文章编号：1008－8857(2015)03－0142－06 DOI：10.13259/j.cnki.eri.2015.03.004

PPCPs在水环境中的风险控制研究进展

纪桂霞，王学连，周海东，张倩倩，张庆俊
（上海理工大学 环境与建筑学院，上海 200093）

摘 要：药品和个人护理用品(PPCPs)因被广泛使用而在环境中大量残留，其引起的水环境风险和生态安全问题日益受到人们的广泛关注和研究.针对PPCPs对水环境造成的污染，综述了水环境中PPCPs的风险控制方面的研究进展，主要包括：水环境中PPCPs的毒理效应研究；在水体中的迁移转化机理；有效的检测方法及其在水环境中的风险控制技术研究.最后，进一步对水环境中PPCPs的风险控制研究提出了建议，以期能够促进相关研究的广泛开展.

关键词：PPCPs；毒理效应；迁移；转化；检测方法

中图分类号：X 5 **文献标志码**：A

Research progress in risk control of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment

JI Guixia, WANG Xuelian, ZHOU Haidong, ZHANG Qianqian, ZHANG Qingjun
(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Due to the widespread use of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), there are a lot of residues in the environment. The aquatic environmental issues and risks caused by PPCPs have been widely investigated. This paper reviews the research progress in risk control of PPCPs in the aquatic environment. It focuses on the research of eco-toxicological effects, migration and transformation mechanism, precise and effective identification and detection methods, and the control and treatment technologies of PPCPs in aquatic environment. Furthermore, some suggestions about future studies on PPCPs risk control are given.

Keywords: PPCPs; toxicological effect; migration; transformation; detection method

药品和个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products，PPCPs)在日常生活中大量使用，它是包括各种药用化合物及日常护理用品的涵盖范围较广的化合物.通常是有机合成化合物，诸如止痛药、非甾体消炎药、抗生素、抗惊厥、避孕药、β－受体阻滞剂、镇定剂、防腐剂、芳香剂、洗涤剂、遮光剂、牙齿护理用品等.污水处理厂污水排放通常被视为环境中PPCPs的主要来源，其次是农业或畜牧业活动的直接排放[1].PPCPs经人体或动物使用后，可通过多种途径进入水环

收稿日期：2013－11－28
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51279108)；上海市科委基础研究重大资助项目(13DJ1400105)；上海市教委科研创新资助项目(12YZ100)；国家重点实验室专项基金资助项目(12K11ESPCT)
第一作者：纪桂霞(1966—)，女，副教授. 研究方向：雨、污水处理与资源化利用. E-mail：lianxw@126.com
通信作者：周海东(1971—)，男，副教授. 研究方向：水环境修复与污水资源化. E-mail：zhouhaidong@usst.edu.cn

境，给水环境质量和生态系统安全带来隐患[2].

PPCPs 由于其存在的水环境风险和生态安全问题，近年来引起了人们越来越多的重视. 现有的大量研究主要集中在环境中 PPCPs 的检测技术、迁移转化机理、毒理效应研究及在水环境中去除方法探索等方面. 我国是 PPCPs 生产和使用大国，对 PPCPs 引起的水环境风险开展相关研究具有重要意义. 本文主要针对 PPCPs 类污染物进入水环境中的生物毒性、迁移转化、检测方法以及在水环境中的去除工艺等方面的研究进展进行综述，并进一步对水环境中 PPCPs 的风险控制研究提出建议，以期推动相关研究的开展.

1　PPCPs 的毒理效应研究

水环境中 PPCPs 的含量尽管较低，但仍会对公众的健康造成潜在的威胁[3-4]. 水环境中的 PPCPs 种类繁多，并可能与其代谢中间产物同时存在，对水生生物的毒性效应甚至会产生协同、累加作用. 抗生素和类固醇类激素是目前生态风险方面关注较多的两大类物质. 水体中的抗生素主要来源于医院废水排放及农业的面源排放[5]，因其高生物活性及伪持久性，会影响水中微生物的种类和数量，并使抗药病原菌产生耐药性. 皋德祥等[6]研究了两种恩诺酮类抗生素恩诺沙星和盐酸环丙沙星对球等鞭金藻的毒性，结果显示：两种抗生素都会对球等鞭金藻产生毒性作用，且盐酸环丙沙星质量浓度在 0～10 mg·L^{-1}范围内对叶绿素和过氧化氢酶活性有明显抑制. Wollenberger 等[7]研究了 9 种抗生素对淡水甲壳动物大型蚤的急－慢性毒性，结果表明所研究抗生素会对大型蚤的繁殖产生不利影响. 抗生素及其降解产物在水体中的长期存在能诱导产生耐药菌，因此会对微生物群落及其食物链产生影响，并可能会破坏生态平衡[8]. 动物所携带的耐药菌可通过各种途径接触到人，这就增加了人畜共患病的几率. Stine 等[9]发现使用抗生素较多的养猪场周围环境中的大肠杆菌和肠球菌对四环素具有耐药性.

雌激素是具有高生物活性的类固醇类化合物，在环境中频繁被检出，一旦进入水体就会对鱼类产生危害，低至 1 ng·L^{-1}的质量浓度就会引起水体生物的高敏感性. 研究[10]表明，雌激素可影响水体中雄性鱼类的激素分泌，使其体内的卵黄蛋白原增加，进而出现雌性化. Govoroun 等[11]的研究表明，虹鳟鱼的与生殖有关的蛋白质表达，在外源雌激素的暴露下会受抑制并使雄鱼雌性化.

PPCPs 的毒性效应与其本身的作用机制及所处的外界环境有关. 关于不同抗生素对发光菌的 24 h 毒性的研究结果表明，抑制微生物蛋白质或 DNA/RNA 合成相关的抗生素，毒性效应明显强于抑制微生物细胞壁合成的抗生素[12]. 三氯生是一种人工合成的氯化芳香化合物，广泛用于牙膏等个人护理用品以及杀菌剂、消毒剂中. 其化学性质相对稳定，即使在 200 ℃下也能稳定存在 2 h[13]，曾被认为是低毒物质，但水中存在自由氯离子时，可被氧化形成有毒物质，如氯仿、二氯苯酚和三氯苯酚等. 三氯生在生产及外部转化中可产生二噁英[14].

2　水环境中 PPCPs 的检测方法

水环境中 PPCPs 的含量较低且种类众多，因此对检测仪器的灵敏度要求较高. 现代仪器分析方法主要以气相色谱和液相色谱仪为基础，并采用色谱和质谱联用技术[15]. 目前主要有气相色谱－质谱(GC/MS)、气相色谱－串联质谱(GC/MS/MS)、高效液相色谱－质谱(HPLC/MS)、高效液相色谱－串联质谱(HPLC/MS/MS)等. 在液相色谱中根据离子源不同，可分为高效液相色谱电喷雾串联质谱(HPLC－ESI/MS/MS)、高效液相色谱大气压化学电离源串联质谱(HPLC－APCI/MS/MS)、高效液相色谱大气压激光电离源串联质谱(HPLC/APPI/MS/MS)等技术. 通常极性化合物，如胺、肽和蛋白质适合使用 ESI 源进行分析；非极性化合物如类固醇最好使用 APCI 进行分析. 根据 PPCPs 的正辛醇/水分配系数将水中常见的 PPCPs 分为两类[16]：一类是极性强、不易挥发、亲水性的物质(如氯贝酸、双氯芬酸、咖啡因、阿奇霉素、卡马西平等)，可采用 HPLC/MS 检测；另一类是极性弱、易挥发、不易亲水的物质(如三氯生、羟基甲酮等)，可采用 GC/MS 检测. 液相色谱-质谱 LC/MS 法适用多种目标物分析，且检出限较低，可达 ng·L^{-1}水平，非常适合污染物的综合评价，但检出限比 GC/MS 略高. 对于一些化合物，采用 GC/MS 检测时，常需要衍生化，操作过程较复杂且衍生化

试剂较昂贵，而 LC/MS 优势明显. 朱赛嫦等[17]使用超高效液相色谱－串联质谱法建立了同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品含量的方法，结果表明，该方法可同时精确测定水样中的 18 种目标分析物，且通过验证显示所建立方法可靠. 伊丽丽等[18]利用超高效液相色谱－串联质谱法对再生水及土壤中的药品进行了检测，包括抗生素、消炎止痛药等在内的 10 种药品可在 13 min 内得到检测结果，实现了快速分离检测.

水环境中的 PPCPs 在进入仪器分析前需经过预处理. 在样品的预处理过程中，首先应注意正确进行样品取样和预处理前的保存；其次是选择适当的分离、富集方法. 需采用不透光的玻璃瓶进行取样，在－4 ℃下运送至实验室并尽快进行后续预处理工作. 目标物的分离、富集方法有固相萃取(SPE)[19]、液液萃取(LLE)[20]、固相微萃取(SPME)[21]等. 目前较普遍采用的是 SPE. 在同时检测多种目标物时，常因目标物物化性质不同需用不同种类的 SPE 小柱进行分离、富集[22].

3 水环境中 PPCPs 的迁移转化

PPCPs 进入到水环境中，一般会发生吸附、光降解、生物降解等过程.

3.1 吸附

水－底泥分配系数 K_d、电离常数、亲脂性等物化特性对 PPCPs 在水环境中的吸附行为会产生影响，此外环境介质 pH、粘粒类型和含量等也对其造成影响. K_d 越大，吸附越强烈. Thomas 等[23]研究了多种药物和麝香的 K_d，为研究它们在污泥中的吸附能力提供了依据. 研究[24]表明，几种药物的亲脂性由大到小依次为氟代对苯二酚抗生素，降血脂药、β－阻滞剂、消炎止痛药，磺胺药物、大环内脂类，抗癫痫药物卡巴咪嗪，镇静剂，雌激素. Davis 等[25]研究了几种类型抗生素随径流流失的情况，其中，四环素类药物四环素与金霉素在径流中浓度均较低，说明流失较少. 四环素类药物在土壤中具有较强的吸附能力，易存在于土壤中.

3.2 光降解

光降解过程一般分为直接光降解、自敏化光降解、氧化反应三类. 污染物在水环境中因自身吸收光能，或因腐殖质、悬浮颗粒和藻类的催化作用而发生光降解. 光降解对污染物的分解起到重要作用，因它不可逆转地改变了反应分子，直接影响其在环境中的归趋. 水体中的药物及其代谢物通过光降解转化为其它物质，毒性也会发生相应变化.

李圆杏等[26]选择了三种典型抗生素药物，分别为土霉素、四环素和红霉素，研究其在模拟自然光照射下的光降解行为，结果表明：三种抗生素在纯水中均发生了直接光降解，其光降解反应均遵循准一级动力学方程；相较于四环素和土霉素，红霉素的降解速率更快；三种目标物 3 h 的降解速率分别为 66.9%、90.6% 和 92.8%. 在该研究中，还采用了 LC/MS 检测，推断了三种抗生素的降解产物. 四环素类抗生素发生直接光解的同时还能发生自敏化光降解，如 Werner 等[27]在研究四环素的光降解时发现：其发生了自敏化光降解，该过程加快了四环素的光降解速率；此外，初始浓度也会影响其降解速率.

3.3 生物降解

生物降解包括植物降解和微生物降解，是降解 PPCPs 的重要途径. 植物可通过直接吸收污染物使其转移或通过分泌物、特定酶对其降解. 微生物可将复杂的药物降解为简单的有机物甚至矿化成无机物 CO_2 和 H_2O. 微生物降解的主要影响因素包括药物本身物化性质，环境因素如 pH、水分、温度、含氧量等. 其中耐药菌株对药物的降解在微生物的降解中发挥了重要作用. 王立群等[28]从 B2 内酰胺环类抗生素生产废水中分离筛选出了 4 株对此类抗生素具有高效降解作用并具有较强耐受能力的效应菌株，它们分别为不动杆菌属、假单胞菌属、埃希菌属和芽孢杆菌属. 研究表明，一些耐药菌可通过水解、转移基团和氧化还原等作用，直接破坏或修饰抗生素而使其失活.

4 水环境中 PPCPs 的处理方法

PPCPs 主要通过污水处理厂排水进入环境中，一般通过饮用水进入人体，因此 PPCPs 的去除主要通过污水处理厂工艺改进及饮用水深度净化实现. 污水中 PPCPs 常用的处理方法有物理法、化学法和生化法等. 传统的生化法由于具有去除普通有机污染物效率高、工艺操作管理方便可靠和运转维护费用低等优点，已被广泛采用，但对 PPCPs 类新型污染物的去除能力有限. 城市给水系统中，原水的处理工艺一般为混凝—沉淀—过滤—消毒，能否有效去除 PPCPs 还有待进一步研究. Choi 等[29]研

究了给水处理混凝和活性炭吸附对四环素类抗生素（TAS）的去除效果，结果表明，煤质活性炭对初始质量浓度 10 μg·L^{-1} 的 TAS 的去除率大于 68%；聚合氯化铝在质量浓度为 10～60 mg·L^{-1} 时，对河水本底初始质量浓度为 100 μg·L^{-1} 的 TAS 具有 19%～66%的去除率. 现阶段典型高效的 PPCPs 污染物的处理方法有高级化学氧化法（AOPs）、生物处理法和膜分离技术.

4.1　高级化学氧化法

高级化学氧化法被认为是目前去除难降解有机物及污水深度处理的一种有效方法. 它是通过产生氧化能力极强的羟基自由基，将有机物彻底氧化去除. 目前研究较多的是臭氧（O_3）及其联合技术. Nakada 等[30] 采用臭氧及其联合工艺处理 PPCPs 时发现：O_3、O_3/UV、O_3/H_2O_2 等高级氧化技术对 PPCPs 具有良好的去除效果，但因 PPCPs 种类复杂多样，因而差别较大；大部分抗生素在该研究中都有较高的去除率（80%以上）；对萘普生的去除率也较高，为 75.4%～100%；酮洛芬的去除率也达 73%左右，但对非诺洛芬去除作用微小，而对卡马西平的去除效果极不稳定，去除率低于3.8%和大于 81%的情况都有发生. 另一项研究[31] 中，使用 O_3/UV 处理含有 5 种抗生素、5 种 β－阻抗剂、4 种抗炎剂、2 种脂类代谢产物和抗癫痫药物卡马西平、天然雌激素、雌素酮等药剂的废水，O_3 投加量为 15 mg·L^{-1}. 在接触反应 18 min 后，所有的残留药剂浓度均低于 LC/MS/MS 检出限. Kim 等[32] 研究了 O_3/H_2O_2 技术对 30 种不同 PPCPs 的降解特性，发现 O_3/H_2O_2 体系对 PPCPs 降解的假一级速率常数要比单独 O_3 氧化至少高 1 倍以上. 但在 O_3/H_2O_2 体系中，H_2O_2 有一个最佳投加量范围. Lin 等[33] 采用 O_3/H_2O_2 体系对 3 类不同结构组成的 PPCPs 降解速率进行研究. 这些结构不同的 PPCPs 包括含苯环的磺胺类抗生素、含 2 个 C＝C 不饱和键的大环内酯类抗生素和不含 C＝C 不饱和键的大环内酯类抗生素，结果显示，O_3/H_2O_2 对这 3 类抗生素的降解速率都最快时，H_2O_2 和 O_3 的摩尔比为 5∶1. 而过量的 H_2O_2 则对提高 O_3 氧化 PPCPs 的效果不明显，甚至会降低 O_3 氧化效果.

4.2　生物处理法

生物处理法是城市污水处理中最普遍采用的方法，其核心方法是活性污泥法. 利用活性污泥法处理 PPCPs 污染物存在一定的局限性，无法完全去除部分微量污染物，污染物甚至会沉积在污水污泥中进而随着污泥的处置产生二次污染. 传统活性污泥法对雌激素酮和碘普胺去除作用甚微，对其它 PPCPs 污染物的去除率一般为 30%～75%，其中对镇痛药有较明显的去除效果. Kanda 等[34] 研究了 5 家污水处理厂对 PPCPs 的处理效果，各污水处理厂处理工艺不同，结果发现：5 种工艺对吐纳麝香的去除率为 73%～96%；对布洛芬的处理效果均较好，去除率达 80%～100%；对三氯生的去除率为 95.6%. 污泥厌氧消化法对抗生素、天然雌激素、麝香及萘普生有较高的去除率，对其它药品（如镇静剂、消炎剂、显影剂）也有一定的去除效果，而对卡马西平则几乎没有去除作用. Zhou 等[35] 研究了污泥厌氧消化对氯贝酸和双氯芬酸的去除效果，初始质量浓度为5 μg·L^{-1} 时，中温条件下去除率分别达 95%和 97%，高温条件下氯贝酸的去除率可达 99.3%，双氯芬酸没有明显提高.

4.3　膜分离技术

膜分离技术是建立在分子水平上，利用膜的选择性分离实现混合物不同组分的分离、纯化、浓缩，主要包括微滤（MF）、超滤（UF）、纳滤（NF）、反渗透（RO）及膜蒸馏（MD）等.

Yoon 等[16] 研究 NF 和 UF 对 PPCPs 的去除效果时发现，膜分离技术对微量 PPCPs 有较好的处理效果，且 NF 的处理效果要优于 UF. NF 对 PPCPs 的截留率可达 44%～93%，而 UF 一般只有 40%左右. 该结果与膜的孔径及污染物质的化学结构有很大的关系. NF 和 RO 的截留分子量小，对于相对分子质量在 100～1 000 的有机物有较高的截留效果，而大多数药品的相对分子质量正介于其间. 黄裕等[36] 认为 NF 和 RO 等高压膜技术可作为理想的药品去除方法. 焦宁等[37] 采用一体式膜生物反应器去除微污染河水中的 PPCPs（邻苯二甲酸二甲酯、布洛芬、卡马西平、壬基酚），并且考察了负荷、污染物浓度、水力停留时间（HRT）、溶解氧（DO）等影响因素. 结果显示，在平均容积负荷为 0.077 kg·m^{-3}·d^{-1}、PPCPs 的平均质量浓度为 50 μg·L^{-1}、DO 的质量浓度大于6 mg·L^{-1}、HRT 为 3 h、温度为 25 ℃、不排泥的条件下，邻苯二甲酸二甲酯、布洛芬、壬基酚的去除效果最佳，平均去除

率分别为 94.6%、97.2%、93.6%，但是对卡马西平的去除率低于 5%.

5 展 望

随着人们生活水平的日益提高以及“中国梦”的实施，人们更加关注自身健康，药物使用量会越来越多，PPCPs 污染问题将更为严峻. 现有的研究主要集中在环境中 PPCPs 的检测、毒性评价及分析检测等方面. 在已有研究的基础上，未来对 PPCPs 在水环境中风险控制的研究应着眼于以下几方面：

（1）现有的污水处理过程中并没有专门针对去除 PPCPs 的工艺，所以并不能完全将其去除以排除其存在的环境风险. 为提高 PPCPs 的去除率，强化现有技术工艺、开发新技术显得尤为重要.

（2）PPCPs 在水环境中的含量很低，对分析检测技术要求比较严格，需要精密的检测仪器，因此要不断改进现有的分析技术，使其能够检测环境中含量更低的 PPCPs，并能够建立一套较全面系统的检测体系.

（3）目前 PPCPs 在水环境中的生态风险研究主要是对特定的地表水体进行预测和评估，对 PPCPs 产生的环境效应仍需深入研究，对水环境中生物产生的急－慢性毒性及联合毒性研究有待进一步开展. 同时也应明确药物的迁移转化机理以便能够做出更全面的风险评价.

参考文献：

[1] 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)：389－399.

[2] 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.

[3] DAUGHTON C G，TERNES T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment：Agents of subtle changes[J]. Environmental Health Perspectives，1999，**107**(S6)：907－938.

[4] ZWIENER C，GREMM T J，FRIMMEL F H. Pharmaceutical residues in the aquatic environment and their significance for drinking water production [A]// Pharmaceuticals in the Environment：Sources，Fate，Effects and Risks[C]. Berlin：Springer-Verlag Berlin，2001：81－89.

[5] BU Q W，WANG B，HUANG J，et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China：A review[J]. Journal of Hazardous Materials，2013，**262**：189－211.

[6] 皋德祥，宋国梁，葛利云，等. 2 种抗生素对球等鞭金藻的毒理学研究[J]. 浙江农业科学，2013(2)：179－182.

[7] WOLLENBERGER L，DINAN L，BREITHOLTZ M. Brominated flame retardants：Activities in a crustacean development test and in an ecdysteroid screening assay[J]. Environmental Toxicology and Chemistry，2005，**24**(2)：400－407.

[8] RICHARDSON B J，LAM P K S，MARTIN M. Emerging chemicals of concern：Pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) in Asia，with particular reference to Southern China[J]. Marine Pollution Bulletin，2005，**50**(9)：913－920.

[9] STINE O C，JOHNSON J A，KEEFER-NORRIS A，et al. Wide spread distribution of tetracycline resistance genes in a confined animal feeding facility[J]. International Journal of Antimicrobial Agents，2007，**29**(3)：348－352.

[10] KIM Y，CHOI K，JUNG J，et al. Aquatic toxicity of acetaminophen，carbamazepine，cimetidine，diltiazem and six major sulfonamides，and their potential ecological risks in Korea [J]. Environment International，2007，**33**(3)：370－375.

[11] GOVOROUN M，MCMEEL O M，MECHEROUKI H，et al. 17β-Estradiol treatment decreases steroidogenic enzyme messenger ribonucleic acid levels in the rainbow trout testis[J]. Endocrinology，2001，**142**(5)：1841－1848.

[12] BACKHAUS T，GRIMME L H. The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium vibrio fischeri[J]. Chemosphere，1999，**38**(14)：3291－3301.

[13] BHARGAVA H N，LEONARD P A. Triclosan：Applications and safety[J]. American Journal of Infection Control，1996，**24**(3)：209－218.

[14] LATCH D E，PACKER J L，ARNOLD W A，et al. Photochemical conversion of triclosan to 2，8-dichlorodibenzo-p-dioxinin aqueous solution [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A：

Chemistry，2003，**158**(1)：63－66.

[15] TRENHOLM R A，VANDERFORD B J，HOLADY J C，et al. Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chemosphere，2006，**65**(11)：1990－1998.

[16] YOON Y，WESTERHOFF P，SNYDER S A，et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds，pharmaceuticals and personal care products［J］. Journal of Membrane Science，2006，**270**(1/2)：88－100.

[17] 朱赛嫦，王静，邵卫伟，等. 超高效液相色谱－串联质谱法同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品的残留量[J]. 色谱，2013，**31**(1)：15－21.

[18] 伊丽丽，陈卫平，焦文涛，等. 超高效液相色谱串联质谱检测再生水及土壤中的医药品[J]. 环境化学，2013，**32**(8)：1582－1583.

[19] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers［J］. Water Research，1998，**32**(11)：3245－3260.

[20] WEN X J，TU C H，LEE H K. Two-step liquid-liquid-liquid microextraction of nonsteroidal antiinflammatory drugs in wastewater［J］. Analytical Chemistry，2004，**76**(1)：228－232.

[21] BALAKRISHNAN V K，TERRY K A，TOITO J. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater：A comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods［J］. Journal of Chromatography A，2006，**1131**(1/2)：1－10.

[22] TERNES T A，BONERZ M，HERRMANN N，et al. Determination of pharmaceuticals，iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS[J]. Journal of Chromatography A，2005，**1067**(1/2)：213－223.

[23] TERNES T A，HERRMANN N，BONERZ M，et al. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient（K_d）for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge［J］. Water Research，2004，**38**(19)：4075－4084.

[24] FATTA D，ACHILLEOS A. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater[J]. Trends in Analytical Chemistry，2007，**26**(6)：515－533.

[25] DAVIS J G，TRUMAN C C，KIM S C，et al. Antibiotic transport via runoff and soil loss［J］. Journal of Environmental Quality，2006，**35**(6)：2250－2260.

[26] 李圆杏，黄宏，刘臻. 模拟日光照射下三种抗生素的光降解行为[J]. 环境化学，2013，**32**(8)：1513－1517.

[27] WERNER J J，ARNOLD W A，MCNEILL K. Water hardness as a photochemical parameter：Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration，magnesium concentration，and pH[J]. Environmental Science & Technology，2006，**40**(23)：7236－7241.

[28] 王立群，孙文，章广德，等. 典型抗生素废水净化菌株的分离筛选及其效果研究[J]. 中国农业大学学报，2008，**13**(4)：97－101.

[29] CHOI K J，KIM S G，KIM S H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration［J］. Journal of Hazardous Materials，2008，**151**(1)：38－43.

[30] 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.

[31] TERNES T A，STÜBER J，HERRMANN N，et al. Ozonation：A tool for removal of pharmaceuticals，contrast media and musk fragrances from wastewater［J］. Water Research，2003，**37**(8)：1976－1982.

[32] KIM I H，TANAKA H，IWASAKI T，et al. Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone，UV and H_2O_2［J］. Water Science and Technology，2008，**57**(2)：195－200.

[33] LIN A Y C，LIN C F，CHIOU J M，et al. O_3 and O_3/H_2O_2 treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater［J］. Journal of Hazardous Materials，2009，**171**(1/2/3)：452－458.

[34] 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.

[35] ZHOU H D，ZHANG Q Q，ZHANG Q J，et al. Removal of clofibric acid and diclofenac during anaerobic digestion of sewage sludge[J]. Environment Protection Engineering，2013，**39**(4)：63－77.

[36] 黄裕，董秉直，周琪如. NF/RO 膜去除饮用水中药品的影响因素研究进展[J]. 给水排水，2009，**35**(增刊)：48－52.

[37] 焦宁，沈耀良，宋小康. MBR 处理微污染河水中 PPCPs 的效能及膜污染特性研究[J]. 水处理技术，2012，**38**(12)：90－94.