

述评与讨论

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.14.001

## 废水生物脱氮工艺对新污染物去除转化的影响

张飞宇<sup>1,2</sup>, 李安婕<sup>1,2</sup>, 王丽丽<sup>1,2</sup>, 李倩<sup>1,2</sup>, 顾继东<sup>3</sup>

(1. 北京师范大学环境学院 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875; 2. 北京师范大学环境学院 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 3. 广东以色列理工学院 环境工程系, 广东 汕头 515063)

**摘要:** 近年来,一些检出水平低但风险水平较高、处理难度较大的新污染物(Emerging Contaminants, ECs)在各类污水处理厂的进出水中频繁被检出。以生物脱氮为主体工艺的生物处理单元可同步去除氨氮及ECs,但ECs在其中的去除途径复杂,去除机理有待明确,ECs降解中间产物的毒性效应也应引起重视。基于此,分析了影响ECs在生物脱氮工艺中去除效率的关键因素,从生物及化学角度阐述了自养菌、异养菌及活性氮物质在ECs去除过程中的作用,系统地讨论了ECs的去除途径,同时对中间产物所产生的毒性效应进行了初步讨论,评估了不同类型生物脱氮工艺去除ECs的可行性,以期应用脱氮工艺同步去除氨氮及ECs提供参考及理论指导。

**关键词:** 生物脱氮工艺; 新污染物; 共代谢; 非生物转化; 协同作用; 产物毒性

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)14-0001-09

### Effects of Biological Nitrogen Removal Process on the Removal and Transformation of Emerging Contaminants from Wastewater

ZHANG Fei-yu<sup>1,2</sup>, LI An-jie<sup>1,2</sup>, WANG Li-li<sup>1,2</sup>, LI Qian<sup>1,2</sup>, GU Ji-dong<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Environmental Science and Engineering Research Group, Guangdong Technion-Israel Institute of Technology, Shantou 515063, China)

**Abstract:** In recent years, the emerging contaminants (ECs) with low level of detection and high level of risk are frequently detected in influent and effluent of wastewater treatment plants (WWTPs). ECs and ammonia nitrogen can be removed simultaneously in biological nitrogen removal process. However, the removal pathways and mechanism are complex and need further study. Also, the toxicity of intermediate products from ECs degradation should be paid more attention. In this background, the key factors of ECs removal in biological nitrogen removal process were analyzed. The role of autotrophic bacteria, heterotrophic bacteria, and nitrogenous compounds on ECs removal was clarified from the perspective of biology and chemistry. In addition, the transformation pathways of ECs and the toxicity of

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778056、52261135627)

通信作者: 李安婕 E-mail: liaj@bnu.edu.cn

intermediate products were discussed. Furthermore, the feasibility of various biological nitrogen removal processes which are applied for ECs removal was evaluated to provide a reference and guidance for the simultaneous removal of ammonia nitrogen and ECs.

**Key words:** biological nitrogen removal process; emerging contaminants; co-metabolism; abiotic transformation; synergism; toxicity of transformation products

近年来,水体中频繁检出抗生素、兽药、人类医用药等新污染物(ECs),因其在环境中的持久存在,已受到广泛关注。ECs具有生物毒性,其浓度为 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 水平,不易被微生物降解利用,常采用臭氧氧化、活性炭吸附、膜过滤等方法进行深度处理,运行成本较高。近年来,研究证实生物脱氮工艺在去除氨氮的同时还存在降解ECs的能力<sup>[1-2]</sup>。但ECs结构较复杂,通常只能被降解为小分子中间产物,而非完全矿化,且中间产物的毒性和环境风险可能高于母体化合物,从而对环境造成二次污染<sup>[3]</sup>。此外,由于处理过程中微生物种类及氮的形态多样,生物脱氮工艺对ECs的降解转化机理尚不明确。

基于以上背景,对生物脱氮工艺去除ECs的相关研究开展了全面调研和分析,旨在为选择适宜的生物脱氮工艺实现ECs的去除,降低废水中的ECs风险提供指导。

## 1 生物脱氮工艺去除ECs影响因素分析

### 1.1 ECs种类及结构的影响

通常含有脂肪族羟基、芳香环等结构的ECs容易在生物脱氮体系中降解。已知能在生物脱氮工艺中实现有效降解的ECs主要包括内分泌干扰物(EDCs)、抗生素、农药、药物和个人护理品(PPCPs)等。各类ECs污染物在生物脱氮体系中的降解情况<sup>[3-15]</sup>如表1所示。

表1 不同生物脱氮工艺对ECs的去除情况

Tab.1 Removal of ECs by different biological nitrogen removal processes

ECs 种类	ECs 大类	ECs 具体种类	脱氮体系类型	ECs 初始浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
内分泌干扰物(EDCs)	类固醇雌激素	雌酮(E1)	硝化活性污泥 <sup>[4]</sup>	1 000	100
		雌二醇(E2)		1 000	100
		雌三醇(E3)		1 000	100
		17 $\alpha$ -乙炔基雌二醇(EE2)		1 000	100
	双酚 A 及其衍生物	双酚 A(BPA)	硝化-膜生物反应器 <sup>[5]</sup>	30	65
				55	77
		四溴双酚 A(TBBPA)	硝化活性污泥 <sup>[6]</sup>	1 000	27.2 $\pm$ 0.9
			缺氧/厌氧/好氧交替运行的SBR工艺反硝化段 <sup>[7]</sup>	500	33.3
抗生素	磺胺类抗生素	磺胺甲恶唑(SMX)	硝化污泥系统 <sup>[8]</sup>	1 000	100
		磺胺嘧啶(SDZ)	反硝化体系 <sup>[9]</sup>	5 $\times$ 10 <sup>4</sup>	98.52
			短程硝化-厌氧氨氧化体系 <sup>[10]</sup>	5 000	95.1
	喹诺酮类抗生素	氧氟沙星(OFL)	序批式好氧颗粒污泥 <sup>[11]</sup>	3 252	100
		诺氟沙星(NFX)		2 873	100
		环丙沙星(CIP)		2 982	100
	四环素类抗生素	四环素(TEL)	硝化-反硝化间歇反应器 <sup>[3]</sup>	2 $\times$ 10 <sup>6</sup>	50
	林可霉素类抗生素	林可霉素(MH)	硝化-反硝化间歇反应器 <sup>[11]</sup>	116.31	100
药物类	农药	磺草灵(Asulam)	全程硝化菌( <i>Nitrospira inopinata</i> )	20	15
		多菌灵(Carbendazim)	纯菌体系 <sup>[12]</sup>	20	50
	人兽医药	环酰胺(Fenhexamid)	全程硝化菌( <i>Nitrospira inopinata</i> ) 纯菌体系 <sup>[12]</sup>	20	85
		雷尼替丁(Ranitidine)		20	60
		米安色林(Mianserin)		20	85
		双氯芬酸(DCF)	硝化污泥系统 <sup>[13]</sup>	5	4.82 $\pm$ 2.75
		三氯生(TCS)	硝化活性污泥 <sup>[14]</sup>	2	70
		布洛芬(IBP)	短程硝化-厌氧氨氧化体系 <sup>[15]</sup>	147	77

类固醇雌激素是一类典型的EDCs,普通生物法难以将其高效去除,但已证实生物脱氮工艺可有效降解雌酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、17 $\alpha$ -乙炔基雌二醇(EE2)等类固醇雌激素<sup>[16]</sup>,其中E1和E2由于取代基相对简单,因此降解相对更容易。广泛应用于医疗、畜牧养殖行业的磺胺类、大环内酯类、四环素类、 $\beta$ -内酰胺类、林可霉素类和喹诺酮等抗生素类物质也能被生物脱氮工艺有效去除<sup>[17]</sup>,其中磺胺类由于结构中的一NH<sub>2</sub>易被微生物转化,故生物降解效果最好。此外,磺草灵、多菌灵、环酞菌胺等农药,芦丁酰胺、苯扎贝特、吡啶美辛、咪塞米等人类医用药由于通常具有芳香环结构,也能被生物脱氮工艺有效去除<sup>[18]</sup>。

### 1.2 生物脱氮工艺类型的影响

不同生物脱氮工艺的主导菌群及反应过程不同,因而具有不同的ECs去除效果。生物脱氮工艺反应过程主要包括硝化、反硝化和厌氧氨氧化,涉及的菌群有自养硝化菌、自/异养反硝化菌等。

生物脱氮工艺对ECs的降解效果与体系内的主导反应有关。与反硝化工艺相比,硝化工艺对类固醇雌激素的去除效果更加显著。McAdam等<sup>[19]</sup>发现硝化活性污泥法对总浓度为(91 $\pm$ 17) ng/L的E1、E2、E3、EE2、E1-3S五种类固醇雌激素的总去除率达到91%;而硝化/反硝化活性污泥法对总浓度为(70 $\pm$ 19) ng/L的类固醇雌激素的总去除率仅为80%。刘文杰等<sup>[7]</sup>研究表明,四溴双酚A(TBBPA)在硝化过程中的生物去除率为33.3%,而在反硝化过程中则仅有3.2%。抗生素类物质和兽药、人类医用药等药物类物质在硝化和反硝化工艺中通常可实现高效降解。Zheng等<sup>[9]</sup>发现反硝化体系能在一个月内完全去除初始浓度为10 mg/L的磺胺嘧啶(SDZ)。厌氧氨氧化工艺对PPCPs也有降解效果,de Graaff等<sup>[15]</sup>研究发现IBP在硝化段的降解率较低,但约有77%的IBP在厌氧氨氧化工段被去除,证明厌氧氨氧化反应发生的同时伴随着IBP的降解。但目前厌氧氨氧化反应相关菌群对PPCPs的降解机理尚不明确,有待进一步研究。

此外,生物脱氮工艺中污泥的不同存在形式也会影响ECs的降解。附着式生物膜工艺相比悬浮污泥具有更加丰富的微生物菌群、更高的微生物活性和更充足的暴露时间,因而可能更有利于ECs的去除。Arya等<sup>[20]</sup>研究发现悬浮式活性污泥法对阿替

洛尔、吉非罗齐和环丙沙星的去除率分别为93%、75%、84%,而附着式的膜生物反应器(MBR)对其去除率分别升高至95%、85%、93%,原因之一即MBR相比悬浮式活性污泥法,能使体系内的污染物与作用菌群接触更充分。

### 1.3 工艺运行参数的影响

ECs的去除效率与生物脱氮工艺的污泥停留时间(SRT)、水力停留时间(HRT)、体系内pH等运行参数有关。较长的SRT有利于微生物的生长富集,生物脱氮工艺中的自养硝化菌生长缓慢,且对ECs降解的贡献较大,故延长SRT对脱氮工艺降解ECs具有重要意义。Kimura等<sup>[21]</sup>将MBR的SRT延长至65 d,体系对酮洛芬和DCF的去除率分别从82%和50%提高到98%和82%。但延长SRT并非能提高所有ECs的降解率,如IBP、萘普生、苯扎贝特、卡马西平和磺胺甲恶唑(SMX)在SRT由25 d延长至80 d时,去除率没有明显提高;且过长的SRT可能会导致反应器堵塞,降低反应器运行效率。可见,ECs去除效果的提高与SRT的延长并非简单的线性关系,在实际工艺运行时应综合考虑。

理论上,较长的HRT由于保证了ECs在作用菌群中的充分暴露,能提高其降解率。Wang等<sup>[2]</sup>研究了膜曝气生物膜反应器(MABR)在设置为不同HRT时去除头孢氨苄(CFX)和SDZ的效果。结果表明,当HRT为3 h时,初始浓度均为100  $\mu$ g/L的CFX和SDZ的去除率分别为86%和61.5%;而当HRT升高至4 h时,对应的降解率分别提高至94.6%和75.4%。Kassotaki等<sup>[1]</sup>发现HRT分别为6 h和24 h时,SBR对10 mg/L的SMX的降解率分别为86%和98%。可见,延长HRT对ECs的降解有积极作用,但HRT过长会影响硝化效率,且会导致占地面积过大、经济成本提高等问题。

此外,ECs的降解也会受到体系pH、温度等的影响。一方面,pH和温度会影响微生物菌群降解ECs作用酶的活性。张伟<sup>[22]</sup>在运行含包埋硝化菌颗粒的反应器时保持水温为15  $^{\circ}$ C,相比类似研究中温度为30  $^{\circ}$ C的实验组,该反应器对E1、E2和EE2的降解率较低,可能是低温抑制了硝化菌相关酶的活性。此外,pH和温度也会影响体系内某些活性物质的存在形式和性质,从而间接影响ECs的降解。Wu等<sup>[13]</sup>发现,当硝化活性污泥(NAS)系统pH为3时,体系内有80%的DCF与游离亚硝酸(FNA)直接反



应,而pH为7时,这一比例下降至2.49%,推测可能是由于FNA在中性条件下浓度较低所致。此外,研究也表明,降低pH能使DCF、IBP、SMX等水中可解离污染物的疏水性提高,扩大其与体系中污泥的接触,从而提高降解效率,而对于卡马西平等在水中不可解离的污染物则影响较小<sup>[23]</sup>。

综上所述,ECs在生物脱氮工艺中的降解情况受到多种因素制约,明确目标ECs性质及结构、工艺类型和运行参数对指导生物脱氮工艺去除ECs具有重要意义。

## 2 ECs在生物脱氮工艺中的去除途径

生物脱氮工艺的基础为一系列氮循环反应,如图1所示。图1中:AMO为氨单加氧酶,HAO为羟胺氧化酶,HH为联氨水解酶,NAR为硝酸还原酶,NIR为亚硝酸还原酶,NOR为一氧化氮还原酶, $N_2OR$ 为氧化亚氮还原酶,NXR为亚硝酸氧化酶,HZO为联氨氧化酶;AOB为氨氧化菌,AOA为氨氧化古菌,COMAMMOX为全程硝化菌。ECs在各种生物脱氮工艺中的去除途径多样,主要包括:①自养氨氧化菌生物转化;②非生物转化及逆反应;③异养微生物降解;④共代谢/非生物转化协同异养微生物矿化。

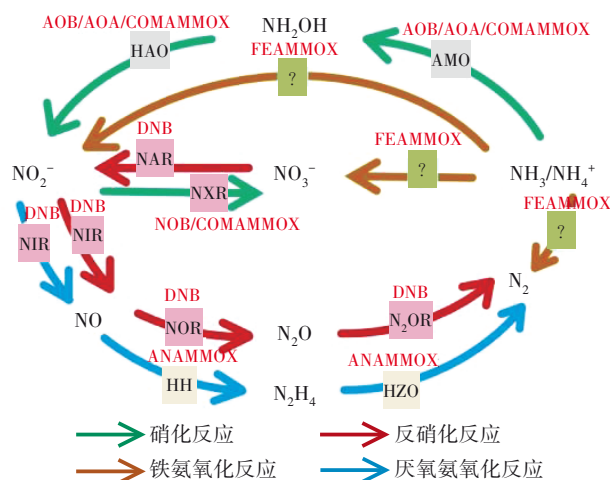


图1 氮循环反应中的作用菌群和关键酶

Fig.1 Microorganisms and key enzymes in nitrogen cycling

### 2.1 自养氨氧化菌生物转化 ECs

生物脱氮工艺对ECs降解以自养氨氧化菌的共代谢作用为主,共代谢与同化作用不同,是指目标物质利用微生物代谢过程中所产生的酶或特殊辅助因子进行降解的过程,只能实现目标物质的降解,而无法将产物用于自身细胞的合成与生长。

主导氨氧化反应的微生物主要为AOB,AOB对ECs的共代谢是由AMO的酶促活化反应引发的,其原理为:氧原子与AMO酶的一个双电子还原金属中心反应,使其活化、脱水,同时生成类似氧化物的物质(标记为M=O),M=O进而从目标ECs中夺取一个电子或H<sup>+</sup>形成底物自由基,该自由基与酶羟基结合生成转化产物。因此,AMO酶的活性是实现AOB降解ECs的关键因素。若AMO酶活性被抑制,其共代谢降解ECs的效果也会变差,常见的AMO酶抑制剂包括烯丙基硫脲(ATU)、辛炔(OCT)、乙炔、2-苯基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氯代3-氧化物(PTIO)等。Kassotaki等<sup>[1]</sup>发现,在60 h内AOB纯菌体系对浓度为100 μg/L的SMX的降解率可达80%,但加入25 mg/L的ATU后,体系对SMX几乎没有去除能力,证明了SMX降解与AMO酶之间存在联系。此外,共代谢对底物也有选择性。研究表明,AOB对芳香族、脂肪族、卤代烃等非极性ECs的共代谢去除效果较好<sup>[24]</sup>。

除AOB外,AOA和COMAMMOX对ECs的共代谢降解也受到研究者的关注。在处理对象方面,AOB、AOA和COMAMMOX适合的水质条件不同。AOB对铵盐的耐受水平较高,适宜在NH<sub>4</sub><sup>+</sup>丰富的营养条件下生存,菌群结构相对丰富;而AOA则在贫营养条件下更具生长优势。AOA、COMAMMOX、AOB对PPCPs的降解路径也不同。Zhou等<sup>[25]</sup>比较了AOB、AOA、COMAMMOX对SDZ、SMX和SMZ的转化情况,发现AOA去除三种磺胺类抗生素的主要机理是脱氨基、氨基的羟基化和氨基的硝化,AOB主要发生脱氨基反应,而COMAMMOX仅发生脱氨基反应,表明AOB和AOA对三类抗生素的降解路径更为丰富。此外,AOB、AOA、COMAMMOX对PPCPs的降解效率也存在差异。Han等<sup>[12]</sup>发现了一株COMAMMOX菌(*Nitrospira inopinata*),比较了其与*Nitrososphaera gargensis* (AOA)、*Nitrosomonas nitrosa* Nm90(AOB)对磺草灵、环酰菌胺、米安色林、雷丁替尼等药物的降解率,发现AOA对上述药物的去除率均为三类菌中最高,最高能够达到近100%,这表明尽管三类菌都能降解ECs,但AOA贡献最大,推测可能的原因是AOA相比AOB和COMAMMOX,其AMO酶对污染物具有更高的亲和力。

### 2.2 ECs的非生物转化及逆反应

ECs的非生物转化是指ECs与某些物质直接发

生化反应。在生物脱氮体系中,ECs可能会与 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等氮活性物质发生非生物转化,尤其是 $\text{NH}_2\text{OH}$ 的非生物转化作用已受到广泛认可。Yu等<sup>[24]</sup>研究发现,向体系内加入的 $\text{NH}_2\text{OH}$ (5  $\mu\text{mol/L}$ )能与体系内初始浓度为20  $\mu\text{g/L}$ 的磺草灵直接反应,使其氮杂环上的一 $\text{NH}_2$ 发生羟基化反应,或氧化为一 $\text{NO}_2$ ,并将邻位的一 $\text{H}$ 取代为一 $\text{OH}$ 。Zhou等<sup>[26]</sup>发现体系内磺胺类物质产生硝基化中间产物时,体系中的羟胺会转化成重氮离子,其裂解后会以一 $\text{NO}_2$ 或一 $\text{OH}$ 取代原磺胺类物质中的一 $\text{NH}_2$ ,生成的 $\text{NO}_2$ 能使ECs发生非生物转化。Gaulke等<sup>[27]</sup>发现在 $\text{NO}_2^- > 1 \text{ mg/L}$ 时,EE2会发生非生物转化,生成2-硝基-EE2。 $\text{NO}_2^-$ 并非能与所有ECs直接发生反应,受温度、pH的影响,亚硝酸盐能转化为FNA,以此为反应底物与目标ECs反应。

ECs降解后的中间产物可能会发生逆反应,重新转化为母体化合物。ECs逆反应的发生主要是由于ECs存在的特殊官能团,如磺胺类物质在降解时,其特有的官能团一 $\text{NH}_2$ 会被氧化、取代或脱去,该过程通常可逆,故其中间产物容易重新转化为母体化合物。Sun等<sup>[28]</sup>研究发现硝化菌群中SMX的转化产物主要为脱去氨基的SMX、4-硝基-SMX,但这两种中间产物会逆反应重新转化为SMX。Stadler等<sup>[29]</sup>也观察到了SMX降解产物的类似现象,同时观察到文拉法辛被降解后也能重新转化为母体化合物。目前,ECs降解产物重新转化为母体化合物的机理尚不明确。

### 2.3 异养微生物降解ECs

在生物脱氮体系中,异养反硝化菌、异养硝化菌等异养菌也能直接以ECs为碳源,但贡献较小。此外,异养菌也可能对ECs实现共代谢降解。郑杰蓉等<sup>[30]</sup>发现在体系中加入乙酸钠后,相同时间内反硝化菌群对初始浓度为50  $\text{ng/L}$ 的SDZ的降解率能提高40%左右,这表明乙酸钠并未作为SDZ的竞争碳源,而是与其共同被反硝化菌利用。在好氧条件下,能实现同时硝化反硝化的异养硝化-好氧反硝化细菌对ECs也具有一定的降解能力。史江红等<sup>[31]</sup>分离出一株香茅醇假单胞菌(*Pseudomonas citronellolis*)能分别在36 h和168 h内实现对初始浓度为2  $\text{mg/L}$ 的E1、E2和4  $\text{mg/L}$ 的EE2的近100%降解。

### 2.4 共代谢/非生物转化协同异养微生物矿化

生物脱氮工艺中混合菌群的协同作用能实现目标ECs较高度度的矿化,对环境的二次污染较小。一方面,异养菌能直接降解体系中的ECs,McAdam等<sup>[19]</sup>发现传统活性污泥对初始浓度为1  $\mu\text{g/L}$ 的固醇类雌激素的去除率高达51%。另一方面,ECs在被自养硝化菌共代谢降解为结构简单的中间产物后,能作为体系中异养菌的碳源,实现完全矿化。Khunjar等<sup>[32]</sup>发现AOB能将初始浓度为1  $\text{mg/L}$ 的EE2共代谢转化为磺基-EE2、4-羟基-EE2、4-硝基-EE2、2-硝基-EE2等中间产物,这些产物能被体系内异养菌利用而矿化;此外,体系内的异养菌也能直接将EE2降解和矿化。徐硕等<sup>[33]</sup>研究也发现,在NAS中抑制AOB活性并不会完全抑制体系对E1和EE2的降解,由此猜想E1、EE2的降解可能由AOB和异养菌共同完成。

## 3 中间产物的潜在毒性效应

中间产物的潜在毒性效应一方面要考虑脱氮反应产生的氮活性物质会抑制脱氮微生物的活性,进而影响其在脱氮以及ECs去除中发挥作用;另一方面要考虑ECs降解中间产物的毒性和环境风险可能高于母体化合物,造成对环境的二次污染。

### 3.1 体系内氮活性物质的毒性效应

脱氮工艺中的各种氮活性物质( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$ 等)会通过影响微生物活性,间接影响工艺的脱氮及降解ECs的效率。高浓度 $\text{NO}_2^-$ 在适宜pH下转化成的FNA会对硝化菌呈现“低促高抑”的影响,抑制原理类似消毒、灭菌过程中的细胞溶解及对某些关键酶的抑制。杨宏等<sup>[34]</sup>发现FNA浓度为0.9  $\text{mg/L}$ 时,硝化菌群活性降低;但在FNA浓度为0.7  $\text{mg/L}$ 时,硝化菌群的活性提高。Sun等<sup>[28]</sup>通过验证不同浓度亚硝酸盐对硝化菌群降解SMX的影响,发现体系中 $\text{FNA} < 0.04 \text{ mg/L}$ 时,其浓度与SMX的去除率呈线性正相关,推测低浓度FNA能提高硝化菌群活性。羟胺对AOB的活性也表现为“低促高抑”的影响。Kindaichi等<sup>[35]</sup>研究发现体系中加入0.25  $\text{mmol/L}$ 的低浓度羟胺能够促进氨氧化反应,但用量 $> 2 \text{ mmol/L}$ 时,AOB的活性被抑制。

### 3.2 ECs降解中间产物的毒性效应

ECs通常含有硝基、偶氮、卤取代基等氧化还原电势较高的官能团,且对微生物有一定毒性,故

一般不易被微生物完全矿化,而是生成小分子的中间产物<sup>[32]</sup>。因此,关注降解中间产物的毒性,能够有效避免出水对环境造成二次污染。

ECs降解的中间产物通常比母体化合物结构简单、毒性低,可能会被体系内的异养微生物用作碳源,但这一反应能否发生取决于ECs的种类及官能团,如磺胺类物质中的一NH<sub>2</sub>具有抗菌作用,在一NH<sub>2</sub>结构被破坏后,母体化合物的毒性可能会降低<sup>[27]</sup>。研究者常以大肠杆菌作为毒性测试材料,如Zheng等<sup>[9]</sup>将大肠杆菌分别暴露于10 mg/L的SDZ及其降解的中间产物对大肠杆菌的毒性,结果显示出水组的大肠杆菌生长速度最快,且稳定期时出水组培养大肠杆菌的OD<sub>600</sub>最高,表明SDZ降解的中间产物不仅对大肠杆菌没有生物毒性,反而有助于其生长。类似地,Li等<sup>[10]</sup>对比测试了降解SDZ的短程硝化-厌氧氨氧化工艺进、出水对大肠杆菌的毒性,出水组所培养大肠杆菌的OD<sub>600</sub>较高,证明降解后的SDZ毒性明显降低。尽管目前针对ECs经脱氮工艺降解后中间产物毒性升高的报道较少,但有研究表明,某些ECs经处理后的中间产物可能比母体化合物的毒性更高<sup>[35]</sup>,如SMX降解产生的硝基-SMX和4-羟基-SMX相比其母体化合物SMX,被检测出对常用于毒性测试的*Vibrio fischeri*(费氏弧菌)具有更强的生长抑制作用<sup>[36]</sup>。因此,ECs经生物脱氮工艺降解为中间产物后,出水毒性升高的风险仍可能存在。

#### 4 去除特定ECs脱氮工艺的优选

综上所述,不同类型的ECs在生物脱氮工艺中的降解机理不同(见表2),故在体系内的最终存在形式不同。在采用脱氮工艺处理含特定ECs的废水时,要同时保证较高的脱氮效率和ECs去除率,以及体系中ECs以较低毒性形式存在,从而确保出水达标和环境风险较低。

ECs的最终存在形式和毒性取决于其在脱氮工艺中的降解机理。对于主要依靠脱氮工艺中自养菌共代谢去除的苯扎贝特、萘普生等ECs,应选择以硝化反应为主导的工艺,如短程硝化工艺中有较高丰度的AOB,能对体系内的ECs实现高效共代谢降解。对于在体系中氮活性物质存在条件下发生非生物转化的ECs,可选择有相应氮活性物质积累的工艺,以实现ECs的非生物转化,如SMX、EE2能与

体系内NO<sub>2</sub><sup>-</sup>直接反应,可选择短程硝化-厌氧氨氧化、短程反硝化-厌氧氨氧化等积累高浓度NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的工艺,提高其去除率<sup>[26]</sup>。对于能在体系中各类微生物的协同作用下完全矿化的类固醇雌激素等物质,可选择多种脱氮反应耦合的工艺,使得体系内ECs的去除率更高、被降解得更彻底。如最传统的硝化-反硝化(A/O)工艺、同步硝化反硝化(SND)工艺等体系内同时有丰富的AOB等自养微生物及反硝化菌等异养微生物,能使ECs被降解为中间产物后进一步被异养微生物用作碳源,实现矿化。而对于仅能在体系中被生物降解为中间产物,且中间产物的毒性并未降低,甚至高于母体化合物的ECs,则需要在评估生物工艺单元的出水毒性后,采取臭氧氧化、光催化氧化等高级氧化法以实现ECs的完全矿化,或采取膜过滤、活性炭吸附等方法截留,以保证出水的风险较低。

表2 常见ECs在脱氮体系中的去除机理汇总

Tab.2 Summary of ECs removal mechanism in nitrogen removal systems

ECs 种类	自养氨氧化 菌共代谢	非生物 转化	异养微生物降解	自养、异养微生物的协同作用
17 $\alpha$ -乙炔基 雌二醇 (EE2) <sup>[26,32-33]</sup>	+	+	+	+
雌酮(E1) <sup>[7,33]</sup>	+			+
雌二醇(E2) <sup>[19]</sup>	+			+
雌三醇(E3) <sup>[19]</sup>	+			+
苯扎贝特 (BZB) <sup>[37]</sup>	+			
萘普生 (NPX) <sup>[37]</sup>	+			
头孢氨苄 (CFX) <sup>[3]</sup>	+	+		
磺胺嘧啶 (SDZ) <sup>[3, 9, 26, 30]</sup>	+		+	
磺胺甲恶唑 (SMX) <sup>[11]</sup>	+	+		
磺胺甲噁唑 (SMZ) <sup>[27]</sup>	+			

一些新型生物脱氮工艺也可能对ECs有一定降解能力。目前,关于新型生物脱氮工艺的研究主要集中于脱氮效率,而关于其降解ECs的情况则鲜有研究。根据作用菌群、发挥作用的關鍵酶及氮活性



物质,推测某些新型脱氮工艺对ECs也存在类似的降解机制。如通过向体系中添加 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 即可实现 $\text{NH}_4^+$ 转化的铁氨氧化工艺(FEAMMOX)在适宜pH条件下会积累 $\text{NO}_2^-$ ,可能会实现对PPCPs的非生物转化,且FEAMMOX中的单加氧酶基因被证实能参与共代谢降解三氯乙烯、四氯乙烯,可能对于ECs也有类似的共代谢机制。

## 5 结论

① 目前已知能在生物脱氮工艺中降解的ECs主要包括内分泌干扰物、抗生素类物质、农药、人类医用药等,其降解效率受自身性质、生物脱氮工艺类型,以及SRT、HRT、pH等多个运行参数的影响。

② ECs在脱氮工艺中的降解机理多样,包括自养氨氧化菌转化、非生物转化、异养微生物转化以及各菌群的协同作用等,其中以自养氨氧化菌共代谢为主要机理。

③ ECs降解中间产物的毒性效应来自氮活性物质和自身毒性两个方面,在实际脱氮工艺中,ECs由于难以实现完全矿化而可能生成比母体化合物毒性更高的小分子物质,造成环境的二次污染。

## 6 展望

① 明确处理对象中ECs的种类及结构,根据对应的降解机理选择恰当的脱氮工艺。

② 尽量选用氨氧化反应活性较高的工艺类型及参数,避免选择对AOB有抑制作用以及对ECs降解机制尚不明确的工艺。

③ 明确ECs的降解途径及中间产物的毒性。目前由于分析测试技术受限,许多ECs的痕量中间产物无法被有效检测,故其转化途径不易完全明确;实际工艺中,中间产物的毒性研究也通常被忽略,目前研究多使用大肠杆菌、甲壳动物等测试污染物的急性毒性,而忽略慢性毒性的测试。

④ 在未来的研究工作中,高精度测试技术及产物追踪技术的研发、ECs完全矿化的机理研究及高ECs矿化效率脱氮工艺的开发、推广是应用生物脱氮工艺降低废水中ECs风险的努力方向。

## 参考文献:

[1] KASSOTAKI E, BUTTIGLIERI G, FERRANDO-CLIMENT L, *et al.* Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products [J].

Water Research, 2016, 94(1): 111-119.

[2] WANG B Z, LI H Y, LIU T, *et al.* Enhanced removal of cephalexin and sulfadiazine in nitrifying membrane-aerated biofilm reactors [J]. Chemosphere, 2021, 263: 128224.

[3] MARTI E, GROS M, BOY-ROURA M, *et al.* Pharmaceuticals removal in an on-farm pig slurry treatment plant based on solid-liquid separation and nitrification-denitrification systems [J]. Waste Management, 2020, 102: 412-419.

[4] KASSOTAKI E, PIJUAN M, RODRIGUEZ-RODA I, *et al.* Comparative assessment of endocrine disrupting compounds removal in heterotrophic and enriched nitrifying biomass [J]. Chemosphere, 2019, 217: 659-668.

[5] 王紫嫣,王荣昌,袁红丹. 硝化-膜生物反应器去除双酚A的机理分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(1): 1-5.

WANG Ziyang, WANG Rongchang, YUAN Hongdan. Removal of bisphenol A in nitrifying membrane bioreactor [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(1): 1-5 (in Chinese).

[6] 李芳捷. 四溴双酚A在好氧土壤和硝化活性污泥中的归趋和代谢研究[D]. 南京: 南京大学, 2015.

LI Fangjie. Fate and Metabolism of Tetrabromobisphenol A in Soil and Nitrifying Activated Sludge under Oxidic Conditions [D]. Nanjing: Nanjing University, 2015 (in Chinese).

[7] 刘文杰,管运涛,蹇兴超,等. 四溴双酚A在污水脱氮除磷过程中迁移转化试验研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4): 888-893.

LIU Wenjie, GUAN Yuntao, JIAN Xingchao, *et al.* Transformation of tetrabromobisphenol A in biological nitrogen and phosphorus removal processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(4): 888-893 (in Chinese).

[8] 吴伟民. 微生物硝化群落对磺胺甲恶唑(SMX)降解及矿化的影响[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.

WU Weimin. The Effect of Microbial Nitrification Community on the Degradation and Mineralization of Sulfamethoxazole (SMX) [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2019 (in Chinese).

[9] ZHENG J R, WANG S F, ZHOU A J, *et al.* Efficient elimination of sulfadiazine in an anaerobic denitrifying circumstance: biodegradation characteristics, biotoxicity removal and microbial community analysis

- [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126472.
- [10] LI H Y, YAO H, LIU T, *et al.* Achieving simultaneous nitrogen and antibiotic removal in one-stage partial nitrification-anammox (PN/A) process [J]. Environment International, 2020, 143: 105987.
- [11] AMORIM C L, MAIA A S, MESQUITA R B, *et al.* Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor exposed to ofloxacin, norfloxacin and ciprofloxacin[J]. Water Research, 2014, 50: 101–113.
- [12] HAN P, YU Y C, ZHOU L J, *et al.* Specific micropollutant biotransformation pattern by the comammox bacterium *Nitrospira inopinata* [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 8695–8705.
- [13] WU G, GENG J J, LI S N, *et al.* Abiotic and biotic processes of diclofenac in enriched nitrifying sludge: kinetics, transformation products and reactions [J]. Science of the Total Environment, 2019, 683: 80–88.
- [14] ROH H, SUBRAMANYA N, ZHAO F M, *et al.* Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1084–1089.
- [15] DE GRAAFF M S, VIENO N M, KUJAWA-ROELEVELD K, *et al.* Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification-anammox in vacuum collected black water [J]. Water Research, 2011, 45(1): 375–383.
- [16] SONG H L, HUANG S B, YANG X L. Fate and biodegradation of estrogens in the environment and engineering systems—a review [J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2018, 17(4): 977–998.
- [17] HUANG F Y, AN Z Y, MORAN M J, *et al.* Recognition of typical antibiotic residues in environmental media related to groundwater in China (2009–2019) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 122813.
- [18] LE C P, NGUYEN H T, NGUYEN T D, *et al.* Ammonium and organic carbon co-removal under feammox-coupled-with-heterotrophy condition as an efficient approach for nitrogen treatment [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 784.
- [19] MCADAM E J, BAGNALL J P, KOH Y K K, *et al.* Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge processes [J]. Chemosphere, 2010, 81(1): 1–6.
- [20] ARYA V, PHILIP L, BHALLAMUDI S M. Performance of suspended and attached growth bioreactors for the removal of cationic and anionic pharmaceuticals [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1295–1307.
- [21] KIMURA K, HARA H, WATANABE Y. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(10): 3708–3714.
- [22] 张伟. 包埋硝化菌颗粒去除污水中类固醇雌激素的初步研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- ZHANG Wei. Preliminary Study on the Removal of Steroidal Estrogens in Wastewater by Embedded Nitro bacteria Pellets [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015(in Chinese).
- [23] TAHERAN M, BRAR S K, VERMA M, *et al.* Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters [J]. Science of the Total Environment, 2016, 547: 60–77.
- [24] YU Y, HAN P, ZHOU L J, *et al.* Ammonia monooxygenase-mediated cometabolic biotransformation and hydroxylamine-mediated abiotic transformation of micropollutants in an AOB/NOB coculture [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(16): 9196–9205.
- [25] ZHOU L J, HAN P, ZHAO M Y, *et al.* Biotransformation of lincomycin and fluoroquinolone antibiotics by the ammonia oxidizers AOA, AOB and comammox: a comparison of removal, pathways, and mechanisms[J]. Water Research, 2021, 196: 117003.
- [26] ZHOU L J, HAN P, YU Y C, *et al.* Cometabolic biotransformation and microbial-mediated abiotic transformation of sulfonamides by three ammonia oxidizers[J]. Water Research, 2019, 159: 444–453.
- [27] GAULKE L S, STRAND S E, KALHORN T F, *et al.* 17 $\alpha$ -ethinylestradiol transformation via abiotic nitrification in the presence of ammonia oxidizing bacteria [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(20): 7622–7627.
- [28] SUN F Q, WU D, CHUA F D, *et al.* Free nitrous acid (FNA) induced transformation of sulfamethoxazole in the enriched nitrifying culture [J]. Water Research, 2019, 149: 432–439.



- [29] STADLER L B, SU L J, MOLINE C J, *et al.* Effect of redox conditions on pharmaceutical loss during biological wastewater treatment using sequencing batch reactors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 106–115.
- [30] 郑杰蓉, 汪素芳, 赵晓婵, 等. 厌氧反硝化体系对磺胺嘧啶的共代谢降解特性[J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(35): 14760–14766.
- ZHENG Jierong, WANG Sufang, ZHAO Xiaochan, *et al.* Co-metabolic degradation characteristics of sulfadiazine in nitrate anaerobic denitrifying system [J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(35): 14760–14766(in Chinese).
- [31] 史江红, 韩蕊, 宿凌燕, 等. 某污水处理厂中 $17\alpha$ -乙炔基雌二醇降解菌的分离鉴定及其降解特性[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(12): 2414–2419.
- SHI Jianghong, HAN Rui, SU Lingyan, *et al.* Isolation and identification of a  $17\alpha$ -ethynylestradiol-degrading strain from a wastewater treatment plant and its degradation characteristics [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12): 2414–2419 (in Chinese).
- [32] KHUNJAR W O, MACKINTOSH S A, SKOTINICKA-PITAK J, *et al.* Elucidating the relative roles of ammonia oxidizing and heterotrophic bacteria during the biotransformation of  $17\alpha$ -ethynylestradiol and trimethoprim [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3605–3612.
- [33] 徐硕, 郑茂盛, 周海霞, 等. 好氧污泥氨氧化活性对雌激素降解效率的影响研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 50(3): 535–541.
- XU Shuo, ZHENG Maosheng, ZHOU Haixia, *et al.* Effects of ammonia oxidizing activity on estrogen biodegradation in activated sludge [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, 50(3): 535–541(in Chinese).
- [34] 杨宏, 张帆, 王少伦, 等. 游离亚硝酸对高效硝化菌的抑制影响[J]. *北京工业大学学报*, 2019, 45(10): 1017–1024.
- YANG Hong, ZHANG Fan, WANG Shaolun, *et al.* Effect of free nitrous acid inhibition on high-efficiency nitrifying bacteria [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2019, 45(10): 1017–1024(in Chinese).
- [35] KINDAICHI T, OKABE S, SATOH H, *et al.* Effects of hydroxylamine on microbial community structure and function of autotrophic nitrifying biofilms determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes [J]. *Water Science & Technology*, 2004, 49(11/12): 61–68.
- [36] OSORIO V, SANCHIS J, ABAD J L, *et al.* Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 157–164.
- [37] QUINTANA J B, WEISS S, REEMTSMA T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2005, 39(12): 2654–2664.

作者简介: 张飞宇(1998–), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要研究方向为废水生物脱氮工艺同步去除新污染物。

E-mail: feiyu980602@163.com

收稿日期: 2021-07-13

修回日期: 2021-08-13

(编辑: 丁彩娟)

贯彻执行《中华人民共和国水土保持法》