

地下水药物的赋存、源解析及运移机理*

林双双¹ 张亚雷² 石 璐¹ 周雪飞^{1**}

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 近年来,大量使用的医用和兽用药物可通过人体或动物的排泄、不合理的弃置等直接或间接途径迁移到地下水体中. 残留在地下水中的药物经过长时间的富集,可能对水环境系统及人类的健康产生许多负面效应. 为全面了解地下水中药物的污染现状并及时防治其对地下水的进一步污染,本文综述了地下水药物的赋存现状及其主要来源途径,总结了药物在地下的运移机理及其主要的影响因素.

关键词 地下水, 药物, 赋存, 污染源, 运移.

随着医药工业的迅速发展,药物在人类健康和畜牧业生产方面起到了巨大的作用. 但是,药物被大量频繁地使用及滥用、人或动物的排泄、废弃药物的不合理处置等导致其通过土壤、地表水等环境介质进入地下水中,造成地下水的药物污染问题^[1-3]. 虽然药物经地下环境的自然衰减作用可有效减少迁移到地下水中的药物量,但是其连续性地向地下水中运移,使得地下水中的药物组分呈逐年增加的趋势,且其种类也在不断的增多^[1,4-5]. 由于日益加剧的地下水药物污染对地下水资源和人类健康形成了不可预测的潜在风险^[6],地下水药物污染问题已引起了国际上的广泛关注. 早在上世纪 90 年代,欧美地区就已经开始对地下水药物污染展开调查和研究,主要集中在分析方法开发、地下水赋存状况及环境中的行为与归宿等方面^[2-3,6].

本文概述了地下水药物的赋存现状及其主要来源途径,并对药物在地下的运移机理及其主要的影响因素进行了综述,以期消除和减少药物在地下水中的滞留,为地下水药物污染的防治和水资源的可持续发展提供了参考依据.

1 地下水药物的赋存

药物在地下水中的残留是近期人类活动和环境污染的共同结果. 自 1993 年以来,地下水污染日益受到人们的重视,欧美地区率先对地下水药物的赋存现状进行了大量的研究. 国内有关地下水中药物流染的研究尚处于起步状态,检测地下水中药物流浓度的文献也较少. 地下水中常被检测出的药物种类有抗生素(以磺胺类和大环内酯类为主)、抗炎镇痛药(布洛芬、双氯芬酸、酮洛芬、水杨酸)、抗癫痫药(卡马西平)、解热镇痛药(对乙酰氨基酚、安替比林)、显影剂(碘帕醇、泛影酸)、抗菌剂(三氯生)等.

抗生素是一类广泛应用于治疗人类疾病、畜禽养殖以及水产养殖等领域的药物. 在地下水中常被检测到的抗生素有磺胺类抗生素(磺胺甲恶唑、磺胺甲噁唑、磺胺甲基噁唑、磺胺二甲噁唑、磺胺对甲氧噁唑)、大环内酯类抗生素(脱水红霉素、林可霉素)、甲氧苄啶等. 据相关文献报道,在地下水中检出的磺胺类抗生素浓度范围为 $0.2\text{--}68\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7-8];而在垃圾填埋场附近的地下水中检测到的磺胺类抗生素总浓度竟高达 $10^4\text{--}10^6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]. 洪蕾洁等^[10]分析了中国上海崇明岛地下水中 10 种磺胺类抗生素的残留情况,其中 4 种磺胺抗生素(磺胺甲恶唑、磺胺甲基噁唑、磺胺二甲噁唑、磺胺对甲氧噁唑)被检测出. 在法国东南部的地下水中测得甲氧苄啶平均浓度为 $1.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[11]. 另外,在部分地区的地下水中也残留了大环内酯类抗生素. Barnes 等^[12]在美国地下水中还发现了林可霉素,浓度达到 $320\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; Sacher 等^[4]在德国地下水中发现了脱水红霉素,最高浓度 $49\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

在地下水体中污染较严重的另一类医用药物是抗炎镇痛药,如布洛芬、双氯芬酸、酮洛芬、水杨酸

2012 年 1 月 1 日收稿.

* 国家自然科学基金(41072172);污染控制与资源化研究国家重点实验室自主课题(PCRRY11015,PCRRY11004);中国博士后基金资助项目(20100480625);中国博士后基金特别资助项目(201104274)资助.

** 通讯联系人, Tel:021-65980532; E-mail:zhouxuefei@tongji.edu.cn

等. 此类药物的污染源主要有污水源、人工回灌等^[3,13]. 在欧盟地区的 164 个监测井中检出布洛芬、双氯芬酸和酮洛芬, 检出频率分别是 6.7%、4.9% 和 10.4%^[14]. Vulliet 等^[11] 调查了法国东南部 Rhône-Alpes 地区 70 个地下水采样点, 已经确认含有双氯芬酸、酮洛芬和水杨酸, 浓度达到 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平. 在德国地下水中双氯芬酸的最大浓度有 $590 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出频率是 3.8%^[4].

卡马西平(抗癫痫药)在环境中有较强的稳定性, 容易在地下水中造成较高浓度的赋存. Drewes 等^[15] 人根据 8 年的观察结果得出结论, 不论是缺氧的饱和水流条件还是有氧的未饱和水流条件, 在地下水的补给过程中, 卡马西平都不能被去除掉. 在估计地表水是否被城市污水所污染或者污水中的污染物是否可以在回灌区被运输到地下水的时候, 卡马西平被认为是最好的指示剂^[16]. 因此, 卡马西平在地下水中的检出频率较高, 其在美国^[17] 的最高浓度和检出频率分别为 $420 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 31%, 在欧洲^[14] 地区的最高浓度和平均浓度分别为 $390 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

此外, 其它药物在地下水也有赋存. 如对乙酰氨基酚作为一种常用的解热镇痛药, 在美国^[12,17] 和法国^[11] 的地下水中均被检测到. Loos 等^[14] 分析了欧盟地区的 164 个监测井药物污染情况, 在其中的 3 个监测井中检测到三氯生药物, 其浓度范围为 $7\text{--}9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Sacher 等^[4] 在德国 Baden-Württemberg 的 105 个水井中发现了安替比林、碘帕醇和泛影酸, 它们的最大残留浓度分别是 $25 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 咖啡因在地下水中的最大浓度范围是 $130\text{--}290 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 在欧盟地区的检出频率高达 82.9%^[12,14,17].

2 地下水药物的源解析

地下水药物的污染来源可分为点污染源和分散污染源, 图 1 为地下水中药物的主要污染来源和污染途径. 点源是指具有确定空间位置的、集中在一点或可当作一点的小范围内排放污染物的发生源, 如生产废水、城市污水处理厂污水、废物处置场等; 分散源通常发生在广泛的地域范围, 如生物污泥和粪肥的农业径流、管网泄漏等. 点源较分散易监测和预测, 目前对地下水药物污染研究主要集中在点源^[1,13].

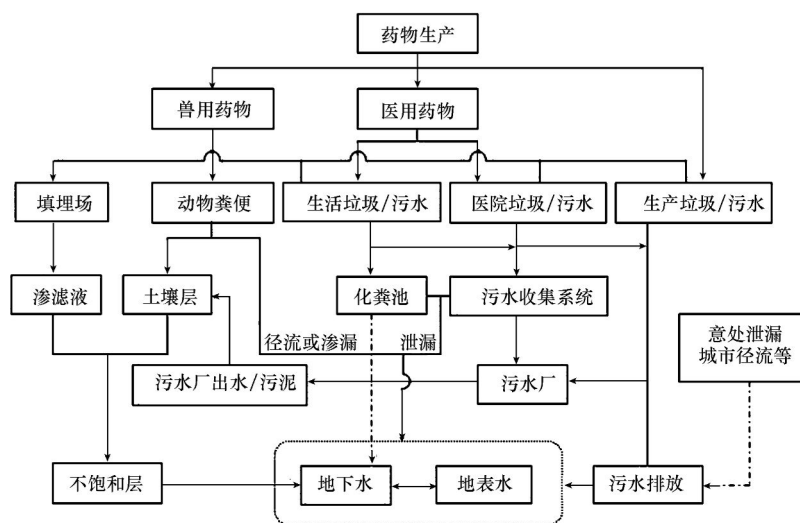


图 1 地下水中药物的主要污染来源和污染途径^[2]

Fig. 1 Sources and pathways of pharmaceuticals in groundwater^[2]

2.1 点污染源

污水源被认为是水体环境中药物最重要的来源^[18]. 大量研究表明, 地下水中的药物主要来源于污水的土壤渗透和人工回灌, 特别是在监管不力和工艺简陋的污水处理厂或没有污水处理厂的地区^[4,15-16]. 通常, 未被人体或动物吸收的药物成分可通过排泄物排入污水系统中, 部分未经使用的药物也可通过厕所及下水道进入污水系统. 然而, 尽管污水处理系统中的微生物群落已经暴露在药物环境中多年, 由于药物浓度和种类都在不断增加, 污水中的大多数药物较难被微生物完全降解, 它们仍然有机会通过径流、渗透等途径进入水体环境. Díaz-Cruz 等^[19] 的研究表明, 污水中的有机污染物可以通过人工

回灌或一定范围的废水渗透到达地下水水体;并且人工回灌也是地下水中药物的重要潜在来源之一,特别是在回灌区地下水水力停留时间很短的情况下,会构成对相邻的地下水及地表水资源的威胁。

垃圾填埋场对于地下水的污染具有持续性,主要原因是早期填埋场建设的不完善和废物管理的不健全,或是选择了地下水位较浅的填埋场址。然而,许多发展中地区和国家在控制填埋场污染地下水方面存在诸多技术和经济限制。鉴于近几年药物的使用量增加以及部分地区药物滥用的情况加剧,这项污染源在今后可能成为一个重要的地下水污染源。许多早期的研究表明,填埋场周边的地下水水体中的药物是来自家庭垃圾的堆填^[20]。Holm 等^[9]率先报道了垃圾填埋场的渗滤液中含有药物成分,这些药物由于自然衰减可能残留在土壤中,甚至渗入到地下水中。

集中型养殖场使用的兽用抗生素作为环境药物污染的一个重要来源也日益受到关注。在美国、欧洲和亚洲部分地区集约化饲养牲畜越来越普遍^[21]。为了提高产量,养殖场将抗生素类药物以亚治疗剂长期添加于动物饲料中,从而起到刺激动物生长的作用^[22]。有研究报道,兽用抗生素有 85% 以上以原药或代谢产物的形式通过粪便和尿液排出体外,从而进入环境中^[23]。

对于地下水位浅,含水层具有高透过率的地区,化粪池是地下水药物的另一重要污染源。由于在农村地区广泛使用化粪池,使这一污染源很难得到有效的规范和监督。Carrara^[3]研究了加拿大的化粪池样品,发现样品中药物主要包括布洛芬、萘普生、双氯芬酸等,且均具有较高浓度。因此,化粪池的渗透或泄露亦可以成为药物进入地下水的重要污染源。

2.2 分散污染源

污泥和粪便广泛施用于农业领域,可有效提高农业土壤养分的含量,大大改善土壤肥力。然而,这些固体物质排放到土地后,可通过地表径流、浅滩渗透等途径使地下水面临着被药物污染的危险。相关研究^[24]表明,含有抗生素的粪便施用于农业土地,可使该地区的地下水受到抗生素的污染。同样,利用污水处理厂污泥施用于土壤,由于药物不能被完全去除也可能会导致生物污泥中残留的药物迁移到土壤层^[25]。尽管已有研究表明,粪肥和生物污泥中浓度较高的药物可通过直接或间接途径到达地下水水体,但经济效益使得它们将继续施用于土壤,这类分散污染源也将继续成为地下水药物的潜在来源。

地表水(包括雨水)也是地下水药物的一个重要来源和途径。在地表水中所含药物浓度较地下水高,药物的种类也较地下水多,因此在地表水和地下水交换过程中,地表水中的药物可能会通过渗透作用到达含水层,从而转移到地下水水体^[26]。在半干旱地区,常使用地表水源(包括处理后的废水)对地下含水层进行人工补给^[5]。这种大范围的自然或人工的回灌水经过土壤的自然衰减后仍可能对地下水资源造成潜在的长期污染。

网状污水收集系统的泄漏可能会对环境构成重大污染风险,特别是在污水系统年久失修的地区风险更大。Ellis^[27]对城市污水收集系统中药物及个人护理品进行了研究,结果表明泄漏的污水可以经土壤迁移和衰减作用,最后对土壤和地下水造成污染。由于其低污染物浓度和土壤的高衰减,这类污染对地下水污染相对较轻。

3 药物的运移机理

药物进入环境后,通过吸附、降解、迁移等一系列运移过程在土壤、水和沉积物中重新进行分配。在土壤表面的药物也可能运移到地下土壤层、不饱和区和饱和区^[28]。Laws 等^[29]研究表明,即使药物经自然衰减作用被大量消减,仍有少量药物进入地下水水体。药物在地下环境中的运移主要取决于自身的理化特性和环境特征两方面,其中污染物性质、土壤有机质含量、水力条件和氧化还原条件是决定药物土壤/地下水残留量的重要因素。

3.1 地下环境对药物的吸附

土壤基质表面对药物的吸附作用是自然衰减的重要部分,可大量有效地削弱药物在地下的富集。药物吸附主要发生在土壤层和不饱和层,一般分为物理吸附和化学吸附。大部分药物在土壤层的吸附强度主要受土壤特性及物质自身性质的影响。

土壤对药物的吸附作用和土壤的矿物特性、组成成分以及土壤的 pH,土壤温度及其有机质组成等相关。Tolls^[30]认为土壤矿物和有机质组分是抗生素药物的主要吸附位点,同时疏水分配、阳离子交换等

作用机制都可能在吸附过程中起到重要作用. 对于离子型化合物而言, 土壤溶液 pH 是影响其吸附的一个重要的环境条件, 其吸附机理比非离子型化合物复杂^[31].

物质自身理化性质对土壤吸附也起到一定作用, 如物质的化学结构、溶解度、辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 等. Shinohara 等^[32]论证了酰胺化合物(如卡马西平, 约 20%) 比酚类和羧酸化合物(如布洛芬, 92%; 三氯生, 99%) 的土壤层消减程度弱. 这一结论进一步论证了在城市地下水可广泛检测到酰胺类药物, 而酚类和羧酸类药物没有或较少被检测到^[2]. 由于卡马西平的耐水解性和电荷中性, 使得其在饱和条件下的吸附衰减明显弱于双氯芬酸、布洛芬和异丙安替比林^[33].

3.2 地下环境对药物的降解

药物在地下环境中可能发生水解、光降解和微生物降解等一系列降解反应, 其降解能力与化学特性、环境条件和使用剂量有关. 地下药物的降解主要以土壤层微生物降解为主^[34]. 而在饱和区和非饱和区的地下水中, 由于微生物的种类和数量都较少, 且其不稳定的氧化还原条件均限制了生物活性, 降低了微生物降解能力^[35].

药物的微生物降解主要取决于氧化还原条件, 其在有氧条件下比厌氧条件下更易微生物降解^[35]. Watanabe^[1]和 Bartelt-Hunt^[21]调查了各环境区域的兽用抗生素, 包括动物废料氧化塘和粪便施肥的农业区. 在氧化塘的地下水中检测到的抗生素浓度在 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 而在粪便施肥的农业区地下水中抗生素浓度较氧化塘低两个数量级^[31]. 这是由于粪便施肥区的有氧条件比氧化塘的厌氧条件更有利于抗生素的生物降解, 故而, 氧化塘中的药物更多地迁移到地下水体中.

不同物质之间存在理化性质的差异, 导致它们的生物降解能力也不尽相同. 张从良等^[36]研究了 6 种磺胺类药物在砂土中的微生物降解, 实验表明 6 种药物不同的微生物降解能力可能与药物本身在砂土中的稳定性及抑菌性强弱有关. 文献报道, 醋氨酚的浓度越高, 其在污水处理厂和地下的生物降解作用越强^[37], 与卡马西平、磺胺甲恶唑等耐生物降解药物相比, 其在地下水中检测到的频率较低.

除微生物降解外, 地下环境中的药物还可能发生水解和光降解. 由于光降解主要发生在土壤表层, 其降解能力相对水解和生物降解明显较弱^[38]. 影响光降解的因素有土壤表层的含水率、pH 及光照时间等. 地下环境中药物的水解主要发生在饱和区和非饱和区的地下水中, 其降解能力与药物结构、pH、温度等有关. Loftin 等^[39]研究发现金霉素、土霉素和四环素在不同温度和 pH 条件下降解速率差异显著, 而磺胺类药物和林可霉素的降解速率几乎不随温度和 pH 变化而变化, 说明在不同条件的地下水中不同药物的水解机制可能有差异.

3.3 药物在地下环境中的迁移

药物在地下的迁移主要受地质条件的影响, 如含水层水力条件和土壤特性. Katz 等人^[40]通过农场喷雾实验研究处理后的污水对地下水的影响, 研究表明, 岩溶区的不饱和层和饱和层具有快速流动的水力条件, 该区的地下水体较易受到点源和扩散源的污染. Bruchet^[6]和 Heberer^[13]通过人工回灌蓄水层和药物示踪实验发现, 冲积层的地下水受到市政污水厂出水中残留药物的污染, 这主要是因为浅层冲积层具有高的透过率(即水力停留时间短), 使得地下水体易受到药物的污染.

在不同的土壤中药物的迁移能力差异较大. 土壤的颗粒粒径、有机质含量等是影响药物迁移的主要因素. Chefetz 等^[41]对 3 种药物进行了不同土层的迁移模拟, 药物在有机质含量较高的土层迁移能力较强. 文春波等^[42]的动态土柱淋溶实验表明, 磺胺嘧啶在砂土中的迁移能力较粘土和壤土强, 土壤质地和有机质含量是影响磺胺嘧啶向下迁移的重要因素.

4 研究展望

近年来, 日趋严峻的地下水药物污染问题得到了广泛关注, 欧美地区率先对地下水药物赋存状况、药物的环境行为与归宿进行了相关研究, 而我国有关地下水中药物污染的研究尚处于起步状态. 由于赋存在地下水中的药物量和种类日益增多, 药物在地下环境的运移机理研究也尚不完善, 使得地下水药物污染的防治难度大大的增加, 因此亟待进行以下 3 方面的研究.

(1) 全面检测和分析区域性地下水的药物含量. 迄今为止, 许多国家和地区的研究一直偏重在潜在的地下水污染, 而对实际环境中药物的赋存和分布知之甚少. 随着地下水药物污染的加剧, 人们迫切需

要对区域的地下水进行全面检测并分析药物的时空分布状况,以便更好地监测地下水污染现状。

(2)开展对分散污染源的研究. 目前对地下水药物污染源的研究主要集中在特定的点源污染,而对分散源关注较少,因此加强分散污染源的研究对全面监测和预测地下水药物的来源途径很有必要。

(3)深入探索药物在地下环境中的运移机理. 与地表水相比,对地下水中药物的环境行为研究仍不够深入和全面,研究方法也常限于实验室模拟. 因此利用室外药物示踪、分子生物技术等手段研究不同药物在地下环境中的吸附、降解和迁移规律,有助于揭示其作用机理,掌握药物在地下的整个运移网。

参 考 文 献

- [1] Watanabe N, Harter T H, Bergamaschi B A. Environmental occurrence and shallow ground water detection of the antibiotic monensin from dairy farms[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(5): S78-S85
- [2] Lapworth D J, Baran N, Stuart M E, et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 287-303
- [3] Carrara C, Plavec C J, Robertson W D, et al. Fate of pharmaceutical and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 2805-2811
- [4] Sacher F, Lange F T, Brauch H J, et al. Pharmaceuticals in groundwaters-analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 938(1/2): 199-210
- [5] Buerge I J, Buser H R, Kahle M, et al. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(12): 4381-4385
- [6] Bruchet A, Hochereau C, Picard C, et al. Analysis of drugs and personal care products in French source and drinking waters: The analytical challenge and examples of application[J]. *Water Science & Technology*, 2004, 52(8): 53-61
- [7] Batt A L, Snow D D, Aga D S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private wells in Washington County, Idaho, USA [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(11): 1963-1971
- [8] Diaz-Cruz M S, Garcia-Galan M J, Barcel D. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental samples by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry[J]. *Chromatogr A*, 2008, 1193(1/2): 50-59
- [9] Holm J V, Rugge K, Bjerg P L, et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5): 1415-1420
- [10] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 652-657
- [11] Vulliet E, Cren-Olivé C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2929-2934
- [12] Barnes K K, Kolpin D W, Furlong E T, 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
- [13] Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 266(3/4): 175-189
- [14] 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
- [15] Drewes J E, Heberer T, Rauch T, et al. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2003, 23(3): 64-72
- [16] Heberer T, Mechliniski A, Fanck B, et al. Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2004, 24(2): 70-77
- [17] Fram M S, Belitz K. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(18): 3049-3417
- [18] Glassmeyer S T, Furlong E T, Kolpin D W, et al. Transport of chemical and microbial contaminants from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(14): 5157-5169
- [19] Diaz-Cruz M S, Barcel D. Trace organic chemicals contamination in ground water recharge[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 333-342
- [20] Eckel W P, Ross B, Isensee R K. Pentobarbital found in ground water-reply[J]. *Ground Water*, 1993, 31(5): 801-804
- [21] Bartelt-Hunt S, Snow D D, Damon-Powell T, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotic in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 123(3/4): 94-103
- [22] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. *生态毒理学报*, 2007, 2(3): 243-251
- [23] Hartmann A, Alder A C, Koller T, et al. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(3): 377-382
- [24] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759
- [25] Clarke B O, Smith S R. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the

- agricultural use of biosolids[J]. *Environment International*, 2011, 37(1): 226-247
- [26] Lewandowski J, Putschew A, Schwesig D, et al. Fate of organic micropollutants in the hyporheic zone of a eutrophic lowland stream: results of a preliminary field study[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(10): 1824-1835
- [27] Ellis J B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 184-189
- [28] Snyder S A, Leising J, Westerhoff P, et al. Biological and physical attenuation of endocrine disruptors and pharmaceuticals: Implications for water reuse[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2004, 24(2): 108-118
- [29] Laws B V, Dickenson E R V, Johnson T A, et al. Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(6): 1087-1094
- [30] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17): 3397-3406
- [31] Watanabe N, Bergamaschi B A, Loftin K A, et al. Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manure forage fields[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6591-6600
- [32] Shinohara H, Murakami M, Managaki S, et al. Removal of water-soluble organic micro-pollutants by soil infiltration[J]. *Journal of Environmental Science*, 2006, 19(5): 435-444
- [33] Scheytt T, Mersmann P, Lindstädt R, et al. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(2): 245-253
- [34] Semple K T, Doick K J, Wick L Y, et al. Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1): 166-176
- [35] Johnson A C, Hughes C D, Williams R J, et al. Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 30(3/4): 281-297
- [36] 张从良, 王岩, 壬福安. 磺胺类药物在土壤中的微生物降解[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(5): 1658-1662
- [37] Benotti M J, Bronawell B J. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 994-1002
- [38] Thiele-Bruhn S, Peters D. Photodegradation of pharmaceutical antibiotics on slurry and soil surfaces[J]. *Landbauforschung Volkenrode*, 2007, 57: 13-23
- [39] Loftin K A, Adams C D, Meyer M T, et al. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(2): 378-386
- [40] Katz B G, Griffin D W, Davis J H. Groundwater quality impacts from land application of treated municipal wastewater in a large karstic spring basin: Chemical and microbiological indicators[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2872-2886
- [41] Chefetz B, Muallem T, Ben-Ari J. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1335-1343
- [42] 文春波, 张从良, 王岩. 磺胺嘧啶在土壤中的降解与迁移研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(5): 1677-1680

Occurrence, sources and migration mechanism of pharmaceuticals in groundwater

LIN Shuangshuang¹ ZHANG Yalei² SHI Lu¹ ZHOU Xuefei^{1*}

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment for Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

ABSTRACT

In recent years, the abundant human and veterinary drugs migrate into groundwater through direct or indirect way, such as animal excretion and unreasonable disposed. Residual pharmaceuticals in groundwater may have adverse effects on aquatic ecosystems and human health. This paper provides an overview of the existing occurrence data, as well as the main sources and pathways for pharmaceuticals in groundwater. Then the fate and mechanism of pharmaceuticals in the subsurface are reviewed. It is of great significance to understand the groundwater pollution status and further prevent groundwater from pharmaceutical contamination.

Keywords: groundwater, pharmaceuticals, occurrence, sources, migration.