



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202110061 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

吴浪, 梁定超, 吴启航, 等. 制药废水中青霉素与厌氧污泥的相互作用机制[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 630-637. [WU Lang, LIANG Dingchao, WU Qihang, et al. Interaction mechanism between penicillin and anaerobic sludge in pharmaceutical wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(2): 630-637.]

制药废水中青霉素与厌氧污泥的相互作用机制

吴浪¹, 梁定超¹, 吴启航^{2,3}, 胡晓东^{1,2}, 荣宏伟^{1,2}, 魏春海^{1,2,✉}

1. 广州大学土木工程学院市政工程系, 广州 510006; 2. 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 广州大学大湾区环境研究院, 广州 510006

摘要 通过批式实验考察了制药废水中青霉素 G 钠盐与厌氧污泥的相互作用机制。结果表明：青霉素 G 钠盐的水(降)解反应符合伪一级动力学, 在纯水、灭活和活性厌氧污泥条件下的速率常数分别为 0.048、0.121 6 和 0.128 3 h⁻¹。灭活厌氧性污泥因其絮体表面的亲核官能团显著提高了青霉素 G 钠盐的水(降)解速率, 活性厌氧污泥因其生物活性进一步提高了青霉素 G 钠盐的水(降)解速率。低浓度(≤10 mg·L⁻¹)、中浓度(100 mg·L⁻¹)和高浓度(1 000 mg·L⁻¹)的青霉素 G 钠盐对厌氧污泥的产甲烷活性分别呈现无显著抑制作用、有一定的抑制作用、有显著抑制作用。投加中、高浓度青霉素 G 钠盐的厌氧污泥的甲烷产量分别是正常厌氧污泥的 64.0% 和 19.9%。中高浓度青霉素 G 钠盐主要直接抑制水解酸化菌, 从而间接影响产甲烷活性。

关键词 青霉素生产废水; 厌氧污泥; 甲烷产量; 水(降)解动力学; 吸附

我国抗生素生产和使用量均居世界首位, 其中青霉素类位居前列^[1]。青霉素发酵生产过程中会产生废母液、废滤液、溶剂萃取残液、发酵罐冲洗废液等废水, 其成分复杂, 含有高有机物、高硫酸盐、高氨氮且有低生化降解性的特点, 还含有高浓度残留青霉素, 具有生物毒性, 难于直接采用好氧工艺进行处理^[2-3]。厌氧工艺一方面无需供氧耗能且可通过分解废水中的有机物产生可回收的甲烷能源; 另一方面, 厌氧工艺中的核心微生物产甲烷菌属于古菌, 其细胞壁结构中缺乏可被青霉素干扰合成的肽聚糖, 从而具备耐受青霉素的潜在优势^[4], 因此, 其适合处理青霉素生产废水^[2-3,5-7]。赵志瑞等^[5]采用升流式厌氧污泥床反应器处理青霉素综合生产废水, 发现常温条件下(20 ℃或 25 ℃)稳定运行期内的反应器 COD 去除率分别为 70% 和 65%。MULLAI 等^[8]采用厌氧混合反应器在中温(30~35 ℃)条件下处理实际青霉素 G 生产废水, 当进水 COD 保持在 4 000 mg·L⁻¹ 时, 改变水力停留时间使有机负荷在高达 16 kg·(m³·d)⁻¹ 的条件下, 反应器的 COD 去除率仍能达到 82.5%。王开红等^[9]采用升流式厌氧污泥床反应器处理实际青霉素制药废水, 在活化时不断提高实际废水与葡萄糖的比例直至全部进水均为实际废水, 在进水 COD 在 4 000 mg·L⁻¹ 的条件下, COD 去除率可达 84% 以上。王路光等^[6]采用膨胀颗粒污泥床反应器处理青霉素生产废水, 重点分析了硫酸盐对青霉素废水厌氧降解的影响。上述研究已证实各类厌氧反应器处理青霉素生产废水的可行性, 但大都未涉及废水中青霉素自身的去除转化, 有关青霉素与厌氧微生物间的相互作用机制仍鲜见

收稿日期: 2021-10-14; 录用日期: 2021-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(52170071); 广州市科技计划项目(202002030150); 广州大学百人计划项目(RQ2020103)

第一作者: 吴浪(1997—), 男, 硕士研究生, wulang2019gzhu@163.com; ✉通信作者: 魏春海(1979—), 男, 博士, 教授, weich@gzhu.edu.cn

报道，而解析青霉素在厌氧反应器中的转化归趋、青霉素及其水(降)解产物对厌氧微生物的影响机制是降低青霉素潜在负面效应(抑制产甲烷活性、诱导青霉素抗性基因等)、提高青霉素废水厌氧生物处理效能(COD去除率、甲烷转化率等)的关键。基于以上研究，本研究开展厌氧批式实验对模拟青霉素G生产废水进行了处理，考察了厌氧污泥对青霉素G的影响以及不同浓度的青霉素G对厌氧污泥产甲烷活性的影响，进而解析两者间的相互作用机制，以期优化青霉素生产废水厌氧生物处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 接种污泥与实验用水

接种污泥取自某有机废物处理厂的完全混合式厌氧消化反应器出料口，悬浮固体(SS)和挥发性悬浮固体(VSS)含量分别为8.5%和3.9%。该反应器主要处理污水厂的剩余污泥，已投入正常运行近8 a，污泥停留时间为20 d。因此，出料口污泥属于典型的成熟厌氧活性污泥，具有良好的代表性。另外，由于已经过充分厌氧消化，故出料口污泥有机质含量偏低。

根据《发酵类制药工业废水治理工程技术规范》(HJ2044-2014)，包括青霉素在内的 β -内酰胺类抗生素生产工艺废水水质概况如下：COD 15 000~28 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， BOD_5 3 000~7 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，SS 1 100~3 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫酸盐 500~8 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氨氮 100~360 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验用水利用自来水配置，采用淀粉、硫酸铵和青霉素G钠盐($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$)模拟青霉素生产废水中的主要污染物，另外投加碳酸氢钠以提供厌氧消化所需碱度^[10]。

1.2 实验装置及方法

本研究采用AMPTS全自动甲烷潜力测试系统(图1)开展批式实验。该系统最多可同时运行15个厌氧反应器，每个反应器有效容积400 mL，置于35℃水浴恒温箱中，通过电脑控制驱动电机带动搅拌管，使反应器中污泥与废水混合均匀。循环搅拌模式为：以 $10\text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$ 每转动6 s停止2 s循环(顺时针交替)。每个反应器中产生的沼气单独通过NaOH和百里酚酞混合液，以去除二氧化碳等酸性气体，然后进入湿式微量气体体积测定仪计量甲烷体积，并通过电脑软件进行实时记录。该测量仪依据浮力和气泡排水法的基本原理，达到设定体积(8 mL)后以气泡形式排出，同时产生电子脉冲通过嵌入式数据采集系统，记录显示分析气体产生情况。每次实验开始前，先进行氮气吹脱5 min，以去除反应器中的残余氧气以保证厌氧环境。

批式实验分为3个阶段。第1阶段开展厌氧污泥的活(驯)化以适应模拟配水基质，采用4个相同的反应器1~4#(一方面作为平行反应器考察可重现性，另一方面为第2阶段实验准备足够的污泥)，接种SS为 $32.87\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、淀粉以COD计 $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硫酸铵 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、碳酸氢钠 $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，初始 $\text{pH}=7.86$ ，运行8 d，监测甲烷产量和COD去除情况。第2阶段开展不同水体(纯水、模拟配水、模拟配水+灭活污泥、模拟配水+活性污泥)条件下青霉素G钠盐的水(降)解实验，以考察厌氧污泥对青霉素G钠盐的作用机制(包括可能的生物水/降解和非生物吸附作用)，将第1阶段结束后的反应器混合液经离心($4\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、10 min)后取沉淀污泥，再经自来水淋洗后，平均分至4个反应器。其中2个反应器内的污泥进行高温灭菌处理($120\text{ }^\circ\text{C}$ 、1 h)作为灭活污泥，另2组作为正常活性污泥，再加上纯水和模拟配水共分8个反应器，初始条件如表1所示。实验开始后定期(0、1、3、

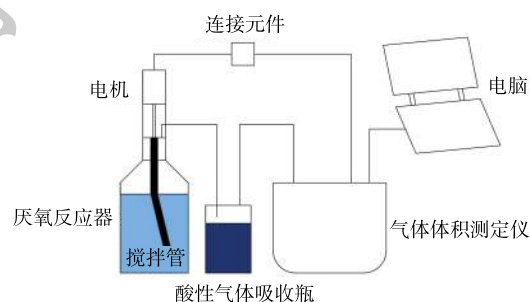


图1 AMPTS全自动甲烷潜力测试系统

Fig. 1 AMPTS automatic methane potential test system

表1 不同水体条件下青霉素G钠盐(降解)实验初始条件

Table 1 Initial conditions for hydrolysis (degradation) test of penicillin G sodium in different water matrix

反应器	初始配置	初始pH
1 [#] 、2 [#]	纯水 + 1 g·L ⁻¹ 青霉素G钠盐	7.35
3 [#] 、4 [#]	自来水 + 15 g·L ⁻¹ 淀粉 + 15 g·L ⁻¹ 碳酸氢钠 + 0.5 g·L ⁻¹ 硫酸铵 + 1 g·L ⁻¹ 青霉素G钠盐	8.15
5 [#] 、6 [#]	灭活污泥(SS 32.75 g·L ⁻¹) + 自来水 + 15 g·L ⁻¹ 淀粉 + 15 g·L ⁻¹ 碳酸氢钠 + 0.5 g·L ⁻¹ 硫酸铵 + 1 g·L ⁻¹ 青霉素G钠盐	7.40
7 [#] 、8 [#]	活性污泥(SS 32.75 g·L ⁻¹) + 自来水 + 15 g·L ⁻¹ 淀粉 + 15 g·L ⁻¹ 碳酸氢钠 + 0.5 g·L ⁻¹ 硫酸铵 + 1 g·L ⁻¹ 青霉素G钠盐	8.20

6、12、24、36、48、60、72、84、96、108、120 h) 检测液相和固相中的青霉素G钠盐浓度。

第3阶段开展不同浓度青霉素G钠盐条件下的厌氧污泥产甲烷实验以考察青霉素G钠盐对厌氧污泥的作用机制。先重复第1阶段方法活(驯)化一批污泥, 然后将其平均分到10个反应器(初始SS为32.80 g·L⁻¹), 再加入相同基质(15 g·L⁻¹淀粉、15 g·L⁻¹碳酸氢钠、0.5 g·L⁻¹硫酸铵), 参照实际废水中的青霉素按0、1、10、100、1 000 mg·L⁻¹质量浓度梯度每2个反应器一组投加青霉素G钠盐, 反应9 d后, 实时监测甲烷产量。

1.3 分析测试方法

常规指标按照标准方法^[11]测定。SS和VSS采用灼烧称重法, COD采用重铬酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法, pH采用pH测定仪法。挥发性脂肪酸(VFA)采用气相色谱法测定。将混合液离心, 取1 mL上清液过0.22 μm硝酸纤维滤膜至1.5 mL棕色试样瓶, 加入0.1 mL色谱级甲酸, 然后采用配有氢火焰检测器的气相色谱仪(GC7980, 上海天美)测定VFA(检测范围为乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸), 并根据标准曲线计算出VFA的含量。青霉素G钠盐采用液相色谱法测定^[12]。取混合液离心后的上清液过0.45 μm玻璃纤维滤膜, 滤后液用于检测液相中青霉素G钠盐浓度; 取离心后下层污泥, 加入0.2 mol·L⁻¹磷酸二氢钾溶液和乙腈按19:1比例配制的混合液(体积与所取下层污泥体积1:1), 振荡后离心, 取该混合液离心后的上清液过0.45 μm玻璃纤维滤膜, 滤后液用于检测固相中青霉素G钠盐浓度, 最后将固相中青霉素G钠盐以质量(体积)浓度表示。采用Agilent1260型高效液相色谱仪, 装配EclipseXDB-C18色谱柱(2.1×150 mm, 3.5 μm), 流动相为0.2 mol·L⁻¹磷酸二氢钾溶液和乙腈(92:8)混合液、流速1.0 mL·min⁻¹, 进样量10 μL, 检测波长216 nm, 柱温30 ℃, 青霉素G钠盐出峰时间3.3 min。

1.4 甲烷转化率计算方法

在标准状况(1个标准大气压, 温度为0 ℃)下, 每降解1 g耗氧有机物(以COD计), 理论上完全厌氧分解可以产生350 mL甲烷。本研究中, 甲烷经酸性气体吸收瓶后再进入湿式气体流量计检测时温度已达到与室温平衡的20 ℃, 压力为1个标准大气压, 根据理想气体状态方程, 在此条件下, 降解1 g耗氧有机物(以COD计)理论产甲烷体积可根据式(1)计算, 甲烷转化率可根据式(2)计算。

$$V_{20} = \frac{T_{20}}{T_0} \times V_0 = \frac{273.15 + 20}{273.15} \times 350 = 375 \quad (1)$$

式中: V_{20} 为20 ℃下, 降解1 g耗氧有机物(以COD计)的理论产甲烷体积, mL; V_0 为0 ℃下, 降解1 g耗氧有机物(以COD计)的理论产甲烷体积, mL; T_{20} 为20 ℃下的绝对温度, K; T_0 为0 ℃下的绝对温度, K。

$$C = \frac{A}{V_{20}} = \frac{A}{375} \quad (2)$$

式中: C 为甲烷转化率, %; A 为反应器内每降解1 g耗氧有机物(以COD计)的所实际产生的甲烷体积, mL; V_{20} 为20 ℃下, 降解1 g耗氧有机物(以COD计)的理论产甲烷体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 厌氧污泥活(驯)化效果

厌氧污泥活(驯)化过程中的甲烷产量变化情况如图 2 所示。各反应器的甲烷体积随反应时间的累积曲线基本重合，表明实验的可重复性良好。各反应器的甲烷体积第 1 天均微幅增长(24~31 mL)，主要体现了厌氧污泥对模拟配水基质的适应期；第 2 天均大幅增长(790~937 mL)，表明产甲烷菌活性良好；第 3~8 天均小幅增长(184~370 mL)，这可能与易降解有机物不足和/或溶液 pH 逐渐偏离产甲烷菌最适 pH(6.5~7.5)有关。如表 2 所示，各反应器运行至 8 d 结束时仍残存少部分 VFA(均为乙酸和丙酸，其他酸未检测到)，说明厌氧消化过程尚未彻底完成。但此时 COD 去除率已达到(71.8±0.8)%，甲烷转化率达到(72.5±1.6)%。此结果表明厌氧污泥活性良好，可以用于后续实验。残存丙酸的浓度显著高于乙酸的原因可能是：接种污泥以乙酸型产甲烷菌为主，导致乙酸被快速消耗，而丙酸降解速率显著低于乙酸^[13]，容易造成累积。

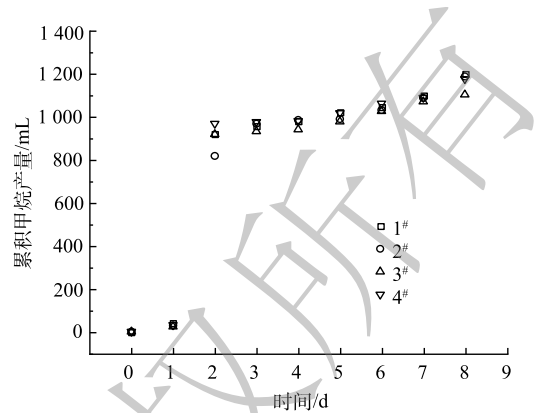


图 2 厌氧污泥活(驯)化过程中的累积甲烷产量
Fig 2 Accumulative methane production during anaerobic sludge activation

表 2 厌氧污泥活(驯)化的有机物降解和甲烷转化效果

Table 2 Performance of organics degradation and methane conversion during anaerobic sludge activation

反应器	初始COD (mg·L ⁻¹)	末端COD (mg·L ⁻¹)	COD去除率 /%	甲烷产量 /mL	甲烷转化率 /%	末端乙酸 (mg·L ⁻¹)	末端丙酸 (mg·L ⁻¹)	末端pH
1#	14 906	4 093	72.5	1 199	73.8	75	213	8.25
2#	14 906	4 180	72.0	1 189	73.8	78	221	8.30
3#	14 906	4 399	70.5	1 104	69.9	83	235	8.25
4#	14 906	4 122	72.4	1 177	72.6	76	215	8.35

2.2 不同水体条件下青霉素 G 钠盐的水(降)解

不同水体中，液相青霉素 G 钠盐浓度随时间的变化趋势如图 3 所示。液相青霉素 G 钠盐浓度随时间均呈下降趋势，不同水体条件下 G 钠盐浓度的下降速率依次为：纯水<模拟废水<灭活厌氧污泥+模拟废水<活性厌氧污泥+模拟废水。液相青霉素 G 钠盐浓度降至检测限(0.01 mg·L⁻¹)以下所需时间分别为高于 120、96、60、48 h，说明厌氧污泥具有较好的促进青霉素 G 钠盐水(降)解的能力。纯水中青霉素 G 钠盐水解过程符合伪一级反应动力学，拟合方程为 $c=1\ 000e^{-0.049t}$ ，可决系数 $R^2=0.936\ 2$ ，速率常数 $k=0.049\ h^{-1}$ ，半衰期 $T_{1/2}=14.15\ h$ 。处于水溶液中的青霉素分子内酰胺环的形变张力大，导致其内酰胺键不稳定，易受到溶液中含

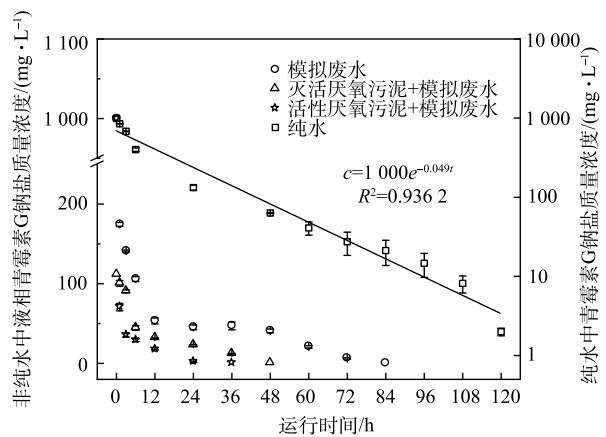


图 3 不同水体中液相青霉素 G 钠盐质量浓度随时间的变化

Fig. 3 Changes of liquid-phase penicillin G sodium concentration with time in different water matrix

羟基、氨基、巯基、羧基等亲核物质的进攻而发生自然水解^[14-15]。模拟废水中的淀粉及其水解产物(糊精、麦芽糖和葡萄糖)均含有羟基官能团,可促进青霉素的水解。因此,相比纯水,模拟废水中青霉素水解速率较快。此外,厌氧污泥絮体表面胞外聚合物一般含有氨基、羟基和羧基等官能团^[16-19],活性厌氧污泥体系内淀粉转化生成的VFA也含有大量羧基官能团,从而可促进青霉素的水解。除亲核物质外,青霉素类抗生素水解还受温度、pH和重金属离子等的影响^[20-22]。盛峰^[23]考察了青霉素G钠盐在5种不同河湖水(pH=7.8~8.5)中的水解速率,发现伪一级反应动力学方程能较好地拟合青霉素G钠盐在对照组(pH 8.0的10 mmol·L⁻¹ PBS缓冲溶液)和5种水体中的水(降)解过程, R^2 均大于0.98;青霉素G在5种水体中的水(降)解速率存在差异,速率常数 k 在(0.002 4±0.000 6)~(0.015 7±0.001 2) h⁻¹,低于本研究的纯水中的水解速率,这主要与两者溶液环境差异有关。厌氧污泥絮体中含有大量的菌胶团,比表面积较大,具有较强的吸附性能。房晓君等^[24]发现, β -内酰胺类抗生素在污水处理工艺中的总吸附率为17.8%。因此,相比模拟废水,投加灭活厌氧污泥后的液相青霉素浓度下降较快。这可能与污泥絮体吸附部分青霉素有关。青霉素及其水(降)解产物本质上仍属于含碳氮有机物,理论上能够与厌氧微生物所分泌的酶发生反应从而被进一步分解或转化。因此,相比灭活厌氧污泥,投加活性厌氧污泥后的液相青霉素浓度下降较快。这可能与厌氧污泥的分解代谢(水解酸化、产氢产乙酸、产甲烷)和合成代谢(菌体增殖)有关。

固相青霉素G钠盐在不同水体中浓度随时间的变化趋势如图4所示。模拟废水中呈悬浮状态的淀粉颗粒能在一定程度上吸附青霉素G钠盐(1 h时吸附量约20 mg·L⁻¹),随青霉素水解的进行,淀粉颗粒吸附的青霉素G钠盐浓度随时间不断降低,72 h时低于检测限。模拟废水中添加灭活厌氧污泥后,与单独淀粉颗粒相比,固相物质浓度更高,从而表现出更强的青霉素G钠盐吸附能力(1 h时吸附量约为180 mg·L⁻¹)。灭活厌氧污泥固相与液相中的青霉素G钠盐浓度随时间变化趋势基本一致,均呈现指数下降趋势,60 h时低于检测限。活性厌氧污泥与灭活厌氧污泥的初始青霉素G钠盐吸附量相当,但活性厌氧污泥中的青霉素G钠盐浓度下降更快。这可能与活细胞对青霉素G钠盐水解的促进或直接降解作用有关。

综合固相和液相中青霉素G钠盐浓度的变化情况,模拟废水、灭活厌氧污泥+模拟废水和活性厌氧污泥+模拟废水条件下反应器内青霉素G钠盐总浓度(C)降至检测限以下所需时间分别为96、60和60 h。为便于进行伪一级动力学方程($C=C_0e^{-kt}$)拟合,采用取对数后的线性表达式($\ln(C/C_0)=b-kt$)在图5中进行拟合,结果如图5所示。灭活厌氧污泥+模拟废水和活性厌氧污泥+模拟废水两

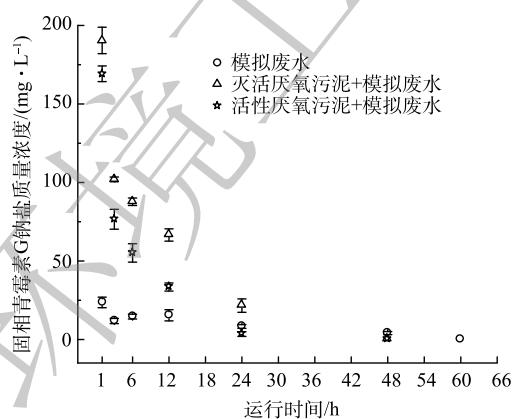


图4 不同水体中固相青霉素G钠盐质量浓度随时间的变化

Fig. 4 Changes of solid-phase penicillin G sodium concentration with time in different water matrix

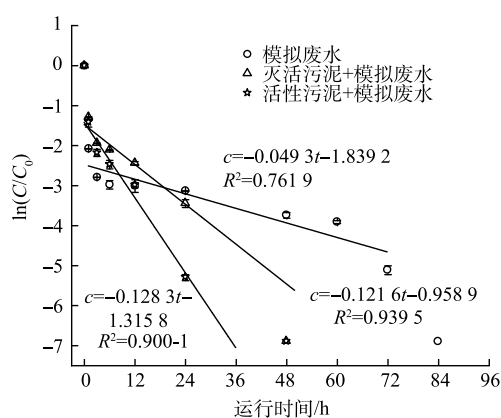


图5 不同水体中青霉素G钠盐总浓度随时间的变化

Fig. 5 Change of total penicillin G sodium concentration with time in different water matrix

组实验拟合结果较好，其速率常数 k 分别为 0.1216 h^{-1} 和 0.1283 h^{-1} ，均显著高于纯水 (0.048 h^{-1})。灭活厌氧污泥和活性灭活厌氧污泥絮体表面胞外聚合物一般均含有羟基、氨基和羧基等官能团^[16-19]，可促进青霉素的水解，因此，添加厌氧污泥可显著提高青霉素 G 钠盐的水解速率。活性厌氧污泥组的速率常数又高于灭活厌氧污泥组，这主要与厌氧污泥的生物活性进一步促进青霉素 G 钠盐的水(降)解有关。模拟废水中青霉素 G 钠盐的水解过程用伪一级反应动力学拟合时相关性较低，具体原因尚需要进一步探究。

2.3 青霉素 G 钠盐对厌氧污泥产甲烷活性的影响

不同浓度的青霉素 G 钠盐对厌氧污泥累积甲烷产量的影响如图 6 所示。投加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐组与未投加青霉素 G 钠盐组中厌氧污泥的甲烷产量基本相同，均呈现第 1 天微幅增加 (26~36 mL)、第 2 天迅速增加 (837~919 mL)、第 3~9 天小幅增长 (101~202 mL) 的趋势 (与图 2 基本一致)。这表明，低浓度 ($\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 青霉素 G 钠盐对厌氧污泥产甲烷活性没有显著的抑制作用，其原因主要与初始青霉素 G 钠盐浓度较低且其水(降)解速率较快有关。投加 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐组第 1 天的甲烷产量 (34 mL) 与其他组无显著差异，第 2 天虽迅速增加 (382 mL) 但显著低于未添加青霉素 G 钠盐组，第 3~9 天缓慢增长 (318 mL)，最终产量 (734 mL) 显著低于未投加青霉素 G 钠盐组 (1 147 mL)。这说明 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐对厌氧污泥的产甲烷活性产生了显著抑制作用。投加 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐组第 1 天的甲烷产量 (23 mL) 与其他组无显著差异，第 2 天虽迅速增加 (217 mL) 但显著低于未添加青霉素 G 钠盐组，第 3~9 天基本未增长，最终产量仅为未添加青霉素 G 钠盐组的 19.9%，表明 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐对厌氧污泥的产甲烷活性产生了严重抑制作用。胡晓东等^[25] 也发现，中低浓度 ($100\sim 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 青霉素对厌氧微生物活性无显著抑制作用。

从有机物降解转化来看 (表 3)，实验结束时，低浓度 ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 青霉素 G 钠盐组的残留 COD、乙酸和丙酸与未投加青霉素 G 钠盐组无显著差异，与对甲烷产量的影响规律一致。中高浓度 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 青霉素 G 钠盐组的残留 COD 显著高于未投加青霉素 G 钠盐组，造成 COD 去除率显著降低，与对甲烷产量的影响规律一致，但甲烷转化率 (即甲烷产量/去除 COD)

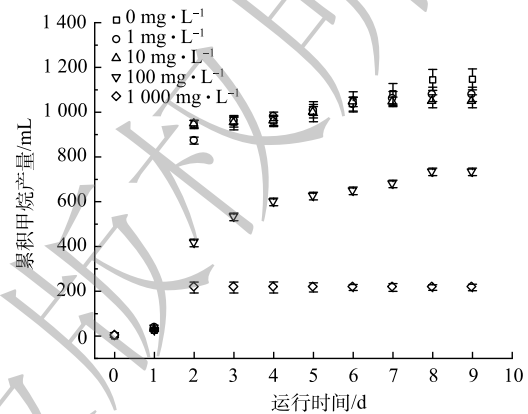


图 6 不同浓度青霉素 G 钠盐条件下的厌氧污泥累积甲烷产量

Fig. 6 Accumulative methane production from anaerobic sludge at different penicillin G sodium concentrations

表 3 不同浓度青霉素 G 钠盐条件下厌氧污泥的有机物降解和甲烷转化效果
Table 3 Performance of organics degradation and methane conversion by anaerobic sludge at different concentrations of penicillin G sodium

反应器	初始青霉素G钠 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	初始COD /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	末端COD /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD去除率 /%	甲烷产量 /mL	甲烷转化率 /%	末端乙酸 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	末端丙酸 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1~2 [#]	0	14 906	4 024±171	73.0±1.1	1 147±15	70.3±2.9	47.2±1.4	232.7±7.0
3~4 [#]	1	14 908	4 100±145	72.5±1.0	1 080±47	67.3±0.6	48.0±1.7	237.0±8.3
5~6 [#]	10	14 923	4 357±182	70.8±1.2	1 049±32	68.1±1.6	51.1±1.5	251.9±7.6
7~8 [#]	100	15 072	8 228±135	45.4±0.9	734±29	71.5±0.9	29.5±1.2	102.6±4.1
9~10 [#]	1 000	16 570	14 492±236	12.5±1.4	217±17	73.2±5.5	13.2±0.5	25.3±1.0

仍与未投加青霉素 G 钠盐组相当, 而且残留乙酸和丙酸显著低于未投加青霉素 G 钠盐组。相比未投加青霉素 G 钠盐组的高残留 COD 和低残留 VFA 特征, 中高浓度青霉素 G 钠盐主要通过直接抑制水解酸化菌, 造成有机物无法有效转化为 VFA, 使得产甲烷菌因缺少可利用基质而间接影响产甲烷活性, 这也与青霉素无法直接作用于产甲烷菌的现象一致, 青霉素无法直接作用于产甲烷菌的原因是产甲烷菌(属于古细菌)细胞壁中缺少肽聚糖(即青霉素作用靶点)。

3 结论

1) 青霉素 G 钠盐的水(降)解反应符合伪一级动力学, 在纯水、灭活和活性厌氧污泥条件下的速率常数分别为 0.049、0.121 6 和 0.128 3 h^{-1} 。灭活厌氧污泥因其絮体表面的亲核官能团攻击青霉素分子的内酰胺键而显著提高了青霉素 G 钠盐的水(降)解速率, 活性厌氧污泥因其生物活性进一步提高了青霉素 G 钠盐的水(降)解速率。

2) 低浓度($\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)青霉素 G 钠盐对厌氧污泥的产甲烷活性无显著的抑制作用; $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐对厌氧污泥的产甲烷活性有一定的抑制作用, 该组反应器甲烷产量是正常厌氧污泥的 64.0%; $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 青霉素 G 钠盐对厌氧污泥的产甲烷活性产生了严重的抑制作用, 该组反应器甲烷产量仅为正常厌氧污泥的 19.9%。中高浓度青霉素 G 钠盐主要直接抑制水解酸化菌, 造成有机物无法有效转化为 VFA, 使得产甲烷菌因缺少可利用基质从而间接影响产甲烷活性。

参考文献

- [1] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, 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 & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [2] 张昱, 冯皓迪, 唐妹, 等. β -内酰胺类抗生素的环境行为与制药行业源头控制技术进展[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(8): 18.
- [3] 胡晓东. 制药废水处理技术及工程实例[M]. 制药废水处理技术及工程实例, 2008.
- [4] 赵一章. 产甲烷菌选择性连续富集的研究——青霉素对富集和分离的影响[J]. *中国沼气*, 1984(3): 3-9.
- [5] 赵志瑞, 冯爱民, 万敬敏, 等. 低温UASB处理青霉素综合废水及动力学分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(9): 4910-4916.
- [6] 王路光, 贾璇, 王靖飞. EGSB工艺处理青霉素生产废水试验研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(2): 92-96.
- [7] 巩有奎, 相会强, 穆兰. 厌氧折流板反应器降解青霉素废水的特性研究[J]. *现代化工*, 2006(S1): 172-175.
- [8] MULLAI P, ARULSELVI S, NGO H H, et al. Experiments and ANFIS modelling for the biodegradation of penicillin-G wastewater using anaerobic hybrid reactor[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(9): 5492-5497.
- [9] 王开红, 廉静, 岳琳, 等. UASB反应器处理青霉素废水启动特性的研究[J]. *河北工业科技*, 2012, 29(2): 73-77.
- [10] 赵明明, 李夕耀, 李璐凯, 等. 碱度类型及浓度对剩余污泥中温厌氧消化的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 1954-1960.
- [11] 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(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 饲料中氨基青霉素的测定-高效液相色谱法: GB/T 23385-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] QIAN L, WEI Q, WANG X, et al. Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge[J]. *Waste Management*, 2015, 36(feb.): 77-85.
- [14] 余翠花, 方平飞, 朱运贵, 等. 青霉素类、单环 β -内酰胺类及碳青霉烯类抗生素在5种常用输液中的稳定性[J]. *中南药学*, 2012, 10(12): 943-945.
- [15] 王桂荣, 孙丽萍, 栾芳. 临床应用青霉素G钠易忽略的几个问题[J]. *中国误诊学杂志*, 2001(5): 783-784.
- [16] 林志福, 伍健东, 周兴求, 等. 厌氧颗粒污泥胞外聚合物的影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(7): 1311-1315.
- [17] NARUMIYA M, NAKADA N, YAMASHITA N, et al. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion[J]. *Journal of hazardous materials*, 2013, 260C(sep.15): 305-312.
- [18] LIU F, TENG S, SONG R, et al. Adsorption of methylene blue on anaerobic granular sludge: Effect of functional groups[J]. *Desalination*, 2010, 263(1-3): 11-17.
- [19] 季军远, 林久淑, 朱晓桐, 等. ANAMMOX-UASB反应器启动过程中的生物特性[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(10): 3358-3367.
- [20] MITCHELL S M, ULLMAN J L, TEEL A L, et al. pH and temperature effects on the hydrolysis of three beta-lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 466-467C: 547-555.

- [21] CHEN J, SUN P, ZHOU X, et al. Cu(II)-catalyzed transformation of benzylpenicillin revisited: The overlooked oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4218.
- [22] 高雪泉. 抗生素等有机物的水解速率常数及产物研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [23] 盛峰. 青霉素在天然水体及土壤矿物上的转化机理及毒性研究[D]. (责任编辑: 曲娜)
- 南京: 南京大学, 2019.
- [24] 房晓君, 贾丽英, 刘娟. 城镇污水处理厂中 β -内酰胺类抗生素的分布与迁移[J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2014, 31(2): 64-67.
- [25] 胡晓东, 梁晓媚, 樊建军, 等. 青霉素废水厌氧毒性试验研究[J]. *工业水处理*, 2009, 29(8): 52-55.

Interaction mechanism between penicillin and anaerobic sludge in pharmaceutical wastewater

WU Lang¹, LIANG Dingchao¹, WU Qihang^{2,3}, HU Xiaodong^{1,2}, RONG Hongwei^{1,2}, WEI Chunhai^{1,2,*}

1. Department of Municipal Engineering, School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author, E-mail: weich@gzhu.edu.cn

Abstract Batch tests were conducted to investigate the interaction mechanism between penicillin G sodium and anaerobic sludge for pharmaceutical wastewater treatment. The results showed that hydrolysis (degradation) of penicillin G sodium followed pseudo-first-order reaction kinetics, and the rate constants were 0.048 h^{-1} , 0.121 h^{-1} and 0.128 h^{-1} in pure water, inactivated and activated anaerobic sludge, respectively. Inactivated anaerobic sludge significantly increased the hydrolysis (degradation) rate of penicillin G sodium due to the nucleophilic function groups on its floc surface, while activated anaerobic sludge further increased the hydrolysis (degradation) rate of penicillin G sodium due to its biological activity. Low-concentration ($\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), medium-concentration ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and high-concentration ($1\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) penicillin G sodium had no significant inhibition effect, some inhibition effect and significant inhibition effect on the methanogenic activity of anaerobic sludge, respectively. The methane yields of anaerobic sludge with addition of medium-concentration ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and high-concentration ($1\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) penicillin G sodium were 64.0% and 19.9% of normal anaerobic sludge without penicillin G sodium addition, respectively. Penicillin G sodium with medium-high concentration ($100\sim 1\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) mainly inhibited acidogenic bacteria directly and thus affected methanogenic activity indirectly.

Keywords penicillin production wastewater; anaerobic sludge; methane production; hydrolysis (degradation) kinetics; adsorption