



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

## 猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估

程宇航,李合莲,徐国豪,韩雪梅,刘英豪

引用本文:

程宇航,李合莲,徐国豪,等. 猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(1): 183-192.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0574

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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 农业环境科学学报. 2021, 40(4): 884-893 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1166

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

## 水冲和节水农村公厕粪便资源化利用风险评估

蔡佳盛, 施教忠, 叶志隆, 李叶楠, UZMAShaheen, 陈少华 农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2226-2235 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0340

## 长期秸秆还田和地下水位对土壤镉积累及有效性的影响

吴佳琪,黄运湘,尹力初,梁玉文,黄玲,向艳艳,施强 农业环境科学学报.2020,39(9):1957-1963 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0486

## 河北省规模肉鸭场粪污重金属和抗生素调查分析

马金智,朱志平,卢连水,张万钦,薛鹏英,江旭东 农业环境科学学报. 2021, 40(2): 421-427 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0979



关注微信公众号,获得更多资讯信息

#### 农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

程宇航,李合莲,徐国豪,等.猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估[J].农业环境科学学报,2022,41(1):183-192.

CHENG Y H, LI H L, XU G H, et al. Agricultural risk assessment and removal of typical heavy metals and antibiotics from piggery wastes [J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2022, 41(1): 183–192.



# 猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估

程宇航,李合莲,徐国豪,韩雪梅,刘英豪\*

(济南大学水利与环境学院,济南 250022)



摘 要:为了解规模化猪场粪污中重金属和抗生素的残留水平,选取山东省某规模化养猪场,采集不同处理阶段废水(暂存池、初沉池、二沉池、终沉池和氧化塘)和好氧反应器进出料,采用原子吸收法/电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)及超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS-MS)分别对6种主要重金属(Cu、Zn、As、Cd、Cr、Pb)和6种典型抗生素(土霉素、金霉素、强力霉素、磺胺嘧啶、 磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑)进行测定,并采用内梅罗污染指数法和生态风险商值对氧化塘出水和堆肥产品中重金属或抗生素进 行生态风险评估。结果表明:6种重金属和6种抗生素在废水和堆肥产品中均有检出,废水中重金属主要为Cu和Zn,最高浓度分 别为15 042.5 µg·L<sup>-1</sup>和20 890.3 µg·L<sup>-1</sup>;主要残留抗生素为土霉素、金霉素和强力霉素,其中土霉素最高浓度可达234.1 µg·L<sup>-1</sup>。 猪场废水处理工艺中"固液分离+UASB+多级 A/O+氧化塘"组合工段能有效去除重金属和抗生素,重金属的去除率为74.8%~ 99.7%(Pb除外),抗生素的去除率为39.4%~99.8%,其出水水质满足《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)。猪粪中抗生素在好 氧反应器堆肥过程中的降解率为49.8%~90.9%;好氧堆肥产品中Pb、Zn含量超过了我国《有机肥料》(NY 525—2012)或《农用污泥 污染物控制标准》(GB 4284—2018)。研究表明,强力霉素和土霉素为氧化塘出水中主要的高风险污染物,排入环境会造成一定 的生态风险,需要采取减量等消减措施;Pb、Zn是堆肥产品中主要的污染物,直接施用农田会带来潜在风险。

关键词:规模化养猪场;重金属;抗生素;去除率;风险评估

中图分类号:X820.4;X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)01-0183-10 doi:10.11654/jaes.2021-0574

#### Agricultural risk assessment and removal of typical heavy metals and antibiotics from piggery wastes

CHENG Yuhang, LI Helian, XU Guohao, HAN Xuemei, LIU Yinghao\*

(School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China)

收稿日期:2021-05-17 录用日期:2021-07-27

作者简介:程宇航(1997—),男,山东济宁人,硕士研究生,主要从事畜禽废弃物资源化处理与利用研究。E-mail:1369672309@qq.com

<sup>\*</sup>通信作者:刘英豪 E-mail:stu\_liuyh@ujn.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801403);济南大学博士基金项目(160100431);济南大学科技计划项目(140200420);山东省自然科 学基金项目(ZR2019MD030)

Project supported : The National Key Research and Development Program of China(2017YFD0801403); Doctoral Foundation of University of Jinan(160100431); Science and Technology Program of University of Jinan(140200420); The Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2019MD030)

Abstract: To quantitate residual levels of heavy metals and antibiotics in piggery wastes from a large-scale pig farm in Shandong Province, six heavy metals (Cu, Zn, As, Cd, Cr, and Pb) and six antibiotics (oxytetracycline, chlortetracycline, doxycycline, sulfadiazine, sulfamethazine, and sulfamethoxazole) from different treatment units (temporary storage tank, primary settling tank, secondary settling tank, final settling tank, and oxidation pond) and an aerobic composting reactor were detected using atomic absorption spectrometry/ inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS-MS), respectively. The ecological hazards of compost products and effluents from oxidation ponds were assessed using the Nemerow index method or risk quotient (RQ) method. All six heavy metals and all six antibiotics were detected in all wastewater and compost products. The main heavy metals in wastewater were Cu and Zn, with highest concentrations of 15 042.5 µg · L<sup>-1</sup> and 20 890.3 µg · L<sup>-1</sup>, respectively. Oxytetracycline, chlortetracycline, and doxycycline were the main antibiotics in wastewater, with concentrations reaching 234.1 µg·L<sup>-1</sup>. The treatment process "solid-liquid separation + UASB + multistage A/O + oxidation pond" effectively removed heavy metals and antibiotics, with removal rates of 74.8%~99.7% (except Pb) and 39.4%~99.8%, respectively. The effluent quality met Standards for Farmland Irrigation Water Quality (GB 5084-2005). The degradation rate of antibiotics in pig feces ranged from 49.8% to 90.9% during the composting process in the aerobic reactor. Pb and Zn concentrations in aerobic composting products of pig feces exceeded the limits specified in the Organic Fertilizer (NY 525-2012), and the Control Standards of Pollutants in Sludge for Agricultural Use (GB 4284-2018). In conclusion, doxycycline and oxytetracycline are the main pollutants, associated with high risk in the discharge water of oxidation ponds, posing a level of ecological risk to the environment. Further reductions or other mitigation measures should be considered. Pb and Zn are the main pollutants in compost products, which could pose potential risks if applied directly to farmlands. Keywords: swine farm; heavy metal; antibiotic; removal rate; risk assessment

在生猪养殖过程中,饲料中通常添加高剂量的铜 (Cu)和锌(Zn)来促进生猪生长并预防疾病<sup>III</sup>。砷 (As)通常以有机砷的形式添加,以促进增重、提高饲 料转化率和改善色素沉着<sup>[2]</sup>。而镉(Cd)、铬(Cr)和铅 (Pb)可能来自含有这些元素的饲料添加剂,或是由 于饲料成分的污染[3-4]。饲料中添加的重金属元素被 吸收的效率很低,多数情况下生猪只能吸收饲料中 10%~20%的Cu和Zn<sup>[5]</sup>,大量重金属会通过粪便和尿 液排出,从而对环境构成潜在威胁。贾武霞等69对我 国部分城市畜禽粪便重金属含量进行调查,发现部分 猪粪样品中Cu和Zn的含量超过了《畜禽粪便安全使 用准则》(NYT 1334—2007)中的限量值,超标率分别 为74.6%和78.7%,远高于鸡粪和牛粪。YANG等<sup>[7]</sup>检 测了我国212个堆肥样品中的重金属含量,按照《有 机肥料》(NY 525-2012)标准, As 和 Cd 的超标率分 别为13.7%和2.4%。

抗生素被广泛用于治疗感染性疾病和促进动物 生长<sup>[8]</sup>,是生猪养殖业排放的另一类重要污染物。我 国年产抗生素 21万 t,其中 46.1% 用于畜禽养殖业<sup>[9]</sup>, 30%~90% 的抗生素不能被动物吸收和代谢,而以原 药或代谢产物的形式经尿液或粪便排出<sup>[10]</sup>,从而带来 一定的环境风险,如对陆地生物的内分泌干扰效应以 及耐药菌和抗性基因的传播风险<sup>[11]</sup>。四环素类抗生 素(TCs)和磺胺类抗生素(SAs)由于高效价廉和广谱 而在养殖业中普遍使用,也因此在养殖粪污中有很高 的检出率。周婧等<sup>[12]</sup>发现天津地区养猪场废水中土 霉素(OTC)、金霉素(CTC)和磺胺二甲嘧啶(SMZ)最 高浓度分别为36.9、33.8、45.8 μg·L<sup>-1</sup>。赵文等<sup>[13]</sup>在海 南省18个县市区采集了102个商品有机肥样品,其中 强力霉素(DOX)、磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺甲噁唑 (SMX)的平均含量分别为627.4、112.8、110.5 μg· kg<sup>-1</sup>。

随着畜禽养殖业的不断发展,大多数规模化猪场 都配备了粪污处理工艺。其中液体废水的处理有厌 氧+好氧氧化、上流式厌氧污泥床反应器(UASB)+多 级 A/O组合工艺<sup>[14]</sup>、MBR废水处理技术等;固体猪粪 一般经过堆肥处理后作为有机肥施用于农田<sup>[15]</sup>。但 目前的处理工艺并不能完全去除粪污中的重金属和 抗生素,同时还存在着处理技术落后以及管理不规 范等问题。为此,本文以山东省某规模化养猪场为 案例,对粪污处理工艺关键环节进行采样,研究了6 种重金属(Cu、Zn、As、Cd、Cr、Pb)和6种典型抗生素 (OTC、CTC、DOX、SDZ、SMZ、SMX)的去除规律,评估 了氧化塘出水和堆肥产品中重金属和抗生素的生态 风险,以期为生猪养殖过程中粪污处理及资源化利 用提供参考。

1 材料与方法

#### 1.1 样品采集

样品采集自山东省某大型养猪场,该猪场存栏母

猪6000头。粪便经过干清粪进入好氧反应器进行密闭式好氧发酵处理,堆肥过程持续10~12 d,最高温度可达72 ℃。猪舍废水(尿液及冲舍水)通过管道排入暂存池,然后经过固液分离装置,粪渣进入好氧反应器进行堆肥处理,废水通过"UASB+多级A/O+氧化塘"工艺进行处理。具体工艺流程及采样点分布如图1所示,采样时间为2019年11月和2020年9月。每次采样连续进行3 d,每个采样点每日采集废水500 mL,混合均匀后装入采样瓶,送至实验室在4 ℃以下避光保存,尽快分析测定。同时采集好氧反应器进、出料,分别混匀后采用四分法取样约500 g,装入样品袋,置于便携式冰箱中冷冻,并尽快运回实验室。固体样品用真空冷冻干燥机干燥,研磨后过0.25 mm筛,储于-20 ℃的冰箱中用于进一步试验。

#### 1.2 重金属的消解与分析

固体样品:称取0.5g冻干样品于消解管中,加入 8mL硝酸和2mL高氯酸,电热消解仪180℃消解至 0.5mL左右,冷却至室温,用超纯水定容到50mL,过 0.45μm的水相滤膜,稀释后采用原子吸收法测定Cu 和Zn的含量,其余重金属含量采用电感耦合等离子 体质谱仪(ICP-MS)测定。

废水样品:取10 mL废水于消解管中,加入2 mL 硝酸,石墨消解仪105 ℃消解至0.5 mL左右,其余步 骤与固体样品相同。

#### 1.3 抗生素的提取与分析

固体样品:取0.5g冻干样品于离心管中,加入10 mL乙腈和10mL柠檬酸缓冲液(pH=4),涡旋1min, 超声提取15min,离心后上清液转入鸡心瓶中。提取 过程重复两次,合并上清液,45℃下旋蒸以除去大部 分乙腈。随后加入0.2gEDTA-2Na净化样品,超声 溶解后用超纯水稀释到100mL。将SAX小柱(Agilent公司)和HLB小柱(Waters公司)串联,依次利用 10mL甲醇和10mL超纯水淋洗活化,然后加入样品, 流速控制在5mL·min<sup>-1</sup>以内。富集完成后用10mL 超纯水淋洗串联小柱,抽真空30min以去除残留水 分,接着用8mL甲醇洗脱HLB小柱上的抗生素至10 mL离心管中,在40℃水浴下利用氮吹仪将样品吹至 近干,用超纯水:甲醇(8:2,V:V)混合液定容至10 mL,涡旋30s,过0.22 μm滤膜,采用超高效液相色 谱-串联质谱(UPLC-MS-MS)方法测定。



Figure 1 Piggery wastes process and sampling point

www.aer.org.cn

186

废水样品:取100 mL废水,过0.45 μm玻璃纤维 滤膜,去除悬浮物,调整 pH为4,样品净化与富集过 程与固体样品相同。

色谱条件:柱温30℃,样品室温度15℃,进样体 积为5μL。流动相A为0.1%甲酸水,B为乙腈,采用 梯度洗脱系统分离,具体流程见文献[16]。流速为 0.5 mL・min<sup>-1</sup>。质谱条件:采用电喷雾正离子源 (ESI+),源温度和脱溶剂气温度分别为150℃和 400℃,检测方式为多反应监测扫描模式(MRM)。

质量控制:采用外标法进行定量,TCs和SAs的标准曲线浓度范围分别为0~500μg·L<sup>-1</sup>和0~50μg· L<sup>-1</sup>,决定系数*R*<sup>2</sup>均大于0.997。回收率以加标样品和 未加标样品的浓度差相对于加标量的百分比计算, 经检测加标样品中目标抗生素的回收率为73.5%~ 113.9%。

#### 1.4 生态风险评估方法

### 1.4.1 重金属风险评估

该猪场氧化塘出水中重金属浓度均符合《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005),生态风险较低,故本文侧重于猪场堆肥产品中重金属的风险评估。

单因子污染指数:

$$P_i = C_i / S_i \tag{1}$$

内梅罗综合污染指数:

$$P_{n} = \sqrt{\frac{P_{i\,\mathrm{max}}^{2} + P_{i\,\mathrm{ave}}^{2}}{2}} \tag{2}$$

式中: $C_i$ 为堆肥产品中重金属i的实测浓度,mg·kg<sup>-1</sup>;  $S_i$ 为重金属i的评价标准值,Cu、Zn采用《农用污泥污 染物控制标准》(GB 4284—2018)中的A级标准,As、 Cd、Cr、Pb采用《有机肥料》(NY 525—2012)中的限量 值,mg·kg<sup>-1</sup>; $P_i$ 为重金属i的单因子污染指数; $P_n$ 为内 梅罗综合污染指数; $P_{imax}$ 和 $P_{iave}$ 分别为重金属i的单 因子污染指数最大值和平均值。内梅罗污染指数评 价标准<sup>1171</sup>如表1所示。

#### 1.4.2 抗生素风险评估

采用生态风险商值( $RQ_s$ )评价二级氧化塘出水中 抗生素的生态风险。 $RQ_s$ 为出水中抗生素实测浓度 ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )与预测无效应浓度(PNEC, $\mu g \cdot L^{-1}$ )的比值。 PNEC指现有研究下抗生素对环境生态系统无影响 的最大浓度,由半数效应浓度(ECso, $\mu g \cdot L^{-1}$ )除以评价 因子计算得到。毒理数据主要是通过文献[18-22]获 得,如表2所示。生态风险评估采用HERNANDO 等<sup>[23]</sup>提出的 $RQ_s$ 分类方法:0.01 $\leq RQ_s$ <0.1,为低风险; 0.1 $\leq RQ_s$ <1,为中风险; $RQ_s$ =1,为高风险。

#### 1.5 去除率和降解率计算

计算公式为[11]:

$$R = \frac{(C_i - C_{i+1})}{C_i} \times 100\%$$
(3)

式中:R为废水中重金属或抗生素的去除率或堆肥过 程中抗生素降解率,%;C<sub>i</sub>为第*i*处理单元中重金属或 抗生素的浓度或堆肥前进料中抗生素浓度,µg·L<sup>-1</sup>; C<sub>i+1</sub>为第*i*单元的下一级采样单元中重金属或抗生素 的浓度或堆肥后出料中抗生素的浓度,µg·L<sup>-1</sup>。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 不同废水处理单元中重金属的分布及去除

2.1.1 不同废水处理单元中重金属的残留情况 猪场废水处理各单元中重金属浓度如图2所示,

表1 内梅罗污染指数法评价标准

Table 1 Evaluation standard of Nemerow pollution index method

| 等级划分<br>Grade | 单因子污染指数<br>Single factor<br>pollution index | 污染水平<br>Pollution<br>level | 综合污染指数<br>Comprehensive<br>pollution index | 污染水平<br>Pollution<br>level |
|---------------|---|----------------------------|--|----------------------------|
| Ι             | $P_i \leq 1$                                | 清洁                         | <i>P</i> <sup><i>n</i></sup> ≤0.7          | 安全                         |
| Π             | $1 < P_i \le 2$                             | 尚清洁                        | $0.7 < P_n \le 1$                          | 警戒级                        |
| Ш             | $2 < P_i \leq 3$                            | 轻度污染                       | $1 \le P_n \le 2$                          | 轻污染                        |
| IV            | $3 < P_i \le 5$                             | 中度污染                       | $2 < P_n \leq 3$                           | 中污染                        |
| V             | $P_i > 5$                                   | 严重污染                       | $P_n > 3$                                  | 重污染                        |

#### 表2 抗生素对应最敏感物种的毒理数据

| m 11 0             | A                  | 1      | c             | 1        |                |         |         |
|--------------------|--------------------|--------|---------------|----------|----------------|---------|---------|
| Table 7            | A guiatre tovieity | n eteh | t antihiotice | to the n | nost consitive | outeune | cnecies |
| $1 a D I C \Delta$ | inqualic toxicity  | uata U | antibiotics   | to the h | nost sensitive | aquanc  | species |
|                    | 1 2                |        |               |          |                |         |         |

| 抗生素<br>Antibiotic | 最敏感物种<br>Most sensitive species | 毒性类型<br>Toxicity type | 评价因子<br>Assessment factor | 毒性数据<br>Toxicity data/(mg·L <sup>-1</sup> ) | PNEC/ $(\mu g \cdot L^{-1})$ | 文献<br>Reference |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------|---|------------------------------|-----------------|
| OTC               | P.subcapitata                   | 急性                    | 1 000                     | EC50=1.04                                   | 1.04                         | [18]            |
| CTC               | C. py renoidos a                | 急性                    | 1 000                     | EC <sub>50</sub> =9.31                      | 9.31                         | [18]            |
| DOX               | Lemnagibba                      | 急性                    | 1 000                     | EC <sub>50</sub> =0.316                     | 0.316                        | [19]            |
| SDZ               | S. capricornutm                 | 急性                    | 1 000                     | EC <sub>50</sub> =2.2                       | 2.2                          | [20]            |
| SMZ               | Lemna minor                     | 急性                    | 1 000                     | EC50=1.74                                   | 1.74                         | [21]            |
| SMX               | S. leopoliesis                  | 急性                    | 1 000                     | EC <sub>50</sub> =0.027                     | 0.027                        | [22]            |



各处理单元中6种重金属均有检出。2019年样品中 重金属总浓度大小依次为暂存池>初沉池>二沉池> 终沉池>二级氧化塘≈一级氧化塘,分别为4818.7、 3 832.8 2 267.4 927.5 628.1 619.5 μg·L<sup>-1</sup> Cu Zn As、Cd、Cr、Pb在暂存池中的浓度分别为702.1、3744.9、 38.7、9.2、117.5、201.3 µg·L<sup>-1</sup>,在二级氧化塘出水中分 别降低为 39.8、389.6、9.7、3.2、10.7、174.9 µg・L<sup>-1</sup>。 2020年样品中重金属总浓度整体呈下降的趋势,浓 度大小依次为暂存池>初沉池>二沉池>终沉池>一级 氧化塘>二级氧化塘,浓度分别为36240.6、16639.5、 1 616.5 1 535.9 437.6 274.4 μg·L<sup>-1</sup> Cu Zn As Cd Cr和Pb在暂存池中的浓度分别为15042.5、20890.3、 29.6、14.9、170.9 µg·L<sup>-1</sup>和92.5 µg·L<sup>-1</sup>,在二级氧化塘 出水中降低为43.7、220.8、2.1、3.6、1.0 µg·L<sup>-1</sup>和3.2 µg·L<sup>-1</sup>。两次采集的废水中重金属总浓度有较大差 异,这可能与猪场不同时期猪只的年龄结构差异导致 的微量元素用量不同以及用水量的季节性波动有关。 氧化塘出水多用于农田灌溉,其中As、Cd、Cr和Pb的 浓度符合《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005),Cu 和Zn的浓度符合《污水综合排放标准》(GB 8978— 1996)

2.1.2 不同处理单元对废水中重金属的去除效率

各处理单元对重金属的去除率如表3所示。废 水经过暂存池、固液分离和初沉池单元,重金属的去 除效果均较好,与郭瑞华等124报道的沉淀池对重金属 的去除效果一致,这可能是因为废水在初沉池有较长 的水力停留时间,重金属元素会吸附在污泥表面或絮 凝沉淀到池底<sup>[25]</sup>。废水经过UASB反应器和二沉池阶 段,Cu、Zn和Cr的总量显著减少,这可能是因为废水 中重金属易与悬浮物(SS)表面的一OH、一NH3和C=O

等官能团发生络合反应从而吸附在SS上<sup>[26]</sup>,并随SS 沉降到池底。经过一级氧化塘的作用后,Cu、Zn、Cr 在 2020 年样品中的去除率分别为 66.5%、72.7%、 60.6%, 这与雷慧宁<sup>[26]</sup>报道的氧化塘中 69.8%~85.7% 去除率的结果相似,其原因可能是重金属被氧化塘中 的植物根系和微生物所吸收[27],或是被底泥吸附沉淀 到池底;同时因为氧化塘是开放系统,降水或其他水 流进入也会稀释废水中重金属的浓度。

综上,经多级沉淀和氧化塘处理后,出水中6种 重金属的含量显著降低,去除效果较好。不同处理单 元因其处理工艺的不同,对重金属的去除效果也有所 差异。因为重金属不能被降解,只能被吸附在底泥、 沉积物中或转化进入生物体内<sup>[26]</sup>,这可能是厌氧发酵 和生物处理单元对重金属去除效率较低的原因。同 一废水处理单元在不同时期对重金属的去除效率有 差异,说明重金属的去除效果不仅与工艺有关,还与 水力停留时间、污泥停留时间、絮凝剂投加量和曝气 量等运行条件的改变,以及温度和光照等环境条件的 改变有关。

## 2.2 不同废水处理单元中抗生素的分布及去除

2.2.1 不同废水处理单元中抗生素的残留情况

废水处理各单元中抗生素浓度如图3所示。 2019年各处理单元中6种抗生素检出率均为100%, 说明目标抗生素在该养殖场使用比较广泛。TCs浓 度大小依次均为暂存池>初沉池>二沉池>终沉池>一 级氧化塘>二级氧化塘,浓度分别为271.6、140.9、 98.7、26.3、14.3、13.1 µg·L<sup>-1</sup>。TCs浓度在暂存池中达 到最大值, DOX、OTC、CTC浓度分别为234.1、25.3、 12.3 μg·L<sup>-1</sup>;在二级氧化塘出水中降到最低,DOX、 OTC、CTC 浓度分别为 8.2、3.6、1.3 μg·L<sup>-1</sup>。SAs 浓度





Figure 2 The concentration of heavy metals in different wastewater treatment units

www.aer.org.cn

| 表3 不同处理单元对废水中重金属的去除3 | 窲(%) |
|----------------------|------|
|----------------------|------|

| 重金属         | 取样时间          | 初沉池              | 二沉池             | 终沉池                 | 一级氧化塘             | 二级氧化塘          | 总去除率          |
|-------------|---------------|------------------|-----------------|---------------------|-------------------|----------------|---------------|
| Heavy metal | Sampling time | Primary settling | Second settling | Final sedimentation | Primary oxidation | Secondary      | Total removal |
|             | ~~~           | tank             | tank            | tank                | pond              | oxidation pond | rate          |
| Cu          | 2019-11       | 38.5             | 57.2            | 61.9                | 48.5              | -9.8           | 94.3          |
|             | 2020-09       | 89.1             | 90.5            | 25.6                | 66.5              | -11.5          | 99.7          |
| Zn          | 2019-11       | 16.9             | 40.4            | 66.1                | 40.0              | -3.2           | 89.6          |
|             | 2020-09       | 28.5             | 90.4            | 2.5                 | 72.7              | 42.1           | 98.0          |
| As          | 2019-11       | 72.5             | 34.0            | -2.3                | 24.9              | 31.6           | 74.8          |
|             | 2020-09       | 79.2             | 22.8            | 17.2                | 22.1              | 31.8           | 92.9          |
| Cd          | 2019-11       | 58.6             | 2.5             | 37.2                | -9.4              | -23.6          | 65.8          |
|             | 2020-09       | 38.5             | 20.0            | 34.4                | 24.8              | 0.8            | 75.9          |
| Pb          | 2019-11       | 2.2              | 12.4            | -7.0                | 5.0               | 0.3            | 13.1          |
|             | 2020-09       | 89.3             | 10.3            | 10.7                | -12.2             | 64.2           | 96.6          |
| Cr          | 2019-11       | 53.7             | 48.2            | 24.0                | 37.4              | 19.9           | 90.9          |
|             | 2020-09       | 86.4             | 80.5            | 21.2                | 60.6              | 28.1           | 99.4          |

显著低于TCs,其浓度大小依次为暂存池>二沉池>初 沉池>一级氧化塘>二级氧化塘>终沉池,浓度分别为 8.04、4.92、4.11、0.82、0.78、0.71  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>。SAs浓度在 暂存池中达到最大值,SDZ、SMZ、SMX浓度分别为 4.95、0.04、3.04  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>;在终沉池中降到最低,SDZ、 SMZ、SMX浓度分别为0.004、0.02、0.70  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>。2020 年样品中TCs检出率为100%,其浓度大小依次为二 沉池>暂存池>初沉池>一级氧化塘>二级氧化塘>终 沉池,TCs在二沉池达到最大浓度,OTC、CTC、DOX浓 度分别为37.4、0.6、19.2  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>;在终沉池中降到最低 浓度,OTC、CTC、DOX浓度分别为7.9、0.3、0.9  $\mu$ g· L<sup>-1</sup>。SAs在2020年废水处理各单元均未检出,且样 品中抗生素的总浓度也显著小于2019年,这可能与 养猪场用药的季节性波动有关,也可能是9月份的温 度和光照促进了抗生素的降解[28]。

2.2.2 不同处理单元对废水中抗生素的去除效率

各处理单元中抗生素的去除率如表4所示。废水经过暂存池、固液分离和初沉池单元,TCs和SAs的 去除率可达48.1%和48.9%,高于周婧等<sup>[12]</sup>的研究结 果,这可能是因为经过该处理单元时,抗生素会被吸 附在污泥上,并经固液分离沉淀到池底,同时还会通 过光降解、水解等<sup>[29]</sup>途径提高抗生素的去除率。

废水经过UASB反应器和曝气池阶段,SAs均呈现低去除和负去除,与杨钊等<sup>[29]</sup>报道的厌氧发酵池对SAs呈现负去除的研究结果一致,原因可能是在厌氧条件下,SAs的代谢产物在生物处理过程中转化为母体化合物<sup>[30]</sup>,从而使得抗生素浓度升高。DOX的分子结构中含有二甲氨基团和氮原子,在碱性条件下易与



Figure 3 The concentration of antibiotics in different wastewater treatment units

| Table 4 Removal rate of antibiotics in wastewater by different treatment units $(\%)$ |                          |                                 |                                |                                    |                                    |                                      |                            |
|---|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 抗生素<br>Antibiotic   | 取样时间<br>Sampling<br>time | 初沉池<br>Primary settling<br>tank | 二沉池<br>Second settling<br>tank | 终沉池<br>Final sedimentation<br>tank | 一级氧化塘<br>Primary<br>oxidation pond | 二级氧化塘<br>Secondary<br>oxidation pond | 总去除率<br>Total removal rate |
| OTC   | 2019-11                  | 3.6                             | 21.5                           | 60.6                               | 39.7                               | 21.3                                 | 85.9                       |
|   | 2020-09                  | 6.7                             | 0.8                            | 78.9                               | -167.0                             | -15.7                                | 39.4                       |
| CTC   | 2019-11                  | 42.7                            | -10.7                          | 23.4                               | 71.1                               | 23.3                                 | 89.2                       |
|   | 2020-09                  | 39.2                            | 55.8                           | 54.1                               | -3.6                               | 26.5                                 | 90.6                       |
| DOX   | 2019-11                  | 53.2                            | 34.4                           | 82.1                               | 37.3                               | -2.1                                 | 96.5                       |
|   | 2020-09                  | 28.4                            | -90.7                          | 95.3                               | -667.0                             | 78.4                                 | 89.3                       |
| SDZ   | 2019-11                  | 23.2                            | 21.9                           | 99.8                               | -415.0                             | 62.1                                 | 99.8                       |
| SMZ   | 2019-11                  | 41.5                            | -2.1                           | 32.6                               | -46.6                              | 42.7                                 | 66.2                       |
| SMX   | 2019-11                  | 90.8                            | -591.0                         | 63.9                               | -11.2                              | 2.1                                  | 74.9                       |

表4 不同处理单元对废水中抗生素的去除率(%)

带负电荷的污泥吸附在一起<sup>[31]</sup>,导致DOX在UASB处 理工艺中呈现正去除。而在曝气池中,污泥上吸附的 抗生素可能会在曝气作用下脱落融入水体,使得抗生 素的浓度升高。废水由二沉池流出,经过多级A/O反 应池,最后流入终沉池这一阶段中,TCs和SAs的去除 效果较好,这与陈乾等<sup>[28]</sup>的研究结果一致,可能是因 为多级A/O反应池拥有多个沉淀步骤和较长的发酵 时间,反应池中污泥泥龄长、浓度高,通过吸附作用提 高了抗生素的去除率<sup>[28]</sup>。此外,光照和温度也是影响 抗生素降解的重要因素,多级A/O反应池在厌氧阶段 罐体温度升高,而好氧阶段多直接暴露在环境中,长 时间接受光照,提高了抗生素的综合去除效率。

废水的三级处理主要是在氧化塘中进行。经一级氧化塘作用后,2019年样品中OTC、CTC和DOX去除率分别为39.7%、71.1%和37.3%,这可能是因为废水在氧化塘中的水力停留时间较长,有利于抗生素的光解和水解,同时塘中的植物根系和污泥也能充分吸收/吸附抗生素<sup>[32]</sup>。而2020年样品中TCs去除率均为负值,两次采样的去除规律不一致,可能与采样的瞬时性、废水处理的滞后性以及猪场处理系统在不同时期的运行管理差异有关。SAs属于高亲水性化合物<sup>[33]</sup>,不易吸附在污泥上而更倾向于进入水相,导致其在一级氧化塘中浓度升高。

综上所述,该养猪场废水处理工艺中"固液分离+UASB+多级A/O+氧化塘"组合工段能有效去除废水中的抗生素,不同处理单元对抗生素的去除效果有所差异,可能是抗生素在不同处理工艺中水解、光解、生物降解、吸附沉淀等<sup>[26]</sup>去除途径不同以及抗生素的理化性质差异导致的。氧化塘出水中仍有部分抗生

素残留,可能对生态环境造成一定的风险。

#### 2.3 好氧反应器堆肥过程中重金属和抗生素总量特征

图4为好氧反应器堆肥前后重金属含量的变化 情况,2019年堆肥产品中Cu、Zn、As、Cd、Cr、Pb的含 量分别为242.3、1103.5、19.7、5.91、32.6、177.6 mg· kg<sup>-1</sup>,其中As、Cd、Pb的含量超过了《有机肥料》(NY 525—2012)的限量标准。2020年堆肥产品中Zn的浓 度为1691.6 mg·kg<sup>-1</sup>,超过《农用污泥污染物控制标 准》(GB 4284—2018)A级标准,且显著高于2019年, 这与废水中监测的结果一致,可能是因为两次采样时 猪只的年龄结构差异导致饲料中微量元素添加量不 同,从而使猪粪和废水中微量元素的浓度也不同。饲 料中添加的微量元素过高会导致堆肥产品中重金属 含量超标,为了生猪养殖业可持续发展,重金属的控 制需要从饲料端进行源头削减。

图 5 为好氧反应器堆肥前后抗生素含量的变化。 2019 年进料中 DOX 的含量显著高于其他抗生素,这 与废水中监测到的结果一致,说明 DOX 是该猪场用 量最大的抗生素。5 种抗生素在堆肥过程中的降解 率为 49.8%~72.8%。2020 年进料中抗生素含量显著 低于 2019年,与废水中监测到的结果一致,这主要与 养殖场用药的季节性波动有关。2020 年堆肥过程中 TCs 的降解率为 75.7%~90.9%,而 SAs 未检出。

### 2.4 生态风险评估

#### 2.4.1 重金属风险评估

单因子污染指数评估结果如表5所示。2019 年堆肥产品中6种重金属的生态风险水平为Pb>Cd> As>Zn>Cu>Cr,其中Pb的潜在风险最高,达到中度污 染水平;P<sub>n</sub>为2.70,处于中污染水平。2020年样品中

189

www.aer.org.cn



图4 好氧反应器堆肥前后重金属含量变化

Figure 4 Changes of heavy metals content before and after composting in aerobic reactor





Zn的单因子污染水平较高,其余5种重金属的Pi值均< 1,属于清洁水平;Pi为1.05,属于轻污染水平。堆肥产 品的施用可能造成重金属污染,需从饲料源头严格控 制Zn和Pb的含量。

2.4.2 抗生素风险评估

| 表5 | 单因子 | ·污染指数 | 如重金属 | 污染评 | 价结果 |
|----|-----|-------|------|-----|-----|
|    |     |       |      |     |     |

Table 5 Single factor pollution index heavy metals pollution

| assessment results   |       |                         |       |                         |  |  |  |
|----------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|--|--|--|
| 重金属 —<br>Heavy metal |       | 2019                    |       | 2020                    |  |  |  |
|                      | $P_i$ | 污染水平<br>Pollution level | $P_i$ | 污染水平<br>Pollution level |  |  |  |
| Cu                   | 0.48  | 清洁                      | 0.55  | 清洁                      |  |  |  |
| Zn                   | 0.92  | 清洁                      | 1.41  | 尚清洁                     |  |  |  |
| Pb                   | 3.55  | 中度污染                    | 0.21  | 清洁                      |  |  |  |
| Cr                   | 0.22  | 清洁                      | 0.26  | 清洁                      |  |  |  |
| As                   | 1.31  | 尚清洁                     | 0.17  | 清洁                      |  |  |  |
| Cd                   | 1.97  | 尚清洁                     | 0.25  | 清洁                      |  |  |  |
| $P_n$                | 2.70  | 中污染                     | 1.05  | 轻污染                     |  |  |  |

二级氧化塘出水中6种抗生素的RQ。和生态风险 等级评估结果如表6所示。2019年出水中OTC、DOX、 SMX 是高风险污染物,CTC 是主要的中风险污染物, SDZ 和 SMZ 是低风险污染物。2020年出水中OTC、 DOX 是主要的高风险污染物,这与2019年的监测结果 相同,说明OTC 和 DOX 是污染最严重的抗生素,排放 会造成一定的生态风险,需要采取减量等消减措施。

## 3 结论

(1)猪场废水处理各单元中6种重金属和6种抗 生素均有检出,重金属主要为Cu和Zn,抗生素主要 为土霉素、金霉素和强力霉素。废水中重金属的去除 率为74.8%~99.7%(Pb除外),抗生素的去除率为 39.4%~99.8%。

(2)猪粪好氧堆肥后抗生素的降解率为49.8%~ 90.9%。堆肥产品中Pb、Zn是污染水平最高的重金属,其含量超过了我国有机肥或农用污泥中污染物控 2022年1月

#### 程宇航,等:猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估

#### 表6 抗生素的风险商值(RQs)和生态风险等级

Table 6 RQs and ecological risk level of antibiotics

| 抗生素 -<br>Antibiotic | 20                    | )19                | 2020   |                    |  |
|---------------------|-----------------------|--------------------|--------|--------------------|--|
|                     | $RQ_s$                | 风险等级<br>Risk level | $RQ_s$ | 风险等级<br>Risk level |  |
| OTC                 | 3.44                  | 高风险                | 23.50  | 高风险                |  |
| CTC                 | 0.14                  | 中风险                | 0.02   | 低风险                |  |
| DOX                 | 25.98                 | 高风险                | 4.74   | 高风险                |  |
| SDZ                 | 3.54×10 <sup>-3</sup> | 低风险                | 未检出    | 低风险                |  |
| SMZ                 | 7.87×10 <sup>-3</sup> | 低风险                | 未检出    | 低风险                |  |
| SMX                 | 28.15                 | 高风险                | 未检出    | 低风险                |  |

ic and synthetic growth promoters in animal diets: Review of impact and analytical methods[J]. *Food Control*, 2017, 72:255-267.

- [11] INVINBOR A A, BELLO O S, FADIJI A E, et al. Threats from antibiotics: A serious environmental concern[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1):784–793.
- [12] 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 J, ZHI S L, GONG X J, 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.
- [13] 赵文,潘运舟,兰天,等.海南商品有机肥中重金属和抗生素含量 状况与分析[J]. 环境化学, 2017, 36(2):408-419. ZHAO W, PAN Y Z, LAN T, et al. Analysis of heavy metals and antibiotics content in Hainan commercial organic fertilizers[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2):408-419.
- [14] 余晓玲, 邓觅, 吴永明, 等. UASB-两级 A/O-生态塘组合工艺处理 养猪废水[J]. 给水排水, 2018, 44(3):59-63. YU X L, DENG M, WU Y M, et al. Treatment of swine wastewater by combined process of UASB-two stage A/O-ecological pond[J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(3):59-63.
- [15] CHEN Z, FU Q, CAO Y, et al. Effects of lime amendment on the organic substances changes, antibiotics removal, and heavy metals speciation transformation during swine manure composting[J]. *Chemo-sphere*, 2021, 262:128342.
- [16] XU M L, LI H L, LI S W, et al. The presence of tetracyclines and sulfonamides in swine feeds and feces: Dependence on the antibiotic type and swine growth stages[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(6):1–10.
- [17] 江南, 平令文, 季晓慧, 等. 典型北方菜田常用肥料中重金属含量 分析及污染风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3):521-529. JIANG N, PING L W, JI X H, et al. Content analysis and pollution risk assessment of heavy metal in common fertilizers in typical north vegetable fields[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(3):521-529.
- [18] 刘晓辉, 卢少勇.大通湖表层水体中抗生素赋存特征与风险[J].中国环境科学, 2018, 38(1): 320-329. LIU X H, LU S Y. Occurrence and ecological risk of typical antibiotics in surface water of the Datong Lake, China[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(1): 320-329.
- [19] DENG W J, LI N, ZHENG H L, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 125:121–127.
- [20] EGUCHI K, NAGASE H, OZAWA M, et al. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(11):1733-1738.
- [21] BIALK-BIELINSKA A, STOLTE S, AMING J, et al. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(6):928– 933.
- [22] FERRARI B, MONS R, VOLLAT B, et al. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic

制标准,直接施用农田可能带来潜在的生态风险。

(3)猪场氧化塘出水中土霉素、强力霉素是主要 的高风险污染物,直接排放会造成一定生态风险,需 要采取减量等消减措施。

#### 参考文献:

- [1] SHI Y P, HUANG J F, NI X W, et al. Sources and accumulation risk of heavy metal in major animal manure[J]. *Animal Husbandry & Feed Sci*ence, 2016, 8(6): 318–322, 326.
- [2] ZHANG F, LI Y, YANG M, et al. Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in northeast China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, 9:2658-2668.
- [3] LINDEN A, ANDERSSON K, OSKARSSON A. Cadmium in organic and conventional pig production[J]. Archives of Environment Contamination and Toxicology, 2001, 40:425-431.
- [4] ADAMSE P, FELS-KLERX V D, JONG D. Cadmium, lead, mercury and arsenic in animal feed and feed materials-trend analysis of monitoring results[J]. Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2017, 34:1298-1311.
- [5] FENG Z, ZHU H, DENG Q, et al. Environmental pollution induced by heavy metal (loid)s from pig farming[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77:103.
- [6] 贾武霞, 文炯, 许望龙, 等. 我国部分城市畜禽粪便中重金属含量及 形态分布[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):764-773. JIA W X, WEN J, XU W L, et al. Content and fractionation of heavy metals in livestock manures in some urban areas of China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(4):764-773.
- [7] YANG X, LI Q, TANG Z, et al. Heavy metal concentrations and arsenic speciation in animal manure composts in China[J]. Waste Management, 2017, 64:333-339.
- [8] HVISTENDAHL M. China takes aim at rampant antibiotic resistance[J]. Science, 2012, 336(6083):795.
- [9] HEBERER T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(12):5-17.
- [10] GONZALEZ RONQUILLO M, ANGELES HEMANDEZ J C. Antibiot-

<sup>191</sup> 

<u>192</u>

environment? [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23 (5):1344-1354.

- [23] HEMANDO M D, MEZCUA M, FEMANDEZ-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.
- [24] 郭瑞华, 靳红梅, 吴华山, 等. 规模猪场污水多级处理系统中重金属总量及其形态变化特征[J]. 农业工程学报, 2018, 34(6):210-216. GUO R H, JIN H M, WU H S, et al. Total content of heavy metals and their chemical form changes in multilevel wastewater treatment system in intensive swine farm[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(6):210-216.
- [25] MARCATO C E, PINELLI E, CECCHI M, et al. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry[J]. *Ecotoxicology* and Environmental Safety, 2009, 72(5):1538–1544.
- [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, 2016:38-40. LEI H N. Occurrence, fate and environmental risk assessment of veterinary antibiotics and heavy metals in typical swine wastewater treatment process, China [D]. Shanghai:East China Normal University, 2016:38-40.
- [27] WANG D Y, SHI X J. WEI S Q. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil[J]. Science of the Total Environment, 2003, 304(1/2/3):209-214.
- [28] 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): 276-

284. CHEN Q, ZHAO R, MOU M R, et al. Treatment effect and ecological risk assessment of typical antibiotics in wastewater from largescale dairy farms in Tianjin[J]. *Environment Science*, 2019, 40(11): 276–284.

- [29] 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 Z, LI J, XIANG F L, 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.
- [30] GOBEL A, THOMSEN A, MCARDELL 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.
- [31] CHENG D L, NGO H H, GUO W S, et al. Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2018, 621:1664–1682.
- [32] LIAO P, ZHAN Z, DAI J, et al. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228:496-505.
- [33] ROSAL R, RODRIGUEZ A, PERDIGON-MELON J A, et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation[J]. Water Research, 2010, 44(2):578-588.