

诺氟沙星对 MBR 除污效果的影响及其作用机制

唐 利

(上海市园林设计研究总院有限公司, 上海 200031)

摘 要: 为了考察诺氟沙星对 MBR 工艺运行的影响,采用聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)两种不同膜材质的反应器,对比分析了诺氟沙星对去除有机物和氨氮、活性污泥中微生物、膜污染的影响,并分析其作用途径和机制。结果表明,诺氟沙星导致 MBR 对有机物和氨氮的去除效果下降,两种膜生物反应器对氨氮的平均去除率均下降了 17% 左右,而对 COD 的平均去除率降幅则分别为 7.7% (PTFE-MBR) 和 2.4% (PVDF-MBR)。其中,对氨氮的去除影响与膜材质的相关性不大,诺氟沙星对 MBR 的影响体现在对活性污泥微生物的作用。根据微生物活性、种群及数量分析,发现诺氟沙星仅对少部分微生物菌群产生作用,其中对一种鞘脂杆菌的完全杀灭导致了脱氮效果的下降。诺氟沙星对膜污染的作用主要通过其对活性污泥的作用而间接导致的,两种膜对比条件下,PVDF 膜在诺氟沙星污水中具有更好的抗污染能力。

关键词: 膜生物反应器; 诺氟沙星; 膜材质; 膜污染

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0024-06

Impact and Mechanisms of Norfloxacin on Pollutants Removal by Membrane Bioreactor

TANG Li

(Shanghai Landscape Architecture Design & Research Institute Co. Ltd., Shanghai 200031, China)

Abstract: In order to investigate the effect of norfloxacin on the operation of MBR process, two different membrane (PTFE and PVDF) reactors were used to compare the removal of organic matters and ammonia nitrogen, activity, types and quantities of bacteria in activated sludge, and membrane fouling. Mechanisms of norfloxacin influence on MBR were analyzed. The average removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ were declined by about 17% when norfloxacin existed in domestic wastewater, while the average removal rate of COD decreased by only 7.7% (PTFE-MBR) and 2.4% (PVDF-MBR), which meant norfloxacin had its effect on MBR by working on activated sludge. According to the analysis on microbial activity, population and quantity, little bacteria was effected by norfloxacin except *Sphingobacteriaceae*, which was related with nitrogen removal. Norfloxacin could not led to membrane fouling directly, it worked on membrane by poisoning activated sludge microorganism. PVDF membrane showed better performance when treating wastewater containing norfloxacin.

Key words: membrane bioreactor; norfloxacin; membrane material; membrane fouling

抗生素污染是指由于人类对抗生素的滥用而导致的,水环境乃至水生态的改变,主要体现在环境中

生物体及微生物体抗药性的增强、生物种群及结构的改变等。抗生素通常都具有极性结构,为了确保药效并达到其在到达消化道之前不易被分解的目的,它们通常具有较高的稳定性,这使得抗生素难于被生物化学作用降解,导致污水处理工艺不能将其有效去除。诺氟沙星作为广泛使用的抗生素之一,已被发现存在于污水处理厂的出水中^[1-2]。中国的珠三角地区已经成为典型的抗生素污染区,连地下水都检测出抗生素的存在。

在抗生素的治理中,污水处理厂是抗生素在环境中循环的重要环节。与传统活性污泥法相比,MBR 已被证实能够更好地改善生物降解去除效果,并有效去除憎水性有机微污染物^[3-5]。MBR 在去除微污染物方面的优势主要得益于其较长的污泥停留时间(SRT),诺氟沙星一般都显示出较强的吸附性能,它可以通过累积在污泥上而从水中去除,较长的 SRT 有助于抗生素的降解^[6]。

由于抗生素药品大部分都是憎水性的,因此他们只能部分吸附到活性污泥上,且抗生素与微生物作用过程中,有可能会对微生物产生抑制作用^[7]。且在生物化学降解过程中所产生的中间产物有可能比抗生素本身更具有持久性,其对微生物的抑制作用仍不清楚。诺氟沙星抗生素类物质的存在,在影响活性污泥微生物的菌群和数量的同时,对 MBR 处理生活污水的效果产生影响。同时,诺氟沙星对微生物的作用间接影响了膜表面和膜内的微生物群,使得膜过滤过程产生微妙变化。但目前还没有研究揭示诺氟沙星是如何对 MBR 系统产生影响的,大部分研究主要集中于考察出水水质的提高和变化,在微污染物对 MBR 的影响方面还较为少见。

鉴于此,在 MBR 中添加诺氟沙星抗生素,通过对比试验,考察其对 MBR 系统的处理效果、污泥系统、膜系统的影响,同时,针对常用的两种膜材质即聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE),考察不同材质的膜组件抗污染的性能,旨在为 MBR 处理含抗生素生活污水提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用 4 套相同的 MBR 系统并联运行,其中 2 套用于空白试验,即生活污水中不含有诺氟沙星,这两套系统中一套内置 PVDF 膜组件,另一套则内置 PTFE 膜组件。另外 2 套分别内置 PVDF 和 PTFE 膜

组件的 MBR 系统则处理含有相同浓度的诺氟沙星生活污水。MBR 的结构如图 1 所示。

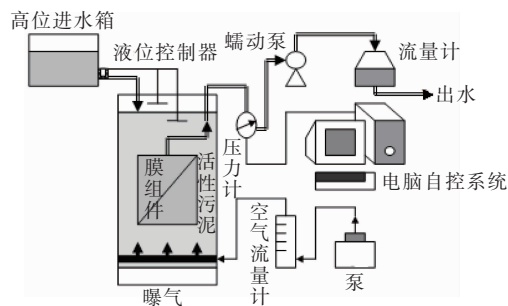


图 1 MBR 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of MBR facility

MBR 反应器尺寸为 $0.2\text{ m} \times 0.1\text{ m} \times 0.6\text{ m}$,有效容积为 6 L,平板式膜组件浸没于反应器中,膜组件下方设置曝气管,采用微孔曝气,曝气强度为 $500\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。试验采用恒流操作,流量控制在 $10\text{ mL}/\text{min}$ 。反应器采取恒液位操作方式,在液面高度设有传感器和电磁阀,当水位降低时电磁阀自动开启,保持液面在 5 cm 之间波动。进水口位于反应器顶部,出水经膜组件过滤后由蠕动泵吸出。试验以 45 kPa 作为压差上限^[7-8],用 T_{45} 表示压差从零到达 45 kPa 所用时间,其长短可用来衡量膜污染速率的大小, T_{45} 越长,膜污染速率越小。试验全程采用 24 h 在线控制系统,每 10 min 记录一次压差,当压差达到 45 kPa 时,自动关闭 MBR 系统的抽吸装置,作为一个过滤周期,更换新膜进入下一个试验周期。

1.2 试验材料

聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯超滤膜均采用美国 Millipore 公司的亲水性 Durapore 平板膜,膜孔径均为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$,有效面积均为 0.05 m^2 。

试验所用原水模拟上海地区的生活污水配制,主要成分为葡萄糖(281.25 mg/L)、氯化铵(57.25 mg/L)、磷酸二氢钾(13.25 mg/L)、碳酸氢钠(75 mg/L)、蛋白胨(25 mg/L)、酵母素(10 mg/L)、硫酸镁(16.5 mg/L)、硫酸锰(1.5 mg/L)、硫酸铁(0.1 mg/L)。非空白试验用水则还需加入诺氟沙星,诺氟沙星的投加方法如下:称取 5 mg,用无菌蒸馏水溶解于 1 000 mL 的容量瓶中配制成诺氟沙星储备液,试验中取 20 mL 储备液,投加到 50 L 的高位水箱中,使进水诺氟沙星的含量稳定在 $2\text{ }\mu\text{g/L}$ 左右。

1.3 对有机物和氨氮去除效果的影响试验

生活污水中有机物和氮的去除主要通过活性污

泥中微生物的代谢和膜过滤实现。为了考察诺氟沙星的存在是否会影响 MBR 中活性污泥和膜的作用,首先考察了当有诺氟沙星存在时,有机物及氮去除效果的变化。试验中,将 4 组 MBR 系统同时运行一个膜过滤周期,当膜压力达到 45 kPa 时停止试验。运行过程中,进水水质保持稳定,每天上午取 MBR 出水进行水质检测,计算有机物和氨氮的去除率。

1.4 膜污染分析

膜污染分析主要从过膜压力(TMP)和膜表面形态观察两方面进行说明。其中,过膜压力可以很好地显示膜污染速率情况。试验通过电脑自控系统对过膜压力进行监测,并对数据进行自动记录,当过膜压力达到 45 kPa 时完成一个试验周期,绘制出 TMP 随时间变化曲线。

膜表面形态采用 JSM-5310L 扫描电子显微镜(SEM)进行观察,平板膜在使用前、试验周期完成后分别进行 SEM 观测。样品的预处理方法如下:从膜生物反应器中剪取一段附着有污泥的膜片,将其以 2.5% 戊二醛(GL)固定 1 h,用 0.1 mol/L 磷酸缓冲液(PBS)冲洗 3 次,每次 20 min;再依次用 50%、70%、85%、95%、100% 的乙醇溶液进行脱水,每次 10 min,其中 100% 乙醇脱水进行两次。用醋酸异戊酯和乙醇的混合液(1:1)置换 10 min。再用纯醋酸异戊酯置换 10 min,在 4℃ 下保存。将处理好的样品移入冷冻干燥仪,在真空状态下冷冻干燥 4~5 h。待干燥结束后缓慢释放压力,取出已干燥的样品用导电胶将其固定在样品台上,用离子溅射仪溅射,镀上一层金膜。将制备好的样品置于扫描电子显微镜下进行观察,并收录照片。

1.5 诺氟沙星对微生物活性、种类及数量的影响

活性污泥中的微生物活性主要采用 TTC-ETS 法进行检测,选择光程为 1 cm 的比色皿,用 721 分光光度计测定样品显色液在 485 nm 处的吸光度值。

微生物种类及数量则通过 PCR-DGGE 进行条带分析获得。纯化后的 DNA 在热循环仪上进行 PCR 扩增,采用对大多数细菌和古细菌的 16S rRNA 基因 V3 区具有特异性的引物对 F338GC 和 R518。扩增产物片段长约 180 bp。PCR 反应的产物采用 1.0% 琼脂糖凝胶电泳检测。在 DGGE 分析中,首先使用梯度胶制备装置制备变性剂浓度为 35%~60% 的 10% 聚丙烯酰胺凝胶,变性剂的浓度从胶上方向下方依次递增。待胶完全凝固后,将胶板移至

已加热至 60℃ 的缓冲液电泳槽内,每个加样孔中加入 40 μ L PCR 产物。在 150 V、60℃ 下电泳 6.5 h。电泳完毕后,置凝胶于银染法染色后的凝胶影像分析系统,观察样品的电泳条带并拍照。

微生物群落 DNA 的 PCR-DGGE 图谱采用 Bio-Rad 公司的 Quantity One 软件进行分析;试验数据用 Excel 2000 及 SPSS 统计软件处理。

2 结果与讨论

2.1 诺氟沙星对去除有机物及氨氮的影响

在 MBR 中,有机物和氨氮的去除途径主要有两个:一个是将污染物吸附到污泥颗粒上,再通过细菌的新陈代谢作用将其降解;另一个途径是通过膜的截留作用把污染物截留下来,从而达到将含有机物和氨氮的污泥颗粒从水中分离的目的。

试验中,通过对两种膜材质的 MBR 系统进行空白及对比分析后发现,当污水中存在诺氟沙星时,无论 MBR 系统采用何种材质的膜,诺氟沙星对 COD 的去除率影响均相对较小,在 PVDF-MBR 系统中甚至无明显影响。与污水中不含诺氟沙星时相比,两种反应器对 COD 的平均去除率降幅分别为 7.7% (PTFE-MBR) 和 2.4% (PVDF-MBR),最终去除率均在 80% 以上(见图 2)。

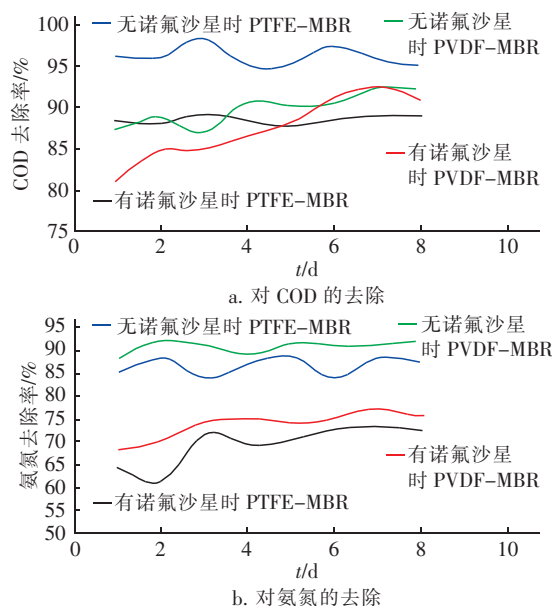


图2 诺氟沙星对 COD 和氨氮去除效果的影响

Fig.2 Influence of norfloxacin on COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal

在氨氮去除方面,诺氟沙星会导致氨氮去除率明显下降。当污水中不含诺氟沙星时,PTFE-MBR

系统对氨氮的平均去除率为 86.46%,而当处理含诺氟沙星的污水时,氨氮的平均去除率为 69.39%,平均去除率下降了 17.07%。同样,在空白试验中 PVDF-MBR 系统对氨氮的平均去除率为 90.83%,处理含诺氟沙星的污水时则降至 73.68%,平均去除率下降了 17.15%。

诺氟沙星对 COD 去除率影响较小,却对氨氮去除率影响较大,这可以从有机物及氨氮的去除途径进行分析。MBR 系统中有机物主要以 SS 的形式存在于污水中,因此去除的主要途径为微生物降解和膜的截留,由于膜具有较小的孔径,对 SS 的去除效果较好,使得出水中有机物的去除率保持相对稳定。而氨氮的去除则更多取决于氨化细菌、硝化细菌及反硝化细菌的作用效果,诺氟沙星使得氨氮的去除率明显下降,说明诺氟沙星对脱氮细菌产生了抑制作用,使其不能完全发挥功能。

由上述分析可知,诺氟沙星对活性污泥中的微生物有一定影响,但对膜去除效果的影响相对较小。考虑到活性污泥的理化性质会影响膜的污染程度,进而影响膜的长期过滤效果,因此对过膜压力进行了监测,以达到全面分析诺氟沙星对膜影响的目的。

2.2 对膜污染的影响

过膜压力测试结果表明(见图 3),当水中存在诺氟沙星时,随着运行时间的增加,其过膜压力增加速率略快于空白试验的,但变化趋势相似。两种情况下,PTFE 膜和 PVDF 膜分别在 140 h 和 160 h 左右均出现膜压力急速上升。不同的是,空白试验中过膜压力虽然也急速上升,但在拐点之后仍然持续了 30~50 h 才达到临界压力。而过滤含诺氟沙星污水的两种膜,则在拐点后快速达到临界压力。这说明诺氟沙星的存在导致膜污染过程产生了变化,使得临界压力提前到来。

诺氟沙星的主要成分可用 $C_{16}H_{18}FN_3O_3$ 表示,其相对分子质量为 319.24。试验用的 PVDF 和 PTFE 膜均为 0.22 μm 的超滤膜,可截留某些大分子物质,但对于分子质量较小的诺氟沙星则不易截留。因此诺氟沙星残留在膜表面而引起膜污染的可能性较小。

根据 2.1 节诺氟沙星对有机物和氨氮去除的影响试验的结果,可以认为诺氟沙星对膜污染过程的影响,主要通过作用于活性污泥微生物实现。在诺氟沙星的作用下活性污泥微生物发生变化,导致污

泥性能发生改变,这些变化有可能加速了膜污染。为了验证上述推测,进一步对活性污泥微生物进行了检测。

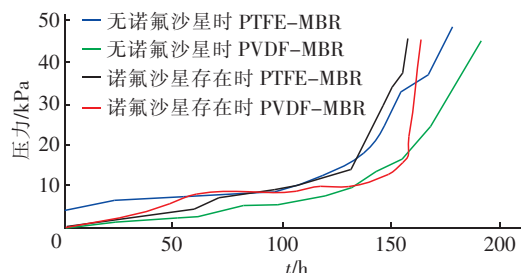


图 3 诺氟沙星对 MBR 过膜压力的影响

Fig. 3 Influence of norfloxacin on transmembrane pressure

2.3 对活性污泥微生物活性的影响

TTC-ETS 生物活性检测法是通过检测微生物新陈代谢过程中电子传递的快慢来衡量微生物活性的。试验中考察了诺氟沙星对活性污泥微生物活性的影响,结果发现,当存在诺氟沙星时,微生物 TTC-ETS 活性均值为 32.23 g/mL,低于无诺氟沙星时的 39.69 g/mL。这说明在诺氟沙星的作用下,活性污泥中的微生物 TTC-ETS 活性降低了 18.79%。

诺氟沙星属于广谱抗生素,对微生物活性有抑制作用。但在本试验中,TTC-ETS 活性降低程度不足 20%,这有可能是由两种情况导致的:一个是诺氟沙星对大部分微生物有抑制作用,但作用不大,因此总体活性降低不大;另一个是诺氟沙星仅对部分细菌有抑制作用,对其他细菌没有什么太大的影响。针对后一种情况,Kümmerer 等^[8]曾考察了广谱抗生素对活性污泥中微生物的影响,他发现污泥中仅有一小部分细菌的活性受到影响。这是因为喹诺酮类抗生素在 MBR 中的主要去除途径是活性污泥吸附和生物降解,且以污泥吸附为主,因此 Al-Ahmad 认为这一现象有可能是因为喹诺酮类抗生素被活性污泥吸附之后,导致其抗菌性失活,因此才没有大量微生物被抑制的情况发生。

但 Dorival-Garcia 等^[9]在研究中却发现喹诺酮类抗生素几乎对微生物活性没有什么影响,这与本研究的结果相悖。鉴于此,对微生物的种类和数量进行进一步研究,以期发现抗生素对微生物活性的主要作用途径。

2.4 对活性污泥微生物种类及数量的影响

图 4 是诺氟沙星对污水中微生物影响的 PCR -

DGGE 图。可以看出,仅有 9 号和 18 号两条条带出现了明显的亮度变化,而其他条带的变化不明显,这与 Kümmerer 的研究成果相同,说明诺氟沙星仅对活性污泥微生物中的一小部分产生了作用,使其活性受到了影响,而对大部分的微生物并没有产生明显的影响。

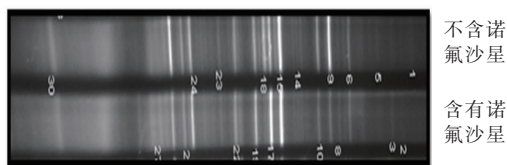


图4 诺氟沙星对微生物种类及数量的影响

Fig.4 Influence of norfloxacin on microbial types and quantities

经分析,9 号条带代表的是鞘脂杆菌,18 号条带则是一种未知细菌。其中,鞘脂杆菌已经被证明与脱氮除磷过程有关^[10],它的存在和数量与氮、磷的去除率成正比。这解释了试验中为什么诺氟沙星的存在会导致氨氮去除率下降。18 号条带代表的细菌目前尚未明确属于何类细菌,但在本试验中它是生活污水中存在的主要几类细菌之一,其条带亮度相对较高。该类细菌可以被诺氟沙星完全消灭,因为诺氟沙星对肠道杆菌的作用效果较好,因此判断其可能是肠道杆菌的一种,具体特性将在后续研究中测定。

2.5 膜表面形态分析

为了分析诺氟沙星对膜污染的影响,对膜的表面形态进行了 SEM 分析,结果见图 5。通过 SEM 分析发现,PTFE 与 PVDF 膜在未被污染前,膜表面的孔隙均清晰可见,其中 PVDF 膜的表面孔隙比 PTFE 膜的更均匀。与过滤不含诺氟沙星污水的膜表面相比,诺氟沙星的存在使膜表面污染层的颗粒变小,而且可见的孔隙变少。这说明诺氟沙星改变了污泥性状,使其在膜上的附着虽然均匀,但是更为致密,使膜污染更容易发生。已有研究表明^[11],在有限的膜表面积情况下,膜吸附的抗生素数量是有限的。非极性的抗生素成分会吸附在活性污泥表面,部分被微生物降解,部分随着活性污泥悬浮固体在膜过滤过程中被去除。而极性的抗生素成分则不容易被活性污泥吸附,随水从膜孔隙中滤出。因此造成膜污染的主要原因不是抗生素本身,而是吸附在膜上的有机物。

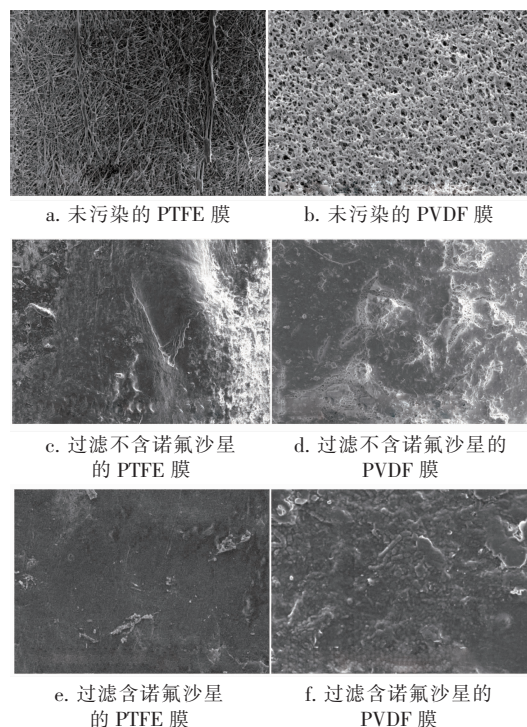


图5 膜表面污染 SEM 分析

Fig.5 SEM of membrane fouling with or without norfloxacin

3 结论

诺氟沙星是广谱抗生素的一种,也是使用最为广泛的抗生素。它在 MBR 污水处理系统中的存在,会导致 MBR 的除污效果下降。诺氟沙星主要通过影响活性污泥中微生物的种群、数量和活性而对 MBR 工艺产生影响。其不会对膜过滤过程产生直接作用,但通过对微生物的作用而改变活性污泥性状,使膜污染程度加深。诺氟沙星对膜的作用与膜材质的相关性不大,但均匀的膜孔径会获得较好的运行效果。

参考文献:

- [1] Wu M H, Que C J, Xu G, *et al.* Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2016, 132: 132 - 139.
- [2] Liu J, Sun Q, Zhang C, *et al.* Removal of typical antibiotics in the advanced treatment process of productive drinking water[J]. *Desalin Water Treat*, 2015, 57(24): 1 - 6.
- [3] Besha A T, Gebreyhannes A Y, Tufa R A, *et al.* Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review[J]. *J*

- Environ Chem Eng, 2017, 5(3): 2395 – 2414.
- [4] Park J, Yamashita N, Park C, *et al.* Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: Comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes [J]. Chemosphere, 2017, 179: 347 – 358.
- [5] Raghavan D S, Qiu G L, Ting Y P. Fate and removal of selected antibiotics in an osmotic membrane bioreactor [J]. Chem Eng J, 2018, 334: 198 – 205.
- [6] Tran N H, Chen H J, Reinhard M. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes [J]. Water Res, 2016, 104: 461 – 472.
- [7] Meng F G, Gao G H, Yang T T, *et al.* Effects of fluoroquinolone antibiotics on reactor performance microbial community structure of a membrane bioreactor [J]. Chem Eng J, 2015, 280: 448 – 458.
- [8] Kümmerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test [J]. Chemosphere, 2000, 40: 701 – 710.
- [9] Dorival-Garcia N, Zafra-Gomez A, Navalon A, *et al.* Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors [J]. Sci Total Environ, 2013, 442: 317 – 328.
- [10] Tian W D, Li W G, An K J. Denitrifying dephosphatation performance link to microbial community structure [J]. Journal of Water Sustainability, 2011, 1(3): 269 – 278.
- [11] Tambosi J L, de Sena R F, Favier M, *et al.* Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes [J]. Desalination, 2010, 261: 148 – 156.



作者简介:唐利(1977 –),女,浙江新昌人,博士,助理研究员,从事膜法和生态水处理技术研究。

E – mail: 40098588@qq.com

收稿日期: 2018 – 10 – 29

(上接第 23 页)

- filter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(10): 2199 – 2203 (in Chinese).
- [11] 周海红, 赵璇, 王建龙. 利用可生物降解聚合物去除饮用水源水中硝酸盐 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2006, 46(3): 434 – 436.
- Zhou Haihong, Zhao Xuan, Wang Jianlong. Removal of nitrate from drinking water using biodegradable polymers as substrate and biofilm carrier [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2006, 46(3): 434 – 436 (in Chinese).
- [12] 周爱姣. 木炭曝气生物滤池的特性及效能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- Zhou Aijiao. Study on Characteristics and Efficiency of Charcoal Biological Aerated Filter [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008 (in Chinese).
- [13] 马秋莹, 李东, 封莉, 等. 前置反硝化生物滤池深度脱氮效能与影响因素 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(9): 4932 – 4936.
- Ma Qiuying, Li Dong, Feng Li, *et al.* Nitrogen removal efficiency and influencing factors in pre-denitrification biofilter system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(9): 4932 – 4936 (in Chinese).



作者简介:汤同欢(1992 –),男,安徽合肥人,硕士研究生,研究方向为水污染控制工程。

E – mail: 1132956530@qq.com

收稿日期: 2018 – 07 – 02