

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.06.011

# 人工湿地处理四环素类抗生素废水时有机碳源的影响

赵联芳<sup>1,2</sup>, 谭少文<sup>1,2</sup>, 张鹏英<sup>2</sup>, 黄太虎<sup>3</sup>

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 中国人民解放军理工大学, 江苏 南京 210007)

**摘要:**研究了以葡萄糖和乙酸钠为碳源条件下,垂直流人工湿地对四环素(TC)、土霉素(OTC)和金霉素(CTC)等3种四环素类抗生素(TCs)的去除效果。结果表明,在试验条件下,乙酸钠与葡萄糖两种碳源均能有效促进人工湿地系统对3种TCs的去除;在相同碳源条件下COD质量浓度越高,TCs的去除率越高,当COD质量浓度大于400mg/L时,对3种TCs的去除率均达到90%以上;垂直流人工湿地对TCs的去除过程包括2个阶段:前2h为湿地基质吸附作用下的快速去除阶段,2~24h为缓慢去除阶段。乙酸钠与葡萄糖两种碳源对TCs去除率的提高,主要发生在2h之后的第二个阶段,分析认为发生了微生物共代谢作用,促进了湿地系统对基质吸附富集之后的TCs的进一步降解。

**关键词:**垂直流人工湿地;四环素类抗生素;碳源;乙酸钠;葡萄糖

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2016)06-0070-05

## Effects of different organic carbon sources on removal efficiency of tetracyclines from wastewater in constructed wetlands

ZHAO Lianfang<sup>1,2</sup>, TAN Shaowen<sup>1,2</sup>, ZHANG Pengying<sup>2</sup>, HUANG Taihu<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China)

**Abstract:** The removal efficiency of three kinds of tetracyclines (TCs) including tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), and chlortetracycline (CTC) from wastewater in the vertical-flow constructed wetlands (CWs) were investigated under the conditions of two different carbon sources (i. e., glucose and sodium acetate). The results show that both glucose and sodium acetate were highly efficient in the removal of TCs in the CWs. The removal rates of TCs were enhanced with the increase of COD concentration with the same carbon source. When the COD concentration was greater than 400 mg/L, the removal rates of TCs were above 90%. The removal process of TCs by vertical-flow constructed wetland included two stages; during the first two hours, TCs concentrations had a sharp decrease mainly due to the adsorption of the wetland substrate, and during the following 22 hours, the TCs concentrations continued to decline slowly. The improvement effect of sodium acetate and glucose on the TCs removal rate mainly occurred in the second stage after 2 hours. It is considered that co-metabolism occurred in the CWs, which promoted the further degradation of TCs adsorbed to the wetland substrate.

**Key words:** vertical-flow constructed wetland; tetracyclines; carbon source; sodium acetate; glucose

四环素类抗生素(tetracyclines, TCs)是一类广谱性抗生素,被广泛应用于人类和动物疾病的预防和治疗。大量使用的抗生素通过各种途径进入水环

境,产生了潜在的环境污染及其生态毒理效应,近年来引起社会的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。传统的污水处理方法在对抗生素类污染物的去除方面存在处理费用较

基金项目:江苏省科技支撑计划(农业)重点项目(2016357);国家自然科学基金(51209070)

作者简介:赵联芳(1972—),女,副教授,博士,主要从事水污染控制理论与技术研究。E-mail:lfzhao@hhu.edu.cn

高、管理复杂等问题,因此迫切需要研究其他高效、低耗和管理方便的 TCs 去除处理技术。

人工湿地建设和运行成本较低,并且对传统污染物有很好的处理效果,目前已被广泛运用于污水处理中。近年来,已有研究利用人工湿地处理含低浓度抗生素的废水,其试验结果表明湿地系统能够有效减少抗生素含量<sup>[3-4]</sup>。目前关于人工湿地对抗生素去除效果的研究主要集中于湿地植物、水力停留时间<sup>[5]</sup>以及基质<sup>[4]</sup>等各因素对抗生素去除效果的影响,而关于不同碳源对 TCs 去除效果的影响研究较少。

抗生素在水环境中的含量很低,分子结构复杂而难以被微生物直接利用。污水处理中去除难生物降解有机物通常采用共代谢的方法,即向污水中补充简单碳源以提高对复杂有机物的去除率<sup>[6]</sup>。目前用于有机药物污水处理中的碳源包括牛奶<sup>[7]</sup>、葡萄糖和苯酚<sup>[8-9]</sup>等。研究表明,不同种类与浓度的碳源对难降解有机药物的去除影响不同。因此,开展不同碳源对人工湿地系统 TCs 去除效果的影响研究具有一定的意义。本研究通过考察葡萄糖和乙酸钠 2 种不同碳源在不同质量浓度条件下对垂直流人工湿地去除土霉素 (oxytetracycline, OTC)、四环素 (tetracycline, TC) 和金霉素 (chlortetracycline, CTC) 这 3 种 TCs 的影响,为实际工程中人工湿地去除 TCs 提供理论支持和借鉴。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验装置

本实验采用 4 组高为 90 cm、直径为 18 cm 的有机玻璃柱模拟垂直下向流人工湿地。湿地填料为均质的碎石,粒径约为 4~8 mm,填充高度为 80 cm,孔隙率为 40%,湿地植物为香蒲 (*Typha orientalis*),植株种植密度约为 200 株/m<sup>2</sup>。为避免阳光直射并防止藻类大量生长,在有机玻璃柱外喷有一层黑色油漆。4 组实验装置的构成见表 1。其中,S1 以葡萄糖为碳源,S2 以乙酸钠为碳源,用以比较分析 2 种碳源在不同 COD 质量浓度条件下对 TCs 去除效果的影响;S3 以葡萄糖为碳源,控制 COD 质量浓度为 50 mg/L,以模拟低浓度碳源条件为空白对照组 1;S4 以葡萄糖为碳源,不添加四环素类抗生素为空白对

表 1 实验装置的构成

编号	碳源种类	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	抗生素质量浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
S1	葡萄糖	200,400,600	600~800
S2	乙酸钠	200,400,600	600~800
S3	葡萄糖	50	600~800
S4	葡萄糖	200,400,600	0

照组 2,与 S1 比较分析进水中抗生素对常规水质去除效果的影响。

人工湿地装置于 2014 年 12 月搭建,2015 年 2—3 月开始驯化,期间用较高浓度的配水对湿地装置进行驯化,并通过配水中加入一定量的活性污泥来接种微生物,同时种植的香蒲苗得以生长,一个月后出水中 COD、TN、TP、DO 以及 pH 趋于稳定,装置驯化完成,2015 年 4—6 月为运行管理期。

### 1.2 实验方法

实验用水为人工配制,碳源为葡萄糖和乙酸钠,质量浓度根据实验方案配制;参考养殖废水水质特点,TN 和 TP 质量浓度分别控制为 50 mg/L 和 6 mg/L,TN 由 NH<sub>4</sub>Cl 和 NaNO<sub>3</sub> 按 1:1 比例配置,TP 由 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 配置,土霉素、四环素和金霉素的质量浓度控制为 600~800  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,分别由分析纯级别的抗生素药品配制。

实验采用间歇流进水方式,水力停留时间为 2d,处理负荷为 160 L/(m<sup>2</sup>·d)。实验分为 3 个阶段,第一阶段由葡萄糖和乙酸钠配制成  $\rho(\text{COD})=200 \text{ mg}/\text{L}$ ,第二阶段控制  $\rho(\text{COD})=400 \text{ mg}/\text{L}$ ,第三阶段  $\rho(\text{COD})=600 \text{ mg}/\text{L}$ ,其余污染物进水浓度保持不变。每个阶段持续 1 个月,试验周期为 3 个月。每个阶段待系统运行稳定后,取原水和进水后 0.5 h、1 h、2 h、4 h、7 h、12 h、24 h、36 h 和 48 h 的水样进行测定。检测指标包括土霉素、四环素和金霉素等 3 种抗生素和常规水质指标 COD、TN 和 TP 的质量浓度。

### 1.3 水质指标测定方法

测定的水质指标包括:COD、TN、TP、土霉素、四环素和金霉素。COD、TN 和 TP 采用国家标准监测方法<sup>[10]</sup>,分别为快速消解分光光度法、碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法和钼酸铵分光光度法。土霉素、四环素和金霉素的质量浓度采用带有紫外线检测器的日本岛津 LC-2010 高效液相色谱仪进行监测,其中流动相为 0.01 mol/L 磷酸二氢钾(用磷酸调节 PH 至 3 左右):乙腈=76:24,流速为 0.8 ml/L,检测波长为 355 nm。经检测,土霉素、四环素和金霉素的出峰时间分别为 3.30 min、3.80 min 和 5.66 min。3 种四环素类抗生素 (TCs) (土霉素 (OTC)、四环素 (TC)、金霉素 (CTC)) 标准品由德国 Dr. Ehrenstorfer 出品,乙腈 (Fisher 公司) 为色谱纯,抗生素测试样品以及其他试剂均采用分析纯级。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同碳源对 TCs 去除效果的影响

通过对比空白组 1,葡萄糖湿地系统和乙酸钠湿地系统在进水 COD 质量浓度分别为 200 mg/L、

400 mg/L 和 600 mg/L 的条件下 3 种 TCs 的去除率, 分析不同碳源对 TCs 去除效果的影响, 结果见图 1。

由图 1 可以看出空白组  $1\rho(\text{COD}) = 50 \text{ mg/L}$  对 TC、OTC 和 CTC 的去除率分别为 70.85%、72.43% 和 73.84%, 而补充了葡萄糖和乙酸钠 2 种碳源的人工湿地系统 TCs 的去除率均有显著提高, 并且随补充碳源量的增加而呈现上升的趋势, 在 COD 质量浓度为 600 mg/L 时对 TC、OTC 和 CTC 的去除率都达到最高, 其中葡萄糖湿地系统的去除率分别为 97.74%、98.3% 和 98.44%, 乙酸钠湿地系统的去除率分别为 98.54%、98.15% 和 98.25%。

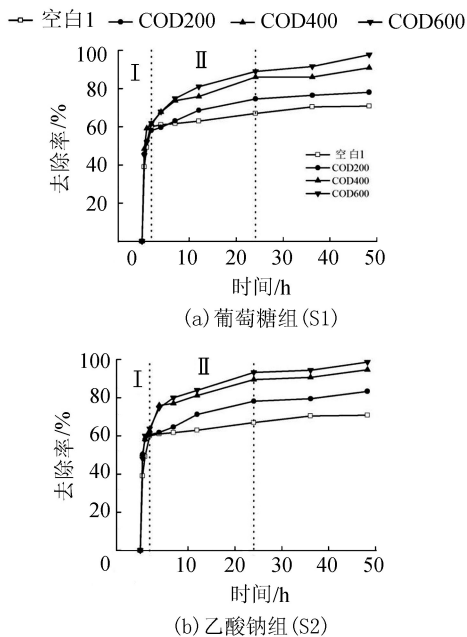
用 SPSS 软件进行显著性分析, 结果表明 2 种碳源类型对湿地系统去除 TCs 的效果差异不显著 ( $p > 0.1$ ), 但碳源浓度对 TCs 去除效果有显著的影响 ( $p < 0.05$ ), 与 Shi 等<sup>[11]</sup> 研究中碳源浓度对 TCs 生物降解率影响的结论一致。

## 2.2 不同碳源对 TCs 去除过程的影响

为了明确补充的碳源对人工湿地去除 TCs 过程的深入了解, 在系统运行稳定后测定 TCs 在 48 h 内的质量浓度变化过程。由于试验中 3 种 TCs 的质量浓度随时间的变化过程相似, 分析中选取四环素 (TC) 为代表, 结果见图 2。

图 2 显示, S1 和 S2 中 TC 随时间的变化过程均呈现出 2 个明显不同的阶段: 快速下降阶段 (I) 和缓慢下降阶段 (II)。

第一阶段为快速下降阶段 (I), 在 2 h 内, 系统 S1、S2 组在碳源投加量分别为 200、400 和 600 mg/L 的条件下对 TC 去除率分别为 58.07%、61.35% 和 61.81%, S1 和 S2 对 TC 的去除率均达到 60% 左右, 碳源种类和碳源浓度没有显著区别。空白组 1 (S3) 对 TC 的去除率为 60%。根据已有的研究结果, TCs 易被土壤、海洋沉积物以及一些矿物质快速吸附<sup>[12-13]</sup>, 最近的研究也证明湿地系统中基质对 TC 有明显的吸附作用<sup>[4]</sup>, 认为第一阶段湿地系统对 TC 的快速去除主要由于吸附的作用。

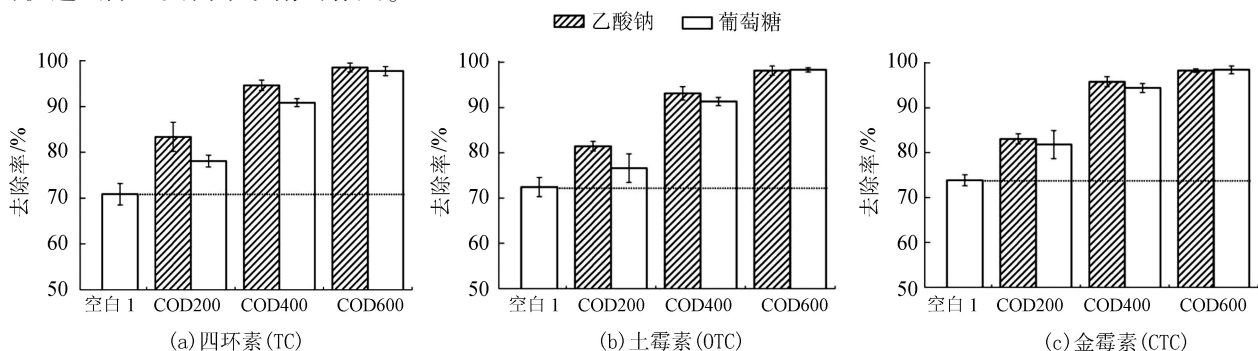


注: COD200 表示  $\rho(\text{COD}) = 200 \text{ mg/L}$ , 其他类推。

图 2 不同碳源条件下四环素 (TC) 的去除过程

2 ~ 24 h 为缓慢下降阶段 (II), TC 在 S1 和 S2 中表现出持续下降的趋势, 较 S3 对 TC 的去除率有很大的提高, 且碳源的质量浓度越高, TC 的去除效果越好, 当 COD 质量浓度为 200、400 和 600 mg/L 时, 对 TC 的去除率可分别提高 10%、18% 和 22% 左右。分析认为, 本实验中 TCs 质量浓度非常低 (600 ~ 800  $\mu\text{g/L}$ ) 且结构稳定复杂, 使得微生物不能直接利用其作为生长所需的营养物质; 而第一阶段湿地基质对 TCs 的吸附起到一定的富集作用, 外加的葡萄糖和乙酸钠均为微生物易利用的碳源, 在微生物利用简单外加碳源作为营养物质的同时对 TCs 进行转化和降解, 即发生了共代谢作用。TC 在湿地系统中表现为质量浓度持续下降, 且随葡萄糖和乙酸钠碳源质量浓度的升高而有更好的去除效果。

因此, 垂直流人工湿地对 TCs 的去除过程包括 2 个阶段: 首先发生基质的快速吸附, 进行微量 TCs 的富集, 随后在外加碳源条件下微生物发生共代



注: COD200 表示  $\rho(\text{COD}) = 200 \text{ mg/L}$ , 其他类推。

图 1 不同碳源对四环素类抗生素 (TCs) 的去除效果

谢作用,从而对 TCs 进行转化和降解。本试验结果表明,水力停留时间控制在 24 h 内,外加碳源可有效提高 TCs 的去除效果。

### 2.3 不同碳源及 TCs 对常规水质净化效率的影响

为进一步了解进水中有机碳源和 TCs 对人工湿地去除常规污染物效果的影响,对比 S1 和空白组 2 (S4) 系统的 COD、TN、TP 出水浓度和去除率的变化见图 3。由图 3 可以发现,S1 和 S4 系统出水中各污染物浓度和去除效率没有显著的差异,说明在本试验条件下,人工湿地系统在短时间段内处理 TCs 的废水时对常规污染物质的去除没有显著的影响。

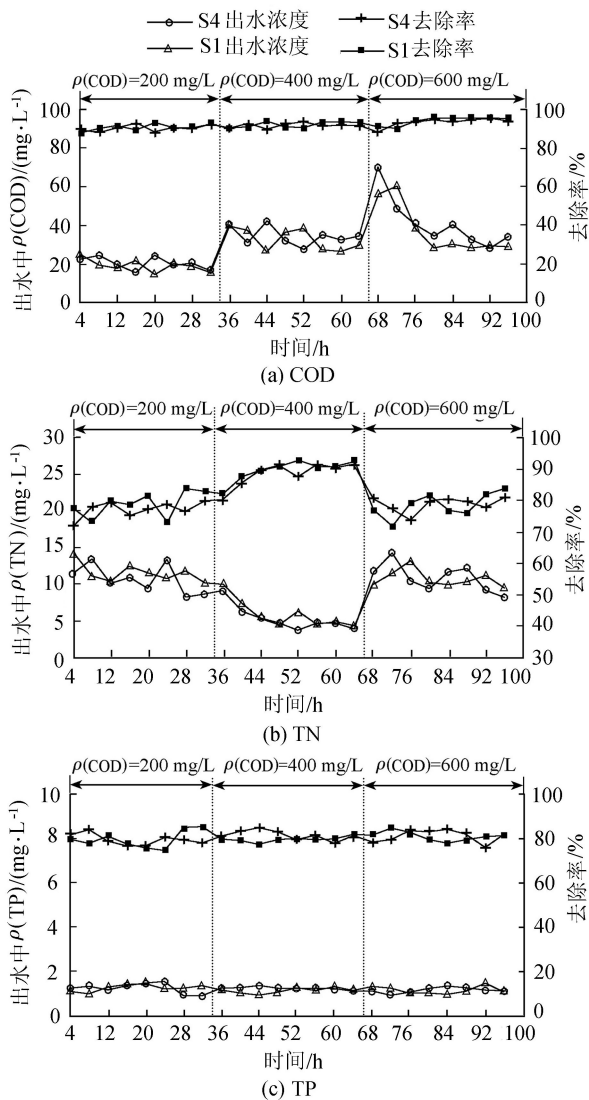


图 3 TCs 对常规污染物去除的影响

另外,由图 3 可以看出,进水中 COD 质量浓度的变化对系统出水中 COD、TN 的浓度影响显著。系统出水 COD 质量浓度随进水浓度的升高而呈现升高的趋势,在进水 COD 质量浓度上升为 600 mg/L 时,前一周出水有波动,但是适应后出水浓度降至 30 mg/L 左右。说明垂直流人工湿地系统具有较强的抗有机物冲击能力,为提高 TCs 去除率适当补充

碳源不会造成出水有机物浓度升高。

随着 COD 的质量浓度由 200 mg/L 增加到 400 mg/L 时,S1 和 S4 湿地系统中 TN 的去除率由 76% 提高到 90%,但当 COD 质量浓度为 600 mg/L 时,TN 的去除率又降为 78%。由于人工湿地系统对 TN 的去除是微生物硝化-反硝化作用的结果,当外加碳源使得进水 C/N 由 4 上升为 8 时,促进了反硝化过程的发生,从而提高了 TN 的去除率。但当碳源浓度过高,COD 质量浓度上升为 600 mg/L (C/N > 10) 时,由于高浓度有机物降解需要消耗大量溶解氧,对硝化过程有一定的抑制作用<sup>[14]</sup>,所以 TN 的去除率表现出下降的现象。实验过程中 2 个湿地系统 TP 的去除率一直维持在 80% 左右,这与 TP 的去除主要和基质的吸附以及植物的吸收有关<sup>[15-16]</sup>,而与微生物的关系不明显。

### 3 结论

a. 向进水中添加葡萄糖和乙酸钠这两种碳源,均可有效提高 TCs 的去除率,在试验条件下,较空白对照组可以提高 20% 以上。并且,在相同碳源条件下随着 COD 质量浓度的升高,TCs 的去除率越高;当 COD 质量浓度大于 400 mg/L 时,所有的 TCs 去除率都大于 90%,且在前 24h 内基本被完全去除。

b. 垂直流人工湿地系统对 TCs 有很好的去除效果,其对 TCs 的去除过程是分阶段进行的:先是基质的快速吸附,然后是微生物对吸附在基质表面的 TCs 缓慢的共代谢降解。补充的有机碳源,主要用于提高后一阶段的去除效率。

c. 在本试验条件下,垂直流人工湿地在短时间段内接受四环素类抗生素的废水时对常规水质的去除没有显著的影响。为提高人工湿地对 TCs 的去除效率而适当补充有机碳源不会引起出水水质的恶化。

### 参考文献:

[ 1 ] XU Huang, LIU Chaoxiang, LI Ke, et al. Occurrence and distribution of veterinary antibiotics and tetracycline resistance genes in farmland soils around swine feedlots in Fujian Province, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(12): 9066-9074.  
 [ 2 ] ZHANG Qianqian, YING Guangguo, PAN Changgui, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49: 6772-6782.  
 [ 3 ] XU Huang, LIU Chaoxiang, LI Ke, et al. Performance of vertical up-flow constructed wetlands on swine wastewater

containing tetracyclines and tet genes [J]. Water Research, 2015, 70:109-117.

[4] LIU Lin, LIU Yuhong, WANG Zhen, et al. Behavior of tetracycline and sulfamethazine with corresponding resistance genes from swine wastewater in pilot-scale constructed wetlands [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 304-310.

[5] 黄翔峰, 王坤, 陈国鑫, 等. 人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 12-20. (HUANG Xiangfeng, WANG Kun, CHEN Guoxin, et al. Typical pollutants removal efficiency from aquaculture wastewater by using constructed wetlands [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(1): 12-20. (in Chinese))

[6] TRAN N H, URASE T, NGO H H, et al. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants [J]. Bioresource Technology, 2013, 146:721-31.

[7] 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: 2654-2664.

[8] WOJCIESZYNSKA D, DOMARADZKA D, GUZIK U, et al. Bacterial degradation of naproxen-Undisclosed pollutant in the environment [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 145:157-161.

[9] TOBAJAS M, MONSALVO V M, MOHEDANO A F, et al. Enhancement of cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol induced with phenol and glucose as carbon sources by comamonas testosterone [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 95: 116-121.

[10] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[11] SHI Yijing, WANG Xinhua, QI Zhen, et al. Sorption and biodegradation of tetracycline by nitrifying granules and the toxicity of tetracycline on granules [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 191: 103-109.

[12] WAN Ying, BAO Yanyu, ZHOU Qixing. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil [J]. Chemosphere, 2010, 80(7): 807-812.

[13] XU Xiangrong, LI Xiaoyan. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments [J]. Chemosphere, 2010, 78(4): 430-436.

[14] 赵联芳, 朱伟, 赵建. 人工湿地处理低碳氮比污染河水时的脱氮机理 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1821-1827. (ZHAO Lianfang, ZHU Wei, ZHAO Jian. Nitrogen removal mechanism in constructed wetland used

for treating polluted river water with lower ratio of carbon to nitrogen [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(11): 1821-1827. (in Chinese))

[15] 吴丹, 缪爱军, 李丽, 等. 表面流人工湿地不同植物及其组合净化污水处理厂尾水研究 [J]. 水资源保护, 2015, 31(6): 115-121. (WU Dan, MIAO Aijun, LI Li, et al. Research on different Plants in surface flow constructed wetlands and their combination effects on purification of tail water from sewage treatment plant [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(6): 115-121. (in Chinese))

[16] 李春华, 王蔚卿, 倪利晓, 等. 人工曝气对垂直潜流人工湿地运行效率的影响 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2011, 39(3): 259-263. (LI Chunhua, WANG Weiqing, NI Lixiao, et al. Influences of artificial aeration on performance of vertical-flow constructed wetlands [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2011, 39(3): 259-263. (in Chinese))

(收稿日期:2016-04-21 编辑:彭桃英)

· 信息播报 ·

《水资源保护》荣获中国高校优秀科技期刊奖

按照2016年度中国高校杰出·百佳·优秀科技期刊遴选方案,经中国高校科技期刊研究会常务理事会议审定,共选出中国高校杰出科技期刊20种、中国高校百佳科技期刊104种、中国高校优秀科技期刊254种、中国高校编辑出版质量优秀科技期刊69种。《水资源保护》荣获中国高校优秀科技期刊奖。

《水资源保护》近两年开展了一系列改进办刊举措:优化栏目设置(主要栏目有:水资源、水环境、水生态,根据情况增设“特约专家论坛”“海绵城市建设专栏”“水事观察”“专家对话”等),加大组约稿力度,开展热点问题专栏征稿(先后组织了《水资源保护》创刊30周年特约专栏、海绵城市建设专栏、长江水生态保护专栏、城市洪涝灾害专栏),组织行业品牌会议(2016年协办第八届全国河湖治理会议、承办宁夏水资源高效利用论坛、承办浙江海宁第四届水生态大会等),建立微信工作群,开通微信公众号等。一系列举措成效明显,凝聚了一批知名专家帮助办刊,期刊稿件质量和数量均有明显改善,期刊知名度和行业影响力得到进一步提升。

《水资源保护》能荣获2016年度中国高校优秀科技期刊奖,是编辑部全体编辑在编委会的领导下共同努力的结果。成绩属于过去,我们将更加努力,期待更加美好的未来。

(本刊编辑部供稿)