

许彩云, 靳红梅, 杜静, 等. 对猪粪厌氧发酵残留物中磺胺类抗生素分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2187-2194.

XU Cai-yun, JIN Hong-mei, DU Jing, et al. Effects of hydraulic retention time on sulfonamides distributions in anaerobic digestates of swine manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(11):2187-2194.

水力停留时间对猪粪厌氧发酵残留物中磺胺类抗生素分布的影响

许彩云^{1,2}, 靳红梅^{2,3*}, 杜静^{2,3}, 常志州^{2,3}, 黄红英^{2,3}, 周立祥^{1*}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏省农业废弃物资源化工程技术研究中心, 南京 210014; 3.农业部农村可再生能源开发利用华东科学观测实验站, 农业部长江中下游平原农业环境重点实验室, 南京 210014)

摘要:针对厌氧消化中磺胺类抗生素(SAs)残留及在沼渣、沼液中分配特征不清等问题,以猪粪为发酵原料,采用完全混合式反应器(CSTR)在中温(37±1℃)条件下进行室内模拟试验,探讨不同水力停留时间(HRT)对磺胺嘧啶(SD)、磺胺二甲嘧啶(SM)和磺胺氯吡嗪(SCP)的去除及其在固/液相中分配的影响。研究表明:厌氧消化对3种SAs的去除率表现为SM>SD>SCP。水力停留时间(HRT)=20 d时,猪粪中3种SAs的去除率均达90%以上;HRT=15 d时,三者的去除率均有所下降,特别是SCP去除率降为72.8%左右。厌氧发酵后残留的抗生素主要分布在猪粪沼渣中,其中SCP在沼渣中占有绝对优势。同时,HRT=15 d的处理中,SM和SCP的固/液分配比率明显高于HRT=20 d的处理。厌氧消化过程中不同磺胺类抗生素的降解过程和影响因子存在差异,延长反应体系中抗生素与厌氧微生物作用的反应时间,对中温厌氧消化过程中SAs的去除有积极的作用。为降低其环境危害,猪粪沼渣在还田利用前应进一步消减其中残留的SAs。

关键词:磺胺类抗生素;水力停留时间;沼液;沼渣;分布

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)11-2187-08 doi:10.11654/jaes.2016-0488

Effects of hydraulic retention time on sulfonamides distributions in anaerobic digestates of swine manure

XU Cai-yun^{1,2}, JIN Hong-mei^{2,3*}, DU Jing^{2,3}, CHANG Zhi-zhou^{2,3}, HUANG Hong-ying^{2,3}, ZHOU Li-xiang^{1*}

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences; Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Nanjing 210014, China; 3.East China Scientific Observing and Experimental Station of Development and Utilization of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture; Key Laboratory of Agro-Environment in Downstream of Yangtze Plain, Ministry of Agriculture, Nanjing 210014, China)

Abstract: Intensive animal husbandry is believed to be a major contributor to the increased environmental burden of antibiotics. Anaerobic digestion (AD) is an effective way to deal with manure and wastewater in intensive animal farms. Despite the volume of sulfonamides (SAs) in swine manure in China, little information is available regarding the degradation characteristics of SAs during the AD process using swine manure. In this study, bench-scale completely stirred tank reactors (CSTRs) were chosen to degrade sulfadiazine (SD), sulfadimidine (SM) and sulfachlorpyridazine (SCP) in swine manure mixed with rice straw at mesophilic condition (37±1) °C and two hydraulic retention times (HRT), i.e., 20 d and 15 d. The removal rates of SD, SM and SCP and their content distribution in solid and liquid digestates were analyzed

收稿日期:2016-04-11

基金项目:国家科技支撑计划项目(2015BAL04B05)

作者简介:许彩云(1992—),男,硕士研究生,主要从事畜禽粪污厌氧发酵中有害物质的去除研究。

*通信作者:靳红梅 E-mail:jinhm120@hotmail.com;周立祥 E-mail:lxzhou@njau.edu.cn

during AD. Results showed that the removal rates followed the trend of SM>SD>SCP. The removal rates of the three SAs were more than 90% at HRT of 20-d; while the rates decreased at HRT of 15-d, especially for SCP, which removal rate was lower than 72.8%. The residual SAs mainly existed in solid digestate during AD of swine manure, especially for SCP. Meanwhile, the distribution ratio of SAs in solid and liquid digestate was higher at HRT of 15-d compared with HRT of 20-d. Different SAs presented extinct degradation characteristics during AD. Increasing the reaction time between SAs in swine manure and substrates in digester was a key factor to stimulate SAs degradation during AD. Meanwhile, residual SAs in solid digestate of swine manure need to further remove during their land application with purpose of environmental safety.

Keywords: sulfonamides (SAs); hydraulic retention time; liquid digestate; solid digestate; distribution characteristics

我国畜禽养殖年消耗各类抗生素 9.68 万 t, 居世界首位^[1]。畜禽摄入的抗生素有 30%~90% 以母体代谢物的形式排出体外^[2-4], 导致畜禽粪尿和冲洗水中抗生素含量过高, 通过农田施用或随意排放进入环境^[5], 不仅对动、植物有直接的生物毒性, 而且给环境中的细菌带来选择压力, 造成抗性细菌的累积和抗性基因 (ARGs) 的传播, 被认为是生态安全风险极高的新型污染物^[6]。我国是生猪养殖大国, 截至 2013 年生猪年饲养总量 (出栏+存栏) 已超过 11 亿头^[7]。随着养殖规模不断扩大, 猪场产生的粪尿及污水也相对集中, 猪粪水的处理已成为畜禽污染处理和防治重点^[8]。磺胺类药物 (Sulfonamides, SAs) 是规模猪场最为广泛使用的兽用抗生素之一^[9], 在猪粪水中的残留量和检出率均较高。以江苏为例^[10], 在 13 个市内选取的 80 份猪场粪便样品中, 以磺胺二甲嘧啶 (SM) 检出率最高, 达到 50% 以上, 磺胺氯哒嗪 (SCP)、磺胺嘧啶 (SD) 检出率也均高于 30.0%, 三者的平均残留量分别为 34.0、49.0、69.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。猪场粪污中 SAs 及其携带的大量 ARGs 在周边土壤和水体中的检出率、含量和危害远高于其他兽用抗生素^[11-12]。

沼气工程是我国规模猪场粪污处理的重要环节^[8,13]。截至 2012 年末全国大中型猪场沼气工程的覆盖率已达 52.6% (约为 1.28 万处), 发酵残留物 (即沼液和沼渣) 总量超过 1.30×10^9 t, 大部分未经处理就直接还田或排放^[8]。由于抗生素对大多数细菌具有抑制和杀灭作用, 采用厌氧消化等生物处理技术并不能将其完全去除^[14]。Mitchell 等^[15]通过序批式试验发现, 中温厌氧发酵对牛粪中 SM 未有降解。Mohring 等^[16]以猪粪为原料, 经 34 d 中温厌氧消化后发现, SD、SMR (磺胺甲嘧啶)、SMX (磺胺甲恶唑)、SMDP (磺胺地索辛)、TMP (甲氧苄胺嘧啶) 几乎全部被去除, 而 SM 和 SCP 未观察到有降解。处理工艺和反应条件是影响厌氧发酵中 SAs 降解的关键因子^[17]。田世焯等^[18]利用 UASB-SBR 工艺去除生活污水中 SM 的研究结果发现, 厌氧处理对 SM 的平均去除率仅为 35.0%。Chen 等^[19]对猪

场厌氧消化处理、兼氧-好氧生物处理出水中兽用抗生素的消减规律研究表明, 生物处理技术对 SD 的去除率不足 10.0%。尽管 Sponza 等^[20]研究认为升流式厌氧污泥床 (UASB) 和完全混合式反应器 (CSTR) 厌氧发酵工艺对药厂废水中 SMR 的去除率可达 90.0%, 但由于药厂废水中 SAs 含量 (10^{-6} 级) 远高于养殖粪污和污水中 SAs 含量 (10^{-9} 级), 发酵残留物中 SAs 浓度仍然过高。可见, 厌氧发酵残留物中仍可能含有高浓度的 SAs, 但对残留的 SAs 在沼液和沼渣中如何分布尚不清楚。这将影响畜禽粪污发酵残留物后续无害化处理工艺选择和农田利用环境安全性评价。

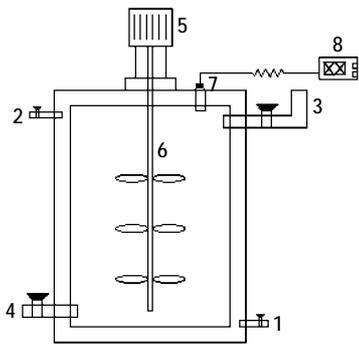
目前, 国内外大型沼气工程以中温 CSTR 厌氧发酵工艺应用最为广泛, 也是我国高浓度畜禽粪污处理沼气工程主导工艺之一^[13]。在此工艺条件下, 水力停留时间 (HRT) 是影响厌氧反应体系缓冲能力和稳定性、物料降解程度及微生物活性的重要指标^[17,21]。根据前期的调查结果分析^[13], 江苏省畜禽养殖场大中型沼气工程的 HRT 普遍为 15~20 d。基于此, 本研究以猪粪为发酵原料, 采用 CSTR 工艺在中温 (37 ± 1 °C) 条件下进行室内模拟实验, 探讨 HRT=20 d 和 HRT=15 d 条件下, SD、SM 和 SCP 的残留水平及其在固/液相中的分配特征, 以期对厌氧发酵条件下规模猪场粪污中抗生素的有效去除提供理论支撑, 为沼液和沼渣农田安全利用的环境影响评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与装置

猪粪取自江苏省金坛市某规模养猪场, 一次性取样, 0~4 °C 冷藏备用。猪粪总固体 (TS)、挥发性固体 (VS)、总有机碳 (TOC)、总氮 (TN) 和总磷 (TP) 含量分别为 24.3%、79.9%、34.6%、2.01% 和 1.97%, 仅检测出金霉素 ($37.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干重), 未检出磺胺类抗生素。厌氧发酵接种物为本实验室污泥罐排出液 (发酵底物为新鲜猪粪), 经纱布过滤后于 (37 ± 1) °C 下保存待用。接种物的 TS 为 3.28%, VS 为 65.28%, pH 为 7.78。

厌氧发酵装置采用自行设计的 CSTR(图 1),材质为有机玻璃,总容积为 12.5 L(内径 20 cm、高 40 cm),有效容积 10.0 L。反应器采用双层夹套,用恒温水浴锅为反应器保温。反应器内设有搅拌器,机械密封,搅拌器电机和定时开关相连接,采用上方进料、下方出料的形式,各由一个阀门进行控制。



1.水浴进口 Inlet of water bath; 2.水浴出口 Outlet of water bath; 3.进料口 Feed inlet; 4.出料口 Discharge hole; 5.搅拌电机 Stirring motor; 6.搅拌叶片 Stirring blades; 7.出气口 Gas outlet; 8.气体流量计 Gas flowmeter

图 1 完全混合式反应器(CSTR)示意图

Figure 1 Schematic diagram of the CSTR in this study

1.2 运行及测定方法

1.2.1 运行方法

试验采用半连续发酵方式,HRT 分别为 20 d 和 15 d。整个试验持续时间为 91 d,分为启动期和稳定运行期。启动阶段(S_0)自 2015 年 8 月 20 日开始,向上述 CSTR 中一次性进料 800 g(干物质),同时加入接种污泥调节各处理的 TS 负荷均为 8.0%,通入氮气 15 min 以除去反应器内的空气,密封。反应器通过水浴夹套进行加温,水浴温度保持在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 。采用间歇搅拌,每 2 h 搅拌一次,每次持续时间为 5 min,搅拌频率为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。运行 21 d 后,系统达到稳定状态,进行半连续进料试验。

稳定运行阶段:(1)HRT=20 d 时(S_1),每日一次性进料 500 mL,TS=8.0%。在进料中加入 SD、SM 和 SCP 的混合液(纯度>98%,购自百灵威科技有限公司,用超纯水配制成 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的抗生素混合标准溶液),使其在进料中的浓度为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (根据前期猪场沼气工程进料中抗生素的调查结果)。每日定时进料,同时出料 500 mL,每 4 d 将出料经离心后固液分离,液体为沼液,固体为沼渣,均在 -18°C 条件下保存。(2)HRT=15 d 时(S_2),各处理每日进料 667 mL,TS=8.0%,同时出料 667 mL。抗生素添加浓度及运行方法同 S_1 ,每 3 d 将出料经固液分离后在 -18°C 条件

下保存。每个 HRT 各运行 2 个周期,取数据平均值用于分析。整个试验共有样本 20 个($n=20$),分析其中的各项指标。每日监测产气量及甲烷含量,确保反应正常进行。

1.2.2 分析方法

基本理化指标:(1)TS 采用 105°C 烘 24 h,差重法测定^[7];(2)VS 采用 550°C 马弗炉灼烧 4 h,差重法测定^[7];(3)日产气量采用排水法测定^[7];(4)产气中的甲烷含量采用 GC9890A/T 气相色谱仪分析(TCD 检测器),检测器温度 120°C ,进样器为平面流通阀,分析柱为 TDC-01 Φ 4 \times 1 m,柱温 100°C ,载气为氢气,流速 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,定量管 1 mL,标准气体为氮气(含 42.4%甲烷+28.4%二氧化碳),分析方法为外标法;(5)消化液的 pH 采用玻璃电极法(GB 6920—1986),化学需氧量(COD)采用重铬酸钾氧化法(GB 11914—1989),氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009),挥发性有机酸(VFA)采用气相色谱仪(GC—2014,日本岛津)。

磺胺类抗生素:采用超高效液相色谱/串联质谱法测定^[2]。出料首先固液分离,提取和净化方法为:沼液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤,取 500 mL 加入 $10\text{ }\mu\text{L}$ 内标(磺胺二甲嘧啶,98.0%,购自加拿大多伦多研究化学品公司)以及 0.4 g EDTA,立即储存在 4°C 条件下。用甲酸调节提取液至 pH 2.0~3.0,过经活化的 HLB 固相萃取柱,控制流速为 $3\text{--}5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。之后用超纯水冲洗 HLB 柱,抽真空以去除柱中残留水分,然后将 HLB 柱在氮气保护下干燥 10 min。最后以 2 mL 甲醇洗脱 3 次,收集洗脱液,并在室温下用氮气吹至近干,用乙腈/0.2%甲酸(1:9,V/V)混合液定容至 1 mL,涡旋振荡 2~3 min, $18\text{ 000 r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液待分析。

沼渣置于 -40°C 冷冻一周后,使用冷冻干燥仪进行干燥。研磨干燥沼渣,过 $250\text{ }\mu\text{m}$ 孔径尼龙筛,置于 -40°C 存放。准确称取 $(5\pm 0.01)\text{ g}$ 研磨样品于 50 mL 离心管中,加入 $10\text{ }\mu\text{L}$ 内标物质,并加入 0.4 g EDTA 以及混合提取液[磷酸盐缓冲液(pH3)/乙腈,1:1,V/V] 30 mL,涡旋 2 min,超声提取 20 min, 4°C 下 $8000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 8 min,收集上层提取液。反复提取 2 次后,合并提取液并混匀。用旋转蒸发器旋蒸(220 Pa , 50°C)提取液,直至剩余 30 mL 以下,用蒸馏水稀释到 200 mL,用甲酸调至 pH 2.8~3.0,将稀释液用 100 mL 正己烷萃取 2 次,脱去粪便中的脂肪,之后过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维微孔滤膜。提取液用 SAX-HLB 串联固

相萃取柱净化与富集,过柱完成后去除 SAX 柱,其余处理过程与液体方法相同。详细步骤参照郭欣妍等^[2]。

利用 ACQUITY™ 超高效液相色谱仪-Quattro Premier XE 质谱仪(美国 Waters 公司),配 MassLynx V.4.1 软件 Waters Acquity 和 UPLC BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm),测定上清液中抗生素的含量。MS 检测条件:电喷雾离子源(ESI),离子源温度 120 °C,脱溶剂温度 380 °C,脱溶剂气和锥孔气为氮气,脱溶剂气流速 500 L·h⁻¹,锥孔气流速 50 L·h⁻¹,碰撞气为高纯氩气,采用多反应监测模式(MRM)检测。ESI-MS/MS 选择性反应正离子源检测,进样量 5 μL。HPLC 测定时柱温 35 °C,流动相为乙腈(A)和 0.2% (V/V)甲酸(B),流速 0.3 mL·min⁻¹,测定时采用的流动相梯度为:0~7 min, 10%~40% A; 7~9 min, 40%~60% A; 9~9.01 min, 60%~10% A; 9.01~12 min, 10% A。

1.3 数据分析

相同 HRT 条件下各指标在不同处理间的差异采用单因素方差分析(ANOVA),均值比较采用最小显著差法(LSD),显著性水平 $\alpha=0.05$;同一处理组不同 HRT 间的差异采用独立样本 t 检验。统计分析软件为 SPSS 21.0。

2 结果与讨论

2.1 产气特性

各处理厌氧消化容积产气率和甲烷体积分数如图 2 所示。可以看出,经过 3 周的启动阶段(S₀),系统逐步稳定。至启动期结束时,系统累积产气率达 286 mL·g⁻¹ VS。半连续发酵 S₁ 阶段,添加物料后系统在第 21 d 产气达到正常水平,之后日产气量稳定在 1.40 L·L⁻¹·d⁻¹ 左右,累积 VS 产气率为 428 mL·g⁻¹; S₂ 阶段

日均容积产气率略高于 S₁ 阶段,约为 1.70 L·L⁻¹·d⁻¹,累计 VS 产气率为 380 mL·g⁻¹。厌氧发酵产气中甲烷体积分数在第 7 d 即达到 60.0%以上,半连续进料阶段由于新物料的加入对原发酵系统有机负荷的冲击,系统的甲烷含量均有不同程度的下降,但总体维持在 65.0%左右。S₁ 阶段产甲烷总量为 340 L, S₂ 阶段总量为 308 L。从整个运行阶段的产气率和甲烷含量来看,各处理的厌氧消化过程均正常,并没有因为抗生素的添加而影响厌氧微生物基本活性;但 HRT=20 d(S₁)时,发酵体系的累计 VS 产气率和产甲烷量均高于 HRT=15 d 的处理,分别提高 12.4%和 10.4%。

2.2 发酵液理化特性

半连续发酵阶段进料及沼液、沼渣的总质量详见表 1。不同 HRT 条件下,出料中固相和液相的质量无明显差异。但在厌氧消化过程中,微生物及其驱动的理化性状变化是影响抗生素降解最主要的因子,其中 pH、COD、NH₃-N、总 VFA 及其组分等表征厌氧消化

表 1 进、出料中总物质质量及干物质质量(kg)

Table 1 Total mass and dry mass of influent and effluent during the anaerobic digestion (kg)

进料质量		出料质量				
总量	干物质质量	总量	沼渣干重 a		沼液 b	
			S ₁	S ₂	S ₁	S ₂
20.0	1.60	20.0	0.350	0.340	19.7	19.7

注:a 指出料中固液分离后的固体质量;b 指出料中液体质量,即出料总量-沼渣干重;S₁ 为 HRT=20 d 阶段,共 40 d;S₂ 为 HRT=15 d 阶段,共 30 d。

Note: a solid mass in digestate; b liquid mass in effluent, i.e., the difference between the total mass of digestate and solid mass in digestate; S₁ indicated 40-d period on the condition of HRT=20 d; S₂ indicated 30-d period on the condition of HRT=15 d.

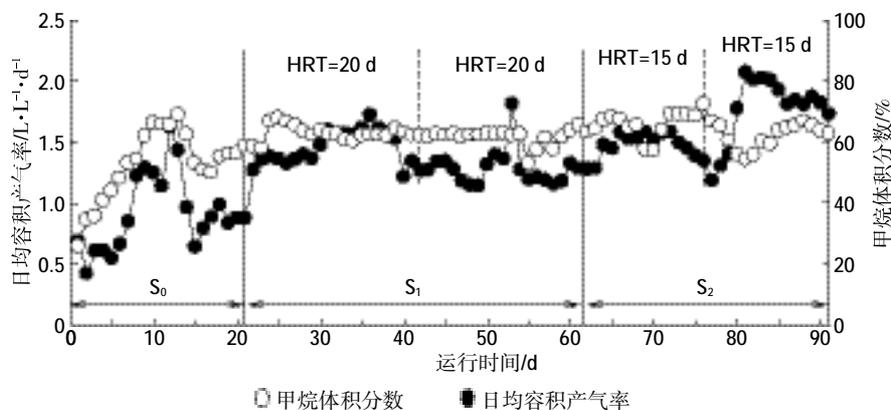


图 2 各处理日均容积产气率和甲烷体积分数

Figure 2 Daily volume biogas yield and volume fraction of CH₄ in biogas during anaerobic digestion of three treatments

的重要指标^[21,23-25],均可间接反映发酵过程对SAs的降解作用。例如,pH可影响不同酸度系数的抗生素的吸附和疏水分配;COD易于与抗生素络合或配合,直接影响SD、SM和SCP在固相中分配,并间接影响抗生素结构及其生物降解^[25]。

半连续发酵阶段发酵液pH、COD和NH₃-N浓度如图3所示。S₁阶段发酵液pH维持在7.50~7.90范围内,随着水力停留时间的缩短,单位体积内的有机负荷增加;S₂阶段发酵液pH有小幅提高(图3a),但均在正常厌氧发酵所要求的pH条件下(即6.50~8.00)^[17]。进料中平均COD为86.2 g·L⁻¹,S₁阶段发酵液平均COD浓度为21.9 g·L⁻¹,COD平均去除率为74.6%;随着有机负荷的增加,S₂阶段COD去除率降低,消化液中平均COD浓度为24.3 g·L⁻¹,COD平均去除率为71.8%(图3b)。整个发酵过程中,发酵液中NH₃-N维持在1.60~3.30 g·L⁻¹之间(图3c),此水平NH₃-N浓度不会对厌氧消化产生氨抑制作用。

VFA是厌氧发酵过程中关键的中间产物,主要成分为乙醇、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等,是反映消化效果的重要调控指标^[24-25]。半连续发酵阶段发酵液中有

机酸组分和总VFA浓度如图4所示。产气量和产甲烷量的变化可从发酵液中VFA浓度变化得到验证。总体上看,消化液中以乙酸为主,其他酸含量较少,后期丙酸有所增加,说明反应底物的乙酸大量被厌氧微生物利用;而丙酸不易被微生物利用,因此在消化体系中积累。

2.3 磺胺类抗生素的降解特征

2.3.1 沼液中SAs的浓度水平

各处理沼液中SAs浓度水平如图5所示。整个反应过程中,发酵液中磺胺类抗生素的浓度变化较大。HRT=20 d和15 d时,SD的平均浓度分别为0.106 0、0.191 0 μg·L⁻¹,SM分别为0.033 0、0.066 0 μg·L⁻¹,SCP分别为0.040 0、0.055 0 μg·L⁻¹。总体来讲,除了SCP之外,水力停留时间较短时(S₂)沼液中SD和SM含量显著(P<0.01和0.001)高于水力停留时间较长的处理(S₁)。这可能与较长水力停留时间下微生物有更长的时间降解抗生素有关。

2.3.2 沼渣中SAs的浓度水平

各处理沼渣中SAs浓度水平如表2所示。总体来看,沼渣中SD、SM和SCP的浓度均显著高于其在沼

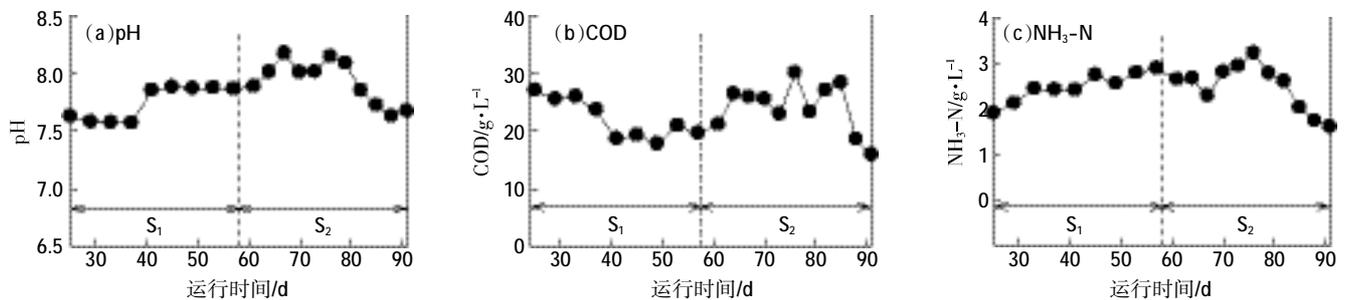


图3 厌氧发酵过程中消化液pH、COD和NH₃-N的变化

Figure 3 The pH, concentration of COD and NH₃-N in digestates during the anaerobic digestion

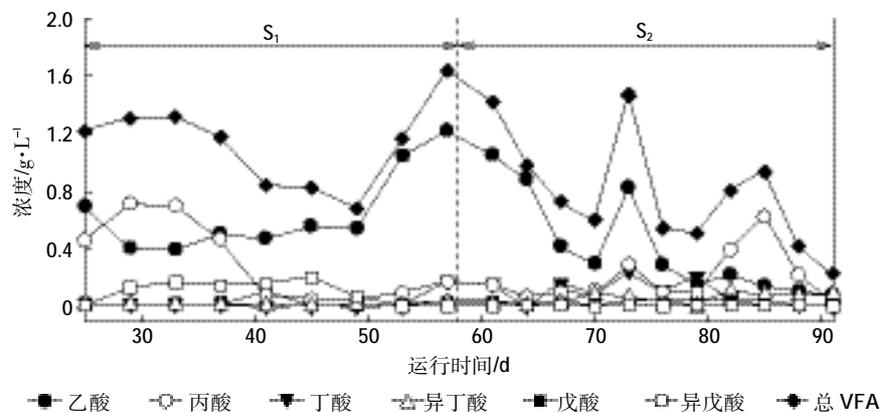
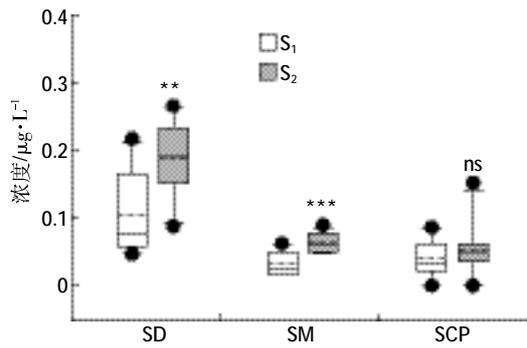


图4 各处理消化液中有有机酸组分及总VFA浓度

Figure 4 The concentrations of organic acids in three treatments



箱体上线、中线和下线分别表示第三四分位、中值和第一四分位值；虚线表示平均值；最上方和最下方的线段表示最大值和最小值；黑点表示异常值；ns、** 和 *** 分别表示两个 HRT 之间无显著性差异、差异显著 ($P < 0.01$) 和差异极显著 ($P < 0.001$)

The upper, middle and lower edges of the box indicated the 75th, 50th and 25th percentiles of the data set, respectively. The broken lines indicated the mean values. The vertical lines indicated the minimum and maximum data values. The black dots outside the ends of the vertical lines were outlier or suspected outlier. ns, ** and *** indicated that the differences between the two HRTs were not significant, significant at levels of 0.01 and 0.001, respectively

图 5 不同 HRT 条件下沼液中 SD、SM 和 SCP 的浓度水平
Figure 5 The concentrations of SD, SM and SCP in digestates at two HRTs

表 2 沼液中 3 种磺胺类抗生素的浓度

Table 2 Contents of sulfonamides in solid digestates at two HRTs

水力停留时间 HRT	浓度 Content/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW		
	SD	SM	SCP
S ₁	5.18	1.53	15.9
S ₂	5.80	6.62	46.4

液中的浓度,分别为沼液中的几倍甚至百倍。这说明厌氧消化过程中进料中未被分解的抗生素在沼渣中有浓缩作用。对于不同的 HRT 条件, S₂ 阶段沼渣中 SD、SM 和 SCP 的浓度明显高于 S₁ 阶段,最主要的原因是 HRT 较短的条件下微生物无法对 SAs 充分降解。对于 3 种抗生素, SCP 在沼渣中的浓度明显高于 SD 和 SM。这可能是由于 SCP 酸度系数较低 (pKa 5.50), 在厌氧消化过程中主要以阴离子形式存在,与沼渣的吸附较疏水分配更强;而 SD (pKa 6.40) 和 SM (pKa 7.50) 主要以中性分子存在,以疏水分配为主^[26]。

2.3.3 SAs 在固相和液相中的分配

经中温厌氧消化后, SD、SM 和 SCP 的去除率及其残留在固相和液相中的分配特征详见表 3。整个运行过程中,各处理组中 SD 和 SM 的去除率均大于 90%, 而 SCP 的降解率略低于二者。就不同 HRT 而

表 3 3 种磺胺类抗生素在固相和液相中的总量及分配比例
Table 3 Total mass of three sulfonamides and their distribution rates in solid and liquid digestates during anaerobic digestion at two HRTs

指标 Indices	S ₁			S ₂		
	SD	SM	SCP	SD	SM	SCP
W _s /μg	5.96	1.76	18.3	6.61	7.55	52.9
W _l /μg	3.14	0.980	1.19	5.67	1.96	1.63
(W _s +W _l)/μg	9.10	2.74	19.4	12.3	9.50	54.5
W _s /W _l	1.90	1.80	15.4	1.17	3.86	32.4
R/%	95.5	98.6	90.3	93.9	95.2	72.8

注: W_s(μg)=沼渣的总量(kg DW)×沼渣中抗生素的平均浓度(μg·kg⁻¹ DW); W_l(μg)=沼液总体积(L)×沼液中抗生素的平均浓度(μg·L⁻¹); W_s/W_l 为固/液分配比率; R(%) 为去除率, 计算公式为: $R = [200 - (W_s + W_l)] / 200 \times 100\%$ 。

Note: W_s(μg)=Total dry mass of solid digestate(kg DW) × average concentration of sulfonamide(μg·kg⁻¹ DW); W_l(μg)=Total volume of liquid digestate(L) × average concentration of sulfonamide(μg·L⁻¹); W_s/W_l indicated the ratio of total mass of solid digestate to liquid digestate; Removal rate R(%)=[200-(W_s+W_l)]/200×100%.

言, HRT 较短的处理磺胺类抗生素的降解率均低于 HRT 较长的处理, 特别是对于 SCP 降幅更为明显。这与总 VFA 及乙酸的变化一致, 说明厌氧消化系统中抗生素的去除与厌氧微生物的活动密切相关。此外, 磺胺类抗生素的乙酰化代谢物占总量的 20%~40%, 会与母体化合物一同随猪粪尿排泄到体外, 在清扫、收集和进料过程中可进一步生成乙酰化代谢物^[27]。这些代谢物在厌氧条件下易通过生物转化重新形成药物原型^[28], 以此为原料进行厌氧发酵, 极大地增加了磺胺类代谢产物转化为原型的风险^[29]。因此, 如何有效降解 SAs 及其代谢物是未来研究的重点。

对于未降解的 SAs 而言, 猪粪沼渣中的 3 种抗生素残留量显著高于沼液(即固液比>1), 其中 SCP 在沼渣中的分配比率最高, 主要与其酸度系数较低、与沼渣的吸附分配更强有关^[29]; 同时发现, 发酵时间较短的猪粪沼渣中抗生素残留量大(即 S₂>S₁)。这说明, 与猪粪沼液相比, 沼渣还田利用过程中的环境风险更大。因此, 在发酵过程中应使物料充分降解, 同时在后续处理环节应进一步对沼液和沼渣中的抗生素进行消减^[30-31], 降低其环境危害。

3 结论

(1) 中温厌氧消化可大幅降低猪粪中 SD、SM 和 SCP 的含量, 去除率为 72.8%~98.6%。提高反应体系

的HRT对SAs和COD的去除率、累积产气率及产甲烷总量均有积极的作用。特别是对于SCP,HRT=20 d时其去除率达到90.3%,远远高于HRT=15 d时的72.8%。

(2)猪粪沼渣中抗生素的浓度是沼液的几倍至百倍,且沼渣中抗生素的残留量显著高于沼液,在后续处理中应重点对其进行消减,降低其还田利用的环境危害。

(3)对于3种磺胺类抗生素而言,SD更多地分布在液相中,而SCP则在沼渣中占有绝对优势。增强底物可利用性、提高微生物活性、抑制磺胺类抗生素乙酰化代谢产物在厌氧条件下的生物转化,是提高厌氧消化过程中SAs有效去除的关键。

参考文献:

- [1] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. A comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modelling and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(11):6772-6782.
- [2] Fang H, Han Y L, Yin Y M, et al. Variations in dissipation rate, microbial function and antibiotic resistance due to repeated introductions of manure containing sulfadiazine and chlortetracycline to soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 96:51-56.
- [3] 王 瑞,魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染特征及其控制[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(9):1705-1719.
WANG Rui, WEI Yuan-song. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9):1705-1719.
- [4] Zhang Y P, Zhang C Q, Parker D B, et al. Occurrence of antimicrobials and antimicrobial resistance genes in beef cattle storage ponds and swine treatment lagoons[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464:631-638.
- [5] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River basin, China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(5):1827-1833.
- [6] 王 健,贲伟伟,强志民,等. 我国养猪业废弃物中四环素类、磺胺类抗生素及相关抗性基因污染研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(5):2-10.
WANG Jian, BEN Wei-wei, QIANG Zhi-min, et al. Contamination of tetracyclines, sulfonamides and corresponding resistance genes in the waste from Chinese pig industry[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(5):2-10.
- [7] 2014年中国统计年鉴[M]. 中华人民共和国国家统计局, 2014.
China statistical yearbook 2014[M]. National Bureau of Statistics of the People's Republic of China, 2014.
- [8] 武深树,谭美英,刘 伟. 沼气工程对畜禽粪便污染环境成本的控制效果[J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20(2):247-252.
WU Shen-shu, TAN Mei-ying, LIU Wei. Environmental cost control of livestock and poultry fecal pollution via biogas project[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(2):247-252.
- [9] Lon A U, Michele A D. Subtherapeutic use of antibiotics in food producing animals[J]. *Clinical Research and Regulatory Affairs*, 2008, 9(3):187-195.
- [10] 陈 昇,董元华,王 辉,等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1):385-389.
CHEN Hao, DONG Yuan-hua, WANG Hui, et al. Residual characteristic of sulfonamides in animal feces in Jiangsu Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1):385-389.
- [11] Zhu Y G, Johnson T A, Su J Q, et al. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(9):3435-3440.
- [12] Wang N, Guo X Y, Xu J, et al. Pollution characteristics and environmental risk assessment of typical veterinary antibiotics in livestock farms in Southeastern China[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2014, 49:1-12.
- [13] 叶小梅,常志州,钱玉婷,等. 江苏省大中型沼气工程调查及沼液生物学特性研究[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(6):222-227.
YE Xiao-mei, CHANG Zhi-zhou, QIAN Yu-ting, et al. Investigation on large and medium scale biogas plants and biological properties of digestate in Jiangsu Province[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(6):222-227.
- [14] 常 红,胡建英,王乐征,等. 城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J]. *科学通报*, 2008, 53(2):159-164.
CHANG Hong, HU Jian-ying, WANG Le-zheng, et al. Survey on sulfonamides in municipal wastewater treatment plant[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2):159-164.
- [15] Mitchell S M, Ullman J L, Teel A L, et al. The effects of antibiotics ampicillin, florfenicol, sulfamethazine, and tylosin on biogas production and their degradation efficiency during anaerobic digestion[J]. *Biore-source Technology*, 2013, 149(10):244-252.
- [16] Mohring S A I, Strzysch I, Fernandes M R, et al. Degradation and elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation: A promising step on the way to sustainable pharmacy?[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(7):2569-2574.
- [17] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999:536.
HE Yan-ling. Anaerobic biological treatment of waste water[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999:536.
- [18] 田世焯,张 萌,陈 亮,等. UASB-SBR工艺去除生活污水中磺胺二甲基嘧啶的试验研究[J]. *水处理技术*, 2011, 37(4):84-87.
TIAN Shi-xuan, ZHANG Meng, CHEN Liang, et al. Lab-scale study on removal of sulfamethazine from sewage by UASB-SBR process[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(4):84-87.
- [19] Chen Y S, Zhang H B, Luo Y M, et al. Occurrence and dissipation of veterinary antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems in east China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184:2205-2217.

- [20] Sponza D T, Demirden P. Treatability of sulfamerazine in sequential upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) processes[J]. *Separation Purification Technology*, 2007, 56(1): 108-117.
- [21] 冯孝善, 方士. 厌氧消化技术[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1989.
FENG Xiao-shan, FANG Shi. *Anaerobic digestion technology*[M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Publishing Press, 1989.
- [22] 郭欣妍, 王娜, 郝利君, 等. 超高效液相色谱法/串联质谱法同时测定水、土壤及粪便中 25 种抗生素[J]. *分析化学*, 2015, 43(1): 13-20.
GUO Xin-yan, WANG Na, HAO Li-jun, et al. Simultaneous detection of 25 kinds of veterinary antibiotics in soil, manure and water samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(1): 13-20.
- [23] Starkenburg W V. Anaerobic treatment of wastewater: State of the art[J]. *Microbiology*, 1997, 66: 705-715.
- [24] Wang J Q, Shen D S, Xu Y H. Effect of acidification percentage and volatile organic acids on the anaerobic biological process in simulated landfill bioreactors[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(7): 1677-1681.
- [25] Lim S J, Kim B J, Jeong C M, et al. Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(16): 7866-7874.
- [26] Geva B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 3-14.
- [27] Radke M, Lauwigi C, Heinkele G, et al. Fate of the antibiotic sulfamethoxazole and its two major human metabolites in a water sediment test[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3135-3141.
- [28] 王娜. 环境中磺胺类抗生素及其抗性基因的污染特征及风险研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
WANG Na. *Pollution characteristics and risk of sulfonamides antibiotics and their resistance genes in the environment*[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.
- [29] Qin M N, Lin Z F, Wang D L, et al. What are the differences between aerobic and anaerobic toxic effects of sulfonamides on *Escherichia coli*?[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 41: 251-258.
- [30] Ben W W, Qiang Z M, Pan X, et al. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4392-4402.
- [31] Garoma T, Umamaheshwar S K, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(8): 814-820.