

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征	蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献	郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征	孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征	温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单	郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险	盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征	杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应	石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析	胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响	彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响	陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响	白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ ¹⁵ N 空间差异及成因分析	唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律	耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素	张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算	熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响	李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征	刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响	葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用	王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用	卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶	张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 产生途径	杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响	安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行	于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学	唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性	张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析	房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析	伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布	刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH	姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征	申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响	王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响	俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响	郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响	曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性	林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤	曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO ₂ 通量日变化观测及其影响因素分析	罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH ₄ 排放特征及其影响因素	商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响	罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展	冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展	杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素	张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事 (4848) 《环境科学》征稿简则 (4990) 信息 (5188, 5216, 5236)	

污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素

张翔宇, 李茹莹*, 季民

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 环境中的抗生素污染日益严重, 其诱导产生的抗生素抗性成为人类健康的重大威胁. 通过对世界多地污水处理厂进、出水中抗生素浓度水平的文献调研汇总, 发现当前的污水处理工艺不能实现抗生素的有效去除. 吸附和生物降解是污水中抗生素的主要去除途径, 因此本文深入地分析了吸附的作用机制和不同种类抗生素吸附程度的差异; 从生物降解性能、降解菌和降解产物等方面分析抗生素在污水生物处理过程中的生物降解作用; 分析讨论了水力停留时间、污泥停留时间、温度和工艺选型(传统活性污泥法、膜生物反应器和生物脱氮工艺)等污水生物处理工艺的运行条件对吸附和生物降解途径的影响, 进而解析对抗生素去除效果的影响. 菌群组成、生长基质供应情况和微污染物共存情况等因素对污水生物处理中抗生素迁移转化的影响需要更深入地研究.

关键词: 抗生素; 生物降解; 吸附; 污水生物处理; 污泥停留时间

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5276-13 DOI: 10.13227/j.hjkk.201803190

Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment

ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying*, JI Min

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Antibiotic pollution in the environment is becoming increasingly serious, and the induced antibiotic resistance has become a major threat to human health. A literature review of the antibiotic concentration in the influent and effluent of many sewage treatment plants around the world has shown that current sewage treatment processes do not effectively remove antibiotics. Studies have shown that adsorption and biodegradation are the main ways of removing antibiotics from sewage. The mechanisms of adsorption and the different adsorption extents of diverse antibiotics were analyzed in this paper. Biodegradation of antibiotics in a biological sewage treatment process were analyzed in terms of biodegradability, degrading bacteria, and degradation products. The effects of the operation conditions of biological sewage treatment processes, such as hydraulic retention time, sludge retention time, temperature, and process selection (conventional activated sludge, membrane bioreactor, or biological nitrogen removal processes), on adsorption and biodegradation pathways as well as on the removal efficiency of antibiotics are also discussed. The effects of bacterial composition, growth substrate, and coexisting micro-pollutants on the fate of antibiotics in biological wastewater treatment require more in-depth research.

Key words: antibiotics; biodegradation; adsorption; biological sewage treatment; sludge retention time

抗生素作为一种新型污染物广泛地出现在多种环境介质中, 如污水^[1]、土壤^[2]、地表水^[3]和污泥^[4]等. 抗生素在环境中具有相对较短的半衰期, 但是人用或兽用抗生素连续不断地排放到环境中, 造成假性持久性污染^[5]. 环境中长期存在一定浓度水平的抗生素不仅可能会对一些敏感性生物产生毒害作用, 更会在选择性压力下, 导致抗性细菌 (antibiotic resistance gene, ARBs) 和抗性基因 (antibiotic resistant bacteria, ARGs) 的产生、维持、转移和传播, 对生态系统产生冲击并降低抗生素对人类和动物病原体的治疗潜力^[5, 6].

我国每年的抗生素消费量约在 10 ~ 20 万 t, 被广泛用于治疗人类和动物的感染性疾病, 以及促进畜禽和水产动物的生长. 然而, 摄入体内的抗生素不能被完全的吸收或代谢, 预计有 50% ~ 90% 的抗

生素会以原化合物或结合物形式通过排泄作用排出体外^[7]. 在水产养殖和禽畜养殖业中, 这部分抗生素会直接进入土壤或水体环境, 造成面源污染. 更多的排泄物则会通过市政管网的收集, 进入污水处理厂中, 如果不能实现抗生素的有效去除, 就会使污水厂成为环境中抗生素的重要污染点源. 传统的污水处理工艺能有效实现碳、氮的去除及微生物污染的控制, 但对于抗生素一类微量有机污染物的去除作用有限^[8, 9]. 本文考察了当前污水处理厂中抗生素的浓度水平, 综述了污水生物处理过程中抗生

收稿日期: 2018-03-21; 修订日期: 2018-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21407113)

作者简介: 张翔宇(1992~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污泥厌氧消化处理技术及抗生素类微污染物去除, E-mail: zhangxiangyu@tju.edu.cn

* 通信作者, E-mail: liruying@tju.edu.cn

素的迁移转化规律, 对作用机制和相关影响因子进行了详细的对比分析。

1 污水中抗生素的浓度水平

由于不同国家和地区对抗生素药物的使用量和使用模式不同, 加之抗生素的迁移转化受到自身物理化学性质(包括亲水亲脂性、生物降解性和光解性等)和环境条件(包括微生物种群与数量、氧化还原电位、光强度、温度等)的影响, 抗生素的浓度水平波动较大。总体来说, 污水中抗生素的残留浓度相对较低, 为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的数量级^[6]。

图 1 和图 2 分别表示近几年世界多地污水厂进、出水中的典型抗生素的浓度水平^[1,10~34]。选取的典型抗生素有大环内酯类抗生素(macrolides, MLs)的红霉素(erythromycin, ERY)、阿奇霉素(azithromycin, AZI)、罗红霉素(roxithromycin, ROX)和克拉霉素(clarithromycin, CLA); 喹诺酮类

抗生素(Quinolones, QNs)的诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)和氧氟沙星(ofloxacin, OFL); 甲氧苄氨嘧啶(trimethoprim, TMP); 磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)的磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX)、磺胺吡啶(sulfapyridine, SPD)和磺胺二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine, SMO); 四环素类抗生素(Tetracyclines, TCs)的四环素(tetracycline, TC)和强力霉素(doxycycline, DOC)以及 β -内酰胺类的头孢氨苄(cefalexin, CFX)。每种抗生素的浓度水平跨度均可达 2~3 个数量级, 表明进、出水中浓度波动较大, 且带有显著的地区特点。从数据点的分布情况来看, 大环内酯类的 ERY、喹诺酮类的 NOR、CIP、OFL、磺胺类的 SMX 和 TMP 是目前的研究热点。由图 1 和图 2 的对比不难发现, 总体上进、出水中抗生素浓度水平相当, 表明传统污水处理厂并没有实现抗生素的有效去除。

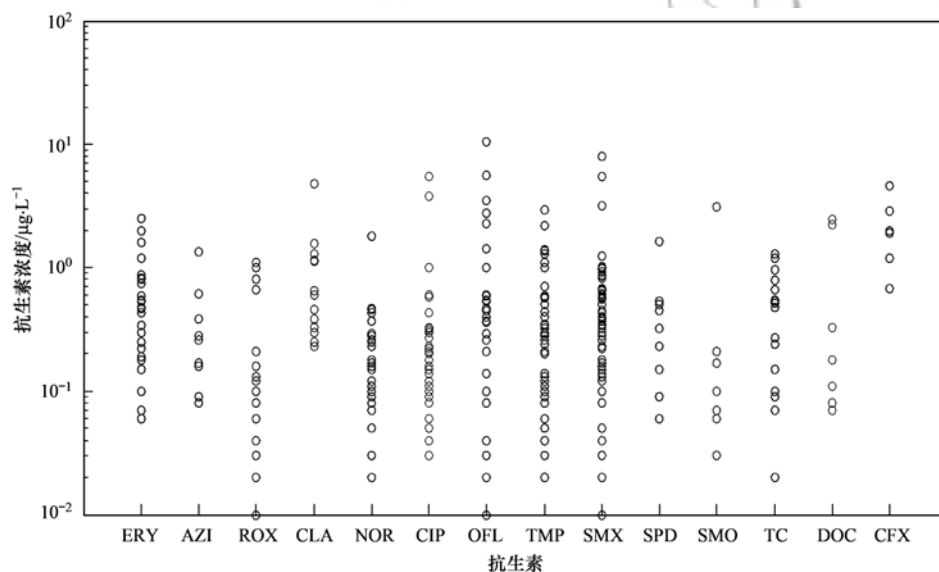


图 1 污水厂进水中典型抗生素的浓度水平

Fig. 1 Concentrations of typical antibiotics in the influent of sewage treatment plants

根据污水厂进、出水中的抗生素浓度, 可计算得到抗生素在污水中的去除率。值得注意的是, 不同研究中同一抗生素的去除效果具有高度变化性。在 Kovalova 等^[35]的研究中, NOR、SMX 和 TMP 在污水中的去除率分别为 47%、7% 和 96%, 克林霉素和 SPD 呈现 -23% ~ -18% 的“负去除”。然而 Ashfaq 等^[36]报道的 NOR 去除率高于 80%, 与柴玉峰等^[37]研究中 57.9% ~ 94.7% 的去除率相近; 而 SMX 和 SPD 的去除率在 50% ~ 80% 的范围内^[36]。在其他研究中, SMX 和 TMP 的去除率分别为 42.4% 和 -10.6%, 克林霉素的出水浓度高于进水

浓度^[38]。对采用活性污泥工艺的污水处理厂进行连续监测, 发现抗生素在污水中的去除率随时间发生较大波动, TMP、SMX 和 SPD 的去除率分别为 -60% ~ 31%、-153% ~ 63% 和 -115% ~ 77%^[39]。上述进出水中抗生素去除效果的高度变化性和“负去除”现象可能与代谢产物的转化还原、进水悬浮固体中的抗生素的解吸释放以及进出水的抗生素浓度波动等有关^[40]。

随着共轭基团的断裂, 抗生素的共轭代谢产物在污水处理过程中分解转化为抗生素^[35,41]。对于 SAs(如 SMX、SPD 和磺胺嘧啶), 共轭代谢反应主

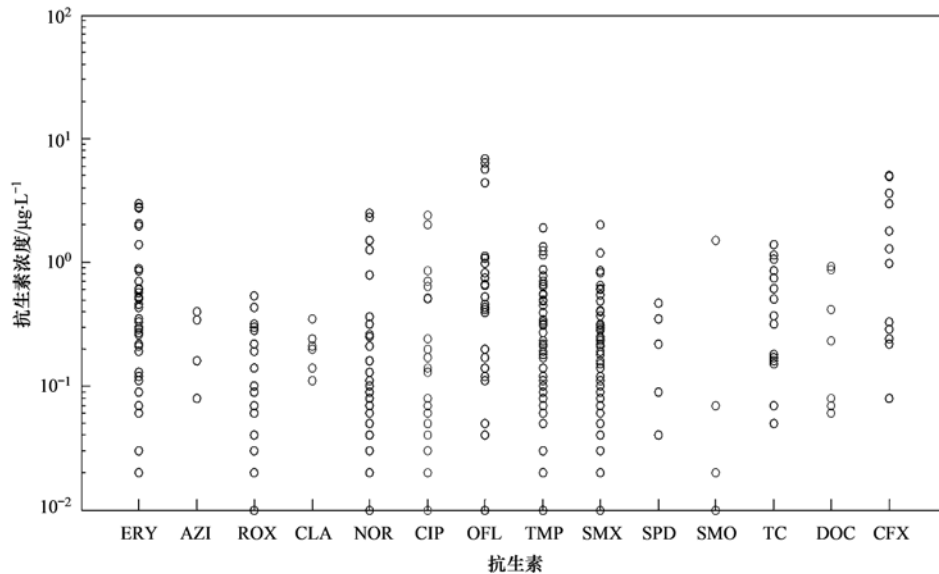


图2 污水厂出水中典型抗生素的浓度水平

Fig. 2 Concentrations of typical antibiotics in the effluent of sewage treatment plants

要为葡萄糖醛酸和 N_4 -乙酰化^[35]。乙酰磺胺甲恶唑 (N_4 -acetyl-SMX 或 N_4 -SMX) 和磺胺甲恶唑葡萄糖醛酸 (SMX-glucuronide) 是 SMX 的共轭代谢产物, 在某污水厂进水中的平均浓度分别为 $1\ 680\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $140\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 且污水处理中的降解去除率高于 84%^[42]。有研究表明, 单独考察 SMX 的进出水负荷变化时, 没有去除效果或去除效果显著波动; 将 N_4 -SMX 和 SMX 合并考虑, 则去除率趋于稳定, 去除效果显著 (51% ~ 78%)^[39,43]。克林霉素亚砷和 N -去甲基克林霉素是具有抗菌活性的克林霉素的两种主要代谢产物。克林霉素在污水处理中的负去除 (-18%) 可能是由于克林霉素亚砷的转化^[35]。据报道, 克林霉素亚砷在进、出水中的质量负荷均高于克林霉素^[38], 因此将抗生素的代谢产物纳入考量范围非常重要。柳氮磺胺吡啶和主要人类代谢物 N_4 -乙酰磺胺吡啶都可以转化为 SPD^[39]。CIP 的共轭代谢产物包括 sulfo-CIP 和 N -formyl-CIP^[41]。已有报道指出阿莫西林、OFL、氯霉素和 OTC 的代谢产物分别为阿莫西林噻唑酸、去甲基 OFL、葡萄糖醛酸结合物和 N -去甲基 OTC^[44]。然而, 抗生素的代谢产物数据库还远远不够, 原化合物和代谢产物的代谢比例和排泄比例也尚不能确定。因此, 代谢产物的形成过程及量化等研究有待进一步完善, 从而更全面地考察和解释抗生素在污水生物处理过程中的转化规律。

有研究考察了污水厂进水中抗生素在水相和颗粒相的分布, TMP、ERY 和 CLA 的水相浓度约为颗粒相浓度的 90% ~ 100%, 且与颗粒结合的抗生素

较难被细菌接触, 可生物利用性受限^[45]。因此需考虑进水中颗粒相的抗生素, 建立完整的抗生素进水负荷计算方法。此外, 为了排除进出水中抗生素浓度波动带来的计算偏差, 可以通过取 24 h 混合样品和多天连续取平均浓度的方法提高数据的代表性和准确度^[36]。

2 污水中抗生素的迁移转化

通过考察污水处理厂各工艺阶段对抗生素的去除效果, 可知污水的生物处理过程对抗生素的去除发挥主要作用^[46]。抗生素在生物处理工艺中的去除主要通过吸附作用和生物降解/转化, 此过程中的挥发和水解作用可以忽略不计^[40,47]。吸附作用会受到物质自身亲脂性和静电作用的影响, 因而受抗生素种类和污泥性质影响较大, 主导的吸附机制也不尽相同。抗生素本身属于较难生物降解有机物, 降解菌的分布丰度较低。但在好氧或厌氧处理系统、土壤或地表水体甚至高盐度的海水中都发现过不同种属的抗生素降解菌^[6,7,48]。

通过生物处理的静态实验, 检测水相和污泥中的抗生素浓度水平, 可以初步掌握抗生素固有的吸附和生物降解能力。在好氧活性污泥静态实验中, 反应 14 d 后 TC、林可霉素和磺胺二甲嘧啶的吸附去除率分别为 89.1%、0% 和 0%, 生物降解去除率分别为 6.57%、0% 和 99.9%^[49]。Yang 等^[50]在 SAs 的好氧静态实验中发现, 污水中抗生素的去除可以分为两个阶段: 第一阶段是快速吸附并达到吸附平衡, 此时的生物降解作用处于停滞阶段, 这可

能是由于抗生素降解菌的生长和相应酶的活化需要一定的时间,也可能是由于易生物降解物质的竞争作用。第二阶段主要是生物降解作用,此时抗生素在污泥表面的吸附量保持不变或略有降低,降解作用推动抗生素向污泥表面继续迁移和生物转化。相似地,在连续运行的污水生物处理系统中,抗生素在活性污泥上的吸附量在吸附平衡状态附近波动,并受到生物降解程度的影响^[47]。抗生素结构性质的差异,会导致其吸附和生物降解性能不同。有研究者考察 A²/O 工艺中抗生素的分布及变化,OTC 浓度在厌氧段明显下降,这是由于金属离子络合以及阳离子交换发生的吸附去除,且回流污泥的稀释作用和厌氧生物降解具有辅助的促进作用;然而 OTC 在后续的缺氧和好氧段没有发生显著变化。对比之下,SMX 的吸附作用非常小,在厌氧和缺氧段没有显著变化,在好氧段的好氧生物降解作用下浓度有所下降^[36]。

值得一提的是,在污水厂较短的水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)和污泥停留时间(sludge retention time, SRT)下很难实现抗生素的充分吸附和生物降解;其它运行参数如工艺选型、温度、混合液悬浮固体浓度(mixed liquor suspended solids, MLSS)和溶解性 COD(SCOD)等也都会对污水厂中抗生素的实际降解效果产生显著影响^[51]。因此有必要就污水处理工艺的运行条件进行讨论和优化,并考察不同二级生物处理工艺对抗生素的去除能力。

2.1 污水中抗生素的吸附去除

吸附是影响污水处理厂中抗生素去除的关键因素之一,还会影响如生物降解和光解等过程的速率。因此,掌握抗生素的吸附性质对于了解它们在环境中的迁移转化十分关键^[52]。

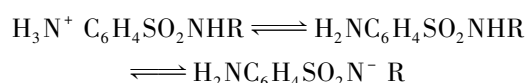
2.1.1 抗生素的吸附机制

抗生素在活性污泥上的吸附受到多种因素的制约,包括 pH、氧化还原电位、目标物的立体化学结构和吸附物质的化学性质等^[52]。主要通过以下方式进行:①化合物的脂肪族和芳香族基团与微生物的亲脂性细胞膜或污泥的脂质部分的疏水分配作用,它与目标物的辛醇-水分配系数(octanol-water partition coefficient, K_{ow})相关;②带电的化合物基团与微生物及惰性颗粒表面发生的静电作用^[40]。除了疏水分配和静电作用,其他机制如氢键、离子交换和表面络合都会对吸附过程产生影响^[53]。

K_{ow} 和解离常数(dissociation constant, pK_a)是表

征抗生素吸附性质的关键参数。 $\lg K_{ow} < 2.5$ 时,可认为以疏水分配为主要作用力的吸附势较低^[6]。 pK_a 表示在环境 pH 条件下目标物的解离性质,抗生素多带有可电离的官能团,受到环境 pH 的影响会呈现不同的电性,从而影响与污泥表面的静电作用力,产生不同的吸附性能^[49]。

SA 的 $\lg K_{ow}$ 约为 0.31 ~ 1.63,具有高水溶性,疏水分配作用力下的吸附性能较弱^[6, 29, 49, 50]。SA 有两个可离子化的官能团: pK_{a1} 表示氨基(H_2N-)的质子化, pK_{a2} 表示磺酰胺($-SO_2NH-$)的去质子化,且 pK_{a1} 值约为 1.6 ~ 2.7, pK_{a2} 值约为 5.7 ~ 8.4^[54~56]。酸碱解离平衡方程如下:



在 pH 呈中性的污水中,SA 主要为阴离子或中性形式,阴离子形式的 SA 会与表面呈电负性的活性污泥产生静电排斥的作用,阻碍吸附的发生。因此,不管是从亲脂作用力还是静电作用力的角度来说,SA 在污水处理过程中的吸附作用较弱。由于磺胺类官能团的结构较简单,可根据解离平衡方程计算出 pK_{a2} 和 pH 值影响下的中性组分所占的比例,中性组分比例越大,静电排斥作用越小,吸附能力相对增强,传统处理工艺对 SA 的去除率约为 64%,其中降解作用占 63%,吸附作用只占 1%^[8]。

TCs 在污水处理系统中发生显著的吸附作用^[37],TCs 的 $\lg K_{ow}$ 多为负值,亲脂性作用可忽略不计。TCs 的离子相互作用和表面络合是吸附的主要机制。以 TC 为例, pK_a 值分别为 3.30、7.68 和 9.69,能够以阳离子、两性离子、单价阴离子和二价阴离子的形式存在。在中性 pH 条件下,TCs 主要为两性离子和阴离子形式,与金属离子有较高的结合容量,并减弱抗生素与电负性污泥表面的静电排斥作用;形成的金属-TCs 络合物可以通过阳离子架桥作用吸附到有机物上^[49]。对比不同种类的抗生素,其含有 N、O 的富电子基团种类和数量越多,与金属离子的络合能力越强。SA 官能团种类和数量最少,主要是含 N 官能团参与配位。QN 含有 $-COOH$ 和 $-C=O$,某些还含哌嗪基团。TCs 含有的官能团种类和数量最多,络合作用以 $-OH$ 和 $-C=O$ 为主,同时还考虑有空间位阻的影响。综合上述官能团特性和 pH 的影响,TCs 与金属离子的络合能力最强,其次为 QNs,SA 络合能力最差^[57]。Huang 等^[58]发现氧四环素 30 min 可达到吸附平衡,吸附速率为 $0.362 L \cdot (\mu g \cdot min)^{-1}$ 。Li 等^[6]

在批式实验中发现 TC 的吸附率在前 15 min 内达到 90%, 吸附平衡时去除率为 98.0%.

QNs 的 $\lg K_{ow}$ 只有 $-1.03 \sim 0.3$, 考虑到其两性离子的特点 [pK_a (COOH) 为 $3.01 \sim 6.26$ 、 pK_a (NH_2) 为 $7.65 \sim 10.58$], 可以推断出 QNs 在活性污泥上的吸附主要受静电力而不是疏水分配的影响^[59,60]. QNs 不仅可以与污泥絮体发生静电作用, 还可以与污水处理中加入的铁、磷混凝剂发生吸附作用^[61]. 在含盐废水的生物处理过程中发现, QNs 的吸附能力显著下降, 可能是由于含盐废水中二价金属离子(钙、镁)的含量较高, 与 QNs 形成稳定络合物而不利于污泥对 QNs 的吸附. QNs 在吸附实验前 15min 可实现快速吸附去除, 去除率可达 84.4%~91.6%^[6]. 传统污水处理工艺对 QNs 的去除率约为 62%, 吸附作用占 44%, 降解作用仅占 18%^[8]. 污水厂进水中 QNs 主要通过吸附到活性污泥上实现去除而不是生物降解^[62]. QNs 和 TCs 在污泥回流的过程中吸附积累, 在回流污泥中的丰度较高, 为 $313 \sim 5320 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[36].

MLs 的分子结构中有带正电的二甲氨基, 可以与活性污泥发生静电吸引^[37]; MLs 的 $\lg K_{ow}$ 为 $0.56 \sim 3.16$, 疏水分配作用促进了物质的吸附^[63]. 另一方面, MLs 分子量一般较大, 单位分子量上的活性基团较少, 因此吸附能力明显不如 TCs 和 QNs. MLs 中的 ROX 主要通过吸附作用去除, 较难发生生物降解, 吸附平衡后的去除效率为 34.6%^[6]. 然而也有研究表明 MLs 在好氧生物处理工艺中较稳定, 无法通过吸附和生物降解作用去除^[64]. TMP 是较强的亲水性化合物 ($\lg K_{ow} = 0.91$), pK_a 值为 6.6 和 7.2, 这意味着在中性条件下至少有一半的 TMP 以质子化阳离子形式存在, 因而有利于静电吸附作用^[65]. 然而 Lindberg 等^[61]发现采用传统活性污泥法的污水厂的进出水中 TMP 浓度相近, 即吸附作用较弱, 总的去除效率近似为零. 污泥性质、系统运行条件、吸附接触时间等的变化都可能会导致实际吸附去除率的较大波动. 另有研究表明, 头孢菌素类抗生素主要通过生物降解作用去除, 青霉素类抗生素如阿莫西林主要依赖于污泥的初始吸附去除^[66].

2.1.2 固液分配系数

为了能够量化抗生素的吸附作用, 可以通过实验确定分配系数 (distribution coefficient, K_d). 假设系统处于平衡状态, K_d 值 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 等于单位重量固体上的吸附量除以液相中的抗生素浓度^[67]. 由

于固液相的平衡易受到干扰, 污水和污泥可能处于非均质状态, 取样和样品处理时可能存在误差, K_d 值只能表示一个粗略的估计, 但作为吸附性能代表值, 用于描述抗生素的迁移转化行为仍是十分有效和直观的. 一般认为, 根据实验估算的 K_d 值小于 $500 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 抗生素优选留在液相中, 生物降解/转化是这些抗生素在污水厂中主要的去除途径^[28]; 而 K_d 值越大, 吸附去除贡献率越高.

表 1 为典型抗生素在污水处理厂污泥中的 K_d 值, 其中 SMZ 表示 SAs 的磺胺二甲嘧啶 (sulfamethazine), OTC 表示 TCs 的氧四环素 (oxytetracycline), ENR 表示 QNs 的恩诺沙星 (enrofloxacin). 从表 1 中可以看出 SAs 的 K_d 值在 $3.2 \sim 418 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的范围内, 吸附作用较小, 生物降解为主要的去除途径. MLs 的 K_d 值为 $9.35 \sim 1000 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中 CLA 和 AZI 的 K_d 值相对较高, ERY 和 ROX 的 K_d 值相对偏低, 表明不同种类的 MLs 在处理过程中的吸附和生物降解性能有较大差异. TMP 的 K_d 值为 $85.5 \sim 427 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附性能较弱. 而 OTC 和 QNs 的 K_d 值表示其吸附作用显著, 液相中的 TCs 和 QNs 的去除主要通过吸附作用. K_d 值的总体水平与吸附机制的分析结果是一致的. 从表 1 中还可以看出, 同一抗生素的 K_d 值波动较大, 污泥和污水组成的变化是首要的影响因素. 分别考察初沉池、二沉池、浓缩和消化污泥的 K_d 值, 变化系数可达 12%~320%^[52]. 吸附性能越强的抗生素, K_d 值波动水平反而较小^[67]. 据报道, CIP、左氧氟沙星和 TC 具有高吸附能力, 且在 MBR 系统和 A^2/O 系统中有相似的 K_d 值 ($\lg K_d > 4$), 吸附效果取决于化合物的内在属性, 受污泥性质和条件的影响较小^[68]. QNs 在低盐度的污水中吸附势较高, 为 $2256.9 \sim 5122.7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$; 在含盐污水中的吸附势显著降低, 为 $367.2 \sim 664.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[6].

除了通过测定分布浓度求得 K_d 值外, 还可以根据化合物的 K_{ow} (或考虑 pH 影响时的辛醇-水分配系数 D_{ow}) 和有机碳系数 K_{oc} 预测 K_d 值^[15,73]. 这种预测方法是根据非特异性亲脂互相作用的合理假设, 并考虑 pH 的影响. 该计算方法对疏水分配作用为主的固液分配模拟结果较好, 但不完全适用于极性和离子性化合物. 所以应建立一种考虑分子官能团性质和基质组成的方法, 来对抗生素的吸附常数进行建模.

此外, 还可以用质量平衡分析的方法判断抗生

素在污水处理中的主要去除途径，研究进水中的抗生素随污水、污泥排出系统和发生生物降解的水平。Göbel 等^[24]在采用活性污泥法的污水厂中进行质量平衡分析，结果表明 SMX 在二级生物处理中实现约 55% 的去除，随出水流出部分占 38%，随污泥排出部分小于 0.2%，因此去除途径为生物降解；出水中的 CLA 和 TMP 分别占进水负荷的 79% 和 36%，随剩余污泥排出的比例小于 1%。CIP 和

NOR 随污泥排出系统的比例为 83% 和 75%，出水中为 12% 和 8%，所以 QNs 在污泥中有较高的浓度水平^[23]。Ashfaq 等^[36]对单一抗生素的研究结果与上述结论相似，且得到多种抗生素混合出水负荷占进水负荷的 11.5%，污泥负荷占进水负荷的 76.3%。有研究对 A²/O 工艺中 SAs、FQs 和氯霉素进行总的质量平衡分析，其中污泥吸附仅占进水总负荷的 0.6%~2.1%^[74]。

表 1 典型抗生素在污水处理厂污泥中的 K_d 值

Table 1 The K_d values of typical antibiotics in sewage sludge					
抗生素名称	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	文献	抗生素名称	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	文献
SMX	28.6	[50]	AZI	352~460	[24]
	80	[69]		200	[69]
	3.2~77	[53]		367~444	[67]
	<150	[70]		794~1000	[68]
	5.8~61.5	[52]	TMP	156	[67]
	16.9~44.5	[8]		225~427	[53]
	114~400	[24]		157~375	[24]
	4.3~98.2	[63]		85.5~367.3	[63]
	280~370	[71]		280~420	[71]
SPD	199~316	[68]		119~193	[70]
	31.2~63.5	[8]		199~251	[68]
	202~418	[24]	OTC	841~1190	[58]
SMZ	126~199	[68]		6309	[68]
	38.4~52.5	[8]	NOR	1997~9819	[8]
CLA	13.2~177.6	[63]		15849	[68]
	132~715	[67]		1242~1423	[72]
	262~400	[24]		3689.8	[6]
ERY	316	[68]		112.8~751.8	[63]
	74~309	[53]	CIP	2798~5652	[8]
	9.35~62.1	[8]		15849	[68]
ROX	26.1~83.0	[63]		989~1188	[72]
	13.7~83.3	[52]		5122.7	[6]
	60.3~443	[8]		450	[69]
	37.4~262.5	[63]	ENR	4494~18437	[8]
	680	[69]	OFL	801~984	[72]
	199~251	[68]		2256.9	[6]
				137.4~985.1	[63]

2.2 污水中抗生素的生物降解

2.2.1 抗生素的可生物降解性及降解菌

抗生素的生物降解机制包括共代谢作用和混合基质生长作用。共代谢是指抗生素被非特异性分解酶降解，如氨单加氧酶 (ammonia monooxygenase, AMO)，且不作为微生物生长的碳源和能源，并生成相应转化产物的过程^[40,75]。此时，生长基质供应微生物生长和提供能量，并诱导产生分解酶^[41]。当生长基质有限时，微生物进行混合基质生长，直接以抗生素等微污染物为碳源和能源，并能将其矿化^[41,40]。由于微生物矿化生长基质的能量收益须高于如酶合成、主动运输和对有害物质的防御反应等

代谢消耗，且几乎所有外周降解途径都首先要由底物诱导，生长基质的可利用浓度要超过一定的阈值^[75]。抗生素类微污染物在污水、污泥中的浓度水平非常低 ($ng \cdot L^{-1} \sim \mu g \cdot L^{-1}$)，因此较少以抗生素为生长基质进行生物降解，抗生素的降解去除以共代谢作用为主。尽管有共代谢作用，其他易降解物质的存在可能会充当抗生素分解代谢的抑制因子，产生竞争抑制^[41,75]。产生竞争抑制和有效共代谢的底物阈值与抗生素的特性相关。另一方面，药物在人体/动物体内的代谢反应与细菌的降解过程完全不同，代谢产物不利于细菌的降解转化，从而降低了进入污水厂的潜在可降解量，同时又在污水中积

累了另一种形式的抗生素污染物^[75]。

抗生素具有抑制细菌活性的作用,可生物降解性受到限制。不同种类的抗生素可生物降解性能差异较大, β -内酰胺类抗生素包括青霉素类和头孢菌素类具有相对较好的生物降解性能。最终可生物降解测试(ultimate biodegradability test)进行 28 d 后,青霉素的矿化程度可达 79%~91%;阿莫西林不能实现高度矿化但可以生成稳定的代谢产物,具有部分生物降解性^[76]。CFX 在 10h 内的好氧生物降解去除率高达 97.3%,并且不存在初始停滞阶段^[6]。这是由于 β -内酰胺环不稳定,能够被 β -内酰胺酶裂解,而这种酶在细菌中广泛存在。SAs 主要通过生物降解作用去除,SMZ、SMX 和磺胺噻唑在活性污泥处理 10d 内的生物降解去除率分别为 50%,75% 和 93%^[77]。其余类别抗生素从总体上来说属于难生物降解有机物。

抗生素的可生物降解性会受到氧化还原条件的影响。Burke 等^[78]认为 DOC 和 TMP 在曝气条件下能得到更有效地去除。已有研究对 ERY 和 ROX 在脱氮系统中的生物降解进行伪一级动力学分析,ERY 和 ROX 在好氧条件下的生物降解反应速率常数 K_{biol} (以 SS 计,下同)分别为 $6 \text{ L} \cdot (\text{d} \cdot \text{g})^{-1}$ 和 $9 \text{ L} \cdot (\text{d} \cdot \text{g})^{-1}$,生物转化率达 90%;缺氧时的 K_{biol} 分别为 $0.15 \text{ L} \cdot (\text{d} \cdot \text{g})^{-1}$ 和 $0.2 \text{ L} \cdot (\text{d} \cdot \text{g})^{-1}$,生物转化率低于 27%^[79]。SMZ 在好氧批试实验中能实现较完全的去除,厌氧条件下的去除率只有 18%^[80];然而在同为厌氧条件的垂直潜流人工湿地中去除率很高,甚至能达到 99%^[81],因此厌氧条件对 SAs 的去除效果仍需进一步研究。微好氧条件下(DO 约为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) SMX 的水相去除率高于好氧和缺氧条件,去除率为 62%^[42]。缺氧条件下,MLs 和 TMP 的去除率更高,但不利于 NOR 的生物降解^[82]。厌氧微生物对 NOR 的生物降解率为 18%,好氧微生物的降解率仅为 13%,这样的现象可能是由于 NOR 对好氧生物具有广谱抗菌活性,它的存在会对好氧反应器产生毒性作用^[7]。厌氧反应器还能有效地去除泰乐霉素,平均去除率为 95%^[83]。氧化还原条件会对污泥性质和菌群的生物多样性有显著的影响,从而表现出不同的抗生素生物降解能力^[40,72]。此外,研究还发现,QNs 在盐度较低的污水中不发生生物降解,而在含盐废水中得到部分降解去除,可能是因为一些特殊的 QNs 降解微生物只在含盐活性污泥中存在。

硝化细菌对抗生素的降解能力受到广泛的关

注。硝化细菌能强化 TMP 的去除,使降解半衰期从传统活性污泥系统中的 315 h 缩短到 67 h;当硝化细菌的活性受到抑制时,TMP 的去除率从 70% 降低到 25%^[33]。硝化细菌对抗生素的强化去除可以解释为氨氧化细菌通过 AMO 酶对抗生素进行非特异性共代谢生物转化。在实际运行的污水处理厂中,延长 SRT 满足硝化细菌的富集生长时,部分抗生素如 MLs、TMP 和 SMX 的去除效果有显著提高^[41,40,51,79]。然而硝化细菌对抗生素生物降解的促进效果还是存有争议的,有研究表明,硝化作用与 TMP 的生物降解没有明显的联系^[41,42]。

除硝化细菌外,研究者还发现了许多对抗生素具有降解能力的特定菌株。Huang 等^[48]和 Zhang 等^[84]分别在活性污泥反应器和海洋环境中分离出能够降解 SAs 的无色杆菌 S-3 和假单胞菌 DX7。Lin 等^[85]在活性污泥系统中分离出两株能降解 CFX 的假单胞菌株 CE21 和 CE22。CE22 对 CFX 的耐受程度高,可在 24 h 内实现 92.1% 的降解,但容易受到其他抗生素存在的抑制作用;CE21 在 24 h 内对 CFX 的去除率只有 46.7%,但是降解谱更广泛,对氯霉素和 SMX 也有一定的降解作用。还有研究从强化生物除磷活性污泥中分离出希瓦氏菌株(Shewanella strain),该菌株能通过吸附和生物降解的作用去除 CFX 和阿莫西林^[66]。微生物对单一抗生素的降解研究并不适于预测药物混合物在环境中的迁移转化。抗生素的生物降解会受到其他药物存在的影响(多为抑制作用),因此在污水处理过程中的去除率普遍较低^[85]。

2.2.2 生物驯化及降解产物

生物驯化过程有利于提高活性污泥对抗生素的降解水平。有研究表明驯化过程中种群多样性没有因抗生素的作用而降低,但微生物群落结构发生变化,诱发新的优势微生物出现,如厚壁菌属、气单胞菌属和硝化菌等抗生素抗性微生物都发挥重要作用^[59]。然而即便采用驯化后的污泥,生物处理过程仍不能将难生物降解抗生素完全去除。抗生素的生物强化去除就是在鉴别和分离抗生素降解菌种的基础上,富集固化相应菌群来处理污水中的抗生素。然而很难找到对于多种抗生素类型均具有降解作用的单一或混合菌群,且相应生物量需在体系中维持稳定适当的生态位,形成竞争淘汰的菌群则需保持在较低丰度^[75]。在应用降解菌去除抗生素时要考虑到污水中不同组分对抗生素生物降解的作用,以及不同降解能力的广谱微生物共存时降解性能的相

互影响。部分藻类和真菌对抗生素也有一定的降解能力,可以应用于抗生素的人工强化去除^[86]。如果在污水处理工艺中进行抗性菌的人工强化培养,其对环境 ARGs 和 ARBs 丰度的影响,仍需要更深入地研究。此外,生物降解不表示完全矿化,易生物降解的青霉素通过 C¹⁴ 标记发现只有 25% 发生矿化,其余部分则以代谢产物的形式留在污水或污泥中^[76, 87]。相比于抗生素前体,转化产物更加稳定、极性更强,因此研究转化产物的生成及其环境行为具有十分重要的意义。Liu 等^[66]和 Lin 等^[85]鉴别出 CFX 的生物降解产物为 2-羟基-3-苯基吡嗪,相关迁移性与毒性研究有待进一步完善。研究发现 SMX 在反硝化条件下被生物转化为硝基和脱氮衍生物,且转化产物对混合物总体毒性具有协同作用^[88]。

2.3 污水生物处理单元运行参数对抗生素去除的影响

2.3.1 水力停留时间和污泥停留时间

SRT 是影响抗生素去除的重要因素^[62],有研究认为 SRT 越长,去除效率越高^[39]。两个膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)以 SRT 为单一变量作对比实验, SRT 为 15 d 时, ROX、SMX 和 TMP 的去除率分别为 57%、55% 和 86%; SRT 为 30 d 时,它们的去除率分别提高到 81%、64% 和 94%^[54]。同样地, Zhao 等发现^[59], NOR 和 SMX 的去除率会随着 SRT 的延长而升高。延长 SRT 可以提高活性微生物多样性,增加可利用的降解途径,促进通过共代谢作用的物质降解^[39]。已有研究表明,污水生物处理中的微生物多样性与微污染物生物转化速率呈正相关,且实际污水厂中微生物多样性不足,远未达到饱和^[89]。生物降解潜力的增强源于如硝化细菌的生长缓慢菌群、特殊降解菌株和 K-strategists 等的富集^[41],其中, K-strategists 是指在高 SRT 时(SRT 12 d),生物高度饱和能够有效利用稀缺资源的微生物^[90]。此外,延长 SRT 使微生物暴露在寡营养条件下(低 F/M 运行时),迫使微生物实现混合底物生长,利用多种低浓度难降解底物如抗生素^[41, 91]。MBR 的 SRT 分别为 16 d 和 33 d 时, MLs 和 TMP 的去除率低于 54%;当 SRT 延长为 60~80 d, MLs 和 TMP 表现出高达 90% 的去除^[39], Kovalova 等^[35]也得到相似的结论。SRT 的延长往往还伴随着生物量浓度的增高,起到扩大吸附面积、增加降解菌数量的作用^[16]。在活性污泥系统中,反应器的 MLSS 从 2 g·L⁻¹增至 8 g·L⁻¹时,污水中 SMZ 的去除率从 40% 增长到 94%^[80]。尽管

SRT 的延长在生物相组成和生物量方面对抗生素的生物转化有促进作用,但对抗生素生物转化效果的影响仍具有争议性,结论尚未统一^[41]。有研究指出 MBR 中 SAs 的去除率受 SRT 影响较小^[39]。SRT 在 16~75 d 变化时,对 SMX + N₄-SMX 和 ROX 的生物转化效率没有一致趋势的影响^[43]。

有研究表明, SMX 的去除率会随着 HRT 的延长而升高, NOR 的去除率在不同 HRT 条件下却变化不大^[65]。SAs 和 β -内酰胺类抗生素的吸附作用较弱,在污水处理系统中生物降解和吸附作用互相促进,使得抗生素向污泥表面转移并进行生物转化。若 HRT 较短,则吸附和生物转化程度较小,导致污水中抗生素去除不完全^[40]。对于主要依靠吸附作用去除的抗生素如 QNs、TCs 和部分 MLs 来说,抗生素吸附速率快、水平高,且多为难生物降解有机物,生物降解速率缓慢,对吸附的促进作用较弱。因此,与 HRT 相比, SRT 更能代表这部分抗生素在污水处理工艺中的实际停留时间。有研究表明,对于污水生物处理过程中 OFL 的去除, SRT 比 HRT 更关键^[51]。

2.3.2 温度

温度会对吸附动力学和降解动力学产生影响。抗生素的吸附速率随着温度的升高而降低,符合 Freundlich 等温吸附模型。当温度从 15℃ 升至 25℃ 时, OTC 的 K_d 值从 1.19 L·g⁻¹降至 0.841 L·g⁻¹, SMZ 的 K_d 值从 0.633 L·g⁻¹降至 0.367 L·g⁻¹^[58]。温度还影响微生物的活性,因而显著影响抗生素的降解速率。Yin 等^[80]在不同的温度条件下进行 SMZ 的活性污泥降解批式实验,初始 8 h 的去除速率相似,这是由于温度适当升高时,吸附作用受到抑制而生物降解作用增强,两种效应相互抵消;8 h 后,生物降解发挥主要作用,因此随温度的升高去除率显著提升。在有关污水厂中抗生素去除效率随季节变化的研究中,抗生素可分为 3 类:①夏季去除率高于冬季去除率(阿莫西林:夏季 100%、冬季 75%; SMX:夏季 71%、冬季 17%);②夏季冬季去除率相当(CIP:60%; OFL:50%);③夏季冬季均不发生显著去除(CLA、ERY、林可霉素和螺旋霉素)^[64]。强化的微生物作用使得抗生素夏季的去除率要显著高于冬季,因此可以判断此类化合物以生物降解为主要去除途径;两季去除率相当的抗生素,则主要通过吸附作用去除。然而,也有研究表明温度波动^[40]或较小的水温变化(12~19℃)^[39],不会影响抗生素的去除效果。

2.3.3 生物处理工艺

在考察不同生物处理工艺对抗生素的去除作用的研究中,对 MBR 和生物脱氮工艺(biological nitrogen removal process, BNR)的报道较多. MBR 结合了活性污泥的生物降解过程与膜过滤的固液分离作用. 很多研究者对比 MBR 工艺和传统活性污泥法(conventional activated sludge, CAS)对抗生素的去除效果,普遍认为 MBR 工艺对抗生素的去除效果更好^[51]. OFL、SMX 和 ERY 在 CAS 中的去除率分别为 23.8%、55.6% 和 23.8%,在 MBR 工艺中的去除率为 94%、60.5% 和 67.3%^[92]. Radjenović 等^[53]发现相比于 CAS 工艺,MBR 工艺可以将抗生素去除率提高 10%~65%. 两个工艺的区别在于 MBR 工艺具备更高的生物量和较长的 SRT^[93]. 通过对影响因素 SRT 的分析可知,MBR 工艺能够强化微生物的生物转化能力,较长 SRT 下污泥特性的变化能够降低传质限制,并且保证动力学缓慢的生物降解所需的反应时间^[41]. 高生物固体浓度不仅会促进抗生素的吸附去除,还使得 MBR 反应器的去除效率保持稳定,尤其是在冬季. 滤膜过滤高浓度的生物质并结垢,生物膜在膜上的发展可以起到减小截留孔径的作用,实现微污染物的保留或迫使其进入生物膜进行生物降解^[11,40]. 有研究表明,MBR 和 A²/O 工艺能实现抗生素的有效去除,相较于 A²/O 工艺,MBR 中 ROX 和 CLA 的水相去除率提高了 12%~18%^[68]. 相似地,MBR 中 ROX 和 CLA 的去除率较 CAS 增加了 14%~20%^[34]. CIP、左氧氟沙星和 TC 的 K_d 值在 MBR 和 A²/O 工艺系统中相似,而 MBR 工艺的抗生素吸附去除率比 A²/O 平均提高 24%,抗生素的生物降解率平均提高 10%. 吸附去除率的提高是由于 MBR 的强化生物降解作用促进了溶质向污泥边界层的快速传质,从而表现为生物降解和吸附去除的双重强化作用^[68].

尽管如此,将 MBR 工艺作为传统生物处理工艺的替代方式,特异性用于提高抗生素的去除效果,仍遭受到质疑. 研究表明,部分药物在 MBR 和 CAS 中的去除效果没有显著差异^[41]. MBR 中较长的 SRT 可能会导致悬浮基质中活性生物量的减少,使得 MBR 的生物转化速率常数与 CAS 大致相当,甚至有时候会低于 CAS 工艺^[41]. MBR 污泥的高生物降解潜力,可能会减少污泥中抗生素的吸附,降低污泥产率和抗生素污染程度,从而降低污泥的处理处置成本和环境污染风险. 然而主要通过污泥吸

附作用去除的抗生素如 QNs,去除效果会受到污泥产量的影响,此时相较于 MBR, CAS 产生的大量污泥对抗生素有强化去除的作用^[35,40]. MBR 作为具有潜在应用前景的技术,可以通过膜的改性(改变材料和降低分子量截止限)和处理过程的改进(接种特殊微生物)来进一步优化.

BNR 同样能够促进抗生素类污染物的去除. BNR 工艺出水中的抗生素总浓度仅为 CAS 工艺的 0.67^[94]. BNR 工艺 SRT 较长,可实现硝化细菌的富集,提高抗生素的生物降解水平. 此外,在不同的氧化还原条件下运行,可以增加微生物的多样性,产生更广泛的酶谱. 在 A²/O 工艺的首段厌氧池中, TMP 实现 14%~39% 的去除,可能是由于污泥的吸附作用,或者是如聚磷菌等微生物在释磷的过程中将其作为碳源^[91]. 在单相硝化反硝化体系中, ROX、ERY、SMX 和 TMP 的去除率可达 64%~70%^[10]. 有研究者对比周期循环活性污泥法(cyclic activated sludge system, CASS)、A²/O 和 Orbal 氧化沟对抗生素的去除效果, CASS 和 Orbal 氧化沟的抗生素去除率均能达到 60% 以上^[37]. 生物膜反应器(固定床或移动床生物膜反应器)类的附着生长系统,有较长的 SRT、更好的氧传质、高硝化速率和高生物量浓度,对部分药物有强化生物降解的作用,是减少抗生素类微污染物排放的潜在方法^[41,40]. 然而也有研究表明,滴滤池(trickling filter)对抗生素的去除效果在年度间和季节间的变化较大,且对 CLA 和 SMX 的去除率仅为 15%~36%,低于 CAS 工艺 40%~79% 的去除率^[95].

除了上述常见的生物处理工艺外,一些特殊形式的污水处理工艺也取得了一定的抗生素去除效果. Dutta 等^[27]采用两级厌氧流化床膜生物反应器去除污水中的抗生素,去除率可达 85%~100%. 高效藻塘通过光降解和生物质吸附实现市政污水中 CIP 的有效去除,是一种新型的、有应用潜力的生物处理技术^[96]. 此外,污水生物处理前的预处理,如氯化物过氧化氢酶(CPO-H₂O₂)的酶催化降解^[97]和利用小球藻活性氧及其藻细胞表面的酶反应^[5],污水三级处理(氯消毒、微滤和反渗透)^[98]都能不同程度地降低出水中抗生素的污染水平,并为抗生素的污染控制提供新方向.

3 结论与展望

(1) 总体上来说,污水厂对抗生素并没有实现有效地去除,每天仍有大量的抗生素通过污水厂出

水排放到自然水体,影响着生态稳定和人类健康。通过对污水处理过程中抗生素迁移转化规律的研究,在保障污水厂基本处理功能的前提下,适当调整运行工艺,优化运行参数,促进抗生素类微污染物的去除,具有十分重要的意义。

(2) 抗生素在污水生物处理过程中的吸附作用既决定其最终的归趋,还会对抗生素的微生物可接触利用性有显著影响。抗生素的生物降解主要受菌群组成与数量、生长基质供应情况和微污染物共存情况的影响。在上述基础上对水处理常规指标、特定(微)污染物指标进行深入调查和建模分析,从而找出抗生素类微污染物的宏观控制参数,能够为污水处理厂的运行发展提供支持,并作为深度研究的发展方向。在处理过程中发生吸附作用的抗生素随着剩余污泥进入污泥处理处置环节,有关这一部分抗生素迁移转化规律的研究还较少,应引起更多的关注。此外,除了通过吸附和生物降解作用实现抗生素的去除,还可以利用如高级氧化技术等物化手段实现抗生素的有效降解。

参考文献:

- [1] Peng X Z, Wang Z D, Kuang W X, *et al.* A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **371**(1-3): 314-322.
- [2] Pan M, Chu L M. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in soils from wastewater irrigation areas in the Pearl River Delta region, southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **624**: 145-152.
- [3] Archundia D, Boithias L, Duwig C, *et al.* Environmental fate and ecotoxicological risk of the antibiotic sulfamethoxazole across the Katari catchment (Bolivian Altiplano): application of the GREAT-ER model[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **622-623**: 1046-1055.
- [4] Zhang X Y, Li R Y. Variation of antibiotics in sludge pretreatment and anaerobic digestion processes: degradation and solid-liquid distribution[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **255**: 266-272.
- [5] Guo R X, Chen J Q. Application of alga-activated sludge combined system (AASCS) as a novel treatment to remove cephalosporins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260**: 550-556.
- [6] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(9): 3468-3473.
- [7] De Souza Santos L V, Teixeira D C, Jacob R S, *et al.* Evaluation of the aerobic and anaerobic biodegradability of the antibiotic norfloxacin[J]. *Water Science & Technology*, 2014, **70**(2): 265-271.
- [8] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(4): 435-444.
- [9] Reif R, Suárez S, Omil F, *et al.* Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage[J]. *Desalination*, 2008, **221**(1-3): 511-517.
- [10] Zorita S, Mårtensson L, Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(8): 2760-2770.
- [11] Zaviscka F, Drogui P, Grasmick A, *et al.* Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **429**: 121-129.
- [12] Yasojima M, Nakada N, Komori K, *et al.* Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan[J]. *Water Science & Technology*, 2006, **53**(11): 227-233.
- [13] Xu W H, Zhang G, Li X D, *et al.* Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China[J]. *Water Research*, 2007, **41**(19): 4526-4534.
- [14] Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland[J]. *Water Research*, 2007, **41**(5): 1001-1012.
- [15] Ternes T A, Bonerz M, Herrmann N, *et al.* Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(5): 894-904.
- [16] Sahar E, Ernst M, Godehardt M, *et al.* Comparison of two treatments for the removal of selected organic micropollutants and bulk organic matter: conventional activated sludge followed by ultrafiltration versus membrane bioreactor[J]. *Water Science & Technology*, 2011, **63**(4): 733-740.
- [17] Rosal R, Rodríguez A, Perdigon-Melón J A, *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation[J]. *Water Research*, 2010, **44**(2): 578-588.
- [18] Roberts P H, Thomas K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **356**(1-3): 143-153.
- [19] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, *et al.* Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(10): 3421-3429.
- [20] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters[J]. *Water Research*, 2009, **43**(2): 363-380.
- [21] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **361**(1-3): 196-207.
- [22] Gulkowska A, Leung H W, So M K, *et al.* Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China[J]. *Water Research*, 2008, **42**(1-2): 395-403.
- [23] 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.
- [24] Göbel A, Thomsen A, Mcardell C S, *et al.* Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(11): 3981-3989.
- [25] Ghosh G C, Okuda T, Yamashita N, *et al.* Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in Japan and their effects on bacterial ammonia oxidation[J]. *Water Science & Technology*, 2009, **59**(4): 779-786.
- [26] García-Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin; Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment[J]. *Environment International*, 2011, **37**(2): 462-473.
- [27] Dutta K, Lee M Y, Lai W W P, *et al.* Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **165**: 42-49.
- [28] Clara M, Strenn B, Gans O, *et al.* Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4797-4807.
- [29] Choi K, Kim Y, Park J, *et al.* Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **405**(1-3): 120-128.
- [30] Carballa M, Omil F, Lema J M, *et al.* Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2004, **38**(12): 2918-2926.
- [31] Brown K D, Kulis J, Thomson B, *et al.* Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **366**(2-3): 772-783.
- [32] Bendz D, Paxéus N A, Ginn T R, *et al.* Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **122**(3): 195-204.
- [33] Batt A L, Kim S, Aga D S. Enhanced biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7367-7373.
- [34] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(10): 1319-1330.
- [35] Kovalova L, Siegrist H, Singer H, *et al.* Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor; performance and efficiency for organic micropollutant elimination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(3): 1536-1545.
- [36] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, *et al.* Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China[J]. *Water Research*, 2017, **123**: 655-667.
- [37] 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 等. 冀西北典型北方小城镇污水处理厂的分布和去除[J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2724-2731.
- Chai Y F, Zhang Y X, Chen M X, *et al.* Distribution and treatment of antibiotics of typical WWTPs in small towns in China[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2724-2731.
- [38] Gurke R, Röler M, Marx C, *et al.* Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **532**: 762-770.
- [39] Göbel A, Mcardell C S, Joss A, *et al.* Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **372**(2-3): 361-371.
- [40] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 619-641.
- [41] Polesel F, Andersen H R, Trapp S, *et al.* Removal of antibiotics in biological wastewater treatment systems—a critical assessment using the activated sludge modeling framework for xenobiotics (ASM-X)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(19): 10316-10334.
- [42] Stadler L B, Su L J, Moline C J, *et al.* Effect of redox conditions on pharmaceutical loss during biological wastewater treatment using sequencing batch reactors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **282**: 106-115.
- [43] Joss A, Keller E, Alder A C, *et al.* Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2005, **39**(14): 3139-3152.
- [44] Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring[J]. *Water Research*, 2015, **72**: 3-27.
- [45] Östman M, Lindberg R H, Fick J, *et al.* Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater[J]. *Water Research*, 2017, **115**: 318-328.
- [46] De Jesus Gaffney V, Cardoso V V, Cardoso E, *et al.* Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in a Portuguese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment processes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(17): 14717-14734.
- [47] Song C, Sun X F, Xia P F, *et al.* Investigation of fate and behavior of tetracycline in nitrifying sludge system[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(106): 87333-87340.
- [48] Huang M H, Tian S X, Chen D H, *et al.* Removal of sulfamethazine antibiotics by aerobic sludge and an isolated *Achromobacter* sp. S-3[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(9): 1594-1599.
- [49] Kim H Y, Jeon J, Yu S, *et al.* Reduction of toxicity of antimicrobial compounds by degradation processes using activated sludge, gamma radiation, and UV[J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(10): 2480-2487.
- [50] Yang S F, Lin C F, Lin A Y C, *et al.* Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions[J]. *Water Research*, 2011, **45**(11): 3389-3397.
- [51] Morosini C, Marsoni M, Torretta V, *et al.* Factors affecting spatial and temporal concentration variability of pharmaceuticals: comparison between two WWTPs[J]. *Sustainability*, 2017, **9**(8): 1466.

- [52] Carballa M, Fink G, Omil F, *et al.* Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge[J]. *Water Research*, 2008, **42**(1-2): 287-295.
- [53] Radjenović J, Petrović M, Barceló D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment[J]. *Water Research*, 2009, **43**(3): 831-841.
- [54] Schröder H F, Tambosi J L, Sena R F, *et al.* The removal and degradation of pharmaceutical compounds during membrane bioreactor treatment[J]. *Water Science & Technology*, 2012, **65**(5): 833-839.
- [55] Muñoz I, Gómez-Ramos M J, Agüera A, *et al.* Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**(6): 676-694.
- [56] Huber M M, Göbel A, Joss A, *et al.* Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(11): 4290-4299.
- [57] 黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. *环境化学*, 2016, **35**(1): 133-140.
- Huang X F, Xiong Y J, Peng K M, *et al.* The progress of antibiotics removal performance under the complex effect of metal ions[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(1): 133-140.
- [58] Huang M H, Yang Y D, Chen D H, *et al.* Removal mechanism of trace oxytetracycline by aerobic sludge[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, **90**(2): 141-146.
- [59] Zhao X, Wang X C, Chen Z L, *et al.* Microbial community structure and pharmaceuticals and personal care products removal in a membrane bioreactor seeded with aerobic granular sludge [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, **99**(1): 425-433.
- [60] Peng X Z, Tan J H, Tang C M, *et al.* Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(1): 73-79.
- [61] 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.
- [62] Van Doorslaer X, Dewulf J, Van Langenhove H, *et al.* Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **500-501**: 250-269.
- [63] Yan Q, Gao X, Chen Y P, *et al.* Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 618-630.
- [64] Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, *et al.* Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(1): 357-363.
- [65] Queiroz F B, Brandt E M F, Aquino S F, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times [J]. *Water Science & Technology*, 2012, **66**(12): 2562-2569.
- [66] Liu H, Yang Y K, Ge Y H, *et al.* Interaction between common antibiotics and a *Shewanella* strain isolated from an enhanced biological phosphorus removal activated sludge system [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **222**: 114-122.
- [67] Jelic A, Fatone F, Di Fabio S, *et al.* Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **433**: 352-361.
- [68] Park J, Yamashita N, Park C, *et al.* Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes [J]. *Chemosphere*, 2017, **179**: 347-358.
- [69] Okuda T, Yamashita N, Tanaka H, *et al.* Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants [J]. *Environment International*, 2009, **35**(5): 815-820.
- [70] Stevens-Garmon J, Drewes J E, Khan S J, *et al.* Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids [J]. *Water Research*, 2011, **45**(11): 3417-3426.
- [71] Hörsing M, Ledin A, Grabic R, *et al.* Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge [J]. *Water Research*, 2011, **45**(15): 4470-4482.
- [72] 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.
- [73] Yu Y, Wu L S, Chang A C. Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **442**: 310-316.
- [74] 高俊红, 王兆炜, 张涵瑜, 等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(10): 3765-3773.
- Gao J H, Wang Z W, Zhang H Y, *et al.* Occurrence and the fate of typical antibiotics in sewage treatment plants in Lanzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3765-3773.
- [75] Gerbersdorf S U, Cimadoribus C, Class H, *et al.* Anthropogenic trace compounds (ATCs) in aquatic habitats — research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management [J]. *Environment International*, 2015, **79**: 85-105.
- [76] Gartiser S, Urich E, Alexy R, *et al.* Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(3): 604-613.
- [77] Pérez S, Eichhorn P, Aga D S. Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(6): 1361-1367.
- [78] Burke V, Duennbier U, Massmann G. The effect of aeration on the removal of wastewater-derived pharmaceutical residues from

- groundwater-a laboratory study [J]. Water Science & Technology, 2012, **67**(3): 658-666.
- [79] Suarez S, Lema J M, Omil F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions[J]. Water Research, 2010, **44**(10): 3214-3224.
- [80] Yin X W, Qiang Z M, Ben W W, *et al.* Biodegradation of sulfamethazine by activated sludge: lab-scale study[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, **140**(7): 04014024 (1-7).
- [81] Dan A, Yang Y, Dai Y N, *et al.* Removal and factors influencing removal of sulfonamides and trimethoprim from domestic sewage in constructed wetlands [J]. Bioresource Technology, 2013, **146**: 363-370.
- [82] Suárez S, Reif R, Lema J M, *et al.* Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: influence of *T*, SRT and recirculation ratio[J]. Chemosphere, 2012, **89**(2): 164-171.
- [83] Chelliapan S, Wilby T, Sallis P J. Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics[J]. Water Research, 2006, **40**(3): 507-516.
- [84] Zhang W W, Xu D X, Niu Z L, *et al.* Isolation and characterization of *Pseudomonas* sp. DX7 capable of degrading sulfadoxine[J]. Biodegradation, 2012, **23**(3): 431-439.
- [85] Lin B K, Lyu J L, Lyu X J, *et al.* Characterization of cefalexin degradation capabilities of two *Pseudomonas* strains isolated from activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **282**: 158-164.
- [86] Rodríguez-Rodríguez C E, Jelić A, Llorca M, *et al.* Solid-phase treatment with the fungus *Trametes versicolor* substantially reduces pharmaceutical concentrations and toxicity from sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(10): 5602-5608.
- [87] Petrie B, McAdam E J, Lester J N, *et al.* Obtaining process mass balances of pharmaceuticals and triclosan to determine their fate during wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2014, **497-498**: 553-560.
- [88] Osorio V, Sanchís J, Abad J L, *et al.* Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **309**: 157-164.
- [89] Johnson D R, Helbling D E, Lee T K, *et al.* Association of biodiversity with the rates of micropollutant biotransformations among full-scale wastewater treatment plant communities [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2015, **81**(2): 666-675.
- [90] Vuono D C, Benecke J, Henkel J, *et al.* Disturbance and temporal partitioning of the activated sludge metacommunity[J]. The ISME Journal, 2014, **9**(2): 425-435.
- [91] Sui Q, Huang J, Deng S B, *et al.* Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3341-3348.
- [92] Radjenovic J, Petrovic M, Barceló D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, **387**(4): 1365-1377.
- [93] Schaar H, Clara M, Gans O, *et al.* Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step[J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1399-1404.
- [94] Okuda T, Kobayashi Y, Nagao R, *et al.* Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan [J]. Water Science & Technology, 2008, **57**(1): 65-71.
- [95] Johnson A C, Jürgens M D, Nakada N, *et al.* Linking changes in antibiotic effluent concentrations to flow, removal and consumption in four different UK sewage treatment plants over four years[J]. Environmental Pollution, 2017, **220**: 919-926.
- [96] Hom-Díaz A, Norvill Z N, Blánquez P, *et al.* Ciprofloxacin removal during secondary domestic wastewater treatment in high rate algal ponds[J]. Chemosphere, 2017, **180**: 33-41.
- [97] Zhao R N, Li X H, Hu M C, *et al.* Efficient enzymatic degradation used as pre-stage treatment for norfloxacin removal by activated sludge [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2017, **40**(8): 1261-1270.
- [98] Afonso-Olivares C, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez J J. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2017, **599-600**: 934-943.

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2.5} Pollution in Lanzhou City	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the δ ¹⁵ N of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO ₂ Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)