

# 污泥臭氧原位减量工艺中抗生素的去除

汪鲁<sup>1,2</sup>, 贲伟伟<sup>1</sup>, 李彦刚<sup>1</sup>, 强志民<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所海洋渔业环境与生物修复实验室, 青岛 266071)

**摘要:** 建立了两套小试规模的序批式反应器, 一套作为污泥臭氧原位减量系统, 另一套作为控制系统. 通过两系统的长期运行(90 d)考察了污泥臭氧原位减量工艺对 9 种典型抗生素(四环素、土霉素、强力霉素、诺氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、恩诺沙星和阿奇霉素)的去除效果. 结果表明, 进水中目标抗生素的存在(9 种抗生素各  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )并未对活性污泥去除 COD、总氮、氨氮和总磷的效果产生显著影响. 污泥臭氧原位减量系统出水中目标抗生素浓度在运行期间保持相对稳定, 且与控制系统接近; 但污泥中目标抗生素浓度则显著低于控制系统. 质量衡算表明目标抗生素在两系统内的输入和输出逐渐达到平衡, 臭氧降解和剩余污泥排放分别为减量和控制系统中目标抗生素的主要去除途径. 污泥臭氧处理单元可以降低减量系统入水中 83% 的目标抗生素, 而控制系统入水中 82% 的目标抗生素则随剩余污泥排放. 因此, 污泥臭氧原位减量工艺可以明显削减活性污泥系统中抗生素的排放, 具有重要的实际意义.

**关键词:** 活性污泥工艺; 臭氧; 污泥原位减量; 磷回收; 抗生素

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1739-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201708229

## Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process

WANG Lu<sup>1,2</sup>, BEN Wei-wei<sup>1</sup>, LI Yan-gang<sup>1</sup>, QIANG Zhi-min<sup>1\*</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Marine Fishery Environment and Bioremediation Laboratory, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Two sequencing batch reactors were established at bench-scale, with one used as an in-situ sludge ozone-reduction system and the other as a control system. Both systems were continuously operated for 90 days to comparatively investigate the elimination of nine typical antibiotics (i. e., tetracycline, oxytetracycline, doxytetracycline, norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacin, lomefloxacin, enrofloxacin, and azithromycin) during the in-situ sludge ozone-reduction process. Results indicated that the presence of target antibiotics in the influent ( $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  each) had an insignificant influence on the removal of COD, total nitrogen, ammonia, and total phosphorus by the activated sludge. The antibiotic concentrations in the effluent of the reduction system remained fairly stable over the entire operation period, and were similar to those in the effluent of the control system; however, the antibiotic concentrations in the sludge of the reduction system were obviously lower than those in the control system sludge. Mass balance calculations revealed that the input and output of target antibiotics gradually approached balance in both the systems. Ozone degradation and excess sludge discharge were the main pathways for target antibiotic removal in the reduction and the control systems, respectively. The influent antibiotics could be degraded by 83% in the sludge ozonation module of the reduction system, while 82% of the influent antibiotics were discharged with excess sludge in the control system. Therefore, the in-situ sludge ozone-reduction process could greatly reduce the release of antibiotics from the activated sludge system, which is of great importance in practice.

**Key words:** activated sludge process; ozone; in-situ sludge reduction; phosphorus recovery; antibiotics

环境中残留的抗生素会对微生物产生选择性压力, 促进抗药菌和抗药基因的形成和传播, 进而威胁生态安全和人类健康<sup>[1]</sup>. 污水是抗生素向环境释放的重要媒介, 污水处理厂成为污水中抗生素进入环境的关键屏障. 然而, 在常用的活性污泥处理工艺中, 很多种类的抗生素难以通过生物降解得到有效去除, 会有相当部分保留在出水中以及转移到污泥中<sup>[2,3]</sup>, 并随之进入水体、土壤等环境中<sup>[4,5]</sup>. 目前, 出水中抗生素的残留已经受到了广泛关注, 国内外学者深入研究了氧化/高级氧化(如氯氧化、Fenton/光 Fenton、光解、电化学氧化)、吸附(如颗

粒活性炭)、膜处理(如反渗透膜、离子交换)等污水深度处理技术对抗生素的去除效果<sup>[6,7]</sup>.

与出水相比, 污泥中抗生素处理更加困难. 有研究者对常见污泥处理过程中(脱水、调理、厌氧/好氧消化和堆肥等)抗生素的迁移转化进行了探究<sup>[8-10]</sup>. 由于许多种类的抗生素可生物降解性较差, 因此以生物处理为主的污泥处理工艺对抗生素

收稿日期: 2017-08-28; 修订日期: 2017-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21590814, 51525806)

作者简介: 汪鲁(1986~), 男, 博士, 主要研究方向为污水生物处理及污泥减量, E-mail: wangluling123@163.com

\* 通信作者, E-mail: qiangz@cees.ac.cn

的去除能力往往有限<sup>[11,12]</sup>。此外,剩余污泥产量巨大且逐年上升,传统污泥处理技术正面临着严峻的挑战,越来越难以满足不断提高的污水处理标准及污泥处置要求。因此,污泥原位减量引起了人们的关注,国内外研究者基于不同机制(溶解-隐性生长、解偶联代谢、维持代谢和生物捕食等)对该技术进行了探索<sup>[13,14]</sup>。其中,污泥臭氧原位减量是一项具有应用前景的污泥减量工艺。臭氧具有良好的溶胞效果,将臭氧处理后的污泥回流至生物处理系统,微生物可以利用溶胞过程中释放出来的内源基质进行隐性生长,从而可以实现剩余污泥的大幅减量<sup>[15,16]</sup>。臭氧可以直接攻击污染物分子结构中电子云密度较大的部位(碳碳双键、苯环、胺基等),也可以分解产生·OH而发挥间接氧化作用,因而对水中很多种类的抗生素具有较好的去除效果<sup>[17-21]</sup>。对于污泥中的抗生素而言,也有少量研究表明臭氧处理是一种有效的去除手段<sup>[22]</sup>,但是相关研究仍较为缺乏,针对污泥臭氧原位减量工艺中抗生素去除规律的研究更是十分有限。

因此,本研究选取在污水处理厂剩余污泥中检出率及浓度较高的9种抗生素作为目标物<sup>[23,24]</sup>,其中包括3种四环素类[强力霉素(DOX)、土霉素(OTC)、四环素(TCN)]、5种氟喹诺酮类[环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR)、洛美沙星(LOM)、诺氟沙星(NOR)、氧氟沙星(OFL)]和1种大环内酯类[阿奇霉素(AZN)],构建了两套小试规模的序批式反应器(SBR)。一套作为控制系统,另一套作为污泥臭氧原位减量系统(以下简称为减量系统),考察了它们的污水处理性能及对目标抗生素的去除效果,并对抗生素的输入输出进行了质量衡算,以期为污泥中

抗生素污染的控制提供理论和技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 化学药品

AZN、DOX、LOM、OTC和TCN标准品及四环素类抗生素的内标物地美环素(DMC)购自Dr Ehrenstorfer GmbH(德国);NOR、OFL、CIP及ENR的标准品购自Sigma-Aldrich(美国);AZN的内标物AZN-D<sub>3</sub>来自Toronto research Chemicals Inc.(加拿大);氟喹诺酮类抗生素的内标物OFL-D<sub>3</sub>来自Witega(德国)。目标抗生素及其内标标准品的纯度均大于98%。色谱纯甲醇和乙腈购自Fisher Scientific(比利时),甲酸(纯度>99%)来自Dikma Technologies, Inc.(美国)。葡萄糖、蛋白胍、NH<sub>4</sub>Cl、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>等分析纯药品均来自国药集团化学试剂有限公司(北京)。目标抗生素的单标储备液均配制在Milli-Q水(Advantage A10, Millipore, 美国)中,其中AZN需要加入少量甲醇助溶,CIP、ENR、NOR和OFL则需要加入少量NaOH(2 mol·L<sup>-1</sup>)助溶。内标物的单标储备液(AZN-D<sub>3</sub>: 100 mg·L<sup>-1</sup>; DMC: 1 000 mg·L<sup>-1</sup>; OFL-D<sub>3</sub>: 1 000 mg·L<sup>-1</sup>)配制在甲醇里。

### 1.2 实验系统组成

本研究构建了两套小试规模的活性污泥系统(图1)。一套作为控制系统;另一套作为减量系统,由生物反应器、污泥臭氧处理单元和磷回收单元组成。两套系统的生物反应器由有机玻璃制成,有效容积为15 L,机械搅拌,以空气泵(Hailea, 广东)作为气源,采用砂芯曝气方式为活性污泥供氧。此外,生物反应器内设置温控装置(Jebo, 广东),保

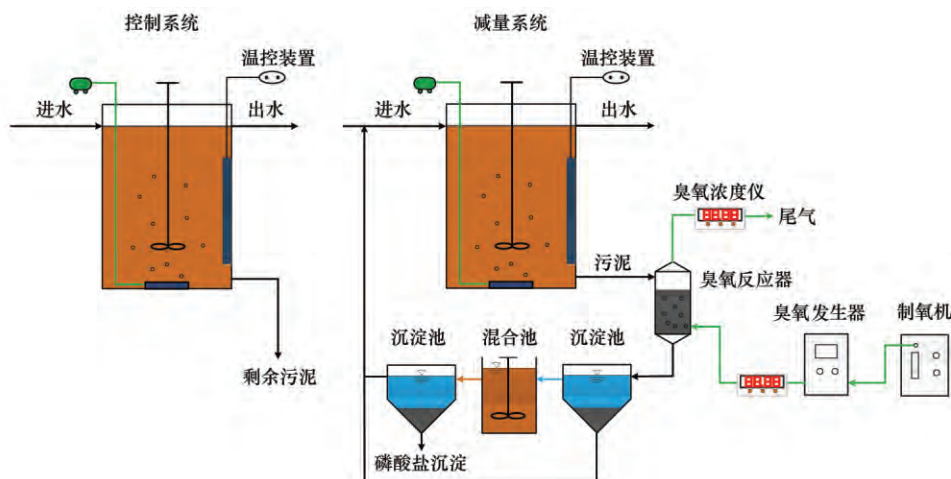


图1 控制和减量系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of the control and reduction systems

持反应器内温度恒定(22℃)。污泥臭氧处理单元由臭氧发生器、臭氧反应器、臭氧浓度检测装置构成。臭氧发生器(同林,北京)以纯氧作为气源。臭氧反应器为有效容积为1 L的玻璃反应器,污泥序批式加入,臭氧气体则连续通入。进气和出气中臭氧浓度均通过臭氧浓度检测仪(Ideal,淄博)实时监测。磷回收单元主要由沉淀池和混合池构成,选用Ca(OH)<sub>2</sub>作为除磷剂,钙磷摩尔比控制在10左右。

控制和减量系统均采用人工模拟污水作为进水,由葡萄糖、蛋白胨、NH<sub>4</sub>Cl、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>以及一些微量元素配制而成,其基本水质指标为:化学需氧量(COD) = (407 ± 13) mg·L<sup>-1</sup>,总氮(TN) = (41.0 ± 1.4) mg·L<sup>-1</sup>,氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) = (31.2 ± 0.9) mg·L<sup>-1</sup>,总磷(TP) = (4.99 ± 0.15) mg·L<sup>-1</sup>,碱度(以NaHCO<sub>3</sub>计) = 150 mg·L<sup>-1</sup>。以某小试规模SBR<sup>[25]</sup>的剩余污泥作为种泥,利用人工模拟污水对其进行培养和驯化,系统对各项水质指标的去除性能够达到稳定状态后,进入正式实验阶段。

### 1.3 实验系统运行

控制和减量系统各自运行90 d,可以分为两个

表1 控制和减量系统运行参数

Table 1 Operation parameters of the control and reduction systems

参数	控制系统		减量系统	
	阶段 I (1~30 d)	阶段 II (31~90 d)	阶段 I (1~30 d)	阶段 II (31~90 d)
进水体积/L·cycle <sup>-1</sup>	10	10	10	10
HRT/h	11	11	11	11
SRT/d	15	15	15	—
每种抗生素进水浓度/μg·L <sup>-1</sup>	0	100	0	100
臭氧投加量/mg·g <sup>-1</sup>	0	0	0	100
污泥混合液悬浮固体(MLSS)/g·L <sup>-1</sup>	2.98 ± 0.09	3.00 ± 0.08	3.07 ± 0.06	3.06 ± 0.08

### 1.4 分析方法

MLSS浓度通过重量法测定。按照Hach水质分析方法,采用DRB200消解仪和DR6000紫外-可见分光光度计(Hach,上海)对进出水COD(方法8000)、TN(方法10071和10072)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N(方法10023和10031)及TP(方法10127和8190)进行测定。

出水样品经0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤后,加入一定量的内标储备液,然后通过固相萃取(SPE)对样品进行富集(10倍)和净化。SPE采用Oasis HLB(500 mg/6 mL)萃取柱(Waters,美国),以甲醇作为洗脱剂,以体积比40%的甲醇水溶液作为复溶剂。污泥样品在7 000 r·min<sup>-1</sup>下离心15 min后,对污泥固相依次进行冷冻干燥、研磨和过筛,然后向干污泥中投加一定量的内标储备液。以甲醇和0.2

阶段(表1)。阶段I为1~30 d,两系统的生物反应器序批式运行,每天两个周期,每个周期包括进水、厌氧2 h、好氧5 h、缺氧2 h、沉淀2 h、排水、静置1 h。减量系统的污泥臭氧处理和磷回收单元不启动。每个周期排水结束后,从两系统的生物反应器中各排出170 mL污泥。该阶段内两系统的进水中不含目标抗生素。阶段II为31~90 d,控制系统按照与阶段I相同的方式运行,减量系统的污泥臭氧处理和磷回收单元启动。每个周期排水结束后,从减量系统的生物反应器中抽出510 mL污泥用于臭氧处理,臭氧投加量(以O<sub>3</sub>/MLSS计)控制在100 mg·g<sup>-1</sup>左右,污泥溶解率为31.3% ± 3.3%。臭氧处理后的污泥进行固液分离,上清液经过化学除磷后与污泥固相一并回流至减量系统的生物反应器中,系统无剩余污泥排放。在阶段II内,向两系统的进水中投加目标抗生素储备液,使得进水中各目标抗生素的浓度保持在100 μg·L<sup>-1</sup>。控制和减量系统运行期间,每10个周期测定一次进出水常规水质指标、活性污泥参数、出水及臭氧处理前后污泥中目标抗生素的浓度。

mol·L<sup>-1</sup>的柠檬酸溶液(1:1,体积比)作为萃取剂,通过超声溶解萃取(USE)将污泥中的目标抗生素提取出来,而后进行SPE。利用超高效液相色谱-质谱联用(UPLC-MS/MS)平台对预处理后样品中的目标抗生素进行测定。目标抗生素的色谱分离通过安捷伦1290 UPLC系统(美国)完成,色谱柱采用安捷伦Zorbax SB-C18(100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm),柱温30℃,进样体积10 μL。采用体积比0.2%的甲酸水溶液(A)和纯乙腈(B)作为流动相,按以下程序梯度(min, B%)混合:(0, 5)、(1, 5)、(2, 13)、(5, 15)、(9, 20)、(12, 30)、(13, 50)、(14, 100)、(15, 100)、(15.1, 5)、(17, 5)。流动相流速为0.3 mL·min<sup>-1</sup>。采用配备电喷雾离子源的安捷伦6420三重四级杆LC/MS系统,在正离子多反应监测模式下对目标抗生素进行定性和定量。污水和污

泥预处理的具体程序及相关质谱参数参见文献 [23].

## 2 结果与讨论

### 2.1 常规污染物处理效果

图 2 为控制和减量系统进出水中 COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TP 的浓度. 在阶段 I 内, 控制系统对 COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TP 的去除率分别为  $90.1\% \pm 0.6\%$ 、 $76.0\% \pm 3.6\%$ 、 $85.8\% \pm 2.7\%$  和  $82.6\% \pm 1.9\%$ ; 减量系统对它们的去除率分别为  $89.9\% \pm 1.2\%$ 、 $75.1\% \pm 3.6\%$ 、 $86.6\% \pm 2.9\%$  和  $82.4\% \pm 2.7\%$ . 两系统有机物去除及脱氮除磷性能保持稳定而且去除效果接近. 在阶段 II 内, 控制系统对 COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TP 的去除率分别为  $90.1\% \pm 1.4\%$ 、 $74.8\% \pm 3.1\%$ 、 $87.7\% \pm 3.1\%$  和  $81.9\% \pm 2.2\%$ , 与阶段 I 内的去除率比较接近, 表明进水中目标抗生素 (各  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的存在并未对活性污泥系统的常规污染物去除性能造成显著影响, 污泥活性未受到明显抑制. Wang 等<sup>[25]</sup> 和 Li 等<sup>[26]</sup> 的批次实验结果也表明进水中氟喹诺酮类、四环素类及大环内酯类抗生素 (各  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的存在未对活性污泥的有机物降解能力产生不利影响. 这可能是由于: ① 活性污泥中微生物种类复杂, 抗生素的目标菌在其中所占比例较小<sup>[27]</sup>; ② 由菌胶团构成的污泥絮体对内部微生物具有一定的保护作用, 降低了污泥微生物与抗生素接触的概率<sup>[28]</sup>.

阶段 II 内减量系统对 COD、TN 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率分别为  $90.2\% \pm 1.4\%$ 、 $75.3\% \pm 2.5\%$  和  $88.1\% \pm 2.4\%$ , 与控制系统相近, 表明臭氧处理后污泥回流及剩余污泥零排放并未对 SBR 的 COD 和 N 的去除性能造成影响. 然而, 减量系统的 TP 去除效果明显下降, 最后保持在  $58.7\% \pm 1.8\%$ . 控制系统的除磷功能主要通过排放剩余污泥实现, 而减量系统在阶段 II 内无剩余污泥排放, 因此磷回收单元成为减量系统除磷的主要途径. 然而, 臭氧处理后污泥上清液除磷并不能完全弥补剩余污泥零排放所导致的除磷效能下降, 因此需要与其他除磷方式 (如厌氧段污泥上清液磷回收) 结合, 进一步提高除磷效率.

### 2.2 出水中目标抗生素浓度

在阶段 I 内, 控制和减量系统进水中均未投加目标抗生素, 因此两系统出水中均未检出目标抗生素. 图 3 为阶段 II 内两系统出水中目标抗生素浓度

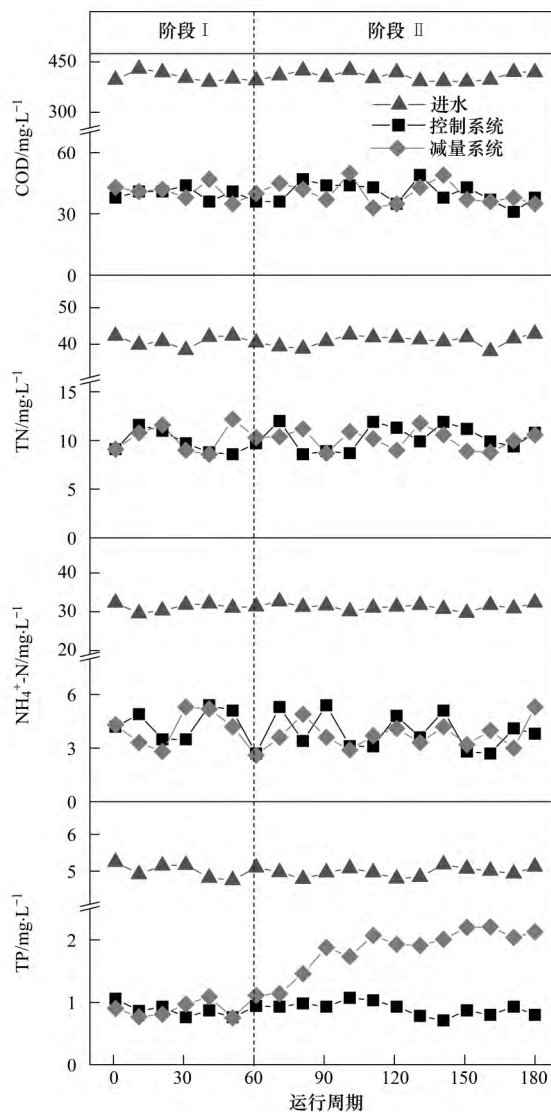


图 2 控制和减量系统 COD、N 和 P 的去除  
Fig. 2 Removal of COD, N, and P in the control and reduction systems

的变化. 随着运行周期的延长, 控制系统出水中目标抗生素浓度在一定范围内波动, 表明活性污泥对进水中目标抗生素的去除能力保持相对稳定. 以往研究表明, 活性污泥对目标抗生素具有很强的吸附能力, 吸附是目标抗生素在活性污泥工艺中的主要去除途径<sup>[29-31]</sup>. 前期实验结果表明, 目标抗生素在污泥上的吸附 6 h 内可以达到平衡. 控制和减量系统的 HRT 均为 11 h (其中完全混合时间为 9 h), 因此在每个运行周期结束后, 可认为目标抗生素在生物反应器内已经达到了吸附平衡. 减量系统出水中目标抗生素浓度也在一定范围内波动, 且与控制系统相差不大, 可见减量系统对进水中目标抗生素的去除能力与控制系统无明显差距. 这主要是因为臭氧处理后污泥回流并未对生物反应器内污泥特征

造成显著影响<sup>[16,32]</sup>, 活性污泥保持了相对稳定的目标抗生素吸附能力。此外, 污泥中的目标抗生素可以在臭氧处理过程中得到有效去除(去除率 72% ~ 97%), 而未被臭氧降解的抗生素主要以吸附态形式存在, 因此污泥回流不会导致抗生素污泥负荷的明显增加。本研究中目标抗生素出水浓度的变化规律与 Nie 等<sup>[33]</sup>报道的 4-壬基酚出水浓度的变化规

律类似, 这可能是因为目标抗生素与 4-壬基酚在活性污泥中具有相似的行为(吸附能力强、生物降解性差)<sup>[25,34,35]</sup>, 而且都容易被臭氧降解<sup>[36]</sup>。由表 2 可知, 目标抗生素在控制和减量系统中的去除率十分接近; 两系统对四环素类抗生素及 AZN 的去除率均在 90% 以上, 而对氟喹诺酮类抗生素的去除效果相对较低(66% ~ 87%)。

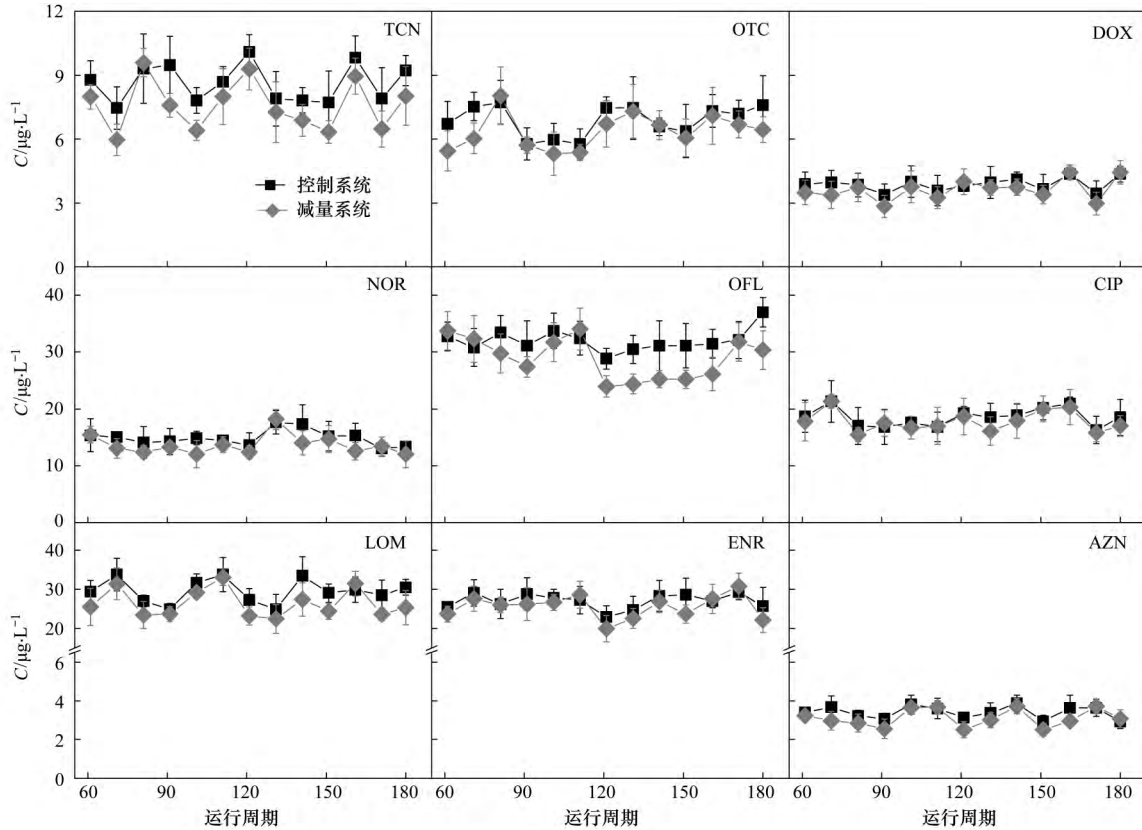


图 3 控制和污泥减量系统出水中目标抗生素浓度

Fig. 3 Target antibiotic concentrations in the effluent of the control and reduction systems

表 2 阶段 II 内控制和减量系统目标抗生素的去除率/%

Table 2 Removal efficiencies of the target antibiotics between the control and reduction systems in phase II /%

抗生素	TCN	OTC	DOX	NOR	OFL	CIP	LOM	ENR	AZN
控制系统	90 ~ 93	92 ~ 94	96 ~ 97	82 ~ 87	63 ~ 71	79 ~ 84	66 ~ 75	71 ~ 77	96 ~ 97
减量系统	90 ~ 94	92 ~ 95	96 ~ 97	82 ~ 88	66 ~ 67	79 ~ 85	67 ~ 78	69 ~ 80	96 ~ 98

### 2.3 污泥中目标抗生素浓度

在阶段 I 内, 控制和减量系统污泥中未检出目标抗生素。图 4 为阶段 II 内控制和减量系统污泥中目标抗生素浓度的变化。随着运行周期的延长, 两系统污泥中目标抗生素浓度先快速上升, 而后上升趋势减缓; 减量系统污泥中目标抗生素浓度明显低于控制系统, 而且可以较快达到相对稳定状态, 表明污泥臭氧原位减量工艺可以显著降低活性污泥中目标抗生素的含量。对于常规的活性污泥工艺而

言, 目标抗生素主要通过出水和剩余污泥释放到环境中; 污泥臭氧原位减量工艺则可以在不增加目标抗生素出水释放量的同时, 通过剩余污泥的零排放大幅减少活性污泥系统的抗生素排放总量。

### 2.4 目标抗生素质量衡算

以往研究表明在活性污泥工艺中, 四环素类抗生素( TCN、OTC、DOX) 和 AZN 难以进行生物降解, 而氟喹诺酮类抗生素( NOR、OFL、CIP、LOM、ENR) 可以发生缓慢的生物降解( 半衰期均大于 100

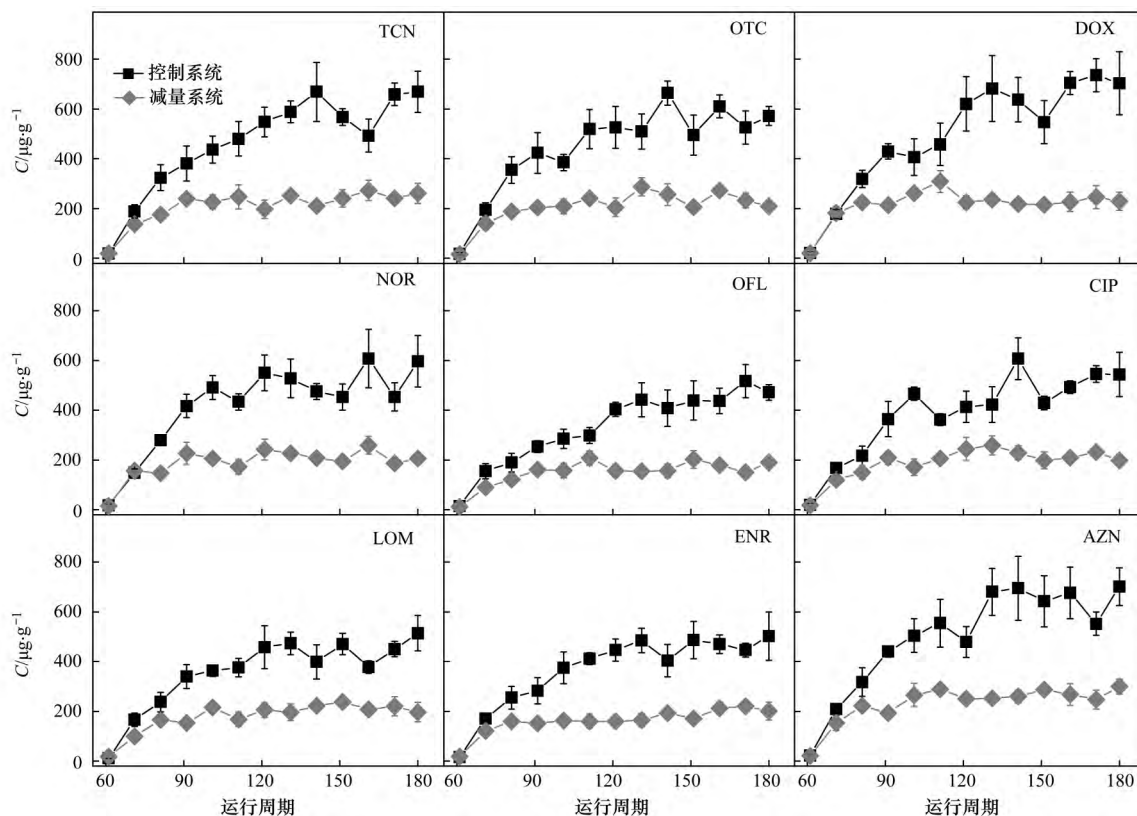


图4 控制和污泥减量系统污泥中目标抗生素浓度

Fig. 4 Target antibiotic concentrations in the sludge of the control and reduction systems

h) [25]. 然而,控制和减量系统的 HRT(11 h) 远小于氟喹诺酮类抗生素在活性污泥工艺中生物降解的半衰期,这表明它们在两系统中的生物降解可以忽略. 因此,在质量衡算中只考虑目标抗生素在污泥上的吸附及污泥臭氧处理过程中的降解. 控制系统的目标抗生素输出量为出水排放量和剩余污泥排放量之和; 由于减量系统不排放剩余污泥且臭氧处理后的污泥完全回流到生物反应器内,因此其目标抗生素输出量可看出水排放量和臭氧降解量之和. 输入量和输出量之差为生物反应器内目标抗生素的累积量.

图5 为阶段 II 内两系统中目标抗生素输入和输出量的变化. 可以看出,两系统中目标抗生素的出水排放量保持相对稳定. 然而,目标抗生素的剩余污泥排放量(控制系统)和臭氧降解量(减量系统)则先增加而后保持相对稳定. 这是因为,在阶段 II 初期,目标抗生素在生物反应器内逐渐累积,导致它们在污泥中的浓度逐渐上升; 运行一段时间后,污泥中目标抗生素达到一定浓度,使得输入和输出相对平衡,生物反应器不再累积目标抗生素. 此外,减量系统每个周期用于臭氧处理的污泥量是控制系统剩余污泥量的 3 倍,而且污泥臭氧处理过程

中目标抗生素的去除率均超过 72%,这使得减量系统中目标抗生素可以较快达到输入输出平衡. 由图 5 还可以看出,输入控制系统的目标抗生素主要随剩余污泥从系统中排出(68%~99%),与污水处理厂现场调查的结论吻合[11,24]; 而输入减量系统的目标抗生素主要被臭氧降解(65%~98%). 对 9 种目标抗生素的输入和输出进行总体分析,结果表明:控制系统中抗生素的剩余污泥排放量占其输入量的 82%,减量系统中抗生素的臭氧降解量占其输入量的 83%.

### 3 结论

(1) 进水中目标抗生素的存在(各  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 未对活性污泥系统的有机物去除及脱氮除磷性能造成显著影响. 与控制系统相比,污泥臭氧原位减量系统保持了稳定的 COD 和氮去除效果,但是除磷效果有所下降,需要与其他除磷工艺结合进一步提高除磷效率.

(2) 污泥臭氧原位减量系统出水中目标抗生素浓度在运行期间保持相对稳定,且与控制系统无显著差别,而污泥中目标抗生素浓度显著低于控制系统.



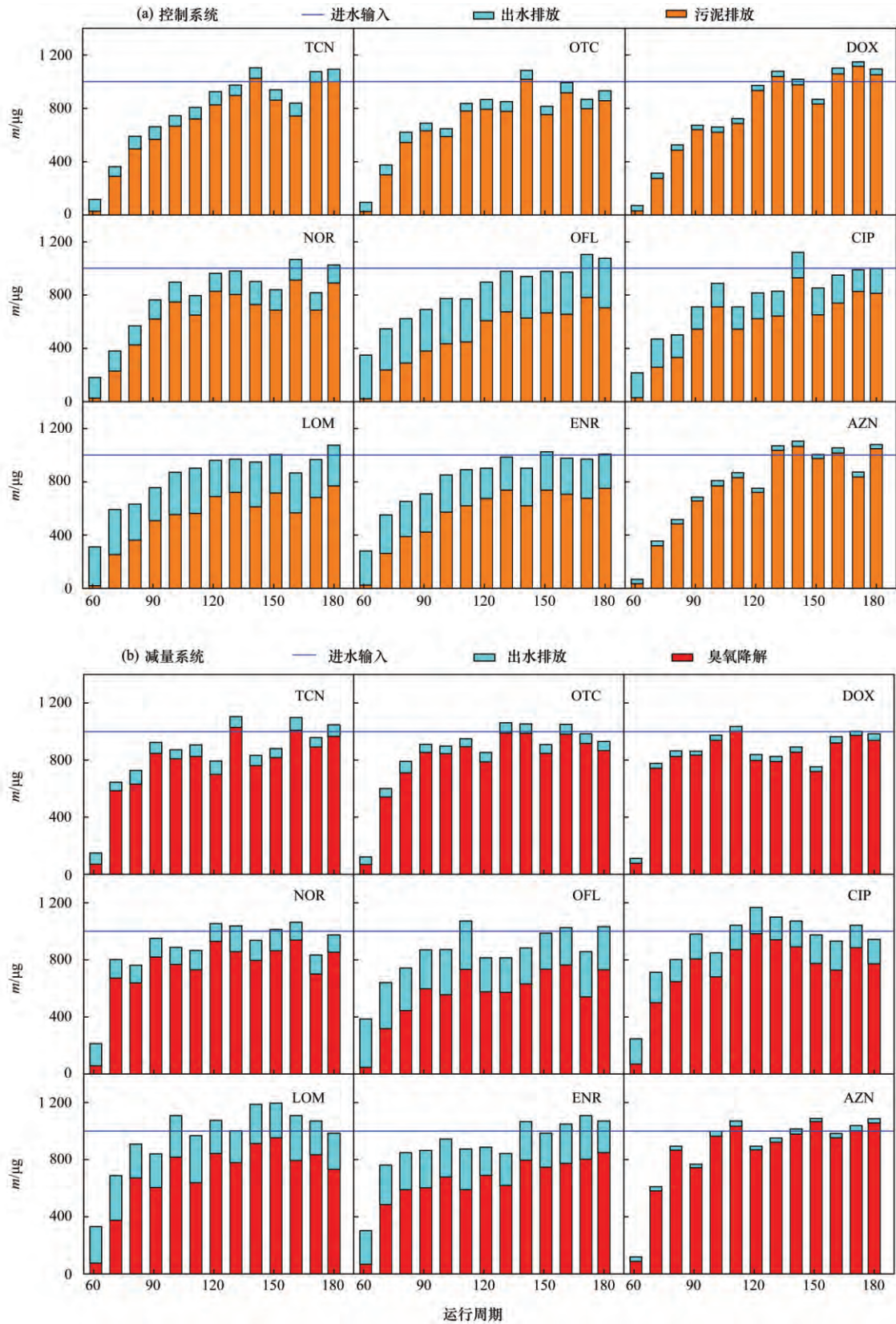


图 5 控制和减量系统中目标抗生素质量衡算

Fig. 5 Mass balance of the target antibiotics in the control and reduction systems

(3) 质量衡算表明目标抗生素在两系统内的变化是一个输入和输出渐趋平衡的过程. 输入输出达

到平衡后, 目标抗生素的剩余污泥排放量和臭氧降解量分别占控制系统和减量系统输入量的 82% 和

83%.

(4) 污泥臭氧原位减量工艺可在不增加目标抗生素出水释放量的同时,通过剩余污泥的零排放明显削减活性污泥系统的抗生素排放总量.

参考文献:

- [1] 张俊,杨晓洪,葛峰,等. 长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2374-2380.  
Zhang J, Yang X H, Ge F, *et al.* Effects of long-term application of pig manure containing residual tetracycline on the formation of drug-resistant bacteria and resistance genes [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2374-2380.
- [2] 徐维海,张干,邹世春,等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1779-1783.  
Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* Occurrence, distribution and fate of antibiotics in sewage treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(8): 1779-1783.
- [3] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 306-313.
- [4] Gothwal R, Shashidhar T. Antibiotic pollution in the environment: a review [J]. *Clean: Soil, Air, Water*, 2015, **43**(4): 479-489.
- [5] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.
- [6] Benitez F J, Acero J L, Real F J, *et al.* Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**(3): 1149-1156.
- [7] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(10): 2304-2347.
- [8] Clarke B O, Smith S R. Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids [J]. *Environment International*, 2011, **37**(1): 226-247.
- [9] Semblante G U, Hai F I, Huang X, *et al.* Trace organic contaminants in biosolids: impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **300**: 1-17.
- [10] Stasinakis A S. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **121**: 432-440.
- [11] Golet E M, Xifra I, Siegrist H, *et al.* Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(15): 3243-3249.
- [12] Lindberg R H, Olofsson U, Rendahl P, *et al.* Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 1042-1048.
- [13] Guo W Q, Yang S S, Xiang W S, *et al.* Minimization of excess sludge production by in-situ activated sludge treatment processes—a comprehensive review [J]. *Biotechnology Advances*, 2013, **31**(8): 1386-1396.
- [14] Wei Y S, Van Houten R T, Borger A R, *et al.* Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2003, **37**(18): 4453-4467.
- [15] Chu L B, Yan S T, Xing X H, *et al.* Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production [J]. *Water Research*, 2009, **43**(7): 1811-1822.
- [16] Qiang Z M, Wang L, Dong H Y, *et al.* Operation performance of an A/A/O process coupled with excess sludge ozonation and phosphorus recovery: a pilot-scale study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **268**: 162-169.
- [17] Ben W, Qiang Z, Pan X, *et al.* Degradation of veterinary antibiotics by ozone in swine wastewater pretreated with sequencing batch reactor [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2012, **138**(3): 272-277.
- [18] DeWitte B, Dewulf J, Demeestere K, *et al.* Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(13): 4889-4895.
- [19] Dodd M C, Buffle M O, Von Gunten U. Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(6): 1969-1977.
- [20] Khan M H, Bae H, Jung J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 659-665.
- [21] Lange F, Cornelissen S, Kubac D, *et al.* Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(1): 17-23.
- [22] Öncü N B, Balcioglu I A. Degradation of ciprofloxacin and oxytetracycline antibiotics in waste sewage sludge by ozonation [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2013, **16**(1): 107-116.
- [23] Yuan X J, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Rapid detection of multiple class pharmaceuticals in both municipal wastewater and sludge with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(9): 1949-1959.
- [24] Yuan X J, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Distribution, mass load and environmental impact of multiple-class pharmaceuticals in conventional and upgraded municipal wastewater treatment plants in east china [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(3): 596-605.
- [25] Wang L, Qiang Z M, Li Y G, *et al.* An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process: sorption and biodegradation characteristics [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **56**: 263-271.
- [26] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process [J]. *Environmental Science &*



- Technology, 2010, **44**(9): 3468-3473.
- [27] Kümmerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test [J]. Chemosphere, 2000, **40**(7): 701-710.
- [28] Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Navalón A, et al. Removal and degradation characteristics of quinolone antibiotics in laboratory-scale activated sludge reactors under aerobic, nitrifying and anoxic conditions [J]. Journal of Environmental Management, 2013, **120**: 75-83.
- [29] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system [J]. Process Biochemistry, 2009, **44**(11): 1302-1306.
- [30] Liu Z G, Sun P Z, Pavlostathis S G, et al. Adsorption, inhibition, and biotransformation of ciprofloxacin under aerobic conditions [J]. Bioresource Technology, 2013, **144**: 644-651.
- [31] Song X C, Liu D F, Zhang G W, et al. Adsorption mechanisms and the effect of oxytetracycline on activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2014, **151**: 428-431.
- [32] 汪鲁, 强志民, 董慧峪, 等. 城市污水处理厂污泥臭氧减量技术研究 [J]. 环境科学学报, 2014, **34**(2): 363-369. Wang L, Qiang Z M, Dong H Y, et al. Sludge reduction by ozone in municipal wastewater treatment plants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(2): 363-369.
- [33] Nie Y F, Qiang Z M, Ben W W, et al. Removal of endocrine-disrupting chemicals and conventional pollutants in a continuous-operating activated sludge process integrated with ozonation for excess sludge reduction [J]. Chemosphere, 2014, **105**: 133-138.
- [34] Hung N V, Tateda M, Ike M, et al. Sorption of biodegradation end products of nonylphenol polyethoxylates onto activated sludge [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, **16**(4): 564-569.
- [35] Chang B V, Chiang F, Yuan S Y. Biodegradation of nonylphenol in sewage sludge [J]. Chemosphere, 2005, **60**(11): 1652-1659.
- [36] Qiang Z M, Nie Y F, Ben W W, et al. Degradation of endocrine-disrupting chemicals during activated sludge reduction by ozone [J]. Chemosphere, 2013, **91**(3): 366-373.