



菌藻共生系统对土霉素生产废水的处理效能

余江天^{1,2}, 乔蕾³, 周思宁², 殷万成¹, 贾妍艳⁴, 吕慧^{2,✉}

1. 桂林理工大学, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 3. 桂林理工大学, 广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541006; 4. 中山大学生态学院, 广州 510275

摘 要 土霉素生产废水因其可生化性差、生物抑制性强, 在利用传统活性污泥法处理过程中常面临能耗高、效能低等一系列问题。相比之下, 作为一种新兴工艺, 菌藻共生体系因其具有高效低耗的特点, 有望在传统生物污水处理领域实现突破。然而, 目前利用菌藻共生体系处理抗生素生产废水的研究仍处于起步阶段, 相关应用尚未得到广泛开展。因此, 该研究通过设置不同进水土霉素 (OTC) 浓度, 对比研究了活性污泥和菌藻共生体系在处理土霉素生产废水方面的性能差异。结果表明, 在有无 OTC 胁迫的情况下, 菌藻共生体系在废水处理效能与系统稳定性方面均优于活性污泥体系。当 OTC 质量浓度分别为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 菌藻共生体系受到的影响相对有限, COD 去除率维持在 75% 左右, 而 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 去除率均保持在 97% 以上; 然而, 活性污泥体系则表现出显著的负面影响, 具体表现为 COD、氮素和 OTC 的去除率下降以及胞外聚合物含量和超氧化物歧化酶活性的显著波动。当 OTC 质量浓度增加至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 种体系均表现出明显的抑制效应, 不仅 COD 和 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 的去除率大幅降低, 而且污泥微生物胞外聚合物中的多糖、蛋白质含量以及超氧化物歧化酶活性显著减少, 从而影响了系统的稳定性。

关键词 菌藻共生体系; 抗生素生产废水; 高氮氮

抗生素一直被广泛应用于治疗细菌感染性疾病^[1]。然而, 近年来抗生素的广泛使用导致了自然水体和土壤中抗生素含量逐渐累积升高。这主要是由于抗生素污染源的多样性, 包括制药、医疗、畜牧水产养殖等行业产生的废水^[2-4]。当抗生素在环境中长期存在时, 不仅会影响动植物的生长^[5-6], 还会促使抗性基因和耐药菌群在环境中产生并传播^[7]。

土霉素 (oxytetracycline, OTC) 常被用作畜牧水产养殖的饲料补充剂。作为一种发酵类抗生素, OTC 在生产过程中伴随着大量的废水产生 (每生产 1 t 土霉素约产生 $90 \sim 100 \text{ m}^3$ 废水)^[8]。其废水主要污染成分包括发酵残余营养液产生的 COD ($8\,000 \sim 14\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸根离子 ($2\,000 \sim 4\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、总氮 ($1\,000 \sim 2\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 以及以 OTC ($1\,000 \sim 1\,500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为主的高生物毒性物质^[9]。在通常情况下, OTC 生产废水采用厌氧消化-好氧活性污泥法的组合工艺处理^[10]。然而, 经过常规厌氧生物工艺处理后, 仍然存在相当高浓度的氨氮和残留约 20% 的 OTC 母体被排放进入到后续的好氧段^[11]。传统好氧活性污泥法对抗生素的耐受性普遍较差, 且存在运行成本高、能耗大等系列问题^[12-13]。相比之下, 菌藻共生体系中微生物和微藻之间的协同作用可高效转化和降解抗生素废水中的有机物质, 提升系统稳定性^[14-15]。通过特定的代谢途径, 这些微生物和微藻甚至能够将残留的抗生素分子转化为无害的小分子物质^[16-17]。菌藻共生体系中的藻类还能吸收利用废水中的营养物质, 从而有助于废水的高效处理^[18]。在此基础上, 菌藻共生体系可以利用太阳能等自然能源进行光合作用, 进一步减少废水处理过程中的能源消耗^[19-20]。综上所述, 菌藻共生体系在处理抗生素废水方面具有低耗高效、环境友好和稳定性强等优势, 可以在一定程度上弥补活性污泥法的不足。

因此, 本研究旨在探讨不同质量浓度 (0、10、50、100 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 OTC 对活性污泥体系和菌藻共生体系处理模拟 OTC 废水效果的影响。通过监测污染物 (COD、氮素以及 OTC) 去除、OTC 在污泥相的吸附量、微生物胞外聚合物含量、酶活性等指标的动态变化, 深入了解两体系之间的性能差异。本研究可为

收稿日期: 2024-02-03; 录用日期: 2024-06-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (52131001)

第一作者: 余江天 (1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为污水处理与资源化, 2929200443@qq.com ✉通信作者: 吕慧 (1982—), 男, 博士, 教授, 研究方向为污水处理与资源化, lvhui3@mail.sysu.edu.cn

抗生素生产废水生物处理提供新的解决思路,同时为抗生素生产废水生物处理工艺的运行维护和科学调控提供理论支持。

1 材料和方法

1.1 实验材料

本实验所使用的废水为人工模拟 OTC 生产废水,其水质参数固定为 $(1\ 050\pm 75)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ COD、 $(200\pm 10)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4^+-N 、 $(25\pm 3)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TP^[9],同时含有 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnSO_4 、 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CoCl_2 、 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NiCl_2 。模拟废水的 pH 控制在 7.0~7.5。所使用的小球藻藻种 (*Chlorella vulgaris*, 编号为 FACHB-8) 来源于中国科学院淡水藻种库,采用不同配比的模拟废水 (未添加 OTC) 和 BG11 混合液驯化小球藻。活性污泥采用广东省深圳市某城市污水处理厂好氧池取得活性污泥,经过 24 h 闷曝处理后,加入模拟废水 (未添加 OTC),采用序批式的运行方式进行驯化。

1.2 菌藻共生体系实验条件的设定

本实验采用 10 个容积为 1 L 的圆柱形光反应器,其内部底面直径为 55 mm,柱高为 500 mm,分别编号为 1~10。1~5 号 (传统活性污泥体系) 以及 6~10 号 (菌藻共生体系) 反应器设定不同进水 OTC 质量浓度 (0、10、50、100 和 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),其中 1 号和 6 号为对照组 (未添加 OTC)。在 1~5 号反应器接种 4.0 g 活性污泥,6~10 号反应器接种 3.0 g 活性污泥以及 1.0 g 小球藻。待 6~10 号反应器叶绿素 a 浓度稳定且所有反应器出水水质稳定后,进行后续实验。

每个反应器的运行周期为 12 h,包含曝气 6 h、静置 5 h、出水 0.5 h 和进水 0.5 h。每个周期的进水量和排水量均为 500 mL,水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 设定为 24 h,每天固定在曝气阶段排泥 20 mL,污泥停留时间设定为 50 d。为减少水分蒸发对实验结果的影响,将所有反应装置放置于相同的实验平台上,并在反应装置开口处覆盖保鲜膜。1~5 号反应器处于黑暗环境中,6~10 号反应器在曝气期间提供光照 (4 000~5 000 lux),而在非曝气时,处于黑暗环境,曝气量均设置为 $0.15\sim 0.25\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应器运行期间,环境温度保持在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$,以确保实验条件的稳定性。

1.3 OTC 物料平衡核算

OTC 易于光解,其光解效率在不同初始浓度下存在差异^[21]。水体中 OTC 的去除途径主要包括光降解、生物降解以及生物吸附^[22]。

光降解实验采用 4 个 1 L 的光反应器,分别加入 OTC 质量浓度为 10、50、100、 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水。每个反应器 (不接种活性污泥或小球藻) 的运行条件与菌藻共生体系一致。运行 1 个 HRT 后,取出水样,测定出水中 OTC 的浓度,以计算不同 OTC 浓度下的光降解效率。

生物吸附 (污泥相中 OTC 浓度测定): 取实验 1.2 运行 1 个 HRT 后的 5 mL 污泥样品置于离心管,离心 $10\text{ min}(4^\circ\text{C}, 4\ 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1})$,弃去上清液后以 0.9% 生理盐水洗涤沉淀物 2~3 次。将样品冷冻干燥后充分研磨,加入 5 mL $\text{Na}_2\text{EDTA-McIlvaine}$ 萃取溶液 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),超声萃取 15 min,离心 $10\text{ min}(4^\circ\text{C}, 4\ 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1})$,收集上清液并过滤 ($0.22\text{ }\mu\text{m}$)。上述操作步骤重复 5 次以充分提取污泥相中所吸附的 OTC。然后,采用 HLB 小柱 (CNW Poly-Sery HLB Pro, 200 mg, 6 mL) 进行固相萃取: 使用 2 mL 甲醇和 2 mL 超纯水活化柱子 (重复 3 次),待样品全部过柱后,用 6 mL 5% 甲醇水溶液和 6 mL 超纯水进行淋洗;真空干燥 10 min 后用 6 mL 甲醇洗脱至离心管中。样品经过滤 ($0.22\text{ }\mu\text{m}$) 后测定其 OTC 浓度^[23]。OTC 的生物降解量即为进水 OTC 总量减去未被去除含量 (出水含量)、光降解量与生物吸附量之和。

1.4 检测及分析方法

对各体系进行定期检测分析^[24]。 NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法测定; NO_2^--N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定; NO_3^--N 采用紫外分光光度法测定; COD 采用重铬酸钾分光光度法测定; 叶绿素 a 采用丙酮分光光度法测定; 胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 采用热提取法^[25]测定,蛋白质 (extracellular polymeric substances proteins, PN) 采用南京建成生物工程研究所生产的 BAC 试剂盒测定,多糖 (extracellular polymeric substances polysaccharides, PS) 采用苯酚-硫酸法测定; OTC 采用高效液相色谱法 (Ultimate 3 000, Thermo Fisher Scientific) 测定; 超氧化物歧化酶 (superoxide dismutase, SOD) 和活性氧 (reactive oxygen species, ROS) 均采用江苏酶免实业有限公司所生产的 ELISA 科研试剂盒测定。

2 结果与讨论

2.1 活性污泥体系和菌藻共生体系对 COD 的去除效果

如图 1(a) 所示, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对活性污泥体系去除 COD 的影响较小, 其平均去除率达到 $(66.1 \pm 7.8)\%$, 相比于 1 号对照组的去除率仅降低了 5%; 而实验结束时 (第 15 天), 其 COD 去除负荷则从对照组的 $184.8 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 下降至 $166.8 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 。50、100 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对活性污泥体系的 COD 去除率影响较大, 直至实验结束分别降至 49.3%、43.1%、33.7%, 尤其在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 影响下 COD 去除负荷降低了 50.8%, 从 $198.9 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 下降至 $98.06 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 。

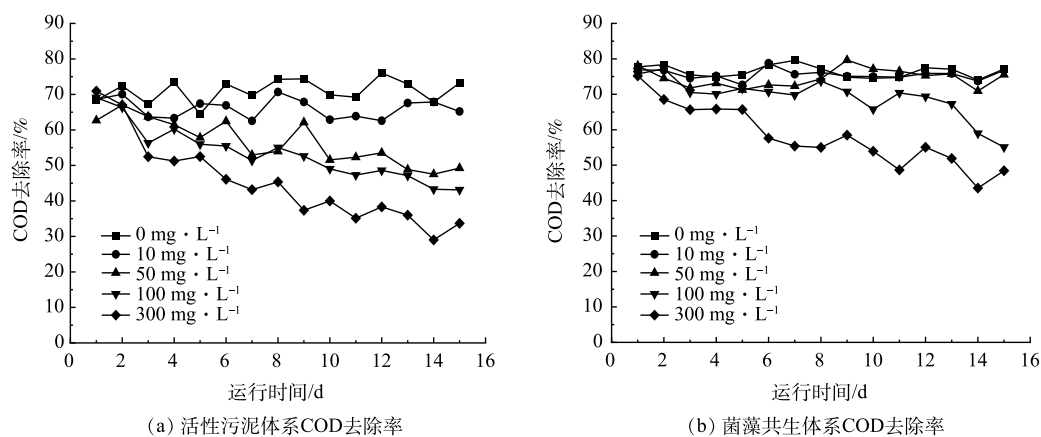


图 1 不同进水 OTC 浓度下活性污泥体系和菌藻共生体系对 COD 去除率变化情况

Fig. 1 Variations of COD removal rates of the activated sludge systems and the bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

相比之下, 在不同浓度 OTC 的影响下, 菌藻共生体系具有更高的 COD 去除率。如图 1(b) 所示, 相比于对照组, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对 COD 去除的影响不明显, COD 平均去除率分别为 $(75.6 \pm 2.1)\%$ 和 $(74.6 \pm 6.7)\%$, 但其中的 COD 去除负荷均有所下降, 在实验结束时, 由对照组的 $169 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 分别降至 $125.5 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $123.3 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 。这是由于藻类的快速繁殖导致菌藻共生体系的悬浮固体含量普遍高于活性污泥体系。然而, 在高浓度 OTC 下, 菌藻共生体系的微生态平衡和废水处理性能也受到了抑制, 导致 COD 去除率明显降低。在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的胁迫下, COD 去除率由初始的 75.7% 下降至 55.1%。在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 条件下, 出水 COD 逐步提高, 实验结束时最终达到 $588 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 48.4%, 同时其污泥负荷降至 $128.1 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ 。

2.2 活性污泥体系和菌藻共生体系对对氮素的去除效果

如图 2(a) 和图 2(e) 所示, 相比对照组 1 号和对照组 6 号, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对活性污泥体系和菌藻共生体系中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 转化的影响不明显, 2 个体系中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 平均去除率分别为 $(98.8 \pm 0.2)\%$ 和 $(99.1 \pm 0.1)\%$ 。 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对活性污泥体系的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除在前 6 d 影响较低, 平均去除率达到 $(98.7 \pm 0.1)\%$, 然而, 随后出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度上升, 至实验结束时, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率下降至 71.7%; 但相同质量浓度 OTC 对菌藻共生体系的影响较小, 其平均 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率可达 $(97.2 \pm 3.0)\%$ 。 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对活性污泥体系 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除的影响较大。从第 1 天开始, 出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 呈上升趋势, 至实验结束时, 去除率分别为 25.1% 和 11.2%。在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的条件下, 菌藻共生体系中前 6 d 出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动较小, 去除率为 $(97.0 \pm 1.0)\%$; 然而, 从第 7 天开始, 出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 逐渐上升, 到实验结束时, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率下降至 43.7%。在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的条件下, 从第 1 天起, 出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 呈上升趋势, 至实验结束时去除率仅为 28.3%。

由图 2(b)、图 2(c)、图 2(f) 和图 2(g) 可见, 对照组 1 号和 6 号中出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度无明显差异。在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的影响下, 活性污泥体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 持续上升, 出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 持续下降, 至实验结束时分别达到 $61.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $27.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而菌藻共生体系与对照组 6 号无明显差异, 显示出较高的氮素

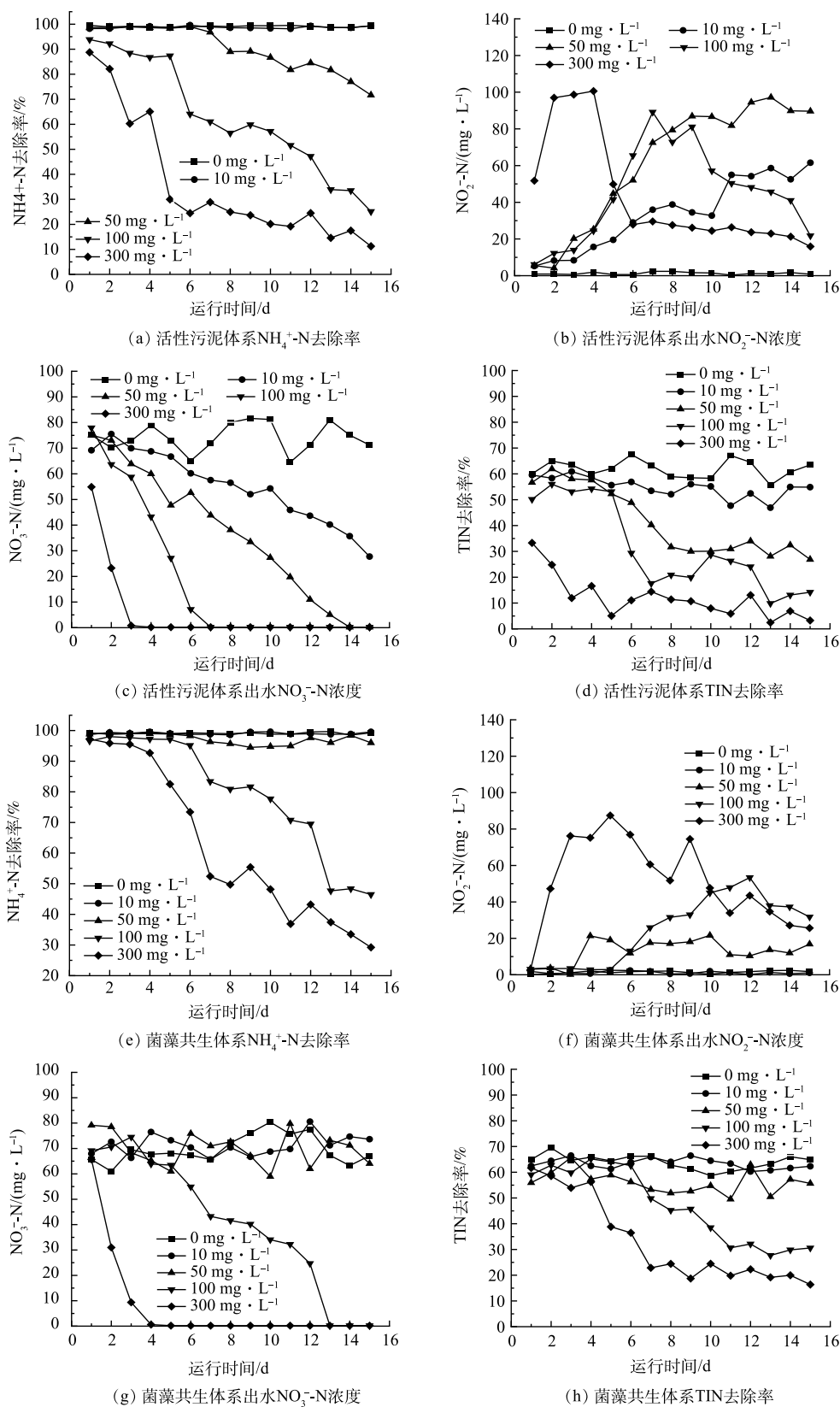


图2 不同 OTC 浓度下活性污泥体系和菌藻共生体系的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TIN 去除率的变化

Fig. 2 Variations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate, effluent $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentration, effluent $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration, TIN removal rate of the activated sludge systems and bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

去除效率。在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的条件下, 活性污泥体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 与 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 条件下相似, 但每日变化幅度明显高于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 处理条件下的程度; 而菌藻共生体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 出现轻微波动, 质量浓度达到 $21.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 波动幅度较小。在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 条件下, 活性污泥体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 以及 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 出现明显波动, 出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 在第 7 天达到最高值 $89.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后逐步下降, 同时出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 也下降到 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而菌藻共生体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 在实验初期未受影响, 但从第 7 天开始上升, 至第 12 天达到最高值, 为 $52.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 同时, 出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 在第 7 天开始明显下降, 到第 13 天降至约 0。在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 条件下, 活性污泥体系在短期内出现明显变化, 出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 出现大幅度上升, 而出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 则出现明显下降; 相比之下, 菌藻共生体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 在实验初期上升, 至第 5 天达到最高值 $88.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后下降, 而其出水从第 4 天起未检测到 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 。两体系出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 出现波动的原因可能是因为亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 比氨氧化细菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 对四环素类抗生素更敏感, 因此, 在 OTC 的影响下, NOB 的活性受到抑制, 导致 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的累积^[26]。

图 2(d) 和图 2(h) 显示了总无机氮 (total inorganic nitrogen, TIN) 去除率的变化情况, 在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 条件下, 菌藻共生体系 TIN 去除率维持在 $(63.3 \pm 3.9)\%$, 脱氮负荷为 $128.5 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, 而活性污泥体系的去除率维持在 $(54.9 \pm 15.7)\%$, 脱氮负荷为 $111.4 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的影响下, 活性污泥体系的 TIN 去除率出现明显下降, 而菌藻共生体系维持在 $(56.2 \pm 19.8)\%$, 这表明在面对外界环境恶化时, 菌藻共生体系的稳定性优于活性污泥体系。在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的影响下, 2 个体系中的 TIN 去除率均出现不同程度下降, 特别是在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的条件下, 实验结束时活性污泥体系的 TIN 去除率为 3.2% , 脱氮负荷为 $6.5 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$; 菌藻共生体系的 TIN 去除率为 16.4% , 脱氮负荷为 $32.8 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。这表明高浓度 OTC 能直接破坏体系, 导致 TIN 去除率明显下降。

总体而言, 不同浓度的 OTC 均会影响活性污泥体系和菌藻共生体系对氮素的去除效率, 较高质量浓度的 OTC ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 2 种体系的氮素去除均有明显抑制作用, 尤其是活性污泥体系可能会受到更明显的影响。相比之下, 在 OTC 胁迫条件下, 菌藻共生体系展现出优异的氮素去除效率。

2.3 活性污泥体系和菌藻共生体系对 OTC 的去除效果

由图 3 可见, 在进水 OTC 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 活性污泥体系对 OTC 去除率维持在 $40\% \sim 60\%$, 而菌藻共生体系的 OTC 去除率维持在 90% 上下。当进水 OTC 质量浓度增至 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 活性污泥体系的初始 OTC 去除率保持在 58.0% , 然后逐渐下降, 至实验结束时降至 30.9% ; 而在相同浓度的 OTC 下, 菌藻共生体系对 OTC 去除率保持在 $70\% \sim 80\%$ 。在 OTC 进水质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 活性污泥体系对 OTC 去除率明显下降, 而菌藻共生体系维持稳定。这表明活性污泥的吸附量在短时间内达到最大值, 导致出水 OTC 浓度上升。当进水 OTC 质量浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 个体系的 OTC 去除率明显

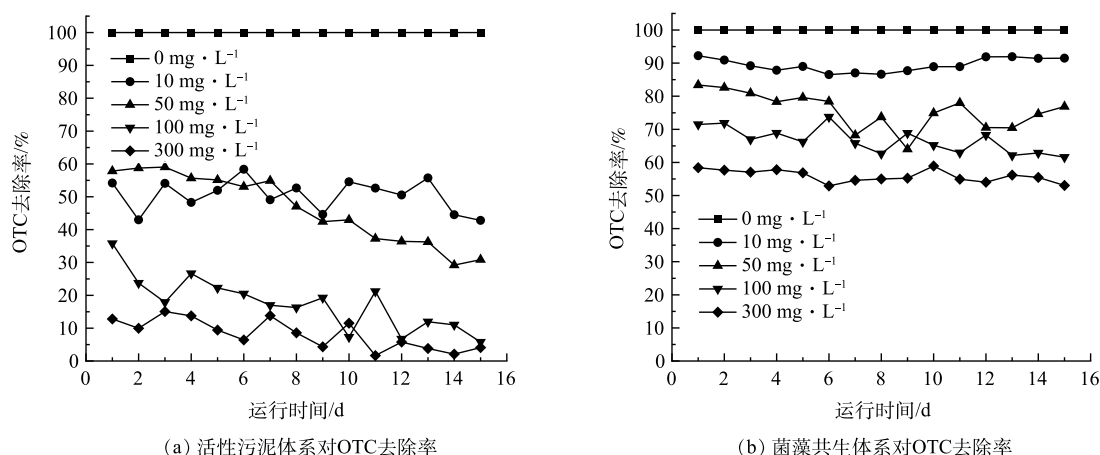


图 3 不同进水 OTC 浓度下活性污泥体系和菌藻共生体系对 OTC 的去除率

Fig. 3 OTC removal rates of the activated sludge systems and the bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

低于其他进水浓度条件下的去除率。总体而言,相较于传统活性污泥体系,菌藻共生体系在对 OTC 的去除方面表现出明显的优势。

2.4 OTC 物料平衡及污泥吸附

微生物通常需要较长的适应期来合成降解酶,以实现对抗生素的降解^[27-28]。根据 OTC 的物料平衡(图 4),在实验的第 1 天,2 个实验体系中的微生物降解作用占比极低(均低于 1%)。活性污泥体系对 OTC 的去除主要依赖于生物吸附作用,随着 OTC 浓度的上升,生物吸附量相应降低。在菌藻共生体系中,由于藻类生长繁殖需要光源,光解作用在 OTC 去除过程中占据一定比例。同时,随着进水 OTC 浓度的升高,光解占比逐步下降,而生物吸附量占比逐步增加。

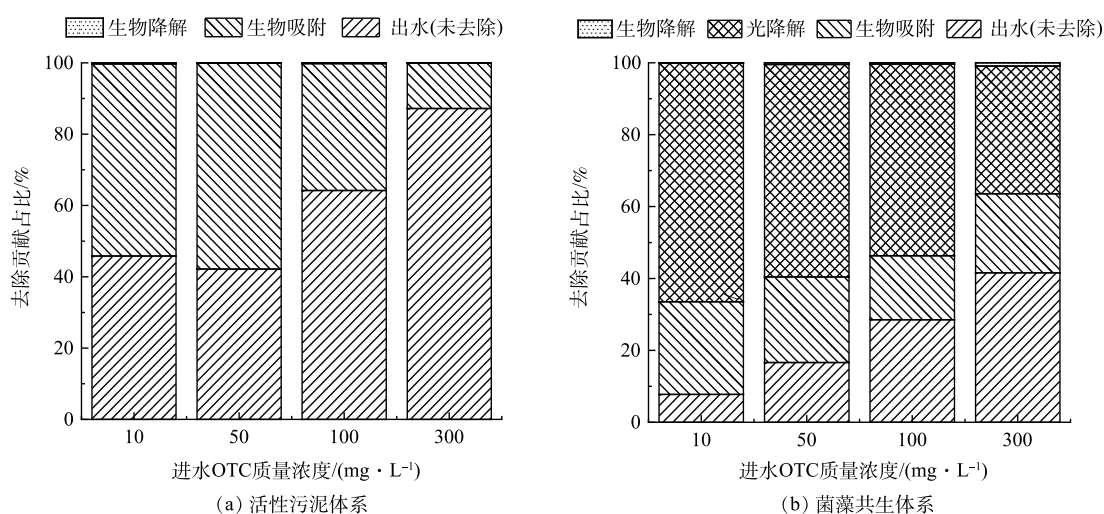


图 4 不同进水 OTC 浓度下活性污泥体系和菌藻共生体系反应器内的 OTC 物料平衡

Fig. 4 Mass balance of OTC in the activated sludge systems and the bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

图 5 为 OTC 在污泥相中的累积情况。可见,随着反应器的运行,污泥相中的 OTC 含量逐渐增加。由图 5(a)可以看出,在 100 mg·L⁻¹ 和 300 mg·L⁻¹ OTC 的影响下,活性污泥体系中 OTC 迅速累积,吸附量达到最大值,为 51.5 mg·g⁻¹,且随着运行时间的增加,吸附速率下降,这是由于微生物絮体表面的吸附位点有限,当吸附位点趋于饱和时,吸附速率会出现下降趋势。由图 5(b)可见,在光解作用下,水体中部分 OTC 被降解,导致菌藻共生体系在相同时间内对 OTC 的吸附量远低于传统活性污泥体系。

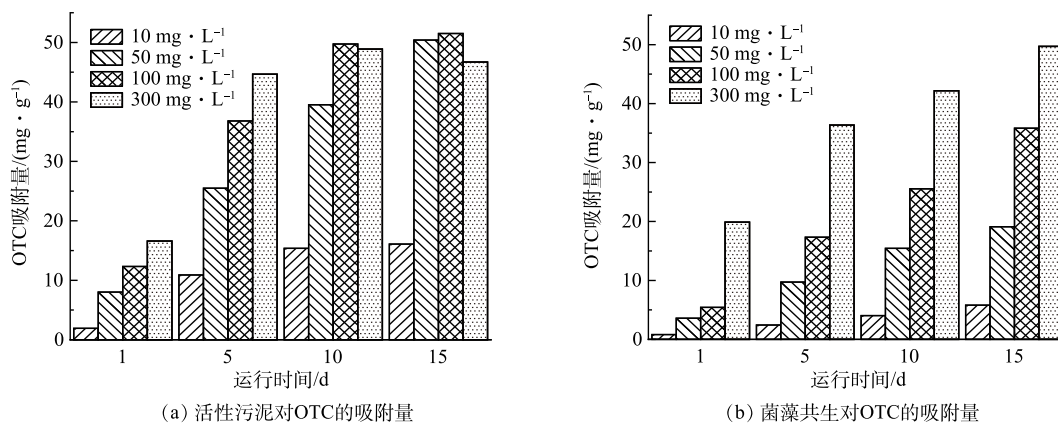


图 5 不同进水 OTC 浓度下 OTC 在活性污泥体系和菌藻共生体系中泥相的累积情况

Fig. 5 Accumulation of OTC in the sludge phase of the activated sludge systems and the bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

总体而言, 2 个体系中的 OTC 吸附量均随反应时间呈上升趋势, 但值得注意的是, 菌藻共生体系由于光照这一外部条件的存在, 能够有效降解 OTC。光解作用与微生物和微藻的协同作用可更好地提高处理效率。因此, 相较于活性污泥法, 菌藻共生体系在处理 OTC 废水时表现出更卓越的性能, 通过充分利用光照条件, 实现了对 OTC 的高效去除。

2.5 菌藻共生体系中叶绿素 a 的变化

叶绿素 a 是评估水体中微藻生物量的关键指标, 通过叶绿素 a 浓度可以评估微藻的生长情况^[29]。如图 6 所示, 与对照组相比, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 对叶绿素 a 的生成影响较大, 叶绿素 a 浓度呈上升趋势, 至实验结束时 2 个实验组的叶绿素 a 浓度均增长了 1 倍, 说明低浓度的 OTC 能促进小球藻的生长繁殖。然而, 当进水中含有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 时, 叶绿素 a 浓度在第 4 天达到峰值, 在第 5 天出现下降, 表明微藻的光合作用受到最大程度的抑制; 在第 7 天, 叶绿素 a 浓度低于对照组, 说明高浓度 OTC 的胁迫导致微藻生长受到抑制, 甚至可能导致叶绿体结构破裂, 伴随出水流失, 从而使微藻生物量下降。这种低浓度促进生长、高浓度抑制生长的现象在微藻对抗生素的反应中普遍存在。武鹏鹏等^[30]在研究 OTC 对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 的毒性作用时发现, 在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的暴露下, 相比于 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC, 叶绿素 a 浓度在 96 h 内降低了 28.9%, 细胞发生氧化损伤, 从而影响藻细胞活性。因此, 为了建立稳定高效的菌藻共生处理体系, 还需要进行更深入的研究。这包括研究不同条件下微生物种群的适应性和生态系统的动态变化, 以全面深入地了解菌藻共生体系, 并优化其对含抗生素废水的处理效果。

2.6 活性污泥体系和菌藻共生体系中 EPS 的变化

EPS 是微生物代谢产生的一种高分子物质, 广泛存在于污泥絮体的内部和表面^[31]。EPS 主要由 PN 和 PS 组成, 微生物 EPS 中 PN 和 PS 含量的动态变化可用于表征微生物的代谢状态及环境因素的影响情况。如图 7 所示, 当 OTC 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2 个体系在第 8 天 PN 和 PS 总量增加, 其中 PN 的增加量大于 PS。这是因为微生物在受到四环素类抗生素干扰时, 会分泌大量胞外蛋白以提高微生物抵御毒性污染物的能力^[32-33]。这一点与张微等^[34]的研究结果一致。在第 15 天, 活性污泥体系 PN 总量显著上升, 而菌藻共生体系出现小幅度下降, 这表明菌藻体系在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 胁迫下能够快速适应 OTC 产生的短期冲击。当 OTC 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 菌藻共生体系在 PN 和 PS 变化上与 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时差别不大, 但活性污泥体

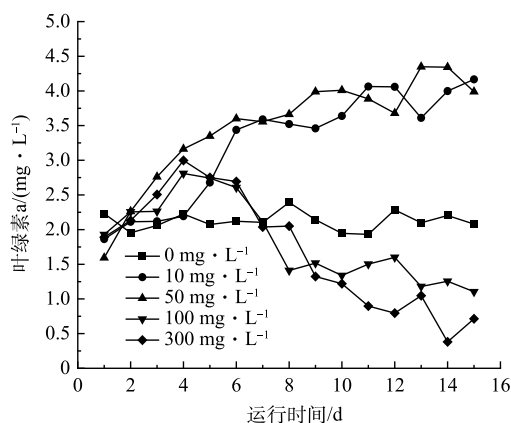
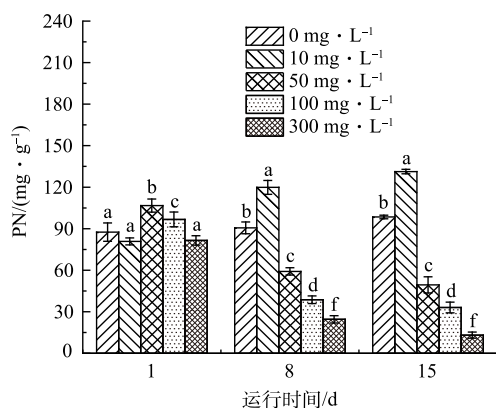
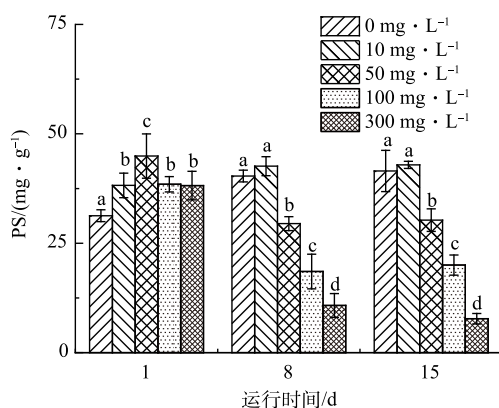


图 6 不同 OTC 浓度对菌藻体系中叶绿素 a 浓度的变化

Fig. 6 Changes in chlorophyll a concentration of bacterial-algal symbiosis systems at different OTC concentrations



(a) 活性污泥体系 PN 含量变化



(b) 活性污泥体系 PS 含量变化

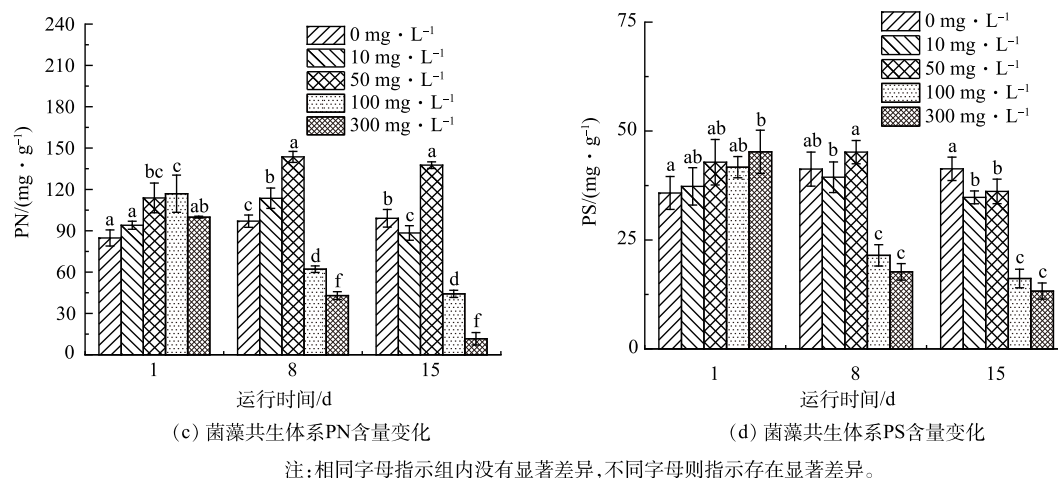


图7 不同进水 OTC 浓度情况下活性污泥体系和菌藻共生体系中 PN、PS 的动态变化

Fig. 7 Dynamic changes in PN and PS contents in the activated sludge system and bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

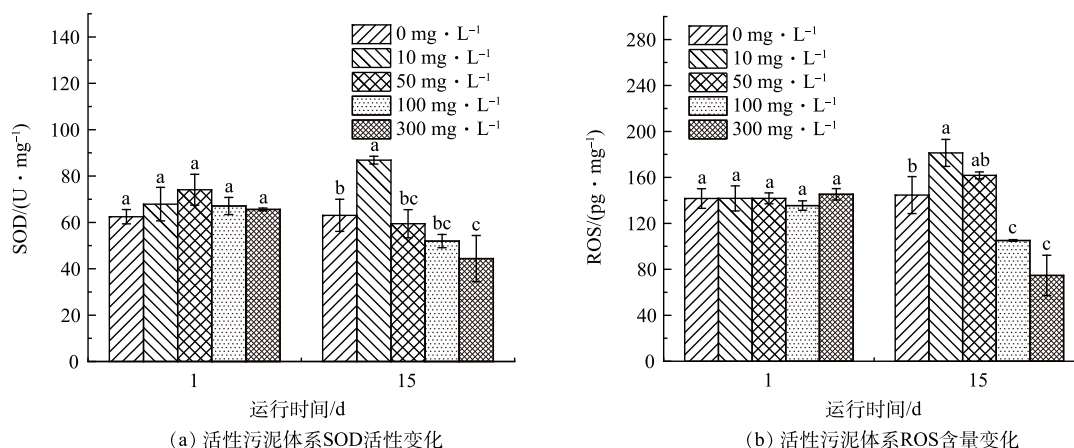
系中 PN 和 PS 总量在第 8 天和第 15 天显著下降,表明该体系未能有效适应 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC,这与前述 COD 及氮类物质去除效果的结论一致。在 OTC 质量浓度达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,2 个体系在第 8 天和第 15 天 PN 和 PS 总量逐渐降低,且 OTC 浓度越高,下降幅度越大。相关研究表明,在暴露于高浓度 OTC 的初始阶段,微生物受到刺激后会分泌大量 EPS,在细胞表面形成网格状保护层,以对抗 OTC 的胁迫^[35]。随后,OTC 与 EPS 中的蛋白能够通过氢键和范德华力的方式结合在一起,导致 EPS 中的结合位点被 OTC 占据,影响 EPS 中的肽链结构^[36]。此外,OTC 进入细胞体内后能够结合到核糖体 30S 亚基中 A 的位置,抑制肽链的增长,从而影响 EPS 的合成,进而导致 PN 和 PS 的含量下降,使得体系受到负面影响^[37]。

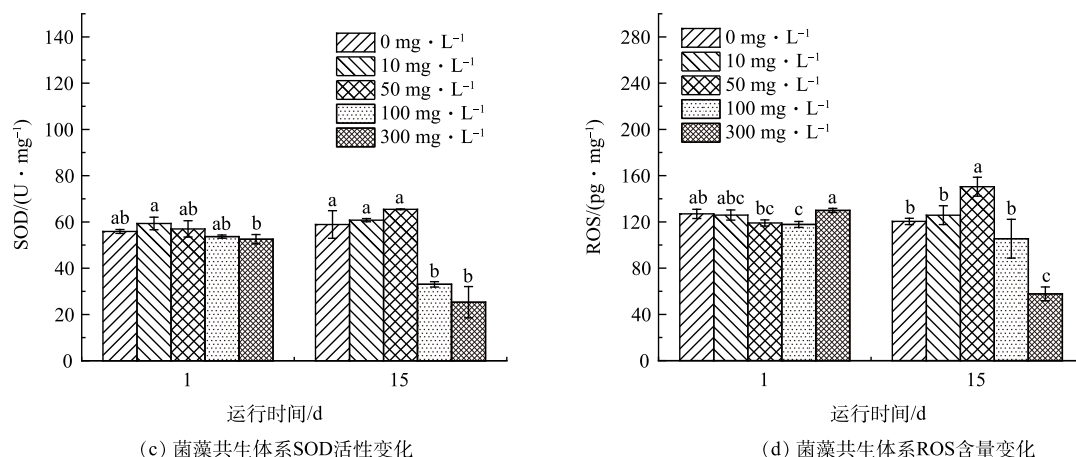
综上所述,EPS 的变化规律与前述结论一致,高质量浓度的 OTC($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 会严重影响 2 种体系的微生态平衡。相反,在中低质量浓度 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下,菌藻共生体系具有更强的抗逆境稳定性。

2.7 活性污泥体系和菌藻共生体系中 SOD 活性和 ROS 含量的变化

图 8 为在实验初始和结束时 2 种体系中 SOD 活性和 ROS 含量的变化情况。可见,在 OTC 的暴露下,微生物胞内会迅速产生大量 ROS,进而发生 SOS 响应(即激活 DNA 修复系统)。细胞内低浓度的 ROS 有助于提升微生物的耐药性,但当 ROS 浓度过高时,可能会导致微生物的损伤甚至死亡^[38]。SOD 则负责清理细胞内过量的 ROS,以维持细胞稳定。

在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OTC 的影响下,2 种体系的 SOD 活性和 ROS 含量至第 15 天均呈上升趋势,尤其是活性污泥体系的增长幅度明显高于菌藻共生体系。这说明在 OTC 胁迫下,活性污泥相较于菌藻共生体系表现出





注:相同字母指示组间没有显著差异,不同字母则指示存在显著差异。

图 8 不同进水 OTC 浓度下活性污泥体系和菌藻共生体系中 SOD 活性变化; ROS 含量变化

Fig. 8 Changes in SOD activity, ROS content in the activated sludge systems and bacterial-algal symbiosis systems at different influent OTC concentrations

更为强烈的应激反应。生物体内产生大量的 ROS, 同时也使得 SOD 的活性上升, 用于清理过量的 ROS。在 50 mg·L⁻¹ OTC 的条件下, 活性污泥体系至实验结束阶段出现 SOD 活性下降而 ROS 含量上升的现象, 表明细胞体内产生的 ROS 含量过高, 超出了细胞自身的自我调节能力。而菌藻共生体系在进水为 10 mg·L⁻¹ 和 50 mg·L⁻¹ OTC 的影响下 SOD 活性无显著差异, 第 15 天 ROS 含量在 50 mg·L⁻¹ OTC 下显著高于 10 mg·L⁻¹ OTC 与对照组。在 100 mg·L⁻¹ 和 300 mg·L⁻¹ OTC 的影响下, 2 种体系的 SOD 活性和 ROS 含量在第 15 天出现显著下降, 且呈现浓度越高下降越快的趋势, 这表明高浓度 OTC 对微生物具有较强的毒性效应, 能在短时间内直接损伤细胞。

3 结论

本研究系统考察了 OTC 浓度对活性污泥体系和菌藻共生体系处理废水效果的影响。菌藻共生体系的废水处理效能和系统稳定性均明显优于活性污泥体系, 得出如下主要结论。

1) 10 mg·L⁻¹ 和 50 mg·L⁻¹ OTC 对菌藻共生体系的处理效果影响相对较小, 未破坏原有的系统稳定性, COD 去除率基本维持在 75% 左右, 而 NH₄⁺-N 去除率均保持在 97% 以上。

2) 在 10 mg·L⁻¹ OTC 的影响下, 活性污泥体系中氮素的去除受到一定抑制, 出水 NO₂⁻-N 升至 61.5 mg·L⁻¹。而 50 mg·L⁻¹ OTC 对活性污泥体系的影响较大, 表现为 EPS 总量的下降以及 ROS 含量的上升。

3) 100 mg·L⁻¹ 和 300 mg·L⁻¹ 的高质量浓度 OTC 对菌藻共生体系和活性污泥体系均产生了显著的负面影响, 并随着 OTC 浓度的增加而影响加剧。

参考文献

- [1] ETEBU E, ARIKEPAR I. Antibiotics: Classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 4: 90-101.
- [2] KIM S C, CARLSON K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 50-57.
- [3] WILLE K, NOPPE H, VERHEYDEN K, et al. Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397: 1797-1808.
- [4] MCARDLE C S, MOLNAR E, SUTER M J F, et al. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5479-5486.
- [5] CHENG D, LIU X, WANG L, et al. Seasonal variation and sediment-water exchange of antibiotics in a shallower large lake in North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476: 266-275.
- [6] BARROS-BECKER F, ROMERO J, PULGAR A, et al. Persistent oxytetracycline exposure induces an inflammatory process that improves regenerative capacity in zebrafish larvae[J]. *Plos One*, 2012, 7(5): e36827.

- [7] CZEKALSKI N, BERTHOLD T, CAUCCI S, et al. Increased levels of multiresistant bacteria and resistance genes after wastewater treatment and their dissemination into Lake Geneva, Switzerland[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 18530.
- [8] MA W, YANG M, WANG J, et al. Treatment of antibiotics wastewater utilizing successive hydrolysis, denitrification and nitrification[J]. *Environmental Technology*, 2002, 23(6): 685-694.
- [9] 刘海英. 土霉素废水脱氮技术研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.
- [10] 杨俊杰. 抗生素水体污染的处理方法研究[J]. *化工管理*, 2018(33): 161-162.
- [11] 李十中, 王淀佐, 胡永平等. 膜分离法回收土霉素结晶母液中的土霉素[J]. *中国抗生素杂志*, 2002(1): 25-27.
- [12] MCCARTY P L, BAE J, KIM J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer—can this be achieved?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7100-7110.
- [13] SCHERSON Y D, CRIDDLE C S. Recovery of freshwater from wastewater: upgrading process configurations to maximize energy recovery and minimize residuals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8420-8432.
- [14] REN L, WANG P, WANG C, et al. Algal growth and utilization of phosphorus studied by combined mono-culture and co-culture experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 274-285.
- [15] UNNITHAN V V, UNC A, SMITH G B. Mini-review: a priori considerations for bacteria–algae interactions in algal biofuel systems receiving municipal wastewaters[J]. *Algal Research*, 2014, 4: 35-40.
- [16] SHI X, YEAP T S, HUANG S, et al. Pretreatment of saline antibiotic wastewater using marine microalga[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258: 240-246.
- [17] WANG Y, HE Y, LI X, et al. Enhanced biodegradation of chlortetracycline via a microalgae-bacteria consortium[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126149.
- [18] ZHANG M, JI B, LIU Y. Microalgal-bacterial granular sludge process: a game changer of future municipal wastewater treatment?[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141957.
- [19] ZENG X, GUO X, SU G, et al. Bioprocess considerations for microalgal-based wastewater treatment and biomass production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 1385-1392.
- [20] 卢蕾, 马佳莹, 褚华强等. 基于菌藻共生的污水处理与资源化新技术研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 156-167.
- [21] 张维玮, 孙贤波, 刘勇弟. 水中土霉素的紫外光解研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44(11): 33-37.
- [22] 张翠, 胡学锋, 骆永明. 模拟太阳光下水中土霉素的光化学降解[J]. *环境化学*, 2016, 35(3): 430-438.
- [23] 廖芬. 好氧颗粒污泥系统处理四环素废水的效能与机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [24] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [25] ZHANG H, SONG S, JIA Y, et al. Stress-responses of activated sludge and anaerobic sulfate-reducing bacteria sludge under long-term ciprofloxacin exposure[J]. *Water Research*, 2019, 164: 114964.
- [26] 史文燕. 四环素对 SBR 硝化系统脱氮性能及微生物群落结构的影响[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2022.
- [27] SONG C, SUN X F, WANG Y K, et al. Fate of tetracycline at high concentrations in enriched mixed culture system: biodegradation and behavior[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(5): 1562-1568.
- [28] XU X R, LI X Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 430-436.
- [29] 何嘉伟. 基于叶绿素 a 测定的监测方法研究与改进[J]. *工业微生物*, 2023, 53(6): 1-3.
- [30] 武鹏鹏, 王雅学, 沈洪艳. 土霉素对斜生栅藻的毒性效应研究[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(4): 215-223.
- [31] DU B, YANG Q, LI X, et al. Impacts of long-term exposure to tetracycline and sulfamethoxazole on the sludge granules in an anoxic-aerobic wastewater treatment system[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 684: 67-77.
- [32] WANG X, ZHANG B, SHEN Z Q, et al. The EPS characteristics of sludge in an aerobic granule membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8046-8050.
- [33] YANG S F, LIN C F, WU C J, et al. Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge—sorption and biodegradation[J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1301-1308.
- [34] 张微. 四环素与胞外聚合物的相互作用及其对污泥耐药性的影响[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [35] SUTHERLAND I W. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework[J]. *Microbiology*, 2001, 147(1): 3-9.
- [36] ZHUANG Y, YU F, MA J, et al. Enhanced adsorption removal of antibiotics from aqueous solutions by modified alginate/graphene double network porous hydrogel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 507: 250-259.
- [37] 邓万燕, 谢建平. 细菌核糖体靶向抗生素及耐药机制[J]. *国外医药(抗生素分册)*, 2017, 38(6): 20-30.
- [38] 应璐瑶, 王荣昌. 菌藻共生系统削减抗生素类污染物的去除途径及胁迫响应[J]. *化工进展*, 2023, 42(1): 469-479.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of the bacterial-algal symbiosis system on treating oxytetracycline production wastewater

YU Jiangtian^{1,2}, QIAO Lei³, ZHOU Sining², YIN Wancheng¹, JIA Yanyan⁴, LYU Hui^{2,*}

1. Guangxi Key Laboratory of Theory and Technology for Environmental Pollution Control, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 4. School of Ecology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

*Corresponding author, E-mail: lvhui3@mail.sysu.edu.cn

Abstract Due to its poor biodegradability and strong biological inhibition, the oxytetracycline (OTC) production wastewater poses challenges for conventional activated sludge processes facing high energy consumption and low efficiency. In contrast, as an emerging technology, the bacterial-algal symbiosis system are expected to achieve breakthroughs in the field of conventional biological wastewater treatment due to its high efficiency and low energy consumption. However, the research on using bacterial-algal symbiosis system to treat antibiotic production wastewater is still in its infancy, and related applications have not yet been widely developed. Therefore, in this study, the performance of aerobic activated sludge and bacterial-algal symbiosis systems was systematically investigated and compared on treating OTC production wastewater with different influent OTC concentrations. The results showed that the bacterial-algal symbiosis systems outperformed the activated sludge systems in terms of wastewater treatment efficiency and system stability with or without OTC stress. When the OTC concentration was 10 and 50 mg·L⁻¹, the bacterial-algal symbiosis systems were relatively unaffected, COD and NH₄⁺-N removal rates maintained around 75% and over 97%, respectively. However, the activated sludge system exhibited significant negative impacts, including reductions in the removal rates of COD, nitrogen, and OTC, as well as notable fluctuations in extracellular polymeric substance content and superoxide dismutase activity. When the OTC concentrations increased to 100 and 300 mg·L⁻¹, both systems showed obvious inhibitory effects. Not only did the removal rates of COD and NH₄⁺-N significantly decrease, but also the polysaccharide and protein content in the extracellular polymeric substances of the sludge microorganisms decreased significantly, as well as superoxide dismutase activity, thereby affecting the stability of the systems.

Keywords bacterial-algal symbiosis system; antibiotic production wastewater; high ammonium