ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第37卷 第7期
2016年7月15日

目　次

布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究

景瑞瑛[1],杨扬[1,2*],戴玉女[1],万翔[1],邰义萍[1],樊静静[1]
(1. 暨南大学生命科学技术学院,水生生物研究中心,广州 510632; 2. 热带亚热带水生态工程教育部工程研究中心,广州 510632)

摘要:在酸性药物中选取常用的布洛芬和双氯芬酸为典型对象,研究其在人工湿地中的去除行为,探讨不同工艺、有无植物、不同季节对其去除效果的影响. 结果表明,工艺因素对二者的去除存在显著影响. 其中,布洛芬在水平潜流和垂直潜流湿地中的平均去除率(分别为 69% 和 60%)显著高于表面流湿地(26%),而双氯芬酸在表面流湿地中的平均去除率(58%)则显著高于水平潜流和垂直潜流湿地(分别为 49% 和 43%). 植物的存在可以显著提高布洛芬的去除率,对双氯芬酸的去除则无显著影响. 配对样品 t 检验发现两种药物在夏季与秋季的去除效率无显著差异. 双氯芬酸的去除效率与 DO 值、COD 的去除效率呈极显著负相关,而布洛芬的去除效率与基质中好氧脱氢酶活性具有较好的正相关性,可能表明,布洛芬在湿地中主要通过好氧降解去除,双氯芬酸在湿地中的主要去除途径为光降解和厌氧降解.

关键词:人工湿地; 布洛芬; 双氯芬酸; 生物降解; 光降解
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2016)07-2577-09 **DOI**:10.13227/j.hjkx.2016.07.021

Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands

JING Rui-ying[1], YANG Yang[1,2*], DAI Yu-nü[1], WAN Xiang[1], TAI Yi-ping[1], FAN Jing-jing[1]
(1. Research Center of Hydrobiology, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Engineering Research Center of Tropical and Subtropical Aquatic Ecological Engineering, Ministry of Education, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Ibuprofen and diclofenac, two commonly used pharmaceuticals, were studied to evaluate the removal behavior of acid pharmaceuticals in constructed wetlands (CWs) with different flow types, vegetation and seasons. It was shown that flow types influenced the results significantly. The average removal efficiency of ibuprofen in horizontal subsurface flow (HSSF) and vertical subsurface flow (VSSF) CWs (69% and 60%, respectively) was significantly higher than that in surface flow (SF) CWs (26%). For diclofenac, SF CWs (58%) was significantly higher than HSSF and VSSF CWs (49% and 43%, respectively). In addition, the presence of plants improved the efficiency of ibuprofen, while it had no significant influence on the removal of diclofenac. Paired t-test found out that summer and autumn season variety had little impact on the removal. Furthermore, the removal of diclofenac and DO, as well as COD, showed very significant negative correlations. Opposite to diclofenac, the removal of ibuprofen had good positive correlations with dehydrogenase activities. The research indicated that aerobic biodegradation behavior mainly took place in ibuprofen, yet anaerobic biodegradation and photolysis behavior were expected for diclofenac.

Key words: constructed wetlands; ibuprofen; diclofenac; biodegradation; photolysis

药物和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)作为新型污染物最早在 1999 年由 Daughton 等[1]提出,包括酸性药物、中性药物、杀菌剂和芳香剂等. 其中,酸性药物(acid pharmaceuticals)是指药物中含有羧酸基团,其 pK_a 值在 4.9 ~ 3.6 之间的一类化合物[2],主要包括非甾体消炎止痛药和血脂调节剂,目前市场上常见的有水杨酸、布洛芬、萘普生、酮洛芬、双氯芬酸、甲灭酸、托灭酸、甲氯芬那酸、吲哚美辛、氯贝酸和吉非罗齐等. 在我国,布洛芬是最常用的消炎药之一,年产量高达1 000 t[3],而双氯芬酸在全球的年均消费量也已经达到 940 t[4]. 随着人们生活水平和保健意识的不断提高,对 PPCPs 需求量和使用量不断增加. 大部分 PPCPs 通过代谢排泄和洗涤进入水环境中,对环境造成潜在威胁,PPCPs 已成为近年兴起的一类新型有机污染物[5].

目前生活污水、污水处理厂尾水、地表水、地下水、饮用水中酸性药物的质量浓度水平已有报

收稿日期:2016-01-12; **修订日期**:2016-02-26
基金项目:国家"十二五"科技支撑计划项目(2012BAJ21B07)
作者简介:景瑞瑛(1989 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为水生态修复,E-mail:jingry2010@163.com
* 通讯联系人,E-mail:yangyang@scies.org

道[6,7]. 不同水体中药物质量浓度差异很大,其在环境中检出值通常是ng·L^{-1} ~ μg·L^{-1}级水平[8]. 其中布洛芬为常见药物种类,其在污水处理厂进水中的平均浓度为 115 μg·L^{-1},双氯芬酸则为 47.1 μg·L^{-1}[9,10]. 我国目前还没有酸性药物的污染物排放限制标准,对这些药物分布水平的报道也很匮乏. 尽管环境中酸性药物含量很低,通常不易引起急性毒性,且大部分酸性药物的半衰期不长,一些药物进入水体后可很快分解. 由于酸性药物大量频繁地进入水体中,会造成“假持久性”累积效应[11],其潜在的慢性毒性效应不可忽视.

人工湿地是一种生态污水处理技术,由于其工艺简单,建设、维护成本低,世界各地开始投入使用,且证实有良好的处理效果[12]. 近几年国外利用人工湿地进行酸性药物去除的研究才开始有报道[8,12~14],尽管人工湿地对酸性药物具有较为满意的去除效果,但是所涉及的去除机制却存在巨大的未知性. 酸性药物在人工湿地中的去除效率可能取决于药物本身的物理化学性质、湿地基质、植物以及具体工艺过程,外部环境如季节变化、阳光照射等因素也影响到湿地系统对药物的去除效果[13]. 本文选择在我国市场上最常使用的典型酸性药物布洛芬和双氯芬酸为对象,构建不同工艺人工湿地,探讨有无植物条件下对其去除的影响,分析其去除途径,以期为进一步的去除机制及净化机制研究打下基础,也为人工湿地去除 PPCPs 的行为预测等提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

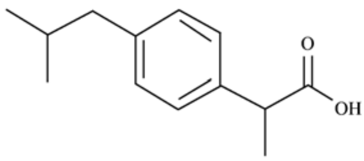
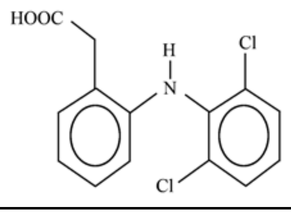
酸性药物标准品:布洛芬(Ibuprofen,IBP)、双氯芬酸(Diclofenac,DFC)购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;内标物标准品:2,4,5-涕丙酸(Fenoprop,FNP)、氯丙酸(Mecoprop,MCP)购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;甲醇、乙酸乙酯、甲酸、甲苯、五氟溴化苄、三乙胺为色谱纯,叠氮钠、过硫酸钾、氢氧化钠、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑氧钾、盐酸、硫酸、酒石酸钾钠、碘化钾、碘化汞、三羟甲基氨基甲烷、氯化三苯基四氮唑、葡萄糖为分析纯,实验用水为 Milli-Q 水,人工添加药物购自药店.

主要仪器:恒温加热箱(DHG-9140A,上海索普仪器公司)、氮吹仪(HSC-12A,中国天津恒奥科技有限公司)、气相色谱仪(GC-Agilent 6890A,美国 Agilent 公司)、紫外分光光度计(UV-2550,日本岛津仪器有限公司)、全自动灭菌锅(D-1,北京发恩科贸有限公司)、恒温水浴锅(HH-ZK6,上海羌强仪器设备有限公司)、冷冻离心机(CF-16RX Ⅱ,日立公司).

两种酸性药物的理化性质见表 1.

表 1 目标化合物的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of target compounds

化合物	英文	简称	分子式	结构式	电离常数 (pK_a)	辛醇水分配系数 (lgK_{ow})	辛醇水分布系数 (lgD_{ow})
布洛芬	Ibuprofen	IBP	$C_{12}H_{18}O_2$		4.91	3.97	1.68
双氯芬酸	Diclofenac	DFC	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$		4.15	4.57	0.96

1.2 装置设计

2014 年 8 月,在广州暨南大学校园构建不同工艺小型人工湿地装置,分别为表面流系统(有、无植物组)、水平潜流系统(有、无植物组)和垂直潜流系统(有、无植物组). 装置所用材料为 PVC 塑料箱,具体设计参数见表 2. 砾石基质在填充前用自来水冲洗干净,集水管周围填充沸石,以防出水堵塞. 美人蕉幼株预先用霍格兰培养液[15]培养一周,待新根长出后移植到各湿地装置中.

1.3 实验方法

1.3.1 装置运行与采样方法

装置运行:装置建成后用暨南大学生活污水挂

表 2　不同构型人工湿地装置设计参数1)

Table 2　Design characteristics of the different wetlands systems

编号	工艺	装置参数				植物		
		体积/L	基质	孔隙率	水力停留时间/d	类型	初始株高/m	初始密度/株·m^{-2}
CW1	表面流	140	—	—	2.55	美人蕉	0.3	10
CW2	表面流		—	—	2.55	—	—	—
CW3	水平潜流		砾石	0.5	1.27	美人蕉	0.3	10
CW4	水平潜流		砾石	0.5	1.27	—	—	—
CW5	垂直潜流		砾石	0.5	1.27	美人蕉	0.3	10
CW6	垂直潜流		砾石	0.5	1.27	—	—	—

1)“—”表示不存在

膜培养两个月,之后用人工配制生活污水连续培养,稳定运行 1 a.

人工污水配制：人工污水配方参考 Wieβner 等[16]的方法,使污水中总氮(TN)、氨氮(NH_4^+-N)、总磷(TP)、化学需氧量(COD)的质量浓度分别为 30.8、15.4、2.5、163 mg·L^{-1},水体污染负荷达到 9.43×10^{-3}kg·d^{-1}.

加试药物配制：分别取布洛芬和双氯芬酸 2.5 g 溶于 250 mL 分析纯甲醇中,得到 10 mg·mL^{-1}的储备液,再取上述储备液 10 mL 加入生活污水中,使最终进入人工湿地系统的药物质量浓度为 100 μg·L^{-1}.

采样方法：分别于 2015 年 8 月和 2015 年 11 月进行夏季、秋季样品采集. 于每天上午 09:00 在不同湿地装置进出水口采集水样,装于 500 mL 棕色玻璃瓶中,并立即加入 0.5 g 叠氮钠抑制微生物活性,连续采集 6 d(采样期间无下雨). 同时于上、下午测定进出水口流量,连续采集 4 h,计算水分损失值. 本实验过程中蒸发和植物蒸腾作用等造成的水损失占比为 0.22% ~2.82%,因此忽略流量变化对水体质量浓度的影响.

1.3.2　监测与分析

水样：利用便携式水质分析仪(YSI ProPlus, Yellow Springs, Ohio 45387 USA)现场测定实验装置中的溶氧(DO)、温度(T)、酸碱度(pH)等理化指标. 参照标准方法[17]分析进出水中 COD、TN、TP、NH_4^+-N等水质指标,在 24 h 内完成.

基质：以梅花点阵方式采集 CW3 ~ CW6 装置中 0 ~10 cm 处基质,充分混匀,采用 TTC-比色法测定基质中微生物脱氢酶活性[18,19].

1.3.3　酸性药物的测定

取 5 mL 水样于试管中,加入 100 μL 5 mg·L^{-1}的混合内标,再加入 2 mL 乙酸乙酯: 甲酸 = 50: 1的萃取液,充分涡旋后静置,转移上层溶液于另一试管中,重复两次. 最终氮气流下浓缩近干,重新以 0.5 mL 乙酸乙酯定容,然后过 0.22 μm 有机相尼龙滤膜,并转移至 2 mL 棕色进样小瓶中,在 -20℃保存. 衍生化方法同文献[20],目标化合物利用 Agilent 6890A 气相色谱仪进行测定,检测器为 μECD,色谱条件同文献[20].

1.3.4　质量控制与保证

分析样品过程中,同时分析 QA/QC 样品,包括方法空白、空白加标和空白加标平行样. 方法空白用来控制整个实验过程中是否有人为或环境因素所带来的污染；空白加标用于控制整个实验过程的准确性. 2 种药物在水体中的加标回收率在 82% ~ 111%之间,以 3 倍信噪比为该方法的检出限(limit of detection, LOD),10 倍信噪比为定量限(limit of quantitation, LOQ),具体结果见表 3.

表 3　布洛芬和双氯芬酸在水体中 GC 条件下的回收率和检出限

Table 3　Recoveries and limits of detection of IBP and DFC in water by GC

化合物	回收率/%			检出限 /μg·L^{-1}	定量限 /μg·L^{-1}
	20 μg·L^{-1}	50 μg·L^{-1}	100 μg·L^{-1}		
布洛芬	82 ±9	82 ±5	85 ±4	2.4	7.9
双氯芬酸	107 ±9	111 ±6	98 ±4	2.6	8.6

1.4　数据处理

利用 Origin 8.5 作图计算,利用 SPSS 13.0 单因素方差分析(One-Way ANOVA)不同湿地装置对去除效率的影响,单变量方差分析(Univariate)工艺和植物对去除效率的影响,配对样品 t 检验(Paired-Samples t Test)分析季节变化的影响,采用 Pearson 进行相关性分析.

降解常数 k 值采用如下公式进行计算[21]：

$$\ln\ (c_i/c_e)\ =k\ (\mathrm{HRT})$$

式中,c_i 为进水质量浓度(μg·L^{-1}),c_e 为出水质量

浓度($\mu g \cdot L^{-1}$),HRT 为水力停留时间,HRT = $\varepsilon V/Q$,其中,ε 为湿地介质的孔隙率(无量纲),V 为系统的几何体积(m^3),Q 为湿地系统的平均流量($m^3 \cdot d^{-1}$).

2 结果与分析

2.1 TN、NH_4^+-N、TP 和 COD 去除效果与分析

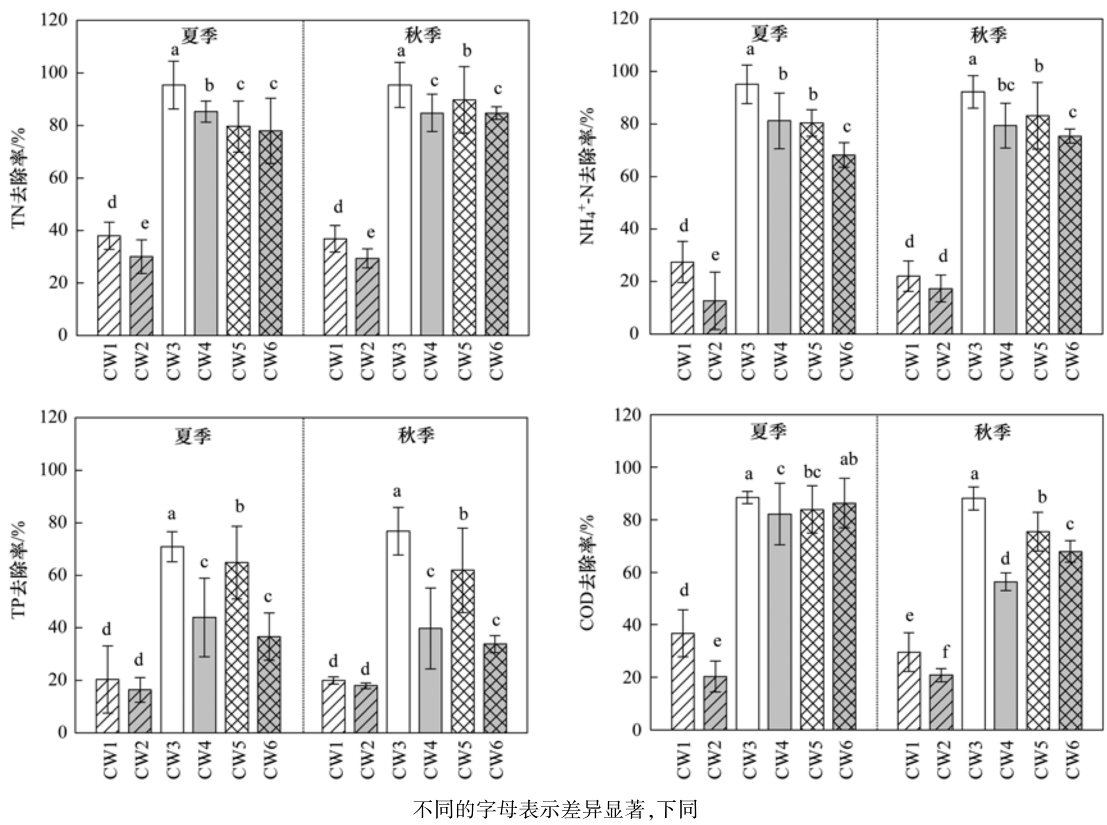
不同构型湿地系统进出水温度(T)、溶解氧(DO)和酸碱度(pH)如表4 所示. 实验期间夏季水温在 31 ~32℃、秋季水温在 22 ~23℃范围变动;不同湿地系统出水中 pH 值变动范围为 7.2 ~8.2,水体基本处于弱碱性环境中;不同工艺人工湿地出水中 DO 值差异较大,其中垂直潜流中 DO 值最高,夏季达到(1.4 ±0.3) $mg \cdot L^{-1}$,可见垂直潜流的复氧作用为湿地提供了更多氧气;水平潜流 DO 值次之,为 1.0 ~1.3 $mg \cdot L^{-1}$,整体处于兼性环境;表面流中 DO 值为 0.2 ~0.3 $mg \cdot L^{-1}$,水体处于厌氧状态.

表4 不同季节进出水相关参数

Table 4 Influent and effluent water quality in two seasons

进出水	夏季			秋季		
	T/℃	pH	DO/$mg \cdot L^{-1}$	T/℃	pH	DO/$mg \cdot L^{-1}$
进水	31.4 ±0.2	7.7 ±0.1	7.7 ±0.1	22.5 ±0.4	7.6 ±0.1	7.8 ±0.1
CW1	32.2 ±0.4	8.2 ±0.2	0.2 ±0.1	22.3 ±0.2	8.1 ±0.1	0.3 ±0.1
CW2	31.6 ±0.5	8.2 ±0.1	0.2 ±0.1	22.1 ±0.2	8.1 ±0.1	0.2 ±0.1
CW3	31.9 ±0.4	7.2 ±0.2	1.2 ±0.2	22.4 ±0.2	7.4 ±0.1	1.3 ±0.1
CW4	32.3 ±0.2	7.6 ±0.2	1.0 ±0.3	22.6 ±0.2	7.7 ±0.1	1.2 ±0.1
CW5	32.4 ±0.4	7.2 ±0.1	1.4 ±0.3	22.8 ±0.2	7.5 ±0.1	1.3 ±0.1
CW6	32.1 ±0.3	7.6 ±0.1	1.2 ±0.2	22.6 ±0.3	7.7 ±0.1	1.2 ±0.1

TN、NH_4^+-N、TP 和 COD 在各湿地系统中的去除效果如图1 所示. 总体来看,垂直潜流、水平潜流和表面流人工湿地对 TN 的平均去除效率分别为 84%、90% 和 34%;对NH_4^+-N的平均去除效率分别为 75%、87% 和 20%;对 TP 的平均去除效率分别为 49%、58% 和 18%;对 COD 的平均去除效率分



不同的字母表示差异显著,下同

图1 TN、NH_4^+-N、TP 和 COD 在各湿地中的去除效果

Fig. 1 Removal efficiency of TN, NH_4^+-N, TP and COD in different constructed wetlands

别为 77%、79% 和 28%，可见各指标在湿地中的去除效率均表现为水平潜流 > 垂直潜流 > 表面流. 有植物条件下，NH_4^+-N、TP 和 COD 在湿地中的去除效率显著高于无植物组（$P < 0.05$），TN 的去除效率则没有显著性差异（$P > 0.05$）. 可能原因如下：TN 的去除主要是微生物的硝化和反硝化作用，因此在兼性厌氧环境下处理效果最好. NH_4^+-N、COD 的去除主要是通过好氧微生物的降解作用，垂直潜流和水平潜流的基质利于微生物的挂膜生长，水平潜流的饱和流状态使微生物丰度更高，因此水平潜流的处理效果最好；同时植物的根际泌氧作用促进了好氧微生物的生长，因此提高了 NH_4^+-N、COD 的处理效果. TP 的去除主要是基质吸附，其次是植物吸收作用，该表面流湿地中无基质存在，植物吸收和水体微生物降解作用有限，因此处理效果最差. 夏、秋季相比，尽管水温相差 10℃ 左右，但各湿地中的去除效率均无显著性差异（$P > 0.05$）.

2.2 布洛芬和双氯芬酸在人工湿地中的去除效果

布洛芬和双氯芬酸在不同人工湿地中的去除效果如图 2 所示. 结果表明，布洛芬在表面流、水平潜流和垂直潜流人工湿地中的平均去除率分别为 26%、69% 和 60%. 对工艺、植物进行单变量方差分析（表 5）发现，工艺条件对布洛芬的去除有极显著影响（$P < 0.01$），处理效率高低依次为水平潜流、垂直潜流和表面流；植物组的去除效率极显著高于无植物组（$P < 0.01$）；将夏、秋季的去除效率进行配对 t 检验发现，布洛芬的去除效率无显著性差异（$P > 0.05$）.

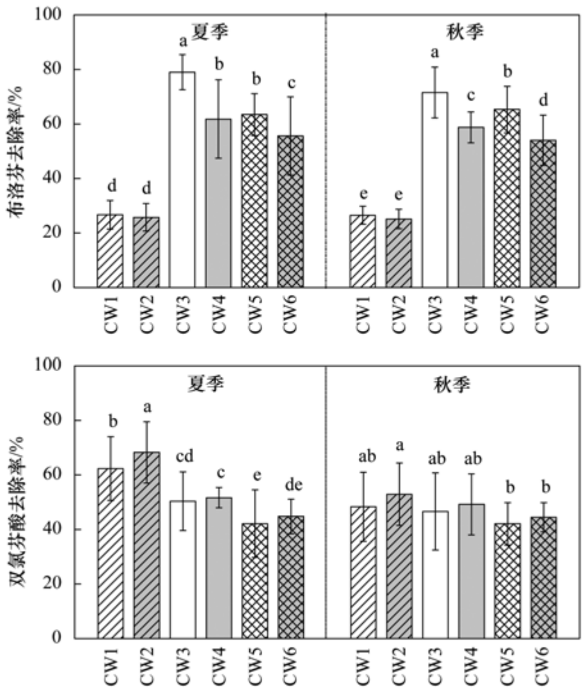


图 2　布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除效果

Fig. 2　Removal of IBP and DFC in different constructed wetlands

表 5　单变量方差分析结果[1)]

Table 5　Results of univariate analysis

药物	变量	夏季				秋季			
		平方和	自由度	均方	F	平方和	自由度	均方	F
布洛芬	工艺	1.518	2	0.759	286.480**	1.298	2	0.649	467.402**
	植物	0.068	1	0.068	25.520**	0.075	1	0.075	53.792**
	工艺-植物	0.059	2	0.030	11.159**	0.027	2	0.013	9.638**
双氯芬酸	工艺	0.349	2	0.174	58.691*	0.039	2	0.020	4.357*
	植物	0.011	1	0.011	3.709	0.011	1	0.011	2.365
	工艺-植物	0.005	2	0.002	0.793	0.001	2	0.001	0.148

1）* 表示差异显著，** 表示差异极显著，下同

双氯芬酸在 3 种人工湿地中的平均去除效率分别为表面流 58%、水平潜流 49% 和垂直潜流 43%. 单变量方差分析（表 5）发现，工艺条件对双氯芬酸的去除有显著影响（$P < 0.05$），表面流最高，水平潜流其次，垂直潜流最低；植物组和无植物组无显著性差异（$P > 0.05$），且植物组的去除效率低于无植物组；季节变化对双氯芬酸的去除无显著影响（$P > 0.05$）.

2.3 布洛芬和双氯芬酸在湿地中的降解常数

有研究认为[21]，一级反应方程是模拟有机物在湿地中降解动力学的最佳模型. 利用一级反应方程得到布洛芬和双氯芬酸在表面流和水平潜流湿地中的降解常数 k 值，如表 6 所示. 布洛芬在不同湿地中的 k 值为 $0.112 \sim 1.125\ d^{-1}$，其中水平潜流植物组（CW3）最高，表面流无植物组（CW2）最低，可见布洛芬在水平潜流植物组的降解能力最强；双氯芬酸在不同湿地中的 k 值为 $0.258 \sim 0.576\ d^{-1}$，其中水平潜流无植物组（CW4）最高，表面流植物组（CW1）最低，表明双氯芬酸在水平潜流无植物组的降解能力更强.

表 6 两种药物在不同湿地中的降解常数 k 值

Table 6 Decay constant k of two pharmaceuticals in different constructed wetlands

装置	夏季 k/d^{-1}		秋季 k/d^{-1}	
	布洛芬	双氯芬酸	布洛芬	双氯芬酸
CW1	0.121	0.379	0.121	0.258
CW2	0.116	0.453	0.112	0.294
CW3	1.225	0.546	0.990	0.489
CW4	0.751	0.576	0.697	0.531

2.4 药物去除与理化指标的相关性分析

将药物的去除效率与理化指标进行相关性分析,结果列于表 7(仅列夏季分析结果,秋季结果与之一致).可以看到布洛芬的去除效率与 DO 值呈极显著正相关($P<0.01$),与NH_4^+-N、COD 的去除效率呈极显著正相关($P<0.01$),可能表明布洛芬在湿地中主要发生好氧生物降解;双氯芬酸的去除效率与 DO 值呈极显著负相关($P<0.01$),与 TN、NH_4^+-N的去除效率呈显著负相关($P<0.05$),与 COD 的去除效率呈极显著负相关($P<0.01$),这与布洛芬的分析结果相反,可能表明双氯芬酸在湿地中主要发生了厌氧生物降解.

表 7 药物去除率与水化指标的相关系数

Table 7 Correlation coefficient between pharmaceuticals removal efficiency and physico-chemical parameters

	DFC/%	TN/%	NH_4^+-N/%	TP/%	COD/%	pH	DO/mg·L^{-1}
IBP/%	-0.806	0.982**	0.984**	0.941**	0.933**	-0.968**	0.929**
DFC/%		-0.853*	-0.859*	-0.772	-0.936**	0.868*	-0.955**
TN/%			0.994**	0.881*	0.977**	-0.939**	0.942**
NH_4^+-N/%				0.916*	0.970**	-0.958**	0.942**
TP/%					0.833*	-0.977**	0.882*
COD/%						-0.916*	0.965**
pH							-0.961**

2.5 湿地基质中的脱氢酶活性

酶活性的强弱表征微生物活性的强弱,微生物活性的强弱则直接影响着湿地系统中微生物降解污染物质的能力.脱氢酶为常见的氧化酶,在一定程度上影响着湿地系统对药物的去除效果.因此,于秋季测定了垂直潜流与水平潜流湿地中基质脱氢酶活性(U),结果依次为 CW3(3.35)>CW5(2.69)>CW4(2.14)>CW6(2.08).对布洛芬的去除效果与脱氢酶活进行相关性分析,发现两者之间具有较好的正相关性($R^2=0.947$)(图 3),再次表明布洛芬在基质中主要发生好氧生物降解.双氯芬酸在湿地中的去除效果与脱氢酶活的相关性较低($R^2<0.4$),表明好氧生物降解不是双氯芬酸的主要去除途径.

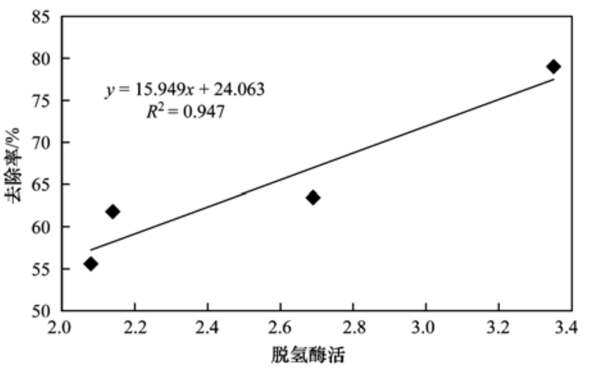


图 3 布洛芬的去除效率与脱氢酶活的相关性分析

Fig. 3 Relations between removal efficiency of IBP and dehydrogenase activities

3 讨论

本文研究了布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除,发现布洛芬在水平潜流和垂直潜流湿地中的去除效率远远高于双氯芬酸,而在表面流湿地中的去除效率远远低于双氯芬酸,这可能主要取决于药物本身的物理化学性质、湿地基质、植物以及具体工艺过程,外部环境如温度、光照等因素也影响到湿地系统对药物的去除效果.布洛芬和双氯芬酸在本实验中的去除效果(图 2)与湿地平均处理水平[12]相当,表现出较好的处理能力.同时,TN、NH_4^+-N、TP 和 COD 均表现出良好的去除效果,表明湿地运行稳定,药物并未对常规污染物的去除产生不良影响.

药物在湿地中的去除过程主要包括挥发、水解、基质吸附、植物吸收、光降解、生物降解等[22].通常认为当亨利系数大于 3×10^3 时化合物容易挥发到空气中[22],由于酸性药物的亨利系数很低,其挥发过程可以忽略.当 $0.5<\lg K_{ow}<3$ 时,有机物更容易从水相迁移到植物根部,进而传输到植物各组织中[23].布洛芬和双氯芬酸的 $\lg K_{ow}$ 分别为 3.97 和 4.57(表 1),实验发现植物对两者的直接吸收作用很小(图 2).同时有研究表明[24],布洛芬和双氯芬酸在湿地基质中的质量浓度很低.故本文重点探讨

其在湿地中的水解、光降解和生物降解行为.

布洛芬在表面流湿地中的去除效率约为 25%，显著低于水平潜流湿地的 69% 和垂直潜流湿地的 60%. 表面流湿地在结构和功能上都类似于天然湿地系统,对有机物的去除主要通过有机物自身水解和沉淀、植物的截留和吸收以及微生物的代谢作用,同时水面复氧作用有助于提高有机污染物的处理率[25]. 由于水流在湿地表面呈推流式前进,污染物随水流从基质表面漫流而过,基质微生物降解作用仅发生在表层,因此相对垂直潜流和水平潜流湿地,生物降解能力较差. 在本实验中,表面流湿地未添加基质材料,使微生物缺乏生存的场所,可能导致表面流湿地中的微生物生物量较少；同时湿地系统污染负荷较高,使表面流湿地对布洛芬的去除效果较差. Hijosa-Valsero 等[26]研究了无基质条件下,表面流湿地对城市生活污水中 PPCPs 的去除,发现布洛芬在表面流湿地中的去除效率高于本研究,可能是因为进水中布洛芬浓度较低,利于微生物的降解. 布洛芬在潜流湿地中的去除效率显著高于表面流($P < 0.05$),可见潜流湿地系统的基质微生物对布洛芬的降解发挥了重要作用. 因为布洛芬只有一个苯环,链式结构使其容易发生生物降解[27]. 在潜流湿地中,植物组的去除作用显著提高(表 5),说明美人蕉通过根部泌氧等间接作用提高湿地对布洛芬的去除[28]. 本实验结果发现,布洛芬的去除效率与 COD、NH_4^+-N 的去除效率呈极显著正相关($P < 0.01$,表 7),表明布洛芬和 COD、NH_4^+-N一样,通过好氧生物降解作用去除. 同时,布洛芬的去除效率与好氧脱氢酶活性呈显著正相关($P < 0.05$,图 3),进一步证明好氧生物降解为布洛芬的主要去除途径. Matamoros 等[29]发现在实验时间内,好氧降解产物羟基布洛芬一直处于优势地位,这与本研究结果一致. 有研究发现[30]布洛芬在垂直潜流湿地中的去除效率最高,这可能是因为垂直潜流的复氧作用更有利于好氧降解. 本实验中垂直潜流的去除率低于水平潜流,可能是因为实验设置的进水流量($2\ L \cdot h^{-1}$)较小以及垂直潜流不饱和状态使基质中微生物丰度较低[31],因此垂直潜流湿地中去除效率较低. 尽管水平潜流整体处于兼性厌氧状态,但基质中存在好氧微区域,利于布洛芬的降解作用[32].

双氯芬酸在表面流湿地中的处理效率最高,这与 Matamoros 等[33,34]的研究结果一致：他们发现双氯芬酸在水平潜流湿地去除效率小于 50%,而在表面流湿地中去除效率可以达到 73% ~96%. 双氯芬酸的水解能力很弱[35],因此光降解在双氯芬酸的去除中发挥了重要作用. 季节变化是影响双氯芬酸降解的一个关键因素. 夏季光照强度大,温度高,C—N—C键容易断裂,利于双氯芬酸进行光降解[36]. 秋季,双氯芬酸在潜流湿地的去除效率无显著变化($P > 0.05$),表明在 20 ~30℃的条件下微生物、植物生长代谢比较稳定,生物降解作用一定. 而表面流湿地中的去除效率显著降低($P < 0.05$,),可见光照强度的削弱限制了光降解作用. 双氯芬酸在植物组的去除效率与无植物组没有显著性差异($P > 0.05$,表 5),表明植物的存在对双氯芬酸的去除没有影响. 相关性分析发现(表 7),双氯芬酸的去除效率与 DO 值、COD 的去除效率呈极显著负相关($P < 0.01$),表明不同于布洛芬,双氯芬酸在湿地中主要发生了厌氧生物降解. 事实上,双氯芬酸的氯原子基团使其难以生物降解[37]. Suárez 等[38]利用活性污泥反应器研究双氯芬酸的生物降解,发现在好氧、厌氧条件下,双氯芬酸的降解率均小于 20%. 不过本实验中,双氯芬酸在潜流湿地中的去除效率达到 42% ~52%,可见一定条件下双氯芬酸可以发生较强的厌氧降解行为.

4 结论

(1)布洛芬在表面流、水平潜流和垂直潜流人工湿地中的平均去除率分别为 26%、69% 和 60%，双氯芬酸则分别为表面流 58%、水平潜流 49% 和垂直潜流 43%.

(2)药物并未对常规污染物的去除产生不良影响,水平潜流植物组更适合布洛芬的去除,而双氯芬酸在表面流无植物组中的去除效率最高.

(3)布洛芬在湿地中主要通过好氧生物降解作用去除,双氯芬酸在湿地中的主要去除途径为光降解和厌氧生物降解.

参考文献：

[1] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, **107**(S6): 907-938.

[2] Lindqvist N, Tuhkanen T, Kronberg L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters[J]. Water Research, 2005, **39**(11): 2219-2228.

[3] Duan Y P, Meng X Z, Wen Z H, *et al*. Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): environmental release and ecological risk [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(1): 108-116.

[4] Zhang Y J, Geiβen S U, Gal G. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies[J]. Chemosphere, 2008, **73**(8): 1151-1161.

[5] Ellis J B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters[J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(1): 184-189.

[6] 贾瑗, 胡建英, 孙建仙, 等. 环境中的医药品与个人护理品[J]. 化学进展, 2009, **21**(2-3): 389-399.

[7] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al*. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2014, **473-474**: 619-641.

[8] Verlicchi P, Zambello E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review[J]. Science of the Total Environment, 2014, **470-471**: 1281-1306.

[9] Stamatis N K, Konstantinou I K. Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2013, **48**(9): 800-813.

[10] Santos J L, Aparicio I, Callejón M, *et al*. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 1509-1516.

[11] Vieno N M, Tuhkanen T, Kronberg L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(21): 8220-8226.

[12] Li Y F, Zhu G B, Ng W J, *et al*. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2014, **468-469**: 908-932.

[13] Zhang D Q, Gersberg R M, Ng W J, *et al*. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review[J]. Environmental Pollution, 2014, **184**: 620-639.

[14] 肖敏如, 刘磊, 赵新华. 人工湿地处理污水中药物与个人护理品的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, **35**(3): 1-5.

[15] Zhang D Q, Gersberg R M, Zhu J F, *et al*. Batch versus continuous feeding strategies for pharmaceutical removal by subsurface flow constructed wetland [J]. Environmental Pollution, 2012, **167**: 124-131.

[16] Wieβner A, Kappelmeyer U, Kuschk P, *et al*. Influence of the redox condition dynamics on the removal efficiency of a laboratory-scale constructed wetland[J]. Water Research, 2005, **39**(1): 248-256.

[17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 88-285.

[18] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986. 320-334.

[19] 何起利, 梁威, 贺锋, 等. 人工湿地氧化还原特征及其与微生物活性相关性[J]. 华中农业大学学报, 2007, **26**(6): 844-849.

[20] Zhao J L, Ying G G, Wang L, *et al*. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(2): 962-974.

[21] Rousseau D P L, Vanrolleghem P A, Pauw N D. Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review[J]. Water Research, 2004, **38**(6): 1484-1493.

[22] Imfeld G, Braeckevelt M, Kuschk P, *et al*. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands[J]. Chemosphere, 2009, **74**(3): 349-362.

[23] Dietz A C, Schnoor J L. Advances in phytoremediation[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, **109**(S1): 163-168.

[24] Matamoros V, Arias C, Brix H, *et al*. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products[J]. Water Research, 2009, **43**(1): 55-62.

[25] 张华, 孙盛. 我国表面流人工湿地系统对污染物去除效果研究现状[J]. 广东林业科技, 2015, **31**(4): 121-127.

[26] Hijosa-Valsero M, Matamoros V, Sidrach-Cardona R, *et al*. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters [J]. Water Research, 2010, **44**(12): 3669-3678.

[27] Ávila C, Pedescoll A, Matamoros V, *et al*. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment[J]. Chemosphere, 2010, **81**(9): 1137-1142.

[28] Zhang D Q, Gersberg R M, Hua T, *et al*. Fate of pharmaceutical compounds in hydroponic mesocosms planted with *Scirpus validus* [J]. Environmental Pollution, 2013, **181**: 98-106.

[29] Matamoros V, Caselles-Osorio A, García J, *et al*. Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosm experiment[J]. Science of the Total Environment, 2008, **394**(1): 171-176.

[30] Matamoros V, Arias C, Brix H, *et al*. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(23): 8171-8177.

[31] A D, Yang Y, Dai Y N, *et al*. Removal and factors influencing removal of sulfonamides and trimethoprim from domestic sewage in constructed wetlands[J]. Bioresource Technology, 2013, **146**: 363-370.

[32] Avila C, Reyes C, Bayona J M, *et al*. Emerging organic

contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands：Influence of redox [J]. Water Research, 2013, **47** (1)：315-325.

[33] Matamoros V, Bayona J M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40** (18)：5811-5816.

[34] Matamoros V, García J, Bayona J M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent[J]. Water Research, 2008, **42** (3)：653-660.

[35] Tixier C, Singer H P, Oellers S, *et al*. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(6)：1061-1068.

[36] 张楠, 刘国光, 刘海津, 等. 双氯芬酸在水环境中光降解的初步研究[J]. 环境化学, 2013, **32**(1)：42-47.

[37] Yang X, Flowers R C, Weinberg H S, *et al*. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant [J]. Water Research, 2011, **45**(16)：5218-5228.

[38] Suárez S, Reif R, Lema J M, *et al*. Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system：influence of T, SRT and recirculation ratio[J]. Chemosphere, 2012, **89**(2)：164-171.

HUANJING KEXUE Vol. 37 No. 7
Environmental Science (monthly) Jul. 15, 2016

CONTENTS

环 境 科 学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2016 年 7 月 15 日　第 37 卷　第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 37　No. 7　Jul. 15, 2016

主　　管	中国科学院	**Superintended**	by	Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored**	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	**Co-Sponsored**	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	赵进才	**Editor-in -Chief**		ZHAO Jin-cai
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱（海淀区双清路 18 号，邮政编码：100085） 电话：010-62941102，010-62849343 传真：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http：//www. hjkx. ac. cn	**Edited**	by	The Editorial Board of Environmental Science（HUANJING KEXUE） P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel：010-62941102, 010-62849343；Fax：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http：//www. hjkx. ac. cn
出　　版	科学出版社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717	**Published**	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing　100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	**Printed**	by	Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科学出版社 电话：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com	**Distributed**	by	Science Press Tel：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司（北京 399 信箱）	**Foreign**		China International Book Trading Corporation（Guoji Shudian）, P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN　0250-3301 / CN　11-1895/X　　**国内邮发代号**：2-821

国 内 定 价：120.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国内外公开发行