

磺胺类抗生素的污染现状与去除技术研究进展

李佳琳¹, 巨龙¹, 崔梦¹, 张志^{1,2*}

(1. 黑龙江大学现代农业与生态环境学院, 黑龙江哈尔滨 150080; 2. 广东工业大学先进制造学院, 广东揭阳 522000)

摘要 随着社会经济的不断发展,磺胺类抗生素在医药和养殖业中被广泛应用,其在环境中难以降解,该类抗生素引起的环境污染问题引起了人们的广泛关注。介绍了磺胺类药物性质,对其污染现状、危害及其在环境中的迁移转化状况进行了阐述,总结了水中磺胺类抗生素处理技术的研究进展,指出了存在的问题并对今后的研究方向提出展望。

关键词 磺胺类抗生素;污染现状;去除技术

中图分类号 X 787 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)21-0027-06

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.21.007



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Status of Sulfonamides Pollution and Research Progress of Removal Technology

LI Jia-lin, JU Long, CUI Meng et al (College of Modern Agriculture and Ecological Environment, Heilongjiang University, Harbin, Heilongjiang 150080)

Abstract With the continuous development of the social economy, sulfonamides have been widely used in medicine and aquaculture. Because they are difficult to be degraded in the environment, the environmental pollution caused by sulfonamides has attracted wide attention. In this paper, the properties of sulfonamides were briefly introduced, and the pollution status, harm and translocation of sulfonamides in the environment were expounded, the research progress of treatment technology of sulfonamides in water was summarized, the existing problems were pointed out, and the future research directions were put forward.

Key words Sulfonamides; Pollution status; Removal technology

药品和个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)作为一类新兴污染物逐渐走入人们的关注视线,广泛涵盖了人类临床医药和日常用药,农业畜牧用药以及日常化妆品、护理品等。随着人口和城市化的快速增长,该类物质源源不断地被引入环境当中,引起人们极大的担忧,PPCPs被列为废水中新兴优先污染物^[1]。抗生素属于PPCPs中重要的一类药物,主要应用于人类、禽畜疾病防治、农业病害防治以及水产养殖等方面。由于难降解,污水处理厂无法对PPCPs进行有效去除,进入地表水污染饮用水源;农业与养殖业中抗生素易富集在农田土壤及灌溉水中,通过食物链传递和累积效应对人体健康造成极大威胁^[2]。磺胺类药物(SAs)是历史上使用时间最长的合成抗生素,是近年来农业和畜牧养殖业最常用的抗生素之一,在环境中残留以及迁移转化已成为学术关注热点^[3]。由于抗生素滥用情况严重,细菌耐药性增加及抗性基因污染问题已成为21世纪人类健康面临的重大威胁之一^[4]。笔者追溯了磺胺类抗生素的来源,并对磺胺类抗生素的物化性质进行了介绍,探讨了其在环境中的迁移转化、污染现状及对人类的健康威胁,综述了近年来磺胺类抗生素去除技术的研究进展,探讨现有技术的不足及未来研究方向,为研究相关领域的学者提供参考借鉴。

1 磺胺类抗生素的来源

磺胺于1908年作为一种偶氮染料的中间体合成出来。1932年,德国科学家K.米奇合成了红色偶氮化合物百浪多

息,在1932—1935年,G.多马克发现百浪多息可以使鼠、兔免受链球菌和葡萄球菌的感染,并报告了第一例用百浪多息治疗由葡萄球菌引起的败血症^[5]。研究发现百浪多息在动物体内经过代谢而生成的磺胺发挥抑菌作用,此后产生数十种疗效好且毒性较低的磺胺类药物,扩大了磺胺抗菌谱和增强其抗菌活性。磺胺类药物能够抑制大多数革兰氏阳性菌和部分革兰氏阴性菌,对链球菌、肺炎球菌、沙门氏菌和化脓棒状杆菌等抑制效果显著,对葡萄球菌、大肠杆菌、球虫、弓形体有一定的作用^[6]。在水产养殖和集约化畜牧业,已有150多种磺胺类衍生物作为抗菌药物应用于人类医学和兽医学^[7]。长期使用后,病菌容易对磺胺类药物产生耐药性,磺胺类药物残留物易在人体和动物体内累积^[8]。通过禽畜尿液或粪便排泄出的磺胺活性代谢物进入环境,影响土壤和水质,通过地表径流以及底泥污染地下水^[9-11]。磺胺类物质残留物及其转化物会长期存留在环境中,对生物生长表现出了一定的生物毒性,有报道称磺胺类药物在低浓度下也可诱导基因突变和慢性效应^[12]。

2 磺胺类抗生素药物的性质

磺胺类药物主要包括磺胺异恶唑(SIZ)、磺胺嘧啶(SD)、磺胺吡啶(SP)、磺胺噻唑(ST)、磺胺二甲嘧啶(SM2)、磺胺脒(SG)等,多为白色或淡黄色结晶性粉末,无嗅、几乎无味;在水中溶解度极低,易溶于乙醇、丙酮,且具有一定熔点。磺胺类药物呈酸碱两性,碱性源于芳伯氨基,酸性源于磺酰胺基,可溶于酸或碱(氢氧化钠和碳酸钠),磺胺类药物化学结构如图1所示(R通常为杂环基,如噻唑、嘧啶、恶唑和异恶唑等)^[13]。

磺胺类药物的抑菌机理是通过干扰细菌的叶酸代谢而抑制细菌的生长繁殖。区别于哺乳动物细胞,对磺胺类药物

基金项目 黑龙江省寒区湿地生态与环境研究重点实验室开放课题(201911);国家自然科学基金项目(21377037)。

作者简介 李佳琳(1996—),女,重庆人,硕士研究生,研究方向:资源利用与环境修复。*通信作者,副教授,博士,硕士生导师,从事环境污染防治研究。

收稿日期 2021-02-13; **修回日期** 2021-03-14

敏感的细菌,不能直接利用周围环境中的叶酸,只能利用对氨基甲酸(PABA)和二氢喋啶,在细菌体内经二氢叶酸合成酶的催化合成二氢叶酸,再经二氢叶酸还原酶的作用形成四氢叶酸。四氢叶酸的活化型是一碳单位的传递体,在嘌呤和嘧啶核苷酸形成过程中起着重要的传递作用。磺胺药的结构与对氨基甲酸相似,因而可与对氨基甲酸竞争二氢叶酸合成酶,障碍二氢叶酸的合成,从而影响核酸的生成,抑制细菌生长繁殖^[14-17]。细菌对磺胺类药物易产生耐药性,原因是细菌改变代谢途径,如产生较多二氢叶酸合成酶,或能直接利用环境中的叶酸。同时因为磺胺类药物的化学结构,相似细

菌对各类磺胺药物之间有交叉耐药性,即细菌对某一磺胺药物产生耐药后,对其他磺胺药物也会产生不同程度的耐药性。而不同的药物耐药性之所以有区别,是因为磺酰胺基上的氢可以被不同杂环取代,以形成不同的磺胺类药物^[18]。常见的几种磺胺类抗生素的物理化学性质见表1。

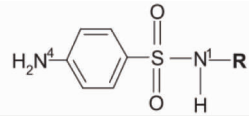


图1 磺胺类药的化学结构

Fig. 1 The chemical structure of sulfa drugs

表1 部分常见磺胺类药物的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of some common sulfa drugs

| 名称 Name | 缩写 Abbreviation | 化学式 Chemical formula | 分子结构 Molecular structure | 相对分子量 Relative molecular weight | 性质 Properties |
|---------------------------|--------------------|--|-----------------------------|------------------------------------|--|
| 磺胺异恶唑 Sulfisoxazole | SIZ | C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S | | 267.30 | 白色至微黄色结晶性粉末;无臭,味苦。在甲醇中溶解,在乙醇中略溶,在水中几乎不溶;在稀盐酸或氢氧化钠溶液中溶解。熔点 192~197℃,熔融时同时分解 |
| 磺胺嘧啶 Sulfadiazine | SD | C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S | | 250.28 | 白色或类白色的结晶或粉末;无臭,无味;遇光渐变色。在乙醇或丙酮中微溶,在水中几乎不溶;在氢氧化钠溶液或氨试液中易溶,在稀盐酸中溶解。熔点 253℃ |
| 磺胺吡啶 Sulfapyridine | SP | C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S | | 249.29 | 黄棕色至白色结晶性粉末。熔点 191~193℃。微溶于水 |
| 磺胺噻唑 Sulfathiazole | ST | C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂ | | 255.32 | 白色晶体或结晶粉末。在空气中稳定,遇光渐变色。难溶于水,溶于丙酮、稀盐酸、氨水和碱性溶液。熔点 200~204℃ |
| 磺胺二甲嘧啶 Sulfamethazine | SM2 | C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S | | 278.33 | 白色或乳白色晶体或粉末,无臭,味苦。遇日光渐变深。难溶于水、乙醚。易溶于烯酸或稀碱溶液中,也溶于热乙醇和50%的丙酮。熔点 197~199℃ |
| 磺胺脒 Sulfaguandine | SG | C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₂ S | | 214.24 | 白色针状结晶粉末。无臭,无味,遇日光照射颜色逐渐变深。微溶于水、乙醇、丙酮,溶于稀无机酸和沸水,不溶于冷氢氧化钠溶液。熔点 190~193℃ |
| 磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole | SMX | C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S | | 253.28 | 白色结晶性粉末,无臭,味微苦,熔点 168℃,极微溶于水,易溶于稀酸,稀碱液和氨水 |

3 磺胺类抗生素在环境中的迁移转化

据统计,2013年我国磺胺类药物的年消耗量就达到了7890t,而其中88.5%是用于养殖业^[19]。由于细菌对磺胺类药物容易产生耐药性,为了达到良好的治疗效果,磺胺类药物的使用量越来越大,50%~90%的磺胺类药物以原药或代谢物的形式随粪尿排出体外进入环境中^[20]。磺胺类药物及其代谢物一旦进入环境,便会对水生和陆生群落产生影响,通过饮用水供应系统和人类食物链从而威胁到人类健康^[21]。

磺胺类药物有如下几个途径进入到环境中:①人类临床用药;②工业生产排放;③动物疾病治疗药物;④养殖业饲料添加剂;⑤农作物粪肥及除草剂等。就人类临床用药和工业生产排放而言,残留的磺胺类药物可以通过污水处理厂间接地进入环境。研究表明,传统的市政污水处理厂对磺胺类药

物等众多抗生素的去除效率有限,经抗生素耐药基因和菌株的选择,耐抗生素的病原体已经在全世界的人和动物群体中传播^[22]。

磺胺类药物经由口服或者注射的方式进入人体或动物体内,是无法被机体完全吸收及代谢的,大部分的药物会以母体药物或者代谢产物的形式经粪便排出体外,而当前禽畜粪便的主要处理方式是进行农业生产方面的土地利用,粪便中残留的药物通过有机肥或者直接的农田施用进入环境中。

磺胺类药物分散在土壤、水体和空气中,在土壤、水环境、悬浮物及生物体等介质之间发生迁移、转化、配位和消亡,包括吸附、水解、光解和微生物降解等一系列的转化过程^[23]。由于磺胺类药物(SAs)具有较低水溶性,吸附性能差,有较强淋溶性,很容易进入到地下水和污染地表水^[24]。

磺胺类药物作为除草剂大量施用于农林业,随禽畜粪便作为肥料进入农田,在生长作物的根叶甚至是果实中富集。磺胺类药物通过农作物、肉类、水体以及集约养殖设施排放的灰

尘,经食物链的传递达到循环,大量富集在人体中,对人类健康造成极大的威胁^[25]。磺胺类药物在环境中的迁移与转化如图 2 所示。

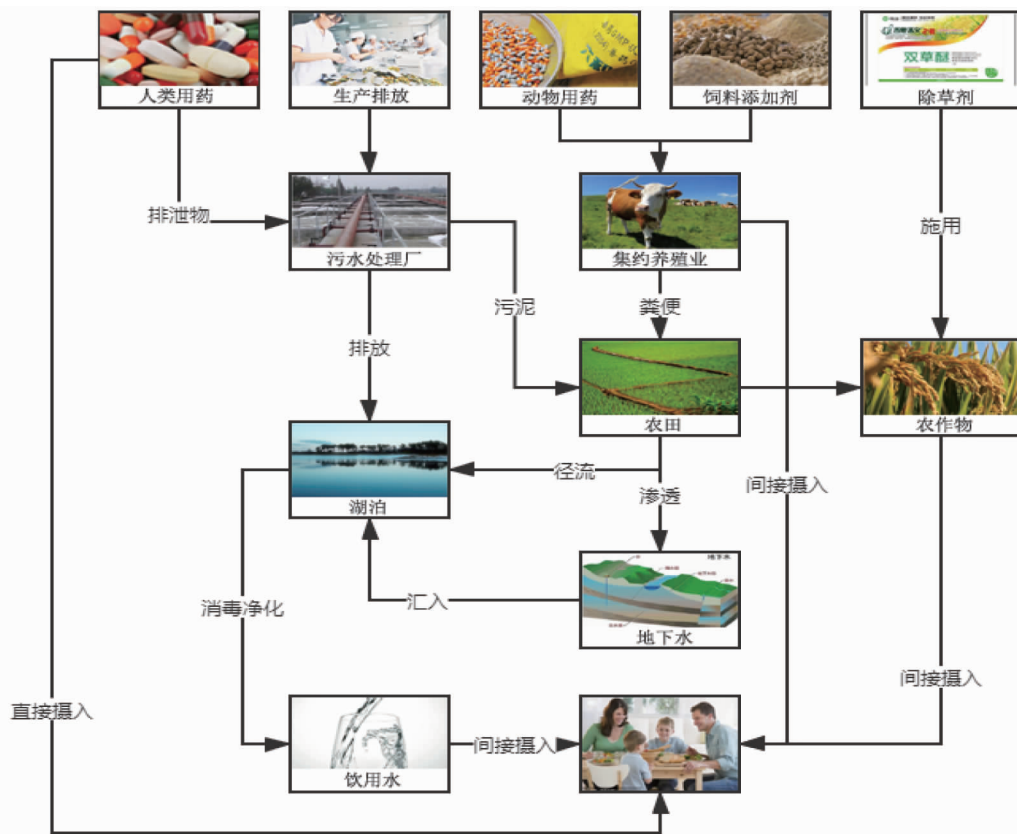


图 2 磺胺类药物在环境中的迁移与转化

Fig. 2 The migration and transformation of sulfa drugs in the environment

4 磺胺类抗生素的污染现状和危害

我国是世界上抗生素生产量最大的国家,每年生产的抗生素成药大约有 21 万 t,每年人均使用抗生素 138 g,约是美国人均的 10 倍^[26]。磺胺类药物(SAs)因价格低廉及疗效确切,其产量年年攀升,在我国抗菌药物的市场上是占有十分重要的位置。

随着社会的发展,养殖业和农业滥用磺胺类抗生素加剧了残留药物对环境的污染,已有大量研究表明磺胺类药物(SAs)已对生态环境各方面都造成了严重影响,黄河、长江、珠江等重大水系中均检测出了不同浓度的磺胺类药物。XU 等^[27] 研究调查了黄河及其支流抗生素的残留情况,黄河中发现氧氟沙星、诺氟沙星、罗红霉素、红霉素和磺胺甲恶唑,其中磺胺甲恶唑的平均浓度为 25~152 ng/L,某些支流的浓度为 44~240 ng/L,其他 4 种分析物都低于定量限制;结果表明,黄河中下游的抗生素主要来自支流和环境废水排放,该河中抗生素残留虽然不太可能对水生生物产生致命毒性,但可能造成慢性生态效应。唐娜等^[28] 在长江南京段表层水体中共检出了 8 种磺胺类化合物,其中检测浓度最高的是磺胺甲恶唑,浓度为 6.76~8.98 ng/L,其次是磺胺嘧啶,浓度为 2.52~6.59 ng/L,与国外其他水体相比,长江南京段水体中残留的磺胺类药物整体处于较低水平,生态风险

尚不显著。珠江流域人口密集,水产养殖业十分发达,且医药生产企业和大型的医疗单位众多,珠江局部流域平均检出浓度最大的磺胺类抗生素为磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶,最高值分别达 410.2、210.1、18.7、57.9 ng/L^[29]。部分研究学者还在食品中发现了 SAs 的踪影,Jansomboon 等^[30] 对泰国进口鲶鱼中检测出了磺胺甲噁唑(SMD)最高浓度为 10.97 ng/L、磺胺二甲嘧啶(SM2)最高浓度为 6.23 ng/L、磺胺嘧啶(SD)最高浓度为 11.13 ng/L、磺胺甲恶唑(SMX)最高浓度为 245.9 ng/L,其中 SMX 的残留浓度远高于欧盟标准(100 ng/L)。

5 磺胺类抗生素的去除技术

5.1 生物降解法 生物降解在自然生态系统和工程生态系统中都扮演着重要的角色,目前生物降解常采用的工艺主要有自然处理法、厌氧处理法、好氧处理法以及厌氧和好氧组合处理法等^[31]。Zhao 等^[32] 研究了厌氧/缺氧/氧化膜生物反应器对磺胺类物质的有效消除,结果表明,在 A₁/A₂/O-MBR 中,所有 SAs 均被有效地消除(93.9%~97.5%),好氧反应器对总去除率的贡献最大(71.1%~85.3%),少量 SAs (7.1%~22.5%)通过缺氧反应器去除;进一步研究厌氧、缺氧和好氧条件下 SAs 的去除和降解动力学,发现厌氧条件下只有磺胺恶唑可以去除。Yan 等^[33] 研究了人工湿地中卡马

西平、磺胺甲恶唑、氧氟沙星和罗红霉素 4 种药物活性成分的影响,结果发现,种植风车草的人工湿地去除效果优于无植物对照,植物的吸收和根际效应可能是植物型人工湿地去除效果更好的原因。陈金峰等^[34]分别利用巴拉草和短叶荇菜构建植物浮床,监测植物浮床对养殖废水中磺胺嘧啶的净化效果,结果表明,处理水质各指标随着运行时间持续变好,废水中抗生素磺胺嘧啶(SDZ)浓度持续降低,2种植物对SDZ的去除效率相当。生物降解法适用于去除某些种类的药物,但该方法对水产养殖水体中抗生素的去除效果有限。我国传统污水处理厂中大多采用生物降解法去除抗生素,但污水处理厂出水中仍可检测出不同种类抗生素残留物,因此生物降解法对于去除水中抗生素并不是最理想的方法。

5.2 物理吸附法 吸附法具有操作便利、效果稳定且不会产生有毒副产物造成二次污染等优点,被广泛用于水中的有机污染物去除^[35]。吸附法主要是利用吸附剂的吸附作用,使溶液中的物质在某种适宜界面上积累的过程,实质是液相中的组分向固相转移的一种传质过程^[36]。Ahmed等^[37]研究了功能化生物炭对废水中磺胺类和氯霉素类抗生素的竞争性吸附亲和力,结果表明,功能化生物炭(fBC)对磺胺类和氯霉素的竞争性吸附很强,竞争性吸附受溶液pH的影响,最大吸附发生在pH为4.00~4.25。孟庆梅等^[38]研究了榴莲壳生物炭对磺胺嘧啶的吸附性能,结果表明,磷酸活化生物炭(DBC)的比表面积($1\ 224.635\ \text{m}^2/\text{g}$)相对于生物炭(BC)的比表面积($2.511\ \text{m}^2/\text{g}$)增大,孔结构丰富,含氧官能团增加,表明用磷酸活化可对生物炭的结构和性质进行有效的改善。何泓亮等^[39]研究了含空气气氛中制备生物炭及对水中磺胺嘧啶的去除,结果表明,随着空气流量的升高,生物炭的微、介孔表面积和孔容均显著提高,BA₅₀800、BA₅₀700这2种介孔表面积较大的生物炭对磺胺嘧啶的吸附去除能力更强,当用量为200 mg/L时,其对磺胺嘧啶的去除率接近100%。物理吸附法对磺胺类抗生素去除率高,且操作方便可以重复利用,但其也存在吸附剂价格昂贵等不足。

5.3 传统化学法 传统化学法主要是氯化法,二氧化氯(ClO₂)是一种氧化剂,用于消毒相对优质的水,如地下水或经处理的地表水。Huber等^[40]研究了药物在ClO₂水处理过程中氧化反应,结果表明,ClO₂会有效氧化磺胺类、大环内酯类抗生素以及雌激素等有机物,且在处理过的水中加入适量的ClO₂会产生残留浓度,保护饮用水分配系统免受微生物再污染。Ben等^[41]研究了6种SAs(即磺胺甲恶唑(SMX)、磺胺甲唑、磺胺甲嗪、磺胺二甲氧基、磺胺甲嗪和磺胺嘧啶)被二氧化氯(ClO₂)氧化的情况,反应遵循二级动力学模型,SMX对ClO₂的反应活性与SMX分子中氨基氮的电离平衡密切相关,SMX分子中S-N和C-S键的裂解和苯胺基的羟基化是主要的降解途径,所获得的速率常数可以很好地预测地表水在ClO₂氧化过程中SAs的命运,在实际的水处理条件下,ClO₂可以有效地去除SAs。但是需要注意的是氯化法处理过程中会产生三氯甲烷、亚氯酸盐等有毒的副产物,对人体造成危害且容易造成水体二次污染。因此,只有真正找

到控制或去除有毒副产物的有效方法后,氯化法才能真正实现处理废水中磺胺类抗生素的广泛应用。

5.4 高级氧化法

5.4.1 臭氧氧化法。臭氧氧化已被证明对抗生素氧化有效,臭氧氧化过程中,污染物通过与臭氧的直接反应或通过碱性介质中O₃分解产生的羟基自由基间接氧化,其作为一种抛光技术在污水处理厂得到了广泛的应用^[42]。Nielsen等^[43]研究了膜生物反应器(MBR)与O₃、O₃/H₂O₂、粉状活性炭(PAC)、二氧化氯(ClO₂)等不同磺胺类药物(磺胺嘧啶、磺胺甲基唑、磺胺甲恶唑)联用对细菌和活性药物成分的去除效果。实验室测试表明,MBR可有效去除绝大多数原料药,然后用臭氧、臭氧+H₂O₂或PAC进行抛光,ClO₂的效果明显较差,MBR-f臭氧(156 mg O₃/L,持续20 min)。因此,选择156 mg O₃/L臭氧氧化技术作为现有的最佳抛光技术。Lastre-Acosta等^[44]研究了膜生物反应器和臭氧氧化对模拟工业废水中磺胺嘧啶的去除效果,结果表明,臭氧气体流量对SDZ去除率的影响比臭氧进口浓度对SDZ去除率的影响更大,耦合MBR和臭氧可以被认为是一种很有前途的抗生素生产废水点源处理方法。

5.4.2 光催化氧化法。光催化氧化法在应用的过程中,主要是在待处理溶液当中加入一定量的催化剂后进行紫外线照射的一种方法,使之产生大量的羟基自由基,通过羟基自由基的氧化能力来处理有机污染物^[45]。Song等^[46]通过对磺胺甲恶唑(SMX)的降解,研究了Ag/g-C₃N₄在可见光诱导下的光催化活性,结果表明,Ag/g-C₃N₄具有良好的可见光催化性能;与g-C₃N₄相比,由于Ag纳米粒子的SPR效应,5% Ag/g-C₃N₄对SMX的去除率提高了32.1%,TOC去除率提高了11.5%,Ag/g-C₃N₄对SMX在地表水和污水处理厂中也表现出了优异的光催化性能,该项工作可为水污染环境的绿色修复提供一种有吸引力的策略。Xu等^[47]在波长>200 nm的模拟光照射下,研究了磺胺嘧啶(SPY)的光诱导降解,结果表明,在UV-vis照射下,pH为8的水溶液中能有效去除SPY,120 min内去除效率为100%,光诱导水解、光氧化和¹O₂敏化光解是主要的降解途径。姚雨亭等^[48]以五水合硝酸铋与偏钒酸铵为原料,采用水热反应法制备了钒酸铋(BiVO₄)光催化剂,分析了该催化剂对废水中高浓度磺胺嘧啶的处理效果,结果表明,磺胺嘧啶的光催化降解率与BiVO₄投加量、光照强度和反应时间呈正相关,与磺胺嘧啶的初始浓度呈负相关,在磺胺嘧啶初始浓度10 mg/L、pH为5条件下,10 000 lx紫外光照射下反应4 h,磺胺嘧啶平均去除率可达90.97%。光催化氧化法能有效降解水中的抗生素,但由于将紫外光广泛应用于实际处理中难以实现,因此研究利用太阳光对污染水进行光催化,对于降解水体中磺胺类抗生素意义重大。

5.4.3 电化学氧化法。电化学氧化(EO)可以通过多种途径实现,直接电解是指电子转移发生在电极表面,利用阳极产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化有机物,没有其他物质的参

与间接电解是指有机污染物通过在阳极表面产生的一些电活性物质的中介被氧化,这些电活性物质作为电子在电极和有机化合物之间穿梭的中介^[49]。张佳等^[50]在无隔膜电解槽中,以 NaCl 为电解质,利用形稳阳极(DSA)产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和原位电生成的活性氯氧化降解磺胺嘧啶(sulfadiazine,SD)模拟废水,结果表明,反应 10 min 后 SD 去除率达到 100%,反应 4 h 后溶液总有机碳(TOC)呈明显下降;反应 4 h 后,提高电流密度、电解质 NaCl 浓度及降低 SD 初始质量浓度可增大 TOC 去除率。缪佳等^[51]以磺胺甲基嘧啶作为主要研究对象,考察了铁炭微电解法对磺胺类抗生素的去除效果,结果表明,在初始 pH 为 2、铁炭填料填充量为 1 g/mL、温度为 25 ℃和曝气量为 60 L/h 条件下反应 8 h,对磺胺甲基嘧啶的去除率可达 82.9%,对 TOC 的去除率达 45.2%。近年来,研究者采用电化学氧化法实现了废水中抗生素的高效去除,该方法呈现出了广阔的应用前景。

5.4.4 过硫酸盐氧化法。过硫酸盐是能量活化剂中常用的氧化剂,因为过硫酸盐的过氧键很容易被能量裂解,过氧单硫酸盐或过硫酸盐可被能量或催化剂激活,形成硫酸根,能快速有效地降解污染物,过硫酸盐氧化去污技术与其他处理技术相结合,在取得较高的成本效益、发展无害环境的途径和克服其局限性方面具有巨大潜力^[52]。Niu 等^[53]对电气石(TM)与过硫酸盐协同降解磺胺嘧啶的影响参数及反应机理进行了研究,选用具有自发电场的天然硅酸盐矿物作为铁源催化剂,在常温下活化过硫酸铵(APS)协同降解磺胺嘧啶(SDZ),在 TM-APS 体系中,pH=3 时 SDZ 的最佳降解效率为 70.80%,自由基清除试验和电子顺磁共振试验表明,TM 可以帮助黄芪多糖产生羟自由基和硫酸根自由基,以促进 SDZ 的降解;结果表明 TM 辅助 APS 系统在室温下对 SDZ 有较高的降解效率。过硫酸盐氧化法是一种新兴的高级氧化方法,拥有广阔的应用前景,但实际应用中,还需要对转化产物的毒性作用进行评估。

5.4.5 Fenton 法。Fenton 法是一种深度氧化技术,Fenton 的试剂由过氧化氢和亚铁离子组成,在酸性条件下,过氧化氢在铁离子的存在下分解,产生强氧化性的羟基自由基^[54]。Conde-Cid 等^[55]测试了绿色零价铁纳米颗粒(gnZVIs)通过吸附和还原去除水中磺胺嘧啶(SDZ)的效果,结果表明,在 SDZ/Fe³⁺ 摩尔比为 1:6.6 的情况下,gnZVIs 通过吸附可去除高达 58%的 SDZ,通过吸附加还原可去除 69%的 SDZ,此外,在 SDZ/Fe³⁺/H₂O₂ 摩尔比为 1:38.4:38.4 时,gnZVIs 作为 Fenton 反应和 Photo-Fenton 反应的催化剂效果较好。Rivas-Ortiz 等^[56]结合 Fenton 和伽马辐照工艺研究了对水中磺胺嘧啶的辐射降解,结果表明,伽马辐射/Fenton 处理的结果最好,抗生素降解遵循伪一级动力学行为,在吸收剂量为 5 kGy 时完全消除,在⁶⁰Co 的辐照下,磺胺嘧啶完全去除。

6 结论与展望

磺胺类抗生素在医疗和养殖业的大量使用,造成磺胺类抗生素在环境中富集加剧,对生态环境及人类健康都带来了潜在的危害,磺胺类抗生素对水资源的安全利用造成巨大威

胁。目前相关处理技术无法完全去除水中残留的磺胺类抗生素,一些传统去除技术存在着许多不足,如生物降解法会导致细菌产生耐药性或形成超级细菌;传统化学法处理时会产生有毒副产物造成水体二次污染,而现有的新兴抗生素去除技术,如高级氧化技术等,虽然清洁高效,但也存在着价格昂贵、条件苛刻等问题。因此,结合我国特殊的水体环境以及国内外相关的水体安全技术研究进展,在提高磺胺类抗生素去除效率的同时,需注重成本的控制及尽量降低二次污染等问题。在强化现有技术的基础上,对抗生素耐药性进行持续不断的研究,以从根源上对抗生素用量进行控制,开发新技术以及寻找更清洁高效的材料,用于去除水环境中磺胺类抗生素的污染,达到减缓环境污染及保障饮用水安全的目的。

参考文献

- [1] PELALAK R, ALIZADEH R, GHARESHABANI E, et al. Degradation of sulfonamide antibiotics using ozone-based advanced oxidation process: Experimental, modeling, transformation mechanism and DFT study [J]. The science of the total environment, 2020, 734: 1-16.
- [2] 李红燕, 陈兴汉. 环境中抗生素的污染现状及危害 [J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(5): 82-84, 95.
- [3] GARCÍA-GALÁN M J, SILVIA DÍAZ-CRUZ M, BARCELÓ D, et al. Combining chemical analysis and ecotoxicity to determine environmental exposure and to assess risk from sulfonamides [J]. TrAC trends in analytical chemistry, 2009, 28(6): 804-819.
- [4] CHOW L K M, GHALY T M, GILLINGS M R. A survey of sub-inhibitory concentrations of antibiotics in the environment [J]. Journal of environmental sciences, 2021, 99(1): 21-27.
- [5] DOMAGK G. Ein Beitrag zur Chemotherapie der bakteriellen Infektionen [J]. Deutsche medizinische wochenschrift, 1935, 61(7): 250-253.
- [6] STAHL J, ZESSEL K, SCHULZ J, et al. The effect of miscellaneous oral dosage forms on the environmental pollution of sulfonamides in pig holdings [J]. BMC veterinary research, 2016, 12(1): 1-8.
- [7] SMITH A E, MILWARD L J. Thin-layer chromatographic detection of the herbicide asulam in soils and the identification of sulphanimide as a minor soil degradation product [J]. Journal of chromatography A, 1983, 265: 378-381.
- [8] LIU H C, GONG B L, ZHOU Y Q, et al. Preparation of high-capacity magnetic polystyrene sulfonate sodium material based on SI-ATRP method and its adsorption property research for sulfonamide antibiotics [J]. BMC chemistry, 2020, 14(1): 1-11.
- [9] KAY P, BLACKWELL P A, BOXALL A B A. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land [J]. Chemosphere, 2005, 59(7): 951-959.
- [10] HAMSCHER G, PAWELZICK H T, HÖPER H, et al. Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure [J]. Environmental toxicology and chemistry, 2005, 24(4): 861-868.
- [11] LE T X, MUNEKAGE Y, KATO S I. Antibiotic resistance in bacteria from shrimp farming in mangrove areas [J]. The science of the total environment, 2005, 349(1/2/3): 95-105.
- [12] NIU J F, ZHANG L L, LI Y, et al. Effects of environmental factors on sulfamethoxazole photodegradation under simulated sunlight irradiation: Kinetics and mechanism [J]. Journal of environmental sciences, 2013, 25(6): 1098-1106.
- [13] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMIAŃSKA J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 196: 1-15.
- [14] 王志鹏, 冯天师, 崔丽嘉, 等. 过渡态理论于磺胺药物抑菌机理探讨 [J]. 中国科学: 生命科学, 2013, 43(9): 778-787.
- [15] VALDERAS M W, ANDI B, BARROW W W, et al. Examination of intrinsic sulfonamide resistance in *Bacillus anthracis*: A novel assay for dihydropteroate synthase [J]. Biochimica et biophysica acta (BBA)-General subjects, 2008, 1780(5): 848-853.
- [16] SCHRAMM V L. Enzymatic transition state theory and transition state an-

- alogue design[J]. Journal of biological chemistry, 2007, 282(39): 28297-28300.
- [17] BERMINGHAM A, DERRICK J P. The folic acid biosynthesis pathway in bacteria; Evaluation of potential for antibacterial drug discovery [J]. Bioessays, 2002, 24(7): 637-648.
- [18] 蔡秀敏, 郑明学, 古少鹏. 柔嫩艾美耳球虫早熟耐药株对磺胺类抗菌药的耐药性研究[J]. 畜禽业, 2012(2): 46-47.
- [19] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China; Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental science & technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [20] ZHAO L, DONG Y H, WANG H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. Science of the total environment, 2010, 408(5): 1069-1075.
- [21] BOXALL A B A. Veterinary medicines and the environment [J]. Handbook of experimental pharmacology, 2010, 199: 291-314.
- [22] DINH Q, MOREAU-GUIGON E, LABADIE P, et al. Fate of antibiotics from hospital and domestic sources in a sewage network [J]. Science of the total environment, 2017, 575: 758-766.
- [23] 何金华, 丘锦荣, 贺德春, 等. 磺胺类药物环境行为及其控制技术的研究进展[J]. 广东农业科学, 2012, 39(7): 225-229.
- [24] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 5种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. 环境科学学报, 2013, 33(11): 3083-3091.
- [25] BOXALL A B A, JOHNSON P, SMITH E J, et al. Uptake of veterinary medicines from soils into plants [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2006, 54(6): 2288-2297.
- [26] 郭东赫, 蔺宝钢. 水体中的抗生素污染[J]. 生态经济, 2020, 36(7): 5-8.
- [27] XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. A preliminary investigation on the occurrence and distribution of antibiotics in the Yellow River and its tributaries, China [J]. Water environment research, 2009, 81(3): 248-254.
- [28] 唐娜, 张圣虎, 陈致宏, 等. 长江南京段表层水体中12种磺胺类抗生素的污染水平及风险评价[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 505-512.
- [29] 刘茂胜, 周志洪, 刘叶新, 等. 珠江局部流域抗生素分布特征[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 159-162.
- [30] JANSOMBOON W, BOONTANON S K, BOONTANON N, et al. Monitoring and determination of sulfonamide antibiotics (sulfamethoxydiazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole and sulfadiazine) in imported *Pangasius* catfish products in Thailand using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Food chemistry, 2016, 212: 635-640.
- [31] CHEN J F, XIE S G. Overview of sulfonamide biodegradation and the relevant pathways and microorganisms [J]. Science of the total environment, 2018, 640/641: 1465-1477.
- [32] ZHAO W T, SUI Q, MEI X B, et al. Efficient elimination of sulfonamides by an anaerobic/anoxic/oxic-membrane bioreactor process; Performance and influence of redox condition [J]. Science of the total environment, 2018, 633: 668-676.
- [33] YAN Q, FENG G Z, GAO X, et al. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and toxicological response of *Cyperus alternifolius* exposed to PhACs in microcosm constructed wetlands [J]. Journal of hazardous materials, 2016, 301: 566-575.
- [34] 陈金峰, 刘海林, 邹春萍, 等. 2种植物浮床对含抗生素养殖废水的净化效果[J]. 水土保持通报, 2019, 39(3): 137-143.
- [35] ZHU X X, LI C Y, LI J F, et al. Thermal treatment of biochar in the air/nitrogen atmosphere for developed mesoporosity and enhanced adsorption to tetracycline [J]. Bioresource technology, 2018, 263: 475-482.
- [36] 刘剑. 改性沸石去除模拟二级出水中氨氮的实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [37] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment [J]. Bioresource technology, 2017, 238: 306-312.
- [38] 孟庆梅, 孟迪, 张艳丽, 等. 榴莲壳生物炭对磺胺嘧啶的吸附性能[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4651-4659.
- [39] 何泓亮, 李春艳, 方霄霄, 等. 含空气气氛中制备生物炭及对水中磺胺嘧啶的去除[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 45-48.
- [40] HUBER M M, KORHONEN S, TERNES T A, et al. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide [J]. Water research, 2005, 39(15): 3607-3617.
- [41] BEN W W, SHI Y W, LI W W, et al. Oxidation of sulfonamide antibiotics by chlorine dioxide in water; Kinetics and reaction pathways [J]. Chemical engineering journal, 2017, 327: 743-750.
- [42] HANSEN K M S, SPILIOPOULOU A, CHHETRI R K, et al. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater- Ozone lifetime and required ozone dose [J]. Chemical engineering journal, 2016, 290: 507-514.
- [43] NIELSEN U, HASTRUP C, KLAUSEN M M, et al. Removal of APIs and bacteria from hospital wastewater by MBR plus O₃, O₃ + H₂O₂, PAC or ClO₂ [J]. Water science and technology, 2013, 67(4): 854-862.
- [44] LASTRE-ACOSTA A M, PALHARIM P H, BARBOSA I M, et al. Removal of sulfadiazine from simulated industrial wastewater by a membrane bioreactor and ozonation [J/OL]. Journal of environmental management, 2020, 271 [2020-10-25]. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111040>.
- [45] 赵章敬. 高级氧化技术在废水处理中的应用进展[J]. 环境与发展, 2020, 32(9): 104, 106.
- [46] SONG Y L, QI J Y, TIAN J Y, et al. Construction of Ag/g-C₃N₄ photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation [J]. Chemical engineering journal, 2018, 341: 547-555.
- [47] XU J, HAO Z N, GUO C S, et al. Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation; Kinetics, mechanism and toxicity evolution [J]. Chemosphere, 2014, 99: 186-191.
- [48] 姚雨亨, 钱锐, 马长文. BiVO₄光催化降解废水中高浓度磺胺嘧啶的研究[J]. 能源环境保护, 2020, 34(2): 30-36.
- [49] MARTÍNEZ-HUTILE C A, PANIZZA M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment [J]. Current opinion in electrochemistry, 2018, 11: 62-71.
- [50] 张佳, 王国祥, 夏明芳, 等. 电化学氧化降解磺胺嘧啶模拟废水的工艺优化[J]. 精细化工, 2014, 31(8): 991-997.
- [51] 缪佳, 付阳, 彭博宇, 等. 铁炭微电解法去除磺胺类抗生素的研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(23): 96-100.
- [52] ZHANG B T, ZHANG Y, TENG Y G, et al. Sulfate radical and its application in decantation technologies [J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2015, 45(16): 1756-1800.
- [53] NIU B H, WANG N F, CHEN Y M, et al. Tourmaline synergized with persulfate for degradation of sulfadiazine: Influencing parameters and reaction mechanism [J/OL]. Separation and purification technology, 2021, 257 [2020-09-25]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117893>.
- [54] YANG J F, ZHOU S B, XIAO A G, et al. Chemical oxidation of sulfadiazine by the Fenton process; Kinetics, pathways, toxicity evaluation [J]. Journal of environmental science and health; Part B, 2014, 49(12): 909-916.
- [55] CONDE-CID M, PAÍGA P, MOREIRA M M, et al. Sulfadiazine removal using green zero-valent iron nanoparticles: A low-cost and eco-friendly alternative technology for water remediation [J/OL]. Environmental research, 2021, 198 [2020-09-25]. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110451>.
- [56] RIVAS-ORTIZ I B, CRUZ-GONZÁLEZ G, LASTRE-ACOSTA A M, et al. Optimization of radiolytic degradation of sulfadiazine by combining Fenton and gamma irradiation processes [J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2017, 314(3): 2597-2607.