

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019010601

杨月琴, 钟成华. 垂直流人工湿地去除布洛芬和罗红霉素的影响因素分析[J]. 环境化学, 2019, 38(12): - .

YANG Yueqin, ZHONG Chenghua. Analysis on influence factors of ibuprofen and roxithromycin removal in vertical flow constructed wetlands[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): - .

垂直流人工湿地去除布洛芬和罗红霉素的影响因素分析*

杨月琴 钟成华*

(重庆工商大学环境与资源学院, 重庆, 400067)

摘要 选择典型消炎药布洛芬和抗生素罗红霉素作为研究对象, 研究垂直流人工湿地中植物、水力停留时间、进水方式对布洛芬和罗红霉素的去除效果的影响。结果显示, 在湿地种植的美人蕉、花叶芦竹、伞草和无植物对照组中, 美人蕉组去除布洛芬的效率最高(69.74%), 花叶芦竹对罗红霉素的去除效果最好(94.06%); 在0—4 d范围内设置水力停留时间(HRT), 发现增加水力停留时间可以使布洛芬更加充分的被人工湿地中生物降解, 它的最佳水力停留时间为4 d, 而罗红霉素在HRT=4 d时的去除效率与HRT=2 d相比并没有显著提高($P>0.05$), 却增加了运行成本, 故2 d才是罗红霉素相对合适的水力停留时间; 两种药物的去除效率还受进水方式的影响, 快速进水的进水方式有利于布洛芬和罗红霉素的去除。通过方差分析发现, 去除布洛芬时, 美人蕉去除效果并未显著优于花叶芦竹和伞草组($P>0.05$); 在去除罗红霉素时, 花叶芦竹的去除效果显著优于美人蕉组和伞草组($P<0.05$), 伞草与美人蕉组没有显著差异($P>0.05$); 3组有植物组的人工湿地对布洛芬和罗红霉素去除效果均明显好于无植物组($P<0.01$); 罗红霉素实验组植物类型与进水方式交互作用显著。

关键词 人工湿地, 布洛芬, 罗红霉素, 进水方式, 水力停留时间。

Analysis on influence factors of ibuprofen and roxithromycin removal in vertical flow constructed wetlands

YANG Yueqin ZHONG Chenghua**

(The College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing, 400067, China)

Abstract: Selecting typical antiphlogistic drugs ibuprofen and the antibiotic roxithromycin as research objects, the study investigated the influence of the plants, hydraulic retention time and influent pattern on the removal efficiency of ibuprofen and roxithromycin in vertical flow constructed wetlands. The results showed that in the comparison between the *Canna indica*, *Arundo donax* var, *Umbellifera* planted in wetlands and no plant controls, the *Canna indica* control had the highest removal efficiency(69.74%) for ibuprofen, and the *Arundo donax* var control had the best removal efficiency for roxithromycin(94.06%). By setting up hydraulic retention time in the 0—4 d range, the study found that increasing hydraulic retention time made ibuprofen more fully degraded by biological in constructed wetlands, and its best hydraulic retention time was 4 d. However the removal efficiency of the roxithromycin at HRT=4 d didn't improve significantly, compared with the removal efficiency of the roxithromycin at HRT=2 d($P>0.05$). While the operating costs increased, relatively appropriate hydraulic retention time was 2 d. The removal efficiency of the two

2019年1月6日收稿(Received: January 6, 2019).

* 重庆市市级研究生创新型科研项目(CYS18320)资助。

Supported by Chongqing Graduate Innovation Research Project(CYS18320).

* * 通讯联系人, Tel:13808388222, E-mail:zhongchenghua@163.com

Corresponding author, Tel:13808388222, E-mail:zhongchenghua@163.com

pharmaceuticals were also influenced by the influent pattern, and the water quick feeding increased the removal efficiency of ibuprofen and roxithromycin. Through the analysis of the variance, it was found that when removing ibuprofen, the removal efficiency of the *Canna indica* was not significantly higher than *Arundo donax* var and *Umbellifera* ($P > 0.05$). When removing the roxithromycin, the removal efficiency of the *Arundo donax* var was significantly higher than the *Canna indica* and *Umbellifera* ($P < 0.05$), and the *Umbellifera* and *Canna indica* controls had no significant difference ($P > 0.05$). Three controls constructed wetlands with plants had higher removal efficiency for ibuprofen and roxithromycin than the controls without plants ($P < 0.01$). And the experimental group of roxithromycin plant types had obvious interaction with influent pattern.

Keywords: constructed wetland, ibuprofen, roxithromycin, influent pattern, hydraulic retention time.

布洛芬和罗红霉素属于药物和个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, 简称 PPCPs), PPCPs 包含各种各样的化学物质, 例如抗生素、消炎止痛药、抗癫痫药、显影剂、止痛药、激素类药物、香料等。布洛芬是一种消炎药, 是日常生活中的一种常备药品, 主要作用是镇痛、退烧、消炎, 因其应用广泛故在水环境中被频繁检出, 例如 Marta Carballa 等^[1]在西班牙一个污水处理厂进水中检测到布洛芬质量浓度在 $2.64\text{—}5.70\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内; 罗红霉素是第二代 14 元环大环内脂类抗生素, 是红霉素 A 的衍生物, 体内抗菌活性明显优于红霉素, 因其良好的作用效果在人类医疗、畜牧业和水产养殖业等领域广泛应用^[2], Yang 等^[3]在珠江水系地表水和 4 个污水处理厂中调查了 15 种抗生素的浓度, 其中罗红霉素的浓度在 $1540\text{—}2260\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。尽管布洛芬和罗红霉素在水中的浓度非常低, 但却普遍存在, 对水生环境仍可能造成长期的不良影响, 且它们的生态毒性影响很难预测, 值得我们引起足够的重视^[5]。

目前处理水中 PPCPs 常见的物理方法有活性炭吸附法、膜过滤法等, 化学方法有臭氧氧化法、氯化法、紫外辐射法等, 生物方法包括活性污泥法、人工湿地处理技术等。用人工湿地处理含 PPCPs 的废水具有很好的效果, 例如郑佳伦等^[4]用人工湿地去除畜禽养殖废水中的抗生素效果良好; Matamoros 等^[5-6]的研究显示人工湿地对 PPCPs 物质的处理效果好于污水处理传统工艺, 其中垂直流人工湿地效果最好^[7]; 而且人工湿地消耗能量小, 维护成本低, 具有很好的应用前景。

本文选择消炎药布洛芬和抗生素罗红霉素为研究对象, 用搭建的模拟垂直流人工湿地装置来研究植物、水力停留时间、进水方式对目标物质的去除效果的影响, 以期筛选出合适的去除条件, 也为实际中人工湿地去除布洛芬和罗红霉素提供理论参考。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验试剂

罗红霉素和布洛芬标准品购自北京 Solarbio 科技有限公司; 检测过程用到的甲醇、乙腈为色谱纯; 葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾、乙酸铵、乙酸、磷酸、硫酸、乙二胺四乙酸二钠为分析纯, 实验用水为 Milli-Q 水。

1.2 实验装置

本实验选择了模拟垂直流人工湿地的试验系统, 试验装置设计见图 1, 反应器为圆柱形, 材质采用 PVC 塑料板制成, 内径为 250 mm, 高度为 1000 mm, 有效容积为 49 L, 侧面等距设置四个取样口, 本实验是从最底部取样口进行取样, 取样口靠填料一侧用网纱包裹, 防止填料流出堵塞取样口; 填料为砾石, 粒径为 8—10 mm, 填料填充高度为 600 mm; 运行方式为“进水-反应-排水-排空闲置”, 水体流向为下行流。选择了 4 种在重庆地区生长良好的植物, CW1 种植美人蕉, CW2 种植花叶芦竹, CW3 种植伞草, 另外设置一组空白对照 CW4, 其中只填充填料。

试验参考实测生产废水和国内外同类研究所测生活污水浓度范围, 并结合实验室分析测试条件配制, 在自来水中投放一定量的氯化铵、磷酸二氢钾、硝酸钠和葡萄糖配制成生活污水, 所配生活污水的水

质如表 1 所示.在做布洛芬的相关实验时,取布洛芬 0.1 g 溶于 10 mL 色谱纯甲醇中,得到 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的储备液,再取上述储备液 1 mL 加入配制好的 10 L 生活污水中,使最终进入人工湿地系统的药物质量浓度为 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;在做罗红霉素的相关实验时,将罗红霉素溶于色谱纯乙腈中,其余步骤同上.本实验是单独对两种药物的去除效率做研究,故在实验过程中不同时加入两种药物.

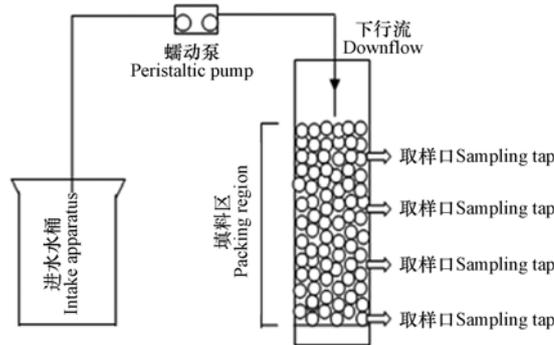


图 1 模拟垂直流人工湿地装置

Fig.1 The simulation device of vertical flow constructed wetland

表 1 试验用水水质

Table 1 Water quality of test water

水质指标 Water quality index	化学需氧量 COD	氨氮 $\text{NH}_4^+\text{-N}$	总磷 TP
含量 Content/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	106	18.3	2.5
所加药品 Chemicals	葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	氯化铵(NH_4Cl)	磷酸二氢钾(KH_2PO_4)
投药量 Dosage/mg	100	65	11

1.4 实验方法

1.4.1 实验方案

装置建成后用重庆工商大学的生活污水挂膜培养 1 个月,之后用人工配制生活污水连续培养,稳定运行 1 个月,实验地点为重庆工商大学大学睿智楼.实验在 5—10 月开展,重庆属亚热带季风性湿润气候,气候节气上夏季相对偏长,且由于其山地地形,散发的热量不易扩散,故实际夏季时间可达到 120—130 d 左右,夏季温度在 $28 \text{ } ^\circ\text{C}$ — $40 \text{ } ^\circ\text{C}$,阳光充足.因本实验装置在室内,温度通过室内空调控制在 $30 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$,实验装置临窗放置,上方有日光灯.每个条件重复做 5 次,最后去除效率取平均值.

(1) 植物优选的相关实验,人工湿地的水力停留时间设置为 4 d,进水方式为快速进水,分别测定 CW1、CW2、CW3、CW4 中的目标物质,分析哪种植物对布洛芬和罗红霉素的去除效果最好.

(2) 设置水力停留时间为 1 d、2 d 和 4 d,进水方式为快速进水,分别测定 CW1、CW2、CW3、CW4 中的目标物质,观测水力停留时间对布洛芬和罗红霉素的去除效果的影响.

(3) 实验在考察进水方式对人工湿地去除布洛芬和罗红霉素去除效果的影响时,采用进水-反应-排水-排空的模式,排水 15 min,排空闲置 4 h,反应周期都为 4 d,具体方案设置见表 2.分别测定 CW1、CW2、CW3、CW4 的去除效率,观测进水速率对布洛芬和罗红霉素去除效果的影响.

表 2 进水方案设置

Table 2 Influent program setting

参数设置 Parameter setting	方案 1 Project 1	方案 2 Project 2
	快速进水 ($5000 \text{ min} \cdot \text{min}^{-1}$) Instantaneous influent	缓慢进水 ($13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) Slowly influent
进水时间 Inflow duration	2 min	12.82 h
排水时间 Drainage time	15 min	15 min
排空闲置 Drain lay aside	4 h	4 h
反应周期 Reaction period	4 d	4 d

1.4.2 采样方法

在湿地装置最底部出水口采集水样,将水样装在 250 mL 采样瓶中,采集后立即加入 0.5 g 乙二胺四乙酸二钠螯合水样中的金属离子,抑制微生物活性,并用稀硫酸调节其 pH 值至 3.5—4.然后用 0.45 μm 的水系滤膜过滤水样.

1.4.3 检测方法

实验采用固相萃取-高效液相色谱检测法(SPE-HPLC)对目标药物进行检测,检测前先对水样进行固相萃取操作.布洛芬:首先用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 C18 萃取小柱,速率为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;然后将 250 mL 的水样以 $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度通过萃取柱;用 10 mL 的超纯水对萃取柱进行淋洗,速率为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;然后用氮气吹扫柱子 30 min,避免水分残留;用 8 mL 甲醇洗脱柱子,收集洗脱液,速率为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;用微弱氮气吹干至 2.5 mL;避光保存在 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,待测.罗红霉素:首先用 10 mL 乙腈和 10 mL 超纯水活化 C18 萃取小柱,速率为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;然后将 250 mL 的水样以 $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度通过萃取柱;用 10 mL 的超纯水对萃取柱进行淋洗,速率为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;然后用氮气吹扫柱子 30 min,避免水分残留;用 8 mL 乙腈洗脱柱子,收集洗脱液,速率为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;用微弱氮气吹干至 2.5 mL;避光保存在 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,待测.

布洛芬的检测流动相为: $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铵溶液:乙腈 = 30:70(醋酸调 pH=3.5),波长为 263 nm;罗红霉素流动相为: $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铵溶液:乙腈 = 40:60(磷酸调 pH=6.5),波长 210 nm.

由于系统误差会使目标物质的浓度不稳定,所以需要对检测方法的可靠性进行回收率的检验.回收率实验按照以上步骤操作,测定数据结果显示布洛芬的加标回收率在 88%—104% 之间,罗红霉素的加标回收率在 76%—92% 之间,具体结果见表 3.

表 3 水中布洛芬和罗红霉素的加标回收率

Table 3 Spiking recoveries for Ibuprofen and Roxithromycin in water

化合物 Compounds	浓度 Concentration/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	萃取后浓度 After extraction concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定浓度 Determined concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%
布洛芬	50	5	4.4 ± 0.25	88 ± 5
Ibuprofen	100	10	10.4 ± 0.3	104 ± 3
	200	20	18.4 ± 1.3	92 ± 6.5
罗红霉素	50	5	3.8 ± 0.35	76 ± 7
Roxithromycin	100	10	9.2 ± 0.4	92 ± 4
	200	20	17.8 ± 1.1	89 ± 5.5

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 植物对布洛芬和罗红霉素去除效果的影响

通过 HPLC 检测可以获得各组水样中药物的峰面积,然后分别代入布洛芬和罗红霉素的标准曲线,可以计算出来各组水样中药物的浓度.每个样品测定 3 次取平均值,每个条件重复做 5 次,最后算出平均去除率,如表 4 所示.

表 4 不同植物下布洛芬和罗红霉素的去除效率

Table 4 Removal efficiency of Ibuprofen and Roxithromycin at different plant species

化合物 Compounds	CW1	CW2	CW3	CW4
布洛芬 Ibuprofen	69.74%	66.68%	65.44%	46.80%
罗红霉素 Roxithromycin	90.54%	94.06%	88.53%	80.28%

结果显示,4 组植物人工湿地对布洛芬的去除效果依次是:美人蕉>花叶芦竹>伞草>无植物,3 组植物中美人蕉对布洛芬的去除效果最好,且 3 组有植物的人工湿地都高于无植物组 CW4,Zhang 等^[8]也在

研究结果显示,布洛芬在有植物和无植物的人工湿地中的去除率分别为 79.7% 和 59.8%,证明植物对布洛芬的吸收降解有显著作用。

4 组人工湿地对罗红霉素的去除效果依次是:花叶芦竹>美人蕉>伞草>无植物,3 组植物中花叶芦竹对罗红霉素的去除效果最好,3 组有植物的人工湿地显著高于无植物组 CW4,在 Hijosa-Valsero 等^[9]的研究结果显示植物的存在有利于大环内酯类的去除,如红霉素只在有植物存在的常规水平潜流才能被去除。

2.2 水力停留时间对布洛芬和罗红霉素去除效果的影响

对 4 组人工湿地中的残留药物进行测定,然后计算 5 次实验的平均去除效率,在 HRT=1 d、HRT=2 d 和 HRT=4 d 时布洛芬和罗红霉素的去除效率如表 5 所示。

表 5 不同水力停留时间下布洛芬和罗红霉素的去除效率

Table 5 Removal efficiency of Ibuprofen and Roxithromycin at different hydraulic retention time

水力停留时间 Hydraulic retention time	CW1	CW2	CW3	CW4	
布洛芬 Ibuprofen	1 d	55.45%	43.35%	46.36%	40.28%
	2 d	62.43%	59.76%	57.16%	44.55%
	4 d	69.50%	66.68%	65.44%	46.80%
罗红霉素 Roxithromycin	1 d	84.12%	84.32%	82.73%	77.66%
	2 d	89.20%	91.13%	88.46%	79.81%
	4 d	90.54%	94.06%	88.53%	80.28%

综合以上实验结果可以看出,在 CW1 中,HRT=2 d 与 HRT=1 d 时相比布洛芬的去除效率提高了 6.98%,HRT=4 d 与 HRT=2 d 相比提高 7.07%,均有提高;在 CW2、CW3 中,结果与 CW1 相似,HRT=2 d 比 HRT=1 d 的去除效率有显著提高,HRT=4 d 也比 HRT=2 d 有显著提高;在 CW4 中,虽然随着水力停留时间的增加去除效率有所增加,但无显著差异。PPCPs 在湿地中的去除机理主要包括水解、基质吸附、植物吸收、光降解、生物降解等,之前有一系列研究证明布洛芬在有氧条件下降解^[10],主要通过生物降解去除^[11],基质吸附的作用所占比例不大。水力停留时间在 0—4 d 范围内时,增加水力停留时间可以使布洛芬更加充分的被人工湿地中生物降解,从而提高降解效率,故 4 d 是布洛芬的最佳水力停留时间。

结合罗红霉素的相关实验数据可以看出,罗红霉素在基质吸附、植物吸收和微生物分解等作用下,第一天的去除效率已达到百分之八十左右,HRT=2 d 时去除效率有所提高,但 HRT=2 d 和 HRT=4 d 的去除效率并无显著差异($P>0.05$),说明罗红霉素两天已被快速去除掉大部分,将水力停留时间设置为 4 d 大大增加了运行成本。故水力停留时间在 0—4 d 范围内时,2 d 才是罗红霉素相对合适的水力停留时间。罗红霉素属于大环内酯类药物,在阿丹^[12]的研究中表明,模拟人工湿地对大环内酯类药物的去除效率在 66%—93% 之间,不同构型人工湿地均能够稳定高效去除大环内酯类。大环内酯类的辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)较高,故不易溶于水,其疏水特性使它容易和基质产生的钙、镁等金属离子发生反应从而被生物吸附。且有研究者指出,亲脂性有机污染物主要分配到根表皮,分配进入根的能力与污染物的 $\lg K_{ow}$ 有关, $\lg K_{ow}$ 较大化合物容易被植物吸收^[13-14]。陈军^[15]的研究显示,利用人工湿地系统去除抗生素,大部分去除是通过微生物降解等其他途径被去除的,然后是基质的吸附作用,植物吸收的作用最小。从本实验的实验结果来看,罗红霉素的去除效率较高,对比 CW4 与其他 3 组可知,填料吸附和微生物的降解及其他途径起绝大部分的作用。

综上所述,水力停留时间对不同 PPCPs 的去除效果影响不同,并不是越长越好,具体设置应结合其他因素综合考虑。

2.3 进水方式对布洛芬和罗红霉素去除效果的影响

按照不同的进水方案进水,用 HPLC 检测后,得到水样中布洛芬和罗红霉素的浓度,计算 5 次实验的平均去除率,具体结果如表 6 所示。

表 6 不同进水方式下布洛芬和罗红霉素去除效率

Table 6 Removal efficiency of ibuprofen and roxithromycin at different influent patterns

进水速率 Influent patterns		CW1	CW2	CW3	CW4
布洛芬 Ibuprofen	方案 1	69.50%	66.68%	65.44%	46.80%
	方案 2	60.02%	58.37%	57.68%	38.22%
罗红霉素 Roxithromycin	方案 1	90.54%	94.06%	88.53%	80.28%
	方案 2	86.93%	84.08%	85.62%	76.80%

通过以上实验结果可以看出,快速进水的进水方案去除效果更好.推测可能的解释有二,一是人工湿地中氧气传递效率较低,通常限制了污染物的去除效率,适当曝气可以显著提高人工湿地床体的氧含量,弥补了植物根系放氧的不足的缺陷^[16],在方案 1 的操作模式下实际进水高度距基质表面 0.4 m,进水时类似于跌水曝气,快速进水可以更多地将空气中的氧气带入垂直流人工湿地中,使其中溶解氧增多,有利于微生物降解药物;二是由于方案 1 进水时间短,比方案 2 有更多的时间让目标物质充分反应,且方案 1 可以形成良好的静态吸附状态,有利于基质对布洛芬和罗红霉素的吸收.

2.4 实验数据统计学分析

(1)当人工湿地的其他工况条件都相同时,为评价人工湿地中植物对布洛芬和罗红霉素去除率的影响,对 4 组数据进行两两比较,具体结果如表 7 所示.

表 7 布洛芬和罗红霉素在四组人工湿地中去除效率的两两比较

Table 7 Pairwise comparison of Ibuprofen and Roxithromycin removal efficiency in four constructed wetlands

化合物 Compounds	植物种类(A) Plant species(A)	对比植物(B) Comparison plants(B)	均值差(A-B) Mean difference(A-B)	标准误差 Standard error	显著性 Sig.
布洛芬 Ibuprofen	美人蕉	花叶芦竹	2.8220000	2.2387731	0.226
		伞草	4.0640000	2.2387731	0.088
		无植物	22.7040000	2.2387731	0.000 **
	花叶芦竹	美人蕉	-2.8220000	2.2387731	0.226
		伞草	1.2420000	2.2387731	0.587
		无植物	19.8820000	2.2387731	0.000 **
	伞草	美人蕉	-4.0640000	2.2387731	0.088
		花叶芦竹	-1.2420000	2.2387731	0.587
		无植物	18.6400000	2.2387731	0.000 **
	无植物	美人蕉	-22.7040000	2.2387731	0.000 **
		花叶芦竹	-19.8820000	2.2387731	0.000 **
		伞草	-18.6400000	2.2387731	0.000 **
罗红霉素 Roxithromycin	美人蕉	花叶芦竹	-3.5160000	0.9640488	0.002 **
		伞草	2.0120000	0.9640488	0.053
		无植物	10.2600000	0.9640488	0.000 **
	花叶芦竹	美人蕉	3.5160000	0.9640488	0.002 **
		伞草	5.5280000	0.9640488	0.000 **
		无植物	13.7760000	0.9640488	0.000 **
	伞草	美人蕉	-2.0120000	0.9640488	0.053
		花叶芦竹	-5.5280000	0.9640488	0.000 **
		无植物	8.2480000	0.9640488	0.000 **
	无植物	美人蕉	-10.2600000	0.9640488	0.000 **
		花叶芦竹	-13.7760000	0.9640488	0.000 **
		伞草	-8.2480000	0.9640488	0.000 **

注: * 表示差异显著($P < 0.05$), ** 表示差异极显著($P < 0.01$),下同.

Note: * mean significant difference ($P < 0.05$), ** mean extreme significant difference ($P < 0.01$), the same as below.

从表 7 中看出,在去除布洛芬时,美人蕉去除效果并没有显著优于花叶芦竹和伞草组($P > 0.05$),但

3 组有植物组的去除效果均显著好于无植物组 ($P < 0.01$); 在去除罗红霉素时, 花叶芦竹的去除效果显著优于美人蕉组和伞草组 ($P < 0.05$), 伞草与美人蕉组没有显著差异 ($P > 0.05$), 3 组有植物组的去除效果均明显好于无植物组 ($P < 0.01$).

(2) 为评价湿地中植物类型和水力停留时间之间的交互影响, 对 3 组有植物的人工湿地的相关实验数据进行双因素分析, 表 8 是植物种类和水力停留时间对去除效果的交互影响分析.

表 8 植物类型和水力停留时间的双因素方差分析

Table 8 Two-way analysis of plant species and hydraulic retention time

化合物 Compounds	方差来源 Source	平方和 Sum of squares	自由度 df	均方 Mean square	<i>F</i>	显著性 Sig.
布洛芬 Ibuprofen	植物种类 Plant species	321.990	2	160.995	11.283	0.000 **
	水力停留时间 Hydraulic retention time	2798.128	2	1399.064	98.050	0.000 **
	植物 * 水力停留时间 Plant species * Hydraulic retention time	120.253	4	30.063	2.107	0.100
	误差 Error	513.679	36	14.269		
	总计 Total	156972.398	45			
	校正的总计 Corrected total	3754.050	44			
罗红霉素 Roxithromycin	植物种类 Plant species	80.637	2	40.319	7.513	0.002 **
	水力停留时间 Hydraulic retention time	450.887	2	225.443	42.011	0.000 **
	植物 * 水力停留时间 Plant species * Hydraulic retention time	24.260	4	6.065	1.130	0.358
	误差 Error	193.185	36	5.366		
	总计 Total	350181.780	45			
	校正的总计 Corrected total	748.969	44			

由表 8 可知, 布洛芬 $F_{\text{植物种类}} = 11.283 < F_{\text{水力停留时间}} = 98.050$, 说明水力停留时间是主效应, 对布洛芬的去除率影响较大, 植物类型与水力停留时间之间不存在交互作用 ($P > 0.05$); 罗红霉素 $F_{\text{植物类型}} = 7.513 < F_{\text{水力停留时间}} = 42.011$, 与植物类型相比, 水力停留时间是主效应, 对罗红霉素的去除率影响较大, 植物类型与水力停留时间之间不存在交互作用 ($P > 0.05$).

(3) 同样对 3 种人工湿地中植物类型和进水方式的相关实验数据进行双因素分析, 表 9 是植物种类和进水方式对去除效果的交互影响分析.

表 9 植物和进水方式的双因素方差分析

Table 9 Two-way analysis of plant species and Influent patterns

化合物 Compounds	方差来源 Source	平方和 Sum of squares	自由度 <i>df</i>	均方 Mean square	<i>F</i>	显著性 Sig.
布洛芬 Ibuprofen	植物种类 Plant species	53.941	2	26.971	2.383	0.114
	进水方式 Influent patterns	544.343	1	544.343	48.100	0.000 **
	植物种类×进水方式 Plant species×Influent patterns	3.879	2	1.939	0.171	0.844
	误差 Error	271.607	24	11.317		
	总计 Total	119758.623	30			
	校正的总计 Corrected total	873.770	29			
罗红霉素 Roxithromycin	植物种类 Plant species	22.795	2	11.398	3.621	0.042 *
	进水方式 Influent patterns	226.325	1	226.325	71.908	0.000 **
	植物种类×进水方式 Plant species×Influent patterns	75.839	2	37.919	12.048	0.000 **
	误差 Error	75.539	24	3.147		
	总计 Total	234278.943	30			
	校正的总计 Corrected total	400.498	29			

由表 9 可知,布洛芬 $F_{\text{植物种类}} = 2.383 < F_{\text{进水方式}} = 48.100$,人工湿地中进水方式是主效应,对布洛芬的去除率影响较大,且植物类型与进水方式交互作用不显著 ($P > 0.05$);罗红霉素 $F_{\text{植物种类}} = 3.612 < F_{\text{进水方式}} = 71.908$,人工湿地中进水方式是主效应,对罗红霉素的去除率影响较大,植物类型相对于进水方式来说,对罗红霉素去除效果影响较小,但由于它们之间存在交互作用,且差异显著 ($P < 0.01$),因此植物类型也是影响罗红霉素去除效果的一个重要因素。

3 结论(Conclusion)

本实验选择在我国市场上常使用的消炎药布洛芬和抗生素罗红霉素为目标物质,设计并搭建模拟垂直流人工湿地装置,建立固相萃取-高效液相色谱检测法,研究植物、进水方式、水力停留时间些因素对目标物质去除效果的影响,并对相关数据进行统计学分析.主要得出以下结论:

(1)在湿地中种植重庆生长良好的美人蕉、花叶芦竹、伞草等 3 种植物,4 组人工湿地中植物对布洛芬的去除效果依次是:美人蕉>花叶芦竹>伞草>无植物,美人蕉对布洛芬的去除效果最好,可达到 69.50%;在 4 组人工湿地中对罗红霉素的去除效果依次是:花叶芦竹>美人蕉>伞草>无植物,花叶芦竹对罗红霉素的去除效果最好,可达到 94.06%;它们在有植物组的人工湿地的去除效率都要高于在无植物组的去除效率,这说明植物的存在可以提高布洛芬和罗红霉素的降解效率。

(2)垂直流人工湿地中 PPCPs 的去除效率受水力停留时间的影响,水力停留时间设置在 0—4 d 范围内时,增加水力停留时间可以使布洛芬更加充分的被人工湿地中生物降解,从而提高降解速率;而罗红霉素两天时已被快速去除掉大部分,在 $HRT = 4$ d 时的去除效率相对于 $HRT = 2$ d 时并没有显著提高 ($P > 0.05$).说明水力停留时间并不是越长越好,实际工程中设置最佳水力停留时间还要结合 PPCPs 的种类以及其他环境等因素进行考虑。

(3)无论是布洛芬和罗红霉素,快速进水方案 ($5000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 都比缓慢进水方案 ($13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 的去除效果要好.在快速进水操作模式下可以更多地将空气中的氧气带入垂直流人工湿地的之中,使其中溶解氧增多,有利于微生物分解;且有更多的时间让目标物质充分反应,可以形成良好的静态吸附状态,有利于基质对布洛芬和罗红霉素吸收。

(4)对实验数据进行方差分析可知,在去除布洛芬时,美人蕉去除效果并没有显著优于花叶芦竹和伞草组 ($P > 0.05$);在去除罗红霉素时,花叶芦竹的去除效果显著优于美人蕉组和伞草组 ($P < 0.05$),伞草与美人蕉组没有显著差异 ($P > 0.05$);3 组有植物组的人工湿地对布洛芬和罗红霉素去除效果均明显好于无植物组 ($P < 0.01$);在双因素分析当中,只有罗红霉素实验组植物类型与进水速率交互作用显著。

在本研究中虽然对不同植物人工湿地去除水中布洛芬和罗红霉素的影响因素做了初步研究,但由于实验条件和时间的限制,仍有一些问题需要继续探索和完善,这里对此做出以下展望:

(1)实验没有对植物和内部微生物群落等对 PPCPs 的具体去除比例进行研究,今后还需进一步有针对性地进行探索,让人工湿地去除布洛芬和罗红霉素的机理更加具体和清晰;

(2)需进一步研究布洛芬和罗红霉素进入植物内部后的去向以及分布,更加清晰了解植物去除 PPCPs 的机理。

参考文献(References)

- [1] CARBALLA M, OMIL F, LEMA J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant.[J]. Water Research, 2004, 38(12):2918-2926.
- [2] KUMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment: A review—part II [J].Chemosphere; 2009, 75: 435-441.
- [3] YANG J F, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2011, 46(3): 272-280.
- [4] 郑佳伦,刘超翔,刘琳,黄栩.畜禽养殖业主要废弃物处理工艺消除抗生素研究进展[J].环境化学,2017,36(1):37-47.
ZHENG J L, LIU C X, HUANG X. Removal of antibiotics in waste and wastewater treatment facilities of animal breeding industry: A review [J].Environment chemistry, 2017, 36(1): 37-47 (in Chinese).
- [5] MATAMORO V, GARCIA J, BAVONA J M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with

- secondary effluent[J]. *Water Research*, 2008, 42:653-660.
- [6] MATAMORO V, BAVONA J M. Behavior of emerging pollutants constructed wetlands [J]. *The Handbook of Environment Chemistry*. 2008, 5:199-217.
- [7] MATAMORO V, ARIAS C, BRIX H, et al. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater systems for removal of pharmaceutical and treatment personal care products[J]. *Water Research*.2009, 43:55-62.
- [8] ZHANG D Q, TAN S K, GERSBERG R M. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(3) :460-464.
- [9] HIJOSA-VALSERO M, FINK G, SCHLUSENER M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5) :713-719.
- [10] MATAMORO V, CASELLES-OSORIO A, GARCIA J, et al. Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosm experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 394(1) :171-176.
- [11] AVILA C, PEDESCOLL A, MATAMORO V, et al. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: An injection experiment[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(9) :1137-1142.
- [12] 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.
A D. The removal efficiency and impact factors of 14 antibiotics in constructed wetlands [D].Guangzhou: Jinan University, 2012 (in Chinese).
- [13] SIMONICH S L, HITES R A. Organic pollutant accumulation in vegetation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(12) : 2905-2914.
- [14] 凌婉婷, 朱利中, 高彦征, 等. 植物根对土壤中 PAHs 的吸收及预测[J]. *生态学报*, 2005, 25(9) :2320-2325.
LING W T, ZHU L Z, GAO Y Z, et al. Root uptake and its prediction model of PAHs from soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(9) : 2320-2325 (in Chinese).
- [15] 陈军. 生活污水中抗生素和耐药基因的人工湿地去除机制与系统优化[D].北京:中国科学院大学, 2017.
CHEN J. Removal of antibiotics and ARGs from domestic sewage by constructed wetlands: removal mechanism and system optimization. [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017 (in Chinese).
- [16] 鄢璐, 王世和, 钟秋爽, 等. 强化供氧条件下潜流型人工湿地运行特性[J]. *环境科学*, 2007, 28(4) :736-741.
YAN L, WANG S H, ZHONG Q S, et al. Study on running characteristics of aerating subsurface flow wetlands[J]. *Environment Science*, 2007, 28(4) :736-741 (in Chinese)