

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

徐维海^{1,2,3}, 张干^{1*}, 邹世春², 李向东³, 李平¹, 胡朝晖¹, 李军¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 3. 香港理工大学土木与结构工程学系, 香港)

摘要:采用固相萃取、液相色谱/串联质谱(LC-MS/MS)法研究了 8 种常用抗生素(包括喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类和氯霉素)在城市污水处理厂中的含量水平、去除特点及其行为特征. 结果显示, 药物的检出率和含量水平均高于美国及欧洲等国家. 氧氟沙星、诺氟沙星、红霉素(脱水)、罗红霉素和磺胺甲噁唑 5 种抗生素在 4 家污水厂(香港 2 家, 广州 2 家)中都有检出, 进水和出水中的含量范围分别在 $16 \sim 1\,987 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16 \sim 2\,054 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. 其它 3 种抗生素仅在某些污水厂中有检出. 抗生素在污水处理厂中不能被完全去除, 最高去除率为 81%. 5 种高检出率药物在污水厂中每日的环境排放量(包括污水和污泥中含量)在 $0.5 \sim 828 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间. 计算结果表明, 广州和香港地区的每人日消费量有较大差异, 广州地区要明显高于香港地区, 特别是大环内酯类药物.

关键词: 抗生素; 污水处理厂; 香港; 广州

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1779-05

Occurrence, Distribution and Fate of Antibiotics in Sewage Treatment Plants

XU Wei-hai^{1,2,3}, ZHANG Gan¹, ZOU Shi-chun², LI Xiang-dong³, LI Ping¹, HU Zhao-hui¹, LI Jun¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 3. Department of Civil and Structural Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: Occurrence and distribution of eight selected antibiotics were screened at four sewage treatment plants (STPs). Individual concentrations in raw influent and final effluent from the four STPs ranged from 16 to $1\,987 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and from 16 to $2\,054 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The other analytes were only detected in a few samples with lower concentrations. Antibiotics can not be removed completely at the four STPs with the highest removal efficiency reaching to 81%. Remarkable differences of the daily environmental loads (the sum of the amount in the final effluent and sludge) of the five most frequently detected compounds at the four STPs were found with mass data ranging from 0.5 to 828 g. The daily consumption per person in the charged area of selected STPs showed that more compounds, especially the erythromycin- H_2O , were consumed each day in Guangzhou than in Hong Kong.

Key words: antibiotics; sewage treatment plants(STPs); Hong Kong; Guangzhou

在人们生活及生产中, 抗生素类药物被广泛应用, 并且存在滥用和非法使用的问题. 滥用抗生素导致抗药性健康风险已是人类的共识. 大量抗生素最终进入环境并成为环境中新型的重要污染物之一. 目前在许多国家的河流中已经有高含量的检出^[1~3], 甚至在地下水中也检测到抗生素的存在^[4]. 抗生素类药物进入环境最重要的途径是经过城市污水处理厂. 近年来, 抗生素在城市污水厂中的行为特征已经成为国外研究热点^[5,6]. 许多研究表明, 污水处理厂并不能完全去除抗生素类药物^[7]. 此外, 关于不同的抗生素类药物在城市污水厂中存在、去除机制及其环境命运等问题还不清楚. 在我国, 还未见此方面的研究报道. 本文研究了 8 种常用的抗生素在 4 家(珠三角地区)污水厂中的含量水平、消除特点

及环境排放量. 该研究将有助于科学地评价环境中残留抗生素的危害性, 以期为揭示抗生素类药物在珠江三角洲亚热带地表水环境中的来源、污染现状和进一步的研究提供帮助.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究所选择的 4 家污水厂, 其中 2 家位于香港(分别编号为 HK-1 和 HK-2), 2 家位于广州(分别

收稿日期: 2006-09-26; 修订日期: 2006-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40672212); 广东省自然科学基金重点项目(04101183); 香港理工大学基金项目(PolyU A-PF64); 广东省自然科学基金项目(06023093)

作者简介: 徐维海(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境中的药物污染, E-mail: whxu2002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhanggan@gig.ac.cn

编号为 GZ-1 和 GZ-2). 香港的 2 家污水厂分别位于大浦(HK-1)和九龙塘(HK-2), 主要处理生活污水. HK-1 为二级处理厂, 主要处理方法为加入活性泥; HK-2 为大型一级化学辅助处理厂, 处理能力 137 万 m³/d. 广州的 2 家污水厂分别位于开发区(GZ-1)和海珠区(GZ-2). GZ-1 为二级处理厂, 主要处理生活和工业污水; GZ-2 采用氧化沟和生物处理法, 处理

能力 40 万 m³/d. 4 家污水厂的相关详细信息见表 1. 广州污水厂样品采集的时间为 2005-10, 根据污水处理流程, 按时间顺序依次采集进水、一级出水和最后出水, 采样方式为 4 h 的混合样; 香港污水厂样品采集的时间为 2006-06, 采样方式为 24 h 的混合样. 所有污泥样品为最后的脱水产品, 采样方式为 12 h 内, 每 4 h 采集 1 次的混合样.

表 1 污水厂的相关信息

Table 1 Descriptive data of the four investigated STPs

污水厂	负责地区的人口 /万	负责地区的面积 /km ²	处理污水量 × 10 ³ /m ³ · d ⁻¹	产生的污泥 /t · d ⁻¹	主要处理方式	纳污水体
GZ-1	8	13	30	25	活性泥	珠江
GZ-2	105	125	400	300	氧化沟	珠江
HK-1	30	5.8	95	70	活性泥	Tolo Harbour
HK-2	350	71.8	1 377	900	化学辅助	维多利亚港

1.2 样品处理和分析

污水 取 1 L 水样, 通过 0.45 μm 滤膜后加入 0.2 g Na₂EDTA 和 100 ng 回收率指示物¹³C₃-咖啡因(surrogates), 并调节 pH 至 3. 水样用 Oasis HLB 柱(Waters, 6 mL, 500 mg)进行固相萃取富集, 用甲醇洗脱, 在室温下用 N₂ 吹扫至近干, 用甲醇-水(60:40)定容至 1 mL.

污泥 样品冷冻干燥后研磨, 过 0.3 mm 筛子. 准确称取 2.0 g 样品置于 15 mL 的塑料离心管中, 分别加入 5 mL 萃取缓冲液和 100 ng 回收率指示物. 萃取缓冲液由甲醇、0.2 mol/L 柠檬酸缓冲液(pH = 3)、0.1 mol/L EDTA 缓冲液(pH = 3)组成, 体积比为 2:1:1. 将离心管放在高速漩涡混匀器上混匀 1 min, 然后把离心管置于超声波中超声 10 min, 在 3 000 r · min⁻¹ 转速下离心 5 min. 将上层清液转移至 500 mL 的棕色玻璃瓶中, 残留物重复提取 3 次并将上清液合并至棕色玻璃瓶中, 加入超纯水并定容至 500 mL 后过 0.45 μm 的滤膜. 采用固相萃取对样品进行净化. 把 SAX 柱(Waters, 3 mL, 500 mg, 主要去除腐殖酸)和 Oasis HLB 柱一前一后连接起来, 并预先用甲醇和超纯水进行活化处理. 待富集完成后, 将 SAX 柱取下来, 用 10 mL 超纯水清洗 HLB 柱, 然后用甲醇洗脱, N₂ 吹扫至近干, 用甲醇-水定容至 1 mL.

样品的测定采用高效液相色谱/串联质谱检测系统(API 4000, Applied Biosystems, USA). 离子源为 ESI 源, 氯霉素采用负离子模式, 其它抗生素都为正离子模式. 采用多反应检测方式(MRM)对待测物进行定性和定量分析.

1.3 方法回收率及质量控制

化合物采用外标法定量. 污水中抗生素的回收率在 65% ~ 81% 之间, 污泥中的回收率在 45% ~ 70% 之间(见表 2), 相对标准偏差小于 15%. 污水和污泥中目标化合物的检出限分别在 1.0 ~ 10 ng · L⁻¹ 和 10 ~ 50 ng · g⁻¹ 之间(S/N > 10). 采用目标化合物的母离子和特征子离子为选择监测离子对(MRM), 结合不同的保留时间对目标化合物进行定性. 并加入回收率指示物对实验过程进行监控.

表 2 回收率和方法检出限

Table 2 Recoveries and limits of quantification of the analytes in sewage water and sludge

化合物	回收率/%		检出限/ng · L ⁻¹	
	污水	污泥	污水	污泥
氧氟沙星	65 ± 13	45 ± 4	10	50
诺氟沙星	68 ± 15	51 ± 5	10	50
罗红霉素	70 ± 8	63 ± 10	5.0	20
红霉素(脱水)	78 ± 10	64 ± 13	5.0	20
磺胺嘧啶	81 ± 7	61 ± 5	1.0	10
磺胺二甲嘧啶	65 ± 9	64 ± 11	1.0	10
磺胺甲噁唑	81 ± 9	70 ± 8	1.0	10
氯霉素	69 ± 6	65 ± 12	5.0	50

2 结果与讨论

2.1 抗生素在污水厂中的含量水平

氧氟沙星、诺氟沙星、罗红霉素、红霉素(脱水)和磺胺甲噁唑 5 种化合物在 4 家污水厂的进水和出水中都有检出. 其中, 在 GZ-2 污水厂, 所有的 8 种药物都有检出, 并且含量要明显高于其它 3 家污水厂(见表 3), 其原因为 GZ-2 主要处理生活污水, 且周边有多家大型医院和 2 家制药厂.

氟喹诺酮类药物具有高检出率,在所有污水和污泥样品中都有检出,氧氟沙星和诺氟沙星在污水中含量分别在 80 ~ 368 ng•L⁻¹ 和 54 ~ 263 ng•L⁻¹ 之间,在污泥中含量分别在 165 ~ 886 ng•g⁻¹ 和 187 ~ 402 ng•g⁻¹ 之间. Lindberg 等调查了瑞典 5 家污水厂中氟喹诺酮类药物的含量水平^[8],氧氟沙星和诺氟沙星在进水中含量分别在 7 ~ 213 ng•L⁻¹ 和 72 ~ 155 ng•L⁻¹ 之间,略低于本研究. 而在美国 4 家污水厂中^[9],氧氟沙星和诺氟沙星的平均含量分别为 470 ng•L⁻¹ 和 400 ng•L⁻¹,最高含量达到 1 000 ng•L⁻¹. 大

表 3 污水和污泥中药物含量

Table 3 Concentrations of antibiotics determined in the investigated STPs

项目	污水厂/样品类型	氧氟沙星	诺氟沙星	罗红霉素	红霉素(脱水)	磺胺嘧啶	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲噁唑	氯霉素
污水/ng•L ⁻¹	GZ-1/进水	137	229	102	751	nd ¹⁾	25	16	nd
	GZ-1/1 级出水	65	44	45	737	nd	19	14	nd
	GZ-1/出水 ²⁾	41	44	36	430	nd	12	16	nd
	GZ-2/进水	359	179	164	1 978	72	696	118	31
	GZ-2/出水	137	62	278	2 054	36	346	78	17
	HK-1/进水	80	54	75	253	nd	nd	10	nd
	HK-1/1 级出水	77	33	40	226	nd	nd	10	nd
	HK-1/出水	48	27	35	216	nd	nd	12	nd
	HK-2/进水	368	263	156	469	nd	nd	25	nd
	HK-2/出水	165	85	37	259	nd	nd	9	nd
污泥/ng•g ⁻¹	GZ-1	227	301	40	76	nd	nd	nd	nd
	GZ-2	886	402	64	195	nd	31	20	nd
	HK-1	165	187	32	38	nd	nd	nd	nd
	HK-2	835	372	44	62	nd	nd	nd	nd

1)nd 表示未检出;2) 最后出水

2.2 抗生素在污水厂中去除效率及其日流量

图 1 列出了抗生素在不同污水厂中的去除效率. 其中,氧氟沙星平均去除率为 57%,诺氟沙星为 66%;红霉素(脱水)和罗红霉素分别为 48% 和 26%;磺胺甲噁唑为 25%. 其它几种药物在 45% ~ 50% 之间. 很明显,氟喹诺酮类药物具有较高的去除率. 然而,这样高的去除率并不是意味氟喹诺酮类药物被消除. 因为,在污泥中检测到了高含量的氟喹诺酮类药物,结合该类药物具有强烈的吸附性,笔者认为,污水厂中氟喹诺酮类药物的去除机制主要为吸附到污泥中. 大环内酯类药物和磺胺类药物结构稳定,不容易被消除. 并且,可以看出,在 GZ-2 污水厂,出水中红霉素(脱水)和磺胺甲噁唑的含量与进水中相比,不但没有降低,反而有一点点升高. 可能的原因是在处理过程中药物的共轭代谢物发生聚合^[12,13],也可能是在处理过程中,污泥中的药物释放到水体中. 抗生素类药物的消除是一个复杂的过程,在不同的化学处理厂具有不同的机制. 由图 1 可以

环内酯类药物同样具有高的检出率(100%),其中红霉素(脱水)的含量要远远高于罗红霉素的含量,含量范围在 253 ~ 1 978 ng•L⁻¹,这在一定程度上反映了红霉素具有高的使用率. 此外,也与红霉素被大量用于家禽饲养有关. 在瑞士和加拿大^[10,11],最高含量 160 ng•L⁻¹ 和 1 200 ng•L⁻¹ 被检测到. 磺胺甲噁唑在所有样品中的检出率为 79%,含量范围在 16 ~ 118 ng•L⁻¹,而磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶仅为 14% 和 43%. 氯霉素的检出率较低,主要是因为氯霉素已经被禁止在任何食品加工及水产养殖中使用.

看出,与一级污水厂相比,二级处理厂具有较高的去除率. 此外,化学辅助处理也将有助于去除药物.

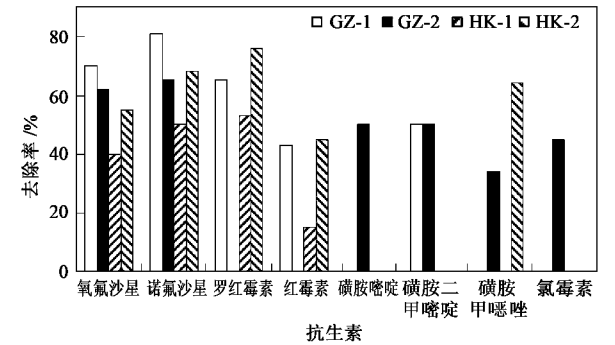


图 1 抗生素在不同污水厂的去除效率
Fig.1 Removal efficiencies of selected antibiotics at the four STPs

图 2 显示了具有高检出率的 5 种抗生素类药物(氧氟沙星、诺氟沙星、罗红霉素、红霉素和磺胺甲噁唑)在进水、出水及污泥中的日流量. 结果表明,所有抗生素在 GZ-2 和 HK-2 污水厂中的日流量要明显高

于其它 2 家, 主要原因为 GZ-2 和 HK-2 为 2 家大型处理厂, 日处理能力要远远高于另外 2 家. 氟喹诺酮类药物在污水和污泥中的日流量证实该类药物易吸附到污泥中, 而磺胺甲噁唑是唯一在进水和出水之间具有近似的日流量, 说明该化合物即不容易被消除, 也不易吸附到污泥中. 图 3 比较了 5 种药物的每人日消费量(M_c)在香港和广州的差异. 该结果分别是香港 2 家和广州 2 家污水厂平均值. 其中 M_c 按下式计算:

$$M_c = (M_I + M_S) / [P \times (1 - E_U)]$$

式中, M_I : 进水中日流量; M_S : 污泥中日流量; P : 污水厂负责区域的人口; E_U : 药物服用后的吸收和转化的效率, 本研究按 90% 计算. 通过计算, 5 种药物在香港地区的每人消费量在 $0.066 \sim 0.99 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 在广州地区为 $0.32 \sim 5.3 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$. 广州地区每人日消费量明显高于香港地区, 特别是红霉素药物. 这与大陆地区滥用抗生素有密切的关系. 有一点必须指出, 该结果仅适用于污水厂所负责区域. 并且, 即使是 24 h 连续混合采样, 也只能反映采样时期药物的含量变化^[14~16], 而抗生素类药物在不同时期, 如春季和夏季, 都可能存在较大的差异.

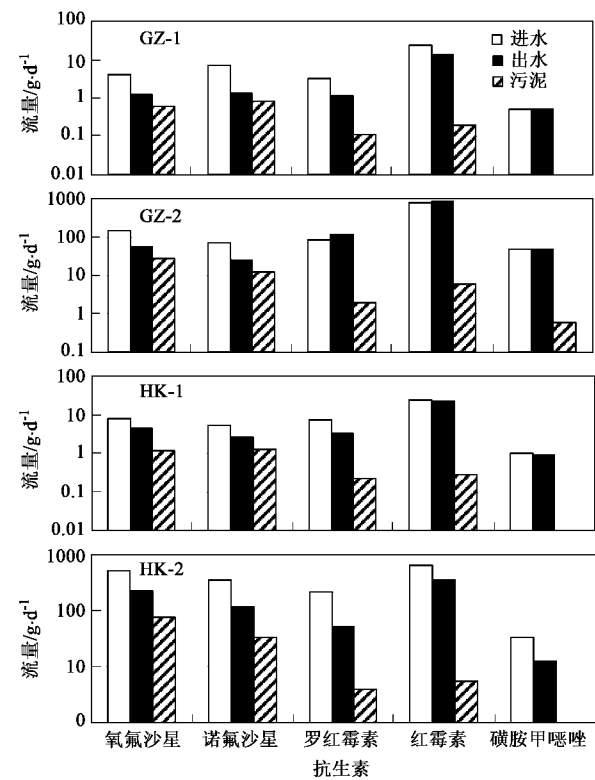


图 2 抗生素在不同污水厂的日流量

Fig. 2 Daily mass flows of five most detected antibiotics at the four STPs

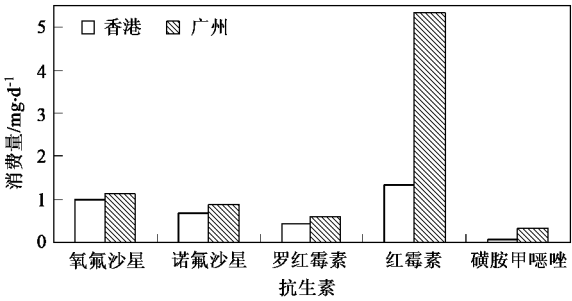


图 3 香港和广州地区人均日消费量

Fig. 3 Daily consumption per person of five most detected antibiotics in Guangzhou and Hong Kong

2.3 接收水体中药物含量水平及其潜在的影响

大量未被去除的抗生素药物经城市污水厂排放到水环境中. GZ-2 和 HK-2 污水厂分别是广州和香港地区最重要的大型污水厂之一, 每日的处理污水量总和将近 200 万 m^3 . 珠江和维多利亚港分别是该 2 家大型污水厂污水排放的纳污水体. 在这里, 笔者依照美国联邦药物管理局推荐的, 按 1:10 的稀释比例估计接收水体中药物含量^[17]. 通过 GZ-2 和 HK-2 污水厂出水中药物含量计算接收水体含量 (仅计算 5 种具有高检出率的药物), 结果见表 4. 同时, 以实际测定结果作为对照. 结果显示, 维多利亚港水体中计算含量和检测含量非常接近, 而珠江水体中检测含量大约是计算含量的 2~25 倍. 究其原因, 可能是因为有高含量的污水, 如医院废水等^[9], 未经处理排放到珠江. 香港污水处理率已经达到 100%, 而广州仅有 67%, 其它小城市污水处理率就更低了. 此外, 也可能来自上游的积累.

表 4 接收水体中药物的计算和检测结果/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 4 Calculated and detected concentrations of antibiotics in the Pearl River and Victoria Harbour/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

化合物	珠江		维多利亚港	
	计算结果	检测结果 ¹⁾	计算结果	检测结果 ¹⁾
氧氟沙星	14	77	17	10
诺氟沙星	6	150	9	12.3
罗红霉素	30	66	4	5.1
红霉素(脱水)	205	460	26	3.4
磺胺甲噁唑	8	134	1	n.d

1)引自文献[3], 采样点位于污水排放点下游约 150 m

在维多利亚港和珠江中 5 种药物的含量大都在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 与其显著作用浓度相差甚远^[18], 但是, 简单外推化合物在高浓度下的急性毒理特征, 是不能说明其在低浓度下的生物效应的^[19,20]. 抗生素的低浓度、长周期暴露也可以在个体或生态层次中起负面

效应.由于环境中残留的抗生素而导致细菌耐药性的增强及其潜在的危害性已是不争的事实,应该引起足够的重视.

3 结论

5 种抗生素类药物在 4 家污水厂的进水和出水中都有检出,含量范围在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级.广州污水厂中药物含量大部分高于香港污水厂.污水厂并不能完全去除抗生素,氟喹诺酮类药物具有较高的去除率,且易吸附到污泥中.二级处理和化学辅助处理的污水厂具有较高的去除率.在污水厂负责的区域范围内,香港地区人均日消费量要明显低于广州地区.2 家大型污水厂污水排放的纳污水体(维多利亚港和珠江)中药物含量在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级.

参考文献:

[1] Hirsch R, Ternes T A, Haberer K, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**: 109 ~ 118.

[2] Petrović M, Hermendo M D, Díaz-Cruz M S, *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1067**: 1 ~ 14.

[3] 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.

[4] Sacher F, Lange F T, Brauch H-J. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **938**: 199 ~ 210.

[5] Ternes T A, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 392A ~ 399A.

[6] 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 and Technology*, 2005, **39**: 3421 ~ 3429.

[7] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **36**: 196 ~ 207.

[8] 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 and Technology, 2005, **39**: 3421 ~ 3429.

[9] Brown K D, Kulis J, Thomson B, *et al.* Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **36**: 772 ~ 783.

[10] Gobel A, Thomsen A, Christa S, *et al.* Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 3981 ~ 3989.

[11] Miao X-S, Bishay F, Chen M, *et al.* Occurrence of antibiotics in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 3533 ~ 3541.

[12] Miao X-S, Koenig B G, Metcalfe C D. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, **952**: 139 ~ 147.

[13] Ternes T, Bonerz M, Schmidt T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **938**: 175 ~ 185.

[14] Meardell C S, Molnar E, Suter M J, *et al.* Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 5479 ~ 5486.

[15] 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**: 2918 ~ 2926.

[16] Lindberg R, Jarnheimer P-A, Olsen B, *et al.* Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 1479 ~ 1488.

[17] Food and Drug Administration. Guidance for industry environmental assessment of human drugs and biologics applications [M]. Washington, D C: 1998.

[18] Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P A, *et al.* Veterinary medicines in the environment [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, **180**: 1 ~ 91.

[19] Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data [J]. *Toxicology Letters*, 2002, **131**: 5 ~ 17.

[20] Hermendo M D, Mezcuá M, Fernández-Alba A R, *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. *Talanta*, 2006, **69**: 334 ~ 342.