

城镇污水处理厂中 β -内酰胺类抗生素的分布与迁移

房晓君,贾丽英,刘娟

(河北工程大学 城市建设学院,河北 邯郸 056038)

摘要:本文采用固相萃取-高效液相色谱法分析研究了城镇污水处理厂中6种 β -内酰胺类抗生素(阿莫西林、普鲁卡因、头孢克洛、头孢曲松、头孢噻肟、头孢唑林)的分布与迁移。结果表明, β -内酰胺类抗生素在进水和出水中的含量分别为0.956~2.967 $\mu\text{g/L}$ 和0~1.988 $\mu\text{g/L}$ 。阿莫西林、普鲁卡因、头孢克洛、头孢曲松、头孢噻肟和头孢唑林的平均去除率分别为100%、34.8%、37.9%、22.0%、47.8%、63.2%,其中阿莫西林和头孢唑林的去率最高。通过物料衡算, β -内酰胺类抗生素迁移途径主要为降解和污泥吸附。

关键词: β -内酰胺类抗生素;城镇污水;降解;污泥吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

The distribution and migration of β -lactam antibiotics in municipal treatment plant

FANG Xiao-jun, JIA Li-ying, LIU Juan

(College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: The distribution and migration of 6 kinds of β -lactam antibiotics (amoxicillin, procaine hydrochloride, cefaclor, ceftriaxone, cefotaxime, cefazolin) in municipal treatment plant were analyzed and studied in this paper by SPE-HPLC. The results showed that the contents of β -lactam antibiotics in influent and effluent were 0.956~2.967 $\mu\text{g/L}$ and 0~1.988 $\mu\text{g/L}$, respectively. The average removal rates of amoxicillin, procaine hydrochloride, cefaclor, ceftriaxone, cefotaxime, cefazolin were 100%, 34.8%, 37.9%, 22.0%, 47.8%, 63.2%, respectively. The average removal rates of amoxicillin and cefazolin were higher than others. The main migration paths of β -lactam antibiotics were degradation and sludge adsorption.

Key words: β -lactam antibiotics; municipal treatment plant; degradation; sludge adsorption

抗生素是人们日常生活中使用最广泛的一类药物,大量使用加大了其进入环境中的风险,可以诱导耐药性细菌,毒害水生生物和土壤生物,危害人体健康^[1]。目前一些学者在河流、湖泊、水库、污水等各种类型的水体中检测出不同浓度水平的抗生素药物^[2-4]。而现有的城镇污水处理厂对这类痕量污染物不能有效去除^[5],使得这类物质随污水厂的尾水直接排放到水环境中,造成“假性持久性”污染,因而城市污水处理厂作为抗生素类微污染物排放的点源而受到广泛的关注^[6]。 β -内酰胺类抗生素的杀菌活性强、毒性低、适应症广及

临床疗效好,是临床最常用的抗生素药物。这类药物的超量滥用导致人体没有吸收完全就排出体外,然后通过市政管网进入污水处理厂。本文研究了其在城镇污水处理厂中的分布和迁移。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

标准物质头孢克洛(>99.9%)、头孢噻肟(>99.9%)、头孢唑林(>99.9%)、头孢曲松(>99.9%)、阿莫西林(>99.9%)、盐酸普鲁卡因(>99.9%)购自中国药品生物制品检定所,乙腈购自

德国默克公司,甲酸购自 CNW 公司,甲醇购自 Sigma 公司,试验用水为超纯水。

1.2 样品采集与预处理

该污水处理厂设计处理量为 $10.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 实际污水处理量为 $4.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。其中生活污水占 65%, 工业废水约占 35%。污水处理工艺包括格栅、曝气沉砂池、三沟式氧化沟。污泥处理工艺包括:污泥重力浓缩池、均质池和带式脱水机房。

自 2011 年 9 月至 11 月,进行了为期 2 个月,每周 3 次的采样活动,采集污水处理厂进水和氧化沟出水。采样前将配有玻璃塞的棕色玻璃瓶用重铬酸钾洗液浸泡 12 h,再依次用自来水和去离子水清洗数次,然后用锡纸包裹置于 130°C 烘箱中干燥 4 h 以上。采集时先用水样润洗采样瓶 2~3 次,然后取 1 L 水样装于棕色玻璃瓶中,用 0.5 M 盐酸调节 pH 到 2.5 并加入 5 mL 5% Na_2EDTA ,尽快将水样送至试验室。

水样固相萃取前,HLB 小柱需依次用甲醇、蒸馏水(1%甲酸水)各 4 mL 活化,并使甲醇和 1% 甲酸水各在小柱中停留 5 min 左右,然后开启真空泵放掉溶剂,控制流速为 2~3 mL/min,使溶液呈滴状从小柱中滴出。取 0.5 L 水样通过 2 层中速定性滤纸过滤;滤液再分别用 0.45 μm 和 0.22 μm 的混合纤维素酯微孔滤膜过滤。将滤液通过活化好的 HLB 小柱,控制流速在 10 mL/min 左右。富集完成后,首先用 6 mL 去离子水清洗小柱,并用真空泵连续抽吸 2 min,抽干残余水分;然后用 $3 \times 2 \text{ mL}$ 甲醇分三次淋洗萃取柱,洗脱液收集于鸡心瓶中,最后将洗脱液自然风干用超纯水定容至 1 mL, 4°C 避光保存。

采集脱水污泥,用铝箔纸包裹带回试验室。取适量污泥称重后置于 -20°C 预冷冻 24 h,然后在 -60°C 冷冻干燥 48 h。研磨冷冻干燥后的污泥,过 200 目的筛网。称取 2.0 g 过筛后的污泥样品,放入 25 mL 具塞锥形瓶中,加入 10 mL 50% 的甲醇溶液 ($\text{pH} = 2$)。恒温振荡 15 min,超声 10 min,并将泥水混合物完全转移到玻璃离心管中,4 000 r/min 离心 5 min,转移上清液至 500 mL 棕色玻璃瓶中;用同等体积的 50% 甲醇溶液再次萃取 2 次,混合所有上清液,摇匀;用超纯水定容至 500 mL,使溶液中有有机相浓度小于 5%;并用 0.45 μm 的滤膜过滤,调节 pH 至 2.5,最后固相萃取滤液,方法同水样。

1.3 样品的分析检测

分析仪器:Agilent 1200 高效液相色谱仪(检测器:二极管阵列检测器,色谱柱:Eclipse XDB-C18, $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, 5 μm)。

分析条件:流动相为乙腈(A)和 0.1% 甲酸水(B),采用梯度洗脱为 0~11 min, 95%~30% B; 11~12 min, 95% B; 12~15 min, 95% B。流动相流速为 0.6 mL/min,柱温为 35°C ,进样量 20 μL ,检测波长为 254 nm(参比波长 286 nm)。

2 结果与讨论

2.1 进、出水中抗生素的含量

污水处理厂进水、出水和污泥中 6 种 β -内酰胺类抗生素的分布见图 1 所示。从图 1 中可以看出,6 种 β -内酰胺类抗生素在进水中均有检出。阿莫西林、盐酸普鲁卡因、头孢克洛、头孢曲松、头



图1 污水处理厂 β -内酰胺类抗生素的分布

(进、出水中抗生素浓度单位为 $\mu\text{g/L}$ 、污泥中抗生素浓度单位为 $\mu\text{g/g}$)

Fig.1 The distribution of β -Lactam Antibiotics in municipal treatment plant

(The units of antibiotics concentrations in influent and effluent were $\mu\text{g/L}$, in sludge were $\mu\text{g/g}$)

表 1 污水厂中 6 种 β -内酰胺类抗生素的总量和去除率(单位:/g·d⁻¹)Tab. 1 The total and removal rate of six kinds of β -Lactam Antibiotics in municipal treatment plant(unit: /g·d⁻¹)

抗生素	M_{in}	M_{out}	M_{sludge}	M_{deg}	降解率/%	吸附率/%	总去除率/%
阿莫西林	88.19	0.00	35.64	52.55	59.59	40.41	100.00
普鲁卡因	73.51	47.41	17.48	8.62	11.73	23.78	35.51
头孢克洛	55.50	33.03	8.23	14.24	25.67	14.83	40.50
头孢曲松	96.49	73.93	7.72	14.84	15.38	8.00	23.38
头孢噻肟	50.95	26.64	4.76	19.55	38.37	9.34	47.71
头孢唑啉	101.48	36.34	9.00	56.14	55.32	8.87	64.19
日总量	466.12	217.35	82.83	165.94	35.60	17.78	53.38

孢噻肟和头孢唑啉的浓度分别为 1.857 ~ 2.579 $\mu\text{g/L}$ 、1.639 ~ 1.982 $\mu\text{g/L}$ 、0.956 $\mu\text{g/L}$ ~ 2.210 $\mu\text{g/L}$ 、1.977 ~ 2.824 $\mu\text{g/L}$ 、1.057 ~ 1.433 $\mu\text{g/L}$ 和 1.937 ~ 2.967 $\mu\text{g/L}$ 。该结果与文献[6]报道的结果相似。出水中盐酸普鲁卡因、头孢克洛、头孢曲松、头孢噻肟和头孢唑啉均有检出,浓度含量依次为 1.512 ~ 1.988 $\mu\text{g/L}$ 、0.731 ~ 0.962 $\mu\text{g/L}$ 、1.097 ~ 1.314 $\mu\text{g/L}$ 、0.427 ~ 0.939 $\mu\text{g/L}$ 和 0.559 ~ 1.036 $\mu\text{g/L}$,其中阿莫西林未被检出,相应的平均去除率分别为:100%、34.8%、37.9%、22.0%、47.8%、63.2%。

阿莫西林基本母核为四元 β -内酰胺环并合五元氢化噻唑环,并且 β -内酰胺环中羰基和氮上的未共用电子对不能共轭,加上四元环的张力,造成 β -内酰胺环高度不稳定,因此阿莫西林的总去除率最高。头孢类抗生素母核为四元 β -内酰胺环并合六元氢化噻嗪环,并且六元环内双键与 β -内酰胺环中氮原子的未共用电子形成共轭,使 β -内酰胺环趋于稳定,因此头孢类抗生素总去除率较低。

抗生素结构中侧链的长度、取代基的位置与官能团不同是影响降解的主要因素^[7-8]。在这 6 种抗生素中,头孢曲松的分子量最大,侧链最长,故不易降解去除。头孢克洛结构中的氢化噻嗪环上有 1 个 -Cl 取代基,会降低其生物降解速率。辛醇-水分配系数(logKow)和吸附系数(K_d)直接影响化合物在污水中的水固相的分配^[9]。在这 6 种抗生素中,盐酸普鲁卡因的 logKow 最大但也小于 3。这表明,盐酸普鲁卡因亲水性较差,在污水厂中主要通过污泥吸附去除。

2.2 物料衡算

假定 β -内酰胺类抗生素在污水处理厂中主要的迁移途径为降解和污泥吸附,则应存在等式(1)的关系:

$$M_{in} - M_{out} = M_{deg} + M_{sludge} \quad (1)$$

式中 M_{in} - 每日进入污水厂的 β -内酰胺类抗生素总量, g; M_{out} - 每日排出污水厂的 β -内酰胺类抗生素总量, g; M_{deg} - 每日降解去除的 β -内酰胺类抗生素量, g; M_{sludge} - 每日随污泥排出的 β -内酰胺类抗生素量, g。

通过降解作用去除的抗生素总量为

$$M_{deg} = M_{in} - M_{out} - M_{sludge} \quad (2)$$

$$\text{降解率为} \quad \text{降解率}(\%) = \frac{M_{deg}}{M_{in}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{吸附率为} \quad \text{吸附率}(\%) = \frac{M_{sludge}}{M_{in}} \times 100 \quad (4)$$

根据对 β -内酰胺类抗生素日流量监测结果进行物料衡算,结果见表 1。

从表 1 可知,每天进入污水厂的 6 种 β -内酰胺类抗生素总量为 466.15 g,排出水厂的抗生素总量为 217.33 g,通过污泥吸附去除的总量是 82.84 g,即每天有 165.98 g β -内酰胺类抗生素降解作用而去除。总降解率为 35.60%,其中阿莫西林和头孢唑啉的降解率均超过 50%,而其他 4 种物质的降解率均低于 40%。总吸附率为 17.78%,其中阿莫西林的吸附率超过 40%,其它 5 种抗生素的吸附率均低于 25%。

物料衡算的结果与监测结果相近,这表明 β -内酰胺类抗生素在污水处理厂中的迁移途径为降解和吸附。

3 结论

1) β -内酰胺类抗生素在进水和出水中的含量分别为 0.956 ~ 2.967 $\mu\text{g/L}$ 、0 ~ 1.988 $\mu\text{g/L}$ 。阿莫西林的总去除率最高,为 100%。头孢唑啉次之,头孢曲松最低。

2) β -内酰胺类抗生素在污水处理厂的迁移途径主要为降解和污泥吸附。阿莫西林和头孢唑啉降解率均高于 50%。阿莫西林的吸附率最高,普鲁卡因次之。抗生素的总降解(下转第 71 页)

各类间的主要区别在于水质污染级别的不同或是主要污染因素的不同,结合各个监测站点以及污染源分布图可以得出:市中区总体水质质量较差,其主要原因是市区内人口以及工业企业密集分布,污染排放量大;任城区一些高污染排放企业周围水质较差外,其他地区水质良好,这与任城区河流分布较多是分不开的,污染物排放后会随河流流入湖泊,从而减轻了对地下水污染的影响。

参考文献:

- [1] 熊德琪. 环境系统模糊集分析理论与应用[M]. 大连:大连海事大学出版社,2001.
- [2] 马凤才. 项目环境影响模糊评价理论与应用研究

[D]. 北京:北京航空航天大学,2001.

- [3] 曾淦宁,吴国权,徐晓群. 多元聚类分析方法在杭州湾水质分析上的应用[J]. 浙江工业大学学报,2009(1):14-19.
- [4] 罗薇,邵秘华,周立新. 聚类分析功能在大连港水域环境质量评价中的应用[J]. 大连海事大学学报,2004(4):51-55.
- [5] 蔡瞳,徐惠,吴群. 土壤质量聚类分析—以封丘县为例[J]. 安徽农业科学,2008,36(25):10998-10999.
- [6] 顾洪博,张继杯. 不确定数据的聚类分析研究及应用[J]. 河北工程大学学报:自然科学版,2012,29(1):109-112.

(责任编辑 王利君)

(上接第58页)

于视景角度,初步构建出节点系统和整体视景框架。滨河景观带实现整体架构是一个多元多层次设计研究的结果,本文对汉中滨河带重要视景空间节点的选择和组织是一个较为前期且类型化的概念,笔者相信在此概念的指引下,个体景观元素会组成一个有活力的整体,以高品质的视景效果传达出汉中城市形象与文化内涵。

参考文献:

- [1] 周晓娟,彭锋. 论城市滨水区景观的塑造[J]. 规划师,2002(3):37-41.

- [2] 凯文·林奇. 城市意象[M]. 北京:华夏出版社,2001.
- [3] 日本土木学会. 滨水景观设计[M]. 孙逸增译. 大连:大连理工大学出版社,2002.
- [4] 梁中效. 汉中历史文化名城的资源与开发[J]. 汉中师范学院学报,2002(2):76-82.
- [5] 程亮. 标志性建筑的视景设计研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2008.
- [6] 王星. 城市地标系统的合理建构[D]. 重庆:重庆大学,2008.
- [7] 西蒙·贝尔. 景观的视觉设计要素[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2004.

(责任编辑 王利君)

(上接第66页)率为35.60%,总吸附率为17.78%,总去除率为53.38%。这表明,有接近50%的剩余残留量将随最终出水排出,因而需要增加对低去除率物质的研究。

参考文献:

- [1] 王冰,孙成,胡冠九. 环境中抗生素残留潜在危险及其研究进展[J]. 环境科学与技术,2007,30(3):108-112.
- [2] NIINA LINDQVIST, TUULA TUHKANEN, LEIF KRONBERG. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters[J]. Water Research, 2005, 39:2219-2228.
- [3] QIAN SUI, JUN HUANG, SHUBO DENG, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China[J]. Water Research, 2010, 44:417-426.

- [4] 叶计朋,邹世春,张干. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. 生态环境,2007,16(2):384-388.
- [5] 徐维海,张干,邹世春,等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J]. 环境科学,2007,28(8):1779-1783.
- [6] 刘锋,陶然,应光国,等. 抗生素的环境归宿与生态效应研究进展[J]. 生态学报,2010,30(16):4503-4519.
- [7] 罗晓,王婷. 固定化真菌处理土霉素废水的研究[J]. 河北科技大学学报. 2011,32(1):98-102.
- [8] 叶常明. 水中有机污染物的生物降解性与化学结构的关系[J]. 环境化学丛刊,1986,4(6):6-10.
- [9] 杨晓凡. 水环境中药物污染、检测及去除研究进展[J]. 水资源与保护,2012,28(2):1-7.

(责任编辑 刘存英)