

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20160108002

孙洪芹, 江文静, 郭艳敏, 等. 个人护理用品(PCPs)的生态毒性和处理工艺效果研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(1): 94-102

Sun H Q, Jiang W J, Guo Y M, et al. Progress in ecotoxicity and removal treatment of personal care products [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(1): 94-102 (in Chinese)

个人护理用品(PCPs)的生态毒性和处理工艺效果研究进展

孙洪芹^{1,2}, 江文静¹, 郭艳敏¹, 杜阳¹, 吕锡武^{1,2}, 孙丽伟^{1,2*}

1. 东南大学 能源与环境学院, 南京 210096

2. 东南大学无锡分校 无锡太湖水环境工程研究中心, 无锡 214000

收稿日期: 2016-01-08 录用日期: 2016-03-04

摘要: 个人护理用品的大量使用导致其生产量和排放量也日渐增加, 会不可避免地进入环境, 对生态环境和人体健康产生影响。本文归纳整理了个人护理用品的分类, 总结了其中代表化合物对水生生物的生态毒性研究现状, 分析比较了主要废水处理工艺技术对个人护理用品的去除效果, 为今后对这类物质的生态毒性和处理工艺研究提供参考。

关键词: 个人护理用品; 分类; 毒性效应; 处理效果

文章编号: 1673-5897(2016)1-094-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Progress in Ecotoxicity and Removal Treatment of Personal Care Products

Sun Hongqin^{1,2}, Jiang Wenjing¹, Guo Yanmin¹, Du Yang¹, Lu Xiwu^{1,2}, Sun Liwei^{1,2,*}

1. Department of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China

2. Taihu Lake Water Environment Engineering Research Center (Wuxi), Southeast University, Wuxi 214000, China

Received 8 January 2016 accepted 4 March 2016

Abstract: The increasing consume of personal care products (PCPs) has resulted in the increasing of the production and the afterwards discharging. Some components have harmful effects on ecosystem and human health. In this paper, the classification, the research status of ecological effects on aquatic ecosystem of typical components in PCPs was summarized. Furthermore, the removing efficiencies by different treatment processes are also compared. The reference significance for the research about the ecological effects and treatment is expected.

Keywords: personal care products; classification; toxic ecological effect; treatment efficiency

个人护理用品(personal care products, PCPs)属于高产量化学物质(HPVCs), 在生产制造和使用过程中, 个人护理用品成分不可避免的排放到环境中。部分 PCPs 具有持久性和生物蓄积的潜能^[1]。由于 PCPs 对环境生物和人体具有危害性, 而成为当前国际上关注的对象^[2-4]。美国环保署(EPA)将药物和个

人护理用品归纳为一类新兴污染物加以管理, 统称为药品和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)。当前环境科学领域对 PPCPs 类物质的高度关注, 一方面是因为已经发现这类物质中许多都具有环境内分泌干扰效应等一系列不同性质的环境危害, 另一方面由于其持续性排放量大,

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-005)

作者简介: 孙洪芹(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制及化学品效应评价, E-mail: sunhongqin123456@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: liwei-sun@seu.edu.cn

而传统的污水处理工艺对其去除效果有限,导致纳污水体中的污染物浓度虽然较低但变化幅度较小,可以通过长期暴露引起生物体的慢性中毒,形成所谓“伪持久性(pseudo persistent)”现象^[5]。当前针对 PPCPs 的环境行为研究已经开展了大量工作,也已经积累了大量生态毒性的数据,但是对其中个人护理用品的研究仍然较少。由于这类物质结构多样,在生物体内存在诸多靶点,毒理学作用机制是十分复杂,传统污水处理工艺不能有效的去除,因此是未来受关注的重点污染物。

1 PCPs 的主要分类 (The main classification of PCPs)

美国环保署(EPA)并没有对 PCPs 进行明确分类,只是将其作为一类污染物同药物联合定义。Pedrouzo 等^[6]将个人护理用品分为 6 大类:有机紫外线滤过剂、抗菌剂、防腐剂、麝香香水、杀虫剂和硅氧烷。由于目前没有标准的分类方法,本文按照 PCPs 的用途,借鉴 Pedrouzo 等^[6]的分类方法结合 Pal 等^[7]提到的包括蚊虫驱逐剂,抗菌剂和抗真菌剂,表面活性剂,芳香剂和防晒油等,分别对有机紫外线滤过剂,蚊虫驱逐剂,抗菌剂和抗真菌剂,表面活性剂,芳香剂,防腐剂和硅氧烷进行介绍。

1.1 有机紫外线滤过剂

紫外线滤过剂是一类用来保护人体皮肤和头发免受紫外线伤害的物质^[8],常应用于洗发液,防晒霜和护唇膏等各类个人护理用品中,有机紫外线滤过剂通过吸收紫外线而发挥作用,常用的化合物种类有^[6]:(1)苯甲酮(BP-1,BP-3, BP-4);(2)2-苯基苯丙咪唑-5-磺酸 (PBSA);(3)4-羟喹(HBP);(4)2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(HMB);(5)异戊基甲氧基肉桂酸酯(IAMC),这类物质作为日常护理用品,源源不断地被排放进入环境中,加之具有内分泌干扰活性和发育毒性的潜在危害^[9],因而其安全性受到国内外研究者的广泛关注。

1.2 蚊虫驱逐剂

蚊虫驱逐剂是我国夏季常用个人护理用品中未达到驱蚊效果最多使用的添加成分,其中最常用的化学物质是避蚊胺^[10-12]。避蚊胺又称驱蚊胺,即间甲基-N,N-二乙基苯甲酰胺,简称 DEET。目前,由于驱蚊产品的商业化,避蚊胺已经在包括地表水,地下水等的水源中被检测到^[13-15]。

1.3 抗菌剂和抗真菌剂

抗菌剂和抗真菌剂是用来抑制或阻止微生物生

长的化学品,不同于消毒剂,其主要作用于活体组织表面用以抑制微生物增长。抗菌剂和抗真菌剂的主要目标污染物是三氯生(2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚)和三氯卡班^[16-18]。三氯生已被报道存在于国内外不同水体中。

1.4 表面活性剂

表面活性剂是一类加入很少剂量就可以很好的降低表面张力的化学品,广泛应用在洗面奶、肥皂、洗涤剂中。烷基酚聚氧乙烯醚类化合物是一种广泛应用的非离子表面活性剂,有研究证明烷基酚的碳链越长,其毒性越高^[19]。全世界表面活性剂的产量和使用量很大,因而在多数水体中都检测出表面活性剂^[7]。

1.5 芳香剂

芳香剂是一种合成的用来替代天然麝香的化合物,又称为合成麝香,广泛应用于香皂、香水、牙膏、沐浴乳等日常用品中,按其化学结构分为硝基,多环和大环的麝香化合物。考虑到对人类和环境的毒性,欧盟决定限制硝基麝香化合物在消费品中的应用^[20-21]。当前应用最广泛的是多环麝香化合物(PCM)^[22-24],主要污染物是佳乐麝香和吐纳麝香^[25]。

1.6 防腐剂

化妆品中防腐剂的使用是为了抑制微生物的生长,延长化妆品的使用期限。这类物质由于是中性所以结构很稳定,没有可察觉的气味或味道,并且不会导致褪色和变硬^[6]。大多数的防腐剂对人体有一定程度的毒害作用,常用的防腐剂有:(1)对羟基苯甲酸酯类;(2)苯氧基乙醇;(3)4-氯-3-甲苯酚;(4)三氯生及三氯卡班等。

1.7 硅氧烷

硅氧烷作为一类新兴的 PCPs,常被用于止汗药,护肤品和防晒霜,护发素等个人护理用品中^[6]。硅氧烷是由交替的硅氧键形成支架通过硅原子与有机侧链上相连。这些组分经常在化妆品中被用来起软化,保湿作用。最近有报道显示环硅氧烷有一定的直接或间接地毒性效应,更重要的是大量的硅氧烷已经通过生活废水进入水生环境^[26-27]。硅氧烷包括:八甲基环四硅氧烷(D4),十甲基环戊硅氧烷(D5)以及各类甲基、乙基硅氧烷。D5 是 PCPs 最常用的硅氧烷。

2 PCPs 对水生生物的生态毒性研究现状 (The research status about ecotoxicity of PCPs on aquatic organism)

随着检测技术的进步和提高,水中 PCPs 污染物的检出也越来越多。表 1 中列举了已经被报道的一

些 PCPs 污染物在水环境中的检出现状。

PCPs 受到关注不仅是由于其越来越频繁地在水环境,同时在人体血液和母乳中(表 2)被检测到,更多是因为它们对包括人类在内的生态系统中的生物具有一定的危害和内分泌干扰性能。由于受美国优先污染物的引导,PCPs 的研究发展缓慢,关于其对水生生物生态毒性的研究也有限。

2.1 有机紫外线滤过剂中二苯甲酮类物质对水生生物的生态毒性研究现状

当前关于二苯甲酮类物质对水生生物的生态毒性研究较少。有学者研究了 14 种二苯甲酮类有机紫外线滤过剂对日本三角涡虫(*Dugesia japonica*)的急性毒性^[41],结果表明:这 14 种二苯甲酮类物质的 48 h 半致死浓度范围和 96 h 半致死浓度范围分别在 0.9 ~

145 mg·L⁻¹和 0.5~77 mg·L⁻¹之间且这 14 种二苯甲酮类物质的半致死浓度值排序依次为:氧苯酮(oxybenzone)>美克西酮(mexenone)>5-氯-2-羟基二苯甲酮(5-chloro-2-hydroxybenzophenone) > 2,4-二羟基二苯甲酮 (2,4-dihydroxybenzophenone) > 2-羟基二苯甲酮(2-hydroxybenzophenone) >二苯酮-8(dioxybenzone) >二苯基甲酮(benzophenone) >2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮 (2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone) >4-羟基二苯甲酮 (4-hydroxybenzophenone) > 3-羟基二苯甲酮 (3-hydroxybenzophenone) >4,4'-二羟基二苯甲酮(4,4'-dihydroxybenzophenone)>2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮(2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone) > 2,3,4-三羟基二苯甲酮 (2,3,4-trihydroxybenzophenone) >磺异苯酮(sulisobenzone)。

表 1 几种 PCPs 成分在水环境中的检测现状
Table 1 The detection of several PCPs components in aquatic environment

名称 Name	分类 Classification	检出位置 Location	检出浓度/(μg·L ⁻¹) Concentration/(μg·L ⁻¹)	参考文献 References
乙基己基甲氧基肉桂酸 Ethylhexyl Methoxy Cinnamate	有机紫外线滤过剂 Organic UV filter	污水、地表水 Wastewater/Surface water	0.5~19	9
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 Benzophenone-3	有机紫外线滤过剂 Organic UV filter	污水、沉积物 Wastewater/Sediment	0.7~7.7	9
避蚊胺 N,N-Diethyl-3-methylbenzamide	蚊虫驱逐剂 Insect repellents	地表水、地下水 Surface water/Groundwater	0.02~1.1	13
三氯生 Triclosan	抗菌剂和防腐剂 Disinfectant and preservatives	地表水 Surface water	0.15~7.5	28-29
壬基酚聚氧乙烯醚 Nonylphenol polyoxyethylene ether	表面活性剂 Surfactant	地表水 Surface water	0~286	30
多环麝香 Polycyclic musk	芳香剂 Synthetic musk fragrances	污水、地表水 Wastewater/Surface water	0~12.7	31

表 2 几种 PCPs 成分在人体环境中的检测现状
Table 2 The detection of several PCPs components in human bodies

名称 Name	分类 Classification	检出位置 Location	检出浓度 Concentration	参考文献 References
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 Benzophenone-3	有机紫外线滤过剂 Organic UV filter	人体尿液、母乳、血液 Urine/ Breast milk/ Blood	0.4~21 700 μg·L ⁻¹	32-35
三氯生 Triclosan	抗菌剂和防腐剂 Disinfectant and preservatives	人体血液、母乳 Breast milk/ Blood	0.018~300 ng·g ⁻¹	36-37
对羟基苯甲酸甲酯 Methylparaben	防腐剂 preservatives	人体细胞 Human cells	0~54.5 ng·g ⁻¹	38
多环麝香 Polycyclic musk	芳香剂 Synthetic musk fragrances	人体组织、血液、母乳 Human tissue /Breast milk/ Blood	0.12~288 ng·g ⁻¹	39-40

此外,关于二苯甲酮对斑点叉尾鲷鱼卵巢细胞(CCO)的生长影响结果表明当二苯甲酮以 $1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度直接作用于 CCO 细胞时,CCO 细胞均受到抑制,且随着二苯甲酮浓度的增加抑制作用也增大^[42];而当 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的二苯甲酮间接作用于 CCO 细胞时,其代谢产物对 CCO 呈现明显的促进作用。

2.2 抗菌剂和防腐剂中成分三氯生对水生生物的生态毒性研究现状

三氯生广泛用作洗涤剂,杀菌剂和防腐剂中。作为护肤和化妆用品中常用的一种抗菌剂,对三氯生的研究开展的也最为广泛。有研究显示,排放到水环境中的三氯生会对水环境中的水生生物造成潜在危害^[43]。三氯生对羊角月牙藻、鱼腥藻和舟型藻等海洋藻类均会产生抑制作用,且抑制作用随着三氯生浓度的增加而增大^[44]。有学者研究三氯生对小球藻^[45]和羊角月牙藻^[46]的 96 h 急性毒性,结果表明三氯生对小球藻和羊角月牙藻的 96 h 半抑制效应浓度分别为 $0.065 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,毒性结果均判定为高毒。

三氯生对其他水生生物的研究结果显示三氯生对暴露于其中的蝌蚪产生明显的抑制作用,三氯生的暴露浓度越高,蝌蚪的刺激反应和存活率越低,导致其体重下降,游动行为减少^[47]。三氯生对生命早期阶段的日本雄性青鲈鱼的肝脏卵黄原蛋白细胞的合成会产生潜在诱导作用,三氯生的代谢产物虽然会对雄性青鲈鱼产生弱雌激素作用但是并没有对其繁殖和后代产生不利影响^[48]。

2.3 表面活性剂对水生生物的生态毒性研究现状

壬基酚十氧乙烯醚对斜生栅藻生长的影响研究^[49]表明壬基酚十氧乙烯醚在低浓度($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时对斜生栅藻的生长表现为一定的促进作用,但当质量浓度升高(大于 $0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,斜生栅藻开始表现出生长抑制效应,且随着壬基酚十氧乙烯醚处理质量浓度的增加抑制程度上升。同时,对脂肪醇聚氧乙烯醚对盐藻的毒性研究^[50]结果表明高浓度的脂肪醇聚氧乙烯醚($2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对盐藻生长具有一定的抑制作用,同时高浓度组处理的盐藻的可溶性蛋白含量显著低于对照组和低浓度组。

此外,对壬基酚聚氧乙烯醚对多刺裸腹蚤的毒性研究结果显示壬基酚聚氧乙烯醚对多刺裸腹蚤的存活、生长和繁殖均有一定的毒害作用,且 24 h 和 48 h 半致死浓度分别为 $3.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

毒性结果均判定为高毒^[51]。

2.4 芳香剂中合成麝香对水生生物的生态毒性研究现状

3 种多环麝香对美丽猛水蚤(*Nitocra spinipes*)的亚慢性研究结果表明试验设置的吐纳麝香浓度对幼虫时期的美丽猛水蚤不产生影响^[52]。佳乐麝香对青少年时期的美丽猛水蚤的最低影响浓度为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,比对成年美丽猛水蚤的最低影响浓度($1.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)低近 100 倍;而当萨利麝香的浓度为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,实验结束时暴露于其中的所有美丽猛水蚤均死亡。

Breitholtz 等^[53]研究了多环麝香化合物对青鲈鱼(*Medaka larvae*)的雌激素受体、卵黄蛋白原细胞、孕烷 X 受体和细胞色素 P450 3A 基因在青鲈鱼整个生命时期的表达,结果表明多环麝香化合物对出生 24 h 的青鲈鱼均表现为高毒,它们的 96 h 半致死浓度排序依次为佳乐麝香($0.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)>吐纳麝香($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)>萨利麝香($2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);同时研究表明佳乐麝香和吐纳麝香均会影响肝脏色素细胞和卵黄蛋白原细胞在雄性青鲈鱼整个生命时期的基因表达和调节水平。

3 PCPs 的去除研究现状 (The elimination status of PCPs)

PCPs 在水环境中的浓度虽然很低,但是由于其使用基数大,其污染已经分布全球各个国家。尽管当前采用的污水处理工艺对水中污染物的去除效率越来越高,但由于缺乏对 PCPs 的管理限制及专门的处理设施,PCPs 的去除效果仍具有很大的不确定性。Temes 等^[54]通过以 FeCl_3 为混凝剂、活性炭吸附以及臭氧氧化进行对比,结果发现:臭氧氧化和活性炭吸附对水中的新型污染物具有良好的去除效率。当前的许多研究表明^[62-64,68-70]:高级氧化法和膜处理法尤其是高级氧化与其他工艺联用对新型污染物具有良好的去除效果,活性污泥法和膜吸收工艺对这类污染物也有一定的去除效果。表 3 是几种主流废水处理工艺对 PCPs 成分去除的比较。

3.1 活性污泥法

活性污泥法处理 PCPs 污染物存在着一定的局限性,有些微量污染物无法被完全去除,甚至会永久的沉积在污泥沉淀中^[55]。Kanda 等^[56]考察了 6 种不同处理工艺(包括氧化沟、活性污泥、湿地、滤床等)的污水处理厂对 PCPs 物质的处理效果,发现活性污泥工艺对三氯生、佳乐麝香、吐纳麝香均具有良好的去除效果;三氯生在出水中去除率最高可达

95.6% ;对佳乐麝香和吐纳麝香的去除效率均在 70% ~ 83% 和 73% ~ 96% 范围内。Ying 和 Kookana^[57]在对澳大利亚的 19 种污水处理厂的调查研究中发现三氯生 在好氧硝化污泥中能被生物降解,而在厌氧消化污泥中三氯生基本不被降解,且在 整个工艺周期内,三氯生一直存在但对污泥活性没有影响;在选出的活性污泥处理工艺中,三氯生的去除率在 72% 到 93% 之间。Plassche 和 Balk^[58] 以及 Carballa 等^[59] 研究发现厌氧活性污泥对合成麝香物质的去除率有一个很大的变动去除率范围在 40% ~ 95% 之间。

3.2 混凝和絮凝法

有研究表明加入混凝剂对污水进行前处理可以提高污染物质的去除率^[60],但是对 PCPs 物质的去除均达不到良好的效果^[61]。Suarez 等^[60]在对医院废水前处理的研究中发现絮凝沉淀法对吐纳麝香的去除率在 69.1% ~ 97.7% 之间,对佳乐麝香的去除率在 69.3% ~ 89.1% 之间,对萨利麝香的去除率在 60.9% ~ 94.5% 之间,较高的去除率可能与这些麝香化合物强烈的亲脂特性促进了它们与固体脂质物质的相互作用有关。Westerhoff 等^[62]考察了硫酸铝混凝沉淀对饮用水水源中个人护理品的去除效果,在 pH 为 6.8,Al³⁺投加量为 6.3 mg · L⁻¹时,避蚊胺的去除率仅为 25% ~ 50%。Carballa 等^[59]研究发现,絮凝法对合成麝香的去除率最高。

3.3 高级氧化法

与其他水处理方法相比,高级氧化法具有反应快、处理效果好的等特点^[63],高级氧化法也常被用来处理新型污染物。马军等^[64]研究了 H₂O₂ 投加量与二苯甲酮的去除关系,研究发现,单独投加臭氧对二

苯甲酮的去除率就很高,H₂O₂ 投加量的增加对二苯甲酮的去除影响不大。Westerhoff 等^[62]研究发现氯气的存在可以很好地降低水中三氯生的浓度,但是氯气氧化受 pH 和所氧化物质结构影响;同时,加入臭氧进行前处理可以提高避蚊胺的去除效率。

3.4 吸附法

刘光明和尹大强^[65]通过吸附树脂对壬基酚聚氧乙烯醚进行吸附研究,结果证实所采用的吸附树脂均对壬基酚聚氧乙烯醚具有良好的吸附效果,且温度对吸附效果的影响较大,温度升高,吸附量增加。Reungoat 等^[66]研究了运用生物活性炭滤池去除水中新型污染物的处理效果,活性炭滤池对 PCPs 的去除效率在 90% 以上。张青梅等^[67]研究表明,后交联反应能显著改善氯甲基化聚苯乙烯交联微球对 NPhEO 的吸附性能。但是吸附剂的成本一般较高,吸附饱和后,吸附剂处理不当也会引起环境的二次污染。

3.5 膜处理技术

膜处理技术主要包括超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透技术(RO)^[68],Yoon 等^[69]在研究中发现,膜技术对 PCPs 物质具有良好的处理效果,且纳滤处理效果要高于超滤处理效果,这可能与膜的孔径和化学物的结构有关。同时,研究结果表明:尺寸截留和疏水性吸附是膜处理技术的主要作用机制。Ozaki 等^[70]利用低压聚酰胺反渗透膜工艺对对药物及个人护理品和内分泌干扰物进行去除效果研究,结果表明:溶液 pH 对不离解溶质的去除不产生影响;不同 pH 时,溶质的离解度成为影响聚酰胺 RO 膜去除效率的主要因素。虽然膜技术对 PCPs 污染物具有良好的去除效果。但是,高浓度废水的处置是该工艺必须面临的问题。

表 3 几种主流废水处理工艺对 PCPs 成分去除的比较

处理方法	处理对象	处理效果及优缺点	文献来源
Treatment method	Objects	Treatment efficiency and advantages and disadvantages	References
活性污泥法	三氯生、佳乐麝香、吐纳麝香	40% ~ 95.6% 处理能力高;易出现污泥膨胀,启动过程长	55-59
Activated sludge process	Triclosan/ Galaxolide/ Tonalid	High efficiency; Sludge bulking, long starting process	
混凝和絮凝法	合成麝香	50% ~ 97% 操作简单,成本低;去除率低	59-62
Coagulation and flocculation method	Synthetic musk fragrances	Easy operation, economical; Low efficiency	
高级氧化法	二苯甲酮	90% 以上处理效果好,适用范围广;有副产物产生	62-64
Advanced oxidation process	Benzophenone	High efficiency, wide applicability; By-products	
吸附法	壬基酚聚氧乙烯醚	无副产物;成本高	65-67
Adsorption method	Nonylphenol polyoxyethylene ether	No by-product; High cost	
膜处理技术	三氯生	83% ~ 91% 运行稳定、无污泥膨胀问题;膜成本高	68-70
Membrane treatment technology	Triclosan	Stable operation, no sludge bulking; High cost	

4 结语 (Conclusion)

PCPs 的研究起步较晚,有些 PCPs 的化学物质甚至没有被报道研究过,这将是未来对新型污染物进行研究的重要课题,也是为研究新型污染物的去除必须要做的准备,需要各国学者的共同努力。同时,PCPs 的组成成分复杂,通常一种个人护理用品中含有两种或以上的污染组分,其在环境中的危害性也存在各组分之间的协同,相加和拮抗等不同的方式的相互作用,故对个人护理用品这一大类物质的研究需要更加严谨对待。作为研究者为更好地去除水环境中的 PCPs 物质,必须全面了解其毒性特性,了解其作用机制及生物降解性。而作为管理者,应对在环境容纳量之内的相应的 PCPs 物质进行严格管理,并要求 PCPs 化学品进入污水系统之前进行前处理,减少其污染排放量,达到减轻环境负担的目的。

通讯作者简介:孙丽伟(1964-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为环境污染物的生态效应评价、环境微生物检测新方法的开发及生活废水的生态学净化方法等。

参考文献 (References):

- [1] Brausch J M, Rand G M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(11): 1518-1532
- [2] Smital T, Luckenbach T, Sauerborn R, et al. Emerging contaminants—pesticides, PPCPs, microbial degradation products and natural substances as inhibitors of multixenobiotic defense in aquatic organisms [J]. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2004, 552(1): 101-117
- [3] Bound J P, Voulvoulis N. Pharmaceuticals in the aquatic environment --A comparison of risk assessment strategies [J]. *Chemosphere*, 2004, 56 (11): 1143 - 1155
- [4] Ternes T A, Kreckel P, Mueller J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants -- II. Aerobic batch experiments with activated sludge [J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 225 (1 -2): 91 - 99
- [5] Peck A M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4): 907-939
- [6] Pedrouzo M, Borrull F, Marcé R M, et al. Analytical methods for personal-care products in environmental waters [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30 (5): 749-760
- [7] Pal A, He Y, Jekel M, et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle [J]. *Environment International*, 2014, 71: 46-62
- [8] Manová E, von Goetz N, Hungerbuehler K. Aggregate consumer exposure to UV filter ethylhexyl methoxycinnamate via personal care products [J]. *Environment International*, 2015, 74: 249-257
- [9] Balmer M E, Buser H R, Müller M D, et al. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 953-962
- [10] 毛海舫, 李琼, 俞根发, 等. 驱蚊酯的合成及应用研究 [J]. *香料香精化妆品*, 2005, 6: 3-4.
Mao H F, Li Q, Yu G F, et al. Study on the synthesis and application of insectifugeester [J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2005, 6: 3-4 (in Chinese)
- [11] 林翔云. 全天然驱蚊液和驱蚊油及其应用研究 [J]. *中华卫生杀虫药械*, 2012, 4: 358-360
Lin X Y. Application of natural mosquito-repelling liquid and oil [J]. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 2012, 4: 358-360 (in Chinese)
- [12] Cunningham V L, Buzby M, Hutchinson T, et al. Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: Next steps [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (11): 3456-3462
- [13] Sandstrom M W, Kolpin D W, Thurman E M, et al. Widespread detection of N, N - diethyl - m - toluamide in US Streams: Comparison with concentrations of pesticides, personal care products, and other organic wastewater compounds [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(5): 1029-1034
- [14] Kolpin D W, Skopec M, Meyer M T, et al. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 328(1): 119-130
- [15] Langford K H, Thomas K V. Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10 (7): 894-898
- [16] Benotti M J, Trenholm R A, Vanderford B J, et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 43(3): 597-603

- [17] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK [J]. *Water Research*, 2008, 42 (13): 3498-3518
- [18] Cha J, Cupples A M. Detection of the antimicrobials triclocarban and triclosan in agricultural soils following land application of municipal biosolids [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2522-2530
- [19] 李秀环, 李华, 陈澄宇, 等. 不同种类农药表面活性剂对大型蚤的急性毒性[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(8): 2319-2324
- Li X H, Li H, Chen C Y, et al. Acute toxicity of different type pesticide surfactants to *Daphnia magna* [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(8): 2319-2324 (in Chinese)
- [20] Rimkus G G, Wolf M. Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment [J]. *Chemosphere*, 1995, 30(4): 641-651
- [21] Hawkins D R, Elsom L F, Kirkpatrick D, et al. Dermal absorption and disposition of musk ambrette, musk ketone and musk xylene in human subjects [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(3): 147-151
- [22] Ricking M, Schwarzbauer J, Hellou J, et al. Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden – first results [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(4): 410-417
- [23] Fromme H, Otto T, Pilz K. Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin (Germany) [J]. *Water Research*, 2001, 35 (1): 121-128
- [24] 曾祥英, 桂红艳, 陈多宏, 等. 环境中合成麝香污染现状研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2007, 19(2): 10-14
- Zeng X Y, Gui H Y, Chen D H, et al. Advance in study on synthetic musk in environment [J]. *The Administration and Technique of Environment Monitoring*, 2007, 19(2): 10-14 (in Chinese)
- [25] Eschke H D. Synthetic Musks in Different Water Matrices. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. [M]. Series Anthropogenic Compounds, 2004, 3X: 17-28
- [26] Biesterbos J W H, Beckmann G, van Wel L, et al. Aggregate dermal exposure to cyclic siloxanes in personal care products: Implications for risk assessment [J]. *Environment International*, 2015, 74: 231-239
- [27] 徐琳, 史亚利, 蔡亚岐. 天津地区甲基硅氧烷的污染水平及分布特征研究[C]. *中国化学会第 28 届学术年会第 2 分会场摘要集*, 2012
- [28] Wu J L, Lam N P, Martens D, et al. Triclosan determination in water related to wastewater treatment [J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1650-1654
- [29] Sabaliunas D, Webb S F, Hauk A, et al. Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK [J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3145-3154
- [30] Fu M, Li Z, Gao H. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1009-1016
- [31] 李卓娜, 周群芳, 刘稷燕, 等. 多环麝香(PCMs)的环境行为及毒性效应[J]. *化学进展*, 2012, 24(4): 606-615
- Li Z N, Zhou Q Y, Liu J Y, et al. Environmental behavior and toxicological effects of polycyclic musks [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(4): 606-615 (in Chinese)
- [32] Calafat A M, Wong L Y, Ye X, et al. Concentrations of the sunscreen agent benzophenone-3 in residents of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003 – 2004 [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(7): 893-897
- [33] Ye X, Kuklenyik Z, Needham L L, et al. Automated online column-switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for the determination of nine environmental phenols in urine [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (16): 5407-5413
- [34] Ye X, Kuklenyik Z, Needham L L, et al. Quantification of urinary conjugates of bisphenol A, 2, 5-dichlorophenol, and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone in humans by online solid phase extraction – high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383(4): 638-644
- [35] Wolff M S, Teitelbaum S L, Windham G, et al. Pilot study of urinary biomarkers of phytoestrogens, phthalates, and phenols in girls [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2007: 116-121
- [36] Allmyr M, Adolfsson-Erici M, McLachlan M S, et al. Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 372(1): 87-93
- [37] Adolfsson-Erici M, Pettersson M, Parkkonen J, et al. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(9): 1485-1489
- [38] Darbre P D, Aljarrah A, Miller W R, et al. Concentrations of parabens in human breast tumours[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2004, 24(1): 5-13
- [39] Rimkus G G, Wolf M. Polycyclic musk fragrances in human adipose tissue and human milk [J]. *Chemosphere*, 1996, 33(10): 2033-2043
- [40] Müller S, Schmid P, Schlatter C. Occurrence of nitro and non-nitro benzenoid musk compounds in human adipose

- tissue [J].Chemosphere, 1996, 33(1): 17-28
- [41] Li M H. Acute toxicity of benzophenone-type UV filters and paraben preservatives to freshwater planarian, *Dugesia japonica* [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012, 94(3) : 566-573
- [42] 王宇飞, 邬红娟, 文琛, 等. 二苯甲酮对斑点叉尾鲴鱼卵巢细胞生长的影响[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(5): 14-16
- Wang Y F, Wu H J, Wen S, et al. Optimum conditions of improved MTT assay for estimating in vitro acute cytotoxicity in different fish cells [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(5): 14-16 (in Chinese)
- [43] 徐海丽, 林毅, 孙倩, 等. 三氯生的生态效应及其在环境中的迁移转化[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(3): 225-233
- Xu H L, Lin Y, Sun Q, et al. Ecological effects of triclosan and its transport and transformation [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, 7(3): 225-233 (in Chinese)
- [44] Orvos D R, Versteeg D J, Inauen J, et al. Aquatic toxicity of triclosan [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(7): 1338-1349
- [45] 伍筱琳, 刘仁沿, 李红霞, 等. 三氯生对小球藻的生长效应研究[J]. 海洋通报, 2009, 28(3): 117-120
- Wu X L, Liu R Y, Li H X, et al. Effects of triclosan on the growth of *Chlorella spp* [J]. Marine Science Bulletin, 2009, 28(3): 117-120 (in Chinese)
- [46] 李义刚, 刘滨扬, 彭颖, 等. 三氯生对羊角月牙藻生长及其抗氧化系统的影响[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(3): 357-365
- Li Y G, Liu B Y, Peng Y, et al. Toxic effects of triclosan on growth and antioxidase activity of *Seleastrum capricornutum* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(3): 357-365 (in Chinese)
- [47] Fraker S L, Smith G R. Direct and interactive effects of ecologically relevant concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens* tadpoles [J]. Environmental Toxicology, 2004, 19(3): 250-256
- [48] Ishibashi H, Matsumura N, Hirano M, et al. Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin [J]. Aquatic Toxicology, 2004, 67(2): 167-179
- [49] 朱术超, 刘滨扬, 陈本亮, 等. 3 种药物及个人护理品对斜生栅藻生长及光系统 II 的影响[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(1): 121-126
- Zhu S C, Liu B Y, Chen B L, et al. Effects of three pharmaceuticals and personal care products on growth and photosystem II in *Sceuedesmus obliquus* [J]. Acta Scientiarum Naturalium Univerisitatatis Sunyatseni, 2014, 53(1): 121-126 (in Chinese)
- [50] 耿庆华, 姜莉, 张侃, 等. 表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚对盐藻的毒性研究[J]. 沈阳师范大学学报: 自然科学版, 2014, 32(3): 435-440
- Geng Q H, Jiang L, Zhang K, et al. Toxic effects of surfactants fatty alcohol ethoxylates on *Dunaliella* [J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science Edition), 2014, 32(3): 435-440 (in Chinese)
- [51] 胡雪雷, 周静韵, 段舜山. 壬基酚与壬基酚聚氧乙烯醚对多刺裸腹蚤的复合毒性效应[J]. 生态环境学报, 2011, 11: 25
- Hu X L, Zhou J Y, Duan S S. Synergistic toxic effects of nonylphenol and nonylphenol ethoxylate on *Moina macrocopa* [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 11: 25 (in Chinese)
- [52] Breitholtz M, Wollenberger L, Dinan L. Effects of four synthetic musks on the life cycle of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes* [J]. Aquatic Toxicology, 2003, 63(2): 103-118
- [53] Yamauchi R, Ishibashi H, Hirano M, et al. Effects of synthetic polycyclic musks on estrogen receptor, vitellogenin, pregnane X receptor, and cytochrome P450 3A gene expression in the livers of male medaka (*Oryzias latipes*) [J]. Aquatic Toxicology, 2008, 90(4): 261-268
- [54] Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(17): 3855-3863
- [55] 赵琦, 何小娟, 李旭东, 等. 药物和个人护理用品 (PPCPs) 处理方法研究进展[J]. 净水技术, 2010(4): 5-10
- Zhao Q, He X J, Li X D, et al. Research progress on treatment processes of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) [J]. Water Purification Technology, 2010(4): 5-10 (in Chinese)
- [56] Kanda R, Griffin P, James H A, et al. Pharmaceutical and personal care products in sewage treatment works [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5(5): 823-830
- [57] Ying G G, Kookana R S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants [J]. Environment International, 2007, 33(2): 199-205
- [58] Plassche E J, van de Balk F. Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCb according to the EU-TGD [R]. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 1997
- [59] Carballa M, Omil F, Ternes T, et al. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Water Research, 2007, 41

- (10): 2139-2150
- [60] Suarez S, Lema J M, Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation - flocculation and flotation [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(7): 2138-2146
- [61] Ternes T. The occurrence of micopollutants in the aquatic environment: A new challenge for water management [J]. *Water Science & Technology*, 2007, 55(12): 327-332
- [62] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6649-6663
- [63] Nakada N, Shinohara H, Murata A, et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 2007, 41(19): 4373-4382
- [64] 马军, 高金胜, 于颖慧, 等. O_3/H_2O_2 系统对水中二苯甲酮的去除效能及其机理探讨[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2003, 20(1): 86-91
- Ma J, Gao J S, Yu Y H, et al. Study on the efficiency and mechanism of degradation of benzo phenone in water by O_3/H_2O_2 system [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang Univerisity*, 2003, 20(1): 86-91 (in Chinese)
- [65] 刘光明, 尹大强. 大孔吸附树脂对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为[J]. *生态环境*, 2008, 17(5): 1769-1773.
- Liu G M, Yin D Q. Sorption behavior of macroporous resin for alkylphenol ethoxylates [J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(5): 1769-1773 (in Chinese)
- [66] Reungoat J, Escher B I, Macova M, et al. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity [J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2751-2762
- [67] 张青梅, 季必燕, 刘凤玲, 等. 树脂吸附法去除水中的壬基酚聚氧乙烯醚[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 458-462
- Zhang Q M, Ji B Y, Liu F L, et al. AD sorption of nonylphenol polyethoxylates [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(4): 458-462 (in Chinese)
- [68] 唐玉霖, 高乃云, 庞维海, 等. 药物和个人护理用品在水环境中的现状与去除研究[J]. *给水排水*, 2008, 34(5): 116-121
- Tang Y L, Gao N Y, Pang W H, et al. Research on status and removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2008, 34(5): 116-121 (in Chinese)
- [69] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes [J]. *Desalination*, 2007, 202(1): 16-23
- [70] Ozaki H, Ikejima N, Shimizu Y, et al. Rejection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) by low pressure reverse osmosis membranes [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(1): 73
- ◆