

# 水体中抗生素污染研究进展

曾冠军, 柳娴\*, 马满英 (湖南工业大学土木工程学院, 湖南株洲 412007)

**摘要** 使用抗生素引发的水体污染已成为水环境亟待解决的问题之一。介绍了水体中抗生素的主要来源和危害, 归纳了水中残留抗生素的去除方法, 并对其发展方向进行了展望。

**关键词** 水体污染; 抗生素; 研究进展

中图分类号 S949 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)03-0072-03

## Research Progress of Antibiotic Pollution in Water

ZENG Guan-jun, LIU Xian\*, MA Man-ying (School of Civil Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412007)

**Abstract** Water pollution caused by the wide application of antibiotics is nowadays recognized as one of the most urgent issues in water environment. The main sources and harms of antibiotics as well as the removal methods of antibiotic residues in water were introduced, and the future development direction of antibiotics removal was forecasted.

**Key words** Water pollution; Antibiotics; Research advance

抗生素(Antibiotics)是生物(包括微生物、植物和动物)在其生命活动过程中所产生或者由其他方法获得的,能在低浓度下有选择地抑制或影响他种生物功能的有机质<sup>[1]</sup>。目前,抗生素的种类已达几千种,主要有 $\beta$ -内酰胺类、氨基糖苷类、酰胺醇类、大环内酯类、多肽类、硝基咪唑类、抗结核菌类、四环素类等。自1928年发现青霉素以来,人们开始在治疗各种病症方面大量使用抗生素,并在家禽饲养、水产养殖和食品加工等方面广泛应用。现有的污水处理工艺并不能将抗生素完全去除,以至于水体中残留的抗生素类物质越来越多,加重了水体中抗生素的污染。目前,抗生素对水体的污染日益严重,引起了国内外专家的重视,并展开了相关研究<sup>[2]</sup>。笔者综述了水体中抗生素的来源及危害,并对发展方向进行展望。

## 1 水体中抗生素的来源

长久以来,抗生素不仅用于治疗人类疾病及预防畜禽疾病,并且还应用于水产养殖以促进水产动物的生长。可见,水体中残留的抗生素主要来自生产抗生素类药物产生的污水、人用抗生素、动物用抗生素和农用抗生素。

**1.1 生产抗生素类药物产生的污水** 制药产生的污水因其污染物多属于结构复杂、有毒有害和难以降解的有机物质,对水体造成严重污染。我国是一个抗生素使用大国,生产抗生素类药物的公司很多。在生产抗生素类药物的同时会产生大量含有抗生素的污水。在抗生素类药物制药公司,主要从生产过程中排水、辅助过程中排水、冲洗水这3条途径产生抗生素污水<sup>[3-5]</sup>。在生产过程中所排的污水水量可能不大,但是抗生素类物质浓度含量很高。

制药公司产生的污水虽然会经过处理再排放到自然水体中,但是现有的传统污水处理工艺难以将抗生素类物质完全去除。甚至有些制药公司为节约成本,直接将未经任何处理的含有抗生素的污水直接排入水体,对自然水体造成

了严重污染。如2014年山东鲁抗医药被曝出向京杭大运河大量偷排抗生素污水,浓度超自然水体10 000倍。

**1.2 人用抗生素** 人类使用抗生素药物一般分为医院抗生素的使用和家庭抗生素的使用,抗生素在人类疾病治疗上的广泛使用,使得抗生素的污染加重。据世界卫生组织一项调查显示,我国住院患者抗生素药物使用率高达80%,其中使用广谱抗生素和联合使用2种以上抗生素的占58%,而家庭自备抗生素的使用率也已高达80%,我国患者的抗生素使用率高达70%左右,远高于西方国家(30%)。可见,我国抗生素滥用情况较严重<sup>[6]</sup>。

医院是抗生素大量使用的地方,由于病人集中,也是抗生素污染的主要地方。抗生素物质不仅从人体排出进入水体,还有一些医用器械清洗掉的残留抗生素也进入水体。医院的污水经过简单处理就直接排入城市污水收集管网中,甚至一些医院的污水不经任何处理就直接排放到城市污水收集管网或者自然水体中,对水体造成了严重的抗生素污染。此外,还有将一些未经使用但已经过期的抗生素类药物和残留抗生素的药瓶直接丢弃到自然环境中,使得抗生素类物质经过地表径流和地下径流进入水体,对水体造成污染<sup>[7-13]</sup>。

家庭抗生素的使用也是造成水体抗生素污染的重要因素之一,一些病人长期服用抗生素类药物治疗疾病和一些个人护理品也含有大量抗生素。人体只能吸收小部分的抗生素,80%~90%的抗生素以原形和代谢物的形式随着粪便和尿液排出体外,最终进入水体对水体造成污染。

**1.3 动物用抗生素** 动物用抗生素分为畜禽和水产养殖的病害防治及饲料添加剂。抗生素在养殖业使用广泛,但是大部分未进行有效处理直接将抗生素残留物或代谢物暴露于环境中,最终进入水体,对水体造成污染。根据美国食品和药品管理局(FDA)报告,2011年全美所售抗生素的80%用于牲畜饲养,用于牲畜的所有药品中四环素占66.67%以上<sup>[6]</sup>。

随着大规模的畜牧养殖和水产养殖,含有抗生素类的病害防治药物和饲料添加剂被大量使用。家禽和家畜对于抗

**作者简介** 曾冠军(1990—),男,四川宣汉人,硕士研究生,研究方向:水污染控制与治理。\*通讯作者,讲师,博士,从事水污染控制工程研究和教学工作。

**收稿日期** 2016-11-28

生素类物质的吸收只有 20% ~ 30%, 其余 70% ~ 80% 以原形或者代谢物的形式排出体外。随着畜牧业的迅速发展, 含有各类抗生素物质的粪便也越来越多。大多数畜牧养殖场对粪便的处理就是用水冲洗。水产养殖中抗生素类物质的使用, 使抗生素类物质直接对水体造成污染。只有 25% 左右的抗生素被水产类动物吸收, 其余溶解在水体中, 或者沉积在水体底泥中<sup>[14]</sup>。

**1.4 农用抗生素** 我国是一个农业大国, 农药在农业生产中应用广泛。有些农药中含有大量抗生素类有机质, 我国已登记的农用抗生素类农药已有 20 余种, 170 余个产品, 如井冈霉素、农抗 120、多抗霉素等<sup>[15]</sup>。在使用农药防治病虫害时, 大部分农药直接进入环境或者残留在植物表面。这些残留的抗生素随着雨水的冲洗, 进入水体。农药中所含抗生素造成的面源污染, 使得水体污染加重。

## 2 水体残留抗生素的危害

虽然水体中抗生素的残留物是  $\mu\text{g/L}$  级别, 甚至是  $\text{ng/L}$  级别, 但是仍会对水体生态环境造成严重影响, 也会给人类健康带来威胁。

**2.1 对水体生态的危害** 抗生素的作用就是抑制或者杀死致病菌, 这就使得不耐药菌群生长受限或被杀死, 耐药优势菌群得以很好地生长繁殖, 这严重破坏了水体的生态平衡。水体中长期存在抗生素残留物, 对水体中菌群的平衡有很大影响, 会使水体的自净能力降低。水体中的细菌作为水体生态系统的分解者, 如果失去了平衡, 将会对水体造成严重影响。如果有些有害物质不能分解, 导致对水体造成持续性污染, 也会使水体的底泥增加, 造成水体功能慢慢退化。

水体中长期残留的抗生素能够诱导细菌产生抗药基因, 这些抗药基因能够在不同细菌之间传递, 也会遗传给子代的细菌。如果致病细菌获得了这些抗药基因, 将对人类的健康带来巨大危害。研究表明, 抗生素能诱导病原菌产生耐药性, 特别是长期大剂量地在饲料中添加抗生素, 会产生一些能够抵抗强力抗生素的病原菌, 这些病原菌株的出现, 对人和动物都极具威胁<sup>[16]</sup>。

**2.2 对人类健康的威胁** 现代的饮用水处理工艺很难将水体中残留的抗生素去除, 虽然国内外研究表明, 饮用水中  $\text{ng/L}$  级别的抗生素不会对人体造成危害, 但是长期饮用会抑制或者杀死对人体有益的菌群, 还会影响人体一些器官组织功能, 也会形成对某些物质的过敏反应, 部分抗生素物质还有致癌、致畸、致突变或者激素类的作用。如某些 POPs 物质, 在环境中的浓度与抗生素相当, 但是其雌激素效应会造成人类生殖率降低, 不孕症增加等<sup>[16]</sup>。

## 3 水体残留抗生素的去除方法

常规的水处理方法难以将抗生素类物质完全去除。简单的物理方法更不能将水体中的抗生素类物质有效去除。抗生素类物质对某些细菌有抑制作用或者致死作用, 故不能使用传统的生物处理方法来去除。因此, 只有用化学方法中的氧化法才能有效去除水体中的抗生素。

化学氧化法是指通过化学氧化剂与抗生素类物质发生

反应或产生羟基自由基的强氧化剂将抗生素类物质氧化去除。常见的能去除水体中抗生素的化学氧化剂主要有  $\text{O}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  等。刘佳等<sup>[17]</sup>研究认为, 臭氧的氧化能力极强, 在酸性溶液中, 其氧化还原电位 ( $E^\circ$ ) 为 2.07 V, 氧化性仅次于氟 ( $E^\circ = 2.87 \text{ V}$ ); 在碱性溶液中 ( $E^\circ = 1.24 \text{ V}$ ), 氧化能力略低于氯气 ( $E^\circ = 1.36 \text{ V}$ )。同时, 臭氧既可以与抗生素直接反应, 又可以分解产生羟基自由基间接反应, 直接反应有明显的选择性, 对含未被质子化的氨基和双键反应较快, 而羟基自由基则发生无选择性的快速反应。臭氧不会对水体造成二次污染, 是一种较好的氧化剂。此外, 还可以利用光催化降解水体中残留的抗生素, 这是由于抗生素在光照下产生了活性, 在催化剂和光照下发生氧化反应<sup>[18]</sup>。刘利伟等<sup>[19]</sup>进行了  $\text{TiO}_2$  光催化降解水中喹诺酮类抗生素的研究, 结果表明,  $\text{TiO}_2$  用量 1.0 g/L、抗生素初始浓度 10 mg/L, pH 为 7, 反应 80 min, 3 种喹诺酮类抗生素的降解率均达到 95% 以上。利用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的强氧化性去氧化水中的抗生素类物质, 目前是一种比较前沿的高级氧化技术。在光、热、过渡金属离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 等条件下,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  可活化分为  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ , 其氧化能力强于硫酸盐本身, 在难降解有机物的氧化过程中起着关键作用<sup>[20]</sup>。利用  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的强氧化性能够有效去除水中的难降解有机物, 也能够有效去除水中的抗生素。

## 4 结论与展望

目前实施的地表水 109 检测指标中, 尚无抗生素检测的标准。抗生素既没有专门监测, 也没有被专门处理。面对水体已经被抗生素污染的事实, 应该从污染源头加强对抗生素的控制和治理<sup>[21-23]</sup>。应该摸清我国水体抗生素污染的现状和分布规律, 以及水体中抗生素随水体温度及在不同水质中的变化规律, 加大化学氧化法去除水体中抗生素的研究力度, 使高级氧化技术应用于自然水体抗生素污染处理中<sup>[24]</sup>。还可以利用植物去除水中的抗生素类物质, 目前生态浮床 (岛) 技术趋于成熟, 已经应用于实际工程中, 因此可以选择特定的植物去除水中的抗生素。陈小洁等<sup>[25]</sup>研究了大漂和凤叶莲 2 种水生植物对水体抗生素的去除效果, 对抗生素含量小于 2.5  $\mu\text{g/mL}$  的污水, 培养 72 h 后, 大漂和凤叶莲对盐酸四环素的去除率分别高达 80%、90%, 对氨苄青霉素的去除率分别达 80%、70% 以上。利用植物去除水体中的抗生素, 不会对水体带来二次污染, 是今后水体抗生素污染修复的研究方向。

## 参考文献

- [1] 王路光, 宋晓磊, 王靖飞, 等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险 [J]. 工业水处理, 2009, 29(5): 10-14.
- [2] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染 [J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251.
- [3] 李瑞萍, 张欣欣, 刘卓, 等. 池塘养殖水体 pH、营养盐、叶绿素 a 及 3 种磺胺类抗生素分布特征及其相关性分析 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2582-2588.
- [4] 秦延文, 张雷, 时瑶, 等. 大辽河表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评价 [J]. 环境科学研究, 2015, 28(3): 361-368.
- [5] 徐浩, 肖湘波, 唐文浩, 等. 海口城区地表水环境中抗生素含量特征研究 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36(9): 60-65.
- [6] 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, 2015, 32(2): 173-178.

- [7] 李露,李辉信,罗朝晖,等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解水体中抗生素的研究进展[J]. 三峡大学学报(自然科学版),2013,35(1):88-95.
- [8] 王伟,初本莉,王嘉承. 过硫酸盐法和芬顿法降解有机物的对比研究[J]. 广州化工,2013,41(22):4-7.
- [9] 朱琳,张远,渠晓东,等. 北京清河水体及水生生物体内抗生素污染特征[J]. 环境科学研究,2014,27(2):139-146.
- [10] 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,2014:1-81.
- [11] 王娜. 环境中磺胺类抗生素及其抗性基因的污染特征及风险研究[D]. 南京:南京大学,2014:1-142.
- [12] 朱婷婷,宋战峰,段标标,等. 深圳石岩水库抗生素污染特征与健康风险初步评价[J]. 环境与健康杂志,2013,30(11):1003-1006.
- [13] 欧丹云,陈彬,陈灿祥,等. 九龙江下游河口水域抗生素及抗性细菌的分布[J]. 中国环境科学,2013,33(12):2243-2250.
- [14] 汪佳佳. 抗生素对畜禽粪便和天然水体中雌激素雌酮及其3-硫酸共轭物降解转化的影响[D]. 南京:南京大学,2012:1-80.
- [15] 万小娇,牛静,何晟,等. 过硫酸盐深度催化氧化垃圾渗滤液膜浓缩液[J]. 有色冶金设计与研究,2014,35(1):33-35.
- [16] 吴青峰,洪汉烈. 环境中抗生素污染物的研究进展[J]. 安全与环境工程,2010,17(2):68-72.
- [17] 刘佳,隋铭皓,朱春艳. 水环境中抗生素的污染现状及其去除方法研究进展[J]. 四川环境,2011,30(2):111-114.
- [18] 肖湘波,唐天乐,徐浩,等. 医院典型废水处理工艺单元的抗生素去除效果与评价[J]. 环境科学与技术,2015,28(4):121-127.
- [19] 刘利伟,吴小莲,莫测辉,等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中喹诺酮类抗生素[J]. 中南大学学报(自然科学版),2012,43(8):417-424.
- [20] RIGOS G, NENGAS L, ALEXIS M, et al. Potential drug (oxytetracycline and oxolinic acid) pollution from mediterranean spard fish farms[J]. Aquatic toxicology, 2004, 69(3):281-288.
- [21] 杨世迎,杨鑫,王萍,等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工,2009,29(4):13-19.
- [22] XIAO Y, CHANG H, JIA A, et al. Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewater by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of chromatography A, 2008, 1214(1/2):100-108.
- [23] YANG J F, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China[J]. Journal of environmental science and health, 2011, 46(3):272-280.
- [24] 李丽,刘占孟,聂发挥. 过硫酸盐活化高级氧化技术在污水处理中的应用[J]. 华东交通大学学报,2014,31(6):114-118.
- [25] 陈小洁,李凤玉,郝雅宾. 两种水生植物对抗生素污染水体的修复作用[J]. 亚热带植物科学,2012,41(4):1-7.

(上接第41页)

施用越多损失就越多。

**2.5.3 不同施钾水平对泰鲜甜1号钾肥利用率和钾肥效益的影响。**从表6可以看出,在施入相同氮磷肥的情况下,随着施钾量的增加,钾肥利用率极显著增加,当施钾处理为 K<sub>2</sub> 时,钾肥利用率最高达 30.3%,之后随着施钾量的增加,钾肥利用率开始下降,当施钾处理为 K<sub>4</sub> 时极显著下降,说明在施钾量为 K<sub>2</sub>、K<sub>3</sub> 时,钾肥利用率较高,之后钾肥施用越多损失越多。钾肥效益在施钾量较低时最高,随着施钾量的增加钾肥效益极显著下降。

### 3 结论与讨论

根据产量及经济性状的综合分析,甜玉米泰鲜甜1号种植密度不宜超过 4.50 万株/hm<sup>2</sup>,如密度大虽然产量变化不大,但果穗的经济性状变差,单苞变小,秃尖变长,果穗商品性变差,严重影响经济效益。当密度在 3.75 万株/hm<sup>2</sup> 以下时,因株数太少,与 4.50 万株/hm<sup>2</sup> 差异极显著,故适宜的种植密度在 3.75 万~4.50 万株/hm<sup>2</sup>。

施肥试验分析结果表明,氮肥对甜玉米产量的贡献最大,施氮肥最高可增产 90.2%;其次是钾肥,施钾肥最高可增产 31.5%;最后是磷肥,施磷肥最高可增产 25.9%。当缺氮时,甜玉米植株生长缓慢,植株生物产量和经济产量均很低;当缺磷时,甜玉米籽粒瘪小,穗长小,秃尖长增加;适当增施钾肥,可使甜玉米的穗长增加,秃尖长减少,行粒数增加。

回归分析结果表明,当施氮量 336 kg/hm<sup>2</sup>、施 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量 160 kg/hm<sup>2</sup>、施 K<sub>2</sub>O 量 213 kg/hm<sup>2</sup> 时,可获得 16 865~18 037 kg/hm<sup>2</sup> 的最佳经济产量,此时 3 种肥料的最佳施肥比例为 N:P<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O=1.00:0.50:0.65。

肥料利用率分析结果表明,在施氮量 240~285 kg/hm<sup>2</sup>、施磷量 120~150 kg/hm<sup>2</sup>、施钾量 135~180 kg/hm<sup>2</sup> 时,甜玉米的氮、磷、钾肥利用率和肥料效益较高,此时可获得较高的产量,这与通过回归方程得出的最佳经济施肥量相符。

该试验结果表明,氮肥是甜玉米获得高产的最大限制因子,其次是钾肥,最后是磷肥,这与相关研究结果一致<sup>[5,7]</sup>。甜玉米氮、钾肥的最佳施用量与相关研究结果相近<sup>[5,9-10]</sup>,但磷肥施用量比相关研究结果<sup>[5,9]</sup>偏高,磷肥、钾肥利用率比相关研究结果<sup>[7]</sup>偏低,可进一步进行相关方面的研究。合理密植、平衡施肥可更大程度地发挥土壤生产能力,增强作物对养分的吸收,提高肥料利用率,是甜玉米获得高产的关键栽培因子。甜玉米泰鲜甜1号属于中晚熟、高产大穗型品种,具有较高的耐肥抗倒能力和较大的增产潜力,因此,栽培上要合理密植、适当控制氮肥用量、合理配施磷钾肥、配合较高肥料水平,可获得最佳甜玉米商品果穗和经济产量。该研究的种植密度和氮、磷、钾最佳平衡施肥技术适用于泰鲜甜1号甜玉米品种和相同类型的其他甜玉米品种在海南中等肥力土壤上种植,可用于指导海南高秆大穗型甜玉米品种的种植。

### 参考文献

- [1] 刘国栋,王宝河,郑学,等. 不同种植密度对甜玉米产量及其性状的影响[J]. 现代农业科技,2011(23):66,69.
- [2] 郑威. 甜玉米高产优质栽培关键技术研究[J]. 内蒙古农业科技,2010(5):52-54.
- [3] 王慧,潘玲玲,孙大鹏,等. 不同种植密度对超甜玉米产量及相关性状的影响[J]. 上海农业学报,2015,31(2):98-101.
- [4] 姜艳超,王庆祥. 不同品种、密度、肥料对甜糯玉米产量的影响研究[J]. 杂粮作物,2004,24(4):218-220.
- [5] 孙桂森,李梅,王蕴波,等. 施肥对甜玉米产量及农艺性状的影响[J]. 广东农业科学,2013(14):60-62.
- [6] 宋丽,刘亚飞,顾正虎,等. 密度和施肥量对鲜食糯玉米产量和品质的影响[J]. 西北农业学报,2014,23(6):96-101.
- [7] 李玉影,刘双全,姬景红,等. 玉米平衡施肥对产量、养分平衡系数及肥料利用率的影响[J]. 玉米科学,2013,21(3):120-124,130.
- [8] 刘永超. 玉米肥料利用率试验浅析[J]. 陕西农业科学,2013(6):96-97,128.
- [9] 张美英. 施肥对甜玉米生长、产量及品质的影响[J]. 安徽农学通报,2009,15(11):112-113.
- [10] 曹玉军,赵宏伟,王晓慧,等. 施钾对甜玉米产量、品质及蔗糖代谢的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2011,17(4):881-887.