

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.19.015

# 生物电激活厌氧微生物降解甲硝唑路径及机制解析

张泽楠, 魏瑶丽, 周爱娟, 李登飞, 汪素芳, 岳秀萍  
(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

**摘要:** 甲硝唑(MNZ)是一种应用广泛但难以在传统污水处理过程中被降解的抗生素。为此,以MNZ为唯一碳源,探究了生物电激活厌氧微生物对MNZ的降解性能,同时对反应体系的电化学性能、降解路径及阳极功能微生物群落进行了分析。结果表明,阳极微生物在经过150 d定向驯化后,反应10 d对MNZ的去除率可达到74.4%,最高电压和最大功率密度分别为0.072 V和7.61 mW/m<sup>2</sup>。此外,循环伏安分析结果表明,阳极功能微生物群落的氧化电位与*Rhodopseudomonas*非常接近,推测体系中的电子传递可能是通过中间体进行。进一步通过LC-MS对该体系中MNZ的降解产物进行了解析,推测可能存在的MNZ代谢产物有1-羟乙基2-甲基-5-氨基咪唑、(2-甲基-5-硝基咪唑-1-基)乙酸和1-羟乙基2-甲基咪唑等。16S rDNA高通量测序结果显示,*Truepera*、*Mycobacterium*、*Aquamicrobium*等功能微生物得到了大量富集而成为优势菌。生物电激活体系能够通过厌氧微生物的定殖强化其对甲硝唑的降解作用,为研究抗生素类物质的生物降解提供了理论基础。

**关键词:** 生物电激活; 厌氧微生物; 甲硝唑; 降解路径; 生物阳极

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)19-0094-08

## Pathway and Mechanism Analysis of Metronidazole Degradation through Bioelectrically Activated Anaerobic Microorganisms

ZHANG Ze-nan, WEI Yao-li, ZHOU Ai-juan, LI Deng-fei, WANG Su-fang,  
YUE Xiu-ping

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong  
030600, China)

**Abstract:** Metronidazole (MNZ) is a prevalently utilized antibiotic that proves challenging to be degraded in conventional wastewater treatment processes. Therefore, with MNZ serving as the sole carbon source, the degradation performance of MNZ by bioelectrically activated anaerobic microorganisms was examined. Simultaneously, the electrochemical performance, degradation pathway and anode functional microbial community of the system were analyzed. After 150 days of targeted acclimation, the removal efficiency of MNZ could attain 74.4% within 10 days of the reaction. The maximum voltage and maximum power density were 0.072 V and 7.61 mW/m<sup>2</sup> respectively. Additionally, the cyclic voltammetry analysis demonstrated that the oxidation potential of the anodic functional microbial community was highly similar to that of *Rhodopseudomonas*, indicating that electron transfer within the system might be conducted via an

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52470156); 山西省重点研发项目(201903D321057)

通信作者: 周爱娟 E-mail: zhouaijuan@tyut.edu.com

intermediary. The degradation products of MNZ in this system were further analyzed by LC-MS, and it was hypothesized that the possible metabolites of MNZ were 1-hydroxyethyl 2-methyl 5-amino-imidazole, (2-methyl-5-nitroimidazole-1-yl) acetic acid and 1-hydroxyethyl 2-methylimidazole. The 16S rDNA high-throughput sequencing results indicated that functional bacteria such as *Truepera*, *Mycobacterium* and *Aquamicrobium* were enriched in high abundance and became the dominant bacteria. The bioelectrically activated system facilitated the degradation of metronidazole through the colonization of anaerobic microorganisms, thereby providing a theoretical foundation for the investigation of the antibiotics biodegradation.

**Key words:** bioelectric activation; anaerobic microorganism; metronidazole; degradation path; bio-anode

甲硝唑(MNZ)是一种常见的抗生素,属于硝基咪唑的衍生物,主要用于治疗由厌氧菌引起的传染病,也用作家禽和鱼饲料中的添加剂以消除寄生虫<sup>[1]</sup>。MNZ在水中的溶解性较高且难以被微生物降解,因此易于在医院、肉类加工厂等废水中积累。研究表明,MNZ具有一定的致癌性、诱变性和毒性,其在环境中的积累会导致耐药细菌的扩增,对人类健康和生态环境造成极大威胁<sup>[2-3]</sup>。传统污水处理工艺主要去除常规污染物,难以有效去除MNZ等抗生素类污染物<sup>[2,4]</sup>。目前,去除MNZ主要采用化学法,如光催化法<sup>[5]</sup>、紫外/氯法<sup>[1]</sup>、电芬顿法<sup>[6]</sup>、过硫酸盐氧化法<sup>[7]</sup>和纳米零价铁还原法<sup>[8]</sup>等。其中,光催化法可以达到较高的MNZ去除效率,但是其成本过高,且光催化剂难以被回收再利用;紫外/氯法受酸碱碱性影响较大,MNZ在碱性环境中的降解速率仅为酸性环境中的1/4;纳米零价铁还原法会产生化学污泥和难降解中间体,并影响到后续的生化处理效果。由于MNZ对微生物尤其是厌氧菌具有很好的灭活作用,如何激发传统污水处理工艺中的功能微生物活性并拓展其深度去除MNZ和阻控抗性基因的传播风险显得至关重要。

研究表明,生物电激活厌氧微生物相关工艺在去除难降解有机物方面具有很大的潜力<sup>[9-10]</sup>。其中,微生物燃料电池(MFC)是一种可以在净化污水的同时将有机物中的化学能转化为电能的技术,在去除难降解污染物方面受到较多关注<sup>[11]</sup>。然而,目前关于MFC对MNZ降解性能的研究较少,MNZ在MFC中的降解路径以及降解过程中功能微生物群落分布尚不清晰<sup>[12-13]</sup>。为此,笔者构建了双室MFC反应器,以MNZ为单一底物,在阳极室驯化功能微

生物菌群;在测定MNZ降解效率的同时,使用高效液相色谱-质谱(UPLC-MS)检测MNZ降解过程中产生的主要中间产物,并对其降解路径进行了深入分析;此外,通过极化曲线、功率密度曲线和循环伏安曲线等指标探究其电化学性能;最后,通过高通量测序对阳极功能微生物菌群结构进行了分析,旨在为污水中MNZ的有效去除提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 反应器构型

本研究采用双室MFC反应器,阴、阳极室由具有相同尺寸的聚碳酸酯材质的反应器模块(4 cm×4 cm×3 cm)组建而成,该模块由直径和长度均为3 cm的圆柱空腔体构成。阳极室与阴极室之间用阳离子交换膜隔开,使用前将其放置在饱和NaCl溶液中浸泡24 h。阴极和阳极采用导电性良好且适合微生物附着的碳纤维刷(直径为3.0 cm,长度为3.5 cm,CTN0310,东丽公司,日本)。碳刷在使用前先用去离子水洗去表面杂质,再将其放置于丙酮中浸泡24 h,然后于600 °C下煅烧30 min,最后置于去离子水中继续浸泡24 h。1 000 Ω外电阻通过导线与阴阳极的碳刷相连。使用Keithley数据采集系统收集记录数据,采集频率为每10 min一次。

### 1.2 反应器运行方法

反应器启动阶段,向阳极室加入厌氧活性污泥(取自山西省晋中市正阳污水处理厂浓缩池)与营养液(包含25 mg/L的MNZ),其中污泥接种比例为10%(体积比)。营养液配方如下:0.13 g/L的KCl、0.31 g/L的NH<sub>4</sub>Cl、11.55 g/L的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、2.77 g/L的NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、10 mL/L的Wolfe维生素微量元素液、10 mL/L的Wolfe矿物质元素液,调节pH

为7.0。阴极采用50 mmol/L的 $K_3Fe(CN)_6$ 作为电子受体。当电流降至0.015 mA时,更换阳极室内的混合液,并注入氮气创造厌氧环境。每两个周期更换一次阴极的铁氰化钾溶液。经过150 d定向驯化后,连续3个周期MNZ降解率及电流保持稳定,反应器启动成功。反应器运行期间每个周期定期取样,检测MNZ降解性能、中间产物和电化学指标。

### 1.3 分析项目与方法

水样在分析前均经过0.22  $\mu m$ 滤膜过滤。采用高效液相色谱仪(Agilent Technologies 1260 Infinity II)分析MNZ浓度,流动相为甲醇和超纯水(体积比为3:7),检测波长为277 nm,液体流速为1 mL/min。采用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS Acquity UPLC I-Class Waters,美国)分析MNZ的代谢产物,色谱柱型号为Water Acquity UPLC BEH C-18 column (2.1 mm $\times$ 100 mm, 17  $\mu m$ ),以含0.1%甲酸的乙腈作为有机相、含0.1%甲酸的超纯水作为水相,体积比为3:7,流速为0.3 mL/min,进样量为20  $\mu L$ 。PDA检测采用200~360 nm波长连续扫描。MS-MS分析使用电喷雾电离(ESI+)在30~300  $m/z$ 的质量扫描范围内进行。

采用变电阻法测定极化曲线和功率密度曲线<sup>[14]</sup>。在电化学工作站(CHI660, 辰华, 上海)的三电极体系下测定循环伏安(CV)曲线,扫描速率为50 mV/s。

采用Illumina MiSeq测序平台对接种污泥和生物阳极中的功能微生物进行16S rDNA分析。采用分光光度计通过 $A_{260}/A_{280}$ 和 $A_{260}/A_{230}$ 比值来衡量电极生物膜样品中的DNA含量。样品DNA提取后,进行PCR扩增,引物选取V3-V4区域通用引物338F和806R,之后在测序平台进行高通量分析(上海生工生物技术有限公司)。MFC阳极碳刷的微生物附着形貌采用扫描电子显微镜进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MFC的启动和运行

电压的变化可以反映MFC的启动和运行情况<sup>[15]</sup>。MFC阳极中功能微生物驯化稳定后,电压及MNZ降解率的变化如图1所示。当MNZ作为唯一电子供体时,反应初期(0~50 h)MFC的电压快速升高,50~60 h范围内达到最大值0.066 V,之后迅速下降,最终稳定在0.016 V。这从侧面证实MFC生

物阳极中的微生物可利用MNZ作为碳源进行代谢,同时进行产电,所以当体系中MNZ浓度随着反应的进行而降低时,电压亦逐渐减小。此外,连续3个周期MNZ的降解率达到 $(72.4 \pm 2.6)\%$ ,基本保持稳定。在MNZ为唯一电子供体条件下,虽然电压值远小于共代谢条件,但对MNZ的降解率相近<sup>[12-13]</sup>。

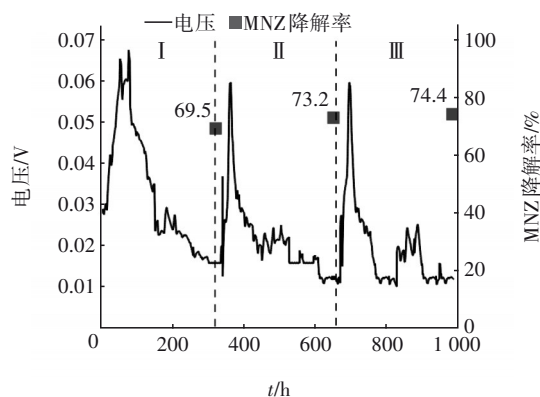


图1 生物阳极驯化稳定后电压及MNZ降解效能的变化  
Fig.1 Change in voltage and MNZ degradation efficiency of bioanode after domestication and stabilization

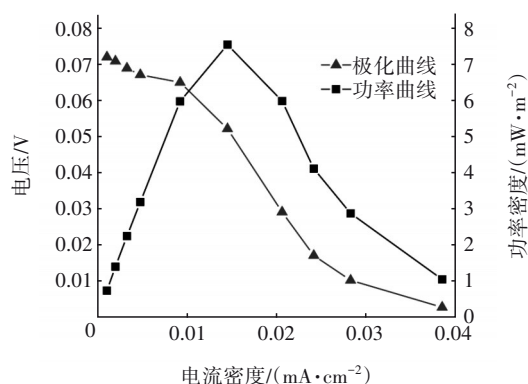
当阳极未进行功能微生物定向驯化定殖时,碳刷的纤维细丝表面光滑无异物;当反应器成功启动后,纤维丝表面可见有明显的微生物附着,形貌特征主要为杆状细菌,长度约为1~3  $\mu m$ 。这表明MFC生物阳极经长期运行后,传统污水处理过程中的活性污泥微生物可以在生物电激活厌氧环境中生存,进而部分功能微生物可以利用MNZ作为碳源来维持自身的生长代谢,并在碳刷表面定殖。

### 2.2 反应体系的电化学性能

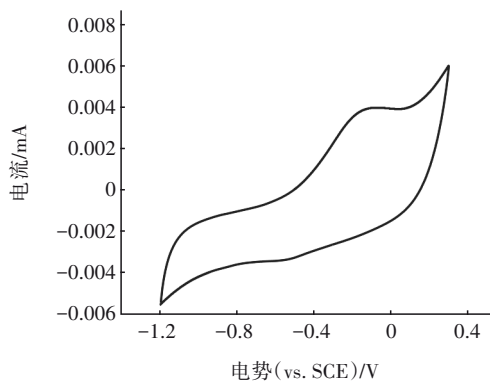
反应体系的电化学性能曲线如图2所示。由图2(a)可知,极化曲线呈现出电流密度随着电压增大而减小的趋势,由于MFC受定殖微生物菌群和阴极电势的限制,随着外电阻( $R_{ext}$ )的增大,系统中的开路电路电压(OCV)会趋于平稳。当 $R_{ext}$ 无穷大时,电流密度接近于0,OCV达到最大值0.072 V。当电流密度为0.015 mA/cm<sup>2</sup>时可以获得最大功率密度7.61 mW/m<sup>2</sup>。

通过循环伏安法探究定殖功能微生物与MFC阳极之间电子转移的相互作用,结果如图2(b)所示。可以看出,-0.4 V(vs. SCE)开始出现氧化峰,该电位与*Rhodospseudomonas*(红假单胞菌属)的氧化电位(-0.37 V vs. SCE)非常接近,由此推测本研究中MFC体系电子转移可能通过中间介质进行<sup>[16]</sup>。





a. 极化和功率密度曲线



b. 循环伏安曲线

图2 电化学性能曲线

Fig.2 Electrochemical performance curves

### 2.3 MNZ降解趋势和路径解析

MNZ在生物电激活厌氧环境中的降解情况见图3。反应10 d后,MNZ浓度由初始的25 mg/L降到6.4 mg/L,降解率为74.4%,相较于未驯化时降解率得到显著提升,表明经过长时间驯化,可以利用MNZ作为唯一碳源的功能菌得到了明显富集。

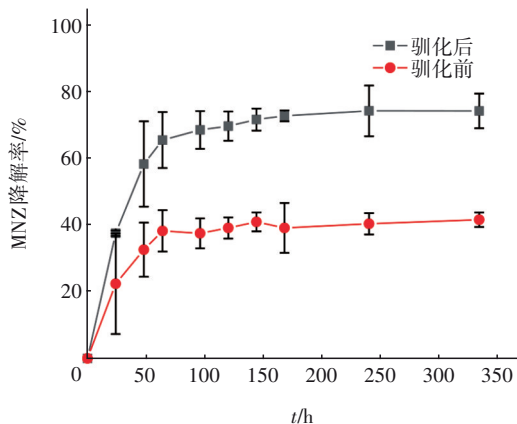


图3 驯化前后MNZ的降解率

Fig.3 Degradation rate of MNZ before and after domestication

使用一阶指数衰减模型和二级动力学模型对MNZ的降解过程进行拟合,结果如图4所示。一阶指数衰减模型拟合出的MNZ浓度与实际值更相符,且 $R^2$ 值更接近1,因此,该模型能够较准确地描述生物电激活厌氧环境中MNZ的降解过程。对一阶指数模型拟合曲线进行求导,可得MNZ的降解速率方程如下: $v = -0.33 \times \exp(-t/31.30 + 0.58)$ ,在反应初始,MNZ降解速率最快,达到0.59 mg/(L·h),当反应126 h后,降解速率 $<0.01$  mg/(L·h),表明MNZ的降解率在126 h后基本稳定。

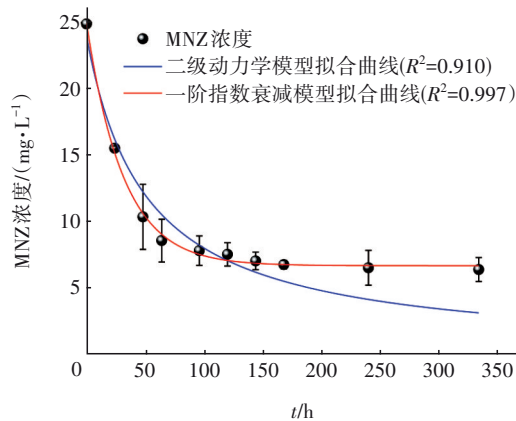


图4 MNZ降解拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of MNZ degradation

根据LC-MS分析结果,并结合已有的研究成果,推测本研究中MNZ的降解路径如图5所示<sup>[3,17-20]</sup>。MNZ主要由硝基、羟乙基和咪唑环组成,生物电激活厌氧环境中MNZ的降解主要有3种路径。路径一中,MNZ在阳极功能微生物及 $H^+$ 的还原作用下实现了咪唑环上硝基的氮还原,形成中间产物P1,这与Yang等的分析结果一致<sup>[20]</sup>。研究表明,在降解MNZ的过程中,硝基被还原成氨基而生成的中间产物会与细菌进行非特异性的结合,进而抑制微生物的代谢、生长和繁殖<sup>[13]</sup>。因此,P1的聚集可能会抑制阳极功能微生物对MNZ的降解,表现为降解速率的衰减。路径二中,MNZ在阳极功能微生物的作用下脱去硝基形成了产物P2,之后其上的羟乙基被氧化为羧乙基,生成产物P4;随后,P4被氧化为中间产物P6;同时P6可能进一步脱去羟基转化为P8,或同P8一并被降解而生成小分子化合物P7或P9。路径三中,MNZ咪唑环上的羟乙基被氧化为羧乙基,形成产物P3;随后P3上的羧乙基被脱去而生成中间产物P5,再被进一步的氧化实现羟基化形成

中间产物 P6, 或同 P6 一起被降解为羧酸类化合物 P7 或 P9。

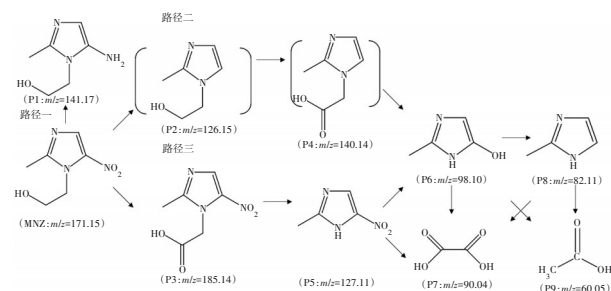


图5 生物电激活厌氧环境降解 MNZ 的可能路径

Fig.5 Putative paths of microbial MNZ degradation stimulated by bioelectric activation

## 2.4 功能微生物群落结构及降解机理

选取生物电激活厌氧生物降解 MNZ 体系驯化前后的生物样本进行微生物群落结构分析, 结果如表 1 所示。样品中 Coverage 值均大于 0.99, 表明本次测定数据可靠。驯化后样本的 Chao 和 Ace 指数均小于驯化前, 表明驯化后微生物群落的总丰度降低; Shannon 指数和 Simpson 指数结果表明驯化后微生物群落的多样性弱于驯化前。这说明经过长时间的驯化, 微生物群落发生了演替, 能够适应该体系的功能菌群得到大量富集, 因此驯化后微生物群落的丰度和多样性降低。

表 1 驯化前后微生物群落的  $\alpha$  多样性

Tab.1 Alpha diversity of microbial community before and after domestication

| 项目  | Chao   | Ace    | Shannon | Simpson | Coverage |
|-----|--------|--------|---------|---------|----------|
| 驯化前 | 483.84 | 484.52 | 5.45    | 0.009   | 0.999 2  |
| 驯化后 | 335.45 | 338.47 | 4.00    | 0.035   | 0.999 2  |

为探究生物电激活厌氧生物降解 MNZ 体系中的功能微生物群落结构, 对生物阳极功能微生物和接种污泥样品进行了 16S rDNA 基因测序分析(见图 6)。在门水平上, 样品微生物主要分布在放线菌门(*Actinobacteria*)、变形菌门(*Proteobacteria*)、拟杆菌门(*Bacteroidetes*)和绿弯菌门(*Chloroflexi*)中。其中, 接种污泥中的放线菌门占比高达 63.23%, 而在生物阳极样品中其占比仅为 20.36%, 这表明 MNZ 的存在对放线菌门中微生物具有明显的灭活效果。而其他 3 种菌门在生物阳极样品中的相对丰度均有不同程度的增加, 且这 3 种菌门已被证实与难降解有机物去除和产电有紧密联系<sup>[21-22]</sup>。在纲水平上,

$\alpha$ -变形菌纲(*Alphaproteobacteria*)和 $\gamma$ -变形菌纲(*Gammaproteobacteria*)均属于变形菌门, 其中 $\alpha$ -变形菌纲在生物阳极样品中的丰度相比接种污泥样品上升了 20.38%, 已有研究证实 $\alpha$ -变形菌纲与有机物被利用生成小分子酸的过程有重要联系<sup>[23]</sup>, 这也表明 $\alpha$ -变形菌纲可能在杂环中间产物(P5、P6 和 P8)被降解为羧酸类化合物(P7 和 P9)的过程中发挥了重要作用。拟杆菌纲(*Bacteroidia*)属于拟杆菌门, 生物阳极样品中拟杆菌纲的丰度由接种污泥样品中的 2.65% 增加到 8.43%, 该菌纲中微生物也会参与污水中有机物的去除过程<sup>[24]</sup>。

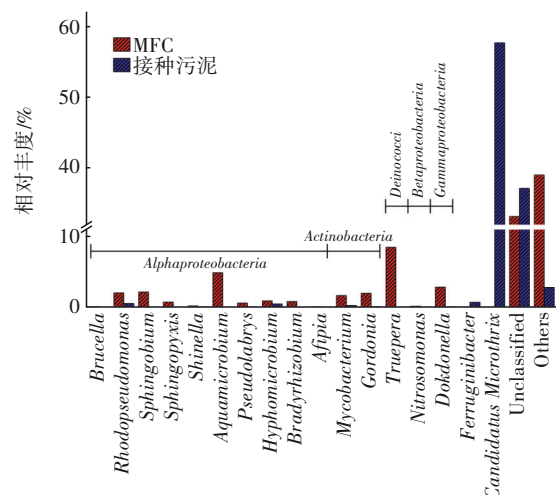


图6 生物阳极和接种污泥样品中功能微生物在属水平上的相对丰度

Fig.6 Relative abundances of functional microorganisms in bio-anode and inoculated sludge at genus level

在属水平上, *Mycobacterium* (分支杆菌属)、*Truepera* (特吕珀菌属)、*Brucella* (布鲁氏菌属)和*Nitrosomonas* (亚硝化单胞菌属)均与 MNZ 生物降解过程中的脱硝过程有紧密联系(见图 7)<sup>[25-28]</sup>。*Mycobacterium* 可以利用咪唑环上的氮进而促进硝基的水解<sup>[26]</sup>, 同时 *Truepera* 和 *Brucella* 可以利用硝酸盐实现自身的生长<sup>[25,27]</sup>, 这表示 *Mycobacterium* 可能直接参与 MNZ 的脱硝过程(MNZ 降解为中间产物 P2、中间产物 P5 降解为 P6), 并将硝基氧化为硝酸根, 进而促进 *Truepera* 和 *Brucella* 的生长(见图 7)。*Nitrosomonas* 是典型的氨氧化细菌<sup>[28]</sup>, 其可能参与到中间产物 P1 后续的降解。*Rhodopseudomonas* (红假单胞菌属)是一种常见的电活性微生物, 其在生物阳极样品中的相对丰度(2.04%)是接种污泥样品(0.53%)中的 3.67 倍, 这说明生物电激活的厌氧环

境更有利于该菌属的富集。*Rhodopseudomonas*的氧化电位与2.2节中MFC阳极的氧化电位非常接近,这表明本研究的MFC体系中电子转移可能通过*Rhodopseudomonas*进行<sup>[16]</sup>(见图7)。*Dokdonella*(孤岛杆菌属)、*Sphingobium*(鞘脂菌属)和*Sphingopyxis*(鞘氨醇盒菌属)可以降解芳香族化合物<sup>[29-32]</sup>,这3种菌属在生物阳极中均得到了不同程度的富集,表明它们可能在MNZ的降解过程中发挥重要作用。*Aquamicrobium*(水微菌属)在生物阳极样品中的相对丰度为4.90%,而在接种污泥样品中未检出,该菌属被证实在咪唑环的开环过程中起到重要作用<sup>[33]</sup>。这表明*Dokdonella*、*Sphingopyxis*、*Sphingobium*和*Aquamicrobium*可能参与MNZ降解过程中杂环化合物被氧化为羧酸类化合物的进程(P5降解为P7、P6降解为P7和P9)(见图7)。*Pseudolabrys*与有机碳化合物的碳化过程有一定的关系,其可能在羧酸类化合物被碳化的过程中发挥重要作用<sup>[34]</sup>。微生物群落结构分析结果表明,降解相关菌群*Truepera*、*Dokdonella*、*Aquamicrobium*、*Mycobacterium*和产电菌群*Rhodopseudomonas*在生物阳极得到明显富集。MNZ虽为难生物降解抗生素,但在生物电激活厌氧生物降解MNZ体系内,通过生物阳极持续换水驯化,使得可利用MNZ作为唯一碳源的微生物和电化学活性菌被定向选择并逐渐成为优势菌<sup>[35-36]</sup>。此外,降解菌群与产电菌群互营促进了该体系内MNZ的生物转化,同样的菌群互营在Zhang等<sup>[37]</sup>和Lu等<sup>[38]</sup>的研究中也有发现。

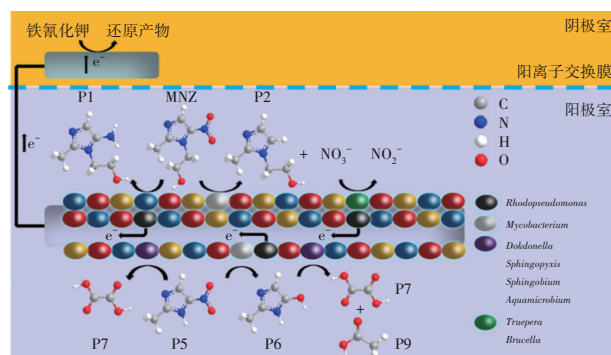


图7 生物电激活厌氧环境中MNZ降解机理示意

Fig.7 Degradation mechanism of MNZ under anaerobic environment mediated by bioelectric activation

### 3 结论

① 生物电激活厌氧生物处理技术能够在没有易降解碳源的环境中,实现对单一MNZ的降解,

同时产生电能。反应10 d后MNZ降解率达到74.4%,降解过程符合一阶指数衰减模型。

② 极化曲线结果显示,当反应体系电流密度为0.015 mA/cm<sup>2</sup>时,可以获得的最大功率密度为7.61 mW/m<sup>2</sup>。此外,循环伏安分析结果证实,定向富集驯化的阳极功能微生物具有明显的氧化性。

③ 根据LC-MS分析结果推测,生物电激活厌氧微生物降解MNZ主要产生1-羟乙基2-甲基5-氨基咪唑、(2-甲基-5硝基咪唑-1-基)乙酸和1-羟乙基2-甲基咪唑等中间产物。

④ 生物电激活厌氧生物降解MNZ体系强化了*Truepera*、*Aquamicrobium*、*Rhodopseudomonas*和*Mycobacterium*等功能菌群的生长和富集,其相对丰度分别为8.49%、4.90%、2.04%、1.67%。

### 参考文献:

- [1] PAN Y, LI X, FU K, *et al.* Degradation of metronidazole by UV/chlorine treatment: efficiency, mechanism, pathways and DBPs formation [J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 228-236.
- [2] GOMEZ M J, PETROVIC M, FERNANDEZ-ALBA A R, *et al.* Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1114(2): 224-233.
- [3] WANG Q, CAI Z, HUANG L, *et al.* Intensified degradation and mineralization of antibiotic metronidazole in photo-assisted microbial fuel cells with Mo-W catalytic cathodes under anaerobic or aerobic conditions in the presence of Fe(III) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 119566.
- [4] ZHOU R, LI T, SU Y, *et al.* Oxidative removal of metronidazole from aqueous solution by thermally activated persulfate process: kinetics and mechanisms [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(3): 2466-2475.
- [5] ZHANG D S, CAI H, GAO K Y, *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic degradation on metronidazole of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-ZnO-biochar composites [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(8): 923-930.
- [6] 夏艳. 电芬顿和多相芬顿处理甲硝唑废水的研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2019: 57-75.

XIA Yan. The Study on Degradation of Metronidazole

- Antibiotic Wastewater by Electro-Fenton and Heterogeneous Fenton[D]. Wuhan: Wuhan University, 2019: 57-75 (in Chinese).
- [7] 李婷婷. 热活化过硫酸盐体系降解甲硝唑的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019: 15-20.
- LI Tingting. Study on Degradation of Metronidazole by Thermally Activated Persulfate System[D]. Changchun: Jilin University, 2019: 15-20 (in Chinese).
- [8] FANG Z, QIU X, CHEN J, *et al.* Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1/2): 221-228.
- [9] 冯雅丽, 于莲, 李浩然, 等. 微生物燃料电池降解焦化废水过程研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 4099-4105.
- FENG Yali, YU Lian, LI Haoran, *et al.* The degradation process of coking wastewater by microbial fuel cells[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(11): 4099-4105 (in Chinese).
- [10] 周秀秀, 顾早立, 郝小旋, 等. 剩余污泥燃料电池处理含铬废水的效能及机理[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(9): 2245-2251.
- ZHOU Xiuxiu, GU Zaoli, HAO Xiaoxuan, *et al.* Efficacy and mechanism of microbial fuel cell treating Cr(VI)-containing wastewater with excess sludge as substrate[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(9): 2245-2251 (in Chinese).
- [11] LOGAN B E. Microbial fuel cells: methodology and technology [J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [12] 于洋, 陈从立, 李倾城, 等. 共代谢策略强化微生物燃料电池降解甲硝唑的研究[J]. *广东化工*, 2019, 46(12): 22-25.
- YU Yang, CHEN Congli, LI Qingcheng, *et al.* Co-substrate strategy for improved power production and metronidazole degradation in a microbial fuel cell [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(12): 22-25 (in Chinese).
- [13] SONG H, GUO W, LIU M, *et al.* Performance of microbial fuel cells on removal of metronidazole [J]. *Water Science & Technology*, 2013, 68(12): 2599-2604.
- [14] 汪素芳, 郑杰蓉, 赵晓婵, 等. 阴阳室微生物燃料电池对磺胺嘧啶的降解性能及其产物生物毒性[J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(10): 4172-4177.
- WANG Sufang, ZHENG Jierong, ZHAO Xiaochan, *et al.* Removal of sulfadiazine by cathode-anode microbial fuel cells and the biotoxicity of the intermediate[J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(10): 4172-4177 (in Chinese).
- [15] WANG H, LONG X, ZHANG J, *et al.* Relationship between bioelectrochemical copper migration, reduction and electricity in a three-chamber microbial fuel cell [J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125097.
- [16] XING D F, ZUO Y, CHENG S A, *et al.* Electricity generation by rhodopseudomonas palustris DX-1 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 4146-4151.
- [17] CHEN J, QIU X, FANG Z, *et al.* Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181/182: 113-119.
- [18] ABOUDALLE A, DJELAL H, FOURCADE F, *et al.* Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: by-products monitoring and performance enhancement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 85-95.
- [19] AMMAR H B, BRAHIM M B, ABDELHÉDI R, *et al.* Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 157: 9-16.
- [20] YANG J, WANG X, ZHU M, *et al.* Investigation of PAA/PVDF-NZVI hybrids for metronidazole removal: synthesis, characterization, and reactivity characteristics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 269-277.
- [21] SUN R, ZHOU A, JIA J, *et al.* Characterization of methane production and microbial community shifts during waste activated sludge degradation in microbial electrolysis cells [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 68-74.
- [22] ZHOU A, LIU W, VARRONE C, *et al.* Evaluation of surfactants on waste activated sludge fermentation by pyrosequencing analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 835-840.
- [23] BABU M L, SUBHASH G V, SARMA P N, *et al.* Bio-electrolytic conversion of acidogenic effluents to biohydrogen: an integration strategy for higher substrate conversion and product recovery [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 322-331.



- [24] SU Y, MENNERICH A, URBAN B. Municipal wastewater treatment and biomass accumulation with a wastewater-born and settleable algal-bacterial culture [J]. Water Research, 2011, 45(11): 3351–3358.
- [25] ALBUQUERQUE L, SIMOES C, NOBRE M F, *et al.* *Truepera radiovictrix* gen. nov., sp. nov., a new radiation resistant species and the proposal of *Trueperaceae* fam. nov. [J]. FEMS Microbiology Letters, 2005, 247(2): 161–169.
- [26] QU Y, SPAIN J C. Catabolic pathway for 2-nitroimidazole involves a novel nitrohydrolase that also confers drug resistance [J]. Environmental Microbiology, 2011, 13(4): 1010–1017.
- [27] DEDYSH S N, KULICHEVSKAYA I S, SERKEBAEVA Y M, *et al.* *Bryocella elongata* gen. nov., sp. nov., a member of subdivision 1 of the *Acidobacteria* isolated from a methanotrophic enrichment culture, and emended description of *Edaphobacter aggregans* Koch *et al.* 2008 [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2012, 62(Pt 3): 654–664.
- [28] ARP D J, STEIN L Y. Metabolism of inorganic N compounds by ammonia-oxidizing bacteria [J]. Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology, 2003, 38(6): 471–495.
- [29] LARIMER F W, CHAIN P, HAUSER L, *et al.* Complete genome sequence of the metabolically versatile photosynthetic bacterium *Rhodospseudomonas palustris* [J]. Nature Biotechnology, 2004, 22(1): 55–61.
- [30] BACOSA H P, INOUE C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biodegradation potential and diversity of microbial consortia enriched from tsunami sediments in Miyagi, Japan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 689–697.
- [31] BALKWILL D L, FREDRICKSON J K, ROMINE M F. *Sphingomonas* and related genera [J]. Prokaryotes, 2006, 7: 605–629.
- [32] LIANG Q, LLOYD-JONES G. *Sphingobium scionense* sp. nov., an aromatic hydrocarbon-degrading bacterium isolated from contaminated sawmill soil [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2010, 60(2): 413–416.
- [33] ISLAS-ESPINOZA M, REID B J, WEXLER M, *et al.* Soil bacterial consortia and previous exposure enhance the biodegradation of sulfonamides from pig manure [J]. Microbial Ecology, 2012, 64(1): 140–151.
- [34] GUO L, ZHENG S, CAO C, *et al.* Tillage practices and straw-returning methods affect topsoil bacterial community and organic C under a rice–wheat cropping system in central China [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 33155.
- [35] SONG H L, LI H, ZHANG S, *et al.* Fate of sulfadiazine and its corresponding resistance genes in up-flow microbial fuel cell coupled constructed wetlands: effects of circuit operation mode and hydraulic retention time [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 920–929.
- [36] ZENG X, COLLINS M A, BOROLE A P, *et al.* The extent of fermentative transformation of phenolic compounds in the bioanode controls exoelectrogenic activity in a microbial electrolysis cell [J]. Water Research, 2017, 109: 299–309.
- [37] ZHANG S, YANG Y L, LU J, *et al.* A review of bioelectrochemical systems for antibiotic removal: efficient antibiotic removal and dissemination of antibiotic resistance genes [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101421.
- [38] LU L, XING D F, REN Z J J. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2015, 195: 115–121.

作者简介:张泽楠(1996– ),男,山西晋城人,硕士,主要研究方向为难降解和新污染物定向生物转化。

E-mail:wojiaozhangzenan@163.com

收稿日期:2022-01-09

修回日期:2022-04-21

(编辑:刘贵春)