

某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估

李盟军, 申健, 姚建武, 宁建凤, 王荣辉, 周凯军, 艾绍英

引用本文:

李盟军, 申健, 姚建武, 等. 某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 884–893.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1166>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果

周婧, 支苏丽, 宫祥静, 杨凤霞, 谷艳茹, 丁飞飞, 张克强

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 430–438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1092>

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 丁工尧, 王素英, 支苏丽

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 202–210 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0694>

典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估

涂棋, 徐艳, 李二虎, 师荣光, 郑向群, 耿以工

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 97–107 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0823>

长三角某城镇典型小流域水体抗生素的污染分布特征

纵亚男, 邵美玲, 梁梦琦, 唐剑锋, 王瑞杰

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 965–973 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1445>

广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估

朱秀辉, 曾巧云, 解启来, 丁丹, 茹淑玲

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2257–2266 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0549>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李盟军, 申健, 姚建武, 等. 某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 884–893.

LI Meng-jun, SHEN Jian, YAO Jian-wu, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in wastewater from a large-scale piggery[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 884–893.



开放科学 OSID

某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估

李盟军, 申健, 姚建武, 宁建凤, 王荣辉, 周凯军, 艾绍英*

(广东省农业科学院农业资源与环境研究所/农业农村部南方植物营养与肥料重点实验室/广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室/广东省农业面源污染监测评估与防控工程技术研究中心, 广州 510640)

摘要: 为了解规模化养猪场废水中抗生素污染特征和生态风险, 选取广东省某规模化养猪场, 连续2 a于夏、冬两季采集饲料、不同处理阶段废水和鱼塘水, 用UPLC-MS/MS法检测4类19种兽用抗生素, 对比分析沼气池和曝气池对不同类型抗生素的去除效果, 并采用风险商值法评价猪场经处理后废水和鱼塘水综合利用的生态风险。结果表明, 猪饲料中仅检出四环素类(TCs)的4种抗生素, TCs浓度在1 867~181 050 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 土霉素(OTC)和金霉素(CTC)是猪饲料中主要添加抗生素; 猪场原水中喹诺酮类(QLs)、磺胺类(SAs)和TCs抗生素浓度分别为1 791.41、4 144.28 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和42 393.81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 未检出大环内酯类(MAs)抗生素, 其中OTC单体浓度最高, 其次为四环素(TC), 分别为19 555.70 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和18 654.86 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 处理后废水中MAs、QLs、SAs和TCs浓度分别为0.01、0.10、21.24 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和388.02 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 单体浓度以OTC最高, 为381.56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。沼气池对原水中QLs、SAs和TCs的去除率分别为91.9%、96.5%和18.8%, 曝气池对沼液中QLs、SAs和TCs的去除率分别为99.9%、85.5%和98.9%。处理后废水向环境排放抗生素总量910.29 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{pig}^{-1}$, 其中TCs占比达94.24%。风险商值评价结果显示, 处理后废水中的恩诺沙星(ENR)、磺胺二甲嘧啶(SM2)、OTC和TC为猪场处理后废水中的高风险污染物, 磺胺嘧啶(SDZ)为鱼塘水中高风险污染物。研究表明, 规模化养猪场经处理后废水和接纳部分废水的鱼塘水中抗生素对环境仍有较高生态风险。

关键词: 规模化猪场; 抗生素; 污染特征; 处理效果; 风险评估

中图分类号: X713; X826 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)04-0884-10 doi:10.11654/jaes.2020-1166

Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in wastewater from a large-scale piggery

LI Meng-jun, SHEN Jian, YAO Jian-wu, NING Jian-feng, WANG Rong-hui, ZHOU Kai-jun, AI Shao-ying*

(Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences / Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture and Rural Affairs / Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation / Guangdong Engineering Research Center for Monitoring and Prevention of Agricultural Non-point Source Pollution, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To understand the characteristics and ecological risk of wastewater produced by a large-scale piggery in Guangdong Province, 19 antibiotics of the macrolides (MAs), quinolones (QLs), sulfonamides (SAs), tetracyclines (TCs) from pig feeds, untreated wastewater, treated wastewater, and associated fishpond water were detected using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry over two years. The efficiencies of wastewater treatment facilities were compared as well. The ecological risk of treated wastewater usage and associated fishpond water was assessed following the risk quotient (RQ) method. The results indicated that only four

收稿日期: 2020-10-09 录用日期: 2020-12-14

作者简介: 李盟军(1980—), 男, 陕西武功人, 副研究员, 主要从事农业面源污染研究。E-mail: li-mengjun@139.com

*通信作者: 艾绍英 E-mail: shaoyingai@21cn.com

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2019B020218002); 广东省农业科学院院长基金(201823); 广东省现代农业产业技术体系创新团队项目

Project supported: R&D Projects in Key Areas of Guangdong Province(2019B020218002); Presidential Foundation of Guangdong Academy of Agricultural Sciences(201823); Guangdong Modern Agricultural Industry Technology System Innovation Team Project

kinds of TCs were detected in pig feeds. The total concentration of TCs in feeds was approximately 1 867~181 050 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, and oxytetracycline(OTC) and chlortetracycline(CTC) were dominant. Besides TCs, QLS and SAs were also detected in untreated wastewater, with average concentrations of 42 393.81, 1 791.41 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and 4 144.28 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Among these antibiotics, OTC and TC were dominant (19 555.70 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and 18 654.86 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). MAs, QLS, SAs, and TCs were detected in treated wastewater with mean concentrations of 0.01, 0.10, 21.24 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and 388.02 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Among these antibiotics, OTC recorded the highest concentration(381.56 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Additionally, our results also showed that both aerobic and anaerobic treatments could effectively degrade the QLS, SAs, and TCs residuals in wastewater. Compared with untreated wastewater, 99.9%, 85.5%, and 98.9% of QLS, SAs, and TCs were degraded by the aeration tank, whereas the biogas tank removed 91.9%, 96.5%, and 18.8% of QLS, SAs, and TCs, respectively. After treatment, the total amount of antibiotic residuals discharged was 910.29 $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{pig}^{-1}$, and TCs responded to 94.24% of the total residuals. RQ analysis showed that enrofloxacin, sulfadimidine, OTC, and TC were the primary high-risk pollutants in treated wastewater from the large-scale piggery, and sulfadiazine was the high-risk pollutant in fishpond water, suggesting that treated wastewater and fish pond water pose high ecological risks.

Keywords: large-scale piggery; antibiotics; pollution characteristics; treatment effect; risk assessment

抗生素是一类治疗和预防各种细菌、致病微生物感染疾病的化学物质,畜禽养殖中通过注射、口服、饮水等方式进入动物体内的抗生素,只有极少部分会被动物吸收利用,绝大多数(60%~90%)会以原药或代谢产物的形式通过粪便和尿液排出体外^[1-3],残留的药物仍然具有活性,因此对环境和人体健康构成巨大的潜在危害。残留在养殖场废水和废物中的抗生素进入周边土壤,可杀死部分土壤及根际微生物、改变土壤生物群落结构和功能^[4],从而破坏土壤的微生态环境^[5];进入水体,对水生生物造成不可逆的毒害^[6]。同时,残留在土壤和水体中的抗生素可通过食物链或饮用水途径进入人体,诱导体内细菌产生抗性,使细菌耐药性增强,降低抗菌药物疗效,从而降低抗生素治疗疾病的能力^[7],严重的会造成免疫系统功能紊乱,甚至致畸、致癌^[8],威胁人类健康。抗生素污染已成为不可忽视的环境问题之一^[9]。因此,最大限度地削减残留在养猪场废水中的抗生素成为当前研究者关注的焦点^[10-11]。

越来越多的规模化养猪场建立了较完善的废水处理设施,以减少废水中的有机物等,但关于抗生素在不同污水处理阶段废水中的分布、去除率和废水综合利用的生态环境风险报道较少。本文选定广东一规模化养猪场,连续2 a于夏、冬两季采集饲料、不同处理阶段废水和鱼塘水,用超高效液相色谱-质谱联用(UPLC-MS/MS)测定抗生素含量,通过分析规模化猪场废水中抗生素污染特征及去除效率,探明养猪产生的废水中兽用抗生素污染现状,测算经处理后废水抗生素日排放量,评估处理后废水和鱼塘水的抗生素生态风险,以期为规模养猪场中兽用抗生素的污染削减、废水综合利用及环境治理提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 养猪场概况

监测猪场位于广东省某市,养殖类型为自繁自养型,生猪存栏量2 100头,占地约16.5 hm^2 ,其中猪舍7 000 m^2 ,猪舍清污方式主要采用水冲式,日产污水约45 m^3 。猪场建设有废水处理系统,包括池容40 m^3 的粪水收集池,池容200 m^3 的酸化调节池,容积1 200 m^3 的圆形钢板焊接一体化结构的上流式厌氧消化池(沼气池),池容500 m^3 的好氧-膜生物反应器(曝气池)。该猪场配套废水综合利用设施,包括种植饲草的10.0 hm^2 农田和约6 600 m^2 的鱼塘。

1.2 采样点设置

设置4个水质样品和1个饲料样品采样点(图1)。根据废水处理不同阶段分别采原水、沼液、曝气池排水和鱼塘水样,采样点分别布设在粪水收集池、沼气池排水口、曝气池排水口和接纳处理废水的鱼塘。采集饲料混合样1个。同时监测曝气池排水流量。

1.3 采样方法

在养猪场冲栏污水产生的高峰时段采样,采样前先润洗2~3次采样器具。原水在粪水收集池中采集,搅拌机充分搅拌均匀后用水质采集器多点采混合样;沼气池排水和曝气池排水,分别在沼气池排水口和曝气池排水口采集,排水5 min后在单次出水时间段内多次采集混合样。鱼塘水在接纳处理废水的鱼塘中用水质采样器采集水面以下0.5 m处多点混合水样。种猪料、小猪料、中猪料和大猪料在2017年7月、2018年6月和2018年11月的用量比分别为19:18:29:34、19:18:29:34和20:18:27:34,按各饲料用量比组成

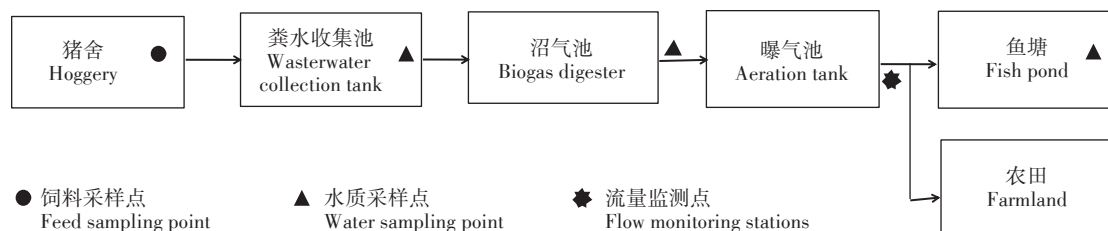


图1 养猪场废水处理过程及采样点设置示意图

Figure 1 Wastewater treatment processes and sampling points setting in the piggery

500 g混合饲料样。采样完成后,立即冷藏(0~4 ℃)、避光保存,尽快带回实验室分析。在2017—2018年,每年夏、冬各进行1次监测,结合广东的气候特点,选择温度高、湿度大的6—8月进行夏季监测,温度低、湿度小的11—12月进行冬季监测,具体时间分别为2017年7月15日、11月27日和2018年6月27日、12月25日。

1.4 分析方法

1.4.1 试剂与仪器

本研究参照《全国规模化养殖污染监测国控点工作方案》中要求,选取养殖业常用的4类19种抗生素作为目标监测物,包括2种大环内酯类(MAs)抗生素:红霉素(Erythromycin, ETM)、泰乐菌素(Tylosin, TYL);4种喹诺酮类(QLs)抗生素:环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)、恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)、诺氟沙星(Norfloxacin, NFX)、氧氟沙星(Ofloxacin, OFX);9种磺胺类(SAs)抗生素:磺胺氯吡嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)、磺胺间二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxypyrimidine, SDM)、磺胺嘧啶(Wulfadiazine, SDZ)、磺胺脒(Sulfaguanidine, SGN)、磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidine, SM2)、磺胺对甲氧嘧啶(Sulfameter, SMD)、磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺噻唑(Sulfathiazole, ST);4种四环素类(TCs)抗生素:金霉素(Chlortetracycline, CTC)、强力霉素(Doxycycline, DOX)、土霉素(Oxytetracycline, OTC)、四环素(Tetracycline, TC)。以上抗生素标准品均购于德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司。

内标:环丙沙星-d8(Ciprofloxacin-d8, 98.0%)、磺胺二甲嘧啶-d6(Sulfamethazine-d6, 98.0%)、四环素-d6(Tetracycline-d6, 95.0%)、红霉素-d4(Erythromycin-d4, 99.0%),均购自美国多伦多研究化学品公司。色谱纯试剂:乙腈、甲醇和甲酸均购自德国Merck公司;分析纯试剂:柠檬酸、丙酮、 NaH_2PO_4 和 Na_2EDTA 均购自国药集团化学试剂有限公司。

Agilent 1290-6470超高效液相色谱串联三重四

极杆质谱仪, Dionex AutoTrace 280全自动固相萃取仪, Agilent Bond ElutPlexa 200 mg 6 mL固相萃取柱, Thermo Scientific Soravll Legend plus高速冷冻离心机, 德祥Organomation全自动氮吹浓缩仪, 实验用水用Milli-Q超纯水机(过0.22 μm 孔径滤膜)制备。

1.4.2 色谱条件和质谱条件

基本质谱条件:ESI源(+), 脱溶剂气温度500 ℃, 气体流速500 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 毛细管电压(Capillary voltage)3.5 kV, 锥孔电压25 V, 锥孔气体流速150 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。色谱和质谱参数采用已优化的方法^[12-13]。

1.4.3 样品处理及测定

准确称取已粉碎、匀质后的饲料样品5.00 g(精确至0.01 g), 置于50 mL聚丙烯离心管中, 加入5.00 mL 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2EDTA 溶液, 在快速混匀器上充分涡旋混匀1 min, 加入20.00 mL甲醇-乙腈(50:50)溶液, 涡旋混匀, 超声提取15 min, 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min, 移取上清液10 mL于聚丙烯离心管中, 加入300 mg Bondesil-PSA吸附剂, 涡旋1 min, 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min, 过0.22 μm 滤膜, 待上机测定^[14]。

准确量取混合均匀的水质样品200 mL于5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min, 取上清液过0.45 μm 滤膜, 用1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸调节滤液pH值至3.8, 加入100 μL 饱和 Na_2EDTA 溶液。SPE固相萃取柱, 预先采用5 mL乙酸乙酯、5 mL甲醇、5 mL纯水(用1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸调节pH至3.85)依次淋洗活化。开启真空泵, 控制流速为3~5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 将过膜上清液上柱, 进样量为5 mL。过柱完成后, 分别用5 mL 5%甲醇水、5 mL超纯水冲洗小柱, 对HLB柱抽真空干燥30 min, 最后用4.5 mL甲醇和4.5 mL 50%甲醇+50%乙酸乙酯洗脱, 收集洗脱液并在室温下用 N_2 吹扫至近干, 用10%甲醇定容至1 mL, 采用UPLC-MS/MS定量分析^[13], 平行双样测定。

1.4.4 检出限和加标回收率

ETM、TYL、CIP、ENR、NFX、OFX、SCP、SDM、SDZ、SGN、SM2、SMD、SMM、SMZ、ST、CTC、DOX、OTC

和TC在水质中的检出限分别为0.011、0.008、0.022、0.023、0.016、0.008、0.026、0.009、0.011、0.010、0.005、0.014、0.033、0.021、0.005、0.026、0.031、0.021 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.023 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在饲料中的检出限分别为0.20、0.14、0.15、0.15、0.28、0.23、0.038、0.016、0.020、0.10、0.025、0.035、0.016、0.22、0.050、1.95、2.07、1.26 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和1.80 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

为保证实验数据的可靠性,每批样品均设置加标实验,测定加标回收率。水质中ETM、TYL、CIP、ENR、NFX、OFX、SCP、SDM、SDZ、SGN、SM2、SMD、SMM、SMZ、ST、CTC、DOX、OTC和TC的加标回收率分别为78.1%~92.9%、80.3%~96.6%、90.6%~111.0%、91.9%~110.0%、88.1%~109.1%、78.1%~93.3%、75.2%~98.3%、77.4%~85.1%、83.1%~110.5%、79.3%~96.2%、82.9%~110.1%、80.1%~90.0%、78.6%~90.1%、77.6%~87.3%、75.6%~93.2%、69.8%~83.1%、70.1%~80.0%、73.3%~85.6%和68.8%~83.9%。饲料中CTC、DOX、OTC和TC的加标回收率分别为71.2%~90.3%、68.3%~83.2%、75.3%~95.2%和69.6%~82.6%。检测结果的相对标准偏差(RSD)均小于15.0%。

1.5 猪场抗生素使用现状

调查监测前1个月内猪场抗生素使用情况,2017年7月采用肌注使用ENR、SDZ和SM2,通过饲料使用CTC、OTC和TC;2017年12月采用肌注使用CIP、ENR、SM2和SMM,通过饮水使用DOX,通过饲料使用CTC、OTC和TC;2018年6月采用肌注使用CIP、ENR、SDZ、SM2、SMM和SMZ,通过饮水使用ETM,通过饲料使用CTC、DOX、OTC和TC;2018年11月采用肌注使用SM2,通过饮水使用ETM和OTC,通过饲料使用TC、DOX和TC。该猪场采用自繁自养型养殖模式,有各生育期、不同猪龄的猪,同时段既有猪处于用药期,也有猪处于休药期。

1.6 去除率及日排放量

抗生素去除率(R)计算公式如下:

$$R = \frac{C_{i(\text{Front})} - C_{i(\text{After})}}{C_{i(\text{Front})}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为某处理设备(工艺)抗生素去除率,%; $C_{i(\text{Front})}$ 为进入某处理设备(工艺)前水中第*i*种(类)抗生素浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{i(\text{After})}$ 为该设备(工艺)排水中第*i*种(类)抗生素浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

抗生素日排放量(W_i)和单头猪抗生素日排放量(W_{si})计算公式如下:

$$W_i = C_{i(\text{Aeration})} \times Q \quad (2)$$

$$W_{si} = \frac{W_i}{\text{Amount}} \quad (3)$$

式中: W_i 为第*i*种(类)抗生素日排放量, $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$; W_{si} 为单头猪第*i*种(类)抗生素日排放量 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{pig}^{-1}$; $C_{i(\text{Aeration})}$ 为曝气池排水中第*i*种(类)抗生素浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Q 为曝气池日排水量, $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$; Amount 为生猪存栏量,头。

1.7 风险评估方法

养猪场原水依次经沼气池和曝气池处理后部分进入农田,部分进入鱼塘。按欧盟的技术指导文件中关于环境风险评价的方法^[15],本文对曝气池排水和鱼塘水采用生态风险商值(Risk quotient)评价抗生素的生态风险。计算公式如下:

$$\text{RQ} = \text{MEC}/\text{PNEC} \quad (4)$$

$$\text{PNEC} = \text{LC}_{50}(\text{EC}_{50})/\text{AF} \quad (5)$$

式中: RQ 为风险商值; MEC 为抗生素的测定浓度; PNEC 为预测的无效浓度; LC_{50} 为最低效应浓度, EC_{50} 为半效应浓度,毒性数据可通过EPA ECTOX数据库查询获得; AF 为评估因子,其数值根据欧盟的技术指导文件(TGD)中生物毒性数据情况选取,急性毒性数据 AF 取值1 000,慢性毒性数据满足一个营养级时 AF 取100,慢性毒性数据满足两个营养级时 AF 取50,慢性毒性数据满足3个营养级时 AF 取10,综合考虑后 AF 取值1 000。

按照Hernando等^[16]提出的 RQ 分类方法表征生态风险等级,共分为3个环境风险等级: $0.01 \leq \text{RQ} < 0.1$ 时,为低环境风险; $0.1 \leq \text{RQ} < 1$ 时,为中等环境风险; $\text{RQ} \geq 1$ 时,为高环境风险。

2 结果与讨论

2.1 饲料中抗生素的种类及含量

猪饲料中仅检出CTC、DOX、OTC和TC 4种抗生素,均为TCs抗生素,浓度为1 867~181 050 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表1)。

表1 饲料中抗生素含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 1 Antibiotics content in pig feed($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

抗生素 Antibiotics	2017年夏 Summer of 2017	2018年夏 Summer of 2018	2018年冬 Winter of 2018
CTC	55	1 590	126 000
DOX	ND	330	53 100
OTC	1 710	22 100	ND
TC	102	108	1 950
ΣTCs	1 867	24 128	181 050

注:ND表示未检出。下同。

Note: ND indicates that the detection result is less than the detection limit. The same below.

DOX在2017年夏样品中未检出,OTC在2018年冬样品中未检出。监测期间猪饲料中添加抗生素种类有所差异,其中2017年夏和2018年夏饲料样品中均以OTC为主,占总抗生素的91.6%,2018年冬饲料中CTC占比较高,为69.6%。OTC和CTC是猪饲料中主要添加抗生素,与这两种抗生素的使用成本较低有关。

2.2 废水中抗生素浓度特征

19种抗生素中,在猪场原水、沼液、曝气池排水和鱼塘水中均未检出TYL、NFX、SCP、SDM、SGN、SMD和ST等7种,检出的12种抗生素情况见表2。MAs浓度相对较低,在原水中未检出,沼液、曝气池排水平均浓度在0.01~0.02 μg·L⁻¹之间。QLs、SAs和TCs浓度大小依次均为原水>沼液>曝气池排水>鱼

表2 猪场水环境中12种抗生素的浓度及检出率

Table 2 Concentrations of 12 selected antibiotics in the large-scale piggery wastewater and slurry

抗生素 Antibiotics		原水 Raw wastewater				沼液 Biogas slurry			
		检出率 Detection rate/%	最小浓度 Minimum concentration/ (μg·L ⁻¹)	最大浓度 Maximum concentration/ (μg·L ⁻¹)	平均浓度 Average concentration/ (μg·L ⁻¹)	检出率 Detection rate/%	最小浓度 Minimum concentration/ (μg·L ⁻¹)	最大浓度 Maximum concentration/ (μg·L ⁻¹)	平均浓度 Average concentration/ (μg·L ⁻¹)
MAs	ETM	0	ND	ND	ND	50	ND	0.03	0.02
QLs	CIP	50	ND	1 200.00	300.46	50	ND	0.31	0.13
	ENR	75	ND	5 960.00	1 490.77	75	ND	575.00	143.96
	OFX	50	ND	0.45	0.18	25	ND	0.55	0.14
	Σ QLs		0.25	7 160.00	1 791.41		0.77	575.00	144.23
SAs	SDZ	50	ND	1.30	0.36	75	ND	5.23	1.64
	SM2	100	0.28	674.00	168.77	100	11.60	214.00	72.65
	SMM	50	ND	15 900.00	3 975.15	75	ND	282.00	71.83
	SMZ	0	ND	ND	ND	25	ND	0.13	0.03
	Σ SAs		0.28	16 574.00	4 144.28		12.84	496.00	146.16
TCs	CTC	100	4.41	15 900.00	3 983.42	50	ND	811.00	202.84
	DOX	75	ND	595.00	199.83	75	ND	1 030.00	266.35
	OTC	100	10.8	78 100.00	19 555.70	100	22.20	98 400.00	24 634.03
	TC	100	1.45	74 600.00	18 654.86	100	3.85	37 300.00	9 328.09
	Σ TCs		60.29	169 195.00	42 393.81		26.49	137 541.00	34 431.30
抗生素 Antibiotics		曝气池排水 Aeration tank drainage				鱼塘水 Fish pond water			
		检出率 Detection rate/%	最小浓度 Minimum concentration/ (μg·L ⁻¹)	最大浓度 Maximum concentration/ (μg·L ⁻¹)	平均浓度 Average concentration/ (μg·L ⁻¹)	检出率 Detection rate/%	最小浓度 Minimum concentration/ (μg·L ⁻¹)	最大浓度 Maximum concentration/ (μg·L ⁻¹)	平均浓度 Average concentration/ (μg·L ⁻¹)
MAs	ETM	50	ND	0.02	0.01	50	ND	0.02	0.01
QLs	CIP	25	ND	0.08	0.02	0	ND	ND	ND
	ENR	50	ND	0.20	0.08	0	ND	ND	ND
	OFX	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
	Σ QLs		ND	0.28	0.10		ND	ND	ND
SAs	SDZ	25	ND	0.20	0.05	100	0.09	0.38	0.24
	SM2	75	ND	41.60	16.59	100	0.34	1.05	0.70
	SMM	25	ND	18.40	4.60	100	0.33	3.38	1.86
	SMZ	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
	Σ SAs		0.24	43.10	21.24		1.05	4.52	2.79
TCs	CTC	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
	DOX	50	ND	0.71	0.27	50	ND	0.21	0.11
	OTC	100	1.40	1 520.00	381.56	50	ND	0.90	0.45
	TC	75	ND	24.20	6.19	50	ND	0.06	0.03
	Σ TCs		2.21	1 544.20	388.02		0.27	0.90	0.59

塘水,在原水、沼液和曝气池排水中QLs浓度分别为1 791.41、144.23 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,SAs的浓度分别为4 144.28、146.16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和21.24 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,TCs的浓度分别为42 393.81、34 431.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和388.02 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。TCs在原水、沼液和曝气池排水中分别占检出抗生素的87.7%、99.2%和94.8%,表明该养猪场废水中兽用抗生素污染以TCs为主。这与陈永山等^[17]的研究结果一致,主要是因为饲料抗生素添加是养猪场兽药利用的主要形式^[18],该养猪场在饲料中大量添加OTC和CTC,且添加的抗生素60%~90%通过原药形式代谢^[1-3]。鱼塘水中SAs浓度为2.79 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与国彬等^[19]对鱼塘水中SAs(2.82 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的研究结果基本相当。鱼塘水中TCs浓度为0.59 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,QLs未检出。

ETM在原水中未检出,在沼液、曝气池排水和鱼塘水中检出率均为50%,平均浓度分别为0.02、0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这可能是原水中含有ETM代谢产物,在生物处理过程中该代谢产物被转化为其母体化合物^[20]。该猪场养殖废水中的ETM通过饮水途径进入。

原水中CIP和OFX检出率为50%,ENR检出率为75%,ENR和CIP通过肌注经猪代谢后进入原水。经过处理设施(沼气池+曝气池)后的废水中CIP检出率为25%,ENR检出率为50%,OFX未检出;鱼塘水中CIP、OFX和ENR均未检出。ENR在原水、沼液和曝气池排水中浓度最高,分别占QLs的83.2%、99.8%和80.0%。CIP在原水、沼液和曝气池排水中浓度分别为300.46、0.13 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

原水中SDZ和SMM检出率为50%,SM2检出率为100%,其均通过肌注经猪代谢后进入原水。经过处理设施(沼气池+曝气池)后废水中SDZ和SMM检出率为25%,SM2检出率为75%;鱼塘水中SDZ、SM2和SMM检出率均为100%。原水中SMM浓度为3 975.15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,占SAs比例高达95.9%,与韩跃飞^[21]、杨钊等^[22]和周婧等^[23]的研究结果相似;鱼塘水中SMM浓度为1.86 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,占SAs的66.6%。沼液和曝气池排水中以SM2浓度最高,分别占SAs的49.7%和78.1%。SMZ仅在沼液中有检出,检出率为25%,浓度为0.03 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,可能因为原水中该抗生素浓度较低,且含有目标抗生素代谢物,通过厌氧处理后该代谢物部分转化为其母体^[22],从而被检出有关。

原水中DOX检出率为75%,CTC、OTC和TC检出率均为100%。2017年冬,DOX通过饮水途径进入原水,原水中DOX占TCs的0.3%;2018年冬,OTC通过

饮水途径进入原水,原水中OTC占TCs的4.5%;其他监测时段原水中CTC、DOX、OTC和TC通过饲料添加的途径进入原水,饲料是猪场废水中CTC、DOX、OTC和TC的主要来源。经过处理设施(沼气池+曝气池)后废水中CTC未检出,DOX、OTC和TC检出率分别为50%、100%和75%;鱼塘水中CTC未检出,DOX、OTC和TC检出率均为50%。OTC和DOX浓度均为沼液>原水>曝气池排水>鱼塘水,沼液中OTC和DOX浓度高于原水可能是因为原水中含有目标抗生素的代谢产物,在生物处理过程中代谢产物转化为其母体化合物被检出,这与杨钊等^[22]和Göbel等^[20]的研究结果相似。CTC和TC检出浓度均为原水>沼液>曝气池排水≥鱼塘水,CTC在曝气池排水和鱼塘水中未检出。TCs中OTC在原水、沼液、曝气池排水和鱼塘水占比分别为46.1%、71.5%、98.3%和99.8%,在养猪场废水和鱼塘水TCs中均以OTC的占比最高,这与陈永山等^[17]对浙江规模猪场,魏瑞城等^[24]对江苏规模猪场及陈乾等^[25]对天津规模化奶牛场的废水中抗生素污染特征的研究结果一致。这可能与OTC和CTC是该猪场饲料中主要的添加抗生素有关。

2.3 厌氧和好氧处理对抗生素的去除效果

沼气池是猪场废水处理过程中典型的厌氧处理设施,主要利用厌氧和兼性厌氧微生物在厌氧条件下对废水中的有机物进行生化降解;曝气池是猪场废水处理过程中最常使用的好氧处理设施,主要利用好氧和兼性厌氧微生物在有氧条件下氧化、降解废水中的有机污染物。该猪场沼气池和曝气池对养殖废水中抗生素去除率见图2。

曝气池对沼液ETM去除率为33.33%。沼气池对原水中CIP、ENR和OFX的去除率分别为99.96%、90.34%和21.43%,对QLs的平均去除率为91.95%。曝气池对沼液中CIP、ENR和OFX的去除率分别为84.62%、99.94%和100%,对QLs的平均去除率为99.93%。曝气池对沼液中QLs的去除率高于沼气池对原水的处理效率,这与周婧等^[23]的好氧处理阶段对QLs去除率高于厌氧处理阶段的结果一致。沼气池对原水中SDZ、SM2和SMM的去除率分别为-359.44%、56.95%和98.19%,对SAs的平均去除率为96.47%。沼气池对SDZ的去除率为负值,与杨钊等^[22]厌氧发酵池对SDZ去除出现负迁移现象的研究结果一致,这可能是SDZ的乙酰化代谢物在生物处理过程中发生生物转化的结果^[20]。曝气池对沼液中SDZ、SM2、SMM和SMZ的去除率分别为96.96%、

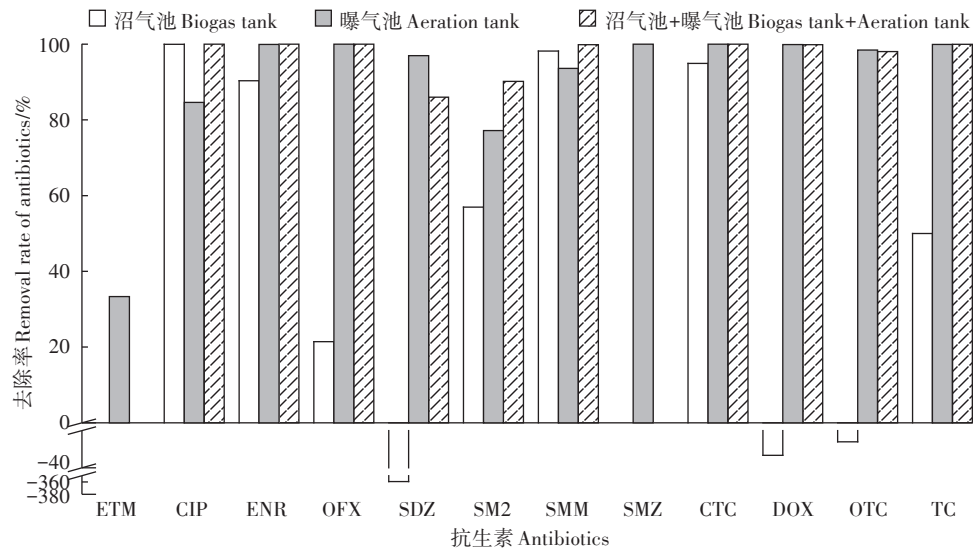


图2 猪场沼气池和曝气池对废水中抗生素的去除率

Figure 2 Removal rate of antibiotics from wastewater by biogas tank and aeration tank in the piggery

77.17%、93.6%和100%，对沼液中SAs的平均去除率为85.47%。沼气池对SAs的去除率高于曝气池，这可能与废水中SAs以SMM占比高，且SMM分子结构中存在氮原子和硫原子，在厌氧条件下易于生物降解有关^[26-27]。沼气池对原水中CTC、DOX、OTC和TC的去除率分别为94.91%、-33.29%、-25.97%和50.00%，对原水中TCs的平均去除率为18.78%。曝气池对经过沼气池处理的废水中CTC、DOX、OTC和TC的去除率分别为100%、99.90%、98.45%和99.93%，对沼液中TCs的平均去除率为98.87%。沼气池对TCs的去除率低于曝气池，好氧处理阶段对TCs的去除率高于厌氧处理阶段，这与周婧等^[23]和靳红梅等^[28]的研究结果一致。一般抗生素的生物降解依赖于氧分子的存在，曝气池处理废水过程中，由于氧分子增加，抗生素可能发生水解、光解和微生物降解等一种或者多种降解反应^[29]。

猪场废水处理系统(沼气池+曝气池)对原水中CIP、ENR和OFX的去除率分别为99.99%、99.99%和100%，对原水中QLs的平均去除率为99.99%。沼气池+曝气池对原水中SDZ、SM2和SMM去除率分别为86.01%、90.17%和99.88%，对原水中SAs的平均去除率为99.49%。沼气池+曝气池对原水中CTC、DOX、OTC和TC的去除率分别为100%、99.86%、98.05%和99.97%，对原水中TCs的平均去除率为99.08%。

综上所述，沼气池对QLs、SAs和TCs的平均去除率分别为91.95%、96.47%和18.78%，曝气池的平均去除率则分别为99.93%、85.47%和98.87%。而沼气

池+曝气池组合对原水中QLs、SAs和TCs的平均去除率分别达到99.99%、99.49%和99.08%，去除效果均优于单项处理设施。由此可见，厌氧与好氧处理可对不同类型抗生素提供适于其降解的条件和环境，组合使用能够提升废水中抗生素的综合去除效果^[23]。

2.4 抗生素排放量

经曝气池处理后的废水通过水产养殖和农田灌溉进入水体和土壤环境，对周边环境造成影响。该猪场通过曝气池排水排放抗生素的量见表3。

表3 猪场通过废水向环境排放抗生素的量

Table 3 Amount of antibiotics discharged into the environment by piggery wastewater

抗生素 Antibiotics		日排放量 Daily emissions/(mg·d ⁻¹)			单头猪日均排放量 Daily emissions per pig/(μg·d ⁻¹ ·pig ⁻¹)
		最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	
MAs	ETM	0	1.12	0.53	0.03
QLs	CIP	0	3.99	1.00	0.05
	ENR	0	9.98	4.17	0.20
	Σ QLs	0	13.97	5.17	0.25
SAs	SDZ	0	9.98	2.50	0.12
	SM2	0	1 963.52	836.56	39.84
	SMM	0	1 028.56	257.14	12.24
	Σ SAs	0	2 409.29	1 096.20	52.20
TCs	DOX	0	35.43	14.17	0.67
	OTC	69.86	70 528.00	17 712.30	843.44
	TC	0	1 122.88	287.79	13.70
	Σ TCs	104.31	71 650.90	18 014.25	857.82
Σ Antibiotics		148.21	71 650.90	19 116.15	910.29

体抗生素平均在0.53~17 712.30 mg·d⁻¹之间,抗生素总排放量为19 116.15 mg·d⁻¹,单头猪抗生素总排放量为910.29 μg·d⁻¹·pig⁻¹。单头猪的4类抗生素日均排放量大小依次 TCs、SAs、QLs 和 MAs,分别为857.82、52.20、0.25 μg·d⁻¹·pig⁻¹和0.03 μg·d⁻¹·pig⁻¹。猪场废水向环境排放的抗生素以TCs最大,单体抗生素以OTC最大,占单头猪抗生素总排放量的92.7%,这与魏瑞成等^[24]的研究结果相一致。抗生素的排放主要与养猪规模、饲养方式、抗生素使用^[10]和加工工艺效果有关。饲料又是该规模养猪场养殖废水中抗生素的主要来源。

2.5 曝气池排水及鱼塘水抗生素的风险评估

该猪场原水虽经处理,但处理后废水中仍然含有相当浓度的抗生素,残留的抗生素通过农田灌溉和水产养殖等进入环境中,从而对排放环境中的生物造成潜在的危害。风险商值法常用于药物的生态风险评估,本文用此法评估猪场曝气池排水和鱼塘水中抗生素对环境的生态风险。曝气池排水和鱼塘水中残留抗生素的PENC和EC₅₀见表4,风险商值见图3和图4。

猪场曝气池排水中CIP的RQ处于低风险,ETM、SDZ、SMM和DOX处于中等风险,ENR、SM2、OTC和TC处于高风险,其中OTC和TC的RQ分别高达366.9和68.8,说明猪场原水经厌氧和好气设施处理后的废水中抗生素对环境仍有较高的生态风险。这与陈乾等^[25]研究规模奶牛场的处理废水有较高生态风险的结论基本一致。鱼塘水中ETM、SM2、SMM、DOX、OTC和TC处于中等风险,SDZ处于高风险。曝气池排水用于农田灌溉会导致抗生素大量进入农田,造成土壤抗生素污染,进而被农作物吸收积累^[30],而在抗生素高风险的水中从事水产养殖,会对环境及水生动物、植物造成一定伤害^[31],且最终通过食物链影响人类健康。本研究结果表明养猪场经处理的废水用于灌溉和养殖时均存在抗生素生态风险,但对于食物链的具体风险性评价还有待于进一步的研究。

3 结论

(1) MAs在原水中未检出,在不同处理阶段平均浓度在0.01~0.02 μg·L⁻¹之间。QLs、SAs和TCs浓度均为原水>沼液>曝气池排水>鱼塘水。原水、沼液和曝气池排水中抗生素均以TCs为主,占检出抗生素的87.7%~99.2%,鱼塘水中SAs占比最高为70.4%。

(2) 沼气池对原水中QLs和SAs的去除率高于曝气池对沼液的去除率,对TCs的去除率低于曝气池。

表4 曝气池排水和鱼塘水中残留抗生素的半效应浓度和无效应浓度

Table 4 Half effect concentration and ineffective concentration of 12 antibiotics

抗生素 Antibiotics	登记号 CAS	半最大效应浓度 EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	无效应浓度 PENC/(μg·L ⁻¹)
MAs	ETM	114-07-8	0.022
QLs	CIP	85721-33-1	1.1
	ENR	93106-60-6	0.049
	OFX	82419-36-1	0.021
SAs	SDZ	68-35-9	0.11
	SM2	57-68-1	1.27
	SMM	1220-83-3	5.9*
	SMZ	723-46-6	0.039 5
TCs	CTC	57-62-5	0.219
	DOX	564-25-0	0.316
	OTC	79-57-2	1.04
	TC	60-54-8	0.09

注:EC₅₀数据来源于EPA ECTOX数据库;*采用Huang等^[27]的数据。

Note: Data of EC₅₀ are from database of EPA ECTOX. * The data are from Huang^[27].

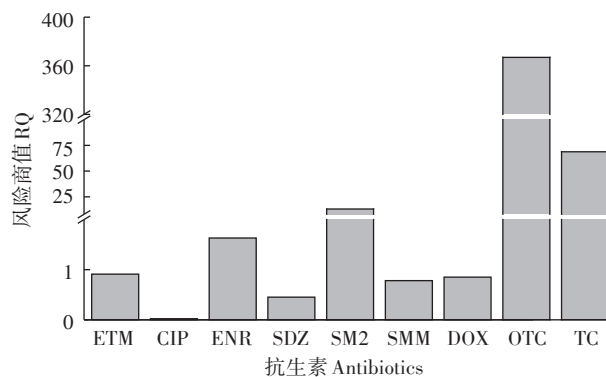


图3 猪场曝气池排水中抗生素残留风险商值

Figure 3 RQ of the antibiotic residues in the effluent of aeration tank in the piggery

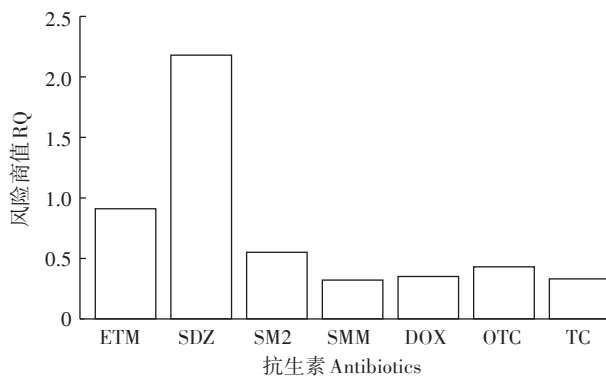


图4 猪场鱼塘水中抗生素残留风险商值

Figure 4 RQ of the antibiotic residues in fish pond water of the piggery

(3)该规模化养猪场通过废水排放的抗生素量为 $910.29 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{pig}^{-1}$, 4类抗生素日均排放量大小依次为 TCs、SAs、QLs 和 MAs, 单体抗生素排放量在 $0.03 \sim 843.44 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{pig}^{-1}$ 之间, 排放量由大到小依次为 OTC、SM2、TC、SMM、DOX、ENR、SDZ、CIP 和 ETM, 其中 OTC 占抗生素总排放量的 92.7%。

(4)ENR、SM2、OTC 和 TC 为曝气池排水中的高风险污染物, ETM、SDZ、SMM 和 DOX 为中等风险, CIP 为低风险污染物。接纳经处理的部分废水的鱼塘水中 SDZ 为高风险污染物, ETM、SM2、SMM、DOX、OTC 和 TC 为中等风险污染物。规模化养猪场经处理后废水和接纳部分废水的鱼塘水中抗生素对环境仍有较高的生态风险。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Massé D I, Saady N M, Gilbert Y. Potential of biological processes to eliminate antibiotics in livestock manure: An overview[J]. *Animals*, 2014, 4(2): 146–163.
- [3] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772–6782.
- [4] Tasho R P, Cho J Y. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 366–376.
- [5] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(9): 913–920.
- [6] 魏瑞成, 包红朵, 郑勤, 等. 粪源抗生素金霉素和喹乙醇在养殖水体中的残留及对锦鲤的生态毒理效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(9): 1800–1805. WEI Rui-cheng, BAO Hong-duo, ZHENG Qin, et al. Chlortetracycline and olaquinox residues of manure-derived antibiotics in the aquatic water and their ecotoxicological effects on Koi Carp[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9): 1800–1805.
- [7] Li W H, Shi Y L, Gao L H, et al. Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 445/446: 306–313.
- [8] Wu N, Qiao M, Zhan B, et al. Abundance and diversity of tetracycline resistance genes in soils adjacent to representative swine feedlots in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(18): 6933–6939.
- [9] 王娜, 王咎畅, 郭欣妍, 等. 兽药抗生素环境风险控制管理政策探析[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(7): 586–591. WANG Na, WANG Zan-chang, GUO Xin-yan, et al. Management policies for control of environmental risks of veterinary antibiotics[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(7): 586–591.
- [10] Zhang M, Liu Y S, Zhao J L, et al. Occurrence, fate and mass loadings of antibiotics in two swine wastewater treatment systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 1421–1431.
- [11] Wang R, Feng F, Chai Y F, et al. Screening and quantitation of residual antibiotics in two different swine wastewater treatment systems during warm and cold seasons[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660: 1542–1554.
- [12] 郭欣妍, 王娜, 郝利君, 等. 超高效液相色谱/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.
- [13] 柴玉峰, 冯玉启, 张玉秀, 等. 猪场废水中 24 种抗生素同时检测方法优化[J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2147–2154. CHAI Yu-feng, FENG Yu-qi, ZHANG Yu-xiu, et al. Optimization of an analytical method for the simultaneous determination of 24 antibiotics in swine wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2147–2154.
- [14] 罗辉泰, 黄晓兰, 吴惠勤, 等. 分散固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法快速测定饲料中 87 种药物残留[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(9): 979–985. LUO Hui-tai, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin, et al. Dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry for rapid determination of 87 kinds of drug residues in feeding stuffs[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(9): 979–985.
- [15] European Chemicals Bureau. Technical guidance document on risk assessment[R]. European Communities: European Commission Joint Research Center, 2003: 93–101.
- [16] Hernando M D, Mezcu M, Fernández-Alba A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 334–342.
- [17] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2205–2212. CHEN Yong-shan, ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, et al. A preliminary study on the occurrence and dissipation of antibiotics in swine wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(11): 2205–2212.
- [18] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 725–759.
- [19] 国彬, 姚丽贤, 刘忠珍, 等. 广州市兽用抗生素的环境残留研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(5): 938–945. GUO Bin, YAO Li-xian, LIU Zhong-zhen, et al. Environmental residues of veterinary antibiotics in Guangzhou City, China[J]. *Journal of Agro-Environment*

- Science, 2011, 30(5):938-945.
- [20] Göbel A, Thomsen A, Mcardell C S, et al. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(11):3981-3989.
- [21] 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, 2019:73-74. HAN Yue-fei. Research on treatment technology of antibiotics in swine wastewater[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2019:73-74.
- [22] 杨钊, 李江, 向福亮, 等. 贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果[J]. 环境科学, 2020, 41(5):2320-2328. YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, et al. Pollution characteristics and removal effects of antibiotics in wastewater from a large-scale pig farms in Guizhou[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5):2320-2328.
- [23] 周婧, 支苏丽, 宫祥静, 等. 三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2):430-438. ZHOU Jing, ZHI Su-li, GONG Xiang-jing, et al. The removal effect of three classes of antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2):430-438.
- [24] 魏瑞成, 葛峰, 陈明, 等. 江苏省畜禽养殖场水环境中四环类抗生素污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6):1205-1210. WEI Rui-cheng, GE Feng, CHEN Ming, et al. Pollution of tetracyclines from livestock and poultry farms in aquatic environment in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6):1205-1210.
- [25] 陈乾, 赵润, 牟美睿, 等. 天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(11):5015-5023. CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, et al. Treatment effect and ecological risk assessment of typical antibiotics in wastewater from 12 large-scale dairy farms in Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11):5015-5023.
- [26] Mitchell S M, Ullman J L, Teel A L, et al. The effects of the antibiotics ampicillin, florfenicol, sulfamethazine, and tylosin on biogas production and their degradation efficiency during anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149(10):244-252.
- [27] Huang D J, Hou J H, Kuo T F, et al. Toxicity of the veterinary sulfonamide antibiotic sulfamonomethoxine to five aquatic organisms[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2014, 38(3):874-880.
- [28] 靳红梅, 黄红英, 管永祥, 等. 规模化猪场废水处理过程中四环素类和磺胺类抗生素的降解特征[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(6):978-985. JIN Hong-mei, HUANG Hong-ying, GUAN Yong-xiang, et al. Characteristics of degradation tetracyclines and sulfonamides during wastewater treating processes in an intensive swine farm[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016, 32(6):978-985.
- [29] 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 & Technology*, 2009, 43(7):2569-2574.
- [30] 李彦文, 张艳, 莫测辉, 等. 广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究[J]. 环境科学, 2010, 31(10):2445-2449. LI Yan-wen, ZHANG Yan, MO Ce-hui, et al. Preliminary study on occurrence and health risk assessment of quinolone antibiotics in vegetables from Guangzhou, China[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10):2445-2449.
- [31] Harrison E M, Paterson G K, Holden M T G, et al. Whole genome sequencing identifies zoonotic transmission of MRSA isolates with the novel *mecA* homologue *mecC*[J]. *EMBO Molecular Medicine*, 2013, 5(4):509-515.