

综述

# 高级氧化技术降解四环素类抗生素的研究进展

陈洪雪<sup>1</sup>, 张智慧<sup>2</sup>, 白成英<sup>1\*</sup>, 宋玉彤<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000; 2. 涞水县涞水金隅冀东环保科技有限公司, 河北 保定 074100)

**摘要:** 四环素类抗生素已广泛应用在渔业及畜牧业中, 其难以降解、持续存在和可能引发细菌耐药性对环境和公共卫生构成了重大威胁。首先, 介绍了四环素类抗生素降解的高级氧化技术 (AOPs), 包括光催化氧化、O<sub>3</sub> 氧化、电催化氧化、(类)Fenton 氧化及基于活化过硫酸盐氧化等技术; 接着, 从四环素类抗生素污水初始浓度、pH、温度、催化剂结构、Fenton 试剂方面总结了 AOPs 调控策略; 然后, 重点综述了新型高级氧化降解策略, 如耦合生物降解法、光电催化法、光-芬顿法、电-芬顿法、臭氧-电化学耦合法、低温等离子体技术等; 最后, 对 AOPs 降解四环素类抗生素的发展趋势进行了展望, 以期对抗生素的高效降解提供技术借鉴。

**关键词:** 四环素类抗生素; 高级氧化技术; 降解策略; 矿化; 催化剂

**中图分类号:** TQ031.7; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0479-13

## Research progress on degradation of tetracycline antibiotics by advanced oxidation processes

CHEN Hongxue<sup>1</sup>, ZHANG Zhihui<sup>2</sup>, BAI Chengying<sup>1\*</sup>, SONG Yutong<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150000, Heilongjiang, China; 2. Laishui Jinyu Jidong Environment Protection Technology Co., Ltd., Baoding 074100, Hebei, China)

**Abstract:** Tetracycline antibiotics, widely used in fisheries and animal husbandry, pose a major threat to the environment and public health due to the difficulty in degradation, its persistence and potential to cause bacterial resistance. Herein, advanced oxidation technologies (AOPs) for the degradation of tetracycline antibiotics, including photocatalytic oxidation, O<sub>3</sub> oxidation, electrocatalytic oxidation, like-Fenton oxidation and activated persulfate oxidation technologies, were introduced. The AOPs regulation strategies, in terms of initial concentration of tetracycline antibiotics, pH, temperature, catalyst structure and Fenton reagents, were then summarized, with emphasis on new advanced oxidative degradation strategies, such as coupled biodegradation, photocatalysis, photo-Fenton, electro-Fenton, ozone-electrochemical coupling and low temperature plasma technologies. Finally, the development trend of AOPs degradation for tetracycline antibiotics was discussed to provide technical reference for efficient degradation of antibiotics.

**Key words:** tetracycline antibiotics; advanced oxidation processes; new degradation strategies; mineralization; catalysts

经济的高速发展和过度开发造成了一系列的环境问题, 其中因工业、农业发展排放的抗生素废水造成的环境污染问题得到了广泛关注。抗生素对人类和动物来说, 可以高效治愈疾病并避免更严重的疾病发生<sup>[1]</sup>。

到目前为止, 市场存在的抗生素药物 (如四环

素、磺胺、喹诺酮类药物和青霉素等) 大多成分复杂, 具有一定的生物毒性<sup>[2]</sup>, 通常不能在环境中自然降解。目前, 抗生素已被列入“新兴”污染物之一<sup>[3]</sup>。在生态环境中, 只有约 16%的抗生素被用于人体, 另外约 84%被用于渔业及畜牧业中<sup>[4]</sup>, 但由于代谢能力较低, 用于渔业及畜牧业中的抗生素约

收稿日期: 2024-01-04; 定用日期: 2024-04-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240016

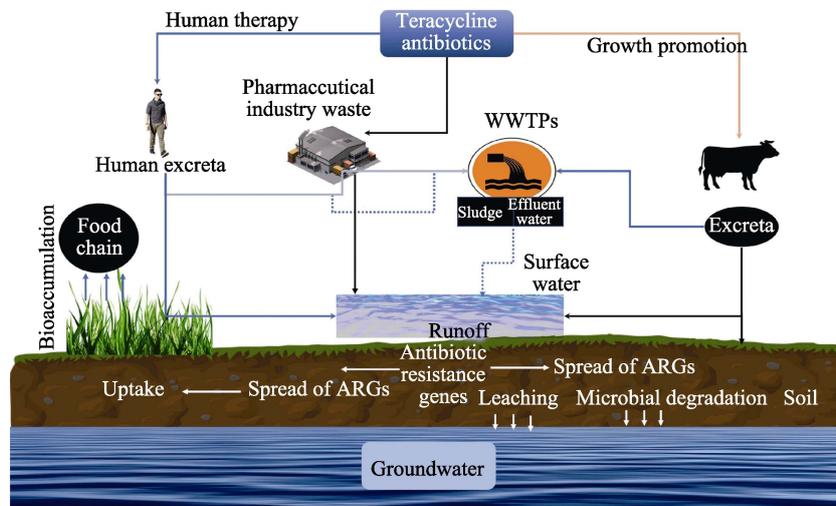
基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (52002090)

作者简介: 陈洪雪 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: chx@hrbeu.edu.cn。联系人: 白成英 (1986—), 男, 副教授, E-mail: chengyingbai@hrbeu.edu.cn。

50%~80%会再次通过生物的尿液和粪便排泄到环境中，污染地表水、地下水、土壤甚至饮用水等。其中，东北、河北、广东等地区成为抗生素污染重灾区。

四环素类抗生素是抑制细菌蛋白合成的一类广谱抗生素，主要包括金霉素、多西环素、土霉素和四环素，已广泛应用于革兰氏阳性和阴性细菌、细胞内支原体、衣原体和立克次氏体引起的感染<sup>[5-6]</sup>。其大部分用在渔业及畜禽养殖业中<sup>[7]</sup>，用于治疗疾病的药物和动物的促生长剂<sup>[8]</sup>。如图 1 所示，四环素类抗生素可通过地表水流的冲刷、污水排放、畜

禽粪尿、水产养殖、人类活动等途径进入环境中<sup>[9]</sup>。进入环境中的四环素除了会造成严重的环境污染，还可能会诱导环境中抗性微生物和抗性基因的产生，增加人体的耐药性<sup>[10]</sup>和产生耐药菌，给环境以及人类公共健康带来严重威胁<sup>[11]</sup>。目前，致病菌耐药性的增加和扩散已经成为全球疾病治疗面临的一个巨大问题<sup>[12]</sup>，因此，如何高效处理和降解四环素类抗生素受到重视。当前降解四环素类抗生素的主要方法有反渗透、生物、吸附、水解、高级氧化技术（AOPs）等<sup>[13-17]</sup>，其中，AOPs 能最大程度地降解四环素类抗生素，在水处理研究中备受关注。



WWTPs 为污水处理厂；ARGs 为抗生素耐药基因

图 1 四环素在水域和陆地生态系统的路径示意图<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of tetracycline routes in aquatic and terrestrial ecosystems<sup>[9]</sup>

本文综述了 AOPs 降解处理四环素废水的应用现状、技术应用优缺点、性能调控以及新型高级氧

化策略，对发展前景进行展望，为该技术进一步应用提供技术借鉴。

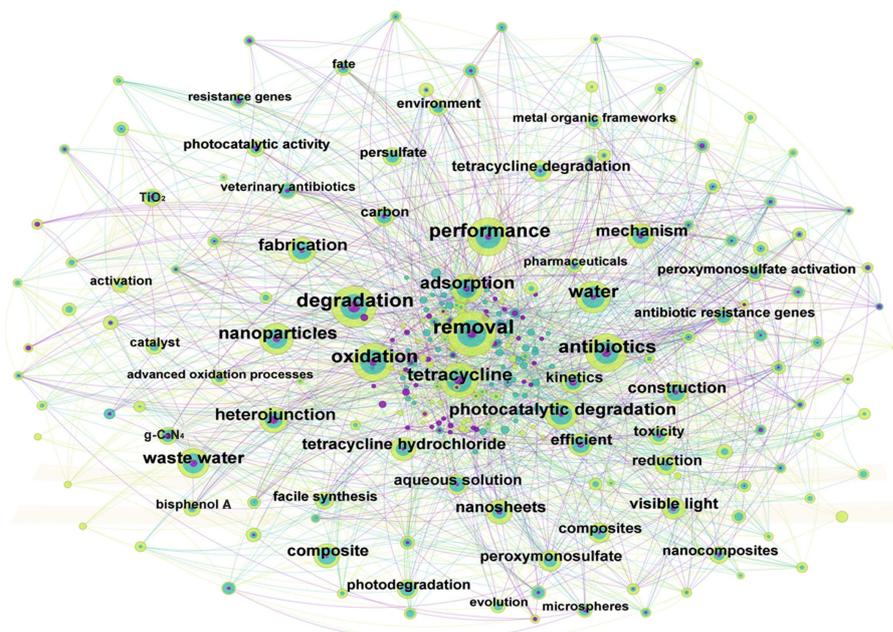


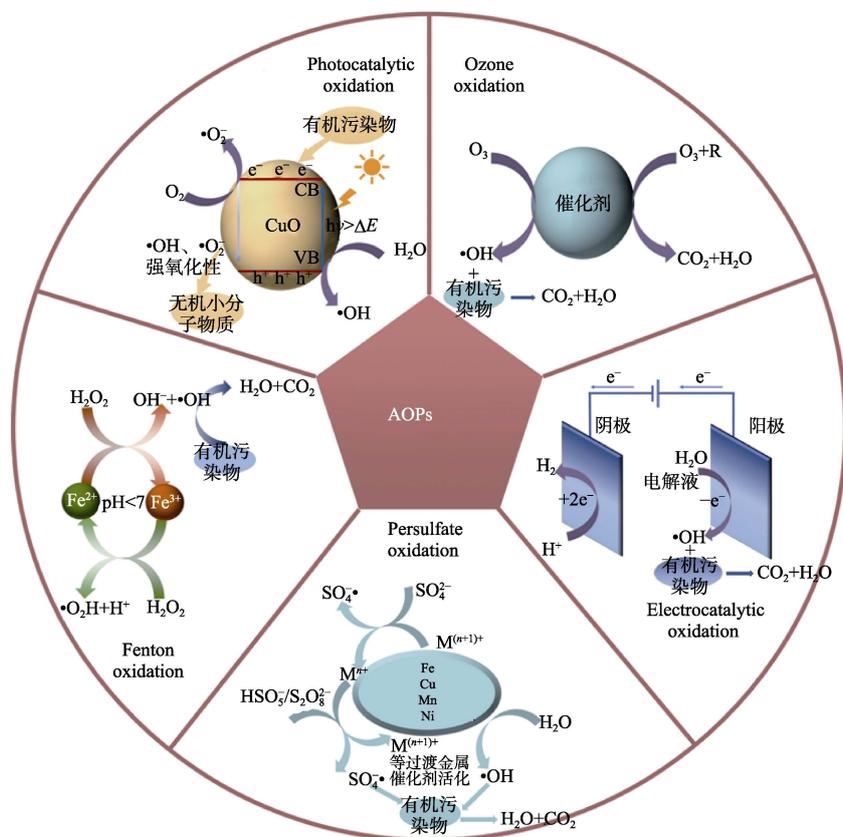
图 2 基于 CiteSpace 软件近 3 年四环素类抗生素降解关键词可视化图

Fig. 2 Visualization of key words for tetracycline antibiotic degradation in the last three years by CiteSpace

## 1 高级氧化技术

在四环素类抗生素的实际降解处理中, 吸附法、生物降解法和高级氧化技术是常用的方法。尽管许多吸附剂已用于去除四环素, 如活性炭、碳纳米管等, 但吸附法是一种相变技术, 并不能彻底清除污染物。生物法具有生物处理周期较长、可控性差、降解不稳定的特点<sup>[18]</sup>。与上述2种传统处理方法相比, AOPs在处理四环素类抗生素污染时具有明显的优势, 如降解率高、处理效果好、降解速率快、二

次污染小、适用范围广等<sup>[19]</sup>。当前主要应用的 AOPs 有光催化氧化<sup>[17]</sup>、电化学<sup>[20]</sup>、O<sub>3</sub> 氧化<sup>[21]</sup>、Fenton 氧化<sup>[22]</sup>、过硫酸盐氧化<sup>[23]</sup>等技术, 其机理如图3所示, 这几类 AOPs 均可完全矿化或分解大多数有机化合物<sup>[24]</sup>, Fenton 氧化多与其他 AOPs 协同作用。AOPs 是在光辐射、电流、高温高压或催化剂的作用下产生具有强氧化能力的自由基, 包括羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 和硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ) 等, 自由基与难降解污染物进行氧化反应, 最终将难降解污染物降解为低毒或无毒的小分子物质。



CB 为导带; VB 为价带; R 为污染物; M 为过渡金属

图3 AOPs 主要氧化机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of main oxidation mechanisms of AOPs

### 1.1 光催化氧化技术

光催化氧化技术的原理是光催化剂在紫外光 (UV) 或可见光的照射下, 吸收大于或等于带隙能量的光子时, 价带上的电子激发至导带形成导带电子 ( $e^-$ ), 同时价带上形成相应的价带空穴 ( $h^+$ ), 这些电子和空穴与污染物进行氧化还原反应<sup>[25]</sup>。该技术具有条件温和、绿色环保、高效经济、反应设备简单、适用范围广以及催化剂易得的特点, 但大多数的光催化剂需要紫外光才能有效激活, 且催化剂易失活。光催化主要为基于半导体 ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  以及  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  等) 的多相光催化<sup>[26]</sup>。半导体多相光催化是将吸收的光能直接转变为化学能, 从而使

四环素催化降解能在比较温和的条件下顺利进行, 但如果想要更彻底降解四环素, 通常需要将多种材料相结合进行复合改性制备催化剂。例如: 将半导体材料与 3D 石墨烯偶联来提高对四环素的吸附能力或制备超薄  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-SnS}_2$  原子层纳米材料, 此方法不仅提高催化剂的光吸收能力, 还可以增加更多的活性位点, 从而提高催化剂的光催化活性<sup>[27]</sup>。

ZUO 等<sup>[28]</sup>设计了能高效降解盐酸四环素的氮化钛 ( $\text{TiN}$ ) 催化剂, 制备的  $\text{TiN}$  催化剂结构优越, 对盐酸四环素有优异的光催化降解性能。结果表明, 在盐酸四环素和  $\text{TiN}$  的质量浓度分别为 50 和 500 mg/L 的条件下, 光催化降解 90 min 后, 盐酸四

环素的降解率高达 90%。通过捕集实验得知,光激发 TiN 生成的  $h^+$  和超氧自由基 ( $\cdot O_2^-$ ) 是该体系的主要氧化产物。再生实验表明, TiN 具有高稳定性。

### 1.2 $O_3$ 氧化技术

$O_3$  在水处理中一直被用作氧化剂和消毒剂。作为氧化剂,  $O_3$  具有很强的选择性,在降解污染物时,主要攻击污染物中含电子的官能团,如双键、胺和活化的芳香环(如苯酚等)<sup>[29]</sup>。 $O_3$  氧化在水污染处理中通常涉及  $\cdot OH$  的形成,其优点是反应速率快、氧化能力强、反应过程易控制等,在四环素废水处理应用中占据重要的地位。但  $O_3$  在水中的溶解度低、分解速度快,因此传质效率和  $O_3$  利用率较低,导致  $O_3$  和能源大量损失<sup>[30]</sup>。为了解决能源消耗及反应进程的问题,可通过介质阻挡放电等离子体技术<sup>[31]</sup>等新技术来控制产生  $O_3$  和其他氧化剂协同降解四环素,加速四环素的降解进程。

凌威等<sup>[32]</sup>采用催化  $O_3$  氧化技术对模拟海产养殖尾水中的四环素进行降解处理,在催化  $O_3$  反应体系中,去除四环素的过程符合混合一阶反应动力学模型。在降解过程中,催化剂使用量、 $O_3$  浓度均会影响四环素的降解效果。当  $O_3$  质量浓度为 4.46 mg/L、反应时间 > 3.27 min 时,模拟尾水中四环素的降解率为 71.6%。

### 1.3 电催化氧化技术

电催化氧化降解主要是通过电流与电催化剂的作用使阳极电极失电子,从而产生  $\cdot OH$ 、 $SO_4\cdot^-$  以及  $\cdot O_2^-$  等自由基,或在原位产生氧化剂如  $H_2O_2$ ,进而与污染物进行氧化还原反应,最终实现污染物的降解。现有的研究主要集中在利用不同阳极氧化<sup>[33]</sup>将水体中的四环素在电极表面进行反应,最终使水中四环素氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$  或降解为小分子有机物。其优势在于降解过程中利用自身自由基、无需添加其他有害物质、反应条件易于控制及低能耗,但电催化氧化存在需要外接电源,催化剂稳定性低及副产物难处理等缺点。在电解过程中,电催化降解能力与电极材料密切相关,可通过对电极材料进行改性优化,进而提高对四环素的降解率,如将  $MnO_x$  作为催化材料分散在纳米石墨阴极表面对其进行改性,可以提高此电极材料的导电性、稳定性和催化氧化性能,进而提高对四环素的降解率<sup>[34]</sup>。此外,大比表面积的碳基电极,如多孔玻璃碳和碳毡,也能有效提高四环素类抗生素吸附和电化学降解率。在电极周围外加磁场是提高电催化性能的一种潜在途径,磁场对顺磁性和铁磁性的电极材料有正向的促进作用。SUN 等<sup>[35]</sup>认为,外加磁场可促使尖晶石 ( $ZnCo_2O_4$ ) 中  $Co^{3+}$  由低自旋态转变为高自旋态,从低到高的这一过程的转变会导致自旋通道出

现,从而促进析氧反应(OER)中的电荷传输以及产生更多的活性位点来吸附中间体,最终增强电催化性能。

SHI 等<sup>[36]</sup>在对齐排列碳纳米纤维(ACFs)表面负载  $SnO_2-Sb$ ,制备了  $SnO_2-Sb/ACFs$  膜,以  $SnO_2-Sb/ACFs$  膜为电极进行电催化降解四环素,  $SnO_2-Sb/ACFs$  膜在反应中能明显提高析氧反应电位,最大程度降解溶液中的四环素。经过多次实验发现,在 2.5 V 电压、四环素质量浓度为 20 mg/L 的条件下,经过优化的 3 层  $SnO_2-Sb/ACFs$  膜在反应 120 min 后对四环素的降解可达 100%,10 次循环测试表明,该催化剂具有良好的循环稳定性。

### 1.4 (类) Fenton 氧化技术

Fenton 试剂是  $Fe^{2+}$  盐类化合物与  $H_2O_2$  通过混合而产生作用的混合物。Fenton 氧化技术是在废水中加入 Fenton 试剂,反应生成  $\cdot OH$ ,通过  $\cdot OH$  氧化降解抗生素。Fenton 氧化技术对污染物降解率高、操作简便,影响 Fenton 氧化技术降解效果主要因素有 pH、温度、 $H_2O_2$  浓度、 $Fe^{2+}$  浓度等。然而, Fenton 氧化技术存在成本较高、装置易腐蚀、会产生大量含铁污泥以及难以处理等缺点<sup>[37]</sup>,为了克服这些缺点,在降解四环素等难降解的有机污染物时,通常会寻找可以替代  $Fe^{2+}$  的催化剂来进行反应或对这一类氧化技术进行优化<sup>[38]</sup>,这一类替代的反应称为类 Fenton 反应。

SONG 等<sup>[39]</sup>用  $Fe_3O_4@ZIF-8@ZIF-67$  通过吸附和 Fenton 氧化相结合的方法降解水溶液中的四环素,  $Fe_3O_4@ZIF-8@ZIF-67$  具有优异的多孔结构,能增强对四环素的吸附,而通过类 Fenton 氧化实验表明,在初始四环素质量浓度为 160 mg/L、 $Fe_3O_4@ZIF-8@ZIF-67$  质量浓度为 400 mg/L、 $H_2O_2$  浓度为 30 mmol/L、pH=3、25 °C 的条件下,体系反应 100 min 后,四环素的降解率达到了 95.47%。

### 1.5 基于活化过硫酸盐氧化技术

传统的 AOPs 通常以产生  $\cdot OH$  为主要活性物种,  $\cdot OH$  将水体中有机污染物分解成  $CO_2$ 、 $H_2O$  等小分子物质。与传统的 AOPs 不同的是,基于活化过硫酸盐氧化技术在反应中产生  $SO_4\cdot^-$ 。该技术对外界环境的依赖性更小、pH 范围广、 $SO_4\cdot^-$  稳定性较  $\cdot OH$  更好、半衰期更长,能更彻底地降解有机污染物<sup>[40]</sup>。目前,最常用的有过硫酸盐(PS)和过氧单硫酸盐(PMS)<sup>[41]</sup>。在降解四环素类抗生素时,该技术需要通过特定的活化手段,产生并激活  $SO_4\cdot^-$ ,将四环素类抗生素降解为小分子物质。常用的活化方法包括过渡金属活化、超声活化、热活化、微波活化、光活化以及紫外活化等<sup>[42]</sup>。PS 与 PMS 的具体活化方法及结果如图 4 所示。

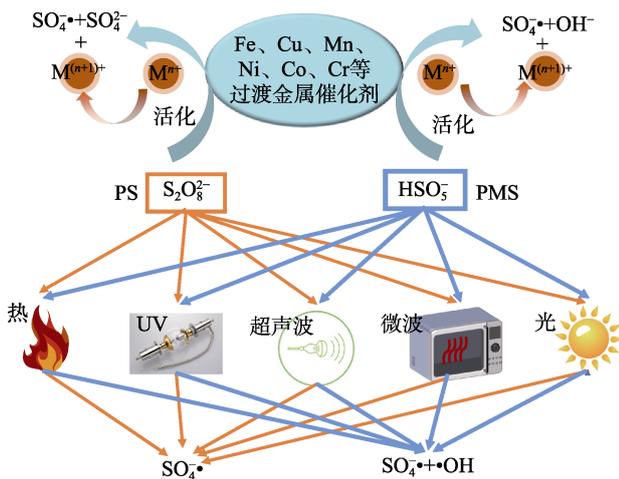


图4 过硫酸盐基 AOPs 的不同活化方法示意图

Fig. 4 Schematic diagram of different activation methods for sulfate-based AOPs

此外, 介质阻挡放电等离子体技术<sup>[43]</sup>及水下鼓泡等离子体技术 (UBP)<sup>[44]</sup>也可以有效活化过硫酸盐。其中, UBP 是将等离子体和气泡结合起来, 不仅能提高气态活性物质向液相的传质速率, 而且能通过脉冲功率驱动 UBP 有效活化过硫酸盐, 如采用纳秒脉冲电源可以在短时间内提供极高的瞬时功率来加速电子产生强流相对性电子束<sup>[44]</sup>, 从而驱动 UBP 有效活化过硫酸盐。

马茜茜等<sup>[23]</sup>采用 ATP@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料活化 PMS 来降解四环素, 在初始溶液 pH 为 3.9、PMS

质量浓度为 3.078 g/L、ATP@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 质量浓度为 1.5 g/L 的条件下, ATP@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMS 体系室温下对四环素的降解率可达 98.75%。

AOPs 降解四环素类抗生素主要包括光催化氧化、电催化氧化、Fenton 氧化、O<sub>3</sub> 氧化及基于活化过硫酸盐氧化技术, 与传统技术相比, AOPs 因其反应速率快、矿化程度高、氧化能力强, 近年来得到广泛研究及应用, 其优点/缺点及降解率见表 1。

由表 1 可知, 电催化氧化降解后的四环素降解率更高, 几乎可达到 100% 去除, 除降解率外, 在反应过程中还要考虑能耗、成本及降解过程的可行性。除了电催化氧化技术外, 其他 AOPs 在降解四环素类抗生素时也会受到多种反应条件的限制, 从而展现出不同的降解效果。除这几种常用的 AOPs 外, 活化过氧乙酸 (PAA) 技术因其绿色、环保、无毒、高效的特点而得到广泛关注, 与过硫酸盐相比, PAA 自身氧化性强<sup>[45]</sup>, 在降解四环素过程中, 即使过氧乙酸不经活化, 自身降解率也 >50%, 常用的活化方法有紫外线<sup>[45]</sup>、超声<sup>[46]</sup>等。除此之外, 湿式氧化、超声波氧化、超声耦合<sup>[47]</sup>等 AOPs 也得到了广泛使用。目前, 关于 AOPs 处理四环素废水的研究较多, 实验效果良好, 但在处理过程中, AOPs 条件的控制及性能的调控对四环素降解效果的影响较大, 这方面可作为四环素降解后期研究的一个方向。未来应继续探索环境友好型的新型高级氧化技术或策略, 进一步提高 AOPs 实际应用的可行性。

表 1 AOPs 降解四环素类抗生素的优点/缺点及降解率

Table 1 Advantages, disadvantages, and degradation rates of AOPs for tetracycline antibiotics

类别	优点/缺点	反应条件	降解率/%	文献
光催化氧化技术	适用范围广、条件温和和绿色、高效、经济、环保, 但多数催化剂需要紫外光才能有效激活	四环素和催化剂的质量浓度分别为 50 和 500 mg/L、pH=7、常温、反应 90 min	90	[28]
O <sub>3</sub> 氧化技术	反应速率快、氧化能力强、反应过程易控制、溶解度低、传质效率和 O <sub>3</sub> 利用率较低	臭氧的质量浓度为 4.46 mg/L、常温反应 >3.27 min	71.6	[32]
电催化氧化技术	可利用自身自由基、不需添加有害物质、条件易控制和能耗低, 但需要外接电源, 催化剂稳定性低及副产物难处理	电压为 2.5 V、四环素质量浓度为 20 mg/L、阳极为 SnO <sub>2</sub> -Sb/ACFs 膜电极、阴极为钛电极、反应 120 min	100	[36]
Fenton 氧化技术	降解效率高、操作简便, 但成本较高、装置易腐蚀及产生大量含铁污泥	四环素和催化剂的质量浓度分别为 160 和 400 mg/L、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 mmol/L、pH=3、25 °C、反应时间 100 min	95.47	[39]
基于活化过硫酸盐氧化技术	硫酸盐自由基稳定性更好、拥有更长的半衰期和更高的氧化还原电位, 但难以自身产生作用, 需要通过特定的活化手段, 产生硫酸根副产物	过硫酸盐和催化剂的质量浓度分别为 3.078 和 1.5 g/L、pH=3.9、室温	98.75	[23]

## 2 AOPs 调控策略

AOPs 在降解四环素类抗生素时存在许多缺陷, 除受自身制约外, 还受多种外部条件制约, 如污水初始浓度、温度、pH 等, 同时催化剂的种类、结构及外加试剂均可影响 AOPs 对四环素类抗生素的降解效果及矿化程度。本节分别从影响 AOPs 的因素

及对 AOPs 调控方面, 探讨 AOPs 高效降解四环素类抗生素的研究进展。

### 2.1 四环素类抗生素污水初始浓度的影响及调控

在降解难降解有机物时, AOPs 初始浓度是影响其催化性能的重要参数<sup>[48]</sup>。在四环素降解过程中, 适当增加有机物有利于提高催化剂与有机物接触面积及频率, 四环素与活性物质表面的充分接触有利

于氧化还原反应的进行,改善其降解效果。但四环素初始浓度存在一个阈值,一旦超过该值,浓度梯度越大,传质阻力越强,过高的初始浓度会降低有机物传质效率,增加传质阻力,从而影响降解效果,导致污染物降解率降低<sup>[49]</sup>。同时,AOPs在降解单芳香环化合物时, $\cdot\text{OH}$ 一般不直接与单芳香环化合物反应,而是会与中间产物发生反应<sup>[48]</sup>,所以在适当的浓度范围内,提高其初始浓度,可以产生更多的中间产物,从而提高其降解率。此外,大部分AOPs对高浓度四环素污染物具有良好的效果,但如何高效降解低初始浓度四环素,目前仍是难题。

## 2.2 pH的影响及调控

pH会对AOPs降解四环素过程产生重要的影响,其主要影响的是反应过程中离子间表面电荷和产生 $\cdot\text{OH}$ 的数量<sup>[49]</sup>。在 $\text{O}_3$ 氧化过程中,反应溶液的pH会明显影响 $\text{O}_3$ 氧化的效率。当 $12 > \text{pH} > 8$ 后, $\text{OH}^-$ 的增加可以明显促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,提高 $\text{O}_3$ 氧化对四环素的降解效果<sup>[50]</sup>;但当溶液 $\text{pH} > 12$ 后, $\cdot\text{OH}$ 在该条件下会发生猝灭反应,降解四环素的效果降低。同时, $\text{O}_3$ 氧化技术处理不同废水时所需最佳的pH不同,在处理废水时,应按照实际情况进行分析。而在光/电催化中,pH对染料等物质的降解影响最明显,但对四环素降解的影响较弱。

pH也是Fenton反应的重要影响因素之一,Fenton反应体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的催化效果随着pH的变化而变化<sup>[51]</sup>,一般来说,Fenton反应在较低的pH中降解较佳。XIN等<sup>[52]</sup>设置了pH梯度来进行Fenton氧化,探究pH对四环素溶液降解的影响,当初始pH从7.0降至5.0时,四环素在进行300 min降解后,其降解率从84.4%提高至88.4%,这是因为,较低的pH可促进催化剂活化 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,从而促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,提高其降解率。但当pH降至3.0后,会抑制四环素的降解,降解300 min后,四环素降解率从88.0%降至80.0%,这是因为,多余的质子( $\text{H}^+$ )与 $\cdot\text{OH}$ 反应,造成 $\cdot\text{OH}$ 数量减少,导致降解率下降,需要注意的是,盐酸四环素在碱性条件下会部分水解<sup>[16]</sup>。

## 2.3 温度的影响及调控

在AOPs降解四环素中,温度也是一个重要因素,其对降解速率的影响在不同条件下呈现出2种相反的情况,即促进或抑制反应的进行。在反应动力学中,提高温度有利于分子运动的增强,当温度逐渐升高时,能增大其分子动能,从而增强分子间的相互作用,在一定程度上能够提高四环素的降解率<sup>[53]</sup>,但温度的升高也会使溶液出现空穴现象,导致降解率降低,所以控制适当的温度对AOPs降解污染物的效果起到至关重要的作用。

光/电催化降解四环素的反应中,在高温下,反应速率会明显提高,但最终的降解率并无明显变化。在Fenton反应中,温度是重要影响因素之一<sup>[54]</sup>。在一定温度范围内温度升高会加快 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率,有助于 $\cdot\text{OH}$ 与四环素这一类难降解有机污染物的反应,但是,在Fenton氧化体系中,温度超过一定值时,会在一定程度上加速 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解为 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等副反应的进行,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,导致最终的降解率下降。

## 2.4 催化剂结构的影响和调控

在AOPs降解四环素类抗生素的反应中,催化剂至关重要,催化剂在电催化、光催化及基于活化过硫酸盐氧化反应中具有广泛应用,催化剂种类主要有贵金属类、过渡金属类<sup>[55]</sup>及无机非金属类<sup>[56]</sup>。其中,贵金属类催化剂使用成本较高;而大部分过渡金属类催化剂则存在易团聚、催化活性位点少、金属毒性高而污染环境的问题<sup>[57]</sup>;但无机非金属类催化剂,如碳纳米材料<sup>[58]</sup>、氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )<sup>[59]</sup>、氮化硼纳米管<sup>[60]</sup>、硼氢化钠<sup>[61]</sup>、氧化石墨烯、MXenes<sup>[62]</sup>并不存在此类问题,同时还因其绿色环保的特点在催化剂领域备受关注。除选择催化剂的种类外,优化设计催化剂结构对催化氧化过程也起至关重要的作用。在优化设计催化剂结构的方案中,可通过助催化剂负载<sup>[63]</sup>、催化剂偶联MXenes来提高光热效果<sup>[64]</sup>、设计催化剂中空-纳米结构调节活性位点的电子结构<sup>[65]</sup>、通过3D打印设计所需催化剂纳米支架<sup>[66]</sup>、建立选择性钛金属骨架来制备催化剂<sup>[67]</sup>、将稀土元素掺杂到过渡金属中<sup>[68]</sup>、量子点设计等来优化催化剂的结构,以加速催化氧化,提高对四环素类抗生素的降解。

WU等<sup>[69]</sup>提出优化设计电催化剂结构的原则。首先,提高催化剂活性位点的内在催化活性,其方法有构建异质结结构、杂原子掺杂、增强活性位点与底物间的电子转移、调整催化剂活性位点的电子结构等,以增强电催化剂与反应物、中间体和产物之间的反应热力学;其次,增加电催化剂活性位点数量及种类,设计其三维立体结构,从而促使更多活性位点与反应物接触并参与反应,同时增加其活性位点间的协同作用;最后,通过先进的表征技术,确定电催化剂活性中间体,进而降低生成活性中间体的活化能,探索电催化剂在反应过程中的机理,从而改善提高电催化剂的催化活性。

从扩大光吸收范围、提升光生载流子分离效率、增加活性位点及增强氧化还原能力等方面可对光催化剂进行结构优化设计及复合改性等,如沈琳玉等<sup>[63]</sup>提出的介孔材料负载、金属/非金属元素掺杂、染料敏化、催化剂负载及构建异质结结构等调控手段可以有效增加光催化剂活性位点和提高光催化反应活

性, 成为光催化剂优化设计结构及改性常用方法; DONG 等<sup>[70]</sup>利用地质聚合物聚合的机理制备了用于降解四环素的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂微球, 将 TiO<sub>2</sub> 光催化剂掺杂到地质聚合物中, 增加了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的活性位点以及比表面积; HUANG 等<sup>[71]</sup>制备了生物炭/地质聚合物复合膜, 该法无需添加有毒活化剂, 而且制得的复合膜具有促进传质的多孔结构, 能提高对四环素的降解性能。

### 2.5 Fenton 试剂的影响及调控

在 Fenton 氧化反应中, Fenton 试剂中催化剂种类和用量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量均会对其产生影响。Fenton 试剂通常使用 Fe<sup>2+</sup> 来制备, 但这类 Fenton 氧化法易腐蚀设备、产生大量含铁污泥、造成二次污染, 可选用铁矿物、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、金属有机骨架 (MOFs) 等多相催化剂替代 Fe<sup>2+</sup> 来制备 Fenton 试剂<sup>[37]</sup>。与传统 Fenton 氧化不同的是, 优化后的 Fenton 试剂在进行 (类) Fenton 反应时, 可在较宽的 pH 范围内进行, 催化剂不仅能循环利用, 还能避免因反应过程中产生大量含铁活性污泥而造成对环境的二次污染。需要注意的是, 在反应过程中需控制 Fenton 试剂的用量, 过量使用 Fenton 试剂会减少 ·OH 的生成, 抑制四环素的降解。此外, 催化剂过量使用会提高成本, 限制其实际应用。

ZHANG 等<sup>[72]</sup>设计了纳米复合材料 Fe<sup>0</sup>/CeO<sub>2</sub> 多相催化剂来制备 Fenton 试剂, 结果表明, CeO<sub>2</sub> 的引入能够有效增大材料的比表面积, 提供更多的吸附和反应位点, 从而使催化剂与四环素分子间相互吸引并充分接触, 还能够加速 Fenton 体系中的电子转移, 优化其对四环素的降解性能。这种复合设计是 Fenton 氧化降解四环素的有效途径。

四环素污水的初始浓度、温度、pH、催化剂或 Fenton 试剂的种类和结构均会影响 AOPs 性能。除这些因素外, 氧化反应器的设计也对反应有着至关重要的影响。其中, 双室介质阻挡放电反应器<sup>[73]</sup>、微填充床反应器<sup>[74]</sup>、电化学膜反应器<sup>[75]</sup>、生物膜反应器<sup>[76]</sup>等新技术因其环保高效的作用而受到广泛关注。未来应在高效、低成本、易回收以及无二次污染的基础上继续优化设计新型催化剂、催化反应器等, 进一步优化 AOPs 设计。

## 3 新型高级氧化降解策略

由于四环素类抗生素具有抗菌性和难降解性的特性<sup>[77]</sup>, 所以单一方法对其降解性能较差<sup>[78]</sup>, 通常需要性能的调控或与其他技术进行联合, 才能使其彻底降解。实际应用中, 许多新型高级氧化降解策略已用于协同降解四环素类抗生素, 常用的有耦合

生物降解法、光电催化法 (PEC)、光-Fenton 法、电-Fenton 法 (EF)、O<sub>3</sub>-电化学耦合、低温等离子体技术 (LTP) 等。

### 3.1 耦合生物降解法

生物处理法因其应用范围广、使用时间长和技术成熟, 在降解四环素类抗生素中占有重要地位, 但单一的生物法处理会导致生物处理系统出现处理效果不佳、大量微生物死亡以及污泥沉降困难等问题<sup>[79]</sup>。为了降低四环素类抗生素对生物系统的影响, 改善 AOPs 降解过程中产生有毒副产物和矿化的效果低的缺点, 可将生物处理法与 AOPs 协同作用 (即耦合生物降解法) 来降解四环素类抗生素。耦合生物降解法主要包括 O<sub>3</sub> 氧化耦合生物降解 (SOCB) 和光催化氧化耦合生物降解 (ICPB), 其反应机理示意图如图 5 所示。

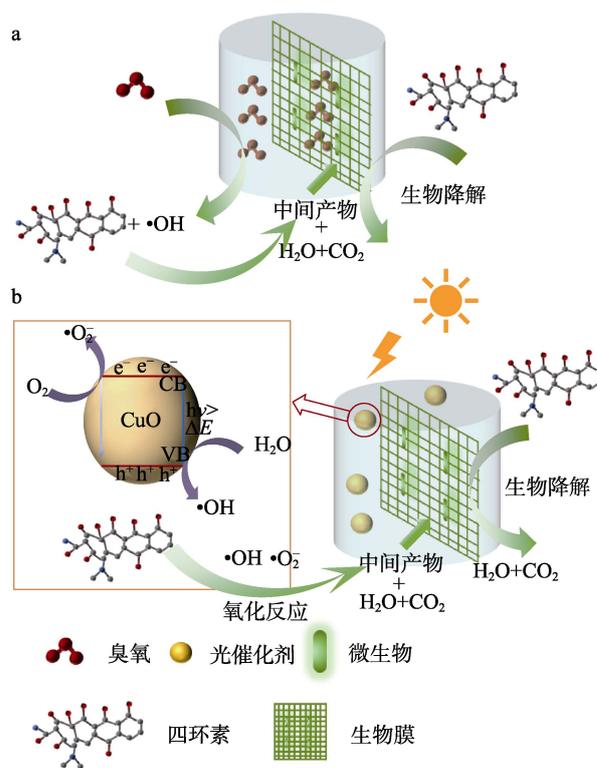


图5 SOCB (a) 和 ICPB (b) 反应机理示意图  
Fig. 5 Schematic diagram of reaction mechanism of SOCB (a) and ICPB (b)

SU 等<sup>[80]</sup>研究发现, SOCB 可增强四环素的降解和消除中间产物的毒性, 结果表明, SOCB 对四环素的降解率在 2 h 内能达到 97%, 而单一 O<sub>3</sub> 氧化技术的降解率仅能够达到 68%, 该技术不仅能够解决单一技术降解率低的问题, 还能降低废水处理出水毒性, 同时该处理过程中 O<sub>3</sub> 氧化产物也可以被生物降解矿化处理, 从而减少有毒副产物的积累。ICPB 是将光催化与藻-细菌生物膜降解进行联合作用, 光催化剂高效的光电转换和电子转移能提高光

强, 促进生物膜的生长, 产生的高催化活性迅速而稳定地降低了降解过程产生的毒性, 耦合设计提高了微生物的活性, 增强了生物法降解四环素废水的能力<sup>[81]</sup>。XIONG 等<sup>[82]</sup>利用 ICPB 降解四环素, 结果表明, 四环素经 6 h 处理后, 降解率最高可达 98.1%。ICPB 与非生物光催化相比, 能提高降解速率和化学需氧量 (COD) 的去除率, 而且其内部生物膜不受四环素或光催化的破坏, 能稳定持续地降解四环素。同时, 光催化和生物降解协同作用还可降低自由基的竞争, 增强四环素的降解和矿化。耦合生物降解法既能避免四环素类抗生素在生物反应系统中对微生物造成的损伤, 又能最大程度地减少 AOPs 在降解四环素类抗生素的过程中产生的毒性, 增强其降解和矿化效果, 尤其是 SOCB 和 ICPB 因其优越的降解性能而得到了广泛关注。

### 3.2 光电催化法

光电催化法能有效促进光产生电子和空穴分离<sup>[83]</sup>, 是利用光与电协同作用的增强型光催化氧化技术, 在外加电场的基础上, 其通过紫外光或可见光照射, 激发半导体的催化活性<sup>[84]</sup>, 该法能有效去除废水中的有机污染物。将光催化和电催化相结合的原因是在光催化反应中, 部分光催化剂, 如  $g-C_3N_4$  虽具有优异的可见光活性, 但其氧化能力不足, 单独使用难以完全降解四环素。为了克服传统光催化存在的问题并改善其催化活性, 可在传统光催化基础上施加外部偏压, 以促进光生电荷载流子的迁移及分离, 提高对四环素的降解能力。在光电催化中, 光阳极材料是最重要的部分, 决定四环素降解反应的降解率和矿化程度, 光电催化其具体机理示意图如图 6 所示。张坤等<sup>[85]</sup>采用 Ag 掺杂的方法对  $TiO_2$  纳米管电极进行改性, 制备了 Ag- $TiO_2$  纳米管电极, 其作为 PEC 的光阳极降解四环素。

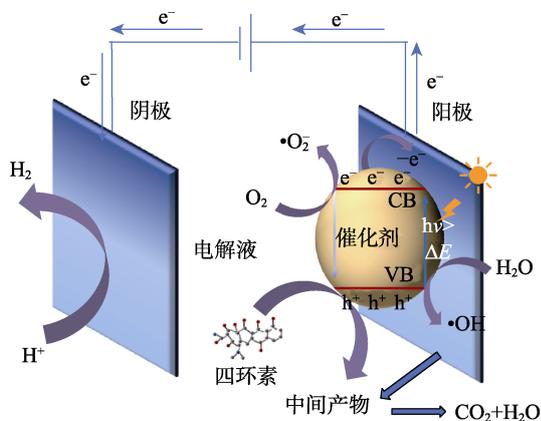


图 6 PEC 系统降解四环素机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of mechanism for PEC system for tetracycline degradation

结果表明, PEC 对四环素的降解效果明显, 表

现出良好的光电化学协同效应, 四环素降解率达到了 86.72%, 四环素废水的荧光光谱特征随着时间的延长而逐渐消失, 表明四环素在降解过程中逐渐被矿化。

PEC 也可用来活化 PS 氧化降解四环素。WANG 等<sup>[86]</sup>利用  $BiVO_4$  压电光催化剂进行光催化协同压电活化 PS 降解四环素, 光催化剂的压电效应加速了 PS 的活化和四环素的降解, 四环素的降解率提高至 100%。

结果表明, 与单一的光催化或电催化相比, PEC 具有可持续作用、污染物去除效率高、反应安全温和、高效简捷、无二次污染等优势<sup>[83]</sup>。

### 3.3 O<sub>3</sub>-电化学耦合法

$O_3$  作为一种氧化剂, 具有很强的选择性, 主要攻击富含电子的官能团来进行反应。但由于单一  $O_3$  氧化倾向于将有机物降解为短链醛和羧酸, 而不是完全矿化为  $H_2O$  和  $CO_2$ <sup>[21]</sup>, 难以实现对四环素的高效降解。而电化学高级氧化工艺作为有效去除废水中药物的 AOPs, 因其氧化性能高、环境相容性好和反应条件温和而受到关注, 但在电化学氧化过程中, 阳极材料 (电催化剂) 的稳定性和活性限制了电化学氧化性能。ZHI 等<sup>[75]</sup>采用  $O_3$ -电化学耦合工艺 ( $O_3$ -REM) 降解四环素, 其耦合降解机制示意图见图 7,  $O_3$ -REM 经过 120 min 反应后, 四环素的降解率达到了 97.2%; 此外, 其生物发光抑制率在前 20 min 从 54.5% 略微降至 50.6%, 80 min 显著降至 14.5%, 表明  $O_3$ -REM 能显著降低四环素降解过程中中间产物的毒性。

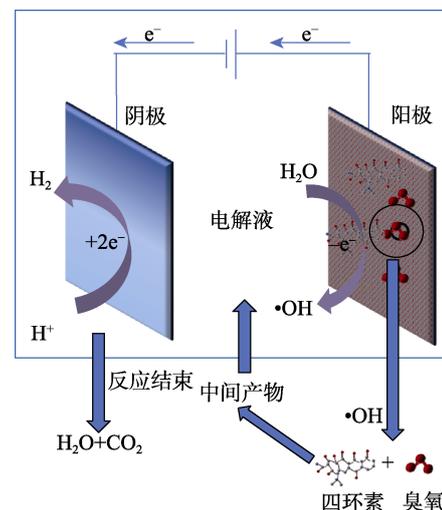


图 7  $O_3$ -REM 系统降解四环素机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of  $O_3$ -REM system for tetracycline degradation mechanism

研究表明, 与单独的  $O_3$  氧化和电催化氧化技术相比,  $O_3$ -REM 不仅能显著提高废水中四环素的降解率和矿化程度, 还能降低其产物的生物毒性。同时也能克服  $O_3$  氧化和电化学氧化的一些固有局限性, 如有机物与  $O_3$  的选择性氧化和电极有限的污染

物传质效率。

### 3.4 光-Fenton 法

光-Fenton 法是指通过紫外光或可见光还原  $\text{Fe}^{3+}$  来加速 Fenton 过程<sup>[87]</sup>, 其中, 紫外光-Fenton 法因其可用催化剂来源广泛、降解效率高, 在当前较为常见。与其他传统四环素处理方法相比, Fenton 体系具有许多优势, 但仍存在 pH 范围小、易产生铁泥、对  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率低等缺点<sup>[88]</sup>。为此提出光-Fenton 体系<sup>[89]</sup>。光的存在可促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率, 增加  $\cdot\text{OH}$  的产生, 增强其 Fenton 性能, 同时提供能量来促进  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ , 减少含铁污泥的产生<sup>[90]</sup>。晏超群等<sup>[91]</sup>利用溶剂热法合成了粒径分布均一且具有立方体形貌的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光-Fenton 催化剂。结果表明, 当四环素初始质量浓度为 20 mg/L、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂质量浓度为 0.5 g/L 时, 采用可见光 LED 光源进行光-Fenton 降解 30 min 后, 四环素的降解率 >80%。

与传统 Fenton 法相比, 光-Fenton 法具有较高的催化活性和选择性, 可有效降解四环素, 提高降解率和矿化程度, 其光源的存在能加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 提高其降解速率, 并减少含铁污泥的产生。

### 3.5 电-芬顿法

电-Fenton 法是基于原位生成强氧化剂的高级电化学氧化反应<sup>[92-93]</sup>, 主要是利用电催化氧化产生的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  为 Fenton 试剂的持续来源生成强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  来降解有机污染物。WANG 等<sup>[94]</sup>报道了一种在低压电场的作用下, 循环使用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化剂进行 Fenton 氧化降解污染物技术, 该技术在电场的作用下不仅有利于提高催化剂的循环性能, 还能增强催化剂的催化活性, 提高对有机污染物的降解率。在降解四环素类抗生素时, 为保证降解率, EF 常与电极的阳极氧化技术 (AO)<sup>[95]</sup>进行联合。ZWANE 等<sup>[96]</sup>以  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  为阳极、碳毡为阴极, 采用 EF 耦合 AO 技术 (EF/AO) 进行降解碳毡 (阴极) 上的四环素, 其机理示意图如图 8 所示。结果表明, 当四环素质量浓度为 20 和 50 mg/L 时, EF/AO 系统工作 30 min 后, 四环素的降解率几乎达到 100%, 总有机碳 (TOC) 去除率达 69%。EF/AO 技术与单独 EF 法和 AO 相比, 不仅能提高四环素的降解率, 还能增强反应过程中 TOC 的去除效果。

与电催化和传统 Fenton 技术相比, 电-芬顿法的优点在于使用化学药剂少、不产生二次污染、电解过程易于控制以及  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  能持续产生, 降解率以及矿化程度高。与光-Fenton 相同的是反应过程中系统能够提供能量来促进  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而减少含铁污泥的积累<sup>[91]</sup>。

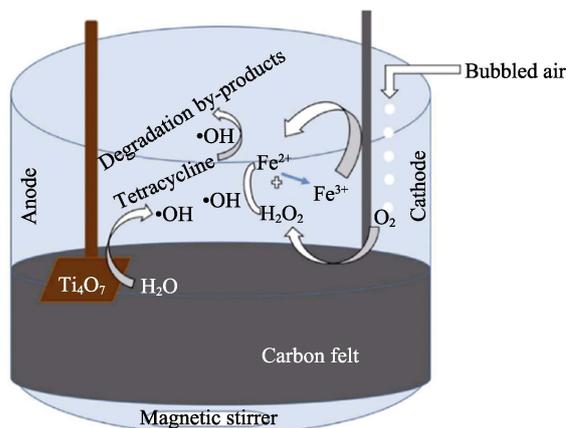


图 8 EF/AO 系统降解四环素的机理示意图<sup>[96]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of mechanism for EF/AO system for tetracycline degradation<sup>[96]</sup>

### 3.6 低温等离子体技术

等离子体技术是当前处理污水的一种新兴工艺, 分为高温等离子体技术与低温等离子体技术, 低温等离子体技术可降解污水中的药物如四环素类抗生素<sup>[97]</sup>。在降解四环素的反应中, 低温等离子体技术通过气体放电方式产生高活性粒子与分子碰撞, 从而达到降解的目的。同时该法通过高压放电生成  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$  等强氧化物质与四环素进行氧化反应<sup>[73]</sup>, 从而使四环素降解并且矿化, 同时该放电过程还能产生高能电子、冲击波以及 UV 等物理现象<sup>[73]</sup>。

低温等离子体主要放电方式有电晕放电、介质阻挡放电、辉光放电<sup>[31]</sup>以及滑移电弧放电<sup>[98]</sup>等, 其滑移电弧放电反应器如图 9 所示。同时王保伟等<sup>[99]</sup>等采用管式介质阻挡放电等离子体反应器降解盐酸四环素, 管式反应器具有效率高、放电稳定、停留时间长、气液相传质效果好等优点, 在一定条件下, 通过该技术放电处理 30 min 后, 盐酸四环素的降解率可达 92%。动力学表明, 盐酸四环素的降解过程符合拟二级动力学方程。

低温等离子体技术本质上是集活性氧化物种、热降解、紫外光降解等多种优点于一体的 AOPs, 拥有多种 AOPs 的优点, 其具有氧化能力强、反应速率快、能最大程度降低反应过程中产生的毒性、降解率高以及矿化程度大等的优点, 在当前降解四环素类抗生素的研究中发展迅猛。

高级氧化法降解四环素类抗生素的优势缺陷及降解率如表 2 所示。

通过分析可以发现, 经过 EF 法降解四环素的降解率更高, 几乎可达到 100%, 该技术与单一电催化氧化相比, 能耗更小, 反应效率更高。除了电催化氧化外, LTP 因其高效的特点在当前发展中更



生物处理、芬顿法已进入工业化阶段,但由于中国煤炭、稀土、矿石等传统资源在工业化以来的大量消耗及“碳达峰”“碳中和”的环境污染治理目标,正在大力发展其光、电类的清洁能源,所以在 AOPs 降解四环素类抗生素时,建立由清洁能源主导的高级氧化处理系统进行工业化生产至关重要。当前 AOPs 中 LTP、PEC、光-Fenton、EF 处理系统中不仅使用清洁能源,还具有绿色、高效、经济、环保的特点,可作为未来建立工业化降解四环素类抗生素的重要方向,从而使降解四环素类抗生素的过程清洁高效。

(3) 在建立高级氧化处理系统时,为保证其技术的高效性、经济性、适应性及实用性,应从其影响因素、催化剂结构设计、技术联合等多角度出发,对 AOPs 进行性能调控,进一步优化高级氧化技术降解四环素效果。

(4) 目前,中国对 AOPs 降解四环素的研究只停留在降解效果及矿化程度中,在降解过程中,中间产物的毒性、自由基的产生机制、四环素的降解机制、催化剂产生的二次污染方面仍需深入研究,未来应更加重视对其机制的研究及技术规模化应用。

(5) 在实际的生产生活中,四环素抗生素污水中的成分大多是复杂的,除了四环素这一类抗生素外,还可能存在其他抗生素或者其他有机污染物及无机化合物,这些物质的存在可能会降低 AOPs 处理四环素的降解率。因此,在实际处理四环素类抗生素污水时需对其他污染物进行详细的研究分析,并最终实现净化污水的目的。此外,实际污水中,四环素类抗生素的初始浓度比实验室设置的低,如何实现低浓度四环素污水的高效降解,也将是未来研究的重要方向之一。

#### 参考文献:

- [1] WEI Z D, LIU J Y, SHANGGUAN W F. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(10): 1440-1450.
- [2] HENA S, GUTIERREZ L, CROUÉ J P. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 124041.
- [3] ZOU M Y, TIAN W J, ZHAO J, *et al.* Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: A review on source, concentration and removal[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 160: 116-129.
- [4] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [5] GRENNI P, ANCONA V, BARRA C A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review[J]. Microchemical Journal, 2018, 136: 25-39.
- [6] YIN S Z (银淑铮), LIU G (刘刚), FANG J (方俊). Single and combined toxicity of heavy metals and tetracyclines to luminescent bacteria[J]. Journal of Agro-Environment Science (农业环境科学学报), 2023, 42(11): 2422-2429.
- [7] CAO Z, JIA Y F, WANG Q Z, *et al.* High-efficiency photo-Fenton Fe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/kaolinite catalyst for tetracycline hydrochloride degradation[J]. Applied Clay Science, 2021, 212: 106213.
- [8] ZHANG X Y (张杏艳), CHEN Z H (陈中华), DENG H M (邓海明), *et al.* A review on degradation and elimination of tetracycline antibiotics in water environment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology (生态毒理学学报), 2016, 11(6): 44-52.
- [9] FIAZ A, ZHU D C, SUN J Z. Environmental fate of tetracycline antibiotics: Degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives[J]. Environmental Sciences Europe, 2021, 33(1): 1-17.
- [10] SHARMA V K, YU X, MCDONALD T J, *et al.* Elimination of antibiotic resistance genes and control of horizontal transfer risk by UV-based treatment of drinking water: A mini review[J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering, 2019, 13(3): 37.
- [11] DING T P, GUO H C, ZHOU Y, *et al.* Scalable thermoelectric fibers for multifunctional textile-electronics[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-8.
- [12] BOGGS C, SHIFERAWE K, KARSTEN E, *et al.* Evaluation of a tetracycline-resistant *E. coli* enumeration method for correctly classifying *E. coli* in environmental waters in Kentucky, USA[J]. Pathogens, 2023, 12(9): 1090.
- [13] GOPAL G, ALEX S A, CHANDRASEKARAN N, *et al.* A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques[J]. RSC Advances, 2020, 10(45): 27081-27095.
- [14] HU P, SHAO J Y, QIAN G S, *et al.* Removal of tetracycline by aerobic granular sludge from marine aquaculture wastewater: A molecular dynamics investigation[J]. Bioresource Technology, 2022, 355: 127286.
- [15] TANG Q, GE Y Y, WANG K T, *et al.* Preparation and characterization of porous metakaolin-based inorganic polymer spheres as an adsorbent[J]. Materials and Design, 2015, 88: 1244-1249.
- [16] YI Q Z, GAO Y X, ZHANG H, *et al.* Establishment of a pretreatment method for tetracycline production wastewater using enhanced hydrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 139-145.
- [17] AHMADI M, RAMEZANI MOTLAGH H, JAAFARZADEH N, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nano-composite[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 186(1): 55-63.
- [18] SHAO S C, WU X W. Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: A review[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2020, 40(7): 1010-1018.
- [19] ZHANG K K (张珂珂), ZHAO S K (赵世凯), ZHANG J M (张久美), *et al.* Application status of advanced oxidation process in organic wastewater treatment[J]. Advanced Ceramics (现代技术陶瓷), 2023, 44(Z1): 414-422.
- [20] PIMENTEL J A I, DONG C D, GARCIA-SEGURA S, *et al.* Degradation of tetracycline antibiotics by Fe<sup>2+</sup>-catalyzed percarbonate oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2021, 781(10): 146411.
- [21] BUCHNER E M, HAPPEL O, SCHMIDT C K, *et al.* Approach for analytical characterization and toxicological assessment of ozonation products in drinking water on the example of acesulfame[J]. Water Research, 2019, 153: 357-368.
- [22] CHEN Y Y, MA Y L, YANG J, *et al.* Aqueous tetracycline degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alone: Removal and transformation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 15-23.
- [23] MA X X (马茜茜), WU T W (吴天威), ZHAO M Y (赵明月), *et al.* Catalytic degradation of tetracycline by ATP@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite material activated persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2020, 14(9): 2463-2473.
- [24] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review[J]. Water Research, 2018, 139(1): 118-131.
- [25] DONG S Y, FENG J L, FAN M, *et al.* Recent developments in

- heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review[J]. RSC Advances, 2015, 5(19): 14610-14630.
- [26] TANG X, NI L, HAN J, *et al.* Preparation and characterization of ternary magnetic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts for removal of tetracycline under visible light[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(3): 447-457.
- [27] WANG H J, LI X, ZHAO X X, *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 178-214.
- [28] ZUO Y H, ZHENG T, ZHANG Y, *et al.* Facile access to high-efficiency degradation of tetracycline hydrochloride with structural optimization of TiN[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(24): 36854-36864.
- [29] MERÉNYI G, LIND J, NAUMOV S, *et al.* Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): A revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(9): 3505-3507.
- [30] TANG L, ZHOU S, LI F, *et al.* Ozone micronano-bubble-enhanced selective degradation of oxytetracycline from production wastewater: The overlooked singlet oxygen oxidation[J]. Environmental Science and Technology, 2023, 57(47): 18550-18562.
- [31] WANG C (王超). Degradation of tetracycline hydrochloride using dielectric barrier discharge plasma reactor[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2018.
- [32] LING W (凌威), JIANG Y B (蒋严波), TAN H N (谭欢宁), *et al.* Study on the treatment of tetracycline in simulated marine aquaculture tail water by catalytic ozone oxidation method[J]. Marine Environmental Science (海洋环境科学), 2021, 40(3): 450-456.
- [33] NI T, FENG H P, TANG J, *et al.* A novel electrocatalytic system with high reactive chlorine species utilization capacity to degrade tetracycline in marine aquaculture wastewater[J]. Chemosphere, 2022, 300: 134449.
- [34] SHI Y (石宇), YANG X T (杨晓婷), LAN G H (兰贵红), *et al.* Preparation of nano graphite cathode doped with MnO<sub>x</sub> and its degradation for tetracycline hydrochloride[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 798-805.
- [35] SUN Y M, REN X, SUN S N, *et al.* Engineering high-spin state cobalt cations in spinel zinc cobalt oxide for spin channel propagation and active site enhancement in water oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(26): 14536-14544.
- [36] SHI C D, YU S Y, LI C J. Fabrication of aligned carbon nanofiber doped with SnO<sub>2</sub>-Sb for efficient electrochemical removal of tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 441: 136052.
- [37] WANG J L, ZHUAN R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview[J]. Science of the Total Environment, 2020, 701(20): 135023.
- [38] LI S, WU Y N, ZHENG H S, *et al.* Antibiotics degradation by advanced oxidation process (AOPs): Recent advances in ecotoxicity and antibiotic-resistance genes induction of degradation products[J]. Chemosphere, 2023, 311(2): 136977.
- [39] SONG X, MO J Q, FANG Y T, *et al.* Synthesis of magnetic nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8@ZIF-67 and removal of tetracycline in water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(23): 35204-35216.
- [40] CHEN C J (陈丛瑾), HUANG L B (黄丽斌), FAN H (范辉), *et al.* Preparation of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CR and its activation performance on peroxymonosulfate for tetracycline hydrochloride degradation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(7): 1570-1580.
- [41] GAO Y, WANG Q, JI G Z, *et al.* Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132387.
- [42] SHU L S (束丽莎), YANG F (杨璠), WU H X (武海霞). Research progress of persulfate advanced oxidation technology[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2020, 49(S1): 25-28, 32.
- [43] WU H X, CHEN W G, FANG Z, *et al.* Optimized activation of persulfate by dielectric barrier discharge for the treatment of tetracycline wastewater[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(5): 1387-1395.
- [44] LIU S, KANG Y. Underwater bubbling plasma assisted with persulfate activation for the synergistic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Environmental Research, 2024, 240(1): 117539.
- [45] MENG L, DONG J Y, CHEN J, *et al.* Degradation of tetracyclines by peracetic acid and UV/peracetic acid: Reactive species and theoretical computations[J]. Chemosphere, 2023, 320: 137969.
- [46] YAO K Y, FANG L, LIAO P B, *et al.* Ultrasound-activated peracetic acid to degrade tetracycline hydrochloride: Efficiency and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306(A): 122635.
- [47] XU Z J, SUN S F, GAO M C, *et al.* Degradation of tetracyclines via calcium peroxide activation by ultrasonic: Roles of reactive species, oxidation mechanism and toxicity evaluation[J]. Chemosphere, 2023, 334: 139033.
- [48] OUYANG Y, XU Q, XIANG Y, *et al.* Degradation of simulated organic wastewater by advanced oxidation with oxidants generated from oxygen reduction[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(4): 850-856.
- [49] SUSHMA, KUMARI M, SAROHA A K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 228: 169-188.
- [50] WANG J L, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704(20): 135249.
- [51] ZHANG X Y, DING Y B, TANG H Q, *et al.* Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 251-262.
- [52] XIN S S, LIU G C, MA X H, *et al.* High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO<sub>2</sub> for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119386.
- [53] REN H, PAN Y W, ZHONG J H, *et al.* An antibiotic-destructase-activated Fenton-like catalyst for synergistic removal of tetracycline residues from aquatic environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141576.
- [54] HAO Q (郝琪), SU B (苏斌). Research progress of fenton-like technology for degradation of tetracycline[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2023, 16: 1-6.
- [55] LAN T Y (兰天宇), CONG S S (丛珊珊), ZHANG N (张娜), *et al.* Research progress of dendritic transition metal catalysts for ethylene polymerization[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2387-2397.
- [56] LI M Y (李明月), LI H P (李会鹏), ZHAO H (赵华), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of Fe-doped Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> photocatalyst[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2514-2520.
- [57] WEN J Y (温俊宇), YAN Q (严群), GONG P C (龚鹏程) *et al.* CuAl-LDO degradation of Rhodamine B by CuAl-LDO activated peroxymonosulfate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(11): 2522-2534.
- [58] WANG Z Y (王志勇), PU Y (蒲源), WANG D (王丹), *et al.* Research progress on non-metallic carbon-based nanocatalytic materials[J]. Chinese Science Bulletin (科学通报), 2018, 63(34): 3517-3529.
- [59] FENG C C (冯晨晨). Preparation of carbon nitride-based composite atalyst and study on photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[D]. Lanzhou: Northwest Normal University (西北师范大学), 2006.
- [60] TABASSUM H, ZHI C, HUSSAIN T, *et al.* Encapsulating troglalite CoSe<sub>2</sub> nanobuds into BCN nanotubes as high storage capacity

- sodium ion battery anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(39): 1-10.
- [61] XU D Y, ZHANG Y, GUO Q J. Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(9): 5929-5946.
- [62] LI N, ZENG Z L, ZHANG Y W, *et al.* Double transition metal carbides MXenes (D-MXenes) as promising electrocatalysts for hydrogen reduction reaction: Ab initio calculations[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(37): 23676-23682.
- [63] SHEN L Y (沈琳玉), SHEN D H (沈丹红), CHEN K (陈康), *et al.* Composite photocatalysts for efficient degradation of emerging contaminant tetracyclines: From material design to degradation mechanisms[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2023, 42(9): 2859-2875.
- [64] GUAN T T, CAO Y D, MA S C, *et al.* Metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalyst coupling MXenes Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> for tetracycline degradation: Insight for electron transfer mechanism, degradation mechanism and photothermal effect[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 951(5): 169864.
- [65] TANG M, WAN J Q, WANG Y, *et al.* Overlooked role of void-nanoconfined effect in emerging pollutant degradation: Modulating the electronic structure of active sites to accelerate catalytic oxidation[J]. *Water Research*, 2024, 249: 120950.
- [66] WANG Z L, HAN Z P, LIAO X J, *et al.* 3D printing polycaprolactone micro-nano copper scaffolds with a high antibacterial performance for potential sewage treatment[J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34(1): 44-53.
- [67] PENG J, JIANG Y, WU S Y, *et al.* A nonradical oxidation process initiated by Ti-peroxo complex showed high specificity toward the degradation of tetracycline antibiotics[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 35(5): 108903.
- [68] LI F, WEI J H, WANG D B, *et al.* Ce-doped CuCoO<sub>2</sub> delafossite with switchable PMS activation pathway for tetracycline degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148633.
- [69] WU X H, WANG Y, WU Z S. Review design principle of electrocatalysts for the electrooxidation of organics[J]. *Chem*, 2022, 8(10): 2594-2629.
- [70] DONG D Z, WANG K T, YI M, *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> photocatalyst microspheres by geopolymer technology for the degradation of tetracycline[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339: 130734.
- [71] HUANG J Q, LI Z L, ZHANG J B, *et al.* In-situ synchronous carbonation and self-activation of biochar/geopolymer composite membrane: Enhanced catalyst for oxidative degradation of tetracycline in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125528.
- [72] ZHANG N Q, CHEN J Y, FANG Z Q, *et al.* Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 588-599.
- [73] WANG B W, DONG B, XU M C, *et al.* Degradation of methylene blue using double-chamber dielectric barrier discharge reactor under different carrier gases[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 168: 90-100.
- [74] CAO Q, LOU F Y, LIU N, *et al.* Continuous catalytic ozonation of antibiotics using Mn and Cu oxides on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets in a micropacked bed reactor[J]. *ACS ES & T Water*, 2021, 1(8): 1911-1920.
- [75] ZHI D, WANG J B, ZHOU Y Y, *et al.* Development of ozonation and reactive electrochemical membrane coupled process: Enhanced tetracycline mineralization and toxicity reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123149.
- [76] CHEN H Y, LIU Y D, DONG B. Biodegradation of tetracycline antibiotics in A/O moving-bed biofilm reactor systems[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2018, 41(1): 47-56.
- [77] TIWARI G, REKHA DEVI R, MAHANTA S P, *et al.* Copper oxide nanoparticles modified activated carbon nanocomposite towards removal of tetracycline from waste water[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110687.
- [78] CAO J Y, XIONG Z K, LAI B. Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 492-499.
- [79] WANG Y F (王云飞), ZHU G Q (朱国强), JIN X B (金锡标), *et al.* Biological pretreatment process for removal of tetracyclines antibiotic from wastewater[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2023, 39(1): 86-90.
- [80] SU Y Y, WANG X S, DONG S S, *et al.* Towards a simultaneous combination of ozonation and biodegradation for enhancing tetracycline decomposition and toxicity elimination[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 123009.
- [81] XIAO C B, YUAN J L, LI L Y, *et al.* Photocatalytic synergistic biofilms enhance tetracycline degradation and conversion[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2023, 14: 100234.
- [82] XIONG H F, ZOU D L, ZHOU D D, *et al.* Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 7-14.
- [83] HU X F (胡晓峰), PENG Q Q (彭清琪), ZHANG W H (张文华), *et al.* Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets photoelectrode and its photoelectrocatalytic activity for tetracycline degradation[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2020, 48(12): 82-89.
- [84] BESSEGATO G G, GUARALDO T T, DE BRITO J F, *et al.* Achievements and trends in photoelectrocatalysis: From environmental to energy applications[J]. *Electrocatalysis*, 2015, 6(5): 415-441.
- [85] ZHANG K (张坤), SONG T H (宋铁红), XIAO S H (肖书虎), *et al.* Optimization and analysis of Ag-TiO<sub>2</sub> nanotube electrode for the degradation of tetracycline[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2016, 10(9): 4726-4732.
- [86] WANG H T, LONG Z Y, CHEN R Y, *et al.* Boosting PMS activation over BiVO<sub>4</sub> piezo-photocatalyst to rapidly degrade tetracycline: Intermediates and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125598.
- [87] HISLOP K A, BOLTON J R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-Vis/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(18): 3119-3126.
- [88] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 557-572.
- [89] GE X D (戈晓东), MENG G H (孟冠华), LIU B H (刘宝河), *et al.* Study of the degradation of tetracycline by visible photo-Fenton catalyzed by ultrasound-assisted LaFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2023, 40(1): 255-269.
- [90] XIE D, HE M, LI X R, *et al.* Tree-inspired efficient solar evaporation and simultaneous *in-situ* purification of ultra-highly concentrated mixed volatile organic wastewater[J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106802.
- [91] YAN C Q (晏超群), ZHANG X M (张贤明), WEI J (魏娟), *et al.* Synthesis of cubic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its photo-Fenton degradation performance of antibiotic under visible light[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2023, 55(8): 28-35.
- [92] BARHOUMI N, OTURAN N, AMMAR S, *et al.* Enhanced degradation of the antibiotic tetracycline by heterogeneous electro-Fenton with pyrite catalysis[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2017, 15(4): 689-693.
- [93] OTURAN N, WU J, ZHANG H, *et al.* Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140/141: 92-97.
- [94] WANG J, CAO Z F, REN H, *et al.* Reactivation of Fenton catalytic performance for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst: Optimizing the cyclic performance by low voltage electric field[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 500: 144045.
- [95] TRELLU C, OTURAN N, PECHAUD Y, *et al.* Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles-Selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse[J]. *Water Research*, 2017, 118: 1-11.