

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.017

# 铁盐预处理去除二级出水中抗性基因及缓解膜污染

杨博暄<sup>1,2</sup>, 李锦卫<sup>1</sup>, 姜成春<sup>1</sup>, 陈志强<sup>2</sup>

(1. 深圳职业技术大学 材料与环境工程学院, 广东 深圳 518055; 2. 哈尔滨工业大学  
环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 采用两种铁盐混凝剂——氯化铁[Fe(III)]和高铁酸钾[Fe(VI)]进行超滤(UF)膜前预处理,分析Fe(III)-UF工艺和Fe(VI)-UF工艺对二级出水中抗生素抗性基因(ARGs)、水传病原微生物和有机物的去除效果,探明膜污染缓解效能。结果表明,与直接UF相比,两种组合工艺均有效降低了二级出水中污染物浓度,并且Fe(VI)-UF工艺对ARGs、UV<sub>254</sub>和荧光有机物的去除效果优于Fe(III)-UF工艺,但两者对溶解性有机碳(DOC)的去除效果差别不大。Fe(III)和Fe(VI)预处理均显著缓解了膜污染,过滤终点膜比通量较直接UF工艺分别提高了154.5%和181.8%。Fe(III)预处理同时缓解了膜的可逆污染和不可逆污染,膜污染机理由直接UF的标准堵塞和中间堵塞转变为滤饼层过滤和中间堵塞;但是Fe(VI)预处理仅缓解了膜的可逆污染,膜污染主导机理未发生转变。膜污染表征结果显示,与直接UF相比,Fe(VI)-UF工艺膜表面亲水性物质、腐殖质类物质和蛋白质类物质显著减少,但Fe(III)-UF工艺膜表面仅有蛋白质类物质减少。

**关键词:** 超滤; 抗生素抗性基因; 氯化铁; 高铁酸钾; 二级出水; 膜污染

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)21-0116-08

## Iron Salt Pretreatment for Removing Antibiotic Resistance Genes from Secondary Treatment Effluent and Mitigating Membrane Fouling

YANG Bo-xuan<sup>1,2</sup>, LI Jin-wei<sup>1</sup>, JIANG Cheng-chun<sup>1</sup>, CHEN Zhi-qiang<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** Two iron salt coagulants, ferric chloride [Fe(III)] and potassium ferrate [Fe(VI)], were employed as pretreatment agents prior to ultrafiltration (UF). The removal efficiencies of the Fe(III)-UF and Fe(VI)-UF processes were evaluated with respect to antibiotic resistance genes (ARGs), waterborne pathogenic microorganisms, and organic matters in secondary treatment effluent. Additionally, the effectiveness of these coagulation-assisted pretreatment methods in mitigating membrane fouling was investigated. Compared with direct UF, both integrated processes demonstrated effective reduction of pollutant concentrations in the secondary treatment effluent. Furthermore, the Fe(VI)-UF process exhibited superior performance over the Fe(III)-UF process in the removal of ARGs, UV<sub>254</sub>, and fluorescent organic matters, while no significant difference was observed in dissolved organic carbon (DOC) removal between

基金项目: 深圳职业技术大学科研启动项目(6023312022K); 国家自然科学基金资助项目(52170007); 深圳市优秀科技创新人才培养项目(RCBS20231211090623038)

通信作者: 陈志强 E-mail: czqhit@163.com

the two processes. Both Fe(III) and Fe(VI) pretreatment effectively mitigated membrane fouling, resulting in an increase of 154.5% and 181.8% in membrane specific flux at the end of filtration, respectively, compared to the direct UF. Fe(III) pretreatment effectively mitigated both reversible and irreversible membrane fouling. The fouling mechanism transitioned from standard blocking and intermediate blocking observed in direct UF to cake layer filtration and intermediate fouling. In contrast, Fe(VI) pretreatment reduced only reversible membrane fouling, with no significant alteration in the dominant fouling mechanism. The membrane fouling characterization results indicated that, in comparison with direct UF, the Fe(VI)-UF process exhibited a significant reduction in hydrophilic substances, humic-like substances, and protein-like substances on the membrane surface. In contrast, only protein-like substances were reduced in the Fe(III)-UF process.

**Key words:** ultrafiltration; antibiotic resistance gene; ferric chloride; potassium ferrate; secondary treatment effluent; membrane fouling

抗生素的滥用导致抗生素抗性基因(ARGs)的产生,并最终汇集于污水处理厂<sup>[1]</sup>。尽管污水处理厂是防止ARGs进入城市环境的重要屏障,但是在其出水中仍能够检测到大量ARGs,这使得公共安全存在一定的隐患<sup>[2]</sup>。超滤(UF)技术因具有出水水质稳定、占地面积小等优势,已被广泛应用于再生水处理中<sup>[3]</sup>。但是UF对ARGs的去除效果并不显著,且存在膜污染问题<sup>[4-6]</sup>。铁盐混凝被认为是有效缓解膜污染的预处理方法,且能改善出水水质<sup>[7-8]</sup>,但是其与膜联用在ARGs去除效能方面的研究鲜有报道。

笔者采用两种基于铁盐的混凝剂——氯化铁[Fe(III)]和高铁酸钾[Fe(VI)],分析铁盐预处理工艺对二级出水中ARGs、水传病原微生物及有机物的去除效果,同时探究其对膜污染的缓解效能,旨在为再生水安全回用提供技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

二级出水取自某市政污水处理厂二沉池出水,其溶解性有机碳(DOC)为 $(6.10 \pm 0.76)$  mg/L、 $UV_{254}$ 为 $(0.106 \pm 0.008)$   $cm^{-1}$ 、浊度为 $(0.89 \pm 0.11)$  NTU、总磷为0.503 mg/L、总氮为11.64 mg/L、pH为7.87。

实验所用高铁酸钾和氯化铁均为分析纯;采用聚醚砜(PES)平板超滤膜,其截留分子质量为150 ku,有效过滤面积为28.7  $cm^2$ 。实验仪器主要包括StepOnePlus™实时荧光定量PCR仪、multi N/C 2100 TOC总有机碳/总氮分析仪、T6紫外可见分光光度计、FP-6500荧光光谱仪、HI8424C便携式pH

测定仪、WGZ-200浊度仪、90Plus Zeta电位分析仪、Spectrum One B衰减全反射傅里叶红外光谱仪、德国Sigma 500场发射扫描电子显微镜(SEM)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 混凝实验

Fe(III)、Fe(VI)混凝实验在ZR4-6混凝实验搅拌机上进行,混凝剂投加量均为0.15 mmol/L。混凝实验程序为:300 r/min下搅拌2 min,40 r/min下搅拌20 min,沉淀30 min。取沉淀后的上清液进行后续超滤实验。

#### 1.2.2 超滤实验

超滤实验装置如图1所示。采用死端过滤模式,氮气瓶供给恒定压力为0.1 MPa。每组过滤水样体积为1 600 mL,通过连接电脑的数据采集系统自动记录数据。过滤结束后将膜片翻转进行水力反洗,随后测定反洗后膜的纯水通量以计算膜污染阻力。

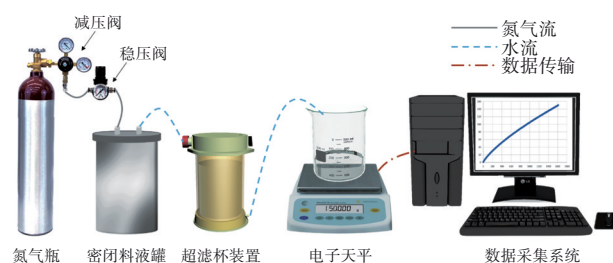


图1 超滤实验装置

Fig.1 Ultrafiltration experimental device

### 1.3 分析项目及方法

常规水质指标分析:采用总有机碳分析仪测定DOC。采用紫外分光光度计在波长为254 nm处测

定  $UV_{254}$ 。采用荧光光谱仪测定水样中荧光有机物,其中激发波长( $\lambda_{Ex}$ )为220~450 nm(步长为5 nm),发射波长( $\lambda_{Em}$ )为220~550 nm(步长为1 nm)。测定以上指标前,水样均经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤。此外,采用便携式pH测定仪测定pH,采用浊度仪测定浊度,采用Zeta电位仪测定Zeta电位。

**ARGs及水传病原微生物分析:**将原水或处理后的水样富集到1 ku滤膜上,剪碎后用DNA快速提取试剂盒提取DNA。采用实时荧光定量PCR系统,检测二级出水中相对丰度较高的1种喹诺酮类抗性基因[*aac(6')-Ib-cr*]、1种大环内酯类抗性基因(*ermB*)、1种磺胺类抗性基因(*sul II*)和1种四环素类抗性基因(*tetW*)。此外,通过qPCR对二级出水中4种典型的水传病原微生物进行检测,包括大肠杆菌、屎肠球菌、沙门氏菌和志贺氏菌。

**膜污染分析:**采用红外光谱仪测定新膜和污染膜表面的主要官能团,采用SEM观察新膜和污染膜表面的微观形貌。采用基于达西公式的串联阻力模型,对总污染阻力、膜固有阻力、可逆膜污染阻力和不可逆膜污染阻力进行分析。此外,采用4种常见污染模型(完全堵塞、标准堵塞、中间堵塞和滤饼层过滤)解释膜污染机理<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 对ARGs和水传病原微生物的去除效果

#### 2.1.1 对ARGs的去除效果

对直接UF、Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺中原水、膜进水和膜出水中的ARGs浓度进行检测,结果如图2所示。可知,原水中*aac(6')-Ib-cr*、*ermB*、*sul II*和*tetW*的绝对丰度分别为 $2.62 \times 10^7$ 、 $7.88 \times 10^6$ 、 $1.71 \times 10^6$ 和 $2.90 \times 10^5$  copies/L。

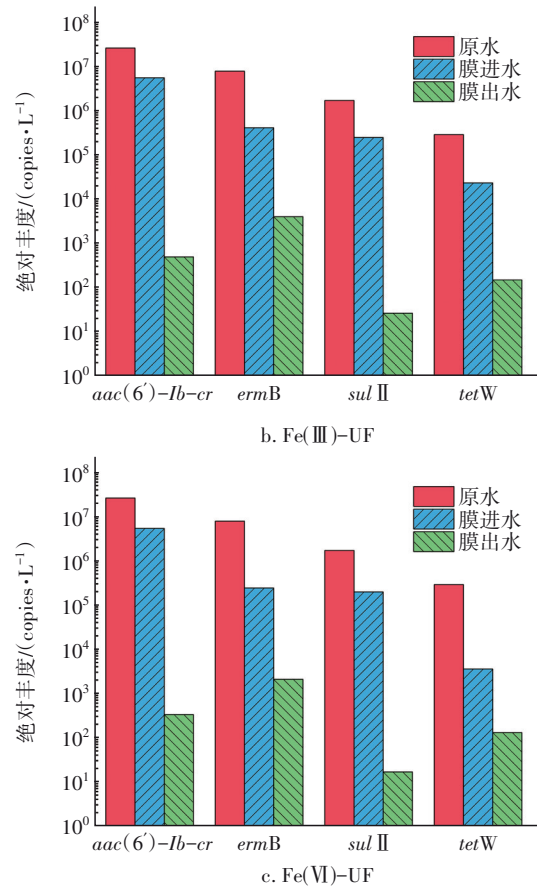
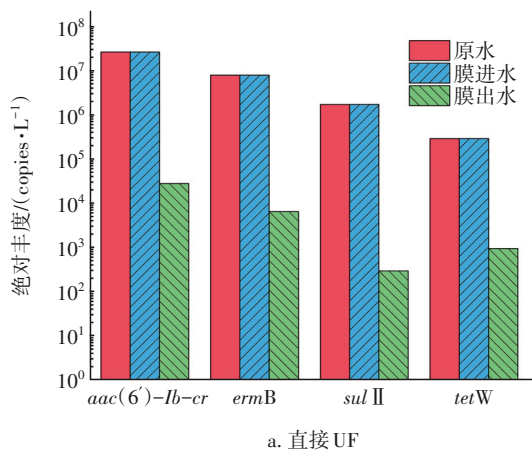


图2 铁盐预处理对二级出水中ARGs的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of ARGs in secondary treatment effluent by iron salt pretreatment

直接UF工艺对4种ARGs均有一定的去除效果,去除量分别为2.97、3.09、4.77和2.49个数量级,这主要归因于超滤膜对细胞态ARGs的物理截留作用<sup>[3]</sup>。Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺对4种ARGs的去除量较直接UF工艺约高出1~2个数量级,这主要归因于Fe(III)和Fe(VI)的预处理过程。此外,观察到Fe(VI)预处理对ARGs的去除量(0.68~1.91个数量级)略优于Fe(III)预处理(0.67~1.28个数量级),Fe(VI)-UF工艺对ARGs的去除量(3.35~5.01个数量级)略优于Fe(III)-UF工艺(3.29~4.81个数量级)。这是因为Fe(III)对ARGs的去除主要通过混凝作用,如双电层压缩、吸附架桥、吸附电中和以及沉淀物网捕<sup>[1]</sup>。相较而言,Fe(VI)对ARGs的去除得益于其化学氧化与混凝的双重功能。在反应过程中,Fe(VI)经 $1 e^-[\text{Fe(VI)} \rightarrow \text{Fe(V)} \rightarrow \text{Fe(III)}]$ 和 $2 e^-[\text{Fe(VI)} \rightarrow \text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)}]$ 的电子转移反应,参与了化学氧化过程<sup>[9]</sup>。Fe(VI)

的强氧化能力使得其能够渗透进入细胞内部,并直接作用于DNA,进而破坏DNA上携带的ARGs<sup>[7]</sup>。此外,后续混凝也对ARGs的去除起到了一定作用。Fe(VI)原位形成的无定形氢氧化铁和结晶态氧化铁颗粒可以吸附二级出水中的ARGs,并通过后续沉淀超滤得以去除<sup>[10-11]</sup>。

### 2.1.2 对水传病原微生物的去除效果

Fe(III)、Fe(VI)预处理工艺对二级出水中水传病原微生物的去除效果如图3所示。可知,原水中大肠杆菌、屎肠球菌、沙门氏菌和志贺氏菌的绝对丰度分别为 $1.33 \times 10^6$ 、 $3.93 \times 10^6$ 、 $1.30 \times 10^6$ 和 $1.01 \times 10^6$  copies/L,这表明污水处理厂的常规工艺无法对其完全去除。经过Fe(III)、Fe(VI)预处理以后,4种水传病原微生物的绝对丰度均明显下降。其中,Fe(III)预处理对大肠杆菌和屎肠球菌的去除量最高,分别为0.88和0.94个数量级;Fe(VI)预处理对沙门氏菌和志贺氏菌的去除效果最好,对志贺氏菌的去除量为1.27个数量级,沙门氏菌的绝对丰度低于检测限。

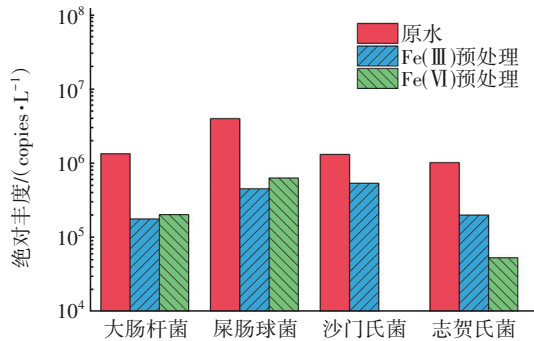


图3 铁盐预处理对二级出水中水传病原微生物的去除效果

Fig.3 Removal efficiency of waterborne pathogenic microorganisms in secondary treatment effluent by iron salt pretreatment

## 2.2 对二级出水水质的影响

### 2.2.1 对DOC和UV<sub>254</sub>的影响

DOC可以反映二级出水中溶解性有机碳的含量,UV<sub>254</sub>可以反映二级出水中存在的腐殖质类有机物以及含有不饱和芳香环或碳碳双键结构有机物的含量<sup>[4]</sup>。对直接UF、Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺的原水、膜进水和膜出水中DOC和UV<sub>254</sub>进行检测,结果如图4所示。可知,二级出水中DOC和UV<sub>254</sub>分别为6.10 mg/L和0.106 cm<sup>-1</sup>。直接UF处理后,膜出水中DOC和UV<sub>254</sub>分别降至5.42 mg/L和

0.104 cm<sup>-1</sup>,去除率分别为11.1%和1.9%,表明直接UF对二级出水中溶解性有机物的去除能力有限。相比之下,Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺均提高了二级出水中DOC和UV<sub>254</sub>的去除效果。其中,Fe(III)-UF工艺膜出水中DOC和UV<sub>254</sub>分别降至4.58 mg/L和0.085 cm<sup>-1</sup>,去除率分别为24.9%和19.8%;Fe(VI)-UF工艺膜出水中DOC和UV<sub>254</sub>分别降至4.70 mg/L和0.067 cm<sup>-1</sup>,去除率分别为23.0%和36.8%。两种组合工艺对DOC的去除效果没有显著差别,但Fe(VI)-UF工艺对UV<sub>254</sub>的去除效果更好。这是因为Fe(VI)能够选择性地氧化易吸收紫外线的有机物,进而导致膜进水的UV<sub>254</sub>显著降低,后续UF膜的截留和吸附作用使得UV<sub>254</sub>进一步去除<sup>[12]</sup>。

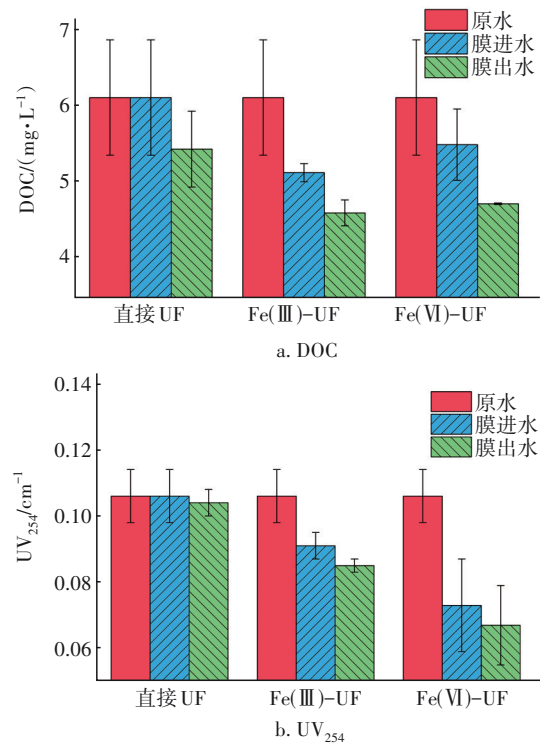


图4 铁盐预处理对UF去除DOC和UV<sub>254</sub>的影响

Fig.4 Effect of iron salt pretreatment on removal of DOC and UV<sub>254</sub> in secondary treatment effluent by UF

### 2.2.2 对荧光有机物的影响

对直接UF、Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺的原水、膜进水和膜出水进行三维荧光光谱检测和荧光区域积分,结果见表1。可以看出,二级出水中腐殖酸类物质为主要污染物(区域V),荧光总强度为3 876 511.3 a. u.,其次是溶解性微生物代谢产物(区域IV)和富里酸类物质(区域III),荧光总强度分别

为556 213.0 a. u. 和311 866.9 a. u.,而芳香蛋白类物质(区域 I、II)在二级出水中含量较低。直接UF工艺对二级出水中荧光有机物的去除效果有限,各区域荧光总强度去除率均低于5%。Fe(III)-UF工艺略微提高了二级出水中荧光有机物的去除效果,这主要是由于Fe(III)的混凝作用,但各区域荧光总

强度去除率仍低于10%。相比之下,Fe(VI)-UF工艺对荧光有机物的去除效果显著,区域 I、II、III、IV和V的荧光总强度分别降低了28.8%、64.0%、67.3%、60.3%和71.5%。这说明二级出水中有机物的荧光基团易被Fe(VI)氧化分解,尤其是腐殖酸类物质和富里酸类物质。

表1 铁盐预处理对二级出水中区域荧光总强度的影响

Tab.1 Effect of iron salt pretreatment on total regional fluorescence intensity in secondary treatment effluent

项目	区域 I		区域 II		区域 III		区域 IV		区域 V	
	总强度/a.u.	去除率/%	总强度/a.u.	去除率/%	总强度/a.u.	去除率/%	总强度/a.u.	去除率/%	总强度/a.u.	去除率/%
原水	9 106.4		66 647.4		311 866.9		556 213.0		3 876 511.3	
直接UF	8 963.2	1.6	65 240.6	2.1	308 558.5	1.1	547 925.3	1.5	3 762 687.9	2.9
Fe(III)预处理	8 603.3	5.5	63 362.1	4.9	283 255.1	9.2	534 161.2	4.0	3 540 121.6	8.7
Fe(III)-UF	8 516.5	6.5	62 687.8	5.9	281 554.2	9.7	531 740.3	4.4	3 495 622.9	9.8
Fe(VI)预处理	8 067.3	11.4	25 643.4	61.5	102 841.4	67.0	272 867.9	50.9	1 107 791.9	71.4
Fe(VI)-UF	6 486.1	28.8	23 969.0	64.0	102 100.4	67.3	221 093.0	60.3	1 104 739.4	71.5

### 2.2.3 对pH、浊度和Zeta电位的影响

Fe(III)、Fe(VI)预处理工艺对二级出水中pH、浊度和Zeta电位的影响如图5所示。

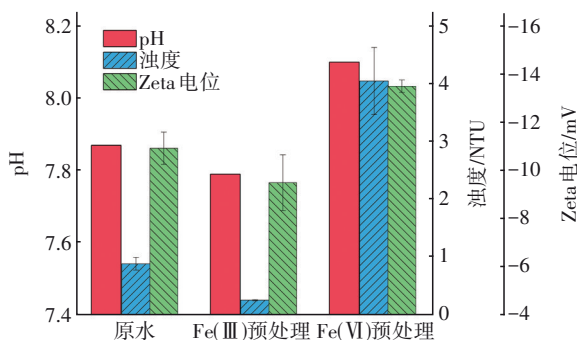
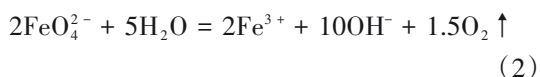


图5 铁盐预处理对二级出水中pH、浊度和Zeta电位的影响

Fig.5 Effect of iron salt pretreatment on pH, turbidity and Zeta potential in secondary treatment effluent

由图5可知,二级出水的pH为7.87,经Fe(III)预处理后pH略微降低至7.79,这是因为Fe(III)在二级出水中发生水解反应生成了H<sup>+</sup>,见式(1);与之相反,经Fe(VI)预处理后二级出水pH升高至8.10,这是因为Fe(VI)在二级出水中会发生自分解反应释放OH<sup>-</sup>,见式(2),从而导致pH略微升高。



二级出水浊度为0.89 NTU,经Fe(III)预处理后浊度降低至0.26 NTU,表明其优异的混凝性能。与之相反,经Fe(VI)预处理后浊度升高至4.05 NTU,

表明Fe(VI)对二级出水的混凝效果不佳,这是因为Fe(VI)在二级出水中会分解为带负电荷的无定形氢氧化铁和结晶态氧化铁颗粒,这些颗粒在二级出水中的沉降性能较差<sup>[10]</sup>。反应沉淀后上清液中的Zeta电位证实了这一点。二级出水的Zeta电位为-10.93 mV,经Fe(III)预处理后上清液的Zeta电位升高至-9.50 mV,而经Fe(VI)预处理后上清液的Zeta电位降低至-13.77 mV。Zeta电位是表征胶体稳定性的重要指标,Fe(III)的混凝作用使得二级出水中部分负电性胶体发生沉降,表现出上清液的Zeta电位升高;而Fe(VI)自分解生成的负电性氢氧化铁和氧化铁颗粒在二级出水中不易沉降,导致上清液的Zeta电位降低。

### 2.3 对膜污染的影响

#### 2.3.1 对膜比通量的影响

在恒定压力下进行膜过滤实验,评估Fe(III)、Fe(VI)预处理工艺对二级出水引起膜污染的缓解情况,各工艺膜比通量随过滤体积的变化情况如图6所示。可以看出,随着过滤体积的增加,3种工艺的膜比通量均呈现下降趋势。直接UF工艺引起了膜比通量的急剧下降,过滤周期结束以后,膜比通量降低至0.22。相比之下,Fe(III)和Fe(VI)预处理均对膜比通量有较为明显的提升,过滤周期结束以后,Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺的膜比通量分别为0.56和0.62,较直接UF工艺分别提高了154.5%和181.8%。以上结果表明,Fe(III)、Fe(VI)预处理

工艺可以有效缓解二级出水引起的UF膜污染问题,且Fe(VI)预处理对膜污染的缓解效果更佳。这是因为Fe(VI)预处理有效去除了二级出水中的腐殖酸类物质,它是引起膜比通量下降的关键因素之一<sup>[5]</sup>。

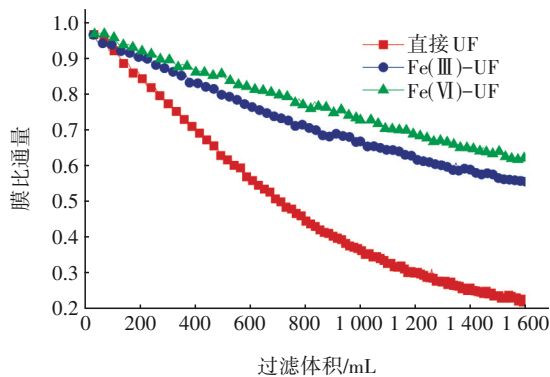


图6 铁盐预处理对膜比通量的影响

Fig.6 Effect of iron salt pretreatment on membrane specific flux

### 2.3.2 对膜污染阻力的影响

为了探究不同工艺膜污染阻力分布,依据串联阻力模型计算了直接UF、Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺的膜固有阻力、可逆膜污染阻力和不可逆膜污染阻力,结果如图7所示。

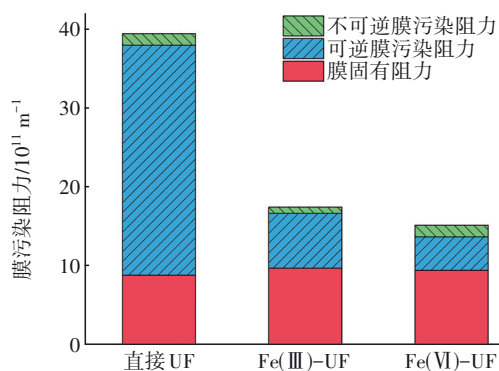


图7 铁盐预处理对膜污染阻力的影响

Fig.7 Effect of iron salt pretreatment on membrane fouling resistance

从图7可以看出,3种工艺的膜固有阻力变化幅度不大,说明实验中采用的PES超滤膜一致性良好。直接UF工艺总污染阻力最大,且其可逆膜污染阻力( $2.92 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ )显著大于不可逆膜污染阻力( $1.46 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ),说明二级出水引起的PES超滤膜污染以可逆污染为主。Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF工艺均显著降低了总污染阻力,且Fe(VI)-UF工艺降低程度更明显。具体而言,Fe(III)预处理同时缓解

了膜的可逆污染和不可逆污染,其膜污染阻力较直接UF工艺分别下降了76.2%和45.7%。相比之下,Fe(VI)预处理对膜的可逆污染缓解效果更为显著,其可逆膜污染阻力较直接UF工艺下降了85.4%;然而,其不可逆膜污染阻力较直接UF工艺略有升高,为 $1.48 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 。Fe(VI)预处理对膜的不可逆污染缓解能力有限,这可能是由于二级出水中某些大分子有机物被Fe(VI)氧化分解为小分子质量物质,使得膜孔堵塞,导致不可逆膜污染阻力升高。

### 2.3.3 膜污染模型拟合

引入完全堵塞、标准堵塞、中间堵塞和滤饼层过滤四种经典膜污染模型对直接UF、Fe(III)-UF和Fe(VI)-UF三种工艺的膜污染数据进行拟合,拟合后相关系数 $R^2$ 见表2。可知,直接UF工艺中完全堵塞、标准堵塞、中间堵塞和滤饼层过滤的 $R^2$ 分别为0.943、0.995、0.995和0.981,说明二级出水引起的膜污染存在多种污染机理共存的情况,且标准堵塞和中间堵塞占主导地位。其中,标准堵塞是指污染物颗粒尺寸小于膜孔径,在膜孔内壁上逐渐沉积的过程;中间堵塞是指污染物颗粒尺寸与孔径大小接近并在膜表面发生重叠的过程。直接UF工艺的拟合结果意味着在过滤过程中,二级出水中小分子物质进入膜孔并在膜孔内壁累积,其余大分子有机物的尺寸和膜孔径接近,被截留于膜表面。

表2 铁盐预处理膜污染模型拟合的相关系数

Tab.2 Correlation coefficient of membrane fouling model for iron salt pretreatment

项目	完全堵塞	标准堵塞	中间堵塞	滤饼层过滤
直接UF	0.943	0.995	0.995	0.981
Fe(III)-UF	0.981	0.968	0.994	0.998
Fe(VI)-UF	0.994	0.999	0.998	0.995

当采用Fe(III)-UF工艺时,膜污染机理转变为滤饼层过滤( $R^2=0.998$ )和中间堵塞( $R^2=0.994$ ),表明与之前污染物主要沉积于膜孔内壁相比,Fe(III)预处理后的污染物更易在膜表面发生重叠并逐渐累积形成滤饼层,因而易于被水力反冲洗去除。相比之下,Fe(VI)-UF工艺的主要膜污染机理与直接UF工艺相似,均为标准堵塞和中间堵塞,且其相关系数 $R^2$ 较直接UF工艺更高,分别为0.999和0.998,说明经过Fe(VI)预处理后,标准堵塞引起的膜孔内壁污染物累积占据更为主导地位,这部分污染物

不易被水力反冲洗去除,这也解释了2.3.2节中Fe(Ⅵ)预处理后不可逆膜污染阻力升高的现象。

### 2.3.4 膜污染表征

超滤膜表面傅里叶红外光谱如图8所示。可知,与新膜相比,在直接UF工艺膜表面观察到位于3 288、2 925和1 650  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的显著升高。其中,3 288  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰是由O—H或N—H伸缩振动引起的,表明膜表面存在亲水性物质;2 925  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰归因于C—H的伸缩振动,表明存在腐殖质类物质;而位于1 650  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与C=O(酰胺I)伸缩振动相关,对应于蛋白质类物质的特征<sup>[13]</sup>。与直接UF相比,Fe(Ⅲ)-UF工艺膜表面位于3 288和2 925  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的峰值并未发生明显改变,但是位于1 650  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度略有下降,表明经Fe(Ⅲ)预处理后膜表面沉积蛋白质类物质减少。相比之下,Fe(Ⅵ)-UF工艺膜表面的三个吸收峰强度均显著降低,表明Fe(Ⅵ)预处理对二级出水中亲水性物质、腐殖质类物质和蛋白质类物质的显著去除。

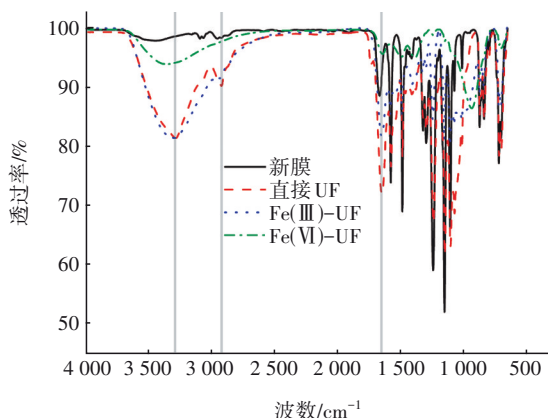
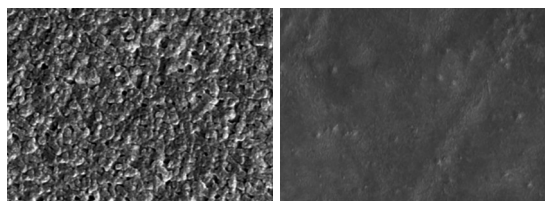


图8 超滤膜表面傅里叶红外光谱

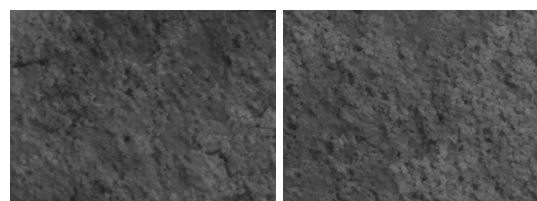
Fig.8 FTIR spectra of ultrafiltration membrane surface

超滤膜表面的SEM照片如图9所示。可知,新膜表面膜孔清晰可见,未被任何污染物覆盖。直接采用UF工艺处理后,膜表面被二级出水中的污染物完全覆盖,导致了膜污染阻力的增加。



a. 新膜

b. 直接UF



c. Fe(Ⅲ)-UF

d. Fe(Ⅵ)-UF

图9 超滤膜表面的SEM照片

Fig.9 SEM images of ultrafiltration membrane surface

与之相比,Fe(Ⅲ)-UF工艺和Fe(Ⅵ)-UF工艺在膜表面形成了较为疏松的滤饼层,部分膜孔清晰可见,直观表明了Fe(Ⅲ)预处理和Fe(Ⅵ)预处理对膜污染的缓解效果。

## 3 结论

① Fe(Ⅲ)-UF工艺和Fe(Ⅵ)-UF工艺对、*ermB*、*sul II*和*tetW*的去除较直接UF工艺高出约1~2个数量级,并且Fe(Ⅵ)-UF效果更优;Fe(Ⅲ)预处理更容易去除大肠杆菌和屎肠球菌,Fe(Ⅵ)预处理更容易去除沙门氏菌和志贺氏菌。

② Fe(Ⅵ)-UF工艺对二级出水中 $\text{UV}_{254}$ 和荧光有机物的去除效果显著优于Fe(Ⅲ)-UF工艺,但对DOC的去除效果有限;Fe(Ⅵ)导致原水的pH和浊度升高,降低了Zeta电位,而Fe(Ⅲ)与之相反。

③ Fe(Ⅲ)和Fe(Ⅵ)预处理均显著缓解了超滤膜污染,且Fe(Ⅵ)效果更好;前者降低了76.2%的可逆膜污染阻力和45.7%的不可逆膜污染阻力,膜污染机理由直接UF工艺的标准堵塞和中间堵塞转变为滤饼层过滤和中间堵塞;后者降低了85.4%的可逆膜污染阻力,但不可逆膜污染阻力略有升高,膜污染主导机理未发生转变。

④ 与直接UF膜表面被污染物完全覆盖相比,Fe(Ⅲ)-UF和Fe(Ⅵ)-UF膜表面部分膜孔显露;前者膜表面仅检测到蛋白质类物质的减少,后者膜表面检测到亲水性物质、腐殖质类物质和蛋白质类物质的显著减少。

## 参考文献:

- [1] YU K F, LI P, LI H, *et al.* Potential of coagulation to remove particle-associated and free-living antibiotic resistome from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124295.
- [2] LEE J, JEON J H, SHIN J, *et al.* Quantitative and

- qualitative changes in antibiotic resistance genes after passing through treatment processes in municipal wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 605/606: 906-914.
- [ 3 ] 孙丽华,马瑶,史鹏飞,等. NaClO-PAC-UF对二级出水中抗生素抗性基因的去除效能及影响因素[J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 361-365,371.  
SUN Lihua, MA Yao, SHI Pengfei, *et al.* Removal efficiency and influencing factors of antibiotic resistance genes in secondary effluent by the process of NaClO-PAC-UF [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(2): 361-365,371(in Chinese).
- [ 4 ] 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 (in Chinese).
- [ 5 ] TANG P, LIU B C, XIE W C, *et al.* Synergistic mechanism of combined ferrate and ultrafiltration process for shale gas wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119921.
- [ 6 ] 余健鑫,钟绮芸,龙志宏,等. 基于XDLVO理论的亲疏水组分对超滤膜污染的影响[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(7): 35-42.  
YU Jianxin, ZHONG Qiyun, LONG Zhihong, *et al.* Effect of hydrophobic/hydrophilic components on ultrafiltration membrane fouling based on XDLVO theory [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(7): 35-42 (in Chinese).
- [ 7 ] NI B J, YAN X F, DAI X H, *et al.* Ferrate effectively removes antibiotic resistance genes from wastewater through combined effect of microbial DNA damage and coagulation[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116273.
- [ 8 ] DAMTIE M M, SHIN J, LEE S, *et al.* Effect of type of coagulants on removal efficiency and removal mechanisms of antibiotic resistance genes in anaerobic digestion of primary sludge produced via a chemically enhanced primary treatment process [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 346: 126599.
- [ 9 ] DONG F L, FU C Y, FENG M B, *et al.* Simultaneous generation of free radicals, Fe(IV) and Fe(V) by ferrate activation: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148669.
- [ 10 ] ZHENG L, DENG Y. Settleability and characteristics of ferrate(VI)-induced particles in advanced wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2016, 93: 172-178.
- [ 11 ] DING A, REN Z X, HU L, *et al.* Oxidation and coagulation/adsorption dual effects of ferrate(VI) pretreatment on organics removal and membrane fouling alleviation in UF process during secondary effluent treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 850: 157986.
- [ 12 ] 李臻,高颖鸿,蔡磊,等. PAC-MBR与BPAC-UF处理微污染原水对比研究[J]. *水处理技术*, 2016, 42(1): 92-95.  
LI Zhen, GAO Yinghong, CAI Lei, *et al.* A comparative study of PAC-MBR and BPAC-UF process on treatment of micro-polluted raw water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(1): 92-95(in Chinese).
- [ 13 ] LI P J, XU D L, CHENG X X, *et al.* Mn-Fe bimetallic oxide catalytic oxidation combined with ultrafiltration for treating secondary effluent: EfOM molecular transformation and membrane fouling control mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153507.

作者简介:杨博暄(1995- ),女,黑龙江大庆人,博士,讲师,主要研究方向为再生水处理技术。

E-mail: yangboxuan@szpu.edu.cn

收稿日期:2025-01-22

修回日期:2025-03-27

(编辑:任莹莹)