

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

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

|                                                                                                                                      |                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 2006~2015年北京市不同地区 O <sub>3</sub> 浓度变化                                                                                                | 王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)                                    |
| 南京北郊黑碳气溶胶的来源解析                                                                                                                       | 肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)                                          |
| 电镀厂周边大气 PM <sub>10</sub> 中重金属季节性分布特征及生态风险评价                                                                                          | 赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)                                        |
| 广西玉林市大气 PM <sub>10</sub> 和 PM <sub>2.5</sub> 中有机碳和元素碳污染特征分析                                                                          | 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)               |
| 青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征                                                                                                        | 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)                                                  |
| 大气环境分区管理: 以广东省为例                                                                                                                     | 杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)                                        |
| 基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例                                                                                                             | 温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)                                  |
| 基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ <sup>15</sup> N 和 δ <sup>18</sup> O 模拟                                                                          | 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)                                                   |
| 程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策                                                                                                                  | 陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)                                   |
| 陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价                                                                                                          | 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)                                        |
| 天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价                                                                                                              | 张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)                                          |
| 西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响                                                                                                        | 王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)                                         |
| 北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价                                                                                                                | 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)                                                 |
| 黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险                                                                                                              | 姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)                                               |
| 淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征                                                                                                              | 周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)                                   |
| 磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响                                                                                                               | 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)                                                 |
| K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 强化 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> 并同步回收 Cu | 党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)                                                 |
| 以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B                                                                                                   | 蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)                                            |
| 氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能                                                                                                              | 马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)                       |
| 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除                                                                                                              | 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)                                |
| 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态                                                                                                                    | 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)                                   |
| 阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响                                                                                                    | 任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)                                      |
| 典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征                                                                                                                  | 赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)                                            |
| 水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响                                                                                                                | 许雯佳, 成小英 (202)                                                          |
| 环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性                                                                                                             | 戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)                                             |
| AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟                                                                                                                   | 曹特特, 王林, 李咏梅 (219)                                                      |
| 磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复                                                                                                                      | 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)                                                 |
| 碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响                                                                                                                 | 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)                                        |
| 容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响                                                                                                           | 吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)                                              |
| DNBF-O <sub>3</sub> -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物                                                                                             | 钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)                                           |
| 交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响                                                                                                      | 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)                                       |
| 纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响                                                                                                               | 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)                                       |
| 高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用                                                                                                 | 韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)                                        |
| 浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析                                                                                                                  | 刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)                                                 |
| 去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气                                                                                                            | 卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)                                                  |
| 污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价                                                                                                              | 王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)                                            |
| 初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH <sub>4</sub> 和 N <sub>2</sub> O 通量日变化特征                                                                          | 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)                                             |
| 3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响                                                                                                            | 武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)                                              |
| 有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N <sub>2</sub> O 排放的影响                                                                                      | 侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)             |
| 拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: <sup>13</sup> C-CO <sub>2</sub> 脉冲标记                                                                        | 陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)                                  |
| 陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征                                                                                                            | 兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339) |
| 不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响                                                                                                                  | 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)                                        |
| 秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响                                                                                                               | 徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)                                     |
| 县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估                                                                                                                 | 李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)                                                  |
| 基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测                                                                                                            | 曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)                                       |
| 沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析                                                                                                                  | 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)                                      |
| 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤                                                                                                            | 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)                            |
| 控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响                                                                                                                | 封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)                                  |
| 典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异                                                                                                                   | 李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)                           |
| 松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征                                                                                                               | 张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)                        |
| 硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响                                                                                                                  | 代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)                                           |
| 长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响                                                                                                             | 王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)                                  |
| 海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较                                                                                                           | 张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)                                         |
| 鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系                                                                                                          | 袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)                                       |
| 畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征                                                                                                                 | 张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)                                                  |
| 烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰灰性质的影响                                                                                                           | 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)                                                 |

# 环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性

戴琦<sup>1,2</sup>, 刘锐<sup>2\*</sup>, 舒小铭<sup>2</sup>, 张永明<sup>1</sup>, 陈吕军<sup>2,3\*</sup>

(1. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234; 2. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 嘉兴 314006; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

**摘要:** 采用膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)处理含环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)的模拟废水, 考察了不同 CIP 投加浓度(0、5、10 mg·L<sup>-1</sup>)下的污染物去除效果和微生物群落的变化。结果表明, 随着 CIP 投加浓度从 0 mg·L<sup>-1</sup> 增加至 5 mg·L<sup>-1</sup> 再增加至 10 mg·L<sup>-1</sup>, 反应器中污泥浓度呈现先减少后波动平衡的趋势; COD 和 TOC 平均去除率分别从 98.40% 和 97.80% 下降至 84.20% 和 94.10%, 表明 CIP 对有机物去除有所影响但影响程度不大; 氨氮去除效率受 CIP 投加浓度的影响较大, 随着 CIP 投加浓度从 0 mg·L<sup>-1</sup> 增加至 5 mg·L<sup>-1</sup> 再增加至 10 mg·L<sup>-1</sup>, 氨氮去除效率从 96.91% 降低至 84.14% 再降低至 77.80%, 亚硝化单胞菌属(*Nitrosomonas*)、产碱菌属(*Alcaligenes*)、硝化螺旋菌属(*Nitrospira*)和硝化杆菌属(*Nitrobacter*)的活性明显下降; 而 CIP 去除率总体呈现先增后减的趋势。物料衡算分析表明, MBR 中 CIP 的去除主要是通过生物降解和污泥吸附, 在 CIP 投加浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup> 时分别去除了 30.13% 和 0.25% 的 CIP, 在 CIP 投加浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 时分别去除了 7.55% 和 1.81% 的 CIP。

**关键词:** 环丙沙星; 膜生物反应器; 氨氮; COD; 硝化微生物群落; 物料衡算

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0212-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201704059

## Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor

DAI Qi<sup>1,2</sup>, LIU Rui<sup>2\*</sup>, SHU Xiao-ming<sup>2</sup>, ZHANG Yong-ming<sup>1</sup>, CHEN Lü-jun<sup>2,3\*</sup>

(1. College of Life and Environment Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Ecological Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** A membrane bioreactor (MBR) was used to treat ciprofloxacin (CIP)-contaminated artificial wastewater. The pollutant removal performance and the microbial community structure of the MBR were studied at three different CIP dosages (0 mg·L<sup>-1</sup>, 5 mg·L<sup>-1</sup>, and 10 mg·L<sup>-1</sup>). The results showed that the sludge concentration in the reactor decreased and then levelled off as the dosage of CIP was increased from 0 mg·L<sup>-1</sup> to 5 mg·L<sup>-1</sup> and further to 10 mg·L<sup>-1</sup>. The mean removal of TOC and COD decreased from 98.40% and 97.80% to 84.20% and 94.10%, respectively, indicating that the CIP negatively influenced the organic removal but the effect was minor. In contrast, the ammonium removal was greatly influenced by the dosage of CIP. When the CIP dosage increased from 0 mg·L<sup>-1</sup> to 5 mg·L<sup>-1</sup> and further to 10 mg·L<sup>-1</sup>, the ammonium removal efficiency decreased from 96.91% to 84.14% and then to 77.80%, and the activity of *Nitrosomonas*, *Alcaligenes*, *Nitrospira*, and *Nitrobacter* were greatly inhibited. The CIP removal initially increased and then decreased. The mass balance revealed that the removal of CIP in the MBR was principally attributed to biodegradation and sludge adsorption, which accounted for 30.13% and 0.25%, respectively, at a CIP dosage of 5 mg·L<sup>-1</sup> and 7.55% and 1.81% at a CIP dosage of 10 mg·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** ciprofloxacin; membrane bioreactor (MBR); ammonium nitrogen; COD; nitrifying microorganism community; mass balance

近年来,在生活污水<sup>[1]</sup>、医药废水<sup>[2]</sup>、畜禽养殖废水<sup>[3]</sup>、天然水体<sup>[4]</sup>以及饮用水<sup>[5]</sup>中均检出了环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)的存在。CIP 作为一种第三代喹诺酮类抗生素(分子结构如图 1 所示),因具有广谱抗菌活性,能直接抑制细菌 DNA 解旋酶,阻止细菌复制,快速降低细菌繁殖,因此在近年来的全国抗生素使用中占据很大的比重<sup>[4]</sup>。这也导致了越来越多的 CIP 进入环境之中。有研究表明<sup>[6,7]</sup>,极低浓度的 CIP,甚至只是痕量水平(μg·L<sup>-1</sup>),就能对生物体造成不良影响;且由于 CIP 的生物稳定性强和难降解特性<sup>[8]</sup>,在生态环境中很难被生物完全分解

吸收<sup>[9]</sup>,在水循环的过程中会逐渐积累,威胁到人类的身体健康和生态环境安全。因此,研究去除环境中的 CIP 物质势在必行。

采用物理法<sup>[10]</sup>或化学法<sup>[11,12]</sup>处理水中 CIP,显示去除效果较好但成本偏高。采用传统生物法<sup>[13,14]</sup>

收稿日期: 2017-04-07; 修订日期: 2017-07-26

基金项目: 嘉兴市科技计划项目(2016AY23099); 南湖科技计划项目(2015QS01); 浙江清华长三角研究院青年骨干基金 A 类项目(2015)

作者简介: 戴琦(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染防治, E-mail: xunyiDQ@163.com

\* 通信作者, E-mail: liuruitsinghua@ gmail.com; chenlj@tsinghua.edu.cn



虽成本低,但 CIP 主要吸附累积在污泥中,并未得到有效降解. 膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)作为膜分离技术和生物处理技术结合而成的一种新型污水处理工艺<sup>[15,16]</sup>,近年来在抗生素废水的处理方面得到广泛应用<sup>[17~19]</sup>;但大多研究集中于对废水中化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、氨氮、抗生素等综合去除效果方面,且抗生素浓度多为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别. 目前,关于高浓度 CIP 对 MBR 运行效能影响及其功能微生物变化的研究还鲜见报道.

Xie 等<sup>[20]</sup>在浙江某抗生素生产企业的废水处理站进水中检出了高浓度的 CIP( $5.06\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),该进水经废水处理站生化处理后出水中仍残留 $3.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,显示去除效果不佳;且研究表明 CIP 是造成该企业废水处理站排水中高基因毒性的主要原因. 据调研发现,该企业污泥硝化活性差、氨氮去除效果不佳,这些很可能与废水中 CIP 改变微生物群落结构或活性<sup>[14]</sup>有关.

本文用 MBR 处理含 CIP 模拟废水,考察不同 CIP 投加浓度对 MBR 中 COD、总有机碳(total organic carbon, TOC)、氨氮等常规污染物去除行为的影响,解析硝化微生物群落的变化,研究 CIP 在 MBR 中的去除效果,并通过物料平衡解析,揭示 CIP 去除途径,以期对抗生素生产废水的无害化处理提供技术支撑.

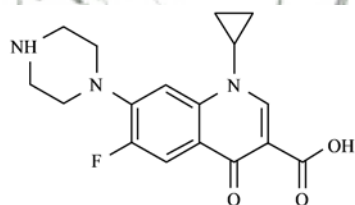


图1 环丙沙星(CIP)结构示意图

Fig. 1 Structure of ciprofloxacin(CIP)

## 1 材料与方法

### 1.1 试验用水

采用葡萄糖与无水乙酸钠、硫酸铵和磷酸二氢钾(四者投加的质量浓度分别为 $200$ 、 $256.67$ 、 $94.17$ 和 $17.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )按照 $\text{C}:\text{N}:\text{P}=100:5:1$ 的元素质量比配制成 COD 浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,氨氮浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和磷浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水;并参照浙江某制药企业生产废水中的 CIP 浓度( $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右),设置 3 个工况,将模拟废水分别配成含 CIP 浓度为 $0$ 、 $5$ 和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MBR 试验用水

(每天新配). 试验用水中所用到的 CIP、葡萄糖、无水乙酸钠、硫酸铵、磷酸二氢钾等药剂均为分析纯.

### 1.2 试验装置

本研究的试验装置如图 2 所示. MBR 反应器主要由有机玻璃容器(长方体结构,有效体积为 $12\text{ L}$ )、膜组件(日本三菱丽阳株式会社的中空纤维膜,膜平均孔径为 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ ,膜组件总表面积为 $0.09\text{ m}^2$ )、活性污泥和曝气装置构成;另外,附属设备有蠕动泵(BT300-2J 型,兰格恒流泵有限公司)、曝气泵(ACO-003 型,森森集团股份有限公司)、空气流量计(LZB-6 型,东台市东兴仪表厂)、搅拌器(DJ1C-100 型,金坛市城东新瑞仪器厂)和时间控制器(SN-1 型,东莞市迅尼电子科技有限公司)等. 整个 MBR 装置和进水桶采取遮光处理,避免 CIP 发生光解. 反应器连续进水,流速为 $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;出水每连续开 $5\text{ min}$ 后停 $1\text{ min}$ ,以减缓膜污染,出水流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

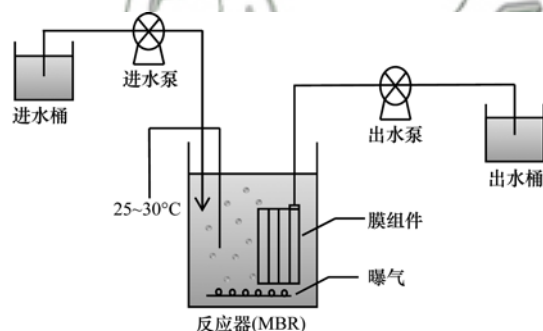


图2 MBR 装置结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the MBR

### 1.3 工况设计

试验分为 3 个工况,共连续运行 $99\text{ d}$ . 工况 1( $1\sim33\text{ d}$ ):采用未投加 CIP 的模拟废水驯化污泥,并持续运行 $33\text{ d}$ ;在此期间,隔天取样分析 COD、TOC、氨氮的去除效果和污泥浓度的变化情况. 工况 2( $34\sim66\text{ d}$ ):向模拟废水中投加 CIP,使试验用水中 CIP 浓度维持在 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,继续运行 $33\text{ d}$ 并隔天取样分析 COD、TOC、氨氮和 CIP 的去除情况以及污泥浓度变化情况. 工况 3( $67\sim99\text{ d}$ ):试验用水中 CIP 浓度提高至 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,持续运行 $33\text{ d}$ 并继续考察工况 2 所监测指标变化,取样频率不变. 每个阶段所取的水样、泥样均现取现测,若有延迟,均避光保存于 $4^\circ\text{C}$ 冰箱内. 进行物料衡算时,每隔 $4\sim6\text{ d}$ 取 $100\text{ mL}$ 混合液分析.

整个试验阶段,反应器 $\text{HRT}=8\text{ h}$ ,DO 为 $2\sim4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 为 $7\sim8$ ,水温为 $25\sim30^\circ\text{C}$ ,COD 容积负



荷约  $1.20 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ; 除工况 1 视情况排泥外其余两个工况几乎无排泥操作(检测时所取混合液体积与整个 MBR 体积相比,影响甚微,可忽略此污泥损耗). 接种污泥取自某生活污水处理厂的 MBR 池,浓度为  $16.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 接种污泥经稀释水洗泥和稀释后,使 MBR 中初始 MLSS 为  $6.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

对照试验:依次将 CIP 浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的试验用水泵入一个与试验装置材质相同的空反应器中(无活性污泥),各连续运行 33 d(其他运行条件与 MBR 反应器一致),并取样分析 CIP 平均浓度变化.

#### 1.4 CIP 物料衡算

进水中的 CIP 经过 MBR 处理后转化成 4 种存在形式:出水中的 CIP、MBR 混合液上清液中累积的 CIP、污泥中累积的 CIP 和被微生物降解利用的 CIP,故对其进行质量衡算. 计算公式<sup>[9,21]</sup>如下:

$$M_{\text{进水}} = M_{\text{出水}} + M_{\text{污泥}} + M_{\text{降解}} + M_{\text{上清液}} \quad (1)$$

$$Q \cdot c_{\text{进水}} = Q \cdot c_{\text{出水}} + \text{MLSS} \cdot V \cdot c_{\text{污泥}} + M_{\text{降解}} + V \cdot c_{\text{上清液}} \quad (2)$$

式中,  $M_{\text{进水}}$ : 随进水流入 MBR 的 CIP 总质量, mg;  $M_{\text{出水}}$ : 随出水流出 MBR 的 CIP 总质量, mg;  $M_{\text{污泥}}$ : 污泥中累积的 CIP 总质量, mg;  $M_{\text{降解}}$ : MBR 中降解的 CIP 总质量, mg;  $M_{\text{上清液}}$ : MBR 上清液中累积的 CIP 总质量(即为膜丝截留总量), mg;  $Q$ : 运行时间段内 MBR 总处理水量, L; MLSS: MBR 内污泥浓度,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$ : MBR 有效体积, L;  $c_{\text{进水}}$ : MBR 进水中 CIP 浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_{\text{出水}}$ : MBR 出水中 CIP 浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_{\text{污泥}}$ : MBR 污泥相中 CIP 含量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_{\text{上清液}}$ : 上清液与出水的 CIP 浓度差值,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 1.5 分析项目与方法

水相 CIP 和泥相 CIP 前处理方法参照文献[21]; CIP 浓度测定则采用高效液相色谱仪(LC-2010A 型, 日本岛津): 色谱柱为 ODS-2,  $5 \mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ (WondaCract, 日本岛津); 检测器为紫外可见吸收检测器(UV-Vis), 波长为 277 nm; 流动相为色谱纯乙腈: 水(含 0.1% 甲酸, 色谱纯) = 20: 80(体积比); 流速为  $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 温度为  $35^\circ\text{C}$ ; 进样体积为  $10 \mu\text{L}$ .

微生物群落结构委托生工生物工程(上海)股份有限公司采用高通量测序技术进行分析<sup>[22]</sup>; COD、氨氮、MLSS(MLVSS)分别采用重铬酸钾法、纳氏试剂分光光度法和重量法<sup>[23]</sup>测定; TOC 采用 TOC-V<sub>CSN</sub> 总有机碳分析仪(日本岛津公司)测定; pH 采用便携式 pH 计(DKK-TOA CORPORATION,

HM-30P)测定; 温度和溶解氧(DO)值采用便携式 DO 仪(DKK-TOA CORPORATION, DO-31P)测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CIP 投加浓度对常规指标的影响

#### 2.1.1 CIP 投加浓度对污泥浓度的影响

不同 CIP 投加浓度条件下, MBR 中的悬浮污泥浓度(MLSS)和挥发性悬浮污泥浓度(MLVSS)的变化情况如图 3 所示. 就整体而言, MBR 中 MLSS 和 MLVSS 随着 CIP 投加浓度的增加呈现先减少后趋于波动平衡的趋势.

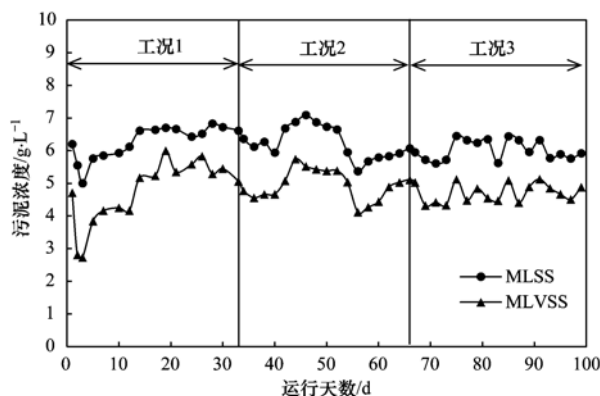


图3 CIP 投加浓度对 MLSS 和 MLVSS 的影响

Fig. 3 Influence of CIP concentration on MLSS and MLVSS

工况 1, MBR 中污泥浓度随时间呈先增加后趋于平衡. 运行 3~19 d, MLSS 和 MLVSS 逐渐增加, 第 19 d 时 MLVSS 浓度达到  $6.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时 MLVSS/MLSS 值为 0.83. 此后 MLSS 和 MLVSS 分别稳定于  $(6.58 \pm 0.35) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $(5.31 \pm 0.69) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

工况 2, MBR 进水中 CIP 浓度维持在  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右. 由图 3 可知, 在 34~46 d 期间, 污泥浓度仍有升高趋势, 表明微生物增长并未受到抑制或者说微生物增长率大于死亡率. 继续运行至 46~56 d, MLSS 和 MLVSS 有很大程度的降低, 分别从 46 d 的  $7.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $5.52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  降至 56 d 的  $5.37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 表明了 CIP 对微生物的生长和新陈代谢活动产生了较大的影响, 微生物出现死亡且死亡率大于增长率. 该工况的后半段, 微生物逐渐得到驯化, 开始适应  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 CIP 废水环境, 污泥浓度基本趋于稳定. 该阶段 MLSS 和 MLVSS 平均值分别为  $6.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.95 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

工况 3, 增加试验用水中的 CIP 浓度至  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 图 3 中显示, 随着 MBR 进水中 CIP 浓度的突然增大, 活性污泥受到冲击, MLSS 和 MLVSS 均有

所降低. 直到运行至 70 d, 污泥浓度才开始趋于恢复稳定, 表明活性污泥开始适应反应体系. 随后继续运行至该阶段末, MLSS 和 MLVSS 有所起伏, 但相较于工况 2, 波动较小, 二者平均值分别为  $5.92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2.1.2 CIP 投加浓度对 COD 和 TOC 去除的影响

考察不同 CIP 投加浓度对 MBR 工艺去除试验用水中 COD 和 TOC 的影响, 结果如图 4 所示. 随着 CIP 投加浓度的增加, 试验用水中 COD 和 TOC 去除率均逐渐降低. 工况 1, 当 MBR 进水中未投加 CIP 时, 随着运行时间的增加, 活性污泥开始适应反应体系且活性逐渐升高, 试验用水中 COD 和 TOC 得到高效去除且稳定时平均去除率分别高达 98.40% 和 97.80%. 工况 2, 当进水中开始投加  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  CIP 时, 试验用水中 COD 和 TOC 去除率开始有下降趋势. 继续增加 MBR 进水中 CIP 浓度至  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 和 TOC 去除效果先继续降低后逐渐趋于稳定, 此时二者平均去除率分别为 84.20% 和 94.10%.

MBR 对 TOC 和 COD 去除效果的降低表明了反应器中 CIP 的存在确实对微生物活性有一定的抑制作用, 从而使得微生物对有机物的利用率降低<sup>[24]</sup>.

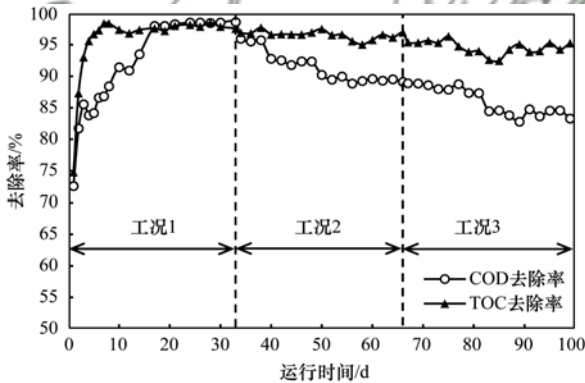


图 4 CIP 投加浓度对 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 4 Influence of CIP concentration on COD and TOC removal rate

2.1.3 CIP 投加浓度对氨氮去除的影响

考察不同 CIP 投加浓度对 MBR 工艺去除试验用水中氨氮的影响, 结果如图 5 所示. 整体上看, 试验用水中氨氮去除率随着 CIP 投加浓度的增加而持续降低.

工况 1, 随着运行时间的增加, 活性污泥逐渐适应 MBR 反应体系, 使得氨氮去除率得到提高并稳定在 90.00% 以上, 该阶段氨氮平均去除率高达 96.91%. 随着工况 2、3 中 CIP 的加入及其浓度的升高, 使得试验用水中氨氮的平均去除率逐渐降低至 84.14%、再降低至 77.80%. 结果表明, 高浓度 CIP 的不断加入确实对氨氮的去除有一定的影响, 可能与硝化细菌活性受到抑制有关<sup>[25]</sup>. 但具体原因有待从硝化微生物群落结构上进一步分析.

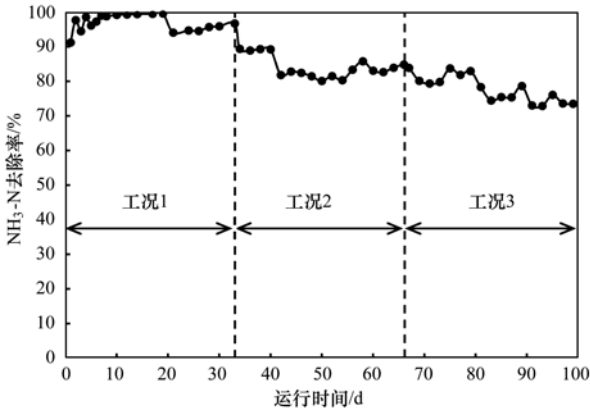


图 5 CIP 投加浓度对氨氮去除率的影响

Fig. 5 Influence of CIP concentration on  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal rate

2.2 硝化微生物群落结构分析

为进一步探究氨氮去除率下降的原因, 分别对各运行工况第 33 d 的 MBR 污泥中硝化微生物群落进行分析, 结果如表 1 所示. 废水中微生物硝化反应主要包括氨氧化阶段和亚硝酸盐氧化阶段, 分别主要由功能微生物氨氧化菌 (ammonia-

表 1 不同 CIP 投加浓度下硝化微生物群落变化

Table 1 Change in nitrifying microorganism communities at different concentrations of CIP

| 硝化微生物群落分类 |                     | 相对丰度/%                                       |                                              |                                               |
|-----------|---------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|           |                     | $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$<br>第 33 d | $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$<br>第 33 d | $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$<br>第 33 d |
| 亚硝化单胞菌属   | <i>Nitrosomonas</i> | 0.02                                         | 0.01                                         | 0.006                                         |
| 产碱菌属      | <i>Alcaligenes</i>  | 0.01                                         | 0.00                                         | 0.00                                          |
| 硝化杆菌属     | <i>Nitrobacter</i>  | 0.10                                         | 0.01                                         | 0.00                                          |
| 硝化螺旋菌属    | <i>Nitrospira</i>   | 0.73                                         | 1.57                                         | 0.82                                          |

oxidizing bacteria, AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 完成<sup>[26]</sup>.

在未投加 CIP 的 MBR 体系中检出了 AOB 主要成员亚硝化单胞菌属 (*Nitrosomonas*) 和能降解氨氮

但不属于 AOB 的异养性细菌——产碱菌属 (*Alcaligenes*)<sup>[27]</sup> 以及 NOB 主要成员硝化杆菌属 (*Nitrobacter*) 和硝化螺旋菌属 (*Nitrospira*). 表 1 显示, 随着 CIP 投加浓度的增加和运行时间的延长,

*Nitrosomonas*、*Alcaligenes* 和 *Nitrobacter* 的相对丰度持续减少,而 *Nitrospira* 的相对丰度呈现先增后减的趋势. 运行至工况 3 的第 33 d 时,MBR 中仅检出了 *Nitrosomonas* 和 *Nitrospira*. 这 4 种硝化细菌的减少或消失将对整个硝化过程产生不良影响,其中 *Nitrosomonas* 的减少和 *Alcaligenes* 的消失会使得氨氧化阶段受到阻碍,从而导致氨氮去除率下降<sup>[28]</sup>. 试验结果表明了硝化细菌长时间暴露在高浓度 CIP 环境中,其活性和生长会受到 CIP 的抑制,不利于氨氮的有效去除.

## 2.3 CIP 的去除途径分析

### 2.3.1 CIP 去除途径

众所周知,生物法去除抗生素主要依靠污泥吸附和生物降解作用,为了验证这一观点,本研究跟踪考察各阶段 MBR 进出水、上清液和污泥中的 CIP 浓度变化,进一步分析 CIP 在 MBR 中的去除机制,结果如图 6 所示. 对照试验结果显示,各浓度下反应 33 d 后,对照组反应器中的 CIP 平均浓度分别为  $4.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $9.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可见在忽略反应器对 CIP 的吸附损失时,其浓度几乎无变化;表明了 CIP 去除机制中不包括挥发作用和水解作用,这与前人研究结果<sup>[9]</sup>一致.

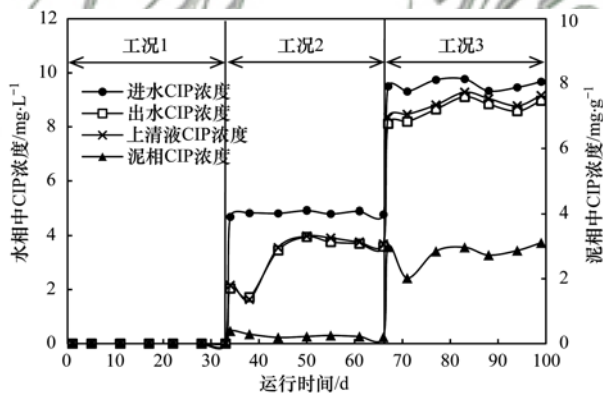


图 6 CIP 去除途径分析

Fig. 6 Analysis of CIP removal pathway

由图 6 可知,在工况 2 和工况 3 的污泥中均检出了 CIP,表明 CIP 去除机制中包含污泥吸附作用. 从整个运行过程看,污泥中 CIP 累积量随着运行时间和 CIP 投加浓度的增加而持续增加,在各工况末污泥中 CIP 累积浓度分别为 0、0.20 和  $3.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这与进水中 CIP 投加浓度和污泥浓度有关. 根据 MBR 上清液和出水中 CIP 浓度变化可知,膜丝截留作用也对 CIP 去除有所贡献,但贡献率不高;各阶段膜丝截留去除的 CIP 平均浓度为 0、0.12 和  $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,表明膜丝截留作用随着运行

时间的增加而略微有所增强;这可能是因为 MBR 膜长时间未进行药剂清洗,膜丝表面形成污染层,加强了膜丝对 CIP 的截留. 将 CIP 污泥吸附量、膜丝截留量与 CIP 进出水总量相比可知,部分 CIP 去除也靠生物降解作用,这与文献报道一致<sup>[9,21]</sup>. 结果表明,MBR 对水中 CIP 的去除是污泥吸附、生物降解和膜丝截留共同作用的结果,且以前面二者作用为主.

### 2.3.2 CIP 去除率分析

在不同的 CIP 投加浓度下,考察了 MBR 工艺对 CIP 的去除率,结果如图 7 所示. 随着试验用水中 CIP 浓度由 0 增加至  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,MBR 对 CIP 的整体去除效果大致呈先增后减的趋势.

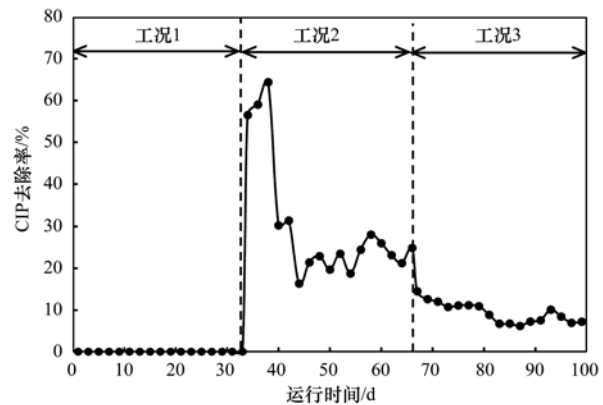


图 7 CIP 投加浓度对 CIP 的去除率的影响

Fig. 7 Influence of CIP concentration on CIP removal rate

工况 1,反应器混合液中未检出 CIP 物质,表明接种污泥中未含有 CIP.

工况 2,当 MBR 进水中 CIP 浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,CIP 去除率随时间的增加呈先增后减最后趋于平衡的趋势;前 5 d,CIP 的去除率迅速增加且达到最大值为 65.0%,这主要依靠于污泥对 CIP 的迅速吸附而并非降解去除<sup>[9]</sup>,原因在于 CIP 具有杀菌作用,在短暂时间内很难被微生物所降解. 在 38 ~ 66 d 的运行期间,CIP 的去除率急剧下降最后趋于动态平衡. 这是因为吸附是一个可逆过程,当 MBR 中的 CIP 被吸附到污泥表层后,随着 CIP 的不断进入,在污泥表层就会形成吸附点位竞争现象,原先被吸附的 CIP 则会从污泥表层解吸出来<sup>[29]</sup>,最终达到污泥对 CIP 吸附和解吸的一个动态平衡状态. 此时 CIP 的去除率介于 18.0% ~ 30.0%.

工况 3,当 CIP 投加浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,MBR 对 CIP 的去除效果随时间增加而持续降低;主要是因为进水中 CIP 浓度的突然增加,使活性污泥受到较大冲击,进而降低了对 CIP 的降解能力;该阶段



CIP 去除率介于 7.0% ~ 15.0%。

结合工况 2、3 结果可知,CIP 整体去除率较低.原因在于:①整个运行过程中除取样检测所排掉的少量污泥外,再无排泥操作,因此吸附到污泥中的 CIP 不能因排泥而得到有效去除;②整个运行过程中除 CIP 外,试验用水中所提供的碳源及其浓度维持不变(COD 理论值为 400 mg·L<sup>-1</sup>),因此微生物以易降解的碳源为主,从而使得 CIP 利用率不高;③CIP 初始浓度高,而水力停留时间短,MBR 还不足以将 CIP 在短时间内有效降解去除。

2.3.3 CIP 物料衡算

如表 2 所示,对工况 2 和工况 3 MBR 中 CIP 进行平均物料衡算,发现各阶段废水中大部分的 CIP 都随出水流出,显示 CIP 去除效果不佳.在整个运行过程中,随着 CIP 投加浓度从 5 mg·L<sup>-1</sup>增加至 10

mg·L<sup>-1</sup>,MBR 对 CIP 的平均生物降解率呈降低趋势,即从 30.13%降至 7.55%,可能是因为 CIP 浓度的骤然增加使得平衡态的污泥体系受到一定的冲击,污泥活性和污泥增长受到抑制。

结合图 6 和表 2 发现,随着 CIP 投加浓度和运行时间的增加,污泥对 CIP 的吸附总量逐渐增加且吸附能力加强. CIP 投加浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>时,CIP 污泥吸附率为 0.25%,污泥中 CIP 累积量增加 14.57 mg;当 CIP 投加浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>时,CIP 污泥吸附率为 1.81%,污泥中 CIP 累积量增加了 206.73 mg。

物料衡算结果再次证明了 MBR 工艺对 CIP 的去除是生物降解、污泥吸附和膜丝截留共同作用的结果,其中主要以生物降解为主,污泥吸附次之,与文献[21,30]报道的结果基本一致。

表 2 MBR 中 CIP 的物料衡算  
Table 2 Mass balance of CIP in the MBR

| CIP<br>理论投加量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 进水                       |           | 出水                       |           | 污泥                       |          | 上清液                      |          | $\frac{M_{降解}}{M_{进水}}$ | $\frac{M_{水相}}{M_{进水}}/\%$ | $\frac{M_{污泥}}{M_{进水}}/\%$ | $\frac{M_{降解}}{M_{进水}}/\%$ |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                     | c<br>/mg·L <sup>-1</sup> | M<br>/mg  | c<br>/mg·L <sup>-1</sup> | M<br>/mg  | c<br>/mg·g <sup>-1</sup> | M<br>/mg | c<br>/mg·L <sup>-1</sup> | M<br>/mg |                         |                            |                            |                            |
| 5                                   | 4.83                     | 5 735.90  | 3.36                     | 3 991.70  | 0.20                     | 14.57    | 0.12                     | 1.44     | 1 728.19                | 0.03                       | 0.25                       | 30.13                      |
| 10                                  | 9.60                     | 11 400.00 | 8.70                     | 10 330.00 | 2.91                     | 206.73   | 0.20                     | 2.40     | 860.87                  | 0.02                       | 1.81                       | 7.55                       |

本研究仅为 MBR 处理高浓度 CIP 废水提供初步的技术参考,为 MBR 对 CIP 的去除特性和物料平衡关系提供数据支撑,由于试验规模较小,未能对 CIP 优化去除和 CIP 与膜污染关系进行探讨.今后有必要进一步优化试验条件,开展放大规模的连续通水试验,从技术和经济两方面综合评估技术应用的可行性。

3 结论

(1)MBR 工艺处理含 CIP 的模拟废水研究发现,随着 CIP 投加浓度的升高,反应器中 MLSS 和 MLVSS 在不排泥情况下呈先降低后趋于波动平衡的趋势;试验用水中 COD 和 TOC 去除率逐渐降低,但 CIP 对有机物去除影响较小;CIP 去除率呈现先升高后降低的趋势,其中生物降解率逐渐降低,污泥吸附率逐渐升高。

(2)高浓度 CIP 对 *Nitrosomonas*、*Alcaligenes*、*Nitrospira* 和 *Nitrobacter* 的活性具有抑制作用,导致 MBR 体系氨氮去除效果降低,硝化作用不强。

(3)CIP 物料衡算分析表明,试验用水中 CIP 去除是微生物降解、污泥吸附和膜丝截留作用的结合,且以生物降解作用为主。

参考文献:

[1] Hom-Diaz A, Norvill Z N, Blázquez P, et al. Ciprofloxacin removal during secondary domestic wastewater treatment in high rate algal ponds[J]. Chemosphere, 2017, 180: 33-41.

[2] Guney G, Sponza D T. Comparison of biological and advanced treatment processes for ciprofloxacin removal in a raw hospital wastewater[J]. Environmental Technology, 2016, 37(24): 3151-3167.

[3] 刘艳萍, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 贵阳市某蔬菜地养殖废水污灌土壤重金属、抗生素复合污染研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 1074-1082.

[4] Liu Y P, Liu H Y, Wu L H, et al. Co-contamination of heavy metals and antibiotics in soils under husbandry wastewater irrigation in Guiyang City[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(3): 1074-1082.

[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] 郭睿, 王山军, 昌盛, 等. 嘉兴市饮用水源及城市河网抗生素分布特征[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1842-1852.

[7] Guo R, Wang S J, Chang S, et al. Distribution characteristics of antibiotics in Jiaxing drinking water source and urban river[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1842-1852.

[8] Sharma V K, Johnson N, Cizmas L, et al. A review of the influence of treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes[J]. Chemosphere, 2016, 150:

- 702-714.
- [7] Sui Q, Huang J, Deng S B, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China [J]. *Water Research*, 2010, **44**(2): 417-426.
- [8] Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Navalón A, *et al.* Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **442**: 317-328.
- [9] Hong L, Zhang G P, Liu C Q, *et al.* The occurrence of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and the Nanming River, Guiyang City, China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, **11**(6): 1199-1205.
- [10] Ahmed M J, Theydan S K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(1): 219-226.
- [11] 许俊鸽, 李云琴, 陈钰林, 等. 可见光下  $\alpha$ -(Fe, Cu)OOH 催化过氧化氢去除环丙沙星研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(11): 4001-4008.
- Xu J G, Li Y Q, Chen Y L, *et al.* Catalytic degradation of ciprofloxacin by  $\alpha$ -(Fe, Cu)OOH with  $H_2O_2$  under visible light irradiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(11): 4001-4008.
- [12] Sayed M, Ismail M, Khan S, *et al.* Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways [J]. *Environmental Technology*, 2016, **37**(5): 590-602.
- [13] Liao X B, Li B X, Zou R S, *et al.* Biodegradation of antibiotic ciprofloxacin: pathways, influential factors, and bacterial community structure [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(8): 7911-7918.
- [14] Wunder D B, Tan D T, LaPara T M, *et al.* The effects of antibiotic cocktails at environmentally relevant concentrations on the community composition and acetate biodegradation kinetics of bacterial biofilms [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(8): 2261-2266.
- [15] Kaya Y, Bacaksiz A M, Golebatmaz U, *et al.* Improving the performance of an aerobic membrane bioreactor (MBR) treating pharmaceutical wastewater with powdered activated carbon (PAC) addition [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2016, **39**(4): 661-676.
- [16] Aslam M, Charfi A, Lesage G, *et al.* Membrane bioreactors for wastewater treatment: a review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **307**: 897-913.
- [17] Zhu Y J, Wang Y Y, Jiang X X, *et al.* Microbial community compositional analysis for membrane bioreactor treating antibiotics containing wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **325**: 300-309.
- [18] Tran N H, Chen H J, Reinhard M, *et al.* Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes [J]. *Water Research*, 2016, **104**: 461-472.
- [19] 程雪婷, 杨殿海. 膜生物反应器处理抗生素废水研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2016, **44**(23): 60-66.
- Cheng X T, Yang D H. Research progress of treatment of antibiotic wastewater by MBR [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, **44**(23): 60-66.
- [20] Xie Y W, Chen L J, Liu R. AOX contamination status and genotoxicity of AOX-bearing pharmaceutical wastewater [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **52**: 170-177.
- [21] 丁佳丽. 间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素去除途径和特性的研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2015.
- [22] 何势. 曝气生物滤池中环丙沙星去除行为及其对降解菌群抗药性的诱导作用 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- He S. Removal behavior of ciprofloxacin in the biological aerated filter and its effect on the resistance of bacteria [D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 211-213, 277-281.
- [24] 顾超超. 微量环丙沙星对曝气生物滤池生物膜成分组成及其抗性基因的演变影响 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- Gu C C. Effects of trace ciprofloxacin on the composition of biofilm and the evolution of resistance genes in biological aerated filter [D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [25] Gonzalez-Martinez A, Rodriguez-Sanchez A, Martinez-Toledo M V, *et al.* Effect of ciprofloxacin antibiotic on the partial-nitrification process and bacterial community structure of a submerged biofilter [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 276-287.
- [26] 何势, 顾超超, 魏欣, 等. 低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1485-1491.
- He S, Gu C C, Wei X, *et al.* Effect of low-concentration ciprofloxacin on the nitrification and nitrifying microorganisms of biofilms in biological aerated filter [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1485-1491.
- [27] 马英, 钱鲁闽, 王永胜, 等. 硝化细菌分子生态学研究进展 [J]. *中国水产科学*, 2007, **14**(5): 872-879.
- Ma Y, Qian L M, Wang Y S, *et al.* Progress in molecular ecology of nitrifying bacteria [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2007, **14**(5): 872-879.
- [28] Wang Z, Luo G, Li J, *et al.* Response of performance and ammonia oxidizing bacteria community to high salinity stress in membrane bioreactor with elevated ammonia loading [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **216**: 714-721.
- [29] Polesel F, Lehnberg K, Dott W, *et al.* Factors influencing sorption of ciprofloxacin onto activated sludge: experimental assessment and modelling implications [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 105-111.
- [30] Abegglen C, Joss A, Mcardell C S, *et al.* The fate of selected micropollutants in a single-house MBR [J]. *Water Research*, 2009, **43**(7): 2036-2046.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                       |                                                                |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------|
| Variation of O <sub>3</sub> Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015                                                                              | WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i>         | ( 1 )   |
| Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing                                                                                           | XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i>                | ( 9 )   |
| Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM <sub>10</sub> Around Electroplating Plants                                              | ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i>          | ( 18 )  |
| Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> in Yulin City, Guangxi                                                      | HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i>       | ( 27 )  |
| Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea | ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>           | ( 38 )  |
| Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province                                                                                                    | YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i>        | ( 49 )  |
| Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing                                               | WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i>               | ( 57 )  |
| Simulation of Nitrate Isotopic ( $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model      | WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i>             | ( 68 )  |
| Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed                                                             | CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i>          | ( 77 )  |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir                                                  | YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i>       | ( 89 )  |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin                                                          | ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i>                | ( 99 )  |
| Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China              | WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i>                  | ( 109 ) |
| Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing                                                                   | CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i>        | ( 117 ) |
| Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River                                                                   | YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i>                   | ( 123 ) |
| Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China            | ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i>          | ( 130 ) |
| Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment                                                    | ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> | ( 137 ) |
| Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate                            | DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i>         | ( 145 ) |
| Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation                                                           | PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i>               | ( 152 ) |
| Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions                                                       | MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i>      | ( 161 ) |
| Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal                                              | ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i>            | ( 170 ) |
| Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid                                                                                           | MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i>                  | ( 179 ) |
| Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol                               | REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i>             | ( 187 ) |
| Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater                                                                                                    | ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i>             | ( 195 ) |
| Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor                                   | XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i>                     | ( 202 ) |
| Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor                                                                                                       | DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i>                  | ( 212 ) |
| Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation                                                                                 | CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i>                | ( 219 ) |
| Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System                                                                                                | GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>           | ( 227 ) |
| Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant                                                                                      | LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i>              | ( 232 ) |
| Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process                                                                         | LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i>                  | ( 239 ) |
| Combined Process of DNB-F-O <sub>3</sub> -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal                                                             | ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i>        | ( 247 ) |
| Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge        | SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i>     | ( 256 ) |
| Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor                                                     | ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>           | ( 263 ) |
| Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H <sub>2</sub> S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion                  | HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i>                  | ( 269 ) |
| Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin                                                           | LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i>        | ( 276 ) |
| Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge                                                                   | LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i>                   | ( 284 ) |
| Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation                                                     | WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i>             | ( 292 ) |
| Diurnal Variations of CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter                 | YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i>          | ( 300 ) |
| Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District                                                        | WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i>                   | ( 310 ) |
| Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N <sub>2</sub> O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System              | HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i>     | ( 321 ) |
| Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: <sup>13</sup> C-CO <sub>2</sub> Pulse-labeling       | CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i>          | ( 331 ) |
| Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi                                     | LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i>         | ( 339 ) |
| Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions                                                                                | ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i>            | ( 348 ) |
| Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration                                                                                | XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i>              | ( 355 ) |
| Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale                                                                       | LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i>               | ( 363 ) |
| Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals                                                                          | ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i>    | ( 371 ) |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area                                            | LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>       | ( 379 ) |
| Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash                                            | ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i>           | ( 389 ) |
| Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures                                        | FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i>              | ( 399 ) |
| Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System                                                                                          | LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i>           | ( 406 ) |
| Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapiougou Gold Mine in the Songhua River Upstream                                                    | ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i>         | ( 415 ) |
| Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation                                                                     | DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i>       | ( 422 ) |
| Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil                                                     | WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>             | ( 430 ) |
| Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies                          | ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i>                   | ( 438 ) |
| Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake                                    | YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i>            | ( 450 ) |
| Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures                                                                      | ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i>      | ( 460 ) |
| Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators                      | ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i>             | ( 467 ) |