

序

抗生素是由微生物或者高等植物所产生的具有抗病原体、干扰其他生物细胞发育或其他活性的一类次级代谢产物。由于抗生素具有抑菌杀菌作用，已经有近百年的应用历史，被广泛应用于医药、畜禽和水产养殖业等领域，涉及商品化种类上万种。由于人或动物无法将抗生素完全吸收，大量的抗生素及其代谢物随着生物排泄物排入环境。环境中广泛存在抗生素可导致环境微生物产生耐药性，即使在低剂量条件下，诱导产生的耐药基因也会在环境中不断富集、水平转移与演化，其在干扰动植物及微生物正常生命活动的同时，也会通过食物链最终威胁人体健康。抗生素污染已经成为威胁生态安全和人类生存发展的一大难题。

世界各国政府和科学家们在如何消除抗生素污染方面做了大量的工作。我国在“十四五”规划将抗生素纳入需要优先治理的新污染物进行管控。近十多年来，华南理工大学杨琛教授团队以典型抗生素为研究对象，对环境中抗生素的环境行为、生态效应及污染控制开展了系统深入的研究。在明确抗生素的环境分布特征及生态效应的基础上，探究了抗生素在环境中迁移转化的特性及影响机制，更进一步地以玉米秸秆等生物质碳为载体，通过铁锰氧化物、硫化物等负载改性制备系列吸附剂，考察其对抗生素的吸附去除性能与机理。同时，为了更高效地治理抗生素污染，该团队将氮化碳材料进行改性处理，制备了一系列对抗生素具有高效降解性能的光催化材料，并对其光催化降解机制进行探究。上述研究工作中对环境中抗生素的环境行为、生态风险评估及污染控制做出了显著的贡献，为抗生素类新污染物治理提供科学的理论依据和工程参考。

该书重点展示了杨琛教授团队获得的实验数据及抗生素环境行为规律的系统性研究成果，可为抗生素类新污染物的治理提供理论参考。该书的出版，既推动了环境科学与工程学科、环境地球化学学科及其他相关学科的交叉融合，又对全面认识抗生素类新污染物的迁移转化具有重要的学术贡献。

值此书付梓之际，我乐于为之作序，并表示祝贺。

李永安

2025年10月1日 广州

前 言

大部分抗生素来源于微生物，是微生物代谢活动产生的代谢产物，同时，也有相当部分抗生素可以通过人工化学方法半合成或全合成得到。自 1940 年青霉素应用于临床以来，人类开始广泛使用抗生素。由于抗生素具有在低浓度下选择性抑制或杀灭其他异种微生物、病原微生物或肿瘤细胞的能力，被广泛用作抗菌药、抗真菌药和抗肿瘤药，在人类感染性疾病的控制和动植物病虫害的防治等方面发挥着极其重要的作用。目前抗生素的种类已达数千种，在临床上常用的亦有数百种。随着抗生素的规模化生产和大范围使用，其在环境中的残留及其生态环境负面效应日益受到关注。

抗生素在环境中的迁移转化是一系列复杂的过程。一般认为，吸附和光降解是主导抗生素环境归趋的主要过程，此外，抗生素对微生物群落结构多样性及环境功能微生物的影响也不容忽视。近十几年来，笔者在国家自然科学基金项目的资助下，围绕抗生素在自然环境中的归趋及生态效应，重点开展了抗生素在环境中的迁移转化及相关污染控制技术的研究，形成了体系化、多维度的系统性研究成果。

基于上述积累，笔者深感有必要将相关研究成果进行系统梳理，以期为高校环境专业学生与环境工作者提供参考。环境问题日益复杂多变，环境教学与研究亦须与时俱进。对于环境专业的学生，本书能助其深入了解抗生素的污染特征与前沿研究进展，从而举一反三；笔者亦希望非环境专业（如化学专业、生物专业）的学生能从中获得“跨界”灵感。同时，对于广大环境工作者而言，本书可作为应对新污染物管控相关工作的借鉴，希望能启发大家见微知著，依托现有成果探索污染治理方案。

本书研究内容梳理与编撰出版是在课题组杨琛、郭学涛、党志三位老师及他们所指导的数届博士及硕士研究生的大力支持和共同协作下完成的，他们的科学实验、学位论文及与作者共同发表的科研论文是本书写作的基础。全书共 8 章，第 1 章介绍了抗生素及其环境影响，包含了郭学涛、张倩、伍银爱等的部分工作，由刘思佳整理；第 2 章阐述了典型兽药抗生素在环境介质上的吸附特性与机制，包含了郭学涛、张倩、吴其圣、唐婷、胡秀敏等的部分工作，由曾德华、张智显整理；第 3 章介绍了典型抗生素泰乐菌素在环境中的自然光降解，包含了郭学涛、张倩等的部分工作，由肖传岐、华正东整理；第 4~6 章分别介绍了红霉素在水生生态系统中的分布与归趋、红霉素的微生态效应和对环境功能微生物的影响，包

含了邓辅财、伍银爱、李祎毅、李宛蔓等的部分工作，由蔡婷婷、顾静仪、王金灵整理；第7~8章分别研究了典型抗生素的吸附去除和复合材料介导的光催化降解去除，相关材料制备与实验研究工作由马天行、曾小明、尹永远、董浩、张晶、屠贝等完成，由左鑫、陈浩、张梦巍、潘建睿整理。全书由杨琛、郭学涛、党志负责总体设计、统稿和审校工作，参与本书资料收集与整理工作的还有丁玲、柳彦俊、江钰、仇欣然、何春风、邓郁蓉、黄梓晴、王元成、马思睿等博士和硕士研究生。

本书的研究成果是国家自然科学基金青年科学基金项目“典型抗生素在珠江三角洲土壤中的残留与吸附-解吸机理”(40502031)、“针铁矿/有机质界面过程对典型抗生素吸附和光降解的影响机制”(41503095)和面上项目“纳米黏土矿物/抗生素之间的微观界面作用及对抗生素环境行为的影响机制”(41072268)、“抗生素协同/胁迫作用对多环芳烃在南亚热带水环境中的迁移和生物转化的影响”(41173104)资助的部分成果，特此感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏，恳请广大同行和读者批评指正。

最后，非常感谢彭平安院士为本书作序。

杨 琛

2025年6月于广州

E-mail: cyanggz@scut.edu.cn

目 录

序

前言

第 1 章 抗生素简介	1
1.1 抗生素的定义	1
1.2 抗生素的分类与作用机制	1
1.3 抗生素的使用和消费情况	5
1.4 环境中抗生素的来源及赋存	6
1.5 抗生素在环境中的潜在危害	8
第 2 章 典型兽药抗生素在环境介质上的吸附特性与机制	10
2.1 兽药抗生素在矿物上的吸附	11
2.1.1 泰乐菌素在黏土矿物上的吸附	13
2.1.2 典型兽药抗生素在铁氧化物矿物上的吸附行为	27
2.1.3 典型兽药抗生素在腐殖酸上的吸附	41
2.2 兽药抗生素与其他污染物的复合吸附	50
2.2.1 泰乐菌素与菲在黏土矿物上吸附	51
2.2.2 泰乐菌素与 Cd^{2+} 在黏土矿物上的吸附行为	56
2.2.3 结论	62
2.3 磺胺二甲基嘧啶和典型重金属镉在针铁矿上的吸附	62
2.3.1 磺胺二甲基嘧啶与金属离子的配位特性	62
2.3.2 SMT 与 Cd^{2+} 共存时 Cd^{2+} 在针铁矿上的吸附	70
2.3.3 结论	75
第 3 章 典型抗生素的光降解	76
3.1 水化学性质对光降解的影响	77
3.1.1 材料与方法	77
3.1.2 结果与讨论	79
3.1.3 结论	83
3.2 不同环境条件下针铁矿介导泰乐菌素的光降解行为	83
3.2.1 材料与方法	83
3.2.2 结果与讨论	84
3.2.3 结论	90

3.3	Fe^{3+} 对水溶液中泰乐菌素光降解的影响	90
3.3.1	光降解实验	90
3.3.2	结果与讨论	90
3.3.3	结论	94
第4章	典型抗生素在水生生态系统中分布与归趋	95
4.1	红霉素在水生生态系统中的分布	96
4.1.1	模拟水生生态系统的构建	97
4.1.2	模拟水生生态系统数据分析模型	98
4.1.3	红霉素在模拟水生生态系统中的分布特征	101
4.2	红霉素在水生生态系统中的归趋模式	106
4.3	总结	112
第5章	典型抗生素的微生态效应	113
5.1	红霉素对底泥微生物群落结构的影响	115
5.1.1	测序统计与多样性指数	115
5.1.2	群落组成	118
5.1.3	红霉素对微生物群落的影响	120
5.2	红霉素耐药菌群的多样性	123
5.2.1	可培养耐红霉素细菌的计数与分离鉴定	123
5.2.2	16S rDNA 克隆文库的分析	124
5.2.3	底泥样品 16S rDNA 系统发育分析	125
5.3	红霉素对底泥微生物抗性基因的影响	126
5.3.1	抗生素抗性基因分析	126
5.3.2	红霉素对抗性基因的影响	128
5.3.3	部分抗性基因耐药机制注释	135
5.4	本章小结	136
第6章	典型抗生素对环境功能微生物的影响	137
6.1	材料与仪器	140
6.2	实验方法	141
6.2.1	菌株的活化及降解性能测试	141
6.2.2	红霉素对菌株 GY2B 表面形貌的影响	141
6.2.3	蛋白质提取	141
6.3	实验结果与讨论	142
6.3.1	红霉素对非降解菌 GY2B(鞘氨醇单胞菌属, <i>Sphingomonas</i>)的影响	142
6.3.2	红霉素对芘降解菌 CP13(分枝杆菌属, <i>Mycobacterium</i>)的影响	151
6.3.3	GY2B 在红霉素影响下降解菲时的生物量变化	156

6.3.4	红霉素对 GY2B 微观形貌的影响	157
6.3.5	红霉素对 GY2B 细胞活性的影响	159
6.3.6	红霉素对 GY2B 蛋白表达的影响	163
6.4	总结	172
第 7 章	典型抗生素的吸附去除	174
7.1	针铁矿负载玉米秸秆表面对 TYL 的去除研究	174
7.1.1	实验药品及仪器	174
7.1.2	材料的制备	175
7.1.3	吸附实验	175
7.1.4	样品分析	176
7.1.5	吸附模型	177
7.1.6	材料的表征分析	178
7.1.7	结果与讨论	181
7.2	锰氧化物和铁锰氧化物负载玉米秸秆对 TYL 的去除研究	187
7.2.1	实验药品及仪器	188
7.2.2	材料的制备	188
7.2.3	吸附实验	188
7.2.4	材料的表征分析	189
7.2.5	结果与讨论	193
7.3	硫化锌和硫化锌锰负载玉米秸秆表面对 TYL 的去除研究	200
7.3.1	实验药品及仪器	200
7.3.2	材料的制备	201
7.3.3	吸附实验	201
7.3.4	材料的表征	202
7.3.5	结果与讨论	205
7.4	石墨烯-二氧化钛复合材料对 TYL 的吸附	210
7.4.1	吸附实验	210
7.4.2	吸附主要模型	211
7.4.3	结果与讨论	212
7.5	氨基生物炭对磺胺二甲基嘧啶的吸附性能研究	216
7.5.1	材料结构组成和表面性质	216
7.5.2	吸附动力学分析	219
7.5.3	不同 pH 条件下的吸附等温线分析	222
7.6	总结	224

第 8 章 典型抗生素的光催化降解去除	225
8.1 针铁矿/g-C ₃ N ₄ 的制备及其对泰乐菌素的光降解特性	226
8.1.1 实验材料与方法	226
8.1.2 结果与讨论	229
8.2 不同类型的碳球/g-C ₃ N ₄ 复合材料的制备及其对泰乐菌素的 光降解特性	239
8.2.1 实验材料与方法	239
8.2.2 结果与讨论	240
8.3 不同的前体在燃爆作用下制备的 g-C ₃ N ₄ 及其对泰乐菌素的光催化 降解特性	254
8.3.1 实验材料与方法	254
8.3.2 结果与讨论	255
8.4 总结	269
参考文献	271

第1章 抗生素简介

1.1 抗生素的定义

抗生素是由真菌、细菌、放线菌类微生物在代谢过程中产生的，或通过化学合成/半合成法制备的一类有机化学物质，其结构相同或类似，能够抑制微生物生长或选择性杀死微生物。

自20世纪20年代青霉素被首次发现以来，抗生素的研究与应用已有近百年历史，目前已发展为包含上万个种类的庞大体系。其来源不仅包括微生物代谢产物，也包括高等动植物产生的活性物质，以及通过化学合成或半合成方法制备的衍生物；作用范围也从最初的抗细菌，拓展至抗肿瘤、抗原虫、抗病毒、抗真菌、抗藻类、抗寄生虫等多个领域(王兰，2006)。

1.2 抗生素的分类与作用机制

抗生素主要根据其化学结构的不同进行分类，常用的抗生素主要包括以下几类。

①磺胺类抗生素：其显著特点是分子中含有苯环，以氨苯磺胺类为母核结构——即苯环对位连有 —NH_2 和 $\text{—SO}_2\text{NH—}$ 的氨苯磺胺类衍生物，这类抗生素主要包括磺胺二甲基嘧啶、磺胺米隆和磺胺醋酰等。

②喹诺酮类抗生素：其显著特点是分子结构中存在4-喹诺酮母核结构，主要包括氧氟沙星、阿拉沙星、巴罗沙星和莫西沙星等。

③四环素类抗生素：其显著特点是分子结构由氢化并四苯为骨架衍生而来，主要包括四环素、金霉素(又称氯四环素)及多西环素(又称强力霉素)等。

④ β -内酰胺类抗生素：其显著特点是分子结构都存在一个 β -内酰胺环官能团，主要有青霉素(盘尼西林)、头孢菌素和其他一些人工合成的 β -内酰胺。

⑤大环内酯类抗生素：其显著特点是分子结构存在十四元和十六元大环内酯为母核，且多表现出亲脂性，主要包括脱水红霉素、泰乐菌素、乙酰螺旋霉素和交沙霉素等。

⑥硝基呋喃类抗生素：其显著特点是分子结构含有5-硝基呋喃基本结构，常见的有呋喃妥因和呋喃西林等。

⑦其他抗生素：多肽类、氯霉素类、林可霉素类、氨基糖苷类及硝基咪唑类等。

抗生素抑制生物生长或选择性杀死微生物的作用机制主要包括以下四种。

(1)阻碍细胞壁的合成：阻碍细胞壁的合成会导致细菌细胞破裂死亡，以这种方式作用的抗菌药物最常见的就是青霉素。青霉素具有与细胞壁合成的关键物质

D-丙氨酸类似的结构,从而代替 *D*-丙氨酸参与转肽合成,阻碍细胞壁的合成,使细菌细胞形态改变,甚至死亡。

(2)改变细胞膜的通透性:一些多肽类抗生素具有类似表面活性剂的性质,能减小细胞膜的表面张力,增强膜的通透性,最终破坏膜的结构而造成细胞质外泄,致使细菌死亡。有些多烯类抗生素(如制霉菌素)具有抗真菌作用,可与真菌细胞膜中的固醇类物质相结合,从而破坏细胞膜结构,然而细菌细胞膜中不存在固醇类,所以这类抗生素不针对细菌。

(3)干扰蛋白质的合成:干扰蛋白质的合成意味着细胞存活所必需的酶不能被合成,而抗生素抑制蛋白质合成的作用主要表现为抑制氨基酸的活化过程。例如,卡那霉素、链霉素等是作用于细菌核糖体的 30S 亚基,干扰翻译起始或导致密码子错读;而氯霉素主要是与细菌或高等动植物的线粒体、叶绿体的核糖体 50S 亚基结合,抑制肽酰基转移酶活性,阻断肽链延伸;呋喃毒素是色氨酰-tRNA 合成酶(TrpRS)的可逆竞争性抑制剂,阻断色氨酸与 tRNA^(Trp)的连接(氨基酸活化步骤),导致色氨酰-tRNA 缺乏,从而抑制肽链延伸。

(4)抑制核酸的转录和复制:抗生素对微生物核酸、DNA 合成的抑制机理是多样化的。例如,丝裂霉素可以在 DNA 的双链之间交叉连接,阻碍 DNA 双螺旋结构在复制时的解链过程,从而抑制 DNA 的合成表达过程;博来霉素(bleomycin)可致使 DNA 链断裂;利福霉素则可与 RNA 聚合酶结合来抑制核酸转录的进行。

下面以泰乐菌素、磺胺二甲基嘧啶和红霉素为代表,分别从结构和性质进行详细介绍。

泰乐菌素(tylosin, TYL)是由美国学者 Hamill 于 1959 年从泰国土壤中分离而得到的一种大环内酯类的专用抗生素。其作为禽畜专用的抗生素药物,主要有酒石酸盐泰乐菌素和磷酸盐泰乐菌素。由于具有抗菌谱广、吸收和排泄迅速、临床应用范围广、毒副作用小及良好的促生长作用等优点,泰乐菌素被广泛应用(Zhang et al., 2011)。国内外学者对泰乐菌素在畜牧养殖业中的应用也做了大量研究,郑春田和李德发(1999)和王海洲(2002)等分别将 10mg/kg 和 40mg/kg 的泰乐菌素添加到 AA 肉仔鸡日粮和猪饲料中,并分组实验,结果表明:含有泰乐菌素添加剂组不仅增重明显,而且动物发病率明显降低。

泰乐菌素外观为淡黄色粉末,在水中的溶解度为 5g/L,呈弱碱性。泰乐菌素有一个十六元内酯环,在发酵过程中会产生 A、B、C、D 四个组分(图 1-1 和表 1-1),泰乐菌素 D 组分抗菌活性极低,一般不作为主要有效组分,A、B、C 均具有抗菌活性,其中 A 组分的抗菌活性最高(Aarestrup and Carstensen, 1998; Guo et al., 2013)。泰乐菌素物理化学性质见表 1-2,其 pK_a 值是 7.1,即在溶液 $pH < 7.1$ 时泰乐菌素带正电荷,在 $pH > 7.1$ 时泰乐菌素以不带电的分子态存在。其在不同 pH 水溶液中呈现的不同形态见图 1-2。

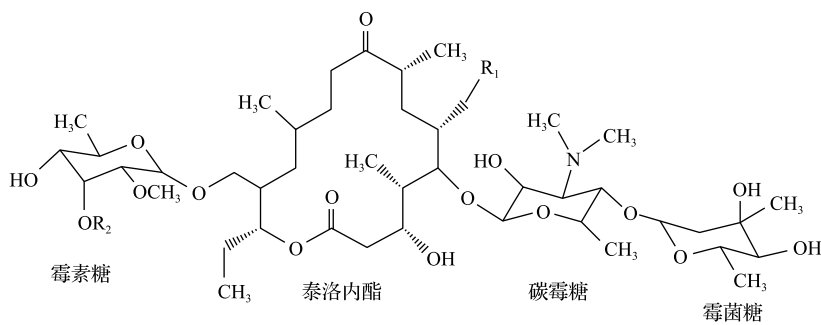


图 1-1 泰乐菌素的化学结构式 (Guo et al., 2013)

表 1-1 泰乐菌素的结构 (Kolz et al., 2005)

化合物	R ₁	R ₂	霉菌糖	碳霉菌
泰乐菌素 A	—CHO	—CH ₃	+	+
泰乐菌素 B	—CHO	—CH ₃	+	—
泰乐菌素 C	—CHO	H	+	+
泰乐菌素 D	—CH ₂ OH	—CH ₃	+	+

表 1-2 泰乐菌素的主要性质 (Sassman et al., 2007)

化合物	分子量	水溶解度/(g/L)	lgK _{ow}	pK _a
泰乐菌素	916.1	5	3.5	7.1

注：K_{ow} 为辛醇-水分配系数；K_a 为弱解电离常数。

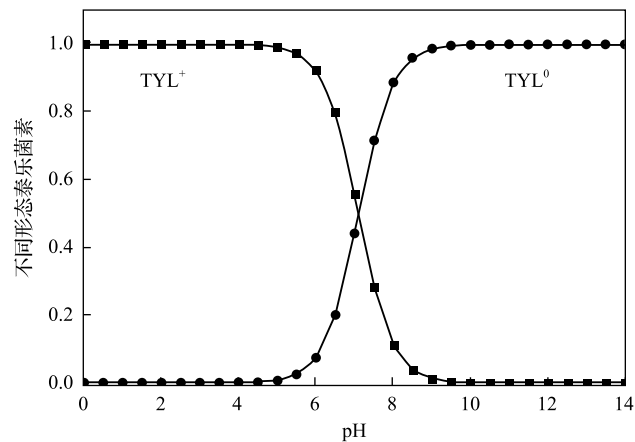


图 1-2 泰乐菌素在不同 pH 水溶液中的不同形态

磺胺二甲基嘧啶[4-氨基-N-(4,6-二甲基-2-嘧啶基)-苯磺酰胺, sulfamethazine,

SMT]的结构式如图 1-3 所示,因其具有抗菌广谱、疗效强、方便安全等优点被广泛用于人和动物疾病的治疗,并且磺胺二甲基嘧啶还可以作为动物饲料添加剂用于预防动物疾病和促进生长(赵方, 2012)。磺胺二甲基嘧啶的物理化学性质见表 1-3,其有两个 pK_a 值,即磺胺二甲基嘧啶在溶液 $pH < 2.28$ 时带正电荷,在 $2.28 < pH < 7.42$ 时,是以不带电荷的分子形式存在,在 $pH > 7.42$ 时是以带负电荷的离子态存在。其在不同 pH 水溶液中呈现的不同形态见图 1-4。

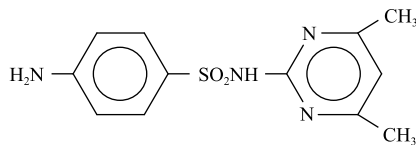


图 1-3 磺胺二甲基嘧啶的化学结构式 (Guo et al., 2013)

表 1-3 磺胺二甲基嘧啶的主要性质 (Lin et al., 1997)

化合物	水中溶解度/(g/L)	摩尔质量/(g/mol)	$\lg K_{ow}$	pK_a
磺胺二甲基嘧啶	几乎不溶解	278.32	0.27	2.28 7.42

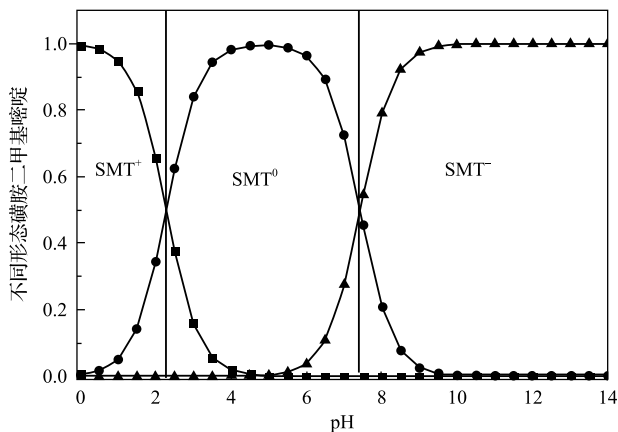


图 1-4 磺胺二甲基嘧啶在不同 pH 水溶液中呈现的不同形态

红霉素是一种白色晶状粉末,具有十四元环大环内酯结构(高盼盼等, 2009),微有吸湿性,易溶于醇类、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂,微溶于水;红霉素在水中的溶解度与温度呈负相关, 25°C 时红霉素在水中的溶解度为 2mg/mL ;红霉素在室温、干燥条件下很稳定,可长期储存,药效无显著下降,其在中性或弱碱性条件下性质比较稳定,但在强酸或强碱条件下会发生水解而失去活性(陈琪等, 2008),其化学结构式如图 1-5 所示。红霉素的组分、分子式和分子量见表 1-4。

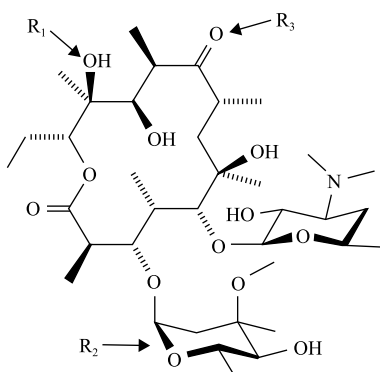


图 1-5 红霉素化学结构式

表 1-4 红霉素的组分、分子式和分子量

异构体	R ₁	R ₂	R ₃	分子式	分子量
红霉素 A	—OH	—CH ₃	H	C ₃₇ H ₆₇ O ₁₃ N	733.93
红霉素 B	H	—CH ₃	H	C ₃₇ H ₆₇ O ₁₂ N	717.93
红霉素 C	—OH	H	H	C ₃₆ H ₆₅ O ₁₃ N	719.93
红霉素 D	H	H	H	C ₃₆ H ₆₆ O ₁₂ N	703.93
红霉素 E	—OH	—CH ₃	—O—	C ₃₇ H ₆₆ O ₁₄ N	748.93
红霉素 F	—OH	—CH ₃	—OH	C ₃₇ H ₆₇ O ₁₄ N	749.93

1.3 抗生素的使用和消费情况

抗生素按应用领域划分，主要有人用、兽用、农用及水产用等类别。抗生素曾作为一种重要的饲料添加剂和杀菌剂在畜禽养殖中发挥着越来越重要的作用。根据早期抗生素的生产和使用量统计，全世界饲料添加剂中含有抗生素的添加剂占全部饲料添加剂用量的 45.8% (张许科和刘兴金, 2002)；早期统计显示，全世界约有 70% 的抗生素被用于畜牧养殖业，并且在世界各地医用抗生素用量也达到了较高的水平 (Heilig et al., 2002)。2000 年美国抗生素的消耗量约为 16200t，其中人用约占 30%，兽用约占 70%；在欧洲，20 世纪末时，抗生素作为饲料添加剂其使用量达到了前所未有的水平 (Sarmah et al., 2006)。抗生素用量呈现逐年递增趋势，这种增长趋势在一些发展中国家特别突出 (Sarmah et al., 2006)。在我国，数据统计显示我国临床处方中抗生素占比曾长期偏高，显著高于部分西方国家 (Richardson et al., 2005)，并且在我国抗生素的使用量也在以每年 15% 左右的速度不断增长 (张许科和刘兴金, 2002)。在众多的抗生素中，大环内酯类抗生素和碳

胺类抗生素在世界范围内是应用最广泛的抗生素。作为饲料主要添加剂之一的泰乐菌素，是一种大环内酯类抗生素，是国际市场上广泛使用的兽用抗生素之一。农业农村部统计，国内泰乐菌素的需求量为每年 200t 左右，占整个国际市场的 15%。据统计在美国每年有 590t 的泰乐菌素用于牛和猪的饲料添加剂。在日本，猪的饲料添加剂中有 50% 添加了泰乐菌素。在我国，泰乐菌素已生产和使用多年，而且还大量出口到国外。磺胺类抗生素为人工合成的抗生素，它通过抑制细菌的叶酸代谢，从而使细菌的生长繁殖受到抑制。因此，磺胺类药物不仅被广泛应用于人和动物细菌传染病的预防和治疗，还曾作为动物生长促进剂使用 (Torniainen et al., 1996)。多种磺胺类抗生素已经被工业化生产并使用，这些化合物都有一个共同的核心化学结构 (胺苯磺胺键)。这些磺胺类抗生素主要由肝脏代谢成乙酰化产物 (对氨基团) 和葡萄糖醛酸结合物，随后经尿液排出 (Díaz-Cruz, 2003)。在磺胺类药物中，磺胺二甲基嘧啶是一种在全球广泛使用的药物，它不仅被广泛用于人类、牲畜疾病的预防和治疗，还广泛应用于合成动物生长促进剂。

1.4 环境中抗生素的来源及赋存

环境中抗生素的主要来源有抗生素生产废水、医用抗生素废弃物和动物粪便施肥。抗生素可通过暴露在土壤中的未经处理的动物粪便、化粪池、地表径流、渗滤等途径进入环境，然后在环境中进行迁移和转化。图 1-6 为抗生素的主要来源及其在环境中的迁移和转化。

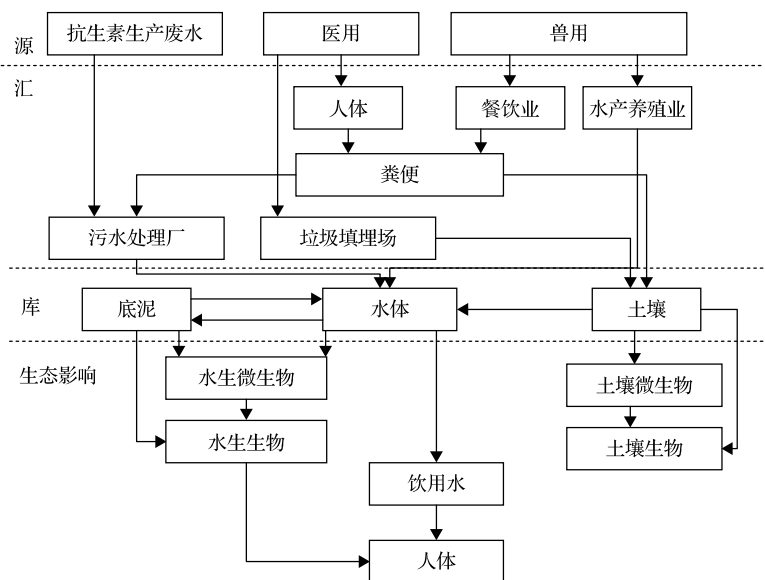


图 1-6 抗生素进入环境的途径及其迁移和转化

抗生素进入人体或动物体内后,只有小部分可以被吸收,高达80%的抗生素以原药或代谢产物的形式随粪便排出体外。人体用药后的排泄物在进入污水处理系统后,由于现有的污水处理技术并不能完全去除污水中的抗生素,故仍有大量抗生素进入水循环系统,对饮用水安全造成威胁。畜禽等动物用药后的排泄物通常作为粪肥施用于农田系统,造成抗生素在土壤环境中的积累,这是兽用抗生素进入环境的最主要途径。同时,药物的随意处置也会导致抗生素直接进入土壤。各国研究者已在土壤、地表水甚至地下水中广泛检测到抗生素残留。据报道,土壤中抗生素的残留浓度多在几到几百微克每千克,在重污染区可达上千微克每千克,与养殖粪便相比低一个数量级。

1981年,Warman和Thomas借助高效液相色谱首次在用鸡粪施肥的土壤中检测到了金霉素和四环素。此后Hamscher等(2002)研究了多年施用养猪场粪尿的土壤中抗生素的含量,结果表明,四环素在0~10cm、10~20cm和20~30cm深度土壤中的含量分别为86.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、198.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和171.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,金霉素在这3层土壤中的平均含量为4.6~7.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$;Campagnolo等(2002)检测到土壤中抗生素类兽药浓度为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。据Morales-Muñoz等(2004)报道,在西班牙施用养殖场禽畜粪便的土壤中,诺氟沙星和环丙沙星含量分别为9.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和5.8 $\mu\text{g}/\text{g}$;Paul和Banerjee(1984)选取4种不同的英国土壤(壤土、砂黏壤土、砂壤土和黏壤土)作为研究对象,检测出其中含有土霉素(又称氧四环素)、磺胺氯哒嗪、泰乐菌素等药物。Aga等(2005)将粪便施入土壤22d后发现0~5cm深度土壤中四环素类抗生素及其代谢产物总含量为281.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

在我国部分地方的土壤中,检测到土霉素含量可高达200mg/kg(王冉等,2006),在用动物排泄物施肥土壤0~40cm深度的表层,检测到了金霉素的残留量高达26.4mg/kg(何家香,2003),在水产养殖过程中形成的沉积物中土霉素含量可高达285mg/kg(周启星等,2007)。随后在世界各地的地表水中,均检测到了不同含量的各类抗生素(Ternes,1998)。Hirsch等(1999)分析了德国某污水处理厂的出水口和地表水中几种有代表性的抗生素的污染情况,研究发现在河水中检测到浓度为50ng/L的四环素类、20ng/L的青霉素、0.62 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的红霉素、0.19 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的罗红霉素和1.29 $\mu\text{g}/\text{L}$ 克拉霉素等。Zuccato等(2005)通过对意大利北部伦巴第大区(Lombardy)饮用水、河流水体及沉积物中抗生素污染浓度的检测发现了螺旋霉素、红霉素、林可霉素、泰乐菌素和竹桃霉素等不同抗生素的残留。Kolpin等(2002)在104个河水样品中发现泰乐菌素的检出率为13.5%,浓度达0.28 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。美国地质调查局(USGS)是较早开始抗生素污染系统研究的机构,其在1999年全美地表水监测项目中就检测出了抗生素残留,检出频率较高的有脱水红霉素、泰乐菌素和磺胺二甲基嘧啶等(Kolpin et al.,2002)。我国学者研究调查表明,磺胺类抗生素在长江三角洲(长三角)和珠江三角洲(珠三角)区域带的污染程度已经达到相当高

的水平。姜蕾等(2008)发现,长江三角洲水体环境中抗生素药物污染的源头主要是城市生活污水、畜禽及水产养殖业废水,其中磺胺类药物在养猪场废水中的检出频率最高,磺胺甲噁唑、磺胺二甲基嘧啶和磺胺甲氧嘧啶这3种药物残留比例较高。叶计朋等(2007)报道,在珠江三角洲主要水体中,磺胺类抗生素的污染水平最高,其中磺胺甲噁唑的污染水平比国外报道的污染水平都要高。而更加应该引起我们足够重视的是,在地下水中也检测到了抗生素残留。在德国某州的100多个地下井水样品中共检出60种药物,其中红霉素和磺胺甲噁唑在不同的环境样品中可以反复被检测到,这些样品中抗生素的最高含量达到1100ng/L,检出率最高达20%(Britt, 2002)。Hamscher等(2002)在采集的农田地下水样品中检测到了金霉素、土霉素、四环素、泰乐菌素,检出限为0.1~0.3 μ g/L。Sarmah等(2003)对美国艾奥瓦州4个地下水样进行分析发现有多种抗生素及其代谢产物。Tong等(2008)报道了我国某地养殖场周围的地下水中检出4种氟喹诺酮类抗生素和氯霉素,浓度为几纳克每升。Hu等(2010)报道了在有机蔬菜基地地下水中也检测到了一定的抗生素,浓度为几纳克每升,原因可能是污水灌溉农田后发生渗滤,且这种渗滤情况与土壤类型及目标化合物的理化性质等有关。

1.5 抗生素在环境中的潜在危害

大量的抗生素进入环境后,会干扰动物、植物和微生物的正常生命活动,并通过食物链进入人体,影响人类的健康,其潜在的危害主要包括以下几点。

(1) 诱发和传播抗生素耐药菌: 抗生素污染的一个重要的潜在危害是诱发微生物的耐药性,使微生物发生变异,导致耐药菌及耐药基因的产生。一旦这些耐药菌和耐药基因随食物链进入人和动物体内,将会造成药物对疾病的治疗效果降低甚至失效。若某种致病菌或条件致病菌通过抗生素药物的诱导发生变异,获得某种或几种耐药基因,则可能会给生态环境甚至整个人类社会造成巨大的威胁。

(2) 对环境微生物的影响: 作为抗微生物药物,抗生素能够影响土壤和水体等环境中微生物体内酶的活性和呼吸作用,影响微生物的新陈代谢,造成微生物种类和数量发生变化,进一步影响微生物群落结构的组成,从而影响土壤微生物对腐殖质的降解和转化,造成土壤中营养元素的减少及肥效的降低;土壤环境中微生物的群落结构发生变化,也会影响微生物对环境中污染物如有机农药、多环芳烃及重金属等的降解。

(3) 对植物生长的影响: 在遭受抗生素污染的土壤中种植农作物,抗生素会通过植物根系进入植物组织,进而影响植物的生长发育。而植物对抗生素的吸收及抗生素对植物的影响因抗生素浓度、抗生素和植物类型的不同而有很大差异。崔馨(2007)研究发现当土霉素的浓度超过一定值时,会抑制生菜根叶的生长及对水

分和部分微量元素的吸收；Migliore 等(2003)将萌发的植物种子放置于含抗生素的固体培养基上，发现抗生素在低浓度下促进了作物的生长，在高浓度下则显著抑制植物子叶、主根、胚轴的生长，同时产生叶片的数量减少等现象。

(4)对水生生物的影响：抗生素进入地表水系统(河流、湖泊和近海)，会对水生生物造成一定的影响，如对藻类生长和光合作用、大型蚤生长和繁殖能力等产生一定的抑制和干扰。目前关于抗生素对水生生物生态毒理的研究主要是利用特定的水生生物进行急性和慢性毒理实验。有研究表明，喹诺酮类抗生素噁喹酸对水生甲壳纲动物大型蚤有较强的毒性，在极低的浓度下也能对其生殖能力造成影响，破坏水生生态系统的食物链平衡，且噁喹酸在比急性毒性低的量级就能完全破坏它们的生殖能力，这将导致该区域的营养级结构严重破坏；此外，蓝绿藻细菌对很多抗生素药物都比较敏感，水蚤和鱼对大环内酯类药物比较敏感(Carlsson et al., 2006)。

(5)对畜禽和人类的影响：畜禽等长期亚剂量摄入抗生素，会导致其对抗生素的耐药性，从而降低畜禽对药物的敏感性，导致用药剂量不断增加，同时在动物体内累积的抗生素也会在肉、蛋、奶等动物食品中残留。人食用了这样的动物食品，轻则会引起过敏反应，重则会导致食物中毒；部分激素类或有“三致”作用的药物，会严重干扰人体正常的生理功能。此外，含有兽药抗生素的食品被人食用后，会对人体肠道内的正常菌群产生不利影响，破坏肠道内正常的平衡，损害人体健康。

抗生素由于在环境中普遍残留，给人类健康和生态系统带来潜在危害。下文将从抗生素在环境中的迁移转化及其微生态效应两方面进行详细介绍，以便于更全面地了解抗生素的环境行为。

第2章 典型兽药抗生素在环境介质上的 吸附特性与机制

中国是抗生素药物的生产和使用大国,仅2000年,我国的抗生素类药品产量已达到3.3万吨,加上进口的抗生素药物,实际使用量更大。资料显示,近年来我国抗生素的使用量呈逐年上升的趋势。由于存在抗生素使用的误区,再加上缺乏必要的药品管理和科学指导,抗生素的滥用问题在我国十分严重,特别是在经济发达、人口密集、地处热带-亚热带的珠江三角洲地区。广泛分布的养殖基塘和区内发达的禽畜养殖业易造成抗生素对土壤和水体环境的污染。这些污染物进入环境后如何在生态系统中分配、迁移和转化?是否会给区内人们的身体健康和生态环境带来风险?这些无疑都是关系到人民身体健康与社会和谐发展的亟待解决的科学问题。

污染物进入环境后,将在水体、悬浮物、土壤、底泥、生物等环境介质中发生分配、迁移、转化、降解和消亡,部分还将产生生物效应。由于污染物在环境中的迁移、转化及生物有效性在很大程度上受吸附作用的影响,而这种吸附作用与污染物自身的物理化学性质、气候条件、土壤特性及其他环境因素存在较大的相关性。因此,人们围绕包括抗生素药物在内的有机污染物在环境介质上的吸附作用和机理开展了一系列的研究。

土壤作为污染物的“源”与“汇”,是研究污染物环境行为的重要介质。矿物质和有机质是土壤的主要成分。土壤矿物质主要包括原生矿物和次生矿物两大类。常见的原生矿物有石英、云母等,是岩石风化后的残留物,是土壤砂粒和粉粒的主要成分。次生矿物主要由原生矿物风化蚀变或重新合成形成新矿物,也称黏土矿物,是构成土壤黏粒的主要成分。土壤有机质主要来源于动植物残体、土壤生物及其代谢产物,以及人为施用的有机肥料等含碳有机物质。它包含大量的腐殖质。腐殖质是具有很高分子量和含有许多极性功能团的无定型物质,其具体分子结构至今尚未完全阐明。土壤中,矿物作为骨架,起核心作用,有机质呈絮团状与矿物表面接触,包围在矿物微粒表层,占据矿物表面的一部分吸附位,并在微粒之间起黏结架桥作用。有机质和矿物是土壤吸附有机污染物的主要贡献者。有机质的结构和化学特征(尤其是极性和芳香碳含量)显著影响着污染物在土壤中的吸附行为。土壤矿物,尤其是黏土矿物,对污染物在土壤中的诸多化学行为如离子交换、电荷性质、吸附及解吸性能等起着控制性作用。黏土矿物在土壤中的百