

化学法降解药渣中残留泰乐菌素的效果研究

Study on Degradation of Tylosin in Pharmaceutical Waste by Chemical Method

马玉龙^{1,2} 谢丽¹ 张作义² 刘宁普² 邱智杰²

(1. 宁夏大学化学化工学院 银川 750021); (2. 宁夏天然药物工程技术研究中心 银川 750021)

摘要 以泰乐菌素生产中产生的废弃药渣为研究对象,探讨酸、碱或氧化剂对药渣中残留泰乐菌素的降解效果。结果表明:低浓度的 NaOH、HCl、H₂SO₄ 或 NaClO 溶液均未对药渣中残留泰乐菌素产生显著的降解作用,但 6.0mol/L HCl、60% H₂SO₄ 和 10% NaClO 溶液分别能使药渣中 51.70%、81.64% 和 38.40% 的泰乐菌素予以降解。

关键词 泰乐菌素 药渣 降解

Abstract Taking pharmaceutical waste from tylosin production as research object, the degradation of tylosin residue in it was studied using acid, alkali or oxidant. The results showed that low concentration of NaOH, HCl, H₂SO₄, or NaClO solution did not have significant degradation of tylosin in pharmaceutical waste. However, the amounts of 51.70%, 81.64% and 38.40% tylosin in pharmaceutical waste were degraded by 6.0mol/L HCl, 60% H₂SO₄ and 10% NaClO solution, respectively.

Key words Tylosin Pharmaceutical Waste Degradation

微生物发酵法生产抗生素过程中,发酵醪液进行固液分离时会产生大量废弃药渣,这些药渣因排放或不合理利用已对环境造成很大危害,而限制废弃药渣资源化利用的主要“瓶颈”是其所残留的抗生素。目前,国内外在城市生活污水和工业废水中残留抗生素处理方面的报道较多,但在药渣中残留抗生素降解技术方面的报道很少。Kummerer 等^[1]、Ingerslev 等^[2]和 Drillia 等^[3]采用生物法,对生活废水中残留环丙沙星、氧氟沙星、甲硝哒唑、复方新诺明、土霉素等的降解技术进行了研究,但所得到的结果是不一致的。Lange 等^[4]、Andreozzi 等^[5]用臭氧对污水中残留的大环内酯类抗生素诸如红霉素、克拉霉素、罗红霉素、林可霉素等进行无害化处理,取得了一定的治理效果。也有人采用电氧化法处理废水中残留抗生素,发现用此方法能有效降低废水中氧氟沙星含量,而对残留林可霉素无显著降解作用^[6]。本研究以泰乐菌素药渣为研究对象,探讨化学法降解药渣残留泰乐菌素的效果,旨在为泰乐菌素废弃药渣环保处理及其资源化利用提供相关数据。

1 实验部分

1.1 材料

药渣由泰乐菌素生产企业提供。试验用化学试剂均为分析纯。

1.2 方法

(1) 分别取不同浓度的 NaClO、NaOH、HCl 和 H₂SO₄ 溶液 2mL,加入 2g 湿药渣(水分含量为 86%),混匀,反应一定时间后 NaClO 处理组用 Na₂C₂O₄ 还原,酸或碱处理组分别用稀 NaOH 或稀盐酸调节 pH 近中性,然后在 60℃ 下烘至恒重,以未加任何试剂处理的原药渣作对照,检测酸、碱或氧化剂处理后,药渣中泰乐菌素含量的变化。

(2) 药渣中残留泰乐菌素含量的检测采用微生物法。取样品 1.00g 加入 5mL 无菌水,浸泡过夜,取 1mL 浸出液,5000r/min 离心 5min,取上清液 10μL 加入打好孔的指示菌为藤黄微球菌的 S1 培养基平板中,30℃ 培养过夜后测量抑菌圈直径。同时,用已知浓度的泰乐菌素标样(Sigma)绘制泰乐菌素浓度-抑菌圈直径曲线图。

收稿日期:2009-11-08

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0913)、宁夏自然科学基金项目(NZ0819)和宁夏环境科学项目资助。

作者简介:马玉龙(1966-),男,教授。研究方向:废物治理与资源化利用。

2 结果与讨论

2.1 酸对药渣残留泰乐菌素含量的影响

酸对药渣残留泰乐菌素含量的影响见表 1。由表 1 可见,酸对药渣中残留泰乐菌素有一定的降解作用。随着处理酸浓度的升高,药渣中残留泰乐菌素含量呈下降趋势。6.0mol/L 盐酸和 60% H₂SO₄ 溶液能将药渣中残留泰乐菌素含量由 383.59 μg/g 分别降低到 185.26 μg/g 和 70.41 μg/g,降解率分别为 51.70% 和 81.64%。

表 1 酸对药渣残留泰乐菌素含量的影响

试剂	试剂浓度/mol·L ⁻¹	药渣中泰乐菌素含量/μg·g ⁻¹
H ₂ O	-	383.59
HCl 溶液	0.1	363.75
	0.5	355.67
	1.0	335.27
	2.0	312.2
	4.0	261.44
	6.0	185.26
H ₂ SO ₄ 溶液	0.1	355.67
	0.5	345.03
	1.0	329.42
	2.0	309.72
	20%	254.12
	40%	145.20
	50%	70.41

2.2 碱对药渣残留泰乐菌素含量的影响

碱对药渣残留泰乐菌素含量的影响见表 2。由表 2 可见,在所试的 NaOH 溶液浓度范围内,药渣中残留泰乐菌素含量虽稍有下降,但下降的幅度要低于相应浓度酸处理下降的幅度。说明碱对药渣泰乐菌素的降解效果弱于酸。

表 2 碱对药渣残留泰乐菌素含量的影响

试剂	试剂浓度/mol·L ⁻¹	药渣中泰乐菌素含量/μg·g ⁻¹
H ₂ O	-	383.59
NaOH 溶液	0.1	375.67
	0.5	369.72
	1.0	361.08
	2.0	359.49
	4.0	345.67
	6.0	326.72

2.3 NaClO 对药渣中残留泰乐菌素含量的影响

NaClO 溶液对药渣中残留泰乐菌素的影响结果见图 1。由图 1 可见,随着 NaClO 浓度的增加,药渣中残留泰乐菌素含量下降。10% NaClO 溶液能使药渣中泰乐菌素含量从 383.59 μg/mL 降低到

236.33 μg/mL,降解率为 38.40%,说明氧化剂 NaClO 对泰乐菌素有一定的降解作用。

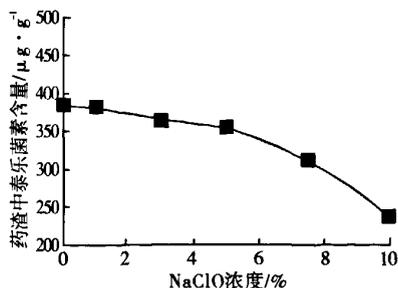


图 1 NaClO 溶液对药渣泰乐菌素含量的影响

3 结论

(1) 不论是 NaOH、HCl、H₂SO₄ 还是 NaClO 溶液,均对药渣中残留泰乐菌素有一定的降解作用,且随着溶液浓度的增加,药渣残留泰乐菌素含量呈下降趋势。6.0mol/L 盐酸或 60% H₂SO₄ 溶液分别能使药渣中 51.70% 和 81.64% 的泰乐菌素予以降解,10% NaClO 溶液能使药渣中 38.40% 的泰乐菌素予以降解。

(2) NaOH 溶液对药渣泰乐菌素的降解效果要弱于相应浓度的 HCl 或 H₂SO₄ 溶液的降解效果。

参考文献

1. Kummerer K., Al - Ahmad A., Mersch - Sundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test[J]. *Chemosphere*, 2000(40): 701 - 710.
2. Ingerslev F., Torang L., Loke M. L., et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. *Chemosphere*, 2001(44):865 - 872.
3. Drillia P., Dokianakis S. N., Fountoulakis M. S., et al. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005(122):259 - 265.
4. Lange F., Cornelissen S., Kubac D., et al. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A methanistic case study with clarithromycin[J]. *Chemosphere*, 2006(65):17 - 23.
5. Andreozzi R., Canterino M., Giudice R. L., et al. Lincomycin solar photo - degradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation[J]. *Water Research*, 2006(40):630 - 638.
6. Jara C. C., Fino D., Specchia V., et al. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007(70):479 - 487.