

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020061302

陈冠益, 刘环博, 李健, 等. 抗生素菌渣处理技术研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 459-473.

CHEN Guanyi, LIU Huanbo, LI Jian, et al. Treatment of antibiotic mycelial fermentation residue: The critical review[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 459-473.

抗生素菌渣处理技术研究进展*

陈冠益^{1,2,3} 刘环博¹ 李 健¹ 颜蓓蓓^{1**} 董 磊⁴

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300072; 2. 天津市生物质废物利用重点实验室, 天津, 300350;

3. 西藏大学理学院, 拉萨, 850012; 4. 山东百川同创能源有限公司, 济南, 250101)

摘 要 抗生素菌渣是制药企业在生产抗生素类药物时, 由微生物发酵产生的固体废弃物. 作为国家规定的危险废物, 其产量大、含水率高、含氮、硫量高、残留抗生素的特点, 使其具有巨大的环境危害性. 抗生素菌渣的科学、无害处理是医药固废领域的热点难题. 本文系统阐述了抗生素菌渣的类型、性质和危害, 详细综述了目前主流的各类热化学处理技术和非热化学处理技术, 重点对包括焚烧技术、水热技术和热解气化技术等在内的热化学处理技术进行了系统归纳, 汇总分析其技术特点、环境影响、应用瓶颈及研究进展. 同时, 对抗生素菌渣处理的未来发展提出若干建议和展望, 提出烘焙技术消除其生物危险性的处理理念, 建立健全相关安全标准与法律规范, 以更好地降低抗生素菌渣潜在的环境风险并实现资源利用, 解决抗生素类药物生产工艺的后顾之忧, 促进我国制药行业持续健康发展.

关键词 抗生素菌渣, 热化学, 处理技术.

Treatment of antibiotic mycelial fermentation residue: The critical review

CHEN Guanyi^{1,2,3} LIU Huanbo¹ LI Jian¹ YAN Beibei^{1**} DONG Lei⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China;

2. Tianjin Key Lab of Biomass/Wastes Utilization, Tianjin, 300350, China; 3. School of Science, Tibet University, Lhasa, 850012, China; 4. Shandong Baichuan Tongchuang Energy Company Ltd, Ji'nan, 250101, China)

Abstract: Antibiotic mycelial fermentation residue (AMFR) is a solid waste generated during the fermentation for the production of antibiotic drugs. As a state-specified hazardous waste, it causes huge environmental pollution due to the large yields, high contaminants, and the inevitable residual of antibiotics. The clean treatments of AMFR are facing difficulties. In this paper, the types, characteristics and perniciousness of AMFR are reviewed, and the feasible thermochemical technologies and non-thermochemical technologies are also introduced. Particularly, the thermochemical technologies are systematic summarized, including incineration, hydrothermal treatment and pyrolysis /gasification. The general evaluations, environmental impact, applications and research progress of thermochemical technologies are comparatively analyzed. At the same time, it is hoped to provide some useful information for treating AMFR. For example, torrefaction, as a pretreatment, can eliminate the biological hazards and provide benefits for downstream thermal treatments. With this review, it shed a light on AMDR treatment during production process of

2020 年 6 月 13 日收稿 (Received: June 13, 2020).

* 国家重点研发计划 (2016YFE0201800), 国家自然科学基金 (51676138, 51878557) 和天津市科技计划项目 (18YFJLCG00090, 18YFHBZC00020) 资助.

Supported by the National Key R & D Program of China (2016YFE0201800), National Natural Science Foundation of China (51676138, 51878557) and Tianjin Science and Technology Project (18YFJLCG00090, 18YFHBZC00020).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13902190625, E-mail: yanbeibei@tju.edu.cn

antibiotic drugs, and promoted the sustainable and sound development of pharmaceutical industry of our country.

Keywords: antibiotic mycelial fermentation residue, thermochemical, treatment.

我国是抗生素生产大国,每年约生产 24.8 万 t,达全球总产量的 70%。其中青霉素、头孢菌素、土霉素和链霉素的年产量分别可达全球总产量的 75%、80%、90% 和 90%^[1],人均使用量也稳居世界第一。生产 1 t 抗生素平均产生 10 t 抗生素菌渣,我国每年抗生素菌渣总产量可达 200 多万 t。抗生素菌渣 (AMFR) 于 2002 年被国家列入《禁止在饲料和动物饮用水中使用的药物品种目录》。并且依据 2016 年新版的《国家危险废物名录》,抗生素菌渣属于 HW02 中的 271-002-02 和 276-002-02,为危险废物,应遵循危险废物要求进行处理。我国抗生素类制药企业数量繁多,但多数规模较小,部分企业管理能力较差,产生的大量抗生素菌渣缺乏有效的科学处理。抗生素菌渣的不科学处理将导致严重后果。因此,如何实现抗生素菌渣合理安全处理与有效资源化,成为制药企业亟待解决的难题。

在生物质类固体废弃物的众多处理技术中,热化学处理技术可回收生物质所含能量,制备可燃气、生物油和生物炭等化工原料,具有显著的环境、经济、社会效益^[2]。生物质固体废弃物的热化学转化途径主要包括:气化、热解、液化、焚烧和水热转化等。热化学处理技术与填埋、堆肥等技术相比具有可彻底灭菌、减容率高、设备占地面积小、处理速度快、可回收能源^[3-4]等优势。运用生物质固体废弃物热化学处理技术处理抗生素菌渣,不但可以彻底解决抗生素菌渣带来的环境危害,同时可一定程度上缓解当下紧张的能源危机。

本文综述了抗生素菌渣的类型、性质、危害和常见的处理方式,并重点介绍了以热解气化为代表的抗生素菌渣热化学处理技术,对其国内外研究和应用进展进行系统归纳,并对抗生素菌渣高效清洁利用做出展望。

1 抗生素菌渣的类型 (The type of AMFR)

抗生素菌渣的类型取决于生产抗生素的种类,不同的抗生素药物生产过程会产生不同的菌渣。抗生素类药物属于发酵类药物的一种,是由细菌、真菌等微生物产生的具有抗病原体、抑制细胞增殖或其他活性的一类物质。抗生素根据其不同的功能和化学结构可分为 10 个主要类别: β -内酰胺类(分子中含 β -内酰胺环,如青霉素、头孢菌素)、氨基糖苷类(如链霉素、庆大霉素、卡那霉素)、四环类素、氯霉素类、大环脂类(如红霉素、乙酰螺旋霉素、麦迪霉素)、林可霉素类(如林可霉素、克林霉素)、其他抗细菌的抗生素(如青甲万古霉素)、抗真菌抗生素、抗肿瘤抗生素(如丝霉素)以及可起到免疫抑制作用的抗生素(如环孢素)。在这些类别中,约有 120 种抗生素可用于人类保健和畜牧业^[5]。不同类型的抗生素从不同微生物的培养基中提取、合成或半合成,由此产生不同类型的抗生素菌渣。在抗生素菌渣的处理与利用前,需考虑其类型。

2 抗生素菌渣的性质 (The characteristic of AMFR)

抗生素菌渣是一种特殊的制药废物,主要由抗生素产生菌的菌丝体及其降解产物、发酵过程中未利用完的培养基及其降解物和残留的少量抗生素等构成。抗生素菌渣本身的主要成分是粮食(淀粉、大豆、玉米等)制备的发酵基质,例如林可霉素即以玉米淀粉为发酵基质。抗生素菌渣具有与低阶煤相当的热值^[6],并且含有大量的多糖、蛋白质、多种氨基酸及微量元素,但因残留少量抗生素而难以直接利用。

抗生素菌渣的主要特性为高含水率、高含氮、硫量、含有一定量的重金属。抗生素菌渣中所含的水分主要来自于抗生素生产和提取过程。根据抗生素产生菌种类的差异,抗生素有效成分提取方式大致可分为两种:抗生素从产生菌培养液中提取,其他固体残渣经过滤、脱水、压缩处理后作为固体废弃物排出;抗生素从产生菌菌丝体中提取,残余菌丝体等固体残渣作为固体废弃物直接排出^[1]。两种不同的提取方式都使抗生素菌渣中含有一定的水分,并且不同的提取方式会一定程度上导致不同种类抗生素菌渣含水率的较大差异。未经脱水处理的抗生素菌渣含水量较高,介于 79%—92%。而常规农牧业生物质固体

废弃物,如秸秆、畜禽粪便等,其初始含水量分别只有 80% 左右^[7] 和 50%—80%^[8-9]. 因此,抗生素菌渣可被看做一种高含水的危险废物. 未经脱水处理的抗生素菌渣具有含水率高,黏度大的特点,且水分主要以结合水形式在菌丝体内部存在,所以难以以机械手段脱水. 这给抗生素菌渣的运输和无害化资源化处理带来了极大的困难.

为进一步探究抗生素菌渣的理化特性,笔者对两种抗生素菌渣(大观霉素菌渣和黏杆霉素菌渣)进行了工业分析与元素分析,并和文献中抗生素菌渣与常规生物质分析结果进行比较. 工业分析结果详见表 1,元素分析结果详见表 2.

表 1 典型抗生素菌渣与常规生物质工业分析

Table 1 Proximate analysis of typical AMFR and conventional biomass

样品 Sample	挥发分 Volatile matter/%	灰分 Ash/%	固定碳 Fixed carbon/%	参考文献 References
大观霉素菌渣	43.93	54.57	1.50	—
黏杆霉素菌渣	82.14	12.35	5.51	—
青霉素菌渣	88.62	8.50	2.88	[10]
链霉素菌渣	85.15	13.07	1.78	[10]
杆菌肽菌渣	90.77	7.02	2.21	[10]
林可霉素菌渣	86.61	10.24	3.15	[10]
头孢菌素 C 菌渣	91.63	6.34	2.03	[10]
土霉素菌渣	66.53	12.48	20.99	[11]
水稻秸秆	76.84	13.07	10.06	[12]
小麦秸秆	80.70	9.37	9.93	[12]
玉米秸秆	82.21	8.86	8.93	[12]
油菜秸秆	86.09	6.42	7.49	[12]
棉花秸秆	82.38	7.45	10.17	[12]
猪粪	61.78	21.63	16.59	[13]
牛粪	67.26	20.61	12.13	[13]
鸡粪	61.44	34.02	4.54	[13]

注:— 表示表中大观霉素菌渣及黏杆霉素菌渣工业分析结果由笔者测得. — means the proximate analysis of spectinomycin residue and colibacillin residue in the table are conducted by the author.

表 2 典型抗生素菌渣与常规生物质元素分析

Table 2 Ultimate analysis of typical AMFR and conventional biomass

样品 Sample	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	参考文献 References
大观霉素菌渣	22.21	3.34	3.22	0.13	71.10	—
黏杆霉素菌渣	35.41	5.78	4.15	0.30	54.36	—
链霉素菌渣	38.02	5.88	5.31	0.27	38.29	[10]
杆菌肽菌渣	44.17	6.67	6.37	0.57	31.78	[10]
林可霉素菌渣	42.07	6.30	7.94	0.85	33.23	[10]
头孢菌素 C 菌渣	48.33	7.43	8.47	1.34	28.90	[10]
土霉素菌渣	44.54	4.76	8.42	0.64	26.91	[11]
青霉素菌渣	48.07	6.96	8.04	0.57	36.36	[14]
妥布霉素菌渣	41.24	6.40	1.21	1.15	50.00	[15]
硫酸庆大霉素菌渣	39.60	5.70	/	/	14.20	[16]
水稻秸秆	40.06	5.47	0.69	0.48	40.23	[12]
小麦秸秆	42.95	5.64	0.76	0.78	40.51	[12]
玉米秸秆	43.28	5.92	1.96	0.66	39.32	[12]
油菜秸秆	43.92	5.92	0.49	0.71	42.54	[12]
棉花秸秆	43.95	5.81	1.12	0.56	41.12	[12]
猪粪	40.07	5.35	2.51	0.74	37.26	[13]
牛粪	39.98	5.38	2.53	0.55	35.42	[13]
鸡粪	33.85	4.74	2.41	0.52	34.39	[13]

注:表中含氧量为差减法计算所得. — 表示表中表中大观霉素菌渣及黏杆霉素菌渣元素分析结果由笔者测得,/表示数据缺失. The oxygen content in the table is calculated by difference. — means the ultimate analysis of spectinomycin residue and colibacilliy residue in the table are conducted by the author, / some data is missing.

由表 2 可知,与秸秆、畜禽粪便等农牧业生物质固体废弃物相比,抗生素菌渣具有含氮、硫量高的特点. 抗生素菌渣氮含量为 1. 21%—8. 47%,高于秸秆(0. 49%—1. 96%)和畜禽粪便(2. 41%—2. 53%). 抗生素菌渣硫含量为 0. 13%—1. 34%,高于秸秆(0. 48%—0. 78%)和畜禽粪便(0. 52%—0. 74%). 这导致抗生素菌渣在热化学转化过程中存在氮、硫氧化物污染排放的可能性,损害人居环境,危害人类健康. 因此,对于此类高含氮、硫固体废弃物的处理,应当严格注意其含污染物排放的情况.

此外,固体废弃物处理过程重金属迁移与释放是值得关注的问题,在固体废弃物存放和处理过程中,重金属可能会通过物质循环以金属离子的形式进入周围环境中,威胁生态安全和人类的生命健康. 笔者对两种典型抗生素菌渣进行重金属元素含量分析,并与文献中检测结果及相关标准比较. 其结果见表 3.

表 3 抗生素菌渣重金属含量及相关标准
Table 3 Heavy metal content of AMFR and related standards

样品及标准 Sample and standard	As/ (mg·kg ⁻¹)	Cr/ (mg·kg ⁻¹)	Pb/ (mg·kg ⁻¹)	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	Hg/ (mg·kg ⁻¹)	参考文献 References
大观霉素菌渣	0. 055	0. 925	0. 335	0. 035	<0. 010	—
黏杆菌素菌渣	<0. 010	3. 240	1. 455	0. 040	<0. 010	—
链霉素菌渣	3. 523	3. 771	1. 315	0. 063	<0. 010	[10]
杆菌肽菌渣	3. 299	3. 242	0. 729	0. 153	<0. 010	[10]
林可霉素菌渣	16. 690	2. 513	9. 395	0. 113	<0. 010	[10]
头孢菌素 C 菌渣	2. 214	12. 240	0. 622	<0. 010	<0. 010	[10]
吉他霉素菌渣	<0. 750	2. 580	0. 510	1. 150	<0. 010	[17]
螺旋霉素菌渣	<0. 750	8. 330	7. 380	<0. 250	<0. 010	[17]
妥布霉素菌渣	0. 602	314. 000	38. 800	0. 600	0. 043	[18]
土霉素菌渣	0. 408	2. 159	1. 441	0. 278	0. 035	[6]
青霉素菌渣	0. 902	0. 049	0. 061	0. 066	0. 015	[6]
有机肥料(NY525—2012)限值	15	150	50	3	2	—
农用污泥污染物控制标准(GB 4284—2018)限值	30	500	300	3	3	—
城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918—2002)限值	75	600	300	5	5	—

注:— 表示表中大观霉素菌渣及黏杆菌素菌渣重金属含量由笔者测得. — means the heavy metal content of spectinomycin residue and colibacillin residue in the table are measured by the author.

由表 3 可知,抗生素菌渣的各类重金属含量低,远低于农用污泥污染物控制标准(GB 4284—2018)限值及城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918—2002)限值,但部分抗生素菌渣中某些重金属含量超过有机肥料(NY525—2012)限值,因此林可霉素菌渣、妥布霉素菌渣等种类的抗生素菌渣进行堆肥或厌氧消化制有机肥料时应注意土壤或水体中重金属污染的风险. 目前,危险废物重金属稳定化方法有固化技术、包胶技术、沉淀技术、吸附技术和离子交换技术等^[19],但处理效果还需进一步验证.

3 抗生素菌渣的危害(The hazard of AMFR)

抗生素菌渣的危害主要来自两个方面. 首先,抗生素菌渣的危害来自于其本身残留的抗生素. 调查统计,92%的抗生素菌渣中都残留部分抗生素. 其中残留的抗生素含量可用微生物鉴定法、色谱法、免疫分析法、分光光度法^[20]等方法检验. 陈黎等^[18]检测妥布霉素菌渣中抗生素残留量,得到妥布霉素残留含量为 10. 23 μg·g⁻¹. 平然等^[17]检测螺旋霉素鲜菌渣中抗生素残留量为 762. 5 μg·g⁻¹,吉他霉素鲜菌渣中抗生素残留量为 5814. 8 μg·g⁻¹. 尽管大多数抗生素的半衰期不长,一般为几小时到几百天,但由于抗生素的频繁大量使用与持续排放,所以环境中的抗生素被认为是持久性有机污染物. 许多国家已在土壤、地表水及地下水中检测到了抗生素的存在^[21-22],我国也在制药、畜禽养殖等工农业废水、地表水甚至饮用水中检测到了不同含量的抗生素残留^[23-24]. 抗生素在废水处理过程中无法安全消除,会随排放的污水流入环境,引发环境污染. 抗生素对环境的危害主要体现在两方面:

(1) 抗生素的直接毒性所构成的潜在威胁. 首先, 抗生素对动物健康有一定的负面影响, 如美贝霉素、喳乙醇等成分会致昆虫及水生动物死亡或影响其生长繁殖; 其次, 抗生素会影响植物组织分化, 扰乱其正常发育周期, 抑制农作物及某些植物生长; 再次, 抗生素会影响微生物繁殖或致其死亡, 破坏生态平衡.

(2) 低水平抗生素的直接排放可能会导致微生物区系的改变. 抗生素进入环境后会使微生物产生抗药性, 促进耐药菌株的发育, 出现“超级细菌”现象, 从而导致临床抗生素治疗失败, 引发生物安全性问题. 联合国统计数据表明, 全球每年约有 23 万名新生儿死于抗生素治疗失效^[25]. Chen 等^[26] 使用生命周期评估方法, 结合不确定性分析, 对抗生素菌渣产生、排放的环境影响进行整体评价. 结果表明, 人类毒性、陆地生态毒性、海洋生态毒性和化石消耗是抗生素菌渣造成的主要环境影响.

抗生素菌渣的危害还来自于其高有机物含量的特性. 抗生素菌渣成分复杂, 如不加以处理任其堆放, 不仅会占用大量的土地资源, 而且堆放的同时会伴随发酵产生的吡咯、嘧啶化合物等有毒恶臭气体^[27], 带来严重的空气污染, 甚至危及人类健康.

因此, 为避免潜在的环境威胁, 抗生素菌渣在直接堆放或资源化处理之前, 需对其进行无害化处理, 重点在于抗生素菌渣中残留抗生素的降解去除.

4 抗生素菌渣处理技术研究进展 (The research progress of AMFR technology)

4.1 热化学处理技术

抗生素菌渣产量大, 且其本质为高含糖、蛋白质的废弃物, 因此其具备很大的资源化潜力. 实现抗生素菌渣价值利用的前提是消除残留抗生素等有害物质. 目前, 抗生素菌渣规模化处理技术缺乏, 难以满足大规模抗生素菌渣无害化处理的要求, 严重阻碍了抗生素药企的进一步发展. 因此, 结合抗生素菌渣的性质与危害, 开发科学有效的处理方法, 具有深远意义. 抗生素作为抗生素菌渣中最危险的物质, 在加热到 100 °C 以上时便会彻底分解, 因此热化学处理技术或许是实现抗生素菌渣无害化与资源化利用的可行途径.

4.1.1 焚烧技术

目前, 国际上多采用焚烧技术处理制药行业产生的固体废弃物. 国内部分制药企业 (华药集团、石药集团等) 也建设并使用焚烧装置处理抗生素菌渣. 焚烧技术对于安全处理抗生素菌渣并回收其能量有一定效果, 可实现抗生素菌渣减量化、无害化以及一定程度的能量回收. 焚烧技术工艺流程简易 (图 1), 处理速度快, 减容效果好, 抗生素菌渣经焚烧其体积可降至原始量的 5% 以下. 但目前我国采用焚烧技术处理抗生素菌渣的实例还较少, 主要存在以下两个障碍. 首先, 抗生素菌渣焚烧温度要求达到 1100 °C 以上, 且抗生素菌渣本身含水率高, 热值较低, 在焚烧过程中需要额外添加燃料, 需要较高的建设成本和运行成本. 其次, 由于抗生素菌渣中含有大量氮、硫等元素化合物, 如果焚烧不当, 会产生氮、硫氧化物、二噁英等多种有害物质, 造成严重二次污染. Jiang 等^[28] 研究了抗生素菌渣与城市垃圾的混燃特性, 发现若要获取高热值燃料产品并避免环境污染, 需对抗生素菌渣进行加药、干燥, 增加了抗生素菌渣焚烧的处理成本.

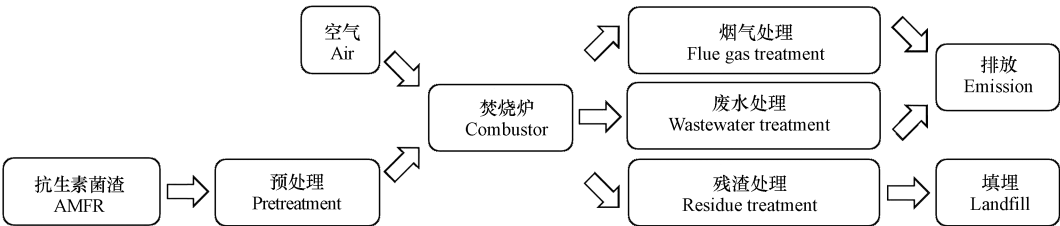


图 1 抗生素菌渣焚烧技术处理工艺

Fig. 1 Treatment process of incineration technology of AMFR

目前对于抗生素菌渣焚烧技术的研究主要集中在焚烧污染物控制技术以及反应过程研究. 流化床是更适应抗生素菌渣焚烧的反应器, 抗生素菌渣含水量在 70%—80% 时即可进行焚烧. Zhang 等^[29] 使

用流化床探究了抗生素菌渣焚烧过程中气态污染物的排放特性. 当焚烧温度为 750—950 ℃、过量空气比为 1.3—1.9 时, 抗生素菌渣焚烧气体产物中的氮、硫氧化物浓度都随焚烧温度和过量空气比的增加而增加. 另外, 水蒸气的添加可促进灰分对氮、硫氧化物的捕集, 降低其排放浓度. 针对焚烧反应过程, 洪晨等^[30]使用热重分析探究抗生素菌渣与煤的混燃特性. 研究发现抗生素菌渣挥发分含量较低、含氧量较高, 易于焚烧, 可作为添加剂促进煤的焚烧, 且混合物燃尽特性随抗生素菌渣比例增加而改善.

虽然焚烧技术相对成熟, 快速减量化、无害化优势明显, 但其存在处理成本高、污染严重、资源回用率低、脱水预处理艰难等瓶颈问题, 在环境、能源问题日益受到关注的今天, 传统的焚烧技术或许不是抗生素菌渣处理的最优答案. 欧美国家相继颁布关于高温窑炉处理危险废物的指令与标准, 而我国相关领域尚空缺. 上述研究针对传统抗生素菌渣焚烧技术的缺点, 探究控制环境污染物排放、开发废物潜在价值的相应措施, 为优化抗生素菌渣工业化焚烧处理奠定理论基础.

4.1.2 水热技术

水热技术是一项适合处理高含水生物质废物的技术. 在一定温度和压力条件下, 生物质固体废弃物可通过水热技术生产生物油等产品(图 2)^[31-34]. 水热技术以热压缩水作为溶剂, 可避免加热时水分蒸发, 降低反应活化能, 减少能量消耗, 提高产物转化效率. 另外, 热压缩水还具有许多特殊的性质, 可以极大地促进水中有机物降解反应^[35], 进一步提升反应效率. 因此, 面对含水率较高的原料时, 水热技术体现出无需脱水预处理、能耗较低及转化效率较高等明显优点, 同时也可克服一些有机废物脱水过程造成的环境污染物释放问题.

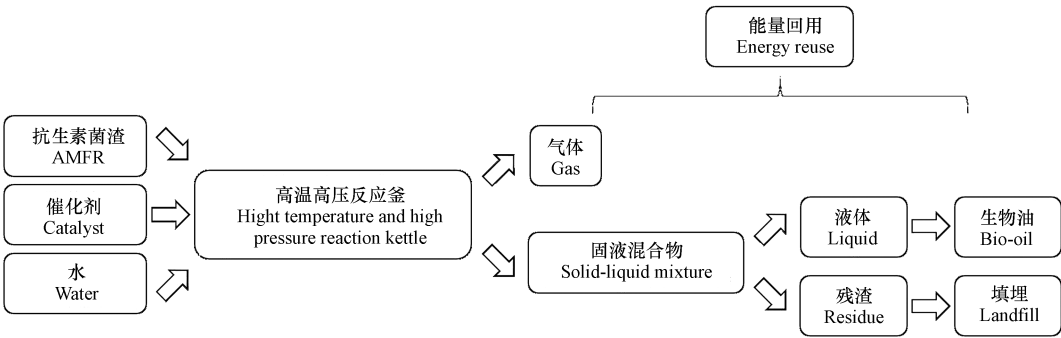


图 2 抗生素菌渣水热技术处理工艺

Fig. 2 Treatment process of hydrothermal treatment technology of AMFR

目前, 水热技术多用于处理市政污泥, 温和条件下的水热技术已被证明可有效处理高含水和高污染物浓度的城市污泥^[36-37], 可有效减少污泥的体积并回收能量. 抗生素菌渣和市政污泥都经历了发酵过程, 并且二者均含有菌丝体, 在成分上有相似之处, 因此水热技术具备处理抗生素菌渣的可行性. 但是, 抗生素菌渣和城市污泥之间也存在一定差异, 因此在进行实际应用之前, 需要对抗生素菌渣水热反应特性和产物分布进行评估. 同时水热技术需要一定的温度和压力条件, 所以其应用的可行性也受能耗和经济效益的制约.

许多学者研究了抗生素菌渣水热转化过程, 验证其无害化、资源化处理可行性. Zhuang 等^[38]通过响应面法对青霉素菌渣水热液化过程温度、时间和固体比例进行最优化探究, 实验结果表明, 温度可显著影响水热处理能量回收效果, 在水热温度为 298 ℃, 持续时间为 60 min, 总固体比为 14.85% 的最佳条件下, 青霉素菌渣水热处理生产的重油(氮化合物(36.73%)和芳香族化合物(31.07%))具有很高的能量回收效率(42.95%)和较高热量值(32.84 MJ·kg⁻¹), 由此证明青霉素菌渣可通过水热液化制备高品质生物油. Zhang 等^[39]进行了抗生素菌渣水热处理技术研究, 实验结果表明水热处理抗生素菌渣固体回收率可达 42.5%, 且可将固体产物中的含氮量降低至 5.8%. 更重要的是, 抗生素菌渣中几乎所有抗生素均在水热处理期间分解. 这进一步证明了水热技术可安全处理抗生素菌渣, 并且能够有效生产清洁的生物能源. Wang 等^[40]研究了林可霉素菌渣水热过程抗生素抗性基因和重金属的种类分布, 实验结果表明, 水热技术可去除林可霉素菌渣中的大多数抗生素抗性基因和移动遗传元素, 且水热过程中络合与沉淀作用可使重金属从弱结合转变为相对稳定的结构, 证明水热技术可通过减少抗生素抗性基因和稳定

重金属实现对抗生素菌渣的无害处理。

水热技术也可作为其他处置技术的预处理手段。水热处理过程中抗生素菌渣菌丝体外的黏性有机物受热破坏, 从而导致细胞聚集体结构分解, 提高其反应特性。此外, 抗生素菌渣中大部分的结合水, 包括间隙水、黏性水和毛细管水, 甚至是细胞间水, 经水热处理都可转化为游离水, 从而显著改善材料的机械脱水性^[41]。Li 等^[42]研究了水热预处理对抗生素菌渣厌氧消化的影响。结果表明当水热预处理温度低于 120 ℃, 沼气产量会随预处理温度和时间的增加而增加, 水热预处理温度和时间的拐点分别为 120 ℃ 和 60 min, 相应的甲烷和沼气产量可达 290 mL·g⁻¹ Vs 和 446 mL·g⁻¹ Vs。水热预处理可将抗生素菌渣的有机颗粒降解为可溶性小分子物质, 从而显著提高抗生素菌渣厌氧消化率, 促进沼气的产生。关于水热处理作为其他技术预处理手段的效果, 还需进行实验探究。

水热技术作为一种新兴的热化学处理技术, 在抗生素菌渣处理过程中不仅可有效控制环境污染物排放, 降低抗生素菌渣所造成的环境压力, 并且能够制取高品质燃料, 回收抗生素菌渣中的能量, 体现出明显的优势, 为实现抗生素菌渣的减量化、清洁化与资源化利用提供了新的思路。但水热技术也存在反应条件严苛, 处理时间较长、运行成本偏高等缺陷, 制约其进一步发展与推广。

4.1.3 热解气化技术

目前, 热解气化技术被广泛认为是 21 世纪新型固体废弃物处理技术。抗生素菌渣的热解气化过程包含许多发生在固体表面的复杂多相物理化学过程^[18], 在无氧或缺氧条件下, 抗生素菌渣中大分子有机物高温裂解为可燃性小分子气体(氢气、甲烷和一氧化碳等)、液体(甲醇、丙酮、乙酸、乙醛、焦油、溶剂油)和固定碳(焦炭、炭黑等)(图 3)。目前热解气化技术已经应用于城市污泥、城市垃圾、秸秆等生物质废物, 并且已取得了较好实际应用效果。与焚烧技术相比, 热解气化无氧或缺氧的条件从源头上减少了二噁英的产生, 且可将原料中大量重金属固定在灰渣内, 有效降低重金属排放量。采用热解气化技术处理抗生素菌渣, 其中抗生素等持久性有机污染物被有效去除, 同时生成有价值的产物, 可减轻环境负担并且实现固体废弃物资源化利用。Chen 等^[26]综合抗生素菌渣处理技术的生命周期评价、不确定性分析、安全性分析得出结论, 焚烧、热解气化、厌氧消化和填埋 4 种处理技术中, 热解气化技术对环境影响最小, 且可能量回收, 为最佳选择。因此, 发展热解气化技术是实现抗生素菌渣无害化、资源化处理的重要途径。

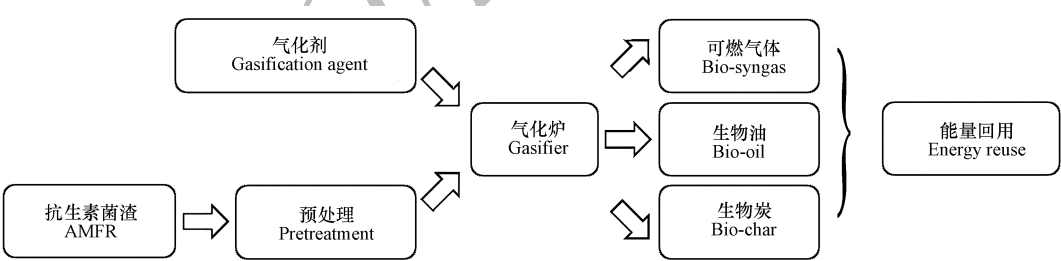


图 3 抗生素菌渣热解气化技术处理工艺
Fig.3 Treatment process of pyrolysis /gasification technology of AMFR

国内外的研究主要集中于抗生素菌渣热解气化反应机理、各种因素对于热解气化过程的影响、污染物生成、转化、迁移与释放规律以及热解气化与其他技术的耦合等。

抗生素菌渣热解气化技术尚不成熟, 明晰其反应路径、洞察其反应机理具有重要意义。以便后续研究针对反应内在转化过程实现抗生素菌渣热解气化技术的优化完善与推广使用。贡丽鹏等^[6]以差热-热重分析仪分析土霉素菌渣和青霉素菌渣热解过程, 发现固定升温速率, 随着温度的升高, 抗生素菌渣的热解大致可分为水分析出、挥发分析出和炭化的 3 个阶段。陈黎等^[15]将妥布霉素菌渣于不同温度低氧条件下高温热解制备生物炭, 发现在热解过程中抗生素菌渣氢碳比下降, 所得生物炭芳香性增强, 进一步稳定且未发现抗生素残留。尤占平等^[43]对链霉素菌渣、庆大霉素菌渣进行热解研究, 结果表明两种抗生素菌渣的热解气都属于中热值气体, 其低位热值在 10 —15 MJ·m⁻³ 之间, 通过净化可作为燃料使用, 且可彻底解决抗生素残留问题。

影响热解气化过程因素的探究主要集中在温度、反应氛围和添加剂等。焦永刚等^[16]研究了硫酸庆

大霉素菌渣热解过程三相产物随温度的变化规律. 结果表明气体产率随温度升高逐渐增加, 液体产率随温度升高先升高后降低, 其拐点为 650 °C, 生物炭产率随温度升高逐渐降低. 洪晨等^[44]采用 ESR 波谱、XPS 和 ^{13}C NMR 波谱分析了土霉素菌渣及其热解生物炭中自由基、碳官能团随热解温度的变化. 研究发现, 土霉素菌渣热解生物炭中自由基浓度在 320 °C 时达到峰值 ($1.239 \times 10^{19} \text{ spins} \cdot \text{g}^{-1}$), 且其中芳香族自由基浓度随热解温度升高逐渐升高. 同样地, 土霉素菌渣热解过程中官能团也趋于芳香化: 甲氧基、羰基及其他脂肪族基团占比显著下降, 同时芳香族基团占比升高. Liu 等^[45]将林可霉素菌渣置于二氧化碳、氮气氛围中在不同温度下进行热解, 探究气体类型及热解温度对于林可霉素菌渣含碳、含磷基团的转化及对所产生生物炭铅元素固定能力的影响. 结果表明, 700 °C 时二氧化碳氛围下所得生物炭的铅元素固定能力最强, 水溶液中铅元素固定量可达 $454 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤中铅元素固定率可达 60%. Guo 等^[46]使用热重分析方法评估土霉素菌渣热解过程, 研究不同反应氛围(氩气、空气与二氧化碳氮气混合气体)对抗生素菌渣热解特征的影响, 发现热解氛围与温度均可影响热解过程, 氩气氛围中土霉素菌渣为热解反应, 空气氛围中为焚烧与热解反应, 而二氧化碳氮气混合气体氛围中低温下为热解反应, 高温下则会引入以二氧化碳为气化剂的气化反应. 冯丽慧等^[11]以土霉素菌渣为试验样品, 采用热重分析法探究升温速率、原料粒径、添加剂(氧化钙、二氧化铈、碳酸钠)对样品热解特性及气态污染物排放规律的影响. 结果表明, 升温速率对抗生素菌渣热解过程的影响较小, 但高升温速率可加快热解反应进程; 抗生素菌渣粒径越小越有利于热解, 其热解速率越快, 反应越彻底; 添加剂可增加抗生素菌渣活性中心数量, 提高热解活性, 并有利于氮、硫元素反应完全, 进而抑制一氧化氮、二氧化氮等气态污染物的排放. 可见抗生素菌渣的类型及反应条件可影响反应过程甚至反应类型, 可满足不同情境下的需求.

抗生素菌渣中含氮量偏高, 且热解过程中氮元素会转化为氮氧化物及其前驱物(氨、氢氰酸及异氰酸), 形成酸雨、温室效应、破坏臭氧层, 也是形成大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要因素^[14]. 因此需要重点关注抗生素菌渣氮元素的迁移转化. Ma 等^[47]采用 XPS 分析了抗生素菌渣含氮官能团, 发现无机氮(铵或质子化胺)含量高于有机氮(胺或酰胺)含量. Zhu 等^[48]使用 XPS 和在线 TG-FTIR-MS 跟踪螺旋霉素菌渣、林可霉素菌渣和吉他霉素菌渣热解过程元素转化. 发现抗生素菌渣中主要的含氮物质为有机胺氮、吡咯氮、蛋白质氮及吡啶氮. XPS 结果表明, 吡咯氮和吡啶氮残留在抗生素菌渣热解产生的生物炭中, 同时生物炭中还存在更稳定的氮氧化物和季氮. TG-FTIR-MS 结果表明, 氨气和氢氰酸是主要的气态物质, 其含量会随加热速率增加而增加. Chen 等^[49]将抗生素生产过程产生的污水污泥和菌丝体残渣在间歇式固定床反应器中热解, 探究原料中氮元素至生物炭中氮元素的转化规律, 结果表明生物炭中氮元素含量随热解温度升高而显著降低, 800 °C 时生物炭中含氮量可降低至 15% 以下. 而加热速率的影响甚微. 詹昊等^[14]在水平管式反应器中快速热解青霉素菌渣和土霉素菌渣, 采用 XPS 和分光光度法定量分析抗生素菌渣热解过程中含氮官能团变化特征及其与氮氧化物前驱物的关系, 结果表明, 抗生素菌渣中含氮官能团为无机氮和蛋白质及其水解产物氮(酰胺氮、胺氮、氨基氮). 氮氧化物前驱物以氨氮为主. 含氮官能团演变过程包括: 无机氮的分解(150—250 °C)、蛋白质水解产物氮的转化(250—450 °C)、吡啶氮和吡咯氮的生成及转化(350—400 °C). 若选择合适低温区间(250—300 °C)进行热解, 抗生素菌渣中氮元素去除率可达 40%, 能量损失低于 25%, 可在保证能量回收前提下达到有效去除氮元素的目的. 抗生素菌渣属高含氮生物质固体废弃物, 明晰其热解气化反应过程中氮元素的迁移、转化规律, 对于含氮污染物的控制具有重要意义, 也为抗生素菌渣的能源化利用奠定基础.

除此以外, 也有学者利用抗生素菌渣与其他物质的共热解及各种处理技术的耦合, 激发协同效应来实现反应过程优化. Du 等^[50]使用 TG-FTIR 和动力学分析方法研究了抗生素菌渣和煤共热解过程的热行为和动力学, 发现在一定的抗生素菌渣和煤配比下, 混合物的活化能可低于抗生素菌渣和煤的活化能, 且气态产物(氨、烷烃和二氧化碳)的总产率随抗生素菌渣掺混比的增加而增加. 热解气化技术与其他热化学处理技术的耦合系统处理抗生素菌渣研究也取得一些进展. 常加富等^[51]采用热解气化联合焚烧的工艺进行试验研究, 以循环流化床气化炉和二次焚烧炉连续处理抗生素菌渣, 实现了抗生素菌渣减量化的同时产生氢气、甲烷等气态燃气, 有效去除了抗生素残留.

热解气化技术处理抗生素菌渣具有较好的抗生素脱除能力, 减量化、无害化、资源化效果好, 但是运行成本较高, 产物利用途径不明确, 且其反应过程也存在一定的污染物排放风险.

4.1.4 其他热化学处理技术

抗生素菌渣中残留的抗生素在 100 ℃ 左右便可消解,因此可考虑较低温,较经济的烘焙技术对其进行无害化处理,烘焙^[52-53]是一种在常压下 200—300 ℃ 的热化学处理技术,可脱除生物质原料中的大部分水分及部分含氧挥发分,使其能量密度提高 30% 左右,得到类似于煤的固体燃料. 抗生素菌渣经烘焙处理不仅可去除抗生素残留,消除其生物危险性,还能够增强其可燃性,使其更加适用于气化、焚烧或混燃处理.

4.2 非热化学处理技术

4.2.1 辐照技术

辐照技术是一项新兴技术,是借助高能量、强穿透性射线与原料发生反应,实现消毒、灭菌、降解有害物质、抑制或促进生长、改变原料性状的目的. Hyun 等^[54]研究了伽马射线辐照对四环素、磺胺二甲嘧啶和林可霉素的降解去除效果,发现伽马射线具有良好的抗生素降解作用. Csay 等^[55]研究了辐照剂量对氯霉素降解效果的影响,结果表明,辐照剂量在 15—100 kGy 范围时,辐照剂量越大,降解产物越多,降解效果越好. Sanchez-Polo 等^[56]研究了伽马射线对于废水及饮用水中抗生素的降解效果,结果表明辐照剂量的增加可促进硝基咪唑类抗生素的降解,且酸性条件下可达到更好的降解效果,但辐照效率会随辐照时间延长而逐渐降低. 谢芳等^[57]运用 HPLC 及 LCMSMS 研究了水溶液中氯霉素的辐照降解规律及其产物,并将氯霉素降解率和吸收剂量、初始浓度的关系拟合为指数方程,分析得到产物的准分子离子质量与物质结构. 辐照技术适应性强,无需化学催化剂,无二次污染,可广泛应用于污染物的降解. 但该技术仍处于起步阶段,还需深入研究开发,这为抗生素菌渣无害化处理提供了新的潜在途径.

4.2.2 肥料化技术

抗生素菌渣富含多种有机物及氮、磷、钾等多种微量元素,蛋白质含量尤高,适合生产有机肥料. 当抗生素菌渣产量较小时,可采取自然晾晒制作肥料;产量较大时,需借助肥料化技术,以消除抗生素为前提,采用合适的处理工艺实现大规模抗生素菌渣资源化. 微生物发酵可完全破坏抗生素活性,将抗生素菌渣安全转化为有机肥料,此类有机肥不仅能提高土壤肥力,还能保证农产品品质安全. 邓良斌等^[58]研究和开发了一种适用于抗生素菌渣无害化处理的固体发酵装置,满足含水率高、黏度大的抗生素菌渣无害化处理要求. 李路平等^[59]利用抗生素菌渣与其他制药行业废物混合发酵制得有机肥料,可有效实现玉米、水稻、芹菜等作物增产. 平然等^[17]对吉他霉素菌渣和螺旋霉素菌渣通过高效复合资源化利用技术生产有机肥,并进行理化特性研究. 结果表明,吉他霉素菌渣和螺旋霉素菌渣有机肥酸碱性都接近中性,总养分含量稳定,两种有机肥料均未检测出抗生素残留,可匹配大部分作物生长条件. 目前抗生素菌渣肥料化处理面临的主要难题是发酵菌和原料的比例控制问题、发酵缓慢问题、氨态氮空气污染问题及重金属污染风险问题等,合理解决问题、优化工艺才可为抗生素菌渣肥料化技术提供发展可能性.

4.2.3 厌氧消化技术

厌氧消化技术可有效处理抗生素菌渣. 抗生素菌渣中有机物含量达 90%,厌氧消化可将低品位的抗生素菌渣转化为高品位的沼气、沼肥,且能够消除抗生素^[60],得到富含氧化钾、氮等成分且无生物毒性的沼渣,可作为有机肥使用. 苏建文等^[61]在中温条件(35 ℃)下对红霉素菌渣进行单级厌氧消化,可得到较高的沼气产能并可有效避免环境污染. 孙效新等^[62]研究证明青霉素菌渣、链霉素菌渣、土霉素菌渣和麦迪霉素菌渣等均可通过厌氧消化制取沼气. 李士兰等^[63]以卡那霉素菌渣和酒糟为原料混合厌氧消化制取沼气,使两种废物得以重新利用. 何品晶等^[64]探究了林可霉素菌渣中林可霉素浓度对其厌氧消化过程的影响,发现林可霉素浓度升高可加剧厌氧消化抑制程度,当其浓度为 100 mg·L⁻¹时抑制程度达到峰值(72%). 徐颂等^[65]通过中温厌氧消化摇瓶实验研究林可霉素菌渣接种比和含固率对气体产量的影响,结果表明,低含固率、高接种比为甲烷产生的最佳条件. 但总体而言,抗生素菌渣的厌氧消化技术环境要求苛刻,成本高,不利于广泛推广.

4.2.4 堆肥技术

目前针对抗生素菌渣的堆肥技术研究呈增多趋势,且其工艺模式日益成熟^[66-67]. 堆肥技术可大批量处理抗生素菌渣,但是若技术环节控制不当,会导致抗生素的过量排放,危害环境甚至引发生态危机. Ramaswamy 等^[68]以甘草及残留盐霉素的鸡粪为原料进行混合堆肥,证明堆肥技术可有效降低粪肥中的

盐霉素含量,并可保证肥料肥力.张红娟等^[69]通过林可霉素菌渣与牛粪联合堆肥实验,发现其产品对植物基本无毒害作用.抗生素菌渣被列为危险废物后,其堆肥技术的工艺升级引起了广泛关注,以得到更理想的堆肥效果,获得无抗生素残留的产品,实现抗生素菌渣高效无害化处理^[70].目前抗生素菌渣堆肥技术面临的主要难题是抗生素菌渣的筛选问题,需进行大量实验探究满足堆肥灭活条件的抗生素种类,其堆肥产物还需经抗生素检测鉴定后才可投入使用.此外,抗生素菌渣堆肥技术尾气净化问题、效率提升问题也阻碍了其进一步发展.抗生素菌渣与市政污泥、动物粪便等混合堆肥可能是未来发展方向之一.

4.2.5 生物吸附剂制备技术

目前全球活性炭等吸附剂供不应求,迫切需要找寻价格低廉的加工原料.抗生素菌渣种类有机物丰富,可用于制备生物吸附剂.唐海峰等^[71]以红霉素菌渣为原料制得吸附材料,并研究其对含铅离子废水的吸附效果,结果证明抗生素菌渣制取吸附材料的可行性.占金宝等^[72]将青霉素菌渣加工为分子印迹吸附膜,并探究其对铬离子的吸附特性,结果发现其吸附容量可达 $65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附效果良好.胡波等^[73]则将青霉素菌渣改性得到吸附剂,用于吸附废水中高浓度镍离子,并可解吸重复使用.吸附材料技术是一种新兴工艺,社会认可度较低,但这项技术具备很大政策支持,发展前景广阔.

4.2.6 其他非热化学处理技术

安全填埋技术可解决抗生素菌渣潜在的生物安全性问题,但由于抗生素菌渣高含水率、富含有机物的特点,若将其直接填埋,抗生素菌渣易发酵产生二次污染.抗生素菌渣的安全填埋需要繁琐的前处理过程,且占用大量土地资源,填埋后维护费用较高,导致整体成本较高.所以采用安全填埋技术的制药企业较少.

饲料化技术,抗生素菌渣所制饲料中优质蛋白质、多种微量元素及抗生素有助于禽畜的生长,但可造成抗生素在禽畜甚至人体内残留.随着人们健康观念的提升,抗生素菌渣被列为危险废物之后,其饲料化技术在新制定的环境保护法中就被严格禁止.若要重启该领域,需重点关注残留抗生素的降解,准确评估所得产品的潜在风险和适用领域.

提取活性物质,抗生素菌渣中富含核酸、蛋白质、壳聚糖、麦角固醇等多种具有回用价值的成分,可经分离提纯后进行工业应用.但该资源化方法问题在于活性物质提取率较低,且现阶段缺乏对提取产物毒性的分析评估,提取活性物质后所剩固体残渣的处理利用途径尚不明晰.

制备水煤浆技术,水煤浆作为新时期一种半流体能源,是煤代油技术找寻过程中产生的新型燃料,其成分包括添加剂、煤粉、水等.抗生素菌渣制备水煤浆技术可使产品保持煤炭原有的特性,并可有效消除抗生素菌渣中抗生素残留,解决全球面临的能源匮乏问题.

制备酵母膏(粉)技术将抗生素菌渣发酵转化为酵母膏(粉),并在制药工艺流程中代替传统酵母膏(粉).制备酵母膏(粉)代用品技术既可降低制药成本,也有效解决了抗生素菌渣处理的难题.

以上各抗生素菌渣非热处理技术各有优点,但也存在处理规模小、转化周期长、反应环境严苛、实践应用缺乏等难以突破的问题.抗生素菌渣作为危险废物,在非热处理过程中会不可避免地产生排放各类环境污染物质,损害生物体健康,破坏生态环境.所以抗生素菌渣非热处理技术还需进一步研究完善.

5 结论与展望(Conclusion and perspective)

我国制药行业迅猛发展,公民环保意识也不断提高,制药工艺中所产生废弃物的安全处理成为当下不可忽视的难题.抗生素菌渣是生产抗生素类药物工艺流程中产生的固体废弃物,处理难度大,且属于危险废物,其处理具有广阔的发展前景以及重要的研究意义.为缓解抗生素菌渣排放造成的环境压力,并实现能量回收利用,制药企业亟需研究开发合理有效的抗生素菌渣无害化、资源化处理工艺.

本文对目前抗生素菌渣处理技术进行了总结,综述了各项工艺的技术特点、研究现状、优势和缺陷等信息,为抗生素菌渣污染消除以及能源化转化利用提供借鉴.总体来说,热化学处理技术优势明显,可满足大规模抗生素菌渣处理要求.焚烧技术工艺成熟,但其应用也因污染重、成本高等缺点受限,未来应综合考虑其技术特点与发展趋势,选用适当的干燥预处理手段并探究焚烧与高温窑炉共处置技术的发展可能性;水热技术契合抗生素菌渣含水率高、脱水性差的特点,可降低能耗,提高转化效率,后续的研究

究应深入分析氮、硫元素及各类重金属元素在水热过程中的迁移与转化机理,重点探究不同种类抗生素菌渣水热处理效果的差异,明晰系统工艺的环境效益与能耗可行性;热解气化技术可有效抑制抗生素菌渣处理过程中二噁英、重金属、抗生素等环境污染物的排放,环境影响较小,且其产物也具有较高的利用价值,未来研究的重点应聚焦于降低系统能耗、减少污染物形成排放,以及产物的提质利用。

抗生素菌渣的科学处理与能量回收,还需综合考虑多方面因素:

技术方面,抗生素菌渣处理技术复杂多样,不同技术之间也因其处理条件、作用机理的不同而优劣各异,详见表 4。在实践应用过程中,需结合原料具体性质、预处理情况、环境需求、投入费用、处理时限要求,以及下游产业等因素,确定合适的处理技术。综合考虑,笔者认为采用烘焙作为预处理,耦合焚烧、热解气化或发酵技术,或许是一种更为安全且行之有效的抗生素菌渣处理方案。未来建议实现“热化学处理技术为主,非热化学处理技术为辅”的工艺模式,优化完善热化学处理技术,拓宽处理渠道,开放资源化思路,实现大规模抗生素菌渣的安全处理。科学理论的进步及技术手段的丰富将促进抗生素菌渣处理技术的不断创新,实现处理工艺多元化。

表 4 抗生素菌渣处理技术优缺点比较
Table 4 Comparison of advantages and disadvantages of AMFR technology

技术 Technology	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
焚烧技术	技术相对成熟、可实现抗生素菌渣快速减量化、无害化,减容效果好	处理成本高、环境污染严重、资源回用率低、脱水预处理艰难
水热技术	反应活化能较低、无需脱水预处理、能耗较低,产物转化效率较高,资源化效果明显、环境污染较小	运行成本较高、反应条件严苛、处理时间较长
热解气化技术	二噁英、重金属等排放量低,环境影响较小、可生产高品质燃料,资源化效果明显	技术尚不成熟、运行成本较高、产物利用途径不明确、存在一定环境风险
烘焙技术	反应条件较温和、成本较低、预处理效果显著	难以实现抗生素菌渣彻底处理,需耦合其他技术
辐照技术	反应条件温和、适应性强、无需化学催化剂、无二次污染、可实现抗生素菌渣大规模资源化处理	技术尚不成熟、反应机理研究与产物分析欠缺、应用实例较少
肥料化技术	可实现抗生素菌渣资源化处理,产品可使土壤无害增肥	发酵菌和原料配比复杂、发酵缓慢、空气及重金属污染严重
厌氧消化技术	可降解抗生素、资源化效果明显	反应环境要求苛刻、成本较高
堆肥技术	工艺模式成熟、处理量大、可实现抗生素菌渣资源化处理	技术普适性较低、存在环境风险,处理效率较低
生物吸附剂制备技术	资源化效果明显、具备政策支持,发展前景广阔	工艺尚不成熟、社会认可度较低
安全填埋技术	可解决抗生素菌渣生物安全性问题、处理速度快	资源浪费严重、前处理过程繁琐、处理成本较高
饲料化技术	可一定程度上实现抗生素菌渣资源化处理	易造成抗生素在禽畜甚至人体内残留,已被法律禁止
提取活性物质	可一定程度上实现抗生素菌渣资源化处理	能量回收效率较低,提取产物存在安全风险
制备水煤浆技术	可一定程度上实现抗生素菌渣资源化处理,缓解当下能源压力	工艺尚不成熟,缺乏实践应用
制备酵母膏(粉)技术	可一定程度上实现抗生素菌渣资源化处理	工艺尚不成熟,缺乏实践应用

政策方面,目前污染物排放标准、相关安全性评价标准及环保技术规范空缺,导致制药企业难以设计制定相应的抗生素菌渣处理工艺,严重阻碍了抗生素菌渣处理的进一步发展。因此建立完善的行业标准,健全相关法律法规对于制药企业的发展具有重要意义。

社会环境方面,政府需严格监督管理抗生素菌渣等制药废弃物处理全流程中污染物的排放情况,落实制药废弃物处理、运输、贮存等基础设施建设,鼓励环保投资,获取经济效益与环境效益的统一。此外,相关部门需加强对公民尤其是制药企业员工关于制药危险废物方面知识的宣讲普及,进一步提升全行业乃至全社会的安全意识及危险废物处理意识。由此可形成良好的社会氛围,解决制药工艺中环境污染

与资源浪费的问题,推动制药行业繁荣发展.

参考文献 (References)

- [1] 李再兴, 田宝阔, 左剑恶, 等. 抗生素菌渣处理处置技术进展[J]. 环境工程, 2012, 30(2): 72-75.
LI Z X, TIAN B K, ZUO J E, et al. Progress in treatment and disposal technology of antibiotic bacterial residues[J]. Environmental Engineering, 2012, 30(2): 72-75 (in Chinese).
- [2] 袁梓涵, 尹杰, 尹艳山, 等. 造纸污泥热化学处理的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2019, 34(2): 60-65.
YUAN Z H, YIN J, YIN Y S, et al. Research progress in thermochemical conversion of paper sludge[J]. Transaction of China Pulp and Paper, 2019, 34(2): 60-65 (in Chinese).
- [3] 安淼, 袁国安, 夏旻. 废弃物热化学处理方法的多角度对比分析[J]. 环境与可持续发展, 2018, 43(4): 151-154.
AN M, YUAN G A, XIA M. Comparison of thermochemical technologies for waste treatment[J]. Environment and Sustainable Development, 2018, 43(4): 151-154 (in Chinese).
- [4] 苏毅, 朱惠春, 张金亮, 等. 城市垃圾热化学转化处理技术进展与应用[J]. 工业锅炉, 2015(1): 7-14.
SU Y, ZHU H C, ZHANG J L, et al. Progress and application of thermochemical treatment technology for municiple solid waste[J]. Industrial Boilers, 2015(1): 7-14 (in Chinese).
- [5] BEN Y J, FU C X, HU M, et al. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review[J]. Environmental Research, 2019, 169: 483-493.
- [6] 贡丽鹏, 郭斌, 任爱玲, 等. 抗生素菌渣理化特性[J]. 河北科技大学学报, 2012, 33(2): 190-196.
GONG L P, GUO B, REN A L, et al. Physical and chemical properties of antibiotics bacterial residue[J]. Journal of University of Science and Technology, 2012, 33(2): 190-196 (in Chinese).
- [7] 李海源. 水稻秸秆营养穴盘微波热风联合干燥工艺研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2019.
LI H Y. Study on microwave hot air combined drying technology of rice straw nutrition plug plate [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2019 (in Chinese).
- [8] 侯善策. 堆肥物料含水率在线检测系统的优化及试验验证[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2018.
HOU S C. Optimization and experimental verification of on-line detection system for moisture content of compost materials [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2018 (in Chinese).
- [9] 田纯焱. 畜禽粪便好氧堆肥处理及高效复合肥肥效的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
TIAN C Y. Study on aerobic composting of livestock and poultry manure and fertilizer efficiency of high-efficiency compound fertilizer [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011 (in Chinese).
- [10] 邹书娟, 王一迪, 张均雅, 等. 抗生素菌渣理化性质分析[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 47-52.
ZOU S J, WANG Y D, ZHANG J Y, et al. Analysis of physical and chemical properties of antibiotic bacterial residue[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(S1): 47-52 (in Chinese).
- [11] 冯丽慧, 邢奕, 杨鹏宇. 抗生素菌渣热解及气态污染物排放特性的研究[J]. 安全与环境工程, 2018, 25(4): 89-96.
FENG L G, XING Y, YANG P Y. Characteristics of pyrolysis and gaseous pollutant emissions of antibiotic bacterial residue[J]. Safety and Environmental Engineering, 2018, 25(4): 89-96 (in Chinese).
- [12] 刘朝霞, 牛文娟, 楚合营, 等. 秸秆热解工艺优化与生物炭理化特性分析[J]. 农业工程学报, 2018, 34(5): 196-203.
LIU C X, NIU W J, CHU H Y, et al. Process optimization for straws pyrolysis and analysis of biochar physiochemical properties[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(5): 196-203 (in Chinese).
- [13] 蔡鹏瑶, 黄光群, 韩鲁佳. 不同畜禽粪便的热解特性及反应动力学[J]. 中国农业大学学报, 2012, 17(5): 112-117.
CAI P Y, HUANG G Q, HAN L J. Characteristics and kinetics of pyrolysis for animal manures[J]. Journal of China Agricultural University, 2012, 17(5): 112-117 (in Chinese).
- [14] 詹昊, 林均衡, 黄艳琴, 等. 抗生素菌渣热解 N 官能团变化特征及其与 NO_x 前驱物关系研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(10): 1219-1229.
ZHAN H, LIN J H, HUANG Y Q, et al. Evolution of nitrogen functionalities and their relation to NO_x precursors during pyrolysis of antibiotic mycelia wastes[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(10): 1219-1229 (in Chinese).
- [15] 陈黎, 孔祥生, 刘秋新, 等. 抗生素菌渣生物炭的制备及特性[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(6): 128-133.
CHEN L, KONG X S, LIU Q X, et al. Preparation and characteristics of biochars produced from antibiotic bacterial residues[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(6): 128-133 (in Chinese).
- [16] 焦永刚, 马长捷, 李敏霞. 热解法处理抗生素发酵残渣的研究初探[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(5): 36-37.
JIAO Y G, MA C J, LI M X. The study of antibiotic fermentation residue treatment by pyrolysis[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2011, 37(5): 36-37 (in Chinese).
- [17] 平然, 任爱玲, 田书磊, 等. 两种抗生素菌渣经 SEA-CBS 技术处理后的肥料特性[J]. 环境科学研究, 2019, 32(11): 1945-1951.
PING R, REN A L, TIAN S L, et al. Fertilizer characteristics of two kinds of antibiotic bacterial residues treated by SEA-CBS technology

- [J]. Research of Environment Sciences, 2019, 32(11): 1945-1951 (in Chinese).
- [18] 陈黎, 孔祥生, 刘秋新, 等. 妥布霉素菌渣的理化性质及危害[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(9): 30-35.
CHEN L, KONG X S, LIU Q X, et al. Physical and chemical properties and harm of tobramycin bacterial residues[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(9): 30-35 (in Chinese).
- [19] 陈小娟. 重金属危险废物的药剂稳定化及其机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
CHEN X J. Study on stabilization and mechanism of heavy metal hazardous waste [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2004 (in Chinese).
- [20] 曹盼, 宋思奇, 刘惠玲. 氨基糖苷类抗生素菌渣残留检测方法 with 资源化研究进展[J]. 环境保护科学, 2018, 44(4): 121-126.
CAO P, SONG S Q, LIU H L. Research progress in residue detection methods and resource recovery of aminoglycoside antibiotic residue [J]. Environmental Protection Science, 2018, 44(4): 121-126 (in Chinese).
- [21] HERNANDO M D, MEZCUA M, FERNÁNDEZ-ALBA A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. Talanta, 2006, 69(2): 334-342.
- [22] WATKINSON A J, MURBY E J, KOLPIN D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(8): 2711-2723.
- [23] 史晓, 卜庆伟, 吴东奎, 等. 地表水中 10 种抗生素 SPE-HPLC-MS/MS 检测方法的建立[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1075-1083.
SHI X, BU Q W, WU D K, et al. Simultaneous determination of 10 antibiotic residues in surface water by SPE-HPLC-MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1075-1083 (in Chinese).
- [24] LUO Y, XU L, RYSZ M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [25] 宋淑敏, 张翔宇, 周佳虹, 等. 超高效液相色谱串联质谱法同时测定城市污水处理厂污泥中 12 种抗生素[J]. 环境化学, 2017, 36(09): 1923-1931.
SONG S M, ZHANG X Y, ZHOU J H, et al. Simultaneous determination of 12 antibiotics in sewage sludge by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(9): 1923-1931 (in Chinese).
- [26] CHEN W, GENG Y, HONG J L, et al. Life cycle assessment of antibiotic mycelial residues management in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 830-838.
- [27] SHAO J A, YAN R, CHEN H P, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge by thermogravimetry fourier transform infrared analysis[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 38-45.
- [28] JIANG X G, FENG Y H, LV G J, et al. Bioferment residue: TG-FTIR study and cocombustion in a MSW incineration plant[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(24): 13539-13544.
- [29] ZHANG G Y, LIU H, GE Y X, et al. Gaseous emission and ash characteristics from combustion of high ash content antibiotic mycelial residue in fluidized bed and the impact of additional water vapor[J]. Fuel, 2017, 202: 66-77.
- [30] 洪晨, 杨强, 王志强, 等. 抗生素菌渣与煤混合燃烧特性及其动力学分析[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 360-368.
HONG C, YANG Q, WANG Z Q, et al. Co-combustion characteristics and kinetics analysis of antibiotic bacterial residue and coal[J]. CIESC Journal, 2017, 68(1): 360-368 (in Chinese).
- [31] CHAKRABORTY M, MIAO C, MCDONALD A, et al. Concomitant extraction of bio-oil and value added polysaccharides from *Chlorella sorokiniana* using a unique sequential hydrothermal extraction technology[J]. Fuel, 2012, 95: 63-70.
- [32] SONG W H, WANG S Z, GUO Y, et al. Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of waste *Cyanophyta* biomass: Influence of process variables and their interactions on the product distributions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(31): 20361-20374.
- [33] WANG L P, LI A M, CHANG Y Z. Relationship between enhanced dewaterability and structural properties of hydrothermal sludge after hydrothermal treatment of excess sludge[J]. Water Research, 2017, 112: 72-82.
- [34] ZHUANG X Z, HUANG Y Q, SONG Y P, et al. The transformation pathways of nitrogen in sewage sludge during hydrothermal treatment [J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 463-470.
- [35] TOOR S S, ROSENDAHL L, RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies[J]. Energy, 2011, 36(5): 2328-2342.
- [36] MENG D W, JIANG Z L, KUNIO Y, et al. The effect of operation parameters on the hydrothermal drying treatment[J]. Renewable Energy, 2012, 42: 90-94.
- [37] NEYENS E, BAEYENS J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1): 51-67.
- [38] ZHUANG X Z, ZHAN H, SONG Y P, et al. Reutilization potential of antibiotic wastes via hydrothermal liquefaction (HTL): Bio-oil and aqueous phase characteristics[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(5): 1537-1547.
- [39] ZHANG G Y, MA D C, PENG C N, et al. Process characteristics of hydrothermal treatment of antibiotic residue for solid biofuel[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 252: 230-238.
- [40] WANG M M, LIU H L, CHENG X M, et al. Hydrothermal treatment of lincomycin mycelial residues: Antibiotic resistance genes reduction

- and heavy metals immobilization[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 143-149.
- [41] NEYENS E, BAEYENS J, DEWIL R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 106(2): 83-92.
- [42] LI C X, ZHANG G Y, ZHANG Z K, et al. Hydrothermal pretreatment for biogas production from anaerobic digestion of antibiotic mycelial residue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 530-537.
- [43] 尤占平, 郝长生, 焦永刚, 等. 两种抗生素菌渣热解及燃烧特性对比研究[J]. *工业安全与环保*, 2016, 42(5): 41-43.
YOU Z P, HAO C S, JIAO Y G, et al. Pyrolysis and combustion characteristics comparison studies of two kinds of antibiotic residues[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2016, 42(5): 41-43 (in Chinese).
- [44] 洪晨, 王志强, 邢奕, 等. 热解温度对土霉素菌渣焦炭化学性质的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1058-1065.
HONG C, WANG Z Q, XING Y, et al. Effect of temperature on chemical properties of chars in terramycin ferment residue paralytic process[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(3): 1058-1065 (in Chinese).
- [45] LIU Y C, ZHU X D, WEI X C, et al. CO₂ activation promotes available carbonate and phosphorus of antibiotic mycelial fermentation residue-derived biochar support for increased lead immobilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1101-1107.
- [46] GUO J L, ZHENG L, LI F Z, et al. Thermal decomposition of antibiotic mycelial fermentation residues in Ar, air, and CO₂-N₂ atmospheres by TG-FTIR method[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137(6): 2053-2060.
- [47] MA D C, ZHANG G Y, AREEPRASERT C, et al. Characterization of NO emission in combustion of hydrothermally treated antibiotic mycelial residue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 708-715.
- [48] ZHU X D, YANG S J, WANG L, et al. Tracking the conversion of nitrogen during pyrolysis of antibiotic mycelial fermentation residues using XPS and TG-FTIR-MS technology[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 20-27.
- [49] CHEN H F, WANG Y, XU G W, et al. Fuel-N evolution during the pyrolysis of industrial biomass wastes with high nitrogen content[J]. *Energies*, 2012, 5(12): 5418-5438.
- [50] DU Y Y, JIANG X G, LV G J, et al. Thermal behavior and kinetics of bio-ferment residue/coal blends during co-pyrolysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 88: 459-463.
- [51] 常加富, 张屹, 霍燕, 等. 抗生素菌渣气化燃烧试验研究[J]. *化工管理*, 2019(28): 98-99.
CHANG J F, ZHANG Q, HUO Y, et al. Experimental study on pyrolysis gasification and combustion of antibiotic mycelial dregs[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2019(28): 98-99 (in Chinese).
- [52] 辛善志, 黄芳, 刘晓辉, 等. 烘焙中药渣的热解与燃烧特性及其动力学分析[J]. *化工学报*, 2019, 70(8): 3142-3150.
XIN S Z, HUANG F, LIU X Y, et al. Pyrolysis and combustion characteristics and kinetics of torrefied traditional Chinese medicine waste [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(8): 3142-3150 (in Chinese).
- [53] 张雨, 徐佳佳, 马中青, 等. 烘焙预处理对方竹热解产物特性的影响[J]. *浙江农林大学学报*, 2019, 36(5): 981-989.
ZHANG Y, XU J J, MA Z Q, et al. Pretreatment on characteristics of pyrolysis products for small diameter sympodial bamboo with torrefaction[J]. *Journal of Zhejiang A & F University*, 2019, 36(5): 981-989 (in Chinese).
- [54] KIM H Y, YU S H, LEE M J, et al. Radiolysis of selected antibiotics and their toxic effects on various aquatic organisms[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78(4): 267-272.
- [55] CSAY T, RACZ G, TAKACS E, et al. Radiation induced degradation of pharmaceutical residues in water; Chloramphenicol [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81(9): 1489-1494.
- [56] SANCHEZ-POLO M, LOPEZ-PENALVER J, PRADOS-JOYA G, et al. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(16): 4028-4036.
- [57] 谢芳, 哈益明, 王锋, 等. γ 射线辐照水溶液中氯霉素的降解研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2008(3): 151-156.
XIE F, HA Y M, WANG F, et al. Studies on γ -irradiation-induced-degradation of chloramphenicol in aqueous solution [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2008(3): 151-156 (in Chinese).
- [58] 邓良斌, 颜武华. 一种基于无害化处理的抗生素菌渣固体发酵装置的开发[J]. *福建轻纺*, 2019(5): 26-30.
DENG L B, YAN W H. Development of a solid fermentation device for antibiotic bacteria residue based on harmless treatment [J]. *The Light & Textile Industries of Fujian*, 2019(5): 26-30 (in Chinese).
- [59] 李路平, 李俊玲, 杜黎君. 制药行业下脚料生产有机肥的质量评价[J]. *河南科技学院学报*, 2009, 37(3): 29-31.
LI L P, LI J L, DU L J. Quality evaluation and prospect analysis of production organic fertilizer by spent material in pharmaceutical industry in Xinjiang[J]. *Journal of Henan Institute of Science and Technology*, 2009, 37(3): 29-31 (in Chinese).
- [60] 郑佳伦, 刘超翔, 刘琳, 等. 畜禽养殖业主要废弃物处理工艺消除抗生素研究进展[J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 37-47.
DENG J L, LIU C X, LIU L, et al. Removal of antibiotics in waste and wastewater treatment facilities of animal breeding industry; A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 37-47 (in Chinese).
- [61] 苏建文, 王俊超, 许尚营, 等. 红霉素菌渣厌氧消化实验研究[J]. *中国沼气*, 2013, 31(5): 25-28.
SU J W, WANG J C, XU S Y, et al. Anaerobic digestion of bacterial residues from erythromycin production[J]. *China Biogas*, 2013, 31(5): 25-28 (in Chinese).
- [62] 孙效新, 黄栋, 李建民, 等. 抗生素废菌渣厌氧生物处理试验研究[J]. *中国沼气*, 1990(3): 11-14.

- SUN X X, HUANG D, LI J M, et al. Study on the treatment of sewage of antibiotic mycelium by anaerobic digestion[J]. China Biogas, 1990(3): 11-14 (in Chinese).
- [63] 李士兰, 何辰庆. 以卡娜霉素制药废渣和酒糟为原料制取沼气发酵条件的研究[J]. 微生物学杂志, 1988(2): 11-15.
LI S L, HE C Q. A study of biogas formation of distillers' s grains and residue of kanamycin fermentation[J]. Journal of Microbiology, 1988(2): 11-15 (in Chinese).
- [64] 何品晶, 管冬兴, 吴铎, 等. 氨氮和林可霉素对有机物厌氧消化的抑制效应[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1389-1394.
HE P J, GUAN D X, WU D, et al. Inhibitory effect of ammonia and lincomycin on anaerobic digestion[J]. CIESC Journal, 2011, 62(5): 1389-1394 (in Chinese).
- [65] 徐颂, 吴铎, 吕凡, 等. 含固率和接种比对林可霉素菌渣厌氧消化的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30(3): 362-368.
XU S, WU D, LV F, et al. Influence of total solid content and ratio of inoculum to substrate on anaerobic digestion of lincomycin biowaste[J]. China Environmental Science, 2010, 30(3): 362-368 (in Chinese).
- [66] 李维华, 赵君, 车畅. 四环素类抗生素对堆肥腐熟度的影响[J]. 黑龙江医药, 2013, 26(2): 244-246.
LI W H, ZHAO J, CHE C. Influence of tetracycline for composting[J]. Heilongjiang Medicine Journal, 2013, 26(2): 244-246 (in Chinese).
- [67] 王桂珍, 李兆君, 张树清, 等. 土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 795-803.
WANG G Z, LI Z J, ZHANG S Q, et al. Degradation of oxytetracycline in chicken feces aerobic-composting and its effects on their related parameters[J]. Environmental Science, 2013, 34(2): 795-803 (in Chinese).
- [68] RAMASWAMY J, PRASHER S O, PATEL R M, et al. The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(7): 2294-2299.
- [69] 张红娟, 郭夏丽, 王岩. 林可霉素菌渣与牛粪联合堆肥实验研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 231-234.
ZHANG H J, GUO X L, WANG Y. Study on composting of lincomycin fermentation dregs and cattle manure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(1): 231-234 (in Chinese).
- [70] 何鲁波, 李新新, 黄周珍. 抗生素制药菌渣处理技术[J]. 畜牧兽医科学(电子版), 2019(6): 53-54.
HE L B, LI X X, HUANG Z Z. Antibiotic bacterium residue treatment technology [J]. Graziery Veterinary Science(Electronic Version), 2019(6): 53-54 (in Chinese).
- [71] 唐海峰, 王俊峰. 制红霉素废渣吸附水中 Pb^{2+} 的试验研究[J]. 金属矿山, 2011(8): 155-158.
TANG H F, WANG J F. Experimental research on adsorption of Pb^{2+} by erythromycin pharmaceutical waste residues[J]. Mental Mine, 2011(8): 155-158 (in Chinese).
- [72] 占金宝, 苏海佳. 青霉菌丝体分子印迹吸附膜对 $Cr(III)$ 的吸附性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(4): 94-97.
ZHAN J B, SU H J. Adsorption of $Cr(III)$ by a membrane molecularly imprinted with penicillium mycelium[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition), 2010, 37(4): 94-97 (in Chinese).
- [73] 胡波, 苏海佳, 谭天伟. 改性菌丝体对 Ni^{2+} 的吸附特性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003(10): 23-26.
HU B, SU H J, TAN T W. Study of adsorption property of modified mycelial biomass to Ni^{2+} [J]. Technologies and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003(10): 23-26 (in Chinese).