

我国水环境中抗生素污染的研究进展

殷强, 付峥嵘 (湖南工业大学土木工程学院, 湖南株洲 412007)

摘要 介绍了抗生素在我国水环境中的主要来源及积累产生的危害。阐明了水环境中抗生素迁移转化的主要机理, 即吸附、水解、光解及生物转化等。整合了目前常用去除水环境中抗生素的技术。最后探讨了我国水环境中抗生素去除的发展方向及应用前景。

关键词 抗生素; 水环境; 迁移转化; AOPs; 活性炭吸附; 生物技术

中图分类号 S181.3; X52 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)31-0050-02

Research Progress of Antibiotic Pollution in Water Environment in China

YIN Qiang, FU Zheng-rong (School of Civil Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412007)

Abstract The main sources and the accumulated hazards of antibiotics in water environment in China were briefly introduced. The main migration and conversion mechanism of the adsorption, hydrolysis, photolysis and biotransformation of antibiotics in water environment were elucidated. The common removal technologies of antibiotics were integrated. The prospect of the application and development of antibiotics removal in water environment in China were also discussed.

Key words Antibiotics; Water environment; Migration and transformation; AOPs; Activated carbon adsorption; Biotechnology

抗生素(Antibiotics)是一种治疗和预防各种细菌、致病微生物感染疾病的化学物质, 天然的抗生素不下万种。PPCPs是一种新型污染物, 包括各类抗生素、药品、化妆品等, 其中我国调查的158种PPCPs中, 占据研究种类前十的物质都属于抗生素^[1]。而抗生素污染属于药品及个人护理品PPCPs污染, 严重威胁着人类健康。抗生素在水环境中的污染问题已受到各国重视。我国水环境中残留的抗生素检测手段日趋成熟, 目前已在各类水体中检测到不同浓度的抗生素。笔者就抗生素在我国水环境中的来源、危害及去除技术等进行了探讨。

1 抗生素在我国水环境中的来源

我国水环境中的抗生素主要来源于污水处理厂、制药厂、医院、农业耕地、畜牧养殖地等^[2]。在养殖畜禽及人体疾病治疗的过程中, 有机体只能吸收小部分抗生素, 大部分抗生素由有机体排泄进入水环境中, 难以被现有的污水处理厂去除, 最终大部分抗生素进入水体, 污染了地表水源; 含有抗生素的农药, 在经过土壤渗透后进入地下水, 污染了地下水源^[3-4]。

1.1 抗生素在地表水中的污染 多种抗生素已经在我国地表水中被检测出, 其含量已经超标。石浩^[5]研究已检测出68种抗生素和90种非抗生素类医药成分, 且检测地区大部分为沿海发达城市。有些抗生素药品制药厂偷排含抗生素的污水, 严重污染了水体, 造成了地表水的污染; 有些医院的污水未经过深度处理就排入了污水管网, 一些抗生素类的药剂瓶丢弃在环境中, 最终进入水环境, 造成重大污染; 农业生产中, 含有大量抗生素的农药残留在植物上, 经过雨水的冲刷进入水体, 也会造成地表水的污染。

1.2 抗生素在污水处理厂出水中的污染 人体服药后难以代谢分解大部分抗生素, 这些抗生素经排泄后进入生活污

水, 而污水处理厂的现有工艺难以清除药物残留成分, 大部分抗生素仍存在于污水处理厂中^[6]。

1.3 抗生素在地下水中的污染 抗生素可通过受污染地表水和垃圾填埋场渗滤液的渗滤作用进入地下水, 相关研究人员已经在地下水中检测到抗生素药物, 多处地区的地下水受到污染, 并且为了深入研究抗生素在水环境中的转化机理, 目前对地下水中抗生素的研究越来越多^[7]。

2 抗生素在我国水环境中的危害

水环境中的抗生素是微量的, 长期饮用含微量抗生素的水, 会使生物慢性中毒。抗生素经过食物链不断向上一级传递, 在生物体内蓄积富集, 最终可能会使生物体发生质变。微量的抗生素也可能影响人体的细胞, 如肾细胞、血液细胞和癌细胞等。

2.1 对水生动物的毒性效应 抗生素作用于人体和动物体内产生细菌及致病微生物, 会对水体中鱼类等水生动物产生恶性影响。许多畜牧养殖场中对含有抗生素的动物粪便用水冲洗, 最终进入水体; 水产养殖场中的抗生素类药物直接排入水体。这些残留的抗生素一部分被水生动物吸收, 一部分溶解于水中, 另一部分沉积在底泥中。有学者研究认为, 抗生素对动物肝脏、肾脏和生殖器官等具有显著的毒性效应^[8]。

2.2 对水生植物的毒性效应 藻类属于初级生产者, 在生态系统中, 藻类利用光合作用和呼吸作用进行物质交换和能量流通, 当水体受到污染时, 水体中的分解者(细菌)失去了生态平衡, 导致水体的持续性污染, 水体自净能力下降, 从而使水生植物也受到危害^[9]。

2.3 对人体健康的毒理效应 抗生素会残留在饮用水中, 其含量通常较低, 目前饮用水处理工艺难以将其完全去除, 长期摄入含抗生素的饮用水, 会增加机体内病菌的耐药性, 降低人体免疫力; 动物体内的抗生素经过食物链不断向上一级传递, 直至传递给人类, 可能会引发过敏反应(如青霉素可发生过敏性休克、皮疹和药物热等)甚至食物中毒; 部分抗生素药物可能会使人体机能紊乱; 部分抗生素药物在杀灭细菌

基金项目 湖南省自然科学基金项目(2017JJ4034)

作者简介 殷强(1994—), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向: 生态水处理技术。

收稿日期 2017-09-08

的同时,会产生毒性效应(如蛋白质羰基化、核苷酸氧化、DNA 双链断裂等)^[10]。

3 水环境中抗生素迁移转化的主要机理

抗生素通常会经过生物转化和非生物转化 2 种途径进入水环境中,非生物转化包括吸附、水解、光解等。

3.1 吸附 吸附过程主要在土壤中进行。物理吸附是指抗生素利用物理作用力等吸附在水环境中。而当抗生素与其他物质发生化学反应,生成络合物或螯合物吸附在水环境中,则为化学吸附。若抗生素的吸附能力较强,则抗生素在水环境中可以稳定保存;若抗生素的吸附能力弱,则抗生素在外界作用下极易进入水环境中^[11]。

3.2 水解 水解过程是指可溶性的抗生素在水体中通过水解作用进行自身降解。水溶液的酸碱度直接影响抗生素的水解速率与程度,若水溶液偏酸性,则磺胺类抗生素易水解且水解速率较快;若水溶液显中性,则磺胺类抗生素不发生水解^[12]。

3.3 光解 光解过程是一种非生物过程,可去除表层水中的抗生素。光子与抗生素发生光化学反应称为直接光解,而间接光解是指水溶液中的自然光敏物质(硝酸盐、腐殖酸等)在光照作用下产生基团,能够吸收光子,并作用于抗生素使其降解。污水处理厂的许多水处理构筑物(沉砂池、初沉池、曝气池、二沉池等)都是露天设置,抗生素在光照作用下易发生光解^[13]。

3.4 生物转化 生物转化过程是利用微生物作用改变抗生素结构,将其转化为小分子化合物。抗生素长期存在于水体中,使微生物产生抗体,从而降低了微生物的降解作用^[14]。

4 水环境中常用的抗生素去除技术

“混凝—沉淀—过滤—消毒”作为常规处理,在工艺上难以去除抗生素类药物,目前常用于去除水环境中抗生素的技术有物理化学技术和生物技术等,其中物理化学技术包括活性炭吸附技术、膜过滤技术、高级氧化技术等。

4.1 活性炭吸附技术 活性炭因孔隙较多,故比表面积较大,可以吸附水中的可溶性、低含量、难降解的污染物。活性炭强大的吸附性、催化性及还原性可去除水中的抗生素污染物。

刘梦薇^[15]研究静态模式及连续流模式下新型碳纳米材料活性炭纤维(ACFs)对磺胺类抗生素 SMX 和 SA-Na 的吸附作用,结果表明:连续流模式下活性炭纤维过滤器能有效去除 SMX 和 SA-Na,在 1 V 的外加电压下,SMX 和 SA-Na 的最高去除率均可接近 100%。

4.2 膜过滤技术 膜过滤技术利用半透膜的选择透过性对不同理化性质的 2 种物质进行有效分离。具备选择透过性膜的孔径非常细,因此成本较高。常用的半透膜有微滤膜、超滤膜、纳滤膜等^[16]。膜过滤技术具有处理效果好、占地面积少、能耗低等特点。

王金荣等^[17]采用“陶瓷膜超滤+反渗透”组合工艺处理含有抗生素的发酵液废水,结果表明:超滤和反渗透相结合,使得出水 COD 降到 50 mg/L 以下;陶瓷膜可以防止抗生素

废水的毒性,对抗生素具有较好的去除效果;恒定的流量辅以反冲洗,既能节约成本,又能提高处理效果。

4.3 高级氧化技术(AOPs) AOPs 置于生化处理单元后,作为强化处理单元,去除生化处理难以去除的污染物,AOPs 利用具有强氧化性的自由基使水中有机物氧化分解,故 AOPs 可去除水体中的抗生素。自由基的氧化还原电位很高,与大分子有机物反应,使其氧化分解^[18]。

AOPs 包括:化学氧化法,利用强氧化剂(O_3 、 ClO_2 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$)氧化污染物;电化学氧化法,一种是利用强氧化性基团氧化有机污染物;另一种是电极(石墨、 TiO_2 、Pt、金刚石等)表面产生氧化剂与有机污染物接触进行氧化还原反应;超声氧化法、光催化氧化法及联合处理等方法,其中联合处理法主要有芬顿法、紫外线臭氧光解氧化法、 O_3/H_2O_2 法。AOPs 的特点是高效无害。

孙秋月^[19]利用臭氧催化氧化工艺去除饮用水中的典型抗生素,结果表明:阿莫西林(Amoxicillin)、土霉素(Oxytetracycline)和四环素(Tetracycline)的去除率为 85%~90%,红霉素(Erythrocin)、磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidine)及磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole)几乎完全被去除。

4.4 生物技术 生物技术是利用微生物的共同代谢及混合机制增长来降解抗生素,是一种重要的降解途径。生物技术的特点是经济、易运行、可强化等,是目前常用的去除有机污染物的方法,包括好氧生物法(活性污泥法、生物接触氧化法)、厌氧生物法(UASB、厌氧复合床)及组合处理法(SBR、MBR)等方法^[20]。微生物在处理污水过程中,若受到抗生素的毒性效应,则会降低生物处理部分的效率。

丁佳丽^[21]采用间歇曝气式膜生物反应器(AMBR)处理长江三角洲地区大型养猪场中含有 4 类 11 种兽用抗生素的养猪废水,结果表明:AMBR 对废水中抗生素的去除大部分为生物分解,小部分被污泥吸附,对磺胺类(Sulfonamides)和四环素的去除率分别为 95.8%、87.5%。

5 结语

抗生素是新兴的有机污染物,对我国水环境造成了严重污染。我国的污染物排放标准已经有很多不能适应当前的环境需求,如地表水的 109 项水质检测指标中并没有抗生素的检测标准,常规饮用水处理工艺也难以去除水体中残留的全部抗生素。水体中不应该含有具有生物活性的抗生素,相关部门对于抗生素的排放没有明确标准,且低浓度的抗生素难以体现在化学需氧量(COD)上。

目前来看,光降解和高级氧化技术是降解去除水环境中抗生素的有效途径,但是需要研究出高效的催化剂并投入生产使用;而半导体光催化是高级氧化技术中新兴的技术,具有广阔的发展前景;膜过滤技术及电化学氧化法的成本及能耗相对较高;活性炭吸附及生物技术的结合可提高整体抗生素的去除率。

我国每年的抗生素使用量巨大,但是尚无药品可以替代抗生素,因此仍需相关专业人士解决水体中抗生素的分布规

地,提高土地使用率;滴灌结合施肥,施肥量较常规灌溉大幅减少,节肥 55%。同时,蔬菜的商品性得到较大改善。综合,每年可直接增收 2 000 万元。②年加工生产高效生物有机肥约 8 100 t,按 2 000 元/t 计,年节约施肥成本约 1 620 万元。③年生产蔬菜 4 000 t,蔬菜加工环节年新增效益约 600 万元。④通过 133.33 hm² 稻田养虾,实现产稻谷 9 000 kg/hm²、小龙虾 1 500 kg/hm² 以上,产值 75 000 元/hm² 以上。通过稻田综合种养,项目区年增收 1 000 万元。

5.3.2 社会效益。①提升当地农业可持续发展能力。项目的实施将完善区域内生态循环产业链,提高项目区域内畜禽废弃物资源化利用率和农副资源综合开发程度,提高资源产出率。②农业生产标准化和适度规模经营水平明显提升,促进经济发展。项目的实施对周边地区标准化生产水平的提高具有促进和辐射引领作用,能够带动周边地区加工业、物流运输业、贸易、餐饮等相关产业的发展,优化当地经济结构,促进社会经济发展。③带动农民就业,维护社会稳定。项目的实施过程需要大量劳动力,能够提供大量就业机会,增加农民收入,促进农村经济发展,实现项目区农业的可持续发展。

5.3.3 生态效益。①该模式利用生态循环理念,合理处理畜禽养殖、农药化肥大量使用等带来的农业面源污染问题,变废为宝,降低农业生产能耗,提高资源产出率,生产绿色、有机农业产品。该模式既解决了环境污染问题,又提升了项目区农业可持续发展能力^[8]。②沼气是清洁的生活燃料,项目区和附近农户使用沼气作为生产生活燃料,不仅可以减少农户在商品性能源方面的消费,还可避免因缺乏燃料而导致出现乱砍乱伐的现象发生^[9]。③使用沼渣有机肥可代替化学肥料,能有效改良土壤,提升农田土壤肥力。园区的蔬菜基地、苗木基地使用有机肥氮替代化肥氮肥达到 30% 以

上,使生产成本下降 10% ~ 20%,农产品优质品率达 95% 以上。增施有机肥,不仅增加土壤的通气性、透水性、蓄水性,还能改善根系生长环境,增强土壤保水保肥能力。因此,该项目不但不污染环境,还能更好地保护环境。

6 结语

以绿色发展理念和循环经济思想为指导,通过现代农业工程技术措施延伸农业循环产业链,建设区域生态循环农业,“以点带面”解决了区域现代农业发展面临的资源、生态和环境问题,实现了农业废弃物的内部循环,最大限度地减少了农业废弃物排放,缓解了区域生态环境对农业生产的约束和限制,从而形成了可复制可推广的“种植—养殖—沼气—种植”的良性循环生态农业模式,可做到物尽其用、零污染、零排放,达到经济、社会、生态效益的高度统一,有利于在一定地区推广,带动作用明显,这对于我国现代化农业向着生态农业、环保农业和有机农业的方向发展具有参考意义。

参考文献

- [1] 白云鹤. 我国主要农作物秸秆综合利用率超过 80% [N]. 中国农机化导报, 2016-05-30(002).
- [2] 印遇龙. 大力发展生态养殖 撬动大农业循环发展[J]. 中国畜牧兽医文摘, 2017(3): 8.
- [3] 罗娟, 董保成, 陈玲, 等. 畜禽粪便与玉米秸秆厌氧消化的产气特性试验[J]. 农业工程学报, 2012, 28(10): 219-224.
- [4] 朱昌友, 李必圣, 朱爽爽, 等. 实行种养结合推进畜牧业绿色发展的探索与思考[J]. 湖北畜牧兽医, 2016, 37(9): 53-55.
- [5] 钱明, 黄国桢. 种养结合家庭农场的基本模式及发展意义[J]. 现代农业科技, 2012(19): 294-295.
- [6] 李义. 种养结合型生态农业循环经济模式研究[J]. 河南农业, 2016(29): 8-9.
- [7] 石鹏飞, 赵平, 赵吉祥, 等. 种养一体化循环农业园区的接口技术及其生态经济效益分析[J]. 中国农业资源与区划, 2016, 37(12): 167-172.
- [8] 李玉玲. 种养生态循环新模式及技术研究[J]. 中国园艺文摘, 2016, 32(11): 222-223.
- [9] 尹昌斌, 周颖, 梁仲达. 广西百色市“种植-沼气-养殖+灯”生态农业循环模式研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(6): 1576-1579.
- [10] 曾冠军, 柳娟, 马满英. 水体中抗生素污染研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(3): 72-74.
- [11] 周爱霞. 潜水中磺胺类抗生素迁移转化机理及修复技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 8-10.
- [12] 朱齐齐, 赵鹏, 张宏伟, 等. 天然水体中颗粒物吸附抗生素特征分析[J]. 环境科学学报, 2014, 34(5): 1150-1156.
- [13] 张玮玮, 闫爱君, 邱丽娜, 等. 废水中抗生素降解和去除方法的研究进展[J]. 中国抗生素杂志, 2013, 38(6): 401-410.
- [14] 冀秀玲, 刘芳, 沈群辉, 等. 养殖场废水中磺胺类和四环素抗生素及其抗性基因的定量检测[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 927-933.
- [15] 刘梦薇. 电增强活性炭纤维吸附两种磺胺类抗生素的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 37-42.
- [16] 邵一如, 席北斗, 曹金玲, 等. 抗生素在城市污水处理系统中的分布及去除[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7): 85-92, 182.
- [17] 王金荣, 王志高, 亓莹莹, 等. 膜分离技术深度处理抗生素废水的研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(3): 118-121.
- [18] 孙子为, 归纯洁, 高乃云, 等. 高级氧化技术降解水体中抗生素的研究进展[J]. 四川环境, 2014, 33(5): 146-153.
- [19] 孙秋月. 饮用水臭氧催化氧化工艺去除典型抗生素的研究[J]. 济南: 山东建筑大学, 2014: 42-44.
- [20] 雷慧宁. 规模化猪场废水处理工艺中抗生素和重金属残留及其生态风险[D]. 上海: 华东师范大学, 2016: 1-8.
- [21] 丁佳丽. 间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中曾用抗生素去除途径和特性的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2015: 40-42.
- [22] 冯宝佳, 曾强, 赵亮, 等. 水环境中抗生素的来源分布及对健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(1): 14-17, 21.

(上接第 51 页)

律、代谢转化、污染状况及毒理研究,改进现有的污水处理工艺,提高饮用水中的抗生素去除率,为我国水环境污染修复提供可靠的数据^[22]。

参考文献

- [1] 刘晓晖, 王炜亮, 国晓春, 等. 抗生素的水体赋存、毒性及风险[J]. 给排水, 2015, 41(12): 116-121.
- [2] 汪涛, 杨再福, 陈勇航, 等. 地表水中磺胺类抗生素的生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2016, 25(9): 1508-1514.
- [3] 杜雪. 南昌市四种典型地表水体抗生素污染特征与生态风险评估[D]. 南昌: 南昌大学, 2015: 1-3.
- [4] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4596-4604.
- [5] 石浩. 沉积物中 20 种抗生素残留的分析方法及其应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2014: 1-6.
- [6] 李经纬, 刘小燕, 王美欢, 等. 抗生素在水环境中的分布及其毒性效应研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(17): 10-13.
- [7] 闵敏, 陆光华. 水环境中的抗生素[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(11): 19-22.
- [8] 叶必雄, 张岚. 环境水体及饮用水中抗生素污染现状及健康影响分析[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 173-178.
- [9] 吴志刚. 水体中典型喹诺酮类抗生素生态毒性效应研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014: 2-4.
- [10] 曾冠军, 柳娟, 马满英. 水体中抗生素污染研究进展[J]. 安徽农业科