



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2309115

引用格式:孙丽华,邓斯,史鹏飞,等.臭氧氧化-粉末活性炭-超滤对污水厂二级出水中抗生素抗性基因的去除效能及影响因素[J].科学技术与工程,2025,25(3):1298-1305.

Sun Lihua, Deng Si, Shi Pengfei, et al. Removal efficiency and influencing factors of antibiotic resistance genes in secondary effluent by the process of O₃-PAC-UF[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(3): 1298-1305.

环境科学、安全科学

臭氧氧化-粉末活性炭-超滤对污水厂二级出水中 抗生素抗性基因的去除效能及影响因素

孙丽华¹, 邓斯², 史鹏飞³, 王春芳¹

(1. 北京建筑大学城市, 雨水系统与 water 环境教育部重点实验室, 北京 100044; 2. 北京建筑大学环境与能源工程学院, 北京 100044;
3. 北京市市政工程设计研究总院有限公司, 北京 100082)

摘要 抗生素抗性基因(antibiotic resistance genes, ARGs)作为新兴环境污染物已对人类健康造成威胁,有研究表明,污水处理厂二级出水是环境中 ARGs 的重要来源。采用 O₃ 预氧化结合粉末活性炭(powdered activated carbon, PAC)与超滤(ultrafiltration, UF)组合工艺处理污水厂二级出水,考察 O₃ 投加量与水样的 pH、温度对二级出水中不同形态 ARGs 去除效果的影响因素和作用机理。结果表明:ARGs 被 O₃ 氧化失活后,经过 PAC 吸附与 UF 膜的过滤能得到更为有效的去除;在 O₃ 最佳投加量(2.0 mg/L)条件下, O₃-PAC-UF 组合工艺对二级出水中不同类型 ARGs(*tetA*、*tetC*、*tetG*、*sulI*、*sulII*)和其他污染物(*int I 1*、16S rRNA)的去除量为 10^{2.67} ~ 10^{3.92} copies/mL,且对细胞态和游离态 ARGs 去除效果明显增强;升高 pH 和较低温度均利于 ARGs 的去除;O₃ 分子的直接氧化作用居于二级出水中 ARGs 去除机制的主导地位。综上,臭氧联合粉末活性炭与超滤组合可以有效去除二级出水中的抗生素抗性基因。

关键词 抗生素抗性基因; 二级出水; 超滤; 臭氧; 粉末活性炭
中图分类号 X703; **文献标志码** A

Removal Efficiency and Influencing Factors of Antibiotic Resistance Genes in Secondary Effluent by the Process of O₃-PAC-UF

SUN Li-hua¹, DENG Si², SHI Peng-fei³, WANG Chun-fang¹

(1. Key Laboratory of Urban Rainwater System and Water Environment Ministry of Education,
Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
2. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
3. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China)

[Abstract] ARGs(antibiotic resistance genes) as emerging environmental pollutants threaten human health, and studies show that secondary effluent from sewage treatment plants is an important source of ARGs in the environment. Ozone pre-oxidation combined with PAC(powdered activated carbon) and UF(ultrafiltration) was used to treat the secondary effluent from the wastewater treatment plant, and the factors and mechanisms of O₃ dosage, pH, and temperature on the removal of different forms of ARGs in the secondary effluent were investigated. The results show that ARGs could be more effectively removed by PAC adsorption and UF after oxidative inactivation by O₃; under the condition of optimal O₃ dosage (2.0 mg/L), the combined O₃-PAC-UF process could remove different types of ARGs (*tetA*, *tetC*, *tetG*, *sulI*, *sulII*) and other pollutants (*int I 1*, 16S rRNA) from the secondary effluent. The removal of different types of ARGs (*tetA*, *tetC*, *tetG*, *sulI*, *sulII*) and other pollutants (*int I 1*, 16S rRNA) by the combined process is 10^{2.67} ~ 10^{3.92} copies/mL, and the removal of cellular and free ARGs is significantly enhanced; the elevated pH and lower temperature facilitate the removal of ARGs; the direct oxidation of O₃ molecules dominate the removal of ARGs in the secondary effluent. In conclusion, ozone combined with PAC and UF can effectively remove antibiotic resistance genes from secondary effluent.

[Keywords] ARGs; secondary effluent; UF; O₃; PAC

收稿日期: 2023-11-20 修订日期: 2024-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(52370004, 52070011); 北京建筑大学研究生创新项目(PC2024085)

第一作者: 孙丽华(1978—), 女, 汉族, 山东烟台人, 博士, 教授。研究方向: 再生水处理及膜法水处理技术。E-mail: sunlihuashd@163.com。

投稿网址: www.stae.com.cn

再生水可有效应对水资源短缺,已被广泛应用于市政杂用、居民生活等领域^[1]。其中,污水处理厂的二级出水具有水量大、水质稳定等优点,是再生水深度净化的补给水源。而抗生素抗性基因(antibiotic resistance genes, ARGs)是一种新兴的环境污染物^[2],其可致细菌耐药性增加,使抗生素失去疗效,并在水环境中持久存在,对公共健康和生态安全造成了严重威胁^[3-4]。四环素和磺胺是全球最常用的抗生素,研究表明,四环素类抗性基因(*tetA*、*tetC*和*tetG*)和磺胺类抗性基因(*sul I*和*sul II*)在国内外的污水处理厂二级出水中被高频检出^[5]。此外,16S rRNA为核糖体RNA的一个亚基,其浓度可用来表征微生物总量。整合子是一种常见的可移动遗传元件,已成为环境中不同菌属间ARGs和多重抗药性传播的重要途径^[6-7]。目前发现了5种整合子,其中I类整合子(*intI1*)最为常见。

传统污水处理厂无法有效控制废水中抗生素和ARGs的排放,亚抑制浓度抗生素的持续选择和污水处理厂内丰富的营养环境所造就的高密度微生物环境为ARGs的传播提供了有利的环境,故而污水处理厂被认为是ARGs水平转移的高发区^[8-9]。因此,在常规污水处理后增加深度处理,以提高ARGs的去除率已迫在眉睫。已有研究表明,采用膜过滤、活性炭吸附或氧化等深度处理工艺可有效去除ARGs^[10]。膜技术中的超滤(ultrafiltration, UF)因所需压力及成本较低等优点,更适合于处理污水处理厂二级出水。Yang等^[11]发现,ARGs分子量区间为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 9.0 \times 10^3$ kDa,当高速水流通过膜孔时,ARGs由于其柔性可以在流体中伸展和拉长,挤压通过比其小得多的膜孔。因此直接UF对水中ARGs去除效果有限,分子量较小、亲水性较强的污染物难以被有效去除^[12],可将粉末活性炭(powdered activated carbon, PAC)引入UF系统。PAC具有高比表面积、发达的孔隙结构和较强的吸附能力,在去除水中污染物等方面具有突出优势^[13],姜蕾等^[14]发现粉末活性炭投加量为10~30 mg/L、反应时间为30~1 800 min条件下,抗生素总去除率为13.8%~52.5%。但PAC-UF工艺仅把污染物从水中转移到了PAC或UF的表面,未对其造成实质性破坏,可以进一步联用氧化工艺利用氧化反应破坏DNA结构^[15],O₃因其具有氧化彻底、过程不产生二次污染等优点而备受学者关注,相较于标准氢电极,O₃的标准氧化还原电位高达2.07 V^[16],其对微生物的氧化非常迅速,可通过与细菌细胞壁脂类双键反应穿入菌体内部,改变细胞通透性^[17]。苏超^[18]的研究表明,低浓度的O₃也可有效去

除废水中30%~50%的*tet*基因和*sul*基因。由此可见,单个的处理方式对ARGs的去除各有利弊,构建合适的组合工艺有望解决这一困境,但目前采用O₃预氧化-PAC-UF组合工艺用于处理二级出水中ARGs的研究,国内外鲜见报道。

通过与直接UF、PAC-UF联用等工艺比较,评价O₃-PAC-UF组合工艺对城市污水厂二级出水中不同种类ARGs(*tetA*、*tetC*、*tetG*、*sul I*、*sul II*)与其他污染物(*int I1*、16S rRNA)浓度的去除效能,分析氧化、吸附及过滤过程对水中不同形态(细胞态和游离态)ARGs的作用机制,并探究该组合工艺的影响因素(pH和温度)和自由基作用机理,为再生水的安全回用提供技术保障。

1 试验材料与方法

1.1 试剂材料

二级出水水样,为北京市某污水厂二沉池出水(4℃恒温保存,在24 h内完成处理),其部分水质指标均值分别是pH=7.40,浊度为1.35 NTU,溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)质量浓度为18.30 mg/L, NH₃-N质量浓度为1.75 mg/L,总磷(total phosphorus, TP)质量浓度为1.56 mg/L。

试验采用的硫代硫酸钠为分析纯;超滤膜片材质为再生纤维素的平板超滤膜(Mmodel 8400,美国Millipore公司),膜孔径为100 kDa,4℃恒温储存;PAC为上海熙碳环保科技有限公司生产,材质为杏壳,粒度为200~300目,粒径为0.048~0.075 mm,比表面积为587.38 m²/g,平均孔径为3.351 nm。

1.2 试验装置

1.2.1 臭氧氧化装置

试验中采用普通纯氧通过臭氧发生器(3S-T10,北京同林臭氧有限公司)制备臭氧,通过流量计和臭氧分析仪(3S-J5000,北京同林臭氧有限公司)固定有效臭氧气体浓度为1.0 mg/min,臭氧接触时间设置为1.0、2.0、3.0、4.0 min,以分别达到1.0、2.0、3.0、4.0 mg/L的目标臭氧投加量。臭氧化反应需要20 min,投加硫代硫酸钠溶液终止反应。

1.2.2 超滤装置

经氧化后的水样分别投加20 mg/L PAC并恒温振荡24 h,随后进行超滤试验。超滤实验是在超滤杯(Amicon 8400,美国Millipore公司)中以死端模式进行,恒定压力为100 kPa,由连接到超滤杯的氮气瓶提供。试验装置如图1所示。

1.3 试验方法

1.3.1 ARGs检测分析

剪碎超滤杯中过滤后的膜片,提取DNA,采用荧

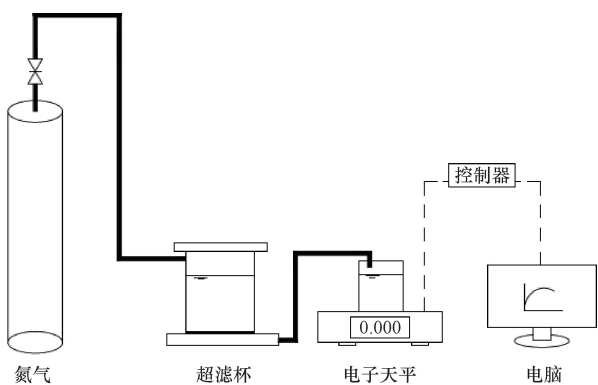


图1 超滤过滤装置

Fig. 1 The device UF membrane filtration

光定量聚合酶链式反应(PCR)进行PCR扩增,检测水中3种四环素类基因(*tetA*、*tetC*、*tetG*)、2种磺胺类基因(*sul I*、*sul II*)、I类整合子(*intI1*)和微生物总量(16S rRNA),通过PCR筛选阳性克隆并测序,制作定量PCR标准曲线,并计算每毫升质粒溶液中ARGs基因的拷贝数以表示抗性基因在水中的含量,计算公式为拷贝数(copies/ μL) = 浓度($\text{ng}/\mu\text{L}$) $\times 6.02 \times 10^{14} / [(2\ 692 + \text{片段长度}) \times 660]$,其中2 692为载体长度。

1.3.2 细胞态及游离态 ARGs 检测

水样存放于1 L体积的无菌瓶后分装成两份,一份用于检测总 ARGs 浓度,直接提取 DNA 进行检测;另一份水样用于检测细胞态 ARGs 浓度,向水样

中加入脱氧核糖核酸酶 500 U 单位,先在 15 °C 下振荡 2 h,然后升温至 80 °C 维持 10 min,对游离态 ARGs 进行降解后再提取水样中的 DNA,检测细胞态 ARGs 浓度。由 ARGs 总浓度与细胞态 ARGs 浓度之差可以得到游离态 ARGs 浓度。

1.3.3 自由基浓度测定

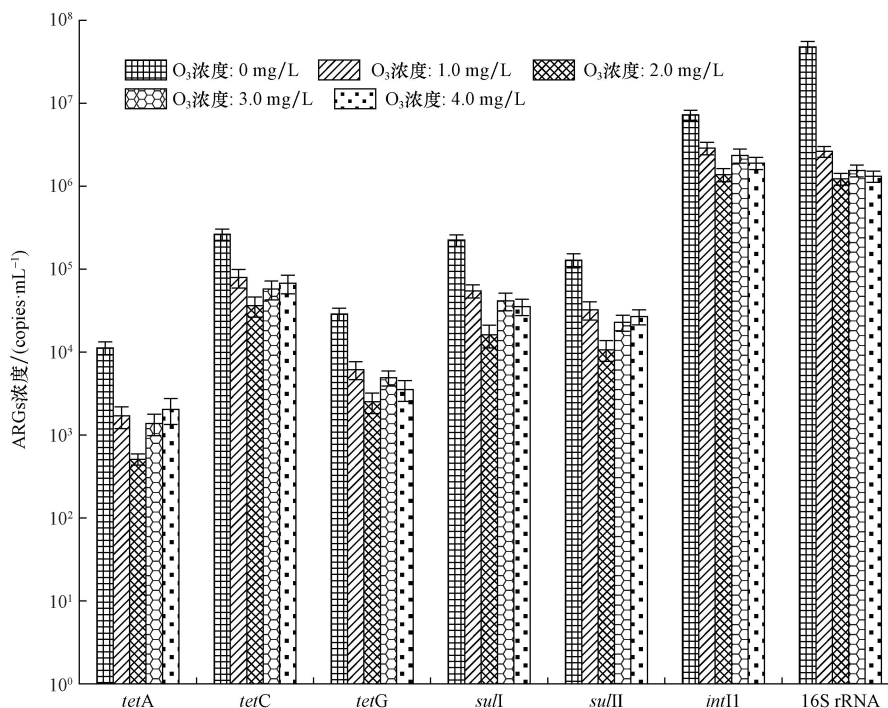
羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 含量可通过高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)对羟基苯甲酸(p-HBA)含量进行测定,以定量分析体系中产生 $\text{OH}\cdot$ 的含量。p-HBA 是由 $\text{OH}\cdot$ 与苯甲酸(BA)反应生成的稳定产物。使用 Cosmosil C18-PAQ 色谱柱(4.6 \times 250 mm)对羟基苯甲酸(p-HBA)进行检测,流动相是乙腈和 1% TFA / 水(65.35, 体积比)的混合物,流速为 1 mL/min,检测波长为 255 nm,仪器检出限为 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 组合工艺对 ARGs 的去除效能

2.1.1 最佳 O_3 投加量的确定

O_3 投加量影响着组合工艺对二级出水中 ARGs 的去除效果。试验过程中,改变氧化剂 O_3 的剂量为 1.0、2.0、3.0、4.0 mg/L,预氧化 20 min 后的水样分别投加 20 mg/L PAC 并恒温振荡 24 h,对吸附后水中的不同种类 ARGs、*int I1* 和 16S rRNA 体积浓度进行检测,结果如图 2 所示。

图2 O_3 投加量对 ARGs 去除效果的影响Fig. 2 Effect of O_3 dosage on ARGs removal effect

由图2可知,随着 O_3 投加量的增加,各类ARGs和 $intI1$ 出水浓度呈现先降低后增加的趋势。当 O_3 投加量为 2.0 mg/L 时,处理后水中5种ARGs和 $intI1$ 基因检出含量最低,此时水中 $tetA$ 、 $tetC$ 、 $tetG$ 、 $sulI$ 、 $sulII$ 和 $intI1$ 的丰度分别为 $10^{2.92}$ 、 $10^{4.27}$ 、 $10^{3.40}$ 、 $10^{4.45}$ 、 $10^{4.01}$ 、 $10^{6.04}$ copies/mL,因此确定最佳 O_3 投加量为 2.0 mg/L 。这是因为, O_3 具有很强的氧化性,能够与细胞结构迅速发生反应,同时 O_3 极易被二级出水中的溶解性有机物消耗,导致 O_3 对ARGs的去除效果并不会随投加量增加而提高^[19]。

2.1.2 组合工艺对ARGs的去除效果

试验过程中,在最佳 O_3 投加量(2.0 mg/L)下比较PAC-UF和 O_3 -PAC-UF两种工艺对二级出水中ARGs削减情况,分别对二级出水、不同组合工艺的膜进水和膜出水中不同种类ARGs、 $intI1$ 和16S rRNA体积浓度进行检测,结果如图3所示。

由图3可知,二级出水中仍含有浓度较高的ARGs,

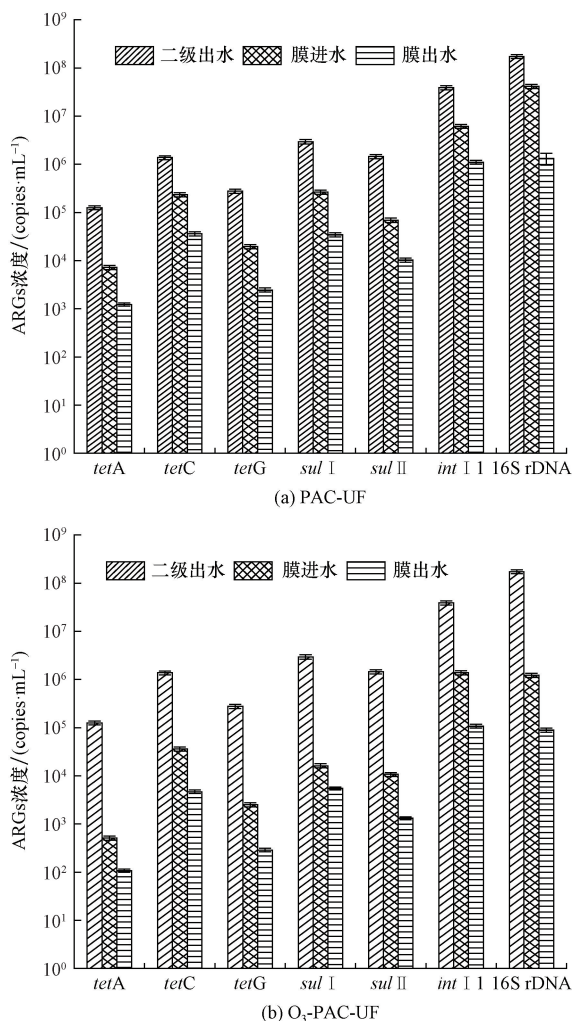


图3 不同组合工艺膜进出水中的ARGs浓度检出结果

Fig. 3 The detection results of the ARGs concentration in the inlet and outlet water of membranes with different processes

这说明污水处理厂无法完全去除水中ARGs;其中, sul 基因浓度要高于 tet 基因,这可能与 sul 基因更易通过 $intI1$ 和质粒发生水平转移有关^[19]。另一方面,PAC-UF、 O_3 -PAC-UF两种工艺对原水中ARGs、 $intI1$ 和16S rRNA均有去除效果;PAC-UF与 O_3 -PAC-UF工艺对抗性基因 $tetA$ 、 $tetC$ 、 $tetG$ 、 $sulI$ 、 $sulII$ 、 $intI1$ 和16S rRNA的去除量范围分别为 $10^{1.55} \sim 10^{2.12}$ copies/mL和 $10^{2.67} \sim 10^{3.92}$ copies/mL, O_3 -PAC-UF组合工艺相较于PAC-UF工艺可以更加有效地削减二级出水中的ARGs,说明氧化剂的预氧化起了重要作用。这是因为,预氧化可以破坏细胞结构,导致携有大量ARGs的游离DNA释放到水样中^[20],而水样中的PAC可继续吸附这部分游离态ARGs,最终通过UF膜截留达到去除之效。

2.1.3 不同形态ARGs的去除效果

细胞态和游离态是污水厂二级出水中的ARGs的两种存在形态。其中,游离态ARGs具有持久性和低衰减的特性,更容易造成环境中ARGs的扩散^[21]。不同处理工艺对二级出水中不同形态ARGs的去除效果如图4所示。

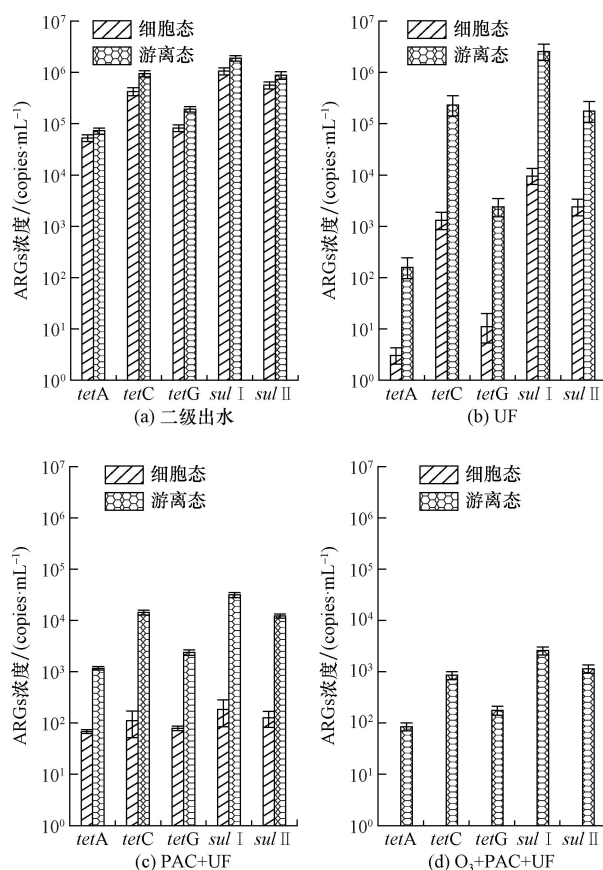


图4 二级出水及不同工艺膜出水中细胞态和游离态ARGs分布情况

Fig. 4 Distribution of cellular and free ARGs in secondary effluent and membrane effluent of different processes

由图4可知,污水厂二级出水中细胞态 *tetA*、*tetC*、*tetG*、*sul I*、*sul II* 的浓度范围为 $10^{4.82} \sim 10^{6.30}$ copies/mL,游离态 *tetA*、*tetC*、*tetG*、*sul I*、*sul II* 的浓度范围为 $10^{4.70} \sim 10^{6.05}$ copies/mL,表明原水中游离态 ARGs 浓度高于细胞态 ARGs 浓度,与文献[22]的研究结果一致[22]。这是因为污水厂中细胞态 ARGs 广泛存在于活性污泥中,随着宿主细菌的代谢死亡,部分细胞态 ARGs 会转变成游离态 ARGs,使其浓度增高。另一方面,细胞态 ARGs 分子较大,可利用活性污泥进行吸附沉淀,而游离态 ARGs 不易在二沉池中沉淀,最终导致污水厂二级出水中游离态 ARGs 浓度较高。

直接 UF 对二级出水中各细胞态 ARGs 的去除量为 $10^{0.81} \sim 10^{0.93}$ copies/mL,去除率达 85.9%,而对各游离态 ARGs 去除量仅为 $10^{0.33} \sim 10^{0.40}$ copies/mL。这是由于细胞态 ARGs 粒径尺寸较大,大部分可以被 UF 膜截留,而游离态 ARGs 尺寸小且为柔性分子,可以在高速水流中伸长,能够挤压通过比其小得多的膜孔[23];PAC-UF 组合工艺对细胞态和游离态 ARGs 的去除量分别为 $10^{2.89} \sim 10^{3.76}$ copies/mL 和 $10^{1.78} \sim 10^{1.91}$ copies/mL,比直接 UF 去除量要多。这是因为,水样中分子量较大的细胞态 ARGs 可被超滤膜直接截留,而分子量较小的的细胞态 ARGs 和游离态 ARGs 可以被水中 PAC 吸附,最终通过 UF 膜的截留作用得以去除;O₃-PAC-UF 组合工艺处理后细胞态 ARGs 未检出,说明几乎实现了完全去除,对各游离态 ARGs 去除量为 $10^{2.87} \sim 10^{3.05}$ copies/mL。可以看出,较于 PAC-UF 组合工艺,O₃-PAC-UF 组合工艺对游离态 ARGs 的去除量也得到了提升,因此,预氧化-PAC-UF 组合实现了对二级出水中细胞态和游离态 ARGs 的高效去除。

2.2 组合工艺去除 ARGs 的影响因素

文献[24]表明,O₃的氧化能力很大程度上受水样 pH 和温度的影响。pH 可以影响 O₃在水样中分解生成 OH·的能力,而温度则是 O₃在水中溶解度的重要影响条件。因此,试验过程中改变二级出水的 pH 和温度,评价 O₃-PAC-UF 组合工艺(投加 O₃最佳量 2.0 mg/L,预氧化 20min 后投加 20 mg/L 的 PAC,恒温振荡 24 h。随后进行超滤试验,以死端模式进行,恒定压力 100 kPa)对水中不同种类 ARGs 的去除效能。

2.2.1 pH 的影响

向二级出水中投加盐酸或氢氧化钠来调节原水的 pH 分别为 4、7、10,在不同 pH 下,O₃-PAC-UF 工艺膜出水中不同 ARGs 体积浓度变化如图 5 所示。

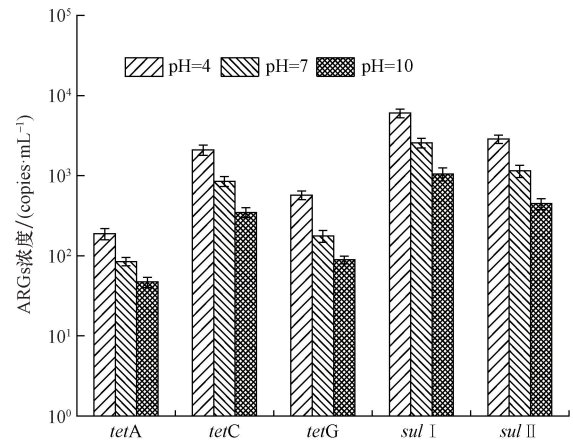


图5 pH对O₃-PAC-UF去除ARGs的影响

Fig. 5 Effect of pH on the removal of ARGs by O₃-PAC-UF

由图5可知,O₃-PAC-UF 组合工艺对 ARGs 的削减效果随 pH 升高而增强。当水样 pH = 4 时,组合工艺膜出水中 *tetA*、*tetC*、*tetG*、*sul I*、*sul II* 浓度分别为 $10^{2.27}$ 、 $10^{3.32}$ 、 $10^{2.76}$ 、 $10^{3.78}$ 、 $10^{3.45}$ copies/mL;而当 pH = 10 时,上述 ARGs 浓度分别降至 $10^{1.67}$ 、 $10^{2.54}$ 、 $10^{1.95}$ 、 $10^{3.02}$ 、 $10^{2.65}$ copies/mL。这是由于,O₃在水中的分解速度会随 pH 升高而加快,pH 每提高一个单位,可使臭氧分解的促进剂 OH⁻ 更快速地分解产生 OH·[25]。此外,OH·具有非常强的氧化性,可以无选择地氧化水中污染物,使 ARGs 彻底氧化分解[26]。尽管有研究表明[27],PAC 在酸性条件下吸附速率较高,但从整体结果来看,pH 越高越有利于组合工艺对水中 ARGs 的去除。

2.2.2 温度的影响

试验过程中,采用水浴方式调节水样温度分别为 15、25、35 °C。探究在不同温度下,O₃-PAC-UF 工艺膜出水中各 ARGs 体积浓度变化如图 6 所示。

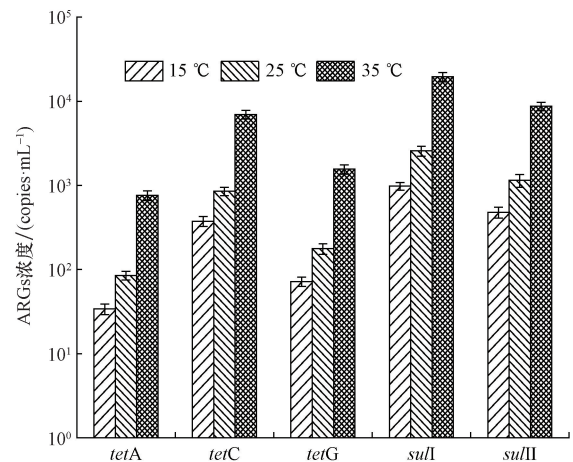


图6 温度对O₃-PAC-UF去除ARGs的影响

Fig. 6 Effect of temperatures on removal of ARGs by O₃-PAC-UF

由图6可知, O_3 -PAC-UF组合工艺对ARGs的去除效果随水样温度的升高而降低。当水样温度为15℃时,组合工艺膜出水中 $tetA$ 、 $tetC$ 、 $tetG$ 、 $suII$ 、 $suIII$ 浓度分别为 $10^{1.53}$ 、 $10^{2.57}$ 、 $10^{1.86}$ 、 $10^{2.99}$ 、 $10^{2.67}$ copies/mL;而当水样温度上升至35℃时,组合工艺膜出水中上述ARGs浓度分别增大为 $10^{2.88}$ 、 $10^{3.84}$ 、 $10^{3.19}$ 、 $10^{4.29}$ 、 $10^{3.94}$ copies/mL。这是因为当水温为15℃时, O_3 在水中溶解度为68%,当水温升至35℃时, O_3 溶解度仅为20%,导致 O_3 对ARGs氧化去除能力大幅下降^[28]。尽管有研究表明,温度升高后污染物在水中中和炭孔内的热运动更加剧烈,有利于PAC吸附ARGs^[27]。但整体结果来看,温度升高对臭氧的氧化过程产生了严重影响,不利于组合工艺对ARGs的去除。

2.3 组合工艺去除ARGs的机理研究

2.3.1 预氧化过程中氧化剂 O_3 分解产生的自由基浓度

$OH\cdot$ 是氧化反应中最主要的活性自由基, $OH\cdot$ 和有机物反应的二级速率常数很高,通常可以达到 10^9 mol/(L·s),从而无选择的去除水中各类有机污染物^[29]。试验过程中,分别投加 O_3 最佳剂量(2.0 mg/L)与苯甲酸溶液(BA, 50 mg/L),反应时间30 min,再使用高效凝胶液相色谱对反应后水中的羟基苯甲酸(p-HBA)含量进行检测。由于p-HBA是 $OH\cdot$ 与BA反应生成的稳定产物,故 $OH\cdot$ 浓度可通过测定p-HBA来定量,根据p-HBA浓度的5.87倍计算出累积的 $OH\cdot$ 浓度^[30]。

试验共生成了0.987 6 mg/L的p-HBA,其摩尔质量为138.12 g/mol,折合后即 O_3 分子在氧化过程中产生了0.041 9 mmol/L $OH\cdot$ 。但 $OH\cdot$ 去除ARGs的作用机理仅凭此试验并不明晰,需要进一步研究。

2.3.2 自由基在预氧化去除ARGs中的作用

为确定 O_3 预氧化过程中生成的 $OH\cdot$ 对ARGs去除效能的影响,本试验采用叔丁醇(TBA)作为自由基抑制剂。TBA与 $OH\cdot$ 的反应速率很快,可用作 $OH\cdot$ 的捕获剂^[31]。试验中, O_3 采用最佳投加量(2.0 mg/L),向臭氧预氧化体系中加入过量的TBA($OH\cdot$:TBA =

1:50)来验证 $OH\cdot$ 对ARGs的重要作用,TBA抑制前后预氧化出水中ARGs浓度变化如图7所示。

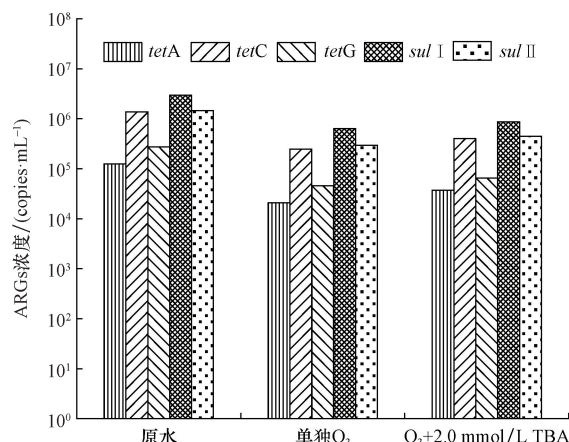


图7 羟基自由基对ARGs去除效能的影响

Fig. 7 Effect of hydroxyl radicals on ARGs removal efficiency

由图7可知,单独 O_3 处理后水中 $tetA$ 、 $tetC$ 、 $tetG$ 、 $suII$ 、 $suIII$ 浓度分别为 $10^{4.32}$ 、 $10^{5.39}$ 、 $10^{4.66}$ 、 $10^{5.80}$ 、 $10^{5.47}$ copies/mL;而投加TBA后,水中 $tetA$ 、 $tetC$ 、 $tetG$ 、 $suII$ 、 $suIII$ 浓度稍有增加,分别为 $10^{4.57}$ 、 $10^{5.60}$ 、 $10^{4.82}$ 、 $10^{5.94}$ 、 $10^{5.65}$ copies/mL。通常认为, O_3 体系可以通过两种机制氧化去除污染物,分别是 O_3 分子直接氧化去除和由 O_3 分解产生的 $OH\cdot$ 间接氧化^[32]。一方面,有研究表明, O_3 分子能够在预氧化过程中攻击双键和存在于不同种类ARGs中的负电子部分^[33],此为 O_3 分子直接氧化作用。另一方面, $OH\cdot$ 可以破坏蛋白质侧链和主链,使其片段化,但是 $OH\cdot$ 通常会与大多数化合物非选择性地快速反应,即 $OH\cdot$ 会被污水中溶解性有机物迅速消耗,并且该反应速率超过了 $OH\cdot$ 与ARGs的反应速率^[15],此为 O_3 分解产生 $OH\cdot$ 的间接氧化作用。以上结果表明,在 O_3 体系中,TBA的投加对ARGs的去除有着并不突出的抑制效果,即 O_3 分解产生的自由基含量较少。综上,针对二级出水的ARGs去除机制,占主导地位的是 O_3 分子的直接氧化作用。

2.3.3 组合工艺去除ARGs的机理分析

根据上述试验结果,分析 O_3 预氧化-PAC-UF组合工艺对ARGs的去除机理,如图8所示。

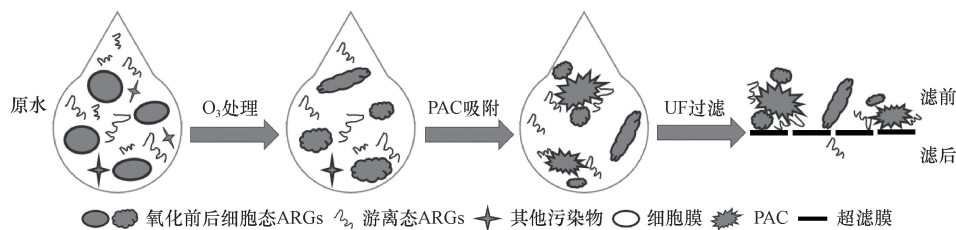


图8 O_3 预氧化-PAC-UF组合工艺去除ARGs机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the mechanism of removing ARGs by O_3 pre-oxidation-PAC-UF combined processes

由图8可知,组合工艺中的预氧化过程对二级出水中 ARGs 的去除中发挥了重要作用。 O_3 对 ARGs 的去除属于氧化反应过程, O_3 分子与 $OH\cdot$ 可迅速氧化细胞膜,导致细胞成分泄漏,核酸芳香结构与蛋白质碳氮键被破坏,从而去除水中细胞态 ARGs 并释放部分游离 DNA^[34]。

在 O_3 预氧化-PAC-UF 组合工艺中,氧化剂可侵入细胞内破坏遗传物质并使细胞破裂,有效灭活水中抗生素抗性细菌(antibiotic resistant bacteria, ARB),从而有效去除水样中细胞态 ARGs^[35],将减缓后续细胞态 ARGs 对 PAC 吸附位点的竞争,进而促进了 PAC 对水中游离态 ARGs 的吸附作用。另当指出,采用 PAC 吸附工艺对二级出水进行处理时,水中的溶解性有机物会与 ARGs 竞争吸附位点,以降低 PAC 对 ARGs 的吸附容量^[36]。而预氧化过程中的 O_3 可氧化去除一部分溶解性有机物,间接使 PAC 释放更多的吸附容量,从而促进了 PAC-UF 对水中游离态 ARGs 的去除效能。因此,组合工艺通过预氧化、PAC 吸附和 UF 膜截留等单元的相互协同作用实现了对二级出水中细胞态和游离态 ARGs 的高效去除。

3 结论

(1)在 PAC-UF 工艺之前增加 O_3 预氧化可以进一步加强对二级出水中 ARGs 的去除效果,在 O_3 最佳投加量条件下(2.0 mg/L),PAC-UF 与 O_3 -PAC-UF 工艺对 ARGs、*int I1* 和 16S rRNA 的去除量范围分别为 $10^{1.55} \sim 10^{2.12}$ copies/mL 和 $10^{2.67} \sim 10^{3.92}$ copies/mL。

(2)二级出水中游离态 ARGs 浓度高于细胞态 ARGs 浓度;相较于直接 UF 和 PAC-UF 工艺, O_3 -PAC-UF 组合工艺对游离态和细胞态 ARGs 去除效果明显增强,对各游离态 ARGs 的去除量为 $10^{2.87} \sim 10^{3.05}$ copies/mL,而膜出水中未检测到细胞态 ARGs。

(3) O_3 -PAC-UF 组合工艺处理二级出水时,较高 pH 值和较低温度均利于 ARGs 的去除。

(4)预氧化过程中氧化剂 O_3 分解产生的 $OH\cdot$ 浓度为 0.041 9 mmol/L;针对二级出水的 ARGs 去除机制,占主导地位的是 O_3 分子的直接氧化作用。

参 考 文 献

[1] 李允琛. 浅析我国水资源现状与问题[J]. 农村科学实验, 2020, 621(1): 73-74.
Li Yunchen. Analysis of the current situation and problems of water resources in China[J]. Rural Scientific Experiment, 2020, 621(1): 73-74.

[2] Guo X P, Sha R R, Wang Y C, et al. ZnO nanorod coatings attenuate antibiotic resistance genes(ARGs) on their surface biofilms in estuarine environment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112877.
[3] Munk P, Brinch C, Møller F D, et al. Genomic analysis of sewage from 101 countries reveals global landscape of antimicrobial resistance[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 7251.
[4] Mao X M, Yin X L, Yang Y Y, et al. Standardization in global environmental antibiotic resistance genes(ARGs) surveillance[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2024; 26(3): 220-228.
[5] Wang J, Chu L, Wojnárovits L, et al. Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes(ARGs) and antibiotic resistant bacteria(ARB) in municipal wastewater treatment plant: an overview[J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 140997.
[6] Rizzo L, Fiorentino A, Anselmo A. Advanced treatment of urban wastewater by UV radiation: effect on antibiotics and antibiotic-resistant E. coli strains[J]. Chemosphere, 2013, 92(2): 171-176.
[7] Zhang X X, Zhang T, Fang H H P. Antibiotic resistance genes in water environment[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82(3): 397-414.
[8] Karkman A, Do T T, Walsh F, et al. Antibiotic-resistance genes in waste water[J]. Trends in Microbiology, 2018, 26(3): 220-228.
[9] 王荣昌, 王超颖, 曾旭. 污水处理过程中抗生素抗性基因的检测及其水平转移机制的研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2567-2573.
Wang Rongchang, Wang Chaoying, Zeng Xu. Detection and horizontal transfer of antibiotic resistance genes during wastewater treatment processes [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2567-2573.
[10] 陈涛, 沈梦楠, 蔡航, 等. 环境中抗生素修复技术研究进[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(1): 141-143.
Chen Tao, Shen Mengnan, Cai Hang, et al. Research progress in antibiotic remediation technology in the environment[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2024, 50(1): 141-143.
[11] Yang Y, Li B, Zou S C, et al. Fate of antibiotic resistance genes in sewage treatment plant revealed by metagenomic approach[J]. Water Research, 2014, 62: 97-106.
[12] 刘宇. 高级氧化-生物活性炭-膜滤优化组合除有机物中试研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
Liu Y. Pilot study on removal of organic compounds by optimized advanced oxidation-biological activated carbon-membrane treatment processes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
[13] 宋亚瑞. 粉末活性炭基复合材料制备及其吸附机制研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
Song Yarui. Preparation of powdered activated carbon composite material and its adsorption performance and mechanisms [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2023.
[14] 姜蕾, 金磊, 胡涛. 粉末活性炭去除原水中典型抗生素的试验[J]. 净水技术, 2022, 41(12): 127-130, 152.
Jiang Lei, Jin Lei, Hu Tao. Experiment of typical antibiotics removal in raw water by powdered activated carbon[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(12): 127-130, 152.
[15] Yoon Y, Chung H J, Di D Y W, et al. Inactivation efficiency of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during water treatment with chlorine, UV, and UV/ H_2O_2 [J]. Water Research, 2017,

- 123; 783-793.
- [16] 夏艳, 朱晓明, 赵锦波, 等. 臭氧氧化技术深度处理高浓度抗生素废水[J]. 河南化工, 2022, 39(12): 16-19.
Xia Yan, Zhu Xiaoming, Zhao Jinbo, et al. Advanced treatment of high concentration antibiotic wastewater by ozone oxidation technology [J]. Henan Chemical Industry, 2022, 39(12): 16-19.
- [17] Sousa J M, Macedo G, Pedrosa M, et al. Ozonation and UV₂₅₄ nm radiation for the removal of microorganisms and antibiotic resistance genes from urban wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 434-441.
- [18] 苏超. 不同消毒方法削减城市污水处理厂尾水中抗生素抗性基因的比较研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
Su Chao. The comparison of disinfection technologies for managing antibiotic resistance genes in secondary effluents of municipal wastewater treatment plant [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [19] Makowska N, Koczura R, Mokracka J. Class I integrase, sulfonamide and tetracycline resistance genes in wastewater treatment plant and surface water [J]. Chemosphere, 2016, 144: 1665-1673.
- [20] Stange C, Sidhu J P S, Toze S, et al. Comparative removal of antibiotic resistance genes during chlorination, ozonation, and UV treatment[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2019, 222(3): 541-548.
- [21] 王凯. 水环境中抗生素抗性细菌和抗性基因去除技术的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.
Wang Kai. The removal technics of antibiotic resistance bacteria and antibiotic resistance genes in water environment[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2015.
- [22] Li Z H, Yuan L, Gao S X, et al. Mitigated membrane fouling and enhanced removal of extracellular antibiotic resistance genes from wastewater effluent *via* an integrated pre-coagulation and microfiltration process[J]. Water Research, 2019, 159: 145-152.
- [23] Zhang Y P, Niu Z G, Zhang Y, et al. Occurrence of intracellular and extracellular antibiotic resistance genes in coastal areas of Bohai Bay (China) and the factors affecting them[J]. Environmental Pollution, 2019, 236: 126-136.
- [24] Urbano V R, Maniero M G, Pérez-Moya M, et al. Influence of pH and ozone dose on sulfaquinolone ozonation[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 195(2): 224-231.
- [25] Zhang Y R, Lu J F, Yi P, et al. Trichloronitromethane formation from amino acids by preozonation-chlorination: The effects of ozone dosage, reaction time, pH, and nitrite[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 145-151.
- [26] Tanaka T, Tsuzuki K, Takagi T. Chemical oxidation of organic matter in secondary-treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(10): 295.
- [27] 姬晓羽. 混凝/粉末炭组合的水处理特性对膜污染控制的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
Ji Xiaoyu. Effect of the water treatment characteristics of coagulation/powdered activated carbon combination on ultrafiltration membrane fouling control [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [28] Vaidya B, Eun J B. Effect of temperature on oxidation kinetics of walnut and grape seed oil[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(1): 273-279.
- [29] Dodd M C, Kohlek H P E, Gunten U V. Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: elimination of biological activity during aqueous ozonation processes [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(7): 2498-2504.
- [30] Liao P, Yu K, Lu Y, et al. Extensive dark production of hydroxyl radicals from oxygenation of polluted river sediments[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 113-120.
- [31] 成小翔. 基于氧化的预处理方法对超滤膜污染及净水效能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Cheng Xiaoxiang. Effects of oxidation based pretreatments on ultrafiltration membrane fouling and water purification efficiency [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [32] 危有达. O₃及O₃/H₂O₂氧化处理含蓝藻水过程中AOC的形成规律及机理分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
Wei Youda. Formation of assimilable organic carbon(AOC) during oxidation of algal suspension with ozone and ozone/hydrogen peroxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [33] Lueddeke F, Hess S, Gallert C, et al. Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques [J]. Water Research, 2015, 69(1): 243-251.
- [34] Dodd M C. Potential impacts of disinfection processes on elimination and deactivation of antibiotic resistance genes during water and wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(7): 1754-1771.
- [35] Stange C, Sidhu J P S, Toze S, et al. Comparative removal of antibiotic resistance genes during chlorination, ozonation, and UV treatment[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2019, 222(3): 541-548.
- [36] Zhang J X, Chua Q W, Mao F J, et al. Effects of activated carbon on anaerobic digestion-methanogenic metabolism, mechanisms of antibiotics and antibiotic resistance genes removal[J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 5: 113-120.