



# 水中抗生素的去除技术研究进展

袁 江<sup>1,2</sup>, 于水利<sup>1</sup>, 宁荣盛<sup>1</sup>, 刘玉灿<sup>1,3</sup>, 纪现国<sup>3</sup>, 陈菊香<sup>2</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;  
2. 新疆大学建筑工程学院, 新疆乌鲁木齐 830047; 3. 烟台大学土木工程学院, 山东烟台 264005)

**[摘要]** 随着时代的发展, 抗生素在医疗行业、农业、畜牧业中的使用量逐年增加。污水的排入增加了天然水体中的抗生素含量, 对生态环境和人类健康构成严重威胁和潜在危害。治理水中的抗生素污染已成为国内外研究的热点, 大量学者对抗生素的去除技术进行了研究。基于目前的研究现状, 系统介绍了各种抗生素的来源、危害以及污染现状, 重点阐述了饮用水处理领域国内外的抗生素去除技术发展, 介绍了抗生素的去除技术(物理法、化学法、高级氧化法、生物法等)、机理和典型抗生素的降解路径, 分析了这些抗生素去除技术的优缺点, 并对水中抗生素的去除方法及技术未来发展方向进行了展望, 以期水中抗生素去除方法及技术的选用提供一定参考和借鉴。对于水中抗生素的去除研究, 今后应通过各类工艺的组合或耦合联用开发出更加经济、高效的去除技术, 同时应关注降解产物的生成及溶液毒性的变化。

**[关键词]** 抗生素; 污染; 水环境; 吸附

**[中图分类号]** TU991; X703      **[文献标识码]** A      **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0001-10

## Research progress on removal technology of antibiotics in water

YUAN Jiang<sup>1,2</sup>, YU Shuli<sup>1</sup>, NING Rongsheng<sup>1</sup>, LIU Yucan<sup>1,3</sup>, JI Xianguo<sup>3</sup>, CHEN Juxiang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Architectural Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China; 3. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

**Abstract:** With the development of the era, the use of antibiotics in the medical industry, agriculture, and animal husbandry has increased year by year. The discharge of wastewater increases the antibiotic content in natural water bodies, which poses a serious threat and potential hazard to ecological environment and human health. The treatment of antibiotic in water has become a hot spot of research at home and abroad, and a large number of scholars have studied the removal technology of antibiotics. Based on the current research status, the sources, hazards and pollution status of various antibiotics were introduced systematically. The development of antibiotic removal technology in the field of drinking water treatment at home and abroad was highlighted. The removal techniques of antibiotics (physical methods, chemical methods, advanced oxidation, biological methods, etc.), mechanisms and degradation pathways of typical antibiotics were presented. The advantages and disadvantages of these antibiotic removal technologies were analyzed. And the future directions of antibiotic removal methods and technologies in water were prospected, in order to provide some reference for the selection of antibiotic removal methods in water. For the study of antibiotic removal in water, more economical and efficient removal techniques should be developed in the future through the combination of various processes, and attention should be paid to the generation of degradation products and variation in solution toxicity.

**Key words:** antibiotics; pollution; water environment; adsorption

20世纪90年代以来,抗生素在医疗、农业、林业、畜牧业等领域广泛应用,导致水环境中抗生素的含量持续增加,造成抗生素在环境中持久性和假持久性现象<sup>[1]</sup>,进而对人类与动植物健康造成危害,亦给环境安全带来了巨大挑战。水体中的抗生素主要来自医院、家庭排泄物、畜牧业、水产养殖等,污水处理厂出水中残留的抗生素也会进入天然水体(见图1)<sup>[2-5]</sup>。抗生素通过药物和生活饮用水进入人体并累积,对健康造成严重威胁<sup>[6]</sup>。

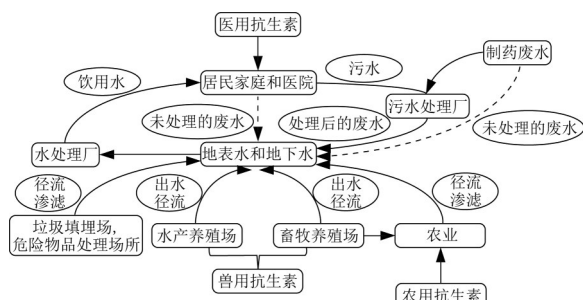


图1 环境中抗生素来源与迁移路径

Fig.1 Sources and migration pathways of antibiotics in the environment

从健康和环境安全角度出发,有必要采用一定工艺技术去除水中残留的抗生素。基于此,笔者对水中抗生素的常用去除技术及其优缺点进行了系统综述,介绍其使用范围、去除机理与效率、应用现状,以期技术选用及相关研究探索提供参考。

## 1 水环境中抗生素的污染现状

近年来,抗生素在世界各地不断被检出,且多地的浓度超出了水质标准限值。J. DU等<sup>[7]</sup>对渤海大连近岸海域中25种抗生素的存在情况进行了研究,结果表明,该地区的抗生素检出率较高,总质量浓度为22.6~2 402.4 ng/L,其中恩诺沙星和甲氧苄啶检出率为100%,磺胺甲噁唑的检出率为90.9%。Z. WANG等<sup>[8]</sup>通过研究洪湖养殖水体及其相关河网和池塘中13种抗生素(四环素类、磺胺类和氟喹诺酮类)的浓度、种类和时空分布,发现四环素、土霉素、金霉素和磺胺嘧啶为该地区检出率较高的抗生素种类,最大质量浓度分别为1 454.8、2 796.6、1 431.3、499.5 ng/L。J. W. WANG等<sup>[9]</sup>对渭河水体中的抗生素进行检测,结果表明,抗生素检出率为12.5%~100%,检出质量浓度范围为nd~270.6 ng/L。渭河水体中抗生素残留处于中度污染水平,其中磺

胺类(SAs)和大环内酯类(MLs)是渭河水体中检出的主要抗生素。MLs、SAs和三甲基苯酚常在东京市区的塔玛河水中检测到,质量浓度为4~448 ng/L<sup>[10]</sup>。

## 2 水环境中抗生素的危害

环境中的抗生素难以被降解,会通过生物富集作用在水生动植物体内累积,影响其生长;自然水环境中的抗生素对某些生物具有毒性,会影响水生生物的正常生长与繁殖;抗生素可使细菌产生抗药性,在一定条件下产生“超级细菌”,危害生态环境安全和人类健康<sup>[11]</sup>。

人类长期饮用含有抗生素的水,不仅会造成免疫力下降,对肾脏亦有一定程度的损伤。此外,其会引起人类肠道疾病或过敏等不良情况,严重时造成食物中毒。有研究表明,抗生素会影响人体的内分泌系统,具有致癌、致畸、致突变的效应<sup>[12]</sup>。

鉴于抗生素对生态环境和人类健康均具严重危害,因此有必要开发安全、高效、低耗、经济的抗生素去除方法。

## 3 抗生素的去除方法

大量学者对水中抗生素的去除进行了深入探索研究,从技术原理上可将其分为物理法、化学法、高级氧化法和生物法。

### 3.1 物理法

#### 3.1.1 吸附法

吸附法是利用多孔径固体吸附剂吸附水中的污染物,使污染物与水体分离的去除方法。吸附剂的孔隙率、比表面积、孔径孔径、表面官能团覆盖率均会对吸附效率产生重要影响。大量研究表明,吸附剂和吸附质间的吸附机理主要包括氢键作用、孔隙填充、静电作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用和表面络合等。

目前,去除抗生素常用的吸附剂有活性炭、石墨烯碳基材料、碳纳米管、吸附树脂等。X. B. ZHANG等<sup>[13]</sup>研究了粉末活性炭(PAC)对水中具有代表性的28种抗生素,如四环素类(TCs)、大环内酯类(MCs)、氯霉素类(CPs)、青霉素类(PNs)、磺胺类(SAs)和喹诺酮类(QNs)抗生素等的去除效果,结果表明,PAC对选定的抗生素都有较好的吸附能力,当PAC投加量为20 mg/L、接触时间为120 min时,对去离子水和地表水中的抗生素去除率分别为99.9%、99.6%。J. H. MIAO等<sup>[14]</sup>系统研究了磁性氧化石墨烯(MGO)

吸附去除四环素类抗生素(TCs)的效率,结果表明,当MGO投加量为66.7 mg/L、pH为5、接触时间为10 h、TCs初始质量浓度为10 mg/L时,MGO对金霉素(CTC)、土霉素(OTC)和TC的吸附容量分别为286.5、292.4、142.0 mg/g。吸附剂的性能是吸附过程的关键影响因素,而吸附性能的研究和评估可通过吸附动力学和吸附等温线模型进行拟合。其中,动力学模

型通常采用拟一级、拟二级和Elovich模型进行拟合,以此评估吸附剂的吸附速率并揭示吸附过程中占主导的吸附作用类型;等温线模型中Langmuir表明抗生素在吸附剂上被单层均质吸附,Freundlich模型则代表了多层非均质吸附,并可通过等温线模型拟合出吸附剂的最大吸附容量。不同吸附剂对典型抗生素的去除机理和吸附动力学见表1。

表1 不同吸附材料对典型抗生素的去除效果和机理  
Table 1 Removal effect and mechanism of antibiotic by adsorption materials

抗生素	吸附材料	最大吸附容量(或去除率)	吸附机理	吸附等温线模型	吸附动力学模型	文献
阿莫西林	活性炭	437.0 mg/g	静电吸引	Langmuir	拟二级动力学模型	[1]
	离子交换树脂	155.2 mg/L	氢键、离子交换	Langmuir	拟二级动力学模型	[2]
	生物炭	121.5 mg/g	氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用	Freundlich	拟二级动力学模型	[3]
四环素	吸附树脂	467.1 mg/g	化学键的作用	Langmuir	拟二级动力学模型	[4]
	离子交换树脂	443.2 mg/L	氢键、离子交换	Langmuir	拟二级动力学模型	[2]
	生物炭	161.6 mg/g	氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用	Freundlich	拟二级动力学模型	[3]
	芳香有机骨架	111.1 mg/g	极性官能团和静电作用	Langmuir	拟二级动力学模型	[5]
	水凝胶	290.7 mg/g	氢键作用	Langmuir	拟二级动力学模型	[6]
	金属有机骨架	912.5 mg/g	静电吸引	Langmuir	拟二级动力学模型	[7]
磺胺甲噁唑	磁性纳米材料	15.5 mg/g	氢键、 $\pi-\pi$ 和静电相互作用	Langmuir	拟二级动力学模型	[8]
土霉素	碳气凝胶	99.9%	共价电子对和空键作用	—	拟二级动力学模型	[9]
	二氧化硅气凝胶	8.3%	氢键作用	—	—	[9]
	磁性纳米材料	289.9 mg/g	物理和化学相互作用	—	—	[10]
诺氟沙星	金属有机骨架	450.4 mg/g	静电吸引	Langmuir	拟二级动力学模型	[11]
盐酸四环素	共价有机框架	518 mg/g	C—H $\cdots\pi$ 的相互作用	Langmuir	拟二级动力学模型	[12]
强力霉素	共价有机框架	625 mg/g	C—H $\cdots\pi$ 的相互作用	Langmuir	拟二级动力学模型	[12]
盐酸环丙沙星	共价有机框架	227 mg/g	C—H $\cdots\pi$ 的相互作用	Freundlich	拟二级动力学模型	[12]
盐酸莫西沙星	共价有机框架	337 mg/g	C—H $\cdots\pi$ 的相互作用	Freundlich	拟二级动力学模型	[12]

吸附法具有高效、简便、操作简单等优点,是常用的水处理方式,但在实际应用中也存在适应性差、成本高、再生复杂及损失量大等不足。因此,在吸附剂制备的研究中,研究者试图寻求廉价且制备效果好的原材料,如废弃生物质、工业生产副产物等;同时,其也在探究开发新型吸附材料,如水凝胶、气凝胶、金属有机骨架材料(MOFs)、磁性纳米材料、分子印迹聚合物等,这些新型材料除具有吸附性能好、性质稳定性高的特点外,还具有再生效果好、可重复利用性强、可回收利用率高特性。S. AYDIN等<sup>[15]</sup>对磁性赤泥纳米颗粒去除环丙沙星进行了研究,结果表明,pH为6、平衡时间为180 min时,磁性赤泥纳米颗粒对环丙沙星的吸附去除率在90%以上,且在利用传统磁铁条件下即可实现很好的材料回收。这些新型吸附剂大多仍处于研究阶段,只有技术成熟后进行工业化生产并大规模应用于实际工程才能充分发挥其优势。Q. LAN等<sup>[16]</sup>将过渡金属取代的多金属氧酸盐(POM)填充到金属有机框架中以构建一系列POM@MOF复合材料,对废水中阳离子抗生素

四环素的吸附量为912.5 mg/g,远高于常用的吸附材料(活性炭和氧化石墨烯),吸附机理主要是静电吸引作用。吸附动力学研究表明其吸附过程符合拟二级动力学模型,平衡吸附数据符合Langmuir模型。该材料在可见光照射下光降解抗生素具有高效的光催化作用。

吸附法未来的发展趋势应为炭材料的制备与优化,并与其他水处理工艺联用,以提高工艺去除效果。S. G. MICHAEL等<sup>[17]</sup>首次对太阳能光Fenton(SPF)和颗粒活性炭(GAC)组合工艺从城市废水中去除抗生素混合物进行了研究,该组合工艺不仅可有效去除抗生素等相关微量污染物,还可有效削减城市污水的毒性。

3.1.2 膜分离法

膜分离法是利用半透膜实现分子水平上不同粒径分子混合物选择性分离的技术。根据半透膜的孔径可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)等。J. J. S. ALONSO等<sup>[18]</sup>对反渗透膜去除海水中抗生素进行了研究,结果表明,在高浓度离子强度(32 g/L)水环境、恒压(3.98 MPa)和进料流



量为  $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$  条件下,反渗透膜有效去除了大部分环丙沙星(CPX, 去除率 $>90\%$ ),最大去除率为99.96%。B. PRIYANKARI 等<sup>[19]</sup>研究了一种基于纳米复合陶瓷超滤膜的分离工艺,研究表明,在进料质量浓度为  $500 \mu\text{g/L}$ 、跨膜压力为  $0.2 \text{ MPa}$ 、跨膜流速为  $2 \text{ L/min}$  的条件下运行  $60 \text{ min}$  后,CPX 的去除率约为99.5%,最大限度地减少了CPX对生态环境的危害。研究表明,与传统的处理工艺相比,膜分离工艺在去除药物等方面具有广泛的应用前景。

膜分离法具有能耗低、选择性强、操作简单等优点,其存在的最大问题是膜污染。膜污染会改变膜的表面特性,从而对抗生素截留作用产生显著影响,此外膜前浓缩水也是现阶段需要解决的一大难题。

### 3.1.3 混凝

混凝是一种物理化学过程,通过混凝剂降低胶体双电层的排斥电位,促进胶体和微小悬浮物的聚集,并形成絮凝体,然后通过沉淀分离。混凝通常在水厂中作预处理技术,减轻后续处理设施负荷,提高去除效率。张剑桥等<sup>[20]</sup>采用混凝前处理去除沼液中的抗生素,以便减少后续回收养猪废水磷酸铵镁(MAP)中抗生素残留,对比了4种典型无机和有机混凝剂对抗生素的去除效果。阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)去除抗生素效果最好,其中四环素类抗生素(TCs)和喹诺酮类抗生素(FQs)去除率分别为22.8%~44.8%、32.2%~70.3%。当pH为7.5~8.0、CPAM投加量为  $17.5 \text{ mg/L}$  时,TCs和FQs去除率分别为42.5%~50.6%、42.9%~66.3%。

混凝处理技术对于胶体和浊度有较好的去除效果,但单独使用时对抗生素去除效果较差,如与其他水处理技术联用,能有效提高去除效率。Z. HE 等<sup>[21]</sup>研究了混凝和悬浮颗粒物(SPM)吸附结合去除水中四环素(TC),结果表明,当SPM质量浓度为  $1000 \text{ mg/L}$  时,TC去除率最高可达97.87%。

## 3.2 传统化学法

### 3.2.1 氯化法

传统化学法主要为氯化法,是利用氯及氯化物的氧化能力去除有机污染物。因氯气和次氯酸盐具有成本低且效果显著等优点,故在给水处理中常作为消毒剂和预氧化剂使用。目前,氯化法在饮用水处理工艺中应用广泛。V. DE JESUS GAFFNEY 等<sup>[22]</sup>在实验室规模上研究了水处理厂中磺胺甲噁唑(SMX)、

磺胺吡啶(SPD)、磺胺甲噁唑(SMT)、磺胺甲噁唑(SMZ)、磺胺噻唑(STZ)和磺胺嘧啶(SDZ)6种磺胺类药物与游离氯的反应,研究表明,在室温、pH为6~7、反应时间为2h、初始游离氯质量浓度为  $2 \text{ mg/L}$  的条件下,游离氯对SDZ、STZ、SPD、SMZ、SMT、SMX的去除率分别为65%、22%、75%、68%、64%、22%,且磺胺类药物与游离氯的主要反应发生在第一分钟。

氯化法是一种常用的传统化学法,具有氧化能力强、操作简单等优点,可以氧化去除水中的抗生素;但其反应速率受pH影响较大,且氧化过程中可能生成毒性显著高于母体毒性的副产物;若将其作为氧化剂应用于预氧化工艺中,氯会与水中的有机物发生氧化还原反应或取代反应,生成对人体致畸、致癌、致突变的卤代消毒副产物(如卤乙酸、三卤甲烷、卤代酮、亚硝基胺等)。消毒副产物也成为氯化消毒中亟待解决的一大难题。

### 3.2.2 臭氧氧化法

臭氧具有强氧化性,氧化性仅次于氟。在水溶液中,臭氧氧化分为直接氧化和自由基间接氧化。前者具有选择性,直接与抗生素反应,反应方式分为亲电取代反应和偶极加成反应两种;后者为臭氧自身分解产生 $\cdot\text{OH}$ , $\cdot\text{OH}$ 氧化分解抗生素,但此反应不具有选择性。J. Q. DING 等<sup>[23]</sup>首次从成本效益的角度优化了臭氧去除氧氟沙星(OFC)和SMT的操作条件,最优条件为  $4.0 \text{ mg/L O}_3$  和  $1 \text{ min}$  接触时间,此时OFC和SMT的去除率分别为  $(74.16 \pm 2.21)\%$  和  $(99.89 \pm 0.05)\%$ ;为了降低臭氧产生的能耗,提高臭氧传质效率,该研究者还采用铁基催化剂( $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )探索催化臭氧氧化同时去除OFC和SMT的可行性,结果表明,当 $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的用量分别为2.0、2.5 g/L时,可使OFC去除率分别提高  $(44.21 \pm 0.68)\%$  和  $(32.71 \pm 0.95)\%$ 。

此前利用臭氧法去除抗生素的研究中,研究者们重点关注了溶液pH对目标物氧化去除效率与机理的影响。主要研究结论为,溶液pH越高,自由基分解速率越快,氧化抗生素的效果越好。因此,采用臭氧氧化法去除水中抗生素的过程中可通过调节溶液pH保证高效的目标物去除速率与效率。然而,目前对于抗生素氧化降解产物毒性的评价表明,降解产物毒性较母体或高或低或不变,尚无统一结论,其毒性变化主要取决于目标物种类、操作条件及体系

基质性质等实际条件。因此,这种不可控的变化是使用臭氧氧化法处理抗生素时面临的难点之一,需要依据具体情况,通过实验研究确定臭氧氧化法去除水中抗生素的可行性和有效性。

臭氧氧化具有极强的氧化性,对抗生素的去除效果好,但氧化机制和氧化中间产物特性尚不明确,还需进一步系统研究并运用到实际。此外,臭氧氧化工艺成本较高,无法广泛推广使用。

### 3.2.3 传统化学法降解典型抗生素的降解路径

阿莫西林(AMX)是目前使用最为频繁、用量巨大的青霉素类抗生素之一,被广泛应用于医学、生物学、生物化学、生命科学、农业等领域<sup>[24]</sup>。敖蒙蒙等<sup>[25]</sup>利用臭氧氧化法对AMX进行降解,根据测得的降解产物推测出可能降解路径,如图2所示。臭氧氧化AMX分为两个路径。路径P1中,C—N共价键断裂的同时发生AMX的加成反应,生成 $C_{16}N_{19}N_3O_5S$ ,然后C—C单键断裂,变成3-(4-羟基苯基)哌嗪-2,5二酮( $C_{10}H_{10}N_2O_3$ ),随后经过氧化反应生成苯基吡嗪二醇( $C_{10}H_8N_2O_2$ );路径P2中,AMX经过O=C—N键的断裂和水合反应形成 $C_{16}H_{19}N_3O_6S$ ,再脱羧变成 $C_{15}H_{21}N_3O_4S$ ,最后经过C—N键的断裂和水合反应生成4-羟基苯甘氨酸( $C_8H_{10}N_2O_2$ )。

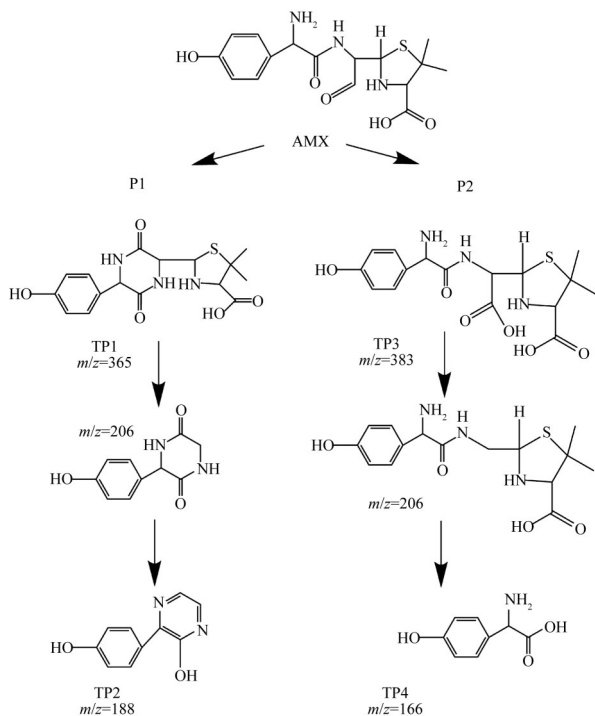


图2 臭氧氧化AMX的可能降解路径

Fig. 2 Possible degradation pathway of AMX ozonation

### 3.3 高级氧化法

高级氧化技术(AOPs)是一种强有力且有效的废水净化和病原体消除的水处理技术,在电、声、光辐照、催化剂等反应条件下,产生具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot OH$ ),降解微污染物和杀灭病原体,对抗生素有良好的去除效果。根据反应条件的不同可将其分为Fenton法、光催化氧化、电化学氧化、高铁酸盐氧化等。学者们还将多种高级氧化技术联用,提高污染物的去除效果。

#### 3.3.1 Fenton法

Fenton法通过过氧化氢( $H_2O_2$ )与 $Fe^{2+}$ 反应生成羟基自由基( $\cdot OH$ ), $\cdot OH$ 将有机污染物(如抗生素、农药等)氧化降解,达到净化污水的目的。Fenton法对难降解有机污染物的去除有良好效果,在抗生素废水处理中有广泛的应用。L. V. DE SOUZA SANTOS等<sup>[26]</sup>研究了Fenton反应对诺氟沙星(NOR)的降解与矿化,研究表明,在 $n(H_2O_2):n(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ 为5.64:0.8时,60 min内50%的NOF发生矿化,降解率达到100%,矿化率达到55%。C. WANG等<sup>[27]</sup>对羟胺强化的Fenton(HA-Fenton)体系进行研究,结果表明,该体系对抗生素NOR具有快速、高效的降解效果,且在pH为3.0~9.0的范围内表现出较高的催化活性;在10 mg/L NOR、10  $\mu mol/L$   $Fe^{2+}$ 、1.0  $\mu mol/L$   $H_2O_2$ 、0.4  $\mu mol/L$  HA、pH为5条件下,NOR去除率达96%,HA-Fenton体系为降解废水中的抗生素提供了一种有效选择。笔者总结了其他典型Fenton或类Fenton反应去除抗生素的情况,见表2。

Fenton法虽然具有去除效果好、成本低、易于规模化等优点,但存在 $Fe^{2+}$ 容易向 $Fe^{3+}$ 转化,造成污泥沉淀等问题。目前,高效、环保、操作简单的类Fenton法是Fenton法的发展趋势,且与电化学联用对抗生素的去除效果更高效。

#### 3.3.2 光催化氧化法

光催化氧化可利用光能直接激发或投加光敏材料激发 $O_2$ 、 $H_2O_2$ 等氧化剂,产生 $\cdot OH$ 氧化有机物,达到降解的效果。光催化氧化法分为均相光催化和非均相光催化。均相光催化通常以 $Fe^{2+}$ 或 $Fe^{3+}$ 及 $H_2O_2$ 为介质,产生 $\cdot OH$ 氧化降解有机物;非均相光催化是向污染水体投加一定量光敏半导体材料(如 $TiO_2$ ),在光照射下产生 $\cdot OH$ 等自由基降解有机物。

表2 Fenton 或类 Fenton 反应氧化去除抗生素

Table 2 Removal of antibiotics by Fenton or Fenton-like reaction oxidation

抗生素	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /(mmol·L <sup>-1</sup> )	催化剂	pH	去除率/%	文献
磺胺甲噁唑	10	10	光+CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 0.2 g/L	6.73	96	[13]
	10	2.0	Sch@BC, 1.0 g/L	3.0	100	[14]
四环素	100	100	Fe <sup>0</sup> /CeO <sub>2</sub> , 0.2 g/L	5.8	94	[15]
甲硝唑	10	150 mg/L	FeNi <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , 0.1 g/L	7	95.32	[16]
氧氟沙星	12	20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> /AC, 0.5 g/L	3.3	95	[17]
	30	29.4	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @C-NH <sub>2</sub> , 1.0 g/L	3.0	97.4	[18]
环丙沙星	0.10 mmol/L	3	FeS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 微球, 1.25 g/L	3.0	100	[19]
	20	5.6	CN@IO-2, 20 mg/L	3.0	100	[20]
阿莫西林	30	29.4	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @C-NH <sub>2</sub> , 1.0 g/L	3.0	99.1	[18]

到目前为止,光催化工艺已广泛用于水/废水处理,且对抗生素、农药等微污染有机物的去除效果显著<sup>[28]</sup>。S. FUKAHORI 等<sup>[29]</sup>研究了 TiO<sub>2</sub> 光催化降解水溶液中 SMT, 在 pH=7、TiO<sub>2</sub> 投加量为 2 g/L 条件下, 经 2 h 的紫外照射, 约 95% 的 SMT 被降解。S. E. ESTRADA-FLÓREZ 等<sup>[30]</sup>研究了 TiO<sub>2</sub> - P25 多相光催化(PC)对水中青霉素类、头孢菌素类、喹诺酮类和磺胺类药物的降解能力, 结果显示, 在 pH=5.7、TiO<sub>2</sub> 投加量为 0.5 g/L 条件下, 经 60 min 的 PC 处理,

各类抗生素降解趋势:青霉素类[苯唑西林(93%)>氨苄西林(75%)]、头孢菌素类[头孢拉啶(91%)>头孢羟苄(58%)]、喹诺酮类[环丙沙星(91%)>萘啶酸(86%)]、磺胺类[磺胺醋酰(72%)>磺胺甲噁唑(56%)]。研究表明抗生素在蒸馏水中的降解效率和去除顺序与抗生素的化学结构和性质有关;PC 显示出很大的矿化潜力(4 h 内, 头孢拉啶和头孢羟苄 TOC 去除率分别为 65%、55%)。其他典型光催化氧化去除抗生素的情况见表 3。

表3 光催化氧化去除抗生素

Table 3 Photocatalytic oxidation removal of antibiotics

抗生素	实验条件	光催化剂	去除率/%	文献
盐酸四环素	可见光+20 mg/L TCH	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 1.0 g/L	90.50	[21]
	高压汞灯+10 mg/L TC	TiO <sub>2</sub> , 1.0 g/L	94.99	[22]
四环素	300 W 氙气灯+50 mg/L TC	Cu-WO <sub>3</sub> , 0.5 g/L	96.70	[23]
	可见光+40 mg/L TC	Bi <sub>12</sub> O <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> /Ag/AgFeO <sub>2</sub> , 0.5 g/L	94.10	[24]
	1 000 W 氙气灯+10 mg/L TC	BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /RGO	96.20	[25]
环丙沙星	可见光+10 mg/L CIP	C-TiO <sub>2</sub> /CoTiO <sub>3</sub> -3, 0.5 g/L	99.60	[26]
	可见光+10 mg/L CIP	PANI/Bi <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> , 0.4 g/L	96.00	[27]
土霉素	高压汞灯+10 mg/L OTC	TiO <sub>2</sub> , 1.0 g/L	88.92	[22]
	300 W 氙气灯+30 mg/L OTC	7-AgCN, 2.0 g/L	98.70	[28]
	1 000 W 氙气灯+10 mg/L OTC	BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /RGO	98.70	[25]
金霉素	高压汞灯+10 mg/L CTC	TiO <sub>2</sub> , 1.0 g/L	95.52	[22]
	1 000 W 氙气灯+10 mg/L CTC	BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /RGO	97.50	[20]
诺氟沙星	可见光+10 mg/L NOF	CeO <sub>2</sub> -1, 1.0 g/L	98.90	[29]
	自然强光+10 mg/L NOF	AP/RGO/CN, 1.0 g/L	100.00	[30]
恩诺沙星	太阳光+7 mg/L EF	ZnO/NC, 0.20 g/L	97.00	[31]
灭滴灵	紫外-可见光+12 mg/L 灭滴灵	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	100.00	[32]
强力霉素	1 000 W 氙气灯+10 mg/L DXC	BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /RGO	99.60	[25]

光催化氧化具有成本低、易于处理和高效等优点,但降解机理尚未清晰,故需进行深入探究。提高光催化氧化去除效率面临的问题是光催化氧化催化剂的制备与优化。

### 3.3.3 电化学氧化法

电化学氧化是在电流的作用下,有机物被氧化并转化或分解成无毒无害物质的过程,电化学氧化技术包括直接氧化和间接氧化,通常同时存在。在

直接氧化过程中,水中的有机物可以直接与阳极反应,失去电子形成小分子化合物。对于间接氧化过程,水中的阴离子与阳极反应生成氧化能力强的中间产物,这些中间产物进一步氧化分解有机物。该过程与电解质有关,不同的电解质会产生不同的强氧化产物,导致不同的降解效率。S. D. JOJOA-SIERRA 等<sup>[31]</sup>对电极为 Ti/IrO<sub>2</sub> 的电化学降解 NOF 过程进行了研究,结果表明,基质组成对降解动力学和



降解途径都有很大影响,在基质复杂的系统中(海水、城市废水和尿液),酸碱度和支持电解质的数量及类型是显著影响电化学系统降解能力的因素;在电流密度为  $6.53 \text{ mA/cm}^2$  条件下,海水中  $125 \mu\text{mol/L}$  的 NOR 及其相关抗菌活性在 60 min 后被完全去除。为进一步验证该技术,还应进行关于抗生素矿化或处理溶液生物降解性的系统研究。B. B. WANG 等<sup>[32]</sup> 对阳极为  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  的电化学氧化(EO)去除水中病原菌、抗生素和抗生素抗性基因(ARGs)的可行性和有效性进行了研究,结果表明,在  $10.0 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下,抗性基因、I 类整合子基因和病原体中包含的毒力基因去除率高达 99.65%~99.94%;在相同的 EO 处理系统中,3 h 后对  $10 \mu\text{mol/L}$  的 TC 和磺胺二甲氧嘧啶(SDM)的去除率分别为 97.95%、93.42%。通过同时清除病原菌、抗生素和精氨酸,EO 有望成为控制抗生素耐药性传播的有效手段,为控制水生环境中抗生素耐药性的传播提供了一种新的有潜力的处理方法。

电化学氧化法具有低污染、高效、多样性、对环境友好等优点,但具有电极损耗过大等缺点,其未来重点发展方向为电极的制备与优化、与光催化联用高效去除抗生素。

### 3.3.4 高铁酸盐氧化法

高铁酸盐氧化是高级氧化技术的一种,其有效成分是高铁酸根,具有很强的氧化性,因此能通过氧化作用进行消毒净化。高铁酸盐在水处理中兼作氧化剂、消毒剂和混凝剂,是一种新型的净水剂。V. K. SHARMA 等<sup>[33]</sup> 通过动力学和化学计量实验研究了高铁酸盐(VI)对阿莫西林(AMX)和氨苄青霉素(AMP)的去除作用,结果表明,当  $n[\text{Fe(VI)}]:n(\beta\text{-内酰胺})$  分别为 4.5、3.5 时,Fe(VI)可完全去除 AMX 和 AMP。Fe(VI)与 AMX(或 AMP)的氧化反应遵循二级动力学,且用 Fe(VI)与有机物分子的酸碱平衡可解释 Fe(VI)与 AMX(或 AMP)反应的二级速率常数与 pH 的关系。

高铁酸盐法具有氧化能力强、高效无毒,同时能去除悬浮物及胶体等优点。但因其稳定性差、成本高,无法大规模使用。

### 3.3.5 高级氧化法降解典型抗生素的降解路径

诺氟沙星(NOR)是国内使用的五大抗生素之一,C. WANG 等<sup>[27]</sup> 利用羟胺强化的 Fenton(HA-

Fenton)体系对 NOR 进行快速、高效的降解,其降解路径如图 3 所示。

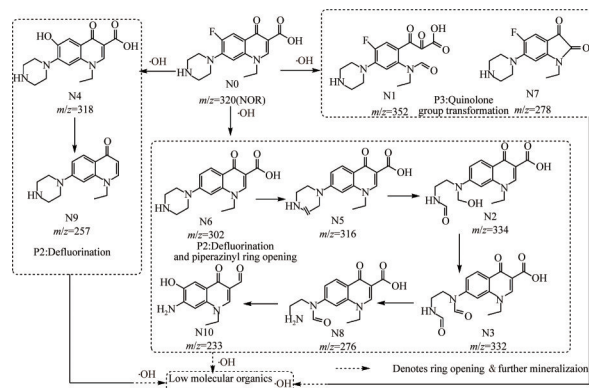


图 3 HA-Fenton 系统中诺氟沙星的降解路径

Fig. 3 Degradation pathway of norfloxacin in the HA-Fenton system

由图 3 可见,在 HA-Fenton 体系中 NOR 的降解存在 3 种可能路径。其中,脱氟路径 P1 和喹诺酮基团转化路径 P3 在 G. WANG 等<sup>[34]</sup> 利用  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 NOR 的研究中提及。在路径 P1 中,F 原子被  $\cdot\text{OH}$  攻击取代,导致苯环上的氟被羟基取代,形成 N4( $m/z=318$ ),经脱羧和二羟基化后进一步转化为 N9( $m/z=257$ );在路径 P3 中,NOR 中的喹诺酮部分被  $\cdot\text{OH}$  攻击与羧基团相邻的碳-碳双键,形成产物 N1( $m/z=352$ )和 N7( $m/z=278$ )。此外,在 HA-Fenton 系统中还存在降解路径 P2,该路径将从脱氟开始,随后  $\cdot\text{OH}$  攻击哌嗪环中的碳原子,生成  $m/z$  为 302 和 316 的两个中间体。此后中间体的哌嗪环( $m/z=316$ )将打开、脱氢,脱氧或脱氨基形成 N2( $m/z=334$ )、N3( $m/z=332$ )、N8( $m/z=276$ )和 N10( $m/z=233$ )。最后,上述中间体将被  $\cdot\text{OH}$  进一步氧化成低分子有机物和无机产物,如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3.4 生物法

生物法是通过细菌、真菌和藻类等自身代谢降解有机污染物,将废水中的可生物降解有机污染物转化为无机物。根据使用微生物的种类和实际情况,可分为好氧生物法、厌氧生物法和厌氧/好氧组合工艺等。在自然水体和污水处理中,生物代谢降解对抗生素的去除均起到重要的作用,这种方法也是目前污水处理厂应用较广泛的方法。

#### 3.4.1 好氧生物法

好氧生物法是利用好氧微生物在有氧条件下的生长代谢活动降解有机物,使污水无害化,达到排放

标准。X. C. WANG 等<sup>[35]</sup>对好氧颗粒污泥(AGS)体系处理甲醇、淀粉和蔗糖等不同碳源的含抗生素猪场废水进行了研究。结果表明:蔗糖是处理猪场废水的最佳碳源,以蔗糖为碳源时,猪场废水中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TP 的去除率分别达到 96.83%、81.14%、97.37%;同时,以蔗糖为碳源的 AGS 对 TC 和氧四环素的去除率最高,分别为 81.40% 和 80.69%。

好氧生物法具有去除效果稳定、无害化、水力停留时间短、出水水质好等优点,但其适用性差,废水中须具备生物的生存条件。

### 3.4.2 厌氧生物法

厌氧生物法是利用兼性厌氧菌和专性厌氧菌把大分子有机物转化为小分子有机物,进而转化为甲烷、二氧化碳的有机污水处理方法。D. L. CHENG 等<sup>[36]</sup>通过间歇式实验研究了四环素和磺胺类抗生素(TCs 和 SMs)在厌氧过程中的生物吸附和生物降解情况。结果表明,厌氧反应器中 TCs 的去除是利用生物吸附,而 SMs 的去除是利用生物降解。TCs 的吸附符合拟二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温线,表明其是非均相的化学吸附过程。共代谢是 SMs 生物降解的主要机制,该过程符合一级动力学模型,但高浓度的 SMs 会降低厌氧污泥中的微生物活性。

厌氧生物法具有去除率高、污泥量少、耗能少等优点,但也存在水力停留时间长、出水水质差及处理水量小等缺点。

### 3.4.3 厌氧/好氧组合工艺

厌氧/好氧组合工艺利用好氧生物处理和厌氧生物处理,对流量变化大甚至间歇排放的废水有较强的经济适用性。与单一工艺相比,组合工艺对废水的处理效率更高。Y. F. HAN 等<sup>[37]</sup>采用厌氧和好氧生物组合工艺处理含抗生素猪场废水,结果表明,厌氧消化是 COD 降低的主要原因,而好氧生物降解对抗生素去除有显著效果,在 3.3 d 的水力停留时间内, COD 和抗生素的总去除率分别为 95%、92%。该研究对于处理高 COD 和微量抗生素的典型废水的生物工艺选择和优化具有一定价值。

厌氧/好氧组合工艺具有去除率高、节约能源、简单方便等优点,是未来生物法处理含抗生素废水的趋势。

### 3.4.4 生物法降解典型抗生素的降解路径

抗生素的微生物降解通常包含水解、基团转移和氧化还原 3 种方式。目前,已有微生物降解红霉素、泰乐菌素、阿维菌素等典型大环内酯抗生素降解路径的报道。W. ZHANG 等<sup>[38]</sup>利用苍白杆菌 *Ochrobactrum* WX-J1 对红霉素 A 进行降解,通过去糖基化、内酯键断裂等一系列反应,最终降解为丙酸乃至二氧化碳。红霉素 A 的降解路径如图 4 所示。

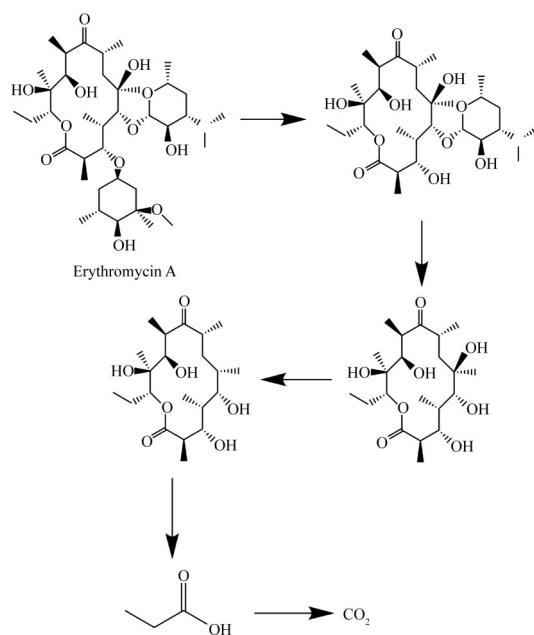


图 4 红霉素 A 的微生物降解路径

Fig. 4 Microbial degradation pathway of Erythromycin A

## 4 结论与展望

近年来,随着医药业、畜牧业和水产养殖业的不断发展,大量抗生素类药物通过各种途径进入水环境中。这些药物残留难以在水环境中自然降解,故能长期存在并导致抗生素抗性基因(ARGs)和抗生素抗性菌(ARBs)的产生,对生态环境和人类健康构成潜在威胁。因此,降低水环境中存在的抗生素已成为亟待解决的科学问题。然而,水处理厂的传统处理工艺对于抗生素的处理能力有限,出水中的抗生素残留率高。对原有技术进行改进及开发抗生素处理新工艺变得尤为紧迫。

在现有的常规处理技术中,混凝和消毒相较于沉淀和过滤是抗生素处理的较优选择,但单独使用对抗生素去除效果较差,需加设深度处理提高水质处理效果、降低抗生素浓度;物理法中微滤或超滤膜



可产生高质量的最终出水,通过这些类型的膜可有效去除废水中悬浮污染物,但它们通常无法去除抗生素。目前,纳滤和反渗透虽然可有效去除抗生素,但是高昂的投资和运营成本几乎只应用于饮用水处理设施;传统化学法中,氯化法产生的消毒副产物是一大难题;高级氧化技术去除效果显著,但还存在诸多问题,如设备成本高、运营维护复杂、产生比母体化合物毒性更大的代谢物、对不同的抗生素具有不同的效果等。

吸附被广泛认为是水污染治理中有效、高效和经济的方法,可作为氧化技术的替代方案。废水处理中最常见的吸附剂是活性炭、黏土、沸石和农业废弃物。该技术的优点是去除抗生素时不产生潜在的更危险的代谢物。目前应用吸附法去除抗生素仍存在一些问题,如饱和吸附剂解吸、新兴纳米级吸附材料回收不完全产生二次污染、大规模应用的成本效益问题亟待解决。这是一个具有挑战性的领域,可能是未来的研究方向。

需要注意的是,由于各种技术在去除抗生素方面都存在不同的优缺点,同时抗生素又是难降解、抑制生物活性的痕量有机污染物,因此耦合联用多种工艺,提升抗生素的去除效果和出水水质也将是未来研究的热点。对于水环境中抗生素治理的未来研究方向,需重点关注:(1)在水环境中抗生素治理的实际应用中,如何突破现有技术的难点;(2)深入揭示抗生素在水处理过程中的转化归趋及溶液毒性变化,确保处理技术安全有效。

#### 参考文献

- [1] LI S, ZHANG X, HUANG Y. Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 711-719.
- [2] 高品, 王宇晖, 刘振鸿, 等. 水中抗生素药物的迁移分布特征研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(7): 58-63.  
GAO Pin, WANG Yuhui, LIU Zhenghong, et al. Transport and distribution of antibiotics in environmental waters: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(7): 58-63.
- [3] RODRIGUEZ-MOZAZ S R, CHAMORRO S, MARTI E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river[J]. *Water Research*, 2015, 69(1): 234-242.
- [4] TANO K, HANS P B, HENRY B, et al. Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 988-998.
- [5] LIU X H, LIU Y, LU S Y, et al. Occurrence of typical antibiotics and source analysis based on PCA-MLR model in the East Dongting Lake, China[J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2018, 163(15): 145-152.
- [6] ZHI S L, SHEN S Z, ZHOU J, et al. Systematic analysis of occurrence, density and ecological risks of 45 veterinary antibiotics: Focused on family livestock farms in Erhai Lake basin, Yunnan, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115539.
- [7] DU J, ZHAO H X, WANG Y, et al. Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea[J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2019, 177: 117-123.
- [8] WANG Z, DU Y, YANG C, et al. Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 1423-1432.
- [9] WANG J W, HONG W, ZHOU X D, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in the Xi'an section of the Weihe River, northwestern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 794-800.
- [10] ANH H Q, LE T P Q, LE N D, et al. Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142865.
- [11] 徐永刚, 宇万太, 马强, 等. 环境中抗生素及其生态毒性效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(03): 11-27.  
XU Yonggang, YU Wantai, MA Qiang, et al. The antibiotic in environment and its ecotoxicity: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(03): 11-27.
- [12] JIANG J H, WANG G Y. Hazard of sulfonamides and detection technology research progress[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, 100(1): 012040.
- [13] ZHANG X B, GUO W S, NGO H H, et al. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water[J]. *Journal of Environment Management*, 2016, 172: 193-200.
- [14] MIAO J H, WANG F H, CHEN Y J, et al. The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A novel antibiotics absorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 549-558.
- [15] AYDIN S, AYDIN M E, BEDUK F, et al. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/red mud-nanoparticles[J]. *Science of the total environment*, 2019, 670: 539-546.
- [16] LAN Q, JIN S, YANG B, et al. Filling polyoxoanions into MIL-101 (Fe) for adsorption of organic pollutants with facile and complete visible light photocatalytic decomposition[J]. *Molecules*, 2022, 27(11): 3404.
- [17] MICHAEL S G, MICHAEL-KORDATOU I, BERETSOU V G, et al. Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on acti-

- ated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 871-880.
  - [18] ALONSO J J S, KORI N E, MELIÁN-MARTEL N, et al. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis[J]. *Journal of Environment Management*, 2018, 217: 337-345.
  - [19] PRIYANKARI B, DEBARATI M, SURAJIT D, et al. Development and performance evaluation of a novel CuO/TiO<sub>2</sub> ceramic ultrafiltration membrane for ciprofloxacin removal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 229: 106-116.
  - [20] 张剑桥, 楼耀尹, 叶志隆, 等. 混凝前处理对猪场沼液 MAP 回收时抗生素残留的影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(07): 2483-2489.  
ZHANG Jianqiao, LOU Yaoyin, YE Zhilong, et al. Influence of coagulation pretreatment on the residue of veterinary antibiotics in the process of struvite recovery from swine wastewater[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(07): 2483-2489.
  - [21] HE Z, WANG X, LUO Y, et al. Effects of suspended particulate matter from natural lakes in conjunction with coagulation to tetracycline removal from water[J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130327.
  - [22] de JESUS GAFFNEY V, CARDOSO V V, BENOLIEL M J, et al. Chlorination and oxidation of sulfonamides by free chlorine: Identification and behaviour of reaction products by UPLC-MS/MS[J]. *Journal of Environment Management*, 2016, 166: 466-477.
  - [23] DING J Q, HE Y, WANG P C, et al. Performances of simultaneous removal of trace-level of loxacin and sulfamethazine by different ozonation-based treatments[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 124120.
  - [24] ELANDER R P. Industrial production of  $\beta$ -lactam antibiotics[J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2003, 61(5): 385-392.
  - [25] 敖蒙蒙, 刘利, 魏健, 等.  $\beta$ -内酰胺类抗生素臭氧氧化机理与降解途径[J]. *土木与环境工程学报*, 2021, 43(6): 187-196.  
AO Mengmeng, LIU Li, WEI Jian, et al. Ozone oxidation mechanism and degradation pathway of  $\beta$ -lactam antibiotics[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(6): 187-196.
  - [26] DE SOUZA SANTOS L V, MEIRELES A M, LANGE L C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 154: 8-12.
  - [27] WANG C, YU G C, CHEN H, et al. Degradation of norfloxacin by hydroxylamine enhanced fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129408.
  - [28] 刘玉灿, 董金坤, 秦昊, 等. 水中有机农药的去除方法研究进展[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(24): 45-53.  
LIU Yucan, DONG Jinkun, QIN Hao, et al. Research progress on removal of organic pesticides from water[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(24): 45-53
  - [29] FUKAHORI S, FUJIWARA T. Photocatalytic decomposition behavior and reaction pathway of sulfamethazine antibiotic using TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Environment Management*, 2015, 157: 103-110.
  - [30] ESTRADA-FLÓREZ S E, SERNA-GALVIS E A, TORRES-PALMA R A. Photocatalytic vs. sonochemical removal of antibiotics in water: Structure degradability relationship, mineralization, antimicrobial activity, and matrix effects[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 104359.
  - [31] JOJOA-SIERRA S D, SILVA-AGREDO J, HERRERA-CALDERON E, et al. Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO<sub>2</sub> anodes[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 1228-1238.
  - [32] WANG B B, SHI H H, HABTESELASSIE M Y, et al. Simultaneous removal of multidrug-resistant *Salmonella enterica* serotype typhimurium, antibiotics and antibiotic resistance genes from water by electrooxidation on a Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127134.
  - [33] SHARMA V K, LIU F, Tolan S, et al. Oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics by ferrate (VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 446-451.
  - [34] WANG G, ZHAO D, KOU F, et al. Removal of norfloxacin by surface Fenton system (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): kinetics, mechanism and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 747-755.
  - [35] WANG X C, CHEN Z L, SHEN J M, et al. Effect of carbon source on pollutant removal and microbial community dynamics in treatment of swine wastewater containing antibiotics by aerobic granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127544.
  - [36] CHENG D L, HUU H N, GUO W S, et al. Removal process of antibiotics during anaerobic treatment of swine wastewater[J]. *Biore-source Technology*, 2020, 300: 122707.
  - [37] HAN Y F, YANG L Y, CHEN X M, et al. Removal of veterinary antibiotics from swine wastewater using anaerobic and aerobic biodegradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 136094.
  - [38] ZHANG W, QIU L, GONG A, et al. Isolation and characterization of a high-efficiency erythromycin A-degrading *Ochrobactrum* sp. strain[J]. *Marine pollution bulletin*, 2017, 114(2): 896-902.
- [作者简介] 袁江(1984—), 博士研究生。电话: 18681813068, E-mail: 270878247@qq.com。通讯作者: 于水利, 教授, 博士生导师。E-mail: ysl@tongji.edu.cn。
- [收稿日期] 2023-03-05(修改稿)