

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017071305

杨腾飞, 张小寒, 黄铄淇, 等. 磺胺甲恶唑和甲氧苄啉对生物脱氮过程的影响规律[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 471-479.

YANG Tengfei, ZHANG Xiaohan, HUANG Shuoqi, et al. Effect of sulfamethoxazole and trimethoprim on biological nitrogen removal [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 471-479.

磺胺甲恶唑和甲氧苄啉对生物脱氮过程的影响规律*

杨腾飞¹ 张小寒¹ 黄铄淇¹ 许艺凡¹ 莫耀钧¹ 招思丽¹ 任源^{1,2,3**}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006;
3. 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广州, 510006)

摘 要 近年来, 滥用抗生素对环境 and 人类健康的潜在危害引起了广泛的关注. 生物脱氮是废水处理系统中的重要组成部分, 抗生素的大量存在影响了水中含氮污染物的高效去除. 本文以磺胺甲恶唑 (SMX) 和甲氧苄啉 (TMP) 为例, 探究了这两种抗生素单独作用和混合存在时对生物脱氮的影响, 以及脱氮过程中抗生素自身的降解情况. 结果显示, 在硝化过程中, 暴露 48 h 的条件下, TMP 和 SMX 对硝化过程的抑制作用随其浓度的增大而增强, 并且 TMP 和 SMX 混合作用时对硝化过程的抑制比单独作用时明显增强, SMX 和 TMP 分别单独作用和混合存在时, 对污泥的氨氧化最大抑制率分别为 42.1%、55.2% 和 64.0%. 在反硝化过程中, TMP 通过影响硝态氮还原为亚硝态氮的过程, 对反硝化产生明显的抑制作用. 此外, 在脱氮过程中, SMX 和 TMP 自身会被微生物降解, 在硝化过程中 SMX 比 TMP 更容易被降解, 而在反硝化过程中 TMP 比 SMX 更容易被降解.

关键词 硝化, 反硝化, 磺胺甲恶唑, 甲氧苄啉, 降解.

Effect of sulfamethoxazole and trimethoprim on biological nitrogen removal

YANG Tengfei¹ ZHANG Xiaohan¹ HUANG Shuoqi¹ XU Yifan¹
MO Yaojun¹ ZHAO Sili¹ REN Yuan^{1,2,3**}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China;
2. The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou, 510006, China; 3. The Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: In recent years, the potential harm of antibiotics abuse to environment and human health has triggered wide concern. Biological nitrogen removal is an important process in wastewater treatment system, and the large amount of antibiotics in the influent of sewage treatment plant may affect the efficient removal of total nitrogen in wastewater. In this paper, the effects of antibiotics on biological nitrogen removal and the degradation of antibiotics were investigated with sulfamethoxazole (SMX) and trimethoprim (TMP) as representative antibiotics. The results showed that the inhibition of TMP and SMX on nitrification was enhanced with their concentration under the condition of 48 h exposure in the nitrification process. Moreover, the inhibition on nitrification by the mixture of SMX and TMP was significantly enhanced compared to that of the individual one, and the maximum inhibition rates of ammonia oxidation were 42.1% (TMP), 55.2% (SMX), and 64% (TMP and SMX) respectively. In the denitrification process, TMP had a significant inhibitory effect via

2017 年 7 月 13 日收稿 (Received: July 13, 2017).

* 广州市科技计划项目 (201707010158) 资助.

Supported by Guangzhou Science and Technology Plan Projects (201707010158).

** 通讯联系人, Tel: 13808847210, E-mail: ceyren@scut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13808847210, E-mail: ceyren@scut.edu.cn

inhibiting the process of nitrate reduction to nitrite. In addition, SMX and TMP themselves were degraded by microorganisms in the process of nitrogen removal. SMX was more susceptible to degradation in nitrification than TMP. In contrast, TMP was more susceptible to degradation than SMX in the denitrification process.

Keywords: nitrification, denitrification, SMX, TMP, degradation.

抗生素是一类由微生物或高等动植物在新陈代谢过程中产生的具有抗病原体或其它活性的一类次级代谢产物,能干扰其它细胞发育,被广泛应用于人类医药、兽用药品和家禽饲养中^[1-5].全世界抗生素的年消费量约为 1×10^5 — 2×10^5 t^[6],其中 30%—90% 未经代谢就直接排放到环境中^[7].据资料显示,近几年我国已经成为世界上最大的抗生素原料生产国^[8],抗生素的滥用情况严重,我国药物处方中抗生素占 70%,远超西方国家的 30%^[9].2013 年,通过对我国常见的 36 种抗生素进行市场调查研究,发现我国抗生素使用总量为 9.27 万吨,约有 5.40 万吨抗生素通过人畜排泄物排出,最终有 5.38 万吨进入环境^[10].近年来自然水体中抗生素的含量呈逐年增长的趋势^[3,11],抗生素的生产和使用对水体造成的污染不容忽视.而目前的污水处理设施不能有效去除抗生素^[9,12-14],导致其被不断释放到水生生态系统中,对生态可持续发展和人类健康构成了严重威胁.

磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX)和甲氧苄啶(trimethoprim, TMP)是两种常见的含氮抗生素,在临床上通常会被配伍联用以增强抑菌效果.这两种药物在使用后进入自然水体中常与硝态氮、亚硝态氮等含氮污染物共存^[15].在废水处理系统中,硝化和反硝化是生物脱氮过程的两个重要步骤^[11,16],但到目前为止,关于抗生素对生物脱氮过程影响的报道仍然较少.Huang 等^[17]通过构建模型考察了磺胺吡啶、磺胺多辛、磺胺二甲嘧啶等 10 种磺胺类药物对活性污泥系统硝化过程的影响,发现磺胺类药物对硝化过程的抑制作用与其取代基的结构特征密切相关.Ahmad 等^[18]对地下水中抗生素抑制反硝化过程的研究发现,经过 7 d 的接触,磺胺二甲嘧啶和金霉素对反硝化过程均有不同程度的抑制.目前,大多数研究仍集中在单种抗生素对硝化或者反硝化过程的影响,并未考察多种抗生素共存时对生物脱氮过程的影响.

本研究旨在探讨两种广谱抗生素——磺胺甲恶唑和甲氧苄啶在单独存在和混合作用的情况下,对废水处理系统中活性污泥硝化和反硝化脱氮过程的影响,以及在生物脱氮过程中抗生素自身的降解情况,以期为废水处理系统的稳定高效生物脱氮和抗生素去除提供合理的依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验药品和培养液

SMX (CAS#723-46-6, $C_{10}H_{11}N_3O_3S$, 纯度 >99%) 和 TMP (CAS#738-70-5, $C_{14}H_{18}N_4O_3$, 纯度 >99%) 购于中国上海安谱实验科技股份有限公司,这两种抗生素的物理化学性质见表 1. 甲醇、乙腈、乙酸、三乙胺均为色谱纯,其他普通化学试剂等均为分析纯,购于广州文睿科学仪器有限公司.

硝化培养液成分如下: $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$, $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $10 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 的微量元素溶液. 反硝化培养液成分如下: $0.41 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$, $0.49 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2.70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 和 $10 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 的微量元素溶液. 其中,微量元素溶液的成分如下: $0.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1.275 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $1.375 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $44.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1.2 污泥来源及驯化

1.2.1 硝化污泥驯化

本研究中所用硝化污泥取自广州市某生活污水处理厂的二沉池. 首先将污泥曝气活化,消耗水中的有机物,然后将污泥置于 8 L 的 SBR 反应器中,加硝化培养液调整反应器中的污泥浓度为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,在只加碳酸氢铵 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和无机碳源 (NaHCO_3 , $2.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的条件下进行驯化. 驯化期间的操作程序为:进水 (2 min), 有氧反应 (22 h), 静置 (116 min), 去除上清液 (2 min), 每个周期的运行时间为

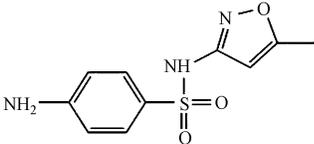
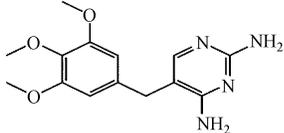
24 h.此过程中发生的反应为:



其中,式(1)主要由亚硝化细菌作用,式(2)主要由硝化细菌作用.

表 1 SMX 和 TMP 的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of SMX and TMP

抗生素 Antibiotic	分子量 Molecular weight	结构式 Structure	$\lg K_{ow}$	pK_a	水中溶解度 Solubility in water/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
SMX	253.28		0.89	1.7/5.6	0.6
TMP	290.32		0.91	1.3/7.4	0.3—0.4

经过 45 d 的驯化,24 h 内氨氮能够全部转化为硝态氮,并且亚硝态氮几乎没有积累,表明污泥驯化完成.

1.2.2 反硝化污泥驯化

本研究中所用反硝化污泥取自生活污水处理厂厌氧段.泥水混合物经沉淀 1 h 后取出上清液,并用磷酸缓冲液($\text{pH}=7$)洗涤 3 次,过 50 目的筛网,去除污泥中原污水厂的污染物以及颗粒状的杂质.其中,洗涤方法为,取出污泥静置沉淀,倒出上清液后磷酸缓冲液,振荡混合后再次静置沉淀,重复操作 3 次^[19].

取预处理后的污泥 600 mL,加入 1.4 L 反硝化培养液、过量的升华硫和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钠(NO_3^- -N)于 2 L 的蓝盖瓶中,曝气 5 min 去除水中的溶解氧后,密闭放入恒温摇床中振荡,设定转速 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$.此时蓝盖瓶中发生的反应为:



每个反应周期结束时,硝态氮完全被还原为氮气并且检测不到亚硝态氮,此时从恒温摇床中取出污泥静置沉淀 3 h,取出 1 L 上清液,然后加入新鲜的反硝化培养液与硝态氮(浓度由 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐提高至 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),继续厌氧反应富集培养自养反硝化微生物^[20].随着时间的增长,驯化的污泥的自养反硝化能力逐渐增强,经过 45 d 的驯化,起始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝态氮在 2 d 内可以稳定完全的去除,并且没有亚硝态氮的累积,则表示反硝化污泥驯化完成.

1.3 试验条件和样品的采集

本研究中的好氧硝化实验过程中,控制 $\text{pH}=7.0\pm 0.5$ (分别用碳酸氢钠和盐酸进行调整), $\text{DO}=3.8\text{—}4.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (通过增氧泵进行充氧),温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (通过水浴控制),厌氧反硝化实验过程中通过曝纯氮气的方法使反应器达到厌氧的状态.

样品的采集:取实验的泥水混合物 10 mL,置于离心管中,在 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 5 min,用注射器取其上清液.需分析氨氮、亚硝态氮和硝态氮的样品立即过 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的水相滤头,需分析抗生素的样品立即过 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 的水相滤头,并置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下保存^[21].

1.4 分析方法

本研究中的氨氮、亚硝态氮和硝态氮分别采用国标法中的纳氏试剂分光光度法、N-1 萘基乙二氨盐分光光度法和紫外分光光度法进行测定.采用 pHS-3C 酸度计测定样品的 pH.

实验过程中的 SMX 和 TMP 采用高效液相色谱仪(HPLC)进行检测,型号为岛津 LC-20AT,色谱柱为 Synchronis C18 柱($150 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}\times 5 \text{ }\mu\text{m}$).流动相比例为甲醇:水:冰醋酸:三乙胺 = 25:75:0.5:0.3,流速

为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测波长为 270 nm , 进样量为 $20 \text{ } \mu\text{L}$. 此条件下 TMP 的出峰时间为 5.3 min , SMX 的出峰时间为 11.7 min .

1.5 实验设计

1.5.1 SMX 和 TMP 对硝化反应的影响

本实验采用的反应器为 10 个完全相同的 500 mL 的锥形瓶, 取驯化好的污泥, 用磷酸缓冲液 ($\text{pH} = 7$) 对污泥进行洗涤以去除驯化过程中残余的氨氮、亚硝态氮和硝态氮. 将驯化并净化后的泥水混合物进行污泥浓度调整, 使其 MLSS 为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并置于锥形瓶反应器中. 设置起始的氨氮浓度为 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚硝态氮和硝态氮的浓度均为 0. 在考察 SMX 和 TMP 独立作用与共存实验时, 两者的浓度梯度均分别为 0.1 、 1 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以不添加抗生素的实验组作为空白对照. 反应监测时间为 48 h , 定时取样.

1.5.2 SMX 和 TMP 对反硝化反应的影响

(1) SMX 和 TMP 存在的条件下硝态氮的去除情况

起始的硝态氮浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚硝态氮浓度为 0. 反应器的设置情况为: I 无抗生素的空白对照组; II 仅 SMX 存在的浓度梯度实验组, 3 组药物浓度分别为 0.1 、 1.0 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; III 仅 TMP 存在的浓度梯度实验组, 3 组药物浓度分别为 0.1 、 1.0 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; IV SMX 和 TMP 共存的浓度梯度实验组, 药物浓度分别为 0.1 、 1.0 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (每个反应器中 SMX 和 TMP 的浓度相同). 定时取样.

(2) 污泥对 SMX 和 TMP 的吸附和降解

首先采用高压灭菌 ($121 \text{ }^\circ\text{C}$, 灭菌 30 min) 的方式对污泥进行灭菌. 吸附实验在 250 mL 的碘量瓶中进行, 灭菌前后通过质量控制来调整水的蒸发量. 污泥吸附的条件为 $\text{pH} = 7.0$, 温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, SMX 和 TMP 的初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入药品后放入摇床中设定转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 接触 72 h , 定时取样. 降解实验同硝化和反硝化影响实验同时进行.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 SMX 和 TMP 对硝化反应的影响

本研究中首先探究了 SMX 和 TMP 两种抗生素对氨氮硝化过程的影响规律, 结果如图 1 所示.

如图 1 I 所示, TMP 和 SMX 对污泥氨氧化的抑制效果随其浓度的增大而增强, 可见 SMX 和 TMP 抑制了氨氧化菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 的代谢. 在试验浓度范围内均在最大浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时抑制作用最大, SMX 单独作用的最大抑制率为 42.1% , TMP 单独作用的最大抑制率为 55.2% , 两者共存的最大抑制率为 64.0% . 空白组亚硝态氮转化为硝态氮的速率明显高于其它投加了抗生素的实验组, 这表明 SMX 和 TMP 也抑制了亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 的代谢. 对比图 1 II 和图 1 III 可以看出, 随着氨氮的逐渐去除, 亚硝酸盐和硝酸盐均出现累积现象, 出现此现象的原因可能是, 污泥与抗生素接触时同时抑制了 AOB 菌和 NOB 菌的代谢, 但污泥中 AOB 菌的代谢速率仍高于 NOB 菌的代谢速率, 因此在此实验设置的浓度范围内, 与氨氮转化为亚硝态氮的速率相比, 亚硝态氮转化为硝态氮的速率随着药物浓度的升高而逐渐降低的趋势更为明显. 另一方面, TMP 对硝化的抑制明显高于 SMX, 如图 1 I 所示, 当药物浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SMX 和 TMP 单独作用的条件下, 经过 48 h 的接触后氨氮的最终浓度分别为 $4.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $42.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

比较 SMX、TMP 分别单独作用和两种药物混合作用对氨氮降解效果的影响. 抗生素投加浓度均为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 48 h 后氨氮的浓度分别为 0 、 12.1 、 $80.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 当抗生素投加浓度均为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 48 h 后氨氮的浓度分别为 0 、 42.87 、 $85.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 当抗生素投加浓度均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 48 h 后氨氮的浓度分别为 120 、 158.1 、 $183.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验结果表明, 当 SMX 和 TMP 共存时, 对氨氧化的抑制作用高于其分别单独存在时的影响.

2.2 SMX 和 TMP 对反硝化的影响

2.2.1 SMX 和 TMP 对硝态氮转化的影响

在反硝化过程中, 空白组和投加不同浓度 SMX 的实验组中瞬时硝态氮浓度在各个取样阶段没有明显差别 (如图 2a 所示), 即空白组中硝态氮向亚硝态氮的转化和实验组没有出现明显的差异, SMX 未对

硝态氮转化为亚硝态氮的反硝化过程产生明显不利的影响.Ahmad 等^[18]进行了关于磺胺二甲基嘧啶和金霉素对反硝化的影响研究,反硝化同样没有被这两种抗生素明显的抑制,说明反硝化过程对抗生素有着较强的适应性.在 TMP 单独作用的条件下,随着 TMP 浓度的升高,硝态氮转化为亚硝态氮的过程受抑制程度逐渐增强.如图 2b 所示,与空白组瞬时硝态氮浓度相比,实验组的硝态氮均比空白组的高,72 h 后空白组的硝态氮完全转化,而 TMP 投加浓度为 0.1、1、10 mg·L⁻¹的实验组硝态氮的剩余浓度分别为 10.6、10.8、13.4 mg·L⁻¹.SMX 和 TMP 共存实验结果如图 2c 所示,两者的同时存在对硝态氮转化为亚硝态氮过程的抑制作用与单独作用时相比没有明显增强.

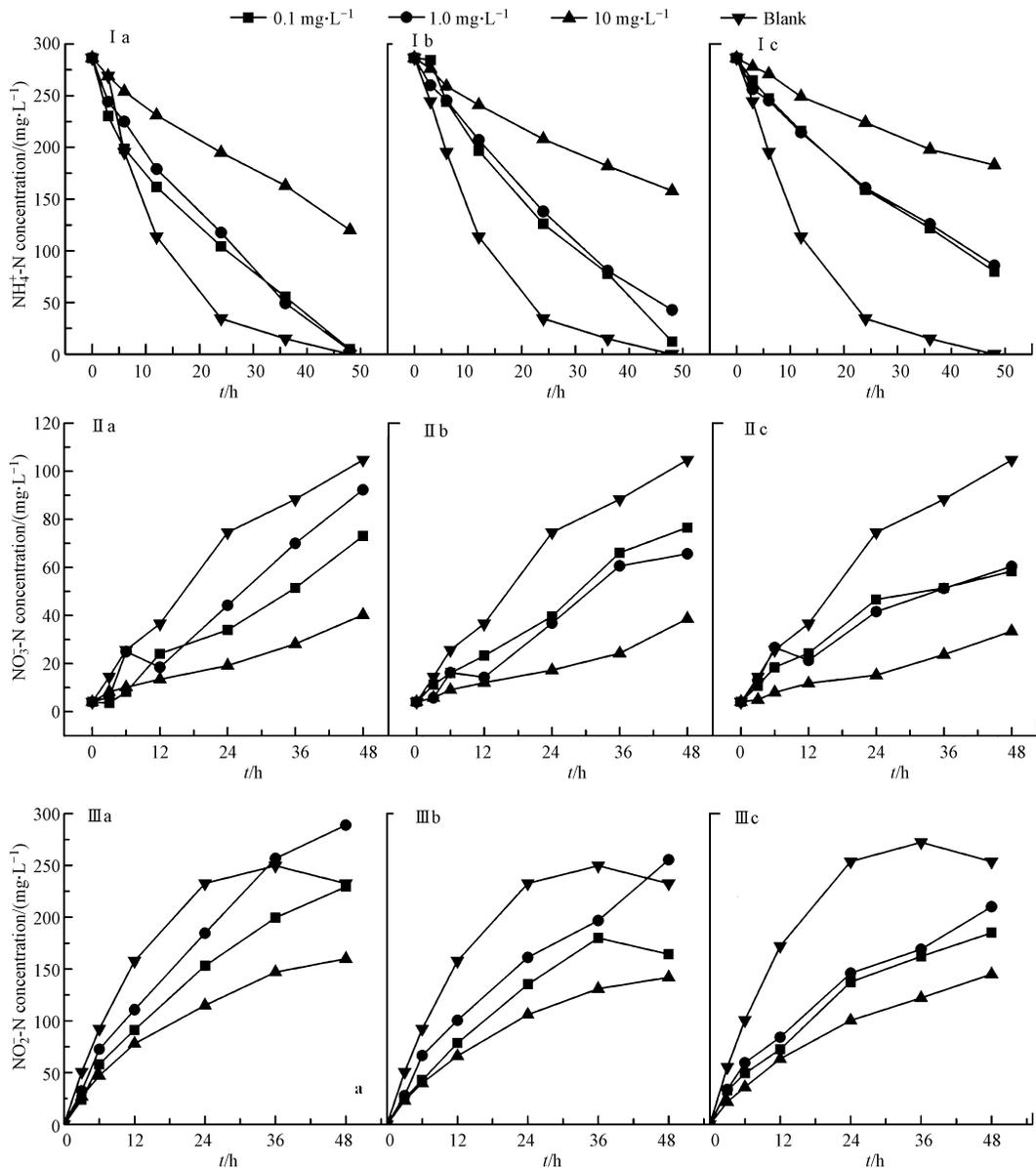


图 1 SMX 和 TMP 两种抗生素对氨氮硝化过程的影响

I. $\text{NH}_4^+\text{-N}$; II. $\text{NO}_2^-\text{-N}$; III. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 瞬时浓度; a. SMX 单独存在, b. TMP 单独存在, c. SMX 和 TMP 同时存在

Fig.1 Effect of SMX and TMP on nitrification process

I. Instantaneous $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration; II. Instantaneous $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentration;

III. Instantaneous $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration; a. SMX alone, b. TMP alone, c. SMX and TMP

2.2.2 SMX 和 TMP 对亚硝态氮转化的影响

与硝态氮转化为亚硝态氮相比,SMX 和 TMP 的存在对亚硝态氮转化的过程产生了不同的影响,实验结果如图 3 所示.当 SMX 单独存在时,其对亚硝氮的转化出现了不同程度的抑制作用,并且在 96 h 时

抑制作用达到最强,有 SMX 暴露的实验组亚硝氮出现了明显的累积,表明 SMX 对亚硝氮的转化表现出较强的抑制作用.如图 3b 所示,TMP 单独作用时,亚硝态氮在 96 h 前与空白实验组相比并没有出现明显的累积作用,但是在 96 h 后亚硝氮出现了明显的累积,这表明 TMP 的存在也可以抑制亚硝态氮的转化.

如图 3c 所示当 SMX 和 TMP 同时存在时,亚硝氮的累积量比两种药物单独存在时都高,这在一定程度上说明了,SMX 和 TMP 在抑制亚硝氮的转化过程中起到了相互协同的作用.

从实验结果来看,SMX 和 TMP 对反硝化过程中亚硝态氮的转化均有不同程度的抑制作用.SMX 抑制亚硝态氮的转化随着药物浓度的升高抑制作用呈现增强的趋势.而 TMP 抑制亚硝态氮的转化并没有随着浓度的升高而出现增强的趋势.

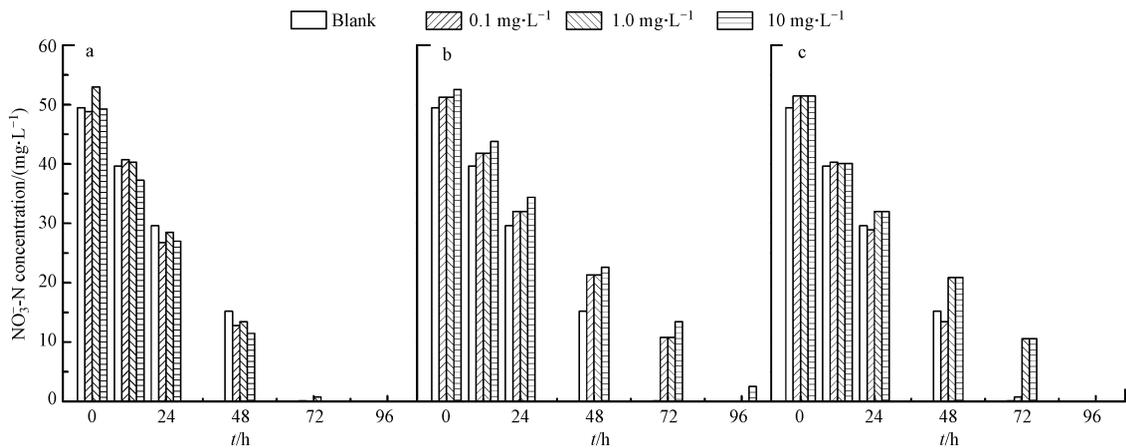


图 2 反硝化过程硝态氮的变化

a. SMX 单独存在, b. TMP 单独存在, c. SMX 和 TMP 同时存在

Fig.2 Change of NO_3^- -N concentration in the denitrification process

a. SMX alone, b. TMP alone, c. SMX and TMP

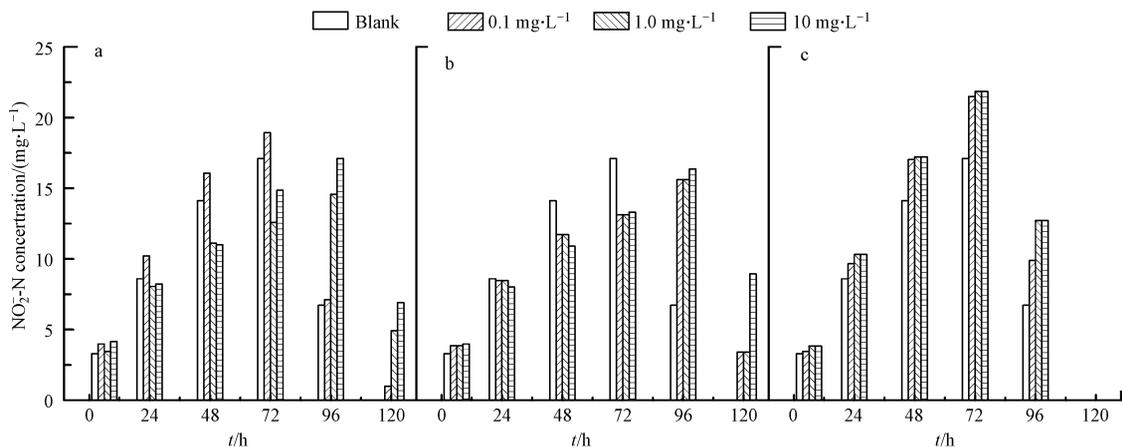


图 3 反硝化过程亚硝态氮的变化

a. SMX 单独存在, b. TMP 单独存在, c. SMX 和 TMP 同时存在

Fig.3 Change of NO_2^- -N concentration in the denitrification process

a. SMX alone, b. TMP alone, c. SMX and TMP

2.3 SMX 和 TMP 在脱氮过程的降解

2.3.1 SMX 和 TMP 在污泥中的吸附作用

为了排除吸附作用对脱氮过程中抗生素自身降解情况的影响,本研究首先考察了污泥对 SMX 和 TMP 的吸附情况,结果如图 4 所示.从图 4a、b 中可以看出,SMX 单独存在时污泥对 SMX 的最大吸附率

为 9%,与 TMP 共存时的吸附率为 4%;从图 4c、d 中可以看出,TMP 单独存在时污泥对 TMP 的最大吸附率为 26%,与 SMX 共存时的吸附率为 22%.SMX 和 TMP 在经过 24 h 的吸附后均能迅速达到吸附平衡.继续延长接触时间,抗生素的浓度仍基本处于平衡状态.这说明经过 72 h 的接触,污泥中的其它成分不会与 SMX 和 TMP 发生化学反应.

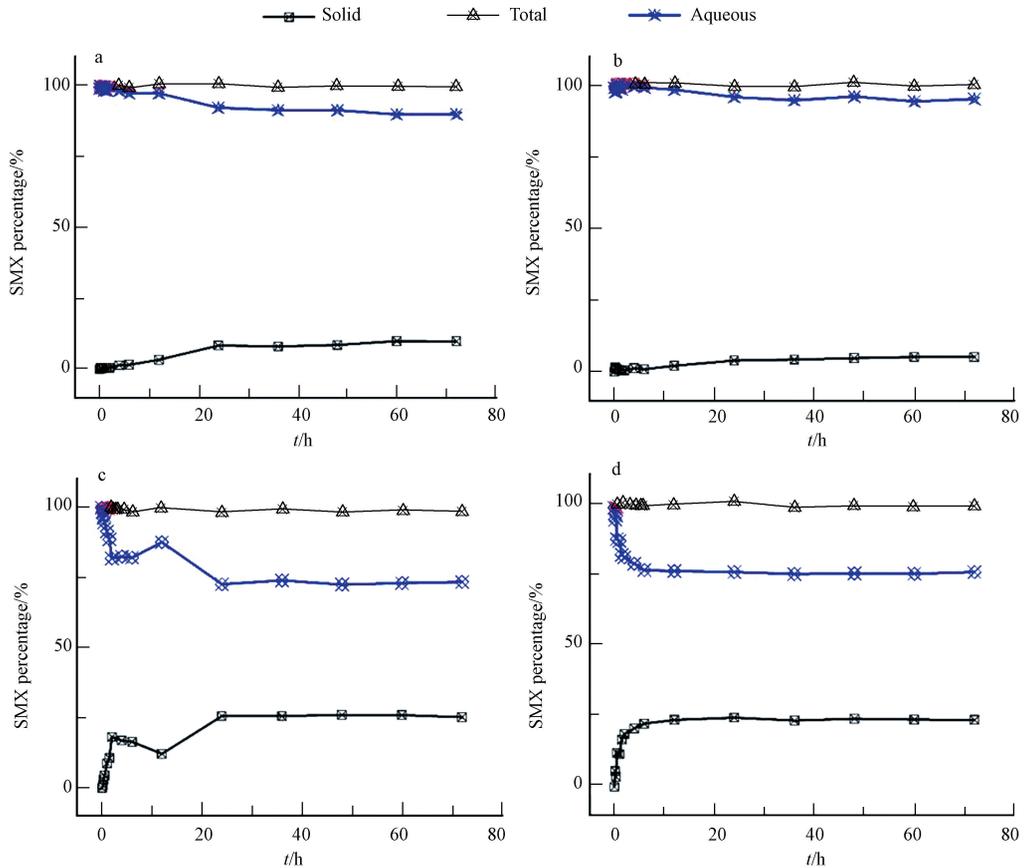


图 4 SMX 和 TMP 在污泥中的吸附特性

a, c 为单独投加 SMX 或 TMP, b, d 为混合投加 SMX 和 TMP

Fig.4 Adsorption characteristics of SMX and TMP in sludge

a, c: add SMX or TMP separately, b, d: mixed adding SMX and TMP

2.3.2 SMX 和 TMP 在硝化过程中的降解

为了探究硝化过程 SMX 和 TMP 的降解情况,本研究考察了在氨氮浓度为 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SMX 和 TMP 单独存在和混合共存时其本身的降解情况,如图 5 所示,当 SMX 单独存在或者与 TMP 混合存在时,其在反硝化过程中有稳定的降解速率,并在 240 h 后被完全降解.对于 TMP 存在的实验组,污泥的吸附作用引起降解初期 TMP 的浓度大幅下降.如图 4 所示,在吸附实验中去除了抗生素光解以及挥发后,污泥对 TMP 的最大吸附率为 22%—26%,这与 Li 等^[22]关于 TMP 在污泥中吸附情况的研究相符合.TMP 在 144 h 后开始被降解,经过 336 h 的接触,TMP 去除率仍然仅约为 50%,这表明与 TMP 相比,在有氧硝化过程中 SMX 更容易被降解.

2.3.3 SMX 和 TMP 在反硝化过程中的降解

为了探究 SMX 和 TMP 在对反硝化过程产生影响的过程中,这两种药物自身的降解情况,本研究考察了在硝态氮浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SMX 和 TMP 单独存在和混合共存时的降解情况,如图 6 所示,TMP 单独存在或与 TMP 混合存在时,在反应初期即有大幅度降解,并在 288 h 后被完全降解.由于污泥对 SMX 的吸附去除率较低,SMX 在反应初期只有微量的去除.如图 4 所示,在吸附实验中去除了抗生素光解以及挥发后,SMX 在污泥中的最大吸附率为 4%—9%,这与 Nielsen 等^[23]的污泥吸附 SMX 的研究结果相符合.SMX 在 144 h 时开始被降解,经过 336 h 的接触,去除率仍然只达到 60%左右,这表明在反硝

化过程中 TMP 更容易被降解。

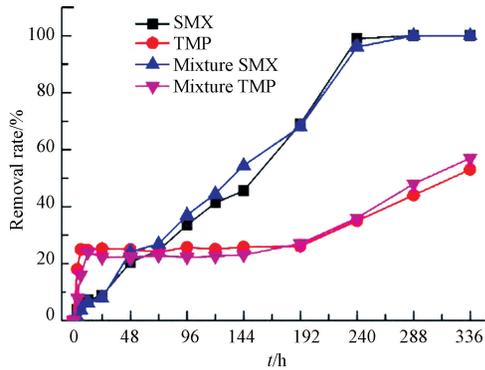


图 5 硝化过程中 SMX 和 TMP 的降解情况

Fig.5 Degradation of SMX and TMP during nitrification

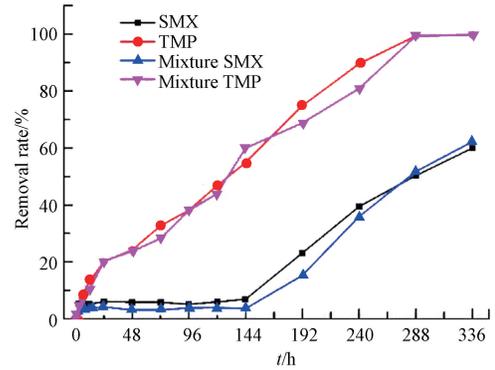


图 6 SMX 和 TMP 在反硝化过程的降解

Fig.6 Degradation of SMX and TMP during denitrification

3 结论 (Conclusion)

(1) 在短期(48 h)暴露的条件下, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TMP 和 SMX 对硝化过程的抑制作用最强, 并且 TMP 和 SMX 混合作用时对硝化过程的抑制比单独作用时明显增强, SMX 和 TMP 分别单独作用和混合存在时, 对污泥的氨氧化最大抑制率分别为 42.1%、55.2% 和 64.0%。

(2) TMP 对反硝化过程有明显的抑制作用, 而 SMX 对反硝化的抑制作用很微弱, 且 TMP 主要影响的是硝态氮还原为亚硝态氮的过程。

(3) 在脱氮过程中, SMX 和 TMP 自身会被微生物降解。在硝化过程中 SMX 比 TMP 更容易被降解, 而在反硝化过程中 TMP 比 SMX 更容易被降解。

参考文献 (References)

- [1] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1075-1083.
ZHANG Q, XIN Q, ZHU J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7): 1075-1083 (in Chinese).
- [2] LALUMERA G M, CALAMARI D, GALLI P, et al. Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy[J]. Chemosphere, 2004, 54(5): 661-668.
- [3] KEMPER N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment[J]. Ecological Indicators, 2008, 8(1): 1-13.
- [4] CABELLO F C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: A growing problem for human and animal health and for the environment[J]. Environmental Microbiology, 2006, 8(7): 1137-1144.
- [5] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 371-374.
JIANG L, CHEN S Y, YANG R, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the chang jiang delta, China [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(3): 371-374 (in Chinese).
- [6] LIU W, PAN N, CHEN W, et al. Effect of veterinary oxytetracycline on functional diversity of soil microbial community[J]. Plant Soil and Environment, 2012, 58(7): 295-301.
- [7] CARVALHO I T, SANTOS L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario[J]. Environment International, 2016, 94: 736-757.
- [8] VAN BOECKEL T P, GANDRA S, ASHOK A, et al. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: An analysis of cross mark 742 national pharmaceutical sales data[J]. Lancet Infectious Diseases, 2014, 14(8): 742-750.
- [9] 杨程. 城市水系统中 PPCPs 分布及污水处理优化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
YANG C. Investigation of PPCPs in civil water cycle system and study on optimization of wastewater treatment on PPCPs[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014 (in Chinese).
- [10] 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.
- [11] 柯润辉, 蒋榆林, 黄清辉, 等. 上海某城市污水处理厂污水中药物类个人护理用品 (PPCPs) 的调查研究[J]. 生态毒理学报, 2014, 9

- (6): 1146-1155.
- KE R H, JANG Y L, HUANG Q H, et al. Investigative screening of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant in Shanghai [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(6): 1146-1155 (in Chinese).
- [12] 赵高峰, 杨林, 周怀东, 等. 北京某污水处理厂出水中药物和个人护理品的污染现状[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(S1): 63-67.
- ZHAO G F, YANG L, ZHOU H D, et al. Pollution status of pharmaceuticals and personal care productions in a certain sewage plant in Beijing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(S1): 63-67 (in Chinese).
- [13] SCHMIDT S, WINTER J, GALLERT C. Long-term effects of antibiotics on the elimination of chemical oxygen demand, nitrification, and viable bacteria in laboratory-scale wastewater treatment plants [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 63(3): 354-364.
- [14] NÖDLER K, LICHA T, BARBIERI M, et al. Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2131-2139.
- [15] BARBER L B, KEEFE S H, LEBLANC D R, et al. Fate of sulfamethoxazole, 4-nonylphenol, and 17 β -estradiol in groundwater contaminated by wastewater treatment plant effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4843-4850.
- [16] KATIPOGLU-YAZAN T, MERLIN C, PONS M, et al. Chronic impact of sulfamethoxazole on the metabolic activity and composition of enriched nitrifying microbial culture [J]. *Water Research*, 2016, 100: 546-555.
- [17] HUANG X, FENG Y, HU C, et al. Mechanistic model for interpreting the toxic effects of sulfonamides on nitrification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 123-129.
- [18] AHMAD M, VITHANAGE M, KIM K, et al. Inhibitory effect of veterinary antibiotics on denitrification in groundwater: A microcosm approach [J]. *Scientific World Journal*, 2014(3): 879831.
- [19] 陈瑞萍, 张丽, 于洁, 等. 活性污泥对四环素的吸附性能研究 [J]. *环境科学*. 2012, 33(1): 156-162.
- CHEN R P, ZHANG L, YU J, et al. Study on the sorption behavior of tetracycline onto activated sludge [J]. *Environmental Science*, 2012(1): 156-162 (in Chinese).
- [20] 谢道海. 微生物电化学耦联驱动下高氯酸盐及硝酸盐厌氧还原研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- XIE D H. Electric field-stimulated anaerobic reduction of perchlorate and nitrate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [21] KATIPOGLU -YAZAN T, PALA-OZKOK I, UBAY-COKGOR E, et al. Acute impact of erythromycin and tetracycline on the kinetics of nitrification and organic carbon removal in mixed microbial culture [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 144: 410-419.
- [22] LI B, ZHANG T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3468-3473.
- [23] NIELSEN L, BANDOSZ T J. Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 220: 58-72.