

分类号：  
学号：20212007081

密级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 电化学强化微生物降解磺胺甲恶唑技术研究

学位申请人	杨文华
指导教师	牛军峰 教授 童延斌 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	环境化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2024年6月

分类号：  
学号：20212007081

密级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 电化学强化微生物降解磺胺甲恶唑技术研究

学位申请人	杨文华
指导教师	牛军峰 教授 童延斌 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	环境化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

**Electrochemically Enhanced Microbial Degradation of  
Sulfamethoxazole Technology**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Engineering**

By

**Yang wenhua**

**(Chemical Engineering and Technology)**

Dissertation Supervisor: Professor Niu Junfeng

Associate Professor Tong Yanbin

June, 2024

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：杨俊峰

时间：2024年5月19日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：杨俊峰

时间：2024年5月19日

导师签名：李峰 董晓

时间：2024年5月19日

## 摘要

磺胺甲恶唑 (SMX) 是常见的磺胺类抗生素, 容易富集且难去除, 进入水环境会威胁人类健康和环境安全。本研究以 SMX 为目标污染物, 重点研究了电化学强化微生物降解 SMX 的微生物群落分布及转化路径。论文取得主要结论如下:

(1) 以多段式生物接触氧化反应器为主体, 研究了不同条件优化下污染物的去除能力和微生物群落变化情况。结果表明, SMX 初始浓度为 1.0 mg/L、水力停留时间 (HRT) 为 36 h 和进水温度为 24 °C, 多段式生物接触氧化反应器性能最佳, 出水氨氮 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) 平均去除率  $81.23\pm 1.05\%$ 、总氮 (TN) 平均去除率  $50.20\pm 0.64\%$ , 化学需氧量 (COD) 平均去除率  $89.74\pm 0.66\%$ 。门水平: 随着 HRT 增加 SMX 与水中物质接触时间增加, 促进厚壁菌门 (Firmicutes) 的富集。纲水平: 随着 HRT 增加杆菌纲 (Bacilli) 相对丰度处于 30.0% 以上, 说明 HRT 增加有利于富集或促进降解转化 SMX 的菌群生长, 促进 SMX 降解。通过 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 检测到 7 种 SMX 转化中间体, 推测出可能降解途径, 主要是羟基化反应。

(2) 以电化学强化生物反应器为主体, 研究了不同电流密度下污染物的去除效率和微生物群落变化情况。结果表明, 当 SMX 初始浓度为 1.0 mg/L、HRT 为 36 h 和进水温度为 24 °C, 电流密度为  $2.0 \text{ mA/cm}^2$ , 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  平均去除率为  $75.98\pm 1.03\%$ 、TN 平均去除率为  $42.42\pm 1.16\%$ , COD 平均出水浓度为  $41.60\pm 4.80 \text{ mg/L}$ , 去除率平均在  $91.42\pm 0.82\%$ 。电化学强化生物反应中,  $\gamma$ -变形菌纲 (Gammaproteobacteria) 和杆菌纲 (Bacilli) 成为优势菌纲, 有利于脱氮除磷和 SMX 的降解。根据中间体提出可能降解路径, 包含断键、异恶唑开环重排和羟基化反应。对中间体毒性进行预测, 电化学强化生物反应器能够将 SMX 转化为无害或可被生物降解的物质, 同时也有部分中间体对生物存在潜在危险。

(3) 以电化学强化微氧反应器为主体, 考察了微氧状态及电化学强化微氧状态下的污染物去除性能和微生物群落变化。结果表明, 微氧反应中, 优势菌门为变形菌门 (Proteobacteria) 和厚壁菌门 (Firmicutes), 电化学强化微氧状态下的反应中, 优势菌门同微氧反应相似, 且厚壁菌门 (Firmicutes) 占比达到 67.8%, 说明微氧或电化学强化微氧均有利于 SMX 的去除, 基于中间产物的测定推测 SMX 主要通过异恶唑环取代基 N-O 键的断裂发生降解反应。

**关键词:** 磺胺甲恶唑; 微生物群落; 降解途径; 电化学

## Abstract

Sulfamethoxazole (SMX) is a common sulfonamide antibiotic, which is easily enriched and difficult to remove, and can threaten human health and environmental safety when entering the water environment. The objective of this study was to investigate the distribution and transformation pathways of electrochemically enhanced microbial degradation of SMX, with SMX serving as the target pollutant. The main conclusions of the thesis are as follows:

(1) The removal capacity of pollutants and changes in microbial communities were investigated under different conditions of optimisation using a multi-stage biological contact oxidation reactor as the main body. The results showed that the multi-stage biological contact oxidation reactor performed best with an initial SMX concentration of 1.0 mg/L, a hydraulic residence time (HRT) of 36 h and an influent temperature of 24 °C, with an average removal rate of  $81.23\pm 1.05\%$  for ammonia nitrogen ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ),  $50.20\pm 0.64\%$  for total nitrogen (TN) and  $89.74\pm 0.66\%$  for chemical oxygen demand (COD) in the effluent. Phylum level: As HRT increased the contact time between SMX and the substances in the water increased, promoting the enrichment of the thick-walled bacterial phylum Firmicutes. Class level: The relative abundance of Bacilli was above 30.0% with the increase of HRT, which indicated that the increase of HRT was beneficial to the growth of bacteria that enriched or promoted the degradation and transformation of SMX, and promoted the degradation of SMX. Seven SMX transformation intermediates were detected by UPLC-ESI-Q-TOF-MS, and the possible degradation pathways, mainly hydroxylation reactions, were speculated.

(2) The removal efficiency of pollutants and the changes of microbial communities under different current densities were investigated with an electrochemically enhanced bioreactor as the main body. The results showed that when the initial concentration of SMX was 1.0 mg/L, the HRT was 36 h and the influent temperature was 24 °C, and the current density was 2.0 mA/cm<sup>2</sup>, the average removal rate of effluent  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  was  $75.98\pm 1.03\%$ , the average removal rate of TN was  $42.42\pm 1.16\%$ , and the average effluent concentration of COD was  $41.60\pm 4.80$  mg/L, with the removal rate was  $91.42\pm 0.82\%$  on average. In the electrochemically enhanced biological reaction, Gammaproteobacteria and Bacilli became the dominant organisms, which were favourable for nitrogen and phosphorus removal and SMX degradation. Possible degradation pathways were proposed based on the intermediates, encompassing bond breaking, isoxazole ring-opening rearrangement and hydroxylation reactions. Toxicity of the intermediates was predicted, and the electrochemically enhanced bioreactor was able to convert SMX into harmless or biodegradable substances, while some of the intermediates were potentially hazardous to organisms.

(3) The pollutant removal performance and microbial community changes in micro-oxygen and electrochemically enhanced micro-oxygen were investigated in an electrochemically enhanced micro-oxygen reactor. The results showed that the dominant phyla were Proteobacteria and Firmicutes in the microoxidation reaction, and in the electrochemically enhanced microoxidation reaction, the dominant phyla were similar to the microoxidation reaction, and the percentage of Firmicutes reached 67.8%, which indicated that microoxidation or electrochemically enhanced microoxidation was favorable to the removal of SMX. According to the intermediates, it was proposed that SMX degradation was mainly due to the breakage of the N-O bond of the isoxazole ring substituent.

**Key words:** sulfamethoxazole; microbial community; degradation pathway; electrochemistry

# 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景和意义.....	1
1.1.1 研究背景.....	1
1.1.2 研究意义.....	2
1.2 国内外研究现状.....	3
1.2.1 磺胺甲恶唑污染现状及危害.....	3
1.2.2 磺胺甲恶唑降解技术研究进展.....	3
1.2.3 生物接触氧化技术研究.....	6
1.2.4 电化学-生物系统研究进展.....	6
1.3 研究目标与内容.....	7
1.3.1 研究目标.....	7
1.3.2 研究内容.....	7
1.3.3 技术路线.....	8
第 2 章 材料及方法.....	9
2.1 实验材料.....	9
2.2 实验试剂和仪器.....	9
2.3 实验方法.....	10
2.3.1 磺胺甲恶唑储备液的配制.....	10
2.3.2 模拟废水配制.....	10
2.3.3 微生物培养.....	11
2.3.4 微生物群落分析及方法.....	11
2.3.5 水质指标分析及方法.....	12
2.3.6 磺胺甲恶唑检测及中间产物测定.....	13
第 3 章 微生物降解磺胺甲恶唑研究.....	14
3.1 引言.....	14
3.2 实验装置.....	14
3.2.1 实验装置搭建.....	14
3.2.2 实验装置启动.....	15

3.3	影响因素	18
3.3.1	磺胺甲恶唑初始浓度	18
3.3.2	水力停留时间	21
3.3.3	进水温度	24
3.4	微生物群落多样性分析	29
3.4.1	微生物多样性分析	29
3.4.2	微生物群落结构分析	34
3.5	SMX 生物降解中间产物及毒性分析	36
3.5.1	降解产物	36
3.5.2	降解路径	37
3.5.3	毒性分析	38
3.6	本章小结	40
第 4 章	电化学强化微生物好氧降解磺胺甲恶唑研究	41
4.1	引言	41
4.2	实验装置构建	41
4.3	电化学降解研究	42
4.3.1	间歇/连续有无添加电流	42
4.3.2	电流密度	44
4.4	微生物群落多样性分析	47
4.4.1	微生物多样性分析	48
4.4.2	微生物群落结构分析	50
4.5	电化学强化生物降解 SMX 中间产物及毒性分析	54
4.5.1	降解产物	54
4.5.2	降解路径	58
4.5.3	毒性分析	59
4.6	本章小结	61
第 5 章	电化学强化微氧降解磺胺甲恶唑研究	62
5.1	引言	62
5.2	微氧降解研究	62
5.2.1	好氧/微氧有无添加电流	62
5.2.2	电流密度	63
5.3	微生物群落多样性分析	66
5.3.1	微生物多样性分析	66
5.3.2	微生物群落结构	68

5.4 电化学强化微氧磺胺甲恶唑中间产物及毒性分析 .....	70
5.4.1 降解产物 .....	70
5.4.2 降解路径 .....	72
5.4.3 毒性分析 .....	73
5.5 反应器对磺胺甲恶唑去除性能影响 .....	75
5.6 本章小结 .....	76
第 6 章 结论与展望 .....	77
6.1 结论 .....	77
6.2 展望 .....	78
参考文献 .....	79
致谢 .....	92
作者简介 .....	93

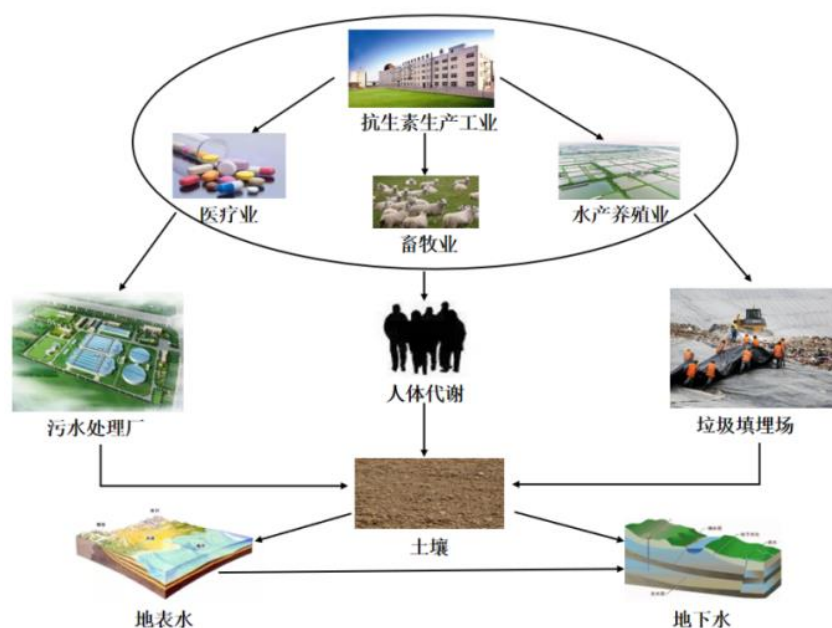
## 第 1 章 绪论

### 1.1 研究背景和意义

#### 1.1.1 研究背景

抗生素是由微生物或高等植物产生具有抗病原体或其他微生物活性的次级代谢产物<sup>[1]</sup>，也是人工全合成和半合成的一类药物。抗生素在治疗疾病和感染方面给人类健康和畜牧业的发展带来巨大好处<sup>[2,3]</sup>。然而，大量生产和滥用对水生生物和微生物群落具有生态毒性，造成严重风险<sup>[4,5]</sup>。大多数抗生素主要来源于医院和畜牧水产养殖场，来源和传播途径如图 1-1 所示。大多数不同类型抗生素已在河流、地下水、沉积物和饮用水中发现<sup>[6]</sup>。例如，在洪湖中抗生素主要检测出磺胺类药物和氟苯尼考，周边水产养殖抗生素浓度在 11.76-389.80 ng/L 之间<sup>[7]</sup>。长江武汉段水源检出 14 种抗生素，四环素浓度高达 1708.33 ng/L，其中诺氟沙星、恩诺沙星和四环素等检出率 100%，磺胺类抗性基因绝对丰度最高<sup>[8]</sup>。在地表水中检测出浓度最高的抗生素是四环素类（1322 ng/L）和磺胺类（851 ng/L），而地下水中主要是磺胺类（250 ng/L）<sup>[9]</sup>。据研究发现，在抗生素检出流域中，海河流域地表水中浓度高于其他，而淮河流域沉积物中浓度较高<sup>[10]</sup>。

近年来的研究评估发现，2000-2015 年间 76 个国家抗生素使用量增长了 39%，预计 2030 年限制性抗生素使用量增加 200%<sup>[11]</sup>。在 2019 年，抗生素耐药性直接造成 127 万人死亡<sup>[12]</sup>。根据世界卫生组织 2019 年的报告，若不采取措施，每年将有 1000 万人因耐药病菌死亡，预估到 2030 年，将有 2400 万人因耐药病菌造成的疾病陷入贫困<sup>[13]</sup>。2021 年 11 月 2 日，《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》提到<sup>[14]</sup>：“到 2025 年，新污染物治理能力明显增强”。同时《新污染物治理行动方案（征求意见稿）》中提到<sup>[15,16]</sup>，“到 2035 年，我国建成较为完善的新污染物治理体系，新污染物环境风险管控能力大幅提升，新污染物环境风险得到基本管控”。作为新污染物，抗生素不能被传统污水处理厂有效去除，滞留于二级出水，且长时间存在和积累必定会影响人类健康、生态平衡和自然环境<sup>[17-19]</sup>。目前 WWTPs 出水中可检测到多种抗生素，且浓度接近甚至超过抗性预测无效应浓度<sup>[20]</sup>。

图 1-1 抗生素在环境中的来源和传播途径<sup>[21]</sup>Figure 1-1 Sources and routes of transmission of antibiotics in the environment<sup>[21]</sup>

### 1.1.2 研究意义

抗生素因价格便宜，抗菌活性较强，常用于医学和药物治疗。根据结构差异，可以分为磺胺类（SAs）、大环内酯类（MLs）、喹诺酮类（FQs）、四环素类（TCs）和 $\beta$ -内酰胺类（BLASs）等<sup>[22]</sup>。磺胺类抗生素是最普遍使用的抗生素<sup>[23]</sup>，生物降解过程缓慢，导致在地表水、污水、沉积物和地下水等环境中普遍存在。磺胺甲恶唑（SMX）含有对氨基苯环酰胺结构，是合成大分子物质异生型极性抗生素，广泛用于水产和畜牧行业。即使微量进入水体，也会对人类和动植物带来健康危害。因此，开展水中 SMX 机理研究工作非常有必要。

目前，SMX 处理方法有物理法、化学法和生物法。生物法具有环境友好、成本便宜和绿色等优点受到许多学者的关注<sup>[24]</sup>，但关于电化学结合生物法转化途径和群落结构研究较少。另外，生物法对 SMX 转化路径比较单一，且受影响较大，对环境敏感<sup>[25]</sup>。

基于以上原因，本论文选用 SMX 为研究对象，通过生物接触氧化法和电化学强化生物法，对 SMX 转化途径和反应器中微生物群落结构进行探究；优化反应器条件，对比不同条件下微生物结构变化。研究成果将为生物接触氧化法和电化学强化生物法处理 SMX 废水提供理论和技术依据。

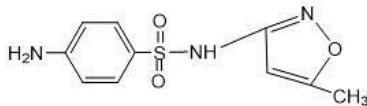
## 1.2 国内外研究现状

### 1.2.1 磺胺甲恶唑污染现状及危害

磺胺甲恶唑 (SMX) 是一种常用磺酰胺类抗生素, 对大多数革兰氏阴性菌和阳性菌具有良好的治疗效果, 适用于减轻炎症和促进生长<sup>[26,27]</sup>, 基本性质如表 1-1 所示。同时, SMX 也被列入欧洲医用药品和个人护理产品中优先使用的药物名单<sup>[28]</sup>。但人和动物只能进行部分代谢, 多数则以母体和代谢物的形式排出<sup>[29]</sup>。由于 SMX 广泛应用和污水处理厂较低去除率, 经常在废水、地表水及地下水中检测到<sup>[30-32]</sup>。

表 1-1 磺胺甲恶唑基本性质<sup>[33-35]</sup>

Table 1-1 Sulfamethoxazole Basic Properties<sup>[33-35]</sup>

参数	磺胺甲恶唑 (SMX)
化学名称	4-氨基-N (5-甲基-3-异恶唑基) 苯磺酰胺
分子式	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
结构式	
分子量	253.28
溶解度 (mg/L)	610 (37 °C)
熔点	167 °C
酸离解常数 pKa	5.60
辛醇-水分配系数 lgK <sub>ow</sub>	0.2235
物化性质	白色结晶性粉末, 无臭, 味微苦, 几乎不溶于水, 易溶于氨水、稀盐酸和稀氢氧化钠溶液

由于 SMX 大量使用和不当处理, 环境中 SMX 污染日益严重。目前, 在国内的畜禽粪便、河流、海洋及其他水域中频繁检出 SMX, 养殖废水中的浓度高达 5.57 mg/L<sup>[36]</sup>, 我国地表水中浓度高出其他国家 1-4 个数量级, 甚至在饮用水中也被检测到, 东部沿海地区抗生素污染最为严重, 主要是磺胺类和喹诺酮类<sup>[35,37]</sup>。因 SMX 为急性生物毒性<sup>[37]</sup>, 过量将影响鱼类免疫和代谢能力<sup>[38]</sup>、植物生产力、人体肠道菌群、破坏生态和微生物群落<sup>[39]</sup>等。

### 1.2.2 磺胺甲恶唑降解技术研究进展

SMX 具有较高生物活性、较强生物富集性和极低生物降解性, 即使微量进入水体, 也会产生危害。因此, 寻找水中 SMX 的有效去除方法, 是当前需要解决的科学问题。

目前,对 SMX 降解研究主要有物化法、高级氧化法、生物法等。

物化法通常是采用物理和化学方法处理废水,常用膜处理和吸附等技术。膜处理技术根据浓度和渗透率差对污染物进行分离,主要有反渗透、超滤和纳滤等。Echevarría 等<sup>[40]</sup>通过超滤-反渗透技术对 SMX、卡马西平和红霉素等污染物去除,平均去除率  $55\pm 11\%$ 。有研究者引入钴锰氧化物制备功能化陶瓷膜去除 SMX,通过增加 PMS 剂量,提供更多活性位点,提高 SMX 去除率<sup>[41,42]</sup>。与此同时,催化陶瓷纳米纤维膜结合臭氧技术对 SMX 去除率高于 89%,结果表明,渗透通量越小,膜层越厚,SMX 去除率越高<sup>[43,44]</sup>。此外,将  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$  参入碳纳米纤维膜中,在 pH 为 6.0、电解质浓度为 10 mmol/L、外加电压 2.5 V 和初始 SMX 浓度为 10 mg/L 时,降解率在 1 h 内可达到 67%<sup>[45]</sup>。膜分离操作简单、能耗低,但可再生性差、成本高、推广受限<sup>[46]</sup>。

吸附技术是去除水中污染物的简单方法,常用活性炭、沸石和纳米材料等。An 等<sup>[47]</sup>制备三维氮掺杂石墨烯气凝胶,90 min 内对 SMX 去除率为 94.11%。实验表明,SMX 降解主要原因是电子转移,且在活化 PMS 和 SMX 吸附过程中吡啶 N 起到双重反应位点作用,促进 SMX 降解。与此同时,水凝胶对水中污染物也具有吸附和降解功能,对 SMX 去除率达到 95.91%,矿化率达到 43.56%。结果表明随着水凝胶不断溶胀,SMX 分子扩散到水凝胶通道中,在其表面或孔隙上进行可逆吸附,SMX 分子通过水凝胶化学键或特殊官能团捕获,最后达到吸附饱和平衡。同时表明水凝胶获取最大吸附容量的主要驱动力是吸附物和吸附剂之间相互作用<sup>[48-50]</sup>。还有研究者通过改性生物炭<sup>[51,52]</sup>和活性炭<sup>[53]</sup>对 SMX 吸附,吸附量分别为  $124\pm 1 \mu\text{mol/g}$  和 25.65 mg/L,其中高亲和力位点对 SMX 吸附起着重要作用。吸附技术成本低、吸附能力强和操作简单等优点,对污染物有较好的吸附能力,但存在 pH 受限和二次污染等问题。

目前高级氧化技术主要包括 Fenton 法、光催化法和臭氧氧化法等。芬顿法是指在酸性条件下用氧化剂和催化剂来氧化,然后经过太阳或人工通过光优化氧化的工艺。Zou 等<sup>[54]</sup>在类电芬顿体系中降解 SMX,60 min 内 SMX 几乎完全去除。在类芬顿反应中,溶解氧被还原转化成过氧化氢,结合电极上活性成分生成活性氧对 SMX 进行降解,同时超氧自由基也是 SMX 的主要降解贡献者<sup>[55]</sup>。此外,大量研究以  $\text{Fe}^{3+}$  为基础,制备催化剂促进芬顿过程。结果表明,SMX 在  $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88}$  催化剂<sup>[56]</sup>、百慕大草 (BG) 的  $\text{FeCl}_3$  活化生物炭 (FA-BCs)<sup>[57]</sup>、MIL-100 (Fe) 的磁性  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  催化剂<sup>[58]</sup> 和乙酸铁 (C-AC-AFe)<sup>[59]</sup> 作用下去除率分别为 99.80%、99.94%、41% 和 98.20%。碳-铁催化剂芬顿反应主要是由非均相反应占生成  $\cdot\text{OH}$  自由基总量 97% 和均相反应占 3%。由此可见,  $\cdot\text{OH}$  自由基产生更加有利于 SMX 去除。

光催化是利用光照对污染物进行解离或分解,主要有直接和间接过程。光催化剂利用含电子结构半导体的吸附性,吸附污染物,通过光辐射激发电子对和空穴,进一步产生非自由基和自由基,进而对污染物进行氧化还原反应<sup>[60]</sup>。目前比较常用的光催化剂有

石墨烯、氮化碳、氧化锌和二氧化钛<sup>[61-64]</sup>。此外,有研究通过引入 Ag 纳米团簇修饰  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  去除 SMX, 15 min 内 SMX 完全去除, 实验表明 Ag 和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  界面产生 SMX 分子的强活性位点, 促进 SMX 活化<sup>[65]</sup>。直接光解主要是吸收紫外光对污染物进行降解, 通过 UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  或 UV/ $\text{Fe}^{3+}$ /BS 等系统去除 SMX, 去除率在 99% 以上<sup>[66,67]</sup>。光催化降解具有高效率 and 绿色清洁等优点, 是经济环保的处理手段, 但大多数都需要紫外光参与, 且紫外光仅占 5% 左右, 应用成本比较高。

臭氧氧化法是一种高效的污染物处理手段, 副产品是氧气, 无二次污染, 广泛应用于水处理。臭氧处理手段主要是直接攻击污染物或结合其他技术去除污染物。Gorito 等<sup>[68]</sup>直接采用  $\text{O}_3$  处理水产养殖废水, SMX 在小于 30 min 内完全去除。同时, 有学者采用微泡臭氧氧化去除 SMX, 去除率达到 84.82%, 结果表明  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  的增强促进 SMX 降解<sup>[69]</sup>。目前去除 SMX 的臭氧结合技术有臭氧/高铁酸盐工艺<sup>[70]</sup>、臭氧结合电离辐射<sup>[71]</sup>和光催化臭氧氧化<sup>[72]</sup>等。臭氧氧化较其余技术处理污染物能耗高, 并且对臭氧利用率较低, 不能彻底去除污染物。还有学者研究超声波/ $\text{PW}_{12}/\text{KI}/\text{H}_2\text{O}_2$  组合体系对 SMX 的降解, 当超声波功率为 130 W 时, SMX 的去除率最高 (95%)。US/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}/\text{PW}_{12}$  体系加速了 SMX 的降解, 在一定范围内超声功率的增加加速了 SMX 在气液相界面间的传质过程, 提高了 SMX 的去除效果。但超声波功率过高时, 会使超声波腔体过大, 不利于反应<sup>[73]</sup>。综上, 高级氧化技术所产生的自由基有无针对性和极强的氧化性, 应用广泛, 但不具备经济性, 同时不能够完全实现有机物的矿化作用<sup>[74]</sup>。

生物法是污水处理厂应用的主要技术, 微生物对 SMX 的降解和转化主要是有 2 种机理: 一指共代谢, 微生物将 SMX 转化和分解; 二指混合基质增长, 微生物将 SMX 作为能源和碳源, 完全矿化<sup>[75]</sup>。根据微生物对氧含量的需求, 可以分为好氧降解和厌氧降解。SMX 的好氧降解主要是活性污泥系统和自然条件下的研究, 活性污泥对 SMX 的好氧降解主要作用是生物降解。有学者对好氧颗粒污泥去除 SMX 进行研究, 发现在连续流动反应器<sup>[76]</sup>和 AGS 系统<sup>[77]</sup>中 SMX 的去除率在 80% 以上, 降解路径主要是磺酰胺键水解和键断裂, 产生小分子物质。Alvarino 等<sup>[78]</sup>利用  $^{14}\text{C}$  放射性示踪法在好氧条件下分别检测好氧异养污泥和自养硝化污泥对 SMX 降解情况, 在异氧好氧生物孵化中生物可利用的 SMX 总放射性从 98% 降到 94%, 而在硝化条件下保持恒定 99%, 表明 SMX 的好氧降解依赖于外部碳源。在污水处理厂和自然环境中 SMX 厌氧降解与好氧相似, 主要是微生物的氧化还原作用。Quyng 等<sup>[79]</sup>研究微生物厌氧转化去除 SMX, 结果表明, 随着 SMX 浓度由  $1.52 \mu\text{M}/\text{day}$  上升至  $6.54 \mu\text{M}/\text{day}$ , 转化率增加且与酶的动力学 Michaelis-Menten 相似, 表明该过程是酶介导。在硫酸盐还原培养物孵育 6 周内, 超过初始 SMX 浓度为  $100\text{-}250 \mu\text{M}$  的 90% 被去除, 表明微生物催化 SMX 转化。此外, 还有研究者通过硫酸盐还原上流污泥床 (SRUSB)<sup>[80]</sup>、厌氧 MBBR 结合好氧 MBR 反应器<sup>[81]</sup>和厌氧膜生物反应器 (AnMBR)<sup>[82]</sup>, 分别对 SMX 去除率为  $13.3 \mu\text{g}/\text{g SS-d}$ 、65%-100% 和 97.10%。

结果表明较长的污泥停留时间可以促进不同微生物群落生长和保留可以降解污染物且生长缓慢的细菌来增加污染物的去除率<sup>[83]</sup>。反应器中主要机制是生物转化，次要机制是吸附作用。

生物法利用微生物代谢将污染物转化或降解为无毒化合物，成本低且去除率效果好。目前，关于常见的抗生素 SMX 在生物接触氧化法中的转化规律和系统内的微生物群落研究较少。因此，本研究将探究生物接触氧化法对 SMX 的转化和微生物群落结构的影响。

### 1.2.3 生物接触氧化技术研究

生物接触氧化法也称“淹没式生物滤池”，主要使用填料上面的微生物对污水进行吸附处理，当污水经过填料时，有机物和含氮物质将扩散进填料内部，微生物通过代谢分解和还原除去水中的污染物质。Song 等<sup>[84]</sup>使用生物炭污泥生物接触氧化-高密度沉淀池系统处理微污染低浊度水，研究表明：聚氯化铝铁的最佳投加量为 50 mg/L，实现了对浊度、UV<sub>254</sub> 和总有机碳（TOC）的去除率分别为 50%、32%和 26%。与常规混凝对比，UV<sub>254</sub> 和 TOC 的平均吸光度分别降低了 36.71%和 29.63%，其中碳和污泥在回流中吸附大量有机物，提供能量给微生物代谢过程，为微生物的生长提供载体，因此在去除有机污染物中碳和污泥混合物的吸附作用起着重要作用。Zheng 等<sup>[85]</sup>采用气升回流技术增强农村缺氧/好氧（A/O）生物接触氧化工艺处理农村污水，实验表明：在气升回流技术下，A/O 生物接触氧化工艺中 TN 和氨氮去除能力分别由 66.50%和 73.80%提高到 95.30%和 80.60%，硝化细菌（*Nitrospira* 和 *Nitrosomonas*）和反硝化细菌（*Denitratsoma*、*Thauera* 和 *Dechloromonas*）增加提高了反应体系对氮的去除。

综上所述，生物接触氧化法在处理实际生活废水中研究很多，但对于深入研究降解机理没有过多赘述。

### 1.2.4 电化学-生物系统研究进展

近年来，电化学-生物系统在污染物去除方面充满巨大潜力。电化学生物系统主要由微生物电解电池和微生物燃料电池两大类组成，是利用微生物催化电化学反应将水中的氮进行转化或去除<sup>[86]</sup>。Li 等<sup>[87]</sup>构建微生物燃料电池人工湿地（CW-MFCs）评估对卡马西平（CBZ）、磺胺嘧啶（SDZ）和药物及个人护理品（PPCPs）等去除和积累。结果显示，CW-MFCs 系统闭环运行对废水毒性和 PPCPs、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 COD 的质量负荷都有降低，在闭环模式中将得到有利于硝化过程和去除 COD 的较高丰度电化学生物活性菌<sup>[88]</sup>。同时低 HRT 有助于电吸附提高 PPCPs 在电极上的选择性质量积累，HRT 越短，COD 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量负荷越增加，高负荷 PPCPs 可能会抑制氨氧化细菌的活性<sup>[89]</sup>。Li 等<sup>[90]</sup>构建