

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.12.008

污泥中抗生素处理技术研究进展

崔香玉, 宋秀兰

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 城市污水处理系统中存留在污泥中的抗生素给污泥的资源化利用和无害化处置带来严峻的挑战,严重威胁了人类健康。介绍了国内外污水处理厂污泥中抗生素的污染水平,综述了污泥厌氧消化、预处理-厌氧消化、污泥堆肥、高级氧化等不同处理技术对污泥中抗生素去除的效果和进展,其中高级氧化法凭借较快的反应速率和较好的处理效果成为当今研究热点。根据目前各处理技术存在的问题,对未来污泥中抗生素处理技术的发展进行了展望,提出开发更经济适用的组合工艺是今后的主要研究方向。

关键词: 污泥; 抗生素; 厌氧消化; 预处理-厌氧消化; 污泥堆肥; 高级氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)12-0050-05

Research Progress of Antibiotic Treatment Technology in Sludge

CUI Xiang-yu, SONG Xiu-lan

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Antibiotics in sludge pose a serious challenge to the resource utilization and harmless disposal of sewage sludge and threaten human health. This paper introduced the pollution level of antibiotics in sludge of sewage treatment plants at domestic and abroad. The effect and progress of different treatment technologies on the removal of antibiotics in sludge were reviewed, including anaerobic digestion, pretreatment-anaerobic digestion, sludge composting, and advanced oxidation. At present, the advanced oxidation method has become a research hotspot for its high reaction efficiency and better treatment effect. According to the existing problems of each treatment technology, prospects for the future development of treatment technology of antibiotics in sludge were proposed. Future studies should focus on developing more economical and applicable combination technology.

Key words: sludge; antibiotics; anaerobic digestion; pretreatment-anaerobic digestion; sludge composting; advanced oxidation

1 国内外污水厂污泥中抗生素污染现状

抗生素按其化学结构可分为五大类,包括喹诺酮类(Quinolones, QNs)、四环素类(Tetracyclines, TCs)、

大环内酯类(Macrolides, MLs)、磺胺类(Sulfanilamide, SAs)、 β -内酰胺类(β -lactam, BLs)。据报道,活性污泥工艺几乎可以完全去除BLs,因此,本研究主要

基金项目: 山西省重点研发计划(国际科技合作)项目(201803D421098); 城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室开放基金项目(201904)

通信作者: 宋秀兰 E-mail: songxiulan@tyut.edu.cn

对其他四类抗生素进行阐述^[1-2]。目前,不同类型污泥中均检测到了抗生素的残留。QNs在脱水污泥中的检出频率最高,尤其是氧氟沙星(OFL)和诺氟沙星(NOR),其在脱水污泥中的最高检出浓度分别达到了24 760 $\mu\text{g/kg}$ ^[3]和5 610 $\mu\text{g/kg}$ ^[4],其中北京、天津和广州地区的浓度较高^[4-7]。Li等^[8]调查了国内23座城市污水厂活性污泥中NOR的浓度,范围为75.5~21 335 $\mu\text{g/kg}$ 。加拿大地区环丙沙星(CIP)浓度最高,达1 780~16 000 $\mu\text{g/kg}$ ^[9],其他类型污泥中QNs含量相对较低。TCs的检出浓度也较高,土霉素(OTC)和四环素(TC)的检出频率高于金霉素(CTC),我国污水厂脱水污泥中OTC浓度可达5 280 $\mu\text{g/kg}$ ^[3]。除阿奇霉素(AZI)外,MLs的检出浓度较低,天津市某污水厂脱水污泥中AZI浓度可达986.3 $\mu\text{g/kg}$ ^[7],加拿大地区的活性污泥中AZI为81~850 $\mu\text{g/kg}$ ^[9]。甲氧苄啶(TMP)常与SAs类抗生素联用,因此常将TMP归到SAs^[10]。检测发现,SAs在污泥中的检出浓度明显低于其他三类抗生素。总体来说,污泥中应优先考虑的抗生素类污染物为QNs和TCs,MLs抗生素中的AZI也应受到重视。

2 污泥中抗生素的去除方法

2.1 污泥厌氧消化

抗生素种类繁多且降解机理各不相同,其降解的难易程度与分子结构有关,含失电子官能团的抗生素更易降解。周佳虹^[7]研究了中温厌氧消化系统中MLs、TCs、QNs三类抗生素的去除效果,其中对MLs和TCs的总体去除率相近,平均去除率均在40%~60%左右;对QNs的去除率较低,OFL和NOR的平均去除率分别为42.6%和35.3%,而CIP的平均去除率仅为18.1%。这是因为MLs中含有的氨基和羟基及TCs中含有的羟基和二甲氨基,都是失电子官能团,而QNs中含有的强得电子官能团羧基导致其更难降解。杨侠^[11]考察了中温厌氧消化系统中初始pH、碱度及氨氮浓度对MLs、TCs、QNs三类抗生素降解迁移的影响,结果表明,三类抗生素的去除率由高到低依次为MLs>TCs>QNs,在初始pH为7.5条件下总抗生素的去除率达到最高,为55.7%,同时,在厌氧消化所需碱度范围内,提高碱度有利于抗生素去除,而氨氮浓度的升高则会抑制抗生素的去除。钱燕云等^[12-13]研究了污泥厌氧消化系统中温度和pH对TCs、SAs去除效果的影响,结果

表明,抗生素的去除率及降解速率均随温度的升高而增大,而pH对抗生素的去除影响较小。因此,实际运行过程中,可通过调节操作参数达到对抗生素的有效去除。

2.2 预处理-污泥厌氧消化

污泥预处理能够促进抗生素从固相转移到液相,从而提高抗生素的去除率。常见的预处理方式有热水解、超声、碱解、臭氧、芬顿以及生物酶法等。张翔宇^[14]研究了超声(0.15 W/mL, 30 min)、碱解(0.04 gNaOH/gTS, 24 h)、热水解(120 $^{\circ}\text{C}$, 60 min)对污泥中温厌氧消化过程中MLs、TCs、QNs三类抗生素的降解情况,结果表明三种预处理方式均促进了抗生素的液相溶出。相较于单一厌氧消化过程,QNs和MLs在预处理-厌氧消化中的去除率反而降低了2%~27%。这可能是QNs和MLs在预处理过程中的累积抑制了其进一步解吸所致,而TCs由于不稳定,液相溶出的TCs在热水解过程中受热分解导致其去除率最高。这说明厌氧消化中的生物降解才是抗生素去除的限制步骤,而并非抗生素的解吸过程。Sun等^[15]研究表明,污泥发酵罐在160 $^{\circ}\text{C}$ 、0.6 MPa条件下热水解预处理30 min,可以促进MLs、TCs的降解,但对QNs无明显降解作用,预处理后结合高温厌氧消化可进一步降低QNs浓度,在中温消化系统中,延长SRT有利于抗生素的去除。Li等^[16]研究也表明,与未经预处理的污泥厌氧消化相比,热水解预处理(160 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)对污泥中QNs的降解差异很小。Kor-Bicakci等^[17]研究表明,污泥在160 $^{\circ}\text{C}$ 下微波预处理30 min,结合高温[(55 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$]厌氧消化,在SRT为12 d条件下对三氯生(TCS)的去除率可达到46%。可见,部分种类的抗生素在预处理-厌氧消化过程中可被有效去除。然而,在实际工程中,任何预处理方法都会增加厌氧消化系统的成本,后续应继续优化反应参数,在提高去除率的同时降低成本。

2.3 污泥堆肥

污泥堆肥是利用微生物作用使有机质逐渐发生降解,包括好氧堆肥和厌氧堆肥。由于厌氧堆肥中有机质降解产生的能量较少,且易产生臭气,因此,目前几乎所有的堆肥工程系统都采用好氧堆肥。抗生素的去除率还受其种类和浓度的影响,姚全威等^[18]以脱水污泥和木屑为堆肥材料,考察了QNs在中温和高温阶段的去除情况。结果表明,抗

生素初始添加浓度从0增加至5 mg/kg时,在中温期、高温期的去除率分别从61.01%~63.53%、44.90%~65.55%下降至38.43%~42.43%、29.97%~46.32%。Chen等^[19]以餐厨垃圾、污泥和稻壳为堆肥基质,研究了高、低两种初始浓度的抗生素SAs、QNs、MLs在堆肥中的去除效果,结果表明堆肥28 d后,初始浓度较低的抗生素去除率较好,此时QNs和MLs的去除率均在92.41%以上,明显高于SAs。因此,使用该方法前可考虑联合其他预处理技术控制抗生素初始浓度。此外,堆肥过程中的操作参数仍需进一步探究,以去除不同种类的抗生素。Huang等^[20]研究了生物质炭含量对污泥蚯蚓堆肥过程中抗生素的影响,堆肥60 d后,在低浓度生物质炭(1.25%的玉米芯炭或稻壳炭)条件下,ENR被完全去除,两种生物炭条件下,TC去除率均高达100%,而磺胺甲恶唑(SMX)去除率只有14%~29%。封香香^[21]以污泥和干木屑混合物为堆肥材料,在30℃、1.7 mL/(min·gTS)的供气条件下堆肥2 d,SMX去除率达到80%以上,且SMX的降解速率随温度的升高而增大。

2.4 高级氧化法

2.4.1 臭氧氧化

臭氧具有很强的氧化能力,主要包括臭氧的直接氧化以及自由基的间接氧化,具有反应速度快、处理污染物效果好等特点。Wang等^[22]研究表明,抗生素(TCs、MLs)主要通过吸附作用进入活性污泥的固相,在臭氧氧化过程中主要通过解吸和随后的氧化进行抗生素去除,随着氧化剂剂量的增加,抗生素去除率随之升高;提高初始pH(5.0~9.5)有利于污泥中抗生素的解吸。在初始pH为7.2、臭氧为102 mg/gMLSS条件下,抗生素去除率可达86.4%~93.6%。Oncu等^[23]研究表明,臭氧氧化过程中,提高pH可改善CIP和OTC的去除效果,在pH为11.5、臭氧剂量为0.31~0.45 g/gTS条件下氧化30 min,可使CIP和OTC的去除率分别达到98%和88%。在实际应用中,由于臭氧利用效率低、成本高,很少单独使用,因此,探索高效率、低成本的组合工艺是未来臭氧氧化法的重点研究方向。

2.4.2 过硫酸盐氧化

过硫酸盐主要包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS),PMS和PDS被激活后可以产生高反应性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化电位(2.5~

3.1 V)较高,pH可操作范围较广。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要通过电子转移机制与有机化合物反应,使其更具选择性,从而提高了其降解目标污染物的效率。过硫酸盐(PMS、PDS)的活化方式包括热解、碱活化、辐解、光解、以及过渡金属离子活化等。目前,过硫酸盐氧化在污泥抗生素中的应用仍局限在实验室阶段,主要集中在去除效果的探索和证实上。Oncu等^[24-26]采用不同方式活化的PDS处理二沉池污泥,发现污泥中的抗生素(OTC、CIP、TCS)去除率均能得到提高。Oncu等^[24]采用微波(MW)活化的PDS处理污泥时发现,与MW- H_2O_2 氧化相比,MW-PDS氧化可以在较低的温度和氧化剂用量下实现OTC和CIP的高效去除(去除率>97%);室温下,单一的PDS氧化处理抗生素的去除率低于10%,不添加任何氧化剂的MW处理也不能有效降解抗生素。常规加热活化PDS过程中,氧化剂剂量的增加有利于CIP和TCS的降解^[25]。当采用加热与 Fe^{2+} 同时活化的PDS处理污泥时,在温度为75℃、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 为22.7 mmol/L、 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (物质的量之比)为0.5、反应时间为120 min条件下,OTC、CIP的平均降解率分别达到95%、84%,对TCS的去除率>99%^[26]。Liang等^[27]采用黄铁矿(FeS_2)激活PMS(80 mg/gTSS)并对污泥处理30 min,TCS去除率可达34.08%。目前,过硫酸盐氧化在抗生素的去除方面展现出较好的效果,但对抗生素降解过程中的副反应、中间产物的毒性问题等研究较少。

2.4.3 电化学氧化

多数研究表明,电化学氧化技术可彻底矿化药物、偶氮染料、杀虫剂等难降解物质,且不易造成二次污染,与其他常规处理工艺结合后对抗生素的去除效果较好,具有广阔的应用前景。Ledjeri等^[28]采用电化学氧化/ Fe^{3+} /PDS工艺耦合活性污泥法去除四环素TC,在电流密度为40 mA/cm²、 Fe^{3+} 和PDS浓度分别为2 mmol/L和10 mmol/L、TC初始浓度为0.06 mmol/L条件下,仅需40 min即可达到对TC的完全去除。De Leon-Condes等^[29]研究了电氧化-臭氧氧化耦合系统对污泥中微污染物的去除效果,结果表明,以空气为原料向系统中提供臭氧,电流密度为20 mA/cm²,中性条件下处理60 min后,对双酚A、壬基酚、TCS的去除率分别为86%、67%、68%。目前,电化学氧化技术与其他工艺联合使用已得到广泛应用,但在实际工程中仍存在一些问

极的成本高、寿命低、电流效率低等。

综上,高级氧化法的去除效果较好,反应速率快,应用前景更为广阔,是当前研究的热点;污泥厌氧消化、预处理-厌氧消化对抗生素的去除率均有待提高;污泥堆肥耗时较长,处理效果受抗生素种类和初始浓度的影响较大。

3 结语

污水厂中存留在污泥中的抗生素对污泥利用造成的潜在威胁将是一个长期问题,厌氧消化、预处理-厌氧消化、污泥堆肥对抗生素的去除效果均有一定局限性,高级氧化法对抗生素的去除效果较好,但其反应条件较严格,在实际应用中运行成本过高,尚不能大规模用于实际工程。因此,开发高效经济的组合工艺,发挥组合工艺的协同作用,将是未来污泥中抗生素处理的重要发展方向。此外,抗生素的去除效果与其种类密切相关,需进一步探究和完善不同种类抗生素的反应机理,探索可去除多种抗生素的处理方法。另外,还需进一步探究抗生素代谢产物的毒性问题,并深入开展反应体系中的生态风险评价,以达到抗生素的真正去除。

参考文献:

- [1] XIONG Q, HU L X, LIU Y S, *et al.* Microalgae-based technology for antibiotics removal: from mechanisms to application of innovational hybrid systems [J]. *Environment International*, 2021, 155: 106594.
- [2] 安新丽, 苏建强. 活性污泥抗生素抗性基因研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2019, 46(8): 2069-2079.
AN Xinli, SU Jianqiang. Resistome in activated sludge: current knowledge and future directions [J]. *Microbiology China*, 2019, 46 (8): 2069-2079 (in Chinese).
- [3] CHEN Y S, YU G, CAO Q M, *et al.* Occurrence and environmental implications of pharmaceuticals in Chinese municipal sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 1765-1772.
- [4] ZHOU L J, YING G G, LIU S, *et al.* Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in south China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 452/453: 365-376.
- [5] GAO L, SHI Y, LI W, *et al.* Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 665-671.
- [6] 王硕, 张晶, 邵兵. 超高效液相色谱-串联质谱测定污泥中氯霉素、磺胺类、喹诺酮类、四环素类与大环内酯类抗生素 [J]. *分析测试学报*, 2013, 32(2): 179-185.
WANG Shuo, ZHANG Jing, SHAO Bing. Analysis of chloramphenicol, sulfonamides, fluoroquinolones, tetracyclines and macrolides in sewage sludge by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(2): 179-185 (in Chinese).
- [7] 周佳虹. 天津市城镇污水处理厂污泥中典型抗生素的分布迁移 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
ZHOU Jiahong. Distribution and Migration of Typical Antibiotics in Sewage Sludge of Municipal Wastewater Treatment Plants in Tianjin [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017 (in Chinese).
- [8] LI W H, SHI Y L, GAO L H, *et al.* Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 445/446: 306-313.
- [9] GUERRA P, KIM M, SHAH A, *et al.* Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473/474: 235-243.
- [10] 李威, 李佳熙, 李吉平, 等. 我国不同环境介质中的抗生素污染特征研究进展 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(1): 205-214.
LI Wei, LI Jiaxi, LI Jiping, *et al.* Pollution characteristics of antibiotics in different environment media in China: a review [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2020, 44(1): 205-214 (in Chinese).
- [11] 杨侠. 污泥厌氧消化系统特征参数对抗生素降解迁移的影响研究 [D]. 天津: 天津大学, 2018.
YANG Xia. Effects of Process Parameters of Anaerobic Sludge Digestion System on Degradation and Migration of Antibiotics [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018 (in Chinese).
- [12] 钱燕云, 郑吉, 徐莉柯, 等. 温度对厌氧环境下污泥中抗生素抗性基因行为特征的影响 [J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(5): 56-65.
QIAN Yanyun, ZHENG Ji, XU Like, *et al.* Effect of temperature on antibiotic resistance genes behavior during anaerobic treatment of sludge [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(5): 56-65 (in Chinese).
- [13] 钱燕云, 徐莉柯, 苏超, 等. 初始pH对厌氧环境下污泥中抗生素抗性基因行为特征的影响 [J]. *生态毒理*

- 学报, 2015, 10(5): 47-55.
- QIAN Yanyun, XU Like, SU Chao, *et al.* Effect of initial pH on antibiotic resistance genes behavior during anaerobic treatment of sludge [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(5): 47-55(in Chinese).
- [14] 张翔宇. 污泥预处理-厌氧消化过程中抗生素的迁移转化规律[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- ZHANG Xiangyu. The Fate of Antibiotics during Sludge Pretreatment and Anaerobic Digestion Processes [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017(in Chinese).
- [15] SUN C X, LI W, CHEN Z, *et al.* Responses of antibiotics, antibiotic resistance genes, and mobile genetic elements in sewage sludge to thermal hydrolysis pre-treatment and various anaerobic digestion conditions [J]. *Environment International*, 2019, 133: 105156.
- [16] LI N, LIU H J, XUE Y G, *et al.* Partition and fate analysis of fluoroquinolones in sewage sludge during anaerobic digestion with thermal hydrolysis pretreatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 581/582: 715-721.
- [17] KOR-BICAKCI G, ABBOTT T, UBAY-COKGOR E, *et al.* Occurrence of the persistent antimicrobial triclosan in microwave pretreated and anaerobically digested municipal sludges under various process conditions [J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 310.
- [18] 姚全威, 张军, 严沁颖, 等. 中温期和高温期污泥堆肥物料中典型氟喹诺酮类抗生素去除的影响因素 [J]. *环境工程*, 2020, 38(9): 200-207.
- YAO Quanwei, ZHANG Jun, YAN Qinying, *et al.* Main factors on dissipation of typical fluoroquinolones in sewage sludge compost during mesophilic and thermophilic phases [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(9): 200-207(in Chinese).
- [19] CHEN Z, LI Y Z, YE C S, *et al.* Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes during aerobic co-composting of food waste with sewage sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 784: 146950.
- [20] HUANG K, CHEN J Y, GUAN M X, *et al.* Effects of biochars on the fate of antibiotics and their resistance genes during vermicomposting of dewatered sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122767.
- [21] 封香香. 污泥堆肥过程中磺胺甲恶唑(SMX)降解特性及影响因素的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
- FENG Xiangxiang. Degradation Characteristics of Sulfamethoxazole (SMX) and Influencing Factors during Composting of Sewage Sludge [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2018(in Chinese).
- [22] WANG L, BEN W W, LI Y G, *et al.* Behavior of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 184-191.
- [23] ONCU N B, BALCIOGLU I A. Degradation of ciprofloxacin and oxytetracycline antibiotics in waste sewage sludge by ozonation [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2013, 16(1): 107-116.
- [24] ONCU N B, BALCIOGLU I A. Microwave-assisted chemical oxidation of biological waste sludge: simultaneous micropollutant degradation and sludge solubilization [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 126-134.
- [25] BALCIOGLU I A, ONCU N B, MERCAN N. Beneficial effects of treating waste secondary sludge with thermally activated persulfate [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, 92(6): 1192-1202.
- [26] ONCU N B, MERCAN N, BALCIOGLU I A. The impact of ferrous iron/heat-activated persulfate treatment on waste sewage sludge constituents and sorbed antimicrobial micropollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 972-980.
- [27] LIANG J L, ZHANG L, ZHOU Y. Pyrite assisted peroxymonosulfate sludge conditioning: uncover triclosan transformation during treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125368.
- [28] LEDJERI A, YAHIAOUI I, AISSANI-BENISSAD F. The electro/Fe³⁺/peroxydisulfate (PDS) process coupled to activated sludge culture for the degradation of tetracycline [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 184: 249-254.
- [29] DE LEON-CONDES C, BARRERA-DIAZ C, BARRIOS J, *et al.* A coupled ozonation-electrooxidation treatment for removal of bisphenol A, nonylphenol and triclosan from wastewater sludge [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(4): 707-716.

作者简介: 崔香玉(1995-), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥资源化技术。

E-mail: cui17836056365@163.com

收稿日期: 2021-08-16

修回日期: 2021-09-06

(编辑: 丁彩娟)