

展海银,周启星. 环境中四环素类抗生素污染处理技术研究进展[J]. 环境工程技术学报,2021,11(3):571-581.

ZHAN H Y,ZHOU Q X. Research progress on treatment technology of tetracycline antibiotics pollution in the environment[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2021,11(3):571-581.

环境中四环素类抗生素污染处理技术研究进展

展海银¹,周启星^{1,2*}

1. 南开大学环境科学与工程学院
2. 环境污染过程与基准教育部重点实验室

摘要 四环素类抗生素是一种价格低廉的广谱抗生素,被广泛应用于临床医疗、畜牧业、水产业等领域,四环素类抗生素的超量使用以及处理不当导致其被排放到水、土壤等环境中并在环境中残留、扩散,对生态和人类健康造成潜在威胁,因此其在环境中的去除尤为重要。介绍了环境中四环素类抗生素的来源及其在环境中的行为,概述了这类抗生素在环境介质中污染处理技术。目前已经工程化应用的污水处理技术,处理后出水虽可满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》,但很少对四环素类以及其他种类抗生素的去除进行专门的设计,造成处理后的出水中仍有抗生素残留,带来水环境污染的风险;土壤中四环素类抗生素的去除目前大多停留在实验室水平,可直接工程化应用的修复技术有待进一步研究。对四环素类抗生素污染处理技术的研究进行了展望,旨在为环境中四环素类抗生素的去除与污染治理提供科学依据。

关键词 四环素类抗生素;水环境污染;污水处理技术;生物处理;土壤修复;植物修复

中图分类号:X787 文章编号:1674-991X(2021)03-0571-11 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20200154

Research progress on treatment technology of tetracycline antibiotics pollution in the environment

ZHAN Haiyin¹, ZHOU Qixing^{1,2*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University
2. Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria

Abstract Tetracycline antibiotics are a kind of low-cost broad-spectrum antibiotics, which are widely used in clinical medicine, animal husbandry, aquaculture and other fields. The excessive use and improper handling of tetracycline antibiotics have caused them to be discharged into water, soil and other environments. They remain and spread in the environment, posing a potential threat to ecology and human health. Therefore, their removal in the environment is particularly important. The sources of tetracycline antibiotics in the environment and their behavior in the environment were introduced, and the treatment technologies of these antibiotics in environmental media were outlined. The results showed that by the currently engineered wastewater treatment technologies, the wastewater could reach *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978-1996), but there were few special designs for the removal of tetracyclines and other types of antibiotics, resulting in residual antibiotics in the effluent after treatment, and thus brought about the risk of water environmental pollution. The removal of tetracyclines in soil was currently mostly stayed at the laboratory level, and the remediation technology that could be directly applied to antibiotic-contaminated soil by engineering required further study. Finally, the future researches on the treatment technology of tetracycline antibiotics was prospected, aiming to provide a scientific basis for the removal and treatment of tetracycline antibiotic pollution in the environment.

Key words tetracycline antibiotics; water environmental pollution; sewage treatment technology; biological treatment; soil remediation; phytoremediation

收稿日期:2020-06-22

基金项目:国家自然科学基金项目(21677080);高等学校学科创新引智计划项目(T2017002);中央高校基本科研业务费专项

作者简介:展海银(1997—),男,硕士研究生,研究方向为环境修复、环境催化,Zhanhy2019@163.com

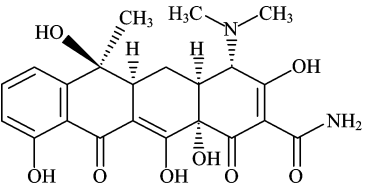
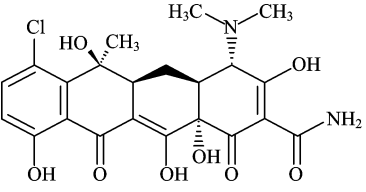
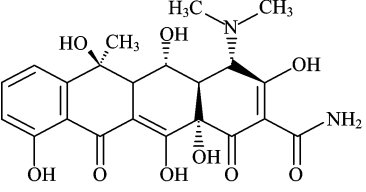
* 责任作者:周启星(1963—),男,教授,博士,研究方向为生态地球化学、环境修复、环境基准与标准,zhouqx@nankai.edu.cn

四环素类抗生素是一类应用较早且应用较广的抗生素,其以氢化并四苯为基本母核,可与碱或酸结合成盐,在碱性水溶液中易降解,在酸性水溶液中较稳定。表 1 列举了几种常见的四环素类抗生素的基本化学性质。由表 1 可知,四环素类抗生素具有较高的溶解度和较低的正辛醇-水分配系数(K_{ow})的对数值,决定了其具有良好的水溶性。四环素类抗生素抗菌谱广,对革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌、螺旋体、衣原体、立克次氏体、支原体、放线菌和阿米巴原虫都有较强的抑制作用,由于其广谱抗菌性以及价格低廉,被广泛应用于临床医疗和养殖业。据报道,四环素类抗生素是全球生产和使用量排名第二的抗生素种类,在中国则排名第一^[1]。特别是近年来,四环素类抗生素在排放的废水、地表水和地下水以及土壤环境中被频繁检出,其在水环境中的检出水平为 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 量级^[2-6],在土壤中则为 $\mu\text{g/kg} \sim \text{mg/kg}$ 量级^[7]。环境中四环素类抗生素的检出和残留对人类健康和生态系统具有极大的威胁,因此研究这类抗生素的污染处理技术显得尤为重要。为充分了解国内外抗生素处理技术研究进展,准确掌握该领域的发展态势,聚焦研究热点,对中国知网(CNKI)和 Web of Science 数据库中抗生素污染处理技术的文献进行检索,并对其进行统计与分析。

CNKI 的检索式为主题(四环素类) + 主题(污染) + 主题(处理), Web of Science 的检索式为主题(tetracycline antibiotics) + 主题(pollution) + 主题(treatment), CNKI 共获得 287 篇相关文献, Web of Science 共获得 1 849 篇相关文献。CNKI 和 Web of Science 数据库中收录的关于四环素类抗生素污染处理相关研究论文数量总体呈逐年上升的趋势,且在 2010 年之后论文数量增长迅猛,这表明四环素类抗生素污染的处理在国内外都得到了越来越广泛的关注。抗生素污染水的处理技术主要有萃取、好氧活性污泥法、吸附、过滤、超滤/微滤(UF/MF)膜技术、反渗透/纳滤(RO/NF)膜技术、光催化、臭氧氧化、芬顿(Fenton)、曝气、混凝、磁选及生物添加剂、接触氧化等,研究主要集中在萃取、好氧活性污泥法、臭氧氧化等方面;抗生素污染土壤的处理技术主要包括污染土壤蒸气浸提、微波/超声加热、热脱附、固化/稳定修复、氧化还原修复、洗脱/萃取修复、光催化降解、电动力学修复、植物修复和微生物修复等。笔者介绍了四环素类抗生素的来源及其在环境中的行为,对四环素类抗生素在水、土壤等环境中的处理技术进行了概述,并对今后的研究提出了展望,旨在为环境中四环素类抗生素的去除与污染治理提供科学依据。

表 1 常见四环素类抗生素的化学性质

Table 1 Chemical properties of several tetracycline antibiotics

名称	化学结构	$\lg K_{ow}$	分子量/ (g/mol)	溶解度/ (mol/L)	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$
四环素		-1.30	444.44	0.041	3.2 ± 0.3	7.78 ± 0.05	9.6 ± 0.3
金霉素		-0.62	478.88	0.008	3.3 ± 0.3	7.55 ± 0.02	9.3 ± 0.3
土霉素		-0.90	460.43	0.062	3.2 ± 0.3	7.46 ± 0.03	8.9 ± 0.3

注: $\text{p}K_{a1}$ 为一级解离常数; $\text{p}K_{a2}$ 为二级解离常数; $\text{p}K_{a3}$ 为三级解离常数。

1 环境中四环素类抗生素的来源

过去的几十年中,四环素类抗生素在医学中的滥用现象非常普遍。药物生产过程以及药物的过量使用,使其进入环境并造成污染。环境中四环素类抗生素主要有以下几个来源(图1):1)畜牧业、水产业等养殖业的大量使用。施用的抗生素经机体代谢后,30%~90%的抗生素母体化合物及其代谢产物随动物粪便和尿液排出,最后进入环境中^[8]。在美国,食用动物中的抗生素使用量约占年度抗生素消费量的80%。据估计,2010年动物饲养中的全球抗生素消费量为 $(63\ 151 \pm 1\ 560)$ t,预计到2030年将增长67%,达到 $(105\ 596 \pm 3\ 605)$ t^[9]。2)医疗废水、制药废水排入污水处理厂,传统的污水处理技术无法去除污水中高浓度的抗生素,造成其排入受纳地

表水中^[10]。Deblonde等^[11]研究了污水处理厂对含抗生素污水的处理效果,结果表明,抗生素的去除率仅为50%左右。3)含抗生素生活污水的不当处理或污水处理厂的低效处理。4)未使用或过期药物的不当处置,如直接被扔进生活垃圾箱,最终进入垃圾填埋场,成为潜在四环素类抗生素污染的重要来源。

四环素类抗生素进入环境后会发生一系列的迁移转化,并在环境中扩散。如四环素类抗生素排放到土壤中,会通过渗流或淋溶作用向深层土壤扩散甚至污染地下水,也会随地表径流向地表水中扩散,由于具有较好的亲水性和低挥发性,其在水环境中具有显著的持久性,在地表水中会由流域向更远的地方扩散。此外,污染物会扩散进入水底沉积物中并通过地下渗流作用污染河床以下土壤甚至到达包气带,进而污染地下水。

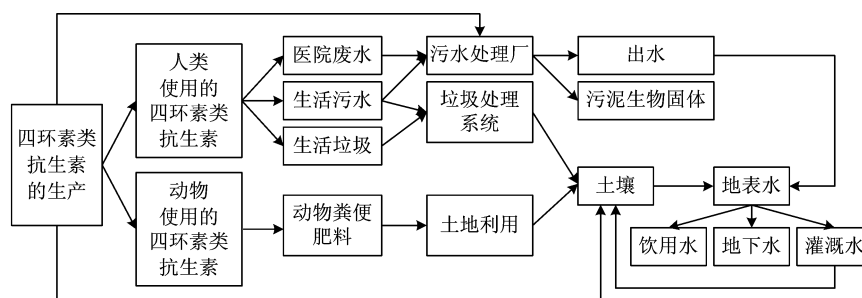


图1 环境中四环素类抗生素的来源和去向

Fig. 1 Sources and destinations of tetracycline antibiotics in the environment

2 四环素类抗生素在环境中的行为

2.1 吸附和解吸

吸附和解吸是四环素类抗生素在环境中迁移转化的决定因素,吸附和解吸影响其对土壤微生物的生物利用度以及向其他环境介质中扩散,如向水环境或生物介质(农作物、观赏植物等)中扩散。抗生素在土壤中的吸附和解吸在很大程度上取决于抗生素的性质(如分子结构、疏水性、空间构型等)和土壤的基本特征(如土壤类型、pH、共存离子等)。静电力、阳离子- π 相互作用、阳离子桥和表面络合作用是抗生素在土壤上吸附的主要机制^[12-13]。土壤中有机碳浓度是影响抗生素吸附/解吸过程的主要因素,有机碳浓度高的土壤对四环素表现为高吸附、低解吸^[14]。如Conde-Cid等^[15]研究表明,四环素类抗生素的吸附和解吸受土壤pH影响,但主要取决于土壤有机质浓度。在有机质丰富的土壤中,对四环素类抗生素的吸附率接近100%,解吸率很低;在

有机质浓度较低的土壤中,由于吸附位点的竞争,吸附率随浓度增加而降低。四环素类抗生素在大多数土壤中具有较高的吸附系数,土壤对其吸附能力较强。如Conde-Cid等^[16]研究了土霉素和金霉素在63种作物土壤中的吸附和解吸规律,结果显示,2种四环素类抗生素对土壤均具有强亲和力,其中土霉素的吸附系数为1 015~9 733,金霉素为1 099~11 344,吸附率高且解吸率始终低于10%。Pan等^[17]研究了5种抗生素在土壤中的吸附能力,结果表明,黏质壤土中5类抗生素的吸附能力按四环素类、喹诺酮类、大环内酯类、氯霉素类、磺胺类的降序排列。

2.2 在环境中的其他降解途径

2.2.1 光降解

光降解是四环素类抗生素在环境中降解的重要途径之一,可分为直接光降解和间接光降解。直接光降解是指抗生素直接吸收光子,利用光能由基态分子转变为激发态分子引发的键断裂或结构重排等

反应。间接光降解是指环境中的吸光物质(光敏剂)吸收光能后,诱导抗生素分子激发而分解的光化学反应^[18]。四环素类抗生素的分子结构决定了光降解的可能性,其含有酰胺基($-\text{CONH}_2$),碳氮键($\text{C}-\text{N}$)很容易在光降解反应中断裂成氨基物质。影响环境中四环素类抗生素光降解的主要因素有 pH、氧自由基、抗生素初始浓度、光照强度、光照时间、离子强度等^[19]。其中,pH 对四环素类抗生素的影响很大,碱性条件更有利于光降解,其光降解的速率随 pH 的增大而增加^[20]。在环境中,四环素类抗生素直接光降解效率较低,依靠光敏剂进行的间接光降解是其降解的主要途径。光敏剂作为光能载体,可以改变化合物的光稳定性,从而加速光解。强光敏剂可以通过捕获反应体系中的 $\cdot\text{O}^{2-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等自由基来加速抗生素的光降解^[21],自然界中广泛存在的强光敏剂主要包括腐殖质、核黄素、 N_3^- 、 NO_2^- 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 NaCl 、 TiO_2 等^[18]。

2.2.2 水解

水解是四环素类抗生素在水环境中主要的降解途径。四环素类抗生素在环境中的水解速率主要与 pH 和温度有关,离子强度对水解速率没有显著影响。四环素类抗生素在酸性及碱性条件下都不稳定,易发生水解。这是由于在酸性条件下,四环素类抗生素的 C-6 羟基和 C-5 α 上的氢正好处于反式构型,容易发生消除反应,生成无活性的橙黄色脱水物。在 pH 为 2~6 条件下,C4 位二甲氨基容易发生可逆反应的差向异构化。土霉素由于存在 C-5 羟基与 C-4 二甲氨基之间形成的氢键,4 位的差向异构化比四环素难;而金霉素由于 C-7 氯原子的空间排斥作用,使 4 位异构化反应比四环素更容易发生。在碱性条件下,四环素类抗生素 C 环易被破坏,生成具有内酯结构的异构体。Loftin 等^[22]研究发现,四环素类抗生素的水解速率随着 pH 和温度的升高而增加,在与天然水和潟湖相似的水质条件下降解速率较快。Xuan 等^[23]研究表明,土霉素在不同初始浓度下水解均遵循一级动力学,溶液在中性附近时最有利于水解,其次是碱性条件;提高溶液温度可以有效地促进土霉素的水解,而 Ca^{2+} 的存在可以大大减缓土霉素的水解速率。

2.2.3 生物降解

生物降解是四环素类抗生素在环境中最重要的降解途径,主要包括微生物降解和植物吸收降解。微生物降解主要由微生物的胞内酶或胞外酶依靠氧化、还原、基团转运、水解等作用来实现^[24]。

微生物能够有效去除抗生素的残留,可以将抗生素或其中间产物进一步降解,最终转化成 H_2O 和 CO_2 ,抗生素的耐药细菌在其微生物降解中起着重要作用^[25]。此外,不断有学者在环境中筛选出可以降解土壤中四环素类抗生素的菌株,如光合菌、乳酸菌、放线菌、酵母菌、发酵丝状菌、芽孢杆菌、枯草杆菌、硝化细菌、酵母等都具有降解抗生素的功能^[26]。成洁等^[27]从长期受四环素类抗生素污染的土壤中分离、重复驯化,筛选出对四环素类抗生素具有良好降解能力的菌株 TJ-2#,其对土壤中的土霉素、四环素、金霉素的降解率分别达 58.3%、63.9% 和 65.5%。植物降解是指植物通过直接吸收或根系分泌物以及根系微生物转化对抗生素进行降解,植物降解一般存在 3 种机制:1) 直接吸收有机污染物,并将其转化为在植物组织中积累的无毒代谢物;2) 植物根系释放酶,促进持久性有机污染物的降解;3) 植物和根际微生物的共同作用^[28]。陈小洁等^[29]研究表明,大漂和凤眼莲在 3 d 内对四环素的去除率分别达 80% 和 90%,大漂对不同浓度的金霉素和土霉素有较好的处理效果,且浓度越高去除率越高。

3 水环境中四环素类抗生素污染治理技术

近年来,水体中不断检测到四环素类抗生素,如在中国典型湖泊(白洋淀、巢湖、鄱阳湖、洞庭湖等),主要河流(黄浦江、海河、辽河等),海湾(渤海湾、莱州湾、北部湾等)中均检出四环素类抗生素;在美国、法国等国家的地表水中同样频繁检出四环素类抗生素^[30]。Kovalakvoa 等^[31]研究表明,亚洲国家(中国、韩国、印度等)和欧洲国家(英国、西班牙、法国等)的污水处理厂出水 and 地表水中均有四环素类抗生素的存在。目前对含有四环素类抗生素污水的主要去除方法有物理化学法和生物法。

3.1 物理化学法

物理化学方法是运用物理和化学的基本理论,通过吸附、沉淀、氧化还原等物理或化学过程去除水中污染物的方法。去除水中四环素类抗生素的物理化学法处理技术主要包括混凝沉淀、膜分离、吸附、臭氧氧化、光催化氧化、电化学氧化、芬顿氧化等,表 2 总结了不同处理技术的处理效果以及优缺点^[32-39]。混凝沉淀和吸附是污染物从液体表面转移到固体表面的过程,没有破坏污染物的化学结构,不能将污染物完全降解。颗粒活性炭是目前应用最广泛的吸附剂,但活性炭的成本较高^[40]。膜分离技

术是一种新型的分离纯化技术,其利用膜对污染物进行选择性渗透,实现污染物的去除。纳滤和反渗透技术是去除四环素类抗生素较有前景的方法。臭氧氧化因其高氧化性能可以有效去除四环素类抗生素,但总有机碳(TOC)的去除效果较差,因为臭氧氧化通常能将有机化合物降解为短链羧酸,但不能完

全降解为 CO_2 和 H_2O ^[41-42]。电化学氧化技术氧化效果好,四环素类抗生素去除率高,但高能耗、高运行成本限制了其实际应用前景。光催化技术环境友好、能耗低且具有较高的催化氧化活性,四环素类抗生素和 TOC 去除率较高,凸显其在四环素类抗生素污水处理中的广阔应用前景。

表2 含四环素类抗生素污水处理技术的处理效果及优缺点

Table 2 Treatment effects and advantages and disadvantages of sewage treatment technology containing tetracycline antibiotics

处理技术	污染物	处理效果	优缺点	数据来源
混凝沉淀	四环素、土霉素、金霉素	去除率约为 25%	操作简单,易于实现,但去除率低	文献[32]
膜分离	土霉素	去除率约为 92%	成本较低,可回收,但对进水水质要求高,容易受到浓缩水的二次污染	文献[33]
吸附	四环素、金霉素、土霉素	去除率分别为 43%、57%、44%	易操作、实用,但只能将抗生素从液相转移到固相,不能彻底清除	文献[34-35]
臭氧氧化	四环素	浓度低至检出限以下	处理效果好,但操作成本高、能耗高、利用率低	文献[36]
光催化氧化	四环素	$\text{BiOCl}@ \text{CEO}_2$ 光催化剂在 4 个循环后,120 min 去除率在 80% 以上	处理成本低、环境友好、可持续,但目前难以大规模应用	文献[37]
电化学氧化	四环素	$\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 阳极上 40 min 内去除率达 95.8%	设备简单、操作方便安全、环境相容性好,但能耗高,运行成本高	文献[38]
芬顿氧化	四环素	60 min 内去除率达 88.47%	操作简单、氧化效率高,但芬顿试剂配比难以控制,腐蚀性高	文献[39]

3.2 生物法

四环素类抗生素污水的生物处理法主要包括真菌、细菌等微生物的降解以及水生植物修复。生物法可以将四环素类抗生素分解为生物体的组成部分,或者最终转化为没有毒性的无机或有机小分子^[26]。微生物降解处理污水中的四环素类抗生素主要应用于污水处理厂,最常用的方法是活性污泥法的改良工艺,但四环素类抗生素在活性污泥中的去除主要以吸附为主,微生物降解作用较小^[43]。Wang 等^[44]研究表明,在活性污泥法处理工艺中,四环素类抗生素的去除主要是由于活性污泥的吸附作用使其从污水中向污泥表面转移。Chen 等^[45]研究了曝气生物滤池对养猪场污水中抗生素的降解效果,结果表明,曝气生物滤池与厌氧、好氧调节池相结合可以达到较好的降解效果,土霉素的降解率达到 95% 以上。Yin 等^[46]在鸡粪混合物中分离出一株能降解四环素的克雷伯氏菌株 TR-5,对水中四环素的降解率可达 90%。植物修复主要通过水生植

物的根系吸收和根系微生物转化来降解四环素类抗生素,具有绿色、投资费用低、无二次污染、可以用于治理大面积污染水体等优点。植物修复最常见的方式是水生植物滤床和湿地修复系统。如廖杰等^[47]研究了以水芹和空心菜为载体的水生植物滤床对四环素类抗生素的去除效果,结果表明,水芹滤床对四环素类抗生素的去除率较高,可达到 71.83%。易礼陵^[48]采用芦苇和美人蕉分别构建了复合人工湿地系统,结果表明:美人蕉湿地对四环素、土霉素和金霉素的去除率分别为 97.27%、91.18%、83.43%;芦苇湿地分别为 97.71%、91.46%、86.68%。去除效果均处于较高水平。

3.3 污水处理厂处理技术

含有高浓度抗生素的制药废水不达标排放是造成水环境中四环素类抗生素污染的重要原因,制药废水深度处理是防止抗生素进入水环境的重要手段之一。传统的污水处理厂旨在去除高浓度的总有机碳、硝酸盐和磷酸盐等营养物质^[49-50],其工艺中没

有专门去除抗生素等微污染物^[51]的设计。因此,污水处理厂对抗生素去除率低,其尾水是水环境中抗生素的主要来源。在污水处理厂的常规处理中,吸附、生物降解、消毒和膜分离是抗生素的主要去除途径,但许多种类抗生素在该过程中不能完全被去除,

而是通过尾水和污泥进入环境^[52]。目前大多数污水处理厂采用常规的生物法处理抗生素制药废水,处理工艺主要包括好氧生物法和厌氧生物法以及厌氧-好氧生物法。表 3 总结了污水处理厂不同处理技术对四环素类抗生素的去除机理及去除率^[53-63]。

表 3 污水处理厂不同处理技术对含抗生素废水的去除机理及去除效果

Table 3 Removal mechanism and efficiency of antibiotic containing wastewater treatment technology in sewage treatment plants

处理技术	抗生素种类	去除机理	去除率/%	数据来源
传统活性污泥法	四环素、土霉素、金霉素	污泥吸附	22、44、85	文献[53-54]
序批式反应器	土霉素	污泥吸附	7.7~44.9	文献[55]
膜生物反应器	四环素	膜吸附、少量生物降解	89	文献[56]
接触氧化法	四环素	膜吸附、生物降解	BOD > 95, COD ≈ 80	文献[57]
氧化沟	四环素、土霉素	污泥吸附、生物降解	25.96~64.64	文献[58]
上流式厌氧污泥床	四环素	污泥吸附,主要为生物降解	约 90	文献[59]
循环式活性污泥工艺	四环素、土霉素	污泥吸附	61、99	文献[60]
A/O 工艺	金霉素	污泥吸附、生物降解	约 30	文献[61-62]
A ² /O 工艺	四环素	污泥吸附、生物降解	61	文献[63]

目前,对抗生素废水处理方法的研究已取得较大的成果,但已有的处理技术都有其优缺点。单一厌氧系统通常可以有效降低制药废水的化学需氧量,但其性能差异很大。厌氧处理性能的差异可以用不同的废水特性来解释,包括盐度、毒性以及在厌氧条件下难生物降解有机化合物的浓度等。单一的好氧处理往往也无法达到良好的处理效果。于是近年来人们对各种技术如何取长补短联合使用,提高处理效率并降低处理成本进行了深入的研究,以应对更复杂的抗生素废水和更严格的排放标准(GB 18466—2005《医疗机构水污染物排放标准》)。如王彩冬等^[64]分析了山东新时代药业有限公司抗生素生产园区采用的预处理—水解酸化—生物强化—一级处理—Fenton 氧化—曝气生物滤池深度处理抗生素制药废水组合工艺的工艺流程、运行参数和运行效果,发现其出水水质达到 DB37/ 599—2006《山东省南水北调沿线水污染物综合排放标准》重点保护区域(修改通知单)标准;陈建发等^[65]采用厌氧-缺氧-好氧生物处理法(A²O 法)+生物滤池+絮凝沉淀组合工艺处理抗生素类制药废水,具有良好的处理效果,其化学需氧量、氨氮、总磷的平均去除率分别达 79.3%、66.5%、97.7%,出水化学需氧量、氨氮、总磷等指标均达到 GB 8978—1996 的一级排放标准;Sponza 等^[66]研究了高效厌氧多室床反应器(AMCBR)和完全搅拌釜反应器(CSTR)联合使用对

制药废水的降解率,结果表明该系统可以有效去除制药废水中的抗生素,对土霉素的去除率可达 99%;Shi 等^[67]研究了上流式厌氧污泥床(UASB)与膜生物反应器(MBR)和序批式反应器(SBR)组合处理高盐度制药废水,结果表明 UASB + MBR 和 UASB + SBR 系统均实现了出色的有机质去除率,其化学需氧量去除率分别为 94.7% 和 91.8%。在实际的污水处理工艺中,一般单纯的生物处理很难将污水中的抗生素完全去除,因此在废水处理系统的前期处理阶段通过物理方法进行预处理以及在最后阶段补充各种先进的化学氧化工艺越来越受到重视。

4 四环素类抗生素污染土壤的治理与修复技术

四环素类抗生素在土壤中残留对农业生态安全和人类身体健康造成潜在的威胁,污染土壤修复近年来深受重视,相应的修复技术也成为研究重点。经过多年的研究与发展,目前污染土壤的治理与修复技术主要包括物理修复技术、化学修复技术和生物修复技术 3 类。物理修复技术主要包括污染土壤蒸气浸提、微波/超声加热、热脱附等;化学修复技术主要有固化/稳定修复、氧化还原修复、洗脱/萃取修复、光催化降解、电动力学修复等;生物修复技术包括植物修复、动物修复和微生物修复^[68]。目前关于

四环素类抗生素污染土壤修复的报道以植物修复、微生物修复、电动力学修复等技术为主。

4.1 植物修复

植物修复是利用绿色植物来富集或分解污染物,以达到清除污染物、修复和治理的目的,该技术具有修复范围广、成本低、不引起二次污染、增加被修复土壤的有机质浓度等优点^[69],逐渐成为一种有前途的环境友好型、可用于修复土壤中不同类型污染物的绿色技术。裴孟等^[70]利用黑麦草去除土壤中残留抗生素,对四环素类抗生素的去除率为19.1%~27.7%,且缓解了抗生素对土壤微生物活性的抑制作用;周显勇等^[71]利用伴矿景天修复复合污染菜地土壤,土壤中四环素、土霉素和强力霉素去除率分别为70.5%、57.4%和76.0%;Li等^[72]利用观赏性超积累植物紫茉莉和万寿菊修复镉和四环素类抗生素共污染碱土,结果表明,植物对单一四环素类抗生素污染土壤有良好的修复效果,在复合污染土壤中,镉对植物去除四环素类抗生素有抑制作用。常用于污染土壤修复的植物包括草本植物、灌木、乔木、农作物、药用植物、观赏植物等,相比于其他类型的植物,观赏性超积累植物具有种类丰富、栽培技术发达、观赏效果好、对土壤性状和气候有良好的适应性等优点,由于其不用于饲料或食品,可减少污染物进入食物链的风险,因此,近年来观赏性超积累植物被广泛用于重金属和有机污染物共污染土壤修复领域^[73]。植物修复技术的应用不仅局限于治理污染土壤,其更加强调整生态平衡与生态建设,旨在利用该技术构建更为和谐的土壤环境和生态环境^[74]。

4.2 微生物修复

微生物修复技术是一种利用土著微生物或人工驯化的具有特定功能的微生物,在适宜环境条件下,通过自身的代谢作用,降低土壤中有害污染物活性或将其降解成无害物质的修复技术。四环素类抗生素污染土壤的微生物修复主要原理是微生物依靠氧化作用、还原作用、基因转移作用、水解作用等对污染物进行降解、转化和去除。如平菇菌丝体被证明能够将土壤中的土霉素转化为毒性较小或无毒的物质^[75],来自白腐菌(*Trametes versicolor*)的漆酶可以转化四环素类抗生素并消除其生态毒性^[76]。Leng等^[77]从抗生素污染土壤中分离出了能够降解四环素的嗜麦芽孢杆菌DT1菌株,其能够有效去除土壤中的四环素,并可用于从水和土壤上去除四环素的工艺流程设计。解开治等^[78]发明了一种四环素类抗生素污染土壤原位微生物修复剂,并介绍了其制

备与应用的方法,该微生物修复剂对土壤中四环素、土霉素、强力霉素的降解率均在95%以上,金霉素的降解率在85%左右;此外,还提出了一种四环素类抗生素降解菌群的培养方法,该菌群对四环素、土霉素、强力霉素的降解率均在85%以上,金霉素的降解率在70%以上。

4.3 电动力学修复

电动力学修复是通过电化学和电动力学的复合作用(电渗、电迁移和电泳等)驱动土壤中的污染物富集到电极区,进行集中处理或分离的过程。与其他修复技术相比,电动力修复技术有运行周期短、成本低、对自然环境的破坏小等优点,引起人们广泛关注。电动力修复技术已被广泛应用于去除土壤中的无机和有机污染物,如重金属、石油和多环芳烃^[79-81]。Li等^[82]利用电动力修复技术处理四环素类抗生素污染土壤,7 d后,四环素、土霉素、金霉素去除率分别达到39.5%、34.5%和36.7%。Li等^[83]研究了不同浓度的四环素类抗生素污染土壤的电动力修复效果,四环素类抗生素去除率为25%~48%,且在浓度为5 mg/kg下去除率最高;此外,还发现电动力修复技术对高浓度抗生素污染土壤中的耐药细菌和耐药基因有良好的去除效果。李红娜等^[84]研究表明,污染土壤经过7 d的电动力修复处理,土霉素平均去除率达40.8%,电场的直接和间接作用对土霉素的耐药细菌的平均抑制率达15.3%,电动力处理前后土壤中的优势菌群发生了改变。

5 结语

四环素类抗生素的滥用以及处理不当导致其在水、土壤等环境介质中不断被检出,该物质稳定的化学性质决定了其可以在环境中长期存在、累积甚至扩散,严重威胁生态安全和人类健康。因此,四环素类抗生素在环境中的迁移转化以及处理技术引起了众多学者的关注。近年来,不同环境介质中四环素类抗生素的处理技术研究成果颇丰,但大多都还停留在实验室水平,如何尽快应用于解决实际环境问题以及如何与传统的处理技术相结合达到大规模去除污染物的应用水平将成为未来研究和发展的重点。由于四环素类抗生素在环境中浓度低,传统的处理技术难以将其去除,如传统污水处理厂可以去除污水中高浓度抗生素,而无法有效去除低浓度的抗生素残留。因此,痕量四环素类抗生素在环境中的检测技术与处理技术仍是未来研究的重点。此

外,四环素类抗生素在环境中与其他污染物复合污染的处理技术有待进一步发展和研究。

参考文献

- [1] XIE X,ZHOU Q,HE Z,et al. Physiological and potential genetic toxicity of chlortetracycline as an emerging pollutant in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*,2010,29(4):922-928.
- [2] MIAO X S, BISHAY F, CHEN M, et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada[J]. *Environmental Science & Technology*,2004,38(13):3533-3541.
- [3] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance[J]. *Environmental Science & Technology*,2002,36(6):1202-1211.
- [4] PENA A, PAULO M, SILVA L J G, et al. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396 (8) : 2929-2936.
- [5] RIZZO L, MANAIA C, MERLIN C, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review [J]. *Science of the Total Environment*,2013,447:345-360.
- [6] WATKINSON A J, MURBY E J, KOLPIN D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*,2009,407(8):2711-2723.
- [7] 吴楠,乔敏. 土壤环境中四环素类抗生素残留及抗性基因污染的研究进展 [J]. *生态毒理学报*,2010,5(5):618-627.
WU N, QIAO M. Tetracycline residues and tetracycline resistance gene pollution in soil: a review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*,2010,5(5):618-627.
- [8] WATANABE N, BERGAMASCHI B A, LOFTIN K A, et al. Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields [J]. *Environmental Science & Technology*,2010,44(17):6591-6600.
- [9] van BOECKEL T P, BROWER C, GILBERT M, et al. Global trends in antimicrobial use in food animals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,2015,112(18):5649-5654.
- [10] HOU J, CHEN Z Y, GAO J, 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.
- [11] DEBLONDE T, COSSU-LEGUILLE C, HARTEMANN P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2011, 214 (6) : 442-448.
- [12] GRAOUEB-BACART M, SAYEN S, GUILLON E. Adsorption of enrofloxacin in presence of Zn (II) on a calcareous soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,2015,122:470-476.
- [13] ZHOU Y Y, HE Y Z, HE Y Z, et al. Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: site energy distribution consideration [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650 : 2260-2266.
- [14] SUN H, SHI X, MAO J, et al. Tetracycline sorption to coal and soil humic acids; an examination of humic structural heterogeneity [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29 (9) : 1934-1942.
- [15] CONDE-CID M, FERREIRA-COELHO G, NÚÑEZ-DELGADO A, et al. Competitive adsorption of tetracycline, oxytetracycline and chlortetracycline on soils with different pH value and organic matter content [J]. *Environmental Research*,2019,178:108669.
- [16] CONDE-CID M, FERNÁNDEZ-CALVIÑO D, NÚÑEZ-DELGADO A, et al. Estimation of adsorption/desorption Freundlich's affinity coefficients for oxytetracycline and chlortetracycline from soil properties: experimental data and pedotransfer functions [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,2020,196:110584.
- [17] PAN M, CHU L M. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil [J]. *Science of the Total Environment*,2016,545/546:48-56.
- [18] 李伟明,鲍艳宇,周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2012, 23 (8) : 2300-2308.
LI W M, BAO Y Y, ZHOU Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics; research progress [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23 (8) : 2300-2308.
- [19] 张杏艳,陈中华,邓海明,等. 水环境中四环素类抗生素降解及去除研究进展 [J]. *生态毒理学报*,2016,11(6):44-52.
ZHANG X Y, CHEN Z H, DENG H M, et al. A review on degradation and elimination of tetracycline antibiotics in water environment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*,2016,11(6):44-52.
- [20] 朱向东,王玉军,孙瑞娟,等. 溶液酸度对四环素类物质光降解和光催化降解速率的影响 [J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28 (6) : 742-745.
ZHU X D, WANG Y J, SUN R J, et al. Effect of solution pH on photodegradation and photocatalytic degradation of tetracyclines [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*,2012,28(6):742-745.
- [21] DAI Y J, LIU M, LI J J, et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater [J]. *Separation Science and Technology*,2020,55(5):1005-1021.
- [22] LOFTIN K A, ADAMS C D, MEYER M T, et al. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37 (2) : 378-386.
- [23] XUAN R C, ARISI L, WANG Q Q, et al. Hydrolysis and

- photolysis of oxytetracycline in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2009, 45(1):73-81.
- [24] 滕应, 骆永明, 李振高. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展 [J]. *土壤*, 2007, 39(4):497-502.
- TENG Y, LUO Y M, LI Z G. Principles and techniques of microbial remediation of polluted soils [J]. *Soils*, 2007, 39(4):497-502.
- [25] LI Z J, QI W N, FENG Y, et al. Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2019, 18(9):1953-1960.
- [26] 刘伟, 王慧, 陈小军, 等. 抗生素在环境中降解的研究进展 [J]. *动物医学进展*, 2009, 30(3):89-94.
- LIU W, WANG H, CHEN X J, et al. Progress on degradation of antibiotics in environment [J]. *Progress in Veterinary Medicine*, 2009, 30(3):89-94.
- [27] 成洁, 杜慧玲, 张天宝, 等. 四环素类抗生素降解菌的分离与鉴定 [J]. *核农学报*, 2017, 31(5):884-888.
- CHENG J, DU H L, ZHANG T B, et al. Isolation and identification of tetracyclines degrading bacteria [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2017, 31(5):884-888.
- [28] WANG C, ZHENG S S, WANG P F, et al. Effects of vegetations on the removal of contaminants in aquatic environments: a review [J]. *Journal of Hydrodynamics*, 2014, 26(4):497-511.
- [29] 陈小洁, 李凤玉, 郝雅宾. 两种水生植物对抗生素污染水体的修复作用 [J]. *亚热带植物科学*, 2012, 41(4):1-7.
- CHEN X J, LI F Y, HAO Y B. The preliminary exploration of remediation the antibiotics polluted water by two hydrophytes [J]. *Subtropical Plant Science*, 2012, 41(4):1-7.
- [30] LIU X H, LU S Y, GUO W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627:1195-1208.
- [31] KOVALAKOVA P, CIZMAS L, MCDONALD T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review [J]. *Chemosphere*, 2020, 251:126351.
- [32] SAITOH T, SHIBATA K, FUJIMORI K, et al. Rapid removal of tetracycline antibiotics from water by coagulation-flotation of sodium dodecyl sulfate and poly (allylamine hydrochloride) in the presence of Al(III) ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 187:76-83.
- [33] LI S Z, LI X Y, WANG D Z. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1/2/3):109-114.
- [34] CHEN W R, HUANG C H. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(8):779-785.
- [35] ZHANG P Z, LI Y F, CAO Y Y, et al. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285:121348.
- [36] 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.
- [37] WANG H X, LIAO B, LU T, et al. Enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline by a novel hollow BiOCl@CeO₂ heterostructured microspheres: structural characterization and reaction mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385:121552.
- [38] WANG J B, ZHI D, ZHOU H, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode [J]. *Water Research*, 2018, 137:324-334.
- [39] 李道荣, 牛振华, 包瑞格, 等. Fenton 试剂氧化降解水中的盐酸四环素 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4):2227-2232.
- LI D R, NIU Z H, BAO R G, et al. Degradation of tetracycline with Fenton reagent in aqueous solution [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4):2227-2232.
- [40] CRISAFULLY R, MILHOME M A L, CAVALCANTE R M, et al. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10):4515-4519.
- [41] DALMÁZIO I, ALMEIDA M O, AUGUSTI R, et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18(4):679-687.
- [42] KHAN M H, BAE H, JUNG J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3):659-665.
- [43] 刘元望, 李兆君, 冯瑶, 等. 微生物降解抗生素的研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(2):212-224.
- LIU Y W, LI Z J, FENG Y, et al. Research progress in microbial degradation of antibiotics [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2):212-224.
- [44] WANG L, BEN W W, LI Y G, et al. Behavior of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone [J]. *Chemosphere*, 2018, 206:184-191.
- [45] CHEN J, LIU Y S, ZHANG J N, et al. Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: treatment efficiency and biodegradation kinetics [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:70-77.
- [46] YIN Z F, XIA D, SHEN M, et al. Tetracycline degradation by *Klebsiella* sp. strain TR5: proposed degradation pathway and possible genes involved [J]. *Chemosphere*, 2020, 253:126729.
- [47] 廖杰, 徐熙安, 刘玉洪, 等. 水生植物滤床深度处理养殖废水过程中抗生素与抗性基因的响应研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8):2464-2470.
- LIAO J, XU X A, LIU Y H, et al. Removal and response of antibiotics and antibiotic resistance genes during advanced treatment of livestock wastewater by aquatic plant filter bed [J].

- Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(8):2464-2470.
- [48] 易礼陵. 复合流人工湿地处理小城镇生活污水实验研究 [D]. 开封: 河南大学, 2016.
- [49] PRONK M, de KREUK M K, de BRUIN B, et al. Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment [J]. Water Research, 2015, 84:207-217.
- [50] de KREUK M K, KISHIDA N, TSUNEDA S, et al. Behavior of polymeric substrates in an aerobic granular sludge system [J]. Water Research, 2010, 44(20):5929-5938.
- [51] PAL C, BENGTTSSON-PALME J, KRISTIANSSON E, et al. Co-occurrence of resistance genes to antibiotics, biocides and metals reveals novel insights into their co-selection potential [J]. BMC Genomics, 2015, 16(1):1-14.
- [52] ZHANG T, LI B. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41(11):951-998.
- [53] 李慧. 四环素类抗生素 (TCs) 在活性污泥处理系统中的去除行为研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
- [54] LI B, ZHANG T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants [J]. Chemosphere, 2011, 83(9):1284-1289.
- [55] LI D, YANG M, HU J Y, et al. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(1):80-86.
- [56] PRADO N, OCHOA J, AMRANE A. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(15):3769-3774.
- [57] 邵林, 顾其详, 沈霖晔. 抗生素工业废水生化处理试验: I. 接触氧化法处理四环素、青霉素、红霉素废水 [J]. 抗生素, 1981, 6(1):25-30.
- [58] 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 等. 冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 [J]. 环境科学, 2018, 39(6):2724-2731.
- CHAI Y F, ZHANG Y X, CHEN M X, et al. Distribution and treatment of antibiotics in typical WWTPs in small towns in China [J]. Environmental Science, 2018, 39(6):2724-2731.
- [59] HOU J, CHEN Z Y, GAO J, 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.
- [60] WANG J L, MAO D Q, MU Q H, et al. Fate and proliferation of typical antibiotic resistance genes in five full-scale pharmaceutical wastewater treatment plants [J]. Science of the Total Environment, 2015, 526:366-373.
- [61] BATT A L, KIM S, AGA D S. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations [J]. Chemosphere, 2007, 68(3):428-435.
- [62] ZHOU P, SU C Y, LI B W, et al. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes [J]. Journal of Environmental Engineering, 2006, 132(1):129-136.
- [63] HUANG M H, ZHANG W, LIU C, et al. Fate of trace tetracycline with resistant bacteria and resistance genes in an improved AAO wastewater treatment plant [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 93:68-74.
- [64] 王彩冬, 苏建文, 许尚营, 等. 抗生素制药废水处理工程实例 [J]. 工业水处理, 2016, 36(1):93-95.
- WANG C D, SU J W, XU S Y, et al. Case study on the treatment of wastewater from antibiotic pharmacy [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(1):93-95.
- [65] 陈建发, 刘福权, 姚红照, 等. "A²O + 生物滤池 + 絮凝沉淀"法处理抗生素类制药废水 [J]. 工业水处理, 2014, 34(5):21-24.
- CHEN J F, LIU F Q, YAO H Z, et al. Treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater by A²O + biofilter + flocculation and sedimentation process [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(5):21-24.
- [66] SPONZA D T, ÇELEBI H. Removal of oxytetracycline (OTC) in a synthetic pharmaceutical wastewater by a sequential anaerobic multichamber bed reactor (AMCBR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system: biodegradation and inhibition kinetics [J]. Bioresource Technology, 2012, 104:100-110.
- [67] SHI X Q, LEFEBVRE O, NG K K, et al. Sequential anaerobic: aerobic treatment of pharmaceutical wastewater with high salinity [J]. Bioresource Technology, 2014, 153:79-86.
- [68] 侯愷. 污染土壤修复技术综述 [J]. 江西化工, 2019(4):26-29.
- [69] 黄盼盼, 周启星, 董璐玺. 抗生素对土壤环境的污染与植物修复的研究与展望 [J]. 科技信息, 2010(11):795-796.
- [70] 裴孟, 梁玉婷, 易良银, 等. 黑麦草对土壤中残留抗生素的降解及其对微生物活性的影响 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(5):3179-3186.
- PEI M, LIANG Y T, YI L Y, et al. Degradation of residual antibiotics in soils by ryegrass and its effect on microbial activity [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5):3179-3186.
- [71] 周显勇, 刘鸿雁, 刘艳萍, 等. 植物修复重金属和抗生素复合污染土壤微生物数量和酶活性的变化 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6):1248-1255.
- ZHOU X Y, LIU H Y, LIU Y P, et al. Changes in microbial populations and enzyme activity under phytoremediation in soil co-contaminated with heavy metals and antibiotics [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(6):1248-1255.
- [72] LI X H, ZHU W G, MENG G J, et al. Phytoremediation of alkaline soils co-contaminated with cadmium and tetracycline antibiotics using the ornamental hyperaccumulators *Mirabilis jalapa* L. and *Tagetes patula* L. [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(12):14175-14183.
- [73] 刘家女, 周启星, 孙挺, 等. 花卉植物应用于污染土壤修复的可行性研究 [J]. 应用生态学报, 2007, 18(7):1617-1623.

- LIU J N, ZHOU Q X, SUN T, et al. Feasibility of applying ornamental plants in contaminated soil remediation[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(7):1617-1623.
- [74] 陶玲. 污染土壤修复技术研究现状与趋势探索[J]. *农家参谋*, 2019(20):168.
- [75] MIGLIORE L, FIORI M, SPADONI A, et al. Biodegradation of oxytetracycline by *Pleurotus ostreatus* mycelium: a mycoremediation technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215/216:227-232.
- [76] SUDA T, HATA T, KAWAI S, et al. Treatment of tetracycline antibiotics by laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1):498-501.
- [77] LENG Y F, BAO J G, CHANG G F, et al. Biotransformation of tetracycline by a novel bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* DT1 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318:125-133.
- [78] 解开治, 徐培智, 卢钰升, 等. 四环素类抗生素污染土壤原位微生物修复剂及制备方法与应用: CN110592067A [P]. 2019-12-20.
- [79] GOMES H I, DIAS-FERREIRA C, RIBEIRO A B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10):1077-1090.
- [80] MAO X Y, HAN F X, SHAO X H, et al. Electro-kinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 125:16-24.
- [81] SINGH R, SINGH S, PARIHAR P, et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 112:247-270.
- [82] LI H N, LI B X, MA J L, et al. Fate of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic resistance genes in the electrokinetic treatment of antibiotic-polluted soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337:584-594.
- [83] LI B X, ZHANG Z G, MA Y L, et al. Electrokinetic remediation of antibiotic-polluted soil with different concentrations of tetracyclines [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(8):8212-8225.
- [84] 李红娜, 马金莲, 叶婧, 等. 电动力修复土霉素污染土壤的效果及机理研究 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(6):64-69.
- LI H N, MA J L, YE J, et al. Effects and mechanism study of electrokinetic remediation of soil polluted by oxytetracycline [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(6):64-69. □