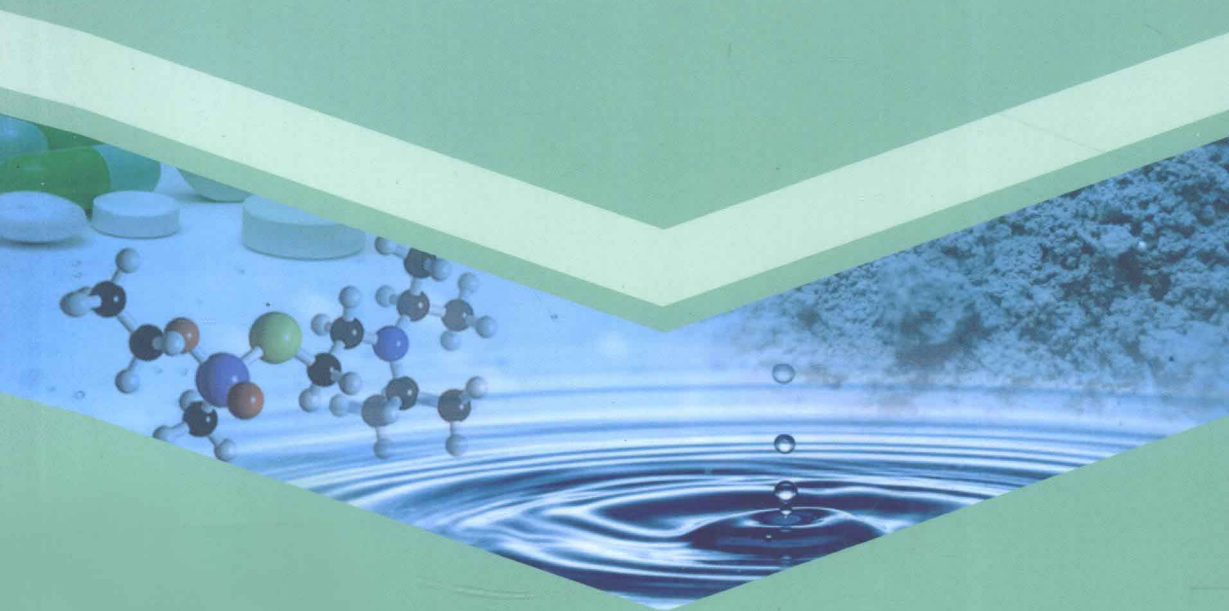


Environmental Pollution and
Control of Pharmaceuticals and
Personal Care Products

药物和个人护理品的 环境污染与控制

张亚雷 周雪飞 著



科学出版社



9 787030 333333

Environmental Pollution and
Control of Pharmaceuticals and
Personal Care Products

药物和个人护理品的 环境污染与控制

（第二版）



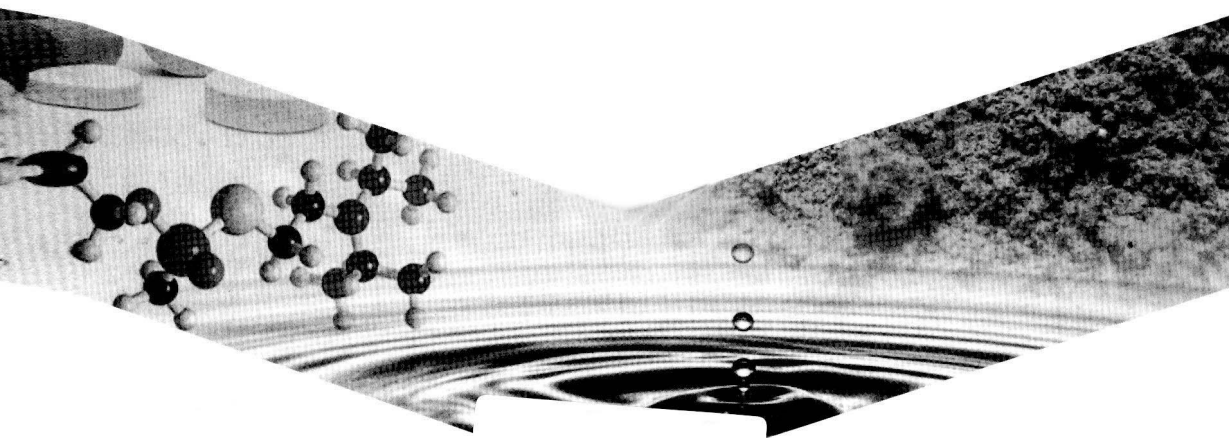
化学工业出版社

国家自然科学基金项目 (41072172, 41101480, 51138009)

Environmental Pollution and
Control of Pharmaceuticals and
Personal Care Products

药物和个人护理品的 环境污染与控制

张亚雷 周雪飞 著



科学出版社

北京

图书在版编目(CIP)数据

药物和个人护理品的环境污染与控制/张亚雷,周雪飞著. —北京:
科学出版社, 2012.6

ISBN 978-7-03-034371-0

I. ①药… II. ①张… ②周… III. ①药品-环境污染-污染控制
②日用品-环境污染-污染控制 IV. ①X322

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 103246 号

责任编辑:侯俊琳 韩昌福 韩 赞 / 责任校对:张怡君

责任印制:赵德静 / 装帧设计:美光制版

编辑部电话:010-64035853

E-mail:houjunlin@mail.sciencep.com

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年7月第 一 版 开本: B5 (1000×720)

2012年7月第一次印刷 印张: 19 1/2 插页 1/4

字数: 369 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

药物和个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 在水环境中的污染及治理技术是近年来发展起来的新方向。20 世纪 90 年代, PPCPs 污染才被正式提出, 美国和欧洲已开始对此类污染进行调查研究。起初, 国外关于 PPCPs 污染的研究主要集中在分析方法开发及水体中目标污染物的检测上。近年来, 美国和欧洲研究者开始进行 PPCPs 在水环境中的行为、归宿和环境风险评价等方面的研究。我国对水体中 PPCPs 的研究从赋存现状调查、处理技术开发到生态毒理研究等方面逐步开展。由于我国经济处于快速发展阶段, 复杂而多样的社会经济活动对环境中 PPCPs 污染物污染的贡献日新月异, 这些污染物来源于历史污染的环境迁移累积和现代生产生活的集中排放累积, 持续的生产和生活需求正在刺激其产量大幅度增长。

PPCPs 类污染物具有来源广泛、存在痕量、效应隐蔽及风险滞后等特点, 印度和巴基斯坦境内秃鹰因医用药物双氯芬酸而面临种群灭绝以及 2010 年南亚发现新型超级病菌 NDM-1 的事件都给我们敲响了警钟。我国现阶段还处在环境污染扩张期, 国家对潜在的 PPCPs 威胁与明显产生危害的常规污染难于同时投入相等的力量及同等的关注。

本书初步解读了典型 PPCPs 在环境中的赋存现状及其环境健康效应, 引导社会更加关注日益多样化的经济社会活动可能对生态系统的潜在损害; 形成新环境管理领域, 解决我国社会经济发展过程中出现的新型环境问题; 提高水源水质的保障程度, 建立健全水质安全应急处置体制机制, 维护公众饮用水安全和社会稳定; 最终为制定综合调控机制与措施奠定理论基础, 实现环境效益和社会效益的双赢。

本书从我国现阶段保护人群健康的需求出发, 提出水环境中典型 PPCPs 污染物的迁移转化与处理技术。由经济社会活动中典型 PPCPs 个例调查分析入手, 提出我国 PPCPs 防控必须结合各地实际存在的经济社会活动方式, 对各类源实行系统分类监测控制, 对环境介质进行系统分类监测分析, 开展突出识别、阻断 PPCPs 可能危害人群健康的主要途径的相关科学研究, 从而促进生态环境的改善。同时, 本书在国外先进研究成果的基础上, 再结合本课题组及国内相关研究机构的研究成果, 将国际前

沿科学研究与我国当前社会的前瞻性需求有效融合。本书的出版有助于建立包括新型污染物的分析检测体系、损害阻断体系、污染控制体系等在内的新型污染物管理体系。

本书是作者在总结课题组多年研究成果的基础上撰写而成的，研究人员代朝猛、石璐、苑辉、陈家斌、桑文静参与了撰写和编辑工作。课题研究和本书的写作承蒙污染控制与资源化研究国家重点实验室提供了优良的条件，得到了国家自然科学基金项目（项目编号分别为 51138009、41072172、41101480）的资助和科学出版社韩昌福先生的大力支持，在此一并致谢。

本书由同济大学顾国维教授主审，并得到了中国科学院生态环境研究中心曲久辉研究员、清华大学余刚教授的指导和帮助，在此表示由衷的感谢。由于药物和个人护理品涉及内容广泛，可供借鉴的理论和实践不多，书中难免有不当之处，还需进一步深入研究。但愿本书的出版有助于我国在相关领域研究水平的提高、并推动其在环境保护中的实践与应用。

目 录

第 1 章 总论	001
1.1 国内外环境中 PPCPs 的污染概况	002
1.2 国内外对 PPCPs 污染物的研究概况	007
1.3 水体中 PPCPs 的特点及削减过程中存在的问题	009
第 2 章 抗生素类药物的环境污染和控制技术	013
2.1 概述	013
2.1.1 氟喹诺酮类药物的特性	013
2.1.2 氟喹诺酮类药物的来源、污染特性	014
2.1.3 氟喹诺酮类药物的环境危害	018
2.2 氟喹诺酮类药物分析测定方法	020
2.2.1 氟喹诺酮类药物的前处理方法	020
2.2.2 氟喹诺酮类药物的检测方法	027
2.3 环境中氟喹诺酮类药物的赋存浓度和分析	031
2.3.1 上海典型污水处理厂中氟喹诺酮类药物的 赋存状态	031
2.3.2 上海地表水中氟喹诺酮类药物的赋存状态	037
2.4 氟喹诺酮类药物的污染控制技术	040
2.4.1 氟喹诺酮类药物在 SBR 系统中的行为和去除	040
2.4.2 氟喹诺酮类药物在污泥上的吸附行为	048
2.4.3 氟喹诺酮类药物的紫外光解行为和去除	063
2.5 小结	068
第 3 章 酸性药物的环境污染和控制技术	070
3.1 概述	070
3.1.1 酸性药物主要特性及其结构	070
3.1.2 水环境系统中酸性药物的来源	072
3.1.3 环境介质中酸性药物的污染特性	074
3.1.4 环境介质中酸性药物的危害	077

IV / 药物和个人护理品的环境污染与控制

3.2	分析方法	079
3.2.1	酸性药物的前处理方法	079
3.2.2	酸性药物的检测方法	081
3.3	环境中酸性药物的赋存浓度和分析	087
3.3.1	黄浦江流域和崇明地表水中酸性药物调查	087
3.3.2	上海城市污水处理厂污泥中酸性药物的调查	092
3.4	酸性药物在水环境系统中的迁移及去除技术	095
3.4.1	生物技术处理水体中酸性药物	095
3.4.2	水环境系统中酸性药物的高级氧化处理技术及迁移 转化	107
3.4.3	分子印记去除水体中酸性药物	136
3.5	小结	154
第4章	抗癫痫药物的环境污染和控制技术	156
4.1	概述	156
4.1.1	卡马西平的主要特性及其结构	156
4.1.2	环境介质中抗癫痫药物的来源	157
4.1.3	环境介质中抗癫痫药物的污染特性及危害	159
4.2	分析方法	162
4.2.1	卡马西平样品前处理	162
4.2.2	洗脱溶剂的选择	163
4.2.3	固相萃取步骤	163
4.2.4	水样体积对回收率的影响	164
4.2.5	测定方法	165
4.3	环境中的赋存浓度和分析	167
4.3.1	采样点布置	167
4.3.2	含量及赋存特征分析	167
4.4	环境污染与控制技术	173
4.4.1	高级氧化技术处理水体中卡马西平	173
4.4.2	分子印迹技术处理水体中卡马西平	186
4.5	小结	201
第5章	个人护理品的环境污染和控制技术	203
5.1	概述	203

5.1.1	个人护理用品的主要特性及其结构	203
5.1.2	环境介质中个人护理品的来源	204
5.1.3	个人护理品的污染特性和危害	205
5.2	三氯生和合成麝香的分析测定方法	210
5.2.1	三氯生的分析方法	210
5.2.2	合成麝香分析方法	215
5.3	环境中的赋存状况	218
5.3.1	环境中合成麝香的赋存浓度和分析	218
5.3.2	环境中三氯生的含量及赋存特征	227
5.4	杀菌消毒剂的污染控制技术	229
5.4.1	三氯生在 SBR 系统中的行为	229
5.4.2	三氯生在活性污泥中的吸附规律	234
5.5	小结	241
第 6 章	技术发展与应用展望	243
6.1	新型污染控制技术在药物和个人护理品中的应用	243
6.1.1	纳米零价铁在药物和个人护理品控制中的应用	243
6.1.2	碳纳米管在药物和个人护理品控制中的应用	246
6.1.3	纳米过氧化钙在药物和个人护理品控制中的应用	248
6.2	高级氧化方法在药物和个人护理品去除中的应用	249
6.2.1	电化学处理技术在药物和个人护理品去除中的 应用	249
6.2.2	可见光催化氧化技术在药物和个人护理品去除中的 应用	250
6.3	分析评价技术在药物和个人护理品控制中的应用	251
6.3.1	酶联免疫吸附测定技术	251
6.3.2	药物和个人护理品环境污染预警系统的建立 与应用	253
6.3.3	毒性评价技术	256
单位		259
变量和符号		260
参考文献		261
附录		302



第 1 章 总论

药物和个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 是一个非常庞大的化合物体系: 药物, 如各种处方药和非处方药 (抗生素、类固醇、消炎药、镇静剂、抗癫痫药、显影剂、止痛药、降压药、避孕药、催眠药、减肥药等), 其化合物种类超过 3000 多种; 个人护理用品, 如香料、护肤品、牙膏、肥皂、防晒用品、护发用品等, 其化合物种类也在几千种以上, 全世界年产量超过 1×10^6 t^[1,2]。

个人护理品主要包括香料 (如二甲苯麝香、酮麝香、佳乐麝香、吐纳麝香等)、防腐剂和杀菌消毒剂 (如三氯生、甲基三氯生、三氯卡班) 等。

按照药物作用机理和作用部位, 可分为抗生素类 (包括各类抗生素)、解热镇痛及非甾体抗炎镇痛药 (主要包括阿司匹林、双氯芬酸、萘普生、布洛芬、对乙酰氨基酚等)、激素及内分泌调节剂 (双酚 A、 17α -乙雌醇、雌二醇和雌酮)、抗癫痫药物 (如卡马西平、苯妥英钠、丙戊酸钠、苯巴比妥等)、抗肿瘤药 (如环磷酰胺、氟尿嘧啶、呋喃氟尿嘧啶、氟铁龙等)、 β -受体阻剂 (如美托洛尔、阿替洛尔)、血压和血脂调节剂 (如阿托伐塔汀、氯贝酸、苯氧戊酸)、抗组胺剂 (雷尼替丁、西咪替丁)、精神调理药物 (威博丁、舍曲林和萘法唑酮) 和抑制细胞药物 (安道生和异磷酰胺等) 和碘化造影剂 (如泛影酸钠、碘美普尔、碘帕醇和碘普罗胺等) 等。其中抗生素类又可分为喹诺酮类抗生素 (如环丙沙星、诺氟沙星、氧氟沙星、洛美沙星等)、磺胺类抗生素 (如磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺乙酰、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶等)、四环素类 (盐酸四环素、盐酸多西环素、盐酸土霉素、盐酸米诺环素)、大环内酯类 (如红霉素、琥乙红霉素、阿奇霉素、罗红霉素、克拉霉素、吉他霉素、乙酰螺旋霉素等)、氨基糖苷类 (如链霉素、庆大霉素、卡那霉素、妥布霉素等)、 β -内酰胺类 (如青霉素及其衍生物、头孢菌素、单酰胺环类、碳青霉烯类和青霉烯类酶抑制剂等)、氯霉素类 (如氯霉素、甲砒霉素和琥珀氯霉素) 和林可酰胺类 (如林可霉素、克林霉素) 等。

另外,按照药物所含基团以及在不同 pH 的带电状态,药物也可分为酸性药物、中性药物和弱碱性药物等。酸性药物主要是指含有羧基和一个或两个酚羟基的药类化合物,如双氯芬酸、布洛芬、氯贝酸、苯扎贝特、茚甲新等;中性药物和弱碱性药物是指不含有酸性基团的化合物,其羟基和羧基部位已被质子化,包括各种消炎药、脂肪调节剂、抗癫痫药物、精神病药物、血管扩张剂等,常见的中性或弱碱性药物有卡马西平、安定、安替比林、丙基安替比林、二甲基氨基安替比林、乐果、环磷酰胺、咖啡因等。

1.1 国内外环境中 PPCPs 的污染概况

随着人类社会经济能力的普遍提升,医疗和护理意识逐渐增强,与之相应的 PPCPs 的使用量逐渐增大,使用范围也在急剧扩大,PPCPs 作为一类“新兴污染物”正在持续不断地进入水体、土壤和大气等环境介质中,并成为继典型环境污染物质[如多氯联苯(PCBs)、滴滴涕(DDT)、二氧(杂)芑和农药等]之后又一个研究的焦点^[3,4]。近年来,有关药物赋存、迁移转化、削减等技术的研究趋势如图 1.1 所示。2006 年 Alder 等的研究结果表明,世界范围内药物的人均年消费量大约为 15 g,与此相对应的工业化国家的人均年消费量为 50~150 g^[5]。生命体服用的大部分药物不能够完全降解,结果使得大部分药物组分及其代谢产物排泄后进入生态系统。全球生产的原料药已达 2000 余种,年产量近 2×10^6 t,市场规模由 1996 年的近 100 亿美元扩展到 2000 年的 130 亿美元,2008 年已上升到 850 亿美元,每年以 8.8% 左右的速度递增。IMS(艾美仕)公司发布了“2008 年全球制药及医疗市场预测报告”。该报告显示,2008 年全球成品医药市场将以 5%~6% 的速度增长,同时该报告预测 2008 年全球医药市场规模将达到 7350 亿~7450 亿美元(2000 年世界处方药市场规模为 3300 亿美元)。

2011 年全球药品销售额为 5%~7%,最高达到 8900 亿美元;2015 年全球药品市场将达到 1.1 万亿美元;2003 年中国已成为世界上最大的药物生产国,其中青霉素年产量为 2.8×10^4 t(占世界年总产量的 60%),土霉素年产量为 1×10^4 t(占世界年总产量的 65%),盐酸多西环素(四环素的一种)和头孢菌素的年产量均居世界第一,且数据表明其产量和用量仍在呈增长的态势。资料表明,2005 年中国的医药市场的市场规模为 93

亿美元, 据第四届亚太地区医药产业圆桌会议上的预测, 2010 年中国的医药市场规模将达到 240 亿美元, 到 2020 年, 中国药品市场规模将达到 1095 亿美元, 其增长速度惊人。同时, 随着我国经济的快速发展, 居民可支配收入增长迅速、人口结构性变化(城镇化、老龄化)加快, 从历史的角度来看, 医药消费往往是随着收入的增长较先得到满足, 同时城镇化和老龄化会带来用药需求的高涨。

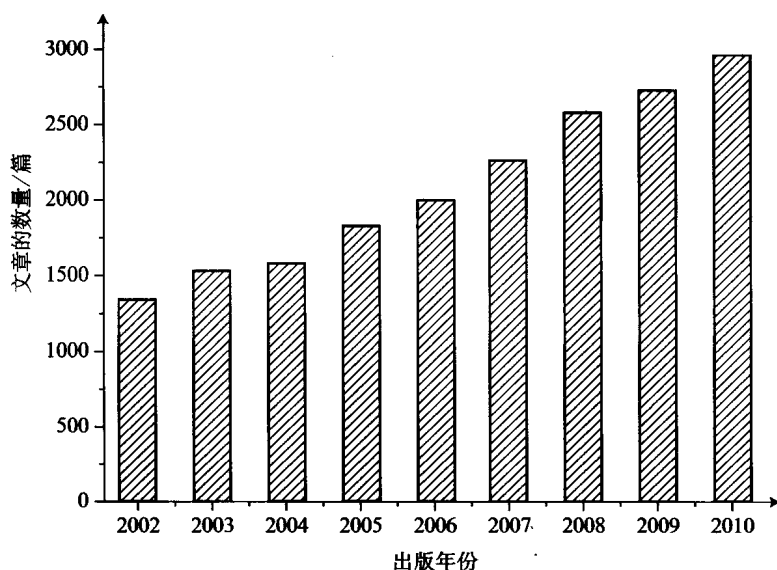


图 1.1 2002~2010 年主要环境类期刊发表药物削减相关文章的年累计量^[6]

过去的 10 年间, 研究工作者已在水生环境中检测到了大量的药物, 分析技术的革新使得 ng/L 量级水平的污染物被逐一被检测出来^[2, 7~9]。各国的药物种类、消耗量和来源比较相似, 以德国和英国为例, 如表 1.1 和图 1.2 所示。药物残余通过不同的路径进入到水循环中(图 1.3), 人类服用药物一般通过污水处理厂进入环境受纳水体中, 相比之下兽类用药残余则直接排入生态系统。起初对 32 种目标药物在水体中残余的研究表明, 近 80% 的药物在大部分污水处理厂(STP)均有检出, 同时 20 种药物及其四种对应的代谢产物在河流和溪流中被检测到^[10]。此外, 药物的处置会使得药物经由其他的途径进入环境, Bound 和 Voulvoulis^[11]曾对此进行研究, 受调查的 400 户英国家庭对未使用药物和过期药物的处置进行作答, 结果表明有大约一半的受访者没有使用完他们的药物, 并且这些人中有 63.2% 直接将未使用的药物丢弃在了垃圾箱中, 21.8% 将未使用药物

带回药房回收，11.5%将未使用药物丢弃在了水槽和厕所。据估计，在德国每年在医疗护理中要处置 16 000t 药物，其中 60%~80% 的药物被丢弃在了厕所或随家庭垃圾丢弃^[12]。而且，药物残余可通过过滤、渗滤或地下水回灌等途径进入到地下水中。例如，在地下水中就检测到卡马西平的浓度高达 610ng/L^[13]。假设药物及其残余在饮用水处理工艺中不能被有效地去除，那么人类对药物的持续摄取将是不可避免的事情，如氯贝酸（脂肪调节剂的代谢产物）在柏林的自来水中检测到，其浓度为 10~165ng/L^[14]；双氯芬酸在柏林的自来水中也被检测到，且浓度至少为 10ng/L^[15]。

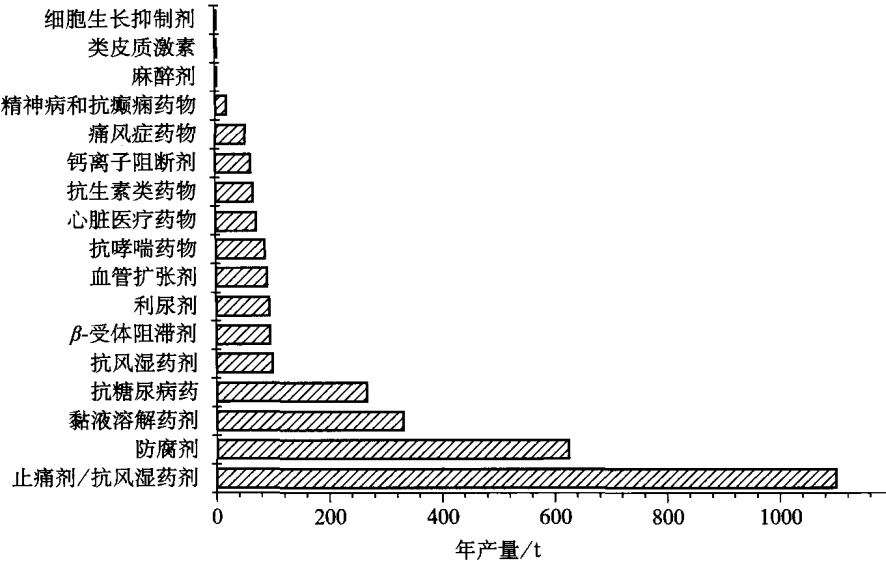


图 1.2 1999 年德国部分药物的预计消费量及来源

表 1.1 2000 年英国最常用（按质量）的 25 种药物汇总^[16]

化合物名称	CAS 号	药物分类	年使用量/t
对乙酰氨基酚	103-90-2	镇痛剂	391
盐酸二甲双胍	1115-70-4	抗血糖药	206
布洛芬	15687-27-1	镇痛剂	162
阿莫西林	26787-78-0	抗生素	71
丙戊酸钠	1069-66-5	抗癫痫药	47
柳代磺胺吡啶	599-79-1	抗风湿药	46
美沙拉嗪	89-57-6	治疗溃疡性结肠炎	40
卡马西平	298-46-4	抗癫痫药	40
硫酸亚铁	7782-63-0	有机铁添加剂	38
盐酸雷尼替丁	66357-59-3	抗溃疡药	36

续表

化合物名称	CAS号	药物分类	年使用量/t
甲腈咪胍	51481-61-9	H ₂ 受体拮抗剂	36
NPX	22204-53-1	抗炎剂	35
阿替洛尔	29122-68-7	β -受体阻滞剂	29
土霉素	79-57-2	抗生素	27
红霉素	114-07-8	抗生素	26
双氯芬酸钠盐	15307-79-6	抗炎和镇痛药	26
氟氯西林钠盐	1847-24-1	抗生素	23
苯氧甲基青霉素	87-08-1	抗生素	22
别嘌呤醇	315-30-0	抗痛风药	22
盐酸地尔硫卓	33286-22-5	钙拮抗药	22
甲磺双环脲	21187-98-4	抗高血糖药	19
阿司匹林	50-78-2	镇痛剂	18
硫酸奎宁	804-63-7	肌肉松弛剂	17
盐酸甲苯凡林	2753-45-9	抗痉挛药	15
甲芬那酸	61-68-7	抗炎药	14

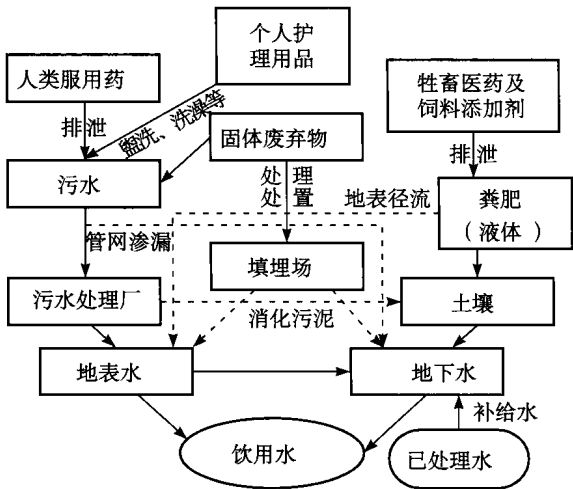


图 1.3 水环境中药物污染的路径

生命体服用的大部分药物不能够完全降解，结果使得大部分药物组分及其代谢产物排泄后进入生态系统。而相关药物中的 PPCPs 本身具有较强的持久性、生物活性、生物累积性和缓慢生物降解性的特点。大多数的 PPCPs 在使用过之后进入环境之前都要先进入污水处理厂。在污水处理厂，一方面大多数的 PPCPs 仍然存在污水处理厂的出水中，这是因为许多极性或持久性化合物只被部分去除，或者在一些情况下，没有任何的去

除效果；另一方面，强吸附性的化合物通常是通过累积在污泥上而从水相中达到较大程度的去除。如果消化污泥用作肥料施于农田，这些化合物会迁移到陆地上，在土壤的表层累积下来。当进入到地表水或通过消化污泥施肥于农田经雨水冲刷以及通过污水处理厂的排放，那些强吸附性的PPCPs会累积在悬浮固体中（主要是吸附在小颗粒上）。如果持久性的PPCPs累积在悬浮物质或沉积物上，则会长期暴露在河流、溪流或湖泊中^[17]。结果使得它们长期暴露于人体和水生、陆生生物体，因此这类物质的残留对水环境必然产生长期潜在的影响^[3]。

目前，在污水处理厂进出水、地表水、地下水和饮用水中已发现多种PPCPs物质，浓度高达 $\mu\text{g/L}$ 水平^[18,19]。在不同国家和地区的地下水中均不同程度地检测到了PPCPs组分。广州市政污水处理厂脱水污泥中奎诺酮类抗菌药物（如环丙沙星、诺氟沙星、氧氟沙星等）最高可达 17mg/kg ^[20]；唑类抗真菌药物（克霉唑、咪康唑、酮康唑等）浓度达 2mg/kg ^[21]；三氯卡班、三氯生和双酚A则分别高达 5.1mg/kg 、 1.2mg/kg 和 0.14mg/kg ^[22]；污泥中还发现微量罗红霉素、脱水红霉素等大环内酯类抗菌药物^[20]、防腐剂对羟基苯甲酸酯类化合物、 β -受体阻滞剂美托洛尔、普托洛尔和雌激酮等^[22]。珠江广州河段和城市河流水体中PPCPs污染物分布广泛^[21, 23, 24]，其中一些化合物如双酚A、三氯生、磺胺和大环内酯类抗生素等，浓度的数量级可高达 $\mu\text{g/L}$ ^[21]，河流沉积物中也发现了氟喹诺酮类、微量大环内酯类及磺胺类抗生素^[24]。在柏林的饮用水样品中已经发现浓度为 2.7ng/L 的氯贝酸^[25]。在德国巴伐利亚进行的对饮用水设备的监测项目中，在51个样品中有6个样品发现了痕量新明磺，浓度为 $13\sim 45\text{ng/L}$ ^[26]。在饮用水源水中，氯贝酸的平均浓度为 50ng/L 、布洛芬为 450ng/L 、布洛芬甲酯为 710ng/L 。在已处理的饮用水中，布洛芬平均浓度为 120ng/L 。Ternes等在德国的地下水中检测到了9种PPCPs组分，包括降血脂药（氯贝酸、菲诺贝特和苯扎贝特）、消炎止痛药（双氯酚酸、布洛芬、安替比林和吲哚美辛）、抗癫痫药（立痛定）和镇痛药（安定）^[27]。柏林地下水中降血脂药氯贝酸的浓度高达 $4.2\mu\text{g/L}$ 的水平^[28]。美国地质调查局（USGS）对47个地下水样品的普遍性调查结果显示，81%的地下水受到不同程度的PPCPs类物质污染，其中避蚊胺的最高浓度为 $13.5\mu\text{g/L}$ ，布洛芬的最高浓度也达到了 $3.1\mu\text{g/L}$ ^[29]。我国上海地区的地下水中也不同程度地检测到了抗生素氟喹诺酮类物质（最高浓度达到 201ng/L ）、抗癫痫药物卡马西平（ $136\sim 563\text{ng/L}$ ）、杀菌消毒

剂三氯生 (50.1~185.8ng/L) 等 PPCPs 组分^[30,31]。我国北京污水处理厂污泥中检测出双酚 A、天然雌激素雌二醇和雌激酮。

因此,污水处理厂出水是水体环境中 PPCPs 重要的点源污染源。经过污水处理厂处理后的水大多数都直接排入河流、小溪或湖泊中,这就给污水处理厂出水的直接或间接回用带来了问题,同样也给受纳环境介质带来了问题,使环境中的有机体直接暴露于 PPCPs。由于 PPCPs (尤其是药物) 的原理是直接作用于特定的生物活动,因此有必要对作为水源的河流中的这些物质的环境行为和效应进行毒性风险评估。

1.2 国内外对 PPCPs 污染物的研究概况

PPCPs 对水环境的污染及其治理技术是近年来发展起来的新方向,20 世纪 90 年代,PPCPs 污染才被正式提出,美国和欧洲已开始对此类污染进行相关的研究。起初,国外关于 PPCPs 污染的研究主要集中在分析方法开发及水体中目标污染物的检测上。例如,基于强界面如电喷雾离子化 (ESI)、空气加压化学离子化 (APCI)、空气加压光离子化 (APPI) 等的发展,液相色谱质谱得到广泛应用^[32~35]。Calhill 等^[36]于 2004 年用固相萃取-液相色谱-电喷雾离子化-质谱 (SPE-HPLC-EIS-MS) 对美国地表水和地下水进行常规检测,同时检测了 22 种不同类型的药物,回收率大于 60%。该方法的检出限 (MDLs) 为 0.022 μ g/L。由于质谱价格昂贵,液相色谱连接紫外光或荧光检测器也同样成为某些物质的主要检测手段,如 Turiel 等^[37]建立了利用液相色谱-紫外检测 (HPLC/UV) 技术检测湖水和河水中 9 种喹诺酮类抗生素的方法,其对湖水和河水的检测限分别为 8~15ng/L 和 8~20ng/L。Golet 等^[38]用液相色谱-荧光检测器 (HPLC/FLD) 检测城市污水中的环丙沙星 (CIP) 和氧氟沙星 (OFL),对污水处理厂污泥和土壤中的这两种抗生素进行检测,其检测限分别为 0.145mg/kg 干重和 0.118mg/kg 干重^[39]。环境中的 PPCPs 浓度相对较低,需要从样品基质中提取出来并预浓缩。此外,如果干扰基质如腐殖质在提取后仍存在于样品中,就需要更进一步的净化步骤 (如硅胶柱净化)。为消除基体效应的影响,还必须加入标准物质进行定量。由于许多物质的极性、低挥发性且遇热不稳定,传统的气相色谱技术由于需要费时费力地衍生化步骤而受到限制,液相色谱质谱由于不需要衍生化在 PPCPs 的分析中得到广泛应用^[40]。随着各种污染物在环境中的持续检出,仍需要开

发对多种物质同时识别并具有良好的灵敏性和选择性的分析方法。

随着分析检测方式的不断进步,该方向的研究重点从分析检测逐步转为环境中 PPCPs 类污染物质的调查及迁移转化。过去的 10 年间,研究人员已在水生环境中检测到了大量的药物,分析技术的革新使得 ng/L 级水平的污染物被逐一检测出来^[2, 7~9]。在最近对加拿大 5 个城市 11 个污水处理厂的最后出水所做的调查中,被检测到的抗生素有环丙沙星、氧氟沙星、克拉霉素、红霉素-H₂O、四环素、新明磺和磺胺吡啶^[6];在对意大利波河的调查中发现环境中大范围地存在着药品^[16],沿着波河和兰布罗河的八个取样点都检测到了阿替洛尔、林可霉素、红霉素、克拉霉素、酮洛芬(KT)和吡塞米,浓度为 0.1~250ng/L; Barnes^[29]对 PPCPs 组分在水体中的迁移规律进行了研究,其中出现频率较高的布洛芬的最高浓度为 0.5μg/L,同时指出随着地下水位深度的增加,检测到药物的数量也随之减少;Karsten 等^[30]采用同位素示踪剂和化学示踪物对德国萨勒河畔哈雷市(区)地下水中的卡马西平、加乐麝香和双酚 A 的来源和迁移进行了研究,数据表明地下水体中这些物质的普遍存在与河流的渗滤、污水管道的渗漏和城市雨水回灌直接相关。在河流渗滤的迁移路径中,卡马西平的削减率为 0~60%,加乐麝香的削减率为 60%~80%。与此同时,污水管网渗漏的迁移路径中卡马西平和加乐麝香的削减率分别为 85%~100%和 95%~100%,该路径中的高去除率很可能与污水中高浓度有机质和较长的迁移路径有关。对于双酚 A,尽管迁移路径中也有明显的削减,但城市雨水的回灌给其量化带来了一定的困难。Paul 等^[31]对抗生素类物质在土壤和地下水中的迁移和归趋进行了系统研究,发现在地面以下 120 cm 处检测到了溴化物镇静剂,这一结果证实了该种物质可以穿越土质进入到浅层地下水中;同时还研究了抗生素在土壤中的渗漏行为,并指出水文学迁移机理主要是通过垂直基质下向流的途径进入到浅层地下水的,但同时不排除通过大孔隙(如植物根茎或蠕虫孔穴)渗流的可能。日趋完善的地下水水质模型使得土壤和地下水之间的流动状态、生物降解和吸附过程的精确推算成为可能。Yang 等^[32]开发的污染物质平衡和 Fenz 等^[33]对地下水中的抗癫痫药物卡马西平持续监测校准了地下水流动模型。

经过对 PPCPs 在水环境中的行为与归宿的初步研究发现城市污水处理厂常规工艺对不同 PPCPs 的去除率差别很大,对相当一部分物质没有明显的去除效果^[1~4]。Vieno 等^[5]对芬兰 12 个污水处理厂进出水的 21 个样品进行检测分析,在进水的 21 个样品中均检测到了卡马西平和