

水中氯霉素处理技术与展望

孙传荣¹ 刘余帅¹ 韩克强¹ 宁樊星² 毕研珂¹

1 黑龙江大学建筑工程学院 2 黑龙江大学生命科学学院

DOI:10.12238/eep.v7i8.2225

[摘要] 随着人们滥用抗生素导致在地下水、地表水、排污废水等水环境中被检测到,水中抗生素污染始终是水处理领域备受瞩目的焦点和难题。目前,已经有广泛的有效处理技术去除水中存在的氯霉素的方法。本文简单的探讨了去除水中氯霉素的方法,并从物理、化学及生物处理的角度进行了系统的分类,还深入剖析了物理方法、化学方法、生物方法对于去除水中氯霉素的优势。我们期待通过不断的努力创新,从而对环境持续友好贡献我们的一份力量。

[关键词] 抗生素去除; 物理吸附; 高级氧化法; 生物降解

中图分类号: S816.73 文献标识码: A

Chloramphenicol treatment technology and prospect in water

Chuanrong Sun¹ Yushuai Liu¹ Keqiang Han¹ Fanxing Ning² Yanke Bi¹

1 School of Civil Engineering, Heilongjiang University 2 School of Life Sciences, Heilongjiang University

[Abstract] With the misuse of antibiotics by people leading to their detection in water environments such as groundwater, surface water, and wastewater, antibiotic pollution in water has always been a focus and difficult problem in the field of water treatment. At present, there are widely available effective treatment technologies to remove chloramphenicol from water. This article briefly discusses the methods for removing chloramphenicol from water, and systematically classifies them from the perspectives of physical, chemical, and biological treatment. It also deeply analyzes the advantages of physical, chemical, and biological methods for removing chloramphenicol from water.

[Key words] Antibiotic removal; Physical adsorption; Advanced oxidation processes; Biodegradation

随着全球抗生素消费逐年增加,抗生素滥用所导致的环境问题如今备受关注,并且可以通过直接饮用受污染的水转移到人类体内。氯霉素(CAP)源自委内瑞拉链霉菌,是第一种经济生产的合成抗生素^[1]。在全球范围内,CAP已广泛应用于医学和兽医学。由于其广谱抗菌特性和有效治疗伤寒的作用,氯霉素在医学上得到了广泛应用。然而,研究发现CAP具有再生障碍性贫血、基因毒性和致癌性等副作用,因此,许多国家已禁止在医疗和食品生产领域中使用CAP。尽管CAP存在不良影响,一些发展中国家仍因其低成本而大量生产和消费CAP。CAP在全球许多水体中被检测到,包括污水处理厂的排放水、地下水、地表水、自来水和饮用水^[2]。因此,去除水中的氯霉素是十分必要且有现实意义的。

1 水中氯霉素的主要处理技术与发展

目前,能有效去除污染水体中CAP的技术有物理吸附法、化学处理法、生物降解法等。

1.1 物理吸附

活性炭是应用最广泛的吸附剂。因其独特性质,例如高比表

面积、表面上存在众多功能团、大孔隙度以及内部孔结构,使其成为处理各种类型污染水的理想吸附剂。活性炭(AC)是由不同的富含碳的材料制备而成,并用于从水溶液中吸附氯霉素(CAP)。Zhu等人从海洋废弃物——绿藻紫菜(*Enteromorpha prolifera*)中在最佳活化条件下(活化温度为700℃,活化时间为30分钟,浸渍比为1:1)合成了活性炭(AC-PT),其比表面积高达1692m²/g,并使用酒石酸钾(C₄H₆K₂O₇)作为活化剂,

CAP的最大吸附量为709.2mg/g。Li等人利用磷酸活化技术从水生植物东方香蒲(*Typha orientalis*)中制备了活性炭,所制备活性炭对CAP的吸附动力学表明,吸附过程迅速,在1小时内便达到了q_{max}的90%(137.1mg/g)而Chitongo等人则使用葡萄渣废料制备活性炭,并通过盐酸(HCl)和氢氧化钾(KOH)对其进行改性,以有效吸附水中CAP^[3]。

多孔碳材料采用不同技术制造,用来高效的吸附水中CAP。Qin等人利用虾壳作为生物质来源,通过自模板碳化和氢氧化钾(KOH)活化制备了氮掺杂分级多孔碳(N-HPCs),用于吸附水中CAP。实验结果表明,在850℃的煅烧温度和2:1质量比下制

备的N-HPC-850-2表现出最佳的多孔碳特性,能够有效去除水中的CAP,其最大吸附量(q_{\max})为742.4mg/g。Tian等人通过在750~900℃下煅烧柠檬酸钾($\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$)制备了多孔碳材料(PCs),并在850℃煅烧的多孔碳材料对CAP表现出优异的吸附性能, q_{\max} 达到506.1mg/g。

生物炭是一种环保的多孔材料,是在缺氧环境下通过有机废物的热化学分解过程产生的。这些有机废物可以包括农业废弃物、肥料、藻类、木材、森林残留物、城市有机固体废物等。Yang等人利用不同质量的聚磷酸铵进行热解,从花生壳中合成生物炭。实验表明,当聚磷酸铵与花生壳的质量比为0.55时,在650℃下煅烧60分钟可最佳地产生用于CAP吸附的生物炭。所生成的生物炭显著去除水溶液中的CAP,其最大吸附量(q_{\max})为423.7mg/g^[4]。

1.2 化学处理法

光催化法是去除水中CAP的一种有效的方法。在光催化降解过程中, TiO_2 吸收光子,当光子能量($h\nu$)≥带隙能量 E_g 时,填充在价带(VB)上的电子(e^-)被激发到空位导带(CB)上,同时在价带上留下电子空穴;电子与吸附在光催化剂 TiO_2 颗粒表面的 O_2 发生还原反应生成 O_2^- , O_2^- 与 H^+ 进一步反应生成 H_2O_2 ;而 H^+ 与 H_2O 、 OH^- 反应氧化生成高活性的 $\cdot\text{OH}$ ^[5]。Lofrano利用 TiO_2 作为光催化剂进行CAP光催化降解进行了研究。在 TiO_2 浓度为1.6g/L的条件下,经过2小时后对CAP的完全去除,这一发现证明了 TiO_2 作为光催化剂的有效性。Tan等人通过紫外线UV₂₅₄激发过硫酸盐(UV/PS)对CAP的去除符合一级动力学($R^2 > 0.95$)。经过0.03mM的CAP和1mM的PS处理2h后的去除的总有机碳(TOC)达31.7%^[6]。

AOPs(高级氧化法)是一种能够通过与强大且非选择性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)发生氧化反应来去除水中难降解有机污染物的化学处理过程。在去除水中高毒性化合物(包括CAP)方面表现出了良好的作用。利用臭氧产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),基于臭氧的过程(O_3/UV 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{O}_3/\text{金属氧化物催化剂}$ 、 $\text{O}_3/\text{活性炭}$ 、 $\text{O}_3/\text{超声波}$)。Cao等人研究了臭氧与过氧单硫酸盐(O_3/PMS)耦合降解CAP的动力学。结果表明,与 O_3 和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 相比, O_3/PMS 的预氧化在后续氯化过程中产生了较少的二氯乙酰胺(DCAcAm),这表明它可能替代高级氧化过程(AOPs)成为降解水中污染物的又一方法。

基于电化学技术的新型高级氧化工艺,即电化学高级氧化工艺(EAOPs),主要用于预防和修复水环境污染。这些方法基于电化学产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),能够破坏有机物直至其矿化。电化学高级氧化(EAOPs)包括多相过程,如阳极氧化和光电催化法,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)在通过电化学或光化学方式在阳极表面产生;而在电芬顿反应(electro-Fenton)、光电芬顿反应(electro-Fenton)和声波电解(son electrolysis)的均相过程中,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是在溶液中产生^[7]。

Giri和Golder研究了Fenton和光Fenton法中CAP的降解。实验结果表明,Fenton和光Fenton法分别去除了95.4%和92.7%的CAP,确认了所用方法在去除水中CAP的有效性^[8]。Ricardo等人

发现,在pH=5.8的黑暗条件下,经过15min去除了88%的CAP。在投入48μmol/L的 FeO_x 、44μmol/L的 H_2O_2 和144μmol/L的草酸盐时为降解的最佳条件。使用太阳能/光Fenton工艺时观察到毒性降低,其中污水处理和三级出水的毒性分别从62%降至27%和从91%降至34%^[9]。

1.3 生物降解

利用生物降解的方法去除水中CAP进行水环境修复的优点在于低成本和对环境友好。利用具有CAP矿化能力的单一细菌或富集微生物群落进行CAP生物降解是有巨大潜力的,可用于去除受污染水中的CAP。研究表明,红球菌(Rhodococcus)、福氏大肠杆菌(Escherichia fergusonii)和肺炎克雷伯菌(Klebsiella pneumoniae)可以利用CAP为碳源,将其转化为低生物毒性的产物^[10]。Ma等人成功地获得了一个基于市政活性污泥作为接种物的CAP矿化共生体。该共生体能够以CAP作为唯一的碳、氮和能量来源进行好氧生存,并且能够在24小时内完全去除50mg/L的CAP^[11]。

当CAP作为唯一的碳源或氮源时,其生物降解效率相较于共底物条件仅有微弱提升,这种生物降解限制的原因在于刺激生物降解酶所需的合成时间,尤其是在初始阶段,或者是由于微生物群落倾向于选择易于利用的碳源^[12]。然而,醋酸、葡萄糖和丙酮酸等碳源对微生物培养基中CAP去除的影响各异。在醋酸作为唯一的碳源时,36h的去除效率从67.2%下降至22.8%^[11]。在葡萄糖和丙酮酸同时存在情况下,去除CAP效率在相同条件下分别提高至78.6%和95.3%。氮源物质如氨、亚硝酸盐和硝酸盐也进行了检测,结果表明只有亚硝酸盐抑制了CAP的生物降解。然而,氨和硝酸盐对鞘氨醇单胞菌(Sphingomonas)联合体去除CAP效率并没有显著影响。Zhang等人研究了六种不同的菌群,它们将CAP作为唯一的能量和碳源,并在44~96h内根据菌群类型实现了120mg/L的完全去除^[13]。

此外,微生物燃料电池(MFC)也被用于生物降解CAP,Zhang等人利用微生物燃料电池(MFC)在CAP降解方面的性能进行了研究。在MFC中,在12h内约84%的50mg/LCAP被降解。研究发现,pH、温度和初始CAP浓度之间存在显著的相互作用,这对CAP的去除效果产生了影响,理论上在31.48°C、pH=7.12和初始CAP浓度为106.37mg/L时,最大降解率可达到96.53%^[13]。

综上所述,微生物在生物降解CAP方面因其高效的降解CAP效能展现出良好的前景。

2 结论

抗生素在水中持续存在会产生诸多环境危害并已成为全球健康威胁,因为它们不仅广泛存在于水中,还存在于土壤、植物、动物中,并且可以通过直接消费受污染的水和食物转移给人类,从而导致难以治愈的疾病。CAP是一种有效的抗生素,在人类医学和兽医医学具有广泛的应用历史。然而,由于其致癌性,许多国家的多个组织禁止其使用。由于在兽医学中持续、非法和滥用地应用CAP,使得CAP在不同水源(如地下水、地表水、废水排放等)中频繁被检测到。为开发有效的处理技术以去除水相中持

久存在的CAP,已开展了广泛的研究工作。本综述通过物理、化学、生物的方法总结CAP从水中去除CAP的处理技术,以达到水体中CAP含量的监管标准。

[参考文献]

[1]ZHANG J,GAN W,ZHAO R,etal.Chloramphenicol biodegradation by enriched bacterial consortia and isolated strain *Sphaerotilus* sp.CL5.1:The reconstruction of a novel biodegradation pathway[J].Water Research,2020,187(1):116397.

[2]秦富,李娟,吴良萍,等.氯霉素高效降解菌分离鉴定及其特性研究[J].中国口岸科学技术,2024,6(07):80-8.

[3]LI E,LIAO L,LV G,etal.The Interactions Between Three Typical PPCPs and LDH[J].Frontiers in Chemistry,2018,6.

[4]YANG J,JI G,GAO Y,etal.High-yield and high-performance porous biochar produced from pyrolysis of peanut shell with low-dose ammonium polyphosphate for chloramphenicol adsorption[J].Journal of Cleaner Production,2020,264(12):1516.

[5]穆雨彤,曹浩然,朱博文,等.ICPB技术及其去除废水中多环芳烃的研究进展[J].工业水处理,2023,43(10):9-15+62.

[6]GHAUCH A,BAALBAKI A,AMASHA M,etal.Contribution of persulfate in UV-254nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water[J].Chemical Engineering Journal,2017,317(10):25.

[7]SIR S I,BRILLAS E,OTURAN M A,etal.Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review[J].Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14): 8336-67.

[8]GIRI A S, GOLDER A K. Chloramphenicol Degradation in Fenton and Photo-Fenton: Formation of Fe²⁺-Chloramphenicol Chelate and Reaction Pathways[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2014,53(42):16196-203.

[9]AMILDON RICARDO I,PANIAGUA C E S,PAIVA V A B,etal.Degradation and initial mechanism pathway of chloramphenicol by photo-Fenton process at circumneutral pH[J].Chemical Engineering Journal,2018,339(5):31-8.

[10]郭晨蕾.一株氯霉素降解细菌的分离鉴定及其降解特性研究[D].黑龙江:哈尔滨工业大学,2021.

[11]MA X, QI M, LI Z,etal.Characterization of an efficient chloramphenicol-mineralizing bacterial consortium[J].Chemosphere,2019,222(1):49-55.

[12]AMEN T W M,ELJAMAL O, KHALIL A M E, et al. Biochemical methane potential enhancement of domestic sludge digestion by adding pristine iron nanoparticles and iron nanoparticles coated zeolite compositions[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2017,5(5):5002-13.

[13]ZHANG Q, ZHANG Y, LI D. Cometabolic degradation of chloramphenicol via a meta-cleavage pathway in a microbial fuel cell and its microbial community[J].Bioresource Technology,2017,229(1):104-10.

作者简介:

孙传荣(1998--),男,汉族,黑龙江七台河人,学生,硕士研究生,助理工程师,市政工程。

刘余帅(2000--),男,汉族,江苏句容人,硕士研究生,学生,市政工程。

韩克强(1997--),男,汉族,河南三门峡人,学生,硕士研究生,市政工程。

宁樊星(1999--),女,汉族,黑龙江大庆人,学生,硕士研究生,生物学。

毕研珂(2001--),男,汉族,山东济南人,学生,硕士研究生,市政工程。