



污水中抗生素的处理方法研究进展

罗玉¹, 黄斌¹, 金玉², 张望龙¹, 展巨宏¹, 蔡倩¹, 丁怡然¹, 赵婷婷¹, 李强¹

(¹昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; ²云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要: 因为抗生素对许多疾病的治愈有特效, 人类和畜禽养殖业对其依赖性较强, 所以抗生素的使用量与日俱增。但由于抗生素对环境的污染具有持久性, 极大地威胁到生态环境和人类健康, 而目前已有的污水处理工艺对此类物质的去除率较低, 导致绝大多数抗生素直接进入到环境中, 引起世界各国广泛关注。本文全面阐述了人工湿地法、土壤渗滤系统法、超声降解法、加强型活性污泥法和低温等离子技术这几种方法在处理抗生素污水的研究现状, 指出目前常用的处理方法和新型处理方法对处理抗生素污水的不足之处, 得出建立组合式人工湿地法、超声与其他方法联合使用等组合式工艺将成为以后的研究重点, 同时还要进一步研究不同处理工艺的去除机理以及处理过程中所消耗的材料再生和回收循环利用。

关键词: 抗生素; 污水处理; 组合工艺

中图分类号: X 52

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2014)09-2471-07

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2014.09.040

Research progress in the degradation of antibiotics wastewater treatment

LUO Yu¹, HUANG Bin¹, JIN Yu², ZHANG Wanglong¹, ZHAN Juhong¹, CAI Qian¹, DING Yiran¹, ZHAO Tingting¹, LI Qiang¹

(¹Faculty of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of Kunming, Kunming 650500, Yunnan, China; ²Environmental Monitoring Center of Yunnan Province, Kunming 650034, Yunnan, China)

Abstract: The increasing usage of antibiotics was a result of dependence of human beings, livestock and poultry breeding industries. Antibiotics could be a threat to human health and ecological environment due to their persistence in the environment. Currently, the removal efficiency of antibiotics in wastewater treatment plants is low, resulting in antibiotic pollution in water bodies. This study reviewed current researches of constructed wetlands, soil aquifer treatment, ultrasound treatment, enhanced activated sludge treatment and low temperature plasma technology in treating antibiotics wastewater, and pointed out the deficiencies of traditional treatments and new processes. It was found that combined treatments, such as hybrid constructed wetlands and ultrasound combined with other processes were effective and would become a hotspot in future research. The removal mechanisms of different treatment processes and the recycling of materials should be also considered in further study.

Key words: antibiotics; wastewater treatment; combined treatment

抗生素是由微生物(包括细菌、真菌、放线菌属)或其他高等动植物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其他活性物质的一类次级代谢产物, 是一种能干扰其他活细胞发育功能的化学物质, 其主要分为 β -内酰胺类、氨基糖苷类、四环素类、喹诺酮类、大环内脂类等。它能用来抑制感染性疾病,

从而保障人体健康。但抗生素的大量使用, 使人类

收稿日期: 2014-01-23; 修改稿日期: 2014-03-10。

基金项目: 中国博士后科学基金(2013M531987)、中国科学院环境与生态毒理学国家重点实验室开放基金(KF2013-04)及云南省应用基础研究计划(2012FB124)项目。

第一作者: 罗玉(1988—), 女, 硕士研究生。E-mail foreverkerry@126.com。联系人: 黄斌, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究内容为环境分析化学。E-mail huangbin@kmust.edu.cn。

耐药性和抗生素在环境中的残留量不断增加。同时抗生素具有高生物活性、持久性和生物富集性，使人畜共患病发病率增加，引起慢性中毒以及“三致”作用^[1]。研究表明^[2]，四环素可以抑制微藻蛋白质的合成和叶绿体的生成，抑制微藻的生长，还会抑制叶绿体中酶的活性，从而抑制植物的生长，对植物的根系产生较大毒性。

抗生素是世界上生产量和使用量最大的药物，2000 年，全球抗生素年均使用总量为 $(1 \sim 2) \times 10^8$ kg^[3]。我国是世界上抗生素生产量和使用量最大的国家，2007 年开始每年生产达 210kt，人均年消费量达到 138g^[4]。水环境中抗生素的来源主要分为生活污水、制药废水、医疗废水和养殖废水的排放，污水处理厂对抗生素去除效果的好坏则成为控制抗生素进入环境的关键环节。大量研究表明，许多国家在污水处理厂出水中均检测到不同程度的抗生素残留，见表 1。自然水体因接纳污水处理厂的出水而受到污染。在香港维多利亚湾水中检测出氧氟沙星和诺氟沙星浓度分别为 53~108ng/L 和 117~251ng/L，脱水红霉素和罗红霉素浓度分别为 13~423ng/L 和 0~105ng/L^[9]。越南湄公河检出了磺胺

甲基异噁唑、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶和脱水红霉素等抗生素，浓度在 7~360ng/L^[10]。

目前，污水处理厂中使用和研究较多的处理方法有高级氧化法、膜处理技术、传统活性污泥法和活性炭吸附法等，这些方法的特点如表 2 所示。对比发现，这几种方法的处理费用较高且管理复杂。除了高级氧化法对抗生素的去除率可以达到 95% 以外，其余对抗生素的去除率都相对较低。为了提高抗生素污水的处理效果，开发高效节能的新型处理方法成为当今的研究热点。

近几年，各国污水处理厂中均检测出抗生素残留，但当前的污水处理工艺对此类物质的去除效果不佳，给环境造成的危害逐年增加。因而，研究对此类物质去除率高、无二次污染、节能低耗的新型处理方法是该领域亟待解决的问题。目前，研究较多的方法有人工湿地法、土壤蓄水层法、超声降解法、加强活性污泥法和低温等离子体技术。

1 人工湿地法

人工湿地废水处理系统，是一种将废水有控制地投配到人工构筑的湿地上，利用土壤、植物和微

表 1 各国污水处理厂出水中抗生素含量

单位: ng/L

抗生素	中国	日本	德国	美国	西班牙	法国	文献来源
磺胺甲基异噁唑	80	0.2~71.4	660		ND~250	115	[7-8]
土霉素		1.5~12	<50				[8-9]
金霉素		<7.9	<50				[8-9]
四环素	<10						[7]
甲氧苄胺嘧啶	230	15350~25790	660			283	[7-8, 10]
氧氟沙星	27			<45			[7, 9]
诺氟沙星	503						[9]
环丙沙星	85			<19			[7, 9]
洛美沙星	17			<41			[7, 9]

表 2 几种常用的处理方法特点汇总

处理方法	优点	缺点	文献来源
高级氧化法 O ₃ 、O ₃ /UV、O ₃ /H ₂ O ₂ 、 H ₂ O ₂ /UV	反应速度快、处理效率高、适用范围广	处理费用高、反应器复杂、反应条件严格、有副产物	[11-12]
膜处理技术 纳滤、超滤	运行稳定、抗冲击负荷、经济节能、可封闭运转、无臭味	成本高、出水会携带较大的、脱落的生物膜片	[13-14]
传统活性污泥法	处理能力高，出水水质好	建设运行费用高、能耗大、管理复杂、易出现污泥膨胀问题	[13, 15-20]
活性炭吸附	无副产物	成本较高	[13-14]

生物的联合作用处理废水的系统^[21]，主要通过过滤、吸附、共沉淀、离子交换、植物吸附和微生物分解等过程实现对污水的高效净化^[22]。异养微生物将污水中的有机物分解为 CO_2 和 H_2O_2 ，同时合成生物有机体^[23]。该系统中湿地的基质、湿地上所生长的植物和水力负荷会对湿地的处理效果产生影响。Matamoros 等^[24]检测了人工湿地中抗生素的去除效果，喹诺酮类、磺胺类、四环素类和大环内酯类的去除效率都在 80% 以上。Hijosa-valsero 等^[25]的研究表明人工湿地对磺胺甲噁唑、磺胺二甲氧嘧啶和甲氧苄啶的去除率分别为 59%~87%、53%~99%、14%~99%，并推测这几种物质主要通过微生物的降解作用去除，而氟喹诺酮类药物的去除主要通过污泥的吸附絮凝作用^[26-27]。

人工湿地根据水流方向分为表面流湿地 (surface free water constructed wetland)、潜流湿地 (horizontal subsurface flow constructed wetland) 和垂直流湿地 (vertical subsurface flow constructed wetland) 三种。表面流湿地有表土覆盖且有自由表面水流，与自然湿地最为接近，受外界气候和太阳辐照的影响较大，有利于光降解、水解及好氧微生物的降解^[28]，适用于去除溶解性抗生素和易被光降解、水解的四环素类、喹诺酮类。

潜流湿地采用砾石填料，水在亚表面下以潜流的方式水平推进。潜流湿地中的抗生素一部分通过植物的蒸腾作用排放到大气中^[29]，另一部分在植物酶或酶辅助因子的作用下被降解或者破坏^[30]。同时，潜流湿地中的兼性厌氧微生物比较活跃，其降解作用对抗生素的去除起主导作用。有研究表明^[25, 31]，潜流湿地对强力霉素和磺胺甲噁唑的去除率都超过 70%，对磺胺二甲嘧啶和甲氧苄胺嘧啶则超过 95%，兼性厌氧微生物的降解作用对红霉素的去除效果可达到 94%。

垂直流湿地中水从表面垂直下渗流入湿地基质，最后从底部基质中流出。垂直流湿地对四环素和磺胺类的去除率较高，对氧四环素的去除率超过 91%，对磺胺甲噁唑去除率为 68%^[32]。这可能是由于在下渗过程中，水流与湿地基质接触时间较长，能使抗生素吸附或滞留在基质中。而由于水流在这一系统中一直处于落空运行状态，水位很低，不易发生水解和光降解，所以对喹诺酮类去除效果相对较差。

为了提高人工湿地对残留抗生素的去除效率，有学者对这一工艺进行了改造试验。有人将不同类

型的人工湿地组合利用，这类组合式人工湿地对磺胺甲噁唑的去除率是单一潜流湿地去除率的 1~3 倍^[33-35]。有研究显示^[31]，在人工湿地前加上升流式厌氧污泥处理设备对某些难去除污染物的去除效率远高于单一人工湿地处理系统的去除效率。

2 土壤渗滤系统法

土壤是集固、液、气三相和生物为一体的物质。土壤渗滤系统法是利用土壤蓄水层中的生物、物理和化学协同作用来去除水中有机污染物，包括离子交换作用、专性与非专性吸附、螯合作用、沉降反应、物理化学反应、生物反应等。经过土壤渗滤系统处理后，水中的杂质、无机、有机污染物得到一定程度的去除，可再循环使用。用此方法处理污水能够有效去除污水的臭味，并能补充蓄水层水量的过度流失，保持水土和地质应力平衡。研究表明^[36-37]，利用该方法处理废水，99%的吉非罗齐、布洛芬和萘普生被去除，但普里米酮和卡马西平的浓度反而升高，对氟尿嘧啶、酮洛芬、三氯生去除率都超过 95%。在干旱地区，土壤渗滤系统处于有氧状态，周围环境多呈碱性，适于好氧微生物和兼性厌氧微生物的生长。美国西南干旱地区应用此方法，处理效果良好，对磺胺类抗生素的降解效果达到 90%^[38]。该方法适用于在农村地区处理农村生活污水和养殖场处理养殖废水。有研究表明^[39]，上海地区农村利用土壤渗滤系统处理生活污水，出水中 COD 等 4 项污染物均优于 GB18918—2002 中 II 级标准。而养殖废水里含有大量的抗生素、氮、磷等物质，COD、BOD₅ 浓度高，处理难度大，此类废水经过土壤渗滤系统后，绝大多数的固体悬浮物 (SS) 就被表层土壤截留，其余抗生素等有机污染物在土壤中经过一系列的物理化学、生物降解、吸附等过程而被去除。

利用土壤渗滤系统处理污水对土壤生态环境存在一定影响。大量污水进入土壤渗滤系统，一旦超过土壤的处理能力，就无法吸附、处理多余的抗生素，这些未经处理的污水会渗入周围地下水中，污染土壤和地下水。如何控制污水流量，更换、再生或处置这些用来处理污水的土壤，保证土壤渗滤系统的处理负荷；如何将处理土壤与周围土壤隔离，防止污染周围环境，是该方法需要解决的问题。

3 超声降解法

超声降解法是近几年新兴的一种抗生素污水处

理方法, 由于其易操作、无化学添加剂以及对不同理化性质的有机污染物去除率高的特点, 受到人们的广泛关注^[40-42]。该方法分为连续型超声降解和脉冲型超声降解两种, 都是利用液体的空化现象来实现。空化现象是指液体中的微小泡核在超声波作用下被激化, 泡核出现振荡、生长、收缩及崩溃, 气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸汽相绝热加热, 产生5000K左右的瞬时高温和几百个大气压的瞬时高压, 使污染物分子的化学键断裂^[43-47]。进入空化泡的水蒸气在高温和高压下发生分裂和链式反应, 产生氢氧自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$), $\cdot\text{HOH}$ 又可集合生成过氧化氢(H_2O_2)。 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 和 H_2O_2 在整个溶液中, 氧化溶液中的有机污染物, 使其转化为短链有机酸、 CO_2 和无机离子^[48-49]。

超声波的去除效率受超声功率、有机污染物分子量、有机物初始浓度、溶液pH值、超声时间、溶液中溶解气体种类以及汽泡的体积和数量影响。郭照冰等^[50]研究超声波对磺胺类物质在不同初始浓度、pH值下的去除效率, 结果表明, 超声降解磺胺嘧啶是以 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化为主。磺胺嘧啶溶液初始浓度为2mg/L、4mg/L、6mg/L、8mg/L、10mg/L和20mg/L, 在超声功率为400W下超声240min, 其去除率分别为83.15%、57.38%、47.37%、39.95%、32.08%和21.18%。在相同条件下, 起始浓度为2mg/L, 溶液pH值为3、5、7、9和11时, 其降解率分别为58.66%、38.37%、37.65%、28.37%和26.89%。Neppolian等^[51-53]研究不同超声形式对抗生素的降解效率, 结果得出, 在适当的条件下, 脉冲超声波对有机污染物的降解效率要远高于连续型超声波的降解效率。李再兴等^[54]研究了超声功率、 H_2O_2 投加量、 Fe^{2+} 浓度和初始反应pH值对降解效果的影响程度, 其结果表明超声功率对抗生素的降解效果影响程度最大, 说明超声在降解过程中起主导作用。Xiao等^[55-56]研究了物质的扩散性、疏水性和初始浓度对超声降解率的影响, 得出扩散性越好的疏水性物质更容易被超声降解, 且初始浓度越高越容易降解; 他们还研究不同的物质在不同形式超声波下的降解效率, 在浓度为 $10\ \mu\text{mol/L}$ 、pH值为3.5的环丙沙星和磺胺甲基异噻唑溶液在超声频率为205kHz下降解30min, 结果显示连续型超声波对这两种物质的降解率要高于脉冲超声波。物质的脉冲增强值(pulse enhancement, PE)表示一种物质分别在连续超声波和脉冲超声波下的降解效率的差值与连续超声波的降解率之比, 见式(1)。

$$\text{PE} = \frac{\left(\frac{d[c]}{dt}\right)_{\text{pw}} - \left(\frac{d[c]}{dt}\right)_{\text{cw}}}{\left(\frac{d[c]}{dt}\right)_{\text{cw}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, 下角标PW表示脉冲超声波(plus wave); CW表示连续型超声波(continuous wave)。PE值表示物质在两种超声波下的降解速率之间的数量关系。

4 加强型活性污泥法

传统活性污泥中成分较单一, 对抗生素的去除率不高^[57]。为了提高传统活性污泥法的处理效果, 在其基础上发展了加强型活性污泥法。通过添加对抗生素有特定去除效果的菌种和腐殖质达到处理效果。

4.1 添加菌种

微生物对污染物的降解具有针对性, 在活性污泥中添加合适的微生物可提高水处理的效果。利用受污染环境中的菌株来培育出微生物菌剂来处理污水, 具有较好的环境安全性和处理效果^[58]。光合菌、酵母菌、枯草杆菌、乳酸菌、芽孢杆菌、硝化细菌、放线菌、发酵丝状菌、埃希氏菌属、假单胞菌属、不动杆菌属等都能降解诺氟沙星。有学者研究了投加菌剂对土霉素和四环素的降解率^[59], 结果发现加入秸秆和菌剂的污泥对四环素、土霉素等物质的降解速率较未添加状态下明显加快。

不同菌种的生存条件不同, 如乳酸菌是厌氧菌, 适合在酸性环境中生存; 而硝化、放线菌是好氧菌, 适合在弱碱性环境中。在添加菌种时需考虑其生存条件的差异以及种间是否存在竞争关系, 才能合理有效地提高处理效果。

4.2 添加腐殖质

腐殖质是一种吸附能力较强的吸附剂, 具有螯合、络合、吸附和离子交换等功能, 它通过氢键、疏水作用以及配位交换作用吸附有机污染物, 增强了活性污泥对抗生素的去除率。腐殖质通过氧化还原作用将抗生素氧化分解为 CO_2 和 H_2O , 并产生羟基自由基, 羟基自由基又能氧化抗生素; 同时, 腐殖质中的微生物协同物理化学作用, 同步降解抗生素。

由于腐殖质属于土壤的一部分, 能较好地与土壤环境融合, 一部分菌种能在土壤环境和湿地环境中生存, 所以将有针对性降解效果的菌种和调配好的达到污染物降解要求的腐殖质投加到人工湿地和土壤蓄水层中, 将会大大提高对污水的处理效果且不会对环境产生危害。在现有的污水处理厂活性污泥中投加这些物质, 既能提高处理效率, 又不增加

污水厂的建设费用。

5 低温等离子体技术

低温等离子体是利用离子体内大量活性粒子（离子、电子、激发态的原子、分子和自由基）产生高能电子辐射、臭氧和紫外光等与污染物作用，使污染物分子在极短的时间内分解并发生后续的各种反应，来降解污染物。有关研究表明，高能电子辐射法、臭氧氧化法、紫外分解法3种方法协同作

用时，处理效果优于各方法单独作用^[60-61]。Magureanu等^[62]利用介质阻挡放电，采用低温等离子体技术对水中的 β -内酰胺类进行去除，结果显示，阿莫西林经过等离子体处理10min后开始降解，苯唑西林和氨比西林则在30min后开始降解。

本文所述的5种处理方法都具有无污染、处理效果好的优点，如表3所示。若能将这几种处理方法与现有的处理方法相结合，形成组合式工艺，能大大提高处理效率。

表3 5种处理方法特点汇总

处理方法	优点	缺点	文献来源
人工湿地法 (表流人工湿地, 潜流人工湿地, 垂直流人工湿地)	成本低, 易维护, 能就地取材, 因地制宜地建设, 处理效果好, 无污染, 无化学添加剂, 无二次污染	占地面积大, 地表潜流人工湿地在处理时会散发臭味	[54, 63]
土壤渗滤系统法	成本低, 易维护, 能就地取材, 适于在干旱地区使用, 处理效果好, 无污染, 无化学添加剂, 无二次污染	处理土壤需再生, 处理区域需与周围环境隔离, 处理时间长	[42]
超声波降解法 (连续型超声降解法)	降解条件温和, 降解速度快, 适用范围广, 操作简单方便, 无污染	耗能大, 成本高, 反应条件难控制	[55-56]
加强型活性污泥法 (脉冲型超声降解法)	处理能力高, 出水水质好	比传统活性污泥法更难控制污泥的生存环境	[31]
低温等离子体技术	操作简单, 降解速率快, 无需添加化学药剂		[62]

6 结语与展望

抗生素具有较高的药用价值，人类对它的依赖性日益增强。随着抗生素的使用量不断增加，排入环境中的抗生素的量逐年增加，在自然界的水体、土壤中均检测到抗生素残留，严重威胁到生态环境平衡和人体健康，因此研究高效节能的污水处理方法势在必行。

(1) 人工湿地法、土壤渗滤系统法、超声降解法、加强型活性污泥法和低温等离子体技术都是近几年来新用于去除污水中抗生素的处理方法。这些方法都具有无二次污染、无添加药剂、有效利用自然资源、环境友好型、对抗生素的去除效率较高、适用范围广等特点。

(2) 由于不同地区抗生素使用的种类有差异，因而可以针对不同地区对此类物质的使用情况，推广使用不同的处理方法。在磺胺类和喹诺酮类抗生素使用量较大的地区推广连续型超声降解法；加强型活性污泥对喹诺酮类吸附量较高，去除效果好；土壤渗滤系统法运行简单方便，较易在干旱地区和

具有较大土地面积的农村进行推广使用。

(3) 联合使用不同的处理方法，构建组合式处理工艺，如超声强化Fenton法、超声与活性炭联合使用、超声与活性污泥法联合使用、组合式人工湿地法等，将能够有效地提高污染物的去除效率。在已有的污水处理厂处理工艺中，添加超声装置、投加活性炭吸附等，能大大增加原有工艺的处理效果。

(4) 应进一步加强研究这几种方法对抗生素的去除机理、影响其去除效果的因素以及如何将处理过程中所用的材料和基质进行再生或者循环使用，与此同时，还应考虑在利用土壤渗滤系统处理污水时，如何做好防渗措施而不污染周围环境。

(5) 今后的研究应关注抗生素在环境中的迁移转化规律以及控制此类物质进入环境的有效手段。这些工作将对控制抗生素进入环境、维护生态环境平衡起到十分重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Crane M, Watts C, Boudard T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals[J]. *Sci. Total. Environ.*,

- 2006, 367 (1): 23-41.
- [2] 张浩, 罗义, 周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27 (2): 407-413.
- [3] Kümmerer K, Al-ahmad A, Mersch-sundermann V. Biodegradability of some antibiotics. elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test[J]. *Chemosphere*, 2000, 40 (7): 701-710.
- [4] Zhou Lijun, Ying Guangguo, Zhao Jianliang, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (7): 1877-1885.
- [5] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. 环境科学, 2006, 27 (12): 2458-2462.
- [6] 安婧, 周启星. 污水处理系统中 PPCPs 残留情况及强化处理技术[J]. 安全与环境学报, 2009, 9 (3): 24-28.
- [7] Yang Xin, Flowers Riley C, Weinberg Howard S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant[J]. *Water Research*, 2011, 45 (6): 5218-5228.
- [8] Matsuo H, Sakamoto H, Arizono K, et al. Behavior of pharmaceuticals in waste water treatment plant in Japan[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2011, 87 (1): 31-35.
- [9] Miège C, Choubert J M, Ribeiro L, et al. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions-conception of a database and first results[J]. *Water Science & Technology*, 2008, 57 (1): 49-56.
- [10] Lin Yuchen, Lin Chengfan, Tsai Yuting, et al. Fate of selected pharmaceuticals and personal care products after secondary wastewater treatment processes in Taiwan[J]. *Water Science & Technology*, 2010, 62 (10): 2450-2458.
- [11] 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 municipal sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2007, 41 (19): 4373-4382.
- [12] Esplugas S, Bila D M, Krause L G T. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 149(3): 631-642.
- [13] Suàarez S, Carballa M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters[J]. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 2008, 7 (2): 125-138.
- [14] Matamoros V, Bayon M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent[J]. *Water Research*, 2007, 42 (3): 653-660.
- [15] Matamoros V, Bayona J M. Behavior of emerging pollutants in constructed wetlands[J]. *The Handbook of Environment Chemistry*, 2008, 5: 199-217.
- [16] 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.
- [17] Hordern B K, Dinsdale R M, Guwy A J. The removal of pharmaceuticals and personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters[J]. *Water Research*, 2009, 43 (2): 363-380.
- [18] Yu J T, Bouwer E J, Coelhan M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent[J]. *Agricultural Water Manage*, 2006, 86 (1-2): 72-80.
- [19] 郭德全. 抗生素工业废水处理技术概况[J]. 制药原料及中间体, 2008 (8): 4-6.
- [20] 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.
- [21] Kadlec R H, Knight R L, Vymazal J, et al. IWA specialist group on use of macrophytes in water Scientific and Technical Report No.8: Constructed wetlands for pollution control processes, performance, design and operation[R]. London, 2000.
- [22] 孙桂琴, 董瑞斌, 潘乐英, 等. 人工湿地污水处理技术及其在我国的应用[J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (s): 144-150.
- [23] 阿丹. 人工湿地对 14 种常用抗生素的去除效果及影响因素研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [24] 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.
- [25] Hijosa-valsero M, FINK G, Schlüsener M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization[J]. *Chemosphere*, 2011, 83 (5): 713-719.
- [26] Golet E, Xifra I, Siegrist H, et al. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (15): 3243-3249.
- [27] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (10): 3421-3429.
- [28] 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.
- [29] Hong M S, Farmayan W F, Dortch I J, et al. Phytoremediation of MTBE from a groundwater plume[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (6): 1231-1239.
- [30] Susarla S, Medina V F, Mccutcheon S C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination[J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18 (5): 647-658.
- [31] Hijosa-valsero M, Fink G, Schlüsener M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization[J]. *Chemosphere*, 2011, 83 (5): 713-719.
- [32] Liu L, Liu Yh, Liu C X, et al. Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in *Phragmites australis* under hydroponic conditions[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 53 (4): 138-143.
- [33] Park N, Vanderford B J, Snyder S A, et al. Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35: 418-423.
- [34] Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M, et al. Removal of selected

- pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed-analysis of their respective contributions[J]. *Science Total Environment*, 2013, 454-455 (1): 411-425.
- [35] Lee S, Kang S I, Lim J L, et al. Evaluating controllability of pharmaceuticals and metabolites in biologically engineered processes, using corresponding octanol-water distribution coefficient[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37 (10): 1595-1600.
- [36] Drewes J E, Herberer T, Reddersen K. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46 (3): 73-80.
- [37] Onesios K M, Bouwer E J. Biological removal of pharmaceuticals and personal care products during laboratory soil aquifer treatment simulation with different primary substrate concentrations[J]. *Water Research*, 2012, 46 (7): 2365-2375.
- [38] K Saroj Sharma, Mustefa Hussien, Gray Amy. Soil aquifer treatment using advanced primary effluent[J]. *Water Science and Technology*, 2011, 64 (3): 640-646.
- [39] 任翔宇, 尚钊仪, 车越, 等. 上海农村生活污水排放规律及土壤渗滤效果探讨[J]. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2012, 5 (3): 138-144.
- [40] Adewuyi Y G. Sonochemistry in environmental remediation. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (10): 3409-3420.
- [41] Adewuyi Y G. Heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (22): 8557-8570.
- [42] Weavers L K, Malmstadt N, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (7): 1280-1285.
- [43] Mason T J, Lorimer J P. Sonochemistry: Theory, Applicant and Uses of Ultrasound in Chemistry[M]. Chichester, UK: Ellis Horwood, 1988.
- [44] Suslick K S. Sonochemistry: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology[M]. New York: John Wiley and Sons, 1999-2014: 1990, 247, 1439.
- [45] Gutierrez M, Henglein A, Fischerc C H. Hot spot kinetics of the sonolysis of aqueous acetate solutions[J]. *International Journal of Radiation Biology*, 1986, 50 (2): 313-321.
- [46] Song Weihua, O'Shea K E. Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin[J]. *Water Research*, 2007, 41 (12): 2672-2678.
- [47] Currell D L, Nagy S, Wilhelm G. Effect of certain variables on ultrasonic cleavage of phenol and of pyridine[J]. *Am. Chem. Soc.*, 1963, 85 (2): 127-130.
- [48] Kotronarou A. Ultrasonic Irradiation of Chemical Compounds[D]. USA: California Institute of Technology, 1992.
- [49] Petrier C, Lamy M F, Francony A, et al. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions - Comparison of the reaction-rates at 20 and 487 kHz[J]. *Phys. Chem.*, 1994, 98 (41): 10514-10520.
- [50] 郭照冰, 周飞, 张超智. 超声降解水中的磺胺嘧啶[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (9): 3143-3147.
- [51] Neppolian B, Doronila A, Grieser F, et al. Simple and efficient sonochemical method for the oxidation of arsenic (III) to arsenic (V) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (17): 16793-6798.
- [52] Yang Limei, Rathman J F, Weavers L K. Degradation of alkylbenzene sulfonate surfactants by pulsed ultrasound[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (33): 16203-16209.
- [53] Ciaravino V, Flynn H G, Miller M W. Pulsed enhancement of acoustic cavitation: A postulated model[J]. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 1981, 7 (2): 159-166.
- [54] 李再兴, 剧盼盼, 左剑恶, 等. 微波强化 Fenton 氧化法深度处理抗生素废水研究[J]. 工业水处理, 2012, 6 (32): 52-55.
- [55] Xiao Ruiyang, Diaz-rivera David, Weavers Linda K. Factors influencing pharmaceutical and personal care product degradation in aqueous solution using pulsed wave ultrasound[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (8): 2824-2831.
- [56] Xiao Ruiyang, He Ziqi, Diaz-Rivera David, et al. Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21 (1): 428-435.
- [57] Suárez S, Carballa M, Omil F, et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters[J]. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 2008, 7: 125-138.
- [58] 张兰河, 田宇, 郭静波, 等. 微生物菌剂的构建及其在城市污水处理中的应用[J]. 化工进展, 2013, 32 (8): 1943-1948.
- [59] Telscher M J H, Schuller U, Schmidt B, et al. Occurrence of a nitro metabolite of a defined nonylphenol isomer in soil/sewage sludge mixtures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (20): 7896-7900.
- [60] 王占华, 许德玄, 张刚, 等. 低温等离子体氧化水中难降解有机物研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5 (3): 548-552.
- [61] 孙亚兵, 任兆杏. 非平衡态等离子体技术在环境保护领域的应用[J]. 环境科学研究, 1998, 11 (4): 24-26.
- [62] Magureanu M, Piroi D, Mandache N B, et al. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment[J]. *Water Research*, 2011, 45 (11): 3407-3416.
- [63] 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.
- [64] Hordern B K, Dinsdale R M, Guwy A J. The removal of pharmaceuticals and personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters[J]. *Water Research*, 2008, 43 (2): 363-380.