典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋

甘秀梅[1], 严清[1,2], 高旭[1,3*], 张怡昕[1], 訾成方[1], 彭绪亚[1], 郭劲松[1]

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆师范大学地理科学与旅游学院, 重庆 400047; 3. 重庆水务集团股份有限公司, 重庆 400015)

摘要: 采用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱(SPE-HPLC-MS/MS)法调查研究了 10 种典型抗生素药物在中国西南地区某污水处理厂中的含量水平、去除特点及其行为特征. 结果表明,10 种目标抗生素均能在污水中检出,其浓度水平在 ng·L^{-1} ~ μg·L^{-1}之间; 在脱水污泥样中同样能检测出目标抗生素的残留,含量范围在(0.92 ± 0.18) ~ (466.76 ± 77.46) ng·g^{-1}之间,浓度最高的是阿奇霉素(以干重计,466.76 ng·g^{-1}). 目标抗生素在进水和出水中的总质量负荷分别为 1.94 mg·(d·person)$^{-1}$和 807.17 μg·(d·person)$^{-1}$. 质量平衡分析结果表明,生物转化或降解是其主要去除机制,对于喹诺酮类抗生素和阿奇霉素,污泥吸附也是相关的去除途径之一(污泥吸附占进水负荷的 9.35% ~ 26.96%).

关键词: 污水处理厂; 抗生素; 污泥吸附; 质量平衡分析; 去除率

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2014)05-1817-07 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.2014.05.026

Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China

GAN Xiu-mei[1], YAN Qing[1,2], GAO Xu[1,3], ZHANG Yi-xin[1], ZI Cheng-fang[1], PENG Xu-ya[1], GUO Jin-song[1]

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. College of Geography Science and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China; 3. Chongqing Water Group, Chongqing 400015, China)

Abstract: The occurrence and fate of ten antibiotics were investigated in a municipal wastewater treatment plant in Southwest China. Antibiotics were identified and quantified using high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry after solid-phase extraction. The results showed that 10 antibiotics were present in wastewater, in concentrations ranging from ng·L^{-1} to μg·L^{-1}. All of the target antibiotics were also detected in sludge with concentrations ranging from (0.92 ± 0.18) to (466.76 ± 77.46) ng·g^{-1}, with azithromycin having the highest concentration (466.76 ng·g^{-1} dry weight). Mass balance analysis showed that biotransformation/biodegradation was the main removal mechanism for the selected antibiotics, and sorption onto sludge was a relevant removal pathway for quinolone antibiotics, and azithromycin, which accounted for 9.35% to 26.96% of the initial loadings.

Key words: wastewater treatment plant; antibiotics; sludge sorption; mass balance analysis; removal efficiency

水环境中药物活性组分主要来源于城市生活污水、动物养殖场废水、医院污水、制药厂废水等[1]. 近年来,由于人类对抗生素的过分使用甚至滥用,在水体、沉积物、土壤等各种环境介质中不断检测出抗生素的残留,抗生素成为环境中重要的新型污染物[2]. 虽然这些化合物的暴露浓度通常相对较低(ng·L^{-1} ~ μg·L^{-1})[3],但由于其本身具有较强的持久性、生物反应活性及难生物降解性等特点,因此可以对人类和水生、陆生生物产生长期性的潜在危害. 更为严重的是,这些低浓度抗生素药物相当一部分不能被人体或动物直接代谢或转化,而是通过尿液和粪便的排泄进入到生活污水,对细菌微生物能够产生持久性的选择性压力,使其逐渐具有抗药性特征,这类抗药性菌群的快速演变和散播,将会对人类和其它生物的健康和安全造成难以预计的威胁,因此环境中抗生素的污染问题引起了各国学者的广泛关注[4,5].

污水处理厂是阻止抗生素进入环境的最后屏障[6,7],但是,传统的污水处理厂处理工艺主要是消除或减少常规的污染物,如 COD、BOD、氮磷等营养物质,并没有特别针对抗生素的去除工序,因此不能完全去除污水中残留的微量抗生素类污染物[8~10]. 许多研究表明污水处理厂出水的排放是水

收稿日期: 2013-09-06; 修订日期: 2013-11-06
基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B09); 重庆市科学技术委员会项目(CSTA2012JJA0775)
作者简介: 甘秀梅(1988 ~),女,硕士,主要研究方向为水污染控制与资源化利用,E-mail: 20121702095@cqu.edu.cn
* 通讯联系人,E-mail: hughgao@outlook.com; qyan2005@hotmail.com

环境中抗生素的一个重要来源[11~13]，因此，研究抗生素在城市污水处理过程中的行为和归趋，能更好地评价其对抗生素的去除效果，同时可促进城市污水中抗生素类药物的减量化技术的开发. 欧美等发达国家已经关注并广泛开展微量抗生素在污水处理厂内的分布行为和去除途径的研究，而发展中国家在这方面的研究还很欠缺，我国水环境中抗生素污染问题的调查研究还属起步阶段，中国地域大，气候与地形条件各异，各地区用药习惯存在差异，而至今没有形成有组织的系统研究，缺少对水环境药物问题的全面调查评价，仅有的几例研究主要集中在北京、上海、香港、珠三角[2,9,10,14,15]，而在广大的西南地区，相关的研究还鲜见报道.

目前大多数研究着重于水环境中的抗生素，而对于复杂的固体环境介质(如污水厂污泥)，由于检测分析方法的繁琐，相关的研究较少. 然而，对于某些抗生素，污泥吸附也可能是其重要的水相去除途径之一[16~18]，通过污泥吸附作用去除的污水中的抗生素并没有改变其分子结构，只是从液相转移到了固体污泥中. 当这些污泥作为肥料或土壤改良剂施用于土壤作物时，这些化合物很有可能通过地表径流、渗滤作用、扩散迁移和重新吸附分配作用转移到土壤中，从而在土壤甚至是地下水中进行分布扩散，抗生素对环境的影响并没有得到根本的降低，因此对污水厂污泥中残留的抗生素的检测分析亦具有重要的现实意义. 目前的研究主要是通过污水厂进出水中抗生素的浓度变化来考察污水厂对抗生素的去除效果，通过前述分析可知，不能简单地用抗生素的水相去除效果来评估污水处理厂对抗生素 的降解效果.

基于上述分析，参照抗生素在我国的使用量和范围、走访研究区域各大药房以及在查阅了大量文献的基础上，选取 10 种典型抗生素(包括喹诺酮类、大环内酯类和磺胺类抗生素)作为研究分析对象，调查了其在西南地区某污水厂中的浓度水平、环境行为和归趋，同时检测分析了其在脱水污泥样中的含量水平. 最后，利用质量平衡分析的方法进一步探讨典型抗生素的潜在去除机制. 该研究旨在掌握抗生素在污水处理工艺中的去除规律和分布行为，为评价其潜在的危害性提供科学依据，同时为揭示环境中抗生素的来源以及将来的工艺改造提供理论基础和技术支持.

1 材料与方法

1.1 化学试剂

标准品阿奇霉素(azithromycin，AZM)、红霉素(erythromycin，ERY)、罗红霉素(roxithromycin，ROX)均购自美国 Sigma-Aldrich 公司；莫西沙星(moxifloxacin，MOX)购自欧洲 European Pharmacopeia 公司；诺氟沙星(norfloxacin，NOR)、氧氟沙星(ofloxacin，OFX)、磺胺嘧啶(sulfadiazine，SDZ)、磺胺甲嘧啶(sulfamethazine，SM1)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole，SMZ)、甲氧苄氨嘧啶(trimethoprim，TMP)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司；内标物标准品西玛通(simetone，SMT)、咖啡因-^{13}C($caffeine-^{13}C_3$，$CF-^{13}C$)、分别购自美国 Accustandard 与美国 Sigma-Aldrich 公司. 甲醇、甲酸、醋酸铵均为色谱纯(Merck 公司)；水为超纯水(Milli-Q 超纯水系统，美国 Millipore 公司). 固相萃取柱(Oasis HLB，500 mg/6 mL)购自 Waters 公司. 1 μm 玻璃纤维滤纸与 0.45 μm 尼龙滤膜分别购自 Whatman 和 Millipore 公司. 所有药品都是优级纯(>90%).

标准储备液和标准工作液的配制：分别称取 25.00 mg 标准品，用甲醇溶解并定容于 50 mL 棕色容量瓶中，配制成 500 $mg\cdot L^{-1}$ 的标准储备液，于 -20℃ 下保存. 脱水红霉素溶液(ERY-H_2O)由 ERY 标准溶液制备：向 ERY 标准溶液中加入适量 3 $mol\cdot L^{-1}$ 的硫酸调节 pH 至 3.0，室温下振荡 4 h，用质谱仪检测残留的红霉素及其代谢产物来验证反应的完全性，然后用稀 NaOH 溶液调节 pH 至 6.0，定容，于 4℃ 下保存. 实验时，根据需要配制各种浓度的工作标准溶液，于 4℃ 下保存.

1.2 样品采集

2012 年 11 月 ~2013 年 1 月期间，每隔一周采一次样，共计 4 次，每次取两个平行样. 根据污水处理流程，按污水厂水力停留时间采集进水和消毒出水，每个样品采集量为 500 mL，加入适量 NaN_3(0.5 $g\cdot L^{-1}$)以抑制微生物作用，样品采集后装在棕色玻璃瓶中，冷藏运回实验室进行测定. 同时采集脱水污泥样品，采样方式为 12 h 内，每 3 h 采集 1 次的混合样(每次采集的量相等)，污泥样品用锡箔纸包裹，冷冻干燥后保存于 -20℃ 冰柜中备用. 污水厂工艺流程图及样品采集点如图 1 所示. 该污水厂服务人口为 154 万人，处理市政废水达 60 万 $m^3\cdot d^{-1}$. 污水处理过程包括预处理(去除颗粒物质等)、沉砂池、曝气池(CASS 反应池，该曝气池由串联的厌氧池、缺氧池和好氧池组成，主要进行氮、磷的同步去除)、二沉池、回流污泥(部分活性污泥从好氧池

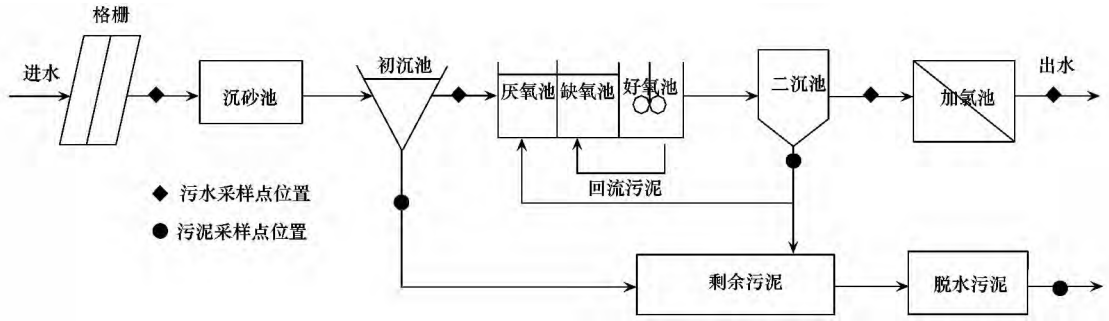

图 1　污水厂流程图及采样点位置示意

Fig. 1　Schematic diagram of the WWTP and the sampling site locations

回流到缺氧池)、加氯消毒、出水.

1.3　分析方法的建立

污水和污泥样中 10 种典型抗生素的分析程序采用改进的 EPA 法(1694USEPA,2007)进行. 水样用固相萃取法(solid phase extraction,SPE)提取和净化. 污泥样用超声波技术提取,再用 SPE 法净化.

LC-MS 分析条件: Agilent Zorbax Eclipse XRD C18 液相色谱柱(150 mm × 3.0 mm, 3.5μm),柱前接 Agilent C18(4 mm × 3.0 mm)预柱. 采用正电离源(ESI +)进行检测. 流速 0.25 mL·min^{-1},进样量 10μL,柱温 30℃. 流动相 A 为 5 mmol·L^{-1}醋酸铵和 0.1% 甲酸混合溶液,流动相 B 为甲醇. 梯度洗脱程序: 0 ~ 22 min, 30% ~ 90% B; 22 ~ 23 min,90% B; 23 ~ 24 min,90% ~ 30% B. 每个梯度完成后平衡 8 min. 质谱采用电喷雾正电离源(ESI +),干燥气温度 350℃,干燥气流速 10 L·min^{-1},毛细管电压 4 500 V,MS 与 MS2(四极杆)温度均为 100℃,扫描模式为多重反应监测(MRM).

通过对目标抗生素的混合标样进行扫描,确定了目标抗生素的特征离子和定量离子,以及它们的出峰保留时间(2.2min ~ 17.1min 之间),以对实际水样中的目标物质进行定量与定性分析(表 1).

表 1　目标抗生素及内标物的质谱多反应离子检测对

Table 1　MRM of Selected antibiotics and internal standards in this study

化合物	类别	分子式	内标物	MRM(定量)	MRM(定性)
MOX	喹诺酮类	$C_{21}H_{24}FN_3O_4$	SMT	402.2 > 384.2	402.3 > 363.9
NOR		$C_{16}H_{18}FN_3O_3$	CF-13C	320.2 > 302.2	320.2 > 276.0
OFX		$C_{18}H_{20}O_4N_3F$	CF-13C	362.2 > 318.3	362.2 > 261.2
AZM	大环内酯类	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$	SMT	749.6 > 115.9	749.5 > 82.8
ERY		$C_{37}H_{67}NO_{13}$	SMT	716.5 > 158.0	716.5 > 558.1
ROX		$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$	SMT	837.5 > 158.1	837.4 > 679.4
SDZ	磺胺类	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$	CF-^{13}C	251.1 > 156.0	251.1 > 107.8
SM1		$C_{12}H_{14}N_4O_2S$	CF-^{13}C	279.1 > 186.0	279.1 > 124.1
SMZ		$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	SMT	254.1 > 108.0	254.0 > 156.0
TMP	内标物	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	CF-^{13}C	291.2 > 123.0	291.1 > 110.1
SMT		$C_8H_{15}N_5O$		198.2 > 100.1	198.2 > 68.1
CF-^{13}C		$^{13}C_3C_5H_{10}N_4O_2$		198.1 > 140.1	

1.4　质量平衡分析

每种典型抗生素的平均质量流量通过方程式(1)和(2)计算:

$$M_{污水} = Q \times c_{污水} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$M_{污泥} = P_{污泥} \times c_{污泥} \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中,$M_{污水}$、$M_{污泥}$分别为抗生素在污水相和污泥相的质量流量,g·d^{-1}; $c_{污水}$、$c_{污泥}$分别为在污水和污泥中测得的抗生素浓度,ng·L^{-1}、ng·g^{-1}; Q、$P_{污泥}$分别为污水流速和污泥产率,m^3·d^{-1},kg·d^{-1}.

典型抗生素在污水处理过程中的总体去除效率计算式为:

$$R_{总} = (c_{进水} \times Q) - (c_{进水} \times Q + c_{污泥} \times P_{污泥}) / (c_{进水} \times Q) \quad (3)$$

水相去除率为:

$$R_{水}(\%) = \frac{c_{进水} \times Q - c_{出水} \times Q}{c_{进水} \times Q} \times 100 \quad (4)$$

式中,$c_{进水}$、$c_{出水}$、$c_{污泥}$分别为测定的进水(ng·L^{-1})、出水(ng·L^{-1})、污泥中(ng·g^{-1})抗生素浓度.

每种抗生素的人均日质量负荷 L_i 通过下列公式来计算，

$$L_i = (c_{进水} \times Q) / 服务人口数 \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 定量与方法的验证

抗生素采用内标法定量(此法可显著消除基质效应的影响). 用 Milli-Q 水来制备浓度为 0.1 ~ 800 μg·L^{-1}系列的抗生素混合标准溶液(内标物的质量浓度固定在 20 μg·L^{-1})，在上述色谱质谱条件下进样，以各分析物和内标物定量离子对的峰面积之比进行定量，得到 21 种 PhACs 分析物的线性范围和线性相关系数(r^2 均大于 0.99). 分别在自来水、污水厂进水、出水与污泥样品中进行加标回收实验来考察方法的回收率和重现性，回收率分别在 66.4% ~ 114.9%、66.0% ~ 131.9%、64.5% ~ 111.9% 和 54.0% ~ 107.4% 之间，相对标准偏差小于 14%.

通过重复进样 10 ~ 100 ng·mL^{-1}标准液来检测仪器分析的准确度和精密度. 典型抗生素的日内和日间精密度分别在 3% ~ 15% 和 5% ~ 18% 之间，以信噪比≥10 时各典型抗生素的浓度为方法定量限(LOQs)，地表水、进水、出水、污泥样中典型抗生素的 LOQs 分别在 0.03 ~ 4.0 ng·L^{-1}、1.0 ~ 17.5 ng·L^{-1}、0.5 ~ 5.0 ng·L^{-1} 和 0.4 ~ 3.3 μg·kg^{-1} 之间.

2.2 污水及脱水污泥中典型抗生素的浓度

采样期间污水厂平均流量为600 000 m^3·d^{-1}，年均污泥产量(以干重计)约1 256 000 kg. 表 2 列出了进水、消毒出水及脱水污泥中 10 种典型抗生素的浓度.

表 2 进水、消毒出水及脱水污泥中 10 种典型抗生素的平均浓度

Table 2 Average concentrations of the 10 selected antibiotics in influent, disinfection effluent and dewatered sludge

药物	化合物	栅后进水 /ng·L^{-1}	初沉池出水 /ng·L^{-1}	二沉池出水 /ng·L^{-1}	消毒池出水 /ng·L^{-1}	初沉池污泥 /μg·kg^{-1}	二沉池污泥 /μg·kg^{-1}	脱水污泥 /μg·kg^{-1}
喹诺酮类	MOX	19.91 ± 7.38	18.68 ± 0.97	6.90 ± 1.03	6.62 ± 0.91	14.60 ± 2.10	17.50 ± 1.02	16.05 ± 1.11
	NOR	203.01 ± 16.10	151.80 ± 18.10	29.60 ± 5.60	30.40 ± 3.80	76.00 ± 7.50	139.71 ± 49.90	107.84 ± 39.81
	OFX	345.90 ± 59.40	272.60 ± 36.10	101.70 ± 5.20	57.90 ± 18.41	138.82 ± 44.73	170.16 ± 72.02	154.47 ± 51.68
大环内酯类	AZM	362.52 ± 21.71	262.81 ± 14.80	88.62 ± 25.31	81.52 ± 23.81	383.81 ± 21.80	549.71 ± 86.11	466.76 ± 77.46
	ERY	254.24 ± 15.36	257.92 ± 24.01	145.40 ± 14.81	153.01 ± 16.50	12.72 ± 2.61	4.61 ± 0.80	8.64 ± 3.72
	ROX	404.01 ± 34.22	385.71 ± 44.80	307.03 ± 36.11	347.52 ± 35.41	56.04 ± 6.61	31.62 ± 6.90	43.78 ± 8.43
磺胺类	SDZ	229.89 ± 22.50	209.70 ± 14.91	164.11 ± 25.52	155.03 ± 25.61	2.61 ± 0.41	4.62 ± 1.23	3.57 ± 0.99
	SM1	150.21 ± 20.14	127.23 ± 25.01	39.80 ± 7.61	39.90 ± 6.52	0.81 ± 0.11	1.12 ± 0.21	0.92 ± 0.18
	SMZ	2 935.40 ± 327.61	1 806.31 ± 165.20	1 173.61 ± 90.03	1 147.90 ± 65.11	1.80 ± 0.81	17.20 ± 4.12	9.51 ± 5.31
	TMP	77.37 ± 22.72	81.50 ± 2.81	47.31 ± 11.70	56.20 ± 17.22	13.61 ± 1.03	3.10 ± 1.61	8.32 ± 3.11

从表 2 可看出，污水厂进水、消毒出水以及脱水污泥中所有目标抗生素的浓度范围分别在(19.91 ± 7.38) ~ (2 935.40 ± 327.61) ng·L^{-1}、(6.62 ± 0.91) ~ (1 147.90 ± 65.11) ng·L^{-1}和(0.92 ± 0.18) ~ (466.76 ± 77.46) μg·kg^{-1}之间. 10 种典型抗生素均可在污泥样中检测到，脱水污泥吸附的目标抗生素质量负荷为 103 g·d^{-1}，仅占进水中目标抗生素总质量负荷的 3.42%. SMZ 在不同污泥中均表现出低浓度(在初沉池污泥、二沉池污泥及脱水污泥中浓度分别为 1.80、17.20 和 9.51 μg·kg^{-1})，这与已有的研究结果一致[12,17~19]；另外，SDZ 在各污泥样中也能检测到，分别为 2.61、4.62 和 3.57 μg·kg^{-1}；SM1 也同样存在于污泥中，但其浓度相当低(0.81 ~ 1.12 μg·kg^{-1}). 该研究中，AZM 表现出最高的污泥吸附量(466.76 μg·kg^{-1}，污泥吸附去除率为 26.96%)，这一结果与瑞士[19]及西班牙[20]等其他国家的研究结果类似.

2.3 质量平衡分析

利用质量平衡分析的方法分析典型抗生素在污水处理厂中的潜在去除机制. 所有抗生素在进水中的总日质量负荷为2 989 g·d^{-1}；在出水中的总日质量负荷为1 243 g·d^{-1}(由于出水悬浮固体浓度相对较低，所以其对目标抗生素的吸附量可以忽略不计)；在脱水污泥中的总日质量负荷为 103 g·d^{-1}，其中喹诺酮类和大环内酯类是污泥中主要的残留抗生素，分别占脱水污泥中目标抗生素含量的 34% 和 63%. Göbel 等[17]的研究表明，污泥吸附是去除水相中的喹诺酮类抗生素的主要去除途径.

污泥样中检测到低浓度的 SMZ(9.5 μg·kg^{-1})；其他相关研究中也发现了污水厂污泥中存在低浓度的磺胺类抗生素，Göbel 等[17]检测了污水厂污泥中不同磺胺类抗生素的含量水平，发现活性污泥中检测到的 SMZ 和 TMP 平均浓度(以干重计)分别为 68 μg·kg^{-1}和 41 μg·kg^{-1}，他们在德国和瑞士地区的污

泥中也发现低浓度的 SMZ 和 TMP[12]; Nieto 等[21]只在少数污泥样中发现 SMZ、SM1 和 TMP 的存在,且通常低于 LOQs; 同时 Golet 等[19]的报告指出,对于磺胺类抗生素,污泥吸附作用可以忽略,生物转化或降解是其主要的去除机制.

磺胺类抗生素在 pH 为 7 左右的污水中,通常呈电中性或电负性,且 $\lg K_{ow}$ 值较低(<2.5,高亲水性化合物) ,因此,由于与活性污泥(由带负电荷的胶粒组成,故通常显电负性) 间的静电斥力,污泥对其吸附能力很弱. 相反的,喹诺酮类抗生素和阿奇霉素 AZM 的分子结构中,由于分别含有带正电荷的氮原子和二甲氨基组,可与带负电的污泥之间发生静电交互作用,因此在污泥中的浓度也相对较高.

另外,在质量平衡计算过程中,根据污水厂实际处理水量和排泥量等数据,利用方程式(1) 和(2) 计算了目标抗生素在进水、出水中的质量负荷以及污泥吸附的量,对抗生素污染物的迁移转化分配比例作图 2. 其中显示了在进水日质量负荷基础上随出水和脱水污泥排出的目标抗生素的质量负荷. 利用方程式(3) 和(4) 分别计算目标抗生素在污水处理过程中的总体去除效率及在水相去除效率,可以看出,ROX 的 $R_{总}$ 低于 20%; NOR、OFX、SM1 和 SMZ 表现出很高的 $R_{总}$,分别为 73.92%、73.90%、73.34%和 60.83%,且在污泥中几乎没有残留,表明这 4 种抗生素主要是通过生物降解过程去除的,这一结果与文献[22 ~ 24]的研究结果相似; AZM 和 MOX 也表现出相对较高的去除率,分别为 50.55%和 50.15%; 其他抗生素的 $R_{总}$ 在 29.77% ~ 39.11%之间,ERY、SDZ 和 TMP 的污泥吸附量几乎为 0,且 $R_{总}$ 去除率低于 40%; AZM 表现出最高的污泥吸附量. 实验结果表明,对于喹诺酮类抗生素和 AZM,污泥吸附是其去除的相关途径之一,这与文献[19]的研究结果一致.

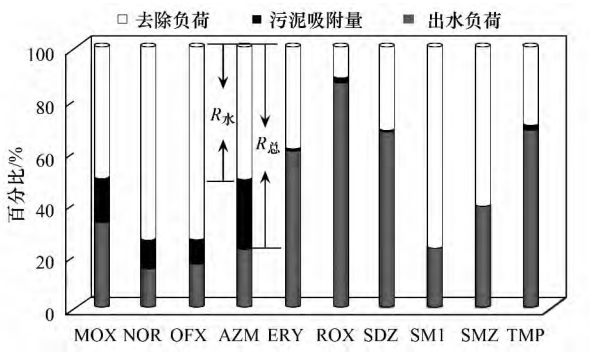

图 2　目标 PhACs 的质量平衡分析

Fig. 2　Mass balances for the detected antibiotics

假设不同地区的抗生素残留物质进入污水处理厂前的衰减量相同,利用方程式(5) 分别计算目标抗生素的人均日质量负荷. 污水厂进水中目标抗生素的质量负荷,在一定程度上可以反映服务地区目标抗生素的使用量,而出水中目标抗生素的质量负荷,可以反映受纳水环境中的抗生素污染水平. 该污水厂中所有目标抗生素日质量负荷为 1.94 mg·(d·person) $^{-1}$; 以污水厂出水浓度为基准,受纳水环境中人均日质量负荷为 807.17 μg·(d·person) $^{-1}$. 该污水厂与其他地区、国家污水厂进出水中目标抗生素人均日质量负荷的比较见表 3.

表 3　重庆及世界其他地区污水厂进出水中目标抗生素的人均日质量负荷/μg·(d·person) $^{-1}$

Table 3　Average daily mass flows of target PhACs in influents and effluents in Chongqing and other locations around the world/μg·(d·person) $^{-1}$

地点		喹诺酮类			大环内酯类			磺胺类				文献
		MOX	NOR	OFX	AZM	ERY-H_2O	ROX	SDZ	SM1	SMZ	TMP	
本研究	进水	5.81	79.08	134.77	141.20	99.05	157.39	89.57	58.53	1 144	30.14	本研究
	出水	2.55	11.83	22.57	31.80	59.61	135.41	60.38	15.53	447	20.49	
香港 Stanley	进水		27.53	75.75	14.15	45.75	78.50	48.18	1.50	65.75		[25]
	出水		12.13	19.02	5.24	15.77	43.56	0.54	n. d	16.78		
中国广州	进水			1 112				1 030		1 582		[26]
	出水			148				n. d		n. d		
澳大利亚 Brisbane	进水		34			n. d	n. d			72	68	[27]
	出水		5			n. d	n. d			54	10	
美国 Two STPs,Wisconsin	进水		n. d[1)]			497	n. d		310	381	468	[28]
	出水		n. d			164	n. d		n. d	78.10	289	
瑞士 Kloten-Opfik	进水		152	n. d								[19]
	出水		27	n. d								
西班牙 Castellon dela Plana	进水	n. d	54.32	103.21		n. d	n. d		n. d	61.13	13.62	[20]
	出水	21.71	17.69	59.77		10.87	n. d		n. d	6.83	12.19	
意大利 Six STPs	进水			360		n. d				65		[29]
	出水			233		5				10		
瑞典 Stockinolm and Kalmar	进水		274	689		n. d			n. d	302	1 039	[30]
	出水		15.68	108		n. d			n. d	n. d	898	

1) "n. d"表示未检测到

从表3可看出,本研究中,SMZ拥有最高的负荷水平[进水: 1 144 μg·(d·person)$^{-1}$,出水: 447 μg·(d·person)$^{-1}$],分别是美国[28]的3倍和6倍[进水: 381 μg·(d·person)$^{-1}$,出水: 78.10 μg·(d·person)$^{-1}$]. 进水中NOR[79.08 μg·(d·person)$^{-1}$]和OFX[134.77 μg·(d·person)$^{-1}$]的负荷水平,分别约是香港[25][27.53 μg·(d·person)$^{-1}$]的3倍和2倍,且均高于其他发达国家的平均值[NOR,澳大利亚[27] 34 μg·(d·person)$^{-1}$、美国[28]未检测到; OFX,欧洲瑞士[19]未检测到、西班牙[20] 103.21 μg·(d·person)$^{-1}$]; TMP的进出水负荷水平[进水: 30.14 μg·(d·person)$^{-1}$、出水: 20.49 μg·(d·person)$^{-1}$]均明显低于其他发达国家[美国[28]进水: 468 μg·(d·person)$^{-1}$、出水: 289 μg·(d·person)$^{-1}$,瑞士[19]进水: 1 039 μg·(d·person)$^{-1}$、出水: 898 μg·(d·person)$^{-1}$],除了西班牙[20][进水: 13.62 μg·(d·person)$^{-1}$,出水: 12.19 μg·(d·person)$^{-1}$]; 另外,作为新一代有着更大副作用的磺胺类抗生素药物MOX,在进水和出水中均能检测到[进水: 7.04 μg·(d·person)$^{-1}$、出水: 2.55 μg·(d·person)$^{-1}$],且明显低于西班牙[20][进水未检测到,出水: 21.71 μg·(d·person)$^{-1}$]; 其他磺胺类和大环内酯类抗生素的负荷水平普遍高于其他国家[28,29]; SDZ的负荷水平在其他国家还未见报道.

3 结论

(1) 污水处理厂并不能完全去除进水中所含有的抗生素,出水和污泥中均可检测到10种目标抗生素. 其中,ERY-H_2O(153.01 ng·L^{-1})、ROX(347.52 ng·L^{-1})、SDZ(155.03 ng·L^{-1})和SMZ(1.15 μg·L^{-1})是出水中检测到的主要抗生素.

(2) 质量平衡分析结果显示,目标抗生素主要通过生物转化或降解作用去除,污泥吸附是喹诺酮类抗生素以及大环内酯类抗生素AZM从水相中去除的相关途径之一(占进水负荷的9.35% ~ 26.96%).

(3) 目标抗生素人均日质量负荷为1.94 mg·(d·person)$^{-1}$,受纳水体中人均日质量负荷为807.17 μg·(d·person)$^{-1}$,其中SMZ出水负荷达447 μg·(d·person)$^{-1}$.

(4) 总之,本实验的研究结果可以加强人们对污水处理厂中抗生素的行为、归趋和转输途径的理解,为进一步研究抗生素的去除机制及控制途径提供依据,同时可促进城市污水中抗生素的减量化技术的开发.

参考文献:

[1] 温智皓,段艳平,孟祥周,等. 城市污水处理厂及其受纳水体中5种典型PPCPs的赋存特征和生态风险[J]. 环境科学,2013,**34**(3): 927-932.

[2] Leung H W, Minh T B, Murphy M B, *et al*. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China [J]. Environment International, 2012, **42**(1): 1-9.

[3] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, **107**(6): 907-938.

[4] Buser H R, Poiger T, Müeller M D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake [J]. Environment Science & Technology, 1998, **32**(22): 3449-3456.

[5] Ternes T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers [J]. Water Research, 1998, **32**(11): 3245-3260.

[6] Al-Rifai J H, Khabbaz H, Schäfer A I. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems [J]. Separation and Purification Technology, 2011, **77**(1): 60-67.

[7] Yang X, Flowers R C, Weinberg H S, *et al*. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant [J]. Water Research, 2011, **45**(16): 5218-5228.

[8] Santos J L, Aparicio I, Alonso E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain) [J]. Environment International, 2007, **33**(4): 596-601.

[9] Gulkowska A, Leung H W, So M K, *et al*. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China [J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 395-403.

[10] 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.

[11] Ziylan A, Ince N H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **187**(1-3): 24-36.

[12] Göbel A, McArdell C S, Joss A, *et al*. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. Science of the Total Environment, 2007, **372**(11): 361-371.

[13] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the

quality of receiving waters [J]. Water Research, 2009, **43**(2-3): 363-380.

[14] **徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. 环境科学,** 2006, **27**(12): 2458-2462.

[15] Gao L H, Shi Y L, Li W H, *et al*. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2012, **86**(6): 665-671.

[16] Jelic A, Fatone F, Di Fabio S, *et al*. Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment [J]. Science of the Total Environment, 2012, **433**(1): 352-361.

[17] Göbel l A, Thomsen A, McArdell C S, *et al*. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(11): 3981-3989.

[18] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al*. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **452**(1): 365-376.

[19] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(17): 3645-3651.

[20] Gracia-Lor E, Sancho J V, Serrano R, *et al*. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia [J]. Chemosphere, 2012, **87**(5): 453-462.

[21] Nieto A, Borrull F, Pocurull E, *et al*. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in sewage sludge [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, **29**(7): 1484-1489.

[22] Gomez M J, Martinez Bueno M J, Lacorte S, *et al*. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast [J]. Chemosphere, 2007, **66**(6): 993-1002.

[23] Zorita S, Martensson L, Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(8): 2760-2770.

[24] Behera S K, Kim H W, Oh J E, *et al*. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea [J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(20): 4351-4360.

[25] Li B, Zhang T. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants [J]. Chemosphere, 2011, **83**(9): 1284-1289.

[26] Peng X, Wang Z, Kuang W, *et al*. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China [J]. Science of the Total Environment, 2006, **371**(1-3): 314-322.

[27] Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling [J]. Water Research, 2007, **41**(18): 4164-4176.

[28] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA [J]. Science of the Total Environment, 2006, **361**(1-3): 196-207.

[29] Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, *et al*. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(1): 357-363.

[30] Lindberg R H, Wennberg P, Johansson M I, *et al*. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(10): 3421-3429.