



高级氧化技术处理抗生素及其抗性基因的研究进展

戚徐健¹, 魏凡皓², 樊佳炜³

(1. 信息产业电子第十一设计研究院科技工程股份有限公司华东分院, 江苏无锡 214063;
2. 江苏省建筑设计研究院有限公司, 江苏南京 210019; 3. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400044)

[摘要] 抗生素具有难降解特性, 随着抗生素的广泛使用, 其在水环境中的含量日益增加。由于传统污水处理厂无法高效去除污水中的抗生素, 抗生素残留及活性污泥的营养环境为抗生素抗性细菌(ARB)的增殖和抗生素抗性基因(ARGs)的转移创造了有利条件。同时, 氯化、臭氧氧化、紫外辐射等化学氧化和消毒工艺对 ARB 和 ARGs 的去除效率较低, 某些情况下甚至会诱发抗生素耐药性的发展。近年来, 高级氧化技术(AOPs)处理抗生素废水的相关研究受到研究者的广泛关注。在控制抗生素耐药性的蔓延、降低环境风险方面, AOPs 发挥了重要作用。对抗生素废水的理化特性进行介绍, 综述了不同高级氧化工艺在抗生素废水处理过程中对污染物的去除效率、降解机理和降解途径等。此外, 评估了废水处理中化学氧化工艺、消毒工艺、高级氧化工艺对 ARB 和 ARGs 的去除效果。最后, 探讨了抗生素废水的高级氧化处理过程中存在的关键问题, 并给出建设性意见。

[关键词] 抗生素废水; 高级氧化技术; 抗生素抗性细菌; 抗生素抗性基因

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0055-10

Research progress on treatment of antibiotics and their resistance genes by advanced oxidation technologies

QI Xujian¹, WEI Fanhao², FAN Jiawei³

(1. Eastern China Branch, The IT Electronics Eleventh Design & Research Institute Scientific and Technological Engineering Corporation Ltd., Wuxi 214063, China; 2. Jiangsu Provincial Architectural D & R Institute Ltd., Nanjing 210019, China; 3. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Antibiotics have refractory properties and their contents in aqueous environment are increasing with the widespread use of antibiotics. Since traditional wastewater treatment plants cannot efficiently remove antibiotics from wastewater, residual antibiotics and the nutrient environment of activated sludge create favorable conditions for the proliferation of antibiotic-resistant bacteria (ARBs) and the transfer of antibiotic-resistant genes (ARGs). Chemical oxidation and disinfection processes such as chlorination, ozonation, and UV radiation have low removal efficiency for ARBs and ARGs, and even induce development of antibiotic resistance in some cases. In recent years, studies related to advanced oxidation processes (AOPs) for the treatment of antibiotic wastewater have received a lot of attention. AOPs have played an important role in controlling the spread of antibiotic resistance and reducing environmental risks. The physicochemical characteristics of antibiotic wastewater were described, and the removal efficiency, degradation mechanisms and degradation pathways of pollutants by different AOPs in the treatment of antibiotic wastewater were reviewed. In addition, the removal effects of chemical oxidation, disinfection and AOPs on ARBs and ARGs in wastewater treatment were evaluated. Finally, the key issues in the advanced oxidation treatment of antibiotic wastewater were discussed, and constructive suggestions were given.

Key words: antibiotic wastewater; advanced oxidation technology; antibiotic-resistant bacteria; antibiotic-resistance genes

抗生素已广泛应用于预防或治疗人类和动物的细菌感染^[1]。据报道,全世界每年使用的抗生素约为20万t^[2]。抗生素的大量生产及过度使用给环境造成了许多负面影响。一方面,抗生素的持久性和难降解性对水生生物造成毒害;另一方面,水中抗生素的存在滋生耐药菌,威胁人体健康,影响抗生素疗效^[3]。

为了抵抗抗生素而生存,细菌通过突变或基因水平转移产生抗生素抗性^[4]。抗生素微生物抗性(AMR)由抗生素抗性细菌(ARB)携带并通过抗生素抗性基因(ARGs)表达^[5]。而水生环境中抗生素的流入和积累会导致ARB和ARGs的产生,因此亟需寻找经济有效的抗生素废水处理方法。

目前已开发的去除废水中抗生素的方法包括吸附、生物处理和膜过滤等。然而,吸附只能从废水中分离抗生素,不能将其有效降解为小分子产物。由于抗生素对微生物细菌活性具有抑制作用,生物处理能力较低^[6]。膜过滤技术处理抗生素废水时需要较高工作压力,消耗大量能源。相比之下,高级氧化技术(AOPs)可以产生高活性自由基,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),能够降解抗生素和其他难降解有机物,并将污染物转化为低毒性的可生物降解性产物^[1]。鉴于此,笔者对AOPs去除抗生素的机理、工艺条件、降解效果进行综述,并重点分析了AOPs在ARB灭活和ARGs去除方面的潜在优势。

1 抗生素的存在及其危害

废水中的抗生素一般为氟喹诺酮类、四环素类、 β -内酰胺类、大环内酯类等。经城镇污水厂处理后,出水中的低浓度抗生素仍然对水体环境构成潜在威胁^[7]。

此外,水体中抗生素的增加会促进ARGs和ARB的生长,而ARGs和ARB会诱导细菌自发发生基因突变和基因转移^[8]。污水处理厂是环境中抗生素、ARB和ARGs扩散与传播的主要来源^[9],因此有必要对抗生素废水进行深度处理。

2 处理抗生素废水的AOPs技术

AOPs中的臭氧催化氧化($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)、光催化氧化(UV/TiO_2)、Fenton/类Fenton氧化和超声波处理被公认是去除废水中复杂有机污染物的高效处理工艺。AOPs技术对各种抗生素显示出较高的去除效率,因此有望成为替代传统处理工艺的新型方案。

2.1 臭氧催化氧化

臭氧催化氧化常用于饮用水消毒和废水预氧化处理。在抗生素废水的处理中,臭氧与其他氧化剂/催化剂结合(如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 O_3 /过硫酸盐、 O_3 /过碳酸盐等)表现出较高的处理效果。此外,超声/臭氧化、电化学/臭氧化、活性炭/臭氧化等组合工艺被认为是促进生成大量 $\cdot\text{OH}$ 的有效措施。臭氧催化氧化工艺对抗生素的降解机制主要为臭氧分子的直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 的间接氧化^[10]。臭氧分子在溶液中的溶解度和稳定性较差^[11],因此通过原位生成 $\cdot\text{OH}$ 来处理抗生素废水尤为重要^[12]。 $\cdot\text{OH}$ 攻击芳环并裂解C—O、C—N或S—N,可达到开环效果^[13],促进抗生素的分解。

臭氧化是污水处理厂中提高污染物降解性的主要处理方式,能明显提高废水的可生化性,但对能源需求高且运行成本高。此外,在实际废水预处理过程中,因基质消耗臭氧使得污染物去除效率较低,矿化程度不明显。尽管如此,臭氧化后可通过生物过滤或活性炭吸附进行后处理^[14],有望减少臭氧化过程中产生的毒性中间体。

2.2 光催化氧化

光催化具有效率高、反应速度快、成本低、无二次污染等特点,基于光催化的高级氧化过程是一种有前途且高效的抗生素降解方法。以 TiO_2 为代表的光催化剂最早被用于降解抗生素,如左氧氟沙星^[15]、土霉素^[16]、四环素^[17]等。 TiO_2 吸收能量后会产生具有高还原能力的电子(e^-)和具有强氧化能力的空穴(h^+)。而电子-空穴对(e^-h^+)的生成会引发后续链式反应,形成具有强氧化性的活性物质(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等)^[18]。由于 TiO_2 具有较宽的带隙,且只能被紫外光激发,因此,有限的光利用率和电子-空穴对的快速湮灭降低了 TiO_2 的光催化活性。目前,提高 TiO_2 光催化活性的方法主要包括原子/离子掺杂、加入光敏剂、半导体复合等^[19]。

TiO_2 的原子/离子掺杂原理是将原子或离子引入光催化剂中,以缩小带隙并增强光吸收。过渡金属离子掺杂可以替代Ti离子的位置,产生光生电子-空穴对的捕获阱,从而降低电子与空穴的复合几率^[20]。与金属离子掺杂相比,非金属掺杂能明显缩小 TiO_2 带隙,更有效地利用入射光,因此在增强光催化活性方面更有效。经原子/离子掺杂后,多种抗生素的光催化降解率显著提高,在可见光范围内也表现出较高的光催化活性,如表1所示。

表1 TiO₂的改性方法对抗生素降解效果的影响

方法	催化剂	光源	抗生素	降解率/%	文献
原子/离子掺杂	TiO ₂	500 W 氙灯	25 mg/L 阿莫西林	21(300 min)	[21]
	Co/TiO ₂			94(300 min)	
	Ag/TiO ₂	125 W 高压汞灯	15 mg/L 甲硝唑	95(300 min)	[22]
	N/TiO ₂			53.15(60 min)	
		5×8 W 荧光灯	0.010 mol/L 头孢唑啉	75.14(60 min)	[23]
加入光敏剂	TiO ₂	419 nm 低压汞灯	0.031 3 mol/L 诺氟沙星	25(70 min)	[24]
	C/TiO ₂			78(70 min)	
		太阳光	10 mg/L 左氧氟沙星	66(90 min)	[25]
半导体复合	C-dots/TiO ₂			99(90 min)	
	TiO ₂	2×6 W UV 灯	5 mg/L 四环素	17.6(20 min)	[26]
	MWCNT/TiO ₂			72.62(20 min)	
	二氧化硅/TiO ₂	300 W 氙气灯	0.03 mg/L 四环素	62(60 min)	[27]
	石墨烯/二氧化硅/TiO ₂			89(60 min)	

加入光敏剂可提高半导体在可见光区的光活性。碳量子点(CQDs)、ZnSe量子点、MoS₂为主导的量子点的添加能增强半导体对光的吸收^[28]。Fenfen ZHAO等^[29]合成了具有较好光催化性能的TiO₂纳米管复合材料(CQD/TNTs)。研究结果表明,CQD具有上转化光致发光的能力,将难以利用的红外长波(>600 nm)转化为可利用的可见光(<600 nm),从而诱导TiO₂中电子和空穴的产生。

近年来,基于碳纳米材料和TiO₂纳米颗粒的复合材料颇受关注。复合材料中的碳材料有助于电荷载流子的分离、运输和存储,及扩大催化剂光吸收范围。M. AHMADI等^[26]利用多壁碳纳米管/TiO₂纳米复合材料在紫外光照射下催化降解四环素,在多壁碳纳米管与TiO₂的质量比为1.5%、pH为5、光催化剂用量为0.2 g/L的条件下,该体系可完全去除10 mg/L四环素。其他金属氧化物(如ZnO、WO₃)、金属硫化物(如CdS)、贵金属半导体(如Ag₃O₄、BiOCl、GdVO₄、SmVO₄)、非金属半导体(gC₃N₄)对抗生素的光催化降解有效^[18]。

光催化氧化对抗生素的作用机制为半导体材料生成的e⁻和h⁺对部分抗生素进行直接氧化还原,或间接生成高活性的氧化剂(·OH、O₂^{·-})氧化降解大部分抗生素。与生物降解过程相比,相对较少的空间需求和较低的维护费用使光催化技术成为处理抗生素废水的经济途径之一。但在实际废水处理中还应考虑环境因素和副产物毒性。为提高光催化降解抗生素的性能,以下因素需要考虑:(1)初始抗生素浓度;(2)使用的光催化剂及其负载物;(3)光强度;(4)pH;(5)溶液中存在的有机物。

2.3 Fenton 氧化

Fenton氧化法已在中试规模中处理抗生素废水。通过酸性介质中铁盐与H₂O₂的链式反应产生·OH是Fenton氧化降解抗生素的主要机理。Fenton氧化法具有降解效率高、操作简便等优点,其影响因素包括pH、温度、H₂O₂浓度和Fe²⁺浓度^[30]。酸性反应条件(pH≈3)及大量含铁污泥的产生限制了Fenton氧化法在实际抗生素废水处理中的应用^[18]。近年来,非均相Fenton、光Fenton、电Fenton因优于传统Fenton的氧化效果而得到广泛研究^[31]。

2.3.1 非均相 Fenton 氧化

将均相Fenton体系中的Fe²⁺催化剂替换为含有催化活性组分的固体催化剂,在固体催化剂表面活性位点发生Fenton催化反应,可防止铁离子浸出,扩大反应pH范围,减少含铁污泥的产生。

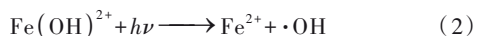
研究人员致力于开发具有最少铁离子浸出量、高催化性能和高稳定性的新型多相类Fenton催化剂。Jianqing MA等^[32]制备了一种石墨烯包裹的Al₂O₃/硫镍铁矿复合材料,重复使用12次后其催化活性无明显损失。研究表明,Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原加速循环源于催化剂中Fe、Ni、Al协同作用下的电子转移,使得H₂O₂消耗较低,·OH生成速度较快。韩金栋等^[33]制备了纳米Fe/Co催化剂,形成类Fenton反应体系降解土霉素。纳米Fe/Co/H₂O₂催化体系具有较宽的pH使用范围,pH在3.0~11.0时,处理120 min后土霉素的去除率高于89%。

综上,与传统Fenton工艺相比,非均相Fenton工艺具有铁离子浸出量低、Fe³⁺/Fe²⁺高效循环、铁泥产量低、工作pH范围宽、催化剂稳定性高且重复使用

率高等优点。然而,非均相 Fenton 氧化的研究大多数停留在实验室阶段,其工业化推广受到许多限制,如催化剂合成条件苛刻、合成路线复杂、合成成本较高、反应器设计难度大^[34]。

2.3.2 光 Fenton 氧化

光 Fenton 工艺是将光催化与 Fenton 法结合产生 $\cdot\text{OH}$ 。在光 Fenton 过程中, Fe^{3+} 在酸性介质中光解形成 Fe^{2+} ,在 UV 等光源辐照下与 H_2O_2 进一步反应产生活性物质。与传统 Fenton 工艺不同,光 Fenton 工艺主要通过光还原 Fe^{3+} 来再生 Fe^{2+} ,产生更多 $\cdot\text{OH}$ ^[2],如式(1)~式(2)所示。由于反应效率高,光催化剂易分离,多相光 Fenton 已成为有效的降解工艺。



M. CATALÁ 等^[35]用二氧化硅负载的氧化铁($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$)纳米催化剂在光 Fenton 过程中降解废水中的 15 种残留滥用药物。结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 复合光 Fenton 催化剂能增加 $\cdot\text{OH}$ 的产量,降解污染物。H. SHEMER 等^[36]比较了 UV、Fenton 和光 Fenton 对甲硝唑的降解效果。结果表明,与 Fenton 氧化相比,光 Fenton 氧化可提高 20% 的甲硝唑去除率。此外,紫外辐照装置应用于光 Fenton 工艺时面临使用寿命短、能耗高、环境污染风险大、经济成本高等缺陷^[37],太阳光 Fenton 工艺越来越受到关注^[38]。

光 Fenton 工艺用紫外线、可见光或太阳光来加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原循环反应,从而减少高铁污泥的产量,并增加反应体系的氧化能力。但在实际操作中,因光利用率低、反应器制作成本高,光 Fenton 工艺仍存在限制因素。

2.3.3 电 Fenton 氧化

传统 Fenton 工艺与电化学结合可克服工艺的局限性,如不需要储存较多 H_2O_2 ,含铁污泥较少,还克服了酸性条件下无法控制 H_2O_2 合成的缺点。通过阴极还原原位生成 H_2O_2 ,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 是电 Fenton 氧化的主要机理,如式(3)~式(4)所示。



电 Fenton 工艺主要分为 2 种形式:(1)从外部向反应器加入 Fenton 试剂,并用高催化活性的惰性电极作阳极材料;(2)仅从外部加入 H_2O_2 , Fe^{2+} 由牺牲铁电极提供。此外,阴极材料是决定电 Fenton 工艺效率的主

要因素之一^[39]。由电 Fenton 反应基本原理可知,反应过程中 H_2O_2 的连续原位生成起到至关重要的作用,并受阴极类型和性质的影响。有报道证实具有多孔结构的电极能加快氧气或空气扩散到电极表面,促进 H_2O_2 的生成^[40]。碳材料是常见的多孔材料,具有高比表面积、高稳定性和高导电性,可为碳质电极的氧还原反应提供更多活性位点。目前,利用碳材料(如碳毡、活性碳纤维和碳纳米管等^[39])可显著提高电 Fenton 工艺处理废水中抗生素的效能。

表 2 对比了非均相 Fenton 工艺、光 Fenton 工艺及电 Fenton 工艺的优缺点。

表 2 3 种 Fenton 工艺的主要特征

Table 2 Main characteristics of three Fenton processes		
类型	优点	缺点
非均相 Fenton 工艺	低铁离子浸出,低铁污泥产量, pH 工作范围较宽, 催化剂的重复使用性与稳定性高	催化剂合成条件苛刻, 催化剂合成路线复杂、成本高 ^[41]
光 Fenton 工艺	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 高效循环, Fe^{2+} 投加量低, 含铁污泥产量低, $\cdot\text{OH}$ 产量高, 能耗比电 Fenton 工艺低	光能利用率低, 光辐照反应器设计较复杂 ^[31]
电 Fenton 工艺	H_2O_2 投加量比光 Fenton 工艺少, Fe^{2+} 在阴极上连续再生, 含铁污泥产量低	电催化系统脆弱, 电极易腐蚀; 反应体系中 H_2O_2 生成量低 ^[30]

由表 2 可见, Fenton 优化工艺相比传统 Fenton 工艺有明显优势,有望在今后的中试和实际应用中取得较满意的效果。在众多高级氧化技术中, Fenton 工艺具有操作简便、安全、效益高等优点。但 Fenton 工艺通常不会使抗生素废水高矿化,会提高其生物降解性。因此,未来的研究中应侧重结合 Fenton 工艺与其他工艺(如生物法),以最低的能耗和成本实现抗生素的可持续去除与矿化。

2.4 超声催化氧化

超声波(US)在溶液中传播会引起超声空化现象^[42],而空化坍塌的瞬间会在水中产生极高温度(>4 000 K)和压强(>50 MPa)的热点,使水分子解离产生自由基($\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$)。与其他技术相比,超声波的主要优点在于操作简单、接触时间短,在水中的渗透性高,无需添加化学品且无二次污染物^[43]。理论上大多数有机污染物能通过超声波降解且无需额外添加化学物质。然而,超声波分解有机污染物的效率低、能耗高。基于超声的组合工艺,如超声/Fenton 氧化、超声/臭氧化、超声/过硫酸盐、超声/光催化、超

声辅助生物过程等,引起研究者的极大关注^[44]。

在超声/Fenton氧化过程中,热点附近产生的自由基反应主导了抗生素的降解^[45]。一方面,超声处理可以改善传质,增强 $\cdot\text{OH}$ 的产生并减少化学药剂消耗;另一方面,可促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 H_2O_2 之间的反应有利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生,包括原位生成 H_2O_2 。为克服传统Fenton工艺pH范围(pH在2~4)的局限性,Chikang WANG等^[46]利用超声强化Fenton工艺处理50 mg/L的四环素废水。实验结果显示,初始pH对四环素的降解的影响不显著,pH=6时四环素的降解效率达到91.3%。此外,在类Fenton工艺中应用超声处理可以保持催化剂的活性,避免催化剂颗粒聚集钝化,有利于抗生素的去除^[46]。

超声/臭氧氧化处理可提高处理效率。传统的臭氧氧化工艺存在成本高、气液传质差和选择性氧化等限制因素,超声处理能够改善这类问题^[47]。R. KIDAK等^[48]用高频超声/臭氧氧化工艺去除水中的阿莫西林,发现该耦合工艺对污染物的降解速率常数比单独臭氧氧化高12.5倍。超声处理还可促进水中抗生素的矿化,降低废水生物毒性。Wanqian GUO等^[47]采用超声波辅助臭氧氧化工艺去除磺胺甲噁唑,结果表明处理后的废水的生物毒性明显减弱,B/C提高到0.54。

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化工艺被认为是一种很有前途的废水处理技术。超声引起的空化、高温和高压条件可能通过促进O—O单键的断裂活化过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质^[49]。随后,抗生素分子的化学键发生断裂,如磺胺二甲嘧啶的S—N、S—C和N—C键^[50],四环素的N-甲基、羟基和氨基^[51]等,被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 氧化。与其他活化方式相比,超声活化具有独特的空化特性,能引起极高的局部温度并产生较多自由基。超声/过硫酸盐体系的降解机制被认为是热分解与自由基诱导反应的协同作用。

超声空化作用对抗生素的降解效果有限。单独使用超声波快速降解污染物往往需要大量能量,这对其在抗生素废水规模化处理中的应用是一个挑战。因此,超声处理与其他催化剂/氧化剂和高级氧化工艺(如Fenton、光催化、臭氧氧化等)结合,以提高抗生素的去除效果和污染物的矿化十分必要。

3 典型抗生素的降解途径

3.1 四环素类抗生素

四环素类抗生素是世界上第二大常用的抗生素,存在于医院污水、生活污水和牲畜污水中。以四环素

为例,其高级氧化降解主要通过失官能团、开环反应和被 $\cdot\text{OH}$ 取代的羟基化反应完成。四环素分子的环状结构连接可电离的官能团(如胺基、酚基等),这些基团易被 $\cdot\text{OH}$ 攻击,形成各种中间产物。 $\text{C}_{11a}=\text{C}_{12}$ 化学键对活性氧更敏感,与 $\cdot\text{OH}$ 反应形成1个羟基和1个酮基,生成 m/z 为461的羟基化产物^[52]。此外,氨基和羟基的分离使四环素分子转化为 m/z 分别为416、400的产物。随着反应的进行,失去更多氨基、烷基和羟基,形成 m/z 更小的中间产物,环状结构被打开,形成其他小分子。

3.2 大环内酯类抗生素

大环内酯类是一类重要的抗生素,能有效且安全地治疗人类传染病。大环内酯类抗生素的降解途径取决于化合物的物理化学特性。大多数情况下, $\cdot\text{OH}$ 是降解大环内酯类抗生素的主要反应物质^[53]。大环内酯类抗生素的降解机制包括 $\cdot\text{OH}$ 攻击使芳环羟基化,裂解C—O、C—N或S—N键,以及芳香烃部分 α 位的裂解和开环。

3.3 β -内酰胺类抗生素

β -内酰胺类抗生素是最常用的抗菌化合物,广泛用于治疗人类和动物的细菌感染。头孢菌素和青霉素在 β -内酰胺类抗生素中最具代表性。青霉素与头孢菌素具有类似的硫氧化和 β -内酰胺环分解的方式。 β -内酰胺类抗生素的硫化物部分易被 $\cdot\text{OH}$ 攻击以产生对应的亚硫酸基, $\cdot\text{OH}$ 又能打开 β -内酰胺环^[54],通过脱羧和羟基化作用进一步降解成小分子短链羧酸等。

4 ARB灭活和ARGs去除的AOPs技术

水生环境中大量抗生素的残留会增加抗生素抗性菌株的进化,推动ARB和ARGs的产生。医院污水、制药废水和养殖废水等通过不同渠道进入城市污水处理厂,污水处理厂被认为是环境中抗生素耐药性传播的关键场所。传统污水处理厂虽能高效去除有机物、氮和磷,但对ARB和ARGs等新兴污染物的去除效果并不理想^[55]。因此,需开发可行的工艺以更好地降低污水处理厂的ARB和ARGs。

4.1 污水厂处理局限性

在污水处理厂中,抗生素主要通过水解、生物降解和污泥吸附被去除。由于抗生素具有分子质量高、非挥发等特性,以及二级生物处理工艺的温度、水力停留时间和污泥停留时间等的影响,传统的废水处理工艺

对抗生素废水的处理效果较差。研究表明,废水中抗生素的残留浓度与进、出水中频繁检测到的 ARGs 丰度之间存在一定正相关^[56]。R. BOOPATHY 等^[57]对市政污水处理厂处理前后污水中的葡萄球菌和 *mecA* 基因的游离 DNA 进行检测,发现处理后污水中抗生素的耐药性显著高于未处理污水。

4.2 常规化学氧化与消毒工艺

为控制病原体并有效杀灭微生物,通常采用氧化或消毒工艺(如氯化、臭氧化、紫外消毒等)对污水处理厂二级出水进行深度处理^[58]。据报道,常规消毒工艺对减少 ARGs 和 ARB 的贡献不大,某些情况下甚至会诱发抗生素耐药性的发展^[5]。此外,常规消毒工艺中的 ARGs 比 ARB 更难去除^[59]。Yingying ZHANG 等^[60]研究显示紫外线消毒能破坏四环素耐药菌 DNA,但对 ARGs 的去除效果有限。Yao ZHUANG 等^[61]发现,与 ARB 的快速灭活相比,需要更强的紫外辐射去除 ARGs;此外,与紫外线消毒、臭氧消毒相比,氯化消毒对 ARGs 的去除效果更好。然而,Aiming HOU 等^[62]研究认为氯化消毒只能部分灭活铜绿假单胞菌,并会增强抗生素抗性。Shanshan LIU 等^[63]报道了氯化消毒会增加大型污水处理厂出水中的 ARG 含量。可见,氯化、臭氧化和紫外线辐射等消毒工艺对 ARB 和 ARGs 去除的有效性仍存在争议,需深入研究。

表3对比了常规生物处理、物理方法、化学氧化与消毒工艺对四环素 ARB 和 ARGs 的处理效果^[5]。

表3 常规工艺去除四环素 ARB 和 ARGs 的效果

Table 3 Removal of tetracycline ARB and ARGs by conventional processes

工艺	ARB 去除量/ $\log_{10}(10^{-2} \text{ mL}^{-1})$			ARGs 去除量/ $\log_{10}(10^{-2} \text{ genes mL}^{-1})$		
	粪便大肠菌群	异养细菌	肠球菌	tet 基因	sul 基因	bla 基因
活性污泥法	约 1.8	约 1.1	约 1.1	约 2~4.5	约 1.5~3	约 1~3
膜生物反应器	约 2.7~5.4	约 3		约 4~6	约 2.5~7	约 2.7~5
砂滤	约 0.3	约 0.2~0.5		约 0.1~2	约 0.1~2.5	约 0.2~1.5
超滤	约 0.9			约 7		约 1.7~4.9
紫外辐射	约 2.7~4	约 0.2~0.4		<0.5	<0.5	
臭氧氧化	>1.5	约 1.4~1.8		<0.5	<0.5	<0.5
氯化	约 0.5~1	>3		<1.5	<1.5	<0.5

注:tet、sul、bla 为四环素典型的抗性基因。

与活性污泥法、超滤等生物、物理工艺相比,臭氧、紫外辐射、氯化消毒工艺对四环素 ARGs 的去除效果较差,但对四环素 ARB 的去除更加有效。因此,城市污水处理厂有必要增加更高效的深度处理工艺,以减少 ARB 和 ARGs 的潜在危害。

4.3 高级氧化工艺

传统污水处理厂的三级处理工艺无法有效去除 ARB 和 ARGs,这些污染物可能通过污水处理厂出水排放而在环境中发生扩散^[64]。AOPs 能够通过活性氧自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等)破坏细胞表面和 DNA 结构,是灭活细菌和消除 ARGs 的有效方法。

表4总结了常见 AOPs 工艺对 ARB 和 ARGs 的处理特征和主要作用机制。

表4 几种 AOPs 工艺对 ARB 和 ARGs 的处理特征与作用机制

Table 4 Treatment characteristics and mechanisms of several AOPs processes on ARB and ARGs

工艺	特征	作用机制
新型臭氧化	(1) O_3 传质速率和水溶性低,单独臭氧氧化对 ARB 灭活和 ARGs 消除效果差,可能会增加 ARGs 的相对丰度 ^[65] ; (2) 新型 O_3/HClO ^[66] 、 O_3/US ^[67] 耦合工艺更具优势	(1) 对抗性细菌细胞壁、细胞膜和细胞内蛋白质的损害; (2) O_3 和活性氧(ROS)对遗传物质的破坏 ^[68]
Fenton 反应	(1) 低 pH 对 ARB 具有永久性损伤作用, $\cdot\text{OH}$ 可使细菌 DNA 变性,降低 ARGs 传播 ^[69] ; (2) 增加 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 有利于 ARB 失活和 ARGs 去除 ^[70]	(1) 通过突变和链断裂破坏细菌 DNA, 灭活 ARB ^[71] ; (2) H_2O_2 氧化和铁离子释放促使细胞内酶失活 ^[70]
光催化氧化	(1) $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺比紫外线辐射或氯化消毒处理 ARGs 更有效 ^[61] ; (2) UV/TiO_2 工艺中, ARB 的失活效率随 TiO_2 用量的增加呈指数增加 ^[72] ; (3) 石墨烯氧化钛($\text{TiO}_2\text{-rGO}$)、石墨烯化碳(gC_3N_4) 等新型光催化剂及 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 组合工艺等在去除 ARGs 方面具有更高效率 ^[65]	半导体粒子和 ROS 引起 DNA 复制解体及细胞死亡 ^[73]
过硫酸盐氧化	(1) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期长, 与 ARGs 反应时间长, ARGs 去除效率高; (2) 纳米零价铁、 Fe^{2+} 、紫外等活化方式可提高 ARGs 降解率; (3) 基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化工艺对 ARGs 的降解效果较氯化、臭氧氧化和紫外消毒的更有效 ^[74]	$\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在去除 ARB 和 ARGs 方面发挥关键作用 ^[55]

目前,研究者尝试使用 AOPs 工艺去除抗生素废水中的残留抗生素、ARB、ARGs 等,以控制抗生素耐药性的蔓延,并降低水环境污染。相比传统消毒

技术, AOPs 能更加高效地参与 ARB 的灭活和 ARGs 的去除。但对于 ARB、ARGs 的稳定去除,臭氧催化氧化通常要求较高的臭氧浓度和较长的处理时间。

此外,臭氧化、Fenton氧化过程中抗生素抗性细菌存在细胞氧化损伤修复和菌种复壮的可能性^[71]。近年来,基于太阳光的光催化氧化处理城镇污水厂ARB和ARGs的研究在中试规模中表现出显著效果^[75]。基于AOPs的深度处理工艺有望在城市污水厂三级处理工艺中发挥重要作用。

5 实际应用可行性

实际废水中存在不同类型的污染物,抗生素等难降解性物质不易被常规处理工艺降解,AOP与生物处理耦合工艺具有较好的处理效果。M. I. BADAWY等^[76]采用Fenton/生物耦合工艺处理实际制药废水,Fenton预处理可使B/C从0.27提高到0.39以上,增强废水的生物降解性。以UV为主导的光催化氧化三级处理工艺能明显增强城市污水处理厂对抗生素耐药细菌的灭活和抗生素抗性基因的去除效果^[77]。Jie HOU等^[78]采用上流厌氧污泥床、缺氧罐和AOP组合工艺,同时去除制药废水中的抗生素和抗生素抗性基因。李再兴等^[79]采用微波强化Fenton氧化法对抗生素废水二级处理出水进行深度处理,出水COD<120 mg/L,COD去除率达到78.0%以上,出水水质满足《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008)要求。研究表明,Fenton/UV组合工艺去除制药废水中的抗生素抗性基因最为有效、合理。

6 结语

可去除新兴污染物的高级氧化工艺显现出其优越性,但处理抗生素废水时仍存在处理成本偏高、实际应用率低的缺点。根据其存在问题,总结了该工艺未来的发展方向。

(1)高级氧化处理工艺在最佳操作条件下能有效去除抗生素、ARB和ARGs,但在处理过程中应考虑实际因素的影响,如酸碱性、悬浮污染物等。

(2)减少抗生素废水高级氧化处理过程产生的毒性副产物含量。

(3)深入研究抗生素废水成分对AOPs灭活ARB和去除ARGs的影响。

(4)开发新型的耦合工艺(太阳能光催化氧化等)、物理化学组合工艺(光催化/活性炭等),提高污染物的去除效率,降低处理成本。

参考文献

- [1] CHEN Guanyi, YU Yang, LIANG Lan, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124461.
- [2] ANJALI R, SHANTHAKUMAR S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 51–62.
- [3] WEI Zhidong, LIU Junying, SHANGGUAN Wenfeng. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(10): 1440–1450.
- [4] SALCEDO D E, LEE J H, HA U H, et al. The effects of antibiotics on the biofilm formation and antibiotic resistance gene transfer [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(13): 3582–3588.
- [5] HILLER C X, HÜBNER U, FAJNOROVA S, et al. Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 596–608.
- [6] RIVERA-UTRILLA J, SÁNCHEZ-POLO M, FERRO-GARCÍA M Á, et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(7): 1268–1287.
- [7] BALAKRISHNA K, RATH A, PRAVEENKUMARREDDY Y, et al. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 137: 113–120.
- [8] VON WINTERSDORFF C J H, PENDERS J, VAN NIEKERK J M, et al. Dissemination of antimicrobial resistance in microbial ecosystems through horizontal gene transfer [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 173.
- [9] NGUYEN A Q, VU H P, NGUYEN L N, et al. Monitoring antibiotic resistance genes in wastewater treatment: Current strategies and future challenges [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146964.
- [10] GHUGE S P, SAROHA A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents-application of mesoporous materials: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 83–102.
- [11] IKEURA H, KOBAYASHI F, TAMAKI M. Removal of residual pesticide, fenitrothion, in vegetables by using ozone microbubbles generated by different methods [J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 103(3): 345–349.
- [12] LOFRANO G, PEDRAZZANI R, LIBRALATO G, et al. Advanced oxidation processes for antibiotics removal: A review [J]. *Current Organic Chemistry*, 2017, 21(12): 1054–1067.
- [13] KRÅKSTRÖM M, SAEID S, TOLVANEN P, et al. Catalytic ozonation of the antibiotic sulfadiazine: Reaction kinetics and transformation mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125853.
- [14] IAKOVIDES I C, MICHAEL-KORDATOU I, MOREIRA N F F, et al.

- Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity[J]. *Water Research*, 2019, 159: 333–347.
- [15] KANSAL S K, KUNDU P, SOOD S, et al. Photocatalytic degradation of the antibiotic levofloxacin using highly crystalline TiO_2 nanoparticles[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(7): 3220–3226.
- [16] ESPÍNDOLA J C, CRISTÓVÃO R O, SANTOS S G S, et al. Intensification of heterogeneous TiO_2 photocatalysis using the NETmix mini-photoreactor under microscale illumination for oxytetracycline oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 681: 467–474.
- [17] LYU Jinze, ZHOU Zhen, WANG Yanhong, et al. Platinum-enhanced amorphous TiO_2 -filled mesoporous TiO_2 crystals for the photocatalytic mineralization of tetracycline hydrochloride[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 278–284.
- [18] WANG Jianlong, ZHUAN Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 135023.
- [19] BAYAN E M, PUSTOVAYA L E, VOLKOVA M G. Recent advances in TiO_2 -based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101822.
- [20] 王静, 王华幸. 提高 TiO_2 改性技术研究进展[J]. *科技资讯*, 2009, 7(1): 3.
- WANG Jing, WANG Huaxing. Research progress of improving TiO_2 modification technology[J]. *Science & Technology Information*, 2009, 7(1): 3.
- [21] ÇAĞLAR YILMAZ H, AKGEYİK E, BOUGARRANI S, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO_2 synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC-MS/MS[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(3): 414–425.
- [22] BOXI S S, PARIA S. Visible light induced enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous media using Ag doped hollow TiO_2 nanospheres[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(47): 37657–37668.
- [23] GURKAN Y Y, TURKTEN N, HATİPOĞLU A, et al. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO_2 under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 113–124.
- [24] CHEN Meijuan, CHU W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C- TiO_2 photocatalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219/220: 183–189.
- [25] SHARMA S, UMAR A, MEHTA S K, et al. Solar light driven photocatalytic degradation of levofloxacin using TiO_2 /carbon-dot nanocomposites[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 7445–7456.
- [26] AHMADI M, RAMEZANI MOTLAGH H, JAAFARZADEH N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/ TiO_2 nano-composite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186: 55–63.
- [27] ALI A, SHOEB M, LI Yi, et al. Enhanced photocatalytic degradation of antibiotic drug and dye pollutants by graphene-ordered mesoporous silica (SBA-15)/ TiO_2 nanocomposite under visible-light irradiation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 324: 114696.
- [28] YANG Xiuru, CHEN Zhi, ZHAO Wan, et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126806.
- [29] ZHAO Fenfen, RONG Yuefei, WAN Junmin, et al. High photocatalytic performance of carbon quantum dots/TNTs composites for enhanced photogenerated charges separation under visible light[J]. *Catalysis Today*, 2018, 315: 162–170.
- [30] KUMAR A, RANA A, SHARMA G, et al. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111177.
- [31] LIU Xiaocheng, ZHOU Yaoyu, ZHANG Jiachao, et al. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 379–397.
- [32] MA Jianqing, XU Lili, SHEN Chensi, et al. Fe-N-graphene wrapped Al_2O_3 /pentlandite from microalgae: High Fenton catalytic efficiency from enhanced Fe^{3+} reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3608–3614.
- [33] 韩金栋, 蒋进元, 李君超, 等. 纳米 Fe/Co 催化降解土霉素效果及影响因素研究[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(10): 2335–2341.
- HAN Jindong, JIANG Jinyuan, LI Junchao, et al. Oxidative degradation of oxytetracycline using nano Fe/Co catalyst and H_2O_2 under Fenton conditions[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(10): 2335–2341.
- [34] GANIYU S O, ZHOU Minghua, MARTÍNEZ-HUITILE C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 103–129.
- [35] CATALÁ M, DOMÍNGUEZ-MORUECO N, MIGENS A, et al. Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 520: 198–205.
- [36] SHEMER H, KUNUKCU Y K, LINDEN K G. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2): 269–276.
- [37] JO W K, TAYADE R J. New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6): 2073–2084.
- [38] PLIEGO G, XEKOUKOULOTAKIS N, VENIERI D, et al. Complete degradation of the persistent anti-depressant sertraline in aqueous solution by solar photo-Fenton oxidation[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(6): 814–818.

- [39] DOS SANTOS A J, KRONKA M S, FORTUNATO G V, et al. Recent advances in electrochemical water technologies for the treatment of antibiotics: A short review[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 26: 100674.
- [40] EL-GHENYMY A, GARRIDO J A, CENTELLAS F, et al. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of sulfanilic acid using a boron-doped diamond anode and an air diffusion cathode[J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2012, 116(13): 3404-3412.
- [41] ZHANG Menghui, DONG Hui, ZHAO Liang, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 110-121.
- [42] 周飞. γ 辐照和超声空化降解水中磺胺嘧啶与四环素的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2012.
- ZHOU Fei. Study of sulfadiazine and tetracycline degradation in aqueous solution by gamma irradiation and ultrasonic cavitation[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2012.
- [43] BARIK A J, GOGATE P R. Hybrid treatment strategies for 2,4,6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 383-394.
- [44] LIU Pengyun, WU Zhilin, ABRAMOVA A V, et al. Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 74: 105566.
- [45] VILLEGAS-GUZMAN P, SILVA-AGREDO J, GIRALDO-AGUIRRE A L, et al. Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 211-219.
- [46] WANG Chikang, HUANG Boming. Degradation of tetracycline by advanced oxidation processes: Sono-Fenton and ozonation processes[J]. *Desalination and water treatment*, 2017, 96: 161-168.
- [47] GUO Wanqian, YIN Renli, ZHOU Xianjiao, et al. Ultrasonic-assisted ozone oxidation process for sulfamethoxazole removal: Impact factors and degradation process[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(44): 21015-21022.
- [48] KİDAK R, DOĞAN Ş. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 131-139.
- [49] MONTEAGUDO J M, EL-TALIAWY H, DURÁN A, et al. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: Degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 457-465.
- [50] YIN Renli, GUO Wanqian, WANG Huazhe, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 145-153.
- [51] SAFARI G H, NASSERI S, MAHVI A H, et al. Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process [J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2015, 13: 76.
- [52] WANG Chao, QU Guangzhou, WANG Tiecheng, et al. Removal of tetracycline antibiotics from wastewater by pulsed corona discharge plasma coupled with natural soil particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 159-170.
- [53] BABIĆ S, ČURKOVIĆ L, LJUBAS D, et al. TiO₂ assisted photocatalytic degradation of macrolide antibiotics[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, 6: 34-41.
- [54] SERNA-GALVIS E A, BERRIO-PERLAZA K E, TORRES-PALMA R A. Electrochemical treatment of penicillin, cephalosporin, and fluoroquinolone antibiotics via active chlorine: Evaluation of antimicrobial activity, toxicity, matrix, and their correlation with the degradation pathways [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(30): 23771-23782.
- [55] ZHOU Chunshuang, WU Jiwen, DONG Lili, et al. Removal of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in wastewater effluent by UV-activated persulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 122070.
- [56] WANG Jianlong, CHU Libing, WOJNÁROVITS L, et al. Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140997.
- [57] BOOPATHY R. Presence of Methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) in sewage treatment plant [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 144-148.
- [58] 杨莲. 抗生素抗性基因在城镇污水处理系统的分布与去除机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- YANG Lian. Distribution and removal mechanism of antibiotic resistance genes in municipal wastewater treatment system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [59] FERRO G, GUARINO F, CICATELLI A, et al. β -lactams resistance gene quantification in an antibiotic resistant *Escherichia coli* water suspension treated by advanced oxidation with UV/H₂O₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 426-433.
- [60] ZHANG Yingying, ZHUANG Yao, GENG Jinju, et al. Inactivation of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by chlorination and sequential UV/chlorination disinfection [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512/513: 125-132.
- [61] ZHUANG Yao, REN Hongqiang, GENG Jinju, et al. Inactivation of antibiotic resistance genes in municipal wastewater by chlorination, ultraviolet, and ozonation disinfection [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(9): 7037-7044.
- [62] HOU Aiming, YANG Dong, MIAO Jing, et al. Chlorine injury enhances antibiotic resistance in *Pseudomonas aeruginosa* through over expression of drug efflux pumps [J]. *Water Research*, 2019, 156: 366-371.
- [63] LIU Shanshan, QU Hongmei, YANG Dong, et al. Chlorine disinfection increases both intracellular and extracellular antibiotic resistance

- genes in a full-scale wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 2018, 136: 131–136.
- [64] CHENG Xiaoxiao, XU Jiannong, SMITH G, et al. Metagenomic insights into dissemination of antibiotic resistance across bacterial genera in wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129563.
- [65] LI Shengnan, ZHANG Chaofan, LI Fengxiang, et al. Technologies towards antibiotic resistance genes (ARGs) removal from aquatic environment: A critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125148.
- [66] YOON Y, HE Huan, DODD M C, et al. Degradation and deactivation of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during exposure to ozone and chlorine[J]. *Water Research*, 2021, 202: 117408.
- [67] ZHAO Qian, LI Mei, ZHANG Kefeng, et al. Effect of ultrasound irradiation combined with ozone pretreatment on the anaerobic digestion for the biosludge exposed to trace-level levofloxacin: Degradation, microbial community and ARGs analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 262: 110356.
- [68] ÖNCÜ N B, MENCELOĞLU Y Z, AKMEHMET BALÇIOĞLU I. Comparison of the effectiveness of chlorine, ozone, and photocatalytic disinfection in reducing the risk of antibiotic resistance pollution[J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2011, 14(2): 196–203.
- [69] MACKULAK T, NAGYOVÁ K, FABEROVÁ M, et al. Utilization of Fenton-like reaction for antibiotics and resistant bacteria elimination in different parts of WWTP[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 40(2): 492–497.
- [70] MICHAEL-KORDATOU I, KARAOLIA P, FATTA-KASSINOS D. The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistance genes present in urban wastewater[J]. *Water Research*, 2018, 129: 208–230.
- [71] WANG Jianlong, XU Lejin. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 251–325.
- [72] TSAI T M, CHANG H H, CHANG K C, et al. A comparative study of the bactericidal effect of photocatalytic oxidation by TiO_2 on antibiotic-resistant and antibiotic-sensitive bacteria[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 85(12): 1642–1653.
- [73] RAY S K, DHAKAL D, REGMI C, et al. Inactivation of *Staphylococcus aureus* in visible light by morphology tuned $\alpha\text{-NiMoO}_4$ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 350: 59–68.
- [74] YU Zhigang, RABIEE H, GUO Jianhua. Synergistic effect of sulfidated nano zerovalent iron and persulfate on inactivating antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117141.
- [75] STARLING M C V M, de MENDONÇA NETO R P, PIRES G F F, et al. Combat of antimicrobial resistance in municipal wastewater treatment plant effluent via solar advanced oxidation processes: Achievements and perspectives[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 786: 147448.
- [76] BADAWY M I, WAHAAB R A, EL-KALLINY A S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 567–574.
- [77] ARSLAN-ALATON I, KARATAS A, PEHLIVAN Ö, et al. Effect of UV-A-assisted iron-based and UV-C-driven oxidation processes on organic matter and antibiotic resistance removal in tertiary treated urban wastewater[J]. *Catalysis Today*, 2021, 361: 152–158.
- [78] HOU Jie, CHEN Zeyou, GAO Ju, et al. Simultaneous removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from pharmaceutical wastewater using the combinations of up-flow anaerobic sludge bed, anoxic-oxic tank, and advanced oxidation technologies[J]. *Water Research*, 2019, 159: 511–520.
- [79] 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, 32(6): 52–55.
- LI Zaixing, JU Panpan, ZUO Jian'e, et al. Study on the advanced treatment of antibiotic wastewater by microwave-assisted Fenton oxidation[J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(6): 52–55.

[作者简介] 戚徐健(1996—), 硕士, E-mail: qty751@163.com。

[收稿日期] 2022-10-09(修改稿)