

研究论文

西安市某污水处理厂医药类污染物的分布与 迁移转化规律

张爱涛, 卜龙利, 李薛刚, 付金亭, 李 萍, 王晓昌
(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 对西安市某污水处理厂 A²/O 工艺和中负荷工艺布点监测, 以分析医药类污染物的分布与迁移转化规律。检测分析表明, 污水厂进水中含有非那西丁、吉非罗齐、咖啡因、氨基比林、降固醇酸和双氯芬酸等 6 种医药类污染物, 其浓度分别为 14.98 μg · L⁻¹、0.64 μg · L⁻¹、19.36 μg · L⁻¹、2.15 μg · L⁻¹、0.95 μg · L⁻¹ 和 1.35 μg · L⁻¹。研究发现, 两种工艺下双氯芬酸和吉非罗齐的去除率在 80% 左右, 非那西丁、咖啡因、氨基比林和降固醇酸去除率均大于 94%; 非那西丁和吉非罗齐的一级处理效果不明显。A²/O 曝气池对降固醇酸和氨基比林的去除效果好于中负荷曝气池。两种工艺污泥对 6 种医药污染物均有一定程度的吸附作用, 其中咖啡因的污泥吸附效果最好, 污泥浓度达到 1.42 μg · g⁻¹ (A²/O), 1.24 μg · g⁻¹ (中负荷); A²/O 工艺的污泥吸附能力是中负荷污泥的 2~4 倍。

关键词: 医药类污染物; 污水处理厂; 分布; 迁移转化

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2011.12.032

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 12-3518-07

Distribution and transformation regularity of pharmaceutical pollutants in a Xi'an sewage treatment works

ZHANG Aitao, BO Longli, LI Xuegang, FU Jinting, LI Ping, WANG Xiaochang
(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture
and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: Based on stationing monitoring and sampling analysis for a Xi'an sewage treatment works operating with A²/O process and medium loading process, the distribution and transformation regularity of pharmaceutical pollutants were studied. The results showed that there were six typical pharmaceuticals, Phenacetin, Gemfibrozil, Caffeine, Aminopyrine, Clofibrate acid and Diclofenac acids in flooding water at the concentrations of 14.98 μg · L⁻¹, 0.64 μg · L⁻¹, 19.36 μg · L⁻¹, 2.15 μg · L⁻¹, 0.95 μg · L⁻¹ and 1.35 μg · L⁻¹ respectively. And it was found that in both processes the removal efficiencies of Diclofenac acid and Gemfibrozil were about 80%, and over 94% another four pollutants could be removed. The removal efficiency for Clofibrate acid and Aminopyrine is higher in A²/O aeration process than in medium load one. Phenacetin and Gemfibrozil can not be significantly removed by primary treatment, but six typical pharmaceuticals can be obviously adsorbed by sludge for both A²/O and medium load processes,

2011-03-25 收到初稿, 2011-06-12 收到修改稿。

联系人: 卜龙利。第一作者: 张爱涛 (1983—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50838005); 陕西省教育厅自然科学专项 (09JK509)。

Received date: 2011-03-25.

Corresponding author: BO Longli, associate professor, bolongli@xauat.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50838005) and Shaanxi Province Education Department (09JK509).

especially for Caffeine, the concentrations in sludge was $1.42 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for A^2/O process, and $1.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for medium load process. The sludge adsorption capacity in A^2/O process was 2—4 times of that in medium load process.

Key words: pharmaceutical pollutants; wastewater treatment plant; occurrence; transfer-transformation

引 言

医药类污染物在生态系统中具有较强的持久性、生物累积性和缓慢的生物降解性等特点,长期存在于人体和水生、陆生生物体内,会给人类健康和生态环境带来潜在的危害^[1],残留在环境介质中的医药类污染物正在以各种方式影响着环境中的生物体^[2-4]。

Anne 等^[5]对塞纳河以及沿岸的污水处理厂进行了医药类污染物的检测,发现河水及污水处理厂废水中均含有萘普生、降固醇酸、布洛芬、痛可宁、吉非罗奇等物质; Santos 等^[6]对西班牙塞维利亚地区的污水处理厂进行了检测,发现污水厂进水中痛可宁、布洛芬和萘普生的平均浓度为 0.48, 93.6 和 $5.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水浓度为 0.56, 8.20 和 $2.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Koutsouba 等^[7]对希腊污水厂废水进行检测,发现进水中异丙安替比林、双氯芬酸的浓度分别为 $10 \sim 200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12 \sim 560 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水浓度为 0 和 $10 \sim 365 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; Stacie 等^[8]对美国污水处理厂的沉淀物进行了药物分析,发现布洛芬、萘普生和酮洛芬等药物的含量分别在 $10 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $103 \sim 104 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $500 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。随着国外对医药类污染物研究的逐步深入,有必要对国内污水中的医药类污染物进行检测及危害性研究。

Sui 等^[9]对北京四个污水处理厂出水中包括抗生素、消炎药、神经药在内的 13 种医药污染物进行了检测分析,发现医药类污染物的进水浓度在 $4.4 \sim 6.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,污水一级处理对医药污染物的去除率低,但二级处理的去除率则达到了 $12\% \sim 100\%$; Peng 等^[10]对广州珠三角地区河水中的 5 种医药污染物进行了检测分析,发现水杨酸、氯贝酸、布洛芬的最大浓度为 2098、248 和 $1417 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; Zhao 等^[11]对珠江三角洲石井河水样检测发现,氯贝酸、布洛芬、吉非罗齐、萘普生、扑湿痛、双氯芬酸的浓度分别为 17、685、19.8、125、24.6 和 $150 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。然而就作者所

知,西北地区还未开展这方面的研究工作。

鉴于医药污染物的毒性及其对人体潜在的危险,本研究对西安市某污水处理厂污水中医药类污染物的分布、迁移转化和水固相分配比例等进行了监测分析,期望为西北地区污水中医药类污染物的分布状况和后续的实验研究提供有价值的参考数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇,色谱纯,美国 Thermal; 非那西丁(PNT)(97%)、氨基比林(PMD)(97%)、2,4-二氯苯甲酸(97%)、吉非罗齐(GFZ)(99%)、双氯芬酸(DCF)(99%)、五氟苄基溴(99%)、降固醇酸(CA)(98%),美国 Sigma; 咖啡因(CAF)(99%),中国计量科学研究院,

GC-MS, Trace-MS, 美国热电; 氮吹仪, QGC-12T 型, 上海泉岛公司; 电热鼓风干燥箱, 101-2AB 型, 天津泰斯特仪器有限公司; 真空泵, SHB-III 型, 郑州长城科工贸有限公司; 电子分析天平, FA2104N, 上海民桥精密科学仪器有限公司; 固相萃取(SPE)装置, 美国 Supelco。

1.2 样品采集与预处理

西安市某污水处理厂主要处理西郊的工业和生活污水,两者比例为 7:3,污水厂有厌氧、缺氧和好氧(A^2/O)及中负荷好氧曝气(中负荷)两种工艺,每种工艺日处理水量均为 $5.5 \times 10^4 \text{ m}^3$,主要水质指标为: $\text{BOD} = 275 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD} = 560 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SS} = 265 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TN} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TP} = 1.113 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N} = 33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[12]。实验采样的时间为 2010 年 9 月,取样点 A~M 分布如图 1 所示。

污水水样在同一天采取,分装于玻璃瓶中 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏,调节水样 pH 至 2.5,离心后经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后进行固相萃取(SPE),洗脱后氮吹浓缩,GC-MS 测定前进行样品衍生化和测量。泥样直接酸化后进行超声萃取,萃取液氮吹浓缩,

表 2 医药类污染物的加标回收率

Table 2 Recovery and relative standard deviation of pharmaceuticals ($n=3$)

Pharmaceuticals	100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ recovery/%	300 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ recovery/%	500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ recovery/%	Average recovery/%	Relative standard deviation (RSD)/%
CA	71	91	96	86	15.4
PNT	82	99	82	87.7	11.2
CAF	82	88	115	95	18.5
GFZ	78	65	77	73.3	9.87
PMD	67	80	73	73.3	8.9
DCF	65	82	108	85	18.0

表 3 各构筑物医药污染物的浓度监测

Table 3 Concentration determination of pharmaceuticals in different treatment units

Pharmaceuticals	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$								
PNT	14.98	19.92	11.23	14.95	14.86	18.84	0.38	0.34	0.49	16.16	0.37	0.2	0.2
GFZ	0.64	1.20	1.00	1.57	0.77	0.91	0.59	0.13	0.14	0.98	0.65	0.1	0.06
CAF	19.36	25.36	13.26	14.24	12.89	14.12	0.61	0.54	1.42	13.89	0.46	0.46	1.24
PMD	2.15	1.99	1.71	1.83	1.46	1.46	0.20	0.10	0.46	1.55	0.79	0.02	ND
DCF	0.95	0.67	0.71	0.7	0.73	0.82	0.17	0.17	0.38	0.73	0.2	0.16	0.09
CA	1.35	1.63	1.50	2.00	1.21	1.22	0.08	0.08	0.43	1.38	1.10	0.06	0.17

Note: ND=not detected. Sampling sites A—M could be seen in Fig 1.

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、19.36 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2.15 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、0.95 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 1.35 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所有目标医药污染物检测浓度都比国外研究报道的高 1 个数量级^[15]。

分析认为，医药类污染物浓度偏高的原因可能是由于解热镇痛药物的滥用。我国已成为亚洲最大、世界第二的解热镇痛药生产和出口大国，2000 年产量为 6 万吨^[16]，解热镇痛片含有非那西丁、咖啡因和氨基比林等，这类药物的超剂量滥用导致人体没有吸收完全就排出体外，然后通过市政管网进入污水处理厂。另外，污水厂服务区内有一大型制药企业专门生产消炎药，其废水经处理后也排入该污水处理厂，这可能是导致医药类污染物浓度偏高的又一原因。 A^2/O 工艺和中负荷工艺二级出水中 6 种医药污染物的残留浓度分别在 80~540 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 20~460 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间，是国外出水检测结果的 2 倍以上^[7]。表 3 中细格栅出水浓度的升高是因为污泥脱水后的压滤液回流到了格栅前进水，初沉池进水浓度的升高是因为部分回流污泥与曝气沉砂池出水混合，原有被污泥吸附的医药污染物被重新释放到污水中，导致了初沉池进水浓度的升高。

由表 3 可以看出除中负荷污泥中没有检测到氨基比林外， A^2/O 和中负荷污泥对 6 种医药污染物均有一定程度的吸附作用，其中对咖啡因的吸附效果最好为 1.42 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (A^2/O)，1.24 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (中负荷)。分析污泥中医药类污染物吸附量可知，

A^2/O 污泥吸附量是中负荷污泥吸附量的 2~4 倍。氨基比林是吡唑酮类医药物较易被氧化^[17]，它的辛醇水分配系数 $\lg K_{ow}$ 为 1.0，酸度系数 pK_a 为 5.0，在污水中是离子态不易被污泥吸附，即使被吸附也会很快被好氧菌氧化降解掉。咖啡因 $\lg K_{ow}$ 为 -0.07，虽然也是溶于水，但其 $pK_a < 1$ ，所以咖啡因在污水中主要以分子态形式存在，根据 Gokulakrishnan 等^[18]的研究结果可以看出，咖啡因极易被污泥中含有的假单胞好氧菌、霉菌以及红球菌和克雷伯兼性厌氧菌在超出 20h 内降解掉，因为 A^2/O 和中负荷工艺的污泥停留时间均没有超过 20h，所以细菌等只是吸附了大量的咖啡因在其表面，并没有完全将其降解掉。 A^2/O 工艺污泥对目标医药污染物吸附效果良好是因为 A^2/O 工艺污泥中含有好氧菌、兼性厌氧菌和厌氧菌，比中负荷污泥单一的好氧菌具有更强的吸附能力，另外 A^2/O 工艺在曝气池出水中添加了氯化铁絮凝剂，同时 A^2/O 工艺沉淀池比中负荷沉淀池水力停留时间多 1h，这些都导致了 A^2/O 工艺污泥的医药污染物浓度偏高。

2.2 各构筑物医药污染物的去除率

根据表 3 数据，对医药类污染物在各构筑物中的去除率进行计算，结果如图 2 和图 3 所示。从图 2 可以看出，非那西丁、吉非罗齐、咖啡因、氨基比林和降固醇酸的生物去除效果显著，两种工艺下

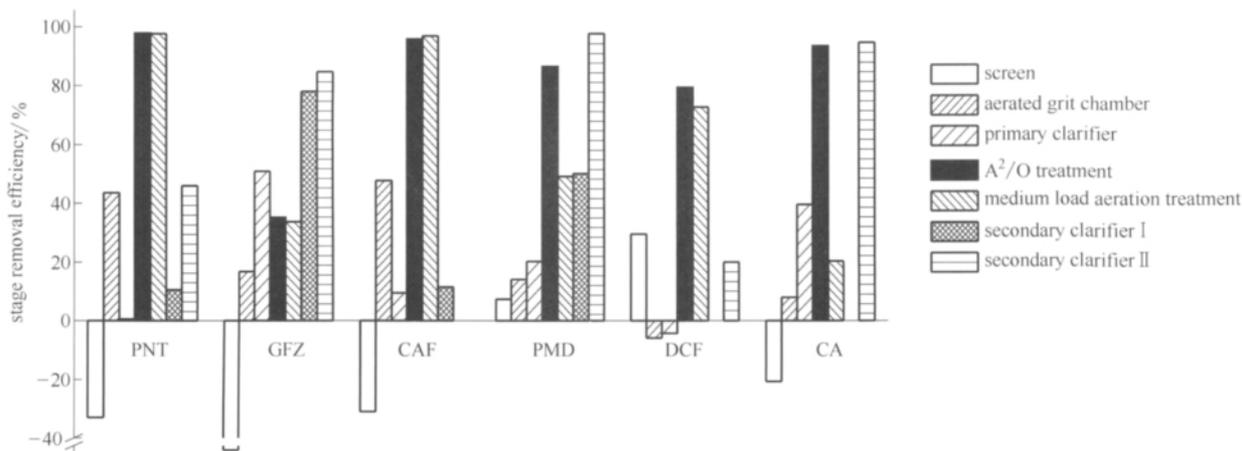


图 2 A²/O 工艺和中负荷工艺中医药污染物的去除对比

Fig. 2 Contrast of pharmaceutical removal efficiency in A²/O process and medium load process

双氯芬酸和吉非罗齐的降解率都在 80% 左右，而其他 4 种医药污染物的降解率均超过了 94%，这与文献 [19-21] 中相应医药污染物的去除率是一致的。图 2 中格栅的去除率的负值是因为含有目标医药物的污泥压滤液回流到了细格栅进水，曝气沉砂池对咖啡因和非那西丁去除效果最好，阶段去除率分别达到了 47.7% 和 43.6%，而双氯芬酸阶段性去除率则最低为 -5.9%。咖啡因和氨基比林均属活性医药污染物，易被氧化或还原去除掉，Thomas 等^[15] 推测医药污染物可被一级处理产生的酶代谢掉，双氯芬酸的 lgK_{ow} 为 4.15 不溶于水，容易被污水中的脂性颗粒吸附，所以通过曝气沉砂池又被重新释放出来。

由于污水处理厂部分污泥回流至初沉池，所以初沉池对医药类污染物除物理去除外还具有了一定的生物去除能力，吉非罗齐和降固醇酸初沉池的阶段去除率为 50.9% 和 39.5%，非那西丁和双氯芬酸则无明显去除效果。初沉池的水力停留时间 2.5 h，且属于一个厌氧环境，氧化性医药污染物非那西丁在厌氧环境下是很好的电子受体被还原去除，而具有长链羧基的双氯芬酸则为微生物提供了碳源而被氧化分解，另外降固醇酸 lgK_{ow} 为 2.57 易溶于有机相，所以生物吸附沉淀也起到了一定作用。A²/O 曝气池和中负荷曝气池对 6 种医药物质的去除率都很显著，非那西丁和咖啡因的阶段去除率达到了 95% 以上，降固醇酸和氨基比林的 A²/O 曝气池阶段去除率为 93.4% 和 86.3%，而中负荷曝气池则只有 20.3% 和 49%，原因可能是因为 A²/O 工艺中的兼性厌氧菌和厌氧菌对于难降解的医药污

染物起到了一定的预先降解和开环断链等共代谢作用，提高了它们的可生化性，另外 A²/O 曝气池的水力停留时间是 12.83 h、泥龄为 15.3 d，而中负荷的仅为 5.75 h 和 6.5 d，根据 Clara 等^[22] 的研究，随着污泥龄的增加，污泥会呈现生物化学的多功能性，泥龄 > 10 d 时大多数化合物已经被生物降解，而泥龄 ≤ 4 d 时则医药污染物几乎没有明显的降解，医药污染物的生物降解速率 K_{生物} 主要受微生物的多样性和污泥生物化学功能（如泥龄）的影响^[15]。由于 A²/O 系统微生物种类更多，泥龄更长，所以 A²/O 曝气池的生物降解速率 K_{生物} 大于中负荷的，A²/O 曝气池的去除效果更加良好。

由图 3 可以看出一级处理（包含初沉池在内）对咖啡因、氨基比林、双氯芬酸和降固醇酸都有一定效果，去除率分别为 33.4%、32.1%、23.2% 和 10%。Carballa 等^[23] 的研究表明，即便是低 pH 值下存在的酸性医药污染物，物化处理对其消减率也可达到 20%~70%，非那西丁和吉非罗齐一级处理效果不明显是因为它们的辛醇水分配系数 lgK_{ow} 过大，导致它们在水中不易溶解，在污水中主要吸附在脂性颗粒物上，通过曝气沉砂等机械作用反而又被释放出来，所以一级处理效果不明显。目标医药污染物超过 80% 都是在二级工艺去除掉的。

2.3 医药污染物的迁移转化分配比例

医药污染物的去除机理主要有：生物转化、吸附作用和气提作用，因为所测定的医药污染物沸点很高，大多数医药物质亨利系数 < 10⁻⁵，所以气提挥发忽略不计。根据污水厂实际处理水量和排泥量

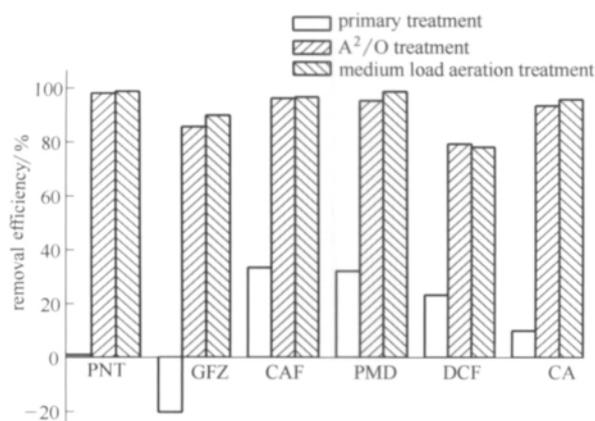


图 3 医药污染物的去除率

Fig. 3 Removal efficiency of pharmaceuticals

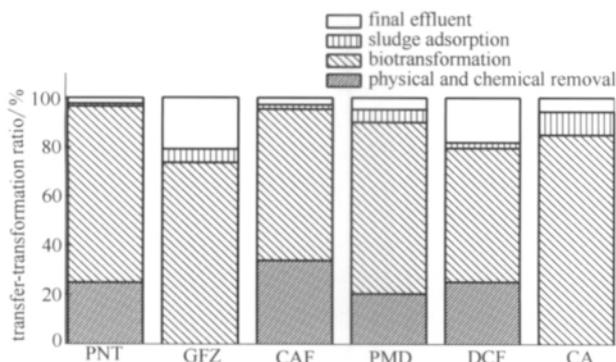
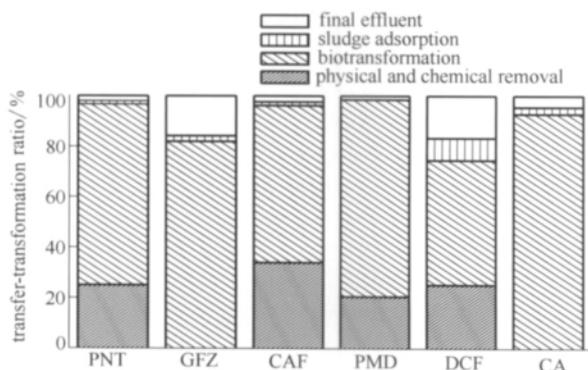
图 4 A²/O 工艺中医药污染物的迁移转化分配比例Fig. 4 Ratio of pharmaceutical transfer-transformation in A²/O process

图 5 中负荷工艺中医药污染物的去除分布

Fig. 5 Removal distribution of pharmaceuticals in medium load process water phase

等数据对医药污染物的迁移转化分配比例进行核算作图(图 4、图 5),其中物化去除部分只包括格栅和曝气沉砂去除不含初沉池。

由图 4 和图 5 可知,对于西安市某污水处理厂而言,目标医药类污染物生物转化效果最好的为吉

非罗奇和降固醇酸, A²/O 工艺和中负荷工艺中它们的分配比例分别为 73.67%、84.86% 和 81.95%、92.82%;吉非罗齐和降固醇酸物化去除部分在总体合算中所占比例可以忽略,为 0。终水外排分配比例最大的是吉非罗齐和双氯芬酸,在两种工艺中都超过了 15%。虽然出水中咖啡因浓度最高,但由于其进水浓度过大而使其终水外排所占比例仅为 2.7%。医药污染物的污泥吸附分配比例总体都很小, A²/O 工艺中污泥分配比例最大的为降固醇酸 9.56%,中负荷工艺中最大的为双氯芬酸 8.69%。初沉池和二沉池污泥主要通过微生物亲脂性细胞膜或悬浮固体的油脂部分与脂肪族和芳香族药物基团发生疏水性相互作用而对医药污染物进行吸收降解,另外医药污染物可以通过正价基团与微生物负价表面产生的静电作用而被吸附。A²/O 系统中好氧和兼性厌氧两大菌群为医药污染物提供了更多的亲脂性细胞膜和负价表面,从而更有利于医药污染物被微生物吸收和转化。由图 4 和图 5 可以看出目标医药物质的分配比例中污泥吸附所占比例很小,是因为城市污水处理系统中化合物的固液分离系数 $K_d \leq 0.33 \text{ L} \cdot (\text{g SS})^{-1}$ [24],很少能够通过吸附达到去除目的,因此污水处理中的吸附作用不能去除所研究的大多数药品。

3 结 论

(1) 利用固相萃取联合 GC-MS 衍生技术监测污水中痕量目标医药污染物方法是可行的,检测结果可为城市污水的深度处理和利用提供基础数据。西安市某污水处理厂进水中目标医药类污染物的浓度为 0.95~19.36 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,比文献报道的浓度高出 1 个数量级;出水浓度在 80~540 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,是国外检测结果的 2 倍以上。

(2) 污水处理厂 A²/O 工艺对 6 种医药类污染物均有良好的去除效果,其中两种工艺下双氯芬酸和吉非罗齐降解率都在 80% 左右,而其他四种目标医药污染物的降解率则都超过了 94%。吉非罗齐和降固醇酸主要是生物去除,物化去除效果不显著。降固醇酸和氨基比林的 A²/O 曝气池阶段去除率为 93.4% 和 86.3% 好于中负荷曝气池去除率 20.3% 和 49%。

(3) A²/O 和中负荷污泥对 6 种医药污染物均有一定程度的吸附,其中污泥吸附量最大的为咖啡因 1.42 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (A²/O 工艺)。分析可知 A²/O

工艺的污泥吸附量是中负荷污泥的 2~4 倍。A²/O 系统泥龄是中负荷泥龄的 2 倍, 污泥生物化学功能更好。

(4) 6 种医药类污染物的去除分配比例表明医药污染物的去除主要是通过生物转化作用来实现的。

References

- [1] Dai Chaomeng, Zhou Xuefei, Zhang Yalei, *et al.* Research advancements in potential risk of PPCPs of environmental media [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31 (2): 77-80
- [2] Ferrari B, Paxeus N, Giudice R L, *et al.* Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 55: 359-370
- [3] Grung M, Kallqvist T, Sakshaug S, *et al.* Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 71: 328-340
- [4] Quinn B, Gagne F, Blaise C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389: 306-314
- [5] Anne Togola, Hélène Budzinski. Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC-MS [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 388: 627-635
- [6] Santos J L, Aparicio I, Callejón M, *et al.* Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 1509-1516
- [7] Koutsouba V, Heberer Th, Fuhrmann B, *et al.* Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 69-75
- [8] Stacie L Rice, Siddhartha Mitra. Microwave-assisted solvent extraction of solid matrices and subsequent detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 589: 125-132
- [9] Sui Qian, Huang Jun, Deng Shubo, *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
- [10] Peng Xianzhi, Yu Yiyi, Tang Caiming, *et al.* Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2008, 397: 158-166
- [11] Zhao Jianliang, Ying Guangguo, Wang Li, *et al.* Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407: 962-974
- [12] Wang Sheping (王社平), Wang Zunxue (王尊学), Zheng Qin (郑琴), *et al.* Xi'an Dengjiacun sewage treatment plant engineering design [J]. *Water & Wastewater Engineering (给水排水工程)*, 2001, 27 (5): 1-5
- [13] Koutsouba V, Heberer T, Fuhrmann B, *et al.* Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 69-75
- [14] Qi Wenqi (齐文启), Sun Zongguang (孙宗光). Monitoring of Trace Organic Pollutants (痕量有机污染物的监测) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 30-100
- [15] Thomas A Ternes, Adriano Joss. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances [M]. Shanghai: Tongji University Press, 2009
- [16] Zhang Lun. Anti-inflammatory drugs market outlook [J]. *Shanghai Food and Drug Information Research*, 2004, 73 (2): 27-31
- [17] Cui Fude (崔福德). Pharmacy (药剂学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2004
- [18] Gokulakrishnan S, Chandraraj K, Gummadi S N. Microbial and enzymatic methods for the removal of caffeine [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 37: 225-232
- [19] Ngoc Han Tran, Taro Urase, Osamu Kusakabe. The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171 (1/2/3): 1051-1057
- [20] Angela Yu-Chen Lin, Tsung-Hsien Yu, Shaik Khaja Lateef. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167: 1163-1169
- [21] Paul M Thomas, Gregory D Foster. Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24 (1): 25-30
- [22] Clara M, Kreuzinger N, Strenn B, *et al.* The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater plants to remove micropollutants [J]. *Water Research*, 2005, 39: 97-106
- [23] Carballa M, Omil F, Lema J M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment [J]. *Water Research*, 2005, 39: 4790-4796
- [24] Thomas A Ternes, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. *Environment Science Technology*, 2004, 38: 393A-399A