

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.02.007

PPCPs在供水管网中的污染现状及控制研究进展

陈心怡, 李金哲, 汪 达, 宋 爽, 董飞龙
(浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 药物和个人护理品(PPCPs)具有持久性,难以在传统水处理工艺中被有效去除而持续存在于管网水中,最终进入居民饮用水,对人体健康具有潜在威胁。供水管网是一个综合复杂的系统,会发生一系列反应使原本符合饮用水卫生标准的出厂水受到二次污染。为深入了解管网中PPCPs的控制技术,综述了PPCPs在供水管网中的存在情况,介绍了其在供水管网中的氯化去除方法,分析了管网复杂环境对PPCPs去除的影响,并对目前研究工作的不足和今后的研究方向提出展望,可为供水管网中PPCPs的控制提供参考。

关键词: 药物和个人护理品; 供水管网; 控制技术

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)02-0042-08

Research Progress of Occurrence and Control of PPCPs in Water Distribution Systems

CHEN Xin-yi, LI Jin-zhe, WANG Da, SONG Shuang, DONG Fei-long
(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) cannot be completely removed by conventional water treatment processes. Therefore, they exist in water distribution systems and drinking water, posing a potential threat to human health. The water distribution system is a comprehensive and complex system, in which a series of reactions occur, causing secondary pollution to the drinking water that originally reached the drinking water standard. In order to further understand the control technologies of PPCPs in the pipe network, the present situation and the chlorination removal method of PPCPs in water distribution system were summarized. The influence of the complex environment of the water distribution system on PPCPs removal is analyzed. Finally, the shortcomings of the current research and the future research direction are prospected. This study can provide reference for the control of PPCPs in water distribution systems.

Key words: PPCPs; water distribution system; control technology

1 研究背景

饮用水安全是人类生存的基本要求,直接关乎人体健康和生命安全。目前,一般水厂的出厂水水质都能达到国家标准要求,但经供水管网输送后水

质合格率普遍下降。供水管网是城市给水系统中的重要组成部分,其作用是将水厂净化后的符合国家标准的水在保障水质、水量、水压的前提下输送至用户。作为一个综合复杂的大反应器,供水管网

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22076168、52000158、22006131)

通信作者: 董飞龙 E-mail: dongfeilong@zjut.edu.cn

具有覆盖面广、系统复杂、部分管网使用年限长、水力工况随机性强等特点,易发生物理、化学和生物反应而使水质发生变化,造成管网的“二次污染”,因此供水管网水质保持成为保障龙头水安全的薄弱环节和难点。

供水管网内饮用水污染一般由生物污染和化学污染两部分组成。生物污染一般认为是由水中致病性的病原菌、病毒和其他致病性微生物引起的污染,其在管网残留消毒剂的作用下能得到较好的抑制。化学污染主要由有机污染物引起,随着分析技术的快速发展成为当前的研究热点,尤其是以药物和个人护理品(PPCPs)为代表的痕量新污染物。

近年来,PPCPs在全世界范围内被大量使用,使用过程中仅有部分被吸收利用,约30%~90%的药物未经代谢直接被排出体外,通过废水排放进入城市污水系统,导致污水系统中的药物浓度增加。由于这类药物的难降解特性,污水处理厂常规处理工艺尚不能完全将其降解,因此PPCPs会进入水环境。其中一部分PPCPs通过地表径流进入地表水体,另一部分通过渗流进入地下水,最终以饮用水源的形式通过给水处理厂进入供水系统。现有的给水处理并未有针对痕量PPCPs的去除工艺,致使部分PPCPs从给水处理厂进入供水管网。此外,管网漏损一直是供水管网输配过程中难以解决的困扰,地下水中存在的PPCPs有可能通过漏损点进入供水管网。它们虽然以痕量水平存在,但被人体吸收后会发生生物积累,对人体具有潜在危害,并伴有一定的“三致”效应。

目前,关于PPCPs在地下水、地表水、废水和污水中的存在及去除的研究报道已有很多,但有关供水管网内PPCPs的存在及去除情况的研究尚未见报道。为此,侧重介绍了供水管网内常见PPCPs种类及存在情况,论述其在供水管网内不同消毒剂作用下的去除概况,讨论供水管网内存在的环境因素对其去除的影响,最后总结对其去除有效的消毒剂及合适的管网运行条件。

2 供水管网中常见PPCPs种类及存在情况

PPCPs进入水环境后会对饮用水水源地造成威胁,且在世界各地的水源地和饮用水处理厂中具有较高的检出频率和检出浓度。传统的水处理工艺在制水过程中不能完全去除PPCPs,尽管饮用水深

度处理工艺的去除效率相对较高,但就技术水平而言,受成本效益和工艺可持续性的限制。就目前来说,针对PPCPs的有效处理技术还有待开发。因此,PPCPs会持续存在于水体中,并通过管网最终污染消费者的饮用水。供水管网中检测到的PPCPs主要类别有抗生素、精神类药物、消炎止痛药和雌激素等。

2.1 抗生素

目前,国内外管网水和自来水中广泛存在一定程度的抗生素。张新波等^[1]研究了天津管网水中抗生素药物的存在情况,发现除罗红霉素检出频率为75%以外,其余均为100%,其中磺胺甲基嘧啶浓度最高达到348.99 ng/L,罗红霉素在所检测的几种药物中浓度最低为18.78 ng/L,与同地区同类研究有明显差异,高于西班牙^[2]、马来西亚^[3]等地的最高浓度。在抗生素的几个大类中,四环素类的浓度较低,周偏偏^[4]的研究表明其基本稳定在0.11~10.88 ng/L之间。磺胺类药物检出频率和浓度都比较高^[2-3],其中磺胺甲噁唑污染最为严重,在上海、西班牙、马来西亚等多地均有检出。Cai等^[5]检测了北京市区8座自来水厂中的磺胺甲噁唑和红霉素两种抗生素,其中磺胺甲噁唑的最高浓度为2.48 ng/L,红霉素均未检出,显然,北京市区的自来水中检测到的药物浓度水平相对较低。相比之下,在法国检出的红霉素浓度高达18.10 ng/L^[6]。抗生素多为非处方药,易于购买,滥用情况严重,是目前供水管网中污染最为严重的一类PPCPs。

2.2 精神类药物

管网水和自来水中精神类药物主要有卡马西平、咖啡因、普里米酮、帕罗西汀、氟西汀和舒必利,其中,卡马西平的检出频率相对较高,在法国、西班牙、中国北京、韩国等地均有检出^[2,5-7],其中法国的检出浓度达到了32.0 ng/L,远高于其他药物如氟西汀、帕罗西汀等在中国天津和巴西的检出浓度(0.22~3.32 ng/L)^[8-10]。马来西亚咖啡因的检出频率达到了100%,其检测到的最大浓度为5.33 ng/L^[3]。咖啡因广泛存在于自来水中是由于其在咖啡、茶及其他含咖啡因的饮料和精神活性药物中作为兴奋剂而广泛使用,在我国多个城市及西班牙、巴西等多地均有高达80%以上的检出频率。总体而言,精神类药物出现在饮用水中的浓度并不高。

2.3 消炎止痛药

布洛芬和酮洛芬是目前使用较为广泛的消炎止痛药,在法国、西班牙、波兰、中国天津等多地管网水和饮用水中均有检出,其中布洛芬在波兰、西班牙、中国北京的检出浓度分别为55.4、18.5和17.7 ng/L^[2,6,10-11]。扑热息痛在波兰和法国两地检出的所有药物中的浓度均为最高,分别为172.2 ng/L和45.0 ng/L^[6,11]。其中在波兰所检测的四类药物中只发现了非类固醇消炎止痛药(NSAIDs),分别为萘普生、扑热息痛、酮洛芬、布洛芬、双氯芬酸、氟比洛芬,其浓度大都明显高于其他地区,除氟比洛芬浓度低于方法定量限外,其他5种药物浓度分别为37.7、172.7、58.8、55.4和40.0 ng/L^[11]。张练^[10]对天津大学的管网龙头水进行检测,所检测的5种消炎止痛药中有4种检出频率达到50%及以上,而同期检测的其他11种药物大都在40%以下。消炎止痛药多为非处方药,使用量较大,在马来西亚、巴西、法国等地均有较高的检出频率。

2.4 雌激素

管网水和自来水中雌激素种类主要有雌三醇、硫酸雌酮、雌酮和双酚A,其中雌三醇和双酚A在自来水中的检出浓度最高且检出频率也最高。雌激素在管网水中含量较低,对于17 β -雌二醇、炔雌醇、雌酮等,现有技术水平较难对其进行定性分析,在

葡萄牙里斯本、中国北京、巴西等地其浓度均小于检测限^[5,8,12]。Li等^[13]检测了广州具有代表性的6座饮用水处理厂供水的6个居民区的自来水,其双酚A的含量因地区和季节不同存在明显差异。魏雅等^[14]对安徽淮南水厂从进水到出水的6个不同工艺环节取水样,发现双酚A在各个不同工艺环节水样中均有检出,同时发现,出厂水经管网输送后双酚A含量均高于源水。

3 PPCPs在供水管网中的降解特性

目前,常用的饮用水消毒方法有氯消毒、氯胺消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒和紫外线消毒。其中臭氧容易分解,在室温下水中溶解性臭氧的半衰期约为30 min,紫外线消毒后水中无消毒剂,消毒作用均不具有持久性,不能使符合水质标准的出厂水保持杀菌能力,在长距离输送中易产生二次污染,且臭氧制备成本高,无法大量投入使用。氯和氯的衍生物消毒杀菌能力强,运行成本低,且具有持续的杀菌效果,可防止出厂水在供水管网输送过程中受到二次污染。所以,氯和氯的衍生物消毒是目前管网中常用的消毒方法。为保证水质,国家相关标准规定管网水中必须含有一定的消毒剂,但消毒剂本身具有强氧化性,可持续与管网水中存在的PPCPs发生反应。表1总结了供水管网中不同消毒剂对不同PPCPs的降解效率^[15-28]。

表1 供水管网内不同消毒剂对不同PPCPs的去除效率

Tab.1 Removal efficiency of different disinfectants on different PPCPs in the water distribution system

PPCPs种类	消毒剂	速率常数	反应条件
磺胺吡啶	氯	0.081 ~ 0.155 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.6 ~ 1.2 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.0
磺胺嘧啶	氯	0.051 ~ 0.105 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.4 ~ 1.3 mg/L,聚乙烯管,pH为7.4
磺胺二甲基嘧啶	氯	0.060 ~ 0.265 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.4 ~ 1.3 mg/L,聚乙烯管,pH为7.4
磺胺甲噁唑	氯	0.069 ~ 0.276 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.4 ~ 1.0 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.0
依诺沙星	二氧化氯	0.006 9 ~ 0.023 3 min ⁻¹	ClO ₂ 浓度为0.3 ~ 1.3 mg/L,聚乙烯管,pH为7.4
氧氟沙星	氯	0.074 ~ 0.152 min ⁻¹	ClO ₂ 浓度为0.7 ~ 1.3 mg/L,聚乙烯管,pH为7.4
	二氧化氯	0.007 ~ 0.014 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.3 ~ 1.3 mg/L,聚乙烯管,pH为7.4
雌二醇	氯	0.038 ~ 0.624 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.3 ~ 2.0 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.2
	氯胺	0.231 ~ 0.458 h ⁻¹	有效氯浓度为0.4 ~ 1.4 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.5
雌三醇	氯	0.031 ~ 0.430 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.3 ~ 2.0 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.2
	氯胺	0.156 ~ 0.320 h ⁻¹	有效氯浓度为0.4 ~ 1.4 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.5
双酚A	氯	0.023 ~ 0.112 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为0.1 ~ 0.7 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.2
	氯胺	0.149 ~ 0.302 h ⁻¹	有效氯浓度为0.4 ~ 1.4 mg/L,球墨铸铁管,pH为7.5
氯霉素	氯	0.010 ~ 0.017 min ⁻¹	Cl ₂ 浓度为1.0 ~ 4.0 mg/L,球墨铸铁管
	二氧化氯	0.003 ~ 0.005 min ⁻¹	ClO ₂ 浓度为1.0 ~ 2.0 mg/L,球墨铸铁管

3.1 氯消毒剂

氯易溶于水(在25℃和101.3 kPa时,溶解度为

2 019 mL/L),与水发生歧化反应后生成次氯酸(HClO)。HClO是一种弱酸,在水中通过电离反应生成次氯酸

根离子(ClO^-)。 HClO 和 ClO^- 具有强氧化性,可以穿透细菌的细胞壁进入细菌内部,通过强氧化作用将细菌酶系统破坏进而杀灭细菌。 ClO^- 也是具有氧化性的有效氯,但其本身带有负电荷,由于静电斥力作用而难于接近通常带负电的细菌,与 HClO 相比,其消毒效果相对较差。在水体加氯消毒过程中,余氯衰减速度是温度、pH、浊度、有机物、管道性质等多种因素共同作用的结果,而水体余氯浓度直接决定了供水管网内残留抗生素的降解速率和去除效率。

多项研究^[15-21]表明,当管网水中残留磺胺类和喹诺酮类抗生素、雌激素,余氯与污染物的物质的量之比大于10时,污染物的氯化降解符合假一级反应动力学模型,并随着管网中自由氯浓度的增加,污染物的降解速率加快。通常情况下,磺胺类抗生素在自由氯的作用下降解30 min可完全去除,喹诺酮类抗生素则需要120 min才能完全降解,而雌激素的去除所需时间则在120 min以上。但管网复杂环境会消耗部分自由氯,当水体中余氯与磺胺类抗生素的物质的量之比 ≤ 10 时,部分磺胺类抗生素氯化降解不完全,且降解速率较慢,不符合假一级反应动力学^[22]。刘世泽^[23]研究发现,当水中达舒平浓度为60 ng/L、余氯浓度为0.36 mL/L时,达舒平与余氯反应呈四级反应,但当余氯浓度为20 mL/L时,则符合假一级反应动力学。在供水管网中,水体中余氯浓度是PPCPs浓度的近10万倍,因此,管网中大部分PPCPs的氯化降解动力学均可采用物质的量之比 >10 时的动力学模型进行模拟。

3.2 氯胺消毒剂

氯胺消毒在保证消毒效果的同时可有效减少消毒副产物生成的种类和浓度,在我国许多大中型水厂得到了广泛应用。氯胺消毒作用机理与氯消毒剂相似,在水中生成多种氯胺化合物,依据氯代数目具有不同的氧化性并通过可逆反应生成 HClO 实现消毒,所以其反应速率取决于管网中的氯氮比(Cl/N)。当 $\text{Cl}/\text{N} \leq 10$ 时,管网内自由氯的浓度较低而且保持不变;当 $\text{Cl}/\text{N} > 10$ 时,自由氯的含量迅速增加。在低 Cl/N 比条件下,随着 Cl/N 比的增加, NH_2Cl 的含量逐渐增大,并在 Cl/N 比为6时达到峰值;当 $\text{Cl}/\text{N} \leq 10$ 时,其在管网中的主要有效成分为 NH_2Cl ,占总有效氯浓度的80%以上。He等^[24]发现雌激素(雌三醇、雌二醇和双酚A)在 Cl/N 比为9时被完全

降解需要9 h,证实了雌激素在氯胺作用下的降解速率远小于氯作用,但仍然符合假一级反应动力学。同时,研究还表明 Cl/N 比的增加可使雌激素的去除率提升20%~30%。因此, Cl/N 比的增加对雌激素降解速率的促进作用非常明显,随着初始总有效氯浓度的增大,雌激素在管网中的降解速率逐渐升高,符合假一级反应动力学^[24-25]。

3.3 二氧化氯消毒剂

二氧化氯作为一种高效、广谱、安全、快速的灭菌消毒剂,在饮用水消毒领域具有非常广阔的应用前景。加拿大、德国等国家广泛使用二氧化氯作为消毒剂,我国在2007年开始实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中将二氧化氯列为消毒剂。二氧化氯与水反应生成多种强氧化剂,并产生多种氧化能力极强的活性基团,因此具有比氯和氯胺更大的速率常数。供水管网内初始二氧化氯浓度越大,衰减量越大。二氧化氯在供水管网中的衰减可以用一级衰减动力学模型进行模拟。喹诺酮类抗生素(氧氟沙星和恩诺沙星)在浓度为1.3 mg/L的二氧化氯作用下反应180 min,其去除率达到70%以上^[15]。Li等^[21]用2.0 mg/L的二氧化氯去除氯霉素,反应180 min后去除率达到55%。在对PPCPs去除反应时间段内,初始二氧化氯浓度越小,反应速率常数越小,对应的半衰期越长。依据反应速率常数与初始二氧化氯浓度值进行线性拟合,结果显示反应速率常数与初始二氧化氯浓度的关系符合假一级反应动力学。

4 管网复杂环境对PPCPs控制的影响

供水管网环境复杂,管网中PPCPs的降解和转化与多种因素有关,主要包括以下几个方面:①流速;②管材;③pH;④管网生物膜。

4.1 流速

供水管网内流速的改变会影响水力条件。根据水力学计算,当 $Re > 2\,300$ 时,流体处于紊流状态。当水流处于紊流状态时,管网水体内部、管壁管垢、管壁生物膜之间的物质交换比较充分,紊流程度随流速的增大而增加,但物质交换程度增幅有限。一般情况下,考虑防噪需求,当流速为0.8~1.0 m/s时,正常的市政管道均已达到高度紊流的条件。研究表明,在高度紊流的条件下,流速增加对磺胺二甲基嘧啶、磺胺嘧啶和雌二醇的氯化降解影响较

弱^[20,22],对雌二醇、雌三醇、双酚A在氯胺作用下的降解影响也较弱^[29]。施密特数和舍伍德数可以解释降解效率随流速变化的情况,董飞龙^[22]的研究表明,根据舍伍德数,磺胺二甲基嘧啶和磺胺嘧啶的氯化降解速率随流速微弱增加,罗峰^[17]的研究则表明,流速在1.0 m/s以下增加时磺胺吡啶和磺胺甲噁唑的氯化降解速率明显增大,在流速>1.0 m/s时则无明显变化。需注意的是,这两项研究中管材、余氯初始浓度、pH、温度等条件都有一定差异。总的来说,考虑到能源使用和建设成本,在饮用水处理厂二次氯化后,建议使用市政管道正常流速。

4.2 管材

供水管网的管材主要有铸铁管、铜管、不锈钢管和聚乙烯管。管材对PPCPs降解的影响是多种因素共同作用的综合体现,不同的管材决定了不同的反应条件,研究管材对PPCPs降解的影响需要分析管材中消毒剂的衰减情况,以及共存无机离子和管壁生物膜微生物群落结构的存在情况。研究表明,铸铁管道更易腐蚀,其管壁生物膜具有更大的比表面积,能够与水体充分混合,从而加快消毒剂的衰减;在这些管材中不锈钢管最光滑平整,其消毒剂衰减速度最慢。不锈钢管和铸铁管中都含铁,在消毒剂的作用下,铁在水体中以 Fe^{3+} 形式存在,而 Fe^{3+} 具有更强的氧化性,可加速PPCPs的去除。磺胺类抗生素的氯化降解在不锈钢管中最快^[22],雌激素的氯化降解则在球墨铸铁管中最快^[29]。考虑到细菌的多样性和耐氯性以及无机离子等因素的共同影响,不锈钢管比PE管和球墨铸铁管更有利于管网中PPCPs的去除。

4.3 pH

各种消毒剂在水中均会发生反应,在不同pH的水环境中其组分会以不同浓度形式共存。次氯酸是弱酸,在水中会发生电离, ClO^- 比 HClO 具有更强的氧化性。氯胺在水溶液中随pH的增大其氯代数目增多,其中三氯胺不具有氧化性,二氯胺的氧化性比一氯胺强,所以若只考虑pH对氯胺消毒剂的影响,则偏碱性条件下PPCPs的降解速率较快。同时,不同的PPCPs含有不同的特征基团,在不同pH水环境中以不同形式存在。因此,在不同pH水环境中,PPCPs发生氯化反应的速率有一定的差异。刘世泽^[23]的研究发现,达舒平在偏碱性的环境中更容易发生氯化反应,磺胺甲噁唑的降解速率最快时

pH为6.0或8.0。董飞龙^[22]的研究表明,在pH为7.4时磺胺二甲基嘧啶和磺胺嘧啶的降解速率最快。随着pH的增大,雌激素与氯胺反应速率减慢,体现了两种因素共同作用的结果,但在碱性条件下氯化降解速率加快^[20]。

4.4 管网生物膜

生物膜通常由多种微生物细胞和菌落组成,这些微生物细胞和菌落嵌入聚合物基质中,其中细胞外碳水化合物和蛋白质占主导地位^[30]。据估计,松散沉积物和管壁生物膜中的细菌占总细菌的98%^[31]。由于细菌、真菌、苔藓等利用管道表面提供的理想生长条件,任何输送液体的管道都可能在某种程度上受到生物膜发展和生物污垢的影响。管壁生物膜生长引起的水质问题可能包括味道、气味和颜色受损;还会给消费者带来潜在的健康问题,包括病毒性和细菌性胃肠疾病,以及甲型肝炎和贾第鞭毛虫病等感染^[32]。此外,管壁生物膜的存在在一定程度上也会影响管网内消毒剂的稳定和微污染物的降解。鞘氨醇单胞菌,被称为耐氯细菌,在生物膜中的丰度较高(11.3%~14.5%),其存在影响了管网内氯消毒剂的稳定性; β -变形菌可氧化水中的甲基化合物,在生物膜中同样具有一定的丰度(6.7%~7.9%);分枝杆菌和假单胞菌是脱卤相关细菌(0.4%~3.6%),可影响氧化过程产物的形成,这类细菌的存在一定程度上影响了管网内各种抗生素的降解。然而,由于生物膜可能需要数年时间才能达到成熟状态,因此定期对管道进行清洗可以减缓生物膜的生长及其造成的影响。

5 管网末端PPCPs健康风险

为确定管网内存在的PPCPs对水生生物的潜在生态毒理学影响,使用ECOSAR程序进行了初步环境风险评估,结果如图1所示。可知,磺胺类抗生素对水生生物的慢性毒性较强,尤其对水蚤等生物。喹诺酮类和四环素类普遍毒性较小,对鱼、水蚤和藻类均无毒性。然而,精神类药物、止痛类药物和雌激素的毒性明显强于抗生素类,其对水生生物的慢性毒性均达到了有害及致毒性。该结果表明,长期接触PPCPs可能对地表水中的水生生物造成潜在的生态风险。其他研究表明,PPCPs可以在环境相关浓度下诱导水生生物的神经、生化和行为反应^[33]。上述PPCPs的风险评估主要集中在母体化

合物上,对其代谢和降解产物的研究较少。PPCPs在经过供水管网内长时间的持续氧化反应后,母体化合物大部分可被氧化去除并产生更多的副产物。降解产物本身或与母体物质的相互作用可能会产生更大的毒性作用并造成更高的环境风险。董飞龙^[22]研究证实,磺胺类抗生素在管网中持续氯化作用下生成的降解产物急性毒性强于母体,这可能与有毒中间体(主要是芳香族化合物)及卤化消毒副产物的形成有关。何桂林^[29]在雌激素氯化及氯胺化反应中同样发现产物的急性毒性高于母体。因此,PPCPs在管网内的残留及进一步反应带来的风险问题值得重点关注。

化合物	ECOSAR					
	急性毒性 (mg·L ⁻¹)			慢性毒性 (mg·L ⁻¹)		
	鱼类 (LC ₅₀)	水蚤类 (LC ₅₀)	藻类 (EC ₅₀)	鱼类	水蚤类	藻类
磺胺嘧啶	1 516.1	1.8	10.2	8.9	0.1	14.8
磺胺二甲嘧啶	291.3	2.0	6.2	1.6	0.0	10.1
环丙沙星	13 131.4	1 240.4	1 621.6	1 553.5	81.2	455.2
氧氟沙星	19 352.0	1 786.2	2 444.5	2 456.8	114.4	674.8
诺氟沙星	20 081.3	1 830.7	2 567.4	2 647.1	115.8	702.5
四环素	13 128.2	1 062.7	1 885.5	2 486.4	59.9	473.5
土霉素	1.39×10 ⁵	9 435.2	23 848.1	45 535.0	447.0	5 265.0
卡马西平	41.3	14.9	0.2	0.9	1.1	0.1
双氯酚酸	37.6	25.7	41.4	4.5	4.2	16.4
布洛芬	41.5	27.8	41.1	4.9	4.3	15.5
雌三醇	12.1	5.2	22.2	1.3	0.9	10.3
雌酮	3.8	2.1	8.7	0.4	0.4	4.0
双酚 A	1.2	5.2	1.3	0.5	1.7	0.2

0~1 mg/L 剧毒

10~100 mg/L 有害

1~10 mg/L 有毒

>100 mg/L 无害

图1 使用 ECOSAR 程序预测 PPCPs 对水生生物的急性 and 慢性毒性

Fig.1 Predicted acute and chronic toxicity of PPCPs using ECOSAR program

6 结论

① 磺胺类抗生素是供水管网内污染物浓度和检出频率都相对较高的 PPCPs,雌激素虽然在供水管网内浓度较低,但其对管网内水质毒性变化的贡献不可忽视。目前,经饮用水工艺处理后,供水管网内的 PPCPs 尽管浓度不高,很难对人体或动物产生急性毒性作用,但由于大部分 PPCPs 极性高,化学性质稳定,难以挥发,且具有生物富集作用,可通过食物链在人体内累积,从而产生潜在的生物毒性,威胁人体健康。

② 管网内存在的 PPCPs 可进一步与消毒剂反应,不同消毒剂对 PPCPs 去除的效能不同,消毒剂浓度的增加可加快 PPCPs 的去除,其降解氧化过程大都符合假一级或二级反应动力学。

③ 供水管网反应环境复杂,PPCPs 在管网中

的去除受到管材、流速、pH 等的影响。其中流速对 PPCPs 的去除影响较小,建议使用经济流速 0.8~1.0 m/s;综合多种因素,不锈钢管更有利于 PPCPs 的去除;pH 对 PPCPs 降解的影响是 pH 对消毒剂在水中的存在形态和 PPCPs 特征官能团存在形态影响的综合体现,需根据具体情况选择合适的 pH。

7 展望

综上,对供水管网内残留 PPCPs 的控制与去除是提高龙头水水质健康安全的必要措施。关于 PPCPs 在管网中的研究工作可在以下几个方面深入开展:首先,目前在各个国家和地区 PPCPs 在管网中的含量低于其检测限的情况仍较普遍,分析水平仍有较大提升空间;其次,消毒剂虽是现阶段维持管网水体杀菌能力的有效方法,但 PPCPs 在管网中的降解过程形成的中间产物和消毒副产物对人体健康具有严重损害,是需要关注的问题;最后,目前多数管网中 PPCPs 氯化去除研究的浓度与实际存在情况相差 1~5 个数量级,但消毒剂的浓度未与其成比例增长,且实际管网环境更为复杂,综述内容具有一定借鉴意义,实际的去除效果仍需要进一步研究。

参考文献:

[1] 张新波,宋姿,张丹,等.天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价[J].环境科学,2018,39(1):99-108.
ZHANG Xinbo, SONG Zi, ZHANG Dan, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of antibiotics in the water supply system in Tianjin [J]. Environmental Science, 2018, 39 (1) : 99-108 (in Chinese).

[2] BOLEDA M R, ALECHAGA É, MOYANO E, et al. Survey of the occurrence of pharmaceuticals in Spanish finished drinking waters[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(18): 10917-10939.

[3] WEE S Y, HARON D E M, ARIS A Z, et al. Active pharmaceutical ingredients in Malaysian drinking water: consumption, exposure, and human health risk [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, 42 (10): 3247-3261.

[4] 周偏偏.安徽省饮用水和动物源性食品中四环素类抗生素污染调查及健康风险评价[D].合肥:安徽医科大学,2019.

- ZHOU Pianpian. Investigation of Pollution and Health Risk Assessment on Tetracyclines in Drinking Water and Animal Derived Food of Anhui [D]. Hefei: Anhui Medical University, 2019(in Chinese).
- [5] CAI M Q, WANG R, FENG L, *et al.* Determination of selected pharmaceuticals in tap water and drinking water treatment plant by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer in Beijing, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1854–1867.
- [6] MOMPELAT S, THOMAS O, LE BOT B. Contamination levels of human pharmaceutical compounds in French surface and drinking water[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(10): 2929–2939.
- [7] KIM S D, CHO J, KIM I S, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters [J]. Water Research, 2007, 41(5): 1013–1021.
- [8] SODRE F F, LOCATELLI M A F, JARDIM W F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2010, 206(1/4): 57–67.
- [9] 祁丽, 张新波, 宋姿, 等. 城市供水管网中PPCPs空间分布规律[J]. 中国给水排水, 2017, 33(17): 59–63.
- QI Li, ZHANG Xinbo, SONG Zi, *et al.* Spatial distribution of PPCPs in urban water supply network[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(17): 59–63 (in Chinese).
- [10] 张练. 供水管网中新型污染物PPCPs的检测方法及分布规律研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- ZHANG Lian. Determination and Distribution of Emerging Contaminants—Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Water Supply Network [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014 (in Chinese).
- [11] CABAN M, LIS E, KUMIRSKA J, *et al.* Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE–GC–MS (SIM) method based on speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization [J]. Science of the Total Environment, 2015, 538: 402–411.
- [12] CARVALHO A R M, CARDOSO V V, RODRIGUES A, *et al.* Occurrence and analysis of endocrine-disrupting compounds in a water supply system [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(3): 139.
- [13] LI X, YING G G, SU H C, *et al.* Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles [J]. Environment International, 2010, 36(6): 557–562.
- [14] 魏雅, 郑永红, 张治国, 等. 淮南市饮用水中双酚A及壬基酚污染特征研究[J]. 淮南职业技术学院学报, 2015(1): 14–17.
- WEI Ya, ZHENG Yonghong, ZHANG Zhiguo, *et al.* On pollution characteristics for BPA and NP of drinking water in Huainan [J]. Journal of Huainan Vocation & Technical College, 2015 (1): 14–17 (in Chinese).
- [15] HE G L, ZHANG T Q, ZHENG F F, *et al.* Reaction of fleroxacin with chlorine and chlorine dioxide in drinking water distribution systems: kinetics, transformation mechanisms and toxicity evaluations [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 1191–1203.
- [16] DONG F L, LI C, CRITTENDEN J, *et al.* Sulfadiazine destruction by chlorination in a pilot-scale water distribution system: kinetics, pathway, and bacterial community structure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 88–97.
- [17] 罗峰. 供水管网中氯化作用下典型磺胺类抗生素的转化机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- LUO Feng. Transformation of Typical Sulfonamides by Chlorination in Water Distribution System [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019 (in Chinese).
- [18] DONG F L, LI C, HE G L, *et al.* Kinetics and degradation pathway of sulfamethazine chlorination in pilot-scale water distribution systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 521–532.
- [19] LI C, WANG Z L, YANG Y J, *et al.* Transformation of bisphenol A in water distribution systems: a pilot-scale study[J]. Chemosphere, 2015, 125: 86–93.
- [20] 赵桃桃. 天然雌醇在给水管网中氯化反应动力学及降解机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- ZHAO Taotao. Reaction Kinetics and Degradation Mechanism of Nature Estrogens (E2/E3) Chlorination in Water Distribution System [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015 (in Chinese).
- [21] LI C, LUO F, DUAN H J, *et al.* Degradation of chloramphenicol by chlorine and chlorine dioxide in a pilot-scale water distribution system [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 564–570.
- [22] 董飞龙. 供水管网残留磺胺类迁移转化及消毒副产物生成机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.

- DONG Feilong. Sulfonamides Degradation and Disinfection Byproducts Formation in a Pilot-scale Water Distribution System[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020 (in Chinese).
- [23] 刘世泽. 给水管网中典型PPCPs与氯相互作用影响的研究[D]. 天津:天津大学, 2016.
- LIU Shize. Investigating the Chlorination of Typical PPCPs in Drinking Water Distribution System [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016(in Chinese).
- [24] HE G L, LI C, DONG F L, *et al.* Chloramines in a pilot-scale water distribution system: transformation of 17 beta-estradiol and formation of disinfection byproducts [J]. *Water Research*, 2016, 106: 41–50.
- [25] HE G L, LI C, ZHANG T Q, *et al.* Transformation of bisphenol A during chloramination in a pilot-scale water distribution system: effect of pH, flow velocity and type of pipes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 275–287.
- [26] JI J, SHI C J, XU L, *et al.* Degradation of sulfapyridine antibiotics by chlorination in a pilot-scale water distribution system: kinetics, THMs, and DFT studies [J]. *Environmental Science–Water Research & Technology*, 2022, 8(10): 2207–2215.
- [27] HE G L, ZHANG T Q, ZHANG Q Z, *et al.* Characterization of enoxacin (ENO) during ClO_2 disinfection in water distribution system: kinetics, byproducts, toxicity evaluation and halogenated disinfection byproducts (DBPs) formation potential [J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131251.
- [28] CHEN P, HU S W, MA G Y, *et al.* The transformation mechanism of ofloxacin (OFL) by chlorine dioxide disinfection in water distribution system: kinetics, byproducts and toxicity [J]. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2022, 22(8): 6728–6739.
- [29] 何桂琳. 供水管网中氯胺作用下内分泌干扰物的迁移转化机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
- HE Guilin. Transformation of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) by Chloramines in Water Distribution System [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [30] COWLE M W, WEBSTER G, BABATUNDE A O, *et al.* Impact of flow hydrodynamics and pipe material properties on biofilm development within drinking water systems [J]. *Environmental Technology*, 2019, 41(28): 3732–3744.
- [31] CHAN S, PULLERITS K, KEUCKEN A, *et al.* Bacterial release from pipe biofilm in a full-scale drinking water distribution system [J]. *NPJ Biofilms and Microbiomes*, 2019, 5(1): 9.
- [32] DOUTERELO I, SHARPE R, BOXALL J B. Influence of hydraulic regimes on bacterial community structure and composition in an experimental drinking water distribution system [J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 503–516.
- [33] XIE Z X, LU G H, LIU J C, *et al.* Occurrence, bioaccumulation, and trophic magnification of pharmaceutically active compounds in Taihu Lake, China [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 140–147.
-
- 作者简介:陈心怡(2001–),女,湖南邵阳人,本科,主要从事管网水质研究。
E-mail:jx17872295710@163.com
收稿日期:2021-06-13
修回日期:2021-06-29

(编辑:丁彩娟)

尊法学法守法用法, 治水管水兴水护水