,1999 年起对东部农田区 54 种化学元素进行填图,2008 年起建立全国地球化学基准网,对含 78 种元素的土壤 81 个化学指标进行探测。数据显示,重金属等污染物指标在大的流域及局部工矿业和农业区上升较快。

全国多目标区域地球化学调查项目已发现局部地区土壤污染严重。如长江中下游某些区域普遍存在镉、汞、铅、砷等异常。城市及其周边普遍存在汞铅异常,部分城市明显存在放射性异常。湖泊有害元素富集,土壤酸化严重。研究证实,镉、汞等重金属元素与人类污染存在密切关系。重金属元素在土壤表层明显富集并与人口密集区、工矿业区存在密切相关性。与 1994—1995 年采样相比,土壤重金属污染分布面积显著扩大并向东部人口密集区扩散。

(本刊编辑部摘自 <http://www.epday.com/html/63/n-26463.html>)