

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017123001

肖祖飞, 李刚, 陈欣瑶, 等. 不同类型外加碳源对制药污泥堆肥过程中青霉素降解的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1728-1737.

XIAO Zufei, LI Gang, CHEN Xinyao, et al. Influence of carbon-rich amendments on penicillin degradation during pharmaceutical sewage sludge composting[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1728-1737.

## 不同类型外加碳源对制药污泥堆肥过程中 青霉素降解的影响\*

肖祖飞<sup>1</sup> 李 刚<sup>2</sup> 陈欣瑶<sup>1</sup> 古祺鹏<sup>1</sup> 周 俊<sup>1</sup> 武 剑<sup>1</sup> 张 园<sup>1\*\*</sup>

(1. 苏州科技大学, 苏州, 215009; 2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021)

**摘 要** 以制药污泥为研究对象, 采用葡萄糖、蔗糖、玉米秸秆粉及其混合物作为外加碳源, 研究不同类型的外加碳源对堆肥系统一次发酵周期内温度、有机质等理化参数变化及青霉素的降解情况的影响。结果表明, 堆体中有机质含量与外加碳源的量呈正比, 堆体中有机质的质量分数随堆肥时间不断下降且趋于稳定。温度是青霉素降解的主要影响因素, 外加碳源增加了堆体溶解性有机质质量分数, 生物可利用碳源的增加促进了堆肥过程中微生物的转化作用, 并有助于提高堆肥过程温度。在堆肥周期内外加碳源可以提高青霉素的降解速率(15 d 内对照组青霉素降解率为 94.44%, 其他组均大于 95%), 且外加蔗糖与玉米秸秆粉的混合碳源处理组青霉素降解速率最快(15 d 内降解率可达到 99.08%)。堆肥过程中升温阶段(中温阶段和高温阶段)青霉素含量与温度呈负相关( $P < 0.01$ ), 与溶解性有机碳呈正相关( $P < 0.01$ )。15 d 内所有处理组青霉素降解率均可以达到 90% 以上。

**关键词** 制药污泥, 堆肥, 青霉素, 外加碳源。

## Influence of carbon-rich amendments on penicillin degradation during pharmaceutical sewage sludge composting

XIAO Zufei<sup>1</sup> LI Gang<sup>2</sup> CHEN Xinyao<sup>1</sup> GU Qipeng<sup>1</sup> ZHOU Jun<sup>1</sup>  
WU Jian<sup>1</sup> ZHANG Yuan<sup>1\*\*</sup>

(1. Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China;

2. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Science, Xiamen, 361021, China)

**Abstract:** In order to investigate the changes of physico-chemical parameters such as temperature, organic matter and the degradation of penicillin during the first fermentation cycle of the composting system with different types of additional impact from carbon sources, different additional carbon sources (glucose, sucrose and stalk powder) were added during pharmaceutical sludge composting stage. Results in this study indicated that the content of organic matter (OM) in the mixed material was directly proportional to carbon sources, which also decreased with compost time and became steady at the later stage of the process. Our result also indicated that thermal degradation might

2017 年 12 月 30 日收稿 (Received: December 30, 2017).

\* 国家自然科学基金(41701564), 苏州市科技计划项目(SNG201613), 江苏省高校自然科学基金(17KJB610010)和 2017 年江苏省研究生科研创新计划项目(SJCX17\_0674)资助。

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41701564), Science and Technology Project in Suzhou(SNG201613), Natural Science Fund for Colleges and Universities in Jiangsu Province(17KJB610010) and Graduate Student Scientific Research Innovation Projects in Jiangsu Province(SJCX17\_0674).

\* \*\* 通讯联系人, Tel: 18651107123, E-mail: yuanzhang\_1001@mail.usts.edu.cn

**Corresponding author,** Tel: 18651107123, E-mail: yuanzhang\_1001@mail.usts.edu.cn

contribute to the degradation of penicillin during sludge composting. The dissolved organic carbon (DOC) and microbial utilization of carbon increased with the rates of carbon source addition, which is due to the increase of microbial transformation and therefore the increase of the compost temperature. Adding carbon sources facilitated the degradation rate of penicillin (the control group 94.44% in 15 days and more than 95% in the other groups), and these rate was the highest in the mixture of sucrose and cornstalk powder (within 15 days the degradation rate can reach 99.08%). Penicillin content was negatively correlated with temperature ( $P<0.01$ ) and dissolved organic carbon ( $P<0.01$ ) during the warming phase (middle temperature stage and high temperature stage) in composting process. The degradation rate of penicillin reached more than 90% within 15 days in all treatments.

**Keywords:**pharmacy sludge, composting, penicillin, extra carbon sources.

近年来,医药行业迅速发展,医药行业废水处理过程中产生大量制药污泥,其有害成分复杂多样并含有病原体,具有恶臭及腐蚀性,对环境和生物的危害性大,且制药污泥处理较困难<sup>[1-3]</sup>,目前,制药污泥已被列入《国家危险废物名录》,属于 HWO2 医疗废物类别<sup>[4]</sup>.中国是抗生素生产和使用大国<sup>[5]</sup>,2013 年中国消耗 92700 吨抗生素(包括 36 种抗生素)<sup>[6]</sup>,其生产过程中也会产生大量的制药污泥,而且由于污泥中抗生素含量较大,处理过程还需考虑抗生素的残留情况<sup>[7]</sup>.因此制药污泥亟待资源化、无害化处置解决.

好氧堆肥法长期以来在国内外固体废弃物的无害化和资源化处理中得到广泛的应用<sup>[8]</sup>.许多研究表明堆肥法对于堆肥基质中的抗生素残留有很好的降解作用<sup>[9-18]</sup>.但根据以往研究可知,堆肥过程中研究抗生素降解往往其堆肥基质为畜禽粪便,抗生素多为兽用抗生素;而对于制药污泥资源化的研究相对较少;堆肥过程中抗生素降解影响因素的研究也主要集中在温度、微生物群落等,而堆肥过程中不同生物降解特性的碳源对抗生素降解的影响尚不明确.

本实验通过将青霉素制药厂产生的污泥与葡萄糖、蔗糖、玉米秸秆等原料进行好氧堆肥实验,全面检测堆肥过程中主要参数的变化,研究不同类型碳源对污泥好氧堆肥过程中温度、有机质、pH 等理化参数变化及青霉素降解情况的影响,初步探索了制药污泥堆肥处理工艺,为其今后的无害化、资源化利用提供理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 供试材料

供试脱水污泥采自苏州市某制药厂综合污水处理系统,堆肥的添加剂秸秆和调节通风的木屑取自苏州市高新区周边农户.堆肥原材料性质见表 1.

表 1 污泥堆肥原材料性质  
Table 1 Characteristics of raw materials for sludge composting

| 原料<br>Materials | 含水率<br>Moisture content/% | pH   | 总碳<br>Total carbon/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | 总氮<br>Total nitrogen/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | 碳氮比<br>Carbon nitrogen ratio |
|-----------------|---------------------------|------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------|
| 污泥              | 87.85                     | 5.65 | 351.9                                        | 66.62                                          | 5.28                         |
| 玉米秸秆            | 16.25                     | —    | 442.6                                        | 8.18                                           | 54.11                        |
| 葡萄糖             | 60                        | —    | 400.00                                       | —                                              | —                            |
| 蔗糖              | 57.89                     | —    | 421.05                                       | —                                              | —                            |
| 木屑              | 8.95                      | —    | 469.3                                        | 2.40                                           | 185.54                       |

1.2 堆肥处理

新鲜污泥的含水率为 87.85%.研究表明,污泥堆肥最佳初始含水率为 60%左右<sup>[19]</sup>.因此,将添加剂

(粉状的秸秆、葡萄糖、蔗糖) 和脱水污泥按质量比 1:2 的比例均匀混合后, 填装在堆肥罐内(PVC 材质, 体积为 5 L), 且在堆肥过程中人为控制堆肥体系含水率在 60% 左右. 根据碳源类型不同共设置 6 个处理组(T1-1、T1-2、T1-3 为单一碳源组, T1-4、T1-5、T1-6 为混合碳源组) 和 1 个对照组 CK, 具体物料配比如表 2 所示.

表 2 堆肥物料配比  
Table 2 Composition of sludge composting

| 编号<br>Serial number | 污泥<br>Sludge/g | 葡萄糖<br>Glucose/g | 蔗糖<br>Sucrose/g | 秸秆<br>Straw/g | 木屑<br>Sawdust/g |
|---------------------|----------------|------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| T1-1                | 600            | 0                | 0               | 300           | 100             |
| T1-2                | 600            | 0                | 300             | 0             | 100             |
| T1-3                | 600            | 300              | 0               | 0             | 100             |
| T1-4                | 600            | 150              | 0               | 150           | 100             |
| T1-5                | 600            | 0                | 150             | 150           | 100             |
| T1-6                | 600            | 150              | 150             | 0             | 100             |
| CK                  | 600            | 0                | 0               | 0             | 100             |

曝气模式为连续式曝气, 初始通风速率  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 在堆肥中后段由于微生物活动减弱, 需氧量降低, 曝气量改为  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 一次发酵周期为 60 d, 试验方案如表 2 所示, 反应器组成如图 1. 试验期间将反应器置于恒温水浴内, 根据堆体内部的温度对恒温水浴箱进行阶段升温, 以期模拟实际堆肥的自升温过程(水浴锅控温曲线见图 2).

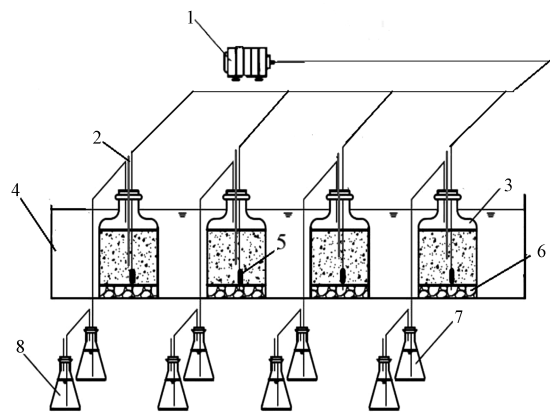


图 1 堆肥反应器示意图  
(1. 电磁式空气泵; 2. 温度计; 3. 发酵罐; 4. 恒温水浴锅; 5. 砂头; 6. 浮石; 7. 尾气碱洗瓶; 8. 尾气酸洗瓶)

Fig.1 Schematic diagram of compost reactor

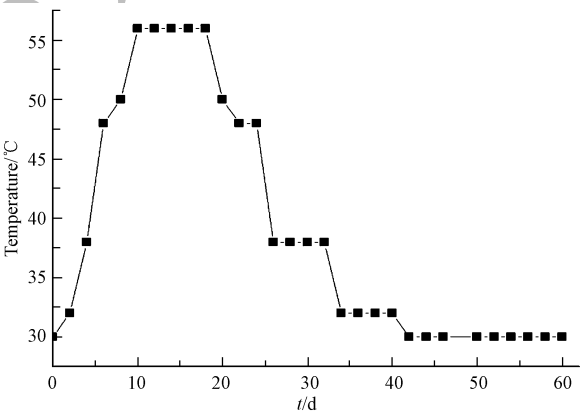


图 2 水浴锅控温曲线  
Fig.2 The temperature control curve of water bath

1.3 样品分析

试验周期内每两天记录堆体内部温度, 在堆制的第 1、3、5、7、15、30、45、60 天采集样品, 分别代表堆肥各个阶段: (1) 升温阶段, 第 1、3、5 天; (2) 高温阶段, 第 7 天和第 15 天; (3) 冷却阶段, 第 30 天; (4) 腐熟阶段, 第 45 天和第 60 天. 在取样之前将物料充分混合. 样品于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  保存.

总碳和总氮用元素分析仪 (Elementar, vario MAX, 德国) 测定. 含水率用质量法测定. pH 值 (按 1:5 的土水比稀释) 用 pH 计测定. 溶解性有机碳 (超纯水浸提) 由总有机碳分析仪分析.

有机质含量: 大约称量 1 g 样品放置在铝制坩埚中, 每个样品 3 个重复. 在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘 12 h, 通过质量减少量计算物质干质量, 然后在  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘 6 h, 通过可挥发质量损失量计算可得到有机质总量.

1.4 青霉素测定

样品预处理: 将冷冻干燥 (Free Zone 2.5 L, LABCONCO, 美国) 后的样品研磨过 100 目筛, 准确称取

2.00 g(精确至 0.01 g)置于 50 mL 离心管中加入乙腈-磷酸盐缓冲溶液( $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8.0)体积比为 1:1 的提取液(含  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙二胺四乙酸二钠(EDTA))20 mL,涡旋混合 1 min 后,超声提取 15 min,以  $3768\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,离心 15 min,将提取液转移至烧杯中,残渣再分别用 20 mL 乙腈重复提取 2 次,合并提取液,在不超过 40 ℃水浴中经过氮气浓缩后加纯水至 250 mL,使乙腈含量 $<2\%$ ,用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤后,用 10 mL 甲醇、10 mL 缓冲溶液(pH 8.0)依次活化固相萃取小柱(500 mg/6 mL, Supelclean, 美国).在真空泵的负压作用下,将稀释后的萃取液以  $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度通过萃取柱,上样完成后,用 10 mL 超纯水淋洗串联柱,继续抽真空 10 min 以除去柱中残留水分,用 10 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液,在氮气浓缩仪上吹至近干(温度控制在 40 ℃以下),用甲醇定容至 1 mL,涡旋混匀,过  $0.22\mu\text{m}$  滤膜,待测.

提取液: $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液:乙腈( $V:V=1:1$ ),用混合液溶解 74.45 g 乙二胺四乙酸二钠,定容至 1000 mL 容量瓶中; $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液:分别配置  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液,按  $V(\text{Na}_2\text{HPO}_4):V(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=94.7:5.3$  混合.

精确称量青霉素钠(Penicillin)0.0050 g(购自中国阿拉丁试剂(上海)有限公司)用甲醇溶解定容至 50 mL 棕色容量瓶中配置成单标储备液,并于 4 ℃条件下避光保存.标准工作溶液用超纯水稀释储备液,现配现用.

仪器检测:取经过预处理的样品提取液经 HPLC-MS(Ultimate 3000 型高效液相色谱仪, TSQ Quantum Ultra EMR 三重四极杆质谱仪(美国, Thermo))测定.色谱条件:Acclaim C18 液相色谱柱( $250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$ ,  $5\mu\text{m}$ );流速为  $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;柱温为 30 ℃;进样量为  $10\mu\text{L}$ ;流动相为乙腈(B)-0.1% 甲酸水溶液(A),梯度洗脱程序: $0.0\text{—}0.5\text{ min}$ , 10% B; $0.5\text{—}5.5\text{ min}$ , 10%—40% B; $5.5\text{—}6.0\text{ min}$ , 40%—90% B; $6.0\text{—}6.5\text{ min}$ , 90%—10% B; $6.5\text{—}7.5\text{ min}$ , 10% B,共保持 7.5 min.质谱条件:采用加热电喷雾正离子源(ESI+),选择反应监测模式(SRM).喷雾器电压为 3.2 kV,喷雾器温度为 300 ℃,鞘气和辅助气压力分别为 20 psi 和 5 psi,离子传输毛细管温度为 275 ℃,碰撞气压力为 0.2 Pa,进样方式为自动进样.质谱分析参数见表 3.

表 3 青霉素钠的母离子、子离子和碰撞能量  
Table 3 Parent ion, product ion and collision energy of Penicillin

| 目标化合物<br>Target compound | 保留时间<br>Retention time/min | 母离子<br>Parent ion( $m/z$ ) | 子离子<br>Product ion( $m/z$ ) | 碰撞能量<br>Collision energy/eV |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 青霉素钠                     | 5.88                       | 333.6                      | 193.1 <sup>*</sup> , 91     | 15, 32                      |

注:\*, 定量离子. \*, quantitative ion.

方法的回收率、检出限:准确称取 9 份 2.00 g 样品(污泥与堆肥按 1:1 混合)进行加标回收率实验,其中空白,低标( $200\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )和高标( $5000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )各 3 份.样品前处理及测定同上所述,回收率为加标差(加标样品所得结果减去未加标样品所得结果)同加入标准物质的理论值之比.配制浓度梯度为 10、20、50、100、200、 $500\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准工作液和 1、2、5、7、10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准工作液.标准工作液经 HPLC-MS 测定后,以峰面积和对应浓度作两条标准曲线,并根据信噪比确定检出限( $S/N=3$ ).

1.5 数据分析

数据分析采用 Excel 2016、Origin8.0 和 SPSS18.0 进行,显著性分析采用单因素方差分析.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 污泥堆肥过程对理化性质的影响

2.1.1 堆肥各处理对温度的影响

温度是成功堆肥的关键参数同时也是重要指标,它直接反映能否发酵成功和实现无害化<sup>[20]</sup>,同时间接反映了微生物对有机物的利用情况<sup>[21]</sup>.中华人民共和国《粪便无害化卫生标准》规定:好氧发酵的理想温度为 50—55 ℃以上,维持 5—7 d,就可以有效杀死致病菌,满足粪便无害化卫生标准<sup>[22]</sup>.由图 3(a)和图 3(b)可知,7 个处理条件,控温均可以使温度达到 50 ℃以上,并随即进入高温期,而且在高温范围维持 8 d 以上,足以杀死致病菌,从而实现堆肥过程无害化要求.试验中高温阶段,温度变化幅度

较大,分析原因可能由于在试验室模拟堆肥过程中,堆体体积相对较小,其可供微生物利用的热量来源较少,造成堆体自身可产生的热量相对较少,但这一现象在实际的应用工程中并不是限制因素<sup>[23]</sup>.添加不同类型的碳源物质,对整体堆肥过程温度变化的影响并不显著,但是,对堆肥过程的升温阶段温度变化影响显著,混合碳源组在第4天能达到高温阶段要求的温度,单一碳源组在第10天达到高温阶段要求的温度.7个处理条件下,均能完成堆肥升温过程,高温期结束后,由于大部分有机质已被降解,堆肥系统散失的热量大于产生的热量,堆体温度逐渐下降并达到室温,一次发酵完成.

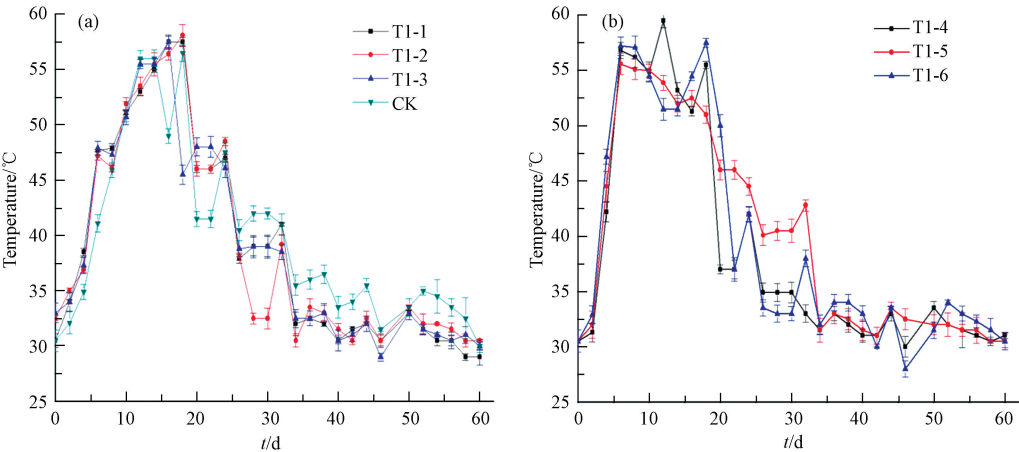


图 3 单一碳源(a)和混合碳源(b)堆肥过程中温度的变化

Fig.3 Temperature changes during the composting of single carbon source (a) and mixed carbon source (b)

2.1.2 堆肥过程对 pH 值的影响

pH 值是影响微生物生长繁殖的关键因素,微生物适宜的 pH 环境为中性和弱碱性,过高或过低的 pH 值都会影响堆肥反应的正常进行.堆肥过程的 pH 变化一方面由于嗜温性微生物的生长繁殖温度升高,反应产物为有机酸,从而导致 pH 值的降低,另一方面是由于含氮有机物分解产生  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  而导致 pH 值上升<sup>[24-25]</sup>.如图 4 所示,所有处理组在整个堆肥周期内 pH 值的变化趋势大致相同,在高温期达到最高之后,pH 值开始缓慢下降.堆肥初始由于加入的碳源不同,pH 值存在明显的差异.整体来说,加入葡萄糖或蔗糖的处理组 pH 值低于添加玉米秸秆的处理组.堆肥初始 pH 值最低为 T1-2 加入蔗糖的处理组 (3.86),低于对照组 CK (7.78) 和 T1-1 只添加玉米秸秆的处理组 (7.25).从各处理组初始 pH 值可以看出,只要添加了葡萄糖或蔗糖的处理组其 pH 初始值均小于 7,这可能是由于所添加的葡萄糖或蔗糖在微生物的作用下部分分解为有机酸<sup>[23]</sup> (如葡萄糖,在微生物条件下可分解为丙酮酸),从而降低了堆体初始 pH 值.一次发酵完成后,pH 值趋于中性范围内.

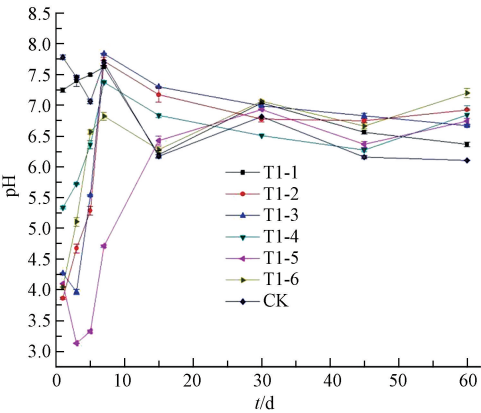


图 4 堆肥过程对 pH 值的影响

Fig.4 Variation of pH values during composting

2.1.3 堆肥过程对有机质含量的影响

堆肥就是在微生物作用下分解有机质的过程,因此堆肥过程中有机质含量是不断降低的<sup>[26]</sup>.由图 5 可知,无论是处理组还是对照组,有机质总体上呈现逐渐下降的趋势.且在堆肥初期(中温阶段)和高温阶段有机质降解迅速,而堆肥后期(冷却阶段)有机质降解相对缓慢,这是因为堆肥初期(升温阶段)和高温阶段微生物活动旺盛,大量易降解的有机质被分解成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,使得有机质含量迅速下降.堆肥后期营养物质被消耗殆尽,微生物只能利用难降解的有机质(如纤维素、木质素等)作为营养物质,因此此时有机质降解相对缓慢.一次发酵结束后各处理组有机质含量及减少量如表 4 所示,葡萄糖和蔗糖均能提高堆肥物料有机质的降解效率,即微生物活性有所增加,但是单独添加玉米秸秆粉对堆肥物料有机质的降解效率促进并不明显,同时添加蔗糖与玉米秸秆粉堆肥实验中,有机质的降解量最高.

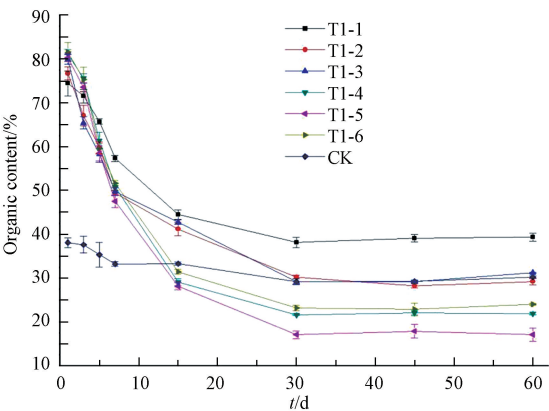


图 5 堆肥过程中有机质的降解变化  
Fig.5 Variation of OM degradation during the composting

表 4 堆肥结束后有机质含量及变化情况

| Table 4 Organic matter content and change after composting |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 编号 Serial number                                           | T1-1  | T1-2  | T1-3  | T1-4  | T1-5  | T1-6  | CK    |
| 有机质含量/%                                                    | 39.35 | 29.23 | 31.21 | 21.95 | 17.15 | 24.02 | 30.24 |
| 有机质减少量/%                                                   | 35.10 | 47.52 | 48.71 | 59.15 | 63.15 | 57.62 | 7.81  |

2.1.4 堆肥过程对溶解性有机碳、总碳和总氮含量的影响

在堆肥过程中,微生物不能直接利用物料中的固相成分,需要通过其分泌的胞外酶将物料的可降解成分水解为可溶的有机物后才能利用<sup>[27]</sup>.如图 6(a)所示,DOC 随着堆肥的进行整体上呈现下降趋势,随着堆肥时间的延长,6 个处理组和 1 个对照组的 DOC 含量均逐渐降低,这与 Said-Pullicino 等<sup>[28]</sup>研究的结果相同.但是处理组 T1-1 在升温阶段出现 DOC 浓度相对上升,这可能由于在这一阶段,虽然微生物的生长代谢消耗了一定的 DOC,但堆肥基质中含有大量的易降解有机质被微生物分解,生成 DOC,从而补充了 DOC.堆肥结束时,处理组 T1-1、T1-2、T1-3、T1-4、T1-5 和 T1-6 的 DOC 含量分别为 12.34、9.34、13.96、12.77、11.96 g·kg<sup>-1</sup> 和 11.51 g·kg<sup>-1</sup> 均低于 Bernal 等<sup>[27]</sup>提出的堆肥腐熟指标(DOC<17 g·kg<sup>-1</sup>),表明堆肥已完全腐熟.

高温堆肥发酵的本质就是好氧微生物分解有机质的过程,因此无论是何种处理的堆肥,其结果都是有机碳不断被消耗减少<sup>[29]</sup>.本实验也证明了这一点.各堆肥处理,全碳含量不断降低,但是他们之间的全碳下降趋势各不相同,具体如图 6(b)所示.

堆肥过程中氮素的转化主要包括两个方面:氮素的固定和释放.氮素固定主要是微生物利用无机氮转化为细胞质等,最终成为堆肥腐殖质的一部分,而氮素释放包括氮素的矿化、氨气的挥发、硝化和反硝化作用等<sup>[30]</sup>.由图 6(c)可知,堆肥反应后期,除对照组外,总氮的含量差异不大,本次堆肥过程中,总氮的含量始终呈现降低趋势.其原因可能是由于堆肥初期,原料中总氮主要以有机氮的形式存在,其中蛋白质和多肽是其主要的存在形式,随着好氧堆肥进程的持续进行,有机氮的矿化和持续性氮的挥发以及硝态氮可能的反硝化等共同作用造成氮素损失.

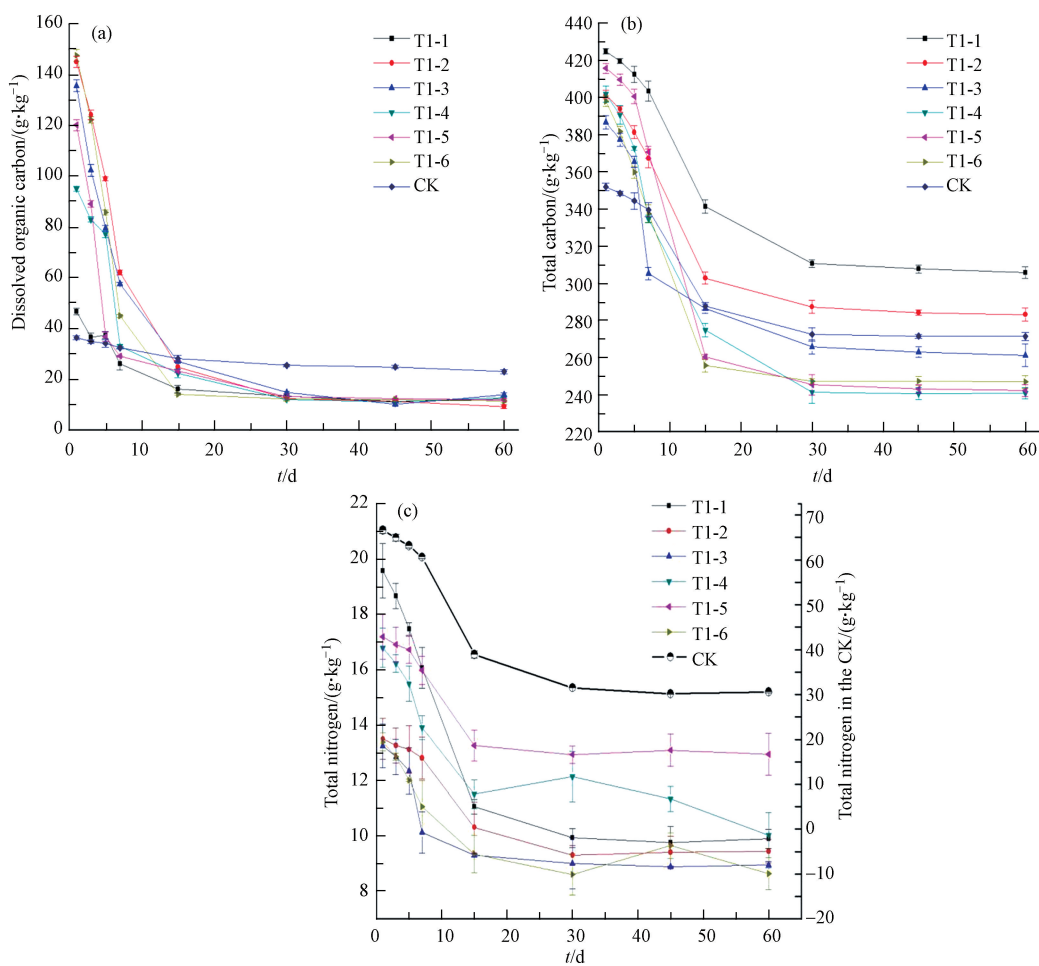


图 6 堆肥过程中溶解性有机碳(a)、总碳(b)和总氮(c)的变化  
Fig.6 Variation of dissolved DOC(a)、TC(b) and TN(c) during the composting

2.2 堆肥过程中对青霉素含量的影响因素及相关性分析

2.2.1 堆肥过程中对青霉素含量变化的影响

通过实验获得青霉素的标准曲线范围、相关系数及青霉素的检测限和回收率如表 5 所示,相关系数  $R^2$  为 0.9928 和 0.9992,相关线性较好,方法回收率在 57.16%—66.07%之间,可用于青霉素浓度测定.如图 7 所示,堆肥化能快速降解堆体内青霉素残留,所有处理组和对照组,青霉素浓度从初始的  $3381.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (T1-1)、 $3428.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (T1-2)、 $3615.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (T1-3)、 $3536.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (T1-4)、 $3463.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (T1-5)、 $3481.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (T1-6) 和  $3228.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (CK) 降至浓度低于方法检测限,所用的时间分别为 45、45、45、45、30、30、45 d.15 d 内所有处理组青霉素降解率均可以达到 90% 以上(对照组青霉素降解率为 94.44%,其他组均大于 95%).

表 5 标准曲线线性范围、相关系数及青霉素的检测限、定量限和回收率

| Table 5 Linear range, correlation coefficients, limit of detection, limit of quantification and recovery of penicillin |                                                              |                                          |                                                                    |                                                            |                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------|
| 抗生素<br>antibiotic                                                                                                      | 线性范围<br>Linear range/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 相关系数<br>Correlation coefficient<br>$R^2$ | 检测限<br>Limit of detection/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 回收率 $\pm$ 标准误差<br>Recovery $\pm$ standard error(%, $n=3$ ) |                    |
|                                                                                                                        |                                                              |                                          |                                                                    | 高标<br>High standard                                        | 低标<br>Low standard |
|                                                                                                                        |                                                              |                                          |                                                                    |                                                            |                    |
| 青霉素                                                                                                                    | 10—500                                                       | 0.9928                                   | 1.73                                                               | 57.16 $\pm$ 7.52                                           | 66.07 $\pm$ 9.26   |
|                                                                                                                        | 1000—10000                                                   | 0.9992                                   |                                                                    |                                                            |                    |

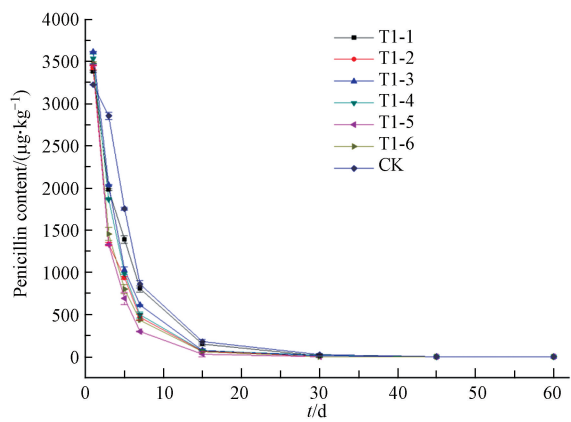


图 7 堆肥过程中青霉素含量的变化

Fig.7 Change of concentration of Penicillin during the composting

青霉素结构中含有β-内酰胺环,极易裂解失效,遇酸、碱、氧化剂、醇及青霉素酶等均易失效.Heller等<sup>[31]</sup>对青霉素钠在水、血浆和组织 3 种介质中的稳定性进行研究,发现无论储存环境如何,只要长时间储存,都会引起青霉素 G 降解,且降解会随着储存温度的升高而加快,随着冻融次数增加,降解的比率会加大.研究者普遍认为升高温度会加快抗生素的水解<sup>[32]</sup>.从本实验的结果可以看出污泥中残留的青霉素经堆肥处理后浓度显著下降,由表 6 可知,青霉素的降解主要发生在中温阶段和高温阶段.这与韦蓓等<sup>[33]</sup>研究城市污泥堆肥处理,堆肥过程中四环素类抗生素降解过程发生在升温阶段(中温阶段和高温阶段)的结果相同.

表 6 堆肥过程中各阶段青霉素降解率

Table 6 The degradation rate of penicillin during the composting process

| 编号<br>Serial number | 中温阶段<br>Medium temperature phase/% | 高温阶段<br>High temperature phase/% | 腐熟阶段<br>Rotten phase/% |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| T1-1                | 58.84                              | 36.62                            | 4.54                   |
| T1-2                | 72.68                              | 25.39                            | 1.93                   |
| T1-3                | 71.46                              | 26.36                            | 2.18                   |
| T1-4                | 72.06                              | 25.93                            | 2.01                   |
| T1-5                | 80.03                              | 19.05                            | 0.92                   |
| T1-6                | 76.93                              | 21.24                            | 1.83                   |
| CK                  | 73.36                              | 21.08                            | 5.56                   |

王兴戩等<sup>[34]</sup>考察了外加碳源的种类及其浓度对共代谢降解β-内酰胺类抗生素及中间体的影响.结果表明,外加碳源可以提高β-内酰胺类抗生素及中间体的去除效果,葡萄糖、蔗糖、淀粉 3 种碳源中葡萄糖作为外加碳源时,对β-内酰胺类抗生素及中间体的去除效果最好.本实验的结果可以看出外加碳源堆肥对制药污泥堆肥化过程中青霉素的降解有促进作用,且外加蔗糖与玉米秸秆粉的混合碳源处理组青霉素降解速率最快(15 d 内降解率可达到 99.08%).这可能是外加碳源后,微生物利用其氧化分解释放的能量,用以自身大量繁殖,可以保持β-内酰胺类抗生素关键酶的活性,有利于对青霉素的降解.单一碳源处理组中,堆肥初期和高温阶段加入蔗糖处理组(T1-2)的青霉素的降解速率相对较快;混合碳源组处理组中,堆肥初期和高温阶段加入蔗糖和秸秆处理组(T1-5)的青霉素的降解速率相对较快.一方面可能是由于堆肥体系中影响因素更加复杂,且葡萄糖在堆肥反应启动后立即被微生物利用,而模拟堆肥,温度正处于人为控制升温阶段,葡萄糖的量比较少,释放热量对堆体温度影响不明显.而蔗糖由于其结构上比葡萄糖复杂,因此其降解速度相对于葡萄糖较慢,这使其在升温阶段后期对堆体温度有一定影响.

2.2.2 堆肥过程中青霉素含量与不同理化指标的相关性分析

由于 95%以上的青霉素降解都发生在中温阶段和高温阶段,因此相关性分析仅对堆肥的中温阶段和高温阶段数据进行分析.如表 7 所示,温度是堆肥过程中的中温阶段和高温阶段青霉素降解的主要影

响因素,还可能受到碳源类型、pH、有机质含量、总氮、总碳和溶解性有机碳的影响.堆肥过程中中温阶段和高温阶段青霉素含量与温度呈负相关( $P < 0.01$ ),单一碳源组青霉素含量与温度呈负相关( $P < 0.05$ ),混合碳源组青霉素含量与温度呈负相关( $P < 0.05$ ).堆肥过程中中温阶段和高温阶段青霉素含量与有机质含量呈正相关( $P < 0.05$ ),单一碳源组青霉素含量与有机质含量呈正相关( $P < 0.05$ ),溶解性有机碳与堆体中青霉素含量呈正相关( $P < 0.01$ ).这说明温度是青霉素降解的关键因素,同时受溶解性有机碳的影响比较显著,而且堆肥过程可以提供青霉素降解所需的温度.

表 7 样品性质与不同类型碳源处理组中青霉素含量的相关性系数

| 青霉素<br>Penicillin | 温度<br>Temperature | 有机质<br>Organic Matter | pH     | TC      | TN      | DOC      |
|-------------------|-------------------|-----------------------|--------|---------|---------|----------|
| 所有组青霉素含量的均值       | -0.959 **         | 0.931 *               | -0.842 | 0.822 * | 0.803   | 0.958 ** |
| 单一碳源组青霉素含量的均值     | -0.916 *          | 0.954 *               | -0.815 | 0.856 * | 0.824 * | 0.964 ** |
| 混合碳源组青霉素含量的均值     | -0.936 *          | 0.863                 | -0.867 | 0.768   | 0.810   | 0.934 ** |

注: \*:在 0.05 水平(双侧)上显著相关; \*\*:在 0.01 水平(双侧)上显著相关.  
\*: 0.05 level (bilateral) significantly correlated; \*\*: 0.01level (bilateral) significantly correlated.

3 结论( Conclusion)

- (1)堆肥反应后期,木屑形态未发现明显变化,说明木屑在整个堆肥过程只起到改善堆体通透性的作用,基本没有参与微生物作用.
- (2)堆肥过程中青霉素在 15 d 内降解率都可达到 90%以上,降解过程主要发生在升温阶段(中温阶段和高温阶段),温度是影响青霉素降解的主要因素(在中温和高温阶段堆体青霉素的含量与温度在 0.01 水平(双侧)上显著负相关).堆肥结束青霉素浓度已降至方法检测限以下,证明堆肥法可以有效实现制药污泥的无害化处理,制药污泥中青霉素的残留没有影响正常堆肥过程.
- (3)玉米秸秆粉和蔗糖混合碳源处理组对促进青霉素的降解效果最佳.

参考文献( References)

[ 1 ] 郭军,曾旭.制药污泥的处理技术进展[J]. 化学工程与装备,2017(6): 236-237.  
GUO J, ZENG X. Progress in treatment of pharmaceutical sludge[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2017(6): 236-237 (in Chinese).

[ 2 ] NG K K, SHI X Q, NG H Y. Evaluation of system performance and microbial communities of a bioaugmented anaerobic membrane bioreactor treating pharmaceutical wastewater[J]. Water Research, 2015, 81:311-324.

[ 3 ] PRIYA V S, PHILIP L. Treatment of volatile organic compounds in pharmaceutical wastewater using submerged aerated biological filter[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 266:309-319.

[ 4 ] 王山,刘仁平,赵良侠.制药污泥的热解特性及动力学研究[J]. 热能动力工程,2016,31(10): 90-95.  
WANG S, LIU R P, ZHAO L X. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of pharmacy sludge[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2016, 31(10): 90-95 (in Chinese).

[ 5 ] QIAO M, YING G G, SINGER A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. Environment International, 2018, 110:160-172.

[ 6 ] 高立红,史亚丽,厉文辉,等.抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学,2013,32(9): 1619-1633.  
GAO L H, SHI Y H, LI W H, et al. Environmental behavior and impacts of antibiotics[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1619-1633 (in Chinese).

[ 7 ] 王冲,罗义,毛大庆.土壤环境中抗生素的来源、转归、生态风险以及消减对策[J]. 环境化学,2014,33(1): 19-29.  
WANG C, LUO Y, MAO D Q. Sources, fate, ecological risks and mitigation strategies of antibiotics in the soil environment[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 19-29 (in Chinese).

[ 8 ] 陈希.青霉素菌渣与城市污泥混合堆肥处理工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2013.  
CHEN X. Process studies on co-composting treatment for penicillin fermentation dregs and municipal sewage sludge[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (in Chinese).

[ 9 ] 温沁雪,陈希,张诗华,等.城市污泥混合青霉素菌渣堆肥实验[J]. 哈尔滨工业大学学报,2014,46(4): 43-49.  
WEN Q X, CHEN X, ZHANG S H, et al. Experimental study on co-composting of municipal sewage sludge and penicillin fermentation dregs[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(4): 43-49 (in Chinese).

[ 10 ] 张红娟,郭夏丽,王岩.林可霉素菌渣与牛粪联合堆肥实验研究[J]. 环境工程学报,2011,5(1): 231-234.

- ZHANG H J, GUO X L, WANG Y. Study on composting of lincomycin fermentation dregs and cattle manure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(1): 231-234 (in Chinese).
- [11] DOLLIVER H, GUPTA S, NOLL S. Antibiotic degradation during manure composting[J]. Journal of Environmental Quality-Abstract, 2007, 27(3):1245-1253.
- [12] KAKIMOTO T, FUNANIZU N. Factors affecting the degradation of amoxicillin in composting toilet[J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2219-2224.
- [13] KAKIMOTO T, OSAWA T, FUNAMIZU N. Antibiotic effect of amoxicillin on the feces composting process and reactivation of bacteria by intermittent feeding of feces[J]. Bioresource Technology, 2007, 98:3555-3560.
- [14] SCHLSENER M P, BESTER K. Persistence of antibiotics such as macrolides, tiamulin and salinomycin in soil[J]. Environmental Pollution, 2006, 143(3):565-571.
- [15] KIM K R, OWENS G, OK Y S, et al. Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting[J]. Waste Management, 2012, 32:110-116.
- [16] ARIKAN O A, MULBRY W, RICEC. Management of antibiotic residues from agricultural sources use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164:483-489.
- [17] WU X F, WEI Y S, ZHENG J X, et al. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting[J]. Bioresource Technology, 2011, 102:5924-5931.
- [18] RAMASWAMY J, PRASHER S O, PATEL R M, et al. The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical[J]. Bioresource Technology, 2010, 101:2294-2299.
- [19] RICHARD T L, HAMELERS H V M, VEEKEN A, et al. Moisture relationships in composting processes[J]. Compost Science & Utilization, 2002, 10(4):387-396.
- [20] 马闯, 高定, 陈同斌, 等. 新型调理剂 CTB-2 污泥堆肥的氧气时空变化特征研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(5): 929-932.
- MA C, GAO D, CHEN T B, et al. Temporal-spatial distribution of oxygen during sewage sludge CTB-2 amendment composting[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(5): 929-932 (in Chinese).
- [21] LASHERMES G, BARRIOUSO E, LE V P M, et al. Composting in small laboratory pilots: performance and reproducibility[J]. Waste Manage, 2012, 32(2):271-277.
- [22] 中华人民共和国卫生部. 1987.GB7959—87, 粪便无害化卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社.
- Ministry of Health. 1987.GB7959—87, Sanitary standard for the nonhazardous treatment of night soil[S]. Beijing: Standards Press of China (in Chinese).
- [23] 李云蓓, 李伟光. 不同类型的外加碳源对污泥堆肥过程氮素损失的影响[J]. 土木建筑与环境工程, 2014, 36(2): 104-109.
- LI Y B, LI W G. Influence of carbon-rich amendments on nitrogen losses during sewage sludge composting[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2014, 36(2): 104-109 (in Chinese).
- [24] 蒋建国, 杨勇, 贾莹, 等. 调理剂和通风方式对污泥生物干化效果的影响[J]. 环境工程学报, 2010, 5(4): 1167-1170.
- JIANG J G, YANG Y, JIA Y, et al. Effect of amendments and air-flow on biodrying of dehydrated sewage sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(5): 1168-1170 (in Chinese).
- [25] 余芳, 张奎, 颜二革, 等. 太阳能在污泥高效堆肥中的应用研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(17): 70-73.
- YU F, ZHANG K, YAN E J, et al. Application of solar energy to effective sludge composting[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(17): 70-73 (in Chinese).
- [26] 赵娟. 青霉素菌渣堆肥工艺及青霉素抗性基因的分布影响研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- ZHAO J. Study of maturity assessment and influence of distribution of penicillin resistance genes (PRGS) during the thermophilic composting of penicillin bacteria residue[D]. Nanjing: Southeast University, 2016 (in Chinese).
- [27] BERNAL M P, PAREDE C, SANCHEZ-MONEDERO, et al. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide of organic wastes[J]. Bioresource Technology, 1998, 99:4972-4979.
- [28] SAID-PULLICINO D, FLORA G E, GIOVANNI G. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity[J]. Bioresource Technology, 2007, 98:1822-1831.
- [29] 马迪, 赵兰坡. 禽畜粪便堆肥化过程中碳氮比的变化研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(14): 193-197.
- MA D, ZHAO L P. A research of carbon-nitrogen ratio variation during animal manure composting[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(14): 193-197 (in Chinese).
- [30] 康军. 杨凌城市污泥高效好氧堆肥研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.
- KANG J. High-efficiency aerobic composting of municipal sewage sludge in Yangling[D]. Yangling: Northwest Agriculture & Forestry University, 2012 (in Chinese).
- [31] HELLER D N, PEGGINS J O, NOCHETTO C B, et al. LC/MS/MS measurement of gentamicin in bovine plasma, urine, milk and biopsy samples taken from kidneys of standing animals[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2006, 830(1):91-99.
- [32] 刘伟, 王慧, 陈小军, 等. 抗生素在环境中降解的研究进展[J]. 动物医学进展, 2009, 30(3): 89-94.
- LIU W, WANG H, CHEN X J, et al. Progress on degradation of antibiotics in environment[J]. Progress in Veterinary Medicine, 2009, 30(3): 89-94 (in Chinese).
- [33] 韦蓓, 黄福义, 苏建强. 堆肥对污泥中四环素类抗生素及抗性基因的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5431-5438.
- WEI B, HUANG F Y, SU J Q. Effect of composting on tetracyclines and tetracycline resistance genes in sewage sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5431-5438 (in Chinese).
- [34] 王兴戡, 陈建辉, 呼冬雪, 等. 外加碳源对共代谢降解  $\beta$ -内酰胺类抗生素的影响[J]. 中国给水排水, 2017, 33(15): 75-77.
- WANG X J, CHEN J H, HU D X, et al. Effect of Supplemental external carbon source on aerobic co-metabolism of  $\beta$ -lactam antibiotics[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(15): 75-77 (in Chinese).