

Advances in Removal of Aqueous Pharmaceuticals and Personal Care Products

Donghai Wu^{1,2*}, Guanghua Lu^{1,2}, Qihong Lin^{1,2}, Fuli Liu^{1,2}, Wei Wang³, Pei Zhang³

¹Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing Jiangsu

²College of Environment, Hohai University, Nanjing Jiangsu

³Henan Province Hydrology and Water Resources Bureau, Zhengzhou Henan

Email: *wdh1018@hhu.edu.cn

Received: Dec. 2nd, 2016; accepted: Dec. 19th, 2016; published: Dec. 26th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are a type of emerging contaminants which affect the aquatic ecosystems and human health. The removal of aqueous PPCPs has been widely investigated in recent years. This paper summarizes the current PPCPs pollution in aquatic environment and reviews the main treatment technologies. Also, further research emphasis of aqueous PPCPs removal was prospected.

Keywords

PPCPs, Water Pollution, Removal Technology

水中药物及个人护理品去除技术研究进展

吴东海^{1,2*}, 陆光华^{1,2}, 林秋红^{1,2}, 刘付立^{1,2}, 王威³, 张佩³

¹河海大学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

²河海大学环境学院, 江苏 南京

³河南省水文水资源局, 河南 郑州

*通讯作者。

文章引用: 吴东海, 陆光华, 林秋红, 刘付立, 王威, 张佩. 水中药物及个人护理品去除技术研究进展[J]. 环境保护前沿, 2016, 6(6): 183-188. <http://dx.doi.org/10.12677/aep.2016.66023>

摘要

新兴污染物药物及个人护理品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)威胁水生生态环境和人类健康, 对水中PPCPs的污染控制是当前环境领域内的研究热点。本文通过对现有研究分析, 阐述了当前国内外水环境中PPCPs的污染现状, 归纳了水中PPCPs的主要去除技术, 并展望了该领域进一步的研究方向。

关键词

药物及个人护理品, 水污染, 去除技术

1. 引言

药物及个人护理品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是近年来在环境领域引起广泛关注的一类新兴污染物[1]。PPCPs 主要包括了目前广泛使用的抗生素、造影剂、抗抑郁药、降压药等药物以及防腐剂、有机滤光剂、合成麝香等个人护理品[2]。虽然 PPCPs 大多以痕量浓度赋存于自然水体中, 但由于该类物质使用广泛, 其在被降解的同时也在源源不断的排入自然水体, 造成“假”持久性现象[3]。

PPCPs 一般含有诸如羧基、氨基和醛基等官能团, 这些官能团使 PPCPs 和其他物质的结合及自身的降解代谢依赖于环境的理化状况, 通常能够在环境及生物体内长时间存留[4]。大多数 PPCPs 进入水体后难挥发, 能在生物体内和底泥等有机质中富集, 最终可能随食物链传递至人体内或从底泥中重新释放到水体, 对生态安全和人类健康有巨大的潜在危害[5]。目前水中 PPCPs 去除技术已经成为环境领域内的研究热点。本文综述了水中该类物质去除技术的研究进展, 并展望了该领域进一步研究的方向。

2. 水环境中 PPCPs 污染现状

PPCPs 主要通过以下两条途径进入水环境[6] [7]: 一是含有较高浓度 PPCPs 的医疗废水、工业废水和市政生活污水等经过污水处理厂的不完全去除后排入湖泊河流等自然水体; 二是农业、畜牧业、水产养殖、以及人类水上娱乐活动等直接或间接排入水体中。目前, 国内外在地表水、地下水、饮用水中均已检测出不同水平的 PPCPs 残留。

国外一些发达国家对相关研究开展较早。研究显示, 在地表自然水体和市政污水中, PPCPs 类污染物多以 ng/L 至 $\mu\text{g/L}$ 的水平赋存, 其中污水中往往具有更高的浓度[8] [9]。值得关注的是, 在饮用水中也已有大量 PPCPs 被检出。Subedi 等在纽约斯卡尼阿特勒斯湖附近的自来水中检测出了 8 种 PPCPs 类有机物, 其中双酚 A 的浓度最高达 421 ng/L [10]。

近年来, 我国对水中 PPCPs 污染也已开展了大量的研究[11]。目前已有上百种 PPCPs 在我国地表水体中被检出, 其中抗生素类检出浓度较高, 珠江流域和辽河流域污染较为严重[12]。在我国自来水中亦有 PPCPs 类污染物检出。Cai 等在北京的自来水检测了 14 种 PPCPs 类有机物, 其中检出浓度最高的是卡马西平(38.24 ng/L), 其余的物质均小于 5 ng/L [13]。

3. 水中 PPCPs 去除技术

基于 PPCPs 在水环境中广泛存在且具有较低的生物效应浓度, 目前已有大量针对水体中 PPCPs 去除方法的研究。常用的水中 PPCPs 去除方法可分为物理法、化学法和生物法三大类。

3.1. 物理法

物理法通过将污染物从水相中分离到其他相而净化水质。目前水中 PPCPs 的物理去除技术主要包括了混凝絮凝、气浮、沉淀、吸附、过滤等。物理法通常操作简单, 成本低廉且运行稳定, 在国内外的污水及给水处理中的应用广泛。但是物理分离对水中 PPCPs 的去除效果受污染物本身的理化性质和污水水质影响较大。采用混凝絮凝、气浮、沉淀等处理工艺对水中 PPCPs 有一定的去除作用, 但往往效率较低, 不能满足水质要求。如混凝和絮凝法对麝香类有机物的去除率大约在 77.7%~83.4%, 而对其他的 PPCPs 类有机物的降解率均不超过 25%, 尤其是对碘普罗胺几乎没有去除作用[14] [15]。李淞等研究表明, 混凝沉淀、砂滤、澄清不能有效去除给水系统中的 PPCPs [16]。

吸附法对水中有机污染物的去除有较好的效果。一些研究表明, 多孔材料吸附可以有效去除水中 PPCPs, 且不产生副产物[17]。但仅通过物理吸附作用有时处理效率较低, 且吸附效果受吸附剂性质、投加量, 水体 pH、水温以及水中其它共存化合物的影响较大[18]。此外, 吸附饱和以后吸附剂需要再生处理, 增加了处理工序和成本。

膜过滤技术对水中 PPCPs 也有较好的去除作用。常规的膜过滤处理包括微滤、超滤、纳滤、反渗透等。其中, 微滤和超滤由于膜孔径相对较大, 对水中的 PPCPs 截留效率较低, 而反渗透技术能较好地去除水中的 PPCPs [19]。然而反渗透处理成本较高, 且存在膜污染等问题。

3.2. 化学法

化学法主要利用氧化或还原作用将水中的污染物降解转化。目前, 对水中 PPCPs 的化学去除技术常采用氧化性药剂氧化或通过生成高活性自由基的高级氧化技术(Advanced oxidation processes, AOPs)处理[20]。常用的氧化剂有高锰酸钾、过氧化氢(H_2O_2)、高铁酸盐、氯、二氧化氯和臭氧(O_3)等[21]。其中, 研究臭氧氧化去除水中 PPCPs 报道较多。臭氧是一种强氧化剂, 可通过空气或氧气制备, 操作简便, 被广泛用于消毒和有机污染物降解处理。臭氧作用机理主要分为直接氧化作用和间接氧化作用。在水体 pH 较小时, 臭氧主要通过臭氧分子与 PPCPs 类污染物发生直接氧化作用。在碱性水体中, 臭氧可分解生成羟基自由基($HO\cdot$), $HO\cdot$ 是一种比臭氧氧化性更高的活性基团, 对 PPCPs 类污染物具有更好的降解性能。然而臭氧氧化的选择性和生成溴酸根等潜在有害副产物限制了臭氧在水中 PPCPs 污染控制中的实际应用[22] [23]。

相较于传统的氧化药剂, AOPs 通过生成 $HO\cdot$ 等活性基团, 对水中 PPCPs 去除往往具有更好的效果。常见的高级氧化技术包括催化臭氧氧化、 O_3/H_2O_2 、UV/ O_3 、UV/ H_2O_2 、电化学、芬顿(Fenton)、光催化等技术。催化臭氧氧化、 O_3/H_2O_2 和 UV/ O_3 等是对传统臭氧氧化技术的改进, 通过添加催化剂、光源或投加 H_2O_2 促进臭氧分解生成 $HO\cdot$, 从而提高对污染物的去除效率。Sui 等研究表明, 碳纳米管负载锰氧化物催化臭氧氧化体系比单独臭氧对环丙沙星有更好的降解矿化效果, $HO\cdot$ 生成量的提高是主要的作用机制[24]。Ikehata 等研究发现在臭氧体系中添加适量的过氧化氢能显著提高 PPCPs 类污染物的处理效率[25]。秦伟伟等研究发现采用 UV/ O_3 方法处理黄连素制药废水后, 水体的可生化性大大提高[26]。

电化学技术可通过阳极氧化、阴极间接氧化以及阴极还原作用实现 PPCPs 类污染物的降解去除。电化学反应体系中, 阳极区域可生成 $HO\cdot$ 使有机污染物转化为小分子物质或者直接矿化为 CO_2 和 H_2O [27]。在外界供氧条件下, 氧气可在阴极还原生成 H_2O_2 , 从而亦可引发自由基链式反应, 通过活性中间体将水

中有机物氧化降解。电化学还原主要是在阴极发生，一般用于处理含卤素有机物。阴极还原可以使含卤素有机物发生脱卤反应，转变成低毒性物质，同时还能提高产物的生物可降解性[28]。但是目前电化学技术存在受水体导电性能影响较大，处理耗时较长，电极不稳定等缺陷[29]。

Fenton 及类 Fenton 氧化法是通过催化 H_2O_2 分解产生 $\text{HO}\cdot$ ，从而实现水中 PPCPs 的降解去除[17]。Fenton 氧化法处理效率高，实用性强。但是传统的均相 Fenton 技术通过投加亚铁离子来实现 $\text{HO}\cdot$ 的生成，受水体 pH 限制较大，且在处理过程中会产生含铁污泥，增加了处理成本，限制了该技术的应用。非均相 Fenton 氧化通过投加固相金属氧化物催化剂，拓宽了处理水体的 pH 应用，并避免了铁泥的生成，近年来在 PPCPs 去除中受到关注[30]。此外，通过与光、电技术结合，构建光 Fenton、电 Fenton 等新型氧化技术，在 PPCPs 的降解去除中亦获得了较好的实验效果[17]。

光催化氧化技术通过向水中投加半导体催化剂，在一定波长光辐射下产生 $\text{HO}\cdot$ ，可氧化去除水中的 PPCPs。光催化技术清洁、高效、稳定性好。Liang 等采用可见光催化技术实现了对水中茶碱、布洛芬、双酚 A 等 PPCPs 类污染物的有效降解[31]。目前，光催化技术水处理实验研究报道较多，但其应用于实际水体的可行性还有待进一步验证。

3.3. 生物法

生物法利用微生物的凝聚、吸附和新陈代谢作用将水中的污染物质降解转化，是当前污水处理领域应用最普遍的技术。生物法处理成本低廉，适用性较广。但由于水中 PPCPs 类污染物浓度较低，并且具有一定的生物毒性，限制了其可生化性，传统生物处理技术并不能完全去除此类物质。有研究表明，活性污泥法对非甾类药物萘普生、非诺洛芬、酮基布洛芬去除效果较好，而对双氯芬酸和卡巴咪嗪的去除效果不佳[32]。厌氧消化污泥法虽然能提高抗生素、天然雌激素、显影剂等易降解物质的去除效果，但对卡马西平几乎没有去除作用[33]。

人工湿地因具有低成本、维护简单和环境友好等特点，近年来也被用来进行水中 PPCPs 去除研究。人工湿地去除 PPCPs 主要包括光解、吸附、植物吸收和降解、微生物降解等过程，污染物的具体去除机制因种类而异[34]。

4. 结语与展望

PPCPs 对水体的污染问题已十分严峻，其种类复杂，兼具生物累积性和生物毒性等特点，传统的污水和饮用水处理工艺很难将其完全去除。基于现有的研究，今后对水中 PPCPs 去除可从以下几个方面进行深入研究：

- 1) 结合物理、化学、生物处理方法各自优势，研发高效的联用技术，提高处理效能，降低处理成本；
- 2) 在现有的污水处理设施基础上进行工艺改良，开展处理技术的实际可行性分析；
- 3) 对污染物降解过程中的中间产物、终产物进行测定，深入研究相关作用机制及污染物降解归趋，并通过毒理学分析进行处理后水体的生态风险评价。

致 谢

本文受河南省科技攻关项目资助(No. 162102310057)。

参考文献 (References)

- [1] 潘潇, 强志民, 王为东. 巢湖东半湖饮用水源区沉积物药品和个人护理品(PPCPs)分布与生态风险[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2234-2244.
- [2] 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[J]. 生态环境, 2005, 14(6):

947-952.

- [3] 谢正鑫, 陆光华, 孙丽莎, 袁陆婷, 丁剑楠. 水环境中药物及个人护理品(PPCPs)的生物降解研究进展[J]. 水资源保护, 2013, 29(4): 5-11.
- [4] 周宁娟. 典型 PPCPs 在给水处理系统中的变化规律及调控技术研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2010.
- [5] 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼. 太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3348-3355.
- [6] Ellis, J.B. (2006) Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Urban Receiving Waters. *Environmental Pollution*, **144**, 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.018>
- [7] 林秋红. 电化学/臭氧耦合降解水中 PPCPs 类有机物研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 河海大学. 2015.
- [8] Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A. and Albanis, T.A. (2014) Investigation of PPCPs in Wastewater Treatment Plants in Greece: Occurrence, Removal and Environmental Risk Assessment. *Science of the Total Environment*, **466-467**, 421-438. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>
- [9] Carmona, E., Andreu, V. and Pico, Y. (2014) Occurrence of Acidic Pharmaceuticals and Personal Care Products in Tuna River Basin: From Waste to Drinking Water. *Science of the Total Environment*, **484**, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.085>
- [10] Subedi, B., Codru, N., Dziewulski, D.M., Wilson, L.R., Xue, J.C., Yun, S.H., Braun-Howland, E., Minihane, C. and Kannan, K. (2015) A Pilot Study on the Assessment of Trace Organic Contaminants Including Pharmaceuticals and Personal Care Products from On-Site Wastewater Treatment Systems along Skaneateles Lake in New York State, USA. *Water Research*, **72**, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.049>
- [11] Gao, J., O'Brien, J., Du, P., Li, X., Ort, C., Mueller, J.F. and Thai, P.K. (2016) Measuring Selected PPCPs in Wastewater to Estimate the Population in Different Cities in China. *Science of the Total Environment*, **568**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.216>
- [12] 王丹, 隋倩, 赵文涛, 吕树光, 邱兆富, 余刚. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(9): 743-751.
- [13] Cai, M.Q., Wang, R., Feng, L. and Zhang, L.Q. (2015) Determination of Selected Pharmaceuticals in Tap Water and Drinking Water Treatment Plant by High-Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometer in Beijing, China. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 1854-1867. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3473-8>
- [14] Carballa, M., Omil, F. and Lema, J.M. (2005) Removal of Cosmetic Ingredients and Pharmaceuticals in Sewage Primary Treatment. *Water Research*, **39**, 4790-4796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.018>
- [15] Suarez, S., Lerna, J.M. and Omil, F. (2009) Pre-Treatment of Hospital Wastewater by Coagulation-Flocculation and Flotation. *Bioresource Technology*, **100**, 2138-2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>
- [16] 李淞, 方磊, 张燕. 药物与个人护理用品在给水处理系统中的存在及去除研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(4): 1-5.
- [17] Wang, J. and Wang, S. (2016) Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Wastewater: A Review. *Journal of Environmental Management*, **182**, 620-640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- [18] Zhu, Z., Xie, J., Zhang, M., Zhou, Q. and Liu F. (2016) Insight into the Adsorption of PPCPs by Porous Adsorbents: Effect of the Properties of Adsorbents and Adsorbates. *Environmental Pollution*, **214**, 524-531. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.070>
- [19] 周雪飞, 陈家斌, 张亚雷. 膜处理和活性炭吸附去除水环境中的 PPCPs[J]. 给水排水, 2009, 35(s2): 81-84.
- [20] 陈家斌, 周雪飞, 张亚雷. 水环境中 PPCPs 的臭氧氧化和高级氧化技术[J]. 给水排水, 2009, 35(s2): 87-92.
- [21] 王涛, 彭道平, 李云祯, 白杨, 贺玉龙, 黄涛. 高铁酸盐(Fe^{VI})氧化去除水中 PPCPs 的研究进展[J]. 环境工程, 2016, 34(8): 40-44.
- [22] Soltermann, F., Abegglen, C., Gotz, C. and von Gunten, U. (2016) Bromide Sources and Loads in Swiss Surface Waters and Their Relevance for Bromate Formation during Wastewater Ozonation. *Environmental Science & Technology*, **50**, 9825-9834. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01142>
- [23] Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y. and Von Gunten, U. (2003) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, **37**, 1016-1024. <https://doi.org/10.1021/es025896h>
- [24] Sui, M.H., Xing, S.C., Sheng, L., Huang, S.H. and Guo, H.G. (2012) Heterogeneous Catalytic Ozonation of Ciprofloxacin in Water with Carbon Nanotube Supported Manganese Oxides as Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **227**, 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.039>
- [25] Ikehata, K., Naghashkar, N.J. and Ei-Din, M.G. (2006) Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and

- Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering*, **28**, 353-414.
<https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
- [26] 秦伟伟, 肖书虎, 宋永会, 曾萍, 程建光, 郭晓春, 王欣. O₃/UV 协同氧化处理黄连素制药废水[J]. 环境科学研究, 2010, 23(7): 877-881.
- [27] Panizza, M. and Cerisola, G. (2009) Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, **109**, 6541-6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- [28] Radjenovic, J., Flexer, V., Donose, B.C., Sedlak, D.L. and Keller, J. (2013) Removal of the X-Ray Contrast Media Diatrizoate by Electrochemical Reduction and Oxidation. *Environmental Science & Technology*, **47**, 13686-13694. <https://doi.org/10.1021/es403410p>
- [29] García-Morales, M.A., Roa-Morales, G., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B. and Rodrigo, M.A. (2013) Synergy of Electrochemical Oxidation Using Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes and Ozone (O₃) in Industrial Wastewater Treatment. *Electrochemistry Communications*, **27**, 34-37. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.028>
- [30] Wan, Z. and Wang, J.L. (2016) Ce-Doped Zero-Valent Iron Nanoparticles as a Fenton-Like Catalyst for Degradation of Sulfamethazine. *RSC Advances*, **6**, 103523-103531. <https://doi.org/10.1039/C6RA23709F>
- [31] Liang, R., Luo, S., Jing, F., Shen, L., Qin, N. and Wu, L. (2015) A Simple Strategy for Fabrication of Pd@MIL-100(Fe) Nanocomposite as a Visible-Light-Driven Photocatalyst for the Treatment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs). *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.009>
- [32] Chen, X.J., Vollertsen, J., Nielsen, J.L., Dall, A.G. and Bester K. (2015) Degradation of PPCPs in Activated Sludge from Different WWTPs in Denmark. *Ecotoxicology*, **24**, 2073-2080. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1548-z>
- [33] Carballa, M., Omil, F., Ternes, T. and Lema, J.M. (2007) Fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) during Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Water Research*, **41**, 2139-2150. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.012>
- [34] Zhang, D.Q., Gersberg, R.M., Hua, T., Zhu, J.F., Goyal, M.K., Ng, W.J. and Tan, S.K. (2013) Fate of Pharmaceutical Compounds in Hydroponic Mesocosms Planted with *Scirpus validus*. *Environmental Pollution*, **181**, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.016>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org