

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2022.S2.030

猪粪水热预处理和厌氧消化条件下的典型抗生素降解性能

陈理¹ 马艳芳¹ 张紫嘉¹ 朱丹阳¹ 柳珊^{1,2} 董仁杰¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学烟台研究院, 烟台 264670)

摘要: 畜禽养殖过程中排泄的粪污中残存大量抗生素给环境带来潜在风险。为进一步了解水热预处理和厌氧消化对畜禽粪污中典型抗生素降解变化特征,同时明晰抗生素与产甲烷性能的相关性,以猪粪为研究对象,考察了不同温度(70、90、120、150、170℃)水热预处理对3种抗生素(磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星)的消减作用,研究了3种抗生素在中温厌氧消化过程中的降解规律及其对产甲烷性能的影响。结果表明,磺胺嘧啶和恩诺沙星在70℃水热处理条件下100%去除,而土霉素在90℃水热处理条件下100%去除;3种抗生素的去除率随着厌氧消化时间的延长而逐渐增加,恩诺沙星在厌氧消化5 d基本达到100%的去除;土霉素在厌氧消化15 d基本达到100%去除,而磺胺嘧啶在厌氧消化30 d去除率达52.9%;厌氧消化过程中磺胺嘧啶的去除率随着起始浓度的增加而降低,低浓度组(SDZ-1、SDZ-2和SDZ-3)在前12 d均能够完全降解,高浓度组SDZ-4和SDZ-5在厌氧消化36 d后的去除率分别为65%和71%。此外,猪粪中磺胺嘧啶为5~150 mg/kg范围内,未见对猪粪厌氧消化产甲烷性能产生负面影响作用,厌氧消化累积沼气和甲烷产量与磺胺嘧啶浓度呈负线性相关($R^2 = 0.9546$ 和 $R^2 = 0.8654$)。因此,水热预处理和厌氧消化对猪粪中磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星具有明显的消减作用,可为后续水热预处理耦合厌氧消化处理含抗生素粪污的研究提供数据支撑。

关键词: 猪粪; 厌氧消化; 水热预处理; 抗生素; 甲烷

中图分类号: X71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2022)S2-0260-10

Typical Antibiotics Degradability of Pig Manure under Hydrothermal Pretreatment and Anaerobic Digestion

CHEN Li¹ MA Yanfang¹ ZHANG Zijia¹ ZHU Danyang¹ LIU Shan^{1,2} DONG Renjie¹

(1. School of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

(2. Yantai Research Institute, China Agricultural University, Yantai 264670, China)

Abstract: For the treatment and prevention of animal diseases, antibiotics are commonly used in livestock and poultry farming. The large amount of antibiotics remaining in livestock and poultry manure brings a huge potential risk of the spread of antibiotic resistance genes. In order to further understand the degradation characteristics of typical antibiotics in livestock and poultry manure by hydrothermal pretreatment and anaerobic digestion, and clarify the correlation between antibiotics and methane production performance, pig manure was taken as the research object. The reduction effects of different temperatures (70℃, 90℃, 120℃, 150℃ and 170℃) by hydrothermal pretreatment on sulfadiazine, oxytetracycline and enrofloxacin were investigated. The degradation laws of sulfadiazine, oxytetracycline and enrofloxacin during mesophilic anaerobic digestion and their effects on methane production performance were studied. The results showed that the hydrothermal pretreatment had obvious reduction effect on the three antibiotics. Sulfadiazine and enrofloxacin were 100% removed by hydrothermal treatment at 70℃, while oxytetracycline was 100% removed by hydrothermal treatment at 90℃. During mesophilic anaerobic digestion, the removal rates of the three antibiotics were increased gradually with the prolongation of anaerobic digestion time. After 5 d of anaerobic digestion, enrofloxacin basically reached 100% removal, while the removal rates of oxytetracycline and sulfadiazine were 39.76% and 21.29%,

收稿日期: 2022-06-25 修回日期: 2022-08-21

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2020QE240)

作者简介: 陈理(1971—),女,副教授,主要从事生物质工程及环境影响评价研究,E-mail: chenli329@cau.edu.cn

通信作者: 柳珊(1985—),女,副教授,博士,主要从事农业废弃物沼气化利用研究,E-mail: liushan610@cau.edu.cn

respectively. After 15 d of anaerobic digestion, oxytetracycline basically reached 100% removal, while after 30 d of sulfadiazine, the removal rate reached 52.9%. The degradation characteristics of the three antibiotics were quite different in the process of anaerobic digestion, but there was no significant difference in the biogas and methane production of pig manure with different antibiotics ($P > 0.05$). In addition, when the sulfadiazine in pig manure was in the range of 5 ~ 150 mg/kg, cumulative biogas and methane production from anaerobic digestion was negatively linearly correlated with sulfadiazine concentration ($R^2 = 0.9546$ and $R^2 = 0.8654$). However, there was no significant difference in biogas and methane production with different antibiotics ($P > 0.05$). Therefore, hydrothermal pretreatment and anaerobic digestion can significantly reduce sulfadiazine, oxytetracycline, and enrofloxacin in pig manure, which can provide data support for the subsequent study of hydrothermal pretreatment combined with anaerobic digestion in the treatment of antibiotic-containing manure.

Key words: pig manure; anaerobic digestion; hydrothermal pretreatment; antibiotics; methane

0 引言

抗生素是指由微生物(包括细菌、真菌、放线菌属)或高等动植物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其他活性的一类次级代谢产物,能干扰其他生活细胞发育功能的化学物质^[1],是一类在水环境中经常被检测出的新型污染物。抗生素在畜禽养殖过程中被用于动物疾病的治疗和预防,目前猪粪中普遍含有内酰胺类、氨基糖苷类、四环素类、氯霉素类、大环内酯类、林可胺类、多肽类等多种抗生素^[2-5]。由于抗生素不易被动物体所吸收,30% ~ 90% 抗生素会以原形或代谢物的形式通过尿液和粪便排出而进入到环境中,造成抗性基因的传播、产生超级细菌、农作物减产等负面影响而威胁到人类健康^[6]。畜禽粪污是农业面源污染的主要来源,其抗生素及抗生素抗性基因潜在风险近年来受到了广泛关注,而畜禽粪污无害化资源化利用过程中抗生素的去除与降解规律的相关研究还不充分。

抗生素的降解主要分为超声波、活性炭吸附、水解和光降解等物理降解方式,强氧化剂氧化等化学降解方式和生物吸附、微生物代谢等生物降解方式^[7-8]。厌氧消化是畜禽粪污资源化利用的主要方式之一,已有文献报道抗生素能够在厌氧消化过程中降解,其降解程度主要依赖于抗生素的种类、浓度等^[9-10]。抗生素在厌氧消化过程中以微生物代谢的生物降解为主,微生物对抗生素降解途径的主要反应包括:羟基化、乙酰化、硝基化、氧化作用、取代作用等^[11]。强虹等^[12]探究了不同质量浓度(4 ~ 200 mg/L)金霉素(Chlortetracycline, CTC)对鸡粪中温厌氧消化过程、产气效率及抗生素降解的影响,发现低浓度 CTC(质量浓度小于等于 20 mg/L)促进了鸡粪中温厌氧消化作用,其对累积水解、酸化、乙酸化及甲烷化的最大促进率较对照(质量浓度 0 mg/L)分别提高 12.69%、11.55%、11.31% 和 9.82%,鸡粪厌氧消化过程中的 CTC,降解率为 59.87% ~

71.95%。ZHI 等^[13]研究发现 3 种典型抗生素(土霉素、磺胺二甲氧嘧啶和诺氟沙星)对高固体厌氧消化具有刺激作用,在第 6 天时 SDM、OTC 和 NOR(质量浓度 100 mg/L)系统的每日甲烷产量分别为 11.2、4.4、2.4 mL/(g·d)(空白没有峰值),添加抗生素的系统累积甲烷产量远高于空白组。

水热预处理是指生物质原料在具有一定温度和压力饱和蒸汽中发生部分降解反应的过程^[14],对提高原料的水解性有一定的作用,是一项已经商业化运用的污泥预处理技术^[15]。BOUGRIER 等^[16]使用 5 种剩余活性污泥进行热处理发现,不同温度热处理对不同来源污泥厌氧消化产气的增加量存在较大差异,最适的处理温度和保留时间是由原料本身的性质决定的^[17]。宋晓聪等^[18]将热处理(70℃,72 h)应用于处理牛粪,使牛粪的单位甲烷产量比未经处理的提高 21.0%。研究还发现温度高于 100℃ 的热预处理比低温处理更为高效^[19-20],先前已经发现猪粪经 150℃ 水热处理后获得最高的产甲烷量,相对于未经处理猪粪的产甲烷量显著提高 5.6%,同时发现水热预处理对接种污泥中土霉素具有一定的降低效果^[21]。此外,水热处理能够通过降低抗生素的水解半衰期,加速抗生素的降解^[22-23],GONG 等^[24]在 90℃ 至 180℃ 的温度范围内对土霉素发酵残渣(OFR)进行 HT 处理,发现 150℃ 和 180 min 的条件下土霉素灭活效果较好,表明 HT 有效地提高了 OFR 的生物降解性。然而,水热预处理对畜禽粪污中抗生素消减作用的研究仍不明确。

综上所述,厌氧消化和水热处理都具有潜在的降解抗生素的作用,但是不同种类、不同浓度的抗生素对不同处理条件的降解特征及其影响规律理论上存在较大差异。本文以猪粪中典型存在的 3 种抗生素(土霉素、磺胺嘧啶和恩诺沙星)为研究对象,对比分析不同水热预处理和中温厌氧消化对 3 种抗生素的消减特征,研究不同浓度磺胺嘧啶在厌氧消化过程中的降解变化规律及对猪粪产甲烷性能的影响。

响,以期为水热预处理耦合厌氧消化技术协同去除抗生素的路径提供参考。

1 材料与方法

1.1 猪粪原料与抗生素浓度

原始猪粪取自某综合农业工程技术中心畜禽分中心(生猪养殖过程中未使用抗生素),猪粪原料性质如表1所示,取回后放置于4℃冷藏室中保存,猪粪原料未检测出四环素、金霉素、土霉素、磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺甲基嘧啶、氧氟沙星、诺氟沙星和环丙沙星9种抗生素。为避免其他种类抗生素的干扰和影响,本试验使用的含抗生素猪粪样品是由原始猪粪与不同浓度土霉素、磺胺嘧啶和恩诺沙星定量配制而成,试验猪粪3种抗生素添加量基于治疗疾病使用的抗生素在猪粪中含量估计(表2)。

表1 原始猪粪和接种污泥基本特征

Tab.1 Basic characteristics of raw pig manure and inoculation sludge %

指标	原始猪粪	接种污泥
O	29.10	20.0
N	3.13	4.14
C	38.40	27.7
H	5.70	4.38
S	0.39	1.46
P	27.60	44.6
TS	30.00 ± 0.07	5.06 ± 0.07
VS	24.00 ± 0.03	2.34 ± 0.04
VS/TS	80.00 ± 0.14	46.19 ± 0.19

表2 基于治疗疾病使用的抗生素在猪粪中含量估算

Tab.2 Estimated levels of pig manure based on antibiotics used to treat disease

参数	土霉素	磺胺嘧啶	恩诺沙星
	每1 kg 质量	每1 kg 质量	每1 kg 质量
用法用量 ^[25] /mg	15,	25,	2.5,
	每日2次	每日1次	每日2次
每日用药总量(体质量按照70 kg 计算)/mg	4 200	3 500	700
排泄药物比例/%	60	60	60
排泄药物量/mg	2 520	2 100	420
新鲜粪便药物质量比/(mg·kg ⁻¹)	31.90	26.58	5.32
单位 VS 质量比	0.20	0.17	0.03

注:排泄系数:每头猪粪便量1.81 kg/d,尿液量2.14 kg/d;按照每栏猪20头,其中有2头使用抗生素计算。

厌氧消化试验中采用的接种污泥取自北京市排水集团的市政污泥。接种污泥取回后放置于4℃冷藏室中保存,使用前在37℃的条件下进行7 d的活化。接种污泥性质如表1所示。

1.2 试验装置

猪粪进行水热预处理的水热反应装置以及批次厌氧消化试验装置如图1所示。

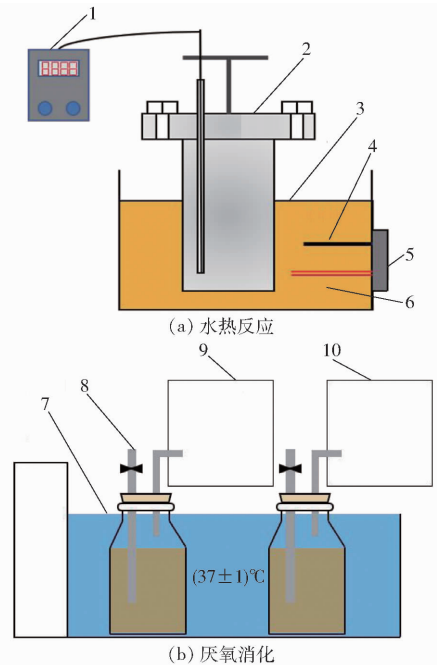


图1 试验装置

Fig.1 Test devices

1. 中间温度控制器 2. 反应釜 3. 导热油 4. 热电偶 5. 温控箱 6. 加热棒 7. 水浴锅 8. 取样口 9、10. 集气袋

1.3 水热预处理

水热预处理试验在有效容积1 L的不锈钢密闭反应釜(图1a)中进行,将猪粪加水稀释至总固体(Total solid, TS)质量分数为20%,按照单位挥发性固体(Volatile solid, VS)猪粪分别添加土霉素0.20 mg/g,磺胺嘧啶0.17 mg/g,恩诺沙星0.03 mg/g配置,获得抗生素质量比分别为磺胺嘧啶26.58 mg/kg(湿基)、土霉素31.9 mg/kg(湿基)和恩诺沙星5.32 mg/kg(湿基)的含抗生素猪粪试验原料;然后向每个反应釜加入0.5 L制备的含抗生素猪粪原料,通过导热油作为介质导体对不锈钢反应釜进行加热,每组加热30 min,待温度升高至指定温度后开始计时。试验设定的水热预处理温度分别为70、90、120、150、170℃,每个试验处理组设置2个平行。待水热反应结束后,将不锈钢反应釜放至冷水槽中强制降温后,取部分样品于样品瓶中用于测定TS、VS、土霉素、磺胺嘧啶和恩诺沙星含量。

1.4 厌氧消化

1.4.1 不同种类抗生素猪粪的厌氧消化批式试验

产气潜能批式试验在100 mL的玻璃发酵瓶中进行,工作体积为80 mL。设置4个不同抗生素含量(单位VS计)猪粪试验组:对照组(不含抗生素)、磺胺嘧啶组(0.17 mg/kg)、土霉素组(0.20 mg/kg)

和恩诺沙星组 (0.03 mg/kg), 每组设置 3 个平行。每组反应器中猪粪 VS 和接种污泥 VS 质量比为 1:1.5, 试验接种污泥添进料 75 g, 即污泥接种 VS 为 1.8 g, 猪粪进料 VS 为 1.2 g。即厌氧发酵瓶中 4 个处理组中起始抗生素浓度分别为 0 mg/kg (湿基)、2.39 mg/kg (湿基) 磺胺嘧啶、2.88 mg/kg (湿基) 土霉素和 0.47 mg/kg (湿基) 恩诺沙星。首先, 向每个反应器中加入接种污泥和猪粪; 然后, 加水补充发酵瓶内物料至 80 mL, 进料完成后盖上瓶盖, 通过取样口充入氮气 30 s 以形成厌氧条件; 最后在瓶口上连接气袋, 收集气体, 并放入 (37 ± 1) °C 恒温水浴锅中, 发酵时间为 30 d。试验启动后, 厌氧发酵前 15 d 每天测定各发酵瓶中沼气产量和成分, 厌氧发酵后 15 d 过程中每隔 3 ~ 5 d 测定各发酵瓶中沼气产量和成分。厌氧发酵过程中, 每天固定时间进行反应器混匀, 手动摇匀 2 次, 每次上下摇匀 5 次。在相同试验条件下测定接种污泥的产甲烷潜力, 通过扣减污泥产沼气量以获得猪粪的产甲烷潜能。此外, 每隔 5 d 开瓶取样, 用于监测厌氧消化过程中的抗生素的变化情况。

1.4.2 不同磺胺嘧啶浓度猪粪厌氧消化批式试验

产气潜能批式试验在 100 mL 玻璃发酵瓶中进行, 工作体积为 80 mL。根据不同磺胺嘧啶质量比猪粪原料设置 6 个处理组, 分别为 SDZ-0 (0 mg/kg)、SDZ-1 (5 mg/kg)、SDZ-2 (25 mg/kg)、SDZ-3 (50 mg/kg)、SDZ-4 (100 mg/kg)、SDZ-5 (150 mg/kg)。每组反应器中接种污泥 VS 和猪粪原料 VS 质量比为 1:1.5, 试验接种污泥添加量为 75 g, 即污泥接种 VS 为 1.8 g, 猪粪原料 VS 为 1.2 g。6 个处理组即厌氧发酵瓶中磺胺嘧啶即厌氧发酵瓶中磺胺嘧啶的质量浓度分别为 SDZ-0 (0 mg/L)、SDZ-1 (0.09 mg/L)、SDZ-2 (0.47 mg/L)、SDZ-3 (0.94 mg/L)、SDZ-4 (1.88 mg/L)、SDZ-5 (2.81 mg/L), 每组设置 3 个平行。首先, 向每个反应器中加入接种污泥和不同浓度磺胺嘧啶猪粪; 然后, 加水补充发酵瓶内物料至 80 mL, 进料完成后盖上瓶盖, 通过取样口充入氮气 30 s 以形成厌氧条件; 最后在瓶口上连接气袋, 收集气体, 并放入 (37 ± 1) °C 恒温水浴锅中, 发酵时间为 36 d。试验启动后, 厌氧发酵前 15 d 每天测定各发酵瓶中沼气产量和成分, 厌氧发酵后 15 d 过程中每隔 3 ~ 5 d 测定各发酵瓶中沼气产量和成分。厌氧发酵过程中, 每天固定时间进行反应器混匀, 手动摇匀 2 次, 每次上下摇匀 5 次。在相同试验条件下测定接种污泥的产甲烷潜力, 通过扣减污泥产沼气量以获得猪粪的产甲烷潜能。此外, 每隔 6 d 开瓶取样, 用于监测厌

氧消化过程中的抗生素的变化情况。

1.5 测试方法

本研究抗生素磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星质量比采用在线固相萃取联合高效液相色谱-紫外检测法 (HPLC-UV) 测定, HPLC (Dionex Ultimate U3000 型, Sunnyvale, 美国) 配置 UV 检测器和 Acclaim C18 (5 μm, 4.6 mm × 250 mm) 色谱柱, 使用乙腈和 0.1% 草酸溶液作为流动相, 流速为 0.8 mL/min; 对于液体样品, 通过 0.45 μm 水系滤膜过滤, 加入磷酸调节 pH 值至 2 ~ 3 之间, 再经过 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定; 对于固体样品, 先用冻干机在 -80 °C 冻干 10 h, 采用乙腈 + Na₂EDTA-磷酸盐缓冲溶液 (pH 值为 3; 体积比为 1:1) 萃取并取上清液过 0.45 μm 的有机滤膜, 加入磷酸将 pH 值调节至 2 ~ 3 之间再上机测定; 以上抗生素均通过外标法定量, 磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星的检测限分别为 0.10、0.34、0.26 mg/L。TS、VS 采用质量法分析。pH 值采用 Orion 5-Star 型 pH 计测定; 沼气气体产量使用玻璃注射器检测。沼气成分由 SP-2100 型气相色谱仪测定, Φ10 m × 2 mm 不锈钢色谱柱, 甲烷检测条件: 氮气分压为 0.6 MPa, 流速为 60 mL/min, 进样口温度、柱温及检测器温度分别为 150、230、150 °C, 进样量为 0.5 mL。沼气成分也由 SP-2100 型气相色谱仪测定, Φ10 m × 2 mm 不锈钢色谱柱, 甲烷检测条件: 氮气分压为 0.6 MPa, 流速为 60 mL/min, 进样口温度、柱温及检测器温度分别为 150、230、150 °C, 进样量为 0.5 mL。

1.6 数据处理与分析

采用 Microsoft Office Excel 2019 对试验数据进行整理、图形绘制和分析, 采用 SPSS 对数据进行差异显著性检验及相关性分析。

2 结果与分析

2.1 水热预处理对猪粪中磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星降解的影响

水热预处理对猪粪中磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星去除的效果如图 2 所示, 磺胺嘧啶和恩诺沙星含量均在 70 °C, 30 min 条件下降低到检测限以下, 去除率接近 100%, 而土霉素去除率随着水热温度的升高而升高, 在 90 °C、30 min 条件下 100% 去除。AWAD 等^[26]研究表明在水热条件为 110 °C, 30 min 时土霉素质量比从 (3.9 ± 0.1) mg/g 去除到 (14.9 ± 0.6) μg/g (99.6% 去除)。此外, 土霉素的主要水解产物为 4-环氧四环素、α-apo-土霉素和 β-apo-土霉素^[27], 其效力仅相当于母体化合物的 0.7%、0.3% 和 0.7%^[28], 表明土霉素水解的产物可能不会

对环境细菌施加选择压力。LOLO 等^[29] 报道水中的初始质量比为 50 ng/g 的恩诺沙星可以在 100℃ 加热时保持稳定 3 h。ALABOUDI 等^[30] 报道鸡蛋中的恩诺沙星在 160℃ 油炸 5 min 后降解率可达 93%。孙德祥等^[31] 研究热处理对磺胺嘧啶的抗

菌活性发现,磺胺嘧啶在 90℃ 热处理 30 min 时具有一定的热稳定性。HSIEH 等^[32] 发现在 121℃ 加热 15 min 后磺胺嘧啶的降解小于 50%。与上述研究相比,本研究中的 3 种典型抗生素对高温处理敏感,在水热处理 90℃ 及其以上温度基本能够完全降解去除。

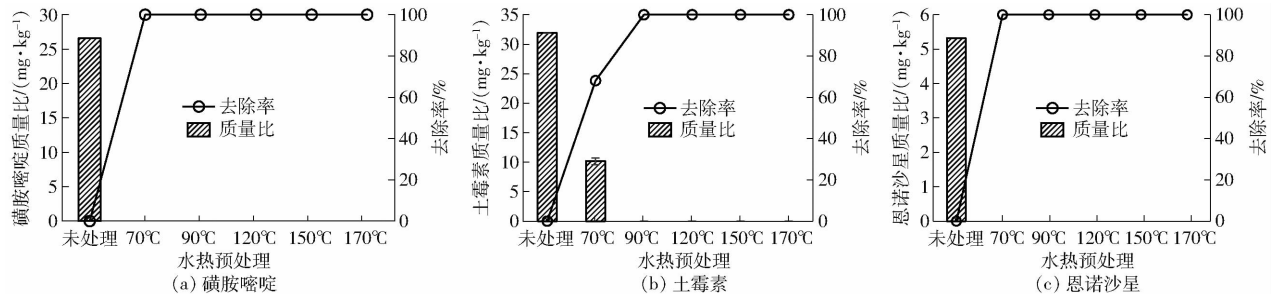


图2 水热处理对猪粪磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星的降解结果

Fig. 2 Removal of sulfadiazine, oxytetracycline and enrofloxacin by hydrothermal pretreatment of pig manure

2.2 猪粪中厌氧消化过程中 3 种典型抗生素降解和产甲烷性能

2.2.1 3 种抗生素降解特征

如图 3a 所示,厌氧系统中磺胺嘧啶的初始质量浓度为 2.39 mg/L,磺胺嘧啶的质量浓度随着厌氧消化时间的延长而降低,在厌氧消化 5 d 的时候去除率达到了 21.29%,30 d 的时候去除率达到了 52.9%。同时,仅在厌氧消化 5 d 的消化液固相中

检测到了磺胺嘧啶,从第 10 天开始厌氧发酵体系中便无法检测出固相中的磺胺嘧啶,可能是被体系中的微生物降解或完全溶解到液相中。FENG 等^[33] 报道,低质量浓度(1 mg/L)磺胺嘧啶对厌氧降解具有一定的抵抗性。TANG 等^[34] 报道在中温厌氧消化条件下,磺胺嘧啶从 200 mg/L 降解到了 164 mg/L,很少被厌氧颗粒污泥吸附并且耐厌氧微生物降解,与本研究结果相似。

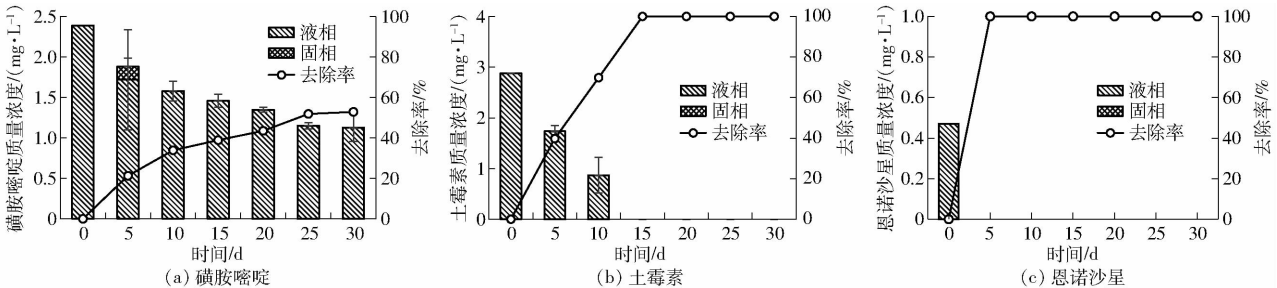


图3 厌氧消化对猪粪中单一抗生素的降解效果

Fig. 3 Effect of anaerobic digestion on removal of single antibiotics in pig manure

土霉素在厌氧过程中的降解情况如图 3b 所示,其在厌氧系统中的初始质量浓度为 2.88 mg/L。土霉素在厌氧消化 5 d 时去除率达到了 39.76%,厌氧消化 15 d 时去除率达到了 100%。厌氧消化前 5 d 的消化液固相中检测到了土霉素,从第 10 天开始同样无法检测出固相中的土霉素。INCE 等^[35] 观察到含有 20 ~ 62 mg/kg 的土霉素粪便在中温厌氧消化过程中抗生素去除率为 59% ~ 100%,YIN 等^[36] 报道在猪粪中初始质量比为 40 mg/kg 土霉素在厌氧消化过程中能够被完全去除。上述报道与本研究的结果相一致,土霉素的大量去除可能是因为土霉素含有提供可生物降解嫁接位点的 NH₂ 和 OH 活性基团,并可在生物过程中被一个或多个活性菌群代谢^[37]。在土霉素高浓度的条件下,高初始浓度的土

霉素可以被污泥絮体或与其强亲和力相关的固体物质捕获或吸附,造成消化污泥中土霉素的残留^[38]。此外,由于土霉素是光谱抗生素,高初始浓度土霉素导致厌氧菌活性和数量较低,能够降低粪便中所有抗生素的降解效率^[36]。

在厌氧过程中恩诺沙星的降解情况如图 3c 所示,恩诺沙星在厌氧系统中的初始质量浓度为 0.47 mg/L,其在厌氧消化的前 5 d 迅速降解,降解率达到 100%,且在固相中没有发现恩诺沙星的存在。VISCA 等^[39] 发现厌氧过程中不同初始浓度的恩诺沙星获得不同的降解率,其平均降解率约 50.3%。谭超^[40] 在上流式厌氧污泥床式反应器中发现厌氧颗粒污泥对质量浓度低于 20 mg/L 的恩诺沙星去除率保持在 90% ~ 95%,其中吸附作用占总

去除率的 96%，而厌氧微生物对恩诺沙星的降解作用占总去除率约为 4%。本研究厌氧消化过程恩诺沙星快速降解可能归因于：①恩诺沙星易被污泥吸附及厌氧菌降解。②恩诺沙星在生猪养殖过程中的用法用量远小于另外两种抗生素的使用(表 2)，本试验中恩诺沙星的含量较低。

2.2.2 3 种不同抗生素猪粪的产气性能

3 种抗生素猪粪厌氧消化产气性能如图 4 所示，各个处理组的日产沼气量均在第 3 天达到最大值，日产沼气量 68 ~ 87 mL/g (图 4a)。厌氧消化 30 d 后，对照组的累积沼气和甲烷产量分别为 584、376 mL/g；磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星 3 组的累积沼气和甲烷产量与对照组无显著性差异 ($P < 0.05$)，累积沼气和甲烷产量分别为 564 ~ 608 mL/g 和 367 ~ 390 mL/g (图 4b，相同字母代表不具有显著差异，不同字母具有显著差异，下同)。不同处理组猪粪厌氧消化生产的沼气中 CH_4 、 CO_2 及 N_2 的含量变化如图 5 所示。所有处理组沼气中甲烷含量随时间变化表现出相似的趋势，即甲烷浓度先快速增加，发酵前 2 d 内达到甲烷含量的峰值后有所下降并保持稳定。不含抗生素、磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星的平均值分别为 53.34%、55.36%、56.44% 和 55.59%，主要原因与厌氧发酵产沼气过程中甲烷含量与发酵液中产甲烷菌的数量有关，抗生素的存在影响了产甲烷菌的活性^[29]。以上结果表明 3 种抗生素的残留对猪粪厌氧消化产气

性能无显著影响。

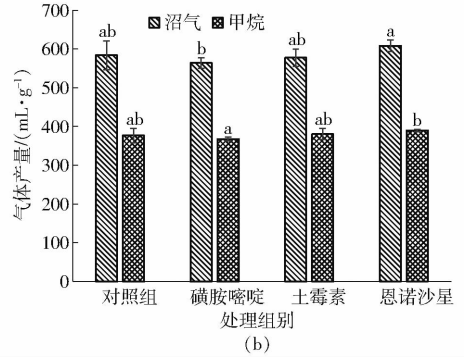
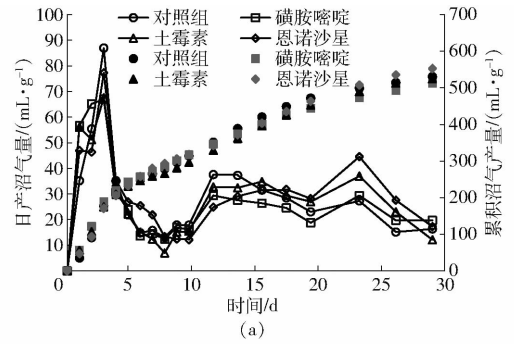


图 4 3 种不同抗生素猪粪的产气量变化
Fig. 4 Dynamics of gas production in pig manure with three different antibiotics

微生物在厌氧消化中发挥着重要作用，厌氧消化系统中抗生素和抗生素残留物的存在可能抑制微生物群落和活性，从而进一步限制整个厌氧消化系统的效率，而不同的抗生素和抗生素残留物对厌氧过程中微生物的影响不同。例如，大环内酯类的红

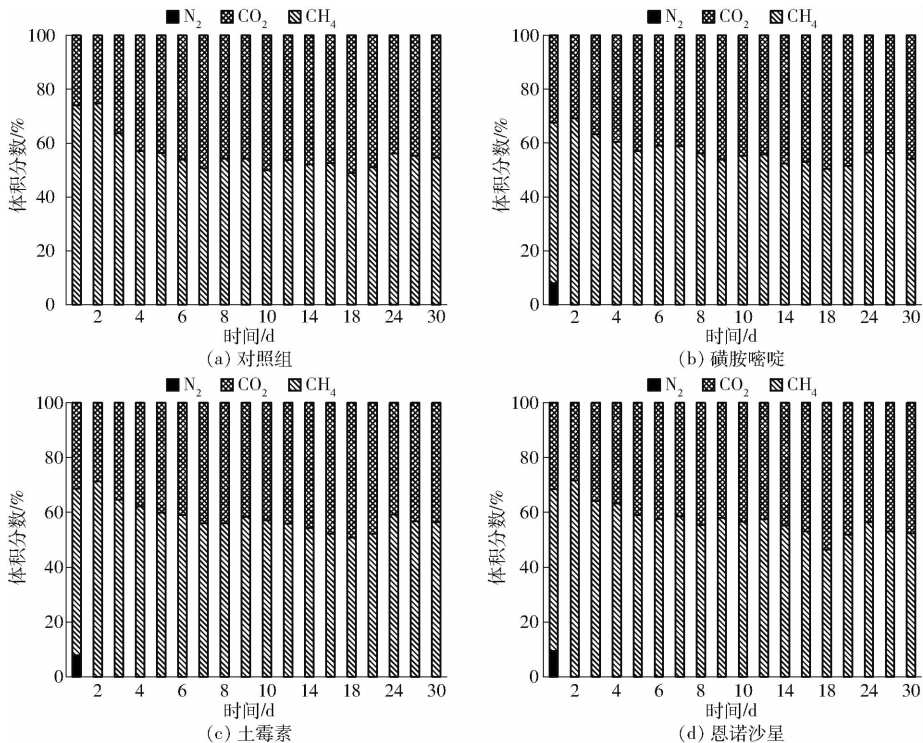


图 5 3 种不同抗生素猪粪厌氧消化产沼气的组分分布

Fig. 5 Biogas components distribution of pig manure with three different antibiotics via anaerobic digestion

霉素和泰乐菌素都在一定程度上抑制了产丁酸的细菌,导致 VFAs 的积累和整个系统的不稳定^[41];添加 50 mg/L 磺胺嘧啶的合成废水厌氧消化在中温条件下运行 70 d 导致沼气产量下降 9.9%^[34],本文与该研究结论相近。

对不同种抗生素猪粪厌氧消化甲烷潜力试验结果进行 Gompertz 模型拟合(表 3),模拟结果 R^2 均大于 0.96,拟合结果较为准确。空白组以及添加抗生素的处理组(磺胺嘧啶、土霉素和恩诺沙星)的单位 VS 产甲烷潜能分别为 376、361、390、385 mL/g,磺胺嘧啶的产甲烷潜能相对较低。

表 3 不同抗生素对厌氧消化产甲烷潜能的影响经 Gompertz 模型拟合后的参数对比

Tab.3 Parameter comparison of effect of different antibiotics on methanogenesis potential of anaerobic digestion after fitting by Gompertz model

参数	原猪粪	磺胺嘧啶	土霉素	恩诺沙星
最大产甲烷量 $P_R/(mL \cdot g^{-1})$	376	367	380	390
累积产甲烷量 $P_0/(mL \cdot g^{-1})$	376	361	390	385
最大产甲烷速率 $R_{max}/(mL \cdot g^{-1} \cdot d^{-1})$	18.5	18.0	16.5	18.6
迟滞期 λ/d	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
R^2	0.969	0.968	0.971	0.967

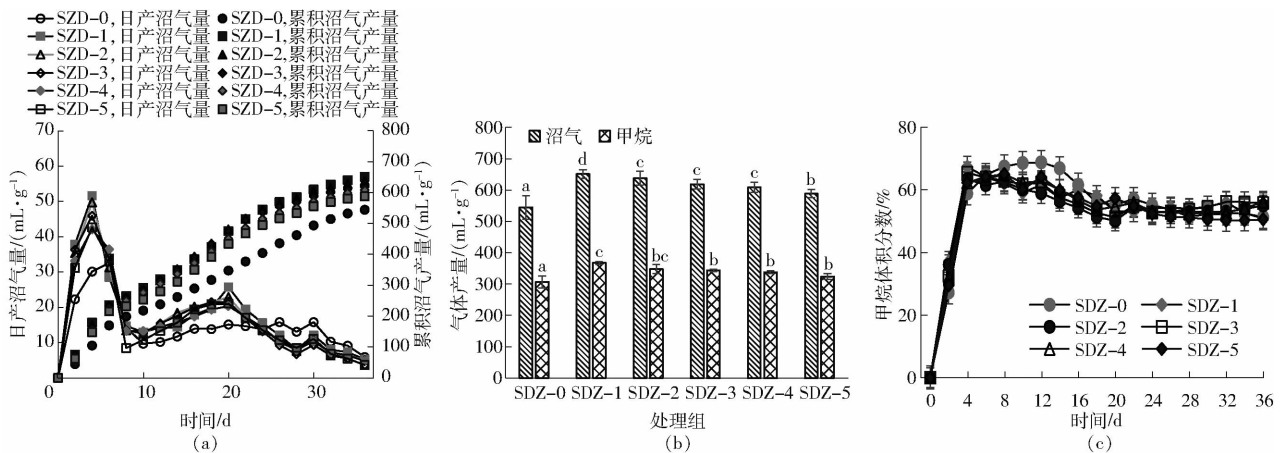


图 6 不同浓度磺胺嘧啶猪粪的厌氧消化产气性能

Fig.6 Gas production performances of anaerobic digestion of pig manure with different concentrations of sulfadiazine

个系统内的甲烷含量迅速上升,添加磺胺嘧啶处理组至第 4 天时达到 60% 以上。随着反应底物的不断转化,系统内的甲烷含量有所下降,至反应过半后逐渐趋于稳定,维持在 50% ~ 56% 之间。

不同浓度磺胺嘧啶对厌氧消化产甲烷潜能的经 Gompertz 模型拟合后的参数对比(表 4),发现 R^2 基本都在 0.982 左右。同时,磺胺嘧啶含量 5 ~ 150 mg/kg 的试验结果发现,相对于未添加抗生素组,添加抗生素试验组的沼气产量提升 8% ~ 20%,表明猪粪中磺胺嘧啶含量 150 mg/kg 以下对厌氧消

2.3 不同浓度磺胺嘧啶对猪粪厌氧消化产气性能的影响

2.3.1 不同浓度磺胺嘧啶猪粪厌氧消化产气性能

不同浓度磺胺嘧啶猪粪厌氧消化产气性能如图 6 所示,与 SDZ-0(不含抗生素)相比,添加磺胺嘧啶的组别都在第 4 天出现日沼气产量峰值,其中 SDZ-1(5 mg/kg)的沼气产量峰值最高为 51.60 mL/g,而 SDZ-0 仅在第 6 天达到峰值,且为 32.58 mL/g。厌氧消化 4 ~ 10 d 内各处理组的日沼气产量先下降,然后又出现了小幅度的上升。第 26 天后,SDZ-0 产气量略高于其他不同磺胺嘧啶添加组(图 6a)。添加磺胺嘧啶的处理组累积沼气产量都要高于未添加组,SDZ-0 的单位 VS 累积沼气产量为 544.51 mL/g,而添加磺胺嘧啶质量比分别为 5、25、50、100、150 mg/kg 处理组的产沼气量相比 SDZ-0 分别提升了 20%、17%、14%、12%、8%。

由图 6b 可看出,对照组的总沼气和总甲烷产量明显低于添加磺胺嘧啶的处理组($P < 0.05$),其中 SDZ-1(5 mg/kg)的总沼气和总甲烷产量最高,分别为 651.09 mL/g 和 367.56 mL/g。产甲烷过程一般有嗜乙酸产甲烷菌和嗜氢产甲烷菌的参与,而厌氧发酵过程产生的 75% 的甲烷由嗜乙酸产甲烷菌产生^[42]。由图 6c 可以看出,在发酵初期,整

化的产甲烷性能基本无不利影响甚至可能具有促进作用。由于厌氧发酵原料的产气是在微生物作用下逐步进行酶促反应的结果,抗生素促进厌氧发酵产甲烷主要是由于低浓度的抗生素促进了厌氧发酵过程中微生物的多样性和水解酶的活性^[43]。目前已有一些相关抗生素能促进厌氧发酵产甲烷性能的文献报道。WANG 等^[44]对金霉素(CTC)污染猪粪的厌氧消化研究发现,厌氧消化功能菌潜力经过 21 d 的适应期后被激发,使总产气量提高了 21.6%,这与本实验的结论相一致。ZHI 等^[45]研究发现在厌

氧消化反应体系中投加中低浓度的抗生素会对微生物增殖产生促进作用,提高了产甲烷菌 *Methanosarcina* 的丰度,进而提高产甲烷效率。CETECIOGLU 等^[46] 研究发现微生物将抗生素作为碳源利用并降解,进而提高产甲烷速率。张鑫^[47] 研究发现 10 mg 的环丙沙星使发酵系统的 CH_4 累积量增加了 9.9%,这是因为 10 mg 环丙沙星通过提高发酵初期 VFAs 浓度,提高 *Methanosarcina* 在发酵系统中对乙酸盐的利用率而增加了系统沼气产量。低浓度的泰乐菌素通过促进乙酸产甲烷途径提高了甲烷产量,主要表现为提高了发酵后期 *Methanosarcina* 和 *Methanobacterium* 的丰度。

表 4 不同浓度磺胺嘧啶对厌氧消化产甲烷潜能的影响经 Gompertz 模型拟合后的参数对比

Tab. 4 Parameters comparison of effect of different concentrations of sulfadiazine on anaerobic digestion of methane production potential by Gompertz model fitting

参数	SDZ-0	SDZ-1	SDZ-2	SDZ-3	SDZ-4	SDZ-5
$P_R/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	307	368	348	344	338	324
$P_0/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	344	393	365	357	354	347
$R_{\max}/$ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$	10.6	13.8	13.9	14.3	13.6	12.8
λ/d	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
R^2	0.979	0.983	0.982	0.983	0.984	0.983

2.3.2 猪粪厌氧消化过程中磺胺嘧啶浓度与产气性能相关性分析

根据 2.2.1 节的试验结果发现,磺胺嘧啶仅在第 5 天固相中检测出,而第 10 天以后的固相中未检测出,因此,厌氧消化 5 d 后液相中的磺胺嘧啶的浓度基本已经表征整个厌氧体系的浓度。从图 7a 中可以看出,磺胺嘧啶质量比在 100 mg/kg 以下时 (SDZ-1、SDZ-2 和 SDZ-3),在前 12 d 时去除率都能达到 100%。对于 SDZ-4 而言,在厌氧消化的前 6 d,磺胺嘧啶的浓度下降迅速,去除率达到 51.97%,在之后其降解速率变缓,至结束时,去除率达到 71%,质量浓度由开始的 2.81 mg/L 下降到 0.82 mg/L。对于 SDZ-5,在厌氧消化前 6 d 磺胺嘧啶去除率为 45.95%,反应结束时去除率可达到 65%。在反应经过 12 d 后,此时磺胺嘧啶去除速率趋于平缓。经文献分析推测,在厌氧消化初期,磺胺嘧啶主要受到生物吸附作用,由于污泥的吸附速率较快,所以磺胺嘧啶含量也下降较快,此后发生缓慢的生物降解。这一趋势正跟靳红梅等^[48] 研究相似,在中温厌氧消化系统中,SDZ 首先发生快速吸附作用而固定在固相中,前 4 h 吸附较快,至 12 h 时达到吸附平衡;随后发生较为缓慢的生物降解作用,至

24 h 后生物降解成为 SDZ 去除的主要途径,占其去除总量的 80% 以上。此外,本研究还对磺胺嘧啶浓度与产气性能相关性进行分析(图 7b),在添加磺胺嘧啶范围为 5 ~ 150 mg/kg 内,厌氧消化累积产沼气和甲烷量与磺胺嘧啶浓度呈负线性相关, R^2 分别为 0.954 6 和 0.865 4。

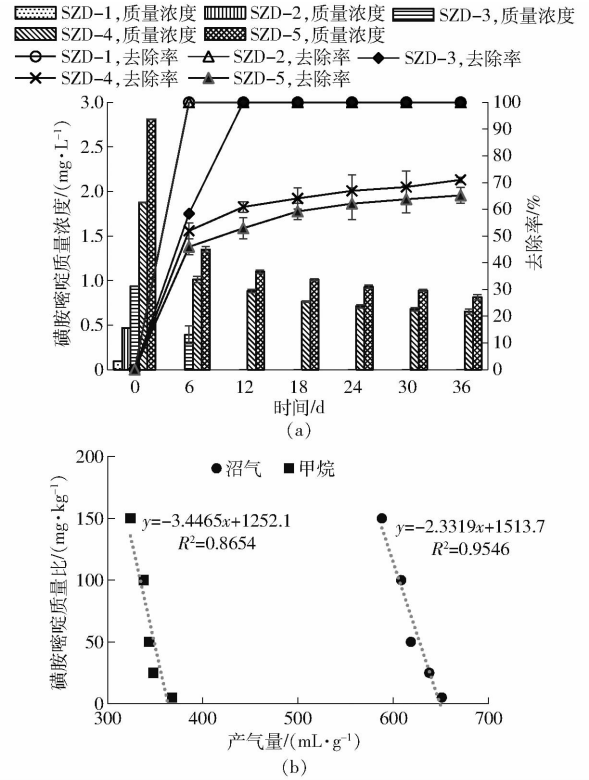


图 7 猪粪厌氧消化过程中磺胺嘧啶浓度与产气性能相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis of sulfadiazine concentration and gas production performance during anaerobic digestion of pig manure

3 结论

(1) 水热预处理对抗生素的降解效果明显,磺胺嘧啶和恩诺沙星均能够在 70℃ 时去除率达到 100%,土霉素在 90℃ 时去除率达到 100%;抗生素对温度抗性和稳定性依赖于抗生素的种类及抗生素化合物本身的性质。

(2) 磺胺嘧啶、恩诺沙星和土霉素在中温厌氧消化过程中的降解表现出较大的差异,恩诺沙星和土霉素分别在厌氧消化的第 5 天和第 15 天达到 100% 去除,而磺胺嘧啶浓度在厌氧消化 30 d 后去除率才达 52.9%;3 种不同抗生素对猪粪原料的产沼气和甲烷量没有显著差异 ($P > 0.05$)。

(3) 随着磺胺嘧啶浓度的提高,厌氧消化体系中的磺胺嘧啶降解率降低,猪粪中磺胺嘧啶质量比达到 100 mg/kg 及以上时厌氧消化不能完全降解抗

生素,其去除率低于71%;相对于未添加抗生素组;猪粪中磺胺嘧啶质量比在150 mg/kg及以下对厌氧消化的产甲烷性能基本无不利影响,甚至低浓度表现出促进作用。

(4)基于磺胺嘧啶在水热预处理和厌氧消化不同处理方式下的降解特征,对于磺胺嘧啶这类生物难降解的抗生素,可进一步考虑水热预处理耦合厌氧消化处理粪污同步消减抗生素粪污的研究。

参 考 文 献

- [1] CUNNINGHAM V L, BINKS S P, OLSON M J. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, 53(1): 39–45.
- [2] 2020年中国兽用抗菌药使用情况报告[N]. *中国畜牧兽医报*, 2021-11-14(003).
- [3] 张丽丽, 直俊强, 张加勇, 等. 北京地区猪粪中四环素类抗生素和重金属残留抽样分析[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(35): 74–78.
ZHANG Lili, ZHI Junqiang, ZHANG Jiayong, et al. Study on tetracyclines and heavy metals residues in pig feces from Beijing area[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(35): 74–78. (in Chinese)
- [4] WANG H, CHU Y, FANG C. Occurrence of veterinary antibiotics in swine manure from large-scale feedlots in Zhejiang Province, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 98(4): 472–477.
- [5] 吴丹. 北京地区禽场粪便中抗生素及抗性基因污染特性与好氧堆肥实验研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
WU Dan. Contamination characteristics and aerobic compost study of antibiotics and resistance genes in poultry manure of Beijing area[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018. (in Chinese)
- [6] 王倩倩. 典型兽药抗生素在土壤-蔬菜系统中的吸收转运规律及风险评[D]. 南京:南京农业大学, 2020.
WANG Qianqian. The uptake rules and risk assessment of typical veterinary antibiotics in soil-vegetable system[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2020. (in Chinese)
- [7] 林爱秋, 程和发. 芬顿及光芬顿法降解氟喹诺酮类抗生素研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1305–1318.
LIN Aiqiu, CHENG Hefa. Recent development in the degradation of fluoroquinolones by Fenton and photo-Fenton processes[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1305–1318. (in Chinese)
- [8] 沈卫, 谢英彪, 陈珈珈. 环境中有害物质知多少[M]. 北京:人民军医出版社, 2007.
- [9] 汪少娜. 磺胺类抗生素对猪粪厌氧发酵的影响及其降解机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2020.
WANG Shaona. Effect of sulfanilamide antibiotics on anaerobic fermentation of swine manure and the biodegradation mechanism of sulfanilamide[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020. (in Chinese)
- [10] 刘国, 万腾飞, 于静, 等. 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷)[C]//中国环境科学学会, 2010:788–791.
- [11] 吴迎, 冯朋雅, 李荣, 等. 环境抗生素污染的微生物修复进展[J]. *生物工程学报*, 2019, 35(11): 2133–2150.
WU Ying, FENG Pengya, LI Rong, et al. Progress in microbial remediation of antibiotic-residue contaminated environment[J]. *Chin. J. Biotech.*, 2019, 35(11): 2133–2150. (in Chinese)
- [12] 强虹, 杨祎楠, 李娜, 等. 金霉素浓度对鸡粪中温厌氧消化特性及抗生素降解的影响[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(10): 181–190.
QIANG Hong, YANG Yi'nan, LI Na, et al. Effect of chlortetracycline concentration on mesophilic anaerobic digestion characteristics and antibiotic degradation of chicken manure[J]. *Transactions of the CSAE*, 2019, 35(10): 181–190. (in Chinese)
- [13] ZHI S L, LI Q, YANG F X, et al. How methane yield, crucial parameters and microbial communities respond to the stimulating effect of antibiotics during high solid anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 286–296.
- [14] 李宵宵. 水热预处理强化高含固污泥厌氧消化的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2020.
LI Xiaoxiao. Upgrading of high-solids anaerobic digestion of sludge by hydrothermal pretreatment[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [15] BIALK-BIELINSKA A, STOLTE S, MATZKE M, et al. Hydrolysis of sulphonamides in aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221: 264–274.
- [16] BOUGRIER C, DELGENES J P, CARRERE H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139(2): 236–244.
- [17] GAVALA H N, YENAL U, SKIADAS I V, et al. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature[J]. *Water Research*, 2003, 37(19): 4561–4572.
- [18] 宋晓聪, 赵慈, 王俊杰, 等. 水热预处理强化牛粪厌氧消化及其机理[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2256–2263.
SONG Xiaocong, ZHAO Ci, WANG Junjie, et al. Hydrothermal pretreatment to enhance anaerobic digestion of cow manure and its mechanism[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(9): 2256–2263. (in Chinese)
- [19] PASSOS F, FERRER I. Influence of hydrothermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production[J]. *Water Research*, 2015, 68: 364–373.
- [20] CARRERE H, ANTONOPOULOU G, AFFES R, et al. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: from lab-scale research to full-scale application[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 199: 386–397.
- [21] 董仁杰, 张紫嘉, 刘晟, 等. 水热预处理对猪粪厌氧消化及沼液生态安全性的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(6): 193–203.
DONG Renjie, ZHANG Zijia, LIU Sheng, et al. Effects of hydrothermal pretreatments on the anaerobic digestion of pig manure and ecological safety of biogas slurry[J]. *Transactions of the CSAE*, 2022, 38(6): 193–203. (in Chinese)
- [22] ROCA M, ZORRAQUINO M A, IGUALADA C, et al. Effect of heat treatments on stability of beta-lactams in milk[J].

- Journal of Dairy Science, 2011, 94(3): 1155 – 1164.
- [23] 朱光平, 吴南翔, 范宏亮. 环境中抗生素抗性基因的去除方法[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(12): 1168 – 1174.
ZHU Guangping, WU Nanxiang, FAN Hongliang. Removal of antibiotic resistance genes in environment[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(12): 1168 – 1174. (in Chinese)
- [24] GONG P C, LIU H L, WANG M M, et al. Characteristics of hydrothermal treatment for the disintegration of oxytetracycline fermentation residue and inactivation of residual antibiotics[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126011.
- [25] 中国兽药典委员会. 中华人民共和国兽药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [26] AWAD M, TIAN Z, ZHANG Y, et al. Hydrothermal pretreatment of oxytetracycline fermentation residue; removal of oxytetracycline and increasing the potential for anaerobic digestion[J]. Environmental Engineering Research, 2021, 26(4): 200258.
- [27] LOKE M L, JESPERSEN S, VREEKEN R, et al. Determination of oxytetracycline and its degradation products by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in manure-containing anaerobic test systems[J]. Journal of Chromatography B, 2003, 783(1): 11 – 23.
- [28] ZHANG H, ZHANG Y, YANG M, et al. Evaluation of residual antibacterial potency in antibiotic production wastewater using a real-time quantitative method[J]. Environmental Science-Processes & Impacts, 2015, 17(11): 1923 – 1929.
- [29] LOLO M, PEDREIRA S, MIRANDA J M, et al. Effect of cooking on enrofloxacin residues in chicken tissue[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(10): 988 – 993.
- [30] ALABOUDI A, ALMASHHADANY D A, ABU-BASHA E, et al. Enrofloxacin and ciprofloxacin residues in table eggs: distribution and heat treatment effect[J]. Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca Animal Science and Biotechnologies, 2021, 78(1): 10 – 17.
- [31] 孙德祥, 张子涵, 陶敏慧, 等. 热处理对 14 种抗菌药物抗菌活性的影响[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(30): 96 – 98, 101.
SUN Dexiang, ZHANG Zihan, TAO Minhui, et al. Effects of heat treatment on the antibacterial activity of 14 kinds of antibacterial agents[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2018, 46(30): 96 – 98, 101. (in Chinese)
- [32] HSIEH M K, SHYU C L, LIAO J W, et al. Correlation analysis of heat stability of veterinary antibiotics by structural degradation, changes in antimicrobial activity and genotoxicity[J]. Veterinárni Medicína, 2011, 56(6): 274 – 285.
- [33] FENG L, CASAS M E, OTTOSEN L D M, et al. Removal of antibiotics during the anaerobic digestion of pig manure[J]. The Science of the Total Environment, 2017, 603 – 604: 219 – 225.
- [34] TANG R, YUAN S, CHEN F, et al. Effects of roxarsone and sulfadiazine on biogas production and their degradation during anaerobic digestion[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019, 140: 113 – 118.
- [35] INCE B, COBAN H, TURKER G, et al. Effect of oxytetracycline on biogas production and active microbial populations during batch anaerobic digestion of cow manure[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2013, 36(5): 541 – 546.
- [36] YIN F, DONG H, CHAO J, et al. Effects of anaerobic digestion on chlortetracycline and oxytetracycline degradation efficiency for swine manure[J]. Waste Management, 2016, 56: 540 – 546.
- [37] QI X, GUNAWAN P, XU R, et al. Cefalexin-immobilized multi-walled carbon nanotubes show strong antimicrobial and anti-adhesion properties[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 84: 552 – 556.
- [38] LVAREZ J A, OTERO L, LEMA J M, et al. The effect and fate of antibiotics during the anaerobic digestion of pig manure[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8581 – 8586.
- [39] VISCA A, CARACCILO A B, GRENNI P, et al. Anaerobic digestion and removal of sulfamethoxazole, enrofloxacin, ciprofloxacin and their antibiotic resistance genes in a full-scale biogas plant[J]. Antibiotics, 2021, 10(5): 502
- [40] 谭超. 恩诺沙星在 UASB 反应器中的迁移与降解[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
TAN Chao. Migration and degradation of enrofloxacin in UASB[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2017. (in Chinese)
- [41] AMIN M M, ZILLES J L, GREINER J, et al. Influence of the antibiotic erythromycin on anaerobic treatment of a pharmaceutical wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3971 – 3977.
- [42] WIDYASARI-MEHTA A, SUWITO H, KREUZIG R. Laboratory testing on the removal of the veterinary antibiotic doxycycline during long-term liquid pig manure and digestate storage[J]. Chemosphere, 2016, 149: 154 – 160.
- [43] KALLISTOVA A Y, GOEL G, NOZHEVNIKOVA A N. Microbial diversity of methanogenic communities in the systems for anaerobic treatment of organic waste[J]. Microbiology, 2014, 83(5): 462 – 483.
- [44] WANG R, ZHANG J, LIU J, et al. Effects of chlortetracycline, Cu and their combination on the performance and microbial community dynamics in swine manure anaerobic digestion[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2018, 67(5): 206 – 215.
- [45] ZHI S L, LI Q, YANG F X, et al. How methane yield, crucial parameters and microbial communities respond to the stimulating effect of antibiotics during high solid anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2019, 283: 286 – 296.
- [46] CETECIOGLU Z, INCE B, GROS M, et al. Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions[J]. Water Research, 2013, 47(9): 2959 – 2969.
- [47] 张鑫. 抗生素对牛粪厌氧发酵功能微生物及抗性基因影响机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
ZHANG Xin. Effects of antibiotics on functional microbial communities and resistance genes during cattle manure anaerobic digestion[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2019. (in Chinese)
- [48] 靳红梅, 许彩云, 黄红英, 等. 猪粪中温厌氧消化中磺胺类抗生素的降解和吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1884 – 1892.
JIN Hongmei, XU Caiyun, HUANG Hongying, et al. The degradation and adsorption of sulfonamides in mesophilic anaerobic digestion of swine manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(9): 1884 – 1892. (in Chinese)