

邵一如, 席北斗, 曹金玲, 等. 抗生素在城市污水处理系统中的分布及去除[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7): 85-92. Shao Yi-ru, Xi Bei-dou, Cao Jin-ling, et al. Occurrence of antibiotics and their removal mechanism in municipal sewage treatment plants[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(7): 85-92.

抗生素在城市污水处理系统中的分布及去除

邵一如^{1,2}, 席北斗¹, 曹金玲³, 高如泰¹, 许其功¹, 张慧¹, 刘树庆^{2*}

(1. 中国环境科学研究院水环境系统工程研究室 北京 100012; 2. 河北农业大学 河北 保定 071000;

3. 中节能六合天融环保科技有限公司 北京 100085)

摘要 根据目前国内外已有的研究结果, 综述了几类主要的抗生素在世界各国城市污水处理厂污水、污泥中的残留浓度及抗生素在城市污水处理系统中的去除途径和去除效果。结果表明, 世界各国城市污水处理厂污水、污泥中抗生素的种类和浓度有明显差异, 污水中抗生素的浓度与该国的抗生素使用量有关, 我国城市污水中四环素类、磺胺类的检出最高浓度达到 $10^3 \sim 10^4$ ng/L, 远高于其他国家。环丙沙星和甲氧苄啶在美国城市污水处理厂出水中检出浓度较高, 达到 10^3 ng/L。污泥中抗生素残留主要是通过污泥吸附作用, 残留浓度受到抗生素在固-液相的分配系数、亲脂性和离子所带电荷影响。自然条件下, 水解、光解和传统生物处理工艺对抗生素的去除率低, 而高级氧化技术和膜过滤技术对抗生素的去除效率高, 可以达到 90% 以上。

关键词 抗生素; 城市污水处理厂; 浓度分布; 去除途径

中图分类号: X703 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2013.07.017 文章编号: 1003-6504(2013)07-0085-08

Occurrence of Antibiotics and Their Removal Mechanism in Municipal Sewage Treatment Plants

SHAO Yi-ru^{1,2}, XI Bei-dou¹, CAO Jin-ling³, GAO Ru-tai¹,

XU Qi-gong¹, ZHANG Hui¹, LIU Shu-qing^{2*}

(1. Laboratory of Water Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science,

Beijing 100012, China; 2. Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China;

3. CECEP Liuhe Talroad Environmental Technology Co. Ltd, Beijing 100085, China)

Abstract: Based on existing research, occurrences of main antibiotics in sewage and sludge as well as removal mechanism and efficiency of antibiotics in existing sewage treatment plants (STP) were reviewed. Results showed that types and concentrations of antibiotics in sewage and sludge were different with various countries. Concentration of one type of antibiotic in sewage was related to antibiotics' consumption in a country. The highest detected concentrations of tetracyclines and sulfonamides in China urban sewage were up to 1 000~10 000 ng/L, higher than those in other countries. The concentrations of ciprofloxacin and trimethoprim in American STP were up to 1 000 ng/L. Antibiotic residues in the sludge were mainly due to absorption, which was affected by antibiotics' solid/liquid partition coefficients, lipophilicity and ionic charges. Under natural conditions, the removal efficiency of hydrolysis, photolysis and biodegradation was low, while the removal efficiency of advanced oxidation process and membrane filtration was high, which was above 90%.

Key words: antibiotics; sewage treatment plant; occurrence; removal mechanism

抗生素在治疗人类和畜禽疾病以及促进畜禽生长方面应用广泛, 但大多数抗生素在摄入后只有少量被机体吸收, 85% 以上以原药或代谢产物的形式被排出体外, 最终进入生态环境^[1]。进入生态环境的抗生素易残留在水体和土壤中。长期暴露在低剂量的抗生素

中, 环境中微生物会被诱导产生耐药性基因, 带有耐药性基因的微生物通常出现在城市污水处理厂的污水、污泥或者养殖厂附近的河流土壤中^[2-9]。带有耐药性基因的微生物参与物质能量循环, 耐药性基因进入植物、动物体内, 最终可能进入人体, 致使人类对抗生

《环境科学与技术》编辑部 (网址) <http://fjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkyjs@126.com

收稿日期: 2012-08-13; 修回: 2012-10-10

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07209-003)

作者简介: 邵一如 (1988-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为城市污水处理 (电子信箱) shao.yiru.sylvia@gmail.com; * 通讯作者 (电子信箱) liushuqing2002@163.com。

素类药物产生抗性。

城市污水处理厂通常被认为是污染物进入环境的一道防线。目前大部分城市污水处理厂的处理工艺都是针对常规有机污染物和营养盐类设计的,而痕量抗生素在城市污水处理厂中得不到有效去除,随污水处理厂出水进入自然水体中,致使城市污水处理厂出水成为环境中抗生素的主要来源之一。因此,研究抗生素在城市污水处理厂各处理单元的浓度水平和迁移转化途径,对提高抗生素的去除效率,控制其生态风险具有重要意义。本研究主要目的是了解国内外城市污水处理厂污水、污泥中的抗生素浓度水平及抗生素在污水处理系统中的去除途径和效率,旨在揭示我国城市污水中抗生素污染现状,并为我国城市污水处理厂抗生素去除工艺和运行条件的优化提供参考。

1 城市污水处理厂抗生素的来源和浓度分布

1.1 城市污水中抗生素的来源

抗生素按用途分为医用和兽用,世界各国 2 类抗生素的使用量和各类抗生素占总使用量的比例有所差别。1999 年,欧盟和瑞士共消耗抗生素 13 288 t,其中 65%是医用,29%是动物养殖兽药,6%是动物生长促进剂^[10]。2000 年,美国消耗抗生素 16 200 t,其中 70%用于动物,30%用于人类^[11]。进入城市污水处理系统的医用抗生素主要来源于医院废水中残留的药物和病人的排泄物,制药废水的流失药物,居民生活丢弃的过期药物和排泄物等。兽用抗生素则多来自兽用抗生素企业的生产废水,宠物医院废水和养殖场废水,居民生活污水中也含有部分兽用抗生素。如图 1 所示。

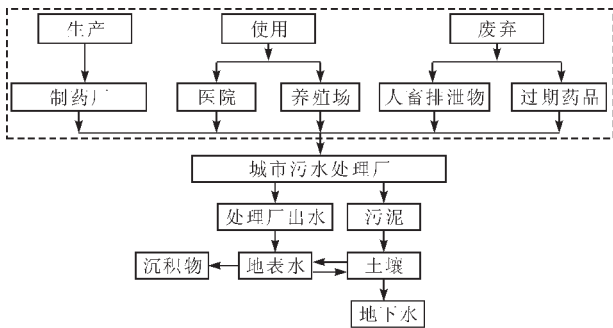


图1 抗生素在环境中的迁移途径
Fig.1 Transportation of antibiotics in environment

1.2 污水中抗生素浓度

目前世界各国的污水处理厂进出水中都能检测到抗生素^[12-25],检出的抗生素种类和浓度与各地区抗生素使用情况密切相关。世界各国检出频率较高的抗生素为磺胺类和喹诺酮类抗生素,与这 2 类抗生素在治疗疾病、畜牧养殖方面应用较广相符^[26-31]。

表 1 表明,世界各国污水处理厂出水中抗生素的种类与浓度有较大差异。我国是抗生素生产大国,化学工业学会和制药工业学会 2005 年的统计数据显示,我国每年抗生素原料生产量约为 210 000 t,其中有 97 000 t(占年总产量的 46.1%)用于畜牧养殖业^[32]。我国对于抗生素的使用量没有明确限制,也是抗生素使用大国,据不完全统计,我国目前使用和销售量列在前 15 位的药品中有 10 种是抗菌类药物。我国医院抗生素的使用率在 67%~82%^[33]。所以我国城市污水中残留的各类抗生素远高于其他国家,尤其是磺胺类抗生素。我国城市污水中 5 种磺胺类抗生素的最大浓度均在 1 500 ng/L 以上,而韩国、西班牙、加拿大和澳大利亚

表 1 各国污水处理厂出水中抗生素检出浓度

		Table 1 Concentration of antibiotics in effluent of WWTP in the world								(ng/L)
抗生素		中国	日本	韩国	美国	加拿大	瑞士	意大利	西班牙	澳大利亚
β-内酰胺类	青霉素 G	65~2 160								nd~300
	阿莫西林							4.7		nd~50
	头孢氨苄	375.6±19.7								nd~250
四环素类	四环素	nd~11 000			50~850	151				nd~20
	土霉素	nd~2 100								nd~70
	金霉素	nd~1 100	40							5~250
	强力霉素	nd~13.4	30			38				10~150
大环内酯类	红霉素	37.3~2 054	8.9~294			80	110~199	47.4		<LOQ
	罗红霉素	2.9~593.6				8	11~31		<LOQ	20~500
	克拉霉素					87	57~328	18.1		
	泰乐菌素	nd~7.93								3~3 400
喹诺酮类	氧氟沙星	1.8~740			100~350	94~204		600		
	环丙沙星	2.3~199			19~970	19~118	45~108	251		
	诺氟沙星	4.9~675.4				50	48~120			25~250
	恩诺沙星	nd~54			45	<45				2~25
磺胺类	磺胺甲恶唑	nd~4 000	3.8~407	24~28	100~6 000	243	68~81	127	241.6~250	50~200
	磺胺噻唑	nd~4 137.4							53.7	nd~600
	磺胺吡啶	nd~1 891.2		98~161		81			28.8	4~150
	磺胺嘧啶	nd~1 896		1.9~3.8	50~370	19			34.3	
	磺胺甲基嘧啶	nd~2 870.9				363			10.7	
其他	甲氧苄啶		10~188		30~1 220		21~63			20~250

注 nd 为未检出,LOQ 为定量限。

等国家污水处理厂出水中磺胺类抗生素最大浓度基本低于 500 ng/L。美国环丙沙星和甲氧苄啶的检出浓度较高,环丙沙星在污水处理厂出水中最高浓度接近 1 000 ng/L,甲氧苄啶最高浓度达到 1 220 ng/L。 β -内酰胺类抗生素稳定性较差,在水环境中容易降解成其他物质,因此,尽管使用十分广泛,污水中被检出次数较少。

1.3 污泥中的抗生素浓度

抗生素通过吸附作用残留在污泥中,当污泥用于农田施肥或者垃圾填埋时,进入土壤生态系统,污染土壤,进而威胁地表水和地下水系统的安全。抗生素

在水中的溶解度、固-液相中的分配系数、亲脂系数 K_{ow} 和表面所带电荷等因素会影响其在污泥中的残留浓度。表 2 表明,污泥中残留的抗生素浓度与抗生素使用量关系不大。如在我国四环素类抗生素和氟喹诺酮类抗生素在使用上不如 β -内酰胺类和磺胺类抗生素使用广泛,但这 2 类抗生素在污泥中的残留浓度高于后 2 类。与污水相比,目前污泥中抗生素残留浓度水平和去除工艺的研究较少^[34-37]。但是污泥中积累的抗生素可能会随污泥回用农田进入土壤生态系统,诱导土壤微生物产生抗性基因,因此研究人员应加强去除污泥中抗生素工艺的研究。

表 2 各国污水处理厂污泥中抗生素检出浓度

		Table 2 Concentration of antibiotics in sludge of WWTP in the world						($\mu\text{g/kg}$)
抗生素		中国	美国	瑞士	瑞典	西班牙	德国	爱沙尼亚
四环素类	四环素	166.5~198.6	1 914					310.66 \pm 15.72
	土霉素	1 314.2~4 363	114					
	金霉素	498.6~504.8	23.4					
	强力霉素		966		1 300~1 500			682.37 \pm 7.67
大环内酯类	红霉素	38~195	81.5					
	罗红霉素	26.5~64	289			9.25~1 800	46~137	
	克拉霉素	12.1	66.2	25~63			16~41	
	泰乐菌素	nd				954~4 000		
	阿奇霉素		838	5~56			115~158	
喹诺酮类	氧氟沙星	165~886	5 446		100~2 000			12.34 \pm 0.11
	环丙沙星		6 858	1 540~1 960	500~11 700			50.65 \pm 0.39
	诺氟沙星	40~372	nd	1 400~2 030	100~11 100			42.58 \pm 0.80
磺胺类	磺胺甲恶唑	20 \pm 10	nd	34~73		103	37~113	1.40 \pm 0.01
	磺胺地索辛	523.3						
	磺胺二甲嘧啶	nd~209.8						0.45 \pm 0.01
其他	甲氧苄啶		26	13~30			87~133	

注 nd 为未检出, LOQ 为定量限。

2 城市污水处理厂对抗生素的去除途径

抗生素进入污水处理系统后发生一系列物理化学反应,部分抗生素得以降解或脱离水相,使污水中的抗生素浓度降低。抗生素在城市污水处理厂中的去除途径可分为物理化学和生物降解作用。

2.1 物理化学作用

2.1.1 水解

水解作用是水体中抗生素的降解方式之一,主要针对可溶性的抗生素。 β -内酰胺类、大环内酯类和磺胺类抗生素易溶于水,发生水解。pH 是影响抗生素水解程度与速率的重要因素。 β -内酰胺类在弱酸条件下水解较快,磺胺类抗生素在酸性条件下易水解,而在中性条件下几乎没有水解^[38-39]。四环素、土霉素、金霉素的水解速率与 pH 和温度显著相关^[40]。

2.1.2 光解

光解作用被认为是表层水中抗生素非生物去除的首要途径,污水处理厂处理工艺大部分构筑物露天设置,在阳光作用下,可以发生光解。光解作用可分为直接光解和间接光解,直接光解是指抗生素直接吸收

光子降解,而间接光解是指水中的一些自然光敏物质,如硝酸盐和腐植酸在太阳光的照射下会产生一些基团,如 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ ^[41],这些基团吸收光子后,作用于抗生素,引发抗生素的降解。另外还有一些抗生素可以发生自敏化光解。目前报道的自敏化光解主要为自敏化光氧化,即有机污染物吸收光子后,生成的激发三线态将能量转移给其他物质(如基态 $^3\text{O}_2$ 、 H_2O),产生活性氧物种 ROS(reactive oxygen species),如 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等,ROS 再将化合物氧化降解^[42-44]。

抗生素的光解程度和光解速率取决于抗生素的分子结构、光源发射光的波长和光强、水相的 pH、水中溶解性物质等因素^[45]。不同种类抗生素有不同的特征吸收光,如四环素类^[46]、氟喹诺酮类^[47]在 $\lambda>290\text{ nm}$ 有明显的光吸收,而到达地球表面的光一般是 $\lambda>290\text{ nm}$ 的太阳光,所以这几类抗生素在太阳光或模拟太阳光($>290\text{ nm}$)的照射下能发生直接光解。一些抗生素分子中具有酸碱解离基团,因此 pH 对这些抗生素的光降解反应有显著影响。如磺胺类、四环素类和氟喹诺酮类抗生素,其分子中具有多个酸碱解离基团,在不同 pH 条件下具有不同的解离形式,导致其光降解速

率和程度存在显著差异。Andreozzi 等^[48]研究发现阿莫西林在微碱性条件下($\text{pH}=7.5$)光吸收系数高于 $\text{pH}=5.5$ 时的吸收系数,直接光解速率更快。Boreen 等^[49]研究了 5 种母体结构为六元杂环的磺胺类抗生素在不同 pH 条件下的解离形式,并测定了其对应的直接光降解速率常数 k_{direct} ,结果发现,当 $\text{pH}=6\sim 9$ 时,这些抗生素有 2 种不同的解离形式(SH 和 S^-),有 4 种磺胺类抗生素的直接光降解速率常数 k 值受 pH 影响不显著,1 种磺胺(磺胺间二甲氧嘧啶)的 k 值随 pH 升高而显著降低。溶解性有机质(DOM)和一些具有光化学活性的无机离子(NO_3^- 、 $\text{Fe}(\quad)$)等都会吸收光子产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等基团,促进抗生素的光解。如 Jiao 等研究了 NO_3^- 对四环素的光降解影响,发现随着 NO_3^- 浓度的增加,光降解速率常数增加^[50];金霉素在 NO_3^- 和 $\text{Fe}(\quad)$ 存在的条件下 $t_{1/2}$ 分别从 85.8 min 减少到 72.7 min 和 27.2 min^[51]。

2.1.3 高级氧化

高级氧化技术(AOPs)常用于城市污水的深度处理,主要是为了消除污水中生物处理工艺难以去除的污染物,提高出水水质。对于抗生素这类难以被微生物降解又会抑制微生物活性的物质,AOPs 也常用于该类废水的预处理。AOPs 的原理是利用活性极强的自由基(如 $\text{HO}\cdot$)氧化分解水中有机污染物。 $\text{HO}\cdot$ 的标准氧化还原电位高达 2.8 V,比其他常见的氧化剂(F_2 除外)具有更高的氧化能力。 $\text{HO}\cdot$ 能与水中的许多高分子有机物发生反应,同时 $\text{HO}\cdot$ 引发传递链反应,将大分子难降解有机物氧化成利于后续生物降解的小分子物质,甚至直接将某些有机物降解为 CO_2 和 H_2O 。现有的 AOPs 技术有使用 O_3 、 ClO_2 、 H_2O_2 、 KMnO_4 等作为氧化剂的化学氧化法,利用电极直接氧化或产生强氧化基团间接氧化污染物的电化学氧化法,光催化氧化法,超声氧化法和各种氧化技术的联用等(如 Fenton 法、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法、 UV/O_3 法)。

由于 AOPs 的高效性和无害化,使其在抗生素废水处理方面应用广泛^[52-57]。Balcioglu 等^[56]利用臭氧氧化头孢曲松废水,通过提高溶液 pH 和添加适量 H_2O_2 ,头孢曲松分子 90%的芳环被臭氧氧化降解,降解效率明显升高。陈诺^[57]采用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解磺胺甲恶唑(SMX),发现只需 15 min,SMX 就基本降解完成;随着 H_2O_2 投加量的增加,SMX 的去除率略有提高。

由此可见,抗生素被氧化的程度与氧化基团的多少、抗生素自身的性质有关。反映在不同的氧化技术上,影响因子则各不相同。对于单独的化学氧化,氧化剂的用量是最重要的影响因子;对于光催化氧化,催化剂用量、光照时间、溶液初始 pH 值、溶液初始浓度、光

强度及充氧量等都会影响抗生素的降解率;对于电化学氧化,电极电位和电流强度都会影响强氧化基团的产生,进而影响抗生素的降解程度。

2.1.4 污泥吸附和活性炭吸附

污泥吸附和活性炭吸附并没有使抗生素发生降解、减少抗生素的总量,只是将抗生素从水相转移到了污泥或活性炭上。活性污泥是微生物群落和其依附的有机物和无机物的结合体,呈多孔絮状;活性炭是多孔质炭素材料,两者都具有较大的比表面积,易于抗生素的吸附。污泥对抗生素的吸附作用主要有 2 个机理:亲脂吸附和静电引力作用。亲脂吸附是指含有脂肪基和方向基的化合物分别进入到微生物亲脂性的细胞膜内以及污泥的脂类部分中,该作用与化合物的亲脂性有关;静电引力作用就是带正电基团的化合物与带负电的细胞表面产生静电吸引作用,该作用主要与化合物在水溶液中的离子形式有关^[58]。活性炭的吸附则仅仅依靠分子之间的作用力,包括物理吸附和化学吸附,吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 方程^[59]。

Li 等^[60]研究发现氨苄西林、诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、四环素、罗红霉素和甲氧苄啶 7 种抗生素在活性污泥处理工艺中主要靠污泥吸附作用去除。各类抗生素的吸附率不同:四环素类最高,在 92.3%~98.0%之间,氨苄西林吸附率为 38.7%~56.8%,氟喹诺酮类为 42.3%~60.5%,罗红霉素较低,在 19.0%~26.4%之间。活性炭对四环素类抗生素的吸附率基本可以达到 96%以上,而对磺胺类抗生素的吸附率差异较大:活性炭对磺胺氯哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺二甲噁唑的吸附率可以达到 86%~100%,而对磺胺地索辛、磺胺噻唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑的吸附率只能达到 22%~74%。此结论与王冉等^[61]的研究结果大致吻合:抗生素吸附作用由强到弱的顺序为四环素类>大环内酯类>氟喹诺酮类>磺胺类>氨基糖苷类>青霉素类。

抗生素是一类具有多个离子型官能团的极性化合物,离子型官能团的类型和数量影响抗生素在环境介质上的吸附能力^[62]。王冉等^[61]提出抗生素的吸附能力很大程度上受水环境 pH 影响。杨煜东等^[63]研究不同 pH 条件下厌氧、缺氧与好氧污泥对土霉素吸附作用的影响,结果发现 $\text{pH}=7$ 时,失活污泥对土霉素的吸附作用最大, $\text{pH}=8\sim 10$ 时,3 种失活污泥对土霉素的吸附率降低。Aksu 等^[64]研究发现温度为 35℃、初始 $\text{pH}=6$ 时,活性炭对青霉素 G 的吸附量最大。另外,水中离子强度也会影响污泥对抗生素的吸附作用,增加某些离子的浓度可以促进或降低污泥对抗生素的吸附。Li 等^[60]研究发现含盐废水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 明显降

低了活性污泥对3种氟喹诺酮类抗生素的吸附。杨煜东等^[63]同样发现 Ca^{2+} 会降低污泥对土霉素的吸附,而 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 3种阳离子却对水样中土霉素吸附去除有促进作用。

2.1.5 膜过滤

膜过滤技术的基础是具有选择透过性的薄膜,由于膜的孔径很细,成本较高,为防止膜被污染,膜过滤之前污水都会经过一定的处理。常用的膜过滤技术按照膜孔径的大小和分离驱动力划分可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)、渗析(Dialysis)、电渗析(ED)、渗透气化(PV)等。

Koyuncu等^[65]研究纳滤膜对荷尔蒙和抗生素的去除,结果发现纳滤膜对四环素类抗生素的去除率较高,几乎可以达到100%,对磺胺类抗生素的去除率较低,原因是四环素类抗生素分子量较大(444~479 g/mol),而磺胺类抗生素分子量较小(<253 g/mol),分子量小的物质需要孔径更小的膜才能将其拦截。Sui等^[66]的研究结果表明,微滤/反渗透联用是污水深度处理去除抗生素的有效途径,而超滤由于孔径较大,不能有效去除分子量较小的抗生素类物质,目标抗生素的去除率只有50%左右。

除了膜的孔径大小和拦截物质的分子量大小外,膜处理的效果还受过滤时间,目标物质在膜内外的浓度差等因素影响。Koyuncu等^[65]在研究中发现纳滤膜对抗生素类物质的去除在90 min时达到饱和,去除率最大。

2.2 生物降解

抗生素对微生物有一定的毒性,可能会对生物处理单元的处理效率造成一定影响,但生物降解仍然是抗生素降解的最重要途径。对抗生素的降解主要是依赖耐药性菌株,驯化出对抗生素产生耐性的菌株显得尤为重要^[67]。微生物对抗生素的转化和降解主要通过2种作用:共同代谢作用和混合基质增长,两者的区别在于是否把抗生素作为碳源。

与生物膜法相比,活性污泥法在国内外城市污水处理厂的应用更广,对抗生素的去除也更为有效,可能是由于活性污泥对抗生素类物质还有吸附作用。活性污泥法对不同种类抗生素的去除率差别很大,从几乎不能去除到90%以上去除率。如甲氧苄啶在生物处理单元的去除率几乎为0^[68], β -内酰胺类生物降解几乎为100%^[69],磺胺类为39.1%~65%之间^[12,60],喹诺酮类、四环素类和大环内酯类抗生素虽然在活性污泥中也有一定的去除^[30],但基本上是污泥的吸附作用,很少被微生物降解^[60,70]。

抗生素的生物降解速率和程度除了受抗生素自

身结构和浓度的影响,还受生物处理单元的工艺、运行条件(如供氧状况、温度、pH、水力停留时间(HRT)、污泥停留时间(SRT)等)和微生物状况(生物量、生物多样性、生物活性等)等的影响。其中研究较多的影响因素有供氧状况(好氧、缺氧或厌氧)、HRT和SRT等。常红等^[71]通过对北京6个污水处理厂中磺胺类抗生素浓度的调查发现,磺胺类抗生素在缺氧段和好氧段有一定程度的去除,而在厌氧段有增加趋势,出现负去除现象。杨煜东等^[63]研究好氧、缺氧和厌氧污泥对土霉素的降解情况,结果表明,3种污泥对土霉素的降解程度由高到低依次为:好氧污泥、缺氧污泥和厌氧污泥。许多学者对活性污泥处理工艺的SRT和HRT对抗生素生物降解的影响进行研究,Kim等^[72]认为增加HRT对四环素的去除率影响不大,而SRT的延长可以促进四环素的降解。Zhou等^[73]则发现,把ABR反应器的HRT从1.25 d增加到2.5 d,氨苄西林和金霉素的去除率分别从16.4%和25.9%增加到42.1%和31.3%。

3 展望

发达国家对环境残留抗生素的研究已经持续了近十年,而我国学者是近几年才开始关注抗生素的污染问题。城市污水处理厂既是去除抗生素的场所,又是环境中抗生素的重要来源之一。对城市污水处理厂中抗生素类物质的研究,以下几个方面应该引起我国学者的关注:

(1)基于抗生素物理化学性质,应用较为广泛的检测方法是液相色谱—质谱联用技术。国内很多实验室已经引进了该项技术,但是目前对抗生素浓度的检测集中在进出口食品方面,对城市污水和污泥中抗生素残留浓度的检测较少,污水处理系统中抗生素基础浓度数据匮乏。另一方面,现有的数据由于缺乏统一的检测标准,可比性较差。应根据国情,建立污水、污泥中常用抗生素的标准监测方法,为污水处理系统中抗生素的去除提供依据。

(2)我国学者现有的研究重点是抗生素在各污水处理工艺单元存在水平及各工艺对抗生素的去除效率,而没有针对抗生素在污水—污泥系统中的具体去除机理及影响条件,缺乏相关去除机理的模型,不能对污水处理系统中抗生素的迁徙转化进行判断。

(3)国外研究发现,某些抗生素降解产物的生物毒性较其母体更大,而我国现在对抗生素类物质的检测大部分仅限于抗生素母体,在抗生素降解产物方面的数据几乎空白。应该在检测母体抗生素的基础上,对其降解产物进行研究,并且设计毒性实验,探明抗生素降解产物的理化性质和生态毒性。

(4)我国目前建成的城市污水处理工艺的重点还放在氮磷等常规污染物的去除,常规污染物依靠传统的污水处理工艺能有效的去除。但是传统污水处理工艺对抗生素等有机微污染物去除率通常很低,甚至出现负去除;另一方面,抗生素的残留会对生物处理单元中微生物产生一定的抑制作用,或者诱导抗性菌的出现。因此,针对抗生素等有机微污染物的污水预处理或深度处理工艺的开发,也是亟需研究的方向之一。

[参考文献]

- [1] Hartmann A, Alder A C, Koller T, et al. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of human genotoxicity in native hospital wastewater[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17: 377-382.
- [2] Goi-Urriza M, Capdepu M, Arpin C, et al. Impact of an urban effluent on antibiotic resistance of riverine *Enterobacteriaceae* and *Aeromonas* spp[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(1): 125-132.
- [3] Iwane T, Uruse T, Yamamoto K. Possible impact of treated wastewater discharge on incidence of antibiotic resistant bacteria in river water[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(2): 91-99.
- [4] Schwartz T, Kohnen W, Jansen B, et al. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water and drinking water biofilms[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, 43: 325-335.
- [5] Reinhaller F F, Posch J, Feierl G, et al. Antibiotic resistance of *E. coli* in sewage and sludge[J]. *Water Research*, 2003, 37: 1685-1690.
- [6] 刘小云,舒为群,邱志群,等. 水环境中耐热大肠菌群的抗生素耐药性与质粒谱研究[J]. *应用与环境生物学报*, 2006, 12(12): 118-121.
Liu Xiao-yun, Shu Wei-qun, Qiu Zhi-qun, et al. Antibiotic resistance and plasmid profile of thermotolerant coliform bacteria isolated from aquatic environment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006(12): 118-121. (in Chinese)
- [7] Stine O C, Johnson J A, Keefer-Norris A, et al. Widespread distribution of tetracycline resistance genes in a confined animal feeding facility[J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2007, 29(3): 348-352.
- [8] 陆孙琴,李轶,黄晶晶,等. 污水处理厂二级出水中总异养菌群对6种抗生素的耐受性研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(11): 3419-3424.
Lu Sun-qin, Li Yi, Huang Jing-jing, et al. Antibiotic resistance of bacteria to 6 antibiotics in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(11): 3419-3424. (in Chinese)
- [9] Liu B, Pop M. ARDB-antibiotic resistance genes databases[J]. *Nucleic Acids Research*, 2009, 37(Database Issue): 443-447.
- [10] European Federation of Animal Health (FEDESA). Antibiotics Use in Farm Animals Does not Threaten Human Health[R]. Brussels: FEDESA/FEFANA Press release, 2001: 167-169.
- [11] Union of Concerned Scientists. 70 Percent of All Antibiotics Given to Healthy Livestock[R]. Cambridge, MA, USA: Press release, 2001: 135-137.
- [12] Mcardell C S, Molnar E, Suter M J F, et al. Antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(24): 5479-5486.
- [13] Carballa M, Omil Francisco, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2004, 38: 2918-2926.
- [14] Nakada N, Komori K, Suzuki Y. Occurrence and fate of anti-inflammatory drugs in wastewater treatment plants in Japan[J]. *Environmental Sciences*, 2005, 6: 359-369.
- [15] Peng X Z, Wang Z D, Kuang W X, et al. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, pefloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 371: 314-322.
- [16] Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed from wastewater to drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 2711-2723.
- [17] Miao X S, Bishay F, Chen M, et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 3533-3541.
- [18] Nakata H, Kannan K, Jones P D, et al. Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 759-766.
- [19] Brown K D, Kulis J, Thomson B, et al. Occurrence of antibiotics in hospital, residential and dairy effluent, municipal wastewater and the Rio Grande in New Mexico[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366: 772-783.
- [20] Lindberg R H, Olofsson U, Rendahl P, et al. Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical and activated sludge treatment of sewage and digestion of sludge[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 1042-1048.
- [21] Choi K-J, Kim S-G, Kim C-W, et al. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 977-984.
- [22] Xu W H, Zhang G, Li X D, et al. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China[J]. *Water Research*, 2007, 41: 4526-4534.

- [23] Chang H, Hu J, Asami M, et al. Simultaneous analysis of 16 sulfonamide and trimethoprim antibiotics in environmental waters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A* 2008, 1190: 390–393.
- [24] Lillenberg M, Yurchenko S, Kipper K, et al. Simultaneous determination of fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography electrospray ionization–mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216: 5949–4954.
- [25] 陈涛, 李彦文, 莫测辉, 等. 广州污水厂磺胺和喹诺酮抗生素污染特征研究[J]. *环境科学与技术* 2010, 33(6): 144–147.
Chen Tao, Li Yan-wen, Mo Ce-hui, et al. Screen of sulfonamide and fluoroquinolone antibiotics in wastewater of sewage treatment plants in Guangzhou, South China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(6): 144–147. (in Chinese)
- [26] Jones O A H, Voulvoulis N, Lester J N. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals[J]. *Water Research* 2002, 36: 5013–5022.
- [27] Renew J E, Huang C-H. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A* 2004, 1042(1–2): 113–121.
- [28] Ulrika Olofsson. Fate of Human Antibiotics During Sewage Water Treatment[D]. Ume: Ume University, 2004: 5–7.
- [29] Díaz-Cruz M S, García-Galán M J, Barceló D. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography–quadrupole linear ion trap–mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A* 2008, 1193: 50–59.
- [30] Li B, Zhang T, Xu Z Y, et al. Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta* 2009, 645: 64–72.
- [31] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 高效液相色谱–电喷雾串联质谱法检测环境水样中 22 种抗生素类药物[J]. *色谱* 2010, 28(5): 491–497.
Gao Li-hong, Shi Ya-li, Li Wen-hui, et al. Determination of 22 antibiotics in environmental water samples using high performance liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(5): 491–497. (in Chinese)
- [32] 李振, 王云建. 畜禽养殖中抗生素使用的现状、问题及对策[J]. *中国动物保健* 2009(7): 55–57.
Li Zhen, Wang Yun-jian. Status, problems and counter-measures of the use of antibiotics in livestock production[J]. *China Animal Health*, 2009(7): 55–57. (in Chinese)
- [33] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern pharmaceuticals and personal care products in Asia with particular reference to Southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin* 2005, 50(9): 913–920.
- [34] Golet E M, Strhler A, Alder A C, et al. Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge–treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid–phase extraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74: 5455–5462.
- [35] Göbel A, Thomsen A, McArdell C, et al. Extraction and determination of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in sewage sludge[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1085: 179–189.
- [36] Tang C M, Huang Q X, Yu Y Y, et al. Trimethoprim and chloramphenicol in sewage sludge and sediment using ultrasonic extraction coupled with solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2009, 37(8): 1119–1124.
- [37] 潘寻, 袁伟伟, 强志民. 高效液相色谱–质谱联用法同步测定城市污水处理厂活性污泥中的多类抗生素残留[J]. *分析测试学报* 2011, 30(4): 448–452.
Pan Xun, Bi Wei-wei, Qiang Zhi-min. Simultaneous determination of several classes of antibiotics in the activated sludge of municipal sewage treatment plants by high performance liquid chromatography–mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30(4): 448–452. (in Chinese)
- [38] Volmer D A, Hui J P M. Study of erythromycin a decomposition products in aqueous solution by solid–phase microextraction/liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1998, 12: 123–129.
- [39] Huang C H, Renew J E, Smeby L K, et al. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Water Resources Update*, 2001, 120: 30–40.
- [40] 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.
- [41] Nikolaou A, Meric S, Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, 387: 1225–1234.
- [42] Martin J R, Egan R S, Goldstein A W, et al. Minor lankamycin–related antibiotics from streptomyces violaceoniger[J]. *Helvetica Chimica Acta* 2004, 60(8): 2559–2565.
- [43] Cogen A L, Nizet V, Gallo R L. Skin microbiota a source of disease or defence[J]. *British Journal Dermatol*, 2008, 158(3): 442–455.

- [44] Ge L K ,Chen J W ,Zhang S Y ,et al. Photodegradation of fluoroquinolone antibiotic gatifloxacin in aqueous solutions[J]. *Environmental Chemistry* 2010 ,55(15) :1495–1500.
- [45] 葛林科. 水中溶解性物质对氯霉素类和氟喹诺酮类抗生素光降解的影响[D].大连 :大连理工大学 ,2009 :58–69.
Ge Lin-ke. Effects of Aqueous Dissolved Matter on Photodegradation of Phenicol and Fluoroquinolone Antiotics[D]. Dalian :Dalian University of Technology ,2009 :58–69. (in Chinese)
- [46] Werner J J ,McNeill K ,Arnold W A. Photolysis of chlortetracycline on a clay surface[J]. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 2009 ,57(15) :6932–6937.
- [47] Albini A ,Monti S. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones[J]. *Chemical Society Reviews* 2003 ,32 :238–250.
- [48] Andreozzi R ,Caprio V ,Ciniglia C ,et al. Antibiotics in the environment :occurrence in Italian STPs , fate and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin[J]. *Environmental Science and Techonology* ,2004 ,38(24) :6832–6838.
- [49] Borren A L , Arnold W A , Mcneill K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups :identification of an SO₂ extrusion photo-product[J]. *Environmental Science and Techonology* ,2005 ,39 :3630–3638.
- [50] Jiao S J ,Zheng S R ,Yin D Q ,et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. *Chemosphere* 2008 ,73 :377–382.
- [51] Chen Y ,Li H ,Wang Z P ,et al. Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution :kinetics , toxicity and products[J]. *Journal of Environmental Science* 2012 ,24(2) :254–260.
- [52] 韦世凡. TiO₂/SiO₂ 催化剂的制备及其降解抗生素废水实验研究[D]. 桂林 :桂林工学院, 2008 :35–51.
Wei Shi-fan. Prepare of TiO₂/SiO₂ and Its Effect on Degradation of Antibiotics in Wastewater[D]. Guilin :Guilin Institute of Technology, 2008 :35–51. (in Chinese)
- [53] 于龙. 高级氧化-UASB-MBBR 工艺处理制药废水的小试研究[D]. 大连 :大连理工大学 ,2006:21–24.
Yu Long. Lab-Scale Test on Pharmaceutical Wastewater Treatment Using Advanced Oxidation-UASB-MBBR Process[D]. Dalian :Dalian University of Technology ,2006:21–24. (in Chinese)
- [54] 黄昱. 电-Fenton 法预处理青霉素废水的研究[D]. 长沙 :湖南大学 ,2007:42–52.
Huang Yu. Pretreatment of Penicillin G Wastewater by Electro-Fenton Process[D]. Changsha :Hunan University ,2007:42–52. (in Chinese)
- [55] Elmolla E S ,Chaudhuri M. Antibiotics Wastewater Treatment [Z]. Malaysia :Universiti Teknologi Mara ,2008 :1–7.
- [56] Balcioglu I A , Alaton I A , Otker M , et al. Application of advanced oxidation processes to different industrial wastewater[J]. *Journal of Environmental Science and Health ,Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* ,2003 ,38(8) :1597–1606.
- [57] 陈诺. 高级氧化技术降解水溶液中磺胺甲恶唑和氯贝酸的研究[D]. 上海 :华东理工大学 ,2010:24–38.
Chen Nuo. Degradation of SMX and CA by Advanced Oxidation in Aqueous Solution[D]. Shanghai :East China University of Science and Technology ,2010:24–38. (in Chinese)
- [58] 宋存义 ,汪翠萍 ,李晖. 污水处理中几种去除药物及个人护理用品方法的机理及效果比较[J]. *环境工程学报* ,2009 ,3(11) :1921–1930.
Song Cun-yi, Wang Cui-ping , Li Hui , et al. Mechanism and efficiency comparison between techniques of removing pharmaceuticals and personal care product in wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Engineering* ,2009 ,3(11) :1921–1930. (in Chinese)
- [59] Putra E K ,Pranowo R ,Sunarso J ,et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater :mechanisms ,isotherms and kinetics [J]. *Water Research* ,2009 ,43(9) :2419–2430.
- [60] Li B ,Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process[J]. *Environmental Science and Technology* ,2010 ,44 :3468–3473.
- [61] 王冉 ,刘铁铮 ,王恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. *生态学报* 2006 ,26(1) :265–270.
Wang Ran , Liu Tie-zheng , Wang Tian. The fate of antibiotics in environment and its ecological toxicity[J]. *Acta Ecologica Sinica* ,2006 ,26(1) :265–270. (in Chinese)
- [62] 齐会勉 ,吕亮 ,乔显亮. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. *土壤* 2009 ,41(5) :703–708.
Qi Hui-mian , Lv Liang , Qiao Xian-liang. Progress in sorption of antibiotics to soils[J]. *Soil* ,2009 ,41(5) :703–708. (in Chinese)
- [63] 杨煜东. 典型 PPCP 土霉素在活性污泥处理系统中吸附和降解特性研究[D].上海 :东华大学 ,2010:52–54.
Yang Yu-dong. Studies on Characteristics of Adsorption and Biodegradation of Typical PPCPs Oxtetracycline in the Activated Sludge Treatment System[J]. Shanghai :Donghua University ,2010:52–54. (in Chinese)
- [64] Aksu Z , Tunc ö. Application of biosorption for penicillin G removal :comparison with activated carbon[J]. *Process Biochemistry* 2005 ,40(2) :831–847.
- [65] Koyuncu I , Arikan O A , Wiesner M R , et al. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science* 2008 ,309 :94–101.
- [66] Sui Q ,Huang J ,Deng S B ,et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals ,caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing ,China[J]. *Water Research* ,2010 ,44(2) :417–426.

(下转第 182 页)

放运用中效率最高,因此获得较多的排污权,其他企业发电量及污染物处理技术的投入均低于它们,获得的排污权分配量也较少。由此看来,运用层次分析法构建广州市初始排污权分配模型是一种合理的分配方案,能够为政府构建排污权交易市场,进行排污权初始分配提供较合理的方法。

本文仍有不足之处,层次分析法综合考虑多种因素对初始分配的影响,但由于研究方法的限制,并没有将定性指标列入考量范围,如火电企业的冷却水问题,如果企业采用循环用水,对环境污染小,如果采取直抽直排式用水,则对环境污染较大。另外,本文所建立的模型,指标的设立是针对火电行业二氧化硫初始排污权分配进行的,通过研究发现此方法切实可行,但是仍具有一定的局限性,如能扩展为多种污染物的初始排放分配模型,或者针对工业领域所有排污企业的初始排放分配模型,则更具实用性。后续研究将在本文基础上完善以上问题,使得此方法更具实用意义。

[参考文献]

- [1] 李寿德,黄桐城. 初始排污权分配的一个多目标决策模型[J]. 中国管理科学, 2003, 11(6): 40.
Li Shou-de, Huang Tong-cheng. A multi-objectives decision model of initial emission permits allocation[J]. Chinese Journal of Management Science, 2003, 11(6): 40.(in Chinese)
 - [2] Henry Van Egteren, Marian Weber. Marketable permits, market power and cheating [J]. Journal of Environmental Economics and Management, 1996, 30: 161-173.
 - [3] 阮梅枝, 胡桂平, 王丽芳. 南方某市二氧化硫排放指标分配研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(4): 154.
Ruan Mei-zhi, Hu Gui-ping, Wang Li-fang. Allocation of sulfur dioxide emission allowances in a city in south China [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(4): 154.(in Chinese)
 - [4] 楚君. 排污权水污染物(COD)初始分配方法研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010: 13-15.
Chu Jun. Research on the Method of Water Pollutants (COD) Initial Allocation during Emission[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010: 13-15.(in Chinese)
 - [5] 王金凤, 刘臣辉, 任晓明. 基于层次分析法的城市环境绩效评估研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(6): 179.
Wang Jin-feng, Liu Chen-hui, Ren Xiao-ming. Urban environmental performance evaluation based on analytic hierarchy process[J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(6): 179.(in Chinese)
 - [6] 许树柏. 层次分析法原理[M]. 天津: 天津大学出版社, 1988: 15.
Xu Shu-bo. Principle of Analytic Hierarchy Process [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1988: 15.(in Chinese)
 - [7] 姜启源, 谢金星, 叶俊. 数学模型[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 250-267.
Jiang Qi-yuan, Xie Jin-xing, Ye Jun. Mathematical Model [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011: 250-267. (in Chinese)
-
- (上接第 92 页)
- [67] 俞慎, 王敏, 洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态效应[J]. 生态学报, 2011, 31(15): 4437-4446.
Yu Shen, Wang Min, Hong You-wei. Antibiotics in environmental matrices and their effects on microbial ecosystems[J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(15): 4437-4446.(in Chinese)
 - [68] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón J A, et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation[J]. Water Research, 2010, 44(2): 578-588.
 - [69] Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling[J]. Water Research, 2007, 41: 4164-4176.
 - [70] Gbel Anke, McArdell C S, Joss A, et al. Fate of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. Science of the Total Environment, 2007, 372: 361-371.
 - [71] 常红, 胡建英, 王乐征, 等. 城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 159-164.
Chang Hong, Hu Jian-ying, Wang Yue-zheng, et al. Survey of sulfonamides in urban sewage treatment plants[J]. Science Bulletin, 2008, 53(2): 159-164. (in Chinese)
 - [72] Kim S, Eichhorn P, Jensen J N, et al. Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(15): 5816-5823.
 - [73] Zhou P, Su C, Li B, et al. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes[J]. Journal of Environmental Engineering, 2006, 132: 129-136.