

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.

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^{1,2}, 支苏丽², 宫祥静³, 杨凤霞², 谷艳茹^{1,2}, 丁飞飞², 张克强^{1,2*}

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 天津市静海区动物疫病预防控制中心, 天津 301600)

摘 要: 为了解规模化养猪场中废水处理工艺对抗生素的去除效果, 选取了天津两家典型规模化猪场, 采集各个处理单元出水, 分析三类典型兽用抗生素(磺胺类SAs、喹诺酮类FQs和四环素类TCs)在不同处理工艺水相中的分布迁移(生猪养殖场F1工艺: 原水-暂存池-固液分离后-CSTR/UASB-初沉池-A池-O池-二沉池; 生猪养殖场F2工艺: 原水-三级沉淀池-固液分离后-折流厌氧池-好氧曝气池-植物塘), 并比较了养殖场进、出水中抗生素总承载量情况。研究结果表明: 各抗生素残留浓度在不同处理单元中残留规律差异较大, F1养殖场废水共检测出10种抗生素, 原水中磺胺二甲嘧啶(SMN)残留浓度最高为45.78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 不同种类抗生素总去除率范围为53.32%~99.33%, 对于F1处理工艺, UASB单元对SAs、TCs去除效果最好, O池对FQs的去除效果较好, 抗生素在进出水中总承载量分别为9 854.43 $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和1 214.49 $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$; F2养殖场废水中共检测出5种抗生素, 原水中恩诺沙星(ENR)残留浓度最高为8.86 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 不同种类抗生素总去除率范围为6.95%~78.80%, 其中三级沉淀池对SAs、FQs处理效果较好, 植物塘对TCs去除效果较好, 抗生素在进出水中总承载量分别为2 014.90 $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和1 527.96 $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。总之, F1工艺对抗生素去除效果较为明显, 且厌氧、好氧处理单元对F1和F2养殖场废水中抗生素去除相对有效, 因此建议猪场废水工艺中采用厌氧和好氧工艺交替处理对水相中抗生素进行去除。

关键词: 抗生素; 生猪养殖场; 废水处理; 水相去除率; 水相承载量

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)02-0430-09 doi:10.11654/jaes.2018-1092

The removal effect of three classes of antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems

ZHOU Jing^{1,2}, ZHI Su-li², GONG Xiang-jing³, YANG Feng-xia², GU Yan-ru^{1,2}, DING Fei-fei², ZHANG Ke-qiang^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Jinghai Animal Disease Prevention and Control Center, Tianjin 301600, China)

Abstract: To understand the antibiotic removal effect in the wastewater treatment process of large-scale swine farms, three kinds of typical veterinary antibiotics[sulfonamides (SAs), quinolones (FQs), and tetracyclines (TCs)] in the effluent of each processing unit from two typical large-scale swine farms in Tianjin, China were analyzed. The distribution and total mass loading of these antibiotics were also investigated in the two selected farms. The results showed that the residual concentrations of the antibiotics were different in the various treatment units. Ten kinds of antibiotics were detected in the F1 swine farm. The highest concentration of sulfadimidine (SMN) was 45.78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the total aqueous removal rates of antibiotics varied from 53.32% to 99.33%. The aqueous removal rates of SAs and TCs were highest in

收稿日期: 2018-08-24 录用日期: 2018-11-09

作者简介: 周 婧(1994—), 女, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 从事农业废弃物资源化处理与利用研究。E-mail: zhoujing0459@163.com

*通信作者: 张克强 E-mail: kqzhang68@126.com

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2018-jbkyywf-zsl); 国家自然科学基金青年基金项目(41807474, 41807399); 国家重点研发计划课题(2016YFD0501407)

Project supported: Special Fund for Scientific Research on Public Causes(2018-jbkyywf-zsl); The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41807474, 41807399); The National Key Research and Development Program of China(2016YFD0501407)

the Up-flow Anaerobic Sludge Bed(UASB), and the aqueous removal rates of FQs were highest in the O pool. The aqueous mass loading of influent and effluent in F1 was $9\,854.43\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ and $1\,214.49\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectively. Five kinds of antibiotics were detected in the F2 swine farm. The highest concentration of enrofloxacin(ENR) was $8.86\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the total aqueous removal rates of antibiotics varied from -6.95% to 78.80% . The aqueous removal rates of SAs and FQs were highest in the tertiary sedimentation pool, and the aqueous removal rates of TCs were highest in the plant pond. The aqueous mass loading of influent and effluent in F2 was $2\,014.90\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ and $1\,527.96\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectively. The F1 process could clearly remove antibiotics, and antibiotics in F1 and F2 were effectively removed in the anaerobic and oxic phases. Therefore, the alternate treatment of anaerobic and aerobic processes is recommended as the most effective way to remove antibiotics in the aqueous phase.

Keywords: antibiotics; swine farm; wastewater treatment; aqueous removal rates; aqueous mass loading

抗生素被广泛用于治疗、阻止、预防动物疾病以及促进动物生长。据估计2013年中国抗生素使用量达到162 000 t,其中52%为兽用^[1],而在美国,每年抗生素使用量大概是22 700 t,约50%用于动物,其中大约11 200 t被用于非治疗目的,即用于促进猪、家禽和牛的生长^[2]。大部分抗生素施用到动物体内后不能被完全吸收和代谢,且某些抗生素的代谢产物在环境中又可恢复到原药状态。有报道^[3]称,约30%~90%的抗生素以原药形式随粪便及尿液排出体外,因此,在畜禽养殖场废水和动物粪便中普遍存在抗生素残留^[4-6],这些含有抗生素的废水和粪便经过处理或简单储存后,被施用到农田里,进而造成土壤的抗生素污染,最终诱导土壤环境中产生抗生素耐药基因。随着国家对种养结合理念的提倡,为了减少兽用抗生素对周围接纳环境的影响,研究规模化猪场中抗生素的分布、迁移以及消减规律已成为环境科学的热点问题。

目前的研究中,很多学者都在养殖场及其周围环境中检测出了高浓度的抗生素,卫丹等^[7]在规模化养猪场沼液中检测出磺胺类和四环素类抗生素,其总浓度范围在 $10.1\sim1090\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;Luo等^[8]在养猪场及养鱼塘中检测出8种抗生素,其总浓度范围在 $0.12\sim47\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;闰幸等^[9]在养猪区域的河道中检测到抗生素的浓度范围在 $65.6\sim467.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,高于Luo等^[8]调查海河流域中抗生素的浓度;Kim等^[10]研究发现,在畜禽养殖业集中的区域,四环素类及磺胺类抗生素检出的概率高于其他区域。

随着畜禽养殖业的发展,越来越多的规模化猪场建立了比较完善的废水处理工艺,以减少废水直接排放对环境的影响。然而,目前对于抗生素在处理工艺环节的分布去除情况鲜有报道,因此本文以天津市为研究区域,选择两种具有不同废水处理工艺的规模化猪场作为采样点。分析了两种不同工艺下三类典型抗生素(磺胺类、喹诺酮类、四环素类)的分布及含量

情况,以及工艺对抗生素的去除效果,并且估算了这两家猪场进出水中抗生素的日承载量,为比较抗生素在不同猪场废水处理工艺中的去除效果提供数据支撑,并为天津市养殖场周边环境进行风险评估提供科学依据。

1 研究对象与方法

1.1 采样点的选择

天津市宁河区位于天津市区的东北部,因其有丰富的自然资源,而成为典型的华北农业畜牧业生产区。本文选择该区两家不同规模化猪场作为采样对象,这两家养殖场均具备完善的猪场废水处理设备,且不设污水排放口,污水经过处理后用于场内农田灌溉,舍内具有规范的生产记录,属于种养结合的规模化猪场。两家猪场处理工艺如图1和图2所示。

生猪养殖场1(F1)属民营企业,占地 11.3 hm^2 ,是一家年出栏量10 000余头的智能化猪场,该公司已形成种植、养殖、屠宰、加工销售一体化的产业链。F1内粪便采取干清粪方式堆放在堆粪棚中,猪舍内废水(尿液及冲舍水)首先通过暗管排入到暂存池中,然后经过固液分离装置,分离出的粪渣以及一部分粪被作为CSTR工艺(Continuous stirred tank reactor)中厌氧发酵的原料,固液分离后的废水与经过CSTR工艺后排出的部分含少量粪便的发酵液同时进入到UASB工艺(Up-flow anaerobic sludge bed)中进行二次厌氧发酵,废水经过二次发酵后随即进入到初沉池中进行沉淀,然后进行A-O工艺,O池的出水进入二沉池中进行沉淀,经过处理后的废水进入到生态沟中进行深度净化,处理过的水进行农田灌溉以及稻蟹混养,场内每天产生的废水量为 66 m^3 。

生猪养殖场2(F2)属民营企业,占地 6.7 hm^2 ,年出栏量14 000头。F2中粪便也是采取干清粪的方式堆放在堆粪棚中,废水经暗管过多级沉淀池后,通过

固液分离装置将粪渣和废水分离开,粪渣被送往堆粪棚中,废水则被排入UASB工艺中进行厌氧发酵,发酵后的沼液又经过折流氧化沟,氧化沟内有大量的活性污泥,在微生物的作用下,水中有机物被吸收分解,以达到去除的目的,废水随即进入到好氧曝气池内,池内设有曝气装置及组合填料,经过处理后的废水则进入到植物塘中,出水可直接用于场区内农业灌溉,F2场内每天产生废水量为150 m³。

1.2 取样及分析方法

1.2.1 取样方法

样品采集时间为2016年夏季,规模化养殖场的取样点如图1、图2。取样体积为500 mL,每个取样点设3个平行,送至实验室,0~4 ℃条件下储存,24 h内

处理。F1和F2的进、出水水质指标见表1。

1.2.2 仪器与分析方法

F1中原水、暂存池、固液分离、CSTR、UASB工艺、初沉池及A池取样体积为50 mL,O池及二沉池取样体积为100 mL;F2中原水、三级沉淀池、固液分离后及折流氧化沟取样体积为50 mL,好氧曝气池及植物塘取样体积为100 mL;各样品均设3个平行。采用固相萃取(Solid phase extraction, SPE)方法提取净化养殖废水中抗生素^[12],处理过程如下:废水经5000 r·min⁻¹离心10 min后,上清液过0.45 μm的纤维水相滤膜,用1 mol·L⁻¹盐酸调节废水pH值约为3.85,加入100 μL饱和Na₂EDTA溶液。过活化后的SPE柱,控制流速为3~5 mL·min⁻¹。之后用5 mL 5%超纯水、5

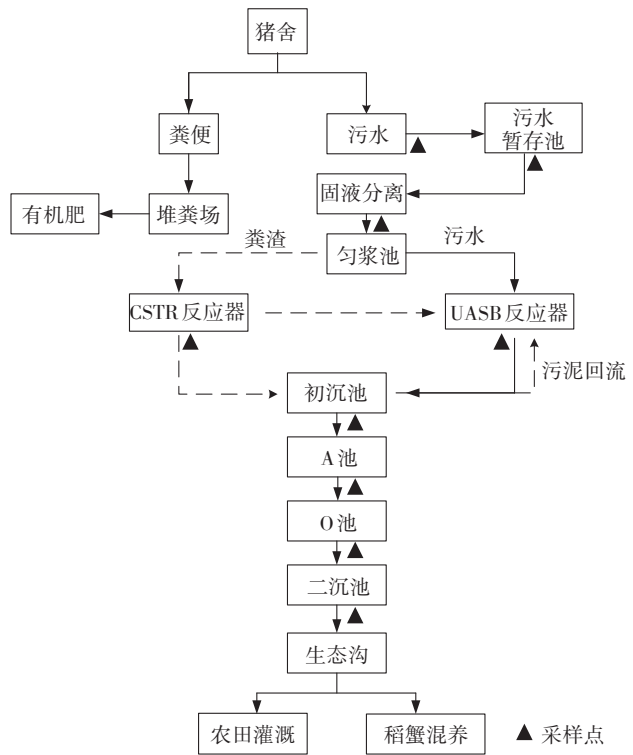


图1 F1生猪养殖场粪污治理工艺流程及取样点设置

Figure 1 Wastewater treatment process and sampling sites in F1 swine farm

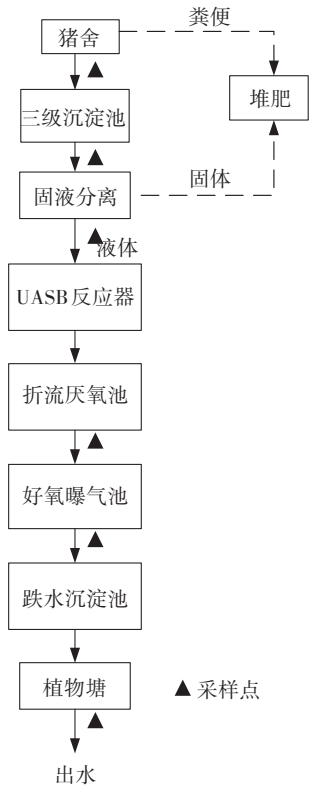


图2 F2生猪养殖场粪污治理工艺流程及取样点设置

Figure 2 Wastewater treatment process and sampling sites in F2 swine farm

表1 养殖场F1和F2的进出水水质指标

Table 1 Water quality parameters of F1 and F2 swine farms

处理单元 Unit	pH值 pH value	电导率 Electrical conductivity/ μS·cm ⁻¹	总固体含量 Total suspended solids/ mg·L ⁻¹	COD Chemical oxygen demand/mg·L ⁻¹	氨氮 NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	总氮 Total nitrogen/ mg·L ⁻¹	总磷 Total phosphorus/ mg·L ⁻¹
F1-进水	7.40	6548	1 345.81	500.20	1 948.44	706.58	143.91
F1-出水	7.82	3748	1 508.99	746.20	1 033.90	541.22	174.19
F2-进水	7.57	4113	1 461.35	565.80	1 286.19	626.26	113.63
F2-出水	9.50	1137	49.85	336.20	245.50	78.20	17.75

mL超纯水冲洗小柱,抽真空 30 min 以去除柱内残留的水分,最后用 4.5 mL 甲醇和 4.5 mL 50% 甲醇+50% 乙酸乙酯洗脱柱子,用氮气将收集洗脱液吹至近干,用 10% 甲醇定容至 1 mL,涡旋振荡 2~3 min,0.22 μm 膜过滤,待上机测试。

测定仪器采用 Agilent 1260 超高相液相色谱-Micromass[®] AB-API5000 质谱仪,配备色谱柱 Agilent eclipse plus C18(100 mm $\times$ 2.1 mm,1.8 μm)进行多种抗生素的分离测定^[12]。色谱条件:流动相为乙腈(A)和 0.1% 甲酸溶液(B),柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,流速 0.3 mL $\cdot$ min⁻¹;梯度洗脱条件:0~1 min,90% A;1~10 min,90%~80% A;10~20 min,80%~50% A;20~25 min,50% A;25~26 min,50%~90% A;26~35 min,90% A,进样量 10 μL 。质谱条件:电喷雾离子源 ESI,正离子扫描,雾化气、脱溶剂气、锥孔气为氮气,碰撞气为氩气,源温度和脱溶剂气温度分别为 90 $^{\circ}\text{C}$ 和 350 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂流速和锥孔气流速分别为 500 L $\cdot$ h⁻¹和 70 L $\cdot$ h⁻¹;毛细管电压为 4 kV。MRM 模式下所检测的抗生素定量和定性离子、碰撞能以及保留时间参考文献[12]。每个抗生素的回收率以及方法的检出限和定量限参考文献[12]。

方法所测定的抗生素种类有:SAAs 包括磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidine, SMN)、磺胺甲嘧啶(Sulfamerazine, SMZ)和磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMX);FQs 包括诺氟沙星(Norflaxacin, NOR)、环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)、恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)和氧氟沙星(Ofloxacin, OFX);TCs 包括四环素(Tetracycline, TC)、土霉素(Oxytetracycline, OTC)和金霉素(Chlorotetracycline, CTC)。

1.2.3 去除率的计算

去除率由下列公式进行计算^[13]:

$$A = \frac{(B_i - B_{i+1})}{B_i} \times 100\%$$

式中: A 为去除率,%; B_i 为第 i 处理单元抗生素浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; B_{i+1} 为第 i 单元的下一级单元中抗生素浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2.4 不同处理工艺中进出水抗生素的日承载量

日承载量计算公式为^[14]:

$$W_{\text{Influent}} = C_{\text{Influent}} \times Q_{\text{I}}$$

$$W_{\text{Effluent}} = C_{\text{Effluent}} \times Q_{\text{E}}$$

式中: W_{Influent} 和 W_{Effluent} 分别为进出水中每一种抗生素的日承载量, $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$; C_{Influent} 和 C_{Effluent} 分别为进出水中每一种抗生素的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_{I} 和 Q_{E} 分别为进出水的日流量, $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 进出水中抗生素的种类及含量水平

两种不同猪场废水处理工艺中进出水中抗生素种类及抗生素总浓度水平分别如图 3(a)和图 3(b)所示。由图 3(a)可看出, F1 养猪场废水处理工艺进水中, SAs 检测出 3 种, 即 SMN、SMX 和 SMZ, 浓度分别为 45.78、23.94 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; FQs 检测出 4 种, 即 NOR、CIP、OFX 和 ENR, 浓度分别为 0.09、0.11、4.93 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.77 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; TCs 检测出 3 种, 即 TC、OTC 和 CTC, 浓度分别为 2.83、36.88 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 33.81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。出水中仍可以检测出 SMN、SMX、SMZ、NOR、CIP、OFX、ENR、TC、OTC 和 CTC, 但浓度均有所降低, 出水浓度分别是 0.31、0.39、0.15、0.14、0.14、4.44、0.52、0.20、11.58 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.55 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 3(b)可看出, F2 中进水检测出 5 种抗生素(SAs 中的 SMN、SMZ, FQs 中的 CIP、ENR, TCs 中的 CTC), 浓度分别为 3.59、0.11、0.75、8.86、0.12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水中仍能检测出 SMN、SMZ、CIP、ENR 和 CTC, 浓度分别为 0.76、0.10、0.80、8.37 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于抗生素在养殖

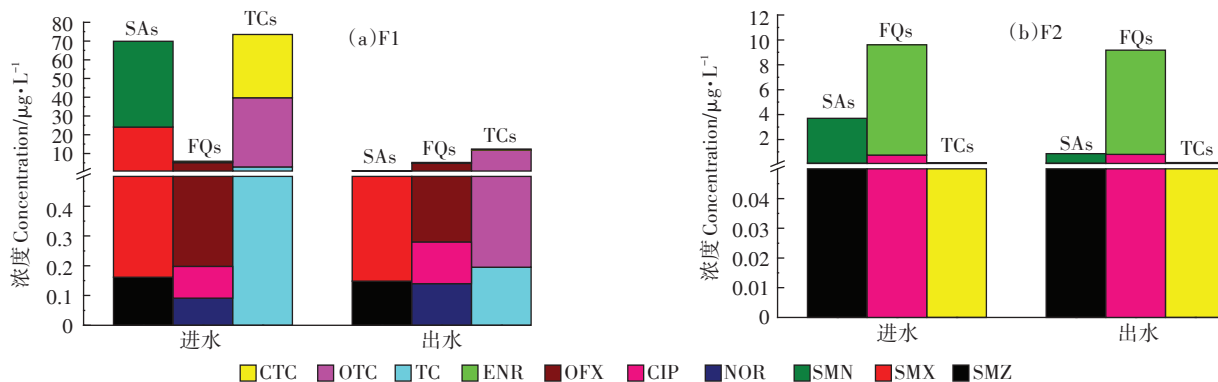


图3 不同处理工艺进出水抗生素的种类及含量水平

Figure 3 Types and levels of antibiotics in the influent and effluent from different treatment processes

场废水中残留水平的报道,不同研究者得出不同的结论。姜蕾等^[15]在长江三角洲地区的养猪场废水中检出磺胺甲噁唑(SM2)、磺胺对甲氧嘧啶(SME)、磺胺嘧啶(SDZ)、SMN和磺胺氯哒嗪(SMP)5种SAs($<5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),TC、OTC和强力霉素(DXC)3种TCs($0.05 \sim 100.75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。魏瑞成等^[16]在调研江苏省27个规模化养殖场排水口和周围环境水体共53个样品时,检测出OTC浓度范围为 $0.07 \sim 72.91 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CTC浓度范围为 $0.10 \sim 10.34 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和TC浓度范围为 $0.08 \sim 3.67 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Ben等^[17]研究北京市各个地区猪场废水含量时,指出顺义区OTC浓度为 $25\,360 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CTC浓度为 $4310 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,海淀区OTC浓度为 $6180 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CTC浓度为 $32\,670 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由图3可看出,F1抗生素的总浓度比F2高。虽然是相同畜种,但不同生猪养殖场的抗生素种类、残留浓度水平也不同,这可能是由不同的养殖场抗生素使用习惯造成的。例如,Zhang等^[14]在研究两个猪场中抗生素的分布规律时指出,两个猪场抗生素残留水平及种类不同。此外,不同的处理工艺对抗生素的去除能力也不同。下文主要针对检测出的SAs、FQs和TCs在不同单元的含量水平及去除效果进行分析。

2.2 养殖废水不同处理工艺对抗生素的消减作用

2.2.1 目标抗生素在各处理单元的残留规律

两种猪场废水处理工艺中不同处理单元内抗生素含量水平分别如图4(a)和图4(b)。由图可看出ENR和CIP是同时存在的,且变化趋势基本相同,其原因可能与ENR在动物体内代谢有关,ENR在猪体内代谢产物是CIP^[18],因此检测ENR的同时也要检测CIP。由图4(a)可以看出,F1生猪养殖场中的废水经过各个处理单元时,SAs、FQs和TCs总浓度整体呈下降-上升-下降的趋势。(1)对于SAs,其总浓度在CSTR工艺处达到最大值,SMN、SMX和SMZ浓度分别达到 96.33 、 $51.72 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。SAs在二沉池出水中降到最低,SMN、SMX和SMZ最低浓度分别为 0.31 、 $0.39 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(2)FQs在初沉池出水处达到最大值,NOR、CIP、OFX和ENR浓度分别为 0.08 、 0.10 、 $8.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.31 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(3)TCs在各处理单元中的残留水平均低于原水中残留水平。总体而言,FQs和TCs都在UASB工艺中浓度达到最小,NOR、CIP、OFX、ENR、TC、OTC和CTC浓度分别降低到 $<\text{LOD}$ 、 0.05 、 2.33 、 0.15 、 0.11 、 $0.88 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.18 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,由此可见,不同抗生素种类在各处理单元呈

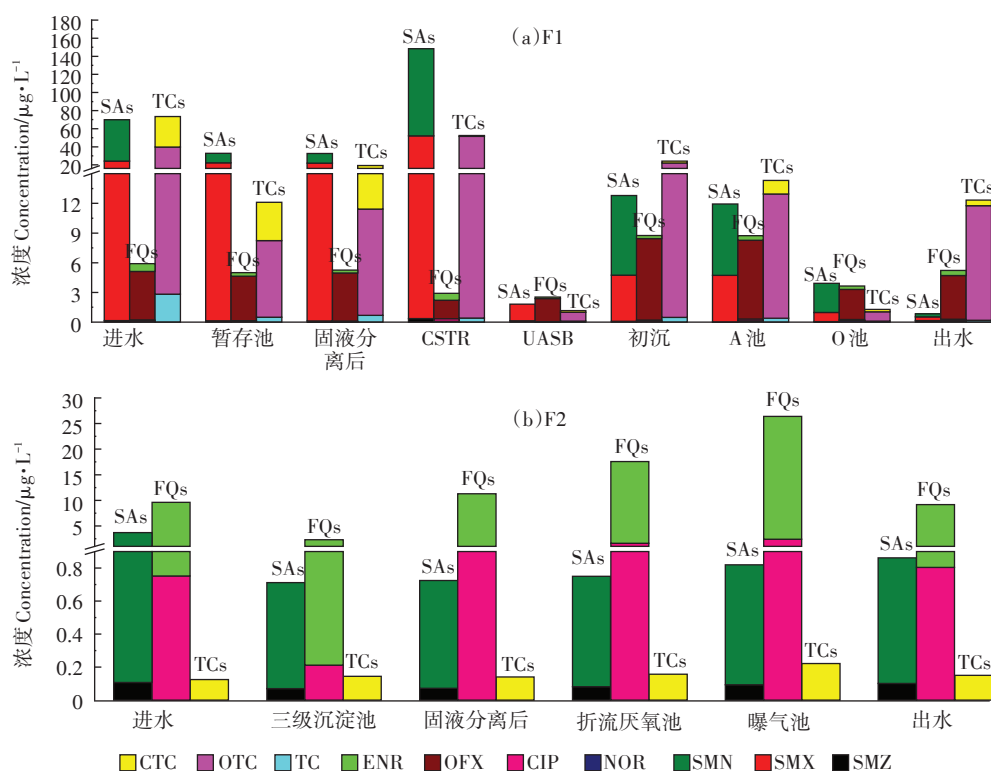


图4 不同处理单元水相中抗生素的含量水平

Figure 4 Concentration of antibiotics in the aqueous phase of different treatment units

现不同的残留规律。

由图4(b)可知,SA_s和FQ_s总浓度呈现先下降后上升的趋势,TC_s总浓度处于先上升后下降的趋势。(1)SA_s总浓度在整个工艺出水中均低于原水中残留水平,原水中SMN和SMZ浓度为 $3.59\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.11\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,SA_s在三级沉淀池中达到最低浓度,SMN和SMZ最低浓度分别为 $0.64\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.07\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(2)FQ_s在三级沉淀池中达到最低浓度,CIP和ENR最低浓度分别为 $0.21\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.11\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;曝气池处理单元中,FQ_s的总浓度达到最大值,CIP和ENR分别升高到 $2.39\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $24.00\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(3)TC_s总浓度在三级沉淀池处上升,在曝气池中浓度达到最大值,CTC最大浓度为 $0.22\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;植物塘中,TC_s总浓度下降,CTC浓度降低到 $0.15\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可见,SA_s和FQ_s均在三级沉淀池中消减程度较大,TC_s在植物塘中消减程度较大。由F1和F2结果比较可以得出,相同类别的抗生素在不同猪场处理单元中浓度水平不同,残留规律也不同。

2.2.2 不同处理单元对猪场废水中抗生素的去除效率

F1、F2生猪养殖场各处理单元中抗生素去除效率如表2和表3。F1养猪场废水处理单元中,SA_s水相去除率范围为-796.10%~99.99%,FQ_s水相去除率为-614.48%~99.99%,TC_s水相去除率范围为-2 358.62%~98.27%。(1)对于暂存池处理单元,SA_s、FQ_s和TC_s均为正去除,其中对TC_s去除效果较好,水相去除率为83.53%,原因可能是废水在暂存池处理单元时,TC_s去除除通过污泥吸附作用之外,还存在光降解、水解等降解途径^[19]。(2)对于固液分离单元,三类抗生素均呈现低去除或负去除,SA_s去除率低的原因可能是由于SA_s不易吸附在污泥上而更倾向于随水迁移^[20],对FQ_s与TC_s负去除可能因为固液分离时富集在污泥上的抗生素在分离作用下随着产生的泥水进入水体,从而导致固液分离后水相中FQ_s与TC_s的浓度升高。(3)对于CSTR处理单元,SA_s和TC_s均是负去除,FQ_s为正去除,其原因可能是:①由于新鲜粪样进入罐内,导致罐内SA_s和TC_s浓度上升,而FQ_s被CSTR罐中活性污泥吸附^[22],故出水为正去除;②SA_s的乙酰化代谢物在厌氧处理中发生生物转化过程^[13,21],导致SA_s总浓度上升;③上一级固液分离后,泥水进入CSTR中,使得CSTR水体理化性质发生变化,从而导致更多的SA_s与TC_s溶于水相。(4)对于UASB单元,三类抗生素在该单元中均为正去除,其原因可能是厌氧消化单元中,活性污泥对抗生素的吸

附较高。(5)对于初沉池处理单元,三类抗生素均为负去除,说明该处理单元对抗生素不能有效去除,其原因可能为抗生素在上一级UASB阶段被粪便颗粒物所包裹,而在初沉池中沉降时粪便颗粒解体,抗生素释放至水体中,造成抗生素总浓度上升^[23-25]。(6)对于A池处理单元,三类抗生素均为正去除,说明A池对抗生素去除效果较好,其原因可能是A池中活性污泥对三类抗生素的吸附作用较好。(7)对于O池处理单元,三类抗生素均呈现正去除,仍是TC_s去除效果最好。(8)对于二沉池处理单元,FQ_s与TC_s均为负去除,SA_s水相去除效率为78.47%,其原因可能与取样的瞬时性有关^[26],此外与污水理化性质在二沉池单元发生变化亦有关。

F2养猪场处理单元中,SA_s、FQ_s和TC_s的水相去除率范围分别为-15.19%~82.12%、-387.33%~76.22%和-40.98%~32.04%。(1)三级沉淀池单元对SA_s和FQ_s去除效果均为正去除,其原因可能为SA_s和FQ_s被三级沉淀池内活性污泥吸附,TC_s出现负去除的原因可能是其在水体中呈现较好的水溶性^[27]。(2)固液分离单元中对SA_s和FQ_s均为负去除,对TC_s为正去除,去除率为2.61%,TC_s和FQ_s去除规律不一致的原因可能是采样会有瞬时性,废水的处理会出现滞后性,以及每个猪场对处理系统的运行管理也有差异^[26]。(3)折流厌氧池单元对三类抗生素均为负去除,说明该处理单元对三类抗生素不能有效去除。(4)曝气池处理单元对三类抗生素去除效果仍为负去除,其原因可能是污泥上吸附的抗生素在曝气池的作用下释放到水中,导致三类抗生素浓度升高^[28]。(5)植物塘处理单元对SA_s去除效率为负去除,对FQ_s和TC_s为正去除,水相去除率分别为65.23%和32.04%,其原因可能是FQ_s被植物塘内生物吸附与污泥消化^[29],TC_s可能存在光降解以及水解等过程^[19]。

F1中,SA_s中SMN、SMZ和SMX进出水中总去除率分别为99.33%、8.36%和98.38%;FQ_s中NOR、CIP、OFX和ENR进出水中总去除率分别为-53.32%、-30.64%、10.01%和33.45%;TC_s中TC、OTC和CTC进出水中总去除率分别为93.09%、68.61%和98.36%;F2中,SA_s中SMN和SMZ进出水中总去除率为78.80%和5.61%;FQ_s中CIP和ENR进出水中总去除率为-6.95%和5.53%;TC_s中CTC进出水中总去除率为-21.21%。抗生素在F1中去除效果较为明显,且一半的抗生素总去除率均大于60%,而抗生素在F2中大多数呈现低去除及负去除,其原因可能是F1工艺原水中抗生素

表2 F1养猪场各处理单元中抗生素的水相去除率(%)

Table 2 Aqueous removal rate of the antibiotics in each treatment unit of F1 swine farm(%)

抗生素 Antibiotics	暂存池 Temporary pool	固液分离后 Solid-liquid separation	CSTR	UASB	初沉池 Primary settling pool	A池 Anaerobic pool	O池 Oxic pool	二沉池出水 Second settling pool effluent	总去除率 The total removal rate
SMN	76.87	-1.53	-796.10	>99.99	< LOD	10.51	59.15	89.54	99.33
SMZ	10.53	13.84	-183.13	59.29	36.79	88.26	-462.91	-146.87	8.36
SMX	7.80	1.57	-138.09	96.75	-176.68	-1.39	80.68	57.45	98.38
ΣSAs	53.06	0.63	-355.26	98.77	-602.37	6.74	67.18	78.47	98.79
NOR	2.90	40.21	-53.29	>99.99	< LOD	-59.78	-23.44	15.47	-53.32
CIP	51.55	33.18	-614.48	78.54	-83.69	-54.00	36.73	-47.08	-30.64
OFX	8.77	-8.62	61.45	-23.56	-255.18	3.31	61.89	-45.64	10.01
ENR	52.81	21.38	-142.36	78.66	-106.67	-49.12	26.47	-53.08	33.45
ΣFQs	15.22	-5.14	44.74	13.01	-246.20	0.24	58.29	-43.59	11.37
TC	82.35	-35.78	38.45	74.03	-346.05	20.12	73.15	-88.71	93.09
OTC	78.99	-38.66	-375.86	98.27	-2 358.62	42.15	92.45	-1 121.15	68.61
CTC	88.59	-103.02	88.90	79.38	-962.34	28.03	82.40	-129.23	98.36
ΣTCs	83.53	-59.06	-172.16	97.77	-1 958.72	40.59	90.97	-853.41	83.23

注: < LOD为低于检出限。下同。

Note: < LOD: below detectable of limit. The same below.

表3 F2养猪场各处理单元中抗生素的水相去除率(%)

Table 3 Aqueous removal rate of the antibiotics in each treatment unit of F2 swine farm(%)

抗生素 Antibiotics	三级沉淀池 Tertiary sedimentation pool	固液分离后 Solid-liquid separation	折流氧化沟 Folded anaerobic pool	曝气池 Aeration pool	植物塘出水 Plant pool effluent	总去除率 The total removal rate
SMN	82.12	-1.66	-2.50	-8.67	-4.70	78.80
SMZ	34.58	-2.86	-12.50	-15.19	-8.25	5.61
SMX	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
ΣSAs	80.74	-1.78	-3.49	-9.37	-5.11	76.68
NOR	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
CIP	71.79	-383.65	-55.89	-49.46	66.36	-6.95
OFX	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
ENR	76.22	-387.33	-55.58	-50.21	65.12	5.53
ΣFQs	75.87	-386.99	-55.61	-50.14	65.23	4.55
TC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
OTC	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
CTC	-16.09	2.61	-11.89	-40.98	32.04	-21.21
ΣTCs	-16.09	2.61	-11.89	-40.98	32.04	-21.21

浓度比F2工艺原水中抗生素浓度高,且可能就抗生素的去除效果而言,F1工艺中处理单元的设置较F2工艺中处理单元设置更为合理。

2.3 进出水中各抗生素的日承载量

F1、F2生猪养殖场进出水中各抗生素的日承载量如表4所示,F1进出水抗生素总承载量为9 854.43 mg·d⁻¹和1 214.49 mg·d⁻¹,F2进出水抗生素总承载量为2 014.90 mg·d⁻¹和1 527.96 mg·d⁻¹。因F1和F2养

殖量不同,F1进出水中单位猪抗生素总承载量为985.44 μg·d⁻¹·头⁻¹和121.45 μg·d⁻¹·头⁻¹,F2进出水中单位猪抗生素总承载量为143.92 μg·d⁻¹·头⁻¹和109.14 μg·d⁻¹·头⁻¹。F1中进水目标抗生素总承载量明显高于F2进水抗生素总承载量,这可能与养殖场规模、饲养方式、抗生素使用习惯有关系^[14],而出水的抗生素总承载量F1比F2低,这可能与养殖场废水处理工艺效果有关。

表4 F1、F2生猪养殖场进出水各抗生素的日承载量和单位猪承载量

Table 4 Mass loadings of antibiotics in the influent and effluent of F1 and F2 swine farms

抗生素 Antibiotics	日承载量/ $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$				单位猪承载量/ $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{头}^{-1}$			
	F1-进水 F1-influent	F1-出水 F1-effluent	F2-进水 F2-influent	F2-出水 F2-effluent	F1-进水 F1-influent	F1-出水 F1-effluent	F2-进水 F2-influent	F2-出水 F2-effluent
SMN	3 021.81	20.35	538.56	114.18	302.18	2.04	38.47	8.16
SMZ	10.66	9.77	16.05	15.15	1.066	0.98	1.15	1.08
SMX	1 579.93	25.56	< LOD	< LOD	157.99	2.56	< LOD	< LOD
NOR	6.02	9.23	< LOD	< LOD	0.60	0.92	< LOD	< LOD
CIP	7.03	9.18	112.81	120.65	0.70	0.92	8.06	8.62
OFX	325.43	292.85	< LOD	< LOD	32.54	29.29	< LOD	< LOD
ENR	51.08	34.00	1 328.85	1 255.40	5.11	3.40	94.92	89.67
TC	186.48	12.89	< LOD	< LOD	18.65	1.29	< LOD	< LOD
OTC	2 434.28	764.17	< LOD	< LOD	243.43	76.42	< LOD	< LOD
CTC	2 231.70	36.49	18.63	22.58	223.17	3.65	1.33	1.61
Σ 抗生素总承载量	9 854.43	1 214.49	2 014.90	1 527.96	985.44	121.45	143.92	109.14

3 结论

(1)在两个猪场废水中共发现10种抗生素,其中SMN、SMZ、CIP、ENR和CTC在两个猪场中都有发现。在F1养猪场原水中检测出SMN、SMZ、SMX、NOR、CIP、OFX、ENR、TC、OTC和CTC,F2养猪场原水中检测出SMN、SMZ、CIP、ENR和CTC,且在最后出水中仍能检测出这些物质。这与每个猪场的用药习惯、猪的生长环境以及清洗圈舍的方式有关。

(2)F1中UASB对SAs和TCs去除效果较好,O池对FQs的去除效果较好;F2中三级沉淀池对SAs和FQs处理效果较好,植物塘对TCs去除效果较好。总之,F1工艺对于抗生素的去除效果较为明显,且F1和F2养猪场中抗生素均是在厌氧、好氧处理单元被有效去除,因此在猪场废水工艺中厌氧和好氧工艺交替处理是去除抗生素的有效方式。

(3)F1进出水中抗生素总承载量为 $9\,854.43\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $1\,214.49\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$,F2进出水中抗生素总承载量为 $2\,014.90\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $1\,527.96\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。抗生素总承载量的高低与养殖场规模、饲养方式、抗生素使用习惯和废水处理工艺去除效果有关。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment: A review—part II [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417–434.
- [3] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725–759.
- [4] Huang X, Zheng J, Liu C, et al. Removal of antibiotics and resistance genes from swine wastewater using vertical flow constructed wetlands: Effect of hydraulic flow direction and substrate type[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 692–699.
- [5] 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.
- [6] Göbel A, Thomsen A, Meardell C S, et al. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 3981–3989.
- [7] 卫 丹, 万 梅, 刘 锐, 等. 嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2650–2657.
WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, et al. Study on the quality of digested swinegery wastewater in large-scale farms in Jiaxing[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2650–2657.
- [8] Luo Y, Xu L, Rysa M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River basin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1827–1833.
- [9] 闻 幸, 余卫娟, 兰亚琼, 等. 嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3368–3373.
LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, et al. A study on the veterinary antibiotics contamination in groundwater of Jiaxing[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3368–3373.
- [10] Kim S-C, Caelson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 50–57.
- [11] 丁佳丽, 刘 锐, 郑 炜, 等. 养猪废水和污泥中11种兽用抗生素

- 的同时分析技术及其在生物降解过程的应用[J]. 环境科学, 2015, 36(10):3918-3925.
- DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, et al. Method for simultaneous determination of 11 veterinary antibiotics in swine gery wastewater and sludge and its application in biological treatment[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10):3918-3925.
- [12] 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.
- [13] 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 process in an intensive swine farm[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016, 32(6):978-985.
- [14] 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.
- [15] 姜 蕾, 陈书怡, 杨 蓉. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学, 2008, 27(3):371-374.
- JIANG Lei, CHEN Shu-yi, YANG Rong, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang delta, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3):371-374.
- [16] 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.
- [17] Ben W, Qiang Z, Adams C, et al. Simultaneous determination of sulfonamides, tetracyclines and tiamulin in swine wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1202(2):173-180.
- [18] 陈 红, 陈杖榴, 曾振灵, 等. 鸡猪排泄物中恩诺沙星和环丙沙星含量 HPLC 检测方法的建立[J]. 中国兽医科技, 2005, 35(12):1004-1007.
- CHEN Hong, CHEN Zhang-liu, ZENG Zhen-ling, et al. Development of HPLC method for determination of enrofloxacin and ciprofloxacin levels in excrements of chicken and swine[J]. *Chinese Journal of Veterinary Science and Technology*, 2005, 35(12):1004-1007.
- [19] 李 慧. 四环素类抗生素(TCs)在活性污泥处理系统中的去除行为研究[D]. 山东:山东农业大学, 2013.
- LI Hui. The study of removal of tetracycline antibiotics (TCs) in the activated sludge treatment system[D]. Shandong:Shandong Agricultural University, 2013.
- [20] Kay P, Blackwell P A, Boxall A. A lysimeter experiment to investigate the leaching of veterinary antibiotics through a clay soil and comparison with field data[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(2):333-341.
- [21] 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. Investigation and study on sulfonamide antibiotics in urban sewage treatment plant[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(2):159-164.
- [22] Göbel A, Mearcell C S, Joss A, et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 372(2/3):361-371.
- [23] Jia A, Wan Y, Xiao Y, et al. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2012, 46(2):387-394.
- [24] Okuda T, Yamashita N, Tanaka H, et al. Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants[J]. *Environment International*, 2009, 35(5):815-820.
- [25] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9):3468-3473.
- [26] 雷慧宁. 规模化猪场废水处理工艺中抗生素和重金属残留及其生态风险[D]. 上海:华东师范大学, 2016.
- LEI Hui-ning. Occurrence, fate and environmental risk assessment of veterinary antibiotics and heavy metals in typical swine wastewater treatment processes, China[D]. Shanghai:East China Normal University, 2016.
- [27] 姜凌霄. 鄱阳湖区典型养猪场废水抗生素污染特征及催化降解研究[D]. 南昌:南昌航空大学, 2012.
- JIANG Ling-xiao. Pollution characteristics of typical antibiotics in livestock wastewater from Poyang Lake district and its photocatalytic degradation[D]. Nanchang:Nanchang Hangkong University, 2012.
- [28] 邵一如. 污水处理厂中抗生素分布及影响效应研究[D]. 保定:河北农业大学, 2013.
- SHAO Yi-ru. The distribution of antibiotics in wastewater treatment plant and their effects to biological treatment process[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2013.
- [29] 郭 隽, 张亚雷, 周雪飞, 等. 城市污水中氟喹诺酮类抗生素药物的来源与去除研究进展[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(2):75-80.
- GUO Jun, ZHANG Ya-lei, ZHOU Xue-fei, et al. Occurrence and removal of fluoroquinolones in municipal sewage: A review[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(2):75-80.