

区域生态与环境过程系列丛书

XINXING WURANWU DE FENXI
QIANYI ZHUANHUA YU KONGZHI JISHU

新兴污染物的分析、 迁移转化与控制技术： 以药物活性化合物为例

段艳平 陈玲 代朝猛 著

YI YAOWU
HUOXING HUAHEWU WEILI



科学出版社

区域生态与环境过程系列丛书

新兴污染物的分析、迁移转化 与控制技术：以药物活性化合物为例

段艳平 陈 玲 代朝猛 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

药物活性化合物(PhACs)在生态系统中具有较强的持久性、生物活性、生物累积性和缓慢的生物降解性特点,如果长期暴露于人体和水生、陆生生物体,会给生态环境和人类健康带来潜在的威胁,因此水环境中PhACs的残留问题引起了世界的广泛关注。本书从PhACs的概念、来源及环境污染现状出发,系统地介绍了其分析检测方法,阐述了其在污水处理系统和河流水体中的赋存特征、迁移转化及环境归趋,并对其潜在风险进行了评估,阐述了PhACs的控制技术,并提出了PhACs污染源控制对策。

本书注重先进方法的理论性与应用性相结合,科学性和可读性强,适用于环境科学与工程、给排水、市政工程等专业领域的科研人员及高校师生,也可供从事环境监测、环境分析、水资源管理等工作的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

新兴污染物的分析、迁移转化与控制技术:以药物活性化合物为例/
段艳平,陈玲,代朝猛著. —北京:科学出版社,2018.1

(区域生态与环境过程系列丛书)

ISBN 978-7-03-054917-4

I. ①新… II. ①段…②陈…③代… III. ①污水处理-技术方法
IV. ①X703.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第257792号

责任编辑:许健 李丽娇/责任校对:王晓茜

责任印制:谭宏宇/封面设计:殷靓

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>

江苏凤凰数码印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2018年1月第一次印刷 印张:12 1/2

字数:251 000

定价:75.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

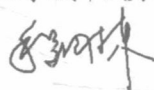
十八大以来，党中央高度重视生态文明建设。中共十八届五中全会强调，实现“十三五”时期发展目标，破解发展难题，厚植发展优势，必须牢固树立并切实贯彻创新、协调、绿色、开放、共享的发展理念。同时提出：坚持绿色发展，必须坚持可持续发展，推进美丽中国建设，为全球生态安全做出新贡献。构建科学合理的城市化格局、农业发展格局、生态安全格局、自然岸线格局，推动建立绿色低碳循环发展产业体系。推动低碳循环发展，建设清洁低碳、安全高效的现代能源体系，实施近零碳排放区示范工程。加大环境治理力度，深入实施大气、水、土壤污染防治行动计划，实行省以下环保机构监测监察执法垂直管理制度。筑牢生态安全屏障，坚持保护优先、自然恢复为主，实施山水林田湖生态保护和修复工程，开展大规模国土绿化行动；完善天然林保护制度，开展蓝色海湾整治行动。作为我国经济最发达、城市化速度最快的地区，长江三角洲（简称长三角）城市群也面临着快速城市化所带来的一系列环境问题。快速城市化的过程常伴随着土地覆被、景观格局的变化而改变了固有下垫面特征，在城市中形成了特有的局地气候，导致城市热岛及极端天气的频繁发生，严重危害人们的生命财产安全。此外，工业化过程所引起的大量化学物质的使用和排放更对区域生态环境造成了莫大的威胁。快速城市化过程中所出现的环境问题，其核心还是没有很好地尊重自然，没有协调人-地关系，没有把可持续发展作为区域发展的最核心问题来对待。因此，我们需要在可持续发展思想的指导下，进一步加强城市生态环境研究，以促进上海及长三角区域的可持续发展。

上海师范大学是上海市重点建设的高校，环境科学是上海师范大学重点发展的领域之一。1978年，上海师范大学成立环境保护研究室，开展了长江三峡大坝环境影响评价、上海市72个工业小区环境调查、太湖流域环境本底调查和崇明东滩鸟类自然保护区生态环境调查等工作，拥有一批知名的环境保护研究专家。经过三十多年的发展，上海师范大学现在拥有环境工程本科专业、环境科学硕士点专业、环境科学博士点专业和环境科学博士后流动站，设立有杭州湾生态定位观测站等。2013年，上海师范大学为了进一步加强城市生态环境研究，成立城市发展研究院。城市发展研究院将根据国家战略需求和上海社会经济发展要求，秉承“开放、流动、竞争、合作”原则，进一步凝练目标，整合上海师范大学学科优势，以前沿科学问题为导向，以社会需求和国家任务带动学科发展，构建创新型研究平台，开拓新的学科发展方向，建立国际一流的研究团队，加强国际科研合作，

更好地为上海建设现代化国际大都市提供智力支撑。城市发展研究院将重点在城市遥感与环境模拟、城市生态与景观过程、城市生态经济耦合分析等领域开展研究工作。通过城市发展研究院的建立，充分发挥上海师范大学在地理、环境和生态等领域的学科优势，将学科发展与上海城市经济建设和社会发展紧密结合，进一步凝练学科专业优势和特色，通过集成多学科力量，提升上海师范大学在城市发展研究中的综合实力，力争使上海师范大学成为我国城市研究的重镇和政府决策咨询的智库。

区域生态与环境过程系列丛书集中展现了近年来城市发展研究院中青年科研人员的研究成果，既涵盖了城市污泥资源化的先进技术、新兴污染物的迁移转化机制及科学数据应用于地球科学的挑战，也透过中高分辨率遥感与卫星遥感降水数据，分析极端天气的变化趋势及变化区域，通过反演地表温度，揭示城市化过程中地表温度的时间维、空间维、分形维的格局特征，定量分析了地表温度与土地覆被、景观格局、降水和人口的相关关系。同时从环境变化和区域时空过程的视角，对城市环境系统的要素、结构、功能和协调度进行分析评价，探讨人类活动影响对区域生态安全的影响及其响应机制，促进区域环境的可持续发展。该系列丛书有助于我们对城市化过程中的区域生态、城市污泥资源化、新兴污染物的迁移转化、滑坡灾害防治、景观格局变化、科学数据共享、环境恢复力以及城市热岛效应等方面有更深入的认识，期望为政府及相关部门解决城市化过程中的生态环境问题和制定相关决策系统提供科学依据，为城市可持续发展提供基础性、前瞻性和战略性的理论及技术支撑。

上海师范大学城市发展研究院院长



院士

2018年1月于上海

前 言

新兴污染物——药物活性化合物 (pharmaceutically active compounds, PhACs) 是当前环境领域的研究热点。环境中的 PhACs 主要来源于人类的使用和排泄, 养殖、畜牧业及 PhACs 生产工厂的废物排放等。未被完全吸收、利用的药物或其代谢物将通过尿液、粪便排泄等途径进入城市污水, 而污水处理厂 (wastewater treatment plant, WWTP) 现有处理技术不能对其进行有效去除, 致使其随污水厂出水排放、径流及垃圾渗滤液的渗透和污泥的堆肥填埋等途径源源不断地进入环境水体, 以 ng/L 至 $\mu\text{g/L}$ 的痕量水平存在于环境介质中, 给生态环境及人类健康造成危害。

作为药物生产大国, 我国环境 PhACs 污染问题必然更为严峻。环境中 PhACs 的残留对环境保护提出新的挑战, 迫切需要加强对环境中严重 PhACs 残留污染水平的调查, 深入研究其迁移转化规律、生态与健康风险及污染控制技术等, 以保障人类健康和生态安全。

目前环境 PhACs 污染物的监测虽然尚未列入环境监测部门的例行项目, 但现有的科研成果或其他专项监测已经表明, 我国环境中 PhACs 污染物的潜在威胁已不再是个例, 而具有普遍性。PhACs 污染物具有环境损害效应, 并因其痕量存在于环境介质中而可能产生生物毒性损害, 但由于目前尚未建立起源、环境浓度与损害效应之间的因果关系, 因此目前还不能将其列入日常环境管理监控的范畴。对于这些被称为新兴污染物的物质, 我国现行的环境管理体系, 能检测到其存在于环境中已有困难, 再采用相应的控制技术将更加困难。因此, 本书的内容将致力于在环境管理体系中拓展新的领域, 该领域的首要任务是建立系统监控环境介质中 PhACs 污染物存在的能力, 进而以迁移转化为背景延伸控制技术的研究。

本书是作者在总结多年研究成果的基础上撰写而成的, 课题研究和本书的编写得到了国家自然科学基金项目 (41601514) 的资助。全书分五篇共 14 章, 第一篇 (第 1 章) 介绍了 PhACs 的概念、环境污染来源和污染现状; 第二篇 (第 2~4 章) 介绍了环境样品中 PhACs 的分析方法, 包括分析流程、前处理方法和检测技术, 并详述了分子印迹技术在 PhACs 环境分析中的应用; 第三篇 (第 5~7 章) 分析了典型 PhACs 在城市污水处理厂各单元的降解机理和去除特性, 阐述了河流水体中典型 PhACs 的赋存特征、迁移转化等环境行为, 并利用 Level III 逸度模型描述了典型 PhACs 的多介质归趋; 第四篇 (第 8、9 章) 阐述了环境中 PhACs 的潜在风险, 并运用环境风险评价的一般原理包括危害性确认、暴露量评估、风险评价、风险特征等, 对河流水体中的典型 PhACs 的生态风险和健康风险进行了

初步的评估；第五篇（第 10~14 章）阐述了臭氧和分子印迹技术在 PhACs 控制技术方面的应用，并提出了 PhACs 污染源控制技术与对策。段艳平博士对全书进行了统稿和清稿，陈玲教授和代朝猛副研究员对全书进行了审核和定稿。但愿本书的出版能有助于我国在相关领域科研水平的提高，并推动其在环境保护领域中的应用。

由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请读者和专家批评指正。

作 者

2018 年 1 月

目 录

序 前言

第一篇 环境中的 PhACs

第 1 章 PhACs 的环境污染概况	3
1.1 PhACs 的概念	3
1.2 PhACs 的环境污染现状	3
1.3 水环境中的酸性药物	7
参考文献	15

第二篇 环境样品中 PhACs 的分析检测技术

第 2 章 环境样品中 PhACs 的分析方法	23
2.1 概述	23
2.2 酸性药物的分析测定方法研究进展	27
参考文献	35
第 3 章 双氯芬酸分子印迹固相萃取方法研究	39
3.1 实验材料与方法	39
3.2 结果与讨论	42
3.3 小结	48
参考文献	49
第 4 章 环境样品中 PhACs 多模板分子印迹固相萃取分析方法的建立	51
4.1 实验材料与方法	52
4.2 结果与讨论	55
4.3 小结	62
参考文献	62

第三篇 环境中 PhACs 的迁移转化及归趋

第 5 章 污水处理厂中 PhACs 的分布、行为及归宿	67
5.1 实验材料与方法	67
5.2 结果与讨论	74

5.3 小结	86
参考文献	87
第6章 污水处理厂接纳河流中典型酸性药物的多相分布及潜在风险初步评估	91
6.1 实验材料与方法	91
6.2 结果与讨论	95
6.3 小结	103
参考文献	103
第7章 Level III模型对典型 PhACs 环境归趋的模拟	106
7.1 多介质逸度模型	106
7.2 Level III模型对典型 PhACs 环境归趋的模拟研究	107
参考文献	109

第四篇 环境中 PhACs 的风险评价

第8章 PhACs 的环境风险评估研究	113
8.1 PhACs 的物化特性及其对环境介质的影响	113
8.2 PhACs 潜在风险分析	115
8.3 PhACs 的环境风险评估研究进展	116
8.4 PhACs 的环境风险评价	117
8.5 PhACs 风险研究存在的问题	118
参考文献	118
第9章 河流水体中典型 PhACs 的风险评价	120
9.1 河流水体中典型 PhACs 的危害性评价	120
9.2 河流水体中典型 PhACs 的暴露量评价	122
9.3 河流水体中典型 PhACs 的效应评价	123
9.4 河流水体中典型 PhACs 的风险特征	124
9.5 河流水体中典型 PhACs 的健康风险评价	126
参考文献	128

第五篇 PhACs 的控制技术

第10章 臭氧氧化技术在去除水体中药物方面的应用	133
10.1 臭氧氧化技术基本原理	133
10.2 臭氧氧化技术在处理水中 PhACs 方面的应用	135
10.3 臭氧在水处理应用中的优点及存在的问题	137
参考文献	137

第 11 章 一体化阶式臭氧反应器去除水中的氯贝酸	140
11.1 实验材料与方法	140
11.2 实验装置与方案设计	142
11.3 结果与讨论	146
11.4 小结	158
参考文献	159
第 12 章 氯贝酸在 Cascade 反应器和传统鼓泡塔反应器中臭氧氧化效果的比较	161
12.1 实验材料与方法	161
12.2 实验装置与方案设计	161
12.3 实验结果与讨论	163
12.4 小结	170
参考文献	171
第 13 章 分子印迹技术去除水体中的卡马西平和氯贝酸	172
13.1 实验材料与方法	172
13.2 结果与讨论	175
13.3 小结	183
参考文献	183
第 14 章 PhACs 污染控制技术与对策	186
14.1 PhACs 污染源控制	186
14.2 提高污水厂处理工艺	186
14.3 开展 PhACs 风险评价工作	186
附录	188

第一篇 环境中的 PhACs

第 1 章 PhACs 的环境污染概况

1.1 PhACs 的概念

新兴污染物——药物活性化合物 (pharmaceutically active compounds, PhACs) 是指人用药物和兽用药物的活性成分, 涵盖多类理化性质、生物活性不同的化学品, 粗略估计达 10000 多种, 全球生产的原料药已达 2000 多种, 年产量接近 2×10^6 t。据估计, 全球人用药物的年消费量是 100 000 t, 对应的世界平均总消费量为 15 g/(人·年)。

药物是目前人类对抗疾病必不可少的一种武器。其中, 许多药物除了广泛用于人们疾病的预防和治疗外, 还大量应用于家禽饲养、水产养殖及食品加工等^[1], 并极大地促进了这些行业的发展。但是, 人们对各种药物缺乏足够的了解, 导致在药物的使用过程中出现了很多问题, 给人们的生活和健康带来了严重的隐患。药物在人体健康和畜牧业生产中起到了积极的作用, 但是未被完全吸收、利用的药物或其代谢物将通过尿液、粪便排泄等途径进入水体, 而污水处理厂现有处理技术不能对其进行有效去除。虽然药物在水体中的半衰期较短, 但是其大量、频繁地使用, 仍有可能形成“伪持久性”污染。近年来, 在地表水、地下水、饮用水、污泥、土壤、水生生物体内等环境介质中都有报道检测到不同浓度水平的药物, 不但污染环境, 而且破坏生态, 其对生态环境和人类健康的影响已引起国际社会的广泛关注。欧美一些国家已经对水环境中药物污染途径、主要污染源、对生态系统的危害, 以及污染控制、防治对策等方面做了逐步深入的研究。联合国环境规划署 (UNEP) 曾在“全球环境展望 (GEO): 保护环境是为了发展” (GEO-4) 报告中明确提出, 必须考虑如止痛片和抗生素这类医药品对水生态系统的影响^[2]。“全球环境展望”是联合国环境规划署最重要的评价项目及报告系列, 从中足以看出药物已经成为环境中的一种新兴污染物而不能再被忽略。

1.2 PhACs 的环境污染现状

1.2.1 环境中 PhACs 的主要来源

环境中药物的来源主要包括以下几个方面。

(1) 药物进入环境始于生产厂家, 以固体废物或废水形式排放到环境中。制

药过程中会产生大量的废水，这些废水为有毒难降解的高浓度废水，含有生产工艺产生的剩余中间产物、残留药物及有机溶剂等，在生化处理中对微生物的生长有强烈的抑制作用，经生化处理后，废水内残留的药物不能被完全降解，排放至环境中对环境造成一定的污染。废水处理后的污泥常常吸附有未降解的药物（或其代谢产物），因此也是不可忽视的污染源。药物生产过程中也会排放大量的废弃物（菌丝体），这些废弃物内含有丰富的营养物质及少量药物，如果不加处理随意排放，不但严重污染环境，也浪费了宝贵的资源。另外，过期药物的不合理处理（主要是作为固体垃圾排放），也会导致其进入水环境中^[3]。Bound 和 Voulvouli^[4]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。在德国，据估计每年在医疗护理中要处置 16 000 t 药物，其中 60%~80% 或者丢弃在了厕所，或者随家庭垃圾丢弃^[5]。实际上，药物污染除集中在制药厂外，许多化工企业造成的污染也是值得关注的。目前许多化工企业，为了增加其产品的杀菌效果，在所生产的工业或家用清洁卫生用品（如洗涤剂、肥皂、洗澡液、清洁剂等）中加入了一定量的抗生素，使得抗生素污染的范围进一步扩大。

(2) 人类使用的药物通过尿液和粪便的排泄进入原污水，居民住户和医院排出的这些废物，最终进入城市污水处理厂。处理过程中未去除的药物将进入环境水体或地下水。同时，暴雨泛滥和下水道系统渗漏也会导致药物直接进入天然水体。由于某些药物是通过污泥吸附从废水中去除，所以将污泥作为土壤肥料施用时也会导致药物进入环境，同时这些被吸附的药物在储存堆放过程中可能会渗滤到地下水中。此外，用处理后的废水灌溉耕地，若在通过土壤的过程中没有发生吸附或降解过程，其中含有的极性药物也会对地下水造成污染。例如，在地下水中就检测到卡马西平的浓度高达 610 ng/L^[6]。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，那么人类对药物持续的摄取将是不可避免的事情，其中一个例子就是氯贝酸（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 10~165 ng/L^[7]。由于这些物质难以降解，所以容易在污泥中积累。因此将剩余污泥用作肥料也是该类污染物进入环境的主要途径之一。

(3) 固体废物采取焚烧的方式可完全去除其中的药物成分，然而固废填埋可能导致药物在填埋厂排水或渗滤液中重新出现，即使填埋场出水在污水处理厂进行处理，也仍会有所残留。

(4) 农用药物造成的污染。农药并不是唯一的农用药物，农用药物还包括多种新兴的防治病虫害的药物，如农用抗生素。农用抗生素是微生物在新陈代

谢过程中的自然产物和次生代谢产物, 相关研究始于 20 世纪 50 年代^[8]。近些年来, 已开发了大量高效、低毒、低残留的农用抗生素, 包括阿维菌素、井冈霉素、赤霉素、硫酸链霉素、多抗霉素、宁南霉素、中生菌素、华光霉素、浏阳霉素、阿司米星等, 它们在农业防治病、虫、草害方面发挥了巨大作用^[9]。现在世界各国除致力于寻找防治细菌性和真菌性植物病害的抗生素外, 对抗病毒、抗衰老、杀虫甚至能除草的抗生素也很重视^[10]。抗生素在农业生产上的作用毋庸置疑, 但由于人们对抗生素功效的过度迷信及对农作物病虫害防治知识的不足, 我国普遍存在着滥用农用抗生素的现象, 使农用抗生素不可避免地进入水环境中。

(5) 饲用药物污染非常普遍。目前药物主要是饲用抗生素, 作为饲料添加剂使用时称为抗菌生长促进剂 (antimicrobial growth promoter, AGP), 自 20 世纪 50 年代以来被广泛用在畜禽养殖中。AGP 在使用时, 动物本身并无明确的病症, 目的也并不是治疗某种疾病, 而是为促进动物的生长, 提高畜禽生产效率。国内外使用饲用抗生素的现象非常普遍, 总用量是惊人的。饲用药物的使用不仅会使抗生素通过食品直接进入食物链, 而且还会随家畜的排泄物大量进入农田, 被农作物吸收后间接进入食物链。而当药物进入农田时也会污染农田用水和农田土壤。

大部分药物极性强、难挥发, 从而阻止了它们从水体环境中的逃逸, 因而水环境成为药物类化合物的一个主要的储存“库”。随着药物长期源源不断地输入, 水生生物将会遭受药物类物质的永久性暴露, 部分具有生物积累性的物质还可能通过食物链传递。与此同时, 地表水体和土壤、沉积物中的药物还有可能通过渗透作用与径流进入地下水, 进而威胁到人类的饮用水环境。因此研究药物在各种环境包括河流、海洋、地下水、沉积物、水生动植物中的浓度水平、传递途径和行为、转化与代谢产物, 对理解 PhACs 类物质的污染现状与可能造成的生态影响具有十分重要的意义。

1.2.2 环境中 PhACs 的赋存现状

作为一种新兴污染物, PhACs 越来越受到欧盟地区及美国、加拿大等一些国家的重视, 特别是其中的药物更成了人们研究的热点。近几年来, 在地表水、饮用水、地下水、污泥、土壤、水生生物体等环境介质中都有报道检测到不同水平的药物残留。

根据目前文献报道, 在环境中检出频率较高的药物见表 1.1。其中抗生素类、雌激素类、消炎止痛药等不仅使用量大, 而且环境中检出频率高。

表 1.1 环境中常见的 PhACs

物质	名称	CAS 编号	分子式	用途
碘普罗胺	Iopromide	73334-07-3	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈	X 射线显影剂
罗红霉素	Roxithromycin	80214-83-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	抗生素
环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	抗生素
诺氟沙星	Norfloxacin	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ N ₃ F	抗生素
雌激素酮	Estrone	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	天然雌激素
17β-雌二醇	17β-estradiol	50-28-2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ ·0.5H ₂ O	天然雌激素
17α-乙炔基雌二醇	17α-ethinylestradiol	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	合成雌激素
布洛芬	Ibuprofen	15687-27-1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	消炎止痛药
萘普生	Naproxen	22204-53-1	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	消炎止痛药
双氯芬酸	Diclofenac	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N	消炎止痛药
三氯生	Triclosan	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	杀菌消毒剂
卡马西平	Carbamazepine	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	抗癫痫剂
安定	Diazepam	439-14-5	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	镇静剂
氯贝酸	Clofibric acid	882-0907	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	解热镇痛药
阿司匹林	Aspirin	50-78-2	C ₉ H ₈ O ₄	解热镇痛药
酮洛芬	ketoprofen	22071-15-4	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	解热镇痛药

近几年来，国内水环境中也有关于 PhACs 残留的报道，但是大多是关于抗生素的研究。徐维海等^[11]在珠江广州河段春季枯水期和夏季丰水期表层水中检测到多种抗生素，包括氧氟沙星、诺氟沙星、罗红霉素、红霉素、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、氯霉素等。刘玉春等^[12]应用固相萃取 SPE 及 LC-MS/MS 技术，建立了水中痕量大环内酯类抗生素（即红霉素、脱水红霉素、罗红霉素）的分析方法，测得珠江广州河段某水样中红霉素、脱水红霉素和罗红霉素质量浓度分别为 164 ng/L、291 ng/L 和 134 ng/L。刘虹等^[13]利用固相萃取-高效液相色谱法检测出水、沉积物和土壤中有氯霉素、土霉素、四环素和金霉素 4 种抗生素，浓度水平为 μg/L 或 μg/kg。谭建华等^[14]利用固相萃取-高效液相色谱法对珠江广州河段的水体进行了分析，检测到磺胺甲噁唑、氧氟沙星、诺氟沙星及环丙沙星，质量浓度范围为 0.197~0.510 μg/L。叶计朋等^[15]调查了 9 种典型抗生素类药物在珠江三角洲重要水体（珠江、维多利亚港、深圳河与深圳湾）中的污染特征。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，最高含量达 1340 ng/L，地表水中大部分抗生素含量明显高于美国、欧洲等发达国家和地区河流中药物含量，红霉素（脱水）、磺胺甲噁唑等与国外污水中含量水平相当甚至更高。受深圳河污染的影响，深圳湾不同区域水体在一定程度上也受到抗生素药物污染，含量

在 10~100 ng/L。维多利亚港水体中, 只有较低含量的喹诺酮和大环内酯类抗生素被检出。徐维海等^[16]采用固相萃取-液相色谱/串联质谱 (LC-MS/MS) 法研究了 8 种常用抗生素 (包括喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类和氯霉素) 在城市污水处理厂中的含量水平、去除特点及行为特征。结果显示, 药物的检出率和含量水平均高于美国及欧洲的一些国家。氧氟沙星、诺氟沙星、红霉素 (脱水)、罗红霉素和磺胺甲噁唑 5 种抗生素在 4 家污水处理厂 (香港 2 家、广州 2 家) 中都有检出, 进水和出水中的含量范围分别为 16~1987 ng/L 和 16~2054 ng/L, 其他 3 种抗生素仅在某些污水处理厂中有检出。姜蕾等^[17]采用高效液相色谱-串联质谱法, 对城市生活污水、养猪场和甲鱼养殖场废水进行抗生素污染检测。污水处理厂污水中检出磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶和磺胺甲噁唑 3 种磺胺类抗生素, 浓度都低于 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。养猪场废水中检出磺胺甲噁唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺氯哒嗪 5 种磺胺类抗生素 ($<5.0 \mu\text{g/L}$), 以及四环素类的四环素、土霉素和多西环素, 浓度范围为 30.05~100.75 $\mu\text{g/L}$ 。甲鱼养殖场废水中检测了氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素 3 种氯霉素抗生素, 浓度均低于检测下限 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。常红等^[18]调查了中国北京 6 个主要污水处理厂中磺胺类抗生素的浓度水平, 检出了磺胺甲基异唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺嘧啶和磺胺甲二唑 5 个目标抗生素, 其在进水中的平均浓度水平分别为 $(1.20 \pm 0.45) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.29 \pm 0.25) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.048 \pm 0.012) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.35 \pm 0.52) \mu\text{g/L}$ 和 $(0.33 \pm 0.21) \mu\text{g/L}$, 出水中分别为 $(1.40 \pm 0.74) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.22 \pm 0.19) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.021 \pm 0.008) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.22 \pm 0.21) \mu\text{g/L}$ 和 $(0.01 \pm 0) \mu\text{g/L}$ 。其中, 磺胺甲基异唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶等在所有样品中全部检出, 以磺胺甲基异噁唑的平均浓度水平最高, 且除了磺胺甲二唑, 其他抗生素在进出水中的浓度水平相仿。磺胺甲二唑在出水中仅被检出一次, 而磺胺甲基嘧啶则是首次在污水处理厂中被检测出来。

1.3 水环境中的酸性药物

虽然药物的半衰期不是很长, 但是由于个人和畜牧业大量而频繁的使用, 导致药物形成“伪持续性现象”^[19]。大多数药物是水溶性的, 根据药物所带的酸性、碱性或中性官能团^[20-22], 可把药物分为酸性药物、中性药物和碱性药物。根据目前文献报道, 检出频率高的酸性药物组分主要包括非甾体抗炎药 (non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs) 和脂肪调节剂 (blood lipid regulators, BLRs)。NSAIDs 类药物主要包括阿司匹林、布洛芬、萘普生、双氯芬酸、酮洛芬、苯扎贝特等, 该类药物具有抗炎、抗风湿、止痛、退热和抗凝血等作用, 在临床上广泛用于骨关节炎、类风湿性关节炎、多种发热和各种疼痛症状的缓解。脂肪调节剂主要包括氯贝酸 (也是氯贝丁酯等药物的降解产物)、氯贝丁酯等, 该类