ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学 (HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE 第38卷 第10期 2017年10月15日

目 次

猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化

温沁雪, 曹永森, 陈志强*
(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨　150090)

摘要: 抗生素和重金属的广泛使用导致了畜禽粪便中抗生素和重金属的大量残留, 堆肥工艺不但可降解残留的抗生素, 也能固化重金属. 本文以养殖场猪粪为对象, 利用中试好氧堆肥反应装置, 研究不同金霉素浓度时的猪粪堆肥特性及去除情况[0 $mg\cdot kg^{-1}$ (CK)、10 $mg\cdot kg^{-1}$ (T1)和50 $mg\cdot kg^{-1}$(T2)], 同时开展堆肥过程重金属形态变化的研究. 结果表明, 堆肥结束后, CK组金霉素没有检出, T1和T2组抗生素降解率分别达到96.31%和97.32%, 金霉素降解过程符合一级动力学模型. 堆肥可以使重金属固化, Cu、Zn元素的生物可利用态(可交换态、可还原态)逐渐转化为生物毒性低的可氧化态与残渣态, Cu、Zn明显钝化. 相关性分析表明金霉素的去除与生物可利用态Cu、Zn呈现显著的正相关性.

关键词: 猪粪; 好氧堆肥; 金霉素; 重金属; 生物可利用态
中图分类号: X713　**文献标识码:** A　**文章编号:** 0250-3301(2017)10-4405-07　**DOI:** 10.13227/j.hjkx.201703040

Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process

WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang*
(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE, HIT), Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The widespread use of antibiotics and heavy metals in livestock farms results in large residues of antibiotics and heavy metals in the livestock manure. Composting technology can biodegrade residual antibiotics and solidify heavy metals. A pilot composting reactor was used to analyze the characteristics of chlortetracycline (CTC) removal at different antibiotic concentrations [0 $mg\cdot kg^{-1}$ (CK), 10 $mg\cdot kg^{-1}$ (T1), and 50 $mg\cdot kg^{-1}$ (T2)]. Moreover, the morphological changes in heavy metals during the composting process were analyzed. After composting, no chlortetracycline was detected in the CK group and the antibiotics degradation rates of T1 and T2 groups reached 96.31% and 97.32%, respectively. The chlortetracycline degradation fits the pseudo-first-order kinetics model. Heavy metals can be solidified during the composting; thus, the bioavailable state of Cu and Zn (exchangeable state, reducible state) changed into the oxidation state and residues with apparent passivation formed. The correlation analysis showed that the removal of CTC showed strong positive correlations with the biological available Cu and Zn.

Key words: swine manure; aerobic composting; chlorotetracycline (CTC); heavy metals; bio-available forms

近年来, 随着规模化集约化畜禽养殖业的迅猛发展, 养殖粪便的产量急速增加. 据统计, 我国大型畜禽养殖场中猪粪年产量达到2.5亿t[1,2]. 为了减少畜禽患病的几率, 畜禽养殖饲料中通常会添加抗生素药物. 据调查发现, 我国每年生产的抗生素有52% (162000 t)用于畜禽养殖[3]. 同时为了缩短畜禽饲养周期, 常在饲料中添加重金属[4]. 但添加的大部分抗生素和重金属不被畜禽吸收, 随粪便和尿液排出[5]. 含抗生素和重金属残留的粪便利用后, 会引发环境污染和促进耐药基因传播[6], 随着抗生素使用量的增长, 微生物的抗药性和重金属抗性也不断提高[7].

因此, 如何去除粪便中残留的抗生素和重金属成为研究的热点, 有研究证明:堆肥处理可以对残留的抗生素进行降解同时能固化重金属[8~14]. 抗生素的去除受到多种因素的影响, 如温度、pH、含水率、重金属浓度、微生物、TOC、C/N的影响, 但是最主要的因素还是温度、重金属浓度以及微生物的影响[15~17]. 众多实验开展粪便堆肥过程抗生素降解研究, 如沈颖等[18]通过正交试验发现温度是影响土霉素和四环素降解的主要影响因素, Arikan等[19]进行牛粪堆肥实验, 经过38 d后99.8%的金霉素得到降解. 同时开展粪便堆肥过程抗生素降解及重金属形态变化的研究鲜见报道. 本文利用中试装置, 分析粪便堆肥过程抗生素降解及重金属形态变化, 并开展抗生素的去除与生物可利用态Cu、Zn相关性的研究, 探索养殖粪便安全回田的技术对策.

收稿日期: 2017-03-06; 修订日期: 2017-05-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(51578182)
作者简介: 温沁雪(1977~), 女, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为废物资源化理论与技术, E-mail: wqxshelly@263.net
* 通信作者, E-mail: czqhit@163.com

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用猪粪取自黑龙江省哈尔滨市呼兰区某大型养猪场哺乳期母猪粪便，木屑取自于哈尔滨某大型木材厂．堆肥原料的基本理化性质见表 1．

1.2 实验装置及设计

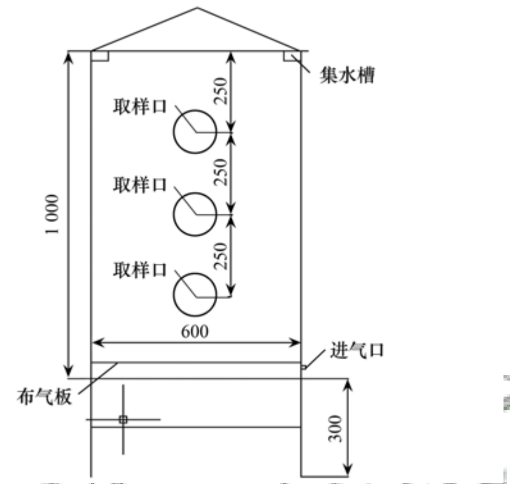
本实验采用中试规模，实验装置如图 1 所示，反应器有效容积为 320 L．

共设3组实验，猪粪和木屑按照2∶1(质量比)进行混合，堆肥初期含水率控制在 65%．1 号为对照组，不投加金霉素；2 号金霉素投加量(以 DW 计，下同)为 10 $mg\cdot kg^{-1}$；3 号投加 50 $mg\cdot kg^{-1}$的金霉素．堆肥周期 60 d，采用静态强制通风，曝气量为 0.5 $L\cdot(kg\cdot min)^{-1}$，每 10 d 翻堆一次，40 d 后 3 组反应器停止供气，在通风条件下进行静置发酵．

表 1 堆肥原料基本理化性质

Table 1 Characteristics parameters of materials

原料	含水率/%	有机质(DW)/%	总碳/%	总氮/%	C/N	pH
猪粪	69.9	92.35	38.65	3.35	11.535 82	6.520
木屑	8.6	78.25	46.51	1.35	34.455	—



单位：mm

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

1.3 常规指标分析测定方法

常规指标的检测方法：温度检测为实时监测装置；取 5 g 样品加 25 mL 水，振荡 1 h，然后3 500 $r\cdot min^{-1}$离心 15 min，测定 pH(便携式 pH/mV/℃计，HI8424C)；同时取 1 mL 上清液稀释 50 倍后，进行水溶性碳氮含量的测定(TOC/TN-VCPN，岛津公司)；种子发芽指数的测定，按照样品∶蒸馏水(1∶10)浸提，振荡 1 h，3 500 $r\cdot min^{-1}$离心 15 min，选取 20 颗饱满的白菜种子，每组设 3 个平行样，30℃生活培养箱中培养 72 h，以蒸馏水作为空白对照，测定根长及种子发芽率．

$$\text{种子发芽指数(GI)} = \frac{\text{样品处理的发芽率} \times \text{样品处理平均根长}}{\text{空白的发芽率} \times \text{空白平均根长}}$$

1.4 抗生素和重金属的检测

抗生素检测：通过固相萃取小柱对金霉素进行固相萃取，取 0.5 g 样品，加入 McIlvaine-Na_2EDTA 浸提，利用甲醇洗脱，氮气吹干后定容，过 0.22 μm 滤膜，然后利用 LC-MS/MS(2777C-ACQYITY UPLC-Xevo™TQ MS，美国 waters 公司)进行金霉素的检测[6, 9, 11, 18~20]．固相萃取方法的金霉素加标回收率为 97.94% ~110.63% 符合要求[21,22]．

重金属的检测为 Cu、Zn 不同形态含量，采用改进的 BCR 提取法，提取方法见表 2，利用 ICP-MS(Optima-5300DV，美国 PE 公司)进行检测．

表 2 BCR 法提取重金属步骤

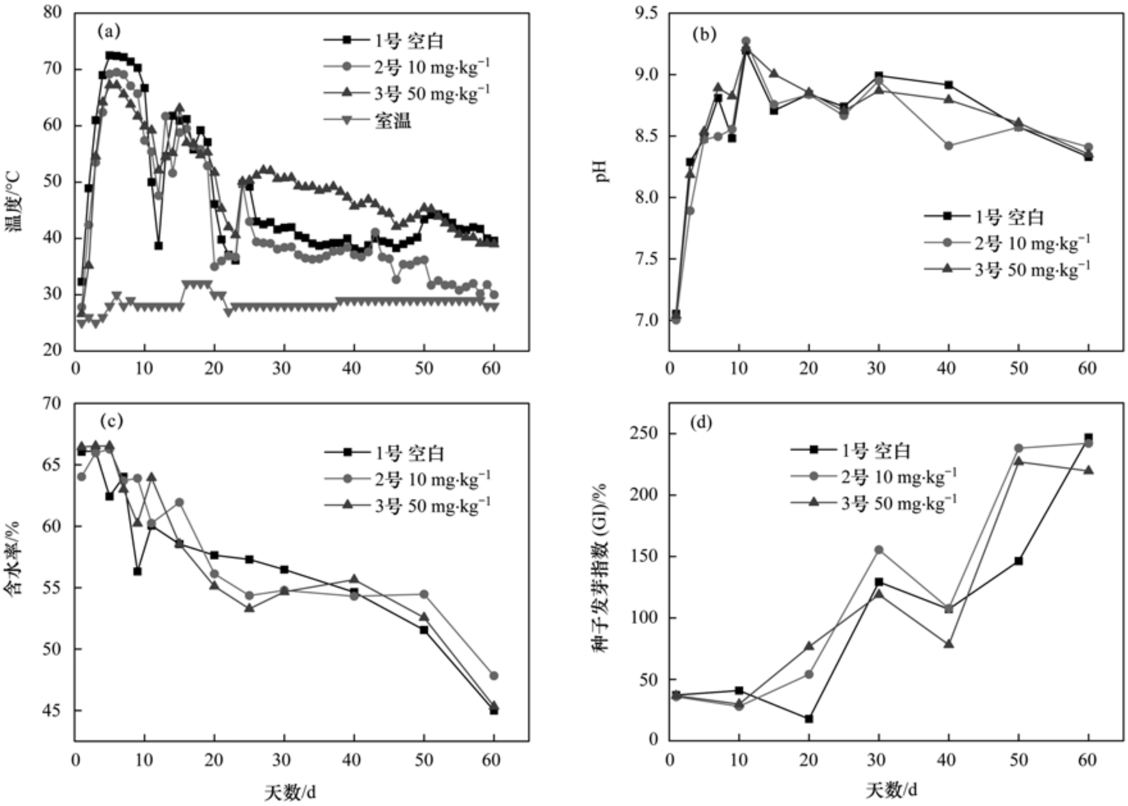
Table 2 BCR extraction process of heavy metals

步骤	重金属形态	提取剂	提取方法
1	可交换态	30 mL 0.11 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3COOH	25℃ 水浴振荡 16 h，离心 20 min
2	可还原态	30 mL 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ $NH_2OH\cdot HCl$，pH 2	25℃ 水浴振荡 16 h，离心 20 min
3	可氧化态	10 mL 8.8 $mol\cdot L^{-1}$ H_2O_2，pH 2.5	室温轻微振荡 1 h，85℃ 水浴振荡 1 h
		10 mL 8.8 $mol\cdot L^{-1}$ H_2O_2，pH 2.5	85℃水浴振荡 1 h
		30 mL 1.0 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3COONH_4，pH 2	25℃水浴振荡 16 h，离心 20 min
4	残渣态	HNO_3-$HClO_4$	消解

2　结果与讨论

2.1　堆肥过程理化性质的变化

堆肥过程中温度的变化见图 2(a)，堆肥初期有机物质分解释放大量热量，3 组实验高温期持续的时间均在 20 d 左右，最高温度分别达到 72.5、69.5、67.2℃. 其中，1 号升温最快，第 3 d 达到了 60℃. 堆肥 20 d 后，3 号的温度明显持续高于 1 号与 2 号，可能是由于在堆肥初期微生物活性受到高剂量的金霉素抑制，随着金霉素残留浓度的降低，继续进行有机物分解，使得温度维持在 45℃左右. pH 变化见图 2(b)，堆肥初期因为含氮有机物分解产生铵态氮使 pH 值升高，在堆肥第 11 d 达到最高值. 随后，大量的 N 元素以 NH_3 的形式释放，使 pH 值逐渐降低，最终稳定在 8.5 左右. 含水率变化见图 2(c)，在堆肥初期有机物分解产生大量热的同时带走大量水分，使得含水率下降. 第 10 d 进行翻堆时，对含水率进行控制，维持在 60% 左右. 40 d 后，含水率迅速降低，60 d 后达到 45% 左右. 种子发芽指数(GI)是评价堆肥腐熟程度的一个重要指标. 图 2(d)为堆肥过程中的 GI 变化情况. 在堆肥初期(0 ~ 10 d)，GI 在 50% 左右，第 30 d 均达到 100% 以上，60 d 可以达到 250%，表明堆肥已经达到腐熟.



(a)堆肥过程中温度变化情况；(b)堆肥过程中 pH 变化情况；
(c) 堆肥过程中含水率变化情况；(d)堆肥过程中种子发芽指数变化情况

图 2　堆肥过程理化性质的变化情况

Fig. 2　Changes in temperature, pH, moisture and GI during composting

2.2　堆肥过程中金霉素的降解情况

作为制约畜禽粪便资源化的主要因素，抗生素的降解率是堆肥过程中必须重视的指标，猪粪中检测的金霉素含量(以 DW 计，下同)为 0.6 $mg \cdot kg^{-1}$，与 Arikan 等[19]的检测结果 0.208 $mg \cdot kg^{-1}$相近，但是与张树清等[23]的测定结果 15.66 $mg \cdot kg^{-1}$存在有很大的差距，主要是由于本实验猪粪选取为哺乳期的母猪粪便，其饲养过程中添加的抗生素含量低. 堆肥过程中金霉素的降解变化情况见图 3，金霉素降解主要在升温及高温期，主要途径为水解、分解和微生物降解，受到温度、pH、微生物活性等因素影响. 最终，1 号没有检测出金霉素，2 号金霉素剩余量为 0.16 $mg \cdot kg^{-1}$、3 号金霉素剩余量为 0.42 $mg \cdot kg^{-1}$(见图 3).

由图 4 得出，堆肥初期，金霉素迅速降解，在第 10 d 可分别达到 68.15%、74.73%、79.78%，

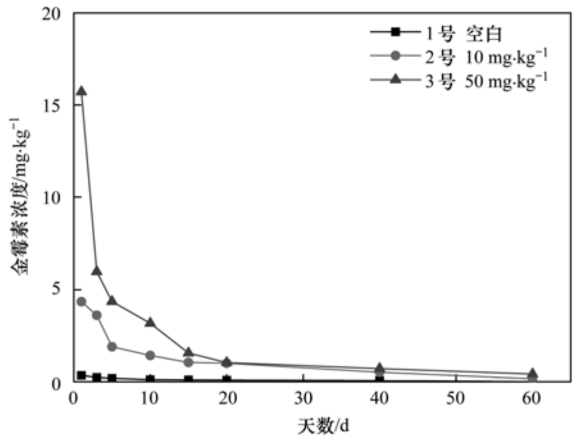


图 3 堆肥过程中金霉素的降解情况

Fig. 3 Changes in the concentrations of chlortetracycline during composting

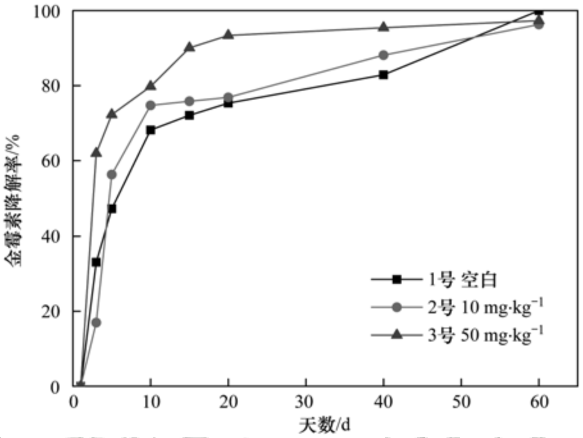


图 4 堆肥过程中金霉素的降解率变化情况

Fig. 4 Degradation rate of CTC during composting

最终降解率分别达到 100%、96.31%、97.32%. 2 号实验结果相对于 Wu 等[11]报道的金霉素在 3.1 $mg\cdot kg^{-1}$时的降解率 74% 更高，金霉素降解率达到 96.31%，其中 Wu 实验中的温度最高为 60℃，在本实验中，堆肥温度可以依靠自身达到 70℃ 以上，并且维持 3 ~ 5 d. 可以看出，提高高温期温度可以促进金霉素的分解和水解有利于去除金霉素. 3 号 50 $mg\cdot kg^{-1}$的金霉素降解率达到了 97.32% 与 Hu 等[24]报道的初始含量为 60 $mg\cdot kg^{-1}$时金霉素降解率为 97% 相近. 胡真虎实验中温度为 62℃，3 号反应器中温度最高为 68℃，持续 2 d，然后逐渐降低，在堆肥周期前 40 d 都维持在一个较高的温度，与胡真虎实验现象相近. 通过对 3 组实验结果的分析，可以得出，提高高温期温度可以促进金霉素的水解及分解从而提高金霉素的去除效率.

2.3 一阶动力学模型研究金霉素降解情况

堆肥过程中金霉素的降解情况符合一级动力学模型，图 5 为 $\ln(c/c_0)$ 与堆肥时间 t 之间的关系，由此可以得出两者之间的线性关系(见表 3). 在堆肥过程 20 d 内，金霉素降解符合一级动力学模型，其拟合度 R^2 达到0.887 6、0.867 5、0.838 3，半衰期为 7.8、6.86、4.94 d. 此实验结果较吴晓峰[11]等研究结果更短，其金霉素半衰期为 8.25 d，证明堆肥效果较其更加. 2 号与 3 号的金霉素降解半衰期不同，可能是由于添加金霉素，对堆肥反应产生的影响不同. 金霉素的去除和微生物活性以及温度三者之间互相影响，微生物呼吸作用分解有机物使堆体温度升高，促进抗生素的分解和水解，但是温度过高或者抗生素浓度过高也会对微生物的活性产生抑制作用，从而反作用于温度和抗生素的降解. 在本实验过程中，1 号第 3 d 可以达到 60℃ 以上，高温期最高可以达到 70℃ 以上，使得微生物的活性受到了抑制，而 2 号、3 号反应器的升温速度较 1 号慢，第 3 d 温度尚未达到 55℃，最高温度低于 70℃，使得微生物的相关酶的活性受温度的抑制较 1 号小，金霉素降解速率较快，半衰期较短.

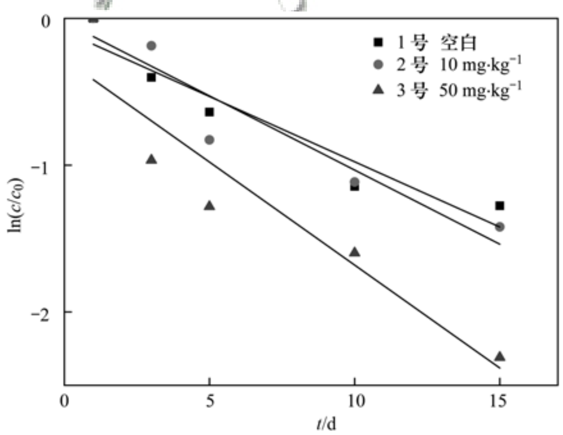


图 5 堆肥过程中 $\ln(c/c_0)$ 与时间(t)之间的关系

Fig. 5 Plot of natural logarithm of the concentration/starting concentration (c/c_0) versus time (t) of CTC

表 3 金霉素降解的线性拟合方程、半衰期、R^2

Table 3 Linear fitting equation, half-life, and R^2 of the degradation of CTC

编号	方程	斜率	R^2	半衰期/d
1	$\ln(c/c_0) = -0.088\,91t - 0.087\,43$	−0.088 91	0.887 6	7.80
2	$\ln(c/c_0) = -0.101\,05t - 0.022\,5$	−0.101 05	0.867 5	6.86
3	$\ln(c/c_0) = -0.140\,33t - 0.276\,97$	−0.140 33	0.838 3	4.94

2.4 堆肥过程中重金属的不同形态的变化情况

畜禽粪便中的重金属是制约其资源化的另外一因素. 通常来说，堆肥对重金属的总量影响不大，但是对重金属的形态变化有重要作用，可以对重金属进行固化[23~30]. BCR 连续提取法将重金属分为 4 种形态：可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态. 其中可交换态与可还原态容易被吸收存在一定生物毒性，因此将可交换态与可还原态之和称为生物可利用态. Cu、Zn 不同形态所占比例见图 6.

从图 6 可以看出，猪粪中 Cu、Zn 主要以可还原态与可交换态存在，其含量的多少直接影响生物毒性高低. 猪粪中重金属含量最高的是 Cu、Zn，含量达到 110.51 $mg\cdot kg^{-1}$ 和2 736.52 $mg\cdot kg^{-1}$. 我国对于 Cu、Zn 含量的要求还没有相应的标准，但按照德国标准(Cu 100 $mg\cdot kg^{-1}$、Zn 400 $mg\cdot kg^{-1}$) 来看，Cu、Zn 含量存在明显的超标，其中生物可利用态占有绝大部分，如猪粪未经堆肥处理还田存在着风险.

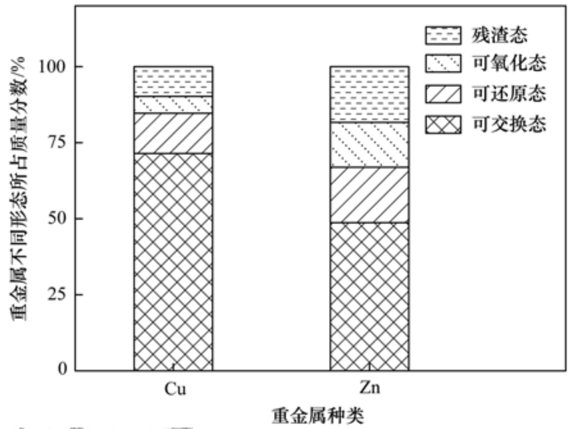


图 6 猪粪中不同形态重金属所占比例

Fig. 6 Proportion of different forms of heavy metals in swine manure

在堆肥初始阶段，Cu、Zn 的生物可利用态占很大比例，但是经过堆肥处理后明显地减少，可交换态与可还原态的重金属在堆肥过程中逐渐转变为可氧化态和残渣态. 堆肥处理后使得生物可利用态 Cu(可交换态和可还原态之和) 从初始的 65.74%、68.34%、67.26% 变为原来的 16.73%、17.59%、19.47%，同时对于 Zn 的钝化作用也十分明显，从初始 76.82%、76.57%、77.89% 减少到 26.09%、30.76%、37.19%. 由此可见堆肥处理可以使重金属明显地固化，使得其生物可利用形态的重金属含量减少，继而减少重金属的毒害和还田过程中的土壤重金属污染的风险.

2.5 相关性分析

如表 4 所示，金霉素的剩余量与含水率、pH、以及生物可利用形态 Cu、Zn 呈现出明显的相关性. Ramaswamy 等[31] 认为 pH、温度以及微生物酶活性在降解过程中起重要作用. Bao 等[32] 研究发现抗生素的去除效果受到温度、pH、重金属，微生物，TOC、TN 等因素的影响. 金霉素的剩余量与生物可利用态 Cu、Zn 的含量呈正相关($P<0.05$)，随着堆肥反应的进行，金霉素和生物可利用态重金属同步降低. 实验结果中金霉素剩余量 1 号 <2 号 <3 号，生物可利用态 Cu、Zn 含量 1 号 <2 号 <3 号，生物可利用态比例高，金霉素剩余量多. 同时与 pH 成负相关($P<0.01$) . 此外，实验证明温度也是影响重金属去除效果的重要因素，提高高温期温度有利于促进金霉素水解和分解，提高金霉素的降解率.

表 4 金霉素剩余量与温度、含水率、pH、GI 以及生物可利用态 Cu、Zn 的相关系数

Table 4 Correlations between CTC，temperature，moisture，pH，GI，and bioavailable Cu and Zn

	温度	含水率	pH	GI	金霉素剩余量	生物可利用态 Cu	生物可利用态 Zn
温度	1	0.693**	0.326	-0.357	-0.011	-0.513	-0.863
含水率		1	-0.246	-0.625*	0.652*	0.976*	0.725
pH			1	0.032	-.810**	-0.843	-0.962*
GI				1	-0.445	-0.843	-0.454
金霉素剩余量					1	0.966*	0.956*
生物可利用态 Cu						1	0.855
生物可利用态 Zn							1

1) * 表示相关性在 0.05 以上显著(双尾) ; ** 表示相关性在 0.01 以上显著(双尾)

3 结论

(1) 堆肥过程可以有效地去除猪粪中残留的金霉素和固化重金属. 最终对照组没有检测出金霉素，添加 10 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 50 $mg\cdot kg^{-1}$ 金霉素的 2 号、3 号堆肥处理中金霉素降解率达到 96.31%、97.32%.，仍检测到有少量的残余. 堆肥能够显著降低生物可利用态重金属比例，明显地钝化 Cu、Zn.

(2) 提高高温期温度有利于提高金霉素的去除

率，高温促进了金霉素的水解和分解，利用一阶动力学模型研究金霉素降解过程，R^2 均达 0.83 以上.

(3)金霉素的降解主要受温度，重金属、pH 和微生物活性的影响. 经过相关性分析，发现金霉素的去除与生物可利用态 Cu、Zn 呈现显著的正相关性，生物可利用态 Cu、Zn 比例高，金霉素剩余量高. 同时，金霉素的去除与含水率、pH 亦呈现显著的相关性.

参考文献：

[1] 农业部，中华人民共和国国家统计局. 第一次全国污染源普查公报[R]. 北京：国家统计局，2010.

[2] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2014[M]. 北京：中国统计出版社，2014.
NBS (National Bureau of Statistics of the People's Republic of China). China statistical yearbook-2014[M]. Beijing: China Statistics Press, 2014.

[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] Xiong X, Li Y X, Li W, *et al*. Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, **54**(11): 985-990.

[5] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, *et al*. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. Journal of Contemporary Water Research and Education, 2011, **120**(1): 4.

[6] Joy S R, Li X, Snow D D, *et al*. Fate of antimicrobials and antimicrobial resistance genes in simulated swine manure storage[J]. Science of the Total Environment, 2014, **481**: 69-74.

[7] Wang J, Ben W W, Yang M, *et al*. Dissemination of veterinary antibiotics and corresponding resistance genes from a concentrated swine feedlot along the waste treatment paths[J]. Environment International, 2016, **92-93**: 317-323.

[8] Martínez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments[J]. Science, 2008, **321**(5887): 365-367.

[9] Kim K R, Owens G, Ok Y S, *et al*. Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting[J]. Waste Management, 2012, **32**(1): 110-116.

[10] Ho Y B, Zakaria M P, Latif P A, *et al*. Degradation of veterinary antibiotics and hormone during broiler manure composting[J]. Bioresource Technology, 2013, **131**: 476-484.

[11] Wu X F, Wei Y S, Zheng J X, *et al*. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(10): 5924-5931.

[12] Selvam A, Zhao Z Y, Wong J W C. Composting of swine manure spiked with sulfadiazine, chlortetracycline and ciprofloxacin[J]. Bioresource Technology, 2012, **126**: 412-417.

[13] 肖礼，黄懿梅，赵俊峰，等. 外源菌剂对猪粪堆肥质量及四环素类抗生素降解的影响[J]. 农业环境科学学报，2016，**35**(1)：172-178.
Xiao L, Huang Y M, Zhao J F, *et al*. Effects of exogenous microbial agents on pig manure compost quality and tetracycline antibiotic degradation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, **35**(1): 172-178.

[14] 郑宁国，黄南，王卫卫，等. 高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响[J]. 环境科学，2016，**37**(5)：1986-1992.
Zheng N G, Huang N, Wang W W, *et al*. Effects of thermophilic composting on antibiotic resistance genes (ARGs) of swine manure source[J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1986-1992.

[15] 王桂珍，李兆君，张树清，等. 土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响[J]. 环境科学，2013，**34**(2)：795-803.
Wang G Z, Li Z J, Zhang S Q, *et al*. Degradation of oxytetracycline in chicken feces aerobic-composting and its effects on their related parameters[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 795-803.

[16] 黄翔峰，熊永娇，彭开铭，等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. 环境化学，2016，**35**(1)：133-140.
Huang X F, Xiong Y J, Peng K M, *et al*. The progress of antibiotics removal performance under the complexion effect of metal ions[J]. Environmental Science, 2016, **35**(1): 133-140.

[17] 潘兰佳，唐晓达，汪印. 畜禽粪便堆肥降解残留抗生素的研究进展[J]. 环境科学与技术，2015，**38**(12Q)：191-198.
Pan L J, Tang X D, Wang Y. Research progress of residual antibiotics degradation in livestock and poultry feces composting[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(12Q): 191-198.

[18] 沈颖，魏源送，郑嘉熹，等. 猪粪中四环素类抗生素残留物的生物降解[J]. 过程工程学报，2009，**9**(5)：962-968.
Shen Y, Wei Y S, Zheng J X, *et al*. Biodegradation of tetracycline antibiotics residues in swine manure[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, **9**(5): 962-968.

[19] Arikan O A, Mulbry W, Rice C. Management of antibiotic residues from agricultural sources: use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 483-489.

[20] Selvam A, Xu D L, Zhao Z Y, *et al*. Fate of tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone resistance genes and the changes in bacterial diversity during composting of swine manure[J]. Bioresource Technology, 2012, **126**: 383-390.

[21] 沈颖，魏源送，郭睿，等. 超高效液相色谱串联质谱检测猪粪中残留的四环素类抗生素[J]. 环境化学，2009，**28**(5)：747-752.
Shen Y, Wei Y S, Guo R, *et al*. Determination of tetracyclines residues in swine manure by UPLC/MS[J]. Environmental Chemistry, 2009, **28**(5): 747-752.

[22] 吴晓凤，郑嘉熹，魏源送，等. 超高效液相色谱串联质谱法同时检测复杂基质中四环素类抗生素及其代谢产物[J]. 农业环境科学学报，2013，**32**(11)：2293-2301.
Wu X F, Zheng J X, Wei Y S, *et al*. Simultaneous

determination of tetracyclines and their degradation products in complicated matrix by ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, **32**(11): 2293-2301.

[23] 张树清，张夫道，刘秀梅，等. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J]. 中国农业科学，2006，**39**(2): 337-343.
Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, *et al*. Degradation of antibiotics and passivation of heavy metals during thermophilic composting process[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, **39**(2): 337-343.

[24] Hu Z H, Liu Y L, Chen G W, *et al*. Characterization of organic matter degradation during composting of manure-straw mixtures spiked with tetracyclines[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(15): 7329-7334.

[25] 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 R, Wei Y S. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, **32**(9): 1705-1719.

[26] 王霜，邓良伟，王兰，等. 猪场粪污中重金属和抗生素的研究现状[J]. 中国沼气，2016，**34**(4): 25-33.
Wang S, Deng L W, Wang L, *et al*. The heavy metals and antibiotics in swine manure: a review[J]. China Biogas, 2016, **34**(4): 25-33.

[27] Wu S H, Shen Z Q, Yang C P, *et al*. Effects of C/N ratio and bulking agent on speciation of Zn and Cu and enzymatic activity during pig manure composting[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, **119**: 429-436.

[28] Wang Q, Li R H, Cai H Z, *et al*. Improving pig manure composting efficiency employing Ca-bentonite[J]. Ecological Engineering, 2016, **87**: 157-161.

[29] 王玉军，窦森，李业东，等. 鸡粪堆肥处理对重金属形态的影响[J]. 环境科学，2009，**30**(3): 913-917.
Wang Y J, Dou S, Li Y D, *et al*. Speciation change of heavy metals during composting process of chicken manure[J]. Environmental Science, 2009, **30**(3): 913-917.

[30] 卜贵军，于静，邸慧慧，等. 鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究[J]. 环境科学，2014，**35**(11): 4352-4358.
Bu G J, Yu J, Di H H, *et al*. Influence of organic matter evolution during composting on the bioavailability of heavy metals[J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4352-4358.

[31] Ramaswamy J, Prasher S O, Patel R M, *et al*. The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical[J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(7): 2294-2299.

[32] Bao Y Y, Zhou Q X, Guan L Z, *et al*. Depletion of chlortetracycline during composting of aged and spiked manures[J]. Waste Management, 2009, **29**(4): 1416-1423.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 10

Oct. 15, 2017

CONTENTS