

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.04.008

高铁酸盐去除污水处理厂出水中的药物残留物

周正伟, 张晓峰

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:选择 6 种不同类别的药物化合物, 添加至污水处理厂出水中, 研究高铁酸盐去除出水水样中目标化合物的效能。结果显示: 当高铁酸盐投加量为 1~5 mg/L, 溶液 pH 为 6~9 时, 对磺胺甲恶唑(SMX)、泛影酸(DTZ)和异环磷酰胺(IFM)具有较好的去除效率, 但是对于布洛芬(IBU)、N-乙酰基磺胺甲恶唑(N-SMX)和环磷酰胺(CPM)的去除效果不佳。溶液 pH 和高铁酸盐剂量可以在一定程度上影响药物残留物的去除, 同时污水的共存物质也会影响高铁酸盐的作用效果。

关键词: 药物残留物; 微污染物; 高铁酸盐; 污水处理厂

中图分类号: X 52

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2019)04-0052-05

Removal of Pharmaceutical Residues Spiked in Effluent from Wastewater Treatment Plant by Ferrate(VI)

ZHOU Zhengwei, ZHANG Xiaofeng

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this study, six kinds of pharmaceutical residue belonging to different categories were selected and spiked in the effluent of a wastewater treatment plant, and the effectiveness of ferrate(VI) in treating such compounds were investigated. Results revealed that, with the dosage range of 1—5 mg/L and solution pH of 6—9, sulphamethoxazole (SMX), diatrizoic acid (DTZ) and ifosfamide (IFM) were removed to satisfactory levels, while ibuprofen (IBU), N-acetyl sulphamethoxazole (N-SMX) and cyclophosphamide (CPM) were not effectively reduced. Solution pH and ferrate dose played certain roles in the removal of target compounds. In addition, the matrix in the effluent also affected the degradation process to some extent.

Key words: pharmaceutical residues; micro-pollutants; ferrate(VI); wastewater treatment plants

收稿日期: 2018-12-30。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51808060)。

作者简介: 周正伟(1985—), 男, 江苏扬中人, 博士, 副教授。E-mail: zwzhou@cczu.edu.cn

引用本文: 周正伟, 张晓峰. 高铁酸盐去除污水处理厂出水中的药物残留物[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(4): 52-56.

随着现代分析检测技术的发展,药物残留物这类新兴水体微污染物被广泛检出,检出质量浓度一般为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[1],长期接触痕量的药物残留物会对水生生物和生态系统产生一定的危害^[2]。药物残留物通过多种途径进入环境水体,其中污水处理厂在药物残留物的迁移转化过程中起到了关键的作用^[3]。目前,污水处理厂主要采用二级处理,对药物残留物的去除能力较为有限。因此,升级改造污水处理厂是解决水体中药物残留物污染问题的一个重要举措。

高铁酸盐氧化技术是一种可以用来治理水体中药物残留物污染的适用技术。高铁酸盐,一般指具有正六价铁的含氧酸盐,是一类性能优异的强氧化剂,在酸性条件下其氧化还原势能比臭氧还要强,且高于其他用于饮用水和废水处理的氧化剂^[4]。同时,高铁酸盐的还原产物(主要为 Fe^{3+} 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$)不仅对环境不存在二次污染,而且是水处理中常用的一种絮凝剂。因此,高铁酸盐氧化技术受到越来越多的人重视。

近年来,利用高铁酸盐去除水中药物残留物的研究较多,但主要集中在研究高铁酸盐和药物残留物的反应动力学,以及研究药物残留物的降解产物和降解途径等方面^[5]。本研究在污水处理厂二级出水中添加6种药品化合物,通过改变高铁酸盐剂量和溶液 pH,考察高铁酸盐去除实际污水中目标污染物的处理效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Aglient 1100 高效液相色谱(美国),Bruker Daltonics Esquire3000 plus 质谱仪(美国),固相萃取装置(Waters,美国),Strata-X 固相萃取柱(1 g,20 mL,Phenomenex,美国),Bibby Techne DB-2A 加热器(英国),JJ-4A 六联搅拌仪。高铁酸钾和6种药物化合物购自 Sigma-Aldrich(美国),其他药品和试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

本研究选择的6种药物化合物属于不同类别,分别为:①抗生素:磺胺甲恶唑(SMX)、N-乙酰基磺胺甲恶唑(N-SMX);②消炎止痛药:布洛芬(IBU);③显影剂:泛影酸(DTZ);④抗肿瘤药:环磷酰胺(CPM)、异环磷酰胺(IFM)。将这6种药物化合物分别溶解在甲醇中,配制成质量浓度为 100 mg/L 的储备液。

1.2 实验用水

污水处理厂出水取自江苏某污水处理厂出水口处。采集瞬时水样并立即运回实验室,采用 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤后置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,待后续分析检测。同时,取部分未过滤出水水样,添加6种目标化合物,使每种化合物的质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$,然后投加高铁酸盐进行处理。处理完成后取适量上清液采用 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤后进行后续水样中药物残留物的富集和分析。

1.3 烧杯实验

采用六联搅拌仪进行混凝沉淀烧杯实验,在6个烧杯中分别加入 1 L 水样,然后投加高铁酸盐,质量浓度分别为 0,1,2,3,4,5 mg/L。药品投加后,立即开始搅拌,先以 200 r/min 快速搅拌 1 min,然后以 40 r/min 慢速搅拌 20 min,最后静置沉淀 30 min。取上清液过滤后进行相关化合物浓度检测。搅拌过程中采用 0.05~0.10 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液将样品溶液 pH 调节到所需范围。

1.4 分析方法

水样经抽滤、固相萃取(SPE)、加热浓缩后采用高效液相色谱质谱联用(HPLC-MS)检测药物残留

物浓度。柱温 40 ℃,进样量 10 μL ,流动相流速 0.20 mL/min,流动相:正离子模式使用乙腈(A)和 0.1%甲酸溶液(B),负离子模式使用乙腈(A)和 0.2%氨水溶液(B),各种药物化合物能达到较好分离且色谱峰型较好,整个仪器分析过程在 30 min 之内完成。

2 结果与讨论

在取样的污水处理厂出水中,仅有 SMX 和 IBU 被检出,检出质量浓度分别为 33~39 ng/L 和 50~58 ng/L。结果反映出抗生素类和消炎止痛类药物为该污水处理厂服务区域内居民日常使用较多的两种药物种类。SMX 和 IBU 在其他污水处理厂的检出频率也较高^[6-7]。污水处理厂出水样品中目标污染物的检出量远低于实验室后期添加量,因此,出水样品中污染物原有浓度对后续高铁酸盐处理的影响可忽略。

2.1 抗生素

磺胺类抗生素是一类广谱抗生素,具有对氨基苯磺酰胺基团,对革兰氏阳性和阴性菌均具有较好的抑制效果。对于在污水处理厂出水中添加的 2 种磺胺类抗生素 SMX 和 N-SMX,高铁酸盐展现出不同的去除率。如图 1 所示,总体来说,高铁酸盐对于 SMX 的去除率要明显高于 N-SMX。对于 SMX(图 1(a)),在图中所示 pH 范围内,高铁酸盐对于 SMX 均有一定的去除率,去除率可达 40% 以上。相对而言,弱酸性条件(pH=6)更有利于高铁酸盐对于 SMX 的去除,最高去除率接近 60%。溶液 pH 升高,SMX 的去除率下降。增加高铁酸盐的剂量可以在一定程度上提高 SMX 的去除率,但当溶液 pH 为 8 和 9 时,SMX 去除率的提高不明显。SMX 是一种易解离的化合物,其解离常数 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 分别为 1.6 和 5.7,分别代表 $-\text{NH}_3^+$ 的解离和 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 的磺酰胺基质子化。溶液 pH 从 6 升高至 9 时,SMX 的去质子化形态含量增加,SMX 的活性受到一定的限制,因此 SMX 的去除率下降。与相同条件下纯水样品中 SMX 的去除效果相比^[8],污水处理厂出水样品中 SMX 去除率略有下降,分析原因,可能是由于污水处理厂出水中含有的其他污染物,例如天然有机物等,也会与高铁酸盐反应,从而消耗了部分高铁酸盐。

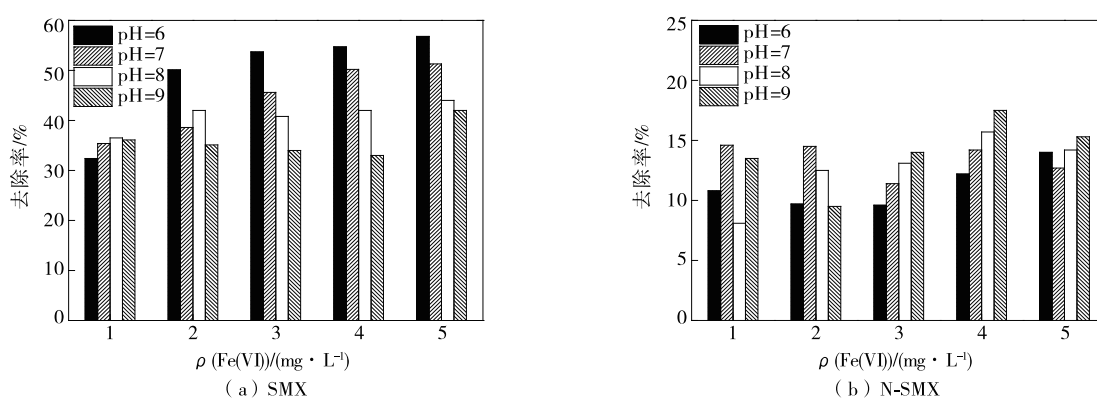


图 1 出水样品中抗生素的去除效果

相对于 SMX,高铁酸盐对 N-SMX 的去除效果较差。在实验条件下,N-SMX 的去除率均小于 20%,且高铁酸盐剂量和溶液 pH 对于 N-SMX 的去除没有太大影响。SMX 含有苯胺官能团,是一种富电子基团,而高铁酸盐对含有富电子基团化合物的去除率较高。高铁酸盐对 N-SMX 较低的去除率表明,N-SMX 结构中的乙酰基部分可以抑制高铁酸盐的氧化。

2.2 消炎止痛药

IBU 是一种常见的消炎止痛类药物。高铁酸盐对于污水处理厂出水中 IBU 的去除效果如图 2 所示。除了在溶液 pH=6 时,对 IBU 的去除率可达 25%,其他条件下高铁酸盐对 IBU 的去除率都低于 20%。主要是因为 IBU 含有羧基基团,是一类吸电子基团,抑制了 IBU 与高铁酸盐的反应。

2.3 显影剂

显影剂在用于诊断测试中改善身体结构和液体可视化。DTZ 是一种离子化碘代 X 射线显影剂,难以被生物降解。在实验条件下,高铁酸盐对 DTZ 的去除率最高可达 40%(图 3)。在溶液 pH 分别为 6 和 8 时,对 DTZ 的去除效果要好于溶液 pH 为 7 和 9 时的效果。当溶液 pH 为 8,高铁酸盐投加量在 1~4 mg/L 范围内时,DTZ 去除率在 28%~31.5% 范围内波动,当投加量达到 5 mg/L,DTZ 去除率上升到 38.7%。相对地,在溶液 pH=9 时 DTZ 的去除率最低,在高铁酸盐投加量范围内 DTZ 的去除率低于 20%。

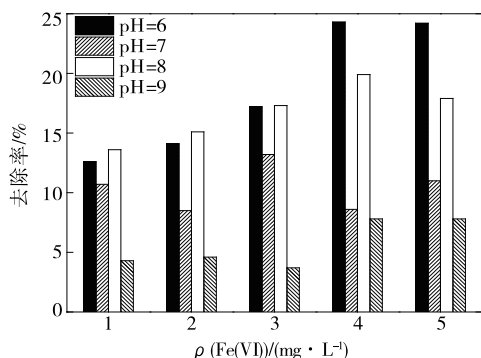


图2 出水样品中 IBU 的去除效果

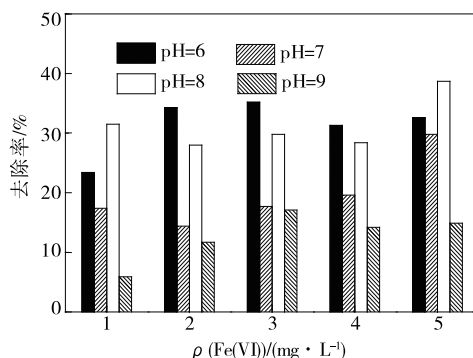


图3 出水样品中 DTZ 的去除效果

2.4 抗肿瘤药

IFM 和 CPM 是 2 种用于癌症治疗的药物,有关降解这 2 种药物的相关报道较少。由图 4 可知,高铁酸盐去除 IFM 的效果要优于 CPM。具体来说:当溶液 pH=8 时,高铁酸盐对 IFM 显示出较高的去除效果,且当高铁酸盐剂量高于 2 mg/L 时,即可维持 45% 以上的去除率(图 4(a));而当溶液 pH=9 时,IFM 去除率最低,不足 25%。对于 CPM,在实验条件下,高铁酸盐对其的去除效率均低于 20%,显示出较差的去除效果(图 4(b))。IFM 和 CPM 结构中均含有 1 个氮、磷杂环己烷,与 CPM 相比,IFM 在杂环己烷外还含有 1 个仲胺基,更利于高铁酸盐的攻击,因此 IFM 去除率较 CPM 高。

2.5 去除率比较

图 5 显示了在溶液 pH 为 6~9 范围内,投加 5 mg/L 的高铁酸盐时,6 种目标化合物去除率的比较。可以看出对于大多数目标化合物(例如 CPM, N-SMX 和 IBU)去除率低于 20%,仅有 SMX 和 IFM 的去除率可达到 50%。分析原因:一是由于高铁酸盐的投加量相对较小,污水处理厂出水中还含有其他会与高铁酸盐发生反应的有机物,它们会消耗一部分高铁酸盐;第二,高铁酸盐是一种选择性氧化剂,这一点与臭氧相似,采用臭氧氧化技术时对于部分药物残留物的去除效果也较差。例如,单独臭氧(0.5~5 mg/L)对污水处理厂出水中的 DTZ 去除效果较差,仅有 10% 左右^[9]。本研究中的目标化合物除了 SMX 和 IFM 外,其他化合物均不含有富电子基团。而已有的研究表明,高铁酸盐对于不含有富电

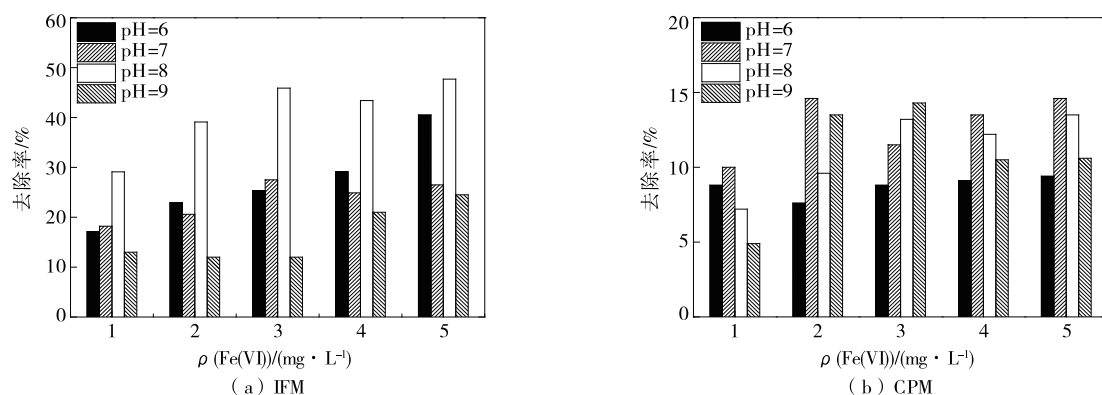


图4 去除样品中抗肿瘤药物

子基团化合物的去除效果较差^[10]。但是与臭氧相比,高铁酸盐在处理含溴水体时不会产生溴酸盐这种致癌物质。因此,高铁酸盐技术在污水的深度处理领域具有替代臭氧的潜在优势。此外,针对高铁酸盐的选择性氧化特征,可以考虑将高铁酸盐技术与其他技术联用,例如光化学技术,从而强化高铁酸盐对污染物的去除效果。

3 结 论

采用高铁酸盐去除添加在污水处理厂出水中的药物残留物,在出水水样中检测到 SMX 和 IBU 两种目标化合物,其中含量最高是 IBU,质量浓度为 50~58 ng/L。当溶液 pH 为 6~9,高铁酸盐质量浓度为 1~5 mg/L 时,对出水中添加的 N-SMX,IBU 和 CPM 去除率较低,而对 SMX 和 IFM 具有较高的去除效果,去除率可达 50%。随着高铁酸盐投加量的增加,药物残留物的去除率有所提高,溶液 pH 对不同目标化合物的去除影响也不尽相同。研究表明,高铁酸盐对含有富电子基团的药物残留物具有较好的去除效果,可以作为前置处理技术或者与其他技术联用进行污水中药物残留物的去除。

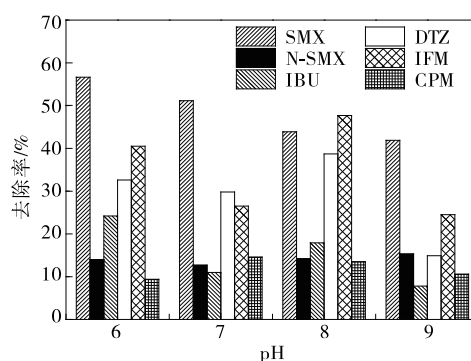


图5 药物残留物去除效果比较

参考文献:

- [1] YANG Y, OK Y S, KIM K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review[J]. Science of the Total Environment, 2017, 596/597 (3): 303-320.
- [2] 王泽军, 欧红香, 王利平, 等. 多孔壳聚糖印迹聚合物吸附分离阿莫西林性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(2): 37-44, 62.
- [3] 郑少奎, 李晓锋. 城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3316-3326.
- [4] JIANG J Q. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(2): 165-177.
- [5] JIANG J Q. The role of ferrate(VI) in the remediation of emerging micropollutants: a review[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(3): 828-835.

- [21]XING C T, WANG T F, GUO K Y, et al. A unified theoretical model for breakup of bubbles and droplets in turbulent flows[J]. AICHE Journal, 2015, 61(4): 1391-1403.
- [22]覃成鹏,杨宁. 多相分散体系中气泡/液滴聚并和破碎的群平衡模拟[J].化学进展,2016, 28(8): 1207-1223.
- [23]LIU Z G, LI L M, QI F S, et al. Population balance modeling of polydispersed bubbly flow in continuous casting using multiple size group approach[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(1): 406-420.
- [24]COLOMBO M, FAIRWEATHER M. RANSsimulation of bubble coalescence and break-up in bubbly two-phase flows[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 146: 207-225.
- [25]DEJU L, CHEUNG S C P, YEOH G H, et al. Capturing coalescence and break-up processes in vertical gas-liquid flows: assessment of population balance methods[J]. Applied Mathematical Modelling, 2013, 37(18/19): 8557-8577.
- [26]MURAI Y, FUKUDA H, OISHI Y, et al. Skin friction reduction by large air bubbles in a horizontal channel flow [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2007, 33(2): 147-163.
- [27]ISHII M, ZUBER N. Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows[J]. AICHE, 1979, 25: 843-855.
- [28]YEOH G H, TU J. Computational techniques for multi-phase flows[M]. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2010: 373-374.
- [29]LUO H, SVENDSEN H F. Theoretical model for drop and bubble breakup in turbulent dispersions[J]. AICHE Journal, 1996, 42(5): 1225-1233.
- [30]LUO H. Coalescence breakup and liquid circulation in bubble column reactors[D]. Trondheim: The Norwegian Institute of Technology, 1993.
- [31]PANG M J, WEI J J, YU B. Numerical study on modulation of microbubbles on turbulence frictional drag in a horizontal channel[J]. Ocean Engineering, 2014, 81: 58-68.

(责任编辑:李艳)

=====

【上接第 56 页】

- [6]ASHTON D, HILTON M, THOMAS K V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom[J]. The Science of the Total Environment, 2004, 333(1/2/3): 167-184.
- [7]TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. Water Research, 1998, 32(11): 3245-3260.
- [8]ZHOU Z W, JIANG J Q. Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate(VI): performance, kinetic studies and identification of oxidation products[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 106: 37-45.
- [9]HUBER M M, GÖBEL A, JOSS A, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(11): 4290-4299.
- [10]LEE Y, ZIMMERMANN S G, KIEU A T, et al. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(10): 3831-3838.

(责任编辑:李艳)