

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.11.012

城市污水处理系统对典型药物的去除效果

董晓婉¹, 王方舒¹, 王玉玺¹, 陈 栋^{1,2}, 毕学军^{1,2}, 舒 啸¹

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266525; 2. 城镇污水处理与资源化
国家地方联合工程中心, 山东 青岛 266525)

摘 要: 以磺胺甲基嘧啶(SM1)、磺胺甲恶唑(SMZ)、四环素(TC)、罗红霉素(ROX)、氧氟沙星(OFL)、咖啡因(CF)、对乙酰氨基酚(AP)等7种典型药物为研究对象,选择MSBR、BAF两个实际污水处理系统和一个多级A/O-MBBR中试处理系统,通过高效液相色谱质谱技术(HPLC-MS)检测7种药物在不同工艺单元的浓度水平,考察不同系统对不同药物的去除效果。结果表明,MSBR系统对7种药物的去除效果为AP>CF>OFL>TC>ROX>SM1>SMZ,BAF系统为CF>ROX>AP>OFL>TC>SMZ>SM1,多级A/O-MBBR中试系统为AP>CF>OFL>ROX>TC>SM1>SMZ。3个处理系统对AP、CF、OFL和TC的去除率没有显著差异;BAF系统对SM1的去除率仅为6.8%,显著低于其他两个系统;多级A/O-MBBR系统对SMZ的去除率仅为10.75%,显著低于其他两个系统;BAF系统对ROX的去除率高达92.9%,显著高于其他两个系统。

关键词: 城市污水处理系统; 药物; 去除效果

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)11-0068-06

Removal Effect of Typical Pharmaceuticals in Different Municipal Wastewater Treatment Systems

DONG Xiao-wan¹, WANG Fang-shu¹, WANG Yu-xi¹, CHEN Dong^{1,2},
BI Xue-jun^{1,2}, SHU Xiao¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China; 2. National Local Joint Engineering Research Center of Municipal Wastewater Treatment and Recycling, Qingdao 266525, China)

Abstract: Two practical wastewater treatment systems (MSBR and BAF) and a multi-stage A/O-MBBR pilot treatment system were applied to treat seven typical pharmaceuticals including SM1, SMZ, TC, ROX, OFL, CF and AP. Their concentrations in different units of the treatment system were determined by HPLC-MS, and the removal effects of different pharmaceuticals by different treatment systems were investigated. For MSBR system, the removal efficiency of seven pharmaceuticals in descending order was as follows: AP, CF, OFL, TC, ROX, SM1 and SMZ, for BAF system was CF, ROX, AP, OFL, TC, SMZ and SM1, and for multi-stage A/O-MBBR pilot system was AP, CF, OFL, ROX, TC, SM1 and SMZ. There was no significant difference in the removal efficiency of AP, CF, OFL and TC

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07101002-06); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2020ME225)

通信作者: 陈栋 E-mail: chendong_cau@163.com

among the three systems. The SM1 removal efficiency of the BAF system was only 6.8%, which was significantly lower than that of the other two systems. The SMZ removal efficiency of the multi-stage A/O-MBBR system was only 10.75%, which was significantly lower than that of the other two systems. The ROX removal efficiency of the BAF system was 92.9%, which was significantly higher than that of the other two systems.

Key words: municipal wastewater treatment system; pharmaceuticals; removal efficiency

近年来,药物作为一种重要的新兴污染物而受到人们的广泛关注^[1],它们通常以 ng/L ~ μg/L 的浓度水平存在于水环境中,尽管浓度较低,但会带来许多负面效应,如短期或长期的毒性、内分泌干扰效应、抗菌和抗性基因等。笔者选取5种常用的抗生素[磺胺甲基嘧啶(SM1)、磺胺甲恶唑(SMZ)、四环素(TC)、罗红霉素(ROX)、氧氟沙星(OFL)]和2种普通药物[咖啡因(CF)、对乙酰氨基酚(AP)]为研究对象,针对MSBR、BAF两个实际污水处理系统和一个多级A/O-MBBR中试处理系统,通过高效液相色谱质谱技术(HPLC-MS)检测7种药物在污水处理系统不同工艺段中的浓度水平,明确不同污水处理系统对药物的去除效果,以期今后污水处理厂强化药物的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 污水处理系统

本研究选取MSBR、BAF两个实际污水处理系统和一个多级A/O-MBBR中试处理系统,其中MSBR系统依托青岛市海泊河污水处理厂,BAF系统依托青岛市麦岛污水处理厂,多级A/O-MBBR为课题组的中试系统。海泊河污水处理厂位于青岛市海泊河下游,占地面积为1.44 hm²,采用MSBR工艺作为二级生物处理单元,工艺流程见图1(a),处理规模为16×10⁴ m³/d,处理对象为生活污水及医院废水。麦岛污水处理厂位于青岛市前海一线,占地面积为3.8 hm²,采用Multiflo沉淀池、BIOSTYR生物滤池与硝化滤池并联运行,深度处理采用滤布滤池工艺,出水经紫外消毒和次氯酸钠消毒后排放至深海,工艺流程见图1(b),处理规模为14×10⁴ m³/d,处理对象为生活污水。多级A/O-MBBR系统进水采用青岛市团岛污水处理厂初沉池出水,系统采用多段进水,为增加碳源在O4后增加一处进水,工艺流程见图1(c),处理规模为50 m³/d。

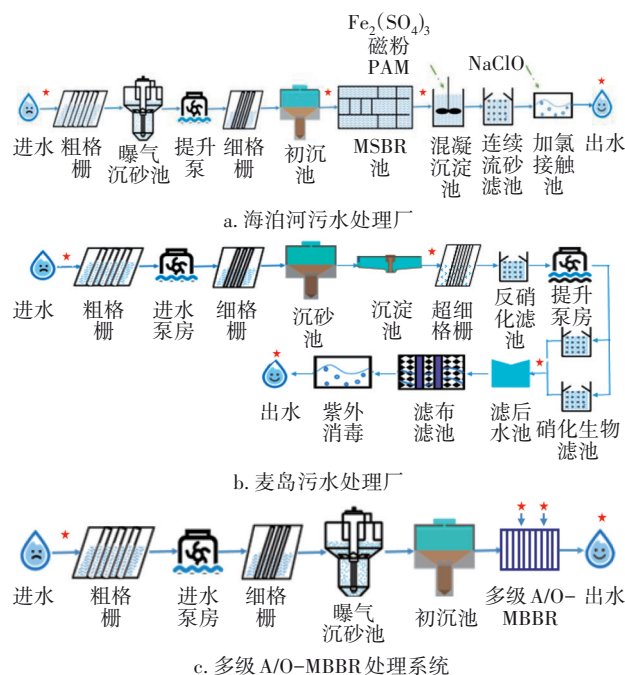


图1 三个污水处理系统的工艺流程

Fig.1 Flow chart of three wastewater treatment systems

1.2 水样采集及预处理

本研究采集以上三个污水处理系统的水样,取水点见图1红星处,每周采集一次。海泊河污水处理厂采集进水、初沉池出水、MSBR出水和三级出水水样,麦岛污水处理厂采集进水、初沉池出水、二级出水以及消毒出水水样,多级A/O-MBBR系统采集污水厂进水、O4出水、O8出水、最终出水水样。将水样置于4℃保温箱中,尽快送往实验室检测。

将取回的水样静置1 h,过0.45 μm玻璃纤维滤膜,采用C18萃取柱进行固相萃取。先后利用10 mL甲醇和超纯水活化萃取柱,保持5 mL/min流速,抽滤萃取柱0.5 h,甲醇淋洗萃取柱3次,45℃氮吹,10%乙腈定容至0.5 mL,涡旋振荡器上振荡30 s,通过0.22 μm针头滤膜移入色谱进样瓶,等待检测。

1.3 样品测定

本实验采用固相萃取-高效液相色谱质谱联用

技术(SPE-HPLC/MS)检测7种典型药物。

液谱测定条件:采用ACQUITY UPLC BEH C18色谱柱(100 mm × 2.1 mm),柱温为40℃,流速为0.18 mL/min,流动相A为0.1%甲酸水溶液,流动相B为乙腈,进样体积为5 μL。

质谱测定条件:采用电喷雾离子源正电离模式,多反应监测扫描定量分析目标物。气帘气压力为30 kPa,喷雾器压力为60 kPa,辅助加热器压力为55 kPa,离子源温度为600℃,离子化电压为5 000 V,碰撞器压力为9 kPa。

质量保证:采用外标法进行回收率实验,向500 mL超纯水中分别加入10 μg的目标物标准品,检测加标后的水样,计算得到平均回收率为82%~98%,最低检出限为0.006~0.690 μg/L。

2 结果与讨论

2.1 MSBR系统对药物的去除效果

MSBR系统对7种药物的去除效果如图2所示。可以看出,与其他6种药物相比,SM1进水浓度最低,平均值仅为6.65 ng/L;SMZ和TC进水浓度在几十ng/L,贵阳市污水处理厂的进水浓度值也在此水平^[2];ROX、OFL和AP进水浓度则在几百ng/L水平,其中CF进水浓度最高,达到了μg/L水平,已有的研究也表明,城市污水处理厂进水中的CF浓度可达到几μg/L甚至几百μg/L水平。

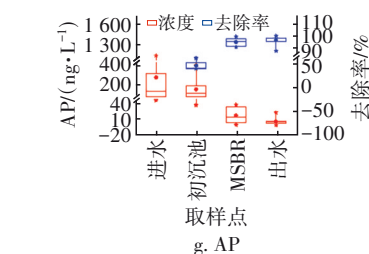
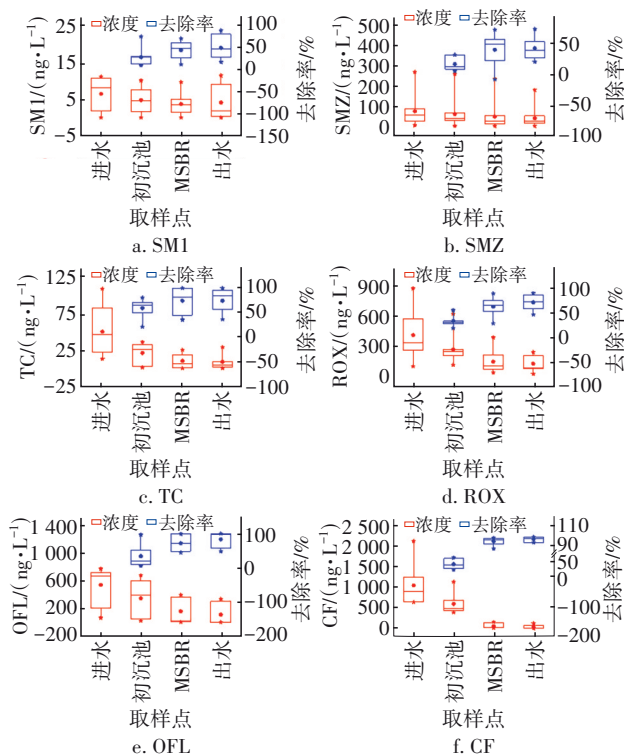


图2 MSBR系统对7种药物的去除效果

Fig.2 Removal of seven pharmaceuticals in MSBR system

在初沉池中,由于生物量较小,很难通过生物降解去除有机污染物,而是通过初沉污泥或污水中的固体颗粒物吸附去除,吸附效果受到pH、温度、污泥性质、 K_{ow} 等诸多因素的影响。从图2可以看出,初沉池对7种药物的去除率由高到低依次为TC、AP、OFL、CF、ROX、SM1、SMZ,其中对TC的去除率最高,达到了58.5%,尽管TC的 $\lg K_{ow}$ 值为负,但由于四环素类抗生素离子间的相互作用和表面络合作用^[3],导致吸附作用对其去除效果较为显著。初沉池对OFL、CF、AP也有较好的去除效果,去除率均达到了40%以上,对ROX的去除率为33.3%,这可能与 $\lg K_{ow}$ 值较高有关,对SMZ的去除率最低,仅为16.4%。在二级生物处理中,MSBR工艺对7种药物的去除率由高到低依次为CF、AP、ROX、OFL、TC、SM1、SMZ,其中对CF的去除率最高,达到了51.5%,Suarez等人^[4]研究发现,传统活性污泥法对CF的去除率也能达到70%~90%;MSBR工艺对AP的去除效果也较好,去除率达到了46.2%。相比CF和AP两种药物,MSBR工艺对ROX、OFL、TC、SM1和SMZ五种抗生素的去除效果都较差,即使去除效果最好的ROX,其去除率也仅有32%,远低于上述两种药物;对TC的去除率也仅有17.6%,这可能与四环素的结合态存在形式有关;对SM1和SMZ的去除率分别只有17.1%和8%,一方面可能因为SM1和SMZ都属于亲水性化合物,很难被活性污泥吸附,进而影响后续的生物降解^[5-6],另一方面可能与其结构有关,由于它们均含有难以降解的异恶唑环,导致传统污水处理工艺对其去除率较低。同样活性污泥法对SM1等磺胺类抗生素及其代谢物的去除效果也较差,仅有20%左右,甚至某些污水处理厂会出现负去除率的情况^[7]。在三级消毒处理中,海泊河污水厂采用NaClO进行消毒,对以上药物的去除效果均较差,即使去除效果最好的SMZ,去除率也仅有14%。

总体来看,海泊河污水处理厂对7种药物的去除率由高到低依次为AP、CF、OFL、TC、ROX、SM1、SMZ,其中,对AP和CF两种药物的去除率最高,均在95%以上,对OFL、TC和ROX三种抗生素的去除率均超过了70%,对SM1和SMZ的去除率较差,均不足50%。从最终出水浓度看,尽管OFL和ROX去除率均在70%以上,但由于进水浓度相对较高,两者的出水浓度也都在100 ng/L以上,可能存在一定的生态风险。

2.2 BAF系统对药物的去除效果

BAF系统对7种药物的去除效果如图3所示。

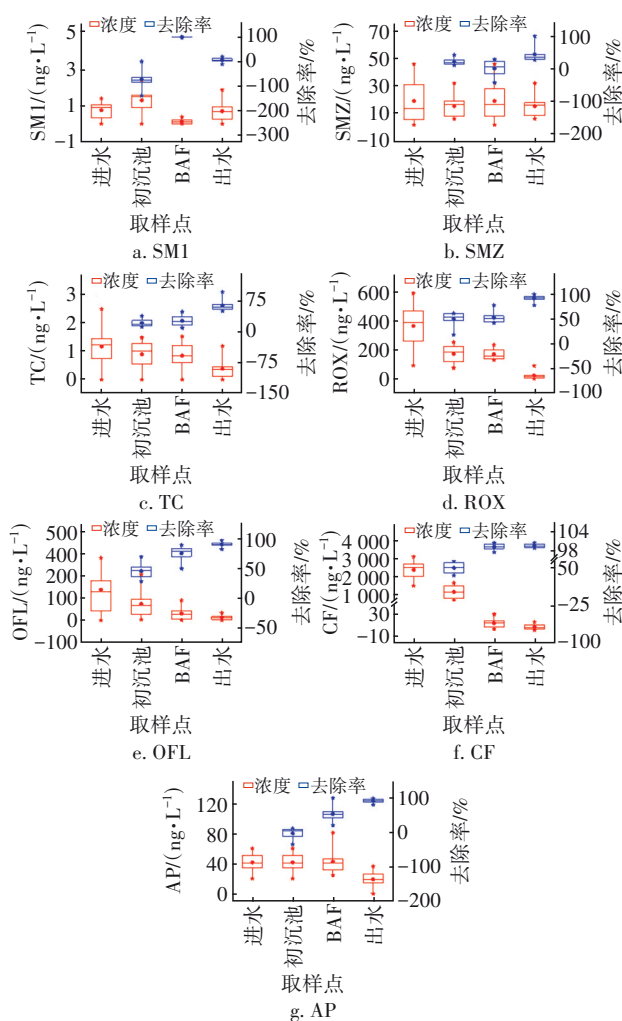


图3 BAF系统对7种药物的去除效果

Fig.3 Removal of seven pharmaceuticals in BAF system

由图3可知,与海泊河污水处理厂一样,麦岛污水处理厂进水中的SM1浓度也是最低的,平均值仅为0.73 ng/L,SMZ、ROX、OFL和CF进水浓度也保持在同等数量级水平。与之不同的是,麦岛污水处理

厂的TC进水浓度非常低,仅有1.18 ng/L,远低于海泊河污水处理厂的49.64 ng/L,AP的进水浓度为41.34 ng/L,也远低于海泊河污水处理厂的283.15 ng/L,这可能是因为海泊河污水处理厂除了收集生活污水外,还收集了周边几所大型医院的废水,而麦岛污水处理厂则主要收集生活污水。

初沉池对7种药物的去除率从高到低依次为CF、ROX、OFL、TC、SMZ、AP、SM1,其中对CF和ROX的去除率较高,均超过了50%,OFL次之,TC和SMZ去除率在20%左右,而对SM1和AP非但没有去除效果,其浓度反而有所升高,这可能是由于附着在砂粒上的抗生素在初沉池中因搅动而脱落下来,重新进入污水中^[6]。在二级生物处理中,BAF工艺对7种药物的去除率由高到低依次为SM1、AP、CF、OFL、TC、ROX、SMZ,其中对SM1的去除率最高,达到了100%,同样,2.3节中的多级A/O-MBBR系统对SM1的去除率也较高,均远高于MSBR工艺对SM1的去除率,由此推测生物膜法相关工艺对SM1的去除率远高于活性污泥法工艺;对AP和CF两种药物的去除率也都超过了45%以上,与MSBR工艺的去效果相当;对OFL的去除规律同SM1一样,BAF和多级A/O-MBBR两种生物膜法工艺的去除率分别为30.6%和58.3%,均优于MSBR活性污泥法工艺的去除率(24%);对TC和ROX的去除率较低,分别仅为4%和1%,远远低于MSBR工艺的去除率,虽然同为生物膜法,但2.3节中多级A/O-MBBR系统对其去除率反而较高,这可能是因为不同生物填料造成的;对SMZ的去除率为负值,这可能是因为SMZ的共轭代谢物发生聚合或转化而引起^[8-9]。在三级消毒处理中,麦岛污水处理厂采用紫外线进行消毒,与海泊河污水厂的NaClO消毒相比,紫外线更有利于AP、TC、ROX、SMZ、OFL等物质的分解,其中对AP、TC和ROX的去除效果较好,去除率均超过了40%,SMZ次之,去除率达到了33.68%,而对CF和SM1的去除率较差,特别是对SM1,去除率为负值,可能是因为消毒过程中其共轭代谢物发生聚合或者生物转化而引起^[8]。

总体来看,麦岛污水处理厂对7种药物的去除效果从高到低依次为CF、ROX、AP、OFL、TC、SMZ、SM1,对CF的去除率最高,达到了99.67%,对ROX、AP、OFL三种药物的去除率也均在90%以上,对SMZ和SM1的去除率较差,特别是SM1,仅为6.8%。

从最终出水浓度看,尽管对ROX和OFL的去除率均在90%以上,但由于进水浓度较高,所以其出水浓度均在几十ng/L水平,可能会有一定的生态风险,与之相反,尽管对SM1的去除率最低,但由于其进水浓度仅为0.73 ng/L,因此其生态风险较小。

2.3 多级A/O-MBBR系统对药物的去除效果

多级A/O-MBBR系统对7种药物的去除效果如图4所示。可以看出,与海泊河和麦岛污水处理厂一样,团岛污水处理厂进水中的SM1浓度也是最低的,平均值为5.47 ng/L;SMZ、ROX、OFL、CF进水浓度与前两者保持了相当的水平,TC和AP进水浓度与海泊河污水处理厂保持了相当的水平,与海泊河污水处理厂一样,团岛污水处理厂除了收集生活污水外,也收集了一定的医院废水。

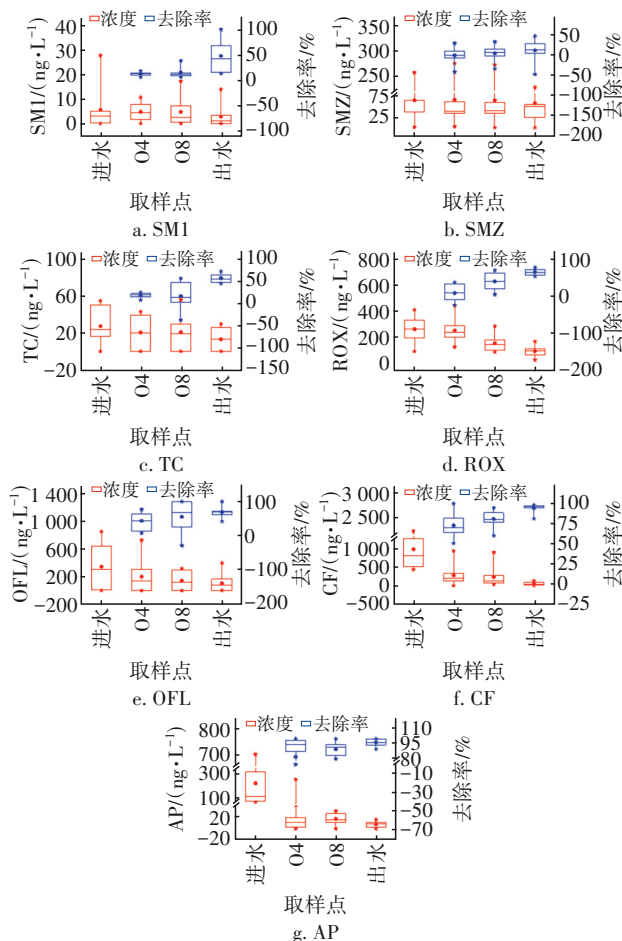


图4 多级A/O-MBBR系统对7种药物的去除效果

Fig.4 Removal of seven pharmaceuticals in multi-stage A/O-MBBR system

系统整体对7种药物的去除率从高到低依次为AP、CF、OFL、ROX、TC、SM1、SMZ,与前面MSBR和

BAF系统一样,该系统对AP和CF的去除率也较高,均在90%以上,其中对AP的去除率最高,达到了96.69%,在第一段A/O中,其去除率便达到了81.4%,由于在第二段A/O处增加了进水,导致CF浓度有所增加,所以第二段A/O对AP的去除率有所降低。对OFL和ROX的去除效果也较好,去除率超过了60%,对TC的去除率超过了50%,但从O4到O8池,TC浓度反而有所上升,除了在O4池后增加了一处进水的原因外,还可能因为部分TC包裹在颗粒物中,在处理过程中颗粒物被分解,进而导致TC浓度增加^[9]。对SM1的去除率虽然也有近50%,但在第二段A/O的O8池中,其去除率仅有1.1%,可能是因为系统为了补充碳源,在O4池增加进水所致。对SMZ的去除率最低,仅为10.75%。由于该中试系统没有后续深度处理过程,因此其出水浓度与前面两个系统相比较,如若直接排放,会产生一定的生态风险。

2.4 不同处理系统对药物的去除效果比较

综上,不同处理系统对药物的去除效果比较如图5所示(不同字母表示在 $P < 0.05$ 水平上有显著差异,相同字母表示无显著差异)。

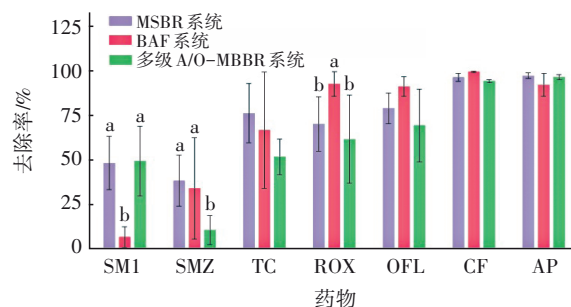


图5 三个污水处理系统对药物的去除效果比较

Fig.5 Comparison of pharmaceuticals removal effect in three wastewater treatment systems

由图5可知,MSBR、BAF和多级A/O-MBBR三个污水处理系统对AP、CF、OFL和TC四种药物的去除率均没有显著差异,其中对CF和AP的去除率较高,均在90%以上,多级A/O-MBBR对OFL和TC的去除率低于其他两个系统,这可能是该系统中污水经过多级A/O处理后没有经过消毒处理就直接排出所致。三个系统对SM1的去除率均未达到50%,特别是BAF系统,仅为6.8%,显著低于其他两个系统。三个系统对SMZ的去除率也较低,MSBR和BAF均未达到40%,多级A/O-MBBR则仅为

10.75%,显著低于其他两个系统。BAF对ROX的去除率高达92.9%,显著高于其他两个系统。

3 结论

① MSBR污水处理系统对7种药物的去除率由高到低依次为AP、CF、OFL、TC、ROX、SM1、SMZ,其中对AP和CF的去除率最高,都在95%以上,对OFL、TC和ROX的去除率均超过了70%,对SM1和SMZ的去除率较低,均不足50%。尽管OFL和ROX去除率均在70%以上,但由于进水浓度相对较高,出水浓度也都在100 ng/L以上,可能存在一定的生态风险。

② BAF污水处理系统对7种药物的去除率由高到低依次为CF、ROX、AP、OFL、TC、SMZ、SM1,其中对CF、ROX、AP、OFL的去除率都在90%以上,对SMZ和SM1的去除率较低,特别是SM1,仅为6.8%。同样,尽管对ROX和OFL的去除率较高,但其进水浓度也较高,导致其出水浓度在几十ng/L水平,可能会带来一定的生态风险;与之相反,尽管对SM1的去除率最低,但其进水浓度仅为0.73 ng/L,因此其风险较小。

③ 多级A/O-MBBR中试系统对7种药物的去除率由高到低依次为AP、CF、OFL、ROX、TC、SM1、SMZ,与前面两个系统一样,其对AP和CF的去除率也较高,均超过了90%,对OFL、ROX、TC的去除率均在50%以上,对SMZ的去除率最低,仅为10.75%。

④ 三个系统相比较,对AP、CF、OFL和TC四种药物的去除率没有显著差异;对SM1的去除率均未达到50%,BAF系统仅为6.8%,显著低于其他两个系统;三个系统对SMZ的去除率都较低,其中多级A/O-MBBR系统仅为10.75%,显著低于其他两个系统;BAF系统对ROX的去除率高达92.9%,显著高于其他两个系统。

参考文献:

- [1] GOGOI A, MAZUMDER P, TYAGI V K, *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, 6(9):169-180.
- [2] 杨钊, 李江, 张圣虎, 等. 贵阳市污水处理厂中典型

抗生素的污染水平及生态风险[J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 3249-3256.

YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Shenghu, *et al.* Pollution level and ecological risk of typical antibiotics in Guiyang wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(7): 3249-3256 (in Chinese).

- [3] 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 等. 冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除[J]. *环境科学*, 2018, 39(6):2724-2731.

CHAI Yufeng, ZHANG Yuxiu, CHEN Meixue, *et al.* Distribution and treatment of antibiotics in typical WWTPs in small towns in China [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6):2724-2731 (in Chinese).

- [4] SUAREZ S, CARBALLA M, OMIL F, *et al.* How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7(2):125-138.

- [5] LI W H, SHI Y L, GAO L H, *et al.* Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(4):435-444.

- [6] NIE Y, QIANG Z, ZHANG H, *et al.* Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 84(1):9-15.

- [7] BIOSIC M, MITREVSKI M, BABIC S. Environmental behavior of sulfadiazine, sulfamethazine and their metabolites [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10):9802-9812.

- [8] GOBEL A, THOMSEN A, MCARDELL C S, *et al.* Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11):3981-3989.

- [9] ABEGGLEN C, JOSS A, MCARDELL C S, *et al.* The fate of selected micropollutants in a single-house MBR [J]. *Water Research*, 2009, 43(7):2036-2046.

作者简介:董晓婉(1996-),女,山东菏泽人,硕士研究生,研究方向为城镇污水处理技术。

E-mail:dongxiaowan2021@163.com

收稿日期:2021-05-20

修回日期:2021-06-29

(编辑:刘贵春)