



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202103206

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

闫若凡, 陈经纬, 王允坤, 等. 好氧颗粒污泥负载纳米二氧化钛强化磺胺嘧啶降解的机制及性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2588-2597.

YAN Ruofan, CHEN Jingwei, WANG Yunkun, et al. Mechanisms and performance of enhanced sulfadiazine degradation by nano TiO₂-loaded aerobic granular sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2588-2597.

好氧颗粒污泥负载纳米二氧化钛强化磺胺嘧啶降解的机制及性能

闫若凡, 陈经纬, 王允坤, 王新华*

山东大学环境科学与工程学院, 青岛 266237

第一作者: 闫若凡(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 抗生素的降解。E-mail: yanruofan@mail.sdu.edu.cn

*通信作者: 王新华(1982—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: xinhuawang@sdu.edu.cn

摘要 抗生素在传统污水处理厂的去除效果有限, 基于此, 制备了一种将纳米二氧化钛(TiO₂)吸附在好氧颗粒污泥上的生物纳米材料, 该材料可以在不影响其他污染物去除性能的情况下提高废水中磺胺嘧啶(SDZ)类抗生素的降解, 并强化中间产物的进一步转化。结果表明, AGS对TiO₂的吸附满足伪二级吸附动力学, 得到的生物纳米材料结构稳定; 在TiO₂为20 mg·L⁻¹时吸附速率最快、对污泥内细胞和胞外聚合物影响较小; 用该材料降解含SDZ的模拟废水时, 紫外光照会促进生物纳米材料中异养菌的活性, 提高耗氧有机污染物、SDZ及其中间产物对氨基苯磺酸的去除率, 10 h内SDZ平均降解速率可达0.97 mg·(L·h)⁻¹。以上获得的新型生物纳米材料可为抗生素废水的处理提供新的技术选择。

关键词 好氧颗粒污泥; 纳米二氧化钛; 磺胺嘧啶; 生物降解; 光催化

抗生素被广泛的应用于医疗、畜牧业、农作物养殖等方面。抗生素的大量使用会导致其在环境中积累, 并在城市污水处理厂中被检测到^[1-2]。由于抗生素具有生物毒性, 故其对生物降解具有很高的抗性^[3]。这导致含有抗生素的医疗废水、生活废水等排放至污水处理厂却无法得到高效的去除, 危害着生态以及人类健康^[4-6]。

光催化技术可用于抗生素的强化去除, 但也存在降解不彻底、反应不易控制、能耗较高等缺点^[7]。因此, 在难降解废水处理中, 常将光催化作为前处理, 提高废水可生化性, 并与生物法耦合, 提高污染物的生化降解效率。LI等^[8]将TiO₂负载在改进的多孔载体上, 以提高三氯苯酚的降解, 三氯苯酚通过吸附、光降解、光催化和生物降解4个途径得到去除。ZHOU等^[9]通过将Er³⁺:YAIO₃/TiO₂负载到多孔载体上, 将光催化与生物降解耦合, 提高了含酚废水的降解效率。DING等^[10]选择紫外光催化对含有抗生素的废水进行预处理, 发现光催化有助于分解抗生素中的主要官能团以消除其抗菌活性, 有利于后续生物处理。FU等^[11]成功将TiO₂附着在载体表面并通过光催化协同去除水体中的异味物质2-甲基异冰片和土臭素, 发现该系统能保持较好的去除效率

收稿日期: 2021-03-30; 录用日期: 2021-05-21

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51778344, 51878389, 22076101); 山东省杰出青年基金资助项目(ZR2020JQ24); 山东大学基本科研业务费专项资金资助项目(2018JC013)

和稳定性。然而, 目前该领域仍然存在一些待解决的问题。例如, 光催化剂在载体表面的高效附着、光催化对生物毒性作用、光催化与生物降解耦合后对污染物的去除途径和机理等。

好氧颗粒污泥 (aerobic granular sludge, AGS) 是由微生物、胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS)、无机盐等聚集而成的生物聚集体。其内部环境相对稳定、菌落丰富, 在处理难降解废水时具有一定的优势。HUANG 等^[12] 利用 AGS 与光催化相结合处理染料废水, 染料通过 AGS 吸附、脱附后在自净洗脱液中光解。鉴于 AGS 较强的吸附能力, 且其紧凑的颗粒结构能为内部微生物提供很高的保护, 将纳米二氧化钛 (TiO_2 P25) 负载到 AGS 表面制备生物纳米材料, 通过表面光催化与内部生物降解耦合, 有望强化抗生素的降解。本研究综合考虑吸附动力学和负载 TiO_2 对 AGS 内生物活性等方面的影响, 确定了最佳 TiO_2 负载量; 考察了该生物纳米材料对磺胺类抗生素磺胺嘧啶 (sulfadiazine, SDZ) 的降解性能, 并通过检测磺胺嘧啶及中间产物, 确定了降解途径。

1 实验材料与方法

1.1 AGS 的培养

实验的接种污泥取自污水处理厂二沉池, 在序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 中以模拟废水培养 AGS。SBR 主体为内径 8 cm、高 100 cm 的有机玻璃, 工作体积为 4 L。反应周期为 4 h, 包括进水 12 min、曝气 210 min、沉淀加出水 18 min, 体积交换率为 50%。曝气阶段空气通过曝气泵从底部微孔曝气头通入, 并用气体转子流量计维持气体流速在 $0.25\sim 0.30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

SBR 中初始混合液污泥质量浓度 (mixed liquor suspended solid, MLSS) 约为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。模拟废水的具体组分如下: $641 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ 、 $469 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $191.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 、 $23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 、 $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$ 、 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 微量元素。其中微量元素包括 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 、 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 和 $116 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。模拟废水中碳氮比为 100:5, NaHCO_3 将进水 pH 控制在 7.1~7.9。反应器在室温下 (约为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$) 运行长达 160 d, 以使污泥达到性能稳定。培养后的 AGS 粒径在 1~5 mm, MLSS 约为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合液挥发性悬浮固体质量浓度 (mixed liquor volatile suspended solids, MLVSS) 与 MLSS 的比值在 0.8 左右, 污泥体积指数 (sludge volume index, SVI) 为 $37 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, COD 以及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均达 97% 以上。

1.2 吸附实验及脱附实验

选择 TiO_2 P25 为光催化剂, 在 4 个锥形瓶中分别加入 MLSS 约为 $1.42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AGS。初始 TiO_2 质量浓度分别为 10、20、50、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行 AGS 上 TiO_2 的吸附动力学实验。吸附动力学实验完成后, 将污泥用去离子水清洗后恢复至原体积, 在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡进行 24 h 的脱附实验并检测水相中的 TiO_2 。

通过吸附动力学分析吸附机理, 采用伪一级动力学方程 (式 (1))、伪二级动力学方程 (式 (2)) 分别对不同质量浓度 TiO_2 的吸附实验数据进行拟合^[13]。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中: t 为时间, h; k_1 为伪一级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$; k_2 为伪二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$; q_e 和 q_t 分别为平衡状态和 t 时的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3 反应装置的运行

为了探究光照条件对附着 TiO₂ 后的生物纳米材料性能的影响,并考察其对 SDZ 的降解性能和途径,进行了一系列批实验。实验所用废水初始 COD 值为 500 mg·L⁻¹, NH₄⁺-N 质量浓度为 35 mg·L⁻¹, 并按照 SBR 内污泥培养条件加入其他元素组分, MLSS 为 5 g·L⁻¹。反应器上方布置紫外灯, 功率为 10 W, 波长 254 nm。

在 100 mL 的烧杯中, 研究不同光照条件对生物纳米材料微生物活性的影响。设置不同光照模式: (I) 紫外光照射 0 h+可见光照射 4 h; (II) 紫外光照射 1 h+可见光照射 3 h; (III) 紫外光照射 2 h+可见光照射 2 h。设置不同紫外光照射时间: 分别设置 0、1、2 h 的紫外光照射时间进行实验。通过调节紫外光源距离调整光照强度, 分别为 0、0.3、0.45 mW·cm⁻²。

在工作体积为 1 L 的有机玻璃反应器内探究 SDZ 的降解途径以及降解产物。选用没有被 TiO₂ 负载的原始 AGS 和以 20 mg·L⁻¹ TiO₂ 负载的 AGS (T-AGS), 进行 8 组 10 h 的批实验, 分别为: AGS 在紫外光下运行 A 组; AGS 在可见光下运行 B 组; T-AGS 在紫外光下运行 C 组; T-AGS 在可见光下运行 D 组; 不添加 AGS 和 T-AGS 在紫外光下运行 E 组; 不添加 AGS 和 T-AGS 在可见光下运行 F 组; AGS 加 NaN₃ 可见光下运行 G 组; T-AGS 加 NaN₃ 可见光下运行 H 组。

1.4 分析方法

COD、NH₄⁺-N、MLSS 和 MLVSS 均采用标准方法^[14]测定。扫描电镜根据参考方法^[15]制备样品。EPS 采用加热提取法^[16]并采用 Lowry 法^[17]和苯酚-硫酸法^[18]对样品进行测定。TiO₂ 的浓度采用紫外分光光度法进行测定^[19]。死活细胞分析利用激光共聚焦显微镜进行观察^[20]。污泥比耗氧速率 (specific oxygen uptake rate, SOUR) 的测定参考 LIU 等^[21]的方法。SDZ 及中间产物使用高效液相色谱 (HPLC, Shimadzu, LC-20AT) 测定, 流动相使用体积比为 25:75 的乙腈和超纯水溶液, 并用乙酸调节 pH 至 4.0, 流速 1 mL·min⁻¹, 检测波长 269 nm。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 的吸附与脱附

对 AGS 吸附负载 TiO₂ 的过程进行了动力学拟合。伪一级动力学拟合结果分别以 t 和 $\lg(q_e - q_t)$ 为横、纵坐标作图, 计算 30 °C 下不同 TiO₂ 初始浓度下的 k_1 和 q_e 。结果如图 1(a) 和表 1 所示。伪一级动力学方程的拟合情况较差, 可决系数低; 伪二级动力学拟合中不同浓度 TiO₂ 吸附实验对应的 R^2 均大于 0.99, 远高于伪一级模型的拟合结果。考虑到模型拟合和实验观察到的吸附能力之间的良好一致性以及较高的可决系数, 说明 TiO₂ 在 AGS 上的吸附反应较符合伪二级动力学模型。该动

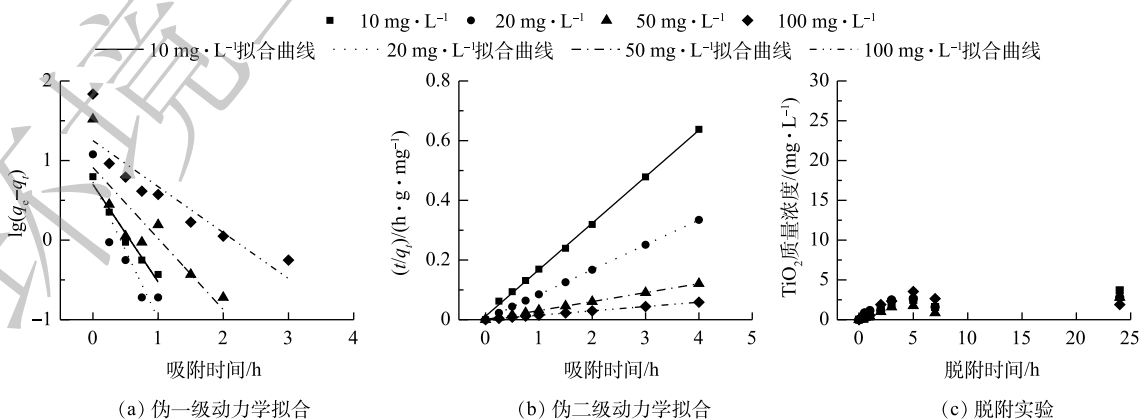


图 1 不同 TiO₂ 初始浓度下 AGS 的吸附及脱附

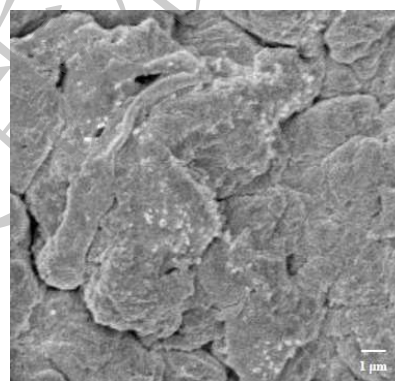
Fig. 1 Adsorption and desorption on AGS at different initial TiO₂ concentrations

表 1 AGS 上纳米 TiO₂ 的附动力学方程拟合参数Table 1 Adsorption kinetic fitting parameters for TiO₂ on AGS

TiO ₂ /(mg·L ⁻¹)	q _{e,exp} /(mg·g ⁻¹)	伪一级动力学			伪二级动力学		
		k ₁ /(g·(mg·h) ⁻¹)	q _{e,cal} /(mg·g ⁻¹)	R ²	k ₂ /(g·(mg·h) ⁻¹)	q _{e,cal} /(mg·g ⁻¹)	R ²
10	6.27	2.82	5.01	0.95	2.07	6.42	1.00
20	11.96	3.95	5.37	0.79	5.63	12.01	1.00
50	33.10	2.06	8.18	0.72	1.30	33.27	1.00
100	68.38	1.33	17.80	0.79	0.35	68.82	1.00

力学模型包括表面吸附、颗粒内扩散和液膜扩散等吸附过程,能够全面地反映 AGS 吸附 TiO₂ 的动力学过程机制。在最初的 0.5 h 内, TiO₂ 的吸附速率很快,随着反应的进行,吸附位点也越来越少,随后达到吸附平衡。投加量为 20 mg·L⁻¹ 的 TiO₂ 拥有最快的伪二级动力学吸附速率。

为了研究负载后的 TiO₂ 是否会随着反应的运行而从 AGS 上脱附,从而影响后续实验,故开展了 24 h 的脱附实验。由图 1(c) 可知,负载 10、20、50、100 mg·L⁻¹ TiO₂ 的 AGS 在 24 h 振荡后几乎没有发生 TiO₂ 脱附,脱附反应可以忽略不计。这说明本实验制备的生物纳米材料可以在反应器中长期运行。对负载 20 mg·L⁻¹ TiO₂ 后的 AGS 进行 SEM 分析。由图 2 可以看出, TiO₂ 在 AGS 的表面比较清晰,大部分呈球形颗粒。有些模糊的部分可能是因为被颗粒表面 EPS 所包裹所致。

图 2 负载 20 mg·L⁻¹ TiO₂ 后 AGS 的 SEM 图Fig. 2 SEM images of AGS after loading 20 mg·L⁻¹ TiO₂

2.2 负载 TiO₂ 对生物的影响

为了观察负载的 TiO₂ 对 AGS 内细胞生物的影响,对 AGS 吸附 TiO₂ 12 h 后切片观察死活细胞分布。图 3(a) 和图 3(b) 分别是在 20 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹ TiO₂ 条件下制备的生物纳米材料,其中绿色代表活细胞,红色代表死细胞。结果表明,AGS 最外侧的细菌受到严重影响,这可能是由于纳米颗粒引起微生物的氧化损伤,从而导致细胞膜失去完整性^[22]。前述吸附动力学研究表明, TiO₂ 在 AGS 上的吸附包括颗粒内部扩散,所以 AGS 内部的微生物也会受到影响^[20]。与 20 mg·L⁻¹ 相比,在负载 100 mg·L⁻¹ TiO₂ 的 AGS 内部微生物受到的伤害成都明显增加,颗粒内外大量细胞已经死亡。

EPS 是 AGS 的重要组成部分,对 AGS 的结构稳定起着重要的作用^[23]。如图 4 所示,原始 AGS 中蛋白质 (protein, PN) 和多糖 (polysaccharide, PS) 含量分别为 19.7 mg·g⁻¹ 和 8.8 mg·g⁻¹。随着 TiO₂ 质量浓度的增加,污泥内 PN 和 PS 逐渐减少。当初始 TiO₂ 投加量为 50 mg·L⁻¹ 时,PN 和 PS 含量已经显著下降到 13.8 mg·g⁻¹ 和 6.3 mg·g⁻¹。EPS 能够保护细胞,减少外界有毒有害物质的影响,在较低的 EPS 含量下,其保护作用逐渐减弱。这可能是图 3 中 100 mg·L⁻¹ TiO₂ 投加量下制备的生物纳米材料内部死细胞明显增加的原因所在。同时 EPS 的减少对 AGS 的结构稳定性造成影响,同样会增加微生物与 TiO₂ 的接触,对微生物活性产生抑制^[24]。综合 AGS 对 TiO₂ 的吸附动力学结果和 TiO₂ 对 AGS 细胞和 EPS 的影响,本实验选择 20 mg·L⁻¹ TiO₂ 条件下制备的生物纳米材料进行后续研究。

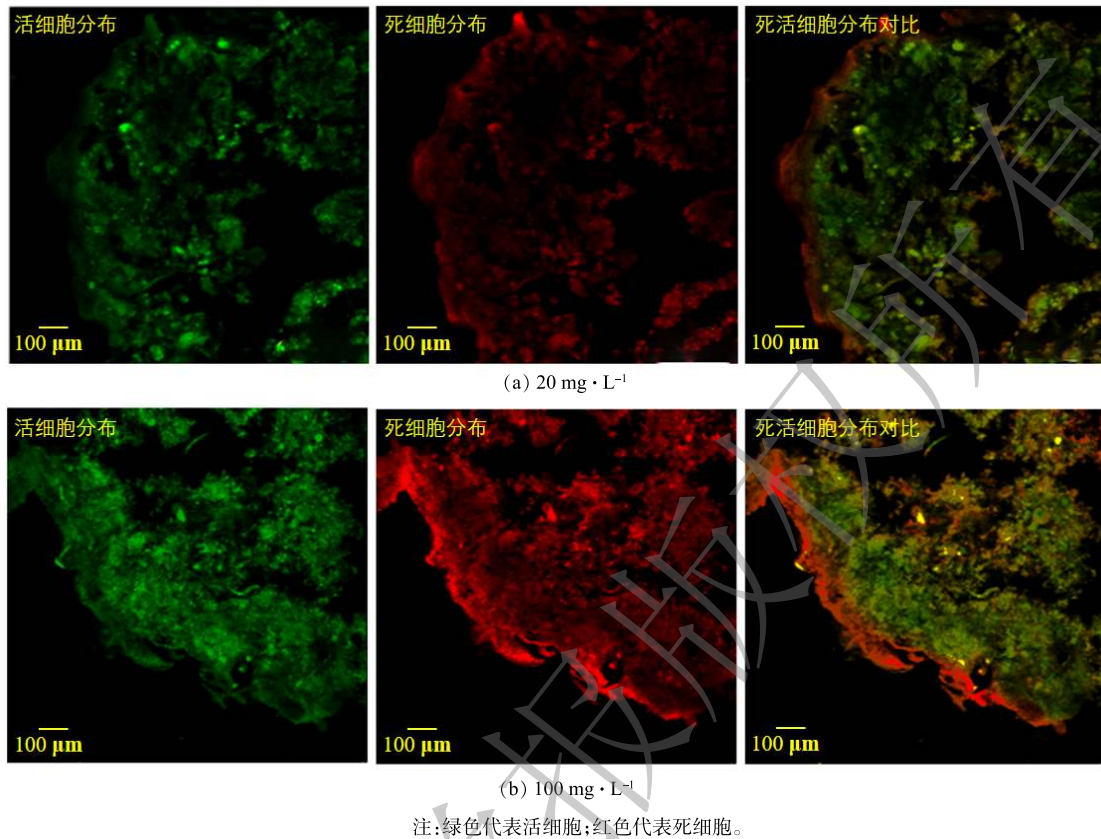


图 3 不同质量浓度 TiO_2 对污泥细胞的影响
 Fig. 3 Effect of different concentrations of TiO_2 on AGS

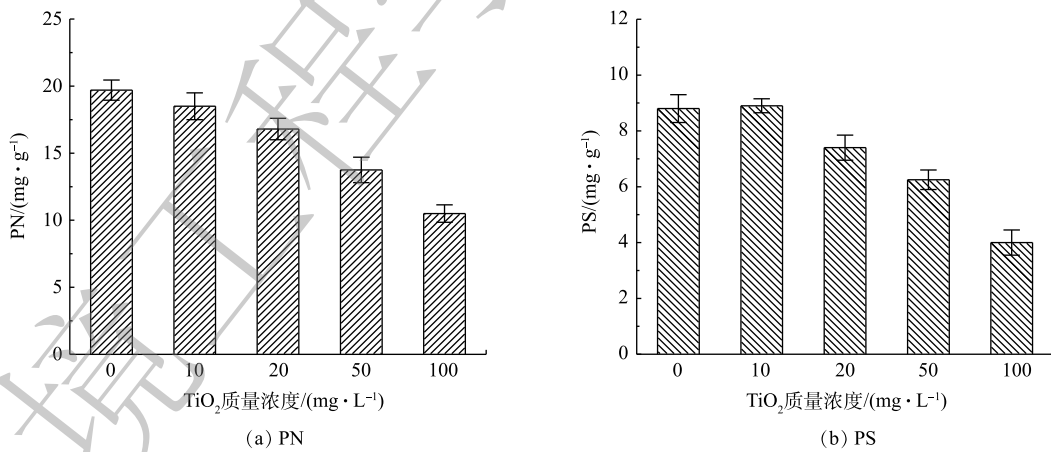


图 4 不同 TiO_2 质量浓度对污泥 EPS 的影响

Fig. 4 Effect of different concentrations of TiO_2 on the EPS in AGS

2.3 光照条件对 AGS 的影响

图 5 所示为不同光照条件对负载 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 的 AGS (T-AGS) 活性的影响。分别对异养菌 (heterotrophic bacteria, HB) 及氨氧化菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 的 SOUR 进行了测定。由图 5(a) 可知, 从不同光照模式下 SOUR 的变化情况来看, 模式 I(紫外光照射 0 h+可见光照射 4 h) 中 HB 的 SOUR 最低、AOB 的活性最高; 在模式 II(紫外光照射 1 h+可见光照射 3 h) 和模式 III(紫外光照射 2 h+可见光照射 2 h) 中, 引入紫外光照射提高了 HB 活性, 但对 AOB 活性有一定的抑制作用。

图 5(b) 中仅有紫外光照射时的实验结果也验证了紫外光对 HB 活性的促进和对 AOB 活性的抑制作用。另外, 与图 5(a) 中模式 III(紫外光照射 2 h+可见光照射 2 h) 相比, 图 5(b) 中仅有紫外光照射 2 h 后 AOB 的 SOUR 略有提高。这可能是由于经紫外光照射后的 AOB 在可见光光照下发生了光复活性, 例如酶促 DNA 修复使紫外光下造成的阻碍基因正常复制的二聚体裂开, 损伤的细胞自我恢复活性使 SOUR 回升^[25]。进一步研究了不同紫外光光强对 T-AGS 中 SOUR 的影响。如图 5(c) 所示, 在 $0.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强下, T-AGS 中 HB 和 AOB 的活性均有小幅上升; 而将紫外光光强提升至 $0.45 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 虽然 HB 活性有所提高, 但 AOB 活性受到抑制。因此, 后续实验中选择 $0.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照强度。

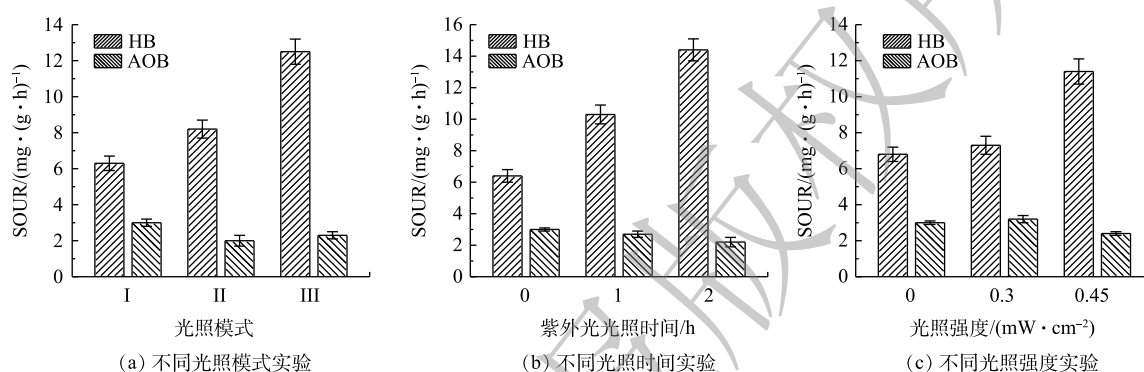


图 5 不同光照条件下 HB 及 AOB 的 SOUR

Fig. 5 Effect of different illumination conditions on the SOUR of HB and AOB

2.4 SDZ 降解途径及产物

在探究 SDZ 降解途径以及降解产物的批实验中, 首先对 10 h 后反应器中剩余的耗氧有机物 (以 COD 计) 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度进行测定, 以探究制备的 T-AGS 是否会影响常规污染物的去除, 结果如图 6 所示。A 组和 B 组分别为普通 AGS 在紫外光和可见光下运行, 其对 COD 的去除率分别为 66% 和 58%, 说明紫外光照射时普通 AGS 内 HB 活性有所增加。B 组和 D 组 (T-AGS 在可见光下运行) 中 COD 值相近, 表明负载 TiO_2 对 T-AGS 的耗氧有机污染物去除性能没有明显影响。与 A 组相比, C 组 (T-AGS 在紫外光下运行) 中耗氧有机污染物 (以 COD 计) 去除率显著提升, 达到 81%, 说明紫外光催化显著提高了耗氧有机污染物的降解。不添加 AGS 和 T-AGS 的 E 组 (紫外光下运行) 和 F 组 (可见光下运行), 以及添加 NaN_3 进行微生物灭活组 G 和组 H 中耗氧有机污染物几乎不

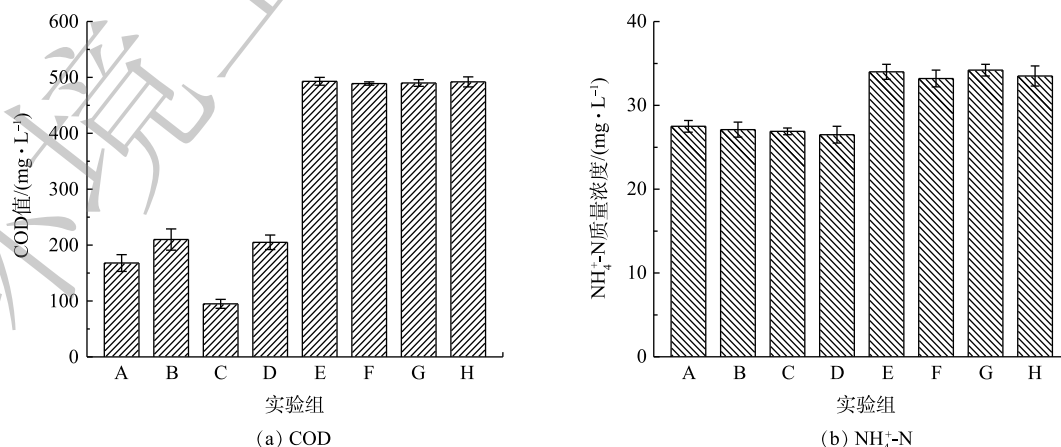


图 6 批实验结束时污染物的浓度情况

Fig. 6 Concentration of pollutants at the end of batch experiments

通过光照和吸附去除。图 6(b) 是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除情况, A、B、C 及 D 组对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均为 23% 左右, 负载 TiO_2 和紫外光光照对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的影响较小。而无生物活性的 E、F、G 及 H 组中几乎没有 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解。上述结果表明, 与原始 AGS 相比, T-AGS 对于耗氧有机污染物(以 COD 计)以及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除没有抑制作用; 相反, 由于紫外光刺激了 HB 的活性, COD 的去除率有所提高。

图 7 显示了各实验组中 SDZ 及其中间产物的质量浓度随时间的变化情况。B 组在可见光下运行的普通 AGS 和 D 组 T-AGS 几乎无法降解 SDZ(图 7(a)), 这是由于 SDZ 具有生物毒性, 其无法诱导生物体内的相应酶或辅因子对 SDZ 进行生物降解^[26]。F 组是不添加 AGS 和 T-AGS 在可见光下运行的反应, 表明 SDZ 几乎不被可见光光解。G 组和 H 组由于加入 NaN_3 进行生物失活, AGS 与 T-AGS 在前 0.5 h 内通过物理吸附去除了 1 mg 左右的 SDZ, 随后达到吸附平衡, SDZ 不再减少。由图 7(b) 可见, 在紫外光照射下, A、C 和 E 组内 SDZ 质量浓度随时间逐渐降低, 在 10 h 内 SDZ 的平均降解速率分别为 0.73、0.97、0.57 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 。不添加生物物质的 E 组内 SDZ 可以在紫外光照射下得到少量降解, 而在 A 组中由于紫外光刺激提高了普通 AGS 中 HB 的生物活性, 使得 SDZ 去除率稍有提升。T-AGS 在紫外光照射下具有最好的 SDZ 降解效果, 这是由于负载在颗粒表面的 TiO_2 在紫外光下生成了羟基自由基, 因而加速了 SDZ 的降解。

图 7(c) 和图 7(d) 是对 SDZ 降解过程中可能的中间产物(氨基苯磺酸(4-ABS)和 2-氨基嘧啶(2-AP))进行了检测。在 SDZ 降解过程中, 由于苯环和嘧啶环之间相连的磺酰胺基团中的 S 与 N 之间的化学键断裂而分离, 分别形成 4-ABS 和 2-AP。4-ABS 在 SDZ 降解初期生成量较大, 而后逐渐降

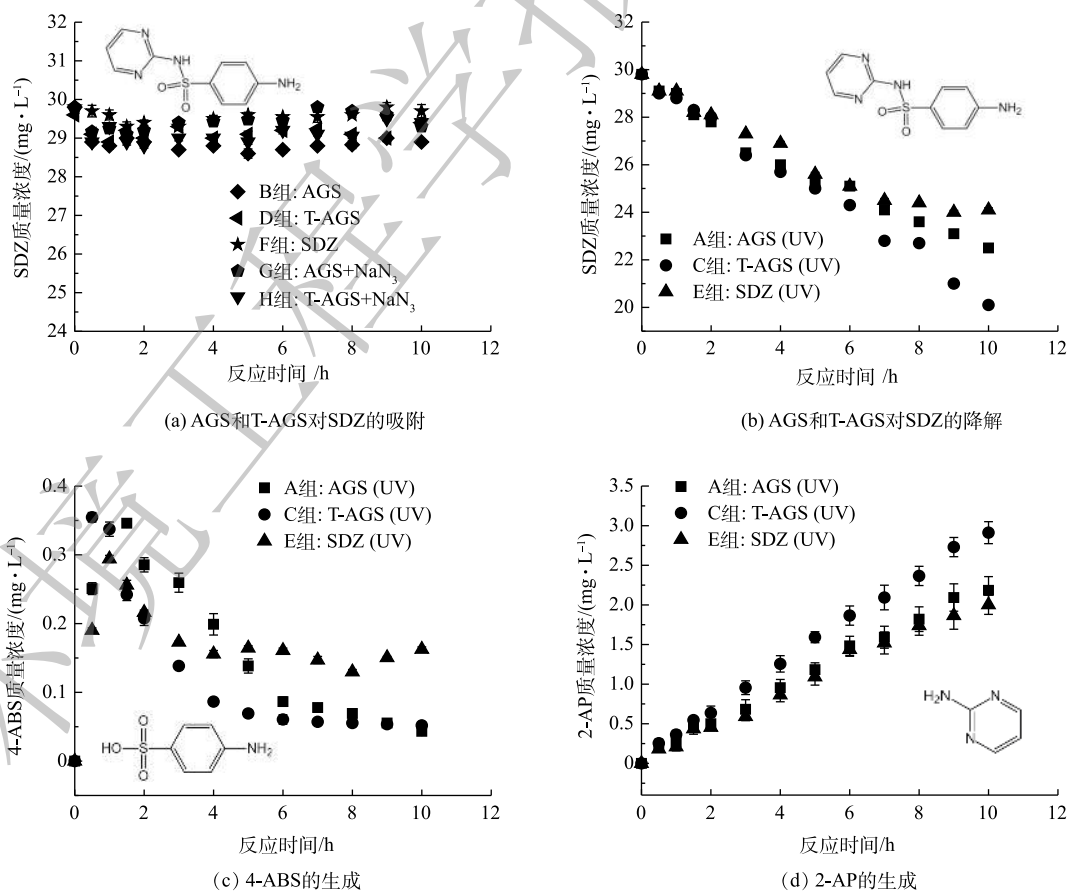


图 7 AGS 和 T-AGS 对 SDZ 吸附、降解及中间产物生成的对比

Fig. 7 Comparison of adsorption, biodegradation, and intermediate products of SDZ by AGS and T-AGS

低。这可能是由于 4-ABS 不稳定, 被微生物或紫外光进一步降解, 且其降解速率大于 SDZ 降解生成 4-ABS 的速率, 导致其无法在体系内积累。添加生物质的 A 组及 C 组中 4-ABS 的积累明显少于 E 组。这说明生物降解对于 4-ABS 去除的重要性, 也证明了生物与光催化相结合更有助于 SDZ 及中间产物的去除。相比之下, 2-AP 更不易被进一步降解, 其质量浓度不断积累, 表明 2-AP 无法被微生物利用且紫外照射下较稳定。2-AP 具有较强的毒性, 通过羟基化反应使其进一步转化^[27], 或可通过高锰酸钾氧化为 2-硝基嘧啶, 以降低其生物毒性^[28]。

3 结论

1) 利用 AGS 吸附 TiO₂ 制备了稳定性较好的新型生物纳米材料, AGS 对 TiO₂ 的吸附过程符合伪二级动力学。

2) 综合考虑吸附动力学和负载 TiO₂ 对 AGS 内生物活性等方面的影响, 确定了最佳 TiO₂ 负载量为 20 mg·L⁻¹。

3) 0.3 mW·cm⁻² 强度的紫外光会促进 T-AGS 中 HB 的活性, 提高对耗氧有机污染物 (以 COD 计) 的去除率, 且不会对 AOB 及 NH₄⁺-N 的去除造成较大的影响。

4) 紫外光照射促进了 T-AGS 对 SDZ 的降解及其中间产物的去除, 中间产物中 4-ABS 易被进一步降解, 而 2-AP 较为稳定。

参 考 文 献

- [1] KUMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment: A review-part I[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-434.
- [2] TERNES T A, PRASSE C, EVERSLOH C L, et al. Integrated evaluation concept to assess the efficacy of advanced wastewater treatment processes for the elimination of micropollutants and pathogens[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 308-319.
- [3] JIA A, WAN Y, XIAO Y, et al. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 387-394.
- [4] KUMMERER K, HENNINGER A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent[J]. *Clinical Microbiology and Infection*, 2003, 9(12): 1203-1214.
- [5] PETRIE B, BARDEN R, KASPRZYK-HORDERN B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring[J]. *Water Research*, 2015, 72: 3-27.
- [6] LIENERT J, GÜDEL K, ESCHER B I. Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(12): 4471-4478.
- [7] LIU C, NANABOINA V, KORSHIN G V, et al. Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5235-5246.
- [8] LI G, PARK S, KANG D W, et al. 2, 4, 5-trichlorophenol degradation using a novel TiO₂-coated biofilm carrier: Roles of adsorption, photocatalysis, and biodegradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8359-8367.
- [9] ZHOU D, XU Z, DONG S, et al. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for degrading phenol using different light types: Visible light vs UV light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 7776-7783.
- [10] DING Y, JIANG W, LIANG B, et al. UV photolysis as an efficient pretreatment method for antibiotics decomposition and their antibacterial activity elimination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122321.

- [11] FU S, ZHAO X, ZHOU Z, et al. Effective removal of odor substances using intimately coupled photocatalysis and biodegradation system prepared with the silane coupling agent (SCA)-enhanced TiO₂ coating method[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116569.
- [12] HUANG X, WEI D, YAN L, et al. High-efficient biosorption of dye wastewater onto aerobic granular sludge and photocatalytic regeneration of biosorbent by acid TiO₂ hydrosol[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(27): 27606-27613.
- [13] BOPARAI H K, JOSEPH M, O'CARROLL D M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 458-465.
- [14] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed[J]. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005.
- [15] MILFERSTEDT K, KUO-DAHAB W C, BUTLER C S, et al. The importance of filamentous cyanobacteria in the development of oxygenic photogranules[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 17944.
- [16] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1022-1030.
- [17] LOWRY O, ROSEBROUGH N, FARR A L, et al. Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1951, 193(1): 265-275.
- [18] ZHU Y, ZHANG Y, REN H Q, et al. Physicochemical characteristics and microbial community evolution of biofilms during the start-up period in a moving bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180: 345-351.
- [19] JING H, MEZGEBE B, ALY HASSAN A, et al. Experimental and modeling studies of sorption of ceria nanoparticle on microbial biofilms[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 109-117.
- [20] GU L, LI Q, QUAN X, et al. Comparison of nanosilver removal by flocculent and granular sludge and short- and long-term inhibition impacts[J]. *Water Research*, 2014, 58: 62-70.
- [21] LIU R T, WANG X H, ZHANG Y, et al. Optimization of operation conditions for the mitigation of nitrous oxide (N₂O) emissions from aerobic nitrifying granular sludge system[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(10): 9518-9528.
- [22] ZHENG X Y, LU D, CHEN W, et al. Response of aerobic granular sludge to the long-term presence of CuO NPs in A/O/A SBRs: nitrogen and phosphorus removal, enzymatic activity, and the microbial community[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18): 10503-10510.
- [23] WANG X, SHEN J, KANG J, et al. Mechanism of oxytetracycline removal by aerobic granular sludge in SBR[J]. *Water Research*, 2019, 161: 308-318.
- [24] KANG A J, BROWN A K, WONG C S, et al. Variation in bacterial community structure of aerobic granular and suspended activated sludge in the presence of the antibiotic sulfamethoxazole[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 322-328.
- [25] FAGHIHZADEH F, ANAYA N M, HADJERES H, et al. Pulse UV light effect on microbial biomolecules and organic pollutants degradation in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 677-683.
- [26] TRAN N H, URASE T, NGO H H, et al. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 721-731.
- [27] WANG L, YOU L, ZHANG J, et al. Biodegradation of sulfadiazine in microbial fuel cells: Reaction mechanism, biotoxicity

removal and the correlation with reactor microbes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 402-411.

- [28] YANG J F, HE M, WU T F, et al. Sulfadiazine oxidation by permanganate: Kinetics, mechanistic investigation and toxicity evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 56-65.

(责任编辑: 曲娜)

Mechanisms and performance of enhanced sulfadiazine degradation by nano TiO₂-loaded aerobic granular sludge

YAN Ruofan, CHEN Jingwei, WANG Yunkun, WANG Xinhua*

School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China

*Corresponding author, E-mail: xinhuaawang@sdu.edu.cn

Abstract The removal effect of antibiotics in conventional wastewater treatment plants is limited. In this study, we prepared a new biological nanomaterial by loading nano titanium dioxide (TiO₂) onto aerobic granular sludge (AGS). This biological nanomaterial could improve the degradation of sulfadiazine (SDZ) and facilitate the further conversion of intermediate products without affecting the system performance. The experimental results showed that the adsorption of TiO₂ on AGS was fitted with pseudo-second-order kinetics model and the structure of the prepared biological nanomaterial was stable. At TiO₂ of 20 mg·L⁻¹, the fastest adsorption rate occurred, and the TiO₂ had a minor negative effect on cell viability and extracellular polymeric substances. The UV light could promote the activity of heterotrophic bacteria in biological nanomaterials, and improve the removal of COD, SDZ and SDZ intermediate products (4-ABS), and the average degradation rate could reach 0.97 mg·(L·h)⁻¹ in 10 hours. The nanomaterial provides a new technical choice for antibiotic wastewater treatment.

Keywords aerobic granular sludge; nano titanium dioxide; sulfadiazine; biodegradation; photocatalytic