

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20190730002

李厚禹, 邵振鲁, 李碧菡, 等. 畜禽环境中抗生素的去除及其风险评估[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1): 79-93

Li H Y, Shao Z L, Li B H, et al. The removal and risk assessment of antibiotics in livestock environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15 (1): 79-93 (in Chinese)

畜禽环境中抗生素的去除及其风险评估

李厚禹¹, 邵振鲁², 李碧菡², 徐艳^{1,*}, 郑向群¹

1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191

2. 山东农业大学, 泰安 271018

收稿日期: 2019-07-30 录用日期: 2019-09-16

摘要: 抗生素作为饲料添加剂广泛应用于畜禽养殖业, 造成养殖环境抗生素大量蓄积, 尤其是在畜禽粪便中, 长期的积累不仅污染养殖场内土壤环境, 残留的抗生素还会随畜禽粪便进入周边水体及农田环境, 威胁农作物及人体健康。目前, 国内相关研究主要集中在抗生素的降解工艺及降解规律方面, 而对其去除效率的影响因素及风险评价研究相对较少。笔者综述了国内外抗生素的降解转化及去除方式等的研究进展, 并概述了抗生素在畜禽环境中的生态风险评估的研究现状, 为抗生素的高效去除、风险预估及畜禽粪便资源化安全利用提供理论基础和技术支撑。

关键词: 抗生素; 畜禽粪便; 去除; 影响因素; 风险评估

文章编号: 1673-5897(2020)1-079-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

The Removal and Risk Assessment of Antibiotics in Livestock Environment

Li Houyu¹, Shao Zhenlu², Li Bihan², Xu Yan^{1,*}, Zheng Xiangqun¹

1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China

2. Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

Received 30 July 2019 accepted 16 September 2019

Abstract: Antibiotics are widely used in the livestock husbandry, which cause the antibiotic accumulation in livestock and poultry manure. Long-term accumulated antibiotics pollute the soil in the farm, while the residual antibiotics enter the surrounding water and farmland soil when disposing the animal manure, leading to an adverse impact on human and plant health. Although previous work focused on the degradation process and mechanism of antibiotics, the influence factors of antibiotic removal and related risk assessment have not been well studied. In this review, we summarized the research progress of studies on the degradation and transformation of antibiotics, and the risk assessment of antibiotic pollution in the livestock environment. This review provides a theoretical basis and a technical support for the efficient removal of antibiotics, risk assessment and the safe application of livestock manure as the resource.

Keywords: antibiotics; livestock manure; removal; influence factor; risk assessment

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2019-jbkywxf-xy); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(41807369)

作者简介: 李厚禹(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体废弃物处置, E-mail: 357643948@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: xuyan@aepi.org.cn

抗生素一般指由细菌、霉菌或其他微生物在生长过程中产生具有抗病原体或其他活性的物质,可杀灭或抑制细菌生长^[1]。兽用抗生素一般用于动物疾病的预防和治疗,以加快畜禽生长和提高养殖经济效益,近年来被广泛应用于畜禽养殖业^[2]。中国成为世界上抗生素最大的生产和使用国,在动物中的使用量达 $84\,240\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,远高于澳大利亚和许多欧盟国家。据统计估算,2013 年畜禽抗生素的使用量占总量的 52%,并且,每年畜禽抗生素使用量仍呈持续增加的趋势,高于人体医用使用量(48%)^[3]。令人担忧的是,大多数抗生素具有水溶性,不能在动物体内被完全代谢,约有 70%~90% 以原型药物和代谢产物的形式随动物粪便、尿液排出体外^[4-5]。研究发现,在我国北方地区的畜禽粪便中四环素类抗生素残留浓度为 $3\,326.6\sim1\,2302.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次是氟喹诺酮类($411.3\sim1\,453.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),磺胺类($170.6\sim1\,060.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[6]。较高的抗生素残留随畜禽粪便农用进入土壤,导致土壤污染,并通过雨水及灌溉径流形成扩散污染^[7-8]。调查显示,污水灌溉和有机粪肥的施用是我国蔬菜作物中抗生素的主要来源^[9]。残留于环境中的抗生素不仅抑制微生物生长及活性^[10],也对动植物产生毒性效应,进而威胁生态系统的安全,严重的是会诱发出耐药菌(antibiotic resistant bacteria, ARB),对人类健康产生威胁^[7,11]。

目前,抗生素的消除与管控已成为环境中亟需解决的问题。国家为限制抗生素使用已出台了相关政策法规,在《农业部公告禁用兽药目录汇总》^[12]中,对常用的几类抗生素提出了明确的停药期,并下发《农业部办公厅关于严厉打击饲料生产和养殖环节违法使用兽用抗菌药物行为的通知》^[13],严格控制抗生素在畜禽养殖业的使用量。为加强兽用抗菌药物管理,综合治理兽药残留问题,农业农村部发起了《全国遏制动物源细菌耐药性行动计划》^[14],王娜等^[15]根据我国抗生素基本现状提出了兽药抗生素环境风险控制管理政策建议。本文对畜禽养殖环境中各类抗生素的残留情况进行资料收集,结合国内外抗生素非生物及生物降解的研究现状及已有的成果性进展,为科学解决抗生素残留污染问题提供了理论基础,并对当前抗生素风险评价方法进行总结归纳,为抗生素的使用及管控措施提供了依据和支撑。文中对抗生素的去除效果、影响因素与风险评估进行重点阐述,并对今后抗生素的去除方法研究进行展望,以期对畜禽环境中抗生素去除及风险评估的

进一步研究提供参考。

1 畜禽环境中抗生素的污染现状 (The status of antibiotic contamination in livestock environment)

目前,在畜禽粪便中抗生素的检出种类较广,含量可达到 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平,不同国家和地区畜禽粪便中检出的抗生素水平差别显著,这可能与当地用药模式及畜禽粪污处理方式有关(表 1)。张慧敏等^[16]通过对浙北地区畜禽粪便中抗生素的检测发现,四环素、土霉素和金霉素残留量平均值分别为 1.57、3.10 和 $1.80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。任君焄和徐琳^[17]对山东东营地区养殖场中畜禽粪便抗生素检测发现,猪粪、鸡粪和牛粪中抗生素浓度普遍较高,尤其是猪粪中的含量最高,四环素类、磺胺类含量平均值分别可达到 3.74×10^3 、 $9.86\times10^2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为鸡粪,牛粪中含量最低,该浓度差异可能与养殖动物种类有关^[18]。曹胜男等^[19]的研究也表明,四环素抗生素相对于磺胺类、喹诺酮类抗生素积累能力更强,在粪便中的残留量可达 $12.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这可能与四环素类抗生素结构较稳定,不易发生降解有关^[20]。畜禽粪便中的抗生素随有机肥施用、降雨径流和渗透等作用进入周边环境。在我国北方地区采集的施肥土壤中四环素类最高检出浓度可达 $2\,683\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,而磺胺类达 $32.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[21]。陈乾等^[22]对天津市规模化奶牛养殖场废水的研究表明,各养殖场都含有一种或多种生态风险熵值>1 的抗生素。李晓华^[23]对我国抗生素的归趋行为研究表明,在粪污及周边的土壤中残留较高浓度的抗生素,主要以四环素类为主,粪便中抗生素浓度高达 $30\,400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此,畜禽环境中高抗生素残留进入周边介质中会引发一系列环境问题,不仅会污染土壤和水体,还会引起环境微生物对抗生素产生耐药性,形成耐药菌群,影响动物及人体健康。

2 抗生素的去除方法及进展 (The method and progress of antibiotic removal)

为解决环境中的抗生素污染问题,国内外研究人员在抗生素的去除方法及效率方面进行了大量研究,抗生素可经一系列生物或物化过程进行降解。目前比较有效的为生物降解,主要以微生物降解和植物吸收为主,物化降解主要为光降解、水解和化学氧化降解^[27]。

2.1 生物降解

2.1.1 微生物降解

目前,环境中抗生素去除的主要途径为生物降

表 1 畜禽粪便中抗生素残留情况

Table 1 The case of residual antibiotics in animal manure

国家 Country	类型 Type	抗生素种类 Types of antibiotics	平均浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Average concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献 References
美国 the United States	猪粪 Swine manure	土霉素 Terramycin	2 370	[24]
		泰乐菌素 Tylosin	4 030	
		金霉素 Aureomycin	3 940	
德国 Germany	鸡粪 Chicken manure	恩诺沙星 Enrofloxacin	61 300	[25]
		环丙沙星 Ciprofloxacin	18 800	
巴西 Brazil	家禽粪便 Livestock manure	恩诺沙星 Enrofloxacin	830	[26]
		诺氟沙星 Norfloxacin	6 680	
		环丙沙星 Ciprofloxacin	30 970	
中国 China	施肥土壤 Soil fertilization	四环素类 Tetracycline antibiotics	2 683	[21]
		磺胺类 Sulfa antibiotics	32.7	
中国 China	粪污水 Fecal sewage	磺胺类 Sulfa antibiotics	1 129.28	[22]
		四环素类 Tetracycline antibiotics	1 628.87	
		大环内脂类 Macrolide antibiotics	1 591.67	
		氟喹诺酮类 Fluoroquinolones	1 545.11	
	猪粪 Swine manure	四环素类 Tetracycline antibiotics	30 400	
		大环内脂类 Macrolide antibiotics	2 450	
		氟喹诺酮类 Fluoroquinolones	7 226	

解。微生物群落对环境中抗生素的生物降解影响显著。生物降解也是畜禽粪便中抗生素残留物失活的主要方式^[28]。畜禽粪便生物处理是利用生物体或某些组成部分和功能使其无害化,或者采用生物方法和技术对畜禽粪便进行饲料化、能源化处理,最终将有害物去除到最小程度,达到减量化^[29]。畜禽粪便的生物处理工艺主要经过好氧堆肥或厌氧消化,将有机污染物降解为 H₂O、CO₂ 和矿物质等对环境无害物质^[30]。大量实验研究表明好厌氧对抗生素去除效果较好(表 2)。

(1)好氧堆肥

堆肥过程中微生物起到主导地位,在稳定营养物质、减少畜禽粪便中病原体和气味的同时,可以通过生物转化过程有效降低畜禽粪便中抗生素含量^[31]。Chai 等^[32]的研究结果显示,经过好氧堆肥后,四环素类抗生素的去除率可达 67%。而 Wang 等^[33]的实验结果也表明,经过单一猪粪好氧堆肥过程后,在堆肥初期(前 5 天)环丙沙星去除率高达 83%,这可能是堆肥体的有机物产生了大量能够吸附抗生素的位点^[34]。

(2)厌氧消化

在厌氧消化过程中抗生素会在水相和颗粒吸附相两者之间平衡及转化,各类抗生素的不同平衡系数在一定程度上影响抗生素的去除^[35-36]。Yin^[37]的研究表明,通过厌氧消化可完全去除牛粪中残留的硫酸粘菌素和制药厂污泥中的硫酸粘菌素。Mitchell 等^[38]研究牛粪厌氧消化过程中典型抗生素的去除情况,发现氨基青霉素、氟洛芬和泰乐菌素经过厌氧后可完全被去除。

2.1.2 植物吸收

通过植物的吸收、根滤、降解和稳定等作用,对环境中抗生素进行去除^[44]。目前已在多种农作物如大豆、生菜、玉米、菠菜、萝卜和西红柿等中检出了抗生素^[45-46]。然而,农作物对抗生素的吸收作用受抗生素的浓度大小、抗生素本身化学性质(如分子量及疏水性)、土壤理化性质、植物种类及植物根部的可溶性脂肪含量等因素影响^[47-48]。此外,章程^[49]的研究证实了植物对抗生素具有吸收和转运能力,然而这种能力在不同的培养环境下(土壤培养植物和营养液培养植物)有所不同。

表 2 堆肥过程中兽用抗生素在不同类型动物粪便中的去除情况
Table 2 Degradation of veterinary antibiotics in animal manure during compost

类别 Category	抗生素 Antibiotics	动物粪便类型 The type of animal manure	去除条件 Removal of conditions	去除百分率/% Percentage removal/%	参考文献 References
四环素类 Tetracycline antibiotics	金霉素 Aureomycin	牛粪 Cow dung	厌氧消化 Anaerobic digestion	83 ~ 89	[39]
		猪粪 Swine manure	好氧堆肥 Aerobic composting	100	[40]
	盐酸四环素 Tetracycline hydrochloride			99	
	氯四环素 Chlortetracycline	鸡粪 Chicken manure	好氧堆肥 Aerobic composting	99.3	[41]
	土霉素 Terramycin			99.5	
磺胺类 Sulfa antibiotics	磺胺甲噁唑 Sulfadiazine	鸡粪 Chicken manure	好氧堆肥 Aerobic composting	>90	[42]
	磺胺二甲噁唑 Sulfadimidine				
氟喹诺酮类 Fluoroquinolones	环丙沙星 Ciprofloxacin	猪粪 Swine manure	好氧堆肥 Aerobic composting	69 ~ 82.9	[43]
大环内脂类 Macrolide antibiotics	泰乐菌素 Tylosin	牛粪 Cow dung	厌氧消化 Anaerobic digestion	100	[38]

2.2 物化降解

2.2.1 化学氧化法

化学氧化法主要通过氧化剂与抗生素产生氧化还原反应或者产生自由基、羟基等具有强氧化性的物质从而转化降解抗生素。目前,常用的氧化剂为臭氧(O_3)、高锰酸钾($KMnO_4$)等^[50]。有学者在对抗生素去除的研究中明确提出,在各种处理技术中,先进的化学氧化处理技术,如臭氧、光催化氧化和 UV/H_2O_2 等工艺,最能有效去除污水中的抗生素,然而能量及经济消耗较大。李文君等^[51]在对畜禽养殖废水中磺胺类抗生素采用光催化氧化- UV/H_2O_2 联合氧化法进行处理时发现,经过 1 h 的反应后,目标抗生素的去除率均可达 95% 以上。王志刚等^[52]采用电解氧化法对养殖废水中抗生素进行去除,结果表明,电解氧化反应能够有效去除养殖废水中的抗生素,其中土霉素、四环素和金霉素的去除率均到达 90% 以上。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,而对于固体畜禽粪便中抗生素的去除研究鲜有报道。

2.2.2 光降解

已有的研究表明,在光照条件下抗生素不稳定,容易发生光解。抗生素直接吸收光子进行降解的过程为直接光解;而利用自然界中的光敏物质,如硝酸盐及腐殖酸,在阳光照射下产生基团,如自由基·OH 和¹ O_2 ^[53],这些基团吸收光子后,引发抗生素光化学反应,从而达到降解的目的称为间接光解^[54]。Timm 等^[55]对 4 种 β -内酰胺抗生素在模拟阳光下的降解实验结果表明,4 种 β -内酰胺抗生素(阿莫西林、氨苄青霉素、哌拉西林和青霉素)在模拟光照实验中,经过实验周期后均得到部分降解,浓度可从 $1\ 000\ ng \cdot L^{-1}$ 降低到 $100 \sim 10\ ng \cdot L^{-1}$ 。然而,光化学降解的效果受某些抗生素化学结构的限制,因此往往抗生素的单一光解达不到满意的效果,所以光化学降解往往需要配合一些氧化剂、催化剂的使用^[56]。除此之外,光催化剂也存在一定的问题,例如,光生电子-空穴复合率高,光响应的波段较窄。离子掺杂法可提高光催化剂的比表面积,在一定程度上改善光催化效率^[57]。因此,光催化法在抗生素的去除方面仍需进一步研究。

2.2.3 水解

磺胺类和大环内酯类抗生素易溶于水并发生水解,因此,利用水解作用可加快易溶于水的特定抗生素的降解,达到去除环境中抗生素的目的^[58]。大量抗生素随畜禽粪便进入好氧堆肥处理过程后,需调节堆肥初始堆料的含水率为60%用以启动堆肥。Mitchell等^[59]发现,水解作用能够显著地去除环境中的氯霉素、氟苯尼考、螺旋霉素和泰乐菌素,但受温度和pH的影响较大,发现温度每升高10℃,水解速率增加1.5~2.9倍。因此,畜禽粪便堆肥过程中残留抗生素的削减不仅会受到堆肥中水分的影响^[60],同时受水解过程中温度和pH等其他因素的影响。

3 畜禽环境中影响抗生素降解的主要因素 (The main factors affecting the degradation of antibiotics in livestock environment)

3.1 抗生素自身差异

不同的抗生素由于化学基团结构的差异在堆肥过程中降解程度不尽相同^[61]。目前大多数的研究针对单一抗生素进行试验,而添加相同种类或不同种类抗生素进行堆肥时,可能产生复合作用,从而影响堆肥过程中的生物降解作用^[62]。Alavi等^[41]在对3类四环素进行堆肥降解的实验中,通过网络分析研究发现,四环素类抗生素降解率达80.43%,并受抗生素亚种的类型影响。

3.2 堆肥温度

堆肥是畜禽粪便高效资源化的处置方法,能够有效降低抗生素在环境中的生态风险^[3]。堆肥处理是一个变温过程,研究表明抗生素堆肥的升温及高温阶段去除效果明显,并且去除效率随着温度的升高而提高^[63]。Liu等^[64]的实验也证实,经过35d的堆肥过程,处于高温期55℃的堆肥体中的磺胺类药物完全降解,而室温下的堆肥体仍能检测到残留量为1.12~1.56 mg·kg⁻¹的磺胺类药物。

3.3 堆肥修正剂及添加剂

在粪便堆肥过程中,固体废弃物例如锯末、稻壳和蘑菇残留物等通常用作堆肥修正剂用以提高堆肥效果。Zhang等^[65]的研究认为,与抗生素浓度显著负相关的细菌可能是潜在的抗生素降解剂,添加修正剂后导致降解细菌增加,这可能是促进去除粪便中抗生素残留的主要原因,比如,锯末可能是通过增加黄单胞菌属(*Xanthomonadaceae*)的丰度从而促进猪粪中的抗生素降解。Chai等^[32]的研究表明,在猪

粪堆肥中掺入稻草,提高了堆肥高温期的持续时间,从而有助于猪粪堆肥中四环素的降解。李海超^[66]在研究中也发现,生物炭的添加能够增加堆体温度,延长高温期进而有效降解抗生素。

微生物菌剂在厌氧消化和堆肥降解抗生素的过程中也起到重要作用。Ince等^[67]研究发现,在粪便厌氧过程中活性细菌、甲烷微菌与土霉素之间具有负相关关系。孟磊等^[68]在高温堆肥过程中发现,添加外源耐菌种可以有效促进抗生素的去除。肖礼等^[69]也在猪粪堆肥过程中添加白腐真菌,发现能够加快堆肥中四环素降解速度。类似的,沈东升等^[70]则在堆肥中加入筛选得到的土霉素高效降解菌(*Staphylococcus*),对土霉素的去除率比未接种的提高了约20%。因此,添加修正剂及外源菌剂可有助于提高堆肥过程中抗生素的降解率。

4 畜禽环境中抗生素的风险评价 (Risk assessment of antibiotics in livestock environment)

抗生素随着畜禽粪便进入农田生态环境,经过长期富集,影响环境中土著微生物结构,同时还会诱导产生及传播耐药性极强的超级细菌,通过农作物-人体食物链累积等途径可能会被人体摄取,最终危及人类健康。对畜禽养殖环境中抗生素的风险评估有利于管控抗生素的使用,减少污染。但目前针对抗生素的风险评估仍未健全,而抗生素作为药品及个人护理品(Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs)中的一类,可以借鉴PPCPs的环境风险评估方法^[71]。王娜^[31]在研究中提到,风险评估分为3个步骤(图1),其中危害性评估对生态毒理及人体健康效应进行评估,在此对抗生素的危害性评价进行归纳总结。

4.1 生态毒理评估

4.1.1 风险商值法

(1) 水体风险评估

由于我国对抗生素的研究较晚,缺少完整的环境风险评估方法。目前多采用常规风险评价中的生态风险评价(Risk Quotients, RQs)法评估^[72-73]。

$$RQs = MEC/PNEC$$

$$PNEC = LC_{50}/AF \text{ 或 } EC_{50}/AF$$

$$RQs = \sum RQ_i$$

式中:MEC为水体中抗生素最大质量浓度(ng·L⁻¹);PNEC为预测无效应浓度(ng·L⁻¹);LC₅₀为半致死浓度(ng·L⁻¹),EC₅₀为半最大效应浓度(ng·L⁻¹),从实

验或者文献中获取 LC_{50} 和 EC_{50} 值,当存在多个值时,取最小值;AF 为评价因子,1 000 取自欧盟的技术指导文件中的推荐值^[71]。为了更好地划分风险等级,通常将 RQ 值划分为 4 个等级(表 3)。王华伟和张万峰^[74]的研究中,根据 RQ 商值法计算经过污水处理厂入河口处残留抗生素的 RQ 值,并评价了实测入河口中头孢类抗生素的环境风险。表 4 为部分实验根据 RQs 法对不同介质中抗生素含量划定的风险等级。

张姚姚等^[76]在研究中提到,仅根据其对某个物种的毒性数据计算 PNEC,其评价结果具有一定的局限性,故建议采用物种敏感度分布法(species sensitivity distribution, SSD)推导出 PNEC 值的结果进行相应水体风险评价。针对暴露在同一污染物中的多个物种的毒性数据,用 SSD 曲线来估计一定比例的物种受有害影响时所对应的污染物浓度,即 $x\%$ 的危害浓度(hazardous concentrations, HC_x),通常为 HC_5 ,即在该浓度下产生某种有害效应的物种不超

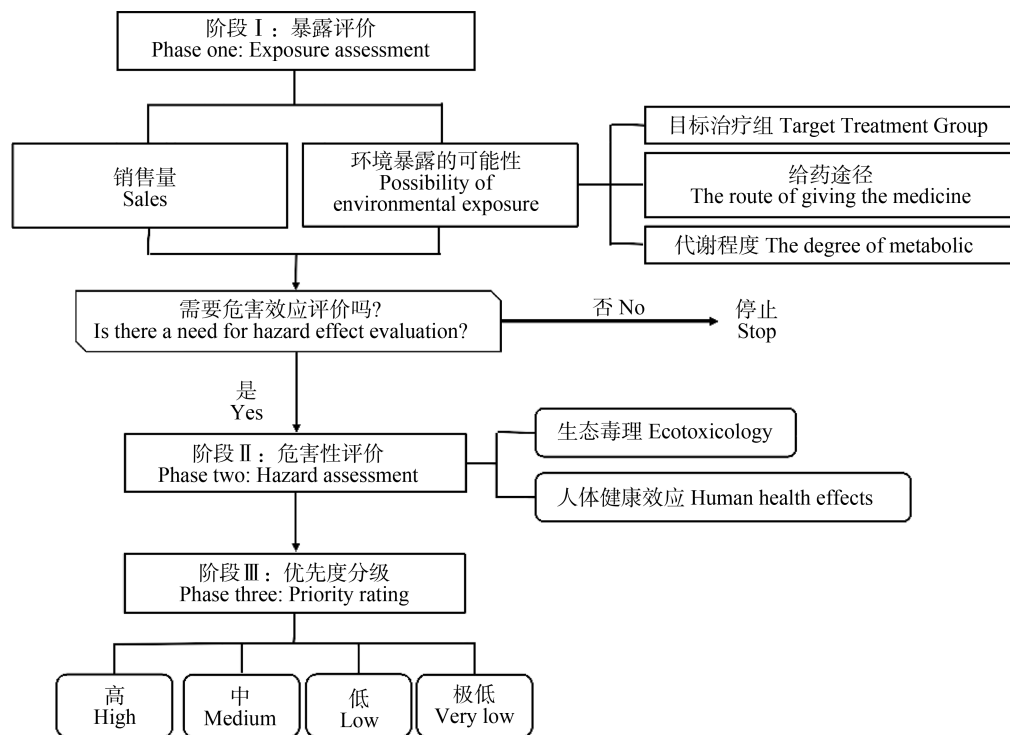


图 1 兽用抗生素风险评价步骤
Fig. 1 Step of risk assessment of veterinary antibiotics

表 3 抗生素风险评估 (RQs) 等级
Table 3 The Risk Quotients (RQs) assessment rating of antibiotics

序号 Serial number	RQ 值范围 Values of RQ	风险等级 Level of risk
1	$RQs < 0.01$	无风险 No risk
2	$0.01 < RQs < 0.1$	低风险 Low risk
3	$0.1 < RQs < 1$	中风险 Middle risk
4	$RQs > 1$	高风险 High risk

表 4 水体 RQs 风险评估结果
Table 4 Water risk assessment results by RQs

抗生素种类 Type of antibiotic	RQ 值 Values of RQs	风险等级 Level of risk	参考文献 References
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	$3.76 \times 10^{-2} \sim 4.62 \times 10^{-2}$	低风险 Low risk	[75]
磺胺吡啶 Sulfapyridine	$< 1.81 \times 10^{-2}$	低风险 Low risk	
磺胺嘧啶 Sulfadiazine	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	无风险 No risk	
磺胺间甲氧嘧啶 Sulfamonomethoxine		无风险 No risk	
		无风险 No risk	

过该物种总数的 5% (即 SSD 曲线 5% 概率上限处所对应的效应浓度值)^[77]。一般来说, 数据量越丰富, 评价结果可靠性越高。也有研究中将源于慢性毒性数据的 HC_5 值作为 PNEC 值, 同时可利用急性毒性数据和急慢性毒性比率 (4.05) 来获得^[76,78]。以朱小奕^[79]的研究为例, 基于获得的慢性毒性数据, 对磺胺甲恶唑、氧四环素、磺胺二甲嘧啶、四环素、红霉素和

罗红霉素 6 种抗生素针对全部物种构建风险评估方程, 使用 BurrIizO 软件计算得出 6 种抗生素的物种敏感性拟合参数 (表 5); 通过 ACR (acute to chronic ratio)-SSD 联用模型的拟合曲线图简单地比较不同抗生素在各浓度下生物敏感性的差别。如图 2 所示, 图中包含全部水生生物物种对 6 种抗生素的 SSD 曲线。再以 SSD 曲线为基础, 进一步分析 6 种抗生素对 95%

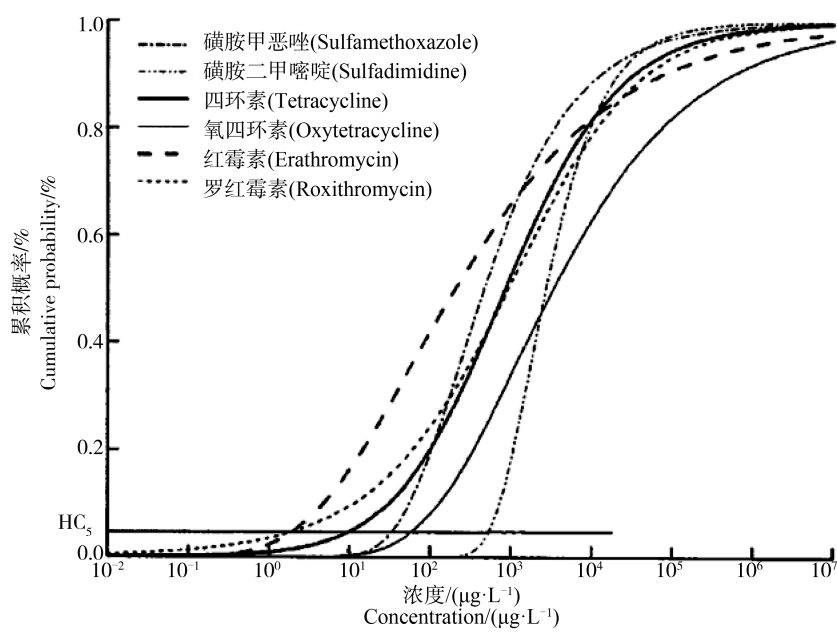


图 2 全部物种对 6 种抗生素的物种敏感性分布 (SSD) 曲线图^[79]
Fig. 2 SSD curves of all species exposed to six antibiotics^[79]

表 5 利用 BurrIizO 计算全部物种的急慢性毒性比率-物种敏感度分布法 (ACR-SSD) 参数结果^[79]
Table 5 The acute to chronic ratio-species sensitivity distribution (ACR-SSD) parameters calculated by BurrIizO for all species^[79]

	拟合曲线 Fitting curve	参数值 Parameter value	R^2
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	ReWeibull	22.71(α) 0.57(β)	0.97
氧四环素 Oxytetracycline	ReWeibull	13.88(α) 0.37(β)	0.94
红霉素 Erathromycin	ReWeibull	3.78(α) 0.32(β)	0.91
罗红霉素 Roxithromycin	Burr III	405.91(b) 0.66(c) 1.40(k)	0.98
四环素 Tetracycline	Burr III	443.30(α) 0.58(c)	0.94
磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine	ReWeibull	988.30(α) 0.92(β)	0.88

的水生生物无不利影响的水生态系统安全浓度阈值(HC₅ 值)。6 种抗生素对全部水生物种的 HC₅ 值及其 95% 置信区间如表 6 所示。其中,对水生态系统影响最大的是大环内脂类中的红霉素,HC₅ 为 2.08 μg·L⁻¹,其次是大环内脂类中的罗红霉素,HC₅ 在 20 μg·L⁻¹ 以下,表现出对水生态系统较大的损害风险。

(2)固态风险评估

吴慧珍^[80]利用 RQ 来评估有机肥中残留抗生素对土壤产生的风险,并对浙江省市售有机肥应用后的潜在风险进行了评价。预测的土壤中抗生素浓度(PEC)(mg·kg⁻¹)与预测的土壤中 PNEC(mg·kg⁻¹)的比值即是 RQ,RQ 值共分为 3 档:0.01 ~ 0.1,低风险;0.1 ~ 1,中等风险;>1,高风险。其中,预测的土壤中抗生素浓度可根据 Li 等^[81]提出的公式计算。

$$PEC = (C \times M) / (A \times H \times \rho)$$

式中:*C* 是当前有机肥中抗生素的浓度(mg·kg⁻¹);*M* 为每年每公顷耕地中有机肥的施用量(kg);*A* 为有机肥施用面积(hm²);*H* 为表层土的深度(cm);*ρ* 为土壤密度(kg·m⁻³)。表 7 为以粪肥为评估对象所得健康风险评价结果。

4.1.2 抗生素残留风险排序

风险排序,作为一种可以用来进行确认、排序并得出最重要风险的技术方法^[82],又称危害排序或比较风险评估。评估主要分为危害列表、评价指标确立和排序三步。2004 年起,英国兽药残留委员会已

开始采用该方法对兽药残留风险进行排序。Asselt 等^[83]对芬兰的抗生素残留量对人体健康产生的风险进行了排序分析;李乐等^[82]则利用风险期望值排序法定量计算罗非鱼中抗生素残留风险并排序,以每日允许摄入量(ADI)及抗生素耐药性之和为风险影响,使用抗生素的范围和产品中抗生素残留量之和为风险概率。对常用抗生素的残留风险排序列于表 8。

表 6 抗生素对水生生物的 5% 危害浓度 (HC₅) 值及其 95% 置信区间^[79]

Table 6 The hazardous concentrations for 5% of the species (HC₅) values of antibiotics and their 95% confidence intervals^[79]

抗生素种类 Type of antibiotic	HC ₅ 值(95% 置信区间) HC ₅ values (95% confidence interval)
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	34.98(20 ~ 90)
氧四环素 Oxytetracycline	60.87(27 ~ 197)
红霉素 Erythromycin	2.08(0.92 ~ 12.21)
罗红霉素 Roxithromycin	19.44(2.2 ~ 380.8)
四环素 Tetracycline	10.95(0 ~ 70)
磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine	555.64(420 ~ 845)

表 7 RQs 粪肥风险评估结果^[80]

Table 7 The manure risk assessment results by RQs^[80]

介质 Media	抗生素种类 Type of antibiotic	RQ 值 RQ value	风险等级 Level of risk
粪肥 Manure	磺胺甲噻唑 Sulfamerazine	0.0003 ~ 0.46	中、低 Middle, low
	诺氟沙星 Norfloxacin	0.015 ~ 0.54	中、低 Middle, low
	环丙沙星 Ciprofloxacin	0.007 ~ 1.46	中、低、高 Middle, low, high
	恩诺沙星 Enrofloxacin	0.008 ~ 5.09	中、低、高 Middle, low, high
	四环素 Tetracycline	0.07 ~ 0.46	中、低、高 Middle, low, high
	土霉素 Oxytetracycline	0.31 ~ 9.72	中、低、高 Middle, low, high
	金霉素 Chlorotetracycline	0.06 ~ 8.94	中、低、高 Middle, low, high

表 8 抗生素残留风险排序^[31]
Table 8 The priority classification results of veterinary medicines^[31]

分级 Level	兽用抗生素 Veterinary antibiotic
H	阿莫西林(Amoxicillin), 阿苯达唑(Albendazole), 环丙沙星(Ciprofloxacin), 泰乐菌素(Tylosin), 金霉素(Chlorotetracycline), 红霉素(Erythromycin), 庆大霉素(Gentamicin), 硫酸卡那霉素(Kanamycin monosulfate), 诺氟沙星(Norfloxacin), 喹乙醇(Olaquinox), 土霉素(Oxytetracycline), 硫酸链霉素(Streptomycin sulfate), 芬苯达唑(Fenbendazole), 阿维菌素(Avermectin), 莫能菌素(Monensin), 恩诺沙星(Enrofloxacin), 托曲珠利(Toltrazuril)
M	杆菌肽(Bacitracin), 新霉素(Neomycin), 磺胺噻唑(Sulfathiazole), 多西环素(Doxycycline)
L	哌嗪(Piperazine), 氯吡多(Clopidol)
VL	氨基比林(Aminophenazone), 恩拉霉素(Enramycin), 吉他霉素(Kitasamycin), 大观霉素(Spectinomycin), 苯扎溴铵(Benzyldecyldimethylammonium bromide), 三氯异氰尿酸(Trichloroisocyanuric acid), 安普罗铵(Amprolium), 氯苯胍(Robenidine), 地克珠利(Diclazuril)

注: H 表示高风险; M 表示中风险; L 表示低风险; VL 表示极低风险。
Note: H means high risk; M means medium risk; L means low risk; VL means very low risk.

4.2 人体健康效应评估

江苏省水利厅参考 Schwab 等^[84]提出的对饮水及渔业的抗生素健康风险评价方法, 根据美国国家环境保护局(US EPA)推荐的风险商值法(Health Quotients), 估算抗生素的预测无效应浓度并计算相应的健康风险, 计算公式如下^[71]。

$$HQ = MEC/PNEC_{w+f}$$
$$PNEC_{w+f} = \frac{1000 \times ADI \times BW \times AT}{(IngR_{DW} + BCF \times IngR_F) \times EF \times ED}$$
$$HQs = \sum HQ_i$$

式中: ADI 为抗生素的日容许摄入量($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), 该值参照世界卫生组织和澳大利亚自然资源管理部长理事会的推荐标准; BW 为平均体重(kg); AT 为平均暴露时间(d); $IngR_{DW}$ 为成人饮水摄取率; BCF 为鱼的生物浓缩因子; $IngR_F$ 为成年人鱼的消费率; EF 为暴露频率($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$); ED 为暴露期(a); 1 000 为不确定因子, 通过不确定因子来解释动物毒理数据对人外推的差异性。根据 US EPA 的规定, 当 $HQs \geq 1$, 说明抗生素对人体的健康风险不可接受; 当 $0.1 < HQs \leq 1$, 说明抗生素对人体的健康风险较大; 当 $HQs < 0.1$, 说明抗生素对人体的健康风险可以接受。

Prosser 和 Sibley^[85]采用 ADI 值对施用粪肥改良剂土壤中的植物组织中的 PPCPs(包含抗生素)进行了人体健康风险评估。Ben 等^[86]在抗生素残留相关的抗生素耐药性的人类健康风险评估中提出了一种连贯的概念化模型(图 3)。建立的模式是评估人类暴露于环境抗生素残留物引起的抗生素耐药性导致的感染和死亡风险, 其中包括畜禽粪便对人体的

健康风险评估部分。它根据实验和建模方法, 考虑了抗生素浓度动态耐药性反应的间隔。然而, 该模型工作所需的大量数据尚有不足, 需要进行广泛的研究以填补这些数据空白。随着进一步研究, 该评估模式将有助于形成有针对性的政策, 监测环境中的抗生素残留物, 并减轻抗生素耐药性环境来源的传播。这也将为降低人类在环境中接触抗生素耐药性所带来的健康风险提供参考。

5 展望(Outlook)

近年来, 基于大量研究及报道发现, 国内外畜禽粪便中抗生素污染问题普遍严重, 多数达到了生态毒性效应浓度阈值几倍以上, 然而对于抗生素后续治理和彻底根除仍未找到有效的解决办法。本文综述了有关抗生素去除的方法, 重点解析抗生素去除方式及影响因素, 为有效去除畜禽环境中抗生素提供参考。同时, 归纳总结了抗生素的风险评估方法, 为抗生素的生态毒理学评估提供可靠依据。总体而言, 现阶段对于抗生素去除的物理、化学和生物作用局限于表面现象的描述, 缺乏对抗生素污染水平有效降低的转化降解机理与分子机制的研究, 有必要加深机制机理的研究。鉴于抗生素去除及风险评价的研究现状, 建议今后开展以下工作。

(1)部分抗生素(如氟喹诺酮)属光降解敏感型抗生素, 应结合光解和生物降解研究去除方法。农田土壤作为粪肥施用后抗生素转移的直接受纳环境, 可将筛选出的土壤中有效降解抗生素的功能菌与对抗生素吸收和富集能力较强的植物进行组合, 在复合效应下提高抗生素的去除效果。

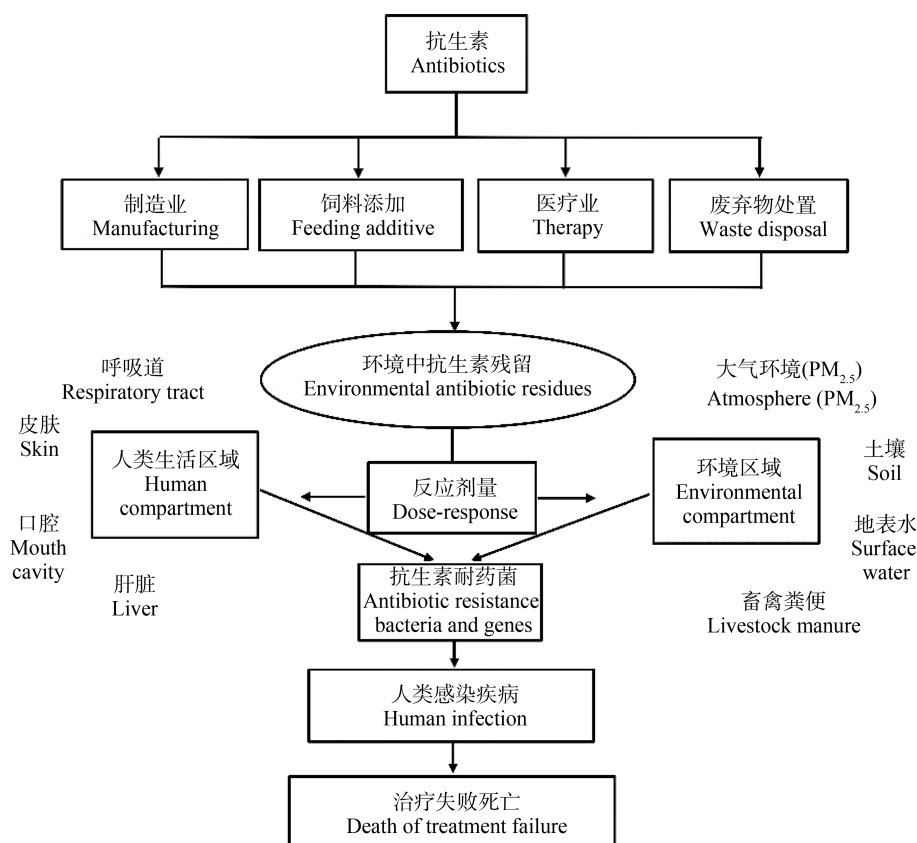


图3 与环境中抗生素残留相关的抗生素耐药性的人类健康风险评估的概念框架

Fig. 3 Conceptual framework of human health risk assessments of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment

(2)目前国内外对抗生素污染控制试验多处于实验室水平,外界复杂的环境因素及畜禽环境中抗生素残留水平不同于实验室环境,所以畜禽环境中抗生素的去除及风险评估研究不应仅停留在实验室水平。与此同时,水介质中抗生素的风险评估体系较为完备,土壤环境及畜禽环境中抗生素的风险评估方法缺乏试验,应比较各评估方法对不同介质中抗生素的风险评估效果,明确各介质最佳评估方法。

(3)堆肥和外源添加高效降解菌剂已被大量研究证实,可稳定粪肥并有效降低抗生素浓度。然而堆肥环境复杂多变,对外源菌剂存在一定程度的抑制作用,为增强外源菌剂对抗生素的去除作用,应加强外源菌剂的耐受性研究。值得注意的是,外援菌剂中有效降解抗生素的微生物,部分为耐药菌,携带不同种类的耐药基因,可能存在耐药菌、耐药基因传播扩散的环境污染风险。

(41807369)资助。

通讯作者简介:徐艳(1988—),女,博士,助理研究员,主要研究方向为污染生态化学及环境微生物。

参考文献 (References):

- [1] 狄静波, 石磊, 王戈, 等. 环境残留抗生素降解产物的生物活性及毒性影响研究[C]. 厦门: 中国环境科学学会科学与技术年会, 2017
- [2] 姚倩, 高玲琳, 姜亚磊, 等. 海南畜禽粪中四环素类和大环内酯类抗生素的含量及其分布特征[J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2017, 35(2): 152-158
Yao Q, Gao L L, Jiang Y L, et al. Distribution characteristic of tetracycline and macrolide antibiotics contents in swine and chook manures of Hainan Province [J]. Natural Science Journal of Hainan University, 2017, 35(2): 152-158 (in Chinese)
- [3] 夏湘勤, 黄彩红, 席北斗, 等. 畜禽粪便中氟喹诺酮类抗生素的生物转化与机制研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 257-267
Xia X Q, Huang C H, Xi B D, et al. Review on biotrans-

致谢:感谢中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2019-jbkyywf-xy);国家自然科学基金青年科学基金项目

- formation and mechanism of fluoroquinolone antibiotics from livestock manure [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 257-267 (in Chinese)
- [4] Chen Z, Wang Y, Wen Q. Effects of chlortetracycline on the fate of multi-antibiotic resistance genes and the microbial community during swine manure composting [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 977-987
- [5] Zhang Y L, Lin S S, Dai C M, et al. Sorption-desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: Effect of soil type, dissolved organic matter, and pH [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2014, 21(9): 5827-5835
- [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 & Pollution Research International*, 2015, 22(6): 4545-4554
- [7] Qiao M, Ying G G, Singer A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment [J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172
- [8] 贾爱萍, 孙迎韬, 李文彦, 等. 畜禽粪便农用对土壤氨氧化及其功能微生物的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(3): 415-421
- Jia A P, Sun Y T, Li W Y, et al. Effects of manure application on soil ammonia oxidation and functional microorganism [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 415-421 (in Chinese)
- [9] Wu X, Conkle J L, Ernst F, et al. Treated wastewater irrigation: Uptake of pharmaceutical and personal care products by common vegetables under field conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11286-11293
- [10] 王淑平, 郭丽. 兽用抗生素在土壤中运移规律研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(120): 237-246
- Wang S P, Guo L. Migration law of veterinary antibiotics in soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(120): 237-246 (in Chinese)
- [11] 徐永刚, 宇万太, 马强, 等. 环境中抗生素及其生态毒性效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(3): 11-27
- Xu Y G, Yu W T, Ma Q, et al. The antibiotic in environment and its ecotoxicity: A review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(3): 11-27 (in Chinese)
- [12] 中华人民共和国农业部. 农业部公告禁用兽药目录汇总[J]. *农业知识: 科学养殖*, 2016(8): 20-21
- [13] 中华人民共和国农业部. 农业部严厉打击饲料和养殖环节违法使用兽用抗菌药物 12 则[J]. *中国猪业*, 2017, 7(4): 80-83
- [14] 细菌耐药性监测工作高度布局禁抗在提速——《全国遏制动物源细菌耐药行动计划(2017—2020 年)》全文及解读[J]. *饲料与畜牧*, 2018(1): 7-11
- [15] 王娜, 王咎畅, 郭欣妍, 等. 兽药抗生素环境风险控制管理政策探析[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(7): 586-591
- Wang N, Wang Z C, Guo X Y, et al. Management policies for control of environmental risks of veterinary antibiotics [J]. *Journal of Ecology & Rural Environment*, 2017, 33(7): 586-591 (in Chinese)
- [16] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 华北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(3): 69-73
- Zhang H M, Zhang M K, Gu G P. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3): 69-73 (in Chinese)
- [17] 任君焄, 徐琳. 山东东营地区畜禽粪便中抗生素残留研究[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2019(6): 56-59
- [18] 鲍陈燕. 猪粪对抗生素在农田系统中行为的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 5
- Bao C Y. Effect of pig manure on antibiotics behaviors in the farmland ecology environment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016: 5 (in Chinese)
- [19] 曹胜男, 梁玉婷, 易良银, 等. 施粪肥土壤中抗生素的提取条件优化及残留特征[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 6169-6176
- Cao S N, Liang Y T, Yi L Y, et al. Optimization of extraction conditions and residual characteristics of antibiotics in manure-amended soils [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(11): 6169-6176 (in Chinese)
- [20] 崔亚男. 猪粪不同处理对土霉素残留、土壤性质和小白菜生长与品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2016: 3
- Cui Y N. Effect of different manure treatments on oxytetracyclin residues, soil properties, growth and quality of cabbage [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016: 3 (in Chinese)
- [21] Hu X, Zhou Q, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992-2298
- [22] 陈乾, 赵润, 牟美睿, 等. 天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5015-5023
- Chen Q, Zhao R, Mu M R, et al. Treatment effect and ecological risk assessment of typical antibiotics in wastewater from large-scale dairy farms in Tianjin [J].

- Environmental Science, 2019,40(11): 5015-5023 (in Chinese)
- [23] 李晓华. 规模化猪场粪污中典型抗生素归趋行为及抗性基因扩散特征研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018: 30
- Li X H. Migration characteristics of the typical antibiotics and spread of antibiotic resistance genes in the environment of large-scale swine feedlots [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018: 30 (in Chinese)
- [24] 王佳宁, 徐永平, 李晓宇, 等. 畜禽粪便抗生素残留及其对环境的影响[J]. 畜牧与兽医, 2017, 49(10): 140-144
- Wang J N, Xu Y P, Li X Y, et al. Environmental impact of livestock and poultry manures with antibiotic residues [J]. Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2017, 49(10): 140-144 (in Chinese)
- [25] Janusch F, Scherz G, Mohring S A I, et al. Determination of fluoroquinolones in chicken feces—A new liquid-liquid extraction method combined with LC-MS/MS [J]. Environmental Toxicology & Pharmacology, 2014, 38 (3): 792-799
- [26] Leal R M P, Figueira R F, Tornisiello V L, et al. Occurrence and sorption of fluoroquinolones in poultry litters and soils from São Paulo State, Brazil [J]. Science of the Total Environment, 2012, 432(16): 344-349
- [27] 陈姗, 许凡, 张玮, 等. 磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1557-1569
- Chen S, Xu F, Zhang W, et al. Research progress in pollution situation and environmental behavior of sulfonamides [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1557-1569 (in Chinese)
- [28] Wohde M, Berkner S, Junker T, et al. Occurrence and transformation of veterinary pharmaceuticals and biocides in manure: A literature review [J]. Environmental Sciences Europe, 2016, 28(1): 23
- [29] 储意轩, 汪华, 方程冉, 等. 畜禽粪便中残留抗生素污染特征及其生物降解的研究进展[J]. 科技通报, 2018, 34(11): 16-23
- Chu Y X, Wang H, Fang C R, et al. Research progress of the pollution characteristics and biodegradation of antibiotics residues in livestock and poultry feces [J]. Bulletin of Science and Technology, 2018, 34(11): 16-23 (in Chinese)
- [30] Li X, Poon C, Liu P S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11): 1361-1368
- [31] 王娜. 环境中磺胺类抗生素及其抗性基因的污染特征及风险研究[D]. 南京: 南京大学, 2014: 88-91
- Wang N. Pollution characteristics and risk of sulfonamides antibiotics and their resistance genes in the environment [D]. Nanjing: Nanjing University, 2014: 88-91 (in Chinese)
- [32] Chai R, Huang L, Li L L, et al. Degradation of tetracyclines in pig manure by composting with rice straw [J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2016, 13(3): 254
- [33] Wang L, Chen G, Owens G, et al. Enhanced antibiotic removal by the addition of bamboo charcoal during pig manure composting [J]. RSC Advances, 2016, 6(33): 27575-27583
- [34] Carabineiro S A C, Thavorn-amornsri T, Pereira M F R, et al. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin [J]. Catalysis Today, 2012, 186(1): 29-34
- [35] Ke X, Wang C Y, Li R D, et al. Effects of oxytetracycline on methane production and the microbial communities during anaerobic digestion of cow manure [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2014, 13(6): 1373-1381
- [36] Riemenschneider C, Zerr W, Vater N, et al. Analysis and behavior of colistin during anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2014, 170(5): 303-309
- [37] Yin F. Study on anaerobic digestion treatment of hazardous colistin sulphate contained pharmaceutical sludge [J]. Bioresource Technology, 2015, 177: 188-193
- [38] Mitchell S M, Ullman J L, Teel A L, et al. The effects of the antibiotics ampicillin, florfenicol, sulfamethazine, and tylosin on biogas production and their degradation efficiency during anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2013, 149(12): 244-252
- [39] Spieleyer A, Breier B, Geoißmeier K, et al. Elimination patterns of worldwide used sulfonamides and tetracyclines during anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2015, 193: 307-314
- [40] Selvam A, Xu D, Zhao Z, et al. Fate of tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone resistance genes and the changes in bacterial diversity during composting of swine manure [J]. Bioresource Technology, 2012, 126(4): 383-390
- [41] Alavi N, Sarmadi K, Goudarzi G, et al. Attenuation of tetracyclines during chicken manure and bagasse co-composting: Degradation, kinetics, and artificial neural network modeling [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 231: 1203-1210
- [42] Yu B H, Zakaria M P, Latif P A, et al. Degradation of veterinary antibiotics and hormone during broiler manure composting [J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 476-

- 484
- [43] Selvam A, Zhao Z, Wong J W C. Composting of swine manure spiked with sulfadiazine, chlortetracycline and ciprofloxacin [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 126(12): 412-417
- [44] 邱美珍, 谢菊兰, 任慧波, 等. 畜禽粪污中残留抗生素降解方法进展[J]. *激光生物学报*, 2018, 27(4): 308-312
Qiu M Z, Xie J L, Ren H B, et al. A review of degradation methods of residual antibiotics in livestock manure [J]. *Acta Laser Biology Sinica*, 2018, 27(4): 308-312 (in Chinese)
- [45] Dong H K, Gupta S, Rosen C, et al. Antibiotic uptake by vegetable crops from manure-applied soils [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61 (42): 9992-10001
- [46] Azanu D, Mortey C, Darko G, et al. Uptake of antibiotics from irrigation water by plants [J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 107-114
- [47] Zhang C F, Yao L, Yuan W, et al. Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2017, 16(8): 1659-1668
- [48] Pan M, Chu L M. Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599: 500-512
- [49] 章程. 典型抗生素在土壤-植物中的迁移及其机制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018: 58
Zhang C. The fate of veterinary antibiotics in system of soil and plants and their mechanism [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018: 58 (in Chinese)
- [50] 绳珍. 环境中抗生素污染的现状及其研究[C]. 海口: 中国环境科学学会 2016 年学术年会, 2016
- [51] 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 and Control*, 2011, 33(4): 25-28 (in Chinese)
- [52] 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*, 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*, 2013, 35(5): 131-136 (in Chinese)
- [53] Nikolaou A, Meric S, Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1225-1234
- [54] 张国栋, 董文平, 刘晓晖, 等. 我国水环境中抗生素赋存、归趋及风险评估研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(7): 1491-1500
Zhang G D, Dong W P, Liu X H, et al. Occurrence, fate and risk assessment of antibiotics in water environment of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(7): 1491-1500 (in Chinese)
- [55] Timm A, Borowska E, Majewsky M, et al. Photolysis of four beta-lactam antibiotics under simulated environmental conditions: Degradation, transformation products and antibacterial activity [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 1605-1612
- [56] 赵永斌. 3 种四环素类抗生素降解菌的筛选及降解特性的研究[D]. 晋中: 山西农业大学, 2015: 9
Zhao Y B. The selection of 3 tetracycline to degrading bacteria and the character research of isolation and degrading [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2015: 9 (in Chinese)
- [57] 王晓丽, 张琳萍, 周培文, 等. 稀土掺杂钒酸钡微球的制备及其光催化降解抗生素[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(5): 812-818
Wang X L, Zhang L P, Zhou P W, et al. Prepatation and photocatalytic degratation property of antibiotics of rare earth doped microspherical LaVO₄ photocatalysts [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(5): 812-818 (in Chinese)
- [58] 沈怡雯, 黄智婷, 谢冰. 抗生素及其抗性基因在环境中的污染、降解和去除研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2015, 21(2): 181-187
Shen Y W, Huang Z T, Xie B. Advances in research of pollution, degradation and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in the environment [J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2015, 21(2): 181-187 (in Chinese)
- [59] Mitchell S M, Ullman J L, Teel A L, et al. pH and temperature effects on the hydrolysis of three beta-lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466: 547-555
- [60] 时红蕾. 粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的行为特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018: 61
Shi H L. Study on the behavior of typical antibiotics in the aerobic composting process for human feces disposal [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018: 61 (in Chinese)
- [61] 尹福斌, 季超, 董红敏, 等. 畜禽粪便中残留抗生素对厌氧消化影响的研究进展[J]. *中国农业科技导报*, 2016, 18(5): 171-177

- Yin F B, Ji C, Dong H M, et al. Research progress on effect of antibiotic on anaerobic digestion treatment in animal manure [J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2016, 18(5): 171-177 (in Chinese)
- [62] Grenni P, Ancona V, Barra Caracciolo A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 136: 25-39
- [63] 潘寻, 强志民, 贲伟伟. 高温堆肥对猪粪中多类抗生素的去除效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2013, 29(1): 64-69
- Pan X, Qiang Z M, Pen W W. Effects of high-temperature composting on degradation of antibiotics in swine manure [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2013, 29(1): 64-69 (in Chinese)
- [64] 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
- [65] Zhang J, Lin H, Ma J, et al. Compost-bulking agents reduce the reservoir of antibiotics and antibiotic resistance genes in manures by modifying bacterial microbiota [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 396-404
- [66] 李海超. 生物炭对堆肥过程中微生物群落多样性及抗生素抗性基因的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017: 1-26
- Li H C. Effects of biochar on diversity of microbial community and antibiotic resistance genes during composting [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2017: 1-26 (in Chinese)
- [67] Ince B, Coban H, Turker G. Effect of oxytetracycline on biogas production and active microbial populations during batch anaerobic digestion of cow manure [J]. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2013, 36(5): 541-546
- [68] 孟磊, 杨兵, 薛南冬, 等. 高温堆肥对鸡粪中氟喹诺酮类抗生素的去除[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(2): 377-383
- Meng L, Yang B, Xue N D, et al. Effect of high temperature composting on removal of fluoroquinolones in chicken manures [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(2): 377-383 (in Chinese)
- [69] 肖礼, 黄懿梅, 赵俊峰, 等. 外源菌剂对猪粪堆肥质量及四环素类抗生素降解的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(1): 172-178
- Xiao L, Huang Y M, Zhao J F, et al. Effects of exogenous microbial agents on pig manure compost quality and tetracycline antibiotic degradation [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 172-178 (in Chinese)
- [70] 沈东升, 何虹蓁, 汪美贞, 等. 土霉素降解菌 TJ-1 在猪粪无害化处理中的作用[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 147-153
- Shen D S, He H Z, Wang M Z, et al. The role of oxytetracycline-degrading bacterium TJ-1 on the hazard-free treatment of pig manure [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 147-153 (in Chinese)
- [71] 孙秋根, 王智源, 董建玮, 等. 太湖流域河网4种典型抗生素的时空分布和风险评价[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 180-190
- Sun Q G, Wang Z Y, Dong J W, et al. Spatial-temporal distribution and risk evaluation of four typical antibiotics in river networks of Taihu Lake Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(11): 180-190 (in Chinese)
- [72] 刘晓晖, 王炜亮, 国晓春, 等. 抗生素的水体赋存、毒性及风险[J]. *给水排水*, 2015(12): 116-121
- [73] Lopes de Souza S M, Carvalho de Vasconcelos E, Dziedzic M, et al. Environmental risk assessment of antibiotics: An intensive care unit analysis [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(7): 962-967
- [74] 王伟华, 张万峰. 头孢类抗生素残留检测方法及其环境风险评估研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(11): 144-146
- Wang W H, Zhang W F. Detection method and environmental risk assessment of cephalosporin antibiotics residuals [J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(11): 144-166 (in Chinese)
- [75] 封梦娟, 张芹, 宋宁慧, 等. 长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5286-5293
- Feng M J, Zhang Q, Song N H, et al. Occurrence characteristic and risk assessment of antibiotics in source water of Nanjing reach of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5286-5293 (in Chinese)
- [76] 张姚姚, 杨再福, 汪涛, 等. 地表水中氟喹诺酮类抗生素的生态风险评价与水质基准研究[J]. *环境与健康杂志*, 2019, 35(6): 65-69
- Zhang Y Y, Yang Z F, Wang T, et al. Risk assessment and water quality criteria of fluoroquinolones in surface water [J]. *Journal of Environment and Health*, 2019, 35(6): 65-69 (in Chinese)
- [77] De Laender F, De Schampelaere K A C, Vanrolleghem P A, et al. Do we have to incorporate ecological interactions in the sensitivity assessment of ecosystems? An examination of a theoretical assumption underlying species sensitivity distribution models [J]. *Environment International*, 2008, 34(3): 390-396
- [78] 雷炳莉, 刘倩, 孙延枫, 等. 内分泌干扰物4-壬基酚的水质基准探讨[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(5): 657-664

- [79] 朱小奕. 水生态的物种敏感性风险评价方法改进及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 46-48
Zhu X Y. Improvement of species sensitivity distributions model for aquatic ecological risk assessment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017: 46-48 (in Chinese)
- [80] 吴慧珍. 畜禽排泄物及其衍生物中环境风险物质的分析检测与安全评价[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017: 71
Wu H Z. Analysis and detection of the hazard factors in the livestock excreta and its derivatives and their risk [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017: 71 (in Chinese)
- [81] Li C, Chen J, Wang J, et al. Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521-522(1): 101-107
- [82] 李乐, 何雅静, 宋怿. 养殖罗非鱼中抗生素残留风险排序研究[J]. *中国渔业质量与标准*, 2015, 5(5): 44-49
Li L, He Y J, Song Y. Ranking of antibiotics in food—A case study on tilapia products in China [J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2015, 5(5): 44-49 (in Chinese)
- [83] Asselt E D V, Spiegel M V D, Noordam M Y, et al. Risk ranking of chemical hazards in food—A case study on antibiotics in the Netherlands [J]. *Food Research International*, 2013, 54(2): 1636-1642
- [84] Schwab B W, Hayes E P, Fiori J M, et al. Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2005, 42(3): 296-312
- [85] Prosser R S, Sibley P K. Human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in plant tissue due to biosolids and manure amendments, and wastewater irrigation [J]. *Environment International*, 2015, 75: 223-233
- [86] Ben Y, Fu C, Hu M, et al. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review [J]. *Environmental Research*, 2019, 169: 483-493 ◆