

水体中抗生素污染来源及检测方法研究

孙莉 王守燕 赵鹏军 董文华 张红先
甘肃膜科检验检测有限公司 甘肃 兰州 730020

摘要: 水体中抗生素污染已成为全球环境和公共卫生领域的一个严重问题。抗生素的广泛使用和排放导致了水体中抗生素残留的增加,对水生态系统和人类健康造成了潜在风险。因此,研究水体中抗生素污染的来源和检测方法具有重要意义。本文旨在综述水体中抗生素污染的主要来源,并介绍常用的检测方法,以期对相关研究和环境管理提供参考。

关键词: 水体; 抗生素; 污染来源; 检测方法

引言: 水是生命之源,对人类和生态环境具有重要作用。然而,随着人类社会的发展和工业化进程的加快,水体中的污染问题日益突出。其中,抗生素污染已成为一个全球性的环境问题。抗生素是一类广泛应用于医疗和养殖领域的药物,但其过量使用和不当地理导致了抗生素在水体中的大量排放和积累。这种污染不仅对水生生物和生态系统造成了严重影响,还对人类健康构成了潜在威胁。

1 水体中抗生素的主要污染来源

1.1 人用药

医院和其他医疗机构产生的废水中含有抗生素残留物。这些废水经过处理后排放到环境中,可能对水体和土壤造成污染。人体通过尿液和粪便排出的抗生素也是一个重要的污染来源。当人们使用抗生素治疗感染时,部分药物会被代谢后排出体外,进入污水系统或直接进入环境。

1.2 制药企业

在抗生素的制药过程中,会产生大量的废水。这些废水中含有抗生素的残留物、有机溶剂、重金属等污染物。这些废水如果未经适当处理,就会被排放到环境中,导致水体中抗生素的污染。其次,在此过程中,会产生一些固体废物,如废弃物、废料、废液等。这些废物中可能含有未使用的抗生素、中间体、溶剂等有害物质。如果这些废物未经适当处理,就会被排放到环境中,导致土壤和水体中抗生素的污染。此外还会产生一些副产品和中间体。这些副产品和中间体中可能含有未使用的抗生素、有机溶剂、重金属等有害物质。如果这些副产品和中间体未经适当处理,就会对环境造成污染。

1.3 养殖业

在养殖过程中,为了预防和治疗动物疾病,养殖业

普遍使用抗生素。然而,这些抗生素在动物体内仅被部分吸收,大部分以未经代谢的形式通过粪便和尿液排出。这些含有抗生素残留的养殖废水被排放到水体中,导致水体中抗生素的污染。养殖过程中产生的废料,如动物粪便、饲料残渣等,也可能含有抗生素的残留物。这些废料如果未经适当处理,就会被排放到环境中,导致土壤和水体中抗生素的污染。抗生素在养殖环境中的使用可能导致土壤和水体的长期污染。抗生素残留物可能通过动物粪便和尿液渗透到土壤中,进而被土壤吸附和迁移至地下水。长期的抗生素使用可能导致土壤和水体中抗生素的累积和持久性污染。在养殖业中,一些养殖户可能滥用抗生素,不按照规定的剂量和使用周期使用抗生素,或者使用非法的抗生素。这种滥用行为会导致抗生素在养殖环境中的过度使用,增加抗生素残留物的排放和环境污染的风险。

2 水体中残留抗生素的检测方法

2.1 前处理方法

(1) pH值调节

pH值调节是通过调整水体的酸碱度,以改变抗生素的溶解性和化学性质,从而实现对抗生素的前处理和检测。首先,需要在水体中采集样品,可以通过取样瓶或其他适用的容器收集水样。确保采样过程中避免污染和氧化。根据具体的抗生素和检测方法要求,选择适当的pH值进行调节。一般来说,酸性条件($\text{pH} < 7$)有利于抗生素的离子化,而碱性条件($\text{pH} > 7$)有利于抗生素的中和和沉淀。可以使用酸性或碱性溶液(如盐酸、硝酸、氢氧化钠等)进行pH值的调节。将调节后的水样与调节剂充分混合,并进行适当的平衡时间,以确保pH值的稳定和抗生素的反应完成。在调节后的水样中,抗生素的沉淀和过滤是常见的操作步骤。根据具体情况,可以使用沉淀剂(如氯化钡、硫酸钡等)和过滤装置

项目编号: 21CX6JA130

(如滤纸、滤膜等)来去除水样中的杂质和固体颗粒。然后,将沉淀物或过滤液收集起来,用于后续的抗生素分析和检测。可以使用适当的容器收集样品,并妥善保存,避免污染和降解。

(2) 固体萃取柱的选择

固体萃取柱是一种常用的样品前处理方法,用于将目标物质从复杂的水样基质中富集和净化,以便后续的分析 and 检测。第一,选择合适的固体萃取材料是固体萃取柱选择的关键。常用的固体萃取材料包括吸附树脂、活性炭、硅胶等。不同的材料对不同类型的抗生素有不同的吸附性能和选择性。因此,在选择固体萃取柱时需要考虑目标抗生素的特性和样品基质的复杂性。第二,固体萃取柱的选择还需考虑萃取机制。常见的萃取机制包括吸附、离子交换、亲水/疏水作用等。根据目标抗生素的特性,选择适合的萃取机制可以提高富集效果和选择性。第三,固体萃取柱的容量和尺寸也需要考虑。容量足够大可以处理较大体积的水样,而尺寸适中可以方便操作和处理。此外,柱的尺寸还需与后续的检测方法相匹配,以确保样品的完整性和分析的准确性。第四,根据目标抗生素的亲水/疏水性,选择相应的固体萃取柱。亲水性抗生素通常使用疏水性材料来富集,而疏水性抗生素通常使用亲水性材料来富集。

2.2 仪器分析法

(1) 高效液相色谱串联紫外检测器(HPLC-UV)

首先,需要将水样进行前处理,如调节pH值、固体萃取、萃取液浓缩等,以去除干扰物质并富集目标抗生素。经过前处理后的样品可以直接注入HPLC-UV系统进行分析。将HPLC-UV系统调整到适当的工作条件。这包括选择合适的色谱柱、流动相和检测波长等。对于抗生素的分析,一般使用反相色谱柱,流动相可以是水和有机溶剂的混合物,检测波长一般为抗生素的最大吸收波长。其次,制备一系列已知浓度的标准溶液,使用HPLC-UV系统进行分析,并绘制标准曲线。标准曲线可以用于后续样品的定量分析。然后,将经过前处理的样品注入HPLC-UV系统进行分析。样品中的目标抗生素将通过色谱柱分离,并在紫外检测器中检测。根据标准曲线,可以计算出样品中抗生素的浓度。根据HPLC-UV系统的输出数据,可以计算出样品中抗生素的浓度。根据实验的目的和要求,可以对数据进行统计分析和结果解释。需要注意的是,HPLC-UV方法的准确性和可靠性取决于多个因素,如样品制备的质量、仪器的稳定性和标准曲线的可靠性等。因此,在进行实验前,需要对仪器进行校准和质量控制,以确保分析结果的准确性和可靠性。此

外,还需要根据实验的具体要求和目标抗生素的特性,调整和优化分析条件,以获得最佳的分析结果。

(2) 高效液相色谱串联荧光检测器(HPLC-FD)

高效液相色谱串联荧光检测器(HPLC-FD)是一种常用的水体中残留抗生素分析检测方法。HPLC-FD基于高效液相色谱(HPLC)技术和荧光检测器(FD)的组合。HPLC用于将样品中的目标化合物分离,而FD则用于检测和定量目标化合物。荧光检测器具有高灵敏度和选择性,能够检测到极低浓度的目标化合物。将水体样品收集并进行预处理,确保样品中的目标化合物处于适宜的浓度范围。打开HPLC-FD仪器,按照仪器操作手册进行仪器的设置和校准。设置流动相、柱温、检测波长等参数。将样品注入进样器中,设置进样量和进样方式(如全自动进样、手动进样等)。设置流动相的组成和流速,以实现目标化合物的分离。选择适当的柱和色谱条件,以获得最佳的分离效果。打开荧光检测器,设置检测波长和增益等参数。启动HPLC-FD仪器,开始进行样品分析。荧光检测器会实时检测样品中的目标化合物,并输出检测信号。通过数据处理软件对信号进行处理和分析,得到目标化合物的浓度。在样品分析过程中,进行质量控制,包括使用标准品进行定量、进行空白样品和质控样品的分析等。HPLC-FD仪器能够提供目标化合物的浓度信息。通过比对样品中目标化合物的峰面积或峰高与标准曲线的关系,可以定量目标化合物的浓度。

(3) 高效液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)

LC-MS/MS结合了高效液相色谱(LC)和质谱(MS)技术。在此方法中,样品首先通过高效液相色谱进行分离,然后进入质谱进行检测和定量分析。质谱技术能够提供高灵敏度和选择性,而高效液相色谱则能够实现复杂样品的有效分离。在进行LC-MS/MS分析之前,需要对水体样品进行适当的前处理,以便提高分析的准确性和灵敏度。LC-MS/MS系统由液相色谱部分和质谱部分组成。液相色谱部分包括色谱柱、进样器和流动相等组件,用于样品的分离。质谱部分包括离子源、质谱仪和数据分析软件等组件,用于离子的生成、分离和检测。样品通过进样器进入液相色谱柱进行分离。在色谱柱中,目标抗生素与流动相中的其他化合物发生相互作用,从而实现分离。分离后的化合物进入质谱部分,通过电离源产生离子,并经过质量分析和检测。根据离子的质荷比和丰度,可以确定目标抗生素的存在和浓度。LC-MS/MS系统生成的数据可以通过专业的数据分析软件进行处理和解读。这些软件能够对离子的质量-荷质

比进行分析,计算出目标抗生素的浓度,并生成相应的定量报告。

(4) 免疫检测方法

免疫检测方法基于抗原与抗体的特异性反应原理。抗生素作为抗原与特异性抗体结合形成抗原-抗体复合物,利用复合物的特性进行检测。免疫检测方法通常包括酶联免疫吸附试验(ELISA)和免疫层析试纸(IC)等。首先,准备免疫试剂盒,包括抗体、酶标记物、底物等。按照试剂盒说明书进行试剂的准备和稀释。将样品与试剂进行反应,使目标化合物与特异性抗体结合。根据试剂盒的要求,进行适当的样品处理,如稀释、提取等。其次,将样品与抗体进行反应,形成抗原-抗体复合物。根据试剂盒的要求,进行适当的反应时间和温度。然后,根据试剂盒的要求,利用酶标记物的特性,添加底物进行反应。通过测量反应产生的信号,如颜色、荧光或发光等,来定量目标化合物的浓度。最后,根据试剂盒的标准曲线,将检测信号转化为目标化合物的浓度。根据浓度结果,判断样品中是否存在残留抗生素,并进行定量分析。

3 水体中抗生素检测方法的优化

3.1 样品前处理条件的探索:

收集水体样品,并在收集后尽快进行分析,以避免样品中抗生素的降解。样品的保存条件应符合分析要求,如低温保存或添加防腐剂等。根据不同抗生素的特性,选择合适的提取方法,如固相萃取、液液萃取等。针对不同抗生素的特性,可以尝试不同的提取溶剂、提取时间和提取温度等条件,以提高提取效果。对提取得到的样品进行浓缩和净化,以去除干扰物质。常用的方法包括固相萃取、液液分配等。选择合适的浓缩和净化方法,以提高目标化合物的浓度和纯度。

3.2 检测器的选择:

选择适合的HPLC柱和流动相,以实现抗生素的分离。根据抗生素的特性,选择合适的检测波长和检测模式(紫外检测器、荧光检测器等)。结合质谱技术,可以提高检测的选择性和灵敏度。选择合适的质谱检测器(如质谱联用仪器LC-MS/MS),以实现抗生素的鉴定和定量。

3.3 检测条件参数的优化

(1) 流动相的优化:调整流动相的组成和流速,以

实现抗生素的良好分离。优化流动相条件,可以提高分离效果和信号强度。

(2) 柱温的优化:调整柱温,以提高分离效果和信号强度。柱温的选择应考虑抗生素的热稳定性和柱的耐高温性。

(3) 离子源参数的优化:对于质谱联用仪器,调整离子源参数,如碰撞能量、离子化方式等,以提高质谱信号的质量和灵敏度。

(4) 标准曲线的建立:根据不同抗生素的特性,选择合适的标准品进行浓度梯度稀释,建立标准曲线。通过标准曲线,可以准确定量样品中抗生素的含量。

通过探索样品前处理条件、选择合适的检测器和优化检测条件参数,可以开发出能够准确、定量检测水体中抗生素类污染物的新方法。高效液相色谱作为主要检测仪器,结合质谱联用技术,可以提高检测的选择性和灵敏度。优化后的方法可以应用于水体中四环素类和磺胺类抗生素的检测,为抗生素污染物的监测和评估提供可靠的数据支持。

结束语:综上所述,水体中抗生素污染对环境和人类健康构成了严重威胁,因此,深入研究其来源和检测方法具有重要意义。本文综述了抗生素不合理使用和排放、养殖业和医疗废水等因素对水体中抗生素污染的贡献,并介绍了常用的检测方法。然而目前仍存在一些挑战,如多种抗生素共存导致的相互作用、低浓度下的检测问题等。因此,未来的研究应该进一步完善检测技术,加强监测网络建设,并探索抗生素污染治理的有效策略,以保护水体生态系统的健康和人类的福祉。

参考文献

- [1]周琪琪.巢湖流域抗生素的分布、来源、风险评估及其去除方法研究[D].导师:刘桂建.中国科学技术大学,2022.
- [2]于婉柔.南水北调中线干渠抗生素污染分布特征及环境行为研究[D].导师:姚宏.北京交通大学,2021.
- [3]谢全模.饮用水源地水体中抗生素类的污染特征及其处理工程技术示范[D].导师:万金泉.华南理工大学,2020.
- [4]张苏珍,王益军,田蕴,贺燕,葛敏,陶威,徐颖玮.水体中抗生素污染来源及检测方法研究进展[J].江西农业学报,2019,31(11):111-116.