

· 专论与综述 ·

## 污水中抗生素生化去除研究进展

耿冲冲, 王亚军\*

(兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:**综述了活性污泥法、膜生物反应器、人工湿地等国内外常见抗生素生化去除方法的优缺点与适用范围,通过工艺对比发现,膜生物反应器和人工湿地能有效去除污水中的抗生素,活性污泥法对抗生素的去除率不高,且选择性较强;污泥龄和水力停留时间对抗生素的去除率有着显著影响,多数情况下反应器的运行改进也能提高抗生素的去除效果。针对抗生素污染问题,提出了采取加强型的复合式处理工艺、开展分区研究、出台相关管理政策等建议。

**关键词:**抗生素;污水;生化去除;活性污泥法;膜生物反应器;人工湿地

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1006-2009(2019)03-0012-05

### Research Progress of Biochemical Treatment on Antibiotics Removal from Wastewater

GENG Chong-chong, WANG Ya-jun\*

(College of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China)

**Abstract:** This paper summarized the merits and demerits, and the scope of application of usual biochemical methods for antibiotics removal at home and abroad, such as activated sludge method, membrane bioreactor, constructed wetlands, etc. Membrane bioreactor and constructed wetland were more effective than activated sludge on removing antibiotics in sewage by comparison their technologies. Activated sludge method had high selectivity. SRT and HRT had significant effects on the removal rate. In most cases, improving the reactor operation could raise the removal efficiency. In view of antibiotic pollution, it gave some suggestions on adopting enhanced compound treatment process, carrying out partition studies and issuing related management policies etc.

**Key words:** Antibiotics; Wastewater; Biochemical removal; Activated sludge process; Membrane bioreactor; Constructed wetlands

近年来,抗生素在水环境中的来源和去向已被公认为环境污染重要的新兴问题之一。抗生素是一类天然存在或者半人工合成及人工合成的化合物,自1928年青霉素问世以来,抗生素被用来杀菌抑菌从而抑制感染,在医学中发挥了巨大的作用。随着人工合成的抗生素种类增多,其应用范围不断扩大,在水环境中被检出的频率也越来越高。有学者对珠江三角洲流域抗生素分布做研究,发现10种抗生素检出率较高,检出值范围为1.2 ng/L~127 ng/L<sup>[1]</sup>。孙雨等<sup>[2]</sup>对长江南京段的抗生素分布做研究,得出其平均质量浓度为12.47 ng/L。高俊红等<sup>[3]</sup>研究了兰州市2座污水处理厂出水抗生素水平,13种抗生素检出值范围为0.03 μg/L~

9.78 μg/L。抗生素不仅被应用于人类临床和医药领域,而且在畜牧养殖业中也得到广泛使用。间幸<sup>[4]</sup>研究了嘉兴市某养猪场废水中的抗生素水平,发现磺胺甲恶唑和罗红霉素的质量浓度分别为99 ng/L~77 277 ng/L和65 ng/L~160 838 ng/L。有学者研究了药物类抗生素与环境多环芳烃、消

收稿日期:2018-05-13;修订日期:2019-02-25

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划重大基金资助项目(2015BAL02B05);江苏高校优势学科建设工程基金资助项目(CE02-1-1);甘肃省高等学校科研基金资助项目(2016B-026)

作者简介:耿冲冲(1995—),男,安徽阜阳人,硕士,研究方向为污水处理技术。

\*通信作者:王亚军 E-mail: wyj79626@163.com

毒剂的混合毒性,发现其存在着明显的协同致毒效应<sup>[5]</sup>。抗生素污染问题不容小觑,虽然其使用对人类健康及畜牧养殖业发展具有积极作用,但我国目前尚缺少相应的管控措施,抗生素的大量使用导致一些潜在的健康、环境、生态风险问题逐渐暴露。

生化去除是以细菌或真菌的生命代谢为基础的微生物降解过程和以吸附、水解、光解等途径共同作用的污染物去除过程。针对抗生素的生化去除技术,常见的有城市污水处理常用的活性污泥法、膜生物反应器,以及生态处理常用的人工湿地,今就其研究进展作综述。

### 1 活性污泥法

在传统的污水处理工艺中,活性污泥法是一种最常用的高效率、出水水质较好的废水处理方法。

抗生素在各城市污水厂的去效率不尽相同,主要原因是其本身的物化性质及各项处理工艺的操作条件不同。抗生素在生物处理中的消除和转化是生物(细菌和真菌的生物降解)和非生物(吸附、水解、光解)两种不同过程产生的结果。活性污泥工艺中抗生素的去效率主要依赖于污泥吸附及其在污水处理中的一些生化反应进而降解或转化,如磺胺类、大环内酯类、林可霉素类、氯霉素类抗生素主要在水中以生化方式降解去除;四环素类和氟喹诺酮类抗生素主要吸附在污泥中得以去除<sup>[6]</sup>。部分抗生素在处理过程中还会发生水解反应,在整个污水处理过程中由于曝光率较低,所以光解很难发生<sup>[7]</sup>。国内外生化去除抗生素效率及工艺比较见表 1。

表 1 国内外生化去除抗生素效率及工艺比较

Table 1 Comparison of efficiency and process of biochemical removal of antibiotics at home and abroad

抗生素种类	进水质量浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	出水质量浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	工艺 <sup>①</sup> /去除率/污泥龄	国家/地区
脱水红霉素类	12	52	CAS/0	法国 <sup>[7]</sup>
	32 ~ 80	5 ~ 20	MBR - RO/80% /45 d	克罗地亚 <sup>[7]</sup>
	751 ± 109	430 ± 73	CAS - 氯化/43%	中国珠江三角洲 <sup>[7]</sup>
	1 978 ± 233	2 054 ± 386	臭氧 - UV / < 0	
	253 ± 22	216 ± 34	CAS/15%	
	469 ± 38	259 ± 20	化学氧化 - 氯化/45%	
10 000		91% /44 d ~ 72 d	西班牙 <sup>[8]</sup>	
红霉素类	200 ± 10	80 ± 5	60%	美国 <sup>[9]</sup>
	258 ~ 409	169 ~ 374	CAS I /15%	中国香港 <sup>[10]</sup>
			CAS II /25%	
四环素类			CAS III /24%	中国冀西北 <sup>[11]</sup>
			CASS/64.15%	
			CASS/87.43%	澳大利亚 <sup>[7]</sup>
	35	—/20	一级处理/100%	
		CAS/43%	中国香港 <sup>[10]</sup>	
221 ~ 353		CAS <sub>1</sub> /24%		
磺胺类			CAS <sub>2</sub> /36%	澳大利亚 <sup>[7]</sup>
	500	570/200	一级处理 / < 0	
			CAS/60%	法国 <sup>[7]</sup>
	246	46	CAS/81%	
	93		CAS/(73.8 ± 12.7)%	
		MBR - HF - UF/(78.3 ± 13.9)% / > 60 d	瑞士 <sup>[12]</sup>	
		MBR - FS - MF/(80.8 ± 12.2)% / > 60 d		
500 ~ 1 000		MBR/75% ~ 90% / > 100 d		
		CAS/26% ~ 88%	中国台湾 <sup>[7]</sup>	
		500 000 MBR/88.5%、96.9%、99.3%、99.5%/3 d、10 d、30 d、60 d	中国上海 <sup>[13]</sup>	

①CAS—活性污泥法;MBR—膜生物反应器;RO—反渗透;UV—紫外光照射法;CASS—周期循环活性污泥法;HF—中空纤维超滤膜;UF—超滤;FS—平板膜;MF—微滤。

由表 1 可见,不同的污水处理技术对抗生素的去效率有较大差异。脱水红霉素类抗生素在

MBR - RO 工艺下处理效率较高,而在臭氧 - UV 氧化条件下几乎未被去除;红霉素类抗生素在 CAS

工艺下去除率较低,仅有20%左右;在低浓度情况下,CAS和MBR法对磺胺类抗生素的去除率约为80%,同时要求较长的水力停留时间,在高浓度情况下,MBR法对磺胺类抗生素的去除效率与污泥龄成正比。

为达到高效、稳定的处理效果,活性污泥法与其他处理技术串联,以及强化改进的活性污泥技术应运而生且发展迅速。如活性污泥法串联真空紫外(UV/VUV)氧化法,在处理流量为 $0.18\text{ m}^3/\text{h}$ 、低压汞灯功率为120 W时,对7种磺胺类抗生素的去除率达到100%,单独的紫外法对磺胺噻唑、磺胺甲恶唑、磺胺二恶唑的去除率 $>70\%$ ,抗生素的去除和转化主要归功于紫外反应器产生的羟基自由基,其较高的氧化性将抗生素去除或矿化<sup>[14]</sup>。活性污泥法串联臭氧-SBR高级氧化技术,当臭氧流量为 $5\text{ g/h}$ 、电流强度为400 mA、pH值为9时,对盐酸环丙沙星有90%以上的去除率,臭氧的强氧化性在水中产生较高的氧化还原电位,可以将污水中的抗生素氧化去除或矿化<sup>[15]</sup>。国外学者研究了在活性污泥中添加菌剂对土霉素和四环素降解率的影响,发现加入植物秸秆和微生物菌剂之后,污泥对四环素和土霉素的降解效率明显提高<sup>[16]</sup>。序批式颗粒生物过滤反应器(SBBGR)通过颗粒生物滤池串联过氧乙酸/紫外消毒装置,可以将污水中的抗生素及抗性基因有效减少或去除,且出水可用于农业灌溉回用<sup>[17]</sup>。将腐殖质添加到活性污泥系统中,可以通过其氢键、疏水、离子交换等作用提高污泥的吸附能力,这也是去除抗生素的重要途径<sup>[18]</sup>。然而,目前完整的抗生素强化降解路径和机理、反应中间产物及其是否会产生二次污染等问题仍需要进一步研究。

## 2 膜生物反应器

膜生物反应器作为一种高效处理废水的方法,已被广泛应用于城市污水处理工艺中。贾仁勇等<sup>[19]</sup>研究了缺氧-好氧膜生物反应器(A/O-MBR)和固定化缺氧-好氧膜生物反应器(I-A/O-MBR)工艺对四环素、金霉素、土霉素、磺胺甲恶唑、磺胺嘧啶、氨苄青霉素等6种抗生素的反应去除效率,当污泥龄为30 d时,去除率达到80%以上,污泥龄缩短,去除率明显下降,且抗性基因增加;I-A/O-MBR工艺对反应器的水力停留时间要求较高,A/O-MBR工艺对6种抗生素的去除效率平均在85%以上,

最高达到99.9%。

复合式膜生物反应器工艺对污水中抗生素的去除效果有明显提升。将农作物废弃稻草改性处理后作为碳源添加到反应器中,能够增强反应器中污泥的活性,研究发现其对甲氧苄啶的去除率从40.82%提升到80%以上,对磺胺甲恶唑的去除率从91.12%提升到95%以上。投加未改性和改性处理的稻草均可整体提高体系的脱氮效率,同时促进甲氧苄啶和磺胺甲恶唑的降解<sup>[20]</sup>,这种外加碳源的方式为强化去除抗生素提供了一种新思路。上流式厌氧污泥床反应器与膜生物反应器组合工艺(UASB-MBR)用来处理抗生素废水也有一定的效果,利用UASB的高生物量和高容积负荷率,以及MBR的高效分离和微生物截留作用,可以协同提高系统的出水能力<sup>[21]</sup>。国外学者提出了海绵生物膜去除水中抗生素的方法,在处理医疗废水方面,该反应器不仅提高了脱氮效率,还能将诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、四环素和甲氧苄啶在海绵状MBR中高效分离去除,其膜污染率较低,膜通量高,是一种新型的膜处理方法<sup>[22]</sup>。单层膜生物反应器对于抗生素的处理不会对脱碳或脱氮产生影响,整体去除率较高,然而,由于污泥的吸附作用有限,抗生素主要还是通过生物转化去除<sup>[12]</sup>。

膜生物反应器处理抗生素废水具有良好的应用前景,在工艺参数方面,延长反应器的污泥龄、外加碳源辅助微生物活动、增加反应器的生物量均有利于抗生素的去除。新兴的膜处理技术也是处理水中微污染物的新方法,而综合考量经济与技术成本,在我国实际应用尚需时日。

## 3 人工湿地

人工湿地是一种由土壤、级配砾石、植物、微生物等组成的具有生态净化功能的污水处理系统,植物和微生物是系统的核心,起到主要的污染物去除作用。

人工湿地对4种常见抗生素(磺胺类、四环素类、大环内酯类、喹诺酮类)均有很好的去除效果,选择不同的水力停留时间和植物配比对去除效率会有一定影响<sup>[23]</sup>。利用人工湿地-微生物燃料电池(CW-MFCs)进行产能供予的生物电化学系统可以去除磺胺类抗生素,当进水质量浓度为 $30\text{ mg/L}$ 、电压为 $0.9\text{ V}$ 时,磺胺甲恶唑在前3个小时的降解率便达到50%,21 h后完全降解;在

0.6 V ~ 1.2 V 范围内,电压升高对磺胺甲恶唑的降解有促进作用,且反应符合一级反应动力学方程<sup>[24]</sup>。影响磺胺类抗生素去除效率的主要因素是湿地工艺、基质和水力负荷,而四环素类和喹诺酮类抗生素的去除效率与湿地环境相关性不高,各种因素对其影响均不明显,当四环素暴露在阳光下时,光解是其最可能的去除途径。牛瑞华<sup>[25]</sup>研究了不同湿地条件对磺胺类抗生素去除效率的影响,发现延长水力停留时间,5 种磺胺类抗生素的去除效率也随之增加,且在 96 h 时去除效率最高;较长的水力停留时间和较低的水力负荷有助于提高磺胺类抗生素的去除率,而不同的湿地条件(基质、

微生物、植物)对其去除效率影响不明显。水生植物对水中磺胺类抗生素的去除有一定影响<sup>[26]</sup>。潜流式人工湿地对于各种抗生素的去除率最优范围为 78% ~ 95%,效果好于表面流人工湿地。基质吸附、植物吸收、生物转化是人工湿地中抗生素去除的主要途径<sup>[27]</sup>。填料的微孔孔径、表面氧化性质、湿地水力停留时间、溶液氧化还原电位是影响人工湿地中抗生素去除率的重要因素<sup>[28]</sup>。抗生素在人工湿地中的归宿主要是植物-微生物体系及湿地底层污泥,光照是影响湿地中抗生素去除的一个重要因素<sup>[29]</sup>。主要的抗生素处理方法及其优缺点比较见表 2。

表 2 主要的抗生素处理方法及其优缺点比较

Table 2 Advantages and disadvantages of main antibiotics treatment methods

处理方法	优点	缺点	技术要点
活性污泥法	处理负荷高,出水水质好	污泥龄较难控制,不能长期存留代谢抗生素的微生物,出水水质不稳定	针对不同类型污水处理厂进行特殊微生物筛选接种,联合高级氧化工艺作为深度处理
膜生物反应器	去除效率高,各相分离性较好,出水水质好	抗生素与微生物絮凝团的吸附再释放问题,反应产物的毒性问题	膜生物反应器的污泥龄、水力停留时间、生物量、膜清洗周期等
人工湿地	成本低,便于维护,微生物种群丰富,可处理的污染物类型广泛	对建设环境要求高,反应机理复杂,影响污染物去除效率的因素多	水力停留时间、植物选配、填料选择
改性活性炭吸附 <sup>[30]</sup>	吸附性能好,去除效率高	目标选择性强,活性炭复性过程复杂	活性炭的改性方法或者其他碳基材料的复性工艺、自动化控制装置
复合新材料吸附 <sup>[31]</sup>	吸附性能较好,无二次污染,可循环利用	复合材料制备过程复杂,难以量产推广到实际应用	经济、环保型新型材料的制备工艺
臭氧氧化法 <sup>[32]</sup>	污染物去除效率高,可直接氧化大部分污染物	臭氧氧化具有针对性,某些反应产物具有高毒性	臭氧联合其他氧化工艺及臭氧与生化法对污染物的协同处理
芬顿氧化法	试剂简单易得,氧化效率高	有二次污染的可能性,铁离子影响出水色度	反应 pH 值、反应时间、紫外照射强度
紫外氧化法	绿色无污染,氧化效率高,反应条件温和	有耗能,紫外灯是耗材,需要联合工艺才有较好的污染物去除效果	紫外照射强度、氧化还原电位、pH 值
光辐射技术	操作简单,不需要化学药剂,降解发生简单	中间产物较复杂,二次污染问题未知	添加剂的选择、二次污染控制
超声裂解法 <sup>[33]</sup>	降解效率高,适用范围广,操作简单	耗能大,反应条件要求高,工艺控制难度大	功率密度、pH 值、底物浓度

## 4 总结与展望

### 4.1 采取加强型的复合式处理工艺

城市抗生素处理问题的关键在于污水厂的最后一道出水。在今后一段时期污水厂的提标改造过程中,应考虑抗生素等微污染物的影响因素,复合式的生化-高级氧化工艺将是解决该问题的重要途径。研究反应过程中具有提高效率作用的催化剂及各种反应过程的中间产物也极为关键,不能只侧重于抗生素的降解效率,而应综合考量是否会

产生新的有毒物质,以及对其他污水处理工艺过程的影响。

### 4.2 开展分区研究

不同区域的抗生素污染具有明显不同的特征,不仅表现为城市和农村的不同,还体现了我国不同区域的分布特征。对于分散式的农村生活污水治理是治理中小型黑臭河道的一种有效方法,针对抗生素的研究也应同步进行,如生物法、过滤法能应用于广大农村地区;城市聚集区可采用膜生物反应

器的联合工艺,以达到最好的处理效果。西北地区城市基础设施相对落后,合流制溢流污染问题突出,利用老城区路边、公园和河岸绿地,针对抗生素污染采取新型的生态处理工艺最有效率且很有必要,需要开展进一步研究。

#### 4.3 出台相关管理政策

抗生素滥用在我国已成为一种普遍现象,人们随处可以买到不同类型的兽药及非处方型抗生素类药物。抗生素的大量使用将会是一个恶性循环,导致环境中抗生素含量越来越高,人体对于药物抗性的增强又带来用药量的持续增加。政府应当出台适宜的抗生素用法和用量标准,规范各个行业的抗生素使用准则,从源头控制抗生素污染。

#### [参考文献]

- [1] XU W H, YAN W, LI X D, et al. Antibiotics in riverine runoff of the Pearl River Delta and Pearl River Estuary, China; concentrations, mass loading and ecological risks[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 182(6): 402–407.
- [2] 孙雨, 丁剑楠, 卢婕, 等. 长江南京段新兴污染物污染特征及风险评估[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(2): 25–30.
- [3] 高俊红, 王兆炜, 张涵瑜, 等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3765–3773.
- [4] 阎幸. 生猪养殖废水及地表水中兽用抗生素污染现状与处理技术研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
- [5] 刘晓晖, 卢少勇, 王炜亮, 等. 环境中药品和个人护理品的复合污染风险[J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(2): 10–13.
- [6] ZHOU L J, YING G G, LIU S, et al. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 452–453(5): 365–376.
- [7] MICHAEL I, RIZZO L, MCADELL C S, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review[J]. *Water Research*, 2013, 47(3): 957–995.
- [8] RADJENOVIC' J, PETROVIC' M, BARCELO D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 831–841.
- [9] YANG S, CARLSON K H. Solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038(1–2): 141–155.
- [10] LI B, ZHANG T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1284–1289.
- [11] 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.
- [12] ABEGGLEN C, JOSS A, MCADELL C S, et al. The fate of selected micropollutants in a single-house MBR[J]. *Water Research*, 2009, 43(7): 2036–2046.
- [13] XIA S, JIA R, FENG F, et al. Effect of solids retention time on antibiotics removal performance and microbial communities in an A/O-MBR process[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 106(2): 36–43.
- [14] 王琛, 李梦凯, 阎荣雷, 等. 紫外/真空紫外反应器对磺胺类抗生素的去除研究[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(9): 53–57.
- [15] 吴曲丽. 电化学-臭氧-SBR系统处理水中盐酸环丙沙星的效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [16] TELSCHER M J H, SCHULLER U, SCHMIDT B, et al. Occurrence of a nitro metabolite of a defined nonylphenol isomer in soil/sewage sludge mixtures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(20): 7896–7900.
- [17] LUPRANO M L, DE S M, DEL M G, et al. Antibiotic resistance genes fate and removal by a technological treatment solution for water reuse in agriculture[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 809–818.
- [18] 罗玉, 黄斌, 金玉, 等. 污水中抗生素的处理方法研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(9): 2471–2477.
- [19] 贾仁勇, 夏四清, 张善发. 两种 MBR 工艺处理含抗生素污水效果及反应器内微生物群落结构[J]. *净水技术*, 2011, 30(5): 28–33.
- [20] 王肖. 复合 MBR 强化去除污水中残留抗生素的效果研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
- [21] 刘红丽, 谢文军, 王新华. UASB/MBR 组合工艺处理抗生素废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(15): 52–54.
- [22] NGUYEN T T, BUI X T, LUU V P, et al. Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 42–49.
- [23] 阿丹. 人工湿地对 14 种常用抗生素的去除效果及影响因素研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [24] ZHANG S, YANG X L, LI H, et al. Degradation of sulfamethoxazole in bioelectrochemical system with power supplied by constructed wetland-coupled microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244(1): 345–352.
- [25] 牛瑞华. 人工湿地对磺胺类抗生素的去除效果及影响因素研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [26] 荣婧. 水生植物对水中磺胺嘧啶和左炔诺孕酮去除机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [27] CHEN J, WEI X D, LIU Y S, et al. Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Optimization of wetland substrates and hydraulic loading[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 240–248.

(下转第 56 页)