

城市污水处理工艺中金属与抗生素的调查研究

张 政¹, 李攀杰¹, 蒋彩云², 陈宗华¹, 左焦凯超¹, 刘家勋¹, 王玉萍¹

(1. 南京师范大学江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏经贸职业技术学院江苏省食品安全工程技术研发中心, 江苏 南京 211168)

[摘要] 对城市污水处理厂各处理单元中的金属和抗生素进行分析测定, 研究了常见金属离子和抗生素在污水处理过程中的分布特征. 结果表明, 工艺中 Fe、Mn 含量较高, 经处理后达到环境排放标准, 生化污泥的吸附在金属的去除中起主要作用. 原水中检出的抗生素主要为磺胺类、氧氟沙星和氯霉素, 处理工艺中磺胺类总去除率为 48.9%~64.7%, 氧氟沙星去除率为 66.5%, 而氯霉素去除率仅为 22.0%, 对抗生素去除起主要作用的是生化处理单元.

[关键词] 城市污水处理, 抗生素, 金属, 浓度检测

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2018)02-0086-07

Investigation of Metal and Antibiotics in Urban Sewage Treatment Process

Zhang Zheng¹, Li Panjie¹, Jiang Caiyun², Chen Zonghua¹, Zuo-Jiao Kaichao¹, Liu Jiaxun¹, Wang Yuping¹

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Jiangsu Vocational Institute of Commerce, Nanjing 211168, China)

Abstract: The metals and antibiotics demanded in each treatment unit of urban sewage treatment plant are analyzed. The distribution characteristics of common metal ions and antibiotics in the sewage treatment process are studied. The results show that the contents of Fe and Mn in process are higher and they can reach environmental standards after being processed. The removal of metal is mainly reflected in the action of biochemical sludge adsorption. The antibiotics detected in the raw water are mainly sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol. The removal rate of sulfonamides is in the range of 48.9%~64.7%, the ofloxacin is 66.5%, and the chloramphenicol is only 22.0%, respectively. Antibiotic removal is mainly in the unit of biochemical pool treatment.

Key words: urban sewage treatment, antibiotics, metals, concentration detection

城市污水回用是解决水资源短缺的重要途径^[1]. 城市污水目前主要通过物理和生物方法处理, 其中难降解污染物尤其是抗生素和药物类由于生物毒性及抑菌等特点难以去除^[2-3], 甚至有报道污水处理厂对此类物质有负去除的现象^[4-5]. 现有城市污水处理工艺不能有效去除水体中抗生素药物等污染物而成为其进入环境的重要途径^[6-7]. 中国是抗生素的生产和使用大国, 抗生素滥用比较普遍, 有报道我国的污水处理厂出水也检出抗生素^[4,8-9]. 城市污水中的金属一般来源于工业废水和生活污水的排放^[10-11]. 重金属污染具有隐蔽性、生物累积性、长期性和不可逆转性等特点^[12], 由于重金属极易溶于水环境中, 并能被生物体吸收, 一旦进入食物链, 将在人体中大量蓄积^[13-14], 在我国城市污水处理及回用中, 重金属被列为重要的监控指标.

目前, 城市污水处理厂对城市污水中污染物的研究主要集中在排出水水质的检测和管理^[15-16]. 本文拟在了解城市污水处理厂的主要处理单元中金属和抗生素的种类、含量及变化情况, 为开发经济有效的金属、抗生素等污染物的处理方法提供技术支撑, 进一步提高回用水的安全和质量.

本文选择江苏省某污水处理厂处理工艺为研究对象, 根据水样的特点, 建立水样前处理方法和有机物

收稿日期: 2018-01-22.

基金项目: 国家自然科学基金(51578295)、江苏省自然科学基金(BK20161479)、江苏省高校自然科学基金项目(16KJB150043).

通讯联系人: 王玉萍, 博士, 教授, 研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

的 HPLC 分析条件,筛查了水样中的金属和抗生素种类,重点考察常见金属离子和常见抗生素在污水处理过程中的分布特征及去除效果和规律。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

金霉素(江苏艾康生物医药研发有限公司),氧氟沙星(合肥博美生物科技有限公司),氯霉素(上海梯希爱化成工业发展有限公司),磺胺吡啶、磺胺甲恶唑、罗红霉素、四环素(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),诺氟沙星、头孢氨苄、磺胺二甲基嘧啶、阿莫西林、红霉素、土霉素(上海源叶生物科技有限公司),乙腈(美国天地试剂公司),金属离子标准溶液(美国 SPEX CertiPreP™ Custom Assurance Standard 多元素标准溶液),实验所用溶剂均为 HPLC 级或以上,实验用水均为超纯水(SAGA-10TY,南京易普易达科技发展有限公司)。Waters Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL,200 mg,美国 Waters 公司),固相萃取装置和氮气浓缩仪(美国 Mediwax 公司)。

1.2 样品采集

常规城市污水处理过程主要包括曝气沉砂池、初沉池、生化处理(包括好氧处理和厌氧处理)和二沉池等 4 个主要单元,其处理流程如图 1 所示。

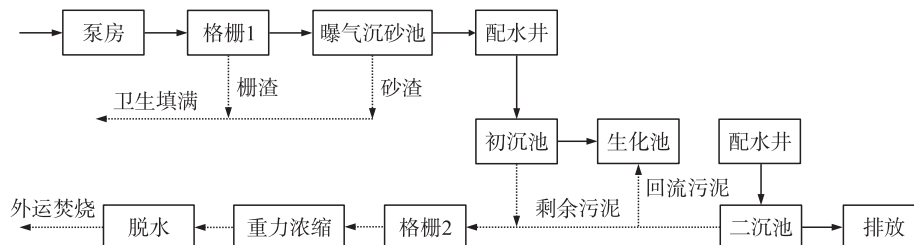


图 1 城市污水处理厂流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of urban sewage treatment plant

1.3 样品的预处理和检测方法

1.3.1 金属离子

样品处理:取 100 mL 污水样品于烧杯中置于电热板上加热蒸干,冷却后加入 2~5 mL 硝酸,在约 100 °C 下不间断加热至样品颗粒消化后,加入 0.5 mL 高氯酸,在约 140 °C 下加热直至白烟散尽为止。冷却,用 7% 盐酸溶解,用去离子水定容到 50 mL,用 0.45 μm 滤膜过滤。

标准曲线的绘制:标准样品浓度皆为 1 000 mg/L,对各金属的标准样品进行稀释,配制 10 mg/L 的标准样品,选择各金属的特定波长,使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP, Prodigy, Leeman Labs INC.)测定其标准样品,绘制标准曲线,采用外标法测定各金属离子的浓度。

1.3.2 抗生素

样本处理:对样品采用固相萃取法进行处理,将水样进行过滤除去悬浮颗粒;准确量取 500 mL 过滤后的样品加入 Na₂EDTA,将样品通过已活化的 HLB 固相萃取小柱,保持水样通过小柱的速率在 5 mL/min;对样品进行固相萃取,之后用甲醇对其进行洗脱,将洗脱液进行 N₂ 吹脱小于 1 mL 后再用乙腈定容至 1 mL,供 HPLC 和 HPLC/MS 测定。

储备液的配制:分别精确称取 10.0 mg(精确至 0.1 mg)13 种抗生素(磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺吡啶、四环素、土霉素、金霉素、氧氟沙星、诺氟沙星、氯霉素、头孢氨苄、阿莫西林、红霉素、罗红霉素)的标准样品,用 100 mL 乙腈分别配制 100 mg/L 的标准储备液。

标准曲线的绘制:准确移取 0.5 mL 抗生素储备液,用乙腈稀释,分别配制 1、5、10、25、50 μg/L 抗生素标准溶液。对配制好的标准样品在 1~50 μg/L 的浓度范围内进行高效液相色谱检测,以样品的质量浓度(X, μg/L)为横坐标,标准样品测定出的峰面积(Y)为纵坐标,绘制出 13 种抗生素的标准曲线。

抗生素的定性和定量测定:对各样品预处理(即浓缩)后进行高效液相色谱分离和质谱鉴定,通过与标准抗生素质谱对照及质谱图的分析鉴定化合物;根据各抗生素的标准曲线计算样品中各抗生素的含量。

HPLC/MS 的条件:采用 ESI 正负离子模式;干燥气温度:300 ℃;干燥气流量:10 L/min;鞘流气温度:350 ℃;鞘流气流速:11 L/min;雾化气压力:3.102 6×10⁵ Pa;毛细管电压:4 000 V(positive),3 500 V(negative);喷嘴电压:500 V(positive),1 500 V(negative);毛细管出口电压:140 V;扫描模式:Extended Dynamic Range(2 GHz);扫描速度:2 scans/s.

2 结果与讨论

2.1 金属离子的标准曲线及检测限

利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定城市污水处理厂中金属离子的含量,需要测定各金属离子的标准曲线.实验通过金属离子 Fe、Mn、Ba、Zn、Cu、Pb、As、Co 的空白样品,浓度为 10、20、30 mg/L 的标准样品,绘制标准曲线.实验结果如表 1 所示.

2.2 抗生素测定与分析

2.2.1 溶液的 pH 值对抗生素提取效率的影响

由于城市污水中抗生素等有机物的含量水平一般为 10⁻⁹~10⁻⁶ g/L^[17],需要进行浓缩和富集才能达到 HPLC 的测定要求,而溶液的 pH 值会影响抗生素的化学形态、稳定性及其与固相萃取填料之间的相互作用^[18].实验选择了磺胺类(磺胺吡啶、磺胺甲恶唑和磺胺二甲基嘧啶)、四环素类(四环素、土霉素和金霉素)、喹诺酮类(氧氟沙星、诺氟沙星和氯霉素)、大环内酯类与β-内酰胺类(头孢氨苄、阿莫西林、红霉素和罗红霉素)抗生素,将各类抗生素样品通过 HLB 小柱进行固相萃取浓缩 100 倍,对固相萃取小柱洗脱,将萃取洗脱的样品测定紫外吸光度,得到该抗生素的萃取回收率,考察 pH 值对各类抗生素固相萃取回收率的影响,实验结果见图 2.

从图 2 可以看出,溶液的 pH 条件影响抗生素的固相萃取回收率,要实现 80% 及以上的回收率,pH 值范围分别为磺胺类 3~5、四环素类 2.5~5、喹诺酮类和大环内酯类与β-内酰胺类 3~4.由此可见,采用 HLB 固相萃取小柱获得这几类抗生素较高萃取回收率的最佳 pH 值为 3~4.

2.2.2 抗生素分析检测限及精确度

检测限与精确度是评价建立高效液相检测污水中抗生素方法的重要参数.取同一抗生素样品进行 5 次重复进样,记录色谱峰面积,抗生素标准样品的检测限及精确度的测定结果如表 2 所示.

由表 2 的结果可知,除大环内酯类抗生素的相对标准偏差大于 10 外,其他抗生素的相对标准偏差均小于 10,各抗生素检测限范围为 0.1~10 μg/L.

2.3 实际样品测定

2.3.1 金属离子测定与分析

对江苏省某污水处理厂的主要处理单元及进水工段取样,按照 1.3.1 的方法对样品进行前处理和测定,测定结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出,污水中含量较大的金属离子主要是 Fe、Mn、Zn、Ba,而 Cu、As、Pb 和 Co 离子的含量相对较小(见图 3 的内插图).与环境水质标准相比^[19],二沉池中金属离子的含量均低于排放要求,说明该污水处理厂排放的污水金属离子达到了环境标准.在好氧和厌氧处理单元中,金属尤其是 Fe、Mn、Zn 和 Ba 含量的增加,可能是由于污泥中金属长时间富集,在搅拌处理过程中,使其从颗粒态转变为溶解态的

表 1 金属离子的标准曲线和检测限

Table 1 Standard curve and detection limit of metal ions			
金属种类	标准曲线	R ²	检测限/(mg/L)
Fe	y=16.060 0x+4.365 0	0.999 9	0.054 8
Mn	y=44.613 7x+1.451 2	0.999 0	0.000 3
Ba	y=2.485 0x+4.625 0	0.999 3	0.005 4
Zn	y=22.266 7x+0.304 0	0.999 6	0.018 2
Cu	y=33.634 5x+0.429 8	0.999 7	0.009 1
Pb	y=1.810 3x+0.027 3	0.999 5	0.003 6
As	y=6.850 0x+0.235 0	0.999 8	0.002 7
Co	y=4.371 0x+3.090 0	0.999 9	0.000 1

表 2 抗生素样品的检测限及相对标准偏差

Table 2 Detection limit and relative standard deviation of antibiotic samples		
抗生素	检测限/(μg/L)	相对标准偏差/%
氧氟沙星	1	9.43
诺氟沙星	1	8.32
磺胺二甲基嘧啶	0.1	7.25
磺胺甲恶唑	0.1	3.01
磺胺吡啶	0.1	1.06
头孢氨苄	10	7.45
阿莫西林	10	5.58
红霉素	10	12.02
罗红霉素	10	11.31
四环素	1	5.64
土霉素	1	3.12
金霉素	1	4.11
氯霉素	0.1	2.48

缘故^[20]. 选取工艺中含量较高的 Fe、Mn、Zn、Ba、Cu 和 Pb, 比较各处理单元水样中含量变化, 结果如图 4 所示.

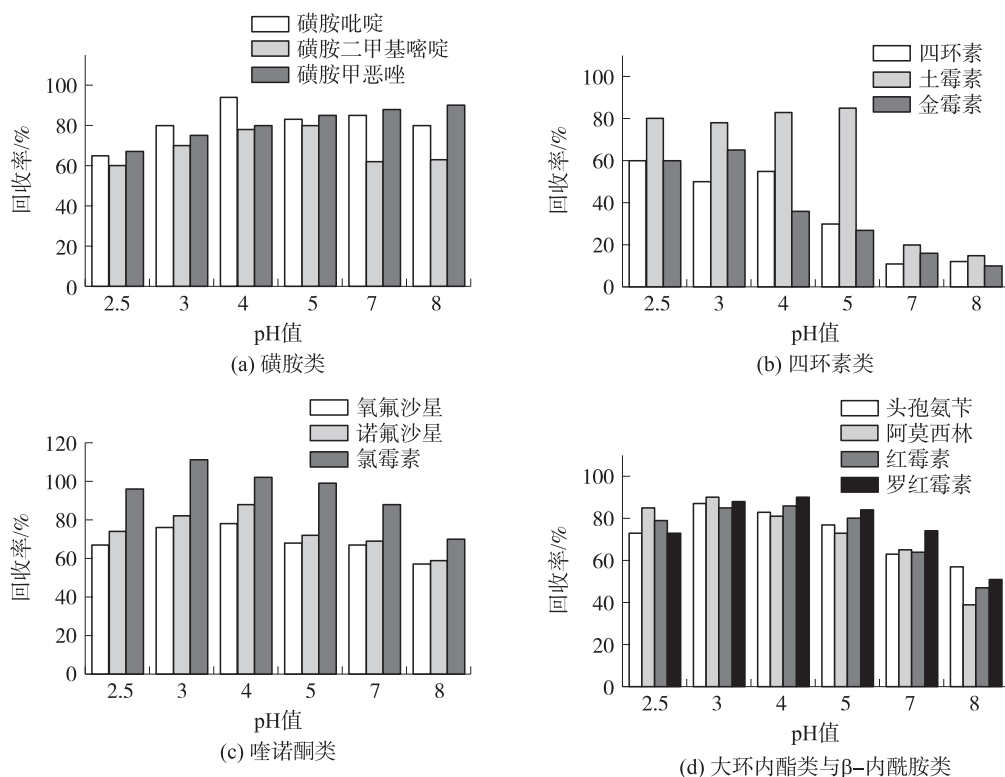


图 2 抗生素在不同 pH 值下的回收率

Fig. 2 Recovery of antibiotics at different pH

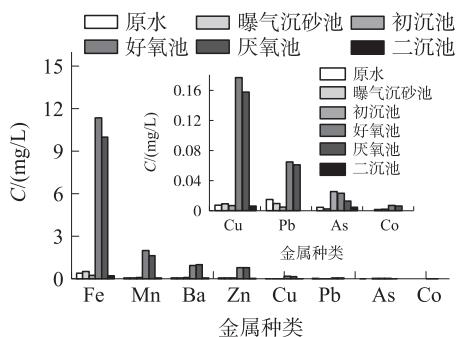


图 3 样品中金属的种类与含量

Fig. 3 The types and content of metal in the sample

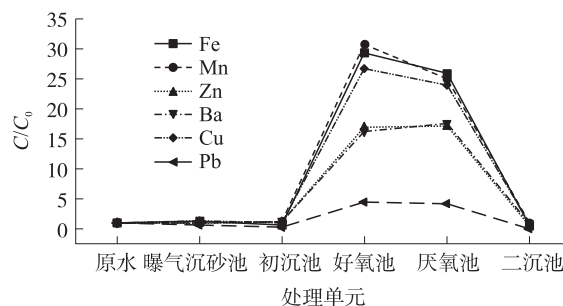


图 4 处理单元中金属的去除率比较

Fig. 4 Comparison of removal rate of metal in treatment unit

由图 4 可见, 6 种金属由初沉池到二沉池的过程中, 溶解性金属经过好氧和厌氧的作用转化为颗粒态被大量去除, 而在其他处理单元中金属的去除率较小, 说明生化污泥对金属离子的去除起了重要作用. 一般废水中的金属离子以高价态形式存在, 而市政废水的生化处理 (好氧和厌氧) 池中溶液的 pH 值控制在 7 左右^[21]. 此时, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 等金属易形成多羟基态被污泥吸附, 因而去除率较高.

2.3.2 抗生素测定与分析

由于实际样品组分含量低、组成复杂, 实验考察了紫外检测器的测定波长, 并以好氧池水样为对象选择 HPLC 的分离条件.

(1) 紫外检测波长的确定

通过查阅文献和纯物质的紫外吸收扫描确定磺胺类、四环素类和喹诺酮类抗生素在 270 nm 处有较高的吸光度, 而大环内酯类抗生素在 210 nm 有较高吸光度^[22]. 因此, 前三类的检测波长设为 270 nm, 后者检测波长设为 210 nm.

(2)流动相条件确定

实验考察了有机酸的种类和加入量、乙腈的比例、梯度洗脱程序来确定水样分离和分析的条件. 由于城市污水中有机物的种类繁多,因此分离条件是根据 HPLC 图中峰的个数和分离情况确定的. 在液相色谱检测分析中,为了抑制色谱峰的拖尾,改善各物质出峰峰形效果,往往在流动相中添加适量的缓冲盐或酸^[21],且添加适量的有机酸还可以保持流动相的 pH 稳定. 实验证明加入体积比为 10%的流动相 D(含 1%甲酸的水)的洗脱能力最强. 为了改善小分子有机物的分离,设计了 10%乙腈~55%乙腈梯度洗脱程序(见表 3),实验结果表明程序 2 下样品的分离效果较好.

表 3 不同流动相梯度洗脱程序
Table 3 Gradient elution program of different mobile phase

程序 1				程序 2				程序 3			
时间/min	A/%	C/%	D/%	时间/min	A/%	C/%	D/%	时间/min	A/%	C/%	D/%
0	82	8	10	0	80	10	10	0	82	8	10
40	60	30	10	20	70	29	10	20	70	20	10
50	10	80	10	40	50	40	10	40	60	30	10
60	10	80	10	60	40	48	10	60	40	48	10

注:A:水;C:乙腈;D:含 1%甲酸的水.

按照 1.3.2 的方法对城市污水处理厂中每个污水处理单元的污水进行预处理,样品浓缩 500 倍,利用程序 2 的条件进行 HPLC 检测,实验结果如图 5 所示.

从污水处理厂中各处理单元的液相色谱图中可知,原污水中含有较多有机物,经过处理尤其是经过生化处理,有机物的种类和数量明显减少. 使用电喷雾检测器的正负离子模式,对样品进行 HPLC/MS 测定,利用安捷伦 PCDL MS/MS 谱库检索可知,水样中均可检出磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺吡啶、氯霉素、氧氟沙星 5 种抗生素. 采用标准曲线测定每个水样中 5 种抗生素的含量,结果列于表 4 中.

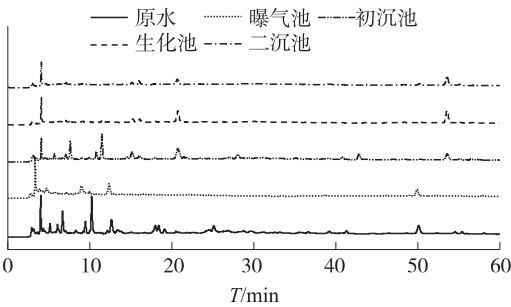


图 5 污水处理厂各处理单元样品的液相色谱图谱
Fig. 5 HPLC chromatograms of samples with each treatment unit in sewage treatment plant

表 4 各处理单元中抗生素检测结果
Table 4 Antibiotic test results in each treatment unit

抗生素	原水/($\mu\text{g/L}$)	曝气沉砂池/($\mu\text{g/L}$)	初沉池/($\mu\text{g/L}$)	生化池/($\mu\text{g/L}$)	二沉池/($\mu\text{g/L}$)	总去除率/%
磺胺二甲基嘧啶	0.199 3	0.201 3	0.210 4	0.103 8	0.090 9	54.4
磺胺甲恶唑	0.435 9	0.446 6	0.402 8	0.148 1	0.154 0	64.7
磺胺吡啶	0.500 3	0.510 7	0.501 2	0.276 4	0.255 6	48.9
氧氟沙星	0.102 9	0.127 6	0.129 0	0.037 3	0.034 5	66.5
氯霉素	0.025 9	0.029 7	0.028 9	0.019 1	0.020 2	22.0

从表 4 可知,在原水中磺胺甲恶唑与磺胺吡啶两种抗生素浓度为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$. 经过处理后磺胺类抗生素去除率为 48.9%~64.7%、氧氟沙星为 66.5%;而氯霉素的去除率较低,只有 22.0%. 比较 5 个水样的结果也发现,经过曝气沉砂池和初沉池后,5 种抗生素浓度变化较小;经过生化池的处理,5 种抗生素的浓度有较大下降,说明生化池的生物降解对抗生素有较大的去除作用.

3 结论

分别利用 ICP、HPLC 与 HPLC/MS 对城市污水处理厂处理过程中的金属离子和抗生素进行分析测定,其中 Fe、Mn、Zn 等金属含量较高,经处理后达到环境标准,在金属的去除中生化污泥的吸附起主要作用. 水中检出磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺吡啶、氯霉素、氧氟沙星 5 种抗生素,经过处理尤其是生化处理后,磺胺类和氧氟沙星的去除率为 48.9%~66.5%,而氯霉素的去除率仅为 22.0%. 对抗生素有去除作用的主要是生化处理单元,说明污水处理厂对抗生素去除可能主要体现在生物降解作用上.

[参考文献] (References)

- [1] 郭宇杰,王学超,周振民. 我国城市污水处理回用调查研究[J]. 环境科学,2012(11):3881-3884.
GUO Y J, WANG X C, ZHOU Z M. National survey of urban sewage reuse in China[J]. Environmental science, 2012(11): 3881-3884. (in Chinese).
- [2] HUANG J J, HU H Y, LU S Q, et al. Monitoring and evaluation of antibiotic-resistant bacteria at a municipal wastewater treatment plant in China[J]. Environment international, 2012, 42(1): 31-36.
- [3] 章强,辛琦,朱静敏,等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学,2014,33(7):1075-1083.
ZHANG Q, XIN Q, ZHU J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts[J]. Environmental chemistry, 2014, 33(7): 1075-1083. (in Chinese)
- [4] 常红,胡建英,王乐征,等. 城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J]. 科学通报,2008,53(2):159-164.
CHANG H, HU J Y, WANG L Z, et al. Investigation of sulfonamide antibiotics in urban sewage treatment plants[J]. Chinese science bulletin, 2008, 53(2): 159-164. (in Chinese)
- [5] RIZZO L, DELLA S A, FIORENTINO A, et al. Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp-TiO₂ photocatalysis: effect on a multi drug resistant escherichia coli strain[J]. Water research, 2014, 53(8): 145-152.
- [6] GAO L, SHI Y, LI W, et al. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2012, 86(6): 665.
- [7] 马洁,陈红瑞,王娟,等. 4种短链全氟化合物替代物在城市污水处理厂的污染特征研究[J]. 生态毒理学报,2017(3): 191-202.
MA J, CHEN H R, WANG J, et al. Pollution characteristics of four short chain perfluorinated compound substitutes in municipal wastewater treatment plant[J]. Asian journal of ecotoxicology, 2017(3): 191-202. (in Chinese)
- [8] 国彬,姚丽贤,冯志诚,等. 广州市污水厂氯霉素类抗生素污染特征研究[J]. 杭州化工,2011,41(2):15-17.
GUO B, YAO L X, FENG Z C, et al. Study on pollution characteristics of chloramphenicol antibiotics in Guangzhou sewage plant[J]. Hangzhou chemical industry, 2011, 41(2): 15-17. (in Chinese)
- [9] 陈涛,李彦文,莫测辉,等. 广州污水厂磺胺和喹诺酮抗生素污染特征研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(6):144-147,180.
CHEN T, LI Y W, MO C H, et al. Screening of sulfonamide and fluroquinolone antibiotics in wastewater of sewage treatment plants in Guangzhou, South China[J]. Environmental science and technology, 2010, 33(6): 144-147, 180. (in Chinese)
- [10] MUHAMMAD S, SHAH M T, KHAN S. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan[J]. Microchemical journal, 2011, 98(2): 334-343.
- [11] 高博,李强,周怀东,等. ICP-MS在水库水源地金属污染健康风险评价中的应用[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(5): 1398-1402.
GAO B, LI Q, ZHOU H D, et al. Application of ICP-MS in the health risk assessment of heavy metals for drinking water sources in reservoirs[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2014, 34(5): 1398-1402. (in Chinese)
- [12] OWEN R B, SANDHU N. Heavy metal accumulation and anthropogenic impact on Tolo Harbour, Hong Kong[J]. Marine pollution bulletin, 2000, 40(2): 174-180.
- [13] BARAKAT M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater[J]. Arabian journal of chemistry, 2011, 4(4): 361-377.
- [14] YING X, FANG Z. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate[J]. Journal of hazardous materials, 2006, 137(3): 1636-1642.
- [15] 尚宝月. 城市污水处理厂出水氨氮超标原因分析及处理[J]. 水处理技术,2017,43(12):123-127.
SHANG B Y. Cause analysis and treatment of excessive ammonia and nitrogen in water from municipal sewage treatment plant[J]. Technology of water treatment, 2017, 43(12): 123-127. (in Chinese)
- [16] 吴坤. 城市污水处理厂尾水排放对水环境质量影响定量评估初探[J]. 化工设计通讯,2017,43(5):214.
WU K. Quantitative evaluation of the effect of tail water discharge on water environment quality in municipal wastewater treatment plant[J]. Resources and environment, 2017, 43(5): 214. (in Chinese)
- [17] HOMEM V, SANTOS L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review[J]. Journal of environmental management, 2011, 92(10): 2304-2347.

- [18] 徐仲玉,周翊,马红梅,等. 反相高效液相色谱法测定丙硫菌唑的含量[J]. 农药,2009,48(9):656-657.
XU Z Y,ZHOU X,MA H M,et al. Determination of prothioconazole by RP-HPLC[J]. Agrochemicals,2009,48(9):656-657.(in Chinese)
- [19] 张秀娟,苏永渤,刘梅英. 小区生活污水处理方法的研究[J]. 环境保护科学,2002,28(6):16-18.
ZHANG X J,SU Y B,LIU M Y. Research on domestic sewage treatment[J]. Environmental protection science,2002,28(6):16-18.(in Chinese)
- [20] ZHU Y G,JOHNSON T A,SU J Q,et al. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms[J]. Proceedings of the national academy of sciences,2013,110(9):3435-3440.
- [21] 王天龙,姚杰,刘帅,等. 市政生活污水处理系统的过程控制研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报,2016(6):789-794.
WANG T L,YAO J,LIU S,et al. Research on the process control of municipal domestic sewage treatment system[J]. Journal of natural science of Heilongjiang University,2016(6):789-794.(in Chinese)
- [22] 宋速快. 交沙霉素的分离纯化工艺研究[D]. 武汉:华中农业大学,2008.
SONG S K. Study on the isolation and purification of josamycin[D]. Wuhan:Huazhong Agricultural University,2008.(in Chinese)

[责任编辑:严海琳]