

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
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	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文烨, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

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

陈乾¹, 赵润², 牟美睿³, 白鸽⁴, 史宏伟¹, 刘海学^{3*}, 吴惠惠^{1*}

(1. 天津农学院园艺园林学院, 天津 300384; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 天津农学院农学与资源环境学院, 天津 300384; 4. 天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300384)

摘要: 为了解天津市规模化奶牛养殖场废水处理前后典型抗生素的浓度水平及处理效果, 使用固相萃取-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(SPE-UPLC-MS/MS)技术, 对天津市12家规模化奶牛养殖场废水中7种典型抗生素进行调查监测。结果表明, 12家规模化奶牛养殖场废水处理前后均不同程度地检测出抗生素残留。废水处理前, 替米考星(TIL)、盐酸土霉素(OTC)、司帕沙星(SPA)、磺胺噻唑(STZ)、氧氟沙星(OFL)和盐酸沙拉沙星(SAR)检出率均为100%, 磺胺嘧啶(SDZ)检出率为83.33%。其中替米考星和盐酸土霉素为未处理废水中主要的抗生素成分, 浓度为25.21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和9.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。处理后废水中磺胺嘧啶和氧氟沙星的检出率下降至25.00%和41.66%, 主要成分为替米考星和盐酸土霉素, 但浓度有着明显地降低, 分别为11.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和3.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同的规模化奶牛养殖场对于抗生素的处理效果在24.95%~81.05%之间。厌氧-缺氧-好氧(AAO)处理工艺的综合处理效果优于厌氧好氧(AO)处理工艺。氧氟沙星、盐酸沙拉沙星、盐酸土霉素为处理后废水中主要的高风险污染物, 各规模化奶牛养殖场都含有一种或多种 $\text{RQ}_s > 1$ 的抗生素, 其排放对环境构成一定的生态风险。

关键词: 规模化奶牛养殖场; 废水处理; 抗生素; 处理效果; 风险评估

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-5015-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904034

Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin

CHEN Qian¹, ZHAO Run², MOU Mei-rui³, BAI Ge⁴, SHI Hong-wei¹, LIU Hai-xue^{3*}, WU Hui-hui^{1*}

(1. College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. College of Agronomy & Resources and Environment, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 4. College of Food Science and Biological Engineering, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: To obtain the content level and treatment efficiency of typical antibiotics in wastewater treatment in large-scale dairy farms in Tianjin, the SPE-UPLC-MS/MS (ultra-high performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry combined with solid-phase extraction for pretreatment) technology was utilized to investigate and monitor seven typical antibiotics in wastewater from 12 large-scale dairy farms in Tianjin. Antibiotic residues were detected in 12 large-scale dairy farms before and after wastewater treatment. In the wastewater before treatment, the detection rates of tilmicosin (TIL), oxytetracycline hydrochloride (OTC), sparfloxacin (SPA), sulfathiazole (STZ), ofloxacin (OFL), and sarafloxacin hydrochloride (SAR) were all 100%, whereas the detection rate of sulfadiazine (SDZ) was 83.33%. Among them, TIL and OTC were the main antibiotic components in untreated wastewater, the concentrations were 25.21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 9.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The detection rates of SDZ and OFL in the treated wastewater dropped to 25.00% and 41.66%, respectively. The main components were TIL and OTC and the concentrations were 11.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 3.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. There were significant decreases in the concentrations. The treatment effect on antibiotics from different farms ranged from 24.95% to 81.05%. The comprehensive treatment effect of the anaerobic-anoxic-oxic (AAO) treatment process was better than that of the anoxic-oxic (AO) treatment process. OFL, SAR, and OTC were the main high-risk pollutants in treated wastewater. Each large-scale dairy farm contained one or more antibiotic with $\text{RQ}_s > 1$, and their emissions pose an ecological risk to the environment.

Key words: large-scale dairy farm; wastewater treatment; antibiotics; treatment effect; risk assessment

抗生素是一类具有抗菌活性的物质, 能够治疗人和动物的多种疾病, 也常用作动物的生长促进剂。在现代规模化养殖中, 人们大量使用抗生素防治动物的疾病, 虽然在降低动物死亡率、增加产量和效益等方面取得了很好的效果, 但同时也对环境造成了巨大的负担。2007年, 我国使用的抗生素总量为 2.10×10^4 t, 其中46.1%用于畜禽养殖业^[1],

至2013年, 增长至 1.62×10^5 t, 其中52%用于畜禽养殖业^[2]。约有60%~90%的抗生素无法被动物

收稿日期: 2019-04-03; 修订日期: 2019-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0201000)

作者简介: 陈乾(1994~), 男, 硕士, 主要研究方向为抗生素逆境胁迫对植物生理活动的影响, E-mail: 1070877336@qq.com

* 通信作者, E-mail: liuhaixue@tjau.edu.cn; wuhuihui@tjau.edu.cn

体吸收代谢,以原药或代谢体的形式排泄到体外^[3],随着养殖场废水进入到周边的土壤和水体中,造成了严重的抗生素污染.有研究表明,大量抗生素进入土壤环境中能够破坏土壤的微生态环境,抑制土壤中有机质的分解,降低土壤肥力^[4];大量抗生素进入水体中,能对水体中的生物,如藻类、鱼类等造成不可逆的毒害^[5].动植物亦能够从周边环境富集抗生素^[6],人大量食用后,严重的会造成免疫系统功能紊乱,甚至致畸、致癌^[7].环境中存有大量的抗生素,也诱导出大量的耐药菌株,由此引发的抗性基因污染,也逐渐成为人们关注的一个话题^[8].

2011年全国畜禽粪总产量为21.21亿t,约为同期工业废弃物总量的2倍.由此产生的养殖废水产量更为惊人.废水经处理后,以再生水的形式回到环境中,或用于农田灌溉、水产养殖等.王丹等^[9]的研究发现,地表水中含有68种抗生素,其中养殖业为其重要来源.

天津经济发达,人口密集,但水资源匮乏.居民的正常生活及农业生产的进行,都需要大量干净清洁的水源.虽然养殖场都配套有相关的废水处理设备,但是对抗生素均没有办法做到根除^[10-11].因此,了解养殖场废水处理前后抗生素的浓度水平,研究养殖场废水处理设备对于抗生素的去除效率,制定出更加完善的养殖场废水处理方式,对于促进再生水安全、绿色、高效的重复利用,具有十分重要的意义.

本研究利用固相萃取-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(SPE-UPLC-MS/MS)对天津市12家规模化奶牛养殖场的废水和再生水中7种典型抗生素进行测定,分析其浓度特征、组成特征、分布特征以及去除效率,探究当前天津市奶牛养殖业引起的抗生素污染现状,以期对抗生素污染的治理提供一定的科学参考和数据支撑,并为再生水在农业生产中更加科学、安全地利用,提供一定的参考.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药品与试剂

7种抗生素标准品购于摩贝(上海)生物科技有限公司,品牌为坛墨质检.其中,磺胺类抗生素2种,纯度为磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)99%和磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)99.9%.喹诺酮类抗生素3种,纯度为氧氟沙星(ofloxacin, OFL)98.3%、盐酸沙拉沙星(sarafloxacin hydrochloride, SAR)90.3%和司帕沙星(sparfloxacin, SPA)99.2%.大

环内酯类抗生素1种,纯度为替米考星(tilmicosin, TIL)99%.四环素类抗生素1种,纯度为盐酸土霉素(oxytetracycline hydrochloride, OTC)99%.

乙腈(色谱纯, MERCK, 德国)、甲醇(色谱纯, MERCK, 德国)、甲酸(质谱纯, Thermo, 美国)、EDTA(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、磷酸(分析纯)、NaOH(分析纯)和超纯水(Milli-Q超纯水系统, Waters, 美国).

1.1.2 仪器设备

Waters TQD超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪.睿科 Fotector-02HT高通量全自动固相萃取仪.新芝 SB-5200DTDN超声波清洗机. Eppendorf Centrifuge 5920 R高速冷冻离心机.睿科 Reeko-Auto EVA全自动氮吹浓缩仪. METTLER TOLEDO AL204电子天平. Waters Oasis HLB 200 mg 6 mL固相萃取柱. Millipore ZRQSVR 800超纯水机.抽滤瓶. FIVEASY FE28 pH计.

1.2 实验方法

1.2.1 样品的采集

环境水样取于2018年11月23~25日,取自天津市的12家规模化奶牛养殖场的集污池和排水口.采样点共计24个,每个采样点平行收集3次.每次每个采样点使用集水瓶收集约500 mL,带回实验室后,4℃保存,并尽快测定.

1.2.2 标准溶液以及缓冲溶液的配制

标准溶液的配制:分别准确称取磺胺嘧啶、磺胺噻唑、氧氟沙星、替米考星、盐酸沙拉沙星、盐酸土霉素和司帕沙星的标准物质0.01 g,各加入0.05 mol·L⁻¹的NaOH 1 mL,溶解后用体积比为1:4的乙腈超纯水溶液稀释制备200 μg·mL⁻¹的标准储备液.从上述7种标准储备液中,各吸取50 μL,用体积比为1:9的乙腈:0.2%甲酸溶液稀释,定容至10 mL,配置1 μg·mL⁻¹的混合标准液,4℃避光保存.

缓冲溶液的配制:配制pH为3的磷酸盐缓冲液,需准确称取27.2 g的磷酸二氢钾,溶解后,准确加入1.35 mL的磷酸,超纯水定容至1 L.

1.2.3 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 L·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 L·h⁻¹.优化的色谱和质谱参数见表1和表2.

1.2.4 样品处理及测定

准确量取样品200 mL,加入0.2 g EDTA,涡旋振荡5 min后,4℃,8000 r·min⁻¹离心5 min,经0.45 μm混合纤维素酯微孔滤膜过滤.取100 mL

清液, 用甲酸将溶液 pH 调节至 2.0 ~ 3.0, 等待过柱。

表 1 7 种典型抗生素液相色谱参数

Table 1 LC operating conditions of the seven selected antibiotics	
项目	色谱参数
色谱柱	WARTERS HSS T3 1.8 μm 2.1 $\times$ 100 mm
流速	0.30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
流速流动相比例 A	0.1% 甲酸水溶液
流速流动相比例 B	乙腈
梯度程序	0 ~ 1.5 min, 10% B
	1.5 ~ 8 min, 10 ~ 70% B
	8 ~ 8.1 min, 70 ~ 10% B
	8.1 ~ 12 min, 10% B

表 2 7 种抗生素 MRM 监测质谱参数

Table 2 Parameters for mass spectrometry MRM analysis of the seven selected antibiotics					
抗生素	保留时间 /min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 /V	碰撞能 /eV
SDZ	3.23	251.21	92.04	30	26
			156.02	30	16
STZ	3.78	256.11	92.02	28	26
			156.00	28	14
OFL	4.50	362.3	57.59	42	42
			261.14	42	30
OTC	4.48	461.24	89.08	30	24
			426.2	30	20
SAR	5.13	386.28	44.0	38	30
			299.23	38	26
SPA	5.20	393.33	251.14	58	30
			292.23	58	20
TIL	5.78	869.98	88.05	74	72
			174.16	74	40

依次使用 6 mL 甲醇、6 mL 超纯水和 6 mL pH = 3 的磷酸盐缓冲液对 HLB 固相萃取柱进行活化, 取 100 mL 预处理水样, 用经活化后的 HLB 固相萃取柱进行富集, 流速控制在 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。富集完成后使用 6 mL 超纯水清洗 HLB 固相萃取柱, 在氮气保护下吹干。以 2 mL 的甲醇洗脱 HLB 固相萃取柱, 重复 3 次, 收集洗脱液。氮吹至近干。用乙腈: 0.2% 甲酸 (体积比 1:9) 混合液 1 mL 复溶, 涡旋 3 min, 以 $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 15 min 后, 取上清液, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 的有机针式过滤器过滤后装入棕色进样小瓶, 采用 UPLC-MS/MS 定量分析。测定的结果使用 SPSS 17.0 进行统计分析。

为保证实验数据的可靠性, 设置空白水样的加标实验, 加标的浓度分别为 10、50、100、200 和 $300 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 按照样品的处理方法进行操作。经检测空白水样中目标化合物的回收率为: 磺胺嘧啶 74.85% ~ 90.21%、磺胺噻唑 102.21% ~

117.82%、氧氟沙星 57.96% ~ 74.53%、盐酸沙拉沙星 50.52% ~ 66.95%、司帕沙星 45.51% ~ 59.26%、盐酸土霉素 83.37% ~ 95.94% 和替米考星 112.65% ~ 135.10%。相对标准偏差 (RSD) 值均小于 10%, 各目标化合物的检出限为 $1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。采用外标法对样品进行定量分析, 线性方程浓度范围为 $10 \sim 1000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相关系数 (R^2) 值均大于 0.99。

1.2.5 风险评估方法

养殖场的再生水多直接排入附近水体中。再生水中的抗生素进入水体后, 会对水中的动植物造成一定的危害。本实验采用生态风险熵值 (RQ_s) 来评价抗生素对于环境造成的生态风险。计算公式如下。

$$RQ_s = \text{MEC}/\text{PNEC}$$

$$\text{PNEC} = \text{L}(\text{E})\text{C}_{50}/\text{AF}$$

$$\text{或: } \text{PNEC} = \text{L}(\text{N})\text{NOEC}/\text{AF}$$

式中, MEC (measured environmental concentration) 为抗生素的测定浓度, PNEC (predicted no effect concentration) 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; LOEC 为最低效应浓度; NOEC 为最低无效浓度。AF 为评价因子, 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 1000; 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。风险评估的 RQ_s 参照 Hernando 等^[12] 提出的生态风险评估等级: 当 $0.01 \leq RQ_s < 0.1$ 时, 评定为低风险; $0.1 \leq RQ_s < 1$ 时, 评定为中等风险; $RQ_s \geq 1$ 时, 评定为高风险。

2 结果与讨论

2.1 规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素种类及浓度变化

天津市 12 家规模化奶牛养殖场废水中 7 种目标抗生素检出的浓度及水平见表 3。7 种抗生素在天津市 12 家规模化奶牛养殖场废水中普遍存在。在未经处理的废水中, SDZ 的检出率为 83.33%, 其余 6 种抗生素检出率均为 100%。表明这 7 种抗生素在奶牛养殖中广泛使用。平均检出浓度由高到低为: TIL ($25.21 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > OTC ($9.87 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > OFL ($6.57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > SAR ($5.24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > SDZ ($4.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > SPA ($2.84 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > STZ ($0.43 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。废水经过处理后, 除 SDZ 的检出率为 25%、OFL 检出率为 41.66% 外, 其余 5 种抗生素的检出率均为 100%。平均检出浓度为: TIL (11.30

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > OTC ($3.71\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SDZ ($3.35\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SAR ($2.29\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SPA ($1.90\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > OFL ($1.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > STZ ($0.45\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

此前,鲜见报道规模化奶牛养殖场废水中 TIL 的浓度,本研究发现,TIL 在规模化奶牛养殖场废水处理前后皆有很高的浓度水平.废水处理前,其占所测抗生素总浓度的 46.17%.其次为 OTC,浓度变化范围为 $2.56\sim 24.01\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 $9.87\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,略低于魏瑞成等^[13]的研究结果,浓度变化幅度也小于其研究结果.同时 OTC 的浓度远低于冀秀玲等^[14]的研究结果.SDZ 的浓度远低于 2011 年冀秀玲等^[14]在同类奶牛养殖场中调查的结果.抗生素浓度变化范围大,可能与废水量、养

殖规模、用药习惯等有关.但是,天津规模化奶牛养殖场废水中抗生素的浓度低于江苏的同类型的养殖场,与广州的同类型养殖场浓度相当^[11],也低于不同类型的猪、鸡养殖场^[15].可能与天津规模化奶牛养殖场多为现代化养殖、行业标准高有关.也与奶牛产业产值高,行业大量使用抗生素替代品替代抗生素有关.

处理后的废水,各种抗生素均能被检测出来,表明当前的废水处理方式无法从根本上去除废水中全部的抗生素.废水中 TIL 的浓度最高,其次为 OTC,两者占所测抗生素的 62.32%.与其使用量大,去除的效率低有关.SDZ 和 OFL 在处理后的废水中检出率低于处理前,表明当前处理工艺能够对其中的少数的几种抗生素做到大幅度减少.

表 3 天津市 12 家规模化奶牛养殖场废水中 7 种目标抗生素检出的浓度及水平
Table 3 Concentrations of seven selected antibiotics in twelve large-scale dairy farms

抗生素	项目	检出残留 场数	检出率 /%	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	中位数 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	占总抗生素 浓度比例/%
SDZ	处理前	10	83.33	44.15	0.00	4.46	0.93	8.17
	处理后	3	25	38.68	0.00	3.35	0.00	13.92
STZ	处理前	12	100	1.02	0.25	0.43	0.36	0.80
	处理后	12	100	0.98	0.24	0.45	0.34	1.87
OFL	处理前	12	100	11.64	3.11	6.57	6.08	12.03
	处理后	5	41.66	2.73	0.00	1.08	0.00	4.50
SAR	处理前	12	100	13.67	2.55	5.24	3.82	9.59
	处理后	12	100	4.00	1.21	2.29	2.10	9.53
SPA	处理前	12	100	4.42	2.00	2.84	2.51	5.20
	处理后	12	100	2.68	1.50	1.90	1.89	7.87
OTC	处理前	12	100	24.01	2.56	9.87	8.13	18.06
	处理后	12	100	11.50	1.46	3.71	2.57	15.42
TIL	处理前	12	100	41.64	8.46	25.21	23.89	46.17
	处理后	12	100	23.07	2.29	11.30	11.57	46.91

2.2 不同规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素浓度及种类的差异

12 家规模化奶牛养殖场,编号 3、5、6、10、12 的实缴资本在 4000 万元以上,定义为特大型规模化奶牛养殖场.编号 4、9、11 的 3 家养殖场实缴资本在 500 万~4000 万元之间,定义为大型规模化奶牛养殖场.编号 1、2、7、8 的 4 家养殖场实缴资本在 500 万元以下,定义为中型规模化奶牛养殖场.

12 家规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素浓度水平如图 1 所示.废水处理前后抗生素总浓度对比表明,废水处理能够减少养殖场废水中抗生素的总体浓度,这与 Sarmah 等^[16]和 Gulkowska 等^[17]的研究类似.处理前废水中抗生素浓度为 $30.66\sim 103.69\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 $54.62\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.处理后废水中抗生素浓度为 $11.24\sim 77.83\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为

$24.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.各养殖场废水抗生素的处理效率在 24.95%~81.05%之间,平均处理效率为 57.30%.

从养殖规模上看,特大型规模化奶牛养殖场废水处理前后浓度水平平均较低,分别为 $44.07\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $13.30\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率为 69.80%,其中编号 12 的规模化奶牛养殖场废水抗生素去除率达到 81.05%,去除效率与魏晓东^[11]在广州的同类研究结果相似.大型规模化奶牛养殖场废水处理前后 7 种抗生素的浓度水平分别为 $73.63\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $44.72\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,远高于特大型规模化奶牛养殖场,去除效率(39.3%)也低于特大型规模化奶牛型养殖场.与中型规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素浓度($53.54\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $22.09\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)相比较,也处于较高的水平,处理效率也低于中型规模化奶牛养殖场 58.70%的水平.原因可能是大型规模化奶牛养殖

场在提升养殖规模的同时, 相关病害防治、废水处理等设施没有对应配套, 导致病害发生, 用药量增加. 处理效率低可能与废水处理设备的类型、处理能力等有关.

高标准的规模化养殖有利于降低再生水中抗生素的浓度, 这点在此次测得的结果中也有所体现, 编号 3、5、6、10 的 4 个特大型规模化奶牛养殖场, 废水处理前抗生素浓度在 $30.66 \sim 50.71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均浓度为 $39.49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 标准差为 $8.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 变化区间较为平缓. 处理后废水中抗生素浓度为 $11.24 \sim 16.89 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $13.67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 标准差为 $2.39 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 其废水处理前后浓度均低于平均值, 表明标准化养殖有利于防控抗生素污染.

废水处理前后抗生素浓度所占比例如图 2 所示. 除编号 5 和 9 之外, 10 个奶牛养殖场的抗生素废水中 TIL 均为 7 种抗生素中所占比例最高的抗生素, 对此, 相关研究鲜见报道. TIL 是一种 20 世纪 80 年代问世于英国的大环内酯类抗生素, 奶牛养

殖中主要用于奶牛乳房炎的预防和治疗, 效果优于先锋霉素 V, 并能在牛的乳房中维持较高的浓度和较长的时间^[18], 前人研究较少可能是和其运用的时间短有关, 较高的检出率及检出浓度表明其已被奶牛养殖业广泛应用. 在未经处理的养殖场废水中, OTC 浓度仅次于 TIL, 表明 OTC 依旧为很多养殖场热衷的廉价抗生素, 这与魏明瑞等的研究结果一致^[13]. 其余的 5 种抗生素检出率很高, 但浓度水平偏低, 表明这 5 种抗生素为当前频繁使用的抗生素, 检测出的浓度偏低, 可能与规模化奶牛养殖场为提高产品品质, 使用了其他抗生素替代品, 而减少了此类抗生素的使用量有关. 也有报道指出, 喹诺酮类抗生素易在水中发生水解和光解^[19], 磺胺类抗生素排除动物体时, 多转化为乙酰磺胺类代谢产物^[20]. 且两类抗生素在水中的溶解度较低, 亦容易吸附在水中固体颗粒上沉淀至集污池底^[21], 综合原因导致此 5 种抗生素在废水中测得的浓度低于 TIL 和 OTC.

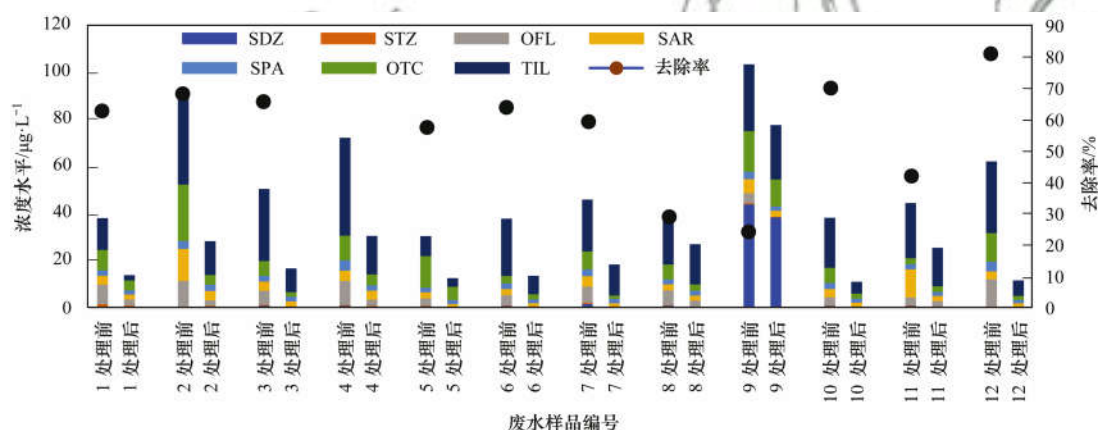


图 1 12 家规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素浓度变化

Fig. 1 Change in antibiotics concentration between treated and untreated wastewater in twelve large-scale dairy farms

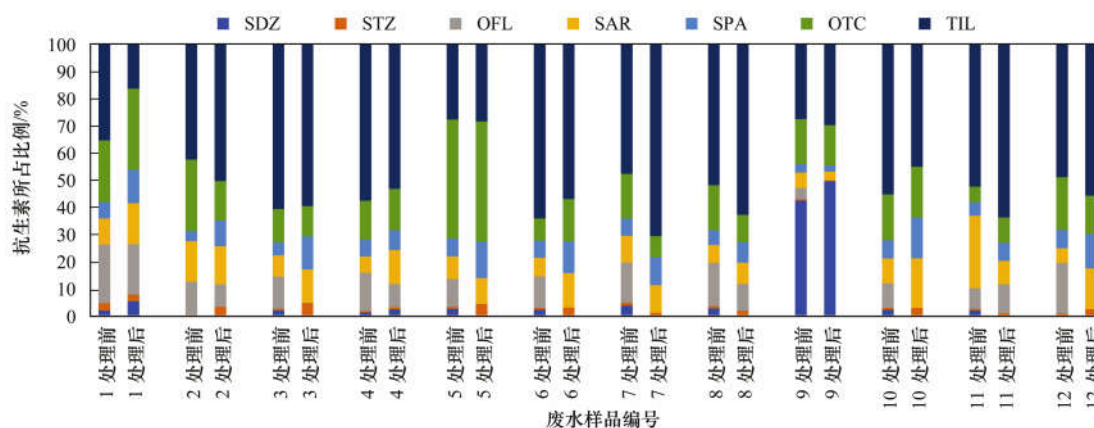


图 2 12 家规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素所占比例

Fig. 2 Proportion of antibiotics from treated and untreated wastewater in twelve large-scale dairy farms

2.3 不同处理工艺对于抗生素去除率的影响

12 家养殖场虽然采用的不同品牌的处理设备, 但从原理上简化概括, 主要分为两大类, 即厌氧好

氧工艺法 (AO 法) 和厌氧-缺氧-好氧工艺法 (AAO 法), 其余部分处理工艺几乎一致. 12 家规模化奶牛养殖场各种抗生素的处理效率如表 4 和 5 所示.

两种工艺对于 7 种抗生素整体的处理效果上, AAO 略优于 AO 工艺, 对 7 种抗生素的去除效率达到了 59.63%. AAO、AO 工艺对于 OFL 均有着较高的去除效果, 这与姚倩钰^[22]的研究结果相同. AAO 对 OTC 和 TIL 的去除效果略高于 AO 工艺, Ashfaq 等^[23]的研究表明, 缺氧、好氧处理对 OTC 浓度均不构成较大影响. 但厌氧和沉淀能够降低 OTC 浓度, AAO 工艺相较于 AO 工艺较多的沉淀步骤、较高的沉淀效率和较长的厌氧发酵时间, 可能是 OTC 浓度下降优于 AO 工艺的主要原因. SDZ 在 AAO 工艺中得到了有效地清除, 与赖后伟的^[10]研究结果相同, 表明厌氧过程能够有效地去除 SDZ. SPA 在两种模式中, 去除效率均不高, SPA 能够被光降解, 其去除率不高可能与采样季节光照强度弱有关^[24]. 本实验也首次揭示了 TIL 的去除效率, 虽对替米考星的降解暂时无相关研究, 但前人对于大环内酯类的其他抗生素的研究表明, 此类抗生素多通过厌氧及吸附去除^[25, 26], 其去除率亦和 OTC 相当, 故推测其主要也是通过厌氧和吸附去除.

温度和光照同样也是影响去除效率的一个重要因素. 有些抗生素, 夏季去除率明显高于冬季, 如阿莫西林, 夏季去除率为 100%, 冬季去除率下降到 75%. SMX(磺胺甲噁唑): 夏季为 71%, 冬季仅为 17%. 也有些抗生素夏季冬季去除率相当, 如环丙沙星(60%)、氧氟沙星(50%)等. 也有夏季冬季均没有显著去除效应的, 如林可霉素和螺旋霉素等^[27].

污水处理过程中, 好氧阶段多在开放的环境中进行, 能够直接接受光照, 厌氧阶段多伴随着温度的上升, AAO 工艺相较于 AO 工艺更长的光照, 以及高于环境的罐体温度, 可能是 AAO 工艺在抗生素综合去除效果上优于 AO 工艺的一个重要原因^[28].

在 7 种目标抗生素中, 使用 AAO 工艺处理, STZ 废水处理后的抗生素浓度高于处理前, 出现了负迁移现象. 这一现象在多位学者的研究中亦曾出现^[29, 30], 这可能是由于废水处理前存在 STZ 的代谢产物, 随后在生物处理过程中转化为其母体化合物^[30], 且废水处理过程中的微环境等也会影响处理效率^[29], 如污泥成分、抗生素组成、微生物群落差异等. 例如同样对于 SDZ 的去除, 采用 AAO 工艺, 本实验与 Ashfaq 等^[23]和 Rosal 等^[31]的研究结果类似, 去除效果明显. 高俊红等^[32]的研究结果则为去除效果不明显, 杨钊等^[33]的研究结果为负去除.

同一种工艺, 由于设备的处理效率不同、废水中抗生素浓度及种类的不同、处理时期的不同, 抗生素去除的效率也有所不同. AAO 工艺对于目标抗生素的总去除率为 29.42%~70.79%. AO 工艺对于目标抗生素的总去除率为 24.95%~81.05%. 不同规模化奶牛养殖场同种工艺对于抗生素的去除效果有着很大的差异, 再一次证明了废水中抗生素的去除效果不仅与工艺有关, 也与抗生素种类、浓度、环境温度、水力停留时间(HRT)、污泥停留时间(SRT)^[34]等有关.

表 4 12 家规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素浓度及处理效率/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 4 Concentrations and removal rates of antibiotics in twelve large-scale dairy farms/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

抗生素	规模化奶牛养殖场编号											
	AAO						AO					
	2	3	5	6	8	10	1	4	7	9	11	12
SDZ(前)	0.00	1.07	0.83	0.91	1.09	0.93	0.81	0.99	1.81	44.15	0.94	0.00
SDZ(后)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	0.77	0.00	38.68	0.00	0.00
去除率/%	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	4.07	22.19	100.00	12.39	100.00	0.00
STZ(前)	0.45	0.35	0.26	0.26	0.32	0.25	1.02	0.38	0.50	0.51	0.30	0.61
STZ(后)	0.98	0.83	0.57	0.44	0.56	0.34	0.35	0.25	0.24	0.24	0.30	0.31
去除率/%	-120.30	-140.00	-120.8	-66.65	-78.41	-33.86	65.96	35.26	51.92	53.60	2.06	49.84
OFL(前)	11.14	6.00	3.11	4.44	6.16	3.48	8.26	10.23	6.80	4.22	3.35	11.64
OFL(后)	2.36	0.00	0.00	0.00	2.68	0.00	2.62	2.62	0.00	0.00	2.73	0.00
去除率/%	78.83	100.00	100.00	100.00	56.48	100.00	68.28	74.42	100.00	100.00	18.53	100.00
SAR(前)	13.67	3.95	2.57	2.58	2.55	3.52	3.69	4.37	4.55	6.01	11.97	3.40
SAR(后)	4.00	2.08	1.21	1.75	2.12	2.06	2.12	3.84	1.89	2.50	2.20	1.77
去除率/%	70.75	47.48	52.94	32.11	16.86	41.42	42.71	12.11	58.58	58.41	81.59	47.81
SPA(前)	3.36	2.42	2.00	2.40	2.11	2.60	2.32	4.42	2.93	3.13	2.21	4.18
SPA(后)	2.68	2.06	1.73	1.61	2.06	1.69	1.75	2.23	1.89	1.85	1.71	1.50
去除率/%	20.30	14.95	13.50	33.15	2.04	35.15	24.67	49.55	35.56	40.94	22.77	63.98
OTC(前)	24.01	6.24	13.43	3.12	6.39	6.47	8.68	10.46	7.58	17.31	2.56	12.13
OTC(后)	4.16	1.88	5.62	2.15	2.74	2.10	4.19	4.69	1.46	11.50	2.39	1.67
去除率/%	82.68	69.86	58.13	31.15	57.02	67.52	51.73	55.22	80.69	33.56	6.57	86.27
TIL(前)	38.56	30.68	8.46	24.40	19.94	21.24	13.50	41.64	21.98	28.38	23.39	30.41
TIL(后)	14.32	10.05	3.62	7.84	17.03	5.06	2.29	16.29	13.09	23.07	16.34	6.57
去除率/%	62.86	67.25	57.27	67.87	14.55	76.19	83.06	60.87	40.46	18.71	30.14	78.40
总去除率/%	68.75	66.68	58.41	63.84	29.42	70.79	63.22	57.68	59.77	24.95	42.60	81.05

表 5 12 家规模化奶牛养殖场两种模式的处理效率比较/%

Table 5 Comparison of treatment efficiency between two models for twelve large-scale dairy farms/%

抗生素	AAO			AO		
	极大值	极小值	平均数	极大值	极小值	平均数
SDZ	100.00	100.00	100.00	100.00	4.07	47.74
STZ	-33.86	-140.00	-93.34	65.96	2.06	43.11
OFL	100.00	56.48	89.22	100.00	18.53	76.87
SAR	70.75	16.86	43.59	81.59	12.11	50.20
SPA	35.15	2.04	19.85	63.98	22.77	39.58
OTC	82.68	31.15	61.06	86.27	6.57	52.34
TIL	76.19	14.55	57.67	83.06	18.71	51.94
总去除率	70.79	29.42	59.63	81.05	24.95	54.87

2.4 生态风险评估

虽然 12 家规模化奶牛养殖场对废水都进行了相应地处理,但是其中依旧存在着相当浓度的抗生素.含有抗生素的废水排入河流、浇灌农田、水产养殖等,均会对排放环境中的生物造成潜在的生态风险.大量抗生素进入环境中,亦会营造细菌抗药性的选择环境,导致抗生素的耐药菌株普遍存在.因此,评估排放废水的生态风险至关重要.对处理后废水的生态风险评估基于抗生素对应敏感物种的毒理数据(见表 6).但是 SPA 和 TIL 相关毒理研究较少,没有确切的毒理数据.

所得结果(风险熵值)如表 7 所示, OFL、SAR 和 OTC 检测出的 RQ_s 普遍大于 1,为处理后废水中主要高风险污染物.12 家规模化奶牛养殖场中,3 家废水检测到含有 SDZ,其中高风险 1 家,占比 33%,低

风险 2 家,占比 67%.12 家规模化奶牛养殖场废水中均检测出 STZ,但均为低风险.检测出 OFL 和 SAR 的规模化奶牛养殖场分别为 5 家和 12 家, RQ_s 均大于 1,均为高风险.OTC 在 12 家规模化奶牛养殖场的处理后废水中均被检测出,其中中风险 3 家,占比 25%,高风险 9 家,占比 75%.由此表明,处理后废水中的抗生素对于环境有着较高的生态风险.

12 家规模化奶牛养殖场处理后废水中,均含有 RQ_s 大于 1 的一种或多种抗生素.这些再生水进入城市水网、农田灌溉、水产养殖等,均会对环境及生物造成一定的伤害^[35],如催生耐药菌株、毒害水生动植物,并最终通过食物链及饮用水威胁到人类健康.因此,本研究对于了解目前再生水中抗生素污染现状,控制抗生素的滥用,以及开发针对抗生素残留的废水处理装置具有重要的实践意义.

表 6 5 种抗生素对应最敏感物种的毒理数据

Table 6 Most sensitive toxicity data of five antibiotics

抗生素	敏感物种	毒性类型	评估因子	PNEC/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
SDZ	<i>Selenastrum capricornutum</i> (羊角月牙藻)	急性	1 000	22 000	[36]
STZ	<i>Chlorella fusca</i> var. <i>vacuolata</i> (液泡小球藻)	急性	1 000	13 100	[37]
OFL	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (羊角月牙藻)	慢性	100	11.3	[38]
SAR	<i>Microcystis aeruginosa</i> (铜绿微囊藻)	急性	1 000	15	[39]
OTC	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (莱茵衣藻)	急性	1 000	2 000	[40]

表 7 12 家规模化奶牛养殖场处理后废水中抗生素的风险熵值

Table 7 Risk entropy of target antibiotics in treated wastewater from twelve large-scale dairy farms

抗生素	规模化奶牛养殖场编号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SDZ	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00	0.00
STZ	0.03	0.08	0.06	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02
OFL	231.86	208.67	0.00	231.68	0.00	0.00	0.00	237.17	0.00	0.00	241.59	0.00
SAR	141.07	266.53	138.40	255.87	80.67	116.87	125.73	141.20	166.53	137.47	146.93	118.13
OTC	2.09	2.08	0.94	2.34	2.81	1.07	0.73	1.37	5.75	1.05	1.20	0.83

3 结论

(1)12 家规模化奶牛养殖场废水处理前后,7 种目标抗生素均被检测出.废水处理前,TIL、OTC、SPA、STZ、OFL 和 SAR 6 种抗生素的检出率

为 100%,SDZ 检出率为 83.33%.平均检出浓度由高到低为:TIL ($25.21\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > OTC ($9.87\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > OFL ($6.57\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SAR ($5.24\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SDZ ($4.46\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SPA ($2.84\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > STZ ($0.43\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).废水经过处理后,

除 SDZ 的检出率为 25%、OFL 检出率为 41.66% 外,其余 5 种抗生素的检出率均为 100%。平均检出浓度为: TIL ($11.30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > OTC ($3.71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SDZ ($3.35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SAR ($2.29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > SPA ($1.90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > OFL ($1.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > STZ ($0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

(2) 不同规模化奶牛养殖场废水中抗生素浓度差异明显,处理前废水中浓度为 $30.66 \sim 103.69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度 $54.62 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。处理后废水中抗生素浓度为 $11.24 \sim 77.83 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 $24.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。各规模化奶牛养殖场废水中抗生素的处理效率在 24.95% ~ 81.05% 之间,平均处理效率为 57.30%。并且,特大型规模化奶牛养殖场废水处理前后抗生素的浓度均最低,抗生素去除率最高。其次为中型规模化奶牛养殖场,最后为大型规模化奶牛养殖场。

(3) AAO 处理工艺的综合处理效果优于 AO 处理工艺。其对 TIL、OTC、SDZ 和 OFL 4 种抗生素的去除率优于 AO 工艺,对于 STZ 的去除效率低于 AO 工艺,对于 SPA 和 SAR 两种抗生素,两种工艺去除的效率均不高。

(4) OFL、SAR、OTC 为处理后废水中主要的高风险污染物,STZ 为主要的低风险污染物。12 家规模化奶牛养殖场处理后的废水中,均含有 RQ。大于 1 的一种或多种抗生素,表明规模化奶牛养殖场处理后的废水若直接进入水体中,会对生物造成较高的毒性风险。

参考文献:

- [1] 李振,王云建. 畜禽养殖中抗生素使用的现状、问题及对策[J]. 中国动物保健, 2009, 11(7): 55-57.
Li Z, Wang Y J. Current status, problems and countermeasures of antibiotic use in livestock and poultry breeding[J]. China Animal Protection, 2009, 11(7): 55-57.
- [2] 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.
- [3] Halling-Sørensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review[J]. Chemosphere, 1998, 36(2): 357-393.
- [4] 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.
- [5] 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 R C, Bao H D, Zheng Q, *et al.* Chlortetracycline and olaquindox 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.
- [6] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. Chemosphere, 2003, 52(7): 1233-1244.
- [7] 陈秋颖,金彩霞,吕山花,等. 兽药残留及其对生态环境影响的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(16): 6943-6945, 6952.
Chen Q Y, Jin C X, Lü S H, *et al.* Research advance on the veterinary drug residue and its ecological environment impact [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(16): 6943-6945, 6952.
- [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] 王丹,隋倩,赵文涛,等. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(9): 743-751.
Wang D, Sui Q, Zhao W T, *et al.* Pharmaceutical and personal care products in the surface water of China: a review [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(9): 743-751.
- [10] 赖后伟,骆其金,朱群华,等. 磺胺类抗生素在华南地区不同污水处理工艺中的去除及风险评估[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(8): 171-176.
Lai H W, Luo Q J, Zhu Q H, *et al.* Sulfonamides antibiotics removals in WWTPs of South China and environmental risk assessment related to some different treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(8): 171-176.
- [11] 魏晓东. 广州典型排放源废水和河流水体中抗生素的污染特征研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2018.
- [12] Hernando M D, Mezcuá 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.
- [13] 魏瑞成,葛峰,陈明,等. 江苏省畜禽养殖场水环境中四环素类抗生素污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1205-1210.
Wei R C, Ge F, Chen M, *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.
- [14] 冀秀玲,刘芳,沈群辉,等. 养殖场废水中磺胺类和四环素类抗生素及其抗性基因的定量检测[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 927-933.
Ji X L, Liu F, Shen Q H, *et al.* Quantitative detection of sulfonamides and tetracycline antibiotics and resistance genes in sewage farms [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(5): 927-933.
- [15] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Excretion masses and environmental occurrence of antibiotics in typical swine and dairy cattle farms in China [J]. Science of the Total Environment, 2013, 444: 183-195.
- [16] 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(5): 725-759.
- [17] Gulkowska A, Leung H W, So M K, *et al.* Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China [J]. Water Research, 2008, 42(1-2): 395-403.
- [18] 张继瑜,王连娣. 动物专用抗菌新药替米考星[J]. 饲料研

- 究, 2003, (6): 36-38.
- Zhang J Y, Wang L D. Tilmicosin, a new antimicrobial drug for animals[J]. Feed Research, 2003, (6): 36-38.
- [19] Volmer D A, Hui J P M. Study of erythromycin A decomposition products in aqueous solution by solid-phase microextraction/liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1998, **12**(3): 123-129.
- [20] 何思远, 王德全, 宋伟明, 等. 畜禽粪便中磺胺类抗生素及其 N⁴-乙酰代谢物残留特征的分析[J]. 分析科学学报, 2017, **33**(1): 121-125.
- He S Y, Wang D Q, Song W M, *et al.* Determination of sulfanilamides and their N⁴-Acetylated metabolites in livestock feces[J]. Journal of Analytical Science, 2017, **33**(1): 121-125.
- [21] 张哲. 饮用水源中不同粒径颗粒物吸附抗生素特征研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [22] 姚倩钰. 喹诺酮类抗生素在典型养猪场废水处理工艺中的去除及排放系数研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
- [23] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, *et al.* Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China [J]. Water Research, 2017, **123**: 655-667.
- [24] 杨亚莉, 胡昌勤, 金少鸿. 4 种氟喹诺酮类抗生素水溶液的光稳定性研究[J]. 药物分析杂志, 2004, **24**(1): 71-74.
- Yang Y L, Hu C Q, Jin S H. Study on the photostability of four fluoroquinolones in aqueous solutions [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2004, **24**(1): 71-74.
- [25] 吴秀茹. 大环内酯类抗生素的厌氧降解及其生态毒性研究[D]. 郑州: 河南大学, 2018.
- [26] 刘鹏宇, 陈佳容, 陈代杰, 等. 水解酸化—多级厌氧—两级串联 A/O 处理阿奇霉素废水效果研究[J]. 环境污染与防治, 2018, **40**(10): 1136-1140.
- Liu P Y, Chen J R, Chen D J, *et al.* Assessment on hydrolytic acidification-multi-stage anaerobic reactor-two-stage A/O reactor used for azithromycin wastewater treatment [J]. Environmental Pollution & Control, 2018, **40**(10): 1136-1140.
- [27] Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, *et al.* Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(1): 357-363.
- [28] 王舜和, 李朦, 郭淑琴. 多级 AO 与多模式 AAO 工艺在污水处理厂的应用对比[J]. 中国给水排水, 2018, **34**(10): 48-51, 57.
- Wang S H, Li M, Guo S Q. Application and comparison between multistage AO and multi-mode AAO in wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2018, **34**(10): 48-51, 57.
- [29] Wu M H, Que C J, Xu G, *et al.* Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **132**: 132-139.
- [30] Göbel A K, Thomsen A, McArdell C, *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] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón 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.
- [32] 高俊红, 王兆炜, 张涵瑜, 等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(10): 3765-3773.
- Gao J H, Wang Z W, Zhang H Y, *et al.* Occurrence and the fate of typical antibiotics in sewage treatment plants in Lanzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(10): 3765-3773.
- [33] 杨钊, 李江, 张圣虎, 等. 贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 3249-3256.
- Yang Z, Li J, Zhang S H, *et al.* Pollution level and ecological risk of typical antibiotics in Guiyang wastewater treatment plants [J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3249-3256.
- [34] 涂保华, 储云, 陈兆林, 等. 城市污水处理中抗生素类污染物的去除研究[J]. 中国给水排水, 2014, **30**(23): 81-84.
- Tu B H, Chu Y, Chen Z L, *et al.* Study on removal of antibiotic pollutants in treatment of urban sewage [J]. China Water & Wastewater, 2014, **30**(23): 81-84.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Pro J, Ortiz J A, Boleas S, *et al.* Effect assessment of antimicrobial pharmaceuticals on the aquatic plant *Lemna minor* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, **70**(2): 290-295.
- [38] Backhaus T, Scholze M, Grimme L H. The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri* [J]. Aquatic Toxicology, 2000, **49**(1-2): 49-61.
- [39] Lützhøft H C H, Halling-Sørensen B, Jørgensen S E. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, **36**(1): 1-6.
- [40] Garcia R J, Kane A S, Petullo D, *et al.* Localization of oxytetracycline in *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae) [J]. Journal of Phycology, 2008, **44**(5): 1282-1289.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbisha Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)