



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901018

中图分类号 X703

文献标识码 A

谷永, 田哲, 唐妹, 等. 林可霉素制药废水的臭氧氧化处理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2789-2797.

GU Yong, TIAN Zhe, TANG Mei, et al. Ozonation treatment of lincomycin pharmaceutical wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 2789-2797.

## 林可霉素制药废水的臭氧氧化处理

谷永<sup>1,2</sup>, 田哲<sup>1,3</sup>, 唐妹<sup>1,3</sup>, 苑宏英<sup>2</sup>, 杨敏<sup>1,3</sup>, 张昱<sup>1,3,\*</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384

3. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 谷永(1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制和资源化。E-mail: [guyong12306@163.com](mailto:guyong12306@163.com)

\*通信作者: 张昱(1973—), 女, 博士, 研究员。研究方向: 水质生物转化。E-mail: [zhangyu@rcees.ac.cn](mailto:zhangyu@rcees.ac.cn)

**摘要** 考察了臭氧氧化对林可霉素的效价削减效果。在初始抗生素浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 林可霉素效价削减 50% 所需消耗的臭氧量为  $0.118 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  抗生素, 降解过程符合一级降解动力学特征。进一步采用林可霉素实际废水考察了污水化学需氧量(COD)和 pH 对抗生素臭氧氧化处理的影响, 发现废水的 COD 每增加  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则单位抗生素实现 50% 削减需要增加的臭氧量约为  $1.64 \text{ mg}$ 。碱性条件下, 臭氧可催化分解生成羟基自由基等活性基团而加速林可霉素的降解。同时, 臭氧氧化后林可霉素生产废水的厌氧可生化性提高了 98.51%。研究结果可以为林可霉素生产废水的处理技术选择提供参考。

**关键词** 林可霉素; 臭氧氧化; 羟基自由基; 削减; 化学需氧量

中国是世界上最大的抗生素生产国, 是青霉素、四环素和林可霉素等发酵类抗生素的主要生产基地<sup>[1]</sup>。在抗生素发酵生产过程中产生的废母液通常含有高浓度抗生素<sup>[2-4]</sup>, 目前这些废母液主要是经生活污水稀释后, 采用活性污泥法等常规生物工艺进行处理。抗生素作为一种抑菌或杀菌物质, 可影响污水生物处理系统的功能<sup>[5]</sup>, 并可能导致耐药菌及耐药基因的产生和排放<sup>[6]</sup>。为了有效处理上述含抗生素废水, 需要在生物处理之前去除废母液中抗生素残留效价。强化水解技术已经被证明具有削减链霉素、螺旋霉素和土霉素等抗生素效价的有效性<sup>[7-9]</sup>。前期研究<sup>[10]</sup>已表明林可霉素结构稳定, 难以通过温度或 pH 调节加速其水解过程, 强化水解技术无法经济、有效地应用于其实际生产废水的处理。为了保障林可霉素发酵废水的安全、高效处理, 须开发相应有效的预处理技术。

大量研究表明, 臭氧对水体中的硝基苯、酚类、氯化苯、多环芳香烃等有很好的去除效果<sup>[11]</sup>, 并且已成功应用于印染和石化等工业废水的处理<sup>[12-18]</sup>。LIU 等<sup>[19]</sup>考察了臭氧预处理土霉素实际废水的效果, 发现土霉素废母液抗生素降解 50% 时消耗的臭氧量为  $0.63 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  土霉素, 处理后污水不再诱导后续生物处理单元耐药性发展。上述研究表明, 臭氧氧化可以作为一种制药废水的预处理技术, 然而, 目前有关臭氧氧化处理林可霉素发酵废水的研究较少。

收稿日期: 2019-01-12; 录用日期: 2019-08-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21590814, 51608513)

本研究以林可霉素发酵废水的高效预处理为目标,利用配水实验评价了臭氧氧化剂林可霉素效价的有效性,考察了共存基质和反应 pH 对林可霉素去除的影响,将臭氧预处理与厌氧生物处理技术耦合,处理实际林可霉素发酵废水,讨论了臭氧预处理对废水生化处理的促进效果,以期在林可霉素废水的处理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

盐酸林可霉素 (98.0%) 购自上海 TCI 试剂公司。乙腈 (99.8%, 加拿大 CALEDON 试剂公司)、甲醇 (99.9%, 德国 CNW 试剂公司) 和甲酸 (99.9%, 德国 CNW 试剂公司) 均为色谱纯,超纯水电导率为  $18.2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。LB 培养基由酵母提取物 5 g、蛋白胨 10 g、琼脂 20 g 和 1 000 mL 超纯水配制而成。

### 1.2 实验方法

实验装置见图 1。臭氧由臭氧发生器 (OS-1N, 三菱电气公司, 日本) 产生, 臭氧氧化实验在一个直径 40 mm、高度为 600 mm、容量为 700 mL 的玻璃柱内进行, 实验时将  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 500 mL 抗生素溶液一次性转入反应器中, 臭氧是由玻璃柱底部的布气板进入反应体系, 所有实验在恒温 (25 °C) 条件下进行。臭氧的浓度由臭氧监测器 (Hare EG-600, Ebara Jitsugyo, 日本) 进行监控, 并用碘量法对臭氧浓度进行校正, 反应后的残余臭氧由 5% 的 KI 溶液吸收。臭氧浓度稳定后开始计时, 在不同反应时间从取样口取 4 mL 样品进行指标测试。

### 1.3 测试及计算方法

林可霉素浓度测定采用超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 方法, 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH Shield RP18 ( $1.7 \mu\text{m} \times 2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ , 沃特世, 美国); 柱温为 35 °C; 流速为  $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 进样量 5  $\mu\text{L}$ ; 流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为 0.1% 甲酸水。梯度洗脱程序参考文献中的方法<sup>[20]</sup>。电离方式为电喷雾电离 (ESI, 正离子模式), 扫描方式为多反应监测 (MRM), 毛细管电压为 1.0 kV, 离子源温度为 150 °C, 脱溶剂温度为 500 °C, 碰撞气流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 脱溶剂气流量为  $600 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。林可霉素母离子的  $m/z$  为 406.9, 子离子的  $m/z$  为 125.9 (定量离子) 和 359 (定性离子), 锥孔电压为 30 V, 碰撞电压为 25 V 和 22 V。

抗生素效价是指某一物质或水样产生抑菌效果的功效单位。本实验采用实验室前期建立的方法<sup>[21]</sup>测定水样的抗生素效价, 步骤如下: 采用金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 作为标准菌株, 分别采用废水中相应的抗生素和参照标准抗生素作标准曲线, 测得相应的抗生素效价当量。1 mL 的抗生素标准溶液或者待测样品与 9 mL 菌液混合, 分别为标准曲线组和待测样品组, 同时设置了 1 mL 磷酸盐缓冲液 (PBS) 和 9 mL 菌液混合作为阳性对照, 1 mL PBS 和 9 mL 不加菌液的抗生素 III 号培养基混合作为空白对照。在 WBS-100 微生物浊度法测定仪中 37 °C 条件下培养 4 h, 间歇振荡, 从 45 min 后每 10 min 测定 580 nm 下的光密度, 光密度强弱反映细菌的生长情况。实验结束后, 得到 20 组监测数据, 根据标准曲线的线性相关系数选择标准曲线相关性高的一组数据, 并根据此标准曲线计算样品的效价当量。所有样品的效价测定均为 3 个平行, 计算平均值。

使用便携式 pH 计 (WTW-pH-Meter Multiline P4, 德国) 测定 pH。使用 Phoenix 8000 总有机碳分

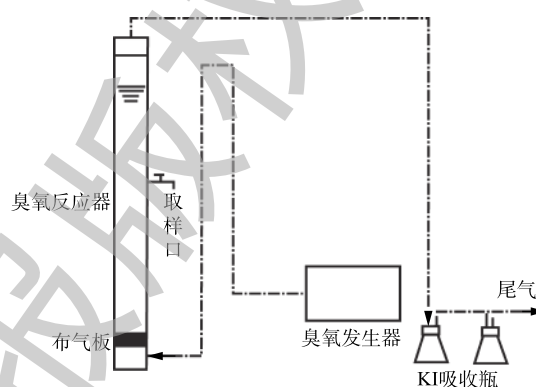


图 1 臭氧氧化反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ozone oxidation reactor

析仪 (Teledyne Tekmar, 美国) 测定溶解性有机碳 (DOC)。化学需氧量 (COD) 采用快速消解分光光度法<sup>[22]</sup>测定。

#### 1.4 抗生素臭氧氧化动力学

臭氧氧化反应包括直接反应和间接反应, 反应过程复杂。本研究中臭氧连续通入, 可认为在整个反应过程中臭氧是持续过量的, 因此, 反应过程可按照一级反应动力学<sup>[23-24]</sup>模拟。

一级反应动力学速率方程如式 (1) 所示。

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

式中:  $r$  为反应动力学速率;  $C$  为抗生素浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ ;  $k$  为反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ; 基于初始变量  $t=0$ ,  $C=C_0$ , 分离变量、积分, 则得一级反应动力学方程 (如式 (2) 和式 (3) 所示)。

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (2)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (3)$$

式中:  $C_0$  为抗生素初始浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_t$  为抗生素在  $t$  时刻的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $k$  为一级反应动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

#### 1.5 厌氧可生化性评价方法

厌氧可生化性实验在 Bioprocess Control(瑞典) 的甲烷自动测试系统 (AMPTS-II) 中进行。实验所用厌氧污泥取自北京市高碑店城市污水处理厂剩余污泥处理单元的中温厌氧消化池。实验在一个 500 mL 的样品瓶中进行, 每个样品瓶盛入 200 mL 消化污泥 ( $\text{VSS}=2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 分别加入 200 mL 空白 (不加抗生素的溶液)、未处理过的林可霉素废水 (林可霉素浓度为  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、臭氧处理后的林可霉素废水 (林可霉素浓度为  $4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 其中对照组中的化学需氧量 (COD) 与实际废水的 COD ( $7\ 800\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 相同, 由醋酸钠溶液配制, 所有实验组均设置 2 个平行。实验前溶液初始 pH 用盐酸和氢氧化钠溶液调至  $7.00\pm 0.05$ , 氮吹 3 min, 将处理好的样品瓶置于恒温 ( $(35\pm 1)\ ^\circ\text{C}$ ) 水浴锅中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧氧化对林可霉素效价的削减效果

选择林可霉素初始浓度为  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 研究在臭氧氧化过程中其效价和 DOC 的变化。如图 2 所示, 臭氧对林可霉素具有降解效果, 在最终实验结束时 (2 h), 林可霉素可完全降解 (效价去除率 100%), 对应的臭氧消耗量为  $0.195\ \text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

QIANG 等<sup>[25]</sup>曾报道, 臭氧氧化可以在 10 ms 内完全降解林可霉素 ( $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 进一步证明了臭氧对林可霉素降解的可行性。DOC 代表水中有机碳的含量, 林可霉素初始 DOC 含量为  $57.14\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 由图 2 可以看出, 臭氧处理过程中林可霉素溶液的 DOC 基本没有变化, 表明本研究条件下臭氧只是对抗生素进行了改性, 导致其效价降低, 并未将其彻底矿化。LIU 等<sup>[19]</sup>在考察臭氧处理土霉素实际废水的研究中, 同样发现  $0.63\ \text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  土霉素的臭氧投量只是降低了废水效价, 并未导致废水 DOC 下降。进一步采用一级降解动力学模型对抗生素浓度进

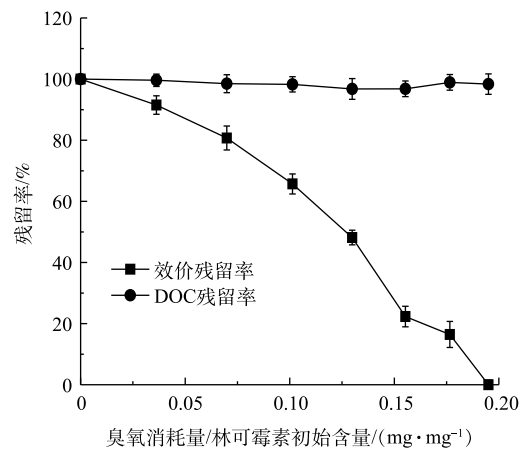


图 2 臭氧氧化林可霉素效果

Fig. 2 Effect of lincomycin degradation by ozonation

行拟合,结果如表1所示。林可霉素降解过程中  $\ln(C_0/C_t)$  与反应时间成线性关系,其相关系数均超过 0.97( $P < 0.001$ ),表明了林可霉素的臭氧氧化过程确实符合一级降解动力学。同时,根据降解动力学曲线计算得出林可霉素降解 50% 时,臭氧的消耗量为  $0.1182 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

## 2.2 林可霉素效价与浓度的相关性

上述结果表明臭氧氧化可以有效去除林可霉素的效价,为了进一步验证臭氧氧化在实际抗生素发酵废水预处理中的有效性,评价了臭氧氧化过程中林可霉素浓度变化和效价削减的相关性。如图3所示,林可霉素的降解过程中效价和浓度的变化高度一致( $R^2$ 为 0.999),表明林可霉素臭氧氧化产物不具有抑菌活性,臭氧氧化过程中效价的降低主要源于母体物质的降解。YI 等<sup>[7]</sup>同样发现,土霉素和四环素废水的效价主要源于其母体物质,水解产物抑菌活性较低。本研究结果同样表明,可以用简单、低成本的效价方法替代操作复杂、测试成本高的色谱方法测定林可霉素的残留水平。

## 2.3 初始 pH 对臭氧氧化林可霉素效果的影响

pH 是影响臭氧氧化过程的一个重要因素。一方面, pH 影响水中臭氧的分解;另一方面, pH 影响水中有机物的解离,而有机物的存在状态也与臭氧氧化过程有关<sup>[26]</sup>。由表2可知,在初始浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 为 3.63、6.7 和 11.27 的条件下,在 30 min 内,林可霉素臭氧氧化降解率分别为 30.7%、47.5% 和 66.1%,由此可知,随着 pH 的增加,臭氧对林可霉素的降解效率逐渐提高。QIANG 等<sup>[25]</sup>同样发现林可霉素在分子状态比质子化状态具有更强的降解活性。pH 对水中臭氧的分解及羟基自由基的生成有重要影响:酸性条件下,臭氧分解缓慢,以分子形态直接氧化有机物;而在碱性条件下,臭氧经  $\text{OH}^-$  离子催化分解生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等活性基团<sup>[27]</sup>, $\cdot\text{OH}$  与臭氧相比,具有更高的反应速率常数( $10^7 \sim 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ )<sup>[28]</sup>。此外,还须指出臭氧氧化 90 min 后,不同 pH 条件下的林可霉素降解率依次为 90.0%、90.9% 和 93.7%,降解率相差不大。其原因主要

表1 林可霉素臭氧氧化动力学模型的拟合参数  
Table 1 Fitting parameters of kinetics model of lincomycin degradation by ozonation

抗生素或废水	COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$P$
林可霉素	0	4.300 0	0.987 8	$5.77 \times 10^{-4}$
模拟废水	13 000	0.122 2	0.981 3	$2.55 \times 10^{-3}$
模拟废水	6 500	0.399 2	0.987 0	$1.48 \times 10^{-3}$
模拟废水	2 600	2.329 6	0.988 6	$1.22 \times 10^{-3}$
模拟废水	1 000	3.499 8	0.986 9	$1.31 \times 10^{-2}$
实际废水	7 800	1.911 7	0.961 9	$3.19 \times 10^{-3}$

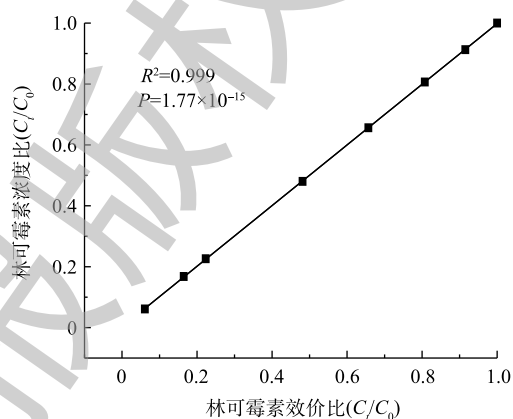


图3 林可霉素浓度与效价变化相关分析

Fig. 3 Correlation analysis between lincomycin concentration and its potency

表2 不同 pH 下臭氧的消耗量及对林可霉素的降解效果

Table 2 Ozone consumption amount and lincomycin degradation effect at different pHs

反应时间/min	林可霉素降解率/%			臭氧消耗量/mg		
	pH=3.63	pH=6.70	pH=11.27	pH=3.63	pH=6.70	pH=11.27
15	13.4	21.0	34.4	3.53	3.22	4.70
30	30.7	47.5	66.1	6.70	6.02	8.86
45	52.6	72.3	81.1	9.67	8.54	12.65
60	75.1	86.4	88.7	12.07	10.90	16.15
90	90.0	90.9	93.7	15.55	14.41	21.74

为: 一方面, 足够的反应时间后, 臭氧分子也可以充分降解林可霉素; 另一方面, 溶液 pH 过高时,  $\cdot\text{OH}$  之间容易发生淬灭反应, 导致有机物的降解速率下降<sup>[29]</sup>。同时, 由表 2 可知, 在同样的降解时间内, 碱性条件下消耗的臭氧量最多, 酸性其次, 中性条件下消耗最少。上述结果表明, 碱性条件可促进林可霉素的臭氧氧化降解, 但中性条件下, 可兼顾抗生素的削减效果和臭氧消耗量。考虑到实际的林可霉素发酵废水 pH 通常为酸性(约 4.4)<sup>[30]</sup>, 因此, 后续模拟或实际废水实验均将 pH 调至中性。

#### 2.4 COD 对臭氧氧化林可霉素效果的影响

臭氧主要与化学污染物的双键和杂环结构等反应<sup>[31]</sup>, 而实际抗生素废水中除抗生素残留外通常还含有大量耗氧有机物(以 COD 计), 并且不同的抗生素提取工艺导致废水中有机物含量也有所差异。这些实际废水中残留的有机物同样可能具有易于臭氧反应的官能团, 因此, 废水中背景 COD 可能会严重影响臭氧对抗生素的降解效果。我们用 LB 培养基溶液模拟抗生素发酵废水, 通过控制初始林可霉素浓度( $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )不变的情况下改变 LB 培养基加入量以改变背景 COD 浓度的方法开展臭氧氧化实验, 来考察废水背景 COD 对林可霉素臭氧氧化的影响。如图 4 和表 1 所示, 不同 COD 背景下林可霉素臭氧氧化过程同样符合一级降解动力学。不同 COD 下实现林可霉素 50% 效价削减所需消耗的臭氧绝对量分别为 230.66 ( $\text{COD}=13\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、112.64 ( $\text{COD}=6\ 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、

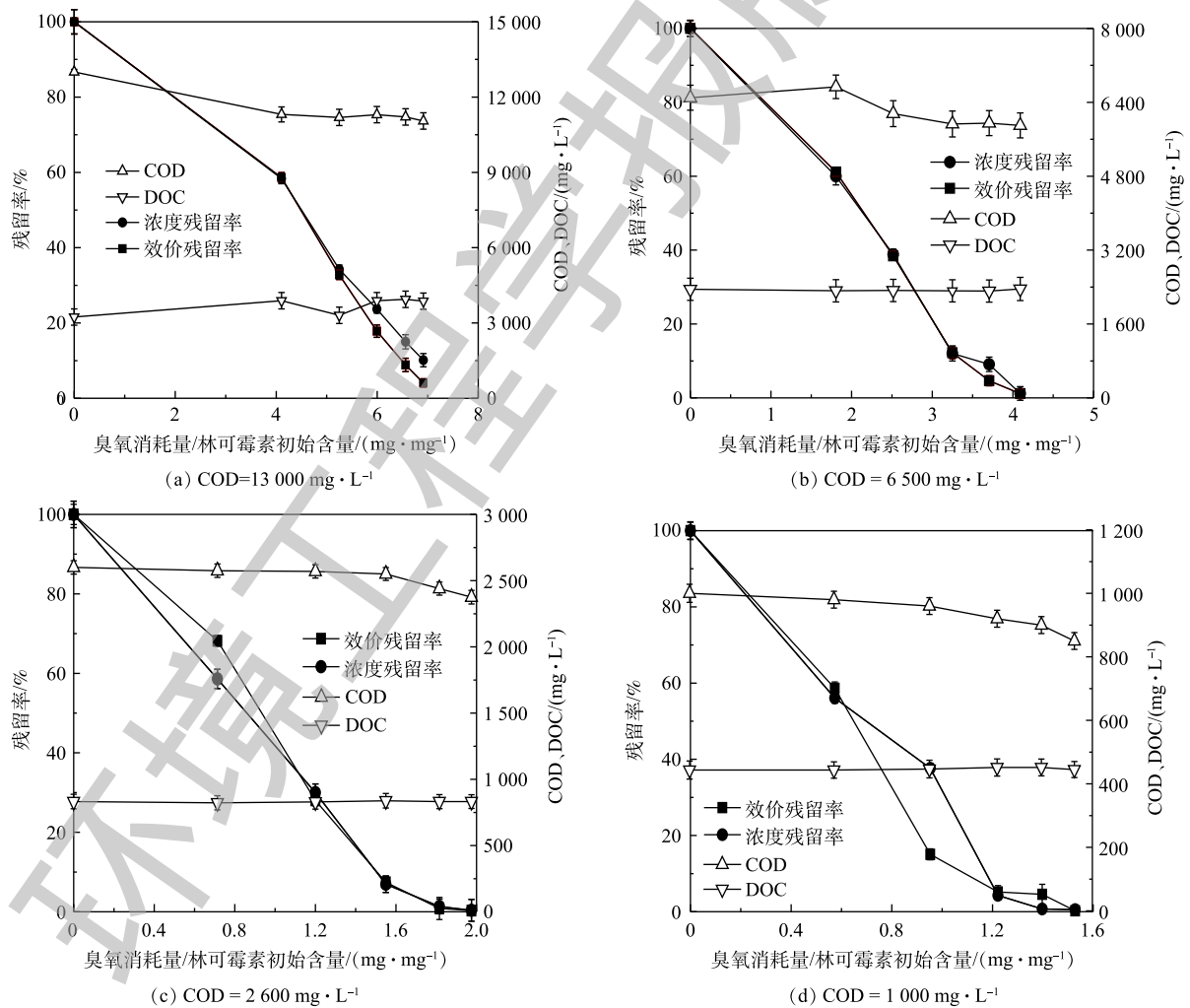


图 4 不同 COD 条件下臭氧氧化林可霉素的效果

Fig. 4 Ozonation effect of lincomycin at different COD levels

49.43(COD=2 600 mg·L<sup>-1</sup>)和 38.94 (COD=1 000 mg·L<sup>-1</sup>), 表明共存的高浓度耗氧有机物(以 COD 计)会延缓林可霉素的臭氧氧化过程。由上述结果计算得知, 废水 COD 每增加 100 mg·L<sup>-1</sup>, 单位抗生素实现 50% 削减需要增加的臭氧消耗量约 1.64 mg, 结果可为林可霉素实际废水的臭氧氧化处理臭氧投量的计算提供参考。

尽管 COD 添加实验中林可霉素的降解整体符合一级动力学曲线, 但与纯水结果不同, COD 添加实验在反应末期抗生素降解速率略有减缓, 这可能与反应过程中溶液酸化有关。如图 5 所示, 臭氧氧化后 COD 添加水样 pH 呈下降趋势, 并且溶液 COD 越低, pH 下降幅度越大。这可能是由于反应过程中水中 COD 被氧化, 生成了小分子有机酸<sup>[31]</sup>, 降低了水样 pH, 而酸性环境下臭氧更容易保持稳定, 不易分解产生强氧化性·OH, 氧化过程的转变造成抗生素去除率的降低。上述结果表明实际抗生素废水臭氧处理过程中 pH 控制的重要性。

## 2.5 臭氧氧化处理实际林可霉素生产废水

为了进一步验证臭氧氧化预处理的有效性, 我们采用实际含有林可霉素废水(COD=7 800 mg·L<sup>-1</sup>, 林可霉素浓度为 1 000 mg·L<sup>-1</sup>)进行实验。如图 6 所示, 臭氧氧化能够有效降解实际废水中林可霉素, 当臭氧消耗量/林可霉素含量为 1.62 mg·mg<sup>-1</sup>时, 林可霉素效价降低了 96%, 同时降解过程中 COD 和 DOC 基本不变。抗生素发酵废水属于高浓度有机废水, 而厌氧生化技术可以承受高有机负荷并可回收甲烷气, 是上述废水的优选处理技术。实际的抗生素生产废水处理系统通常也是使用厌氧与好氧生物处理技术的串联实现废水达标排放<sup>[32-34]</sup>。

因此, 进一步对处理前后的林可霉素废水进行厌氧可生化性评价, 甲烷产量结果如图 7 所示。实际废水具有一定的产甲烷抑制性, 导致甲烷产率较低, 在 200 h 的实验周期内, 累计甲烷产量仅为 134 mL。而臭氧氧化后废水抑制性减弱, 200 h 的甲烷产量为 266 mL, 相对于未处理废水增加了

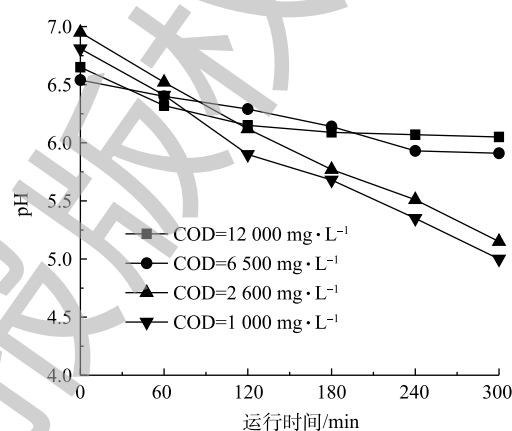


图 5 不同 COD 林可霉素臭氧降解 pH 的变化  
Fig. 5 Change of pH during lincomycin ozonation at different CODs

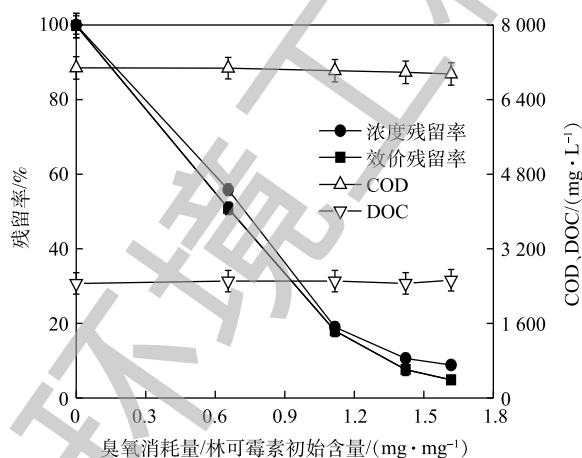


图 6 臭氧氧化林可霉素实际废水过程中  
抗生素和 COD/DOC 的变化

Fig. 6 Changes of lincomycin and COD/DOC during ozonation of actual lincomycin-making wastewater

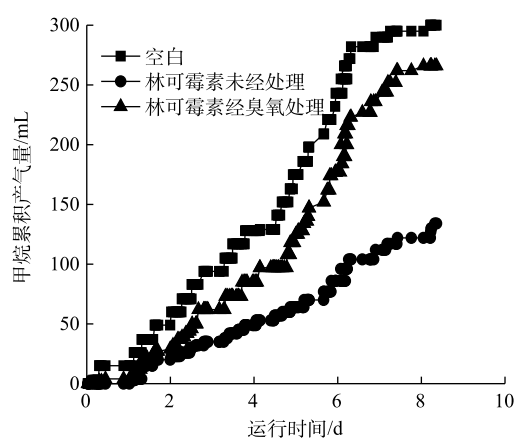


图 7 臭氧处理前后林可霉素废水厌氧生化产甲烷情况  
Fig. 7 Anaerobic biochemical methane production of raw and treated lincomycin-making wastewater by ozonation

98.51%，为空白对照组的 88.67%。前面的结果已经表明，林可霉素臭氧氧化产物没有抑菌活性，因此，臭氧处理后实际废水的甲烷产量相对对照系统略低，可能与实际废水中有机物组成有关。对照系统使用醋酸钠做基质，产甲烷古菌可直接以其为基质进行甲烷代谢，而林可霉素发酵废水含有大量大分子有机物，厌氧甲烷代谢需要经历水解、酸化、产氢产乙酸和产甲烷等过程<sup>[35]</sup>，导致产甲烷速率较慢。

### 3 结论

1) 臭氧氧化可有效降解林可霉素，降解过程符合一级降解动力学。

2) pH 升高可促进林可霉素的臭氧氧化，但同时加快了臭氧的消耗，故综合考虑，建议在中性条件下处理林可霉素废水。

3) 废水中 COD 可延缓林可霉素的降解，每增加 COD  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，单位抗生素实现 50% 的削减需要增加的臭氧量约为 1.64 mg，此外，随着反应的进行，反应环境向酸性发展会降低反应速率。

4) 臭氧预处理和厌氧生物处理的耦合工艺可以在有效降解林可霉素的同时，提高甲烷产率，具有实际应用潜力。

### 参 考 文 献

- [1] ZHANG Q, YING G, PAN C, 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.
- [2] 熊安华. 抗生素制药废水的深度处理技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [3] LIU M, ZHANG Y, YANG M, et al. Abundance and distribution of tetracycline resistance genes and mobile elements in an oxytetracycline production wastewater treatment system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(14): 7551-7557.
- [4] 牛波波. 厌氧处理盐酸林可霉素生产废水的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [5] LIU M, ZHANG Y, DING R, et al. Response of activated sludge to the treatment of oxytetracycline production wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(19): 8805-8812.
- [6] LI D, YU T, ZHANG Y, et al. Antibiotic resistance characteristics of environmental bacteria from an oxytetracycline production wastewater treatment plant and the receiving river[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(11): 3444-3451.
- [7] YI Q, GAO Y, ZHANG H, et al. Establishment of a pretreatment method for tetracycline production wastewater using enhanced hydrolysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 139-145.
- [8] TANG M, DOU X, TIAN Z, et al. Enhanced hydrolysis of streptomycin from production wastewater using CaO/MgO solid base catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 586-593.
- [9] CHEN Z, DOU X, ZHANG Y, et al. Rapid thermal-acid hydrolysis of spiramycin by silicotungstic acid under microwave irradiation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 36-44.
- [10] TANG Mei, GU Yong, WEI Dongbin, et al. Enhanced hydrolysis of fermentative anti biotics in production wastewater:

- Hydrolysis potential prediction and engineering application[J/OL]. 2020, Chemical Engineering Journal, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123626>.
- [11] 左泽浩, 杨维本, 杨朕, 等. 臭氧高级氧化法处理化工废水的进展研究[J]. *环境科学与管理*, 2017, 42(6): 113-117.
- [12] TERNES T A, STUBER J, HERRMANN N, et al. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater[J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1976-1982.
- [13] ESPLUGAS S, BILA D M, KRAUSE L G, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 631-642.
- [14] GLAZE W H, KANG J W, CHAPIN D H. The Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. *Ozone Science & Engineering*, 1987, 9(4): 335-352.
- [15] HUBER M M, GÖBEL A, JOSS A, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 4290-4299.
- [16] DANTAS R F, CONTRERAS S, SANS C, et al. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 790-794.
- [17] IKEHATA K, NAGHASHKAR N J, EL-DIN M G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2006, 28(6): 353-414.
- [18] YARGEAU V, LECLAIR C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: A review[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2008, 30(3): 175-188.
- [19] LIU M, ZHANG Y, ZHANG H, et al. Ozonation as an effective pretreatment for reducing antibiotic resistance selection potency in oxytetracycline production wastewater[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2017, 74: 155-162.
- [20] 李烈飞, 岑海容, 汤祝华, 等. UPLC-MS/MS检测猪肉中3种大环内酯类药物残留量[J]. *肉类工业*, 2017(2): 22-25.
- [21] ZHANG H, ZHANG Y, YANG M, et al. Evaluation of residual antibacterial potency in antibiotic production wastewater using a real-time quantitative method[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, 17(11): 1923-1929.
- [22] 国家环境保护总局. 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法: HJ/T 399-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [23] 唐庆丽, 郭卫民, 申哲民, 等. 有机污染物臭氧氧化反应动力学研究[J]. *计算机与应用化学*, 2013, 30(5): 507-510.
- [24] CARBAJO M, BELTRAN F J, MEDINA F, et al. Catalytic ozonation of phenolic compounds: The case of gallic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 37(3/4): 177-186.
- [25] QIANG Z, ADAMS C, RAO S. Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2004, 26(6): 525-537.
- [26] 杜桂荣, 孙占学, 童少平, 等. 催化臭氧氧化降解有机废水及影响因素[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2004, 27(2): 173-177.



- [27] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(12): 1206-1213.
- [28] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(10): 676-681.
- [29] ANDREOZZI R, CANTERINO M, MAROTTA R, et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 243-250.
- [30] XING Z P, SUN D Z. Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1264-1268.
- [31] 吴银彪, 李汝琪, 田岳林, 等. 臭氧降解有机污染物的反应机理及影响因素[J]. *中国环保产业*, 2010(3): 44-47.
- [32] 王冰. 林可霉素高浓度有机废水处理技术[J]. *水资源保护*, 2008, 24(4): 53-57.
- [33] 杨军, 陆正禹, 胡纪萃, 等. 林可霉素生产废水的厌氧生物处理工艺[J]. *环境科学*, 2001, 22(2): 82-86.
- [34] YI Q, ZHANG Y, GAO Y, et al. Anaerobic treatment of antibiotic production wastewater pretreated with enhanced hydrolysis: Simultaneous reduction of COD and ARGs[J]. *Water Research*, 2017, 110: 211-217.
- [35] 申立贤. 高浓度有机废水厌氧处理技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Ozonation treatment of lincomycin pharmaceutical wastewater

GU Yong<sup>1,2</sup>, TIAN Zhe<sup>1,3</sup>, TANG Mei<sup>1,3</sup>, YUAN Hongying<sup>2</sup>, YANG Min<sup>1,3</sup>, ZHANG Yu<sup>1,3,\*</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\*Corresponding author, E-mail: zhangyu@rcees.ac.cn

**Abstract** In this study, the reduction effect of lincomycin potency by ozonation was evaluated. Results showed that when the initial antibiotic concentration was  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the 50% reduction of lincomycin potency occurred at ozone consumption of  $0.118 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  lincomycin, and the lincomycin degradation process was in accordance with first-order degradation kinetics. Furthermore, a type of actual lincomycin-making wastewater was used to study the effects of chemical oxygen demand (COD) and pH on the antibiotic ozonation. Each increase of  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  in coexisted chemical oxygen demand (COD) of actual wastewater could elevate the ozone consumption by  $1.64 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  lincomycin for 50% potency reduction for unit antibiotic. Under alkaline conditions, ozone could produce hydroxyl radical and other active groups through catalytic decomposition and enhance the degradation of lincomycin. Meanwhile, the anaerobic biodegradability was improved by 98.51% for ozone oxidized the lincomycin-making wastewater. This study could provide the guidance for the technical selection of lincomycin-making wastewater treatment.

**Keywords** lincomycin; ozonation; hydroxyl radical; reduction; chemical oxygen demand