



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素

靳渝鄂, 周文兵, 肖乃东, 蔡建波, 蔡欢, 王硕丰

引用本文:

靳渝鄂, 周文兵, 肖乃东, 等. BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(6): 945–950.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0449>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双氰胺和表面活性剂添加对沼液氮素形态变化的影响

杨涵博, 罗艳丽, 赵迪, 赖睿特, 张克强, 梁军锋, 沈丰菊, 王凤

农业资源与环境学报. 2020, 37(6): 939–944 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0556>

三种纳米材料对水稻幼苗生长及根际土壤肥力的影响

尹勇, 刘灵

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 736–743 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0259>

油菜绿肥翻压还田对新疆盐碱土壤的改良效果研究

刘慧, 李子玉, 白志贵, 刘建国

农业资源与环境学报. 2020, 37(6): 914–923 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0566>

海南北部滨海区不同土地利用模式下土壤DOM粒径分布与光谱特性

吴月颖, 吉恒宽, 吴蔚东, 吴治澎, 解钰, 符佩娇

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 654–665 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0016>

三种农用抗生素降解真菌的筛选及其降解性能

王强锋, 朱彭玲, 夏中梅, 王赞, 曾芸, 侯勇

农业资源与环境学报. 2018, 35(6): 533–539 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0069>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

靳渝鄂, 周文兵, 肖乃东, 等. BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(6): 945–950.

JIN Yu-e, ZHOU Wen-bing, XIAO Nai-dong, et al. Removal of three types of sulfonamide antibiotics in pig biogas slurry by a BiFeO₃/H₂O₂ Fenton-like system[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(6): 945–950.



开放科学 OSID

BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素

靳渝鄂^{1,2}, 周文兵^{1,2*}, 肖乃东^{1,2}, 蔡建波^{1,2}, 蔡欢^{1,2}, 王硕丰^{1,2}

(1. 华中农业大学资源与环境学院生态与环境工程研究室, 武汉 430070; 2. 生猪健康养殖省部共建协同创新中心, 武汉 430070)

摘要: 沼气工程会产生大量的沼液, 其养分浓度低、体积巨大, 且含有抗生素等污染物, 是沼液无害化处理和资源化利用中需要解决的难题。本研究利用 BiFeO₃/H₂O₂ 类芬顿体系去除猪场沼液中 3 种磺胺类抗生素, 通过设置单因素条件考察了沼液初始 pH 值、H₂O₂ 浓度、催化剂 BiFeO₃ 的添加量对沼液中抗生素去除的影响。结果表明: 磺胺类抗生素去除的最佳反应条件为初始 pH=5、H₂O₂ 浓度为 0.8 mol·L⁻¹、催化剂添加量为 0.8 g·L⁻¹, 在此条件下, 磺胺甲恶唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺嘧啶去除率分别为 97.93%、89.67%、86.42%, 平均去除率为 91.34%; 沼液中总氮、总磷、总钾的保留率分别为 94.7%、96.2%、95.1%。BiFeO₃ 经过 4 次重复使用, 其类芬顿体系对沼液中 3 种磺胺类抗生素的平均去除率基本不变, 说明其稳定性好、可重复利用。研究表明, BiFeO₃/H₂O₂ 类芬顿体系去除猪场沼液中抗生素具有良好的效果, 为沼液无害化处理提供了一种可能方案。

关键词: 沼液; 类芬顿; BiFeO₃; 抗生素; 去除率

中图分类号: X713

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2020)06-0945-06

doi: 10.13254/j.jare.2019.0449

Removal of three types of sulfonamide antibiotics in pig biogas slurry by a BiFeO₃/H₂O₂ Fenton-like system

JIN Yu-e^{1,2}, ZHOU Wen-bing^{1,2*}, XIAO Nai-dong^{1,2}, CAI Jian-bo^{1,2}, CAI Huan^{1,2}, WANG Shuo-Feng^{1,2}

(1. Lab of Eco-Environmental Engineering Research, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. The Cooperative Innovation Center for Sustainable Pig Production, Wuhan 430070, China)

Abstract: Biogas projects generate a large amount of biogas slurry. Biogas slurry has a low nutrient concentration but a large volume, and also contains antibiotics and other pollutants. These issues are obstacles that need to be overcome for the environmentally friendly treatment and resource utilization of biogas slurry. In this research, a BiFeO₃/H₂O₂ Fenton-like system was employed to remove three types of sulfonamides in pig farm biogas slurry. The effect of single-factor conditions, including the initial pH value of the biogas slurry, the H₂O₂ concentration, and the dosage of the catalyst BiFeO₃, on the removal of antibiotics was investigated. The results showed that the optimal reaction conditions for the removal of sulfonamide antibiotics were an initial pH value of 5, H₂O₂ concentration of 0.8 mol·L⁻¹, and catalyst dosage of 0.8 g·L⁻¹. Under these conditions, the removal rates of sulfamethoxazole, sulfamerazine, and sulfadiazine were 97.93%, 89.67%, and 86.42%, respectively, with an average removal rate of 91.34%. Simultaneously, the retention rates of total nitrogen, total phosphorus, and total potassium were 94.7%, 96.2%, and 95.1%, respectively. After four repetitions, the average removal rates of the three types of sulfonamides in the biogas slurry kept almost constant, indicating that BiFeO₃ is stable and recyclable. It was proved that a BiFeO₃/H₂O₂ Fenton-like system can efficiently remove antibiotics from pig farm biogas slurry, which provides a possible approach for its application in environmentally friendly treatment of biogas slurry.

Keywords: biogas slurry; Fenton-like system; BiFeO₃; antibiotics; removal rate

收稿日期: 2019-09-09 录用日期: 2019-11-12

作者简介: 靳渝鄂(1995—), 女, 重庆人, 硕士研究生, 从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: 393210439@qq.com

*通信作者: 周文兵 E-mail: zhouwb@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0800804-01); 中央高校基本科研业务费专项(2662017JC018)

Project supported: The National Key Research and Development Plan of China(2017YFD0800804-01); The Fundamental Research Funds for the Central Universities(2662017JC018)

抗生素作为饲料添加剂在畜禽养殖业中被广泛应用,其经动物代谢后随粪便和尿液排出体外。畜禽粪尿排泄物通过沼气工程处理后,产生的沼液养分元素全面,可有效地被作物吸收利用^[1],常作为肥料直接还田施用^[2],这使得抗生素进入环境被农作物吸收。由于食物链传递,抗生素在肉类、水产食品中大量积累,最终被人类通过饮食摄入,抗生素在食物链传递过程中发生生物放大作用,浓度不断升高,可能对人体产生慢性毒性、引发过敏反应等^[3-5],也会打破人体内正常菌群平衡而干扰人类各项生理功能、威胁人类健康。目前我国规模化养殖场废水处理工艺的设计主要针对常规污染物质(COD、BOD、总氮和总磷等)的消减和控制,并未考虑废水中的兽用抗生素消减^[6],因此在多种环境基质中都检测到了人类或兽用抗生素的残留^[7]。不同类型抗生素在畜禽粪便中的残留浓度遵循如下规律:磺胺类>大环内酯类>硝基呋喃类^[8-9]。抗生素属于新型污染物,种类繁多、本身结构复杂、去除难度大^[10],常规沼液处理技术难以将其完全去除。目前工程应用上也缺少较完善的针对水环境及沼液中抗生素类污染物的处理工艺^[11-12],因而寻找一种既能去除沼液中抗生素,又能尽量保证沼液中养分留存的方法已刻不容缓。

高级氧化技术常用于去除水体中抗生素、染料等污染物质,其中类芬顿的方法具有良好的效果^[13-15]。钙钛矿型氧化物(ABO_3)是一类重要的工业催化剂, BiFeO_3 是一种典型的 ABO_3 型化合物,具有钙钛矿结构和铁元素,在乙酰化反应^[16]和光催化反应^[17]中作为催化剂使用。研究表明 BiFeO_3 能有效地催化 H_2O_2 产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\text{BiFeO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系是一类重要的高级氧化技术^[15],但该体系尚未用于沼液中抗生素的去除。

本研究采用 BiFeO_3 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂,通过设置沼液的初始pH值、 H_2O_2 浓度、催化剂添加量的单因素实验,研究其氧化去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素的行为,确定最优的去除条件,并通过最优条件下各抗生素的去除率和主要养分(总氮、总磷、总钾)的保留率来评判 $\text{BiFeO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系去除猪场沼液中抗生素的可行性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器:SC-3610低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)、SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵(武汉亨泰达仪器设备有限公司)、FE28 pH计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、Agilent 1260高效液相色谱仪(美国,安捷伦公司)、高效液相色谱柱Shim-Pack, VP-ODS(250 mm×4.6 mm, 5 μm , 日本,岛津公司)。

主要试剂:乙腈、甲酸均为色谱纯;30%(质量分数) H_2O_2 、 HCl 、 NaOH 均为分析纯;乙二胺四乙酸二钠(购于国药集团化学试剂有限公司);催化剂 BiFeO_3 (本实验室自制);磺胺甲恶唑(SMZ)纯度 $\geq 98\%$ 、磺胺甲基嘧啶(SMR)纯度 $\geq 98\%$ 、磺胺嘧啶(SDZ)纯度 $\geq 98\%$ 的标准样品(均购于上海源叶生物科技有限公司),实验用水为超纯水。

1.2 样品的采集与制备

实验沼液采自湖北武汉中粮肉食品有限公司江夏山坡原种猪场,年出栏生猪5万头,沼液以猪粪为原料厌氧发酵所得,带回实验室后避光保存,其基本理化性质见表1。为突出实验效果,向沼液中添加一定含量抗生素作为实验样品。

1.3 试验与分析方法

1.3.1 猪场沼液前处理方法

取适量沼液在5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度下离心,再通过0.45 μm 水系滤膜过滤,随后准确量取40 mL沼液至锥形瓶中,加入0.2 g乙二胺四乙酸二钠试剂以抑制重金属的螯合,并向其中添加一定量的抗生素标准溶液,再根据不同因素条件进行后续实验。以上溶液最终均过0.22 μm 水系滤膜后放入2 mL的棕色玻璃瓶待测。

1.3.2 各因素对抗生素去除的影响

基准条件:参考文献[4, 13, 15, 18-19],设置 H_2O_2 浓度为0.8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂添加量为1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始pH值为8,其反应温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间2 h均保持不变。

在探究 H_2O_2 浓度最优条件时,保证初始pH值和催化剂添加量为基准条件, H_2O_2 浓度分别设置0.05、

表1 武汉江夏山坡原种猪场沼液主要理化性质($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Main physical and chemical properties of biogas slurry from Shanpo pig farm in Jiangxia District of Wuhan City($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

pH	COD	总氮TN	总磷TP	总钾TK
7.8±0.02	3 045.2±68.9	1 384.8±70.7	26.3±0.7	685.3±24.9

0.1、0.2、0.4、0.8 mol·L⁻¹,从而确定最优 H₂O₂ 浓度;在探究催化剂添加量最优条件时,保证初始 pH 值和 H₂O₂ 浓度为基准条件,设置催化剂添加量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g·L⁻¹,从而确定最优催化剂添加量;在探究初始 pH 值最优条件时,保证 H₂O₂ 浓度和催化剂添加量为基准条件,初始 pH 值分别设置为 3、5、7、9、11,从而确定最优初始 pH 值。

1.3.3 测试分析方法

抗生素采用高效液相色谱-紫外检测器检测,测定条件:检测波长 270 nm,柱温 25 ℃,流动相为乙腈/0.1% 甲酸水溶液(19:81, V/V),进样量 20 μL,流速 1.0 mL·min⁻¹,采用等度洗脱^[18]。根据抗生素的测定方法^[18],对三种目标物质进行测定。三种目标物质对应线性方程及相应保留时间见表 2。由表 2 可知,三种目标物质相关系数均良好;总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法;总磷采用钼酸铵分光光度法;总钾采用火焰分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 抗生素去除条件筛选

2.1.1 类芬顿体系

类芬顿反应过程由均相和异相的类芬顿反应过程组成^[19],用固体催化剂代替芬顿试剂中的 Fe²⁺所建立的是异相类芬顿过程,而均相的类芬顿过程是其他金属离子/金属离子-有机配体络合物和 H₂O₂ 的组合。在类芬顿体系中,初始 pH 值、H₂O₂ 用量、催化剂用量对体系的氧化能力影响显著。

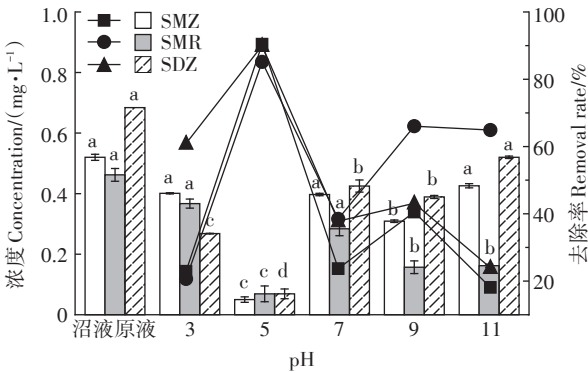
2.1.2 初始 pH 值对去除抗生素的影响

初始 pH 值对猪场沼液中 3 种磺胺类抗生素去除率的影响如图 1 所示。由图 1 可知,沼液样品中初始 pH 值对 3 种磺胺类抗生素去除率影响显著,在酸性条件下,3 种磺胺类抗生素去除率随着 pH 值的增大呈现先上升后下降的趋势;在碱性条件下,随着 pH 值的增大也呈现先上升后下降的趋势。其中,在 pH=5 时,3 种磺胺类抗生素去除率达到最大值,这可能是因

为该条件下可以促进反应 Fe³⁺+H₂O₂→Fe²⁺+·HO₂+H⁺、Fe³⁺+·HO₂→Fe²⁺+O₂+H⁺、Fe²⁺+H₂O₂→Fe³⁺+·OH+OH⁻ 进行,增加·OH 的产量,但过低或过高的 pH 值都会抑制·OH 的产生,而失去催化氧化能力。同时,酸性条件下催化剂本身含有的固相铁溶出一部分,或者形成铁配合物,使得反应体系中含有较多的铁离子,并发生类芬顿协同反应,从而提升 3 种磺胺类抗生素的去除率。因此,pH=5 是此体系中氧化降解性能发挥到最佳效能的 pH 值。对于催化反应,pH 值是一个关键因素,pH 值对不同种类抗生素会产生不同的影响^[4,14,20]。传统的芬顿技术因其只能在 pH 值约为 3 时才能完成反应^[21],故具有较大的局限性。与之相比较,本研究中 BiFeO₃类芬顿体系氧化反应的 pH 范围较宽,且能达到较高的去除率,故具有一定的优势。

2.1.3 催化剂添加量对去除抗生素的影响

催化剂添加量的改变对猪场沼液中 3 种磺胺类



同一抗生素不同小写字母表示不同处理在 0.05 水平差异显著,柱表示浓度,折线表示去除率。下同
Different lowercase letters for the same antibiotic indicate the significant difference among treatments at the 0.05 level; The broken line indicates the removal rate, and the column indicates the concentration.
The same below

图 1 不同初始 pH 值下猪场沼液经 BiFeO₃类芬顿体系氧化后 3 种磺胺类抗生素浓度及去除率

Figure 1 Concentration and removal rates of three kinds of sulfonamides antibiotics after oxidation of pig biogas slurry by BiFeO₃ Fenton-like system at different initial pH values

表 2 三种目标物质对应线性方程及相应保留时间

Table 2 The linear equations and retention time of the three target substances

抗生素 Antibiotic	线性方程 Linear equations	线性范围 Linear range/(mg·L ⁻¹)	相关系数 Correlation coefficient	保留时间 Retention time/min
磺胺甲恶唑 SMZ	y=0.012 9x-0.019 2	0.2~10	1	6.4
磺胺甲基嘧啶 SMR	y=0.009 4x+0.002 7	0.2~10	1	8.0
磺胺嘧啶 SDZ	y=0.012 9x+0.031 5	0.2~10	1	22.1

抗生素去除率的影响如图2所示。由图2可知,沼液样品中催化剂添加量的改变对3种磺胺类抗生素去除率的影响较显著,随着催化剂添加量的增加,3种磺胺类抗生素的去除率总体呈缓慢上升再下降趋势。增加 BiFeO_3 的用量可为 H_2O_2 提供更多的活性位点,增加 $\cdot\text{OH}$ 的产生量,从而提高3种磺胺类抗生素的去除率,但当 BiFeO_3 用量过多时则会导致活性位点过量,一定量的 $\cdot\text{OH}$ 被捕捉,只有当两种作用达到平衡时,才能具有最合适的氧化性能。在本实验中,当 BiFeO_3 用量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氧化性能发挥到最佳。

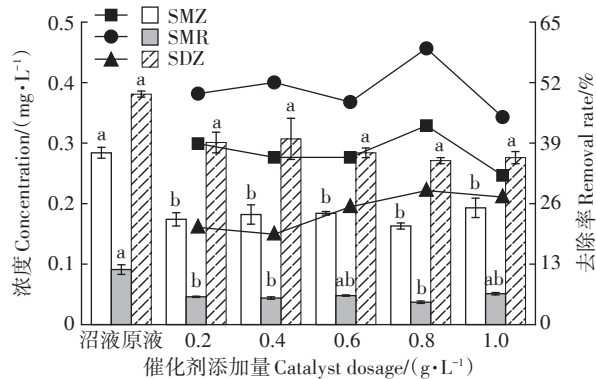


图2 不同催化剂投加量下猪场沼液经 BiFeO_3 类芬顿体系氧化后3种磺胺类抗生素浓度及去除率

Figure 2 Concentration and removal rates of three kinds of sulfonamides antibiotics after oxidation of pig biogas slurry by BiFeO_3 Fenton-like system with different catalyst dosages

2.1.4 H_2O_2 浓度对去除抗生素的影响

H_2O_2 浓度的改变对猪场沼液中3种磺胺类抗生素去除率影响如图3所示。由图3可知,沼液样品中 H_2O_2 浓度的改变对3种磺胺类抗生素去除率影响较小,随着 H_2O_2 浓度的升高,3种磺胺类抗生素的去除率总体呈现缓慢上升趋势,在 H_2O_2 浓度为 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值。已知类芬顿反应去除污染物主要是由于催化剂催化分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 进行氧化反应。因此,当 H_2O_2 含量较少时,增加 H_2O_2 含量可以明显提高 $\cdot\text{OH}$ 的产生量,去除效果明显提高。磺胺嘧啶在 H_2O_2 浓度从 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其去除率上升幅度较大,而磺胺甲基嘧啶和磺胺甲恶唑去除率上升相对平缓。郭效军等^[15]研究表明,当 H_2O_2 达到一定浓度后,再增加 H_2O_2 的浓度,其对 $\cdot\text{OH}$ 的产生没有明显的促进作用,甚至与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 产生竞争关系,从而使去除率表现为降低趋势。因此,仅在一定范围内增加 H_2O_2 浓度可以提高3种磺胺类抗生素的去除率。基于成本和整体去除率的考虑,在本实验中,认为当 H_2O_2 浓

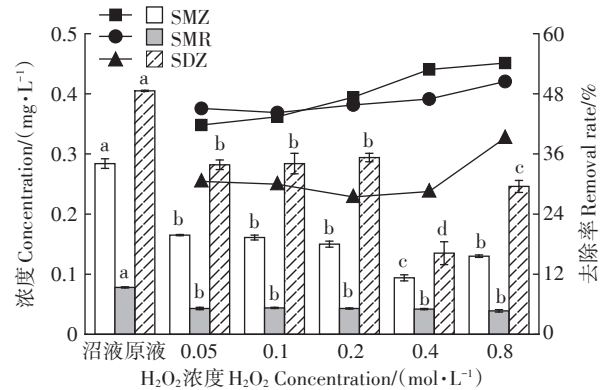


图3 不同 H_2O_2 浓度下猪场沼液经 BiFeO_3 类芬顿体系氧化后3种磺胺类抗生素浓度及去除率

Figure 3 Concentration and removal rates of three kinds of sulfonamides antibiotics after oxidation of pig biogas slurry by BiFeO_3 Fenton-like system with different H_2O_2 concentration

度为 $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,体系具有最佳的氧化性能。

2.2 催化剂的重复利用率与稳定性

传统芬顿反应存在pH范围窄、回收和重复利用难的问题,并具有二次污染^[21]。而 BiFeO_3 固体催化剂易于分离,经过简单的过滤和干燥便可对催化剂进行回收和重复利用。 BiFeO_3 催化剂重复使用时沼液中抗生素去除率见图4。图4表明,催化剂重复使用4次,3种磺胺类抗生素的平均去除率依次为84.67%、83.67%、84.01%、84.18%。由此可知,催化剂的催化效果受重复利用影响较小,说明该催化剂具有良好的稳定性,重复利用性好。

2.3 总氮、总磷和总钾的保留率

本研究通过对 $\text{BiFeO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系在最优条件下去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素的反应前后沼液中总氮、总磷和总钾进行测定,获得总氮、总磷和总钾的保留率,如图5所示。由图5可知,3种磺胺类

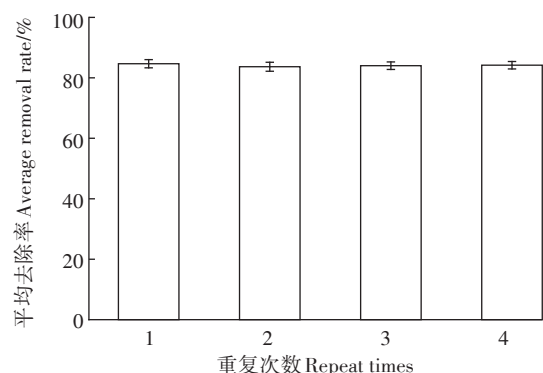


图4 BiFeO_3 催化剂重复使用时沼液中抗生素平均去除率
Figure 4 Average removal rate of antibiotics in biogas slurry when BiFeO_3 catalyst is reused

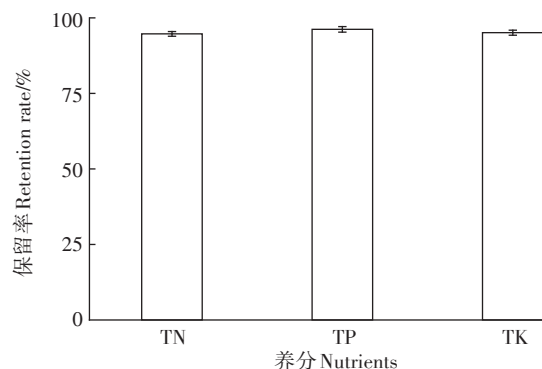


图5 猪场沼液经 BiFeO₃类芬顿体系氧化后沼液中总氮、总磷和总钾保留率

Figure 5 The retention rates of TN, TP and TK in pig farm biogas slurry after oxidation by BiFeO₃ Fenton-like system

抗生素沼液中总氮、总磷和总钾的保留率分别为94.7%、96.2%、95.1%,说明 BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系在氧化猪场沼液抗生素前后,养分基本没有流失。

3 结论

(1)BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系去除猪场沼液中3种磺胺类抗生素的最佳反应条件为沼液初始 pH=5, H₂O₂浓度为 0.8 mol·L⁻¹、催化剂添加量为 0.8 g·L⁻¹,该条件下磺胺甲恶唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺嘧啶去除率分别为 97.93%、89.67%、86.42%,平均去除率为 91.34%;沼液中总氮、总磷、总钾的保留率分别为 94.7%、96.2%、95.1%,说明 BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系基本不会造成沼液中养分流失。

(2)BiFeO₃催化剂重复使用4次,3种磺胺类抗生素的平均去除率依次为84.67%、83.67%、84.01%、84.18%。说明该催化剂具有良好的稳定性,可多次重复利用。

(3)BiFeO₃/H₂O₂类芬顿体系具有可回收、可重复利用、无二次污染、pH范围较宽等优点,为沼液无害化处理和资源化利用中抗生素的有效去除提供了一个可参考的方法。

参考文献:

- [1] 李文涛. 沼液对土壤改良作用研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2013.
LI Wen-tao. The effects of biogas slurry on soil improvements[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2013.
- [2] 尹冬雪, 刘伟, 周罕觅, 等. 沼液农用综合利用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(3): 15-17.
YIN Dong-xue, LIU Wei, ZHOU Han-mi, et al. Research progress of biogas slurry for agricultural comprehensive utilization[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2018, 46(3): 15-17.
- [3] 罗正, 张得玉, 孙业贵, 等. 益生菌替代肉鸡饲料中促生长抗生素的田间试验[J]. 饲料工业, 2014, 35(13): 22-24.
LUO Zheng, ZHANG De-yu, SUN Ye-gui, et al. Field trials of probiotic replacing growth-promoting antibiotics in broiler production[J]. *Feed Industry*, 2014, 35(13): 22-24.
- [4] Wojciech B, Ewa A, Marcin J, et al. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 381-389.
- [5] Zheng J, Chen T, Chen H. Antibiotic resistance promotion in drinking water during biological activated carbon treatment: Is it influenced by quorum sensing?[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1-8.
- [6] Ben W W, Qiang Z M, Pan X, et al. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4392-4402.
- [7] Mompelat S, Bot B L, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water[J]. *Environment International*, 2009, 35(5): 803-814.
- [8] 成登苗, 李兆君, 张雪莲, 等. 畜禽粪便中兽用抗生素削减方法的研究进展[J]. 中国农业科学, 2018, 51(17): 3335-3352.
CHENG Deng-miao, LI Zhao-jun, ZHANG Xue-lian, et al. Removal of veterinary antibiotics in livestock and poultry manure: A review[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2018, 51(17): 3335-3352.
- [9] Li C, Chen J Y, Wang J H, et al. Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521/522: 101-107.
- [10] 徐冰洁, 罗义, 周启星, 等. 抗生素抗性基因在环境中的来源、传播扩散及生态风险[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 169-178.
XU Bing-jie, LUO Yi, ZHOU Qi-xing, et al. Sources, dissemination and ecological risks of antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(2): 169-178.
- [11] 周婧, 支苏丽, 宫祥静, 等. 三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 430-438.
ZHOU Jing, ZHI Su-li, GONG Xiang-jing, et al. The removal effect of three classes of antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 430-438.
- [12] 李士俊, 谢文明. 污水处理厂中抗生素去除规律研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(3): 17-29.
LI Shi-jun, XIE Wen-ming. Research advances in antibiotics removal in wastewater treatment plants: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(3): 17-29.
- [13] Fayazi M, Taher M A, Afzali D, et al. Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 216: 781-787.
- [14] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 高级氧化技术在抗生素废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2006(8): 13-17.
HUANG Yu, LI Xiao-ming, YANG Qi, et al. Application of advanced oxidation processes to antibiotic wastewater treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2006(8): 13-17.

- [15] 郭效军, 姜品品, 武清艳. BiFeO₃/H₂O₂体系有效降解酸性复红染料废水的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2):506-510.
GUO Xiao-jun, JIANG Pin-pin, WU Qing-yan. Efficient degradation of acidic fuchsin in simulated dye wastewater using BiFeO₃/H₂O₂ reagents[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(2):506-510.
- [16] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(10):823-829.
- [17] Gao F, Chen X Y, Yin K B, et al. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19:2889-2892.
- [18] 贺南南, 管永祥, 梁永红, 等. 固相萃取-高效液相色谱同时测定沼液中3种四环素类和6种磺胺类抗生素[J]. 分析科学学报, 2017, 33(3):373-377.
HE Nan-nan, GUAN Yong-xiang, LIANG Yong-hong, et al. Simultaneous determination of 3 TCs and 6 SAs in biogas slurry by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Analytical Science*, 2017, 33(3):373-377.
- [19] Wang N N, Zheng T, Zhang G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1):762-787.
- [20] 王攀攀, 袁巧霞, 周文兵. 光催化降解沼液中四环素类抗生素效果及反应动力学研究[J]. 农业工程学报, 2018, 34(23):193-198.
WANG Pan-pan, YUAN Qiao-xia, ZHOU Wen-bing. Study on photocatalytic degradation and reaction kinetics of tetracycline antibiotics in biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(23):193-198.
- [21] Zhang M H, Dong H, Zhao L, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670:110-121.