

不同污泥龄对活性污泥系统处理各种药物的影响

杨程¹, 郭劲松¹, Belinda S. M. Sturm², Rachael F. Lane²,
Craig D. Adams², Ray E. Carter²

(1. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; 2. 美国堪萨斯大学 土木建筑
与环境工程学院, 美国)

摘要: 运行4个实验室规模(3 L)的序批式活性污泥反应器(SBR),其污泥龄(SRT)分别为2、8、14、20 d。批次摇瓶试验通过设置3个工况(正常运行、加入生物抑制剂、无微生物)来讨论5种污泥(4个SBR和当地污水处理厂)对浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 的10种药物的处理效果,以及在一个运行周期(8 h)中吸附作用、生物降解作用和挥发损失的去除贡献。试验结果显示,对乙酰氨基酚、咖啡因基本能被去除,去除率在60%以上,立痛定、磺胺甲恶唑能被部分去除,去除率为30%~55%;降固醇酸、林肯霉素、甲氧苄啶的处理效果不好,去除率<15%。在相同污泥浓度下进行的摇瓶试验结果表明,对4种磺胺类药物的去除率为20%~60%,磺胺甲恶唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶主要依靠吸附作用去除,磺胺嘧啶则是依靠生物降解作用去除。从单因素方差分析可知,对磺胺类药物的去除效果与污泥龄有着显著的关系($p < 0.02$)。

关键词: 活性污泥系统; 磺胺类抗生素; 污泥龄; 药物

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2012)13-0099-05

Impact of Sludge Retention Time on Pharmaceuticals Removal in Activated Sludge System

YANG Cheng¹, GUO Jin-song¹, Belinda S. M. Sturm², Rachael F. Lane²,
Craig D. Adams², Ray E. Carter²

(1. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Department of Civil, Environmental and Architectural Engineering, University of Kansas, USA)

Abstract: Four sequencing batch reactors (SBR) were operated with sludge retention time (SRT) of 2, 8, 14, and 20 d. In batch experiments, three conditions (normal operation, addition of inhibitors and no microorganisms presence) were used to investigate the impact of five kinds of sludges (WWTP and SBR with SRT = 2, 8, 14 and 20 d) on the removal of ten pharmaceuticals of 5 $\mu\text{g/L}$. The respective contributions of biosorption, biodegradation and volatilization loss in an operation cycle of 8 h were studied. The result showed that at least 60% of acetaminophen and caffeine were removed, 30% to 55% of carbamazepine and sulfamethoxazole were removed, and at most 15% of clofibric acid, lincomycin and trimethoprim were removed. Under the same sludge concentrations, the batch experiments showed that the removal rates of the four sulfonamides were 20% to 60%, the removal of sulfamethoxazole, sulfadim-

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-002、2009ZX07104-003)

ethoxine and sulfamerazine depended mainly on biosorption, and the removal of sulfadiazine depended mainly on biodegradation. One-way ANOVA statistical test showed that the removal of each sulfonamide was significantly affected by the SRT ($p < 0.02$).

Key words: activated sludge system; sulfonamide antibiotics; SRT; pharmaceuticals

现有的研究数据表明,人类和动物所使用的大部分药物常常未经代谢便排出体外进入下水道^[1,2]。污水处理厂是受纳体,但是其对许多药物的处理效果并不好,造成大量残余药物进入自然水体,从而引发潜在危害^[3,4]。目前国内外的研究主要集中在抗生素的污染现状^[5]以及污水处理厂各个处理设备的处理效果上^[6],而且研究结果表明污水处理厂并不能完全去除抗生素类药物^[7],然而关于如何优化工艺以提高处理效果的相关报道还相对较少。

中国是各种药物的生产和使用大国,抗生素滥用现象非常严重,笔者针对目前国内外文献报道中最常用的10种药物,探寻活性污泥系统优化方向,研究不同污泥龄对活性污泥系统处理各种药物的影响。

1 材料与方法

1.1 反应器运行

本试验共构筑4个污泥龄(SRT)分别为2、8、14和20 d的序批式活性污泥反应器(SBR),共运行了470 d。

装置使用长宽比为0.5的有机玻璃制成,污泥体积为3 L;每个运行周期为8 h,分别为进水和厌氧阶段1 h(使用磁力搅拌器搅拌)、好氧阶段6 h(空气流量为3 L/min)、沉淀50 min、排水10 min;体积交换比为0.5,故水力停留时间为16 h。反应器的运行由可编程式定时器控制,使用蠕动泵进行进水、排水和排泥。

进水COD浓度为 (420 ± 60) mg/L, C : N : P 为100 : 5 : 1(质量比)^[8]。

活性污泥取自劳伦斯市某污水处理厂,污泥取回后放入SBR反应器中并用人工配水进行驯化,经过一周的时间,将4个SBR反应器的污泥混合均匀后再重新分配,驯化期结束,开始正式培养。反应器运行参数如表1所示,培养开始后33~410 d,污泥龄分别为8、14和20 d的3个SBR反应器基本运行稳定,临近批次试验时污泥龄为2 d的反应器发生丝状菌膨胀,对COD的平均去除率稳定在 $(87 \pm$

7.4)% ,对氨氮的平均去除率稳定在 (91 ± 10) %。

表1 反应器运行参数

Tab. 1 Operation condition

项 目	SRT = 2 d	SRT = 8 d	SRT = 14 d	SRT = 20 d
MLSS/(g · L ⁻¹)	0.36 (0.148)	1.15 (0.31)	1.61 (0.20)	1.93 (0.39)
SVI/(mL · g ⁻¹)	711 (1 084)	132 (38)	108 (26)	136 (40)
COD 去除率/%	87 (7.4)	88 (7.5)	88 (7.9)	87 (7.9)
NH ₄ ⁺ - N 去除率/%	91 (10)	95 (7.6)	96 (7.9)	97 (6.0)
TN 去除率/%	66 (12)	58 (17)	55 (19)	58 (17)
出水 NO ₂ ⁻ - N/(mg · L ⁻¹)	4.9 (2.2)	3.0 (1.7)	3.0 (1.9)	2.7 (1.5)
出水 NO ₃ ⁻ - N/(mg · L ⁻¹)	1.1 (0.5)	5.5 (1.7)	6.0 (2.0)	6.1 (1.8)
PO ₄ ³⁻ - P 去除率/%	45 (27)	37 (30)	34 (35)	40 (27)

注: 括号内数值为标准偏差。

1.2 不同SRT反应器处理药物批次试验

对乙酰氨基酚(ACMP)、咖啡因(CAF)、立痛定(CARB)、降固醇酸(CFBA)、林肯霉素(LINC)、甲氧苄啶(TRMP)、磺胺甲恶唑(SMXL)是目前污水厂进水中最常见的药物,本部分试验目的在于研究不同SRT的活性污泥系统对不同药物的处理效果,以及生物吸附、生物降解和挥发对去除的贡献。为了后续研究的顺利进行,在不影响反应器运行的前提下,批次试验将分别收集不同反应器的污泥,并置入烧瓶内模拟反应器的运行。每个烧瓶的反应容积为100 mL,即50 mL污泥和50 mL人工配水。收集足够一次试验使用的4个反应器的污泥和当地污水处理厂的污泥(SRT = 5 d,下同),浓缩一倍待用。试验共分三个工况:①模拟加入药品后的常规活性污泥处理过程,50 mL污泥、50 mL人工配水和加入一定量的药物(最终浓度为5 μg/L);②加入生物抑制剂羰基氰化物间氯苯胺(CCCP,浓度为50 μmol/L)

的活性污泥处理过程,为验证 CCCP 对细胞新陈代谢的抑制作用,进行了不同 CCCP 浓度下活性污泥的耗氧速率(OUR)试验,可知随着浓度的增加 CCCP 能明显抑制细胞新陈代谢的能力,在浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 下能基本抑制细胞的新陈代谢;③空白样,污泥中只加入去离子水和一定浓度的药物,用于研究药物的挥发损失。整个批次试验完整模拟反应器的一个周期,包括 1 h 的缺氧混合阶段、6 h 的好氧阶段、50 min 的沉淀阶段,时间从污泥加入 50 mL 配水和相关药物后开始计时,将在分别注入药物时和沉淀结束后取样,过滤后用 LC-MS-MS 分析。

1.3 相同污泥浓度下处理磺胺类药物批次试验

磺胺类药物:磺胺甲恶唑(SMXL)、磺胺甲基嘧啶(SMRN)、磺胺嘧啶(SDZN)、磺胺间二甲氧嘧啶(SDMX)。本部分试验目的在于研究相同污泥浓度下不同 SRT 的活性污泥系统对 4 种磺胺类药物的处理效果,以及生物吸附、生物降解和挥发对去除的贡献。为了后续研究的顺利进行,在不影响反应器运行的前提下,批次试验将分别收集不同反应器的污泥,并置入烧瓶内模拟反应器的运行。收集足够一次试验使用的 4 个反应器的污泥和当地污水厂的污泥,浓缩到 MLSS 为 2 g/L 待用。其余步骤同 1.2 节。

1.4 测试方法

各种药物的储备液浓度为 1 000 或 10 mg/L (SDZN),并避光储存在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中,储存时间不超过一个月。所有水样上机前均需用 0.2 μm 尼龙滤膜过滤,过滤后浓度损失不超过 30%,可以满足要求。在测试磺胺类药物时,内标物质磺胺甲恶唑-D4 将在过滤后上机前定量加入。

HPLC-MS-MS 条件: HPLC 型号为 LC-20AB 和自动进样器型号为 SIL-20A,使用 Luna C18 (2) column、(150 mm $\times$ 3.0 mm)、3 μm 的色谱柱进行磺胺类药物的组分分离,使用 Luna C18 (2) column、(150 mm $\times$ 4.60 mm)、3 μm 的色谱柱进行其他药物的组分分离。流动相: 0.1% 甲酸的水溶液(A)和 0.1% 甲酸的乙腈溶液(B),流速为 0.4 mL/min,进样量为 25 μL 。质谱型号为 API 4000Q。ESI 源使用高纯氮气,MS 运行参数见文献[9]。

ESI 正离子模式的梯度洗脱条件: 0 ~ 3 min 采用 95% 的 B 溶液和 5% 的 A 溶液进行洗脱,3 ~ 15 min 时 A 溶液线性增加到 100% (B 溶液线性降低为

零),然后保持该条件洗脱 1.5 min,16.5 ~ 18 min 时 B 溶液再线性增加到 95%、A 溶液线性降低到 5%; ESI 负离子模式的梯度洗脱条件: 0 ~ 1 min 采用 95% 的 B 溶液和 5% 的 A 溶液进行洗脱,1 ~ 3 min 时 A 溶液线性增加到 100% (B 溶液线性降低为零),然后保持该条件洗脱 5 min,8 ~ 13 min 时 B 溶液再线性增加到 95%、A 溶液线性降低到 5%。

2 试验结果与讨论

2.1 不同 SRT 反应器处理药物批次试验

不同 SRT 反应器对药物的处理效果见表 2。

表 2 不同 SRT 反应器对药物的处理效果

Tab. 2 Treatment effect of pharmaceuticals at different

		SRTs							%
项	目	ACMP	CAF	CARB	SMXL	CFBA	TRMP	LINC	
SRT = 2 d	吸附去除	3.37	11.11	10.07	27.68	3.72	7.88	3.34	
	生物降解	3.16	8.75	20.08	6.06	2.23	3.78	6.34	
SRT = 8 d	吸附去除	12.38	25.30	19.41	34.90	2.45	4.35	1.34	
	生物降解	47.98	15.27	14.04	3.16	8.33	5.44	1.00	
SRT = 14 d	吸附去除	16.45	31.46	22.78	26.60	3.46	2.48	3.75	
	生物降解	63.90	22.10	17.78	12.18	5.00	4.98	1.71	
SRT = 20 d	吸附去除	18.10	32.52	26.69	23.96	0.44	3.37	0.67	
	生物降解	69.84	30.47	17.19	28.48	11.72	0.69	5.97	
SRT = 5 d (AS)	吸附去除	14.38	72.31	3.50	10.80	2.83	0.44	34.91	
	生物降解	79.51	27.69	1.46	28.18	6.37	0.79	4.07	

从表 2 可以看出,对于这 7 种药物来说,按处理效果可分为 3 类,第一类是容易被去除的,对乙酰氨基酚、咖啡因属于这一类型。对乙酰氨基酚和咖啡因,随着 SRT 的增大而处理效果变好且吸附作用增强的趋势比较明显,说明延长污泥龄是提高处理效果的一个方向,因为污泥浓度的提高增加了吸附点位,使得吸附量增加;其中城市污水厂对这两种药物的去除率都达到了 90% 以上,推测是因为这两种药物在污水厂进水中易检出且浓度较高,使得城市污水厂的污泥得到了较好驯化。

第二类为可以部分被去除的药物,有立痛定、磺胺甲恶唑两种,去除率在 30% ~ 50% 之间,基本与其他研究相吻合。随着 SRT 的延长处理效果变好和吸附作用增强的趋势也比较明显,说明增大污泥龄是提高处理效果的一个方向,但是城市污水厂的处理效果不尽如人意。

第三类为难以被去除的药物,凝固醇酸、林肯霉素、甲氧苄啶属于这一类,去除率 < 15%,以往的研究也表明,这几种物质很难被活性污泥系统去除,总

去除率、吸附作用和污泥的 SRT 之间也没有显著的相关性。

综上所述,对乙酰氨基酚、咖啡因由于能在城市污水厂内得到妥善的处理,并且通过提高污泥龄就能显著改善处理效果,所以不会再进行深入研究。对于难以被去除的药物,如降固醇酸、林肯霉素、甲氧苄啶这三种,在相关文献报导中,传统活性污泥系统的去除率难以得到提高,所以必须考虑其他的去除办法,如臭氧、活性炭等。对于试验结果显示可以部分被去除的药物,尤其是磺胺类药物,则是今后的研究重点。

2.2 相同污泥浓度下对磺胺类药物的处理效果

因为磺胺类药物被广泛使用,故针对 4 种在污水处理厂的进水中多次检出的磺胺类药物进行探讨。由空白试验结果可知,对于 4 种磺胺类药物来说,挥发作用基本可忽略不计,所以在以后的讨论中将不涉及挥发作用对处理效果的影响。

相同污泥浓度、不同 SRT 污泥系统对磺胺类药物的处理效果见表 3。

表 3 相同污泥浓度、不同 SRT 污泥系统对磺胺类药物的处理效果

Tab.3 Treatment effect of sulfonamides by sludge system with same sludge concentration and different SRTs %

项 目		SMXL	SDZN	SDMX	SMRN
SRT = 2 d	吸附去除	3.90	2.00	7.41	11.80
	生物降解	18.56	6.00	9.90	23.87
SRT = 8 d	吸附去除	40.15	35.00	35.73	25.6
	生物降解	1.58	14.00	25.81	29.54
SRT = 14 d	吸附去除	26.32	25.78	32.94	19.08
	生物降解	4.53	0.70	39.68	36.25
SRT = 20 d	吸附去除	28.88	23.76	59.04	5.43
	生物降解	12.58	5.33	17.80	58.04
SRT = 5 d (AS)	吸附去除	11.28	9.00	5.18	19.55
	生物降解	18.65	14.00	20.89	4.24

如表 3 所示,磺胺甲恶唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶主要被吸附去除,磺胺嘧啶则主要被生物降解去除。此外,对磺胺类药物的去除效果与污泥龄有着显著的关系($p < 0.02$)。

从上面的试验结果可以看出,吸附去除量平均占到了去除总量的 60% 以上。磺胺类药物的亲水性较强,所以不容易被吸附,有研究报道磺胺甲恶唑的 K_d 为 5 ~ 256 L/kg^[10~12],与本试验结果类似。因此,可以认为对磺胺类药物的处理效果随着污泥龄

的增加而增加的关键因素在于污泥的絮体结构(吸附作用)及其微生物群落(生物降解)。与此同时,城市污水厂存在着长期暴露在微量药物下的可能,这有助于提高其对各种药物的适应和处理能力,但是本次试验结果表明,对于 4 种磺胺类药物来说城市污水厂的污泥并没有表现出较好的处理效果,其处理效果与 SRT = 2 d 的污泥在统计学意义上类似,推测是因为其絮体和表面积与其他反应器不同,可见污泥对微量磺胺类药物的吸附能力是提高处理效果的瓶颈。

3 结论

① 对乙酰氨基酚、咖啡因基本能被去除,去除率 > 60%,立痛定、磺胺甲恶唑能被部分去除,去除率为 30% ~ 55%;对降固醇酸、林肯霉素、甲氧苄啶处理效果不好,去除率 < 15%。

② 在相同污泥浓度下,对 4 种磺胺类药物的去除率在 20% ~ 60% 之间,磺胺甲恶唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶主要被吸附去除,磺胺嘧啶则主要被生物降解去除。单因素方差分析结果表明,磺胺类药物的去除效果与污泥龄有着显著的关系($p < 0.02$)。

参考文献:

- [1] 吴维,赵新华,刘旭. 液相色谱串联质谱法测定饮用水体中抗生素残留[J]. 中国给水排水,2011,27(14):91-95.
- [2] Hartmann A, Alder A C, Koller T, et al. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of *umuC* genotoxicity in native hospital wastewater[J]. Environ Toxicol Chem, 1998, 17(3): 377-382.
- [3] Suarez S, Lema J M, Omil F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions[J]. Water Res, 2010, 44(10): 3214-3224.
- [4] Gros M, Petrovic M, Ginebreda A, et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes[J]. Environ Inter, 2010, 36(1): 15-26.
- [5] Yang S, Carlson K. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes[J]. Water Res, 2003, 37(19): 4645-4656.
- [6] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, et al. Screening of human antibiotic substances and determina-

(下转第 108 页)

值开始出现下降趋势, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 值开始升高, TN 值趋于平缓。曝气使系统内 CO_2 不断被吹脱而使 pH 值上升。因此, C 点可以作为亚硝酸型同步硝化反硝化阶段结束的控制点, 停止曝气。

综上所述, 在 SBBR 亚硝酸型同步硝化反硝化反应过程中, 溶解氧平均浓度在 2.75 ~ 4.89 mg/L 范围内变化, 其对于一个周期内 DO、pH 值和 ORP 的影响规律如下: 在溶解氧平均浓度为 2.75 ~ 4.25 mg/L 范围内, ORP 曲线的特征点 A 与 COD 的降解过程具有良好的相关性, 可以作为易降解有机物反应完毕的指示点; DO、pH 值和 ORP 曲线变化出现的特征点 a 和 C 与典型的变化规律一致, 在反应后期的 DO、pH 值和 ORP 曲线的突跃点 C 可作为反应结束的控制点。

3 结论

① DO 是影响亚硝酸型同步硝化反硝化的一个主要限制性因素, 溶解氧浓度控制在 3.60 ~ 4.25 mg/L 范围内可以较好地实现 SBBR 工艺亚硝酸型同步硝化反硝化。

② 在 SBBR 工艺亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮中, DO、pH 值和 ORP 的变化规律与反应器

内 COD 的降解和“三氮”的转化有良好的相关性, 可以应用 DO、pH 值和 ORP 作为亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮工艺的过程控制参数, 合理安排曝气时间, 从而达到降低能耗和节约运行成本并维持工艺持久稳定的运行。

③ DO 浓度变化对反应过程中 DO、pH 值和 ORP 的变化规律影响较大, ORP 曲线的特征点 A 与 COD 的降解过程具有良好的相关性, 可以作为易降解有机物反应完毕的指示点; 反应后期的 DO、pH 值和 ORP 曲线的突跃特征点 C 可以作为 SBBR 工艺亚硝酸型同步硝化反硝化反应结束的控制点。

参考文献:

- [1] 张小玲, 李斌, 杨永哲, 等. 低 DO 下的短程硝化及同步反硝化 [J]. 中国给水排水, 2004, 20(5): 13 - 16.
- [2] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 高氨豆制品废水的亚硝酸型同步硝化反硝化生物脱氮工艺 [J]. 化工学报, 2005, 56(4): 699 - 704.
- [3] 张永成, 郭劲松, 王淑莹. 亚硝酸型同步硝化反硝化工艺中 DO 浓度的控制 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(10): 13 - 16.
- [4] 张永成, 郭劲松, 王淑莹. 亚硝酸型同步硝化反硝化工艺中 pH 值的控制 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(11): 13 - 16.
- [5] 张永成, 郭劲松, 王淑莹. 亚硝酸型同步硝化反硝化工艺中 ORP 的控制 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(12): 13 - 16.
- [6] 张永成, 郭劲松, 王淑莹. 亚硝酸型同步硝化反硝化工艺中 COD 的控制 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(13): 13 - 16.
- [7] Gobel A, McArdell C S, Joss A, et al. Fate of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. Sci Total Environ, 2007, 372(2/3): 361 - 371.
- [8] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z, et al. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor [J]. Biotechnol Bioeng, 2003, 84(2): 170 - 178.
- [9] Wang C, Shi H L, Adams C D, et al. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Water Res, 2011, 45(3): 1818 - 1828.
- [10] Gobel A, Thomsen A, McArdell C S, et al. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(11): 3981 - 3989.
- [11] Suárez S, Carballa M, Omil F, et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? [J]. Rev Environ Sci Biotechnol, 2008, 7(2): 125 - 138.
- [12] Carballa M, Fink G, Omil F, et al. Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge [J]. Water Res, 2008, 42(1/2): 287 - 295.

E-mail: yangcheng0306@163.com

guo0768@vip.sohu.com

通讯作者: 郭劲松

收稿日期: 2012-04-05

(上接第 102 页)

tion of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(10): 3421 - 3429.

- [7] Gobel A, McArdell C S, Joss A, et al. Fate of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. Sci Total Environ, 2007, 372(2/3): 361 - 371.
- [8] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z, et al. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor [J]. Biotechnol Bioeng, 2003, 84(2): 170 - 178.
- [9] Wang C, Shi H L, Adams C D, et al. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Water Res, 2011, 45(3): 1818 - 1828.
- [10] Gobel A, Thomsen A, McArdell C S, et al. Occurrence