

高温堆肥对鸡粪中氟喹诺酮类抗生素的去除

孟磊^{1,2}, 杨兵², 薛南冬^{2*}, 张石磊², 李发生², 龚道新¹, 刘寒冰², 刘博²

(1.湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2.中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 由于抗生素不能被完全吸收而大部分随禽畜粪便进入环境将严重威胁生态环境及人类健康, 探讨了高温堆肥去除鸡粪中氟喹诺酮类(Fluoroquinolones, FQs)抗生素(诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、恩诺沙星、沙拉沙星)的可行性以及接种外源耐高温菌对去除 FQs 的影响。结果表明: 高温堆肥可去除鸡粪中 48.4%~77.1%的 FQs, 且 FQs 的降解在堆肥初期(0~14 d)较快; 堆肥中 FQs 的降解可用一级动力学方程进行拟合, 降解速率与鸡粪中 FQs 的初始浓度正相关; 接种外源耐高温菌种后 FQs 的去除率为 60.3%~76.4%, 比未接种时提高了 3.3%~7.2%, 且诺氟沙星和洛美沙星的去除率显著提高。鉴于高温堆肥未能实现畜禽粪便中残留 FQs 的高效去除(90%以上), 因此还有待于堆肥过程和外源添加菌种的进一步优化研究。

关键词: 高温堆肥; 耐高温菌; 氟喹诺酮; 去除率

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)02-0377-07 doi:10.11654/jaes.2015.02.023

Effect of High Temperature Composting on Removal of Fluoroquinolones in Chicken Manures

MENG Lei^{1,2}, YANG Bing², XUE Nan-dong^{2*}, ZHANG Shi-lei², LI Fa-sheng², GONG Dao-xin¹, LIU Han-bing², LIU Bo²

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Fluoroquinolones (FQs), widely used in livestock and poultry breeding industry, may pose a serious threat to ecological environment and human health after entering the environment via livestock manures. In the present study, we assessed the effects of high temperature composting and high temperature-resistant bacterium inoculation on the removal of FQs including norfloxacin, ciprofloxacin, lomefloxacin, enrofloxacin, and sarafloxacin. High temperature composting had a high potential to remove FQs in chicken manures, with relatively high degradation rates at the early stage of composting (0~14 d). The degradation process of FQs by composting fitted the first order kinetic equation, indicating that FQs degradation rates were positively related to initial concentrations of FQs in chicken manures. Inoculating high temperature resistant bacteria increased the removal rates of FQs (norfloxacin, ciprofloxacin, lomefloxacin, enrofloxacin and sarafloxacin) by 3.3~7.2 percentage points, as compared to the non-inoculating control, with significant rises only for norfloxacin and lomefloxacin. Further studies on composting processes and bacterial inoculation methods are necessary to improve FQs removal rates in chicken manures.

Keywords: high temperature composting; high temperature resistant bacterium; fluoroquinolones; removal

氟喹诺酮类(FQs)抗生素是一类由人工合成的广谱类抗菌药,具有广谱抗革兰氏细菌活性和动物口服吸收效果好等特性,目前使用较多的是第三代产品,包括诺氟沙星(Norfloxacin, NOR)、氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)、环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)、洛美

沙星(Lomefloxacin, LOM)、恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)、沙拉沙星(Sarafloxacin, SAR)、培氟沙星(Pefloxacin)和依诺沙星(Enoxacin)等^[1],但用药量的40%~90%^[2]往往以母体或代谢物的形式随畜禽粪便排出体外。在对我国8个省、市、自治区规模化养殖畜禽粪便调查发现,环丙沙星、恩诺沙星是主要抗生素污染物,在猪粪中含量分别为33.98、33.26 mg·kg⁻¹,在牛粪中含量分别为29.59、46.70 mg·kg⁻¹^[3]。Kumar等^[4]发现粪便中的抗生素浓度达200 mg·kg⁻¹。可见,抗生素在粪便中的残留不容忽视,这些有残留抗生素

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA06A304)

作者简介: 孟磊(1987—),女,硕士,主要研究方向为土壤有机污染物环境化学行为。

* 通信作者: 薛南冬 E-mail: ndxue2013@gmail.com

的粪便,将是构成抗生素面源污染的主要原因之一^[5]。

如何有效去除禽畜粪便中抗生素是近年来环境科学研究的一个热点。高温堆肥法作为处理有机固体废物(包括畜禽粪便、污水、污泥和城市生活垃圾等),使之无害化、资源化的一种有效手段,在国内外被广泛地研究和应用^[6]。近年来在对禽畜粪便堆肥去除抗生素研究中多集中在四环素类^[7-8],而对 FQs 鲜有报道。已有研究证实畜禽粪便可好氧堆肥中添加微生物菌剂的可行性及有效性^[9-11],而利用耐高温外源微生物辅助去除畜禽粪中 FQs 的研究尚未见报道,本文研究了高温堆肥去除鸡粪中 FQs 的效果,并探讨了外源添加耐高温菌对鸡粪中 FQs 去除效果的影响。

1 材料与方法

1.1 堆肥材料及外源添加菌

试验所用的新鲜鸡粪取自北京市郊区某养鸡场,添加锯末以调节鸡粪的碳氮比和保持其良好通风^[12],锯末取自某木材加工厂。堆肥原材料性质见表 1。

FQs 标准品:诺氟沙星(NOR,纯度 $\geq 99.91\%$)、环丙沙星(CIP,纯度 $\geq 99.91\%$)、洛美沙星(LOM,纯度 $\geq 99.91\%$)、恩诺沙星(ENR,纯度 $\geq 99.91\%$)购自农业部环境保护科研监测所;沙拉沙星(SAR,纯度 $\geq 90.7\%$)购自中国药品生物制品检定所。这 5 种抗生素原药购自湖北恒绿源医药公司(纯度均 $>90\%$)。甲醇、乙腈为色谱纯;磷酸为优级纯;乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸、磷酸氢二钠、HCl、NaOH 等为分析纯;试验用水为超纯水。

试验接种的菌剂为前期实验中从腐熟剂筛选得到的一株耐高温菌种。其细胞为球形,能产纤维素酶和蛋白酶,在选择性培养基中,其纤维素酶活为 20.79 U·mL,蛋白酶酶活为 18.52 U·mL,细菌在 55℃仍保持较高的活性。菌种培养条件为选择性培养基:KH₂PO₄ 0.5 g、NaCl 0.5 g、蛋白胨 0.5 g、MgCl₂ 0.5 g、(NH₄)₂SO₄ 0.5 g、NH₄NO₃ 1.0 g、K₂HPO₄ 1.5 g,最适生长 pH 值为 7。

1.2 试验设计

高温堆肥试验采用实验室模拟的方式进行,将取回的鸡粪分成 5 等份,每份分别加入相应量的锯

末、水和 FQs,混合均匀,然后分为 3 等份,装入 3 个桶中(重复 3 次)。试验设置 2 组方案共 5 个处理,具体如下:

1.2.1 方案 I:抗生素不同添加量降解试验

处理 1:鸡粪+锯末(T0,对照);处理 2:鸡粪+锯末+15 mg·kg⁻¹ 喹诺酮类抗生素(T15);处理 3:鸡粪+锯末+30 mg·kg⁻¹ 喹诺酮类抗生素(T30);处理 4:鸡粪+锯末+60 mg·kg⁻¹ 喹诺酮类抗生素(T60)。

1.2.2 方案 II:外源添加耐高温菌的抗生素降解试验

处理 1:鸡粪+锯末+15 mg·kg⁻¹ 喹诺酮类抗生素(T15,同方案 I 中处理 2)

处理 2:鸡粪+锯末+15 mg·kg⁻¹ 喹诺酮类抗生素+5%高温菌种(T15+B)。

1.3 试验操作方法

将取回的新鲜鸡粪混合均匀,分成 5 份,每份质量约为 54 kg,其中 4 份添加 FQs 标准储备液(用甲醇溶解配置,FQs 加标量分别为 15、30、60 mg·kg⁻¹),1 份为 T0 处理,FQs 的含量为鸡粪本底值。混匀后置于阴凉处 24 h。每份处理中加入锯末 7 kg 混合均匀,其 C/N 约为 19.91:1,加蒸馏水 6.85 L(含水率为 60%)。液体微生物菌剂按 5%(V/W)的比例添加,物料混合均匀后,分别装填在塑料桶内(其规格为高 1 m、直径 0.8 m),置于(30±5)℃温室中,通风状况良好,实行人工翻堆供氧^[13],试验周期为 42 d。

1.4 测定项目方法

每日 14:00 监测上层、中层、下层堆体温度,以平均值作为当天堆体温度,同时记录环境温度。在堆肥开始后第 0、2、6、10、14、19、25、42 d 分上、中、下层取约 200 g 样品,样品混合均匀,用保鲜袋密封,-20℃保存以备分析测定。

样品冷冻干燥,采用 McIlvaine-Na₂EDTA 缓冲液:乙腈(1:1,V:V,pH=2)提取,HLB 固相柱净化,甲醇洗脱,Shimadzu LC-20AT 高效液相色谱仪测定。色谱条件为:WATERS Xterra RP18 色谱柱(250 mm×4.6 μm,5 μm);柱温 35℃;荧光检测器检测波长为激发波长 280 nm,发射波长 450 nm;进样体积为 20 μL;流速为 0.8 mL·min⁻¹;二元梯度泵,流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.7%磷酸溶液。梯度洗脱程序:0~20 min,10% A;20~35 min,(10%~25%) A;35~45 min,40% A;45~55 min,10% A^[14]。含水率采用 105℃烘干法测定;pH 采用无 CO₂ 水提取(鸡粪:水=1:10,W:V),pH 计(DELTA 320)测定;总氮采用凯氏定氮法测定;总有机碳采用有机碳测定仪(Multi N/C 31000)测定。

表 1 堆肥材料基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of composting materials

原料	pH	含水率/%	有机碳/%	全氮/%	C/N
鸡粪	7.97	65.31	19.13	1.61	11.88
锯末	—	8.0	49.18	0.80	61.48

1.5 数据处理

不同堆肥时期,堆体中 FQs 类抗生素含量用一级方程式进行拟合:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

式中: C_t 为时间 t (d) 时残留的抗生素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为起始抗生素浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k 为降解速率常数, d^{-1} ; t 为时间, d。

根据公式 $t_{1/2} = 0.693/k$ 计算堆肥过程中抗生素的半衰期($t_{1/2}$, d)。数据统计检验采用 SPSS 16.0 软件处理。

2 结果与讨论

2.1 堆肥过程物料基本理化性质的变化

温度是反映堆肥进程与腐熟度的一个重要指标^[5],它不仅直接影响微生物的数量与活动,并进一步影响有机质的分解速率和腐殖化进程。堆肥过程中的温度变化如图 1 所示。堆肥初期,物料中易分解的有机质在好氧微生物的作用下迅速分解, C/N 比降低并释放热能,各堆肥温度均上升至 50℃ 以上。T15+B 处理堆体第 3 d 温度升到 54.8℃,且高温(>50℃)持续时间较长; T60 处理于堆肥第 6 d 达到 50℃ 以上。各堆体第 14 d 时温度开始低于 50℃,此后堆肥温度自然降低,并没有出现增温现象,到第 26 d 堆肥发酵基本结束,达到腐熟、稳定期。整个堆肥过程中各处理 pH 值均维持在 7.27~8.25 之间,含水率维持在 50%~67.67% 之间^[16-17],有利于保持微生物最佳活性,加速堆肥腐熟。堆肥后期,堆体不再吸引蚊蝇,臭味消失,堆肥产品呈现疏松的团粒结构。

2.2 不同浓度氟喹诺酮类抗生素的去除效果

不同添加量下,堆体鸡粪中抗生素的含量变化如图 2 所示。不同处理堆体 FQs 的去除率均有不同程度的降低,各处理去除率介于 48.4%~77.1% 之间。FQs 在堆肥初期(0~14 d)去除率明显,以 T15 处理去除率

最高, NOR、CIP、LOM、ENR、SAS 去除率分别为 57.27%、53.25%、38.94%、58.48%、58.49%; 堆肥后期(19~42 d), NOR、CIP、LOM、ENR、SAS 去除率分别为 14.24%、3.02%、15.50%、7.04%、4.09%。在 T30、T60 处理中, NOR、CIP、LOM、ENR、SAR 在堆肥初期去除率分别为 48.50%、39.62%、30.10%、40.92%、44.10% 和 41.44%、39.18%、28.43%、35.37%、35.60%,堆肥后期分别为 23.93%、23.37%、20.82%、19.60%、24.53% 和 23.71%、19.47%、19.96%、22.89%、25.88%。

Selvam 等^[18]研究了高温堆肥对 CIP 的去除效果,发现 CIP 初始含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,经过 56 d 的堆肥, CIP 的去除率分别为 69% 和 82.9%,且 CIP 的去除主要发生在前 21 d。甄宝勤等^[19]对 NOR 热稳定性研究发现,由于诺氟沙星分子 C-N 键能较弱,当温度升高时首先断裂,脱去乙基,随后侧链哌嗪环破裂和羧基断裂脱去。堆肥过程中嗜温菌和嗜热菌是降解有机物的主要微生物,温度升高将提高嗜温菌和嗜热菌的生物活性,促进抗生素的生物降解^[20]。由此可以反映堆肥初期对 FQs 的高去除率。堆肥中有机质可以提高堆体温度,也可提供额外的降解酶键合点位^[12],而锯末充当了堆肥中一个有机质的来源和补充,这也可能是抗生素最终降解率高的原因之一。尽管高温堆肥不能实现鸡粪中残留抗生素的完全去除,随着堆肥时间的延长,不管 FQs 添加浓度的高与低, FQs 在各组堆肥处理中均发生了降解,说明高温堆肥对去除鸡粪中 FQs 的效果明显,但不同抗生素之间的去除效果有所差别。这可能是由于抗生素的生物降解反应活化能所决定的,活化能高的物质,热稳定性好,分解速度慢,分解率低^[21-22]。5 种 FQs 的降解速率快慢不同,也与它们的分子结构有关^[11]: 诺氟沙星相对分子量较小,结构相对简单,易被微生物分解; 环丙沙星和恩诺沙星含有环丙基官能团,提高了侧链哌嗪环的

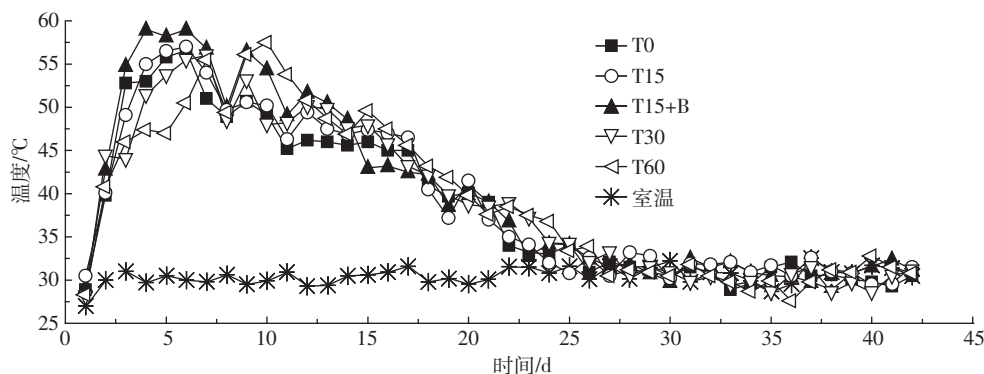


图 1 堆肥过程堆体温度的变化

Figure 1 Changes of temperature during composting

活性^[19-20, 23-24];洛美沙星在同一苯环上含有两个F原子,结构较为稳定,降解率低。各处理堆体FQs降解均可用一级动力学方程进行拟合(表2),相关系数介于0.644 7~0.958 4之间。在整个堆肥过程中,不同堆肥处理FQs的降解速率顺序为T60>T30>T15。

2.3 外源耐高温菌种对氟喹诺酮类抗生素的去除效果

外源添加耐高温菌种堆肥处理试验结果如图3。不添加高温菌种(T15)和添加高温菌种(T15+B)的堆肥处理中氟喹诺酮类抗生素的降解效果不同,相比而言,T15+B的去除效果比T15好,T15+B处理对NOR、CIP、LOM、ENR、SAR的去除率分别为76.41%、

60.3%、60.43%、73.09%和65.84%,比未添加菌种的去除率分别提高了4.89%、4%、5.98%、7.15%、3.26%,其降解去除率由大到小的顺序为NOR>ENR>SAR>CIP>LOM。这源于本微生物菌系是在55℃条件下分离筛选出来的,据研究发现,对有机物的分解效率,耐高温微生物要高于中温微生物^[25],因此它们可提高抗生素的去除效果。对堆肥处理过程中的5种抗生素添加菌种和未添加菌种最终浓度含量变化进行*t*检验,NOR和LOM差异性显著($P<0.05$),说明接种复合菌种对堆肥中NOR和LOM类抗生素的降解有显著促进作用。CIP、ENR、SAR差异性不显著($P>0.05$),可能是由

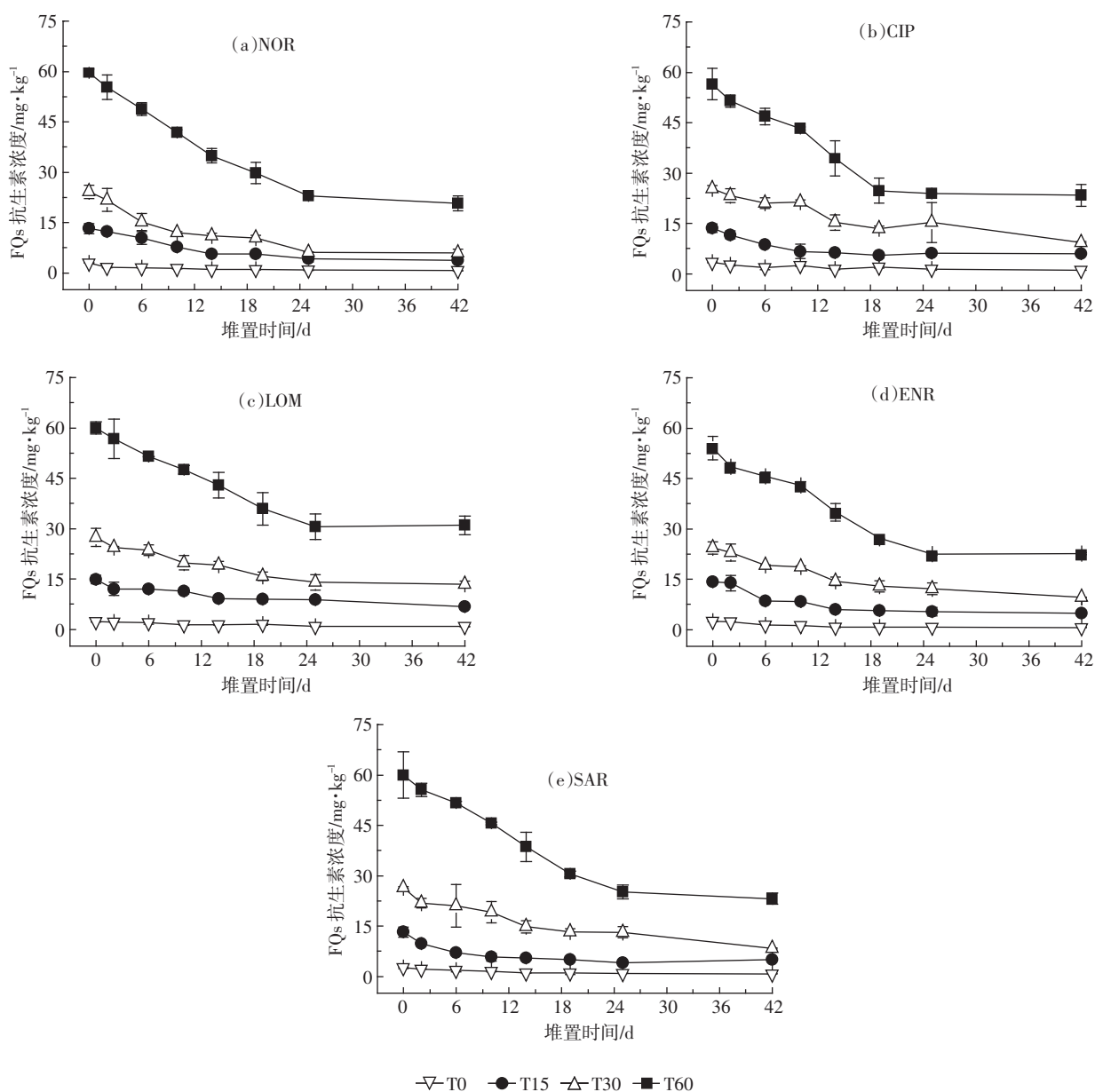


图2 不同添加浓度氟喹诺酮类抗生素在堆肥中的去除效果

Figure 2 Removal efficiency of FQs at different spiked concentrations during composting

表 2 堆肥中氟喹诺酮类抗生素的降解速率和半衰期

Table 2 Degradation rates and half-life time of FQs during composting

抗生素	添加浓度(T)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	一级动力学方程	相关系数(R^2)	降解速率(V)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	半衰期($t_{1/2}$)/d
NOR	0	$C=2.356 7e^{-0.047 3t}$	0.710 9	0.111 5	14.62
ENR	0	$C=2.403 6e^{-0.063 2t}$	0.872 1	0.151 9	10.95
SAR	0	$C=2.362 5e^{-0.042 1t}$	0.897 3	0.099 5	16.44
CIP	0	$C=2.902 1e^{-0.029 9t}$	0.727 1	0.086 8	23.13
LOM	0	$C=2.208 8e^{-0.030 5t}$	0.852 3	0.067 4	22.71
NOR	15	$C=13.055 1e^{-0.044 6t}$	0.929 0	0.582 3	15.51
ENR	15	$C=13.445 9e^{-0.042 3t}$	0.805 7	0.568 8	16.36
SAR	15	$C=10.902 8e^{-0.040 4t}$	0.661 2	0.440 5	17.14
CIP	15	$C=11.630 4e^{-0.030 5t}$	0.644 7	0.354 7	22.68
LOM	15	$C=13.628 4e^{-0.017 7t}$	0.897 3	0.241 2	38.99
NOR	30	$C=22.937 1e^{-0.049 3t}$	0.919 6	1.130 8	14.03
ENR	30	$C=23.519 2e^{-0.026 8t}$	0.935 3	0.630 3	25.80
SAR	30	$C=24.898 3e^{-0.027 4t}$	0.958 4	0.682 2	25.22
CIP	30	$C=24.648 4e^{-0.024 4t}$	0.901 6	0.601 4	28.36
LOM	30	$C=26.176 4e^{-0.022 6t}$	0.945 5	0.591 6	30.60
NOR	60	$C=58.533 8e^{-0.032 8t}$	0.958 2	1.919 9	21.10
ENR	60	$C=52.694 0e^{-0.027 5t}$	0.908 5	1.449 1	25.15
SAR	60	$C=59.427 1e^{-0.029 2t}$	0.946 8	1.735 3	23.65
CIP	60	$C=55.330 0e^{-0.027 9t}$	0.870 1	1.543 7	24.79
LOM	60	$C=58.225 7e^{-0.020 5t}$	0.901 3	1.193 6	33.68

于抗生素在堆肥过程中浓度降低,并非完全是微生物降解的结果,存在有机物吸附、堆肥温度及抗生素自降解等非生物因素影响^[26-27]。在添加外源菌种处理试验中,T30 菌种处理对 5 种抗生素 NOR、CIP、LOM、ENR、SAR 的去除率分别为 83.14%、76.9%、59.10%、73.09%和 65.84%,添加菌种和未添加菌种抗生素含量变化进行 t 检验,差异性均不显著。可见,该菌种对高浓度抗生素去除率的影响不显著,可能是由于高浓度抗生素影响到菌种的活性所致。

3 结论

(1)高温堆肥适用于鸡粪中氟喹诺酮类抗生素的去除。氟喹诺酮类抗生素在堆肥中降解可用一级动力学方程进行拟合,不同初始浓度的 FQs 的降解速率顺序为 $T60>T30>T15$ 。

(2)与正常堆肥体系相对比,外源添加菌种提高了氟喹诺酮类抗生素的去除,尤其对 NOR 和 LOM 的去除作用显著。堆肥过程中抗生素的浓度降低,是微生物降解和其他非生物因素影响共同作用的结果。

(3)高温堆肥未能实现畜禽粪便中残留氟喹诺酮类抗生素的高效去除(90%以上),还有待于堆肥过程和外源添加菌种的进一步优化研究。

参考文献:

- [1] 汪坤平,章琴琴,郭劲松,等. 环境中氟喹诺酮类抗生素残留检测和去除研究进展[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(2): 104-110.
WANG Kun-ping, ZHANG Qin-qin, GUO Jin-song, et al. Review of the determination of fluoroquinolones in the environment and its removal from the sewage[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(2): 104-110.
- [2] Kumar K, Gupta S C, Baidoo S K, et al. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6): 2082-2085.
- [3] 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.
- [4] Kumar K, Gupta S C, Chander Y, et al. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment[J]. *Advances in Agronomy*, 2005, 87: 1-54.
- [5] 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.
ZHOU Qi-xing, LUO Yi, WANG Mei-e. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(3): 243-251.
- [6] 李国学,张福锁. 固体废弃物堆肥化与有机复混肥生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
LI Guo-xue, ZHANG Fu-suo. Solid waste composting and organic com-

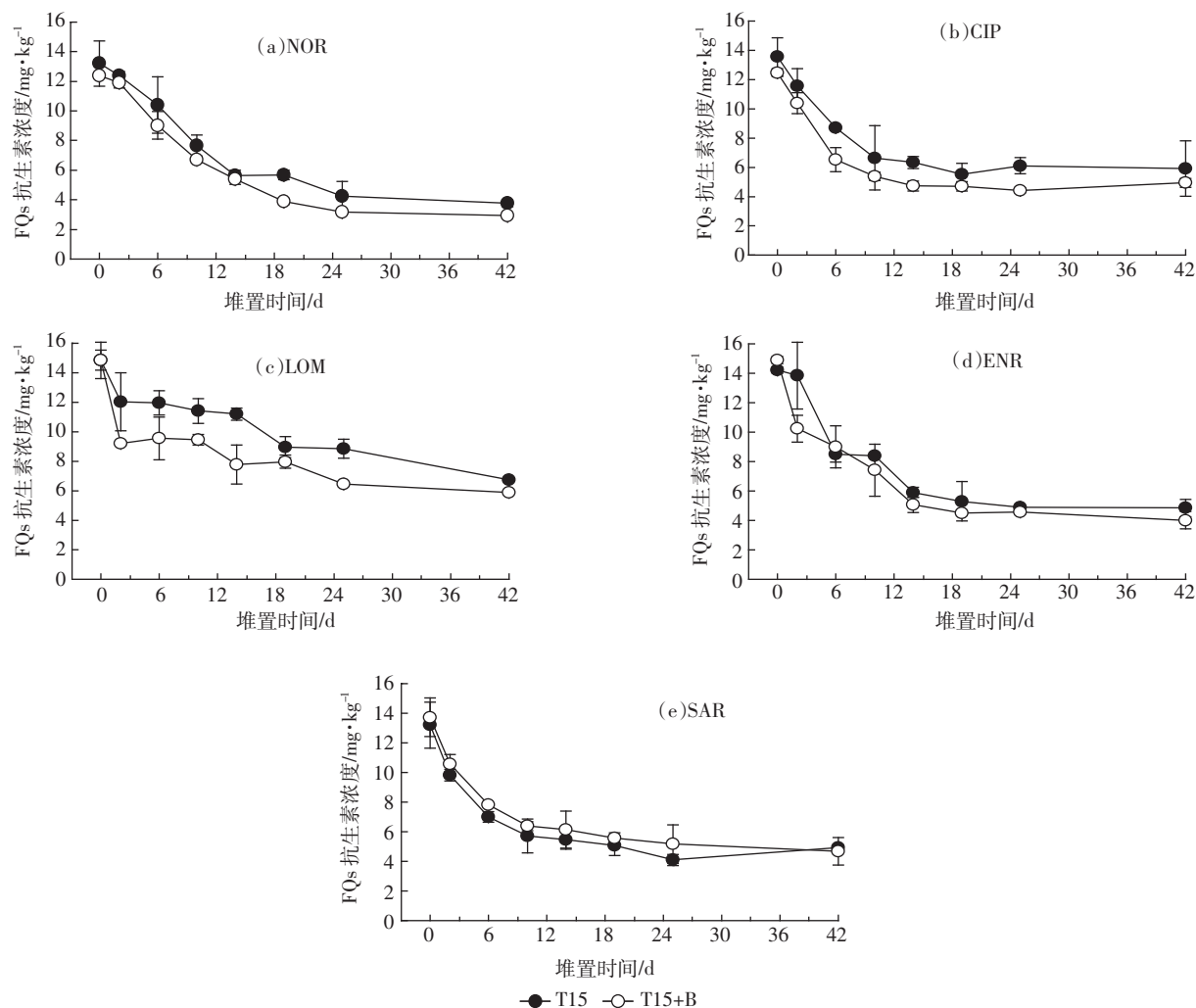


图3 外源耐高温菌种对氟喹诺酮类抗生素在堆肥中的去除效果

Figure 3 Removal efficiency of FQs after inoculating high temperature resistant bacteria during composting

- pound fertilizer production[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [7] Selvam A, Xu D L, Zhao Z Y, et al. Fat of tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone resistance genes and the changes in bacterial diversity during composting of swine manure[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 126: 383–390.
 - [8] Wu X, Wei Y, Zheng J, et al. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5924–5931.
 - [9] Chefetz B, Hatcher P G, Hadar Y, et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(4): 776–785.
 - [10] Vuorinen A H, Saharinen M H. Evolution of microbiological and chemical parameters during manure and straw co-composting in a drum composting system[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1997, 66(1): 19–29.
 - [11] Prieto A, Möder M, Rodil R, et al. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(23): 10987–10995.
 - [12] Kim K R, Owens G, Ok Y S, et al. Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting[J]. *Waste Management*, 2012, 32(1): 110–116.
 - [13] 孙刚. 畜禽粪便中四环素类抗生素的检测分析及其在堆肥中的降解研究[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2010.
 - SUN Gang. Determination of tetracyclines in manure and their degradation during manure composting[D]. Anhui: Hefei University of Technology, 2010.
 - [14] 刘博, 薛南冬, 杨兵, 等. 高效液相色谱-荧光检测法同时分析鸡粪中六种氟喹诺酮类抗生素[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5): 1050–1056.
 - LIU Bo, XUE Nan-dong, YANG Bing, et al. Simultaneous determination of six fluoroquinolones in chicken manures by high performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2014, 33(5): 1050–1056.
 - [15] 黄国锋, 吴启堂, 黄焕忠. 有机固体废弃物好氧高温堆肥化处理技术[J]. *中国生态农业学报*, 2003, 11(1): 159–161.
 - HUANG Guo-feng, WU Qi-tang, HUANG Huan-zhong. Aerobic and thermophilic composting technology of solid organic waste[J]. *Chinese*

- Journal of Eco-Agriculture*, 2003, 11(1):159-161.
- [16] 罗维, 陈同斌. 湿度对堆肥理化性质的影响[J]. 生态学报, 2004, 24(11):2657-2663.
- LUO Wei, CHEN Tong-bin. Effects of moisture content of compost on its physical and chemical properties[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(11):2657-2663.
- [17] Nakasaki K, Yaguchii H, Sasaki Y, et al. Effects of pH control on composting of garbage[J]. *Waste Management and Research*, 1993, 11(2):117-125.
- [18] Selvam A, Zhao Z Y, Wong J C. Composting of swine manure spiked with sulfadiazine, chlortetracycline and ciprofloxacin[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 126:412-417.
- [19] 甄宝勤, 朱小梅, 韩森. 喹诺酮类(吡哌酸、诺氟沙星)药物的热分解特性研究[J]. 西北农林科技大学学报, 2004, 32(9):131-134.
- ZHEN Bao-qin, ZHU Xiao-mei, HAN Sen. Studies on the thermal decomposition characteristics of Quinolone drugs of Pipemidic Acid and Norfloxacin[J]. *Journal of Northwest A&F University*, 2004, 32(9):131-134.
- [20] 潘寻, 强志民, 贲伟伟. 高温堆肥对猪粪中多类抗生素的去除效果[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(1):64-69.
- PAN Xun, QIANG Zhi-min, BEN Wei-wei. Effects of high-temperature composting on degradation of antibiotics in swine manure[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2013, 29(1):64-69.
- [21] 张健, 陈栋华, 袁誉洪, 等. 喹诺酮类药物的热稳定性及其热分解非等温动力学研究[J]. 药学报, 2000, 35(6):445-450.
- ZHANG Jian, CHEN Dong-hua, YUAN Yu-hong, et al. Studies on the non-isothermal kinetics of thermal decomposition of quinolone drugs and their thermal stability[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2000, 35(6):445-450.
- [22] Larsen F S, Silcox G D, Keyes B R. The development of a thermal treatment assessment procedure for soils contaminated with hydrocarbons[J]. *Combustion Science and Technology*, 1994, 101(1-6):443-459.
- [23] Paul T, Miller P L, Strathmann T J. Visible-light-mediated TiO_2 photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13):4720-4727.
- [24] Wang P, He Y L, Huang C H. Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation[J]. *Water Research*, 2010, 44(20):5989-5998.
- [25] 李天枢. 畜粪堆肥高效复合微生物菌剂的研制与应用[D]. 陕西:西北农林科技大学, 2013.
- LI Tian-shu. Preparation and application of efficient microbial compound fertilizer for dung compost[D]. Shaanxi: North West Agriculture and Forestry University, 2013.
- [26] Arikian O A, Sikora L J, Mulbry W, et al. Composting rapidly reduces levels of extractable oxytetracycline in manure from therapeutically treated beef calves[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1):169-176.
- [27] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5):725-759.