

铁炭微电解法去除青霉素类抗生素的研究

王晨璐¹, 龚本涛², 沈 峥^{1*}, 付 阳³, 张亚雷¹

(1. 同济大学国家设施农业工程技术研究中心, 上海 200092;

2. 上海华励振环保科技有限公司, 上海 200093;

3. 浙江工业大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 药物滥用及医药废水滥排引发的水污染问题日趋严重, 其中作为抗生素大类的青霉素残留处理引起人们广泛关注。将阿莫西林、氨苄青霉素和青霉素 G 钠 3 种典型青霉素类抗生素作为处理对象, 考察了反应时间、初始 pH、曝气条件及铁炭质量比对其去除效果的影响。结果表明, 在 pH=3、铁炭质量比为 2:1、温度为 25℃、持续曝气 360 h 的条件下, 3 种青霉素类抗生素的去除率分别达到 61.90%、82.49% 和 97.03%。通过设置对照实验探究反应过程, 结果发现, 在降解过程中起主要作用的是电化学氧化还原, 其次为活性炭的吸附和 Fe(OH)₃ 的混凝。

关键词: 铁炭微电解; 青霉素类抗生素; 铁炭质量比; 电化氧化还原

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0100-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.023

Study on removing penicillin antibiotics by iron-carbon micro-electrolysis method

WANG Chen-lu¹, GONG Ben-tao², SHEN Zheng^{1*}, FU Yang³, ZHANG Ya-lei¹

(1. National Engineering Research Center of Protected Agriculture, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Hualizhen Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 200093, China;

3. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In recent years, water pollution caused by the abuse of drugs and the excessive discharge of pharmaceutical wastewater has become increasingly serious. Of which, the residues and treatment of penicillin, a bulk antibiotic, have attracted wide public attentions. In this study, three typical penicillin antibiotics including amoxicillin, ampicillin and penicillin G sodium are selected as research objects, and the effects of reaction time, initial pH, aeration conditions and the mass ratio of iron/carbon on removal efficiency of these penicillin-series antibiotics are examined. The results show that the removal rates of these three antibiotics can reach 61.90%, 82.49% and 97.03% respectively when the reaction lasts for 360 h, the initial pH is 3, the mass ratio of iron/carbon is 2:1 and the reaction temperature keeps at 25℃. In order to explore the reaction mechanism, control groups are set and the experiments draw a conclusion that the electrochemical oxidation reduction play a major role in the degradation process, followed by the adsorption via activated carbon and the coagulation by Fe(OH)₃.

Key words: iron-carbon micro-electrolysis; penicillin antibiotics; mass ratio of iron/carbon; electrochemical oxidation reduction

近年来,关于抗生素在各类水体中残留问题的相关报道越来越多,地表水、地下水甚至饮用水中陆续检测到抗生素^[1]。水体中的抗生素来源有如下途径:制药厂工业生产废水;医院未经处理便排放的抗生素类药物;以及畜牧养殖业中使用过量并随排泄物排出的残余抗生素等^[2-3]。国内外各类水体中均检测到抗生素,如美国的生活废水中检测了几种常规抗生素药物,其中青霉素被检测到的次数最多,其质量浓度达到 27 mg/L^[4];徐晖等^[5]对上海黄浦

江流域的水样进行检测,结果发现阿莫西林的污染水平在抗生素中居高。地表水中的抗生素经过土壤的吸收渗透进入地下水,如 Barnes 等^[6]在美国地下水中检测到质量浓度为 0.32 μg/L 的林可霉素。水环境中残留的抗生素具有一定的生物毒性,对水生生物的生长繁殖能产生一定的影响。Sanderson 等^[7]对 226 种抗生素的生物毒性进行研究后发现:20%的抗生素对藻类的毒性极强,34%的抗生素对鱼类生物毒性较大。抗生素的残留会导致细菌产生

收稿日期:2018-01-10;修回日期:2018-07-05

基金项目:国家自然科学基金(21376180,21676205)

作者简介:王晨璐(1992-),女,硕士研究生,研究方向为生物质资源化,wel1107654311@tongji.edu.cn;沈峥(1978-),男,博士,研究员,研究方向为生物质资源化,通讯联系人,shenzheng@tongji.edu.cn。

耐药性,从而可以通过人类的日常生活传播到人体自身^[8]。因此,抗生素的末端处理势在必行。

据统计,2013年我国抗生素总使用量为16.2万t左右^[9]。青霉素作为抗生素的一大类,其污染主要来自发酵残余营养物^[10]。因其难降解性和难生化性,通常都采用物化法、生物法来处理^[11-14]。又因物化工艺极易产生污染物遗留,以及抗生素自身的生物毒性,寻找新型处理工艺是大势所趋。铁炭微电解法以其适用范围广、成本低等优势,目前广泛用于高色度、高浓度有机废水及重金属废水的处理。铁炭填料的原材料大多选取铁屑和焦炭等价格低廉的物质,起到变废为宝的环保效果。王妍等^[15]采用“铁炭微电解—混凝”法预处理制药废水,COD去除率接近80%,同时色度去除率达到85%。孙聪俐等^[16]运用铁炭微电解法预处理印染废水,在pH=4,铁炭质量比为1:1,铁屑投加量为12g/L的条件下反应1h,废水的可生化性提高了300%。任拥政等^[17]用铁炭微电解法对造纸废水进行脱色处理,反应30~40min后,色度的去除率达到94.2%。

为考察铁炭微电解法对青霉素类废水的处理效果,选取3种典型的青霉素类抗生素为研究对象(阿莫西林(AMX)、氨苄青霉素(AMP)和青霉素G钠(PG)),分别考察反应时间、初始pH、曝气条件、铁炭质量比等因素对其去除效果的影响;并通过设置对照实验,探究降解过程中存在的各种

反应。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂

3种典型青霉素类抗生素的性质如表1所示;盐酸(HCl,分析纯,质量分数为36%~38%)、氢氧化钠(NaOH,分析纯,质量分数为96%)、还原铁粉(分析纯,质量分数为98%)、活性炭粉(分析纯,质量分数为98%)、乙二胺四乙酸(EDTA,分析纯,质量分数为99.5%)和磷酸二氢钾(KH₂PO₄,色谱级,质量分数为99.5%),上海国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇(CH₃OH,色谱级,质量分数为95%),Sigma-Aldrich公司生产。

表1 3种典型青霉素类抗生素的性质

名称	英文缩写	结构式	分子式	分子量
阿莫西林	AMX		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365.4
氨苄青霉素	AMP		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	349.4
青霉素G钠	PG		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ NaO ₄ SNa	356.37

(上接第99页)

- [4] Yan Q, Toghiani H, Causey H. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 492-502.
- [5] 荣倩, 顾爽, 贺高红, 等. SPEEK/P4VP 酸碱复合质子交换膜的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, (8): 126-129.
- [6] Fontanovana E, Brunetti A, Trotta F, et al. Stabilization of sulfonated aromatic polymer (SAP) membranes based on SPEEK-WC for PEMFCs[J]. *Fuel Cells*, 2013, 13(1): 86-97.
- [7] 魏英聪. 纳米晶纤维素/磺化聚合物复合质子交换膜的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2017.
- [8] Peron J, Ruiz E, Jones D J, et al. Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole: A proton electrolyte for fuel cell application[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 314(1-2): 247-256.
- [9] Li Q, Jensen J O, Savinell R F, et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 449-477.

- [10] 唐艳芳, 王彪, 陆仙娟, 等. PBI及衍生物的合成及其溶解性能研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(6): 21-24.
- [11] 李静娟. MOFs/壳聚糖复合质子交换膜的制备及质子传输性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [12] Mukoma P, Jooste B R, Vosloo H C M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136(1): 16-23.
- [13] Ramirez-Perez J. Preparation of chitosan membrane for proton exchange membrane application[J]. *Research Journal of Seed Science*, 2016, 5(11): 1-7.
- [14] 吴兴杰, 马列, 高长有. 磺化壳聚糖的制备及其对生长因子活性的保护作用[J]. *高分子学报*, 2012, (4): 418-426.
- [15] Sun Z, Shi C, Wang X, et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial activities of sulfonated chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155: 321-328.
- [16] 薛艳红, 傅荣强, 徐铜文. 磺化聚醚醚酮与壳聚糖共混制备直接甲醇燃料电池用质子交换膜[J]. *高分子学报*, 2010, (3): 285-291. ■

1.2 实验过程

取 100 mL、20 mg/L 的水样于锥形瓶中,用盐酸调节 pH 至定值,投加一定量的铁炭材料后,置于水浴锅(恒温 25℃)中进行静态试验,并调节曝气装置。反应一定时间后取样,经 0.22 μm 水相针式滤头过滤至样品瓶中保存以便后续分析。

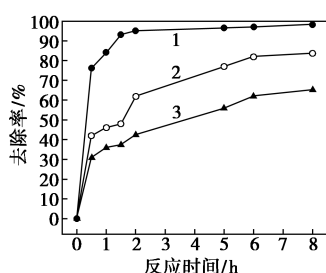
1.3 分析方法

抗生素浓度采用紫外检测器(HPLC-UV, Agilent 1200)在 210 nm 波长下进行测定,选用 C18 (150 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱,柱温为 40℃,流动相:甲醇和 0.02 mol/L 磷酸二氢钾体积比为 50:50,流速为 1.0 mL/min,进样量为 20 μL^[18]。

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间的影响

为了考察反应时间对青霉素类抗生素去除效果的影响,分别取 3 种水样于锥形瓶中,用盐酸调节 pH=3,加入 10 g 铁炭材料(铁炭质量比为 1:1)后,用曝气器向体系中充入空气,在 25℃ 恒温条件下测定不同反应时间的去除率,见图 1。



1—PG; 2—AMP; 3—AMX

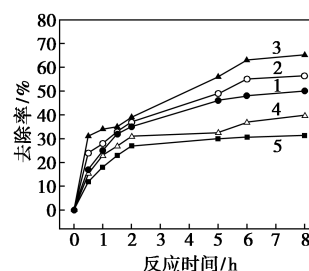
图 1 反应时间对 3 种抗生素去除率的影响

由图 1 可以看出,随着时间的增长,3 种药物的去除率都是先增加后逐渐趋于平缓。0~2 h 内,3 种青霉素类抗生素的去除率快速增长,2 h 后增长减缓,6 h 后基本趋于平缓。当反应进行 8 h 后,AMX、AMP 和 PG 的去除率分别高达 65.24%、83.68%、98.32%。反应初期,随着时间的增长,体系中的微电解氧化还原作用不断发生,使得 3 种青霉素类抗生素的降解迅速下降;反应后期,由于铁炭材料不断被消耗,且体系的 pH 不断增大,抑制了电化学反应的进行,因而抗生素的降解逐渐趋于停止。从图 1 中还可以看出,PG 的去除效率明显高于另外两者,其在 2 h 时基本反应完全,去除率可达 95.04%。而此时 AMX 和 AMP 的去除率分别为 42.49%和 61.90%,两者需在 6 h 后反应才基本趋

于平缓。这是由于 PG 为钠盐,增大了体系中的电导率,从而使得微电解反应更强。

2.2 初始 pH 的影响

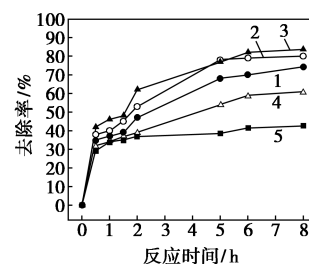
取 AMX 水样于锥形瓶中,分别用盐酸调节 pH 为 2、2.5、3、4、5,加入 10 g 铁炭材料(铁炭质量比为 1:1)后,用曝气器向体系充入空气,在恒温 25℃ 条件下反应。考察初始 pH 对青霉素类抗生素去除效果的影响,结果如图 2 所示。



1—pH=2; 2—pH=2.5; 3—pH=3; 4—pH=4; 5—pH=5

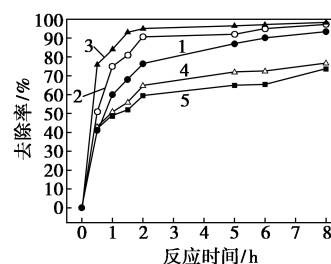
图 2 不同初始 pH 对 AMX 去除率的影响

由图 2 可以看出,在 pH 一定的条件下,AMX 的去除率随着时间的增加先增加后逐渐趋于平缓。另外,对于初始 pH=2、2.5、3、4、5 的 AMX 水溶液,在反应 8 h 后 AMX 的去除率达到 50.03%、56.37%、65.24%、39.87%和 31.35%。其中,在相同反应时间下,初始 pH 为 3 时,AMX 的去除率最高。继而,用同样的方式对 AMP、PG 水样进行实验,结果如图 3、图 4 所示。



1—pH=2; 2—pH=2.5; 3—pH=3; 4—pH=4; 5—pH=5

图 3 不同初始 pH 对 AMP 去除率的影响



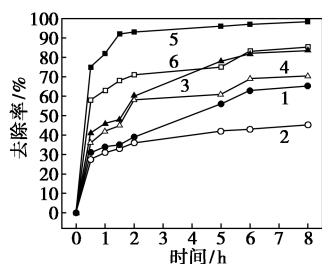
1—pH=2; 2—pH=2.5; 3—pH=3; 4—pH=4; 5—pH=5

图 4 不同初始 pH 对 PG 去除率的影响

由图2~图4可以看出,初始 pH 对3种青霉素类抗生素的去除率有较大的影响,其中,3种药物去除率最高时的初始 pH 均为3。根据电解反应原理,溶液中的阳极反应为: $\text{Fe}-2\text{e}^{-}=\text{Fe}^{2+}$,阴极反应为: $2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}\rightarrow 2[\text{H}]\rightarrow \text{H}_2$ 。当 pH 过低时,强酸性条件下的铁粉会先与酸反应,产生的大量铁离子生成络合物附着在铁屑表面,阻碍了电解反应的进行;而当 pH 过高时, H^{+} 的浓度过小,不利于阴极反应的发生。故最适初始 pH 为3。

2.3 曝气条件的影响

分别取3种水样于锥形瓶中,用盐酸调节 pH=3,加入10 g 铁炭材料(铁炭质量比为1:1)后,在恒温25℃下,分别于曝气和不曝气2种条件下反应,考察曝气条件对青霉素类抗生素去除效果的影响,结果如图5所示。



1—AMX, 曝气; 2—AMX, 不曝气; 3—AMP, 曝气;
4—AMP, 不曝气; 5—PG, 曝气; 6—PG, 不曝气

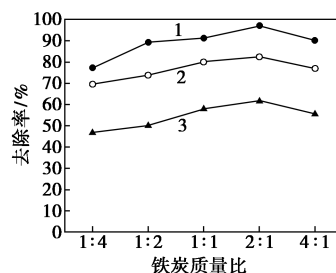
图5 曝气条件对3种抗生素去除率的影响

由图5可以看出,曝气条件下的去除效果要远优于不曝气条件下的效果。在曝气条件下反应8 h后,AMX、AMP和PG的去除率可分别达到65.24%、83.68%和98.32%,均高于不曝气条件下的45.2%、70.39%和85.35%。这是因为曝气产生的气泡可以加强搅拌混匀,进而增加铁炭的接触以及铁炭材料与水中污染物的接触,提高反应效率;另外,在曝气条件下,阴极可发生 $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}\rightarrow 4\text{OH}^{-}$ 的反应,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 有助于提高反应的絮凝效果^[19]。

2.4 铁炭质量比的影响

分别取3种水样于锥形瓶中,用盐酸调节 pH=3,加入10 g 不同铁炭质量比的铁炭材料后,用曝气器向体系充入空气,在恒温25℃条件下反应6 h,考察铁炭质量比对青霉素类抗生素去除效果的影响,结果如图6所示。

从图6中可以看出,当铁炭质量比小于2:1时,3种青霉素的去除率随铁炭质量比的增大而增大;



1—PG; 2—AMP; 3—AMX

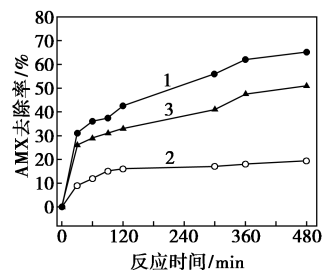
图6 铁炭质量比对3种抗生素去除率的影响

当铁炭质量比为2:1时,AMX、AMP、PG的去除率分别达到最大值61.90%、82.49%和97.03%,之后呈下降趋势。根据电解反应原理,溶液中的阳极反应为: $\text{Fe}-2\text{e}^{-}=\text{Fe}^{2+}$,铁作为阳极参与电解反应。当铁炭质量比过小时,即铁粉量过少,使得铁粉和活性炭的接触面积过小,反应不充分;随着铁炭质量比的增大,参与反应的铁增多,使原电池反应速率增大;而铁炭质量比过大时,铁粉会与酸反应,产生的大量铁离子不利于电化学反应的进行^[20]。

2.5 微电解反应过程分析

根据微电解反应原理,反应主要由电化学氧化还原和吸附-混凝组成^[21]。阳极产生大量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子,其水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 通过混凝作用对污染物有一定的去除效果;且活性炭粉末本身的吸附作用对污染物的去除也有一定效果。由于EDTA络合铁离子的化学反应速率常数要远远大于铁离子的水解反应速率常数,故用以排除铁离子水解产物的混凝作用^[22]。

为研究以上反应对青霉素类抗生素去除的影响,以AMX为对象,取100 mL水样于锥形瓶中,用盐酸调节 pH=3,分别加入10 g 铁炭材料、5 g 活性炭粉、10 g 由100 mg EDTA溶解后的铁炭材料(铁炭质量比均为1:1),用曝气器向体系充入空气,在恒温25℃条件下反应。考察3种反应体系下AMX去除率随时间的变化情况,结果如图7所示。



1—Fe/C; 2—活性炭; 3—Fe/C+EDTA

图7 3种反应体系下AMX去除率随时间的变化

由图 7 可以看出,反应进行 8 h 后,经铁炭材料降解的 AMX 去除率为 65.24%,而加入 EDTA 络合铁离子后,去除率下降为 50.99%。这是因为当加入 EDTA 络合铁离子后,抑制了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的混凝作用,从而使去除效果降低。而仅有活性炭的吸附体系,反应 8 h 后的去除率为 19.39%。经计算可以得出,在铁炭微电解降解 AMX 的过程中,21.8% 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的混凝作用,29.7% 为活性炭的吸附作用,剩下的 48.5% 为电化学氧化还原作用。

根据实验结果结合理论机理推断,铁炭微电解反应过程是由电化学氧化还原、活性炭的吸附及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝等多个作用的协同作用。其中,电化学氧化还原作用 > 活性炭的吸附作用 > $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝作用。

3 结论

(1) 铁炭微电解法对阿莫西林 (AMX)、氨苄青霉素 (AMP)、青霉素 G 钠 (PG) 3 种青霉素类抗生素具有良好的降解效果。在 pH = 3、铁炭质量比为 2:1、持续曝气 6 h 的条件下,3 种青霉素类抗生素的去除率分别达到 61.90%、82.49% 和 97.03%。

(2) 通过设置对照试验初步分析铁炭微电解的反应过程,从试验结果得出:微电解反应是一个复杂的过程,主要包含电化学氧化还原作用、活性炭的吸附作用及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝作用。其中,电化学氧化还原作用约占 48.5%,活性炭吸附作用约占 29.7%, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的混凝作用约占 21.8%。

参考文献

- [1] Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-434.
- [2] 王冉,刘铁铮,王恬,等. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性 [J]. *生态学报*, 2006, 26(1): 265-270.
- [3] Glassmeyer S T, Furlong E T, Kolpin D W, et al. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges; Potential for use as indicators of human fecal contamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(14): 5157-5169.
- [4] Lindberg R, Jarnheimer P, 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(10): 1479-1488.
- [5] 徐晖. 上海地区水体中抗生素类药物的检测及其环境行为研究 [D]. 上海: 上海大学, 2015.
- [6] Barnes K K, Dana W K, Furlong E T, et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States- I) Groundwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 402: 192-200.
- [7] Sanderson H, Brain R A, Johnson D J, et al. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceutical classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones [J]. *Toxicology*, 2004, 203: 27-40.
- [8] Baquero F, Martinez J, Canton R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environment [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2008, 19(3): 260-265.
- [9] 应光国. 中国抗生素使用与流域污染 [C]. 中国化学会第 30 届学术年会-第二十六分会: 环境化学. 北京: 中国化学会, 2016.
- [10] 王凯军, 秦人伟. 发酵工业废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] 买文宁, 曾科, 何争光. 抗生素废水处理的中试研究 [J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2002, 23(2): 16-19.
- [12] 张丽杰, 陈建中. 抗生素制药废水的处理研究 [J]. *有色金属*, 2003, 55: 143-146.
- [13] 林海龙, 宋鸽, 司亮, 等. 抗生素废水生物处理法的研究进展 [J]. *中国农学通报*, 2012, 28(11): 258-261.
- [14] 徐武军, 张国臣, 郑明霞, 等. 臭氧氧化技术处理含抗生素废水 [J]. *化学进展*, 2010, 22(5): 1002-1009.
- [15] 王妍, 孙力平, 贾仁勇, 等. 维生素 B₁ 制药废水的铁炭微电解-混凝预处理工艺 [J]. *环境工程*, 2007, 25(5): 31-33.
- [16] 孙聪刚. 铁炭微电解预处理印染废水的试验研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.
- [17] 任拥政, 章北平, 张晓昱, 等. 铁碳微电解对造纸黑液的脱色处理 [J]. *水处理技术*, 2006, 32(4): 68-70.
- [18] 缪佳, 付阳, 彭博宇, 等. 铁碳微电解法去除磺胺类抗生素的研究 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(23): 96-100.
- [19] 胡斌. 铁炭微电解-生物组合工艺处理制药废水试验研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [20] 孙亮. 内电解技术处理化工制药废水的效能与机理研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [21] 程婷, 李海松, 王敏, 等. 铁碳微电解/H₂O₂ 耦合类 Fenton 法深度处理制药废水 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1752-1756.
- [22] 付阳. 铁炭微电解法处理青霉素和磺胺类抗生素废水的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016. ■