

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20190825001

李泽兵, 韩飞, 曾圣男, 等. 人工湿地去除养殖废水中磺胺类抗生素的影响因素研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 49-58

Li Z B, Han F, Zeng S N, et al. A review on the factors affecting the removal of sulfonamides from breeding wastewater in constructed wetlands [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 49-58 (in Chinese)

人工湿地去除养殖废水中磺胺类抗生素的影响因素研究进展

李泽兵^{1,2,*}, 韩飞², 曾圣男², 谢馥芳³, 叶培², 孙占学^{1,2}

1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013

2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013

3. 江西五丰畜牧科技有限公司, 赣州 341905

收稿日期: 2019-08-25

录用日期: 2019-11-27

摘要: 总结了近年来人工湿地去除养殖废水中磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)的研究成果, 比较了环境 pH、SAs 的亲疏水性、湿地基质、植物、微生物以及环境条件等因素对人工湿地处理效果的影响。大量研究结果表明, 人工湿地对于典型的 SAs, 包括磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺甲恶唑等都有显著的去除效果。在酸性环境条件下, SAs 呈阳离子形态, 湿地基质的阳离子与 SAs 间发生阳离子交换, 然后吸附去除。在中性或碱性条件下, SAs 呈中性或阴离子形态, 湿地基质或土壤中的有机质极性基团(酚羟基和羧基等)与 SAs 间依靠氢键作用和范德华作用键合。随后, 在植物根系分泌物或腐殖质等的促进作用下, 湿地中的厌氧或好氧微生物氧化分解 SAs 转化为氨、甲烷、CO₂ 和 H₂O 等, 最终实现 SAs 的彻底去除。在未来的研究中, 可应用包括宏基因组和代谢组学等分子生物学分析方法解析 SAs 的完整代谢途径, 优化湿地系统的运行管理。应用包含多种基质和多种植物的复合湿地作为抗生素的深度处理系统, 其多样化的转化途径将更有利于湿地去除废水中不断更替的抗生素类型。

关键词: SAs; 人工湿地; 养殖废水; pH

文章编号: 1673-5897(2020)5-049-10

中图分类号: X171.5

文献标识码: A

A Review on the Factors Affecting the Removal of Sulfonamides from Breeding Wastewater in Constructed Wetlands

Li Zebing^{1,2,*}, Han Fei², Zeng Shengnan², Xie Fufang³, Ye Pei², Sun Zhanxue^{1,2}

1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

2. School of Water Resources & Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

3. Jiangxi Wufeng Science & Technology of Livestock Raising Co. Ltd., Ganzhou 341905, China

Received 25 August 2019

accepted 27 November 2019

Abstract: This article summarizes the recent research results on the removal of sulfonamides (SAs) from aquaculture wastewater by constructed wetlands, and compares the effects of environmental pH, SAs hydrophobicity, wetland substrates, plants, microorganisms, and environmental conditions on the treatment efficiency of constructed

基金项目: 国家自然科学基金-国际(地区)合作研究项目(51861145308); 国家自然科学基金-青年基金(51408112); 省部共建核资源与环境国家重点实验室开放基金(NRE1407); 赣州市科技局 2017 年星火计划

第一作者: 李泽兵(1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为污水生物处理和矿山地下水修复, E-mail: lizebing@ecut.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: lizebing@ecut.edu.cn

wetlands. A large number of research results show that the constructed wetlands have significant removal effects on typical SAs including sulfadiazine, sulfamethoxine and sulfamethoxazole. Under acidic environmental conditions, SAs are in the form of cations, which will exchange with the cations of wetland substrates and then be removed by adsorption. Under neutral or alkaline conditions, SAs are neutral or anionic, and the removal of SAs depend on their hydrogen bonding and van der Waals interaction with organic polar groups (phenolic hydroxyl and carboxyl groups) in the wetland matrix or soil. Subsequently, under the promotion of plant root exudates or humus, anaerobic or aerobic microorganisms in wetlands decompose SAs into ammonia, methane, CO_2 , H_2O , etc., and finally complete the removal of SAs. In future, molecular biology analysis methods including metagenomics and metabolomics can be used to analyze the complete metabolic pathways of SAs and optimize the operation and management of wetland systems. The application of a compound wetland containing multiple substrates and multiple plants would be feasible as a deep treatment system for antibiotics, and its diversified transformation pathways will be more conducive to the removal of different antibiotics in wastewater.

Keywords: SAs; constructed wetlands; livestock and poultry farming wastewater; pH

抗生素作为药物和添加剂被广泛应用于各类畜禽养殖和水产养殖,它既能促进动物生长,又能够起到预防动物疾病的作用。自1929年弗莱明发现青霉素以来,不断有新型抗生素被发现与合成,可将其划分为7类: β -内酰胺类、四环素类、磺胺类、喹诺酮类、氨基糖苷类、大环内酯类和多肽类^[1]。我国是抗生素生产和消费大国,据统计,2013年我国抗生素生产量为24.8万t,国内消耗量为16.2万t,其中,磺胺类药物占抗生素生产总量的5%^[2],在各类天然水体中检出频率最高^[3-6]。2011年,阮悦雯等^[7]对天津近郊地区淡水养殖水体及沉积物中典型抗生素进行了检测,结果表明,磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)在水体和沉积物中最高含量分别为 $14.31\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $21.69\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。2018年,李文最等^[8]对闽江流域福州段水体中抗生素进行了检测,其中,SAs浓度最高,达到 $60.9\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

SAs是一类具有对氨基苯磺酰胺结构的合成抗菌药物^[9],具有化学稳定性强、易于生产、便于保存、抗菌谱广和疗效明确等优点^[10-11]。在养殖过程中,SAs以痕量形式扩散到天然水体,然而由于难降解性和持续输入性使其呈现出一种“持久性”状态,当累计到一定浓度和含量时将对整个生态环境和人类健康构成严重危害^[12]。例如,水环境中的抗生素不仅会造成有机污染,还会诱导环境微生物产生抗性基因,并且通过基因水平转移在菌群间传播,对公共卫生安全造成危害^[13]。人工湿地作为一种生态污水处理技术,具有运行成本低、处理水质好和易于维护等特点,能够基于基质吸附截留、植物吸收降解和微生物分解等途径深度去除畜禽养殖废水中的SAs。

本文主要针对人工湿地去除畜禽养殖废水中SAs的关键影响因素进行综述,为SAs的深度去除研究提供理论基础,同时为今后人工湿地的优化和应用提供指导。

1 人工湿地去除 SAs 的机理和应用 (Mechanism and application of constructed wetland in SAs removal)

SAs在人工湿地中的去除机制主要包含2个关键过程:(1)湿地介质从液相主体中吸附去除SAs,其中,关键影响因素为环境pH值。在酸性环境条件下,SAs呈阳离子形态,吸附去除以离子交换为主,主要依靠湿地基质的阳离子与SAs间发生阳离子交换,然后吸附去除。在中性或碱性条件下,SAs呈中性或阴离子形态,吸附去除以物理吸附为主,主要依靠湿地基质或土壤中的有机质极性基团(酚羟基和羧基等)与SAs间的氢键作用和范德华作用键合。(2)植物吸收和微生物降解。其中的关键过程为微生物降解,在植物根系分泌物或腐殖质等的促进作用下,湿地中厌氧或好氧微生物可氧化分解SAs转化为氨、甲烷、 CO_2 和 H_2O 等,最终实现SAs的彻底去除。

国内外文献中关于人工湿地去除典型SAs(磺胺嘧啶、磺胺甲嘧啶和磺胺甲恶唑)的研究结果如表1所示。从实验结果可知,作为去除SAs最有效的途径之一,人工湿地能够去除所有的SAs。近年来,Song等^[14]应用3个种植水芹的上流式垂直潜流人工湿地处理含磺胺甲恶唑废水,在进水浓度分别为200、500和 $800\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,出水磺胺甲恶唑浓度分别为 $0.27\sim 0.99$ 、 $0.54\sim 4.40$ 和 $1.37\sim 12.62\ \mu\text{g}\cdot$

L⁻¹,磺胺甲恶唑去除率均>98%。2019 年,Button 等^[15]在中试规模的芦苇强化型垂直流人工湿地中发现,进水 1 h 后磺胺甲恶唑的去除率即可达到 80%,在人工湿地内反应 168 h 后,磺胺甲恶唑去除效率则高达 99.7%,几乎被完全去除。另外,与表面流、水平流人工湿地相比,垂直流人工湿地去除 SAs 效果更好,种植适当的植物能够提高磺胺类抗生素的去除率。

2 人工湿地去除 SAs 的影响因素 (Factors affecting SAs removal in constructed wetlands)

2.1 pH 值

目前,大部分学者通过研究抗生素的亲疏水性来确定其被基质吸附的能力。SAs 的亲疏水性通常与辛醇-水分配系数(K_{ow})有关^[19],分配系数越大,抗生素在水中的溶解度越小,更容易被吸附。如图 1 所示,SAs 是典型的两性化合物,相对疏水性在很大程度上取决于环境的 pH 值,pH 值越低,相对疏水性越小,pH 值越高,相对疏水性越大^[20-21],因此,pH 值也被认为是影响基质吸附去除 SAs 的关键因素。

另外,在较低的 pH 值下,由于吸附物的阳离子交换作用,阳离子含量较高的基质对 SAs 的吸附作用增强。Lertpaitoonpan 等^[22]研究发现,SAs 在不同 pH 下电离状态不同,当土壤 pH 值由高向低转变时,SAs 由阴离子型向中性和阳离子型转变,土壤基质的吸附性能显著增加。同时,Kurwadkar 等^[23]的研究表明,当 pH>7.5 时,中性和阳离子形式的磺酰胺转化为阴离子形式的磺酰胺,导致土壤基质的吸附能力较低。

2.2 基质

基质是人工湿地的基本组成部分之一,为植物和微生物提供基本的生长环境。现阶段,常用于人工湿地中去除 SAs 的基质主要有砾石、土壤、活性炭、沸石和火山石等。SAs 的去除主要受基质有机质组成、pH、离子强度、阳离子和阴离子比例以及氧化还原电位等本身理化性质的影响^[24-25],不同基质与抗生素间的范德华力、电子间相互作用、离子交换和表面络合作用与其表面结构密切相关,从而影响目标抗生素在不同基质表面的吸附效果^[26]。

表 1 人工湿地去除磺胺类抗生素(SAs)的研究
Table 1 The research on sulfonamides (SAs) removal by constructed wetlands

	规模 Scale	水力负荷量 (HLR)/(cm · d ⁻¹) Hydraulic loading rate (HLR)/(cm · d ⁻¹)	填料 Substrates	植物 Plant	SAs	去除率/% Removal efficiency/%	参考文献 Reference
表面流人工湿地 Surface flow constructed wetland	中试 Pilot	20	沸石 Zeolite	再力花 <i>Thalia</i>	磺胺甲噻唑 Sulfamethazine	20	[16]
					磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	100	
					磺胺嘧啶 Sulfadiazine	52±22	
		25	碎石 Gravel	芦竹 <i>Arundo</i>	磺胺甲噻唑 Sulfamethazine	—	[17]
					磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	58±37	
					磺胺嘧啶 Sulfadiazine	55±13	
	中试 Pilot	12.5	火山石 Vesuvianite	再力花 <i>Thalia</i>	磺胺甲噻唑 Sulfamethazine	—	
					磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	69±34	
					磺胺嘧啶 Sulfadiazine	58±13	
		50	沸石 Zeolite	—	磺胺甲噻唑 Sulfamethazine	—	[18]
					磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	15±62	
中试 Pilot					2	红土 Red soil	

续表1

规模 Scale	水力负荷量 (HLR)/(cm · d ⁻¹) Hydraulic loading rate (HLR)/(cm · d ⁻¹)	填料 Substrates	植物 Plant	SAs	去除率/% Removal efficiency/%	参考文献 Reference
水平流人工湿地 Horizontal flow constructed wetland	中试 Pilot	沸石 Zeolite	再力花 <i>Thalia</i>	磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	57	[16]
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	100	
			鸢尾 <i>Iris</i>	磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	70	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	100	
			—	磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	50	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	100	
	中试 Pilot	碎石 Gravel	—	磺胺噻唑 Sulfadiazine	78±14	[17]
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	29±46	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	22±58	
		火山石 Vesuvianite	再力花 <i>Thalia</i>	磺胺噻唑 Sulfadiazine	64±21	
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	0.4±52	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	—	
垂直流人工湿地 Vertical flow constructed wetland	中试 Pilot	沸石 Zeolite	芦竹 <i>Arundo</i>	磺胺噻唑 Sulfadiazine	75±19	[17]
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	10±54	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	43±44	
		红土、牡蛎壳 Red soil, oyster shell	芦苇 Reed	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	61	
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	63	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	100	
	中试 Pilot	碎石 Gravel	再力花 <i>Thalia</i>	磺胺噻唑 Sulfadiazine	72±6	[17]
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	11±1.9	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	24±31	
		火山石 Vesuvianite	—	磺胺噻唑 Sulfadiazine	76±9	
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	15±18	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	—	
	中试 Pilot	沸石 Zeolite	芦竹 <i>Arundo</i>	磺胺噻唑 Sulfadiazine	74±6	[18]
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine	2±20	
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	—	
	中试 Pilot	红土、牡蛎壳 Red soil, oyster shell	芦苇 Reed	磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	93	
				磺胺甲噁唑 Sulfamethazine		
				磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole		

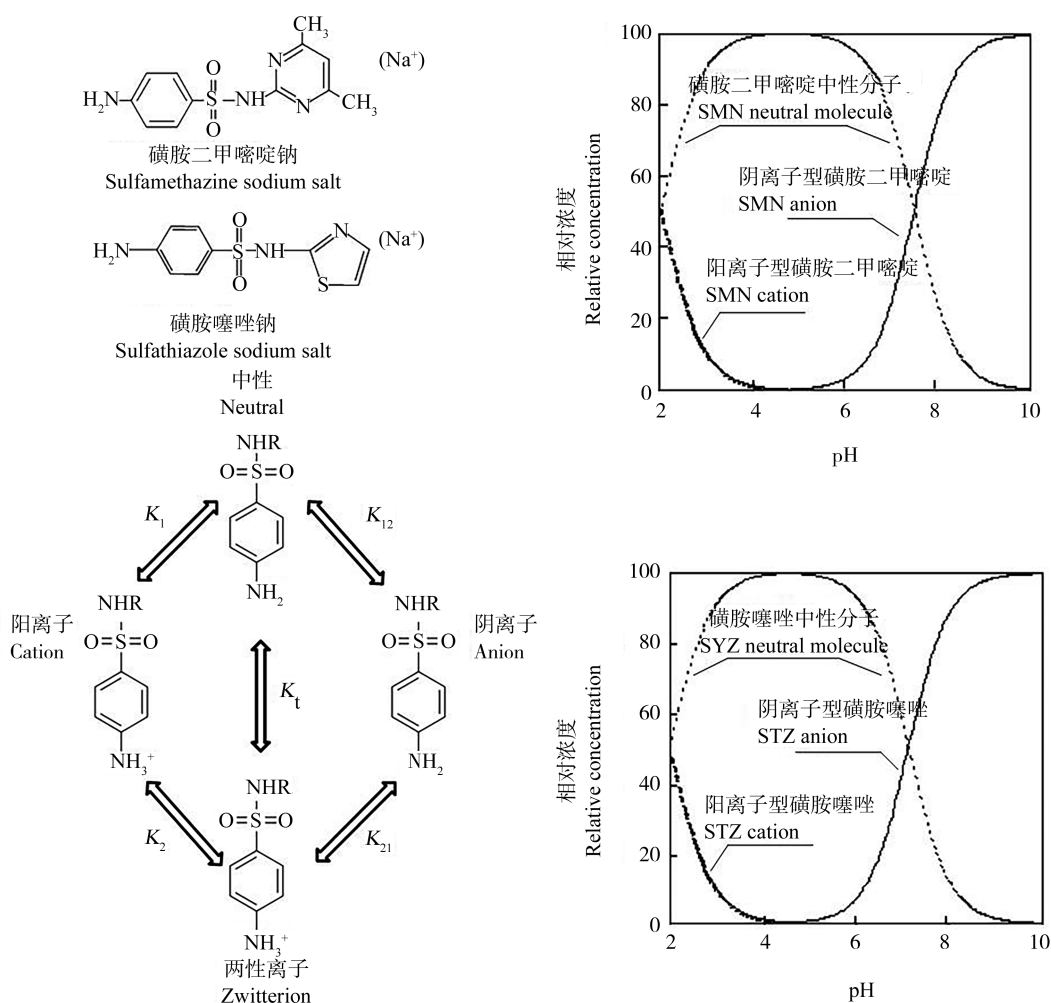


图1 磺胺二甲嘧啶 (SMN) 和磺胺噻唑 (STZ) 的分子结构、一般电离平衡和形态图

Fig. 1 Molecular structures, general ionization equilibria and speciation diagrams of sulfamethazine (SMN) and sulfathiazole (STZ)

(1)砾石。砾石是最常用的湿地质基之一,主要通过分子间的物理吸附作用来去除抗生素,且易于解吸。(2)土壤。土壤对抗生素的吸附能力与土壤有机质的组成及数量和阳离子的数量正相关^[27]。在酸性条件下,SAs与土壤阳离子间发生交换。在中性和碱性条件下,SAs与土壤有机质的羧基或酚羟基间发生氢键作用^[28]。(3)生物炭。生物炭也是人工湿地中常用的基质之一,其表面酸性官能团含量与碱性官能团含量相当,酸性官能团主要由羧基、内酯基和酚羟基构成^[29],使得生物炭表现出亲水、疏水和酸碱性等性质,从而决定生物炭对不同pH环境下的SAs均有良好的吸附性能。(4)活性炭。pH值对活性炭表面官能团的电离状态有影响^[30],当活性炭经HCl酸洗后,表面带有较高密度的正电荷。而在中性水体中,SAs以中性分子形态存在,活性炭仍可表现出较强的吸附能力。(5)火山石与沸石。与火山

石相比,以沸石为基质的人工湿地能够去除更多的SAs,这可能与它们的pH值不同有关^[31]。火山石与沸石的pH值分别为8.6和5.9左右,在碱性和中性条件下,SAs分别普遍呈阴离子形式和非电离形式^[32]。一般来说,阴离子形式的抗生素与带负电荷的火山石表面静电斥力会相应增大。

其次,SAs的去除还与基质的粒径与孔隙度密切相关。基质的粒径与孔隙度决定了人工湿地渗透系数的大小。渗透系数越大表明流速越快,但渗透系数太大会缩短污水在湿地床内的停留时间,无法确保抗生素被高效去除。因此,需要通过确定基质适当的透水性以及合适的孔径,从而为基质与抗生素间提供合适的接触面积,同时有助于微生物在基质表面挂膜吸附分解SAs。不同种类的基质对SAs有着不同的吸附效果,目前在实际应用中常使用混合基质作为填料,可以充分发挥各种基质的作用,使

人工湿地处理 SAs 的效果达到最大化。

2.3 植物

植物是人工湿地的另一基本组成部分,对 SAs 的转化与降解具有重要的作用。植物通过直接吸收、根系分泌作用和根区环境改善方式促进微生物降解抗生素,直接或间接去除抗生素^[33]。根据植物的生长形式不同,主要将人工湿地植物分为挺水植物、浮水植物和沉水植物。国内外常用于人工湿地去除 SAs 的植物主要有芦苇、香蒲、风车草和黑麦草等。Yan 等^[34]研究人工湿地中种植风车草对去除磺胺甲恶唑、罗红霉素和氧氟沙星的影响,结果表明,3 种植物在种植植物条件下的去除率均高于未种植植物的去除率。

水生植物能够直接吸收污水中的营养物质,供其自身生长发育,并能富集重金属和一些有毒有害物质。抗生素进入植物组织的扩散过程取决于化合物的物理化学特性,包括疏水性(用对数辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$ 表示)、水溶性和浓度^[31,35-36]。一般而言, $\log K_{ow}$ 在 0.5 ~ 3.5 的范围内的化合物具有亲脂性,足以通过植物细胞膜的脂质双层,进入植物的细胞液中^[36-40]。Liu 等^[36]研究发现,磺胺甲噁唑 $\log K_{ow}$ 值 < 0.5 ,该作者认为这种高水溶性化合物最可能受植物吸收中的蒸腾水流与植物组织的迁移而驱动。此外,他们还发现抗生素浓度与植物体内抗生素积累水平呈正相关。当 SAs 被吸收进入植物组织后,可能通过代谢过程被降解。代谢过程可能包括一系列的生化反应,如母体有机物的转化、代谢物与大分子的偶联、偶联产物与植物细胞壁和液泡的结合等^[26]。

植物还能通过根系分泌氧气,直接促进氧的运输,在根际微生物的活动和代谢中起着至关重要的作用^[41]。根际释放的氧气可以促进废水中污染物的氧化分解过程,有利于根际好氧微生物种群的生长,诱导有效的生物降解过程,提高微生物对 SAs 的利用效果。然而,不同的植物表现出不同的氧气释放速率:宽叶香蒲释放氧最高($1.41 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{株})^{-1}$),其次是芦苇($1.0 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{株})^{-1}$),接着是灯芯草($0.69 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{株})^{-1}$),释放氧最低的是黄菖蒲($0.34 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{株})^{-1}$)^[42]。除为微生物降解提供氧气供应外,某些植物的分泌物还能作为微生物降解 SAs 的催化剂^[38]。最后,Torrens 等^[43]的研究还表明,植被覆盖能够减弱人工湿地的温度波动,冬季种植植物的人工湿地比未种植植物的湿地温度更高(大约 $0 \sim 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$),污染

物去除效果更稳定。

2.4 微生物

微生物是人工湿地去除 SAs 的最终过程。化学物质的生物降解通常涉及一系列复杂的生物化学反应,而且随着微生物的不同而变化。SAs 亲水性较强,随着人工湿地的运行也容易被微生物降解。一般来说,人工湿地中有机物的生物降解主要与异养菌、自养菌、真菌(包括酵母菌和担子菌)以及特定的原生动物有关^[44]。在先前的综述研究中,好氧生物降解被认为是 SAs 的主要贡献者^[45],但 Hijosa-Valsero 等^[46]的研究证实同化 SMX-c 和/或 SMX-n 的厌氧异养菌以及氧化磺胺甲恶唑(SMX)芳香烃上功能氨基的自养硝化菌等 2 个代谢菌群也是导致 SMX 生物降解的关键原因。在好氧或厌氧条件下^[47],随着环境中可降解碳源和氮源逐渐缺乏,微生物即利用 SAs 作为碳源或者氮源,SAs 的生物降解得到增强。在好氧或厌氧条件下,SAs 呈现不同的降解趋势,可由此推断,SAs 既可通过好氧生物降解又可通过厌氧生物降解。在好氧条件下,抗生素的生物降解与硝化速率相关,而在厌氧条件下则与产甲烷速率相关。好氧异养菌以氧为最终电子受体氧化 SAs,释放二氧化碳等无机物,厌氧异养菌则在发酵和产甲烷两步过程中同步降解 SAs。

生物降解过程主要分为 2 种途径,即微生物的代谢和共代谢途径。一方面抗生素可以作为微生物生长的唯一碳源和氮源,另一方面可以被微生物群落分泌的酶降解^[48]。有机化合物的结构是影响微生物降解抗生素的重要因素。同一类化合物也可能具有不同的结构,生物降解涉及特定化学结构的酶反应,这可能会导致生物降解速率的巨大差异^[49]。对于结构简单、水溶性高和吸附性低的有机化合物,结构与微生物常用作能源的天然化合物相似,更容易被微生物降解。相反,对于结构与之差异较大的有机化合物,由于微生物体内缺乏相应的酶则降解比较缓慢。不同的 SAs 表现出相似的生物降解模式,说明在生物降解过程中需要相似的酶^[50-51]。目前,关于将人工湿地中的微生物群落与抗生素的代谢途径结合起来的研究还很少。因此,从分子水平上研究抗生素对人工湿地系统中细菌群落发育、功能和稳定性的影响是有价值的。

人工湿地中存在大量的微生物,但是,单纯依靠微生物来实现畜禽废水中 SAs 的快速降解则十分困难,而合理选择湿地填充基质和种植植物将会显

著促进湿地微生物降解 SAs。SAs 同时具有生物降解性和生物抑制性,它的出现会改变处理系统中微生物的组成结构,对各类微生物的生长和代谢作用产生抑制。但相关研究表明,抗生素对湿地中的微生物丰度和多样性并无显著影响,这表明,湿地中的微生物群落相对稳定,既可以适应畜禽污水中的抗生素,又能够同步净化畜禽污水和去除抗生素^[52]。

2.5 湿地类型

根据湿地水文学特征,目前主要将人工湿地分为自由水面流(FWS)和潜流(SSF)两大类^[53]。FWS系统与天然湿地相似,污水在基质上层流动。根据水流方向,还可将 SSF 系统进一步分为垂直流(VF)和水平流(HF)。与自由水面流人工湿地相比,潜流式人工湿地具有水力负荷高、占地面积小和处理效果好等优点,同时很少产生臭气和滋生蚊蝇。Chen 等^[6]研究发现,各类人工湿地对 SAs 的去除率在 22.1%~69.2% 范围内,且潜流人工湿地比表面流人工湿地的去除率更高。Liu 等^[36]对比了 3 种湿地去除畜禽污水中四环素和磺胺嘧啶的效果,结果表明,垂直潜流式人工湿地显著优于其他 2 种湿地,表明垂直潜流湿地能够更高效和稳定地去除畜禽污水中的抗生素。

2.6 其他影响因素

人工湿地去除抗生素的效果除了受工艺类型影响以外,还受流速和季节等因素影响。为达到较好的 SAs 去除效果,还需对流速进行调节^[54-55]。流速的优化设计对提高人工湿地对 SAs 的去除率起着重要的作用。流速越大,污水与各种介质间的接触时间越少,抗生素的吸附去除效果也会相应的降低。此外,微生物群落降解 SAs 也需要足够的接触时间。2013 年, Dan 等^[17]研究不同类型人工湿地对 SAs 的去除,结果表明, SAs 的去除效率随着流速的增加而降低。

此外,季节也是可能影响人工湿地对 SAs 去除效果的因素之一。季节变化改变了日照时间以及湿地温度,从而影响其对抗生素的去除效率^[52]。在温度较高的情况下,人工湿地内相应的降解微生物能够快速增殖,植物根系的分泌物也能达到最好的催化效果,从而加快 SAs 在人工湿地中的去除。在夏季,人工湿地中的生物降解、水解和植物吸收加强,而在冬季底物吸附增强^[18]。

3 展望 (Prospects)

SAs 仍然在畜禽养殖中大量使用,日益积累的

抗生素对自然水体生态环境造成了严重的伤害。人工湿地提供了一种去除畜禽养殖废水 SAs 的有效方法, SAs 的亲疏水性,人工湿地的类别、基质、植物、微生物和水力流速,以及环境季节变化等都会对人工湿地吸附和生物去除 SAs 产生重要影响。鉴于湿地元素和 SAs 去除过程本身的复杂性提出以下展望:

(1)目前,已经有大量的实验室开展了 SAs 在人工湿地中的物理化学吸附和生物去除研究工作。但实际结果远不能充分揭示 SAs 在湿地中的迁移转化机制,尤其是分子水平上的代谢途径及其中的物质和能量平衡。因而,在后续的研究中,还需考虑应用最新的分子生物学分析方法,例如宏基因组和代谢组学等方法解析 SAs 的完整代谢途径。

(2)人工湿地最大的优势为低维护和低运行成本,其中,持续稳定的污染物去除效果则是对人工湿地设计的最大挑战。但是,在实际的畜禽养殖生产中,通常面临各类防疫需求,故需使用多种抗生素,因此,污水处理工程将面临多种抗生素共存的问题。因此,在湿地的设计 and 应用过程中首先应充分考虑处理系统的有效性和稳定性问题,可以考虑采用包含多种基质和多种植物的复合湿地作为抗生素的深度处理系统,其多样化的转化途径将更有利于湿地去除废水中不断更替的抗生素类型。

参考文献 (References):

- [1] Moreno-Bondi M C, Marazuela M D, Herranz S, et al. An overview of sample preparation procedures for LC-MS multiclass antibiotic determination in environmental and food samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 365: 921-946
- [2] 隋倩雯, 张俊亚, 魏源送, 等. 畜禽养殖过程抗生素使用于耐药病原菌及其抗性基因赋存的研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(5): 20-34
Sui Q W, Zhang J Y, Wei Y S, et al. Veterinary antibiotics use, occurrence of antibiotic resistance pathogen and its antibiotic resistance genes in animal production: An overview [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(5): 20-34 (in Chinese)
- [3] Suzuki S, Hoa P. Distribution of quinolones, sulfonamides, tetracyclines in aquatic environment and antibiotic resistance in Indochina [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 67-68
- [4] Silva B F D, Jelic A, LopezSerna R, et al. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspen-

- ded solids and sediments of the Ebro River Basin, Spain [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1331-1339
- [5] Wiegel S, Aulinger A, Brockmeyer R, et al. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(2): 107-126
- [6] Tamtam F, Mercier F, Bot L B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 84-95
- [7] 阮悦雯, 陈继森, 郭昌胜, 等. 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 12(30): 2586-2593
- Ruan Y W, Chen J M, Guo C S, et al. Distribution characteristics of typical antibiotics in surface water and sediments from freshwater aquaculture water in Tianjin suburban areas, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 12(30): 2586-2593 (in Chinese)
- [8] 李文最, 陈高水, 郑艳影, 等. 闽江流域福州段水体中抗生素残留污染调查[J]. *实用预防医学*, 2018, 12(25): 1455-1458
- Li W Z, Chen G S, Zheng Y Y, et al. Contamination profiles of antibiotics residues in water bodies of the Fuzhou section of the Minjiang River [J]. *Practical Preventive Medicine*, 2018, 12(25): 1455-1458 (in Chinese)
- [9] Yang W B, Zheng F F, Xue X, et al. Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(2): 503-509
- [10] Qiu J R, Zhao T, Liu Q Y, et al. Residual veterinary antibiotics in pig excreta after oral administration of sulfonamides [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(2): 549-556
- [11] Baran W, Adamek E, Ziemianska 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
- [12] Doretto K M, Rath S. Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(6): 2027-2034
- [13] 许浩浩, 吕伟娅. 人工湿地去除污水中特殊污染物的研究进展[J]. *人民珠江*, 2019, 40(5): 110-116
- Xu H H, Lv W Y. Research progress of constructed wetland for removal of particular pollutants in wastewater [J]. *Pearl River*, 2019, 40(5): 110-116 (in Chinese)
- [14] Song H L, Zhang S, Guo J H, et al. Vertical up-flow constructed wetlands exhibited efficient antibiotic removal but induced antibiotic resistance genes in effluent [J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 434-441
- [15] Button M, Cosway K, Sui J, et al. Impacts and fate of triclosan and sulfamethoxazole in intensified re-circulating vertical flow constructed wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 1017-1029
- [16] Chen J, Ying G G, Wei X D, et al. Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Effect of flow configuration and plant species [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571(15): 974-982
- [17] Dan A, Yang Y, Dai Y, et al. Removal and factors influencing removal of sulfonamides and trimethoprim from domestic sewage in constructed wetlands [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 363-370
- [18] Lin L, Liu Y H, Wang Z, et al. Behavior of tetracycline and sulfamethazine with corresponding resistance genes from swine wastewater in pilot-scale constructed wetlands [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278(15): 304-310
- [19] Reinhold D, Vishwanathan S, Park J J, et al. Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 687-692
- [20] Carda-Broch S, Berthod A. Countercurrent chromatography for the measurement of the hydrophobicity of sulfonamide amphoteric compounds [J]. *Chromatographia*, 2004, 59(1-2): 79-87
- [21] Li L L, Huang L D, Chung R S, et al. Sorption and dissipation of tetracyclines in soils and compost [J]. *Pedosphere*, 2010, 20(6): 807-816
- [22] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 558-564
- [23] Kurwadkar S T, Adams C D, Meyer M T, et al. Effects of sorbate speciation on sorption of selected sulfonamides in three loamy soils [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2007, 55(4): 1370-1376
- [24] Kümmerer K. *Pharmaceuticals in the Environment* [M]. Springer, 2008: 1-3
- [25] Bui T X, Choi H. Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 681-686
- [26] Li Y, Zhu G, Ng W J, et al. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468-469: 908-932
- [27] Thiele-Bruhn S. Adsorption of antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long term differently fertilized loess Chernozem [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163(6): 589-594

- [28] Guan Y D, Wang B, Gao Y X, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the aqueous environment and their removal by constructed wetlands in China: A review [J]. *Pedosphere*, 2017, 27(1): 42-51
- [29] Zhang X B, Guo W S, Ngo H H, et al. Performance evaluation of powered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 172: 193-200
- [30] 韩跃飞. 养猪场废水中抗生素去除技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2019: 47-48
- Han Y F. Research on treatment technology of antibiotics in swine wastewater [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019: 47-48(in Chinese)
- [31] Liu L, Liu C, Zheng J, et al. Elimination of veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes from swine wastewater in the vertical flow constructed wetlands [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(8): 1088-1093
- [32] Lertpaiboonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 558-564
- [33] 程宪伟, 梁银秀, 祝惠, 等. 人工湿地处理水体中抗生素的研究进展[J]. *湿地科学*, 2017, 15(1): 125-131
- Cheng X W, Liang Y X, Zhu H, et al. Progress in the treatment of antibiotics in water by constructed wetlands [J]. *Wetland Science*, 2017, 15(1): 125-131 (in Chinese)
- [34] Yan Q, Feng Y, 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(15): 566-575
- [35] Boonsaner M, Hawker D W. Investigation of the mechanism of uptake and accumulation of zwitterionic tetracyclines by rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 78(1): 142-147
- [36] Liu L, Liu Y H, Liu C X, et al. Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in *Phragmites australis* under hydroponic conditions [J]. *Ecological Engineering*, 2013, 53: 138-143
- [37] Dietz A C, Schnoor J L. Supplement 1: Reviews in Environmental Health, 2001 || Advances in Phytoremediation [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109: 163-168
- [38] Dordio A V, Carvalho A J P. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252-253: 272-292
- [39] Schröder P, Collins C. Conjugating enzymes involved in xenobiotic metabolism of organic xenobiotics in plants [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2002, 4(4): 247-265
- [40] Stottmeister U, Wießner A, Kuschik P, et al. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment [J]. *Biotechnology Advance*, 2003, 22(1-2): 93-117
- [41] Bais H P, Weir T L, Perry L G, et al. The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms [J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2006, 57(1): 233-266
- [42] Truu M, Juhanson J, Truu J. Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(13): 3958-3971
- [43] Torrens A, Molle P, Boutin C, et al. Impact of design and operation variables on the performance of vertical-flow constructed wetlands and intermittent sand filters treating pond effluent [J]. *Water Research*, 2009, 43(7): 1851-1858
- [44] Kadlec R H, Wallace S D. *Treatment Wetlands* [M]. Boca Raton: Taylor and Francis, 2009: 2-20
- [45] Fischer K, Majewsky M. Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(15): 6583-6597
- [46] Hijosa-Valsero M, Fink G, Schlüsener M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5): 713-719
- [47] Alvarino T, Suarez S, Lema J M, et al. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278(15): 506-513
- [48] Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, et al. Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1664-1682
- [49] Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges [J]. *Environmental Management*, 2009, 90(8): 2354-2366
- [50] Ingerslev F, Halling-Sørensen B. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(10): 2467-2473
- [51] Perez S, Eichhorn P, Aga D S. Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment

- [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24 (6): 1361-1367
- [52] 黄晓凤, 王启贵, 李静, 等. 人工湿地处理畜禽污水中抗生素及抗性基因效果研究进展[J]. *家畜生态学报*, 2017, 38(8): 1-6
- Huang X F, Wang Q G, Li J, et al. Advances in research on antibiotics and resistance genes in livestock and poultry sewage by constructed wetlands [J]. *Acta Ecologia Animalis Domastici*, 2017, 38(8): 1-6 (in Chinese)
- [53] Saeed T, Sun G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 112(15): 429-448
- [54] 于慧卿. CWM1 模型在人工湿地水体修复及生活污水处理中的应用研究[D]. 西安: 长安大学, 2013: 152
- Yu H Q. The application of constructed wetland model No.1 to water body remediation and domestic wastewater treatment by constructed wetlands [D]. Xi'an: Chang'an University, 2013: 152 (in Chinese)
- [55] Lee C, Fletcher T D, Sun G. Nitrogen removal in constructed wetland systems [J]. *Engineering in Life Science*, 2009, 9(1): 11-22 ◆