

# 城市污水处理中抗生素类污染物的去除研究

涂保华<sup>1</sup>, 储云<sup>1</sup>, 陈兆林<sup>2</sup>, 彭明国<sup>1</sup>, 钱伟<sup>1</sup>, 董良飞<sup>1</sup>

(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克拉霉素、磺胺甲恶唑、土霉素和头孢他啶为研究对象, 在现场调查的基础上搭建模拟装置研究 SBR 工艺对抗生素类污染物的去除效果, 并考察了污泥龄、水力停留时间、pH 值、曝气等因素对去除效果的影响。研究发现, 城市污水处理系统对克拉霉素、磺胺甲恶唑、土霉素和头孢他啶的去除率分别为 91%、20%、96% 和 74%, SRT、HRT、pH 值和曝气量对抗生素类污染物的去除有一定影响, 同种抗生素污染物去除效果因不同影响因素而异, 同一个因素的影响程度也因抗生素种类而异。

**关键词:** SBR; 抗生素类污染物; HRT; SRT; 曝气量

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2014)23-0081-04

## Study on Removal of Antibiotic Pollutants in Treatment of Urban Sewage

TU Bao-hua<sup>1</sup>, CHU Yun<sup>1</sup>, CHEN Zhao-lin<sup>2</sup>, PENG Ming-guo<sup>1</sup>, QIAN Wei<sup>1</sup>,  
DONG Liang-fei<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The removal of antibiotic pollutants like clarithromycin, sulfamethoxazole, oxytetracycline and ceftazidime in a municipal sewage treatment plant in Changzhou City was studied in the SBR process through the simulator built on the basis of site investigation. The effects of SRT, HRT, pH and aeration on the removal efficiency were investigated. The results showed that the removal rates of clarithromycin, sulfamethoxazole, oxytetracycline and ceftazidime were 91%, 20%, 96% and 74% respectively. SRT, HRT, pH and aeration all had impacts on the removal of antibiotic pollutants. The removal efficiencies of the same antibiotic pollutants varied due to different factors, and the impact degree of the same factor varied due to different antibiotic pollutants.

**Key words:** SBR; antibiotic pollutant; HRT; SRT; aeration rate

抗生素是在人类医药和畜牧业中被广泛使用的药物, 大量抗生素最终进入环境并成为环境中新型的重要污染物之一<sup>[1]</sup>。抗生素类药物进入环境最重要的途径之一就是通过城市污水处理厂。一般的

城市污水处理厂的工艺流程只针对传统指标(如 COD、TN、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。据报道, 污水处理过程中, HRT、SRT、曝气等因素对污水中抗生素类物质

的去除有一定影响<sup>[2]</sup>。因此,研究污水处理工艺中各条件变化对抗生素去除效果的影响有一定指导意义,有利于减少抗生素类污染物向环境的排放<sup>[3]</sup>。

针对目前我国污水处理厂中抗生素的污染水平、现有工艺的处理效果等基础数据缺乏的现状,笔者选定常州某城市污水处理厂作为研究对象。检测该污水处理厂进出水中4种常用抗生素(克拉霉素 CLR、磺胺甲恶唑 SMZ、土霉素 OT、头孢他啶 CAZ)的浓度,初步了解该污水厂对城市生活污水中常见抗生素污染物的去除能力。SBR 工艺具有较好的调节均化功能,可缓和进水水质、水量波动对系统稳定性带来的冲击。SBR 工艺包括厌氧、缺氧和好氧等多个操作条件,体系中微生物菌群多样化,对包括抗生素在内的有机物有较强的降解能力<sup>[2]</sup>。笔者通过在现场搭建 SBR 模拟装置,研究了 SBR 工艺对典型抗生素的去除规律。改变运行条件,检测进出水中抗生素的含量,分析污水处理系统运行条件对抗生素去除效果的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究所选择的污水处理厂位于常州市南郊,主要处理生活污水。调查污水厂主要工艺流程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和二沉池的出水,采样方式为4 h 混合样。

模拟装置的采样则根据不同的 SRT、HRT、pH 值和曝气量,分别用标准方法采集装置进水和出水。

### 1.2 试验装置

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,如图1所示。

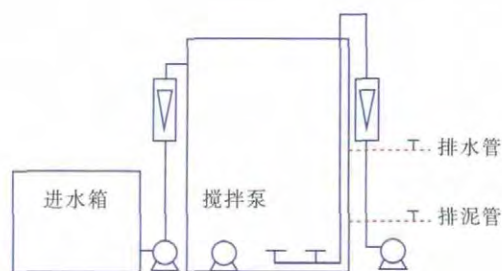


图1 SBR 装置示意

Fig.1 Schematic diagram of SBR device

反应池为聚乙烯水箱,长为1 m,宽为0.5 m,高为2 m。配水系统由容积为10 m<sup>3</sup>的聚乙烯水桶和

泵组成,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。反应池中设一台潜水泵,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 pH 值。排水系统的关键部件是电磁阀,负责 SBR 滙水阶段的排水。

污水取自污水厂调节池出水,接种污泥为污水处理厂回流污泥。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。一个处理周期内,间歇曝气4次,一次进水量为250 L,运行容量为750 L。

### 1.3 样品处理和分析

取1 L 水样,通过0.145 μm 滤膜后加入0.2 g Na<sub>2</sub>EDTA 和100 ng 回收率指示物<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-咖啡因(surrogates),并调节 pH 值至3。水样用 Oasis HLB 柱(Waters 6 mL,500 mg)进行固相萃取富集,用甲醇洗脱,在室温条件下用氮气吹脱至近干,用甲醇:水=60:40 定容至1 mL。

样品的测定采用高效液相色谱串联质谱检测系统。离子源为 ESI 源,采用正离子模式。采用多反应检测方式(MRM)对待测物进行定性和定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污水厂对抗生素的去除效果分析

克拉霉素、磺胺甲恶唑、土霉素、头孢他啶在进水中的检出量分别为112、20、202、470 ng/L,出水中检出量分别为10、16、9、120 ng/L,去除率分别为91%、20%、96%、74%。不同种类抗生素的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。

克拉霉素属于大环内酯类抗生素<sup>[4]</sup>,在全世界范围内有广泛应用,在国内属于处方药,此次有较高的检出值,可能和该污水厂的服务区域内存在两家医院有关。磺胺甲恶唑属于磺胺类药物,是当前该类药品中最常用的一种<sup>[5]</sup>,检出量为20 ng/L。大环内酯类和磺胺类抗生素结构稳定,克拉霉素有91%的去除率可能和污泥吸附有关,磺胺甲恶唑去除率只有20%。土霉素属于四环素类抗生素,四环素类抗生素是目前畜禽饲养和临床使用量最大的抗生素之一,不仅高剂量时作为药物广泛用于人类与动物疾病的治疗,同时低剂量时也作为添加剂促进动物生长<sup>[6]</sup>。这也是土霉素在进水中有很高检出量的原因,土霉素降解率达到96%,可能和它较高的

生物降解率有关。头孢他啶属于头孢类抗生素, 头孢类抗生素的世界销售额约占抗感染药物销售额的 40% 以上, 而我国医院中头孢类抗生素的使用量占所有抗菌药的比例已超过 45%<sup>[7]</sup>, 其能被活性污泥法较有效地去除。

## 2.2 SRT 对污染物去除效果的影响

SRT 是污水处理工艺中的一个重要参数, 决定着污泥的生物多样性、微生物的优势菌群及其酶活性。本研究通过调节排泥量控制 SRT, 比较了不同 SRT 下污水厂对抗生素类污染物的去除率, 见图 2。

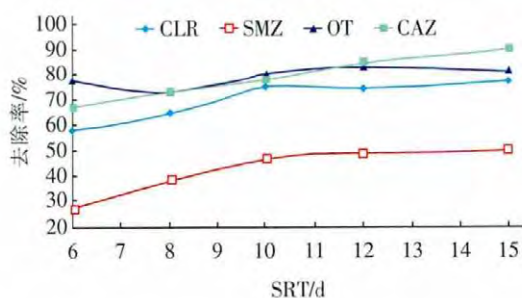


图 2 污染物去除效果随 SRT 的变化

Fig. 2 Change of removal efficiencies with SRT

从图 2 可知, 随着 SRT 从 6 d 逐渐增加到 15 d, 对 4 种抗生素类污染物的去除率均有所上升。其中, 对 CAZ 的去除率从 67% 稳步上升到 90%。对 CLR、SMZ 和 OT 的去除率总体呈上升趋势, 但 SRT 在达到 10 d 以后, 去除率上升停滞, 甚至出现降低的情况。CAZ 去除率全程都稳步上升可能是因为其去除主要依靠生化降解作用, SRT 增加使污泥浓度增加, 模拟装置的生化降解能力不断加强。CLR、SMZ 和 OT 除依靠生化降解外, 污泥吸附也是重要的去除途径, 当污泥中污染物浓度达到吸附平衡以后, 吸附停止甚至发生脱附。这可能也是造成 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 对污染物去除效果的影响

通过调节模拟装置的反应周期时长控制 HRT, 研究了不同 HRT 下抗生素类污染物的去除率, 结果见图 3。可以看出, 随着 HRT 的增加, 对 4 种抗生素类污染物的去除率总体上呈上升趋势。OT 在较低的 HRT 下也能达到 70% 的去除率, 随 HRT 的增加其去除率变化不大; 其他 3 种抗生素类污染物的去除率随 HRT 的增加都有明显的上升。相比于其他 3 种抗生素, OT 能被较快地去除, 可能是由于污泥

吸附对 OT 的去除起到了较大的作用。

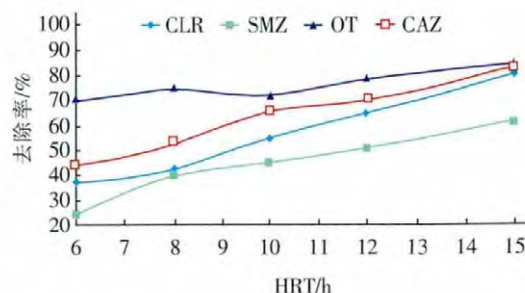


图 3 污染物去除效果随 HRT 的变化

Fig. 3 Change of removal efficiencies with HRT

## 2.4 pH 值对污染物去除效果的影响

通过加酸碱调节进水 pH 值, 考察了 pH 值对 4 种抗生素类污染物去除率的影响, 见图 4。可以看出, 对 CAZ 的去除率随进水 pH 值的增加而有较明显的升高, 表明在偏碱性环境中对 CAZ 有较好的去除效果。SMZ 在 pH 值为 7~8 时有较高的去除率, 偏酸性的进水不利于其降解。CLR 和 OT 对研究范围内的 pH 值变化不敏感, 一直保持较高的去除率。可见, 不同种类抗生素污染物的降解受 pH 值的影响程度不同, 不同种类抗生素的去除机理也存在差异。

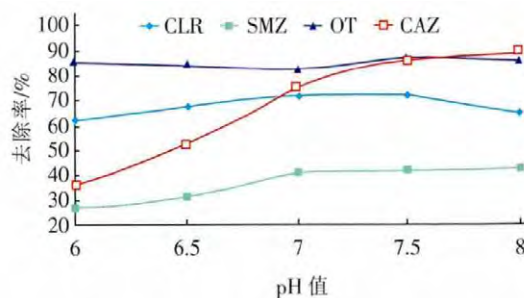


图 4 污染物去除效果随 pH 值的变化

Fig. 4 Change of removal efficiencies with pH

## 2.5 曝气对污染物去除效果的影响

曝气能给活性污泥中的好氧微生物提供氧气, 促进好氧微生物的生长, 增加对有机物的降解。改变单周期的曝气时间来控制曝气量, 考察了不同曝气量下对抗生素类污染物的去除率, 见图 5。OT 去除率随着曝气量的增加, 由 57% 上升到 90%, 变化较明显。对 CLR 和 SMZ 的去除率有小幅上升, 对 CAZ 的去除率则表现出波动, 没有明显的升高或降低。这表明 OT、CLR 和 SMZ 在好氧环境下能被较好地降解, CAZ 可能更依赖厌氧过程被去除, OT 的去除和好氧微生物的降解程度有更突出的关系。



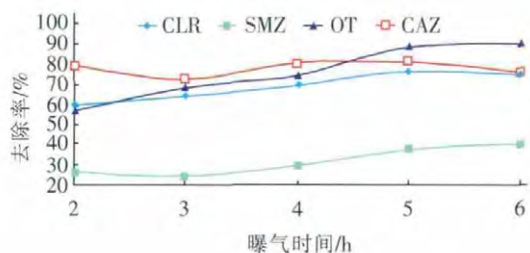


图5 污染物去除效果随曝气时间的变化

Fig. 5 Change of removal efficiencies with aeration time

### 3 结论

① 污水处理厂进水中克拉霉素、磺胺甲恶唑、土霉素和头孢他啶都有检出,现有的处理工艺对克拉霉素和土霉素有较高去除率,对磺胺甲恶唑和头孢他啶的去除率都较低。

② 在模拟 SBR 污水处理系统中,随着 SRT 的增加,对 CAZ 的去除率有较稳步的上升,从 67% 上升到 90%,对 CLR、SMZ 和 OT 的去除率总体上升,但 SRT 在达到 10 d 以后,去除率趋于稳定。

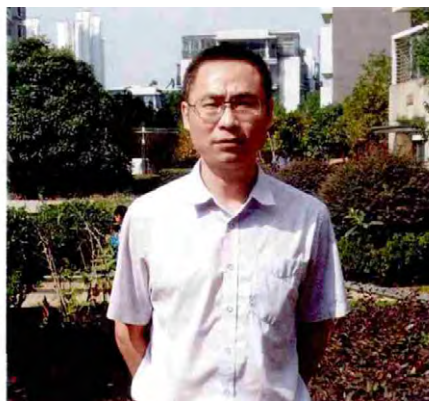
③ 在模拟 SBR 污水处理系统中,随着 HRT 的增加,4 种抗生素污染物的去除率呈上升趋势。OT 去除率维持在较高水平,随 HRT 的变化不大;其他 3 种抗生素污染物的去除率随着 HRT 的增加都有明显的上升。

④ 在模拟 SBR 污水处理系统中,CAZ 在偏碱性水中有较好的去除效果,SMZ 在 pH 值为 7~8 时有较高的去除率,CLR 和 OT 的去除率始终维持在较高水平。

⑤ 在模拟 SBR 污水处理系统中,OT 去除率随曝气量的增大而上升明显,CLR 和 SMZ 去除率有小幅上升,CAZ 的去除率则表现出波动,没有明显的升高或降低。

### 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] 殷小伟,强志民,袁伟伟,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 28(22): 22-26.
- [3] Peng X Z, Wang Z D, Kuang W X, et al. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China[J]. Science of the Total Environment 2006 371(1/3): 314-322.
- [4] Loganathan B, Phillips M, Mowery H, et al. Contamination profiles and mass loadings of macrolide antibiotics and illicit drugs from a small urban wastewater treatment plant[J]. Chemosphere 2009 75(2): 70-77.
- [5] 宋存义,汪翠萍,李晖. 污水处理中几种去除药物及个人护理用品方法的机理及效果比较[J]. 环境工程学报 2009 3(11): 1921-1930.
- [6] 刘冲,王满红,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 40(14): 153-156.
- [7] 王朋华,袁涛. 污水厂头孢类抗生素去除规律及潜在风险评估[J]. 上海交通大学学报 2010 44(11): 1550-1555.



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

E-mail: tubaohua800@sohu.com

收稿日期:2014-04-12