

文章编号:2095—0411(2015)04-0091-05

城市污水处理系统中抗生素类 污染物去除的优化试验研究

涂保华¹, 钱 伟¹, 陈兆林², 张 晟¹, 储 云¹, 董良飞¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084)

摘要:以常州市某城市污水处理厂中罗红霉素、磺胺甲恶唑、诺氟沙星和四环素为目标,在现场调查的基础上搭建模拟 SBR 与高级氧化联用装置研究抗生素污染物的优化去除,分析了抗生素污染物去除效果的影响因素。实验结果表明:城市污水处理系统中,罗红霉素、磺胺甲恶唑、诺氟沙星和四环素的初步去除率分别为 36%、6%、52% 和 77%,优化之后去除率分别为 84%、75%、79% 和 93%。SRT、HRT、pH、曝气量和高级氧化法技术对抗生素污染物的去除有一定影响,同种抗生素污染物去除因不同因素而异,同一个因素影响的程度因抗生素种类而异。

关键词:SBR; 抗生素类污染物; HRT; SRT; 曝气量

中图分类号:X 703

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095—0411.2015.04.017

Experimental Study on the Optimization of Urban Sewage Treatment System to Remove Antibiotic Pollutants

TU Baohua¹, QIAN Wei¹, CHEN Zhaolin², ZHANG Sheng¹, CHU Yun¹, DONG Liangfei¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research Institute, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on the treatment of Roxithromycin, sulfamethoxazole, tetracycline and Norfloxacin in a certain sewage treatment plant in Changzhou, a stimulation SBR and advanced oxidation coupling device were built on the basis of field investigation for the optimazation of removal of antibiotic pollutants. The factors that influence the removal of antibiotic pollutants were analysed. The Experimental results show that the preliminary removal rate of Roxithromycin, sulfamethoxazole, tetracycline and Norfloxacin is 36%, 6%, 52% and 77% respectively in the City sewage treatment system. And the removal rate was 84%, 75%, 79% and 93% respectwely after optimization. SRT, HRT, pH, aeration and advanced oxidation technology have influence on the removal of antibiotic pollutants. The same kind of the removal of antibiotic pollutants have different results due to different factors; beause of the types of antibiotics the degree of influence of the same factor have differences.

Key words: SBR; antibiotic pollutant; HRT; SRT; amount of aeration

抗生素是畜牧业和人类医药中被广泛使用的药物,导致大量抗生素最终进入环境并成为环境中新

收稿日期:2015-03-10。

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07301-005)。

作者简介:涂保华(1968—),男,安徽安庆人,硕士,副教授,主要从事给水排水专业教学与科研。

型的重要污染物之一^[1],然而一般的城市污水处理厂的工艺流程只是针对传统指标如 COD、BOD、TN、TOD、TP 等的去除进行优化设计,并没有针对污水中的抗生素类污染物^[2]。城市污水处理厂通常被认为是水中人为污染物进入环境的最后一道防线。抗生素类药物进入环境最重要的途径之一就是城市污水处理厂。据报道,城市污水处理过程中,HRT、SRT、曝气时间、紫外光照条件、催化剂等条件对城市污水中抗生素类污染物的去除效率各有差异。因此,研究城市污水处理工艺中各条件变化对抗生素去除处理效果有一定指导意义,有利于减少抗生素类污染物向环境的排放,有利于控制其生态风险。

本研究在传统 SBR 工艺装置基础上进行优化。SBR 工艺具有较好的均化调节功能,可缓和进水量、水质波动对系统稳定性带来的冲击。SBR 工艺包括厌氧、缺氧和好氧等多个生态条件,体系中微生物菌群多样化,对包括抗生素在内有机物有较强的降解能力^[3]。通过在现场搭建 SBR 模拟装置,并增加高级氧化装置,研究 SBR 工艺参数对典型抗生素污染物的去除规律。改变运行条件,检测进出水中

抗生素的含量,分析抗生素去除率的影响因素。通过高级氧化法来提高抗生素的去除率,初步探讨抗生素污染物的去除机理。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究所选择的城市污水处理厂位于常州市大学城附近,主要处理城市生活污水。初步调查污水厂进出水的抗生素浓度时,采样根据污水处理流程,按时间顺序采集调节池的出水和上层出水,采样方式为 8h 混合样。

模拟实验装置的采样根据不同的 SRT、HRT、pH 和曝气量及紫外氧化条件,分别用标准方法采集装置进水和出水。

1.2 试验装置及其运行控制

SBR 模拟装置由配水系统、反应池、曝气系统、加药系统和排水系统以及自动控制系统组成。在 SBR 工艺的基础上在排水管处增加紫外和氧化装置示意图如图 1 所示。

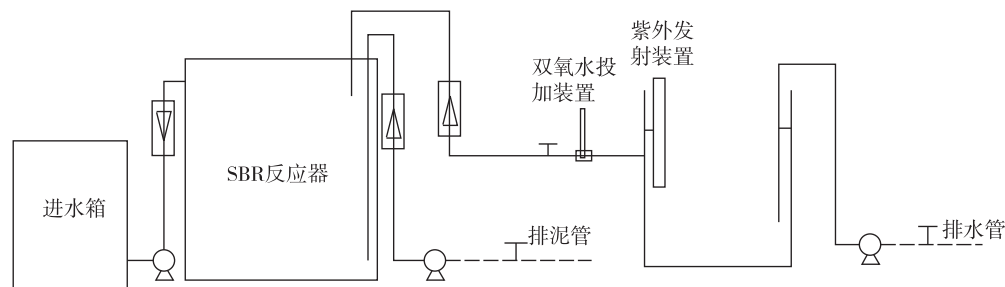


图 1 SBR 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of SBR device

反应池为聚乙烯水箱,长为 0.8m,宽为 0.5m,高为 2m。配水系统由容积为 8m³ 聚乙烯水桶和泵组成,其主要功能是在 SBR 进水阶段将污水厂调节池出水注入反应器。反应池中用一台潜水泵,在 SBR 厌氧阶段起搅拌作用。曝气系统由电磁式空气压缩机、气体流量计和曝气头等组成,在 SBR 曝气阶段给反应器进行曝气。加药系统由计量泵和加药桶组成,在本次研究中用来调节反应所需的 pH 条件。排水系统的关键部件是电磁阀,负责 SBR 排水阶段的排水功能。

本实验采用原水,原水取自污水厂 SBR 处理后的清水,接种污泥取自污水处理厂回流污泥,污泥泥龄为 20d,水力停留时间为 5d。整个装置运行稳定

后由自动控制系统按预设工序自动运行。在一个处理周期内,间歇曝气 4 次,一次进水量为 250L,运行容量为 750L。

1.3 样品处理和分析

取 1L 水样,将其通过 0.7 μ m 微孔滤膜并置于锥形瓶中,随即加入 0.2g Na₂ EDTA 和 100ng 回收率指示物¹³C₃-咖啡因(surrogates),并充分摇匀后用稀硫酸调节 pH=3,最后将其固定在固相萃取装置上。水样用 Oasis HLB 柱(Waters,6mL,500mg)进行固相萃取富集,最后用 4mL 甲醇以 1mL \cdot min⁻¹的流速将目标物质从 SPE-HLB 小柱上洗脱下来,使用氮吹仪在水浴温度 40 $^{\circ}$ C 以高纯

氮气将洗脱液吹至近干,用 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=60:40$ 定容至 1mL。移入棕色进样瓶中保存,于样品瓶中待 HPLC-MS /MS 分析。

样品的测定采用高效液相色谱 P 串联质谱检测系统(API 4000,Aplied Biosystems , USA)。采用电喷雾离子源,正离子多反应检测(MRM)模式。毛细管电压为 0.5kV,离子源温度为 120℃,脱溶剂气(氮气)温度为 350℃,脱溶剂气流速为 650L·hr⁻¹,碰撞气流速为 50L·hr⁻¹。4 种抗生素的检测母离子、子离子、碰撞电压(cone voltage)和碰撞能量(colli-sion energy)具体参数见表 1。

表 1 抗生素检测参数				
Table 1 Antibiotics detection parameters				
抗生素	母离子/ amu	子离子/ amu	碰撞电压/ V	碰撞能/ (E·V ⁻¹)
罗红霉素	838	158	135	38
磺胺甲恶唑	254	92	90	30
诺氟沙星	320	302	110	20
四环素	445	428	125	15

1.4 分析方法检测限和加标回收率

在本实验条件下,4 种标准物均得到了良好的响应和分离,各标准物在 1~1 000ng·L⁻¹ 范围内均具有良好的线性关系,相关系数为 0.991 0~0.998 8。

以纯水和城市污水厂原水为基底,按照上述实验方法处理,实验结果显示,加标 20、100ng·L⁻¹时,抗生素的平均加标回收率分别为 75%~120%、78%~130%,相对标准偏差(RSD)分别为 1.8%~6.9%、0.9%~6.9%,回收率、RSD 均符合分析要求,表明该方法有较好的重复性及准确性。

2 结果与讨论

2.1 污水厂抗生素去除率分析

4 种抗生素初步去除效果具体情况见表 2。4 种典型抗生素在进水中的检出量在 20~470 ng·L⁻¹,出水中检出量在 9~120ng·L⁻¹,去除率在 20%~96%。不同种类抗生素进水含量和去除率有很大差异。需要指出的是,所检测的值可近似表示取样当日的平均含量水平。

罗红霉素属于大环内酯类抗生素,在全世界范围内广泛应用,在国内属于处方药,此次检出值为

86ng·L⁻¹,可能和该污水厂的服务区域内存在一家医院有关。磺胺甲恶唑(SMZ)属于磺胺类药物,是当前该类药物中最常用的一种,检出量为 16ng·L⁻¹[4]。大环内酯类和磺胺类抗生素结构稳定,罗红霉素有 36%的去除率可能和大环酯类抗生素药物结构稳定有关,不易被消除,而磺胺甲恶唑去除率只有 6%,在此过程中磺胺甲恶唑可能有降解也有合成,工艺降解磺胺甲恶唑的量 and 在处理过程中药物的共轭代谢物发生聚合量相抵,或者由于污泥中磺胺甲恶唑释放到水体之中,抗生素的去除机理是一个极其复杂的过程[5]。诺氟沙星(NFX)属于喹诺酮类抗生素,是治疗肠炎痢疾的常用药,本次检出含量达到 126ng·L⁻¹,去除率为 52%,能被活性污泥法比较有效的去除。四环素(TC)属于四环素类抗生素,四环素类抗生素目前主要应用于畜禽饲养和临床[6]。使用量不同作用也不一样,一般高剂量时作为药物广泛用于人类与动物疾病的治疗,低剂量作为添加剂促进动物生长,这就是四环素在进水中有很高检出量 186ng·L⁻¹的原因,四环素降解率达到 76%,可能和其特有的分子结构有关[7]。

表 2 4 种抗生素初步去除效果对比表
Table 2 Preliminary comparison of four kinds of antibiotics removal effect

污染物类别	RTM	SMZ	NFX	TC
进水含量/(ng·L ⁻¹)	86	16	126	186
出水含量/(ng·L ⁻¹)	55	15	60	42
初步去除率/%	36	6	52	77

2.2 SRT 对抗生素污染物去除的影响

SRT 是指悬浮固体物质从反应器里被置换的时间。SRT 在非完全混合反应器里与 HRT 无直接关系,在反应器内污泥密度与出水里的污泥密度基本相等的情况下,反应器体积与出水体积不变时,SRT 与反应器内总悬浮固体的平均百分质量浓度成正比,而与出水里的总悬浮固体的平均百分质量浓度成反比[8]。因此,延长 SRT 的时间是提高抗生素去除率的有效措施。本研究主要通过调节排泥量来控制 SRT,采用控制变量法,分析比较不同 SRT 下抗生素污染物的去除率,详见图 2。

从图 2 可以看出,随着 SRT 的增加,4 种抗生素污染物去除率均有所上升。TC 的去除率有较稳步的上升,从 67% 上升到 90%。RTM、SMZ 和 NFX 去除率总体是上升的趋势,但 SRT 在达到 10d 以后,去除率上升停滞,甚至出现降低的情况。

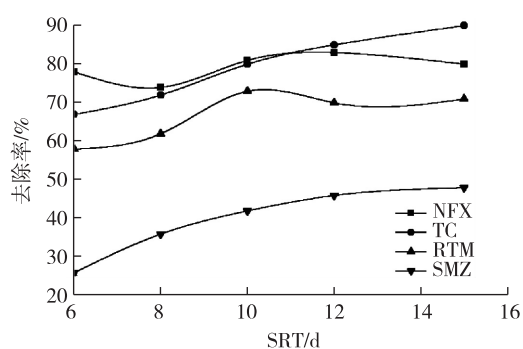


图2 去除率随 SRT 的变化

Fig.2 Change of the removal with SRT

TC 去除率在整个过程中都处于上升的原因可能是因为其去除主要依靠生化降解作用, SRT 增加使污泥质量分数增加, 模拟装置生化降解能力不断加强。RTM、SMZ 和 NFX 除了生化降解以外, 污泥吸附也是重要的去除途径, 当污泥中污染物质量分数达到吸附平衡以后, 吸附停止甚至发生脱附。这可能是造成 SRT 增加到一定值后, 这 3 类污染物去除率不再上升甚至有部分降低的原因。

2.3 HRT 对抗生素污染物去除的影响

HRT 是指待处理污水在反应器内的平均停留时间, 直接关系到污染物在反应器中的降解和吸附。本实验通过调节模拟装置的反应周期时长来控制 HRT, 研究了不同 HRT 条件下抗生素污染物的去除率, 详见图 3。

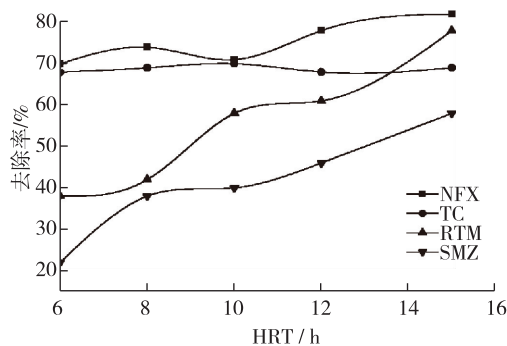


图3 去除率随 HRT 的变化

Fig.3 Change of the removal with HRT

从图 3 可以看出, 随着 HRT 的增加, 4 种抗生素污染物的去除率总体上呈上升趋势。TC 在较低的 HRT 下也能达到 68% 的去除率, 随着 HRT 的增加变化不大。其他 3 种抗生素污染物随着 HRT 的增加都有明显的上升。这表明相比于其他 3 种抗生素 RTM 能被较快的去除, 可能是由于污泥吸附

对 RTM 的去除起到了较大的作用, 但对于 TC 影响不大。SMZ 和 NFX 去除率上升明显表明随着生化作用时间的增加对这 3 种抗生素的降解有较大的影响。

2.4 pH 对抗生素污染物去除的影响

反应器中 pH 的变化能在很大程度上影响微生物生态系统, 改变菌群结构, 也能改变生化反应的反应平衡。通过加酸加碱来调节进水 pH, 从而研究 4 种抗生素污染物的去除率变化规律。RTM、NFX 和 TC 去除率随着 pH 的增大而减小, 只有 SMZ 的去除率随着 pH 的增大而增大。详见图 4。

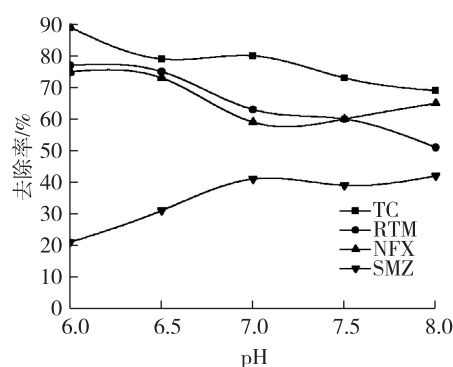


图4 去除率随 pH 的变化

Fig.4 Change of the removal with pH

从图 4 可以看出, SMZ 的去除率随着进水 pH 的增加而有较明显的升高, 表明在偏碱性水中, SMZ 有较好的去除效果。SMZ 在 pH 为 7~8 时有较高的去除率, 偏酸性的进水不利于其降解。RTM、NFX 和 TC 对研究范围内的 pH 变化不敏感, 一直保持较高的去除率。上述结果反映出不同种类的抗生素污染物降解受 pH 变化的影响程度不同, 不同种类的抗生素的去除机理也存在差异。

2.5 曝气量对抗生素污染物去除的影响

曝气量是指通过曝气机曝入水体中的气量。曝气能给活性污泥中的好氧微生物提供充足的氧气, 促进好氧微生物的生长, 增加对抗生素污染物的降解^[9]。本研究通过改变单周期的曝气时间来控制曝气量, 检测了不同曝气量下抗生素污染物的去除率, 如图 5 所示。

从图 5 可以看出, RTM 和 NFX 去除率有小幅上升, TC 和 SMZ 的去除率表现出波动, 没有明显的升高或降低。这表明 RTM 和 NFX 在好氧环境下能被较好的降解, TC 和 SMZ 可能更依赖厌氧过

程去除,RTM 和 NFX 的去除和好氧微生物的降解程度有更突出的关系。

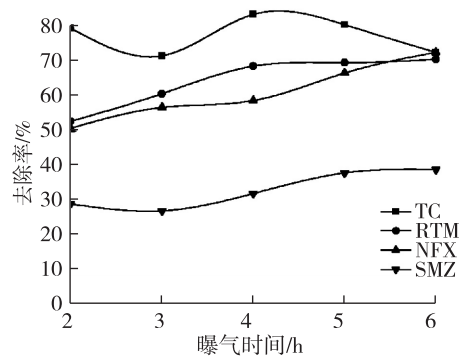


图5 去除率随曝气量的变化
Fig.5 Change of the removal with the amount of aeration

2.6 高级氧化技术对抗生素污染物去除的影响

微生物难以处理的污染物通常具有较强的化学稳定性,难以被常见氧化剂完全氧化,这就要求所采用的化学氧化剂必须具有足够的氧化能力^[10]。高级氧化技术(AOT)是运用氧化剂、电、光照、催化剂在反应中产生活性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),使难降解的有机污染物开环、断键、加成、取代、电子转移等反应,将大分子难降解的有机物转变成易降解的小分子物质,甚至直接生成碳水化合物。高级氧化技术的机理就是产生羟基自由基的过程,羟基自由基一旦形成,就会诱发一系列的自由基链反应,攻击水体中的各种污染物,直至其降解^[11]。本实验采用低压 mercury-vapor 紫外线灯和双氧水联用装置优化 SBR 工艺。实验中取的紫外光强为 $35\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,紫外波长 280nm, H_2O_2 的浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,实验发现高级氧化技术对抗生素污染物去除率有明显提高,具体见表 3。

表 3 污水厂高级氧化后抗生素去除率				
Table 3	Advanced oxidation wastewater treatment plant after antibiotic removal rate			
污染物类别	RTM	SMZ	NFX	TC
工艺尾水含量/(ng·L ⁻¹)	55	15	60	42
高级氧化出水含量/(ng·L ⁻¹)	14	4	26	13
高级氧化去除率/%	84	75	79	93

3 结 论

1) 城市污水处理厂进水中罗红霉素、磺胺甲恶

唑、诺氟沙星和四环素都有检出,现有的传统处理工艺对罗红霉素、磺胺甲恶唑、诺氟沙星和四环素去除率较低,因此导致大量抗生素污染物直接排入自然水体中,威胁人类健康。

2) 在模拟 SRT 污水处理系统中,同种抗生素污染物去除因不同因素而异,同一个因素影响的程度因抗生素种类而异。

3) 在模拟 SRT 装置基础上采用高级氧化联用装置优化去除,4 种抗生素去除率都有明显提高,提高率达 35% 以上。

4) 罗红霉素、磺胺甲恶唑、诺氟沙星和四环素的初步去除率和优化以后的去除率有明显差异,主要和其各自独特的分子机构和化学性质有关。

参考文献:

[1]徐维海,张干,邹世春,等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J].环境科学,2007, 28 (8): 1779-1783.

[2]邵一如,席北斗,曹金玲,等. 抗生素在城市污水处理系统中的分布及去除[J].环境科学与技术,2013,7(7):85-92.

[3]肖斌,黄满红,陈亮. 活性污泥 SBR 系统对四环素耐药菌和总四环素的去除特性[J].环境化学,2012,12(5):1974-1978.

[4]孙丰霞. 污水处理系统中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑的优化处理研究[D]. 泰安:山东农业大学,2014:63-71.

[5]杨程,郭劲松. 污泥龄对活性污泥处理微量磺胺类药物的影响[J].重庆大学学报,2012,6(4):63-71.

[6]刘冲,黄满红,肖斌. 城市污水厂中四环素类抗生素分布特性研究[J].广州化工,2012,4(3):153-156.

[7]李慧. 四环素类抗生素(TC)在活性污泥处理系统中的去除行为研究[D]. 泰安:山东农业大学,2013:119-121.

[8]殷小伟,强志民,贾伟伟,等. 污水厂不同生物处理工艺对抗生素的去除效果[J].中国给水排水,2012,22(3):22-26.

[9]阿丹,杨扬,戴玉女,等. 自然曝气生物滤床对二级污水处理厂尾水中抗生素的去除效果及影响因素研究[J].生态科学,2012,3 (2):289-294.

[10]LANGE F,CORNELISSEN S,KUBAC D,et al. Degradation of macrolide antibiotics by ozone : A mechanistic case study with clarithromycin[J].Chemosphere, 2006, 65 (1): 17-23.

[11]TONG L,EICHHORN P,PEREZ S,et al. Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts[J].Chemosphere,2011, 83 (3): 340-348.

(责任编辑:李艳)