

doi: 10.12029/gc20240709001

王妍妍, 曹文庚, 龙敏, 张荣, 潘登, 韦灿梅, 丁闽进. 2025. 地下水中的抗生素时空分布、治理技术现状与进展[J]. 中国地质, 52(4): 1352–1368.
Wang Yanyan, Cao Wengeng, Long Min, Zhang Rong, Pan Deng, Wei Canmei, Ding Minjin. 2025. Temporal and spatial distribution, status and progress of treatment technologies for antibiotic-bearing groundwater[J]. Geology in China, 52(4): 1352–1368(in Chinese with English abstract).

地下水中的抗生素时空分布、治理技术现状与进展

王妍妍^{1,2}, 曹文庚^{1,2}, 龙敏^{1,3}, 张荣^{1,3}, 潘登⁴, 韦灿梅^{1,2}, 丁闽进^{1,5}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 2. 河北省/中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄 050061; 3. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西南昌 330013; 4. 河南省自然资源监测和国土整治院, 河南郑州 450061; 5. 中国地质大学(武汉), 湖北武汉 430074)

摘要:【研究目的】抗生素被广泛用于农业、畜禽养殖和人类医疗保健领域, 残留的抗生素进入水环境会对人类健康和生态系统造成潜在威胁, 尤其是地下水中的抗生素污染问题不容忽视。【研究方法】本文基于文献调研、分析和总结, 从来源、时空分布特征、环境风险和治理技术等方面系统介绍了地下水中的抗生素的研究现状, 并分析了该领域未来的发展趋势。【研究结果】磺胺类、四环素类、氟喹诺酮类和大环内酯类是地下水检出频率最高的几类抗生素, 其时空分布受含水介质、地下水类型、季节等因素影响。相关研究主要集中在欧洲、北美洲和亚洲等地区, 中国则集中在华北和西南地区, 其他地区研究程度较低。含抗生素的地下水具有生态风险、健康风险和农业风险, 目前风险相对可控。吸附、化学氧化、膜分离技术、微生物降解、植物修复和酶催化降解等方法是常用的地下水中的抗生素治理方法。【结论】地下水中的抗生素研究取得了大量成果, 但尚处于初级阶段, 鉴于抗生素潜在的生物活性和对地下水环境的未知影响, 相关研究工作将会持续增加。优化定性定量检测方法、全面调查地下水中的抗生素和科学评价抗生素形态与生态毒理学效应的关系, 是今后地下水中的抗生素研究的重点内容。

关 键 词:地下水; 抗生素; 时空分布; 环境风险; 治理技术; 水文地质调查工程

创 新 点:(1)系统总结了地下水中的抗生素时空分布、环境风险及治理技术现状。(2)提出了地下水中的抗生素调查研究及处理方法研究方向。

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2025)04-1352-17

Temporal and spatial distribution, status and progress of treatment technologies for antibiotic-bearing groundwater

WANG Yanyan^{1,2}, CAO Wengeng^{1,2}, LONG Min^{1,3}, ZHANG Rong^{1,3}, PAN Deng⁴,
WEI Canmei^{1,2}, DING Minjin^{1,5}

(1. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geosciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China; 2. Key Laboratory of Groundwater Contamination and Remediation of Hebei Province, Hebei Province & China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, Hebei, China; 3. The School of Water Resources and Environmental Engineering of Donghua

收稿日期: 2024-07-09; 改回日期: 2024-08-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(42307084)、河北省中央引导地方科技发展资金项目(246Z3601G)、河北省自然科学基金杰青基金项目(D2023504030)、国家重点研发计划项目课题(2022YFC3703701)、中国地质科学院基本科研业务费专项(YK202301 和 SK202320)联合资助。

作者简介: 王妍妍, 女, 1987 年生, 硕士, 副研究员, 主要从事水污染防治方面研究; E-mail: wangyanyan@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 曹文庚, 男, 1985 年生, 博士, 研究员, 主要从事水文地质、水文地球化学方面研究; E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn。

University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 4. Henan Institute of Natural Resources Monitoring and Land Management, Zhengzhou 450061, Henan, China; 5. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] Antibiotics are widely used in agriculture, livestock and poultry breeding and human health care fields, and the entry of residual antibiotics into the water environment will pose a potential threat to human health and ecosystems. With the frequent detection of antibiotics in groundwater, the pollution problem cannot be ignored. **[Methods]** Based on literature research, analysis and summary, this paper systematically introduces the research status of antibiotics in groundwater from sources, spatial and temporal distribution characteristics, environmental risks and treatment technologies, and analyzes the future development trend. **[Results]** Sulfonamides, tetracyclines, fluoroquinolones and macrolides were the most frequently detected antibiotics in groundwater. Relevant studies are mainly concentrated in Europe, North America and Asia, while in China they are concentrated in North China and Southwest China. The research degree in other regions is relatively low, and the spatial and temporal distribution is affected by factors such as aquifer media, groundwater types and seasonal changes. Groundwater containing antibiotics has ecological risks, health risks and agricultural risks, and the risks are relatively controllable. Adsorption, chemical oxidation, membrane separation, microbial degradation, phytoremediation and enzyme-catalyzed degradation are the commonly used methods for the treatment of antibiotic-containing groundwater. **[Conclusions]** The research on antibiotic-containing groundwater has achieved a lot, but it is still in the initial stage. Given the potential biological activity of antibiotics and the unknown impact on the groundwater environment, the related research work will continue to increase. Optimization of qualitative and quantitative detection methods, comprehensive investigation of antibiotics in groundwater and scientific evaluation of the relationship between antibiotic forms and ecotoxicological effects are the future focus of antibiotic research in groundwater.

Key words: groundwater; antibiotics; temporal and spatial distribution; environmental risk; treatment technology; hydrogeological survey engineering

Highlights: (1) This paper systematically summarized the temporal and spatial distribution, environmental risks and treatment technologies of antibiotic-containing groundwater. (2) A comprehensive investigation and methodological framework for the analysis and treatment of antibiotics in groundwater has been proposed.

About the first author: WANG Yanyan, female, born in 1987, master, associate professor, mainly engaged in the research of water pollution control; E-mail: wangyanyan@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: CAO Wengeng, male, born in 1985, Ph.D., mainly engaged in hydrogeology and hydrogeochemistry; E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Supported by National Natural Science Foundation of China (No.42307084), Hebei Central Government-Guided Local Science and Technology Development Fund Project (No.246Z3601G), Hebei Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars (No.D2023504030), National Key Research and Development Program of China (No.2022YFC3703701), Chinese Academy of Geological Science Basal Research Fund (No.YK202301, No.SK202320).

1 引言

抗生素可用于治疗细菌感染和促进牲畜生长，在世界范围内被广泛用于农业、畜禽养殖和人类医疗保健领域(Qiu et al., 2019; Kovalakova et al., 2020; Pan et al., 2020)。抗生素主要包括磺胺类(SAs)、四环素类(TCs)、大环内酯类(MAs)、氟喹诺酮类(FQs)、喹诺酮类(QNs)、氯霉素类(CPs)、 β -内酰胺类(β -Ls)和林肯胺类(Lins)等(Klaus et al., 2009)。

近年来,由于全球人口增长和对动物蛋白需求的增加,抗生素的消费量不断增长,每年可达 10~20 万 t (Klaus et al., 2009)。70%~90% 的抗生素以原形或活性代谢物的形式通过粪便和尿液的代谢直接排泄到环境中(Liu et al., 2018)。由于抗生素不能被处理厂完全去除,各种兽用和人用药物在生产、处置或代谢排泄后不断地释放到环境中,导致大量抗生素从废水转移到地表水、地下水甚至饮用水中(Jurado et al., 2019; Sharma, 2019; Zainab et al., 2020;

Gaballah et al., 2021)。大多数抗生素的半衰期并不长(Zhang et al., 2015a),然而先进治理技术的缺乏和药物的滥用进一步加剧了抗生素对水生环境的污染(Kumar et al., 2019),造成其“假持久性”。水环境中的抗生素会导致微生物种群失衡,诱发耐药基因的产生,也会在水生生物体内积累,对鱼类具有发育毒性(Zhang et al., 2015b)和免疫毒性(Qiu et al., 2020),并随着食物链进入人体(Cabeza et al., 2012; López-Serna et al., 2013),因此,水环境中残留的抗生素对人类健康和生态系统具有潜在威胁(Fekadu et al., 2019)。

地下水是世界上最大的淡水资源,占地球淡水的 97%(European Commission, 2006)。SAs、TCs、FQs 和 MAs 是地下水中检出频率最高的几类抗生素,与目前最广泛使用的抗生素类别一致(Gao et al., 2020; Kovalakova et al., 2020)。美国大部分地区的地下水普遍存在 SAs,其中磺胺嘧啶(SM1)和磺胺甲基噪(SMZ)的峰值浓度分别高达 360 ng/L 和 1100 ng/L(Lapworth et al., 2012),并在养殖场附近的地下水中检出了 SAs、MAs 和 FQs 等抗生素;德国某大型农场附近的地下水中普遍检测到 SAs(Sacher et al., 2001);西班牙巴塞罗那地下水中螺旋霉素的峰值浓度高达 2980 ng/L(López-Serna et al., 2013)。地下水中的抗生素虽然含量较低,但仍可以通过食物链对人类健康构成巨大威胁(Zainab et al., 2020)。近年来抗生素由于其潜在的生物活性和对地下水环境的未知影响,引起了全世界的广泛关注。本文系统总结了地下水中抗生素的来源、时空分布特征,回顾了地下水中抗生素的治理技术研究现状与进展,并对未来的研究方向和发展趋势进行了展望,以期为地下水中的抗生素污染防治与风险管控提供参考。

2 地下水中抗生素的来源及时空分布特征

2.1 地下水中抗生素的来源

抗生素残留物通过医疗设施、医院废水、动物和人类的粪便进入污水系统。处理和未经处理的废水、农业径流、垃圾填埋场、水产养殖设施的径流成为抗生素进入水生环境并渗入地下水的重要

途径(Zainab et al., 2020)。图 1 展示了抗生素的来源以及抗生素进入地下水的过程。

2.1.1 医疗卫生业

许多学者指出地下水巾抗生素浓度高与制药企业废水和医院废水有关(马健生等,2021)。此外 Zuo et al.(2021)发现哈尔滨市北部利民地区地下水中 SAs 抗生素浓度最高点位于药厂附近。医院废水最终去往污水处理厂,但污水处理厂不能将废水中的抗生素完全去除,使得废水中的抗生素进入地表水,最终通过下渗转移到地下水巾。

2.1.2 畜牧养殖业

畜牧业和水产养殖业是兽用抗生素的两个主要使用领域,其中四环素常作为饲料添加剂进入动物体内。这些抗生素会以动物排泄物(动物粪便和废水)的形式进入水环境。Li et al.(2018)对华北地区 9 个养猪场排放废水及地下水中的抗生素进行取样测试,发现地下水中存在高浓度的 FQs 和 TCs,与养猪废水的主要抗生素类型一致,表明猪场废水中的抗生素已经入渗到地下水巾。据统计,大部分畜牧业和水产养殖业均存在于农村地区,由于缺乏污水处理系统,动物排泄物直接排入地表水,随后迁移到潜流带,最终到达地下水(Dai et al., 2019)。

2.1.3 农业

在农业领域,抗生素通过污水灌溉和施肥进入地下水,并可以在附近的地下水中检测到。有些杀虫剂中也含有抗生素,随着杀虫剂的使用,抗生素会附着在土壤表层,在灌溉或者下雨时渗入地下水。研究表明,污水灌溉比地下水灌溉会输入更多

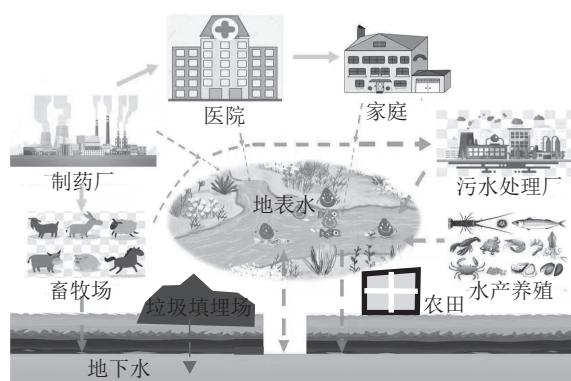


图 1 抗生素在环境中的迁移(据 Zeng et al., 2022)

Fig.1 Antibiotics migration in the environment
(after Zeng et al., 2022)

种类和数量的抗生素(Li et al., 2018)。太原市污水灌区共检出抗生素 15 种, 最高浓度为 114.38 ng/L (Li et al., 2018)。Wu et al.(2021)发现北京东南郊的灌溉试验中心站再生水灌溉土壤中甲氧苄啶和磺胺甲噁唑浓度分别比地下水灌溉土壤高 42% 和 61%。

2.2 地下水中抗生素的时空分布特征

2.2.1 地下水中抗生素的空间分布特征

2.2.1.1 平面分布特征

在地下水中喹诺酮类抗生素(QNs)最受关注、检测频率最高, 其次是磺胺类(SAs)、大环内酯类(MAs)、四环素类(TCs)、氯霉素类(CPs)、 β -内酰胺类(β -Ls)和林可酰胺类(Lins)(Xiao et al., 2023)。相关研究主要集中在欧洲、北美洲和亚洲等地区, 图 2 为不同种类抗生素在全球不同地区地下水中的检出情况。在欧洲, 地下水中广泛检出抗生素, 其中西班牙巴塞罗那地下水中的抗生素浓度最高, 达到 2980 ng/L (López-Serna et al., 2013), 其次是德国(Veiga-Gómez et al., 2021)和尼日利亚(Bolujoko et al., 2024), 浓度分别为 1173 ng/L 和 655 ng/L。美国地下水中的抗生素浓度范围为 0.62~1100 ng/L (Lapworth et al., 2012; Zhou et al., 2018)。

图 3 展示了中国地下水中的抗生素污染分布情况。在中国主要城市地下水, 已经检测出 7 类

57 种类型的抗生素, 以磺胺类、喹诺酮类为主, 种类多且累积浓度高, 其次是大环内酯类和四环素类。中国对地下水中的抗生素研究主要集中在华北和西南地区, 西北地区研究程度较低。抗生素的种类在不同区域呈现出不同特征, 东北地区磺胺类检出最多, 华北、华东地区喹诺酮类检出最多, 而在西南地区主要是喹诺酮类和四环素类最常检出。在哈尔滨地区地下水中检出浓度最高的两种抗生素为磺胺噻唑(浓度范围为 1.55~612.0 ng/L, 平均值 176.0 ng/L)和磺胺嘧啶(浓度范围 0.09~68.6 ng/L, 平均值为 29.9 ng/L)(马健生等, 2021)。北京地下水中的氟喹诺酮的检出率为 100%, 最高浓度可达 39.4 ng/L(陈卫平等, 2017)。本文系统总结了全球地下水中的抗生素浓度, 详见表 1。

2.2.1.2 垂向分布特征

含水介质和地下水类型不同, 会造成地下水中的抗生素的分布差异。中国西南地区岩溶水含水介质以管道和溶蚀孔隙为主, 具有高度不均一性, 由于缺少土壤防护层, 污染物极易到达地下水(卢丽等, 2018)。潘维艳等(2021)通过对西南岩溶区 35 处地下水进行采样, 发现诺氟沙星的检出率高达 100%, 氧氟沙星最大浓度达 1199.7 ng/L。

地表水环境和土壤中残留的抗生素首先进入包气带, 相比之下黏土矿物含量多的地区对抗生素

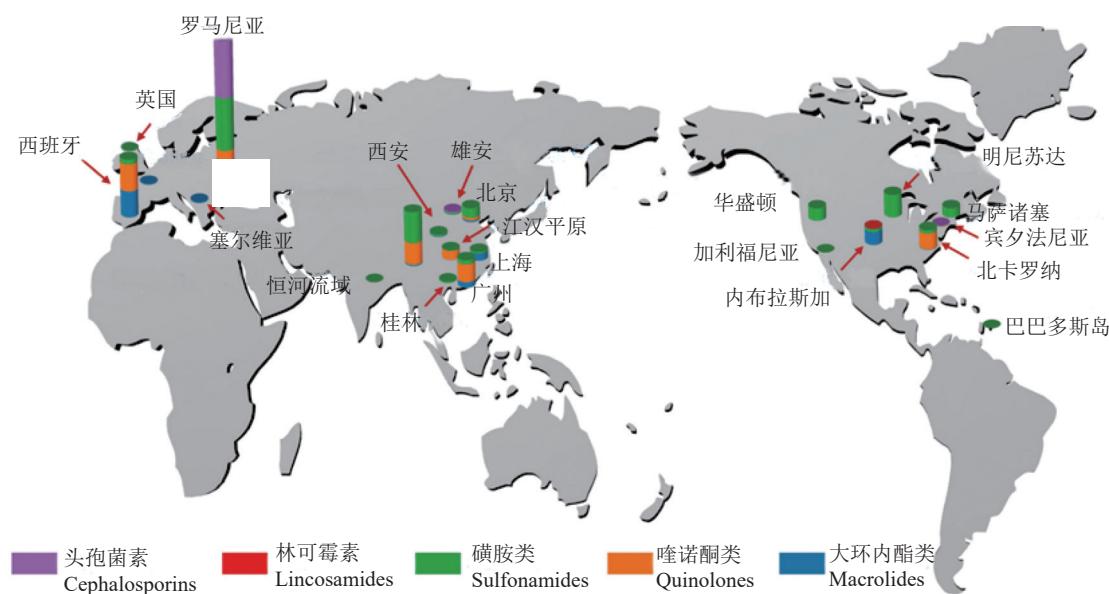


图 2 不同种类抗生素在全球不同地区地下水中的检出情况示意图(据 Fu et al., 2022)

Fig.2 Sketch map of different types of antibiotics in groundwater in different regions of the world (after Fu et al., 2022)

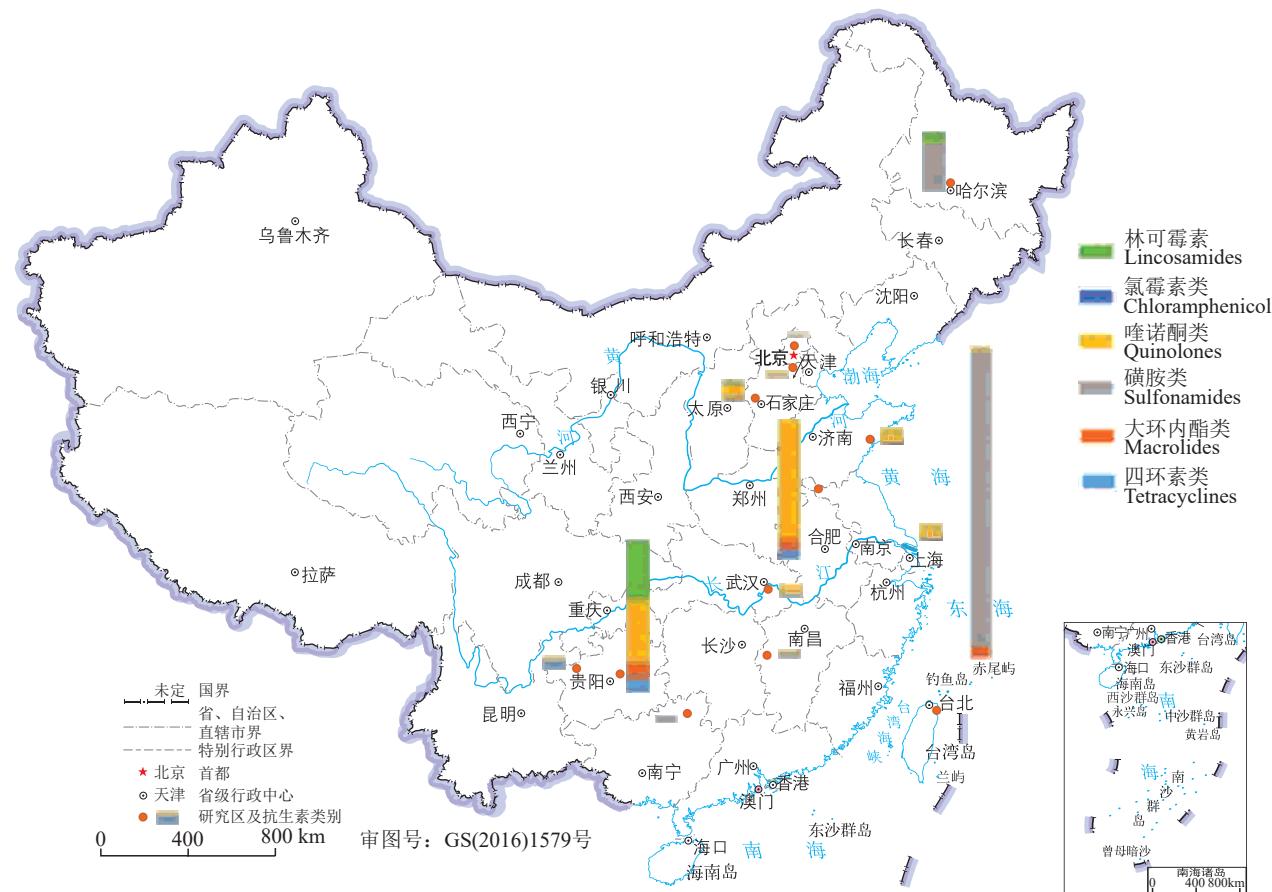


图 3 不同种类抗生素在中国不同地区地下水中的检出情况示意图(据牛颖等, 2023)

Fig.3 The sketch map of antibiotics in the same place were added according to the categories, showing the detection of different classes of antibiotics in groundwater in different areas (after Niu Ying et al., 2023)

有着更强的吸附能力, 抗生素也更不容易到达地下水。通过包气带介质和含水介质的过滤作用, 随着包气带厚度和地下水水位埋深的增加, 地下水中抗生素残留浓度在垂向上呈显著递减趋势。普锦成和章明奎(2009)研究了泰乐菌素和土霉素 2 种抗生素在土壤中的迁移行为, 结果表明, 2 种抗生素在黏质土壤中的迁移性最弱, 其次是壤质土壤, 砂质土壤的迁移性最强。Zuo et al.(2021)研究了 3 种典型磺胺类抗生素(磺胺甲恶唑、磺胺乙嗪和磺胺甲氧基吡啶)在利民地区包气带的吸附和迁移行为, 对 3 种目标抗生素进行了批量吸附实验和沉积柱实验, 研究表明对于磺胺类抗生素, 0~20 cm 的包气带介质吸附量大于 80~100 cm 的包气带介质, 原因是 0~20 cm 介质的含砂量低于 80~100 cm 介质。大多数地区的地下水巾, 氟喹诺酮类药物和四环素类药物为 2 种主要的抗生素, 25 种抗生素(涉及大环

酯类、四环素类、氟喹诺酮类和磺胺类)的总浓度随地下水埋深的增加而降低(Yao et al., 2015)。中国雄安新区地下水巾抗生素总浓度和磺胺对甲氧嘧啶浓度均在 0~50 m 深度处为最高, 平均值分别为 (79.22 ± 56.46) ng/L 和 (21.12 ± 42.32) ng/L, 具有较高流动性的磺胺类和头孢菌素抗生素在该深度的样品中浓度也较高(图 4, Fu et al., 2022)。

2.2.2 地下水中抗生素的时间分布特征

地下水巾的抗生素水平受季节变化的影响不尽相同。图 5 展示了中国中部江汉平原不同季节地下水巾主要的抗生素浓度。该地区地下水样品中四环素的平均浓度在春季较高($7.24 \sim 9.51$ ng/L), 夏季和冬季较低(分别为 $1.10 \sim 4.84$ ng/L 和 $1.2 \sim 6.0$ ng/L)(Yao et al., 2015)。Tong et al.(2014)发现江汉平原沙湖镇秋季地下水巾四环素浓度最高为 86.6 ng/L, 而春季浓度均高于 100 ng/L。Hu et al.

表 1 全球地下水中的抗生素浓度 (ng/L)

Table 1 Maximum concentration of antibiotics in groundwater worldwide (ng/L)

洲	国家	地区	TC	CTC	OTC	CLA	SMC	SDZ	SMZ	STZ	ERY	AZI	ROX	CIP	OFL	ENR	FLU	参考文献
欧洲	克罗地亚	萨格勒布									18	14	0.06					Senta et al., 2021
	德国	加利西亚							1173	465					36			Gómez et al., 2021
	荷兰	盖尔德斯山谷			100				1.5	12.58	18							Kivits et al., 2018
	西班牙	巴塞罗纳	140					2980		9.3								Gros et al., 2021
中国	华北地区			45500	31200					2700			28130	900				Gwenzi et al., 2020
	中国北部和南部			184	8	237					345	54.5	100	1199	48	22		Chen et al., 2017
	江汉平原			4.77	6.15	3.18		0.55	0.5	1	5.63	3.18	6.23	0.47	7.19			Yao et al., 2017
	哈尔滨										23.3	1.58	1.06					马健生等, 2021
	石家庄											1.06	1.96		2.21			剧泽佳等, 2021
亚洲	北京						17.6	1.67	9.41		1.21	4.1	13.2					Liu et al., 2019
	印度			金奈				14.5	0.9			50.4	6.6					Arun et al., 2022
	恒河流域							4.13				5						Sharma et al., 2019
	韩国			忠清道					4.23	2.5		0.51	0.7	0.18	1.58			Lee et al., 2019
	巴基斯坦	白沙瓦			260				1.46									Zainab et al., 2021
		拉合尔			0.13			50.4										Zainab et al., 2021
北美洲	墨西哥	梅斯基塔尔河谷					3.45		46.6				1.85	2.05				Lesser et al., 2018
	美国	圣保罗						1100	965					124				Lapworth et al., 2012; Zhou et al., 2018
	非洲	肯尼亚	尼耶里和梅鲁						18			10						Kairigo et al., 2020
	尼日利亚	拉各斯州	23.9									655						Bolujoko et al., 2024

注: TC—四环素; CTC—金霉素; OTC—土霉素; CLA—克拉霉素; SMC—螺旋霉素; SDZ—磺胺嘧啶; SMZ—磺胺甲恶唑; SMX—磺胺甲噁; STZ—磺胺噻唑; ERY—红霉素; ROX—罗他霉素; CIP—环丙沙星; OFL—氧氟沙星; NOR—诺氟沙星; ENR—恩氟沙星; FLU—伊曲康唑。

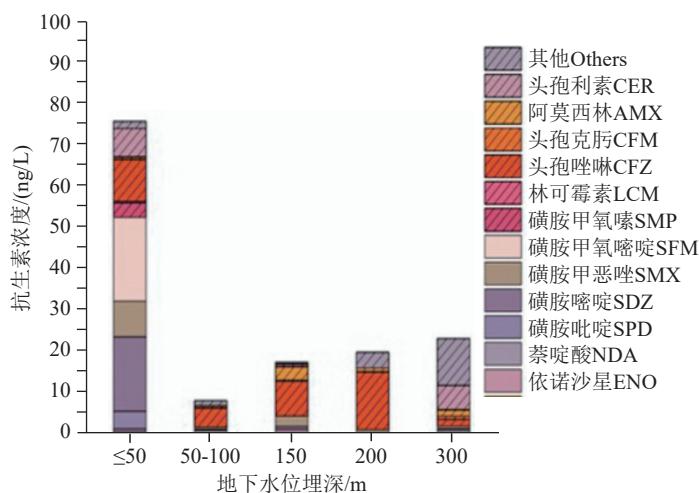


图 4 不同水位埋深的地下水中的抗生素浓度(据 Fu et al., 2022)

Fig.4 Concentrations of antibiotics in groundwater at different water depths (after Fu et al., 2022)

(2010)发现,在天津冬季是有机蔬菜基地施用抗生素最频繁的季节,因此冬季地下水中的抗生素残留量高于夏季。

随着季节波动,温度发生明显变化。在较高温度下诺氟沙星的吸附系数 K_d 值(化合物在吸附剂中的浓度与在水相中的浓度之比)也较低(Dorival-García et al., 2013),说明在绝大多数地区诺氟沙星

在春季比冬季的迁移性更强,使得春季地下水中的诺氟沙星浓度高于冬季。此外温度是影响抗生素水解的重要环境因子,与金霉素、土霉素和四环素的水解速率呈显著相关(Loftin et al., 2008)。地下水抗生素浓度也与降雨有关,刘欣雨等(2022)研究紫色土发现,地下水中的抗生素浓度跟降雨强度有关,随着降雨地下水中的磺胺类抗生素浓度明显增

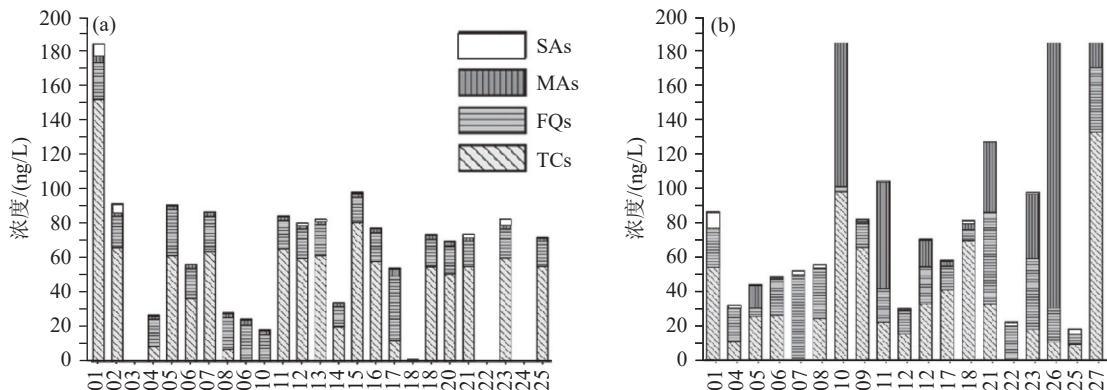


图 5 地下水中四种抗生素(SAs、MAs、FQs、TCs)的浓度变化情况(a, 秋季; b, 春季)(据 Tong et al., 2014)
Fig.5 Concentrations of four antibiotic categories (SAs, MAs, FQs and TCs) in groundwater. (a, autumn; b, spring)
(after Tong et al., 2014)

大,而四环素类抗生素和喹诺酮类的浓度变化不是很明显,表明吸附性越弱的抗生素对降雨越敏感。伊丽丽等(2013)研究了不同抗生素在同种土壤中的吸附能力,得出了吸附强弱顺序为四环素类抗生素>氟喹诺酮类抗生素>磺胺类抗生素。这说明降雨能影响地下水抗生素浓度,但影响程度与抗生素的吸附能力有关,而抗生素的吸附能力又与土壤种类、pH 等有关。

3 地下水中的抗生素环境风险

3.1 生态风险

抗生素可能对地下水生态系统中的微生物、植物和动物产生毒性作用,破坏生态平衡。风险熵值(Risk Quotients, RQ)可用于评价水环境中抗生素的潜在生态风险,计算方法见式(1)和式(2)。

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

$$PNEC = LC_{50}(EC_{50})/AF \quad (2)$$

式中: MEC 为抗生素在水环境中的实测质量浓度, ng/L; PNEC 为预测无效应浓度, ng/L; LC_{50} 为短期半数致死浓度, ng/L, 可通过查阅文献获得; EC_{50} 为半数效应浓度, ng/L, 可通过查阅文献获得; AF 为评价因子。 $0.01 < RQ < 0.1$ 时认为存在低风险或潜在的不良影响; $0.1 < RQ < 1$ 认为存在中等风险或不利影响; $RQ > 1$ 时认为存在高风险, 应被重点关注(吴雯艳等, 2022)。

地下水环境中,具有较高生态风险的抗生素为磺胺甲基异噁唑、磺胺噻唑和林可霉素。喹诺酮

类、磺胺类和四环素类是城市地下水生态风险较高且威胁贡献比例最大的 3 类抗生素,北方城市地下水抗生素联合风险整体高于南方城市(孔慧敏等, 2023)。

磺胺类药物是一种古老的兽用化疗药物,并作为抗生素被少量用于人类医学。未代谢的磺胺类药物及其代谢物最终释放到环境中。Jurado et al. (2020)在三个不同的采样活动中对巴塞罗那大都市区(西班牙东北部)的河流和城市地下水中的 14 种磺胺类药物和 4 种代谢物进行了环境风险评估,发现磺胺类药物不会对藻类、鱼类和甲壳类动物构成任何风险,因为 RQ 低于 0.1。张书缘等(2024)为识别地下水回补过程中磺胺类药物的污染特征及风险水平,分别于 2020—2021 年分 2 期采集滹沱河补水沿线 16 口浅层监测井中的地下水样品,指出地下水磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶在回补初期属于中等生态风险,回补后期磺胺类药物无明显生态风险和健康风险($RQ < 0.01$, $RQ < 0.1$)。

四环素类药物对水生生物的生态毒性显著。Ye et al. (2017)比较了四环素对铜绿假单胞菌生长的抑制作用,毒性大小顺序为:四环素>金霉素>土霉素,四环素会不同程度地抑制微囊藻毒素的产生。研究四环素及其两种代谢物脱水四环素和表四环素对小球藻的毒性作用,发现在所有暴露剂量下,小球藻均出现生长迟缓,且四环素对大型藻繁殖和体细胞生长的总体反应以及长期繁殖具有抑制作用(Xu et al., 2019)。四环素对水生生物的风险很小。在硬骨鱼中评估了四环素的急性毒性、发育

迟缓、氧化应激和细胞凋亡, 观察到斑马鱼幼虫卵黄囊吸收延迟、鱼鳔未充气、斑马鱼幼虫体长短和脊柱弯曲变形等变化(Zhang et al., 2015b)。

反硝化作用是控制地下水硝酸盐衰减的主要生物地球化学过程(Kong et al., 2022)。然而, 在ng/L水平的多种抗生素存在下, 反硝化能力受到了明显的抑制(Chen et al., 2024)。在一个天然的地下水环境中, ng/L水平的多种抗生素的存在通过影响反硝化细菌和反硝化功能基因对反硝化作用起到抑制作用, 且反硝化速率在不同抗生素浓度下表现出显著差异, 如图6所示。

3.2 健康风险

饮用水中抗生素的出现可能会破坏胃肠道微生物群平衡, 进一步影响人类健康(Becattini et al., 2016)。发展中国家的卫生保健系统不足, 缺乏必要的设施和药物, 需要频繁使用抗生素, 因此预计发展中国家的人类健康风险比发达国家更加显著。

地下水样本用于评估人类健康风险(RQ), RQ的计算方法是使用测得的地下水环境浓度(MEC)除以相应的与年龄相关的饮用水当量水平(DWEL), 以提高风险评估的准确性。

$$RQ = MEC/DWEL$$

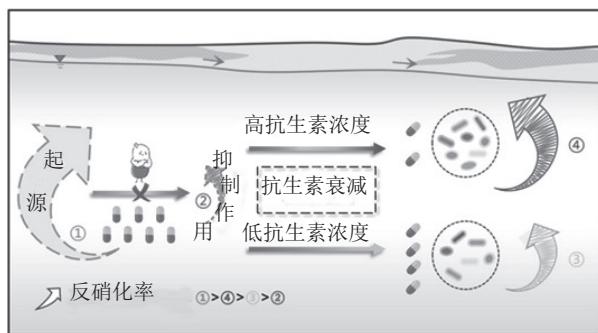


图 6 地下水中 ng/L 水平的多种抗生素对反硝化作用的抑制

(条件①表示未使用抗生素时的反硝化速率; 条件②为抗生素暴露条件下, 无抗生素浓度衰减的反硝化速率条件; 条件③和条件④分别表示抗生素浓度衰减较低和较高时的反硝化速率)(据 Chen et al., 2024)

Fig.6 Inhibition of denitrification by multiple antibiotics at ng/L levels in groundwater

(Condition ① indicates the denitrification rate without antibiotic exposure; condition ② indicates the denitrification rate under antibiotic exposure without antibiotic concentration attenuation; condition ③ and condition ④ indicate the denitrification rate at lower and higher antibiotic concentration attenuation, respectively) (after Chen et al., 2024)

采用以下风险评级标准: RQ<0.1 意味着最低风险, RQ 在 0.1~1 的物质意味着中等风险, RQ>1 将会影响人类健康。

DWEL 值使用方程式进行评估。

$$DWEL(\text{ng/L}) = \text{ADI} \times \text{BW} \times (\text{HQ}/\text{DWL}) \times \text{AB} \times \text{FOE}$$

其中, ADI 为每日可接受摄入量(mg/(kg·d)), BW 为不同生命阶段体重的第 50 个百分位数(kg), DWL 为每日水摄入量(L/d), 其中年龄特定值由欧洲食品安全局制定。HQ 是本研究中假设为 1 的危险熵(即 HQ=1 表示不太可能发生不良反应), AB 是假设为 1 的胃肠道吸收(即化合物的吸附率为 100%), FOE 是暴露频率(350 天除以 365 天等于 0.96)。ADI 值代表每日可摄入的水中特定污染物水平, 并且在较长时间内不会造成任何不利影响。

Gao et al.(2020)调查了两个村庄的抗生素和抗生素抗性基因(ARGS)以及地下水微生物群落的污染状况, 结果表明, 饮用受污染的地下水会改变肠道微生物群落和抵抗力, 从而带来潜在的健康风险。张书缘等(2024)对滹沱河补水沿线 16 口浅层监测井中的地下水样品的健康风险评估结果表明, 磺胺嘧啶对人体健康具有中等风险。

已发现天然水中存在多种磺胺类药物, 这可能会通过混合效应增加总体风险。在许多地区, 饮用水和灌溉水中出现这些污染物可能会带来健康问题(例如, 污染物在人体内积累), 并面临水资源短缺、废水分管理不善/缺乏以及对灌溉水的高需求等问题。因此, 磺胺类药物对生态系统和人类健康具有较大威胁。

3.3 农业风险

含抗生素的地下水用于农业灌溉可能对农作物产生不良影响, 进而影响食品安全。抗生素对青梗菜的生长指标、全量养分(氮磷钾)等均未产生显著性差异。土霉素对土壤微生物丰富度、多样性指数均无显著影响; 四环素类抗生素在生产实践残留水平下能够改变土壤酶活性和土壤化学性质, 扰乱土壤微生物群落正常演替, 进而改变群落结构(万宇宸, 2023)。四环素类抗生素进入土壤后会发生降解, 前 30 d 为快速降解期, 随后降解速度变慢, 对过氧化氢酶、脲酶活性起促进作用, 对土壤中 pH 值、

速效磷钾未造成显著性差异,但高浓度四环素类抗生素会使 pH 值降低,且促进速效钾、铵态氮、硝态氮和有机质在土壤中的富集,而对速效磷具有抑制作用。

王磊等(2017)研究表明四环素类抗生素和喹诺酮类抗生素对三种常见田间作物(小麦、玉米、高粱)的生态毒性和抑制作用各不相同,但均随抗生素浓度的增加而增加,土霉素、强力霉素、恩诺沙星、氧氟沙星四种典型兽用抗生素对作物种子根长的抑制作用显著大于对种子芽长的抑制作用。

4 地下水中的抗生素治理技术

4.1 物理化学技术

4.1.1 吸附技术

吸附是将抗生素分子吸附到固体吸附剂表面的过程。活性炭和氧化铁是常用的吸附剂,具有大量微小的孔隙和活性位点,可以捕捉抗生素分子。通过含有这些吸附剂的柱子或装置,抗生素分子会附着在吸附剂上,从而净化水质(高俊红和马廷民,2024)。

目前已经开发了各种吸附剂用于去除四环素类抗生素(TCs),包括坡缕石、伊利石、蒙脱土、高岭土、二氧化硅、磁性树脂、铝/铁水合氧化物、多壁碳纳米管、石墨烯、竹炭、活性炭、生物炭和生物污泥等材料(Ma et al., 2021; Xu et al., 2021),其中矿石因其高吸附容量和低成本而成为水生环境中四环素的优良吸附剂。二氧化硅的添加可以有效提高生物炭对四环素吸附的抗氧化能力。周良芹等(2024)通过正交试验对煤渣的改性条件进行优化,获得了对磺胺类抗生素具有良好去除效果的吸附材料;在吸附磺胺嘧啶和磺胺噻唑过程中,吸附剂用量和溶液 pH 值对去除率影响较大,弱酸性及中性条件更有利于吸附的进行。田秋菊(2023)通过水热合成法、有机合成法制备了磁性微孔有机网络复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MON-NH}_2@\text{CM}-\beta\text{-CD}$, 用于氟喹诺酮类抗生素的富集,效果显著。

4.1.2 氧化技术

氧化是通过引入氧化剂来将抗生素分子氧化为无害产物的过程。常用的氧化剂包括过硫酸盐、臭氧等。这些氧化剂能够破坏抗生素分子的化学结构,使其失去活性,通常对难降解抗生素去除效

果显著(高俊红和马廷民,2024)。

针对中国地下水广泛存在且危害性极高的氟喹诺酮类抗生素,采用溶胶-凝胶法成功制备了高度分散的 CoFe_2O_4 纳米颗粒,该纳米颗粒能够高效活化过硫酸盐(PMS)并快速降解三种氟喹诺酮类抗生素。 Cl^- 和 HCO_3^- 的存在降低了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 系统对诺氟沙星的降解效率,而 H_2PO_4^- 则具有促进效果。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 氧化体系中氟喹诺酮类抗生素有效降解的 pH 范围为 3~9。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{NO}_3^{\cdot-}$ 这两种活性自由基在降解过程中发挥了重要作用。重复使用 5 次后,催化剂降解抗生素的能力从最初的 97.12% 下降到 88.72%(Kohantorabi et al., 2021)。

碳活化过硫酸盐降解抗生素的机制可概括为三个方面,包括吸附、自由基途径和非自由基途径(朱东华和谢静铭,2017)。更具体地说,非自由基途径可细分为单线态氧、电子转移和直接氧化(图 7)。值得注意的是,上述激活机制常常在一个反应中同时发生。碳材料对过硫酸盐的活化受碳材料表面官能团、表面电化学阻抗、石墨化程度和多孔结构的影响,与碳材料的原料、制备策略和改性方法有关。

4.1.3 膜分离技术

膜分离是通过微孔膜来分离水中的抗生素。这种方法通常用于去除微小的颗粒物和溶解性物质。膜的孔隙大小可以根据需要进行选择,以确保抗生素分子能够被有效拦截(曹文庚等,2023)。随着膜分离技术中膜材料、膜种类的发展以及膜工艺

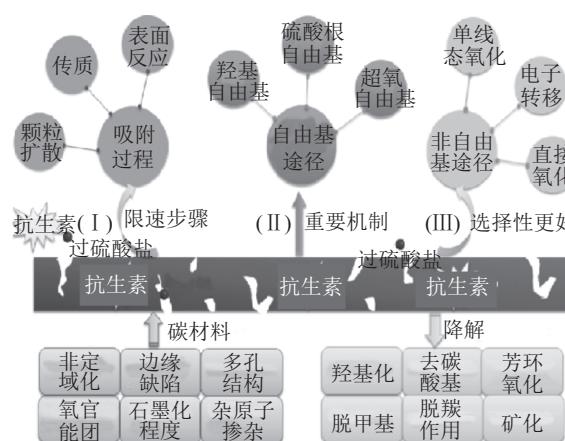


图 7 碳材料降解抗生素污染物的机理和主要相互作用
(据 Gao et al., 2022)

Fig. 7 Mechanism and main interactions of carbon materials in the degradation of antibiotic pollutants (after Gao et al., 2022)

的改进,其应用领域越来越广泛(余小玉, 2019)。近年来在处理过程中,纳滤和反渗透过程中使用的较低膜孔径已被证明能有效去除包括抗生素在内的低分子量药物化合物(曹学君和刘叶青, 2000),其中包括喹诺酮类、磺胺类、四环素类和甲氧苄啶在内的几种抗生素的去除率最高可达 90% (Cao et al., 2008)。王金荣等(2014)针对抗生素,采用双膜法进行处理,处理后的出水可以达到回用标准。

4.2 生物降解与修复技术

4.2.1 微生物降解

生物处理是一种环境友好且有效的方法,通过利用微生物的天然降解能力来去除抗生素。生物处理过程可以在不引入化学物质或不产生有害副产物的情况下进行,因此广泛应用于水处理。

可以使用固定在不同材料(丝瓜海绵和聚氨酯泡沫)中的微藻来降解抗生素(磺胺醋酰、磺胺二甲嗪和磺胺甲恶唑),微藻及其共固定增强了抗生素从污染地下水中的去除(Laura et al., 2020)。Liao et al.(2017)考察了微生物菌群在液体培养基中对金霉素的生物降解,表明驯化后的微生物菌群表现出更高的降解效率。被驯化过的微生物菌群在 1 至 4 周内对金霉素的去除率分别为 48.7% 和 84.9%,而没有被驯化的微生物菌群的去除率分别为 15.9%

和 32.5%,在 45°C 时,金霉素的去除率最高(89.8%),而在 5°C 时仅为 18.8%。目前对磺胺甲恶唑的生物降解研究主要集中在功能细菌的作用和代谢机制,也涉及少数真菌和藻类物种。在多种微生物酶的作用下,可以断裂磺胺甲恶唑的化学键,使其分解为更小的分子,甚至达到矿化效果(高荣等, 2023)。在喹诺酮类抗生素的微生物降解中降解酶的作用位点始终是哌嗪取代基,微生物主要通过哌嗪环甲酰化、哌嗪环乙酰化、哌嗪环断裂、哌嗪环去除和脱氟等途径降解抗生素(顾昌祺, 2023)。

4.2.2 植物修复

植物的吸收代谢、根际分泌物及微生物的降解是植物去除水体中污染物的重要作用机制(卜小丹等, 2023)。国内外研究者对湿地植物去除抗生素的研究主要针对 MAs、FQs、TCs 及 SAs 等使用广、易检测,并具有较强生物富集性、生物毒性的抗生素。另外,利用湿地土壤-植物-微生物系统即人工湿地(constructed wetlands, CWs)技术去除抗生素也是国内外研究者关注的一大热点。已有研究发现,吸附是 TCs、FQs 和 MAs 抗生素去除的主要机制,而生物降解是 SAs 和 β -内酰胺类抗生素去除的主要途径,微生物共代谢过程有助于抗生素的生物降解(图 8, 殷寿延等, 2024)。

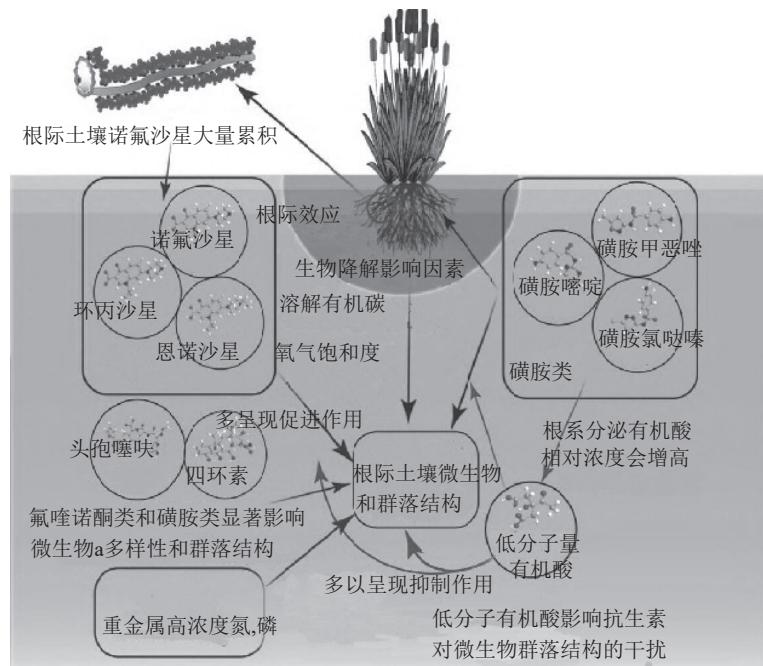


图 8 湿地植物对抗生素的去除(据殷寿延等, 2024)
Fig.8 Removal of antibiotics from wetland plants (after Yin Shouyan et al., 2024)

Guo et al.(2020)研究了植物对四环素、土霉素和金霉素去除效果,发现植物吸收分别占总去除率的 57%、39% 和 56%;植物根、茎及相关微生物作用分别占 35%、47% 和 44%。另外,Vineet et al.(2019)研究表明,植物代谢机制是植物修复去除氟沙星的重要机制。

4.2.3 酶催化降解

利用酶的高效催化作用可以加速抗生素的降解过程。酶催化降解法是近年来研究抗生素去除的一种有效方法,其中应用最多的是漆酶。漆酶是一种含铜的多酚氧化酶,属于铜蓝氧化酶蛋白(李阳等,2009),用于催化降解有机污染物的漆酶主要有生物活体培养酶粗提液、游离态和固定化漆酶三种形式。研究表明,漆酶可以快速高效地催化降解水环境中的抗生素。目前已发现的磺胺甲恶唑降解酶有对苯二酚加氧酶氧化还原酶、水解酶、二苯并噻吩脱硫酶、双加氧酶、单加氧酶、芳胺 N-乙酰转移酶、酰胺酶、N-乙酰苯乙胺水解酶、漆酶、锰过氧化物酶和细胞色素(高荣等,2023)。通过比较两种介体物质丁香醛和 1-羟基苯并三氮唑对漆酶降解 5 种典型磺胺类抗生素的影响,得到介体 SA 对漆酶催化降解磺胺类抗生素的效果更好;反应体系 pH 值为 5~6,反应温度为 30℃,SA 起始浓度为 0.5 mmol/L,漆酶起始浓度为 0.5 mg/mL 时,漆酶对 5 种磺胺类抗生素的降解效果最佳,降解去除率在 15 min 时达到 75% 左右,1 h 内均达到 97% 以上(丁惠君等,2016)。

5 问题及讨论

5.1 地下水中抗生素的管理策略

抗生素滥用不仅污染了地下水环境,而且对人类健康和生态具有潜在威胁。缓解和控制地下水巾抗生素污染问题,最重要的是控制抗生素的源头排放,切断污染途径,开展地下水中的抗生素分区管控。

5.1.1 控制源头排放,切断污染途径

地下水巾抗生素的平均浓度相对较高,是由于相关国家对促进生长的抗生素使用监管有限,预防性抗生素在常规医疗程序中广泛使用,在食用动物中使用抗生素不需要兽医处方(Leung et al., 2012),导致了抗生素的过度使用,从而引发水生环境中抗

生素的更高负荷和抗生素耐药性的出现。

国际卫生组织鼓励所有国家将人类和动物的抗生素使用量减少到最低限度,但抗生素的容易获得性和公众对抗生素耐药性的有限了解可能是减少抗生素不当使用的主要障碍。抗生素消耗量的减少会成比例降低释放到废水中的抗生素。世界卫生组织于 2015 年发布了抗菌素耐药性全球行动计划,旨在减少人类、动物和农业中抗生素的使用和滥用。主要目标是教育处方者和使用者谨慎使用抗生素,制定侧重于减少兽医部门抗生素使用的政策,并开发新型抗生素和预防抗生素滥用。由于每个国家都有不同的医疗保健和监管体系,所有解决方案都必须从改变当地实践开始,然后在全球范围内实施。低收入和中等收入国家需要进一步控制抗生素的生产过程、质量、可用性和使用,同时应优先监管以医院为基础的干预措施和食用动物中抗生素的使用。

中国制定了一系列治理抗生素耐药性的政策,从 20 世纪的药物管制政策,到 21 世纪初的临床用药和监管措施,再到《“健康中国 2030”规划纲要》(中共中央办公厅文件(2006)5 号)、《水污染防治行动计划》(国务院办公厅文件(2015)639 号)。政府一直在积极并集中精力解决抗生素耐药性问题。在中国,一半以上未被充分利用的抗生素进入了污水处理厂。为了减少抗生素对环境的污染,需要继续研发经济可行的抗生素废水处理技术。对于使用抗生素的养殖场,在排放到环境之前,应强制执行废水处理和排泄物净化处理。

5.1.2 对含抗生素地下水进行分区管控

从水循环的角度控制环境中的抗生素向地下水排泄是地下水抗生素污染控制的关键问题。在流域尺度上,根据抗生素对不同类型地下水的影响程度,从地下水巾抗生素的来源、地下水巾抗生素的污染程度、抗生素对生态系统的影响、地下水巾遭受抗生素污染的程度几个方面表征,制订“优控识别”、“分级防控”、“分区治理”的综合防控策略,在流域尺度构建“地下水抗生素污染优先控制区识别与管控技术”。针对不同级别优先控制区,采取不同的防控措施:一级优先控制区,防控方法从源头削减、下渗阻断和排泄阻控三方面进行;对于二级优先控制区,应定期检测评估其地下水抗生素污

染程度,必要时采取相应管控措施;而对于三级优先控制区,以监测为主,防止其地下水污染恶化。

5.2 地下水中抗生素的调查研究与处理方向

由于受分析方法检出限及检出种类限制,目前仍未对地下水中抗生素作出全面调查及评价,而只有明确抗生素污染在地下水中的浓度水平和空间分布状况,才有助于法律和监管框架的建立。其中包括以下四方面:

5.2.1 研发有效、快速、低成本的抗生素检测方法

对于地下水中抗生素的调查与评价,可首先通过定性分析识别其主要类型,针对主要类型开展定量分析或长期监测,为抗生素环境效应研究提供数据支撑。当抗生素以不同的带电形态、络合形态、吸附形态存在时,因其理化性质不同会影响测定的准确性、环境行为和毒理学效应,因而开展抗生素的形态分析至关重要。且基于抗生素的理化性质选择合适的前处理方法,也是准确检测地下水中残留抗生素含量的关键步骤。未来可研发最适合的有效、快速、低成本的抗生素检测方法,建立地下水抗生素污染数据库,揭示抗生素的迁移转化规律,为地下水中抗生素污染的研究和防治提供数据支持。

5.2.2 厘定抗生素污染在地下水中的空间分布特征及影响因素

地下水巾抗生素的浓度会受到季节变化、水文地质条件的影响,因此需要同时检测地下水的基本水质,如 pH 值、水温、离子特别是重金属离子的存在情况。监测时季节、水文地质条件和附近潜在的污染源也需要记录。

关于北美洲、欧洲、中国和印度地下水中抗生素的数据相对较多,但来自巴西(以及南美洲其他地区)、俄罗斯和非洲的抗生素浓度数据十分有限。在中国,地下水是许多城市饮用水的主要来源。目前大多数关于抗生素的研究集中于华北和西南地区,西北地区研究程度较低。由于抗生素的消费量预计会持续增长,需要更多的研究来评估全球不同地区不同类型的地下水中抗生素的发生情况。

5.2.3 改进毒性和风险评估方法,制定地下水中抗生素的优先清单和标准

地下水是世界许多地区的重要饮用水来源,接触抗生素造成的人类健康和环境风险令人担忧。

为了评估最坏的情况,可以从已发表的文献中选择最高抗生素值来估计生态和人类健康风险,并进一步研究与环境有关的抗生素浓度的慢性毒性。目前仍缺乏关于地下水巾抗生素的浓度数据,需要更多不同类别抗生素的毒性数据,以便更好地了解其对生态系统的影响,从而制定地下水中抗生素的优先清单和含量标准,并完善相应的法律法规。

5.2.4 研发地下水中抗生素的有效处理方法

即便在抗生素的源头排放和含抗生素废水的处理上采取措施,但抗生素仍会随不当排放的污水进入地下水,因此被抗生素污染的地下水也需要进行处理。目前常见的地下水污染修复技术,根据技术手段的不同,分为异位修复技术和原位修复技术(胡宏涛和龙明策, 2018)。异位修复技术是将被抗生素污染的地下水通过管道和泵抽取的方式从地下转移到地上,然后根据抗生素的种类进行有针对性的处理,但该方式成本高,且破坏原有生态环境。原位修复技术是在不破坏原有土壤结构和地下水自然环境的基础上对含抗生素的地下水进行处理(Jing et al., 2010),减少了对地下环境的干扰。其中渗透反应屏障技术(PRБ)作为一种原位修复污染含水层的技术,已广泛应用于无机物、重金属、硝酸盐、硫酸盐和有机污染物的去除(Alowitz and Scherer 2002; Su et al., 2007; Bortone et al., 2013),但其充填性能和长期效果尚未得到深入研究。目前对抗生素的吸附和降解的研究还处于实验室阶段,各种高效吸附剂离实际应用还有一段距离。抗生素降解的机理和影响因素尚不清楚。因此,需要对不同条件下抗生素的降解/转化产物进行识别,并对其复杂的环境行为进一步研究。此外,目前对抗生素生物降解的研究较少,需要引起重视。

6 结论

抗生素残留问题已成为一个全球性的公共卫生问题。作为抗生素的主要生产和使用国,中国的抗生素污染问题不容小觑。由于受分析方法检出限及检出种类限制,目前仍未对地下水中抗生素作出全面调查及评价,而只有明确抗生素污染在地下水中的浓度水平和空间分布状况,才有助于法律和监管框架的建立。

综上所述,优化定性定量检测方法、全面调查

地下水中抗生素和科学评价抗生素形态与生态毒理学效应的关系,是今后地下水中抗生素研究的重点内容。根据调查结果,改进生态风险评价方法,以制定地下水中抗生素的优先清单和含量标准,并完善相应的法律法规。开发新的有效的方法来处理抗生素污染的废水,严格管理和控制抗生素的使用,以控制地下水中抗生素污染。此外,在制定政策时,应特别关注地下水中高毒性、难降解、强流动性的抗生素,制定合理的地下水抗生素污染控制措施。

References

- Alowitz M J, Scherer M M. 2002. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 36: 299–306.
- Arun S, Xin L, Gaonkar O, Neppolian B, Zhang G, Chakraborty P. 2022. Antibiotics in sewage treatment plants, receiving water bodies and groundwater of Chennai city and the suburb, South India: Occurrence, removal efficiencies, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 851(2): 158195.
- Becattini S, Taur Y, Pamer E G. 2016. Antibiotic-induced changes in the intestinal microbiota and disease[J]. *Trends in Molecular Medicine*, 22(6): 458–478.
- Bolujo N B, Olorunnisola D, Poudel S, Omorogie M O, Ogunlaja O O, Olorunnisola C G, Adesina M, Deguenon E, Dougnon V, Alfred M O, Ogunlaja A, Olukanni O D, Msagati Titus A M, Unuabonah E I. 2024. Occurrence profiling, risk assessment, and correlations of antimicrobials in surface water and groundwater systems in Southwest Nigeria[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 26(3): 595–610.
- Bortone I, Nardo A D, Natale D M, Erto A, Musmarra D, Santonastaso G. 2013. Remediation of an aquifer polluted with dissolved tetrachloroethylene by an array of wells filled with activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 914–920.
- Bu Xiaodan, Shen Mengnan, Yang Fan, Hu Yi, Hu Xiaowei, Chen Tao, Cai Hang, Zhang Ming, Liu Qingyu. 2023. Research progress of phytoremediation for antibiotic removal from water[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 49(8): 152–153,164 (in Chinese with English abstract).
- Cabeza Y, Candela L, Ronen D. 2012. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 239–240: 32–39.
- Cao B, Huang X, Kitanaka A, Yang Y. 2008. Pilot study on combined MBR–RO process for wastewater recovery[J]. *Environmental Science*, 29(4): 915–919.
- Cao Wengeng, Wang Yanyan, Zhang Dong, Sun Xiaoyue, Wen Aixin, Na Jing. 2023. Research status and new development on heavy metals removals from industrial wastewater[J]. *Geology in China*, 50(3): 756–776((in Chinese with English abstract).
- Cao Xuejun, Liu Yeqing. 2000. Membrane separation technology and its application in the pharmaceutical industry[J]. *World Notes on Antibiotics*, (5): 212–214 (in Chinese with English abstract).
- Chen L, Huang F, Lu A, Liu F, Guan X, Wang J. 2024. Critical role of multiple antibiotics on the denitrification rate in groundwater: Field investigative proof[J]. *Science of the Total Environment*, 914: 169785.
- Chen Weiping, Peng Chengwei, Yang Yang, Wu Yumei. 2017. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing[J]. *Environmental Science*, 38(12): 5074–5080 (in Chinese with English abstract).
- Dai Y, Liu M, Li J, Yang S, Sun Y, Sun Q, Wang W, Lu L, Zhang K, Xu J, Zheng W, Hu Z, Yang Y, Gao Y, Liu Z. 2019. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater[J]. *Separation Science and Technology*, 55(5): 1005–1021.
- Ding Huijun, Wu Yixiao, Zhong Jiayou, Zou Binchun, Zhang Weihao, Lou Qian. 2016. Role of two mediators in sulfonamide antibiotics degradation by laccase oxidation system[J]. *China Environmental Science*, 36(5): 1469–1475 (in Chinese with English abstract).
- Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Navalón A, González J, Vilchez J L. 2013. Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors[J]. *Science of the Total Environment*, 442: 317–328.
- European Commission. 2006. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration[Z]. *European Environmental Law Review*, European Commission.
- Fekadu S, Alemayehu E, Dewil R, Van der Bruggen B. 2019. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge[J]. *Science of the Total Environment*, 654(1): 324–337.
- Fu C X, Xu B T, Chen H, Zhao X, Li G R, Zheng Y, Qiu W H, Zheng C M, Duan L, Wang W K. 2022. Occurrence and distribution of antibiotics in groundwater, surface water, and sediment in Xiong'an new area, China, and their relationship with antibiotic resistance genes[J]. *Science of the Total Environment*, 807(2): 151011.
- Gaballah M S, Guo J, Sun H, Aboagye D, Sobhi M, Muhammad A. 2021. A review targeting veterinary antibiotics removal from livestock manure management systems and future outlook[J]. *Bioresource Technology*, (1): 333.
- Gao F Z, Zou H Y, Wu D L, Chen S, He L Y, Zhang M, Bai H, Ying G G. 2020. Swine farming elevated the proliferation of acinetobacter with the prevalence of antibiotic resistance genes in the groundwater[J]. *Environment international*, 136: 105484.
- Gao Junhong, Ma Tingmin. 2024. Analysis of the current status, transmission, and treatment techniques of antibiotic pollution in

- water environments[J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 37(2): 8–10 (in Chinese with English abstract).
- Gao Rong, Yin Xiaoyu, Hou Seng, Zhao Xue, Ren Nanqi, Chen Ying. 2023. Technology development of degradation and pollution control related to sulfamethoxazole[J]. *Technology of Water Treatment*, 49(11): 8–12 (in Chinese with English abstract).
- Gao Y, Wang Q, Ji G Z, Li A M. 2022. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 429: 132387.
- Gros M, Catalán N, Mas-Pla J, Čelić M, Petrović M, Farré M J. 2021. Groundwater antibiotic pollution and its relationship with dissolved organic matter: Identification and environmental implications[J]. *Environmental Pollution*, 289(Suppl C): 117927.
- Gu Changqi. 2023. Research progress of microbial degradation of quinolone antibiotics[J]. *Shandong Chemical Industry*, 52(4): 100–103 (in Chinese with English abstract).
- Guo X, Liu M M, Zhong H, Li P, Zhang C, Wei D, Zhao T. 2020. Potential of myriophyllum aquaticum for phytoremediation of water contaminated with tetracycline antibiotics and copper[J]. *Journal of Environmental Management*, 270: 110867.
- Gwenzi W, Musiyiwa k, Mangori L. 2020. Sources, behaviour and health risks of antimicrobial resistance genes in wastewaters: A hotspot reservoir[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1): 102220.
- Hu Hongtao, Long Mingce. 2018. Methods study for gas station site environmental assessment and remediation of contaminated soil and groundwater[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 36(4): 86–87,92 (in Chinese with English abstract).
- Hu X, Zhou Q, Luo Y. 2010. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China[J]. *Environmental Pollution*, 158: 2992–2998.
- Jing L, Cheng L. 2010. Progress and status of in situ remediation technology of groundwater[J]. *Technology of Water Treatment*. 36: 6–9.
- Ju Zejia, Zhao Xinyu, Chen Hui, Fu Yu, Zhang Lulu, Cui Jiansheng. 2021. The characteristics of spatial distribution and environmental risk assessment for Quinolones antibiotics in the aquatic environment of Shijiazhuang City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 41(12): 4919–4931 (in Chinese with English abstract).
- Jurado A, Margareto A, Pujades E, Vázquez-Suñé E, Diaz-Cruz M S. 2020. Fate and risk assessment of sulfonamides and metabolites in urban groundwater[J]. *Environmental Pollution*, 267: 115480.
- Jurado A, Walther M, Díaz-Cruz M S. 2019. Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the watch lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 663: 285–296.
- Kairigo P, Ngumba E, Sundberg L, Gachanja A, Tuukkanen T. 2020. Occurrence of antibiotics and risk of antibiotic resistance evolution in selected kenyan wastewaters, surface waters and sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 720: 137580.
- Kivits T, Broers H P, Beeltje H, van Vliet M, Griffioen J. 2018. Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming[J]. *Environmental Pollution*, 241: 988–998.
- Klaus K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment—A review—part I[J]. *Chemosphere: Global Change Science*, 75: 417–434.
- Kohantorabi M, Moussavi G, Giannakis S. 2021. A review of the innovations in metal-and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxyomonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 411: 127957.
- Kong Huimin, Zhao Xiaohui, Xu Wan, Dai Yuhan, Zhang Jiayu. 2023. Occurrence and risk assessment of antibiotic in groundwater environment in China[J]. *Environmental Engineering*, 41(2): 219–226 (in Chinese with English abstract).
- Kong X, Zhang Z, Wang P, Wang Y, Zhang Z, Han Z, Ma L. 2022. Transformation of ammonium nitrogen and response characteristics of nitrifying functional genes in tannery sludge contaminated soil[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 10: 223–232.
- Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, Marsalek B, Sharma V K. 2020. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Chemosphere*, 251: 126351.
- Kumar M, Ram B, Honda R, Poopattana C, Canh V D, Chaminda T, Furumai H. 2019. Concurrence of antibiotic resistant bacteria (ARB), viruses, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in ambient waters of Guwahati, India: Urban vulnerability and resilience perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 693: 133640.
- Lapworth D J, Baran N, Stuart M, Ward R. 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 163: 287–303.
- Laura F, Victor M. 2020. Attenuation of nitrates, antibiotics and pesticides from groundwater using immobilised microalgae-based systems[J]. *The Science of the Total Environment*, 703: 134740.
- Lee H J, Kim K Y, Hamm S Y, Kim M, Kim H K, Oh J E. 2019. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 659: 168–176.
- Lesser L E, Mora A, Moreau C, Mahlknecht J, Hernández-Antonio A, Ramírez A I, Barrios-Piña H. 2018. Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico[J]. *Chemosphere*, 198: 510–521.
- Leung H W, Minh T B, Murphy M B, Lam J C W, So M K, Martin M, Lam P K S, Richardson B J. 2012. Distribution, fate and risk

- assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China[J]. *Environment International*, 42: 1–9.
- Li X, Liu C, Chen Y, Huang H, Ren T. 2018. Antibiotic residues in liquid manure from swine feedlot and their effects on nearby groundwater in regions of North China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 11565–11575.
- Li Yang, Jiang Guoxiang, Niu Junfeng, Wang Ying, Hu Lijun. 2009. Laccase-catalyzed oxidation of organic pollutants in water[J]. *Progress in Chemistry*, 21(10): 2028–2036 (in Chinese with English abstract).
- Liao X B, Zou R S, Li B X. 2017. Biodegradation of chlortetracycline by acclimated microbiota[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 109: 11–17.
- Liu Xinyu, Liu Cheng, Tang Xiangyu, Zhang Jianqiang. 2022. Antibiotics migration in surface runoff and leachate from purple soil[J]. *China Environmental Science*, 42(11): 5328–5340 (in Chinese with English abstract).
- Liu X, Liu Y, Lu S, Guo X, Lu H, Qin P, Bi B, Wan Z, Xi B, Zhang T. 2018. Occurrence of typical antibiotics and source analysis based on PCA-MLR model in the East Dongting Lake, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163: 145–152.
- Liu X, Zhang G, Liu Y, Lu S, Qin P, Guo X, Bi B, Wang L, Xi B, Wu F, Wang W, Zhang T. 2019. Occurrence and fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in typical urban water of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 246: 163–173.
- Loftin K A, Adams C D, Meyer M T, Surampalli R. 2008. Effects of Ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics[J]. *Journal of Environmental Quality*, 37: 378–386.
- López-Serna R, Jurado A, Vázquez-Suñé E, Carrera J, Petrović M, Barceló D. 2013. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain[J]. *Environmental Pollution*, 174: 305–315.
- Lu Li, Wang Zhe, Pei Jianguo, Zou Shengzhang, Lin Yongsheng, Fan Lianjie. 2018. Study on pollution model of typical karst groundwater system in area of southwest China[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 16(6): 89–96 (in Chinese with English abstract).
- Ma Jiansheng, Wang Zhe, Zhang Zeyu, Liu Qiang, Li Lijun. 2021. Distribution characteristics of 29 antibiotics in groundwater in Harbin[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 40(6): 944–953 (in Chinese with English abstract).
- Ma L, Han Z, Wang Y. 2021. Dispersion performance of nanoparticles in water[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 9(1): 37–44.
- Meng T, Cheng W, Wan T, Wang M, Ren J, Li Y, Huang C. 2019. Occurrence of antibiotics in rural drinking water and related human health risk assessment[J]. *Environmental Technology*, 42: 671–681.
- Niu Ying, An Sheng, Chen Kai, Qin yongjun, Liu Fei. 2023. A review of current status and analysis methods of antibiotic contamination in groundwater in China (2012–2021)[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 42(1): 39–58 (in Chinese with English abstract).
- Pan C Y, Bao Y Y, Xu B T. 2020. Seasonal variation of antibiotics in surface water of Pudong new area of Shanghai, China and the occurrence in typical wastewater sources[J]. *Chemosphere*, 239: 124816.
- Pan Weiyan, Xing Liting, Yu Miao, Deng Xing. 2021. Review on the pollution situation and behavior of antibiotics in the karst groundwater system[J]. *Ground Water*, 43(2): 5–10 (in Chinese with English abstract).
- Pu Jincheng, Zhang Mingkui. 2009. Dissipation and leaching of oxytetracycline and tylosin in typical agricultural fields[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 17(5): 954–959 (in Chinese with English abstract).
- Qiu W, Hu J Q, Magnuson J T, Greer J, Daniel S. 2020. Evidence linking exposure of fish primary macrophages to antibiotics activates the NF-κB pathway[J]. *Environment International*, 138: 105624.
- Qiu W H, Sun J, Fang M J, Luo S S, Tian Y Q, Dong P Y, Xu B T, Zheng C M. 2019. Occurrence of antibiotics in the main rivers of Shenzhen, China: Association with antibiotic resistance genes and microbial community[J]. *Science of the Total Environment*, 653: 334–341.
- Sacher F, Lange F T, Brauch H J, Blankenhorn I. 2001. Pharmaceuticals in groundwaters—Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany[J]. *Journal of Chromatography A*, 938: 199–210.
- Senta I, Terzic S, Ahel M. 2021. Analysis and occurrence of macrolide residues in stream sediments and underlying alluvial aquifer downstream from a pharmaceutical plant[J]. *Environmental Pollution*, 273: 116433.
- Sharma B M, Bečanová J, Scheringer M, Sharma A, Bharat G K, Whitehead P G, Klánová J, Nizzetto L. 2019. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India[J]. *Science of The Total Environment*, 646: 1459–1467.
- Su C, Robert W P. 2007. Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zerovalent iron, and sediment: Implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers[J]. *Chemosphere*, 67: 1653–1662.
- Tian Qiuju. 2023. Enrichment and Detection of Fluoroquinolone Antibiotics Using Magnetic Microporous Organic Network Complexes[D]. Taiyuan: Shanxi Medical University: 1–60 (in Chinese with English abstract).
- Tong L, Huang S, Wang Y, Liu H, Li M. 2014. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jianghan Plain, central China[J]. *Science of The Total Environment*, 497–498: 180–187.
- Veiga-Gómez M, Nebot C, Falqué E, Pérez B, Franco C M, Cepeda A. 2021. Determination of pharmaceuticals and heavy metals in

- groundwater for human and animal consumption and crop irrigation in Galicia[J]. *Food Additives and Contaminants Part a—Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 38: 2055–2076.
- Vineet S, Bhawna P, Surindra S. 2019. Phytotoxicity and degradation of antibiotic ofloxacin in duckweed (*Spirodela polyrhiza*) system[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 179: 88–95.
- Wan Yuchen. 2023. Degradation Characteristics of Antibiotics in the Soil and Their Effects on Soil Chemistry Properties and Crop Growth[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University: 1–52 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jinrong, Wang Zhigao, Qi Xiuying, Peng Wenbo, Zhang Hong. 2014. Study on treating fermentation wastewater from antibiotic product[J]. *Technology of Water Treatment*, 40(3): 118–121 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lei, Wang Jinhua, Wang Jun, Zhu Lusheng, Wang Lanjun. 2017. Effects of four antibiotics on seed germination and root elongation of wheat, maize and sorghum[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 36(2): 216–222 (in Chinese with English abstract).
- Wu W, Ma M, Hu Y, Yu W, Liu H, Bao Z. 2021. The fate and impacts of pharmaceuticals and personal care products and microbes in agricultural soils with long term irrigation with reclaimed water[J]. *Agricultural Water Management*, 251: 106862.
- Xiao W, Zhao X, Teng Y, Wu J, Zhang T. 2023. Review on biogeochemical characteristics of typical antibiotics in groundwater in China[J]. *Sustainability*, 15: 6985.
- Xu D, Xiao Y, Pan H, Mei Y. 2019. Toxic effects of tetracycline and its degradation products on freshwater green algae[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174: 43–47.
- Xu L, Zhang H, Xiong P, Zhu Q, Liao C, Jiang G. 2021. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 753: 141975.
- Yao L, Wang Y, Tong L, Deng Y, Li Y, Gan Y, Guo W, Dong C, Duan Y, Zhao K. 2017. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jianghan Plain, central China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135: 236–242.
- Yao L, Wang Y, Tong L, Li Y, Deng Y, Guo W, Gan Y. 2015. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: A case study at Jianghan Plain, central China[J]. *Science of the Total Environment*, 527–528: 56–64.
- Ye J, Du Y, Wang L, Qian J, Chen J, Wu Q, Hu X. 2017. Toxin release of cyanobacterium *microcystis aeruginosa* after exposure to typical tetracycline antibiotic contaminants[J]. *Toxins*, 9: 53.
- Yi Lili, Jiao Wentao, Chen Weiping. 2013. Adsorption characteristics of three types of antibiotics in the soil profiles[J]. *Environmental Chemistry*, 32(12): 2357–2363 (in Chinese with English abstract).
- Yin Shouyan, Yang Silin, Kou Xuyang, Sun Shixian. 2024. Removal mechanisms of single and combined pollutants of cadmium and antibiotics by wetland plants[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 19(1): 127–149 (in Chinese with English abstract).
- Yu Xiaoyu. 2019. Research and prospect of antibiotic wastewater treatment technology[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 46(12): 72–73 (in Chinese with English abstract).
- Zainab S M, Junaid M, Xu N, Malik R N. 2020. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks[J]. *Water Research*, 187: 116455.
- Zainab S M, Junaid M, Rehman M Y A, Lü M, Yue L, Xu N, Malik R N. 2021. First insight into the occurrence, spatial distribution, sources, and risks assessment of antibiotics in groundwater from major urban–rural settings of Pakistan[J]. *Science of the Total Environment*, 791: 148298.
- Zeng H P, Li J X, Zhao W H, Xu J X, Xu H, Li D, Zhang J. 2022. The Current status and prevention of antibiotic pollution in groundwater in China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19: 11256.
- Zhang Q Q, Ying G Q, Pan C Y, Liu Y S, Zhao J L. 2015a. 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 & Technology*, 49: 6772–6782.
- Zhang Q, Cheng J, Xin Q. 2015b. Effects of tetracycline on developmental toxicity and molecular responses in zebrafish (*Danio rerio*) embryos[J]. *Ecotoxicology*, 24: 707–719.
- Zhang Shuyuan, Zhang Wei, Dong Yihui, Zhu Yucheng, Liu Yaci, Wang Yanyan, Wang Ping, Li Jiale, Kong Xiangke. 2024. Pollution characteristics and risk assessment of sulfonamide antibiotics during shallow groundwater recharge in the Shijiazhuang section of the Hutuo River[J]. *Geological Bulletin of China*, 43(4): 620–629 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Liangqin, Zhang Ao, Wang Rong, Fan Jinlong, Fu Dayou. 2024. Modified coal cinder was prepared for adsorption and removal of sulfonamides antibiotics in wastewater[J]. *Applied Chemical Industry*, 53(6): 1305–1309 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Z, Elliott S M, Erickson M L, Krall A L, Adams B A. 2018. Concentrations of pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater downgradient from large on-site wastewater discharges[J]. *Plos One*, 13(11): e0206004.
- Zhu Donghua, Xie Jingming. 2017. Application of membrane separation technology in purification of antibiotics and membrane cleaning[J]. *Cleaning World*, 36(6): 4–7 (in Chinese with English abstract).
- Zuo R, Liu X, Zhang Q, Wang J, Yang J, Teng Y, Chen X, Zhai Y. 2021. Sulfonamide antibiotics in groundwater and their migration in the vadose zone: A case in a drinking water resource[J]. *Ecological Engineering*, 162: 106175.

附中文参考文献

卜小丹, 沈梦楠, 杨帆, 胡艺, 胡啸威, 陈涛, 蔡航, 张明, 刘青宇. 2023.

- 植物修复技术去除水体抗生素应用研究进展[J]. *化工设计通讯*, 49(8): 152–153, 164.
- 曹文庚, 王妍妍, 张栋, 孙晓悦, 文爱欣, 那静. 2023. 工业废水去除重金属技术的研究现状与进展[J]. *中国地质*, 50(3): 756–776.
- 曹学君, 刘叶青. 2000. 膜分离技术在医药工业中的应用[J]. *国外医药. 抗生素分册*, (5): 212–214.
- 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅. 2017. 北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. *环境科学*, 38(12): 5074–5080.
- 丁惠君, 吴亦潇, 钟家有, 邹斌春, 张维昊, 楼倩. 2016. 两种介体物质在漆酶降解磺胺类抗生素中的作用[J]. *中国环境科学*, 36(5): 1469–1475.
- 高俊红, 马廷民. 2024. 水环境中抗生素的污染现状、传播和处理技术分析[J]. *黑龙江环境通报*, 37(2): 8–10.
- 高荣, 尹笑宇, 侯森, 赵雪, 任南琪, 陈瑛. 2023. 磺胺甲恶唑降解与污染防治技术进展[J]. *水处理技术*, 49(11): 8–12.
- 顾昌祺. 2023. 微生物降解喹诺酮类抗生素的研究进展[J]. *山东化工*, 52(4): 100–103.
- 胡宏涛, 龙明策. 2018. 加油站场地调查及污染土壤和地下水修复方法研究[J]. *中国资源综合利用*, 36(4): 86–87, 92.
- 刷泽佳, 赵鑫宇, 陈慧, 付雨, 张璐璐, 崔建升. 2021. 石家庄市水环境中喹诺酮类抗生素的空间分布特征与环境风险评[J]. *环境科学学报*, 41(12): 4919–4931.
- 孔慧敏, 赵晓辉, 徐琬, 代宇函, 张佳宇. 2023. 我国地下水环境抗生素赋存现状及风险评价[J]. *环境工程*, 41(2): 219–226.
- 李阳, 蒋国翔, 牛军峰, 王颖, 呼丽娟. 2009. 漆酶催化氧化水中有机污染物[J]. *化学进展*, 21(10): 2028–2036.
- 刘欣雨, 刘琛, 唐翔宇, 张建强. 2022. 抗生素在紫色土地表径流和地下水中的迁移[J]. *中国环境科学*, 42(11): 5328–5340.
- 卢丽, 王喆, 裴建国, 邹胜章, 林永生, 樊连杰. 2018. 西南地区典型岩溶地下水系统污染模式[J]. *南水北调与水利科技*, 16(6): 89–96.
- 马健生, 王卓, 张泽宇, 刘强, 李丽君. 2021. 哈尔滨市地下水 29 种抗生素分布特征研究[J]. *岩矿测试*, 40(6): 944–953.
- 牛颖, 安圣, 陈凯, 秦久君, 刘菲. 2023. 2012—2021 年中国地下水抗生素污染现状及分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 42(1): 39–58.
- 潘维艳, 邢立亭, 于苗, 邓兴. 2021. 岩溶地下水巾抗生素污染现状和特征研究综述[J]. *地下水*, 43(2): 5–10.
- 普锦成, 章明奎. 2009. 泰乐菌素和土霉素在农业土壤中的消解和运移[J]. *中国生态农业学报*, 17(5): 954–959.
- 田秋菊. 2023. 磁性微孔有机网络复合物用于氟喹诺酮类抗生素的富集及检测研究[D]. 太原: 山西医科大学: 1–60.
- 万宇宸. 2023. 抗生素在土壤中的降解特征及对土壤化学性质和作物生长的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学: 1–52.
- 王金荣, 王志高, 亓秀莹, 彭文博, 张宏. 2014. 膜分离技术深度处理抗生素废水的研究[J]. *水处理技术*, 40(3): 118–121.
- 王磊, 王金花, 王军, 朱鲁生, 王兰君. 2017. 四种抗生素对小麦玉米高粱三种作物种子芽与根伸长的影响[J]. *农业环境科学学报*, 36(2): 216–222.
- 吴雯艳, 齐梦钰, 张泽坤. 2022. 磺胺类抗生素的污染现状及检测方法研究[J]. *环境科学与管理*, 47(12): 121–126.
- 伊丽丽, 焦文涛, 陈卫平. 2013. 不同抗生素在剖面土壤中的吸附特征[J]. *环境化学*, 32(12): 2357–2363.
- 殷寿延, 杨思林, 寇旭阳, 孙仕仙. 2024. 湿地植物对镉和抗生素单一及复合污染物的去除机制[J]. *生态毒理学报*, 19(1): 127–149.
- 余小玉. 2019. 抗生素废水的处理技术研究与展望[J]. *云南化工*, 46(12): 72–73.
- 张书缘, 张威, 董一慧, 朱玉晨, 刘雅慈, 王妍妍, 王平, 李佳乐, 孔祥科. 2024. 漳沱河石家庄段浅层地下水回补过程中磺胺类抗生素污染特征及风险评价[J]. *地质通报*, 43(4): 620–629.
- 周良芹, 张奥, 王蓉, 范金龙, 付大友. 2024. 改性煤渣用于吸附去除废水中磺胺抗生素[J]. *应用化工*, 53(6): 1305–1309.
- 朱东华, 谢静铭. 2017. 膜技术在抗生素提纯中的应用与清洗[J]. *清洗世界*, 33(6): 4–7.