

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016061402

郑佳伦, 刘超翔, 刘琳, 等. 畜禽养殖业主要废弃物处理工艺消除抗生素研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 37-47.

ZHENG Jialun, LIU Chaoxiang, LIU Lin, et al. Removal of antibiotics in waste and wastewater treatment facilities of animal breeding industry: A review[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 37-47.

畜禽养殖业主要废弃物处理工艺消除抗生素研究进展*

郑佳伦^{1,2} 刘超翔^{1,2} 刘琳^{1,2} 黄栩^{1,2**}

(1. 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021;
2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 随着集约化畜牧养殖业的不断发展, 抗生素被广泛用作饲料添加剂以控制畜禽疾病和促进畜禽生长. 用于畜禽养殖业中的抗生素绝大部分都不能被动物体所完全吸收, 而是以原形或代谢物的形式随动物的粪便排出体外, 然后通过各种途径进入到土壤和水体中, 给人类健康带来巨大威胁. 本文综述了好氧堆肥、厌氧发酵、高级氧化和人工湿地对畜禽粪便和养殖废水中抗生素的去除效果, 重点讨论了不同运行参数对处理工艺去除抗生素的影响, 最后根据现行研究仍存在的问题提出今后的工作建议, 为畜禽养殖业抗生素污染的控制提供参考.

关键词 抗生素, 好氧堆肥, 厌氧消化, 高级氧化, 人工湿地.

Removal of antibiotics in waste and wastewater treatment facilities of animal breeding industry: A review

ZHENG Jialun^{1,2} LIU Chaoxiang^{1,2} LIU Lin^{1,2} HUANG Xu^{1,2**}

(1. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: With the development of intensive animal husbandry, antibiotics are widely used as feed additives to control livestock disease and promote animal growth. However, instead of being assimilated by animal guts, high percentage of antibiotics are excreted out as prototype or metabolites with animal feces and enter the water and soil through various pathways, thus posing potential risks to human health. This article summarizes the performance of aerobic compost, anaerobic fermentation, advanced oxidation and constructed wetlands on the removal of antibiotics in livestock manure and wastewater. We focus on discussing the effects of different operation parameters on treatment processes for antibiotics removal. Finally, according to existing problems, this review puts forward some future research proposals for the control of antibiotic pollution in livestock and poultry breeding.

Keywords: antibiotics, aerobic composting, anaerobic digestion, advanced oxidation, constructed wetlands.

2016 年 6 月 14 日收稿 (Received: June 14, 2016).

* 福建省自然科学基金 (2015J01151), 厦门市科技计划项目 (3502Z20162005), 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目 (IUEQN201504) 资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (2015J01151), the Science and Technology Planning of Xiamen City, China (3502Z20162005) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (IUEQN201504).

** 通讯联系人, Tel: 0592-6190533, E-mail: xhuang@iue.ac.cn

Corresponding author, Tel: 0592-6190533, E-mail: xhuang@iue.ac.cn

据环保部统计^[1],早在上世纪90年代,畜禽粪污的有机污染负荷(COD)就超过了工业废水和生活污水的总和.抗生素在畜禽养殖业主要用于预防治疗细菌性疾病和促进动物生长.2013年我国抗生素使用量惊人,一年使用16.2万吨抗生素,约占世界用量的一半,其中52%用于畜牧养殖业,48%为人用,而且超过5万吨抗生素被排放进入水土环境中^[2].畜禽养殖业抗生素大量使用主要有两个方面的环境影响:第一,仅少部分抗生素或其代谢产物蓄积于动物体内,而大部分随着排泄物排出,经堆肥化处理或者简单贮存后施用于农田和鱼塘.据统计,一个万头猪场每年向环境排泄的兽用抗生素约300—500 kg^[3].第二,动物肠道经抗生素诱导会产生耐药细菌,携带抗生素抗性基因(Antibiotic resistance genes, ARGs),并且通过质粒水平转移等方式将抗性基因传递给环境中的土著微生物,同时土壤和水环境的抗生素残留也促进了细菌间抗性基因的传播.2011年造成欧洲9个国家至少33人死亡的“毒黄瓜”事件是由一种携带氨基糖苷类、大环内酯类、磺胺类等多种抗性基因的肠出血性大肠杆菌引起的.

上世纪80年代开始,欧美国家就对饲料添加抗生素做了较多规范,因此这些国家近期关于畜禽抗生素的文献报道相对较少^[4].近年来我国对畜禽养殖业抗生素问题越来越重视,对于抗生素在畜禽粪便^[5-6]、作物土壤和流域的残留情况的调查工作逐渐增多^[7-8],对强化去除畜禽废弃物抗生素的措施和工艺也开展了不少研究^[9-10].目前,养殖动物的排泄物通常先经过固液分离,固体部分通过堆肥或者厌氧消化达到资源化利用的目的,冲栏的废水和厌氧消化后的液体部分通过人工湿地、土壤渗滤和生物氧化塘等生态技术处理后排放到河流.除了加强兽药管理、避免抗生素滥用之外,系统了解传统畜禽养殖废弃物处理工艺比如堆肥和厌氧消化等对抗生素的消除能力,以及厘清抗生素在各处理工艺中的去除机理和工艺参数优化,对于有效控制畜禽养殖业抗生素的环境排放具有重要的指导意义.

本文综述了国内外通过堆肥和厌氧消化去除畜禽粪便抗生素的研究进展,以及高级氧化和人工湿地等工艺去除畜禽废水抗生素的研究现状,重点讨论各项工艺影响抗生素去除效果的主要因素.

1 畜禽粪便处理工艺对抗生素的去除情况

畜禽养殖业中约30%—90%的抗生素未被动物内脏器官所吸收和利用,以原药或者其代谢产物形式通过粪尿排出体外^[11].综合分析国内外畜禽粪便抗生素的检出情况,发现四环素类、磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类等是目前畜禽养殖业广泛使用的抗生素,它们的检出浓度最高都能达到几十甚至上百 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[4-6].我国近几年对畜禽粪便抗生素调查工作逐渐增多,四环素类的金霉素最高检出浓度达到 $764.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[12].目前堆肥和厌氧消化是畜禽粪便无害化和资源化处理的主要方式.

1.1 堆肥对畜禽粪便抗生素的去除

堆肥是指在高温条件下,利用微生物的分解作用,使有机物矿质化、腐殖化和无害化而变成腐熟肥料的过程.堆肥一般分为好氧堆肥和厌氧堆肥.好氧堆肥具有温度高,能够更好地杀死致病微生物,堆肥时间短,效率高等特点,被广泛地应用于畜禽粪便的处理.堆肥作为广泛使用的畜禽粪便处理工艺,其对畜禽粪便中的抗生素去除情况受到较多的关注.总体而言,好氧堆肥能够在一定程度上去除抗生素,降低抗生素残留的风险.表1总结了抗生素类型及其初始浓度、辅料添加、控温和供氧方式等对畜禽粪便抗生素的削减效果.

1.1.1 抗生素类型及初始浓度

不同类型抗生素由于结构不同导致生物化学性质差异,在堆肥中体现为颗粒吸附能力和对堆肥功能微生物的抑制能力等差别都可能影响到其在堆肥过程的非生物降解和生物降解.Selvam等^[13]比较了好氧堆肥过程中金霉素、磺胺嘧啶和环丙沙星的去除情况,金霉素和磺胺嘧啶分别于21 d和3 d内完全去除,而环丙沙星经过56 d仍有17%—31%的残留,说明磺胺嘧啶和金霉素相对更易被降解,环丙沙星可能是抑制堆肥初期有机质降解的主要原因.除了抗生素类型之外,浓度过高也可能对堆肥过程和抗生素的降解产生不利的影响.Bao等^[14]比较了3个浓度(53.1, 100, 150.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的金霉素在蛋鸡粪堆肥过程中的降解,经过28 d,53.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的金霉素已经被完全去除,而后两者经过42 d仍有6%的残留,半衰期也更长.王桂珍等^[15]对堆肥过程不同浓度土霉素的去除和影响的比较研究也发现,高浓度土霉素会推迟和缩短高温期,抗生素去除率也相对较低,并且当土霉素浓度高于50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时能显著降低鸡粪堆肥产品的腐熟度.

1.1.2 堆肥温度

温度是影响堆肥效果的重要因素.好氧堆肥的温度变化过程通常分为4个阶段:升温阶段,高温阶

段,中温阶段以及腐熟阶段,高温阶段温度大于 50 ℃,而后期温度与室温的相近程度也常作为堆肥腐熟的判断依据之一.随着温度的升高,微生物活动也随之加强,同时提高了对抗生素等难降解有机物的转化能力.Arikan 等^[16]比较了高温条件(正常堆肥和恒定 55 ℃培养)和低温条件下(室温和恒定 25 ℃培养)对金霉素及其差向异构体的去除效果,结果表明,高温和低温条件下抗生素去除率范围分别为 98%—99%和 40%—49%,低温条件下抗生素的半衰期更长.Liu 等^[9]采用程序控温进行高温堆肥,中温阶段:20—55 ℃,0—5 d;高温阶段:55 ℃,6—10 d;55—50 ℃,11—13 d;50 ℃,14—16 d;降温阶段:降至 20 ℃,17—35 d,并与室温(10 ± 2 ℃)条件下的堆肥进行比较,结果发现,经过 14 d 的高温堆肥,磺胺甲恶唑和磺胺二甲嘧啶都完全去除;而经过 35 d 的室温堆肥,两者的去除率分别为 95.3%和 93.1%.由此可见,高温条件或者延长高温期对堆肥工艺去除畜禽粪便中的抗生素非常重要.

1.1.3 堆肥方式

堆肥方式通常先按场地情况分为条垛式、槽式和仓式等,进而根据供气(氧)方式进一步细分.供气方式主要包括自然通气、翻堆和强制通气等.供气是好氧堆肥成功的重要因素之一,一方面能提供好氧微生物生长所需氧气,另一方面能调节堆体的温度,缩短达到高温阶段的时间,同时避免堆体温度过高.不同堆肥方式对抗生素的去除效果存在一些差异.Dolliver 等^[17]对比了简单堆放、翻堆和通气仓式等 3 种堆肥方式下,金霉素、泰乐菌素、莫能菌素和磺胺二甲嘧啶的降解情况,翻堆的最高温度和高温期都大于简单堆放,通气仓式堆肥升温后温度保持在 60 ℃以上.尽管 3 种方式最终对 4 种抗生素的去除率是相似的,但简单堆放的抗生素降解速率较低,半衰期更长.Munaretto 等^[18]研究了莫能菌素、盐霉素和甲基盐霉素在通气、翻堆、通气加翻堆以及简单堆放等 4 种堆肥方式下的去除效果,结果表明,莫能菌素在通气和通气加翻堆方式下抗生素的去除效果好于翻堆和简单堆放,而盐霉素和甲基盐霉素的去除情况与莫能菌素正好相反,可能是因为盐霉素和甲基盐霉素的去除比较依赖堆肥过程中的高温和高含水率.

1.1.4 辅料

堆肥过程通常添加秸秆、锯末、木屑和玉米芯等作为辅助碳源,能够调节堆体的 C:N 比,有助于堆体自然升温,增强微生物的活性,同时促进农业废弃物资源合理化利用.Ramaswamy 等^[19]以不添加辅料为对照,研究了添加稻草对堆肥过程盐霉素去除的作用,结果发现,添加稻草堆体升温较快,高温期较长,最高温度达到 62 ℃,而对照组堆体最高温度仅 41.8 ℃;尽管最后都达到几乎 100%的去除率,但对对照组的盐霉素半衰期更长.Qiu 等^[20]比较了不添加辅料、添加锯末和添加稻草 3 种情况的堆肥对鸡粪和猪粪中 4 种磺胺类抗生素的去除效果,研究发现添加辅料对磺胺类抗生素的去除普遍具有促进作用,而且添加稻草比锯末更容易被微生物利用,其抗生素的去除率也相对更高一些,以磺胺甲基嘧啶为例,其在猪粪堆肥过程中的去除效果分别为:83.61%、99.78%和 100%.

1.2 厌氧消化对畜禽粪便抗生素的去除

厌氧消化是指在厌氧条件下,有机物在微生物分解与转化的作用下,最终产二氧化碳和甲烷的过程.根据消化温度,厌氧消化可分为:低温厌氧消化(25 ℃以下)、中温厌氧消化(30—45 ℃)和高温厌氧消化(50—65 ℃)^[23].由于具有能够处理高浓度的有机废水、易于操作而且还能产生清洁能源等优点,厌氧消化技术广泛用于工农业废弃物的资源化.早在 50 年代,英国、德国、美国、日本以及前苏联就已经开始利用厌氧消化等方法来进行污水处理以及人畜粪便的处理,既控制了污染又改良了土壤^[24].作为主要的畜禽粪便处理工艺之一,厌氧消化过程抗生素的去除情况也受到较多的关注.表 2 总结了不同抗生素及其初始浓度和工艺运行条件下,厌氧消化去除抗生素的效果.

1.2.1 抗生素类型及初始浓度

与堆肥工艺不同,在厌氧消化系统中,抗生素会在水相和颗粒吸附相之间平衡和转化.不同抗生素的两相平衡系数存在差别,在一定程度上影响到抗生素的去除.Álvarez 等^[25]研究了猪粪厌氧消化过程中不同浓度(10、50、100 mg·L⁻¹)土霉素和金霉素的去除情况,研究发现水相土霉素随着时间推移逐步降解,而颗粒吸附相抗生素相对稳定;水相金霉素的降解速度较快,从而推动颗粒吸附相向水相迁移,最后金霉素总量大幅度降低.

表 1 畜禽粪便堆肥过程抗生素去除效果和工艺参数的比较

抗生素及初始浓度 Antibiotic, Con./ (mg·kg ⁻¹)	原料和辅料 Manure, Conditioner	控温特点 Temperature control	供氧方式 Oxygen supply	时长 Time/d	去除率 Removal efficiency/%	半衰期 Half-life/d	文献 Reference
金霉素(5.50),磺胺嘧啶(1.10),环丙沙星(1.10)	猪粪,锯末	自然升温,>50℃ 8 d; 浓度高温期推迟	通气 (0.5 L·kg ⁻¹ DW·min ⁻¹)	56	金霉素(100,100),磺胺嘧啶(100,100),环丙沙星(69,83)	—	[13]
四环素(10,100),磺胺嘧啶(2,20)	猪粪,锯末	恒定控温 55℃	翻堆(1 d 1次)	42	四环素(92,92),磺胺嘧啶(100,100)	四环素(11,11)	[21]
磺胺甲恶唑(22.75),磺胺二甲嘧啶(24.03)	猪粪,玉米秸秆	程序控温,>50℃ 11 d;(10±2℃)	翻堆(1 d 1次)	35	高温组(100,100);低温组(95.3,93.1)	高温组(2.0,2.1),低温组(9.6,8.4)	[9]
磺胺甲基嘧啶(10),磺胺喹恶啉(10)	猪粪,无辅料;猪粪,锯末,猪粪,稻秆	自然升温	间断性通气 (1 L·kg ⁻¹ min ⁻¹)	35	磺胺甲基嘧啶(83.6,99.8,100),磺胺喹恶啉(89.6,100,100)	—	[20]
金霉素+差向金霉素(113)	牛粪,秸秆+木屑	控温,>50℃ 20 d;控温 55℃;室温;控温 25℃	持续通气;不透气;不透气;不透气	30	高温组(98—99);低温组(40—49)	高温组(4.0—5.0),低温组(34.0—36.0)	[16]
金霉素(53.1,100,150.3)	蛋鸡粪,稻秆	控温,>50℃ 5 d	翻堆(前4周,1 d 1次,之后4 d 1次)	42	金霉素(100,94.92,94.51)	金霉素(4.39,12,12.2)	[14]
土霉素(25,50,75,100)	鸡粪,小麦秸秆	自然升温,>50℃ 4—7 d,浓度越高,高温期推迟	间断性通气 (0.735 L·kg ⁻¹ min ⁻¹)	42	前 10 d(67.43,66.36,45.91,62.12)	3.93,2.33,4.88,1.79	[15]
四环素(60),土霉素(60),金霉素(60)	母鸡粪,稻秆;猪粪,稻秆	自然升温,>50℃ 7—8 d	翻堆(前20 d,1周 2次,之后1周 1次)	45	四环素(93.8—95.7),土霉素(96.2—97.2),金霉素(97.3—98.5)	—	[22]
金霉素(1.5),泰乐菌素(3.7),莫能菌素(11.9),磺胺二甲嘧啶(10.8)	火鸡粪,杨木草屑+向日葵壳	自然升温,>50℃ 8 d; 自然升温,>50℃ 20 d;自然升温,>50℃ 5 d	简单堆放;翻堆(1周 1次);仓式;自然通气	35,35,8	相同供氧方式,去除率相近.金霉素(>99.9),泰乐菌素(54—76),莫能菌素(54—76),磺胺二甲嘧啶(0)	3种抗生素在简单堆放条件下半衰期都较长	[17]
莫能霉素(0.290),盐霉素(0.426),甲基盐霉素(3.113)	禽粪,无辅料	自然升温	通气;翻堆;通气+翻堆;简单堆放	150	莫能霉素(35.6,15.9,39.9,19.8),盐霉素(15.9,67.6,49.4,65.3),甲基盐霉素(22.8,39.5,12.9,54.7)	—	[18]
盐霉素(22)	禽粪,干草;禽粪,无辅料	自然升温,>50℃ 6 d	翻堆(4 d 1次)	38	添加辅料(100),无辅料(100)	添加辅料(1.3); 无辅料(4)	[19]

表 2 畜禽粪便厌氧消化过程抗生素去除效果和工艺参数的比较

Table 2 Comparison of antibiotic removal efficiencies and process parameters among different anaerobic digesters

抗生素及初始浓度 Antibiotic, Con./ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	原料 Manure	工艺条件 Process condition	时间 Time/d	去除率 Removal efficiency/%	文献 Reference
土霉素(10、50、100), 金霉素(10、50、100)	猪粪	中温 35 °C	21	土霉素(43、46.8、69.3), 金霉素(91、92、92.5)	[25]
磺胺嘧啶(2、10), 磺胺噻唑(2、10), 磺胺甲基嘧啶(2、10), 磺胺二甲嘧啶(2、10), 磺胺甲氧嗪(2、10), 磺胺甲恶唑(2、10), 磺胺地索辛(2、10), 甲氧苄啶(2.8、14)	猪粪	中温 37 °C	34	磺胺嘧啶(99.9), 磺胺噻唑(40), 磺胺甲基嘧啶(100), 磺胺二甲嘧啶(75), 磺胺甲氧嗪(72.3), 磺胺甲恶唑(99.9), 磺胺地索辛(99.6), 甲氧苄啶(100)	[26]
四环素(25、50), 磺胺对甲氧嘧啶(25、50)	猪粪	低温 25 °C	20	四环素(100、100), 磺胺对甲氧嘧啶(100、100)	[27]
金霉素(300), 泰乐菌素(10), 杆菌肽(50)	猪粪	中温 37 °C	40	金霉素(86), 泰乐菌素(82), 杆菌肽(100)	[28]
莫能菌素(0.74、0.36、0.30), 金霉素(6.5、8.3、5.9)	猪粪 牛粪	低温 22 °C; 中温 38 °C; 高温 55 °C	28;21	莫能菌素(3、8、27), 金霉素(7、80、98)	[29]
泰乐菌素(20), 金霉素(20), 磺胺二甲嘧啶(20)	牛粪	高温 55 °C	28	泰乐菌素(100), 金霉素(100), 磺胺二甲嘧啶(80)	[30]
土霉素(2.2、3.4、1.1、2.2)	牛粪, VS(5—6;8—9)	中温 37 ± 1 °C, 摇床 (90、120) $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	30	55、56、64、78	[31]

在这个过程中, 颗粒相的吸附容量是有限的($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右), 抗生素总量越大在水相的分配比例就越大, 因此去除率反而更高. Mohring 等^[26]比较了几种磺胺类抗生素在猪粪厌氧消化过程的降解情况, 经过 34 d 的反应, 磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺地索辛和甲氧苄啶几乎完全去除, 而磺胺噻唑、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲氧嗪还存在 27%—60% 不等的残留, 可能是因为它们结构的差别导致颗粒相分布和微生物降解难度的差异. 如果抗生素初始浓度过高, 会对厌氧消化中的微生物产生毒性, 抑制微生物活性, 表现为甲烷产量下降^[31]. Shi 等^[27]发现 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四环素或磺胺对甲氧嘧啶即可一定程度降低厌氧消化产甲烷量.

1.2.2 厌氧消化温度

除了抗生素的水溶性和颗粒吸附能力外, 厌氧消化的条件包括温度、pH、光照等都可能对抗生素的降解产生一定的影响. 不同的温度区间, 适宜生长的微生物类型存在很大的差别, 低温区适宜生长的微生物种类最多, 但生长比较缓慢; 中温区微生物的代谢逐步增强, 但适宜生长种类逐渐变少, 一些肠道菌可能成为优势菌群; 而高温区适宜生长的种类更少, 一些嗜热菌比如嗜热甲烷菌可能成为优势菌. Varel 等^[29]研究了 22 °C、38 °C 和 55 °C 厌氧消化对牛粪中的莫能霉素和猪粪中的金霉素的去除效果, 结果显示, 经过 28 d 莫能菌素在 3 种条件下的去除率分别为 3%、8%、27%; 经过 21 d, 金霉素的去除率分别为: 7%、80%、98%. 高温有助于抗生素降解的原因一方面在于高温能提高抗生素的水溶性, 使其易于被微生物所利用; 另一方面可能在于高温生长的微生物抗逆性强, 更容易适应高浓度抗生素. Varel 等^[29]认为如果让厌氧发酵微生物经过 5—6 个月的适应期, 可以提高对莫能菌素的降解和甲烷产量.

1.2.3 其他运行参数

除温度之外, 厌氧消化的其他运行参数也会影响消化效果, 比如是否接种及种泥的挥发性固体含量, 混合或者搅拌速率以及消化时间的长短. 增大混合速率和延长消化时间都可能在一定程度上增强厌氧消化对抗生素去除效果. Turker 等^[31]研究了中温条件下不同挥发性固体含量(5%—6% 和 8%—9%) 以及不同混合速率($90 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 对土霉素去除效果的影响, 结果发现土霉素在挥发性固体含量为 8%—9%, 混合速率为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 去除率最高, 达 78%; 在挥发性固体含量为 5%—6%, 混合速率为 $90 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 去除率最低为 55%. 此外, 适当延长消化时间也会增强消化效果. Al-Ahmad 等通过研究不同消化时间(28 d 和 40 d) 对青霉素 G 的消化效果, 结果表明, 青霉素 G 在 28 d 和 40 d 的去除率分别为 27% 和 36%^[32].

虽然好氧堆肥和厌氧消化能够大幅降低畜禽粪便抗生素的浓度,但它们的产物残留的抗生素浓度通常在几十到上百 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或者 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上^[33-34],有些甚至仍在 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平^[29].因此在施肥或者灌溉的农田土壤频频检测出数百 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的四环素类和喹诺酮类等抗生素^[8,35].在养殖场周边的地表水和地下水体中也常检测出抗生素的残留^[36-37],给人类健康造成潜在威胁.

2 畜禽养殖废水处理工艺对抗生素的去除

畜禽养殖废水具有高浓度化学需氧量(COD)、悬浮颗粒物(SS)和氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$),水质水量变化大,含有致病菌并有恶臭等特点^[38].常用的畜禽废水处理方法主要有人工湿地^[8,10],厌氧/好氧组合工艺(A/O)^[39-41]、序批式活性污泥法(SBR)^[42-43]、生物膜反应器(MBR)^[44-45]以及微生物固化曝气^[46]等生物处理工艺.目前,除了人工湿地之外,直接研究上述工艺对养殖废水抗生素去除的工作较少,而以Fenton氧化为代表的高级氧化技术,常常用于经SBR工艺和A/O工艺预处理后养殖废水抗生素的深度处理.因此,下面主要介绍高级氧化工艺和人工湿地生态工艺对养殖废水中抗生素的去除研究.

2.1 高级氧化工艺对养殖废水中抗生素的去除

高级氧化工艺(Advanced oxidation processes, AOPs)是在高温高压、电、声、光辐照、催化剂等条件下,利用具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),使大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质.该类技术一般用作养殖废水的深度处理.常见的技术有Fenton氧化^[42,47-48]、臭氧氧化^[49]、UV/ H_2O_2 联合氧化法^[50]、电化学氧化^[51]等.

Fenton氧化作为一种高级氧化技术被广泛应用于废水处理^[42,52-53].近年来,随着环境中抗生素污染的加剧,该氧化技术也应用于废水中抗生素的去除^[47].Ben等^[42]采用Fenton氧化法处理经SBR反应器预处理后的养殖废水,研究表明,当 Fe^{2+} 的投加浓度为 $0.91\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 的投加浓度为 $1.37\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,pH值控制在5,反应时间10 min的条件下,磺胺类抗生素的去除率达到92%—97%.

臭氧 O_3 具有很强的氧化性,长期以来被认为是一种很好的氧化剂和消毒剂.近年来,关于对养殖废水中抗生素去除效果的研究也已有报道.Ben等^[49]比较了单独的 O_3 氧化法与 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 结合技术处理经SBR反应器预处理后的养殖废水,研究表明,单独的 O_3 氧化法对抗生素的去除效果要好于 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 结合技术; O_3 氧化法在COD达 $208\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH值为7.5, O_3 消耗量在 $37.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,四环素类抗生素,磺胺类抗生素以及泰妙素的去除率高达85%—100%.

此外,李文君等^[50]采用UV/ H_2O_2 联合氧化法处理含磺胺类抗生素(磺胺甲恶唑、磺胺噻唑、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶)的畜禽养殖废水,在紫外波长为254 nm、抗生素浓度 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加浓度为 $7.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 5.0条件下,反应1 h后,5种抗生素的去除率均可达95%以上.王志刚等^[51]研究了电解氧化法对养殖废水中抗生素的去除效果,结果发现,在电解电压5 V,电解时间2 min,初始pH值为9,曝气时间3 h条件下,土霉素、四环素、金霉素的去除率分别为90.8%、97.7%和90.7%.

综上所述,高级氧化法能够满足养殖废水较高浓度抗生素的去除,去除率高、反应时间短见效快、且不会产生二次污染.但是养殖废水中的高浓度有机物,会竞争性地大量消耗羟基自由基($\cdot\text{OH}$),增加废水处理的成本.因此,应根据预处理出水水质情况,选择性地应用于养殖废水的深度处理.

2.2 人工湿地对养殖废水抗生素的去除

人工湿地作为一种低成本生态处理技术已成功应用于生活污水、工业废水、农业养殖废水等水体的处理,其作用机理综合了物理、化学和生物三重协同作用,表现为过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物代谢等多种途径,能有效去除有机物、氮、磷、重金属和病原微生物等^[54].在畜禽养殖业,人工湿地除了直接消纳冲栏废水外,更多是作为厌氧消化或者露天贮存池处理的后续处理设施.近年来,随着抗生素污染问题日益受重视,国内外研究人员包括笔者所在的研究团队在人工湿地去除养殖废水和市政污水中的抗生素方面开展了一些工作^[10,55-56].人工湿地对抗生素的去除包含填料吸附、植物吸收和微生物代谢等过程.抗生素自身的理化特征和人工湿地类型及具体运行参数等也会对抗生素的去除效果产生影响.表3总结了抗生素类型、人工湿地工艺类型、填料和植物等对抗生素去除效果的影响.为了能够比较全面地阐述人工湿地去除抗生素的特征和机制,本文引用了少量市政生活污水方面的数据.

表 3 人工湿地处理废水抗生素去除效果和工艺参数比较

抗生素和初始浓度 Antibiotic, Con./($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	废水类型 Wastewater	工艺类型 Scale, Water direction	水力负荷 HLR/($\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$)	水力停留时间 HRT/d	填料 Substrate	植物 Plant	去除率/% Removal Efficiency/%	文献 Reference
四环素(100), 恩诺沙星(100)	畜禽废水	小试	0.118	7	砂砾, 火山岩	芦苇; 无植物	四环素(>94), 恩诺沙星(>98), 植物影响不显著	[57]
四环素(5.56), 金霉素(4.32), 土霉素(14.64, 164)	畜禽废水	中试, 垂直上向流	4	5	牡蛎壳, 砖块	芦苇	四环素(69.0—99.7), 金霉素(88.4—98.3), 土霉素(92.7—99.9)	[10]
四环素(100), 恩诺沙星(100)	畜禽废水	小试	—	7	砂砾和火山岩	芦苇; 无植物	四环素(98), 金霉素(94), 植物影响不显著	[58]
土霉素(40), 磺胺二甲噻啉(40)	畜禽废水	中试, 垂直直流	3	1.25	沸石; 火山岩	杂交狼尾草	土霉素(95; 91), 磺胺二甲噻啉(73; 68)	[55]
磺胺二甲噻啉(100), 磺胺嘧啶(100), 磺胺甲恶唑(10)	畜禽废水	小试, 人工植物浮床系统	—	—	—	黑麦草; 无植物	磺胺二甲噻啉(99.0—99.5, 94.6), 磺胺嘧啶(98.7—99.2, 91.4), 磺胺甲恶唑(88.8—91.8, 73.1)	[59]
四环素(30), 磺胺二甲噻啉(30)	模拟畜禽废水	中试, 表面流; 水平潜流; 垂直潜流低水位; 垂直潜流高水位	2	15.6, 16.4, 7.3, 14.2	牡蛎壳, 红壤	芦苇	四环素(92, 92, 98, 99), 磺胺二甲噻啉(40, 59, 70, 87)	[56]
磺胺嘧啶(0.112), 磺胺吡啶(0.526), 甲氧苄啉(0.112)	生活污水	垂直潜流; 上向垂直潜流; 表面流; 水平潜流	12.5, 25, 50	—	砂砾; 符山石; 沸石	再力花, 芦竹; 无植物	垂直潜流去除率最高(43—76), 磺胺吡啶去除效果最好(75—92), 植物无显著影响, 符山石效果较好	[61]
恩诺沙星(1.8 ± 0.35), 强力霉素(3.7 ± 0.64), 磺胺甲恶唑(2.5 ± 0.58)	市政污水	中试, 复合型, 垂直流×2+水平流+表面流	6, 13, 18	4, 2, 1.5	沙子, 细砂砾, 小石头	芦苇	恩诺沙星(> 90), 强力霉素(50—90), 磺胺甲恶唑(< 40). 垂直流的贡献率 $70\% \pm 21\%$, 毒性下降 90%.	[60]
磺胺甲恶唑(10, 30, 100, 500), 罗红霉素(10, 30, 100, 500), 氧氟沙星(10, 30, 100, 500)	模拟市政废水	垂直流	—	0.5	陶粒和砂砾	风车草; 无植物	种植风车草去除率好于无植物对照; 高浓度组去除率低于低浓度组	[62]

2.2.1 抗生素类型及其初始浓度

填料吸附是人工湿地去除抗生素的重要途径,也是抗生素进一步生物降解的前提.不同的抗生素由于其结构特征的差异,它们的介质吸附能力不同.化合物的介质吸附能力常常体现在土壤-水平衡系数 K_d 值范围.根据已有的文献统计,四环素类抗生素在不同介质中的 K_d 值范围在 290—1620 $L \cdot kg^{-1}$ 之间,磺胺类抗生素的 K_d 值范围在 0.9—10 $L \cdot kg^{-1}$ 之间^[63],喹诺酮类抗生素的 K_d 值范围在 260—6310 $L \cdot kg^{-1}$ 之间^[64].四环素类和喹诺酮类抗生素具有较强的吸附于土壤等介质的能力.因此人工湿地对这两类抗生素总体上表现出较强的去除能力^[10,57-58].在同等研究条件下,四环素类和喹诺酮类抗生素的去除率比磺胺类抗生素更高^[55-56,60,62].除了介质吸附外,抗生素的水溶性和辛醇水分配系数 K_{ow} 会影响其是否易被植物吸收和在植物体内传送.抗生素的浓度太高,有可能使得其每天输入量超过所采用人工湿地的负载能力,会导致去除率下降.Yan 等^[62] 比较了不同浓度的磺胺甲恶唑、罗红霉素和氧氟沙星等在垂直流人工湿地中的去除率,当浓度为 500 $\mu g \cdot L^{-1}$ 时抗生素去除率有较大幅度下降.如果抗生素输入量没有超过人工湿地负载能力,则去除率变化不大^[10].

2.2.2 水力流向和水力负荷

根据水力流向,人工湿地可以分为:表面流人工湿地、水平潜流人工湿地、垂直潜流人工湿地等.水力流向能够影响污染物与湿地填料的接触方式、接触时间以及湿地系统的溶氧条件等.由于填料吸附对抗生素去除初始贡献较大,而垂直潜流人工湿地填料和污染物接触最为充分,因此在已有的报道中,垂直潜流对抗生素的去除能力比较突出.Liu 等^[56] 研究了人工湿地水力流向对四环素和磺胺甲嘧啶两种抗生素去除效果的影响,结果两种抗生素去除率的大小依次都是:表面流 < 水平潜流 < 垂直潜流低水位 < 垂直潜流高水位.Dan 等^[61] 比较了磺胺类抗生素在 4 种具有不同水力流向特征的人工湿地的去除效果,同样也发现垂直潜流人工湿地去除率最高,达到 43%—76%.

水力负荷是指单位体积人工湿地或单位面积每天可以处理的废水水量,水力负荷越大则水力停留时间越短.水力负荷与抗生素初始浓度相乘等于人工湿地每天抗生素输入量.所以水力负荷也会影响到人工湿地对抗生素的去除率.比较不同研究论文的数据时,除了去除率之外,还得考虑进水浓度与水力负荷.Avila 等^[60] 研究了复合型人工湿地对包括抗生素在内的 13 种有机污染物的去除,发现水力负荷提高后(6—18 $cm \cdot d^{-1}$),大部分污染物去除率有所下降.如果抗生素初始浓度低,水力负荷即使大幅提高,对去除率的影响也不大^[61].

2.2.3 填料和植物

填料是人工湿地中的重要组成部分.作为人工湿地的基质,填料既能够吸附污染物质又能够保证植物正常的生命活动.填料的孔隙率、比表面积和化学成分等都可能对抗生素的去除产生影响.本研究组 Liu 等^[55] 研究了土霉素和磺胺二甲嘧啶在同一类型人工湿地但不同填料(沸石和火山岩)中的去除效果,结果表明,土霉素和磺胺二甲嘧啶在以沸石为填料的人工湿地中的去除效果要好于以火山岩为填料的人工湿地,去除率分别为:73%—95%和 68%—91%.Dan 等的研究发现,符山石对磺胺类抗生素的去除率最高,主要是因为符山石具有较大的比表面积和孔隙率^[61].

除填料外,植物也是人工湿地重要的组成部分.它既能给系统中的微生物提供能量又能利用自身的功能吸附、吸收和富集污染物,以达到降低和去除污染物的目的.植物对污染物的去除能力与植物栽种密度和根际发达程度有关.Xian 等^[59] 研究了在人工大型植物浮床系统中有无植物对抗生素去除效果的影响,结果表明,磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶在种植植物系统中的去除率为 88.8%—99.5%;而在无种植植物时的去除率为 73.1%—94.6%.Yan 等^[62] 研究了种植风车草对人工湿地去除磺胺甲恶唑、罗红霉素和氧氟沙星的效果,结果表明,3 种抗生素在种植植物条件下的去除效率要高于没有种植植物的.植物生长到一定时期,组织老化,蒸腾作用减弱,可能会影响到对污染物的吸收.Huang 等^[10] 发现定期植物收割的方法有助于提高人工湿地对抗生素的去除.在一些研究中也发现植物的作用不显著的现象,可能有 2 个方面的原因:(1)植物的生长量不够;(2)填料和微生物的作用已经达到很高的去除率^[57-58].

3 总结和展望

畜禽养殖业抗生素使用量大, 是环境抗生素污染物的重要来源. 在抗生素污染控制方面, 首先要加强兽药管理, 发展抗生素替代物, 减少源头污染. 在当前无法全面禁止抗生素使用的背景下, 研究畜禽养殖废弃物处理设施对抗生素的去除特征和机制, 开发强化抗生素去除的技术体系具有非常重要的意义.

已有的研究表明好氧堆肥、厌氧消化、高级氧化和人工湿地等技术均可以大幅度降低畜禽粪便和废水中抗生素的浓度, 但抗生素的降解产物方面的研究还比较薄弱^[65], 有些抗生素未被完全降解只是结构上发生了少许变化, 仍有可能具有毒性和抗性诱导能力. 堆肥化处理后的抗生素浓度虽然大多是 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平, 施肥后在作物土壤中的蓄积仍然有可能诱导并促进抗性基因的转移. 目前的研究认为人工湿地填料吸附对抗生素的去除贡献最大, 研究如何加快人工湿地植物和微生物对填料吸附的抗生素进行转化非常必要. 因此, 认为今后的研究可以考虑以下 3 个方面的内容:

(1) 深入研究畜禽废弃物处理过程抗生素的降解产物, 正确评估各项技术去除抗生素的能力, 解析其去除机制.

(2) 研究堆肥和厌氧消化过程的微生物群落, 筛选具有较强降解能力的细菌、真菌和放线菌作为菌剂, 强化其对畜禽粪便中抗生素的去除.

(3) 研究加快人工湿地植物和微生物转化脱除抗生素的策略.

参考文献 (References)

- [1] 环境保护部. 畜禽养殖污染防治技术政策(征求意见稿)[M]. 2007.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China Technology Policy of the Livestock Pollution Prevention(Exposure Draft)[M]. 2007 (in Chinese).
- [2] 梁忠. 中国抗生素 52% 为兽用[J]. 中国禽业导刊, 2015(12): 75.
LIANG Z. In China 52% antibiotics used for animals[J]. Guide to Chinese Poultry, 2015(12): 75 (in Chinese).
- [3] 廖新佛, 蒋骥, 吴银宝, 等. 猪场使用药物饲料添加剂对环境的影响[J]. 家畜生态, 2001, 22(1): 13-15.
LIAO X D, JIANG J, WU Y B, et al. The effect of using drug feed additive on environment in pig farm[J]. Ecology of Domestic Animal, 2001, 22(1): 13-15 (in Chinese).
- [4] JOY S R, BARTELT-HUNT S L, SNOW D D, et al. Fate and transport of antimicrobials and antimicrobial resistance genes in soil and runoff following land application of swine manure slurry[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(21): 12081-12088.
- [5] ZHANG H, LUO Y, WU L, et al. Residues and potential ecological risks of veterinary antibiotics in manures and composts associated with protected vegetable farming[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(8): 5908-5918.
- [6] HOU J, WAN W, MAO D, et al. Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of Northern China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(6): 4545-4554.
- [7] LI W, SHI Y, GAO L, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China[J]. Chemosphere, 2012, 89(11): 1307-1315.
- [8] HUANG X, LIU C, LI K, et al. Occurrence and distribution of veterinary antibiotics and tetracycline resistance genes in farmland soils around swine feedlots in Fujian Province, China[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2013, 20(12): 9066-9074.
- [9] LIU B, LI Y, ZHANG X, et al. Effects of composting process on the dissipation of extractable sulfonamides in swine manure [J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 284-290.
- [10] HUANG X, LIU C, LI K, et al. Performance of vertical up-flow constructed wetlands on swine wastewater containing tetracyclines and tet genes[J]. Water Research, 2015, 70: 109-117.
- [11] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [12] PAN X, QIANG Z, BEN W, et al. Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China[J]. Chemosphere, 2011, 84(5): 695-700.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [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 (in Chinese).
- [16] 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): 483-489.
- [17] DOLLIVER H, GUPTA S, NOLL S. Antibiotic degradation during manure composting[J]. *J Environ Qual*, 2008, 37(3): 1245-1253.
- [18] MUNARETTO J S, YONKOS L, AGA D S. Transformation of ionophore antimicrobials in poultry litter during pilot-scale composting[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 392-400.
- [19] 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.
- [20] QIU J, HE J, LIU Q, et al. effects of conditioners on sulfonamides degradation during the aerobic composting of animal manures[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 17-24.
- [21] SELVAM A, ZHAO Z Y, LI Y C, et al. Degradation of tetracycline and sulfadiazine during continuous thermophilic composting of pig manure and sawdust[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(16): 2433-2441.
- [22] 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.
- [23] 周孟津, 张榕林, 蒯金印. 沼气实用技术[M].北京:化学工业出版社, 2004.
- ZHOU M J, ZHANG R L, LIN J Y. Practical technology of marsh gas[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).
- [24] 彭武厚, 胡文英, 李新吾. 厌氧消化法处理畜禽粪的研究[J]. *中国沼气*, 1998, 16(1): 15-17.
- PENG W H, HU W Y, LI X W. Studies on anaerobic digestion of livestock excrement [J]. *China Biogas*, 1998, 16(1): 15-17 (in Chinese).
- [25] ÁLVAREZ J, OTERO L, LEMA J, et al. The effect and fate of antibiotics during the anaerobic digestion of pig manure[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8581-8586.
- [26] MOHRING S A, STRZYSCH I, FERNANDES M R, et al. Degradation and elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation: A promising step on the way to sustainable pharmacy? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2569-2574.
- [27] SHI J, LIAO X, WU Y, et al. Effect of antibiotics on methane arising from anaerobic digestion of pig manure[J]. *Animal feed Science and Technology*, 2011, 166: 457-463.
- [28] 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.
- [29] VAREL V, WELLS J, SHELVER W, et al. Effect of anaerobic digestion temperature on odour, coliforms and chlortetracycline in swine manure or monensin in cattle manure[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 112(4): 705-715.
- [30] WITHEY J M, MUGO S M, ZHOU T, et al. Depletion of hormones and antimicrobials in cattle manure using thermophilic anaerobic digestion[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 91(9): 2404-2411.
- [31] TURKER G, AYDIN S, AKYOL Ç, et al. Changes in microbial community structures due to varying operational conditions in the anaerobic digestion of oxytetracycline-medicated cow manure[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016: 1-11.
- [32] AL-AHMAD A, DASCHNER F, K MMERER K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 37(2): 158-163.
- [33] CHEN Y, ZHANG H, LUO Y, et al. Occurrence and dissipation of veterinary antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems in east China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(4): 2205-2217.
- [34] WEI R, GE F, HUANG S, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1408-1414.
- [35] HO Y B, ZAKARIA M P, LATIF P A, et al. Occurrence of veterinary antibiotics and progesterone in broiler manure and agricultural soil in Malaysia[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488: 261-267.
- [36] BARTELT-HUNT S, SNOW D D, DAMON-POWELL T, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 123(3): 94-103.
- [37] TONG L, LI P, WANG Y, et al. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(8): 1090-1097.
- [38] SANCHEZ E, BORJA R, TRAVIESO L, et al. Effect of influent substrate concentration and hydraulic retention time on the performance of down-flow anaerobic fixed bed reactors treating piggery wastewater in a tropical climate[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(2): 817-829.
- [39] DENG L W, ZHENG P, CHEN Z A. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(4): 965-969.
- [40] MONTUELLE B, GOILLARD J, HY J B L. A combined anaerobic-aerobic process for the co-treatment of effluents from a piggery and a cheese factory[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1992, 51: 91-100.
- [41] CASTRILLON L, FERNANDEZ-NAVA Y, MARANON E, et al. Anoxic-aerobic treatment of the liquid fraction of cattle manure[J]. *Waste Management*, 2009, 29(2): 761-766.
- [42] BEN W, QIANG Z, PAN X, et al. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4392-4402.
- [43] OTHMAN I, ANUAR A N, UJANG Z, et al. Livestock wastewater treatment using aerobic granular sludge[J]. *Bioresource Technology*,

- 2013, 133: 630-634.
- [44] WHANG G, CHO Y, PARK H, et al. The removal of residual organic matter from biologically treated swine wastewater using membrane bioreactor process with powdered activated carbon[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 49(5-6): 451-457.
- [45] PRADO N, OCHOA J, AMRANE A. Zero Nuisance Piggeries: Long-term performance of MBR (membrane bioreactor) for dilute swine wastewater treatment using submerged membrane bioreactor in semi-industrial scale[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1549-1558.
- [46] 庄榆佳, 高阳俊, 邓玉君, 等. 微生物固化曝气技术对养殖废水的深度处理[J]. *环境化学*, 2015, 34(7): 1356-1362.
- ZHUANG Y J, GAO J Y, DENG Y J, et al. Advanced treatment of swine wastewater by the immobilized microorganism and aeration technology[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(7): 1356-1362 (in Chinese).
- [47] ELMOLLA E, CHAUDHURI M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2): 666-672.
- [48] P REZ-MOYA M, GRAELLS M, CASTELLS G, et al. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process[J]. *Water Research*, 2010, 44(8): 2533-2540.
- [49] BEN W, QIANG Z, PAN X, et al. Degradation of veterinary antibiotics by ozone in swine wastewater pretreated with sequencing batch reactor[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2011, 138(3): 272-277.
- [50] 李文君, 蓝梅, 彭先佳. UV/H₂O₂联合氧化法去除畜禽养殖废水中抗生素[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(4): 25-28.
- LI W J, LAN M, PENG X J. Removal of antibiotics from swine wastewater by UV/H₂O₂ combined oxidation[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(4): 25-28 (in Chinese).
- [51] 王志刚, 陈宏, 陈玉成, 等. 电解氧化法去除养殖废水中抗生素和激素研究[J]. *西南大学学报(自然科学版)* ISTIC, 2013, 35(5): 131-136.
- WANG Z G, CHEN H, CHEN Y C et al. Removal of antibiotics and hormones by electrolytic oxidation in livestock wastewater[J]. *Journal of Southwest University(Natural Science Edition)* ISTIC, 2013, 35(5): 131-136 (in Chinese).
- [52] 张德莉, 黄应平, 罗光富, 等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. *环境化学*, 2006, 25(2): 121-127.
- ZHANG D L, HUANG Y P, LUO G F, et al. Research process of Fenton and Photo-Fenton reaction[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2): 121-127 (in Chinese).
- [53] 郭思, 刘燕, 杨楠植, 等. Fenton 氧化法处理生物性污染废水[J]. *环境化学*, 2009, 28(4): 487-491.
- GUO S, LIU Y, YANG N Z et al. Treatment of bio-polluted wastewater by Fenton oxidation[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(4): 487-491 (in Chinese).
- [54] KNIGHT R L, PAYNE V W, BORER R E, et al. Constructed wetlands for livestock wastewater management[J]. *Ecological Engineering*, 2000, 15(1): 41-55.
- [55] LIU L, LIU C X, ZHENG J Y, et al. Elimination of veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes from swine wastewater in the vertical flow constructed wetlands[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(8): 1088-1093.
- [56] LIU L, LIU Y H, WANG Z, et al. Behavior of tetracycline and sulfamethazine with corresponding resistance genes from swine wastewater in pilot-scale constructed wetlands[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 304-310.
- [57] FERNANDES J P, ALMEIDA C M R, PEREIRA A C, et al. Microbial community dynamics associated with veterinary antibiotics removal in constructed wetlands microcosms[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 26-33.
- [58] CARVALHO P N, ARAUJO J L, MUCHA A P, et al. Potential of constructed wetlands microcosms for the removal of veterinary pharmaceuticals from livestock wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 134: 412-416.
- [59] XIAN Q, HU L, CHEN H, et al. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(12): 2657-2661.
- [60] AVILA C, MATAMOROS V, REYES-CONTRERAS C, et al. Attenuation of emerging organic contaminants in a hybrid constructed wetland system under different hydraulic loading rates and their associated toxicological effects in wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470: 1272-1280.
- [61] DAN A, YANG Y, DAI Y N, et al. Removal and factors influencing removal of sulfonamides and trimethoprim from domestic sewage in constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 363-370.
- [62] YAN Q, FENG G Z, GAO X, et al. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and toxicological response of *Cyperus alternifolius* exposed to PhACs in microcosm constructed wetlands[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 566-575.
- [63] THIELE-BRUHN S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils-A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166(2): 145-167.
- [64] CHEE-SANFORD J C, MACKIE R I, KOIKE S, et al. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste[J]. *J Environ Qual*, 2009, 38(3): 1086-1108.
- [65] WU X, WEI Y, ZHENG J, et al. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5924-5931.