

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.23.015

不同PPCPs浓度对活性污泥系统微生物毒性的影响

王竞茵, 蔡海振, 荣宏伟, 何鹏鸿, 罗宇新
(广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 通过人工投加4种典型药物及个人护理品(PPCPs)对活性污泥系统进行破坏性试验, 评估PPCPs的种类和浓度对生物脱氮过程中污泥活性的毒性效应, 并对活性污泥系统在PPCPs刺激下有机物降解、硝化及反硝化能力的变化进行比较, 分析电子传递体系(TTC-ETS)活性、比氧摄取速率(SOUR)、氨摄取速率(AUR)、活菌/死菌比值(Ratio_{G/R}), 以此来表征PPCPs在活性污泥系统中产生毒性的灵敏度, 判断其作为毒性效应评估指标的可行性。结果表明: 不同方法所确定的PPCPs毒性顺序基本一致, 其对活性污泥系统的抑制作用大小为甲氧苄啶(TMP)>磺胺甲恶唑(SMX)>双氯芬酸(DF)>布洛芬(IBP); SOUR对毒性的灵敏度最高, 是表征PPCPs抑制污泥活性的最佳指标。

关键词: 药物及个人护理品(PPCPs); 活性污泥; 毒性效应

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)23-0104-07

Effect of Different Concentrations of PPCPs on Microbial Toxicity in Activated Sludge System

WANG Jing-yin, CAI Hai-zhen, RONG Hong-wei, HE Peng-hong, LUO Yu-xin
(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: This paper carried out the destructive experiment of activated sludge system by manually adding 4 typical pharmaceutical and personal care products (PPCPs), evaluated the toxicity effects of the types and concentrations of PPCPs on sludge activity during biological denitrification, compared the changes of the organic compounds degradation, nitrification and denitrification capabilities of activated sludge systems under the stress of PPCPs, and analyzed the profiles of activity of electron transport system (TTC-ETS), specific oxygen uptake rate (SOUR), ammonia uptake rate (AUR) and the ratio of viable bacteria to dead bacteria (Ratio_{G/R}), so as to characterize the sensitivity of PPCPs to produce toxicity in activated sludge system and evaluate its feasibility as an evaluation index of toxicity effect. The toxicity sequence of PPCPs determined by different methods was basically the same, and the inhibitory effect of PPCPs on activated sludge system in descending order was trimethoprene (TMP), sulfamethoxazole (SMX), diclofenac (DF) and ibuprofen (IBP). SOUR had the highest sensitivity to toxicity and was the best index to characterize the inhibitory effect of PPCPs on the activity of sludge.

Key words: pharmaceutical and personal care products (PPCPs); activated sludge; toxicity effect

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170071); 广东省自然科学基金资助项目(2022A1515011909); 广东省教育厅创新强校青年创新人才类项目(2019KQNCX109)

通信作者: 荣宏伟 E-mail: gzdxrhw@163.com

近年来,药物及个人护理品(PPCPs)作为一种新污染物,在地表水、地下水、饮用水、污水处理厂等环境介质中不断被检出。环境中PPCPs的来源主要包括大量化学品的使用、人类和动物的排泄物以及PPCPs生产过程中的残留物质。尽管在大多数情况下环境中PPCPs的浓度很低,但是随着生物体的积累,PPCPs的浓度会随着时间的推移逐渐递增,最终对生态环境产生深远而不可逆转的影响^[1]。

PPCPs在环境中的浓度处于ng/L~μg/L级别,不会导致急性毒性,但其对生态因子的累积效应和潜在影响仍不能忽视。PPCPs对环境的毒性影响包括生物积累性、生长发育毒性、中间产物的潜在毒性。许多PPCPs及其代谢物具有生物活性,可使水生生物的物化或生化反应功能发生改变,还会增加人类病原菌耐药性,从而引起内分泌紊乱、遗传毒性、抑制胎儿发育等疾病的发生^[2]。

生物毒性检测能够直观反映污染物对生物种群的综合毒性,判定有毒物质的浓度和生物效应的关系,是一种预测和控制化学物质污染不可缺少的手段。笔者选取4种典型PPCPs为研究对象,即:甲氧苄啶(TMP)、磺胺甲恶唑(SMX)、布洛芬(IBP)和双氯芬酸(DF),在活性污泥系统中分别投加不同浓度的典型PPCPs,对其在PPCPs刺激下活性污泥的有机物降解、硝化和反硝化能力的变化进行比较,分别采用电子传递体系(TTC-ETS)活性、比氧摄取速率(SOUR)、氨摄取速率(AUR)、活菌/死菌比值(Ratio_{G/R})来表征PPCPs产生的毒性效应,从而进一步筛选和完善PPCPs的生物毒性检测方法。

1 材料与方法

1.1 试验装置和运行方式

毒性影响小试装置采用ZR4-6混凝试验搅拌机,其有效容积为1 L。小试中设置反应器工况为曝气搅拌5 h,沉淀30 min后进行生物毒性检测。在曝气期间,以150 r/min连续搅拌,并通过气泵进行曝气,溶解氧保持在5~6 mg/L。小试装置如图1所示。本研究接种污泥取自广州番禺南村污水处理厂好氧池,污泥经过30目孔筛过滤后,添加适量葡萄糖为碳源闷曝2 d,用滤网去除浮渣和老化污泥后,进行下一步试验。接种污泥的硝化性能比较稳定,COD和NH₄⁺-N去除率分别达到90%和80%以上。

试验用模拟废水参考广州市污水处理厂二级

进水浓度,模拟废水分别以乙酸钠、氯化铵和磷酸二氢钾作为碳源、氮源和磷源,进水COD、NH₄⁺-N、TP分别为270、36、3.41 mg/L。另外投加适量碳酸氢钠调节碱度,使进水pH保持在7.5~7.8;投加适量的微量元素,以保证微生物的代谢需要,微量元素配比见文献^[3]。



图1 毒性效应小试装置

Fig.1 Toxicity effect test device

1.2 样品采集

从准备好的接种污泥中取出17份污泥混合液,在有效容积为1 L的有机玻璃容器内加入模拟废水,将污泥浓度稀释至2 000 mg/L,并分别投加典型PPCPs(TMP、SMX、IBP、DF),每一种的浓度分别为0.1、0.5、1.0和1.5 mg/L。然后全部样品开始曝气并搅拌运行,曝气量保持为0.2~0.4 L/min。反应过程需采集样品如下:

① 运行期间,所有样品每隔15 min在线读取氨氮浓度并且记录数据。

② 运行期间,所有样品每隔1 h提取1 mL污泥混合液进行活菌/死菌荧光染色检测。

③ 5 h后停止运行,并沉淀30 min。沉淀完成后取上清液检测出水COD、氨氮、亚硝态氮和硝态氮浓度。

④ 用1 mL一次性无菌注射器从反应器中抽取出水上清液,过0.22 μm水相过滤滤头,储存于2 mL棕色进样瓶中,并置于4 °C条件下保存用于检测PPCPs浓度。

⑤ 去除上清液,重新换入模拟废水并开始搅拌,取2 mL污泥混合液进行TTC-ETS活性检测。

⑥ 用250 mL三角锥形瓶从各样品中取出250 mL污泥混合液进行SOUR检测。

1.3 分析项目与方法

① COD、TN、TP采用HACH比色法测定;NH₄⁺-N采用铵根离子电极测定;DO采用便携式溶

氧仪测定;pH采用便携式pH计测定;MLSS、MLVSS采用重量法测定;PPCPs采用高效液相色谱仪(Agilent Technologies 1200 Series,美国)检测,色谱柱采用Agilent Eclipse XDB-C18(3.5 μm , 2.1 mm \times 150 mm),流速为0.3 mL/min,柱温为25 $^{\circ}\text{C}$,进样量为10 μL ,两个样品之间打一针空白样品,以减少前一样品对检测样的影响。流动相配比、检测波长和出峰时间如表1所示。

表1 PPCPs检测参数

Tab.1 Test parameters of PPCPs

| 项目 | 流动相A | 流动相B | 流动相配比 | 波长/nm | 出峰时间/min |
|-----|------|-----------|-------|-------|----------|
| TMP | 乙腈 | 0.1%甲酸水溶液 | 15:85 | 230 | 2.90 |
| SMX | 甲醇 | 0.1%甲酸水溶液 | 49:51 | 270 | 2.58 |
| IBP | 乙腈 | 0.1%甲酸水溶液 | 60:40 | 205 | 3.68 |
| DF | 乙腈 | 0.1%甲酸水溶液 | 75:25 | 276 | 2.00 |

② TTC-ETS活性的测定方法以及标准曲线的绘制方法、AUR测定方法参考文献[4]; SOUR测定方法参考文献[5]。

③ 半数有效浓度(EC_{50})可定量表征PPCPs对污泥活性抑制程度的大小,该指标表示在此浓度条件下,PPCPs对活性污泥的抑制率为50%,抑制率(I_x)的计算公式如下:

$$I_x = \left(1 - \frac{U_x}{U_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: U_x 为一定浓度PPCPs作用下的毒性定量指标; U_0 为空白条件下的毒性定量指标。

采用Anderson等人介绍的 Γ 参数^[6],将PPCPs浓度与毒性指标抑制率之间的关系线性化:

$$\Gamma = \frac{\text{抑制率}}{1 - \text{抑制率}} \quad (2)$$

利用最小二乘法可以确定PPCPs浓度与 Γ 参数之间的线性回归方程,这条直线上对应 $\Gamma=1$ 的PPCPs浓度即抑制率为50%时的PPCPs浓度,也称为 EC_{50} 。

④ 活性污泥细胞死亡率的测定方法:采用BacLight LIVE/DEAD Bacterial Viability 试剂盒(Thermo Fisher Scientific,美国)进行活菌和死菌染色,然后通过三维荧光光谱仪(岛津RF-6000,日本)对特定波长下的三维荧光光谱(EEM)进行测量。试剂盒包含SYTO 9绿色荧光核酸染色剂和碘化丙啶(PI)红色荧光核酸染色剂,可用于区分不同的光

谱特征和细菌细胞的穿透能力。当单独使用SYTO 9时,其会对群体中所有活细菌进行染色,包括细胞膜完整的和受损的。而当单独使用PI时,其只会穿透细胞膜受损的细菌。当两种染料同时存在时,SYTO 9的染色荧光值会降低。因此,当采用SYTO 9和PI混合的染色剂对活性污泥进行染色时,细胞膜完整的细菌呈荧光绿色,而细胞膜受损的细菌呈荧光红色。其中,SYTO 9、PI的激发/发射最大波长分别约为480 nm/500 nm和490 nm/635 nm。

活性污泥的染色方法如下:从反应器中取1 mL活性污泥,染色剂浓度均配制为2 $\mu\text{mol/L}$,混合后加入至活性污泥混合液中进行染色。需要注意的是,染色过程需避光。因此,在检测管外部用黑色胶带缠绕。避光反应15 min后,对特定波长下的三维荧光光谱进行测量。

活性污泥活菌/死菌比值($\text{Ratio}_{G/R}$)的计算如下:

$$\text{Ratio}_{G/R} = \frac{F_{\text{cell,green}}}{F_{\text{cell,red}}} \quad (3)$$

式中: $F_{\text{cell,green}}$ 为激发/发射波长为480 nm/500 nm时检测到的荧光强度; $F_{\text{cell,red}}$ 为激发/发射波长为490 nm/635 nm时检测到的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 污染物去除情况

在活性污泥反应器中投加PPCPs后,系统中COD、氨氮和PPCPs的去除率变化如图2所示。

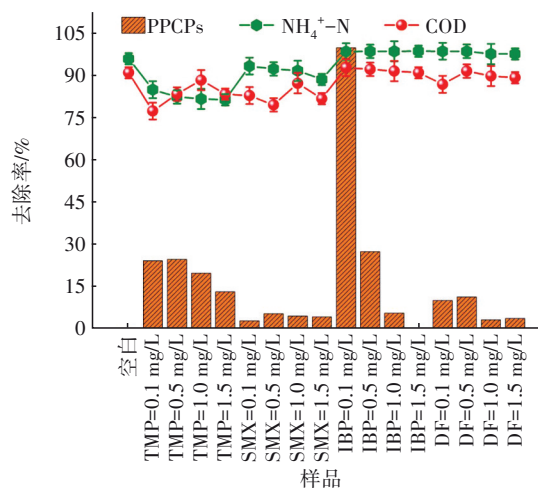


图2 PPCPs对活性污泥系统污染物去除率的影响

Fig.2 Effect of PPCPs concentration on the pollutant removal rate of activated sludge system

在小试中PPCPs的投加浓度分别为0.1、0.5、1.0、1.5 mg/L,投加的试剂为TMP、SMX、IBP和DF。

由图2可知,TMP在好氧运行5 h的过程中,去除率在13.2%~24.7%之间,且TMP在浓度为0.5 mg/L时去除率最高。然而,直至好氧运行结束,SMX的去除率都较低,最高仅达到5.4%。推测可知,SMX在活性污泥系统中的主要去除途径为生物降解。SMX有一个降解阈值来诱导功能性细菌,如好氧氨氧化菌(AOB),以此启动生物降解过程。而当系统中积累的浓度低于相应的阈值浓度时,SMX的降解还没有得到有效启动。同时,根据PPCPs在好氧运行5 h后的去除效果可知,除了SMX,其他3种PPCPs的去除效果基本上随着PPCPs投加浓度的升高而呈下降趋势。因此可以推断,PPCPs的投加对活性污泥系统去除污染物的效能有一定影响。

由图2还可知,整体来看氨氮去除率受PPCPs的影响不大,其去除效能可维持在刺激前的稳定状态,均达到80%以上。值得注意的是,在没有投加PPCPs的空白样品中,氨氮去除率为96.1%;而投加了IBP或者DF的样品,其氨氮去除率保持在98%左右;但在投加了TMP和SMX的样品中,氨氮去除率下降的幅度比较明显,部分样品降低到81%(TMP=0.1 mg/L)或88.7%(SMX=1.5 mg/L)。由此推断,抗生素类PPCPs(TMP和SMX)对活性污泥系统硝化能力的影响较为突出。同样,COD去除效能受抗生素类PPCPs的影响比较明显。当投加PPCPs后,其代谢降解过程需要消耗一定的碳源和能量,COD的去除受到明显抑制。当TMP的投加浓度为0.1 mg/L时,影响最为显著,COD去除率由原来的91.1%下降到77.5%。因此,抗生素类PPCPs对活性污泥系统中异养菌和硝化细菌的毒性影响更突出。

2.2 对TTC-ETS活性的影响

生物环境中的PPCPs一般可通过抑制某些酶系统的活性,进而影响微生物的TTC-ETS活性,其中有些PPCPs容易与微生物的酶蛋白结合而使之变性,有些则容易与酶分子上的-SH基发生可逆的结合而引起酶活性的下降,从而抑制微生物的生长。PPCPs对活性污泥系统微生物TTC-ETS活性的影响如图3所示。4种典型PPCPs中,TTC-ETS活性对TMP的毒性响应最灵敏,在同等条件下(投加浓度为0.1 mg/L)时,TMP反应器的TTC-ETS活性下降幅度最大,从285.71 mgTF/(gTSS·h)下降到145.09 mgTF/(gTSS·h)。典型PPCPs对微生物TTC-ETS活性的抑制程度为TMP>SMX>DF>IBP。由此推断,抗

生素类PPCPs在活性污泥系统中对微生物TTC-ETS活性的影响大于IBP和DF。

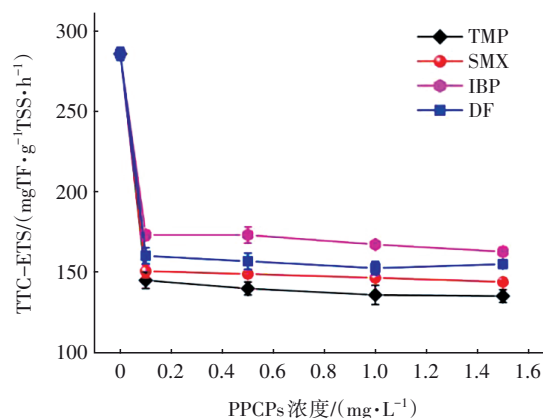


图3 PPCPs对TTC-ETS活性的影响

Fig.3 Effect of PPCPs concentration on TTC-ETS activity

同时,随着典型PPCPs浓度的增加,TTC-ETS活性均呈现轻微的下降趋势。当TMP的投加浓度由0.1 mg/L增至1.5 mg/L时,微生物的TTC-ETS活性从145.09 mgTF/(gTSS·h)下降到135.36 mgTF/(gTSS·h),下降幅度为9.73 mgTF/(gTSS·h)。而在SMX的批次反应器中,随着SMX投加浓度的提高(从0.1 mg/L提升到1.5 mg/L),TTC-ETS活性从150.88 mgTF/(gTSS·h)下降到144.17 mgTF/(gTSS·h),下降幅度为6.71 mgTF/(gTSS·h)。同时,当IBP和DF的投加浓度从0.1 mg/L提升到1.5 mg/L时,反应器内微生物的TTC-ETS活性下降幅度分别为10.31和7.75 mgTF/(gTSS·h)。通过分析发现,典型PPCPs在0.1~1.5 mg/L的范围内,随着浓度提升,IBP反应器中TTC-ETS活性的下降幅度最明显,从而可以推断IBP的浓度变化对反应器微生物TTC-ETS活性的影响比较突出。

2.3 对SOUR、AUR的影响

不同浓度PPCPs对活性污泥SOUR的影响如图4所示。可知,在典型PPCPs压力下,活性污泥的SOUR呈下降趋势,随着投加浓度的增加,SOUR下降的幅度逐渐增加。未投加PPCPs的对照组中,活性污泥SOUR为5.78 mgO₂/(gTSS·h),当投加典型PPCPs后,在相同运行条件和相同浓度(0.1 mg/L)压力下,SOUR均受到抑制而下降,其中TMP反应器的下降幅度较大。4种PPCPs对污泥SOUR抑制作用的大小顺序为TMP>SMX>DF>IBP。

当TMP的投加浓度由0.1 mg/L增至1.5 mg/L

时, SOUR从 $3.03 \text{ mgO}_2/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$ 下降到 $0.90 \text{ mgO}_2/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$, 下降幅度为 $2.13 \text{ mgO}_2/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$ 。其余3种 PPCPs(SMX、IBP、DF)对活性污泥 SOUR 的抑制效果较为相似, 随着浓度的提高(从 0.1 mg/L 提升到 1.5 mg/L), SOUR 的变化趋势基本一致, 变化曲线几乎重叠, 下降幅度依次为 2.41 、 2.44 、 $2.36 \text{ mgO}_2/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$ 。通过分析发现, 典型 PPCPs 在 $0.1\sim 1.5 \text{ mg/L}$ 的范围内, 随着浓度提升, IBP 的下降幅度最明显, 这与 TTC-ETS 活性的分析结果一致, 均表明 IBP 的浓度变化对反应器内微生物活性的影响较为显著。

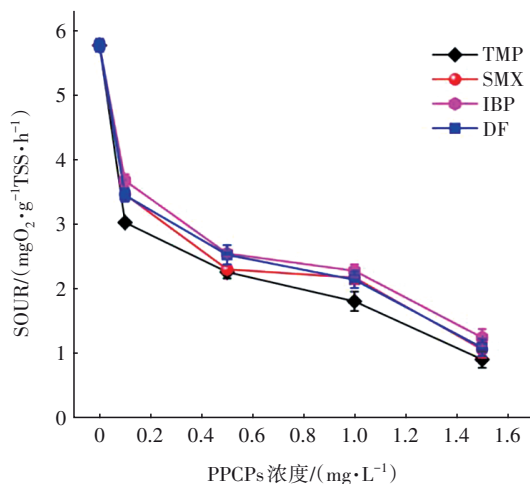


图4 PPCPs对SOUR的影响

Fig.4 Effect of PPCPs concentration on SOUR

PPCPs对微生物硝化细菌 AUR 的抑制作用如图5所示。随着典型 PPCPs 的投加, 活性污泥的 AUR 逐渐下降, 其中 TMP 反应器的下降幅度最大, 当 TMP 的投加浓度为 0.1 mg/L 时, AUR 由空白组的 $8.56 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$ 下降到 $4.58 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$, 下降幅度为 $3.98 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$ 。在相同运行条件和相同浓度 (0.1 mg/L) 下, 投加其余3种 PPCPs(SMX、IBP、DF)后, 硝化细菌 AUR 的下降幅度分别为 3.34 、 1.42 、 $3.31 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}/(\text{gTSS}\cdot\text{h})$ 。然而随着典型 PPCPs 的投加浓度继续提高至 1.5 mg/L , 相同运行条件下, TMP、IBP、DF 反应器的 AUR 均处于稳定状态。而 SMX 反应器则是随着投加浓度的增加, AUR 逐渐下降。由图5可知, 4种典型 PPCPs 对硝化细菌 AUR 抑制作用的大小顺序为 $\text{TMP} > \text{SMX} > \text{DF} > \text{IBP}$, 与 SOUR 和 TTC-ETS 活性的分析结果一致。

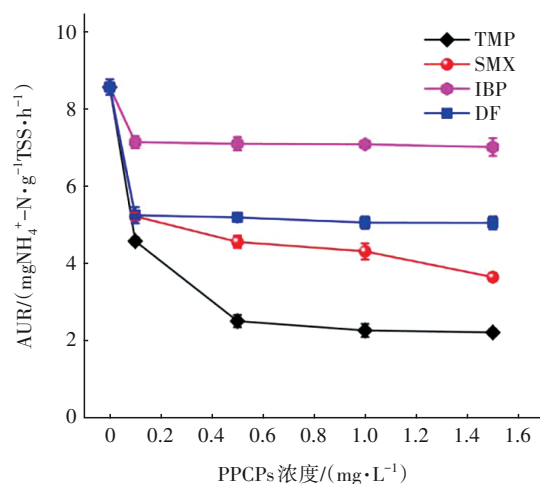


图5 PPCPs对AUR的影响

Fig.5 Effect of PPCPs concentration on AUR

2.4 对细胞死亡率的影响

PPCPs对 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 的影响随时间的变化见图6。

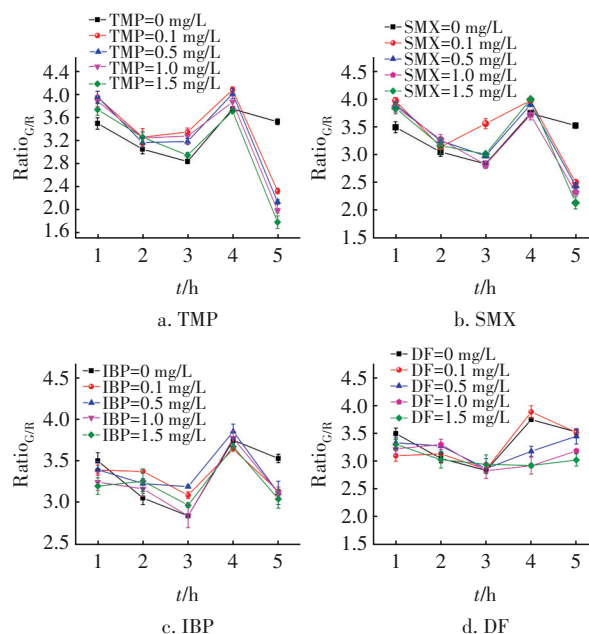


图6 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 随时间的变化

Fig.6 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ change over time

当 TMP 的投加浓度分别为 0.1 、 0.5 、 1.0 、 1.5 mg/L 时, $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 的变化趋势与没有投加药剂的空白样品一致。反应器运行的前 3 h 内在进行硝化作用, 细菌在碳源和能量的竞争过程中部分被淘汰而死亡。当反应 4 h 时, 不同浓度 TMP 刺激下的样品中均出现 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 快速升高的峰值, 说明此时优势细菌处于快速繁殖生长的状态。TMP 为 0.1 mg/L 反应器样品的 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 最高, 达到 4.08 , 比空白样品 ($\text{Ratio}_{\text{G/R}}=3.75$) 还高。反应器运行 5 h 后结束曝气,

此时样品的 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 均有所下降,大概是由于营养物质和碳源已经消耗完毕,没有能量支持反应器内细菌的消耗,导致部分细菌死亡。综合分析数据发现,不同浓度TMP(0.1、0.5、1.0、1.5 mg/L)刺激5 h后样品的 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 与空白样品对比,下降幅度分别为1.21、1.40、1.55和1.75。说明随着TMP浓度的提高, $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 的下降幅度逐步上升,细胞受毒性刺激而死亡的概率增大,TMP在活性污泥系统中的存在对细胞死亡率有一定的影响。

SMX对活性污泥系统的毒性作用随刺激时间的变化趋势与TMP大致相同,同样是在反应前3 h下降,在第4小时时出现峰值。值得注意的是,SMX投加浓度为0.1 mg/L的样品在反应至第3小时时, $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 就出现上升的情况,其数值比其他样品都高,达到3.56。对比图2可知,当SMX投加浓度为0.1 mg/L时,氨氮去除率达到93.48%,说明在该浓度下SMX有较强的共代谢降解能力,在刺激初期促进活性污泥系统的硝化作用,达到优势细菌稳定生长的状态。

IBP对细胞死亡率的影响趋势也与TMP、SMX基本一致。不同的是,IBP在浓度为0.5 mg/L时,对细胞活性的促进作用最强。在IBP刺激的前3 h,投加浓度为0.5 mg/L样品的 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 下降速率明显减缓,而且在第4小时的峰值数也较其他浓度样品更高,达到3.85。说明当IBP浓度为0.5 mg/L时,对活性污泥的毒性作用比较弱。不同浓度IBP(0.1、0.5、1.0、1.5 mg/L)刺激5 h后样品的 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 与空白样品对比,随着投加浓度的提高,IBP对细胞死亡率的影响未发生明显变化,其下降幅度分别为0.40、0.42、0.42和0.49,说明IBP浓度对活性污泥细胞活性的影响不显著。

DF对活性污泥的毒性作用与其余3种PPCPs不同。当DF投加浓度为0.5、1.0和1.5 mg/L时, $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 在第5小时时不但没有下降反而加速上升, $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 分别上升到3.45、3.18和3.02。结合DF的去除情况(见图2)可知,在投加浓度大于0.5 mg/L时,DF去除率只有3%左右。由此可以推测,DF在活性污泥系统中没有形成很好的共代谢降解能力,其在反应后期没有得到有效去除,反而导致药剂或者代谢产物的积累,促使微生物和其他细菌的生长,从而有可能会引起微生物营养过剩,影响活性污泥系统的代谢能力。

根据抑制率与典型PPCPs的浓度拟合曲线分别计算出TTC-ETS活性、SOUR和AUR的 EC_{50} ,同时通过对比PPCPs刺激5 h后 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 随浓度的变化曲线,计算出 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 的 EC_{50} (见表2)。同一化合物不同毒性测定方法间的灵敏度差别较大,但不同方法所确定的PPCPs毒性顺序基本一致,4种典型PPCPs的毒性大小顺序均为 $\text{TMP} > \text{SMX} > \text{DF} > \text{IBP}$ 。

表2 PPCPs抑制污泥活性的 EC_{50}

Tab.2 EC_{50} of PPCPs inhibiting sludge activity

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

| 项 目 | EC_{50} | | | |
|-----|------------------|-------|--------|-----------------------------|
| | TTC-ETS活性 | SOUR | AUR | $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ |
| TMP | 0.273 | 0.254 | 0.268 | 1.548 |
| SMX | 1.745 | 0.503 | 0.919 | 2.363 |
| IBP | 2.760 | 1.131 | 11.408 | 6.624 |
| DF | 2.242 | 1.007 | 6.987 | 4.733 |

根据 EC_{50} 的大小判断不同方法测定PPCPs毒性的灵敏度。由表2可知,抗生素类PPCPs的灵敏度表现为 $\text{SOUR} > \text{AUR} > \text{TTC-ETS活性} > \text{Ratio}_{\text{G/R}}$,IBP和DF的灵敏度表现为 $\text{SOUR} > \text{TTC-ETS活性} > \text{Ratio}_{\text{G/R}} > \text{AUR}$,说明采用SOUR表征PPCPs对活性污泥微生物毒性影响的灵敏度最高。灵敏度的差异主要源于不同测定方法对毒性的检测原理不同,以活性污泥为对象的 $\text{Ratio}_{\text{G/R}}$ 是根据细胞膜的损坏程度进行染色,监测荧光强度的比例所得,其感应过程比电子传递过程复杂。且PPCPs对生态系统进行刺激的过程包括干扰转录、蛋白质的合成以及繁殖过程,特别是代谢产物对细胞的侵害不一定是急性的。通过SOUR表征PPCPs对污泥活性影响的灵敏度比采用TTC-ETS活性表征时更高,可能是由于 O_2 和TTC从微生物氧化呼吸链上接收电子的部位不同。 O_2 从微生物氧化呼吸链的末端接收电子,电子在呼吸链上经历了一个完整的传递过程,任何一步受到影响都会对SOUR产生抑制作用,所以SOUR很容易被抑制;而TTC较早地从呼吸链上接收电子,如果呼吸链在TTC接收电子的部位以后被阻断,则污泥的TTC-ETS活性并不会受到抑制^[7-8],因此TTC-ETS活性受影响的灵敏度较SOUR低。AUR取决于硝化细菌的活性,在0.1~1.5 mg/L浓度范围内,抗生素类PPCPs对活性污泥系统中硝化细菌的毒性影响比较突出,因此在4种典型PPCPs中,采用AUR表征抗生素类PPCPs的灵敏度较IBP或者DF都高。

综上所述,同一化合物不同毒性测定方法间的灵敏度差别较大,需要根据化合物的性质选取合适的毒性测定方法进行毒性检测。

3 结论

① 抗生素类 PPCPs (TMP、SMX) 对氨氮和 COD 的去除有明显的抑制作用,说明抗生素类 PPCPs 对活性污泥系统中异养菌和硝化细菌的毒性影响较为突出。

② 采用硝化效能、电子传递体系(TTC-ETS)活性、比氧摄取速率(SOUR)、氨摄取速率(AUR)和活菌/死菌比值(Ratio_{C/R})这5种方式分析 PPCPs 对活性污泥的毒性作用,不同方法所确定的 PPCPs 毒性顺序基本一致,均显示4种 PPCPs 对活性污泥系统的抑制作用大小顺序为 TMP>SMX>DF>IBP。

③ 根据半数有效浓度(EC₅₀)的大小对不同毒性测定方法进行比较可知,对于4种典型 PPCPs (TMP、SMX、IBP、DF),污泥 SOUR 的 EC₅₀ 分别为 0.254、0.503、1.131 和 1.007 mg/L,其灵敏度最高,是表征 PPCPs 抑制污泥活性的最佳指标。

④ 在相同运行条件和投加浓度(0.1 mg/L)下,4种典型 PPCPs 中 TMP 和 SMX 表现出的毒性抑制作用比较明显,抑制 TTC-ETS 活性、SOUR 和 AUR 的程度突出,活性下降幅度较 IBP 和 DF 明显增加。

参考文献:

- [1] FAN C A, LEE P K H, NG W J, *et al.* Influence of trace erythromycin and erythromycin-H₂O on carbon and nutrients removal and on resistance selection in sequencing batch reactors (SBRs) [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 85 (1): 185-195.
- [2] KARKMAN A, DO T T, WALSH F, *et al.* Antibiotic-resistance genes in waste water [J]. 2018, 26 (3): 220-228.
- [3] 张一凡. PPCPs 对曝气生物滤池生物脱氮系统的影响及其去除效能研究[D]. 广州:广州大学, 2022.
ZHANG Yifan. Experimental Study on the Effect of PPCPs on Biological Nitrogen Removal System of Biological Aerated Filter and Its Removal Efficiency

[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2022 (in Chinese).

- [4] 李健中. 重金属对生物脱氮除磷系统中微生物的毒性影响[D]. 广州:广州大学, 2010.
LI Jianzhong. Study on the Toxicity Effects of Heavy Metals on Microbial in Biological Nitrogen and Phosphorus Removal System [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2010(in Chinese).
- [5] 张森, 於蒙, 潘婷, 等. 三级串联式 BCO 反应器比耗氧速率及菌群结构[J]. *环境工程学报*, 2019, 13 (6): 1350-1358.
ZHANG Miao, YU Meng, PAN Ting, *et al.* Analysis of specific oxygen consumption rate and microbial structure in a three-stage biological contact oxidation reactor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13 (6): 1350-1358(in Chinese).
- [6] ANDERSON K, KOOPMAN B, BITTON G. Evaluation of int-dehydrogenase assay for heavy metal inhibition of activated sludge [J]. *Water Research*, 1988, 22 (3): 349-353.
- [7] 谭学军, 尹军, 王建辉, 等. OUR 和 INT-ETS 表征污泥活性的比较[J]. *中国给水排水*, 2005, 21 (7): 43-46.
TAN Xuejun, YIN Jun, WANG Jianhui, *et al.* Comparison on OUR and INT-electron transport system for characterization of sludge activity [J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21 (7): 43-46 (in Chinese).
- [8] 尹军, 谭学军, 任南琪. 用 TTC 与 INT-电子传递体系活性表征重金属对污泥活性的影响[J]. *环境科学*, 2005, 26 (1): 56-62.
YIN Jun, TAN Xuejun, REN Nanqi. Evaluation of TTC and INT-electron transport system activity tests for heavy metal inhibition of activated sludge [J]. *Environmental Science*, 2005, 26 (1): 56-62 (in Chinese).

作者简介:王竞茵(1989-),女,广东广州人,博士研究生,实验师,主要研究方向为污水处理及资源化利用。

E-mail:691621493@qq.com

收稿日期:2022-09-10

修回日期:2022-10-09

(编辑:沈靖怡)