耿亮,姚祺,李振,等. 某市中心城区污水厂中抗生素的污染特征探讨[J]. 净水技术, 2025, 44(3): 201-212. GENG L, YAO Q, LI Z, et al. Pollution characteristics of antibiotics in a downtown WWTP [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(3): 201-212.

# 某市中心城区污水厂中抗生素的污染特征探讨

耿 亮,姚 祺\*,李 振,魏紫蓝

(上海市城市排水监测站有限公司,上海 200062)

摘 要【目的】 分析统计了7座典型污水处理厂连续2个月的进水及出水样品中39种抗生素检出的种类、分布情况和总浓度。根据检测结果,分析了中心城区污水处理厂的污水处理工艺过程对39种抗生素的去除特性。【方法】 通过全自动固相萃取仪富集浓缩污水中39种抗生素后用超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(UPLC-MS-MS)检测。【结果】 部分污水处理厂在2024年2月及2024年3月的进水和出水的水质样品中均有不同类别的抗生素检出。主要类别为乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺氯哒嗪、磺胺甲恶唑、红霉素、卡马西平、苯海拉明等组分,其中39种抗生素在进水中的质量浓度为0.086~14.300 ng/L,出水中质量浓度为≤8.51 ng/L。【结论】 通过比较分析进水和出水中抗生素总浓度检测数据,结果表明,污水处理厂现有的污水处理工艺过程对抗生素的降解率为40.5%~100.0%,在一定程度上表明了污水处理厂现有的污水处理工艺过程对抗生素的降解率为40.5%~100.0%,在一定程度上表明了污水处理厂现有的污水处理工艺过程对抗生素的降解率为40.5%~100.0%,在一定程度上表明了污水处理厂现有的污水处理厂出水的排放回到水体环境中,抗生素长期残留和富集在水体环境中,对整个生态环境可能存在一定的潜在风险或危害,部分污水处理厂可以进行适当的污水处理工艺参数调整,以降低抗生素残留对生态环境可能产生的风险或危害。

关键词 污水处理厂 污水处理工艺 39 种抗生素 降解率 残留和富集 风险与危害中图分类号: TU992 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)03-0201-12 **DOI**: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2025. 03. 024

## Pollution Characteristics of Antibiotics in A Downtown WWTP

GENG Liang, YAO Qi\*, LI Zhen, WEI Zilan

(Shanghai Urban Drainage Monitoring Station Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract [Objective] This study analyzes the species, distribution, and total concentrations of 39 antibiotics in influent and effluent samples from seven representative municipal wastewater treatment plants (WWTPs) over a two-month period. Based on the test result, we evaluates the removal efficiency of these antibiotics during the wastewater treatment process. [Methods] The 39 antibiotics were extracted from wastewater samples using an automated solid-phase extraction instrument and quantified by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS). [Results] Various types of antibiotics were detected in the influent and effluent water samples collected from selected WWTPs in February and March 2024. The primary compounds identified included acetaminophen, sulfamethazine, 1,7-dimethylxanthine, sulfamethoxazole, erythromycin, carbamazepine, diphenhydramine, and other components. The mass concentrations of the 39 antibiotics ranged (from 0.086 ng/L to 14.300 ng/L) in the influent and ≤8.51 ng/L in the effluent. [Conclusion] By comparing the total antibiotic concentrations in the influent and effluent, it is found that the existing wastewater treatment processes achieves a degradation rate of 40.5% to 100.0%. However, this indicates that the current treatment method do not completely eliminate all antibiotics present in the wastewater. Notably, some WWTPs exhibites relatively high concentrations of antibiotics in their effluent, which are subsequently discharged into the aquatic environment. Long-term accumulation of antibiotic residues poses potential risks to the ecological system. Therefore, it is recommended that WWTPs consider optimizing their treatment processes to mitigate the environmental impact of antibiotic residues.

Keywords wastewater treatment plant(WWTP) wastewater treatment process 39 kinds of antibiotics degradation rate residue

<sup>[</sup>收稿日期] 2024-06-20

<sup>[</sup>作者简介] 耿亮(1986— ),女,高级工程师,主要从事排水监测研究等工作,E-mail;249260139@qq.com。

<sup>[</sup>**通信作者**] 姚祺(1987— ),男,高级工程师,主要从事排水监测研究等工作,E-mail:312414536@ qq. com。

and enrichment risk and hazard

抗生素是微生物或高等动植物生存过程中所产生的一类特别的代谢产物,能干扰其他生活细胞的发育功能,用来治疗或抑制致病微生物感染,对人类战胜疾病起到了举足轻重的作用。抗生素进入环境的途径包括畜禽养殖、制药行业废水和生活污水等。人类和动物使用抗生素后,由于肠道吸收不完全和代谢不完全,一部分抗生素通过粪便和尿液排出体外,进入自然界中。大多数抗生素在自然条件下降解作用有限,环境中残留的抗生素能诱导产生抗生素耐药病原菌(ARB)和抗生素抗性基因(ARGs),对人体健康和生态环境构成潜在威胁[1]。

2022年国务院办公厅印发了《新污染物治理行 动方案》[2],深入贯彻落实了党中央对于加强新污 染物治理的要求。2023年上海市生态环境局根据 《上海市新污染物治理行动工作方案》[3]和生态环 境部等六部委印发的《重点管控新污染物清单 (2023年版)》[4]及上海市生态环境局印发了《上海 市重点管控新污染物清单(2023年版)》[5]。其中, 抗生素是一类受到广泛关注的新污染物。目前抗生 素及其制剂已被全球各国用于预防、治疗疾病和促 进动物生长,由于其环境行为,抗生素及其代谢产物 在水环境和土壤环境中的残留可能导致生态环境风 险及可能造成对健康危害而备受关注,我国是世界 上最大的抗生素生产国和消费国,正处于城市化和 工业化快速发展时期,面临着比世界其他国家和地 区更为严重的抗生素污染问题。据报道,在我国江 河、湖泊、海洋和海湾中均发现了多种抗生素残留, 其高频率的检出表明,我国水域已大规模受到抗生 素污染[6]。

抗生素并不能被人和动物完全吸收和代谢。在城市地区,它们以母体化合物、代谢物等形式随着粪便和尿液进入城市污水系统,并最终进入城市污水处理厂<sup>[7]</sup>。此外,直接处理未使用或过期的抗生素也会增加污水系统中的抗生素负荷<sup>[8]</sup>。在城市,城镇污水处理厂是主要的抗生素接收地<sup>[9]</sup>。然而目前污水厂的常规处理过程仅对污水中的固体物质与溶解性有机物进行去除,对药物活性物质的去除却十分有限<sup>[10]</sup>。一项对我国不同城市的十几座污水处理厂中药物降解率的调查显示,只有 14.3%的药物能够被有效去除(平均降解率约为 70%左右),而

50%以上的药物降解率仅在 30%以下[11]。如此一 来,经过污水处理过程后,相当高浓度的抗生素仍会 残留和富集在污水和污泥中,并会通过污泥处置和 污水排放的方式释放到环境中去,对周围的土壤和 水体等环境因素造成二次污染[12-13]。1983年, Watts 等[14] 首次报道在河水样本中检出抗生素。从 21世纪开始,研究者们[15-19]对污水厂中抗生素的研 究日益增多。近年来,抗生素在全球范围内的污水 处理厂被广泛检出,污水处理厂已成为抗生素的一 个主要污染汇聚地,其检出浓度为 ng/L~ μg/L。基 于对污水中的新污染物抗生素的相关研究,目前污 水处理厂现有的污水处理工艺或流程并不能完全去 除污水中残留和富集的抗生素,文章拟对某市中心 城区污水处理厂进水及出水中的抗生素的含量及去 除率进行探讨,为后续污水处理工艺或过程进行改 进提供有力的数据支撑。

由于污水处理厂的进水和出水样品中可能存在的抗生素种类繁多、理化性质差异较大且污水中存在的基质复杂而带来的干扰较大,难以准确地测定污水基质中抗生素的含量及种类。所以文章拟通过对污水中抗生素前处理和检测技术的研究,准确检测某市中心城区污水处理厂中抗生素的污染状况并统计分析,为污水处理厂更好地减少或去除抗生素、改进工艺流程、提高管控措施提供数据和检测技术支持,从而更好地改善生态环境、提升城市品位和促进经济发展。

目前,国内对于环境样品中抗生素检测方法没有统一的国家标准或方法,国际上或国内针对特殊行业和领域中抗生素的检测方法有高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(UPLC-MS-MS)。其中 UPLC-MS-MS 的灵敏度高、抗干扰能力强、选择性强,对环境样品中痕量抗生素的检测具有独特的优势,文章拟在固相萃取富集污水中抗生素,UPLC-MS-MS 检测的基础上,通过增加样品处理模块,以提高检测精度和自动化程度。检测方法参考《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)中方法 90 药品及个人护理品、90.1 超高效液相色谱串联质谱法[20]和 Method 1694:

Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS<sup>[21]</sup>。文章拟选取某市典型的污水处理厂进水、出水中具有代表性、较稳定较强、使用频率较高的磺胺类抗生素、喹诺酮类抗生素、四环素类抗生素、大环内酯类抗生素、氨基糖苷类抗生素等 5 类的污染状况进行检测和统计分析,为污水处理厂更好地减少或去除抗生素、改进工艺流程、提高管控措施提供数据技术依据。

## 1 抗生素前处理方法与检测

## 1.1 试剂与材料

甲醇为色谱纯;甲酸为优级纯;超纯水(经空白试验各抗生素含量均小于方法检出限);磷酸二氢钾为优级纯;磷酸:优级纯;乙二胺四乙酸二钠为优级纯;HLB 固相萃取柱为 Agilent Bond Elut HLB,500 mg,6 mL,tube;甲酸-甲醇水溶液为 0.1%甲酸+甲醇水溶液(甲醇:水=10:90);市售甲醇中抗生素混合标准溶液(PPCPs),各组分质量浓度均为100 mg/L;市售甲醇中8 种抗生素内标混合标准溶液(10.0 mg/L);市售环丙沙星 13C³-15N 内标标准溶液质量浓度为 100 mg/L。

## 1.2 仪器设备

默克 Millipore Milli-Q IQ7000 超纯水机[默克生命科学-默克化工技术(上海)有限公司];分体式超声波处理器(KBC-200F)[昆山市超声仪器有限公司];全自动固相萃取仪(SPE1000-08)(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);全自动定量浓缩仪(DryVap-2008)(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);氮气发生器(Genius 1024)(珀金埃尔默仪器有限公司);超高效液相色谱串联质谱仪(QSight LC-MS/MS 210)(珀金埃尔默仪器有限公司);液相色谱柱(SPP C18 100 mm×2.1 mm×2.6 μm)(珀金埃尔默仪器有限公司)。

### 1.3 试验方法

标准曲线绘制:取甲醇中 PPCPs 混合标准溶液,用甲醇逐级稀释 1 000 倍后作为混合标准溶液使用液,分别量取 5.0、10.0、20.0、50.0、80.0、100.0  $\mu$ L 和 200.0  $\mu$ L 的标准使用溶液于 1.5  $\mu$ L 棕色样品瓶中,用甲酸–甲醇水溶液定容至 1.00  $\mu$ L 成质量浓度为 0.50、1.00、2.00、5.00、8.00、10.00、20.00  $\mu$ g/L 的标准系列溶液,上机测试。

样品前处理及测试方法:取 200 mL 水样至锥形瓶中,加入质量浓度为 1.00 mg/L 的内标混合溶液 20.0 μL,充分混匀后加入 1.2 g 磷酸二氢钾、加入磷酸调节 pH(pH 值约为 2),再加入 0.2 g 乙二胺四乙酸二钠充分混匀后,使用超声乳化仪进行超声乳化。超声乳化完成后,用全自动固相萃取系统进行富集净化,上样前先分别使用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化平衡固相萃取住,以 3~5 mL/min 的流速上样后,用 10 mL 纯水淋洗,干燥 10 min 后,用 10 mL 甲醇以 1~2 mL/min 的流速进行洗脱。洗脱液转移至定量浓缩杯中,氮气吹至近干,用 1 mL 甲酸-甲醇水溶液复溶。重复 2~3 次后,定量至 1.0 mL 后转移至进样瓶上机测定。

## 2 中心城区污水处理厂进出水抗生素统计 情况

## 2.1 污水厂进水中抗生素种类及含量分析

本次研究对 7 座污水处理厂 2024 年 2 月和 2024 年 3 月的进水及出水中 39 种抗生素检测,进水及出水水质中抗生素种类检测结果如表 1 和表 2 所示。

由表 1 和表 2 可知, B 厂 2 月、3 月 1#、2#进水中抗生素种类分布情况: B 厂 2 月 1#进水中抗生素检出的组分为磺胺甲恶唑, 3 月 1#进水抗生素检出的组分为磺胺醋酰、红霉素; 2 月 2#进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑; 3 月 2#进水中抗生素检出的组分为 1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺氯哒嗪、磺胺甲恶唑、卡马西平; 该厂 2 月、3 月的 1#和 2#排口检出抗生素为磺胺甲恶唑, 其他类别抗生素均未检出。

S厂2月、3月进水中抗生素种类分布情况:S厂2月进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑,3月进水中抗生素检出的组分为磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、苯海拉明;该厂2月出水中抗生素的检出组分为磺胺甲恶唑、红霉素等,3月出水中抗生素的检出组分为甲氧苄啶。

H厂2月、3月进水中抗生素种类布情况:H厂2月进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚,3月进水中抗生素检出的组分为磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤;该厂2月、3月的出水中抗生素均未检出。

						] Tab. 1	表1 汚 Distribu	麦1 污水厂进水抗生素种类分布情况 Distribution of Antibiotics of Influent in WWTP	水抗生素 ntibiotics	\$种类分。 s of Influ	布情况 ent in W	WTP							
		2	2月	3月	H	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2 )	Я	3 月	
序号	组分	B 厂 1#进水	B 厂 B 厂 1#进水 2#进水	B 厂 1#进水	B 厂 2#进水	N 上 大	s 厂 进	H 厂 进水	H 厂 进水	T L 莊	T厂进水	W 厂 进水	M 厂 进	Z4 厂 进水	Z4 厂 进水	Z2 厂 进水 1#	Z2 厂 进水 2#	Z2 厂 Z2 厂 进水 1# 进水 2#	Z2 厂 进水 2#
_	对乙酰氨基酚	×	>	×	×	>	×	>	×	>	×	>	×	>	×	>	×	×	×
2	磺胺醋酰	×	>	>	×	>	>	×	>	>	>	>	>	>	×	>	>	>	×
3	1,7-二甲基黄嘌呤	×	>	×	>	>	>	×	>	>	×	>	>	>	>	>	×	>	×
4	磺胺嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
5	噻菌灵	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
9	磺胺吡啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7	磺胺甲基嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
∞	甲氧苄啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
6	氨苄西林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
10	头孢氨苄	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
11	奥美普林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
12	头孢拉定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
13	磺胺二甲嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
14	磺胺对甲氧嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
15	磺胺甲二唑	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
16	环丙沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
17	青霉素G	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
18	恩氟沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
19	磺胺氯哒嗪	×	×	×	>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
20	沙拉沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

## 净 水 技 术 WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

		2月	月	3月	月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2)	月	3 )	用
序号	组分	B 厂 1#进水	B 厂 2#进水	B 厂 1#进水	B ┌ 2#进水	S厂出	ST出来	H 厂 进水	H 厂 进水	T厂	T厂进水	W厂进水	W厂进水	Z4 厂 进水	Z4 厂 进水	Z2 厂 进水 1#	Z2 厂 进水 2#	Z2 厂 进水 1#	Z2 厂 进水 2#
21	磺胺甲恶唑	>	>	×	>	>	×	×	×	>	×	>	×	>	×	>	>	×	×
22	磺胺间二甲氧嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
23	西诺沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
24	恶唾酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
25	头孢噻呋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
56	磺胺邻二甲氧嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
27	苯海拉明	×	×	×	×	×	>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
28	磺胺喹恶啉	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
29	磺胺苯吡唑	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	地尔硫卓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
31	红霉素	×	×	>	×	×	×	×	×	×	>	×	×	×	>	×	×	×	×
32	泰乐菌素	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
33	十四四十	×	×	×	>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
34	氟甲喹	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
35	氟西汀	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
36	克拉红霉素	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
37	苯唑西林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
38	氯唑西林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
39	脱氢硝苯地平	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

— 205 —

表2 污水厂出水抗生素种类分布情况

						Tab. 2	表2 程 Distribut	表2(5水)出水机生系型尖分却消化 Distribution of Antibiotics in Effluent from WWTP	污水)出水抗生系种类分布情况 ution of Antibiotics in Effluent fron	s种类分, in Efflue	伸作的 nt from <sup>`</sup>	WWTP							
		2	2月	3	3 月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3 月	2月	3月	2月		3月	
序书	组分	B 厂	B ☐ 2#出水	B 厂	B 厂 2#出水	S 下 式	S 上 式	H 上 北	L H 上 大	L L H 大	L L H	M L 大	M 厂 光	7 4 五 大 五 大	74日	Z2 厂 出水 1#	Z2 厂 出水 2#	Z2 厂 出水 1#	Z2 厂 出水 2#
-	对乙酰氨基酚	×	×	×		×	×	×	×	>	×	×	; >	×	: ×		×		. ×
2	磺胺醋酰	×	×	×	×	×	×	×	×	>	×	×	>	×	>	×	×	×	×
ю	1,7-二甲基黄嘌呤	×	×	×	×	×	×	×	×	>	×	×	>	×	>	×	×	×	×
4	磺胺嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
\$	鏖菌灵	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
9	磺胺吡啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7	磺胺甲基嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
∞	甲氧苄啶	×	×	×	×	×	>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
6	氨苄西林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
10	头孢氨苄	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
11	奥美普林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
12	头孢拉定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
13	磺胺二甲嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
41	磺胺对甲氧嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
15	磺胺甲二唑	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
16	环丙沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
17	青霉素G	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
18	恩氟沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
19	磺胺氯哒嗪	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
20	沙拉沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

## 净 水 技 术 WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

		2	2 月	3	3 月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月	3月	2月		3月	
序号	组分	B 厂 1#出水	B 厂 B 厂 1#出水 2#出水	B 厂 1#出水	B 厂 2#出水	S 二 米	S 一 元 光	H 一 大 光	H 一 大 光	TT厂	T H 厂 岩	W厂出水	W厂出水	Z4	Z4	Z2 厂 出水 1# 1	Z2 厂 出水 2#	Z2 厂 出水 1#	Z2 厂 出水 2#
21	磺胺甲恶唑	>	>	>	>	>	×	×	×	>	×	×	>	×	>	×	×	×	×
22	磺胺间二甲氧嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	>	×	×	×	×	×	×	×	×	×
23	西诺沙星	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
24	恶喹酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
25	头孢噻呋	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
26	磺胺邻二甲氧嘧啶	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
27	苯海拉明	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
28	磺胺喹恶啉	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
29	磺胺苯吡唑	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	地尔硫卓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
31	红霉素	×	×	×	>	>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
32	泰乐菌素	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
33	卡马西平	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
34	氟甲喹	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
35	氟西汀	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
36	克拉红霉素	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
37	苯唑西林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
38	氣唑西林	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
39	脱氢硝苯地平	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

T厂2月、3月进水中抗生素种类分布情况:T厂2月进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑,3月进水中抗生素检出的组分为磺胺醋酰、红霉素;该厂2月出水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑、磺胺二甲氧嘧啶等,3月出水中抗生素各组分均未检出。

W厂2月、3月进水中抗生素种类分布情况:W厂2月进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑,3月进水抗生素检出的组分为磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤;该厂2月份出水中抗生素检各组分均未检出,3月份出水中抗生素检出组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑等。

Z4 厂 2 月、3 月进水中抗生素种类分布情况: Z4 厂 2 月进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑,3 月进水中抗生素检出的组分为 1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑;该厂 2 月出水中抗生素各组分均未检出;3 月出水中抗生素的检出组分为磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑等。

Z2 厂 2 月、3 月 1#进水、2#进水中抗生素种类分布情况:Z2 厂 2 月 1#进水中抗生素检出的组分为对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑,3 月 1#进水中抗生素检出的组分为:磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤;Z2 厂 2 月 2#进水中抗生素检出的组分为:磺胺醋酰、磺胺甲恶唑;Z2 厂 3 月 2#进水中抗生素检均未检出;Z2 厂 2 月份、3 月份 1#出水中抗生素检各组分均未检出,2 月份、3 月份 2#出水中抗生素检各组分均未检出。

#### 2.2 抗生素的水相降解率研究

### 2.2.1 污水厂抗生素总量统计情况

对某市中心城区 7 座典型的污水处理厂 2024年 2 月、3 月的进水、出水进行连续采样,结合本文"2 抗生素前处理方法和检测"方法进行前处理及检测分析,统计污水厂 2 月—3 月的 39 种抗生素总量,结果如表 3 和图 1 所示。

## 2.2.2 污水处理厂中抗生素降解率统计情况

结合表 3 和图 1 的相关数据结果,统计某市典型的 7 座中心城区污水处理厂的污水中抗生素的降解率.结果如表 4、图 2 所示。

表 3 污水厂 2 月—3 月抗生素总量统计 (单位: ng/L) Tab. 3 Statistics of Total Antibiotics in WWTPs from February to March (Unit: ng/L)

		`	/
厂名	点位	2月	3 月
B厂抗生素总量	进水	8. 27	3. 11
	出水	0.056	0. 539
S厂抗生素总量	进水	11. 20	2. 80
	出水	未检出	未检出
H厂抗生素总量	进水	0.086	0. 190
	出水	未检出	未检出
T厂抗生素总量	进水	14. 300	0. 613
	出水	8. 51	未检出
W厂抗生素总量	进水	11.800	0. 226
	出水	0. 285	未检出
Z2 厂抗生素总量	进水	11. 10	7. 27
	出水	0. 035	未检出
Z4 厂抗生素总量	进水	12. 400	0. 617
	出水	未检出	未检出

## 2.2.3 中心城区污水处理厂抗生素降解率分析

B厂2月、3月抗生素降解率分别为99.3%、82.7%;S厂2月、3月抗生素降解率均为100%,出水抗生素均未检出;H厂2月、3月抗生素降解率均为100%,出水抗生素浓度均未检出;T厂2月、3月抗生素降解率分别为40.5%、100%;W厂2月、3月抗生素降解率分别为:97.6%、100%;Z2厂2月、3月抗生素降解率分别为:99.7%、100%;Z4厂2月、3月抗生素降解率均为100%,出水中抗生素均未检出。其中,2月份降解率最低值为40.5%,对应为T厂;2月份降解率最高为100%,对应为S、H、Z4等厂;3月份降解率最低为82.7%,对应为B厂;3月份降解率最高为100%,对应为B厂;3月份降解率最高为100%,对应为B厂;3月份降解率最高为100%,对应为B厂;3月

### 3 结论与建议

## 3.1 结论

本次对某市中心城区污水处理厂进水及出水中抗生素种类及降解率进行调查研究发现如下。

- (1)污水处理厂进水中抗生素的种类包含:对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺氯哒嗪、磺胺甲恶唑、红霉素、卡马西平、苯海拉明等。
- (2)污水处理厂2月—3月出水抗生素总量降解率为40.5%~100.00%,其中S厂、H厂、Z4厂连续2个月降解率均能达到100%,出水中抗生素已全

净

水 技 术

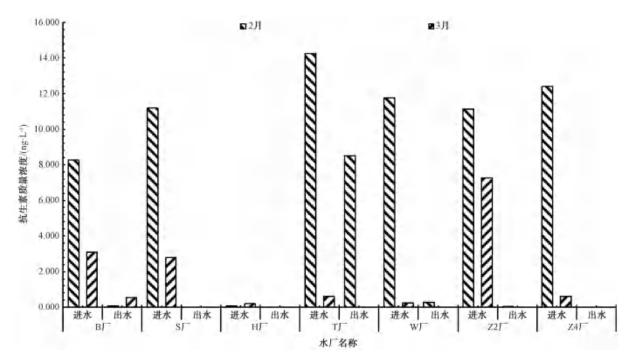


图 1 污水厂 2 月—3 月抗生素总量统计

Fig. 1 Statistics of Total Antibiotics in WWTPs From February to March

表 4 污水厂 2 月—3 月抗生素降解率 Tab. 4 Degradation Rate of Antibiotics in WWTPs from February to March

项目名称	2 月	3 月
B厂抗生素降解率	99.3%	82. 7%
S厂抗生素降解率	100%	100%
H厂抗生素降解率	100%	100%
T厂抗生素降解率	40.5%	100%
W厂抗生素降解率	97.6%	100%
Z2 厂抗生素降解率	99.7%	100%
Z4 厂抗生素降解率	100%	100%

部降解。经调查研究发现,以上3座污水处理厂周 边无密集居民区及配套设施,生活污水中抗生素的 残留和富集量较低,并且从抗生素降解率来看,污水 处理厂的处理工艺过程基本能去除或降解残留在城 市生活污水中的抗生素及其代谢产物,一定程度上 表明以上3座污水处理厂出水中残留的抗生素对生 态环境造成的风险影响较低。但是,其他中心城区 污水处理厂出水中仍然有一定浓度的抗生素残留, 残留在污水处理厂出水中一定浓度的抗生素直接或 间接的排入现有的水环境系统中,可能会对生态环 境造成一定的影响,特别是污水处理厂出水的二次

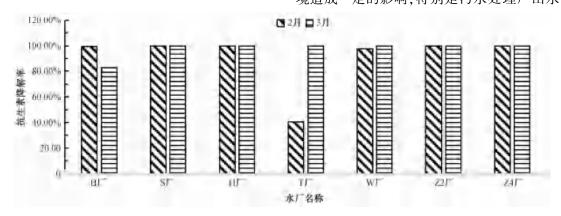


图 2 污水厂 2 月—3 月抗生素降解率

Fig. 2 Antibiotics Degradation Rate in WWTP From February to March

利用会对残留在其中的抗生素产生多重富集效应,同时,污水处理厂中一定浓度的抗生素也会对污水处理过程中所使用的微生物处理工艺造成较大影响。

(3)由表 3 可知,T 污水处理厂的抗生素检出总量较其他污水处理厂高,且降解率较低。经调查发现,此污水处理厂周边存在典型的工业园区、超大型农贸市场、支系河流下游入海口、较密集的生活配套设施等,据此推测 T 污水处理厂周边的大环境也可能造成抗生素检出总量较其他污水处理厂高的部分原因。另外,在一定程度上来看,T 厂的污水处理工艺流程目前无法有效地去除残留在其中的抗生素污染物是此厂抗生素降解率低的部分原因。

#### 3.2 建议

- (1)本研究提出的水中抗生素前处理及检测技术主要针对基体复杂的污水样品,经前期大量的研究探索和相关试验验证结果表明,本方法具有选择性好、抗干扰能力强、分析样品效率高、自动化程度高等特点,此研究可以在已研究的 39 种抗生素组分的基础上对其他类别的抗生素污染物进行拓展研究。同时,UPLC-MS-MS 也是目前其他新污染物参数检测的常用或标准推荐的方法,也适用于城市污水中其他新污染物参数的检测试验。
- (2)经处理后排放到水环境系统中的污水中残留的部分抗生素可能会成为水环境中抗生素的重要来源,多种低浓度抗生素在水环境中的富集和浓缩,可能对整个生态环境存在一定的潜在风险,建议污水处理厂可以在现有的工艺流程基础上有针对性地做适当的调整,并建立长效监测机制。
- (3)通过本文测试数据来看,城市污水处理厂的现有工艺流程无法完全去除生活污水中残留的抗生素,因此处理含抗生素的生活污水需要借助多种工艺组合处理或应用新的处理技术或新的方法来有效地去除其中残留的抗生素及其衍生物,建议在现有的处理工艺基础上,适当优化污水处理工艺单元和参数,从而使减少或消除抗生素和其他各类型新污染物的残留,以达到生态环境友好型社会从而提升城市生活环境和促进经济发展。
- (4)相关资料<sup>[22]</sup>显示,目前我国污水处理厂的 污水处理工艺基本能够去除常规有机污染物,但对 微污染物类的抗生素去除能力有限。开发一种高效 且低成本的应用工艺是未来需要深入研究的方向,

对于污水处理厂来说,现在首先需要解决的是污水中检出率和检测浓度较高的抗生素,氧氟沙星、脱水红霉素、罗红霉素、磺胺甲恶唑等具有中高等级的生态风险,且污水处理厂对这些抗生素的整体去除效果并不是很好,因此,这些抗生素在后期污水厂处理抗生素类污染物时可以列为重要的环境污染物进行优先处理。结合本文对某市中心污水处理厂中进水及出水中均有检出且去除效率较低的部分抗生素药物,对乙酰氨基酚、磺胺醋酰、1,7-二甲基黄嘌呤、磺胺甲恶唑等,建议该市部分污水处理厂酌情优先考虑以上几种抗生素类污染物的去除工艺优化调整。

## 参考文献

- [1] 王璠,李桦欣,黄湾,等. 环境介质中抗生素分析技术研究进展[J]. 化学分析计量,2024,33(5): 130-130.
  WANG F, LI H X, HUANG W, et al. Advances in analysis
  - techniques of antibiotics in environmental media [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(5): 130-130.
- [2] 国务院办公厅、国务院办公厅关于印发《新污染物治理行动方案》的通知[EB/OL].(2022-05-04)[2024-06-20]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2022-05/24/content\_5692059.htm.
  - The General Office of the State Council. Notice on the Issuance of the Action Plan for the Management of New Pollutants by the General Office of the State Council [EB/OL]. (2022-05-04) [2024-06-20]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2022-05/24/content\_5692059.htm.
- [3] 上海市人民政府. 上海市人民政府办公厅关于印发《上海市新污染物治理行动工作方案》的通知[EB/OL]. (2023-01-13)[2024-06-20]. https://www.shanghai.gov.cn/nw12344/20230214/fd5df4e3db224260917365e5b9a5a733. html.

  Shanghai Municipal People's Government. Notice of the General Office of the Shanghai Municipal People's Government on Issuing
  - Office of the Shanghai Municipal People's Government on Issuing the Shanghai Action Plan for the Treatment of New Pollutants [EB/OL]. (2023-01-13) [2024-06-20]. https://www.shanghai.gov.cn/nw12344/20230214/fd5df4e3db224260917365e5b9a5a733.html.
- [4] 中华人民共和国生态环境部,中华人民共和国工业和信息化部,中华人民共和国农业农村部,中华人民共和国商务部,中华人民共和国商关总署,国家市场监督管理总局.重点管控新污染物清单(2023 年版)[EB/OL].(2022-12-29)[2024-06-20].https://www.gov.cn/zhengce/2022-12/30/content\_5734728.htm.

#### WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

Communique of the State Council, Ministry of Ecology and Environment of the Republic of China, Ministry of Industry and Information Technology of the Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the PRC, Ministry of Commerce of the People's Republic of China, the General Administration of Customs of the People's Republic of China, the State Administration for Market Regulation. List of New Pollutants under Key Control (2023 edition). (2022-12-29) [2024-06-20]. https://www.gov.cn/zhengce/2022 - 12/30/content\_ 5734728. htm.

- [5] 上海市生态环境局. 上海市生态环境局关于印发《上海市重 点管控新污染物清单(2023年版)》的通知「EB/OL]. (2023-02-03) [2024-06-20]. https://sthj. sh. gov. cn/  $hbzhy-\ wpt2025/20230206/c47983e9ef6b41c2bbe1b5625f785e42.$ html.
  - Shanghai Bureau of Ecological Environment. Notice of Shanghai Municipal Bureau of Ecological Environment on Issuing the List of New Pollutants under Key Control in Shanghai (2023 version) [ EB/OL]. (2023-02-03) [ 2024-06-20 ]. https://sthj. sh. gov. cn/hbzhywpt2025/20230206/c47983e9ef6b41c2bbe1b562 5f785e42. html.
- [6] 唐文雅, 竺美, 黄冬梅, 等. 液相色谱串联质谱法同时测定 水中 26 种抗生素[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(s1): 132-138. TANG W Y, ZHU M, HUANG D M, et al. Simultaneous
  - determination of 26 antibiotics in surface water by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45 (s1): 132-138.
- [7] KASPRZYK-HORDERN B. Pharmacologically active compounds in the environment and their chirality [ J ]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4466-4503.
- [8] VELLINGA A, CORMICAN S, DRISCOLL J, et al. Public practice regarding disposal of unused medicines in Ireland [ J ]. Science of the Total Environment, 2014, 478: 98-102. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2014. 01. 085.
- [9] MICHAEL I, RIZZO L, MCARDELLC S, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review [J]. Water Research, 2013, 47(3): 957-995.
- [10] 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: 352 - 361. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2012. 06. 059.
- [11] LIU H Q, LAM J C W, LI W W, et al. Spatial distribution and

- removal performance of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 586; 1162-1169. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2017. 02. 107
- [12] 李士俊, 谢文明. 污水处理厂中抗生素去除规律研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2019, 42(3): 17-29. LI S J, XIE W M. Research advances in antibiotics removal in wastewater treatment plants: A review [ J ]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(3): 17-29.
- [13] 王慧, 王晨, 田业超,等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 典型 PPCPs 的分布特征及其生态风险评价[J]. 环境科学学 报, 2023, 43(4): 339-349. WANG H, WANG C, TIAN Y C, et al. Distribution characters and ecological risk assessment of typical PPCPs in sewage treatment plant and its receiving water [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(4): 339-349.
- [14] WATTS C D, CRAYTHORNE M, FIELDING M, et al. Analysis of organic pollutants in water: the third european symposium on organic micropollutants [ C ]. Norway: D. Reidel Publishing Company, 1983.
- [15] GOBEL 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.
- [16] LINDBERG R H, WENNBERG P, JOHANSSON M I. et al. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in fivesewage treatment plants in Sweden[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (10): 3421 -3429.
- [17] PENG X Z, WANG Z D, KUANG W X. 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(1/2/3); 314-322. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2006. 07. 001.
- [18] 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.
- [19] 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: 1-9. DOI: 10.1016/j. envint. 2011.03.004.
- [20] 中华人民共和国国家市场监督管理总局,中华人民共和国国 家标准化委员会. 生活饮用水标准检验方法第8部分有机物 指标: GB/T 5750.8-2023 [S]. 北京: 中国标准出版社,

2023.

State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, National Standardization Commission of the People's Republic of China. Standard test methods for drinking water-Part 8 Organic indicators: GB/T 5750.8—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.

[21] United States. Environmental Protection Agency Office of Water Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division. Method 1694; pharmaceuticals and personal care products in water, soil, sediment, and biosolids by HPLC/MS/MS [S]. Washington DC, 2001.

[22] 刘玉学,王拯,李彭,等. 我国污水处理厂中典型抗生素的分布及处理研究[J]. 中国给水排水,2023,5(39):23-30. LIU Y X, WANG Z, LI P, et al. Study on the distribution and treatment of typical antibiotics in sewage treatment plants in China [J]. China Water & Wastewater, 2023,5(39): 23-30.

## (上接第152页)

JIAN M F, WANG S T, YU H P, et al. Influence of Cd<sup>2+</sup> or Cu<sup>2+</sup> stress on the growth and photosynthetic fluorescence characteristics of *Hydrilla verticillata* [ J ]. Acta Ecological Sinica, 2016, 36(6): 1719–1727.

- [38] 林海,殷文慧,董颖博,等. 沉水植物对逆境胁迫的响应研究进展[J]. 环境科技, 2019, 32(1): 63-68.

  LIN H, YIN W H, DONG Y B, et al. Advances in response of submerged macrophytes to stress[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 32(1): 63-68.
- [39] CHEN C, LIANG J, YOZA BA, et al. Evaluation of an up-flow anaerobic sludge bed (UASB) reactor containing diatomite and maifanite for the improved treatment of petroleum wastewater[J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 620-627. DOI: 10.1016/ j. biortech. 2017. 06. 171.
- [40] 陈春茂, 刘知远, 吴百春, 等. 泥炭土强化厌氧生物处理含酚废水研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 19-23.

  CHEN C M, LIU Z Y, BAI B C, et al. Improving the anaerobic treatment of phenolic wastewater by using peat soil[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(12): 19-23.
- 水及其微生物种群结构[J]. 环境科学研究, 2017, 30(9): 1448-1454.

  YANG Z H, SONG W F, CHENG Y J, et al. Treatment of aniline aerofloat wastewater using anaerobic baffled reactor and analysis of activated sludge community [J]. Research of

[41] 杨梓亨, 宋卫锋, 程亚杰, 等. ABR 反应器处理苯胺黑药废

[42] 袁雅姝, 张丽伟, 杨佳蓉, 等. UASB 处理低磷啤酒废水的微生物群落特性[J]. 中国给水排水, 2022, 38(11): 98-103. YUAN Y S, ZHANG L W, YANG J R, et al. Microbial community characteristics of UASB for low-phosphorus brewery wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38

Environmental Sciences, 2017, 30(9): 1448-1454.

(11): 98-103.

- [43] VANDEWALLE J L, GOETZ G W, HUSW S M, et al. Acinetobacter, Aeromonas and Trichococcus populations dominate the microbial community within urban sewer infrastructure [J]. Environmental Microbiology, 2012, 14(9): 2538-2552.
- [44] 张燕伟,程方,李奕辉,等. 低碳氮比下 MABR 同步硝化反硝化过程的构建[J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 70-76. ZHANG Y W, CHENG F, LI Y H, et al. Construction of simultaneous nitrification and denitrification process in membrane-aerated biofilm reactor under low C/N ratio [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 70-76.
- [45] SUN W, CUPPLES A M. Diversity of five anaerobic toluenedegrading microbial communities investigated using stable isotope probing[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012, 78 (4): 972-980.
- [46] 王霖,种云霄,余光伟,等. 黑臭底泥硝酸钙原位氧化的温度影响及微生物群落结构全过程分析[J]. 农业环境科学学报,2015,34(6):1187-1195.
  WANG L, ZHONG Y X, YU G W, et al. Temperature effect on and microbial community structure dynamics during in-situ oxidation of black and odorous sediment by calcium nitrate[J].
  Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(6): 1187-1195
- [47] SUN M C, ZHANG Z H, LÜ M, et al. Enhancing anaerobic digestion performance of synthetic brewery wastewater with direct voltage [J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123764. DOI: 10.1016/j. biortech. 2020. 123764.
- [48] HE Q C, DASI E A, CHENG Z, et al. Wood and sulfur-based cyclic denitrification filters for treatment of saline wastewaters [J]. Bioresource Technology, 2021, 328: 124848. DOI: 10.1016/j. biortech. 2021. 124848.