



移动扫码阅读

熊强,冀东,刘迎云,等.电离辐照技术处理抗生素发酵菌渣的研究进展[J].能源环境保护,2020,34(6):21-25.

XIONG Qiang,JI Dong,LIU Yingyun,et al.Research progress on degradation of antibiotic fermentation bacterial residue by ionizing irradiation technology[J].Energy Environmental Protection,2020,34(6):21-25.

电离辐照技术处理抗生素发酵菌渣的研究进展

熊强¹,冀东²,刘迎云¹,宋旺旺²,崔硕垚²,王兴华²

(1.南华大学资源环境与安全工程学院,湖南衡阳421001;

2.中核第四研究设计工程有限公司,河北石家庄050011)

摘要:分析了焚烧、堆肥等抗生素菌渣处理技术的特点与不足,阐述了电离辐照技术处理抗生素菌渣的优势和应用前景。分析认为:电离辐照技术能有效降解抗生素菌渣中残留的抗生素和抗性基因,但也存在剂量率效应和自由基消除作用等问题;建议将辐照技术与其他资源化利用的技术相结合,深化机理研究,提高污染物降解效率并促进规模化应用。

关键词:抗生素菌渣;电离辐照;危险废物

中图分类号:X787

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)06-0021-05

Research progress on degradation of antibiotic fermentation bacterial residue by ionizing irradiation technology

XIONG Qiang¹,JI Dong¹,LIU Yingyun¹,SONG Wangwang²,CUI Shuoyao²,WANG Xinghua²

(1.School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2.The Fourth Research and Design Engineering Corporation of CNNC, Shijiazhuang 050011, China)

Abstract: The characteristics and shortcomings of antibiotic residue treatment technologies such as incineration and composting were analyzed. The advantages and application prospects of ionizing irradiation technology for antibiotic residue treatment were described. The analysis showed that ionizing irradiation technology could effectively degrade the residual antibiotics and resistance genes in antibiotic bacteria residue, but also had some problems such as dose rate effect and free radical scavenging effect. It was suggested to enhance the mechanism research of the irradiation technology and combined it with other resource utilization technologies to improve the degradation efficiency and promote the large-scale application.

Key Words: Antibiotic bacterial residue; Ionizing irradiation; Hazardous waste

0 引言

抗生素菌渣是微生物发酵液经过过滤之后留下的滤渣或滤饼,主要成分有残留的菌丝体、未利用的培养基以及残留的抗生素等。抗生素菌渣的有机物含量高、营养价值大,有很大的资源化利用潜力,但是由于抗生素菌渣中含有抗生素和抗性基因会给生态环境带来的巨大的风险,抗生素菌

渣也在2008年入选了《国家危险废物名录》^[1]。中国是世界上生产和使用抗生素最多的国家,每年使用的抗生素的量达到9.27万吨,每年所产生的抗生素菌渣的量更是达到了130万吨以上^[2]。抗生素的大量生产和使用在一定程度上保障了人类和禽畜的健康,但抗生素也会通过各种途径进入生态环境,世界上许多国家和地区已经从土壤、地表水甚至地下水和饮用水中检测到了抗生素的

存在^[3]。生态环境中残留的抗生素会导致细菌通过选择性变异而产生抗性基因,从而导致超级细菌的出现,如何解决抗生素和抗性基因的带来的环境问题是人类面临的巨大挑战。

电离辐照技术是一种广泛应用于环保、医疗、食品、材料等多领域的新型技术,尤其在环保领域显现出巨大的优势来,被国际原子能机构列为 21 世纪原子能和平应用的研究方向之一^[4]。电离辐照技术在环境领域主要应用于消毒灭菌、有机物降解、污泥处理、烟气净化以及重金属去除等多方面。在 2020 年新型冠状病毒肆虐期间,电离辐照技术在防护服、口罩等医疗物资的消毒杀菌方面发挥了重要作用^[5]。本文以抗生素菌渣为研究对象,主要探讨电离辐照技术在抗生素残留和抗性基因的去除方面的优势和应用前景,目的是为抗生素菌渣的处理处置找到一种新的解决方法,并为相关的技术研究提供理论依据。

1 抗生素菌渣的现状

1.1 性质与危害

抗生素菌渣的含水率较高,通常在 79%~92% 之间,菌渣中大部分是以结合水的形式存在,具有较高的黏度。抗生素菌渣干物质中含有 10%~20% 的粗脂肪以及 30%~40% 的粗蛋白,还含有一些有机溶媒、无机盐、微量元素和少量的抗生素等^[6]。

抗生素菌渣对环境产生的危害主要是残留抗生素和抗性基因对生态环境造成的威胁,残留在环境中的抗生素会导致抗性基因的增加和超级细菌的出现^[6-11]。环境中抗性基因的出现主要是基因突变和基因转移两种方式,基因突变是微生物在抗生素的诱导作用下使自身发生突变从而产生抗性基因,基因转移是微生物通过转化、转导、结合以及转座的方式获得抗性基因^[12]。抗性基因在环境中的存在会使得越来越多的微生物对抗生素具有耐药性,从而导致携带多种抗性基因的“超级细菌”出现。2015 年世界卫生组织将抗生素耐药性定义为一场全球性的公共卫生危机^[13]。

此外,环境中残留的抗生素会抑制微生物的活性,对动植物产生毒性作用,也会对动植物造成一定的危害。

1.2 抗生素菌渣的主要处理技术

1.2.1 焚烧技术

焚烧处理是将抗生素菌渣直接送入焚烧炉内

进行燃烧,在燃烧过程中直接生成 CO₂ 和一些小分子物质。焚烧技术是一种可以实现无害化、减量化和资源化的处理技术,可以有效解决抗生素残留和抗性基因带来的问题。

但是该技术也存在明显的不足:首先,菌渣的含水率较高、脱水困难,不能独立作为热源使用,需要外加热源;其次,在燃烧过程中会产生二噁英、硫氧化物、氮氧化物等有毒有害物质,既增加了处理成本,也存在二次污染的风险;最后,焚烧炉的处理能力有限,而且处理成本较高,目前焚烧处理抗生素菌渣的成本达到了 2 000 元/t^[14]。

1.2.2 堆肥处理技术

抗生素菌渣的堆肥处理技术主要有厌氧堆肥和好氧堆肥两类。厌氧堆肥是通过厌氧微生物将有机质转化成甲烷和二氧化碳等稳定质的生化过程;好氧堆肥是利用好氧微生物自身的新陈代谢作用将有机废物进行氧化分解的生化过程。

研究表明,堆肥技术可以有效降解抗生素菌渣中残留的抗生素,但是堆肥后的菌渣中抗性基因对环境产生风险较大。任省涛等^[15]研究了高温好氧堆肥后林可霉素菌渣中残留抗生素和抗性基因的变化,研究结果表明,堆肥后的菌渣中林可霉素的降解率达到了 99%,但是抗性基因的丰度有所增加,而且基因 *intI1* 的绝对含量和相对含量急剧增加,表明堆肥后的林可霉素菌渣存在一定的生态环境风险。杨莲^[12]的研究表明,在堆肥后的青霉素菌渣中出现抗性基因增多的现象,也说明堆肥难以解决抗性基因的问题。Song 等^[2,16]利用厌氧消化技术处理大观霉素菌渣,研究表明经过 100 ℃、120 ℃ 和 140 ℃ 水解后大观霉素菌渣在厌氧发酵后,大观霉素的去除率分别为 39.5%、97.7% 和 99.6%,能很好实现抗生素的降解,但是抗性基因对环境产生的风险不可忽视。

1.2.3 其他处理技术

抗生素菌渣还有一些其他的处理技术,如热解技术^[17]、微波消解技术^[18]、提炼生物油技术^[19]、水煤浆制作技术^[20]、吸附材料制备技术^[21]以及可利用物质提取技术^[22]等,这些技术尽管能解决抗生素菌渣存在的危害,也能进行资源化利用,但是目前这些技术主要停留在实验室研究阶段,还难以实现大规模的市场应用。

1.3 抗生素菌渣处理存在的问题

目前,抗生素菌渣的处理处置过程中存在三大问题:

(1) 处理技术的局限性。技术的局限性主要表现在处理能力不足、处理成本过高和污染物降解不彻底。由于目前常用的焚烧、堆肥处理等技术的处理能力有限,使得许多企业只得将未及时处理菌渣进行封存^[23],而且处理中还存在成本过高、污染物去除不彻底以及产生新的污染物等问题。

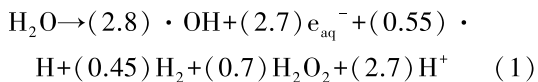
(2) 存在二次污染的问题。抗生素菌渣在封存堆放过程中会发酵变臭、孳生蚊蝇,从而导致大气环境受到污染,还可能随着地表径流和入渗污染地下水和土壤。

(3) 存在管理失控的风险。抗生素菌渣在封存堆放的过程中,由于管理上的不到位可能导致菌渣通过其他途径进入环境中,比如作为肥料使用进入土壤环境,作为饲料添加剂进入禽畜养殖市场,一旦出现管理失控,菌渣对环境产生的风险难以估计。

2 电离辐照技术

2.1 辐照技术原理

辐照技术是通过水进行高能的电磁辐射作用,使水分子在这一过程中产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、氢自由基($\cdot\text{H}$)、水合电子(e_{aq}^-)以及离子等一系列高活性粒子,这些活性粒子与水中的污染物发生加成、取代、电子转移以及断键等一系列化学反应,从而使污染物得以去除。这些粒子中,水合电子($E_0 = -2.9\text{ V}$)是强还原剂,而羟基自由基($E_0 = 2.8\text{ V}$)是氧化剂,整个反应体系是由强氧化剂和强还原剂组成的混合体系,该体系发生的化学反应也是十分地复杂^[24]。目前,应用得较多的电离辐照技术是电子束和 γ 射线,电子束是由电子加速器产生,而 γ 射线主要来源于 ^{60}Co 或 ^{137}Cs 两种放射源。水分子经过电离辐照之后会发生如下反应:



式(1)中的数值表示活性粒子的产额(G 值),表示每吸收 100 eV ($1.6 \times 10^{-17}\text{ J}$)的能量之后所产生的粒子数目,单位为 mol/J 。

电离辐照作用于污染物时分成直接作用和间接作用,直接作用是污染物直接吸收辐照过程中产生的射线能量而分解,间接作用是水分子受到射线作用产生的活性粒子与污染物发生反应而降解,在水处理过程中电离辐照主要是间接作用。

2.2 辐照技术的应用

2.2.1 辐照技术降解抗生素

电离辐照技术在降解抗生素方面有很大的优势,具有安全、高效、彻底的特点。辐照过程中影响抗生素去除效率的主要影响因素包括吸收剂量、吸收剂量率、溶液酸碱度、气氛条件以及协同作用等因素,而且不同的抗生素在辐照反应体系中的降解途径是不同的,所需要的辐照条件也不同,中间产物也有很大的区别^[25]。

肖扬等^[26]进行了电子束辐照技术降解水溶液中金霉素的研究,研究表明电子束能够在 60 s 时间内将金霉素 100% 去除,在这个反应体系中还原性粒子占主导作用,并且在碱性条件以及 0.005 mol/L 的无机阴离子(CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-)存在的条件下更有利于金霉素的去除。张洋等^[27]通过电子束辐照技术降解水中的磺胺间甲氧嘧啶(SMM),在吸收剂量 5 kGy 时只需 1 min 即可完成SMM 99% 的降解,但是实验过程中发现无机阴离子(CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-)的存在对SMM的降解有所抑制。

2.2.2 辐照技术处理抗生素菌渣

在处理抗生素菌渣方面,电离辐照技术能直接作用于DNA分子链,从而实现抗性基因的降解,对残留抗生素的降解效果也是十分明显。辐照过程中影响去除效果的主要因素有吸收剂量、最佳穿透厚度、目标污染物的含量以及协同作用等方面,不同抗生素菌渣具有不同性质,辐照的条件也不相同,辐照参数需要根据不同菌渣的性质进行确定。

陈丹^[28]利用 ^{60}Co γ 射线辐照处理头孢菌素C菌渣,结果表明随着吸收剂量的增加,抗生素和抗性基因的降解效果越好,在 100 kGy 的吸收剂量时,头孢菌素C的去除率为 85.5% ,抗性基因 tolC 的去除率为 74.2% 。陈川红等^[29]利用电子束辐照技术处理头孢菌渣,当辐照吸收剂量为 $40 \sim 50\text{ kGy}$ 时,头孢菌素的含量下降 50% 以上,在用电子束辐照技术处理硫红菌渣时,使用过氧化氢作为氧化剂,只需要 20 kGy 就能达到 50% 以上的降解率。

王建龙等^[30]利用 ^{60}Co γ 射线辐照处理抗生素菌渣,菌渣中残留的抗生素和抗性基因均有很好的去除效果,其结果如表1和表2所示。由表1可知,初始残留量较小的红霉素菌渣和青霉素菌渣只需要 10 kGy 的吸收剂量就可以降解 80% ,而初始残留量较大的硫氰酸红霉素菌渣在 30 kGy

也能降解 60% 以上。由表 2 可知,随着吸收剂量的增加,硫氰酸红霉素菌渣中残留的抗性基因的

去除效果越好,在 30 kGy 时抗性基因的去除率都在 85% 以上。

表 1 抗生素菌渣中残留抗生素的去除效果

菌渣	初始残留量/(mg · kg ⁻¹)	不同吸收剂量的去除效果		
		吸收剂量/kGy	残留量/(mg · kg ⁻¹)	去除率/%
红霉素菌渣	283.0	5	165.0	41.70
		10	39.0	86.21
硫氰酸红霉素菌渣	1 588.9	30	589.3	62.91
青霉素菌渣	262.0	10	53.0	79.77

表 2 硫氰酸红霉素菌渣中抗性基因的去除效果

抗性基因类型	初始残留量	不同吸收剂量的去除效果		
		10/kGy	20/kGy	30/kGy
ereA	2.3×10 ⁵	1.5×10 ⁵	7.1×10 ⁴	3.3×10 ⁴
ermB	1.2×10 ⁸	6.1×10 ⁷	2.8×10 ⁷	1.0×10 ⁷
mefA	9.0×10 ⁷	4.6×10 ⁷	1.4×10 ⁷	1.1×10 ⁷
mphB	5.1×10 ⁷	2.6×10 ⁷	6.1×10 ⁷	4.7×10 ⁶

2.3 辐照技术的特点

目前应用得最多的辐照设备是电子加速器和 γ 射线源。电子加速器产生的电子束具有可控性好、安全性高以及辐射剂量高等优势,但是穿透能力和射线能量不如 γ 射线;而 γ 射线具有很强的穿透能力而且射线能量高,但是 γ 射线的辐射剂量不高,需要较长的辐照时间,而且常用的放射源⁶⁰Co 的半衰期只有 5.26 a,放射源的强度也是一个需要考虑的问题。目前,实验室的辐照研究主要是 γ 射线,而工业应用主要是电子束。

辐照技术也存在一定的局限性,主要体现在“剂量率效应”和“自由基消除作用”两个方面^[31]:

(1) 剂量率效应。在辐照过程会产生大量的活性粒子,这些活性粒子之间会相互作用,导致自由基的产额下降,以致于与目标污染物发生反应的自由基也减少了,从而导致去除效果下降。

(2) 自由基消除作用。辐照过程中生成的自由基活性粒子的选择性差,在成分单一的水溶液中的去除效果往往较好,但是在抗生素菌渣这样成分复杂的废弃物中,自由基除了与目标污染物发生反应外,还会与其他物质发生反应,在这个过程中可能会生成新的污染物。

3 前景与展望

(1) 辐照技术可以有效解决抗生素菌渣中残留抗生素和抗性基因对环境产生的危害,但是要实现菌渣的资源化利用,还需要与其他的技術相结合。发挥辐照技术降解污染物的优势,结合其

他资源化利用的技术,才能真正变废为宝。

(2) 要深化机理研究,解决“剂量率效应”和“自由基消除作用”带来的负面影响,从而提高辐照技术降解污染物的效率。

(3) 要进行不同种类的抗生素菌渣的辐照实验研究,并找到处理各类抗生素菌渣的最佳工艺条件,从而实现电离辐照技术处理抗生素菌渣的规模化应用。

参考文献

- [1] Lia S X, Fan X, Mei J Q, et al. Identification of antibiotic mycelia residues in cottonseed meal using fourier transform near-infrared microspectroscopic imaging [J]. Food Chemistry, 2019, 293: 204-212.
- [2] Song S Q, Jiang M Y, Yao J, et al. Anaerobic digestion of spectinomycin mycelial residues pretreated by thermal hydrolysis; Removal of spectinomycin and enhancement of biogas production [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 50: 1-11.
- [3] 丁惠君. 鄱阳湖水环境抗生素污染特征及典型抗生素的吸附和降解研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2018: 1-20.
- [4] Lei J, Hitoshi I. Current research on high energy ionizing radiation for wastewater treatment and material synthesis [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2020, 39 (1): 1-9.
- [5] 郭丽莉, 吴国忠, 秦子淇. 辐照技术为武汉疫情提供快速高效的医用防护服灭菌服务 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, 38 (1): 1-4.
- [6] 马思路, 洪晨, 邢奕. 抗生素菌渣处置方法综述 [J]. 中国资源综合利用, 2018, 36 (12): 106-108.
- [7] Moustapha H, Phillip W, Ali Z. B, et al. Background anti-

- biotic resistance and microbial communities dominate effects of advanced purified water recharge to an urban aquifer [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6 (10): 578-584.
- [8] 陈军, 钱玉山. 环境样品中抗生素残留分析的检测方法研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2018, 32 (3): 7-12.
- [9] Jutkina J, Marathe N P, Flach C F, et al. Antibiotics and common antibacterial biocides stimulate horizontal transfer of resistance at low concentrations [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616: 172-178.
- [10] 袁涛, 程森, 路平, 等. 采煤塌陷地抗生素抗性基因污染现状与机理分析 [J]. *能源环境保护*, 2020, 34 (3): 8-13.
- [11] Lin H, Jiang L, Li B, et al. Screening and evaluation of heavy metals facilitating antibiotic resistance gene transfer in a sludge bacterial community [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133862.
- [12] 杨莲. 青霉素菌渣混合堆肥过程生物特性分析 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 1-19.
- [13] 李树铭, 王锦, 王海潮, 等. UV、O₃ 及 UV/O₃ 削减耐药菌和抗性基因性能 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39 (12): 5145-5153.
- [14] 张倩倩. 抗生素菌渣的堆肥处理研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019: 5-9.
- [15] 任省涛, 郭夏丽, 芦阿虔, 等. 林可霉素菌渣堆肥抗生素抗性基因变化分析 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38 (11): 4276-4283.
- [16] Song S Q, Jiang M Y, Yao J, et al. Alkaline-thermal pretreatment of spectinomycin mycelial residues: Insights on anaerobic biodegradability and the fate of antibiotic resistance genes [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127821.
- [17] 洪晨, 王志强, 邢奕, 等. 热解温度对土霉素菌渣焦炭化学性质的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37 (3): 1058-1065.
- [18] Cai C, Liu H L, Wang M M, et al. Characterization of anti-biotic mycelial residue (AMR) dewatering performance with microwave treatment [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 20-27.
- [19] 王志强. 青霉素菌渣水热液化制备生物油及机理研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 33-78.
- [20] 张晔, 李寒旭, 芦涛, 等. 淮北矿区煤与抗生素湿菌渣配合制备水煤浆的试验研究 [J]. *选煤技术*, 2010 (1): 24-27.
- [21] 陈黎, 孔祥生, 刘秋新, 等. 抗生素菌渣生物炭的制备及特性 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42 (6): 128-133.
- [22] 王贺飞, 李贵霞, 钟为章, 等. 酸/热联合法对土霉素菌渣中蛋白质溶出效果的影响 [J]. *科学技术与工程*, 2017, 17 (33): 207-211.
- [23] 朱莹. 土霉素菌渣利用和处置过程环境风险评价体系的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 14-18.
- [24] 刘元坤, 王建龙. 电离辐照技术在环境保护领域中的应用 [J]. *科技导报*, 2016, 34 (15): 83-88.
- [25] Wang J L, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 1-46.
- [26] 肖扬, 罗敏, 马玲玲, 等. 电子束辐照降解水体中的金霉素 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39 (2): 625-633.
- [27] 张洋, 付兴明, 罗敏, 等. 电子束辐照降解水体中磺胺间甲氧嘧啶 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38 (7): 2520-2526.
- [28] 陈丹. 电离辐照去除水体及抗生素发酵菌渣中抗生素的研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2020: 32-49.
- [29] 中广核达胜加速器技术有限公司. 一种抗生素菌渣处理工艺 [P]. 中国专利: CN 108500034 A, 2018-09-07.
- [30] 清华大学. 采用电离辐照去除抗生素抗性基因的方法 [P]. 中国专利: CN 108046370 A, 2018-05-18.
- [31] 刘元坤, 王建龙. 电离辐照技术在环境保护领域中的应用 [J]. *科技导报*, 2016, 34 (15): 83-88.