

臭氧-过硫酸盐联合高级氧化法降解水中抗生素

张 媛 伏 凯

中国城市建设研究院有限公司 北京 100120

摘 要: 为提高典型抗生素磺胺二甲基嘧啶 (SFD) 在纯水和污水中的降解效率, 此文建立了臭氧-过硫酸盐联合高级氧化法用于抗生素的降解实验。在研究比较的基础上, 考察了影响抗生素降解速率的关键因素。经过 20 分钟的反应时间内, 臭氧可以有效去除水中的抗生素, 而 PS 工艺对抗生素的去除效果并不理想。增加臭氧发生速率或增加 PS 浓度都会促进联合高级氧化法降解抗生素的速率; 增加抗生素的初始浓度则会降低降解速率。溶液的 pH 值会影响抗生素在联合高级氧化法中的降解速率 (pH 值越高, 降解速率越高)。联合高级氧化法作为一种典型的高级氧化工艺, 不仅能更有效地去除水中的抗生素, 而且反映了两者之间的协同作用。此外, 通过对污水的实验, 发现污水中的一些阴离子会促进或抑制高级氧化法降解抗生素的效率。这可能是因为这些阴离子影响了 $\cdot\text{OH}$ 的生成过程。

关键词: 高级氧化法; 抗生素; 臭氧; 过硫酸盐

Degradation of Antibiotic in Water by Ozone Persulfate combined with Advanced Oxidation

Yuan Zhang, Kai Fu

China Urban Construction Research Institute Co., Ltd, Beijing 100120, China

Abstract: In order to improve the degradation efficiency of sulfadiazine (SFD) in pure water and sewage, a combined ozone persulfate advanced oxidation method was established for the degradation of antibiotics. On the basis of comparison, the key factors affecting the degradation rate of sulfadiazine were investigated. After 20 minutes of reaction time, ozone can effectively remove sulfadiazine in water, but PS process is not ideal for the removal of sulfadiazine. Increasing the ozone generation rate or PS concentration can promote the degradation rate of sulfadiazine, while increasing the initial concentration of sulfadiazine will reduce the degradation rate. The pH value of the solution affects the degradation rate of sulfadiazine in the combined advanced oxidation process (the higher the pH value, the higher the degradation rate). As a typical advanced oxidation process, the combined advanced oxidation process can not only remove sulfadiazine more effectively, but also reflect the synergistic effect between them. In addition, some anions in wastewater can promote or inhibit the degradation efficiency of antibiotics by advanced oxidation process. This may be because these anions affect the formation of $\cdot\text{OH}$.

Keywords: Advanced; Oxidation; Sulfadiazine; Ozone; Persulfate

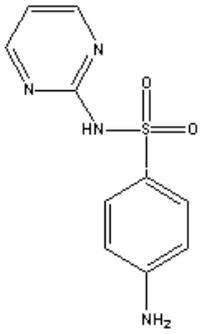
前言

由于人类的生命活动, 药品及个人护理产品源源不断的被排放到环境中, 这类化合物由于可以在低浓度下显示出一定的生物化学活性和毒性而被人们所关注^[1-3]。根据用途的不同, 药品及个人护理产品可大致分为几大类如激素、抗生素和非甾体类抗炎药^[4]。药品及个人护理产品可通过直接和间接两种途径进入环境, 如工业、医院, 家庭和废水处理厂等^[5, 6]。虽然与持久有机物比较污染物 (pops) 相比药品及个人护理产品的半衰期较短, 但由于人类、牲畜和水产养殖的持续使用药品及个人护理产品仍然显示为持续存在于环境的特性, 大量的药品及个人护理产品持续的输入导致了严重威胁着人类健康和生态环境。

抗生素 (SFD) 是一种广谱抗菌药物, 由于其优良的抑菌性能抗生素被广泛应用于人类和兽药中。近年来, 我国磺胺类药物的产量已达到每年 $2\sim 5 \times 10^7$ 公斤。在临床医学中, 抗生素通常用于预防和治疗由细菌感染引起的疾病, 由于其蛋白结合率低, 易扩散到脑脊液中, 抗生素还可用于治疗细菌性脑膜炎 (如脑膜炎球菌)。作为一种常用的磺胺类抗生素, SFD 在废水处理厂、牧场和地表水等不同的环境分区中经常被检测到。SFD 在水中具有高溶解度 (77 mg/L) 和流动性, 在生物体内不能完全代谢, 约有 60%~90% 的抗生素以代谢产物或原始化合物的形式排泄到水源中。尽管 SFD 在环境水中的浓度较低, 但仍难以实现快速完全降解。

表 1 抗生素的性质

Tab.1 Properties of sulfadiazine

性质	抗生素
物质结构	
分子式	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S
摩尔质量	250.276 g/mol
化学名称	N-2-嘧啶基-4-氨基苯磺酰胺
物理形态	固体
熔点	255.5 °C

由于抗生素的化学性质稳定，传统的生物处理效果不佳。高级氧化技术（AOPs）技术被广泛应用于 SFD 污染水体的修复。因此，近年来 AOPs 在各种难降解污染物的去除中得到了广泛的应用，引起了国内外学者的关注。AOP 降解有机物的机制有两种。一是直接反应，即氧化剂直接与水中的有机物发生反应，另一种是间接反应，即氧化剂生成羟基或硫酸根自由基等带有强氧化性的物质，这些强氧化物质再与有机物进行反应，从而移除水中有机物。

在本研究中，利用臭氧与过硫酸盐结合的方式，来探究这种新型联合高级氧化法去除抗生素的效率。考察了不同臭氧速率、过硫酸盐浓度、抗生素初始浓度、pH 值、污水中不同阴离子对联合高级氧化法降解 SFD 效率的影响。本研究还跟踪检测了联合高级氧化法降解 SFD 过程中 TOC 变化情况，以探究新型高级氧化法中 SFD 的矿化程度。

一、材料与方法

1. 实验材料

实验试剂：抗生素（C₁₀H₁₀N₄O₂S），浓度 0.1Mm；过硫酸钾（K₂S₂O₈），浓度 100mM；硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃），浓度 1M；氢氧化钠（NaOH），浓度 0.1mM；盐酸（HCl），浓度 0.1mM。实验中所用到的其他试剂均为分析纯或优级纯。溶液均由 Milli-Q 超纯水仪制备的超纯水进行配制。

为了探讨抗生素在污水中的降解特性，对污水性质进

行了研究。

本论文以北京市高碑店污水处理厂为研究对象，对污水进行了收集，下表显示了污水的特性，并测定了各离子在水中的浓度和 pH，经测定污水 pH 为 6.550。

表 2 污水中离子及其浓度

Tab.2 Ions and concentrations in sewage

离子 (mg/L)	
SO ₄ ²⁻	567.9
PO ₄ ³⁻	2
Br ⁻	13.3
Cl ⁻	3750
NO ₃ ⁻	0.127
NO ₂ ⁻	1.1
金属 (mg/L)	
Cr	<0.006
Cu	0.019
Fe	<-0.994
Pb	<0.019
Zn	0.05
As	<-0.015
Cd	<-0.013
Mg	>149.171
Mn	<-1.251
Sr	0.976
Ca	66.986
Ni	<-0.009
Co	<-0.021
K	>96.000
Sb	<0.002
Se	0.01

2. 实验仪器与方法

实验在清华大学水质分析实验室进行，整个实验均在室温下进行。在 2000ml 烧瓶中制备 0.01mM 抗生素溶液。抗生素降解实验在一个 500 毫升的气体洗气瓶中进行，洗气瓶中添加不同浓度抗生素，不同浓度的氧化剂（PS）并通入不同速率的臭氧气体的以探究联合高级氧化法降解抗生素的性能。整个实验持续了 10 分钟，每 2 分钟取 3 毫升样品。在样品注入样品瓶之前，在每瓶中均添加 Na₂S₂O₃（浓度为 1M/L，0.5mL）作为反映停止试剂。臭氧气体由臭氧发生器产生，经导管扩散，通过调节臭氧流量控制臭氧浓度。基于臭氧的高级氧化法降解抗生素实验装置简易装置图如下所示：

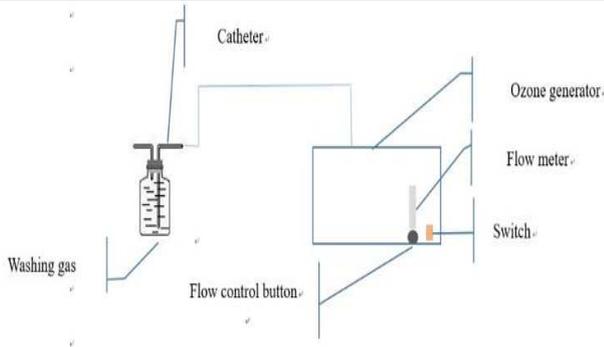


图 1 联合高级氧化法降解抗生素实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for degradation of SFD by AOP

3. 分析方法与数据处理

在降解过程结束后，用高效液相色谱（HPLC）法测定抗生素的残留量。流动相由 50%乙腈（ACN）和 50%的 10mm KH_2PO_4 溶液组成，加入 H_3PO_4 溶液使流动相 pH 值保持在 3。洗脱流速设定为 1 ml/min，每次向 HPLC 中注入 10 μL 样品，紫外探测器的波长设置为 265nm。抗生素的峰出现在 3.05 分钟时，分析时记录峰面积以比较抗生素的浓度。通过比较特定时间的峰面积和实验开始时的峰面积来计算降解率。利用全自动 TOC 检测仪测定降解过程中抗生素 TOC 变化情况，以探究联合高级氧化法中抗生素矿化程度。

实验所得的数据利用 EXCEL 和 Origin 软件进行降解速率图的制作。为了更清楚地研究降解率，采用一级反应动力学方程对 O_3/PS 降解抗生素的实验数据进行拟合，一级反应动力学方程见式：

$$-\frac{dc}{dt} = K * C$$

其中：C 为 t 时刻抗生素浓度，mmol/L；t 为时间，min；dc/dt 为抗生素降解速率；K 为降解过程的一级反应动力学常数， min^{-1} 。

二、结果与讨论

1. 臭氧降解抗生素

实验在室温下进行，溶液的 pH 值为 5.4，抗生素的初始浓度为 0.03mM。实验研究了不同臭氧发生速率（0.2L/min、0.5L/min、1L/min、1.2L/min 和 1.5L/min）对水中抗生素臭氧降解的影响，其结果如下图：

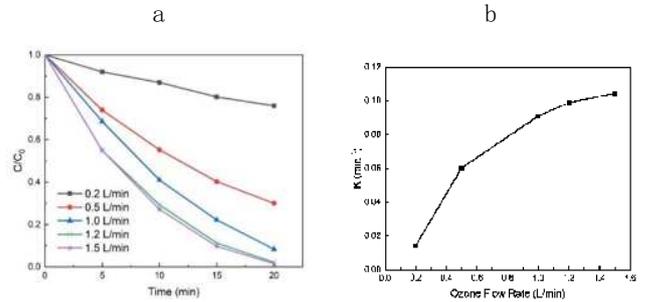


图 2 (a) 纯水中臭氧发生速率对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

(b) 纯水中臭氧发生速率对反应速率常数的影响

Fig. 2 (a) Effect of O_3 generation rate in pure water on SFD degradation by AOP

(b) Effect of O_3 generation rate on reaction rate constant in pure water

结果表明，臭氧能在 10 分钟内有效地去除水中的抗生素。这是因为抗生素含有苯环和碳氮双键等富含电子的基团，而臭氧具有亲电子的特点，容易与富含电子的基团反应并将 SDZ 从水中除去。从图中可以看出，抗生素的降解速率随臭氧浓度的升高而增大，但从 1.2L/min 的降解速率下降，这是因为随着臭氧浓度的增加，臭氧传质过程加快，水中溶解臭氧浓度增加。在相同浓度下，抗生素降解过程中会有更多的臭氧参与，从而加速抗生素的降解速度 25。但随着臭氧浓度流量的增加，臭氧的利用率急剧下降，导致臭氧降解速率降低。

2. 过硫酸盐降解抗生素

实验设定了不同浓度的 PS 用以降解纯水中 SFD，以探究抗生素降解的最佳 PS 浓度。不实验在室温下进行，溶液的 pH 值为 5.4，抗生素的初始浓度为 0.03mM。研究了不同 PS 浓度（0.1mM、0.3mM、0.6mM、1.5mM 和 3mM）对 PS 降解水中抗生素的影响，结果如下：

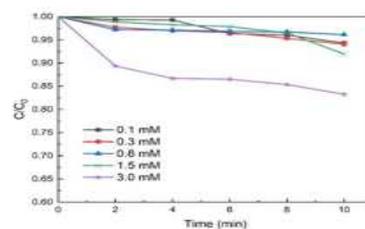
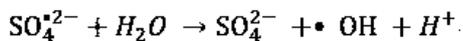


图 3 纯水中 PS 浓度对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

Fig. 3 Effect of PS concentration in pure water on SFD degradation by AOP

根据以往有关于硫酸根自由基高级氧化法的研究和溶液的 pH 值， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 通过以下途径释放出 $\cdot\text{OH}$ (26)：



·OH 的释放促进了抗生素的去除速率。与臭氧相比, 过硫酸盐对 SFD 的去除效率较低。在低浓度 (0.1mM、0.3 mM、0.6 mM 和 1.5 mM) 下, PS 的氧化效果并不明显。在整个氧化过程 (10 分钟), 大约只有小于 10% 的 SFD 被降解。结果表明, 在较低浓度下, 过硫酸盐不会产生足够的 $SO_4^{\cdot-}$ 来降解 SFD。然后, 当 PS 浓度增加到 3 mM 时, 反应速率从 1.5 mM 急剧变化到 3 mM。这种现象表明, 当浓度上升到 3 mM 时, 过硫酸盐释放出足够的 $SO_4^{\cdot-}$ 用于抗生素的降解。

3. 抗生素初始浓度对联合高级氧化法降解抗生素的影响

为了验证 SFD 初始浓度对联合高级氧化法降解抗生素的影响, 本实验设置了不同的 SFD 初始浓度 (0.03mM、0.01mM、0.005mM、0.0025mM), 以确定联合高级氧化法去除抗生素的最佳初始浓度。实验设定了不同的初始浓度来降解抗生素, 整个实验在室温下进行, 溶液 pH 值为 5.4, PS 浓度为 3mM, 臭氧流量设定为 1L/min, 其结果如下:

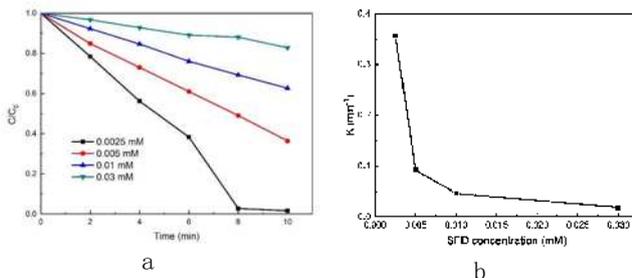


图 4 (a) 纯水中 SFD 初始浓度对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

(b) 纯水中 SFD 初始浓度对反应速率常数的影响

Fig. 4 (a) Effect of initial concentration of SFD in pure water on degradation of SFD by AOP

(b) Effect of initial concentration of SFD in pure water on reaction rate constant

根据实验数据图表, 我们可以了解到。抗生素的降解速率随着抗生素初始浓度的增加而降低。这是因为随着抗生素初始浓度的增加, 在固定浓度的气态臭氧和过硫酸钾条件下, 可用于降解 SFD 的氧化剂数量越来越少, 最终导致抗生素降解速率的降低。因此在后续研究中, 将抗生素的初始浓度设定为 0.03mM, 以便于研究和实际抗生素废水中的浓度。

4. 过硫酸盐浓度对联合高级氧化法降解抗生素的影响

为探究联合高级氧化法去除抗生素的最佳 PS 浓度。

实验在 PS、臭氧共存的环境下设置了不同浓度的 PS (0mM、0.1 mM、0.3mM、0.6 mM、3mM) 以降解纯水中抗生素。整个实验在室温下进行, 溶液的 pH 值为 5.4, 抗生素的初始浓度为 0.03 mM, 臭氧流量设定为 1.5L/min, 并对结果进行了分析, 实验结果如下所示:

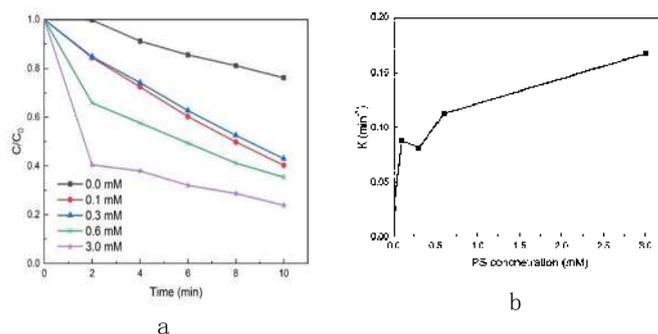


图 5 (a) 纯水中过硫酸盐浓度对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

(b) 纯水中过硫酸盐浓度对反应速率常数的影响

Fig. 5 (a) Effect of persulfate concentration in pure water on SFD degradation by AOP

(b) Effect of persulfate concentration on reaction rate constant in pure water

从图中可以看出, 在 PS 浓度为 0.1 mM 和 0.3 mM 的条件下, 联合高级氧化法降解 SFD 的效果相似。在这两种条件下, 待反应 10 分钟结束时有 50% 的 SFD 被去除。随着 PS 浓度的逐渐增加, SFD 的去除效果增强。当 PS 浓度达到 3mM 时, SFD 的降解效率达到 70%。该过程的反应一级速率常数也随着 PS 浓度的升高而增大。这种情况可能是由于随着 $SO_4^{\cdot-}$ 的增加导致更多的 ·OH 生成, 从而促进降解过程。

5. 臭氧发生速率对联合高级氧化法降解抗生素的影响

通过设定不同的臭氧流量 (0L/min、0.2 L/min、0.5 L/min、1 L/min 和 1.5 L/min), 找出联合高级氧化法去除抗生素的最佳臭氧发生速率。实验在室温下进行, 溶液 pH 值为 5.4, 抗生素初始浓度为 0.03 mM, PS 浓度为 3 mM。研究了不同臭氧发生速率对联合高级氧化法降解水中抗生素的影响, 结果如下:

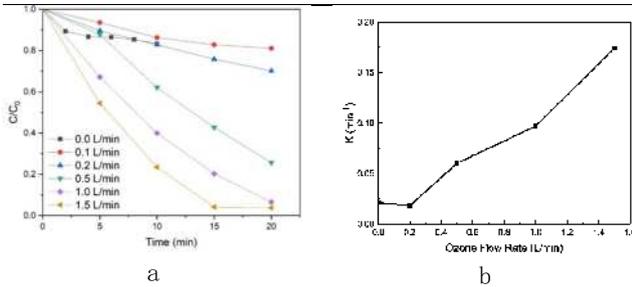


图 6 (a) 纯水中臭氧发生速率对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

(b) 纯水中臭氧发生速率对反应速率常数的影响

Fig. 6 (a) Effect of O_3 generation rate in pure water on SFD degradation by AOP

(b) Effect of O_3 generation rate on reaction rate constant in pure water

臭氧能在 20 分钟的反应时间内有效地去除水中的抗生素。这是因为 SFD 中含有苯环和碳氮双键等富含电子的基团，而臭氧具有亲电特性，容易与富含电子的基团反应并将 SFD 从水中除去。从图中可以看出，随着臭氧发生速率的增加，抗生素的降解速率增加。这一现象表明，与单独使用的臭氧系统不同，联合高级氧化法降解 SFD 的速率随着臭氧浓度的增加而不断增加，反应的一级反应速率常数也独断增加。这一现象表明，在该系统中 PS 的存在对臭氧降解污染物有一定的促进作用。随着臭氧发生速率持续升高，反应体系中可利用的强氧化性物质增多，使得反应速率增加。

6.pH 值对联合高级氧化法降解抗生素的影响

为探索联合高级氧化法降解 SFD 的最佳 pH 值。实验设定了不同的 pH 值 (3.5、5、6.5、8、9.5) 来降解抗生素。实验在室温下进行，抗生素初始浓度为 0.03 mM，PS 浓度为 3 mM，臭氧流速设定为 1.5L/min，实验结果如下：

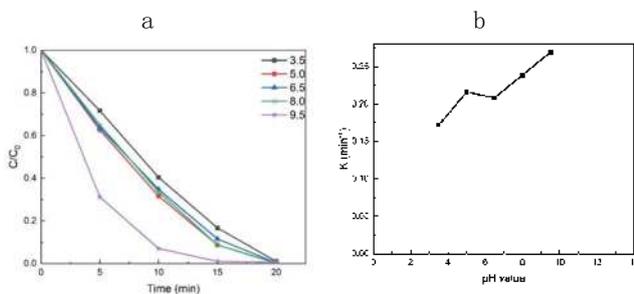


图 7 (a) 纯水中 pH 值对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

(b) 纯水中 pH 值对反应速率常数的影响

Fig. 7 (a) Effect of pH value in pure water on SFD degradation by AOP

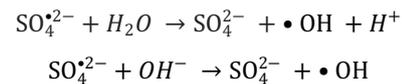
(b) Effect of pH value on reaction rate constant in pure water

从上图可以看出，当反应进行到 20 分钟时，不同的 pH 条件下 SFD 降解速率分别为 98.95%、99.62%、99.6%、99.84%和 99.36%。根据反应的一级速率常数图像，当初始 pH 值从 6.5 增加到 9.5 时，联合高级氧化法去除 SFD 的效果呈上升趋势。

这是由于当 pH 值的增加，溶液对 $\cdot OH$ 的诱导作用增大，因而大大加快了臭氧分解产生 $\cdot OH$ 的速度，溶液中 $\cdot OH$ 的浓度显著提高，有效地提高了 SFD 的降解速率。

在联合高级氧化法降解 SFD 的过程中，过硫酸盐经过一系列化学反应生成具有高氧化还原电位的强氧化剂 $S_2O_8^{2-}$ (27)。在实际情况下，在 SFD 溶液中过硫酸盐在酸性条件下可以分解成硫酸盐自由基(28)。

在实验过程中，通过在溶液中添加 HCl 或 NaCl 以改变溶液的 pH 条件，根据以往的研究，我们可以到，在不同 pH 条件下过硫酸根通过不同的形式生成羟基自由基。在碱性条件下， $SO_4^{\cdot 2-}$ 主要通过与氢氧根发生反应的方式生成羟基自由基，而在任何 pH 条件下均有 $SO_4^{\cdot 2-}$ 与水分子直接反应生成羟基自由基，其反应方程式如下所示：



基于以上反应，我们可以得出结论：在碱性条件下，降解效率的提高是因为产生了更多的 $\cdot OH$ ，而在中性条件下降解效率的下降可能是自由基清除剂反应的结果(29)。

7.污水中阴离子对联合高级氧化法降解抗生素的影响

在纯水中加入了六种不同种类、不同浓度的阴离子，以了解出水中不同阴离子对联合高级氧化法降解抗生素的影响。在实验过程中，向反应系统中加入了 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 NO_2^- 。实验在室温下进行，溶液 pH 值为 5.4，PS 浓度为 3mM，抗生素初始浓度为 0.03mM，臭氧流速设定为 1.5L/min。离子浓度分别为： $[SO_4^{2-}] = 5.915$ mM， $[PO_4^{3-}] = 0.002$ mM， $[Br^-] = 0.166$ mM， $[Cl^-] = 105.63$ mM， $[NO_3^-] = 0.002$ mM 和 $[NO_2^-] = 0.024$ mM。其实验结果如下图所示：

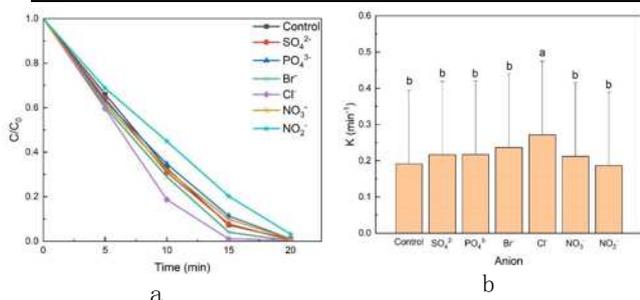


图 8 (a) 污水中阴离子对联合高级氧化法降解 SFD 的影响

(b) 污水中阴离子对反应速率常数的影响

Fig. 8 (a) Effect of anions in sewage on SFD degradation by AOP

(b) Influence of anions in sewage on reaction rate constant

如上述结果我们可以得出，反应进行到 20 分钟时，与对照组相比，加入不同阴离子的联合高级氧化法体系中各 SFD 的降解效率都在 90% 以上。为对实验结果进行显著性分析，每组实验设置至少三个重复。根据上述图像可得，含有阴离子 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 和 NO_2^- 的系统 SFD 降解速率均低于对照组，说明这三种阴离子均对联合高级氧化法有抑制作用。相比之下，其他三种阴离子 (Br^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-}) 对该体系有促进的作用。

对于 Cl^- ，过硫酸盐自由基能够将其氧化成具有强氧化性的次氯酸根，因此 Cl^- 可能通过非自由基途径或硫酸盐自由基途径参与 SFD 的分解。可以看出，在该体系中，次氯酸根加速了 SFD 的去除。而在 Br^- 存在的条件下，根据以往的研究，含有 Br^- 的高级氧化法降解有机物的体系中， Br^- 的存在显著地减少了羟基自由基和过硫酸盐自由基的数量。

8. 污水中不同高级氧化法降解抗生素效率探究

为比较污水中不同途径降解 SFD 的效率，实验设置了三种不同的方式，即单独使用臭氧、单独使用过硫酸盐 and 臭氧过硫酸盐联合使用的方式。实验在室温下进行，抗生素初始浓度为 0.03 mM，PS 浓度为 3 mM，臭氧流速设定为 1.5L/min，其实验结果如下：

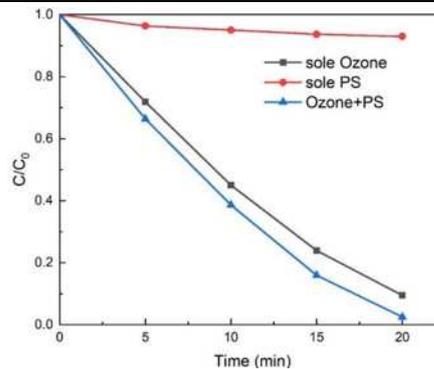


图 9 不同氧化途径降解 SFD 速率的比较

Fig. 9 Comparison of SFD degradation rates by different oxidation pathways

结果表明，PS 通过直接氧化和过硫酸根自由基氧化机制对抗生素的降解效率较低。针对实验结果对三种氧化工艺进行了比较，实验进行到 20 分钟后，单独使用臭氧、单独使用 PS 和臭氧过硫酸盐联合使用的方式 SFD 去除率分别为 90.55%、7% 和 97.49%，这表明臭氧过硫酸盐联合使用的新型高级氧化法相比于单独使用两种氧化剂的方法具有明显的优势性。

9. 联合高级氧化法降解抗生素过程中 TOC 变化情况

为比较纯水与污水环境下降解过程中抗生素的矿化程度，实验测定了 20 分钟内降解过程中的 TOC 浓度变化情况。实验在室温下进行，抗生素初始浓度为 0.03 mM，PS 浓度为 3 mM，臭氧流速设定为 1.5L/min，其实验结果如下：

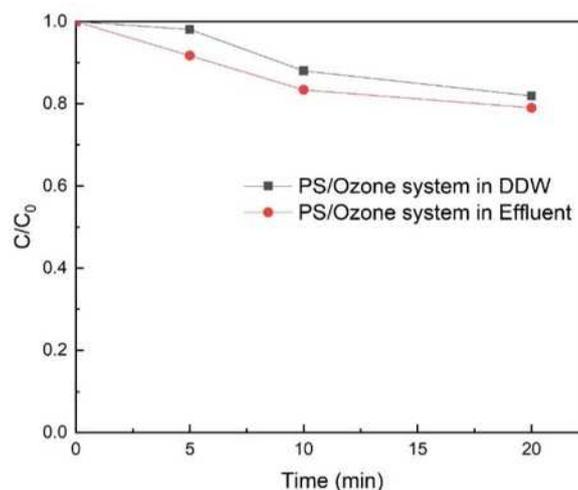


图 10 抗生素在污水和纯水中矿化程度

Fig. 10 Mineralization degree of sulfadiazine in sewage and pure water

由上述结果可得，在反应进行到第 20 分钟时，两个体系中的 TOC 浓度均有所下降。在整个过程中，两个体系

的 TOC 降解过程有着一定得相似性。在最初的 10 分钟，总有机碳浓度持续下降，其降解速率最大，在随后的 10 分钟，总有机碳浓度继续下降，但降解速率变小。这种情况可能是由于降解过程中中间产物的产生和增加引起的。

四、结论

本研究中设定的臭氧-过硫酸盐联合高级氧化法可有效降解抗生素，其降解效果明显优于单独使用臭氧或抗生素的降解体系。在联合高级氧化法降解抗生素的体系中，诸多因素影响着体系中抗生素去除速率。通过研究我们发现：抗生素初始浓度、臭氧发生速率与过硫酸盐浓度都明显影响着降解速率。较低的抗生素初始浓度、较高的臭氧发生速率和过硫酸盐浓度均有利于抗生素的降解。随着溶液 pH 升高体系中抗生素降解速率增大。

本文建立的联合高级氧化法在污水中依然具有一定的优势，其降解效果高于单独使用臭氧或过硫酸盐。污水中不同的离子对联合高级氧化法降解抗生素的影响也不尽相同，例如氯离子可以促进降解过程，而相反亚硝酸根会抑制降解过程。在联合高级氧化法的作用下，抗生素在污水中的矿化程度高于在纯水中的矿化程度。

参考文献：

[1] Application of Ozonation, UV Photolysis, Fenton Treatment and other Related Processes for Degradation of Ibuprofen and Sulfamethoxazole in Different Aqueous Matrices %J Journal of Advanced Oxidation

Technologies.15(2):354-64.

[2] Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B, Coronado JM, Malato S, Maldonado MI. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant.103(3-4):294-301.

[3] Klamerth N, Rizzo L, Malato S, Maldonado MI, Agüera A, Fernández-Alba AR. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents.44(2):0-554.

[4] Ziylan A, Ince NH. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes.187(1-3):24-36.

[5] Buser HR, Poiger T, Muller MD. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. Environmental Science & Technology. 1999;33(15):2529-35.

[6] Lee HB, Peart TE, Svoboda ML. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography - mass spectrometry.1094(1-2):122-9.

通讯作者信息

通讯作者：张媛，女，1988 年出生，山东人，工程师。主要研究方向为固体废弃物理技术等。