

药物和个人护理用品对地下水污染的风险评价

吴林, 石国伟, 刘雅慈, 李亚松, 李青生

Groundwater pollution risk evaluation of pharmaceuticals and personal care products in land application of sludge

WU Lin, SHI Guowei, LIU Yaci, LI Yasong, and LI Qingsheng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202202028>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述

Review on the determination methods for early warning grade and threshold of groundwater pollution risk

王嘉瑜, 蒲生彦, 胡, 李博文 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 43-50

高盐强酸性地下水中复合苯系污染物原位芬顿氧化实验研究

In-situ Fenton oxidation experiment of compound benzene pollutants in high salt and strong acid groundwater

郭威, 袁放, 张佳, 谢斌, 冯学洋, 陈鸿汉 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 182-189

鄱阳湖平原地下水重金属含量特征与健康风险评估

Health risk assessment of groundwater heavy metal pollution in the Poyang Lake Plain

饶志, 储小东, 吴代赦, 颜春, 陈婷, 何景媛 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 31-37

区域地下水污染调查取样点布设量化分配方法

Quantitative sample distribution in regional groundwater contamination investigation

李颖智, 蔡五田, 耿婷婷, 张涛, 张智印 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 24-30

塔城盆地地下水“三氮”污染特征及成因

Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater in the Tacheng Basin

吕晓立, 刘景涛, 周冰, 朱亮 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 42-42

基于地质建造探索承德市土地利用优化路径

Exploration of land use optimization path based on geological formation in Chengde City

卫晓锋, 王京彬, 孙厚云, 殷志强, 何泽新, 贾凤超, 李霞, 刘宏伟, 张竞 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 15-25



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202202028

吴林, 石国伟, 刘雅慈, 等. 药物和个人护理用品对地下水污染的风险评价 [J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(1): 189-196.
WU Lin, SHI Guowei, LIU Yaci, *et al.* Groundwater pollution risk evaluation of pharmaceuticals and personal care products in land application of sludge[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2023, 50(1): 189-196.

药物和个人护理用品对地下水污染的风险评价

吴林^{1,2,3}, 石国伟^{2,3}, 刘雅慈^{2,3}, 李亚松^{2,3}, 李青生^{1,4}

(1. 福建省海洋生态保护与修复重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 福建省水循环与生态地质过程重点实验室, 福建 厦门 361021; 3. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 4. 自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 为进一步明确污泥土地利用过程中新型有机污染物——药物和个人护理用品 (PPCPs) 对地下水污染的风险, 采用数学模型初步预测和评价了 29 种 PPCPs 在砂土和壤土 2 种介质条件下对地下水污染的风险。结果表明: 砂土条件下, 环丙沙星、氧氟沙星、土霉素、诺氟沙星和咖啡因等 5 种 PPCPs 的风险指数大于 1, 具有高地下水污染风险, 其中, 除咖啡因外, 其余 4 种 PPCPs 均为抗生素类药物, 应加强其在地下水中的监测和防控。壤土条件下, 29 种 PPCPs 对地下水均表现为低污染风险。吸附强度是影响 PPCPs 对地下水污染风险的最主要因素。PPCPs 在包气带中的半衰期、有机碳-水分配系数、土壤密度、有机碳含量、含有机质的上层土壤层厚度是模型主要的敏感参数。不确定性分析显示, PPCPs 的有机碳-水分配系数和其在包气带中的半衰期的改变对地下水污染风险评价结果影响较大。验证表明, 地下水污染风险指数越大的 PPCPs 在地下水中的检出率也越高, 说明评价结果具有一定的合理性。今后应加强对 PPCPs 降解产物、地下水中安全浓度值、共存 PPCPs 相互作用及介质非均质性影响等方面的研究, 以便更加精确地评价 PPCPs 对地下水污染的风险。

关键词: 污泥土地利用; 药物和个人护理用品; 地下水污染; 数学模型; 风险指数

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2023)01-0189-08

Groundwater pollution risk evaluation of pharmaceuticals and personal care products in land application of sludge

WU Lin^{1,2,3}, SHI Guowei^{2,3}, LIU Yaci^{2,3}, LI Yasong^{2,3}, LI Qingsheng^{1,4}

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Marine Ecological Conservation and Restoration, Xiamen, Fujian 361005, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Water Cycling and Eco-Geological Processes, Xiamen, Fujian 361021, China; 3. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang, Hebei 050061, China; 4. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: In order to further clarify the groundwater pollution risk of the pharmaceutical and personal care products (PPCPs), also known as emerging organic contaminants, in land application of sludge, groundwater pollution risks of 29 PPCPs under sand and loam soil conditions are primarily evaluated using a mathematical

收稿日期: 2022-02-15; 修订日期: 2022-05-18

投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41902259; 41907175); 河北省自然科学基金项目 (D2020504006); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190303); 福建省海洋生态保护与修复重点实验室开放基金项目 (EPR2020006)

第一作者: 吴林 (1991-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事水文地质和环境地质研究。E-mail: wulin_shs@mail.cgs.gov.cn

通讯作者: 李亚松 (1983-), 男, 博士, 研究员, 主要从事水文地质和环境地质研究。E-mail: liyasong@mail.cgs.gov.cn

model. The results show that ciprofloxacin, ofloxacin, oxytetracycline, norfloxacin and caffeine have risk index values higher than 1 under sand soil conditions, indicating high groundwater pollution risks. Except caffeine, all the other 4 PPCPs with high groundwater pollution risks are antibiotics, which need to be further monitored and controlled in groundwater. Under loam soil conditions, all the 29 PPCPs show low groundwater pollution risks. Sorption is the main factor affecting the groundwater pollution risk of PPCPs. Sensitivity analyses indicate that the half-life of PPCPs in soil, organic carbon partition coefficient, soil density, organic carbon content and depth of the zone with organic matter are the key parameters affecting the model output. Uncertainty analyses show that changes in the organic carbon partition coefficient and half-life of PPCPs in soil have great impact on groundwater pollution risks. Test and verification show that PPCPs with higher groundwater pollution risk index values had higher detection rates in groundwater, indicating that the evaluation results are reliable. Further researches on degradation products of PPCPs, their safe levels in groundwater, interactions between coexisting PPCPs and medium heterogeneity effects should be strengthened in order to evaluate the groundwater pollution risk of PPCPs with reasonable accuracy.

Keywords: land application of sludge; pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); groundwater pollution; mathematical model; risk index

目前,水土介质中新型有机污染物——药物和个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)的存在及其对生态系统和人体健康的潜在影响已经成为研究者关注的热点问题^[1-3]。大量使用的 PPCPs 一般会随着医疗、工业或生活污水排放进入到污水处理厂中,而传统的污水处理厂对这类物质并不能完全去除,未去除的部分便会随着污水处理厂产生的污泥、出水排放进入到环境中^[4-5]。目前污水处理厂产生的污泥通常被作为肥料或土壤改良材料施用于土地或进行填埋处理,污泥中的 PPCPs 便会由此进入包气带,并进一步向地下水迁移,目前在地下水中已被广泛检测出来,对水质安全产生了不利影响^[6-8]。

一些研究评价了污泥中重金属的存在及其对包气带和地下水污染的风险,而有关 PPCPs 对地下水污染风险方面的信息还很少^[5,8]。国外一些研究者通过对典型场地调查分析,结合室内试验,研究了 PPCPs 随着污泥土地利用对地下水污染的风险^[9]。也有以实际场地为依托,通过概化模型的方法模拟 PPCPs 在地下的迁移过程,预测其对地下水污染的风险^[10]。国内有关污泥土地利用中 PPCPs 的风险特征研究还非常有限^[11],对 PPCPs 引起地下水污染风险方面的研究也亟需加强。虽然从目前 PPCPs 在地下运移及风险评价的研究中可以获取很多信息,但 PPCPs 种类繁多,且各种不同的场地水文地质条件差异较大^[12],对于每种 PPCPs 在不同场地运移过程中的地下水污染风险还不清楚,研究花费巨大且费时耗力是一个重要原因。因此,通过简单的方法评价污泥土地利用中 PPCPs 从

地表向地下迁移引起的地下水污染风险十分必要。

本研究采用一种数学模型预测的方法,对污泥土地利用过程中 PPCPs 对地下水污染的风险进行初步评价和分析,并筛选出具有较高风险的 PPCPs,为地下水 PPCPs 污染控制和修复提供科学依据。

1 评价目标与方法

1.1 污泥中的 PPCPs

目前在污泥中检出的 PPCPs 种类繁多,但能获取到的有关 PPCPs 土地利用量的具体资料还很有限。通过研究国内外污泥中 PPCPs 污染现状调查和检测资料^[8,11,13],确定了 29 种代表性 PPCPs 作为此次评价的目标物质(表 1),其中包含了 PPCPs 的土地利用量等信息,能有效用于本次评价中。

1.2 地下水污染风险评价方法

首先,预测污泥土地利用中 PPCPs 从地表运移至地下水时其在地下水中的浓度,并判断该浓度是否超过地下水中目标污染物的最大控制浓度,进而确定 PPCPs 的风险值。

对于 PPCPs 进入地下水的浓度,采用有关学者建立的数学模型^[14]预测:

$$C_w = M/R \cdot \exp[-0.69/T_{1/2} \cdot (\rho Z K_d + G_w)/R \cdot 365] \quad (1)$$

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (2)$$

式中: C_w ——PPCPs 进入地下水的浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

M ——PPCPs 的土地利用量/($\text{g} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$);

$T_{1/2}$ ——PPCPs 在包气带中的半衰期/d;

表1 污泥中代表性 PPCPs 及其理化性质等参数

Table 1 Common PPCPs in sludge and their physicochemical properties

| 名称 | CAS号 | 半衰期/d | 有机碳-水分配系数/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 土地利用量/($\text{g} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) | 最大安全浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 名称 | CAS号 | 半衰期/d | 有机碳-水分配系数/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 土地利用量/($\text{g} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) | 最大安全浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------|------------|-------|---|--|--|--------|-------------|-------|---|--|--|
| 金霉素 | 57-62-5 | 360 | 1 520.0 | 0.010 | 5.00×10^{-3} | 咪康唑 | 22 916-47-8 | 360 | 61 370.0 | 0.320 | 1.00×10^{-3} |
| 红霉素 | 114-07-8 | 360 | 44 300.0 | 0.034 | 2.00×10^{-4} | 噻苯咪唑 | 148-79-8 | 30 | 2 212.0 | 0.046 | 8.44×10^{-4} |
| 土霉素 | 79-57-2 | 120 | 270.0 | 0.036 | 1.70×10^{-3} | 三氯生 | 3380-34-5 | 120 | 18 420.0 | 5.200 | 1.55×10^{-3} |
| 四环素 | 60-54-8 | 120 | 558.0 | 0.158 | 8.16×10^{-2} | 三氯卡班 | 101-20-2 | 120 | 5 394.0 | 15.000 | 2.50×10^{-5} |
| 米诺环素 | 10118-90-8 | 360 | 437.0 | 0.052 | 2.19×10^{-1} | 甲氧苄氨嘧啶 | 738-70-5 | 120 | 905.0 | 0.011 | 1.78×10^{-2} |
| 差向四环素 | 23313-80-6 | 120 | 558.0 | 0.010 | 8.42×10^{-3} | 西咪替丁 | 51481-61-9 | 75 | 918.7 | 0.210 | 7.40×10^{-1} |
| 阿奇霉素 | 83905-01-5 | 360 | 43 400.0 | 0.350 | 2.50×10^{-4} | 雷尼替丁 | 66357-35-5 | 75 | 27 760.0 | 0.009 | 3.10×10^{-3} |
| 克拉霉素 | 81103-11-9 | 360 | 45 300.0 | 0.027 | 2.50×10^{-3} | 吉非罗齐 | 25812-30-0 | 75 | 453.3 | 0.063 | 1.76×10^{-3} |
| 强力霉素 | 564-25-0 | 120 | 566.0 | 0.400 | 9.06×10^{-1} | 二甲双胍 | 657-24-9 | 30 | 140.9 | 0.130 | 1.30×10^{-1} |
| 环丙沙星 | 85721-33-1 | 120 | 305.0 | 2.800 | 2.97×10^{-3} | 氟西汀 | 54910-89-3 | 120 | 207 400.0 | 0.071 | 8.20×10^{-4} |
| 诺氟沙星 | 70458-96-7 | 120 | 305.0 | 0.120 | 5.00×10^{-3} | 苯海拉明 | 58-73-1 | 75 | 8 242.0 | 0.480 | 3.74×10^{-4} |
| 氧氟沙星 | 82419-36-1 | 120 | 482.0 | 2.300 | 4.74×10^{-3} | 地尔硫卓 | 42399-41-7 | 120 | 9 502.0 | 0.019 | 8.20×10^{-3} |
| 布洛芬 | 15687-27-1 | 30 | 394.3 | 0.100 | 1.91×10^{-5} | 咖啡因 | 58-08-2 | 30 | 62.3 | 0.100 | 2.20×10^{-3} |
| 萘普生 | 22204-53-1 | 30 | 555.0 | 0.050 | 3.56×10^{-5} | 可替宁 | 486-56-6 | 75 | 807.5 | 0.012 | 2.40×10^{-4} |
| 卡马西平 | 298-46-4 | 75 | 3 871.0 | 0.068 | 6.36×10^{-3} | | | | | | |

注: PPCPs的半衰期($T_{1/2}$)、有机碳-水分配系数(K_{oc})采用EPI Suite(4.11)软件和US EPA Comptox Chemistry Dashboard (<https://comptox.epa.gov/dashboard/>)查询得到。PPCPs的土地利用量(M)根据每年产生约 $5.6 \times 10^6 \sim 6.9 \times 10^6$ t(干重)的污泥量,且60%利用于土地^[17],参照典型PPCPs的利用水平确定。PPCPs的最大安全浓度(C_s)通过ECOTOX Knowledgebase (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/search.cfm>)查询得到。

Z ——含有机质的上层土壤层厚度/m;

ρ ——土壤密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);

K_d ——吸附分配系数/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

G ——地下水埋深/m;

w ——底层土壤的平均含水率/($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$);

R ——补给强度/($\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$);

K_{oc} ——有机碳-水分配系数/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

f_{oc} ——有机碳含量/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。

该模型基于 PPCPs 在地下水中的迁移转化过程^[15-16],假定天然环境条件下微量 PPCPs 在非饱和带中为线性等温吸附并具有一阶降解速率,不考虑植物对 PPCPs 的吸收及自身挥发。式(1)等号右边包括 PPCPs 进入包气带的浓度、运移至地下水的时间及发生的吸附和降解项。计算时间为 1 a。

引入风险指数 (risk index, RI)^[10, 18] 作为风险判断的标准,定义为进入地下水的 PPCPs 的浓度与其最大安全浓度之比:

$$RI = C_w / C_s \quad (3)$$

式中: C_s ——PPCPs 的最大安全浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

当 $RI < 0.1$ 时, PPCPs 对地下水污染为低风险;当 $0.1 \leq RI < 1$ 时,为中风险;当 $RI \geq 1$ 时,为高风险。 RI 越大表明污染风险越高。

此外,为了避免低估 PPCPs 对地下水的污染风险,参数的选取依据“最坏情形”原则,评价结果显示

最大的风险进行分析。

1.3 参数的获取与输入

由上述评价方法可以看出,评价所需的参数主要包括 PPCPs 和包气带介质的理化性质等指标。PPCPs 的相关参数 $T_{1/2}$ 、 K_{oc} 、 M 和 C_s 通过专业软件计算、数据库和文献查询获取,具体见表 1。包气带介质参数的选取参照文献 [12, 19] 中报道的有较详细信息的两种代表性介质:一种是具有典型土壤和降水条件,为砂土类型(76% 砂、9% 粉砂和 15% 黏土);另一种存在于大规模的农业生产,为壤土类型(20% 砂、38% 粉砂和 42% 黏土)。由于两者在众多的介质类型中具有一定的代表性,评价结果也具有一定的参考价值 and 借鉴意义。对于介质缺少的参数值,如 ρ 和 w ,采用文献 [20] 中的经验值,具体的条件参数见表 2。

表2 代表性砂土和壤土介质条件参数^[12, 14, 19-20]Table 2 Selected parameters for sand and loam soils^[12, 14, 19-20]

| 参数 | 砂土 | 壤土 |
|---|-------|-------|
| G/m | 2 | 3 |
| Z/m | 0.3 | 0.6 |
| $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.25 | 1.49 |
| $w/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$ | 0.07 | 0.15 |
| $R/(\text{m} \cdot \text{a}^{-1})$ | 0.6 | 0.2 |
| $f_{oc}/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 0.005 | 0.050 |

1.4 敏感性和不确定性分析方法

模型的敏感性通过计算输入参数增加或减少 10%

时模型输出值的变化百分率得到^[21]:

$$S = 100 \cdot \max(|Y_{1.1} - Y_{1.0}|/Y_{1.0}, |Y_{0.9} - Y_{1.0}|/Y_{1.0}) \quad (4)$$

式中: S ——参数的敏感度/%;

$Y_{1.1}$ ——参数增加 10% 时模型的输出值;

$Y_{1.0}$ ——参数不变时模型的输出值;

$Y_{0.9}$ ——参数减少 10% 时模型的输出值。

模型的不确定性主要来自参数的不确定性, 本研究中参数对模型输出值的不确定性计算方法为^[22]:

$$U = S \cdot \sigma / 100 \quad (5)$$

式中: U ——参数对模型输出值的不确定性/%;

σ ——参数自身不确定性/%。

σ 通过参数输入值与报道实测值对比计算平均相对偏差得到。为了便于比较, 参数的 S 和 U 均以其均值进行标准化。

2 结果

污泥土地利用过程中 PPCPs 对地下水污染的风险指数评价结果见表 3。对于砂土介质, 29 种 PPCPs 中, 5 种为高风险, 其中, 除咖啡因外, 其余 4 种(环丙沙星、氧氟沙星、土霉素和诺氟沙星)均为抗生素类药物。这与这些抗生素普遍具有较小的 K_{oc} 、较长的 $T_{1/2}$ 及其在世界范围内的大量使用有关。鉴于这些抗生素对地下水的污染风险较高, 今后应加强对其监测和防控。其余 24 种 PPCPs 中, 3 种为中风险, 21 种为低风险, 在污泥土地利用过程中可根据实际情况对其进行一定程度的管控。

对于壤土介质, 29 种 PPCPs 对地下水均表现为低污染风险(表 3), 这主要是由于与砂土相比, 具有更高 f_{oc} 的壤土对 PPCPs 的吸附更强, PPCPs 难以迁移至地下水中。

3 讨论

3.1 影响地下水污染风险的相关因素

污泥中 PPCPs 从地表向地下的迁移与多方面因素有关, 包括 PPCPs 的理化性质、其初始浓度及介质条件等^[15-16]。通过分析此次评价中 PPCPs 的 C_w 值与其理化性质之间的关系(图 1), 发现在不同介质中, $\lg C_w$ 与 $\lg K_{oc}$ 、 $\lg T_{1/2}$ 和 $\lg M$ 之间有一定的线性相关关系, 特别是 $\lg K_{oc}$, 砂土和壤土中 R^2 分别为 0.836 和 0.582。

具有较高 C_w 值的 PPCPs, 其 K_{oc} 普遍较小, $T_{1/2}$ 和 M 普遍较大。这是由于 PPCPs 的 K_{oc} 较小时, 其在包气带中的吸附较弱, 更容易迁移到地下水中^[3, 23]。 $T_{1/2}$

表 3 PPCPs 对地下水污染的风险指数

Table 3 Risk index of groundwater pollution by PPCPs

| 名称 | $RI_{砂}$ | $RI_{壤}$ | 等级 _砂 | 等级 _壤 |
|--------|----------|----------|-----------------|-----------------|
| 环丙沙星 | 130 | <0.001 | 高 | 低 |
| 氧氟沙星 | 21.0 | <0.001 | 高 | 低 |
| 土霉素 | 3.68 | <0.001 | 高 | 低 |
| 诺氟沙星 | 3.32 | <0.001 | 高 | 低 |
| 咖啡因 | 2.08 | <0.001 | 高 | 低 |
| 吉非罗齐 | 0.234 | <0.001 | 中 | 低 |
| 米诺环素 | 0.129 | <0.001 | 中 | 低 |
| 金霉素 | 0.102 | <0.001 | 中 | 低 |
| 四环素 | 0.051 | <0.001 | 低 | 低 |
| 布洛芬 | 0.040 | <0.001 | 低 | 低 |
| 差向四环素 | 0.031 | <0.001 | 低 | 低 |
| 强力霉素 | 0.011 | <0.001 | 低 | 低 |
| 可替宁 | 0.008 | <0.001 | 低 | 低 |
| 二甲双胍 | 0.006 | <0.001 | 低 | 低 |
| 甲氧苄氨嘧啶 | 0.002 | <0.001 | 低 | 低 |
| 萘普生 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 西咪替丁 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 三氯卡班 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 卡马西平 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 噻苯咪唑 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 地尔硫卓 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 苯海拉明 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 阿奇霉素 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 红霉素 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 克拉霉素 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 三氯生 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 咪康唑 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 雷尼替丁 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |
| 氟西汀 | <0.001 | <0.001 | 低 | 低 |

较大时, PPCPs 的降解慢, 导致在相同的时间内, 会有更多的 PPCPs 进入到地下水中^[24]。 M 越大, 从地表向地下迁移的 PPCPs 初始浓度也越高, 进入地下水中的浓度也相对较高, 因此对地下水具有较高的污染风险。由此可以看出, 吸附作用(K_{oc} 表征)、降解作用($T_{1/2}$ 表征)及 PPCPs 的初始浓度(M 表征)是影响污泥土地利用过程中 PPCPs 对地下水污染风险的重要因素, 且污染风险随着 PPCPs 吸附性的增强、降解速率的增大及初始浓度的减小而降低^[16, 25-26]。相比 $\lg T_{1/2}$ 和 $\lg M$, $\lg C_w$ 与 $\lg K_{oc}$ 有更高的线性相关关系(图 1), 这也表明 K_{oc} 是影响 PPCPs 对地下水污染风险的最主要因素。

此外, 壤土条件下 PPCPs 的 RI 值明显比砂土条件下的要低(表 3), 这主要是由于壤土中有机碳含量更高, 含有机质的土壤层更厚, 对 PPCPs 的吸附作用更强, 并且壤土条件下地下水埋深较大, 年补给量较小,

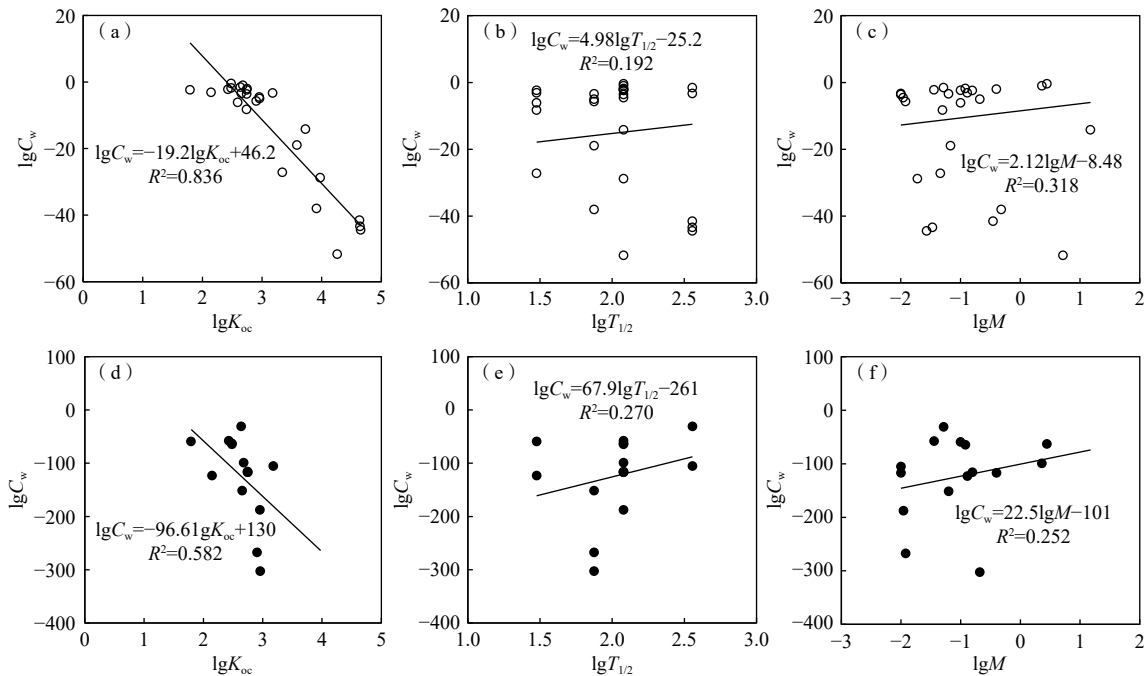


图 1 砂土 (a-c) 和壤土 (d-f) 条件下 PPCPs 的 $\lg C_w$ 值与其 $\lg K_{oc}$ 、 $\lg T_{1/2}$ 和 $\lg M$ 的相关关系

Fig. 1 Relationship between $\lg C_w$ and $\lg K_{oc}$, $\lg T_{1/2}$ and $\lg M$ of PPCPs under sand (a-c) and loam (d-f) soil conditions

PPCPs 迁移至地下水的時間更长, 进而减小了对地下水污染的风险。因此, 水文地质条件, 如地下水埋深、土壤有机碳含量、含有机质的土壤层厚度、年补给量等也会进一步影响 PPCPs 对地下水的污染风险^[10, 25]。

3.2 敏感性和不确定性分析

敏感性和不确定性分析结果如图 2 所示。由于壤土条件下, PPCPs 的 RI 值远低于 0.1 (2 个数量级以上), 污染风险极低, 所以此处不考虑壤土条件下参数的敏感性和不确定性。砂土条件下, 各参数中 $T_{1/2}$ 的敏感性最大 (56.2%), 其次是 Z 、 ρ 、 K_{oc} 和 f_{oc} (均为 50.5%),

敏感性最低的是 G 和 w (均为 7.96%)。

输入参数对 RI 估算不确定性贡献较大的为 K_{oc} 和 $T_{1/2}$ (分别为 38.5% 和 37.2%), 其次为 R (30.6%)、 ρ (26.7%) 和 Z (25.3%), 而受 G 和 M 影响较小 (分别为 1.59% 和 2.31%)。

由此可见, PPCPs 的有机碳-水分配系数、降解半衰期、土壤密度、含有机质的上层土壤层厚度、有机碳含量和年补给量是影响污泥土地利用过程中 PPCPs 对地下水污染风险的关键参数。因此, 在输入模型参数的过程中, 应尽可能地收集上述参数的准确值, 减少评价结果与实际结果的差异。

3.3 结果验证

为了检验评价结果的合理性, 选取具有较高 RI 值 (砂土条件下) 的 PPCPs 在中国、美国、加拿大、欧洲等国家和地区地下水中的检出结果^[9, 27-37] 进行验证, 由于调查范围较为广泛, 结果也具有一定的代表性。分析发现 (图 3), PPCPs 在地下水中的检出率整体上与它们在砂土条件下的 $\lg RI$ 有一定的相关性, 表现为地下水污染风险指数越大的 PPCPs 在地下水中的检出率也越高。由此可以看出, 本研究的评价结果具有一定的合理性。

应当注意, 评价中一般吸附分配系数越大的 PPCPs 迁移至地下水的時間更长, 浓度会更低, 相应的地下水污染风险也较低, 但这也不是绝对的。例如, 在某

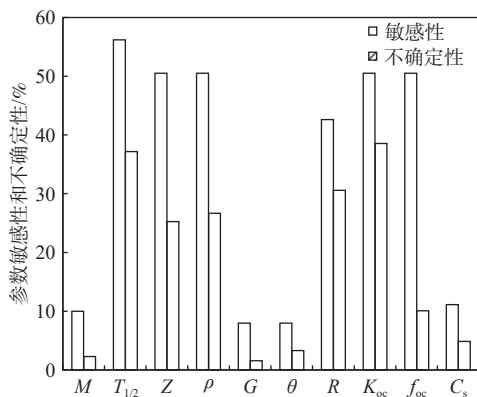


图 2 砂土条件下 PPCPs 的地下水污染风险指数对参数敏感性及不确定性分析

Fig. 2 Sensitivity and uncertainty analyses of parameters with groundwater pollution risk index of PPCPs under sand soil conditions

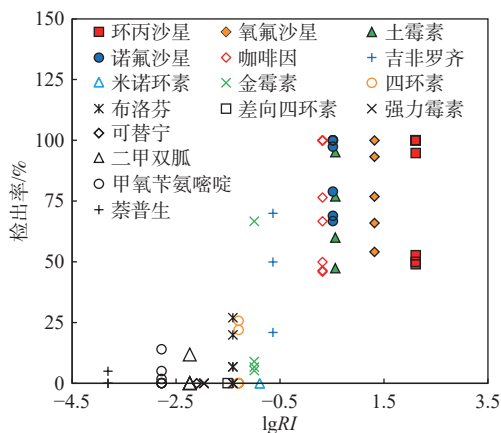


图 3 地下水中 PPCPs 的检出率^[9, 27-37]与其在砂土条件下的 $lgRI$ 的关系

Fig. 3 Relationship between the detection rate of PPCPs in groundwater^[9, 27-37] and their $lgRI$ values under sand soil conditions

一地区使用的化学品,可能过了很多年后才能在地下水中检出,这正是这些物质长时间淋溶迁移所导致的^[38]。此外,由于评价依据的是“最坏情形”原则,从而可能会过高地估计了实际环境中 PPCPs 对地下水污染的风险,评价结果可视为一个潜在的风险程度。

PPCPs 的降解产物未被纳入此次评价中,有研究发现一些降解产物可能会产生比母体物质更高的污染风险^[39],但目前 PPCPs 的降解产物还未完全掌握。此外,地下水中 PPCPs 的最大安全浓度不是固定的,今后还应通过更多的研究(如慢性毒性试验、生物体内积累、细菌耐药性等)进一步确定不同 PPCPs 的安全浓度值^[15]。另外,污泥中含有多种类型的 PPCPs,它们在共存条件下的相互作用也需进一步明确^[8]。介质非均质性对 PPCPs 迁移路径和污染风险的影响也是比较复杂的问题。因此,今后还需考虑 PPCPs 降解产物、地下水中安全浓度值、共存 PPCPs 相互作用及介质非均质性影响等这些复杂因素,不断提高评价精度。

需要说明的是,本研究是开展地下水中污染物迁移和风险评价工作的第一步,即通过简便的方法和方便获取的数据快速识别出具有较高地下水污染风险的 PPCPs。后续的工作,如开发更复杂的模型,纳入更多的参数,更加精确地预测非均质介质中具有较高地下水污染风险的 PPCPs 在不同时段分布特征和相应风险,并提出科学的对策措施,减轻和避免 PPCPs 引起的地下水污染风险,将在今后的研究中不断完善。

4 结论

(1)砂土条件下,环丙沙星、氧氟沙星、土霉素、

诺氟沙星和咖啡因等 5 种 PPCPs 在污泥土地利用过程中具有高地下水污染风险,且主要为抗生素类药物,应加强对其在地下水环境中的监测和防控。壤土条件下,29 种 PPCPs 对地下水均表现为低污染风险。依据地下水中 PPCPs 的检测数据,验证了评价结果的合理性。

(2)吸附作用、降解作用、PPCPs 的初始浓度及水文地质条件均会对污泥土地利用过程中 PPCPs 引起的地下水污染风险产生一定影响。其中,吸附性是影响 PPCPs 对地下水污染风险的最主要因素。

(3)敏感性分析指出,PPCPs 在包气带中的半衰期、有机碳-水分配系数、土壤密度、有机碳含量、含有机质的上层土壤层厚度对模型影响最为显著。PPCPs 的有机碳-水分配系数和其在包气带中的半衰期对地下水污染风险评价不确定性影响较大。

参考文献 (References) :

- [1] LAPWORTH D, BARAN N, STUART M, et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163(4): 287 - 303.
- [2] LI Zhen, XIANG Xi, LI Miao, et al. Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 119: 74 - 80.
- [3] 秦晓鹏, 刘菲, 王广才, 等. 抗生素在土壤/沉积物中吸附行为的研究进展[J]. *水文地质工程地质*, 2015, 42(3): 142 - 148. [QIN Xiaopeng, LIU Fei, WANG Guangcai, et al. Adsorption of antibiotics in soils/sediments: A review[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2015, 42(3): 142 - 148. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 靳孟贵, 罗泽娇, 梁杏, 等. 再生水地表回灌补给地下水的水质安全保障体系[J]. *地球科学*, 2012, 37(2): 238 - 246. [JIN Menggui, LUO Zejiao, LIANG Xing, et al. Security system of water quality for groundwater recharge with infiltration basin and reclaimed water[J]. *Earth Science*, 2012, 37(2): 238 - 246. (in Chinese with English abstract)]
- [5] WU Chenxi, SPONGBERG A, WITTER J, et al. Detection of pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils receiving biosolids application[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2010, 38(3): 230 - 237.
- [6] 黄德亮, 何江涛, 杨蕾, 等. 某市再生水灌区水土环境中 PPCPs 污染特征分析[J]. *中国环境科学*, 2016,

- 36(9): 2614 – 2623. [HUANG Deliang, HE Jiangtao, YANG Lei, et al. Distribution characteristics of pharmaceuticals and personal care products in water and soil environment in reclaimed water irrigation area of a city[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(9): 2614 – 2623. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 王博欣, 李炳华, 张大胜, 等. 北运河河水和地下水 PPCPs 污染特征及风险评价[J]. 南水北调与水利科技 (中英文), 2020, 18(6): 138 – 147. [WANG Boxin, LI Binghua, ZHANG Dasheng, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Beiyun river and groundwater of North Canal[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2020, 18(6): 138 – 147. (in Chinese with English abstract)]
- [8] EKPEGHERE K, LEE J, KIM H, et al. Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1211 – 1221.
- [9] GOTTSCHELL N, TOPP E, METCALFE C, et al. Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(2): 194 – 203.
- [10] GARCÍA-SANTIAGO X, GARRIDO J, LEMA J, et al. Fate of pharmaceuticals in soil after application of STPs products: Influence of physicochemical properties and modelling approach[J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 406 – 415.
- [11] 殷哲云, 闵露娟, 金立涛, 等. HPLC-MS/MS 测定 3 类污水处理厂污泥及污水中的 8 种药物[J]. *环境化学*, 2018, 37(8): 1720 – 1727. [YIN Zheyun, MIN Lujian, JIN Litao, et al. HPLC-MS/MS determination of eight PPCPs in sewage and sludge from three types of sewage treatment plants[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8): 1720 – 1727. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 朱辉, 叶淑君, 吴吉春, 等. 中国典型有机污染场地土层岩性和污染物特征分析[J]. *地学前缘*, 2021, 28(5): 26 – 34. [ZHU Hui, YE Shujun, WU Jichun, et al. Characteristics of soil lithology and pollutants in typical contamination sites in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(5): 26 – 34. (in Chinese with English abstract)]
- [13] MCCLELLAN K, HALDEN R. Pharmaceuticals and personal care products in archived US biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey[J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 658 – 668.
- [14] HASSANPOUR B, RICHARDS B, GOEHRING L, et al. Predicting the fate of preferentially moving herbicides[J]. *Vadose Zone Journal*, 2019, 18(1): 180193.
- [15] 童蕾, 姚林林, 刘慧, 等. 抗生素在地下水系统中的环境行为及生态效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 27 – 36. [TONG Lei, YAO Linlin, LIU Hui, et al. Review on the environmental behavior and ecological effect of antibiotics in groundwater system[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 27 – 36. (in Chinese with English abstract)]
- [16] WU Lin, BI E. Sorption of ionic and neutral species of pharmaceuticals to loessial soil amended with biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(35): 35871 – 35881.
- [17] JONES-LEPP T, STEVENS R. Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge: The interface between analytical chemistry and regulation[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1173 – 1183.
- [18] 钟秀, 马腾, 刘林, 等. 地下水饮用水源地污染源风险等级评价方法研究[J]. *安全与环境工程*, 2014, 21(2): 104 – 108. [ZHONG Xiu, MA Teng, LIU Lin, et al. Method research on the risk level evaluation of contamination sources for drinking groundwater wellhead[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2014, 21(2): 104 – 108. (in Chinese with English abstract)]
- [19] STEENHUIS T, JACKSON C, KUNG S, et al. Measurement of groundwater recharge on eastern Long Island, New York, USA[J]. *Journal of Hydrology*, 1985, 79(1): 145 – 169.
- [20] ABU-HAMDEH N. SW—soil and water: Measurement of the thermal conductivity of sandy loam and clay loam soils using single and dual probes[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 2001, 80(2): 209 – 216.
- [21] 张毅, 马艳飞, 宋帅, 等. 环渤海地区 2, 4, 4'-三氯联苯的多介质归趋模拟[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2625 – 2634. [ZHANG Yi, MA Yanfei, SONG Shuai, et al. Fate simulation of 2, 4, 4'-trichlorobiphenyl in the Bohai rim using the multimedia model[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2625 – 2634. (in Chinese with English abstract)]
- [22] 吴戈男, 胡中民, 李胜功, 等. SWH 双源蒸散模型模拟效果验证及不确定性分析[J]. *地理学报*, 2016, 71(11): 1886 – 1897. [WU Genan, HU Zhongmin, LI Shenggong, et al. Evaluation and uncertainty analysis of a two-source evapotranspiration model[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2016, 71(11): 1886 – 1897. (in Chinese with English abstract)]

- [23] 吴林, 李峰, 杜蓓蓓. 药物及个人护理品在土壤中的淋溶迁移性评价[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 163 – 167. [WU Lin, LI Feng, DU Beibei. Evaluation of leachability of pharmaceuticals and personal care products in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(5): 163 – 167. (in Chinese with English abstract)]
- [24] MA Meng, DILLON P, ZHENG Yan. Determination of sulfamethoxazole degradation rate by an in situ experiment in a reducing alluvial aquifer of the North China Plain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10620 – 10628.
- [25] 赵勇胜, 王卓然. 污染场地地下水中污染物迁移及风险管控[J]. 环境保护, 2021, 49(20): 21 – 26. [ZHAO Yongsheng, WANG Zhuoran. Groundwater pollutants transport and risk control for contaminated site[J]. *Environmental Protection*, 2021, 49(20): 21 – 26. (in Chinese with English abstract)]
- [26] 金爱芳, 李广贺, 张旭. 地下水污染风险源识别与分级方法[J]. 地球科学, 2012, 37(2): 247 – 252. [JIN Aifang, LI Guanghe, ZHANG Xu. The risk source identification and classification methodology of groundwater pollution[J]. *Earth Science*, 2012, 37(2): 247 – 252. (in Chinese with English abstract)]
- [27] LOOS R, LOCORO G, COMERO S, et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water[J]. *Water Research*, 2010, 44(14): 4115 – 4126.
- [28] BARNES K, KOLPIN D, FURLONG E, et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States— I) Groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 402(2/3): 192 – 200.
- [29] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5074 – 5080. [CHEN Weiping, PENG Chengwei, YANG Yang, et al. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5074 – 5080. (in Chinese with English abstract)]
- [30] TONG Lei, LI Ping, WANG Yanxin, et al. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(8): 1090 – 1097.
- [31] MA Yeping, LI Miao, WU Miaomiao, et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge[J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 518-519: 498 – 506.
- [32] YAO Linlin, WANG Yanxin, TONG Lei, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jiangnan Plain, central China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 135: 236 – 242.
- [33] CHEN Liang, LANG Hang, LIU Fei, et al. Presence of antibiotics in shallow groundwater in the northern and southwestern regions of China[J]. *Groundwater*, 2018, 56(3): 451 – 457.
- [34] LIN Yenching, LAI Weipo, TUNG Hsinhsin, et al. Occurrence of pharmaceuticals, hormones, and perfluorinated compounds in groundwater in Taiwan[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(5): 256.
- [35] LI Zhiping, YU Xiaopeng, YU Furong, et al. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products and artificial sweeteners in groundwater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(17): 20903 – 20920.
- [36] SZYMOCZYCHA B, BORECKA M, BIAŁK-BIELIŃSKA A, et al. Submarine groundwater discharge as a source of pharmaceutical and caffeine residues in coastal ecosystem: Bay of Puck, southern Baltic Sea case study[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136522.
- [37] LESSER L, MORA A, MOREAU C, et al. Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 510 – 521.
- [38] YUAN Qiaoling, LI Zhiping, LI Leicheng, et al. Pharmaceuticals and personal care products transference-transformation in aquifer system[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 2020, 8(4): 358 – 365.
- [39] 张涛, 郭晓, 刘俊杰, 等. 江西梅江流域土壤中四环素类抗生素的含量及空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1493 – 1501. [ZHANG Tao, GUO Xiao, LIU Junjie, et al. Concentration and spatial distribution of tetracycline antibiotics in soil of Meijiang river catchment, Jiangxi Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(4): 1493 – 1501. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 张若琳