

抗生素对人工湿地处理水产养殖尾水的影响及其缓解途径

侯天元 汤冬梅 张丽萍 周巧红 吴振斌 武俊梅

ANTIBIOTICS ON THE PURIFICATION OF AQUACULTURE TAILWATER AND MITIGATION PATHWAYS IN CONSTRUCTED WETLANDS

HOU Tian-Yuan, TANG Dong-Mei, ZHANG Li-Ping, ZHOU Qiao-Hong, WU Zhen-Bin, WU Jun-Mei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7541/2025.2024.0227>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

固液分离塔-垂直流人工湿地技术处理池塘圈养尾水的应用研究

APPLICATION STUDY OF SOLID-LIQUID SEPARATION TOWER COUPLED VERTICAL FLOW CONSTRUCTED WETLAND IN POND-CULTIVATED TAILWATER

水生生物学报. 2023, 47(11): 1798–1806 <https://doi.org/10.7541/2023.2023.0058>

水平潜流人工湿地堵塞初期微生物群落结构变化

MICROBIAL COMMUNITY STRUCTURE DURING THE INITIAL CLOGGING STAGE IN HORIZONTAL SUBSURFACE FLOW CONSTRUCTED WETLANDS

水生生物学报. 2022, 46(10): 1510–1517 <https://doi.org/10.7541/2022.2021.027>

铜和磺胺甲唑复合污染下人工湿地对禽畜养殖尾水的处理效果

PURIFICATION PERFORMANCE OF RURAL LIVESTOCK AND POULTRY BREEDING TAIL WATER BY CONSTRUCTED WETLAND UNDER CU AND SMZ COMBINED POLLUTION

水生生物学报. 2022, 46(10): 1484–1493 <https://doi.org/10.7541/2022.2022.0168>

深型复合垂直流人工湿地对模拟污水处理厂尾水中PBDEs的去除研究

REMOVAL OF PBDEs FROM SIMULATED EFFLUENT OF WASTEWATER TREATMENT PLANT BY DEEP INTEGRATED VERTICAL FLOW CONSTRUCTED WETLAND

水生生物学报. 2022, 46(10): 1447–1455 <https://doi.org/10.7541/2023.2022.0156>

人工湿地净化污水处理厂低浓度尾水的效果

PERFORMANCE OF CONSTRUCTED WETLAND FOR LOW CONCENTRATION EFFLUENT PURIFICATION FROM SEWAGE TREATMENT PLANT

水生生物学报. 2022, 46(10): 1456–1465 <https://doi.org/10.7541/2023.2022.0134>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

doi: 10.7541/2025.2024.0227

CSTR: 32229.14.SSSWXB.2024.0227

抗生素对人工湿地处理水产养殖尾水的影响及其缓解途径

侯天元^{1,2} 汤冬梅^{2,3} 张丽萍² 周巧红² 吴振斌^{1,2} 武俊梅²

(1. 中国地质大学环境学院, 武汉 430074; 2. 中国科学院水生生物研究所湖泊与流域水安全重点实验室, 武汉 430072;
3. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘要: 构建8种不同处理的垂直流人工湿地小试系统净化水产养殖尾水, 探究添加抗生素(氟苯尼考)对人工湿地处理水产养殖尾水中有有机物、氮和磷污染物净化效果的影响, 以及基质优化和植物种植对这种影响的缓解途径。结果表明: 垂直流人工湿地对COD_{Cr}、TN和TP的去除率分别为54.28%—76.41%、61.60%—89.18%和55.47%—87.00%, 添加抗生素降低了人工湿地对COD_{Cr}、NO₃⁻-N和TN的去除率分别为11.72%—22.21%、9.23%—19.44%和7.24%—16.40%。种植植物处理组脱氮除磷效果高于没有种植植物处理组, 并且种植植物对人工湿地去除氟苯尼考提高了22.98%—31.87%。添加生物炭对人工湿地去除常规污染物没有显著影响, 降低了对氟苯尼考的去除率。微生物群落结构分析表明抗生素的添加、生物炭的添加和植物的种植对微生物群落结构有显著影响。变形菌门是人工湿地中最主要的优势菌, 在脱氮和去除抗生素过程中发挥着重要作用。髌骨菌门相对丰度在抗生素添加且植物种植处理组中明显提高, 与氟苯尼考去除率显著正相关, 可能是人工湿地去除氟苯尼考的关键门。总体而言, 垂直流人工湿地可以有效的去除水产养殖尾水中的常规污染物和抗生素, 人工湿地植物能协同微生物缓解抗生素污染对人工湿地净化性能的影响。

关键词: 垂直流人工湿地; 水产养殖尾水; 氟苯尼考; 基质优化; 微生物群落结构; 净化效果

中图分类号: X174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2025)04-042507-11



我国是世界上唯一的水产养殖产量高于捕捞量的主要渔业国家, 养殖产量稳居世界第一, 占世界水产养殖产量的60%左右^[1]。随着集约化水产养殖模式的发展, 水产养殖业广泛使用抗生素治疗或预防水产动物疾病^[2-5], 是我国地表水和沿海水域抗生素污染来源之一^[6]。水产养殖尾水排放制约着产业的可持续发展和农村的生态环境改善。

人工湿地是集中连片池塘养殖区域和工厂化养殖尾水处理的推荐技术, 具有去除水产养殖尾水中有有机物、氮、磷和抗生素的潜力^[7-14]。然而, 研究表明抗生素存在会影响人工湿地中微生物的生物地球化学循环, 降低人工湿地对有机物、氮和磷等的去除效果^[15, 16], 但是也可能在夏季反而提高对硝态氮和总氮的去除率^[14]。抗生素存在对人工湿地去除有机物、氮和磷等常规污染物的影响机制

可能与人工湿地基质选择和植物种植有关。

本研究构建净化抗生素效果较好的垂直流人工湿地小试系统^[15], 以去除抗生素性能较好的沸石/生物炭为基质^[17], 探究抗生素添加对人工湿地处理水产养殖尾水的影响, 及基质优化和植物种植对这种影响的缓解效应, 并结合微生物群落结构变化, 探讨抗生素添加、基质优化和植物种植对净化机理的影响, 拟为水产养殖业推广应用人工湿地技术推进绿色发展提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验装置构建及运行

实验使用沸石(2—4 mm)和生物炭作为湿地基质, 填充高度为25 cm。其中生物炭原料为人工湿地植物芦苇秸秆, 剪成约10 cm左右的小段后洗净

收稿日期: 2024-06-06; 修订日期: 2024-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(U20A2010和32173027)资助 [Supported by the National Natural Science Foundation of China (U20A2010 and 32173027)]

作者简介: 侯天元(2000—), 男, 硕士研究生; 主要从事人工湿地技术研究。E-mail: 13945711788@163.com

通信作者: 武俊梅(1985—), 女, 博士; 主要从事水生生态工程技术及新污染物治理技术研究。E-mail: wujunmei@ihb.ac.cn

烘干, 采用管式炉在氮气气氛、500℃下热解2h制备。植物选用根系发达、耐污性能好、去污能力强的美人蕉(*Canna indica* L.)^[18], 种植密度为36株/m²。

采用长度20 cm、宽度14 cm的透明有机玻璃构建8组尺寸相同的垂直流人工湿地小试装置(图1), 装置总深度设为30 cm, 添加基质后工作体积为3.5 L。所有小试装置都用锡纸包裹, 以防止光线照射基质, 并置于25℃恒温室中, 避免温度对人工湿地小试装置运行效果的影响。根据填充基质、种植植物和添加抗生素将小试装置设置为8种不同处理组。填充沸石作为基质为Z组, 中间层(15 cm)填充沸石和生物炭混合物(体积比为2:1)作为基质为ZB组, 对应种植植物的处理分别为ZP和ZBP组。进水选用水产养殖基地淡水池塘养殖尾水, 各污染物浓度: COD_{Cr}为(152.39±56.65)mg/L、TN为(5.99±1.46)mg/L和TP为(1.25±0.32)mg/L, 其中氮污染物主要存在形态为NO₃⁻-N(3.38±1.15)mg/L。此外, 选用水产养殖中最常用、对各种生物具有健康风险且不能有效自然降解的氟苯尼考作为目标抗生素^[5, 8, 9, 19, 20], 并将进水中额外添加氟苯尼考(500 μg/L)的装置分别命名为ZF、ZBF、ZPF和ZBPF组。小试装置采用间歇流运行, 水力停留时间为3d。

1.2 水质指标的测定

垂直流人工湿地小试装置驯化1个月后, 运行5个月。运行期间每周采集进水和不同处理出水监测常规水质指标。COD_{Cr}、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN和TP分别采用重铬酸盐法、纳氏试剂分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐分光光度法、紫外分光光度法、碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法和钼酸铵分光光度法等标准方法进行测定。

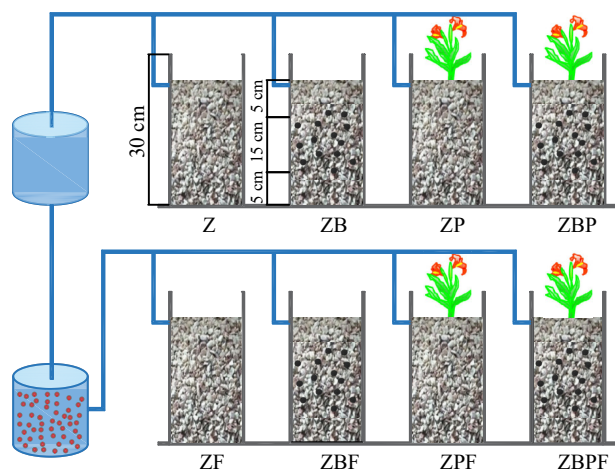


图1 垂直流人工湿地小试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of lab-pilot installations of vertical flow constructed wetlands

运行第3—4月每周采集进水和不同处理出水监测抗生素指标, 采用固相萃取进行预处理, 然后采用超高效液相色谱—三重四级杆质谱联用仪通过外标法测定^[21, 22]。将10 mL水样通过0.7 μm玻璃纤维滤纸进行真空过滤后, 定容至100 mL的容量瓶中, 添加0.05 g Na₄EDTA后用甲酸将水样pH调节至3。首先用12 mL甲醇和12 mL超纯水(分2次)活化Oasis HLB小柱, 其次以5 mL/min的流速加载100 mL稀释后的水样, 然后用10 mL超纯水洗涤小柱并在真空下干燥0.5h, 接着用7 mL的甲醇将目标抗生素洗脱并氮气吹干, 再次加入1 mL有机溶剂(20%甲醇水溶液)涡旋离心2min复溶, 然后通过0.22 μm有机相针式过滤器过滤, 接着装入1.5 mL玻璃样品瓶中, 最后样品保存在-20℃下冰箱中直至仪器分析。目标抗生素在ACQUITY UPLC BEH C18色谱柱上进行分离, 柱温为40℃, 流速为0.25 mL/min。负电离模式的流动相为(A)水和(B)甲醇, 流动相梯度洗脱程序为20%流动相B在4min内升至90%, 然后在0.01min内返回到20% B, 并保持2min。在多反应监测模式下进行目标抗生素的质谱检测, 质谱离子源参数: 毛细管电压为2.50 kV, 脱溶剂温度为350℃, 脱溶剂流量为650 L/h, 氩碰撞气体流量为0.12 mL/min, 离子源温度为150℃。

1.3 微生物群落结构分析

在实验结束后, 采集5—20 cm (中间层)处基质样品, 去除植物根系后混合均匀, 储存在-80℃冰箱中。采用TGuide S96磁珠法土壤基因组DNA提取试剂盒对基质微生物DNA进行提取, 并将提取的DNA冷冻保存(-20℃), 之后采用Illumina Novaseq平台进行高通量测序。

1.4 数据分析

实验数据采用Origin 9.0进行绘图, 采用SPSS 27进行统计分析, 不同处理组对各种污染物去除率的两两比较采用单因素方差分析(LSD或Tamhane's T2方法), 随运行周期的变化采用重复测量设计方差分析, 与进水浓度的相关性采用Spearman或Pearson检验, 抗生素添加、基质优化和种植植物对各种污染物去除率的影响采用配对样本t检验, $P < 0.05$ 。测序结果进行OTU分类, 采用QIIME 2计算微生物群落的Alpha多样性指数。采用CANOCO 5.0对微生物群落与污染物去除率之间的相关性进行冗余分析(RDA)。

2 结果与讨论

2.1 人工湿地对污染物的净化效果及其变化趋势

人工湿地对常规污染物的净化效果及其变化趋势 水产养殖尾水中常规污染物浓度波动较

大, COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN和TP进水浓度分别为62.54—252.57、0.17—1.70、0.02—0.43、1.16—5.03、3.97—8.79和0.60—1.75 mg/L (图2), 高于水产养殖场河道浓度, 与淡水养殖尾水浓度基本一致, 低于海水养殖尾水浓度^[7-9, 14](表1)。其中水产养殖尾水中TN以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和有机氮为主, 分别平均占56.38%和31.67%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度较低, 平均浓度分别为0.60和0.10 mg/L(图3)。

垂直流人工湿地小试装置出水中常规污染物的浓度波动相对较小, COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN和TP出水平均浓度分别为35.34—65.09、0.31—0.40、0.01—0.03、0.32—1.38、0.62—2.16和0.16—0.52 mg/L, 表明人工湿地可以有效处理水产养殖尾水^[7, 12, 13]。其中人工湿地小试装置出水中的TN以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主, 分别平均占51.78%—63.95%和16.41%—46.38%, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和有机氮浓度较低, 平均浓度分别为0.01—0.03和0—0.46 mg/L, 水产养殖尾水中的有机氮经过人工湿地处理后大部分都转化成了无机氮, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除是TN去除的关键, 与之前的研究结果基本一致^[8]。

人工湿地中微生物降解是去除 COD_{Cr} 的主要

途径^[23]。垂直流人工湿地小试装置对 COD_{Cr} 的去除率在54.28%—76.41%(图4), 其中ZP和ZBP组对 COD_{Cr} 的净化效果较好, 平均去除率分别为76.27%和76.41%, 显著高于ZPF (55.88%)和ZBPF (54.28%)组, 表明添加500 $\mu\text{g/L}$ 的氟苯尼考显著降低了垂直流人工湿地对有机物的去除率。已有研究表明氟苯尼考显著降低了生物反应器对COD的去除率, 可能是因为一定浓度的氟苯尼考抑制了微生物活性^[24, 25]。

人工湿地主要通过基质吸附, 硝化、反硝化等微生物过程去除氮^[23]。垂直流人工湿地小试装置对TN的去除率在61.60%—89.18%(图4), 其中ZP和ZBP组对TN的净化效果较好, 平均去除率分别为89.18%和84.72%。种植植物处理组对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和TN的平均去除率(42.02%—47.25%、84.17%—97.54%、73.34%—89.34%和76.34%—89.18%)高于没有种植植物的处理组(29.67%—37.51%、61.48%—76.92%、54.66%—74.10%和61.60%—78.33%), 表明种植植物有利于氮的去除, 可能是因为植物根系不仅可以直接吸收氮, 还可以为微生物提供附着位点, 另外根际微观

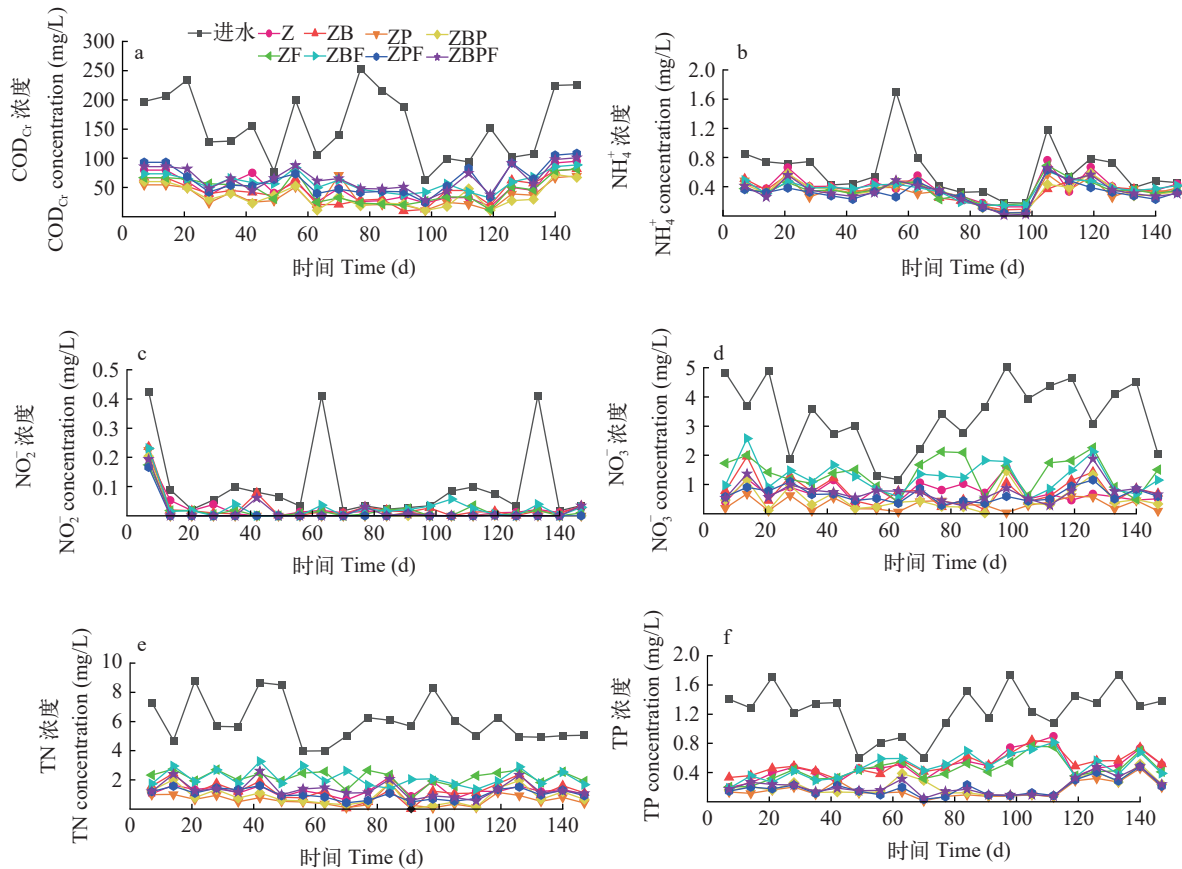


图2 进水和不同处理出水污染物浓度的变化趋势

Fig. 2 Variation trend of pollutant concentration in influent and effluent of different treatments

表1 人工湿地对水产养殖尾水中常规污染物和抗生素净化效果比较

Tab. 1 Comparison of the purification effect of conventional pollutants and antibiotics in aquaculture tailwater in constructed wetlands

人工湿地设计参数 Design parameter of constructed wetland	水质指标 Water quality indicator	进水浓度 Influent concentration	去除率 Removal rate	参考文献 Reference
流态: 垂直流	COD	190—280 mg/L	11%—61%	[7]
基质: 沙:沉积物为2:1	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	166—252 mg/L	>61%—94%	
植物: 芦苇	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	86—415 mg/L	>98%—99%	
进水: 海水养殖尾水	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	453—801 mg/L	>86%	
水力停留时间: 7d	TP	11—26 mg/L	>85%	
	恩诺沙星	100 $\mu\text{g/L}$	>99%	
	土霉素	100 $\mu\text{g/L}$	>99%	
流态: 水平流	COD	(49±17) mg/L	39%/40%	[8]
基质: 碎石:沸石为3:1	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	(1.02±0.30) mg/L	71%/73%	
植物: 黄菖蒲或芦苇	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	(0.05±0.02) mg/L	86%	
进水: 水产养殖场河道	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	(1.49±0.23) mg/L	4%—60%/—46%—-3%	
水力停留时间: 1d/2d/3d/4d	TN	(2.79±0.41) mg/L	49%/24%	
	TP	(0.19±0.11) mg/L	73%	
	恩诺沙星	(67±51) ng/L	—	
	磺胺甲噁唑	(85±36) ng/L	8%—48%/1%—60%	[9]
	氟苯尼考	(613±205) ng/L	—	
流态: 水平流或复合垂直流	COD	61 mg/L	—	
基质: 碎石:沸石为3:1	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	1.26 mg/L	>60%	
植物: 芦苇	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	0.10 mg/L	>95% (>3d)	
进水: 水产养殖场河道	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	0.80 mg/L	>75% (4d)	
水力停留时间: 1d/2d/3d/4d	TN	3.13 mg/L	53%/58% (3d)	
	TP	0.25 mg/L	—	[10]
	恩诺沙星	75 ng/L	—	
	磺胺甲噁唑	98 ng/L	4%—59%/3%—55%	
	氟苯尼考	556 ng/L	—	
流态: 垂直流	阿奇霉素、克拉霉素、红霉素	100 ng/L	>87%	
基质: 沉积物:沙为1:2	头孢氨苄、头孢噻吩、克林霉素、 恩诺沙星、氧氟沙星、甲氧苄啶	100 ng/L	100%	
植物: 芦苇				
进水: 水产养殖尾水				[11]
水力停留时间: 7d				
流态: 水平流	COD	(66.60±6.44) mg/L	—	
基质: 碎石:沸石为3:1	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	(2.35±0.56) mg/L	61%—92%	
植物: 黄菖蒲或芦苇	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	(0.13±0.03) mg/L	—	
进水: 水产养殖尾水	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	(0.51±0.01) mg/L	—	
水力停留时间: 3d	TN	(3.60±1.31) mg/L	73%—91%	
	TP	(0.23±0.05) mg/L	—	[12]
	恩诺沙星	26—67 ng/L	76%—81%	
	磺胺甲噁唑	64—211 ng/L	54%—69%	
流态: 垂直流	COD	100 mg/L	100%	
基质: 沸石	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	8 mg/L	34%—100%	
植物: 盐地碱蓬	TIN	20 mg/L	68%—97%	
进水: 模拟海水养殖尾水	磺胺甲噁唑	100 $\mu\text{g/L}$	30%—57%	
水力停留时间: 1d				[13]
流态: 垂直流	COD	(326±22) mg/L	69%—76%	

续表 1

人工湿地设计参数 Design parameter of constructed wetland	水质指标 Water quality indicator	进水浓度 Influent concentration	去除率 Removal rate	参考文献 Reference
基质: 砂/砾石/沸石	NH ₄ ⁺ -N	(0.70±0.16) mg/L	-175%—54%	
植物: 芦苇/美人蕉/黄菖蒲	TN	(10.00±1.10) mg/L	4%—40%	
进水: 模拟水产养殖尾水	TP	(1.17±0.11) mg/L	52%—85%	
水力停留时间: 1d/2d/3d	甲氧苄啶	(6.41±0.68) mg/L	89%±3%	
	磺胺甲噁唑	(6.61±0.51) mg/L	61%±7%	
	磺胺甲氧嘧啶	(5.74±0.17) mg/L	20%±8%	
	磺胺二甲嘧啶	(3.33±0.28) mg/L	20%±9%	
	磺胺嘧啶	(15.50±0.30) mg/L	12%±13%	
流态: 垂直流	氟苯尼考	238.78—257.5 μg/L	12%—67%	[14]
基质: 沸石或沸石和 生物炭	土霉素	237—250 μg/L	>85%	
植物: 没有或海马齿	氧氟沙星	255—309 μg/L	>85%	
进水: 淡水养殖尾水	磺胺甲噁唑	250—271 μg/L	8%—67%	
水力停留时间: 3d				

注: —表示无相关数据
Note: — means no relevant date

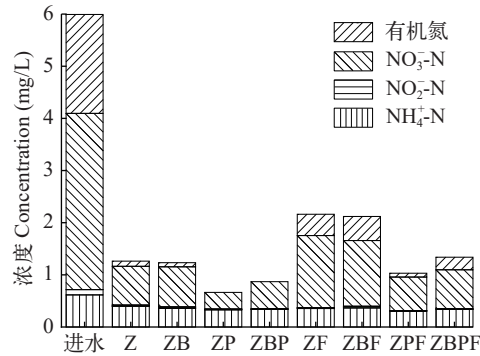


图 3 进水和不同处理出水氮的平均组成

Fig. 3 Average composition of nitrogen in the influent and effluent of different treatments

氧化还原时空异质性通过刺激硝化和反硝化之间的耦合促进氮的去除^[8, 26]。添加抗生素的人工湿地小试系统中NO₃⁻-N和TN的去除率分别降低了9.23%—19.44%和7.24%—16.40%，表明500 μg/L的氟苯尼考对人工湿地去除氮有负面影响。ZF和ZBF组对TN的平均去除率显著低于Z和ZB组，而ZPF和ZBPF组对TN的平均去除率分别与ZP和ZBP组没有显著性差异，表明种植植物可能缓解添加抗生素对人工湿地脱氮能力的负面影响。Tong等^[27]研究表明种植植物的人工湿地系统较未种植植物的系统能够适应氧氟沙星的存在，脱氮能力、微生物群落结构和氮循环功能基因处于相对稳定的状态。

污水中的磷可以通过人工湿地基质吸附、沉淀，植物吸收和微生物同化等途径去除，其中基质吸附被认为是主要的机制^[23]。垂直流人工湿地小

试装置对TP的去除率在55.47%—87.00%(图 4)，其中种植植物处理组对TP的平均去除率(81.98%—87.00%)显著高于没有种植植物处理组(55.47%—61.30%)，可能是因为植物可以通过根系从污水中吸收磷合成有机物促进自身的生长和繁殖。添加氟苯尼考对人工湿地除磷没有显著性影响，一方面可能是因为人工湿地主要通过基质吸附去除磷，另一方面可能是因为抗生素对生物除磷性能的影响具有浓度依赖性，研究表明低浓度(0.1 mg/L)氟苯尼考对生物反应器除磷性能没有显著影响，高浓度(2 mg/L)具有抑制作用^[28, 29]。

总体而言，ZP和ZBP组对水产养殖尾水中有机物、氮和磷的净化效果均较好且没有显著性差异。在抗生素添加处理组中，ZF组对COD_{Cr}的净化效果较好，显著高于其他处理组，ZPF和ZBPF组对氮和磷的净化效果较好，高于其他处理组。

人工湿地对抗生素的净化效果及其变化趋势

添加抗生素的处理组中氟苯尼考的出水浓度和去除率如图 5所示。ZF、ZBF、ZPF和ZBPF组对氟苯尼考的去除率均有显著性差异，其中ZPF组的平均去除率(58.57%)较高，其次是ZBPF组(37.97%)和ZF组(26.70%)，ZBF组(14.99%)较低。氟苯尼考是氯霉素类抗生素，含有氟、氯多个卤代基团和苯环结构，难以有效水解和生物降解^[30]。研究表明人工湿地对氟苯尼考的去除效率低于恩诺沙星、氧氟沙星、土霉素等^[8, 9, 14]。种植植物显著提高了人工湿地小试系统对氟苯尼考的去除率，与其他研究结果一致^[14]，这可能是因为植物一方面可以直接吸

收转化抗生素, 另一方面可以通过提供微生物生境以及通过径向氧损失和根系分泌物刺激微生物活性来间接强化抗生素的去除^[31, 32]。添加生物炭对人工湿地去除氟苯尼考具有负面影响, 与其他研究结果不一致^[14], 可能与生物炭的粒径较大有关。

人工湿地净化效果的影响因素 重复测量设计方差分析表明垂直流人工湿地小试装置不同处理对有机物、氮和磷污染物的去除率随运行时间呈显著性差异, 而对氟苯尼考的去除率随运行

间的变化不显著, 这可能是因为供试尾水来源于实际水产养殖基地, 进水中常规污染物浓度波动较大, 而抗生素是人为添加, 进水浓度波动较小。通过相关性分析可以看出, 抗生素添加处理组对 COD_{Cr} 、 NO_3^- -N和TN的去除率与进水浓度显著相关, 表明抗生素添加降低了垂直流人工湿地对有机物和氮污染物的抗冲击负荷能力。没有种植植物处理组对 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N和TP的去除率与进水浓度显著相关, 表明种植植物提高了垂直流人工湿地对氮和

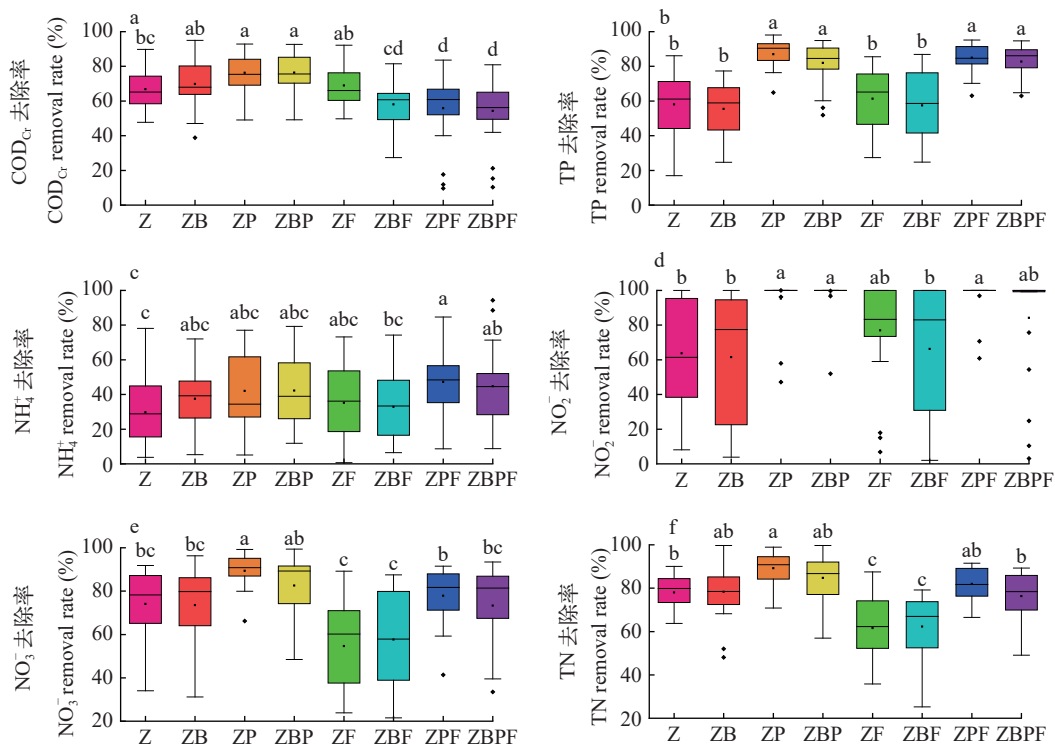


图4 不同处理对污染物的去除率

Fig. 4 Removal rate of pollutant by different treatments

字母不同表示不同处理组之间存在显著性差异($P < 0.05$); 下同

Values with the different letters indicate significant difference in different treatments ($P < 0.05$); the same applies below

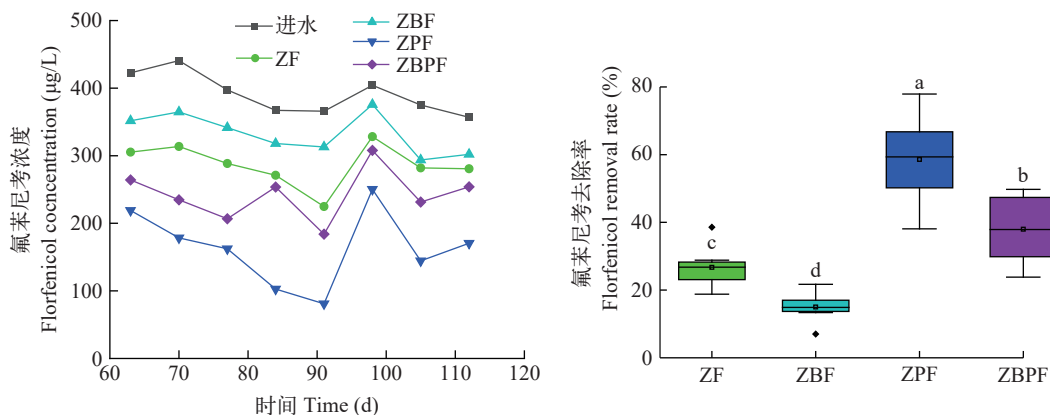


图5 进水和不同处理出水抗生素浓度的变化趋势及其去除率

Fig. 5 Variation trend of antibiotics concentration in influent and effluent of different treatments as well as its removal rate

磷污染物的抗冲击负荷能力。

配对样本 t 检验结合单因素方差分析结果表明, 抗生素添加显著降低了垂直流人工湿地对 COD_{Cr} 的净化效果, 以及没有种植植物处理组对TN的净化效果。Bôto等^[7]发现添加恩诺沙星和土霉素(每种抗生素100 $\mu\text{g/L}$)对人工湿地处理水产养殖尾水中的有机物、营养物质和重金属没有影响。Ohore等^[33, 34]的研究表明添加环丙沙星或四环素(50或4000 $\mu\text{g/L}$)抑制了人工湿地对有机物、氮和磷的净化性能。岳琛等^[14]发现添加氟苯尼考、土霉素、氧氟沙星和磺胺甲噁唑(每种抗生素250 $\mu\text{g/L}$)降低了人工湿地对水产养殖尾水中氮和磷的去除率, 然而夏季提高了对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和TN的去除率。已有研究表明添加抗生素对人工湿地常规污染物净化性能的影响可能存在低浓度促进和高浓度抑制的两面性, 其浓度阈值可能与抗生素种类和人工湿地设计参数有关。Xu等^[35]研究表明人工湿地中微生物对磺胺甲噁唑和氧氟沙星的敏感性高于植物, 拐点分别为每种抗生素500和1000 $\mu\text{g/L}$ 。另外, 人工湿地对不同常规污染物的去除途径可能因为污染物浓度和人工湿地设计参数存在差异, 在中等浓度阈值范围内, 添加抗生素对人工湿地不同常规污染物净化性能的影响可能存在复杂性。生物炭添加对垂直流人工湿地去除有机物、氮和磷污染物没有显著影响, 然而降低了对氟苯尼考的净化效果, 可能原因包括: (1)沸石本身已经具有良好的脱氮和去除抗生素性能^[17, 36, 37]; (2)芦苇生物炭粒径较沸石大, 表面吸附性能降低^[14]; (3)水产养殖尾水碳氮比较高, 添加生物炭通过补充碳源促进抗生素的微生物共代谢的贡献较小。建议在工程实际应用中, 添加粒径较小的生物炭作为人工湿地基质强化对污染物的去除率。且填充在中间层以避免人工湿地堵塞或生物炭悬浮^[38]。种植植物显著提高了垂直流人工湿地对有机物、氮、磷和抗生素污染物的净化效果, 缓解了添加抗生素对人工湿地去除常规污

染物能力的负面影响。

2.2 不同处理人工湿地微生物群落结构及其与净化效果相关性

不同处理人工湿地微生物群落结构 人工湿地微生物在去除污染物过程中发挥了重要作用。小试系统运行150d后共检测出1942个OTUs, 鉴定出34个微生物门和523个属。采用Alpha多样性来评估微生物群落的丰富度和多样性(表2), 结果表明添加抗生素显著降低了种植植物处理组微生物的丰富度(ACE和Chao 1指数), 种植植物显著提高了添加生物炭处理组微生物的丰富度和多样性(Simpson和Shannon指数), 这与之前的研究结果一致^[27, 32–34], 也与人工湿地小试系统对污染物的净化性能基本一致。添加生物炭提高了人工湿地微生物的丰富度和多样性, 这与Deng等^[39]的研究结果一致。

人工湿地小试系统微生物在门和属水平上前10的优势种相对丰度如图6所示, 变形菌门(*Proteobacteria*)相对丰度较高(43.19%—65.32%), 添加抗生素和种植植物都提高了变形菌门的相对丰度。变形菌门是人工湿地系统中的优势微生物^[9, 11, 12, 35, 40], 包括与全球碳、氮和硫循环相关的非常高水平的细菌代谢多样性^[41], 可以在抗生素污染的人工湿地系统中具有耐药性且持续存在^[16]。Ohore等^[33, 34]研

表2 不同处理微生物丰富度和多样性

处理组 Treatment	ACE	Chao 1	Simpson	Shannon
Z	1601.44 ^c	1635.63 ^{bc}	0.9877 ^b	8.43 ^d
ZB	1660.31 ^{bc}	1682.40 ^b	0.9958 ^a	9.05 ^a
ZP	1589.85 ^c	1617.63 ^c	0.9785 ^c	8.15 ^c
ZBP	1739.94 ^a	1758.86 ^a	0.9891 ^b	8.70 ^c
ZF	1621.63 ^{bc}	1635.14 ^{bc}	0.9861 ^b	8.43 ^d
ZBF	1604.46 ^c	1630.29 ^{bc}	0.9928 ^{ab}	8.71 ^c
ZPF	1483.38 ^d	1506.54 ^d	0.9558 ^d	7.68 ^f
ZBPF	1670.96 ^b	1685.91 ^b	0.9946 ^a	8.94 ^b

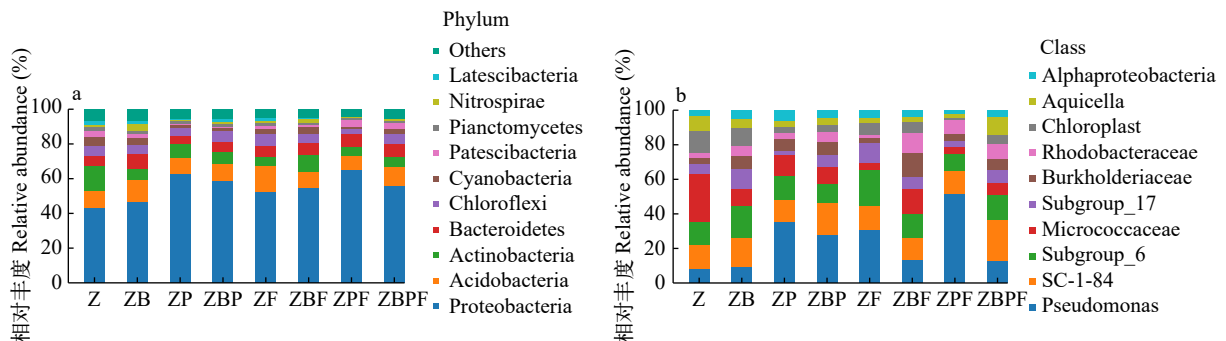


图6 微生物门(a)和属(b)水平的分类归属

Fig. 6 Taxonomic affiliation of dominant bacterial diversity at phylum (a) and class (b)

究也表明环丙沙星和四环素刺激了变形菌门等的抗性机制, 导致其相对丰度增加。酸杆菌门(*Acidobacteria*)、放线菌门(*Actinobacteria*)、拟杆菌门(*Bacteroidetes*)和绿弯菌门(*Chloroflexi*)相对丰度次之, 分别在8.19%—15.46%、4.74%—13.99%、4.79%—8.14%和3.26%—6.93%, 广泛存在于处理水产养殖尾水及其他抗生素污染的人工湿地系统中^[9, 11, 12, 35]。研究表明所有培养的酸杆菌都是异养型, 具有较高的碳水化合物利用能力^[42]。添加抗生素处理组中ZF组对有机物的净化效果较好, 可能与酸杆菌相对丰度较高有关。添加抗生素处理组中ZPF和ZBPF组髌骨菌门(*Patescibacteria*)相对丰度高于ZF和ZBF组, 与氟苯尼考去除率基本一致, 表明植物协同微生物强化了人工湿地对抗生素的去除。研究表明植物对抗生素的直接吸收转化对人工湿地去除抗生素的贡献较小, 主要通过改善径向氧损失和刺激根系分泌物进而促进根际微生物活动来间接增强抗生素的去除(占70%以上), 因此, 构建人工湿地去除抗生素时优先考虑选用具有发达根系的挺水植物^[32], 然而, 全规模人工湿地中不同种类挺水植物对不同理化性质抗生素的吸收和转运还有待于进一步研究。

属水平的优势种假单胞菌属(*Pseudomonas*)、伯克氏菌属(*Burkholderiaceae*)、红杆菌属(*Rhodobacteraceae*)、*Aquicella*和*Alphaproteobacteria*属于变形菌门。其中种植植物和添加抗生素提高了假单胞菌属和红杆菌属的相对丰度, 添加生物炭降低了假单胞菌属的相对丰度, 以及提高了红杆菌属的相对丰度。假单胞菌属对抗生素具有较高的耐药性^[27, 35]。红杆菌属可能具有一定的抗生素耐药性。*Subgroup_6*和*Subgroup_17*属于酸杆菌门。微球菌属(*Micrococcaceae*)属于放线菌门, 添加抗生素降低了其相

对丰度, 其可能对抗生素敏感性较高。

不同处理人工湿地微生物群落结构与净化效果相关性 将相对丰度大于1%的10个门及不同处理对污染物的去除性能进行冗余分析, 以研究微生物群落与净化效果之间的关系(图7)。COD_{Cr}的去除率与多种优势门呈正相关, 表明人工湿地中大部分微生物都参与了有机物的降解。氮的去除率与变形菌门相对丰度的相关性较强, 表明变形菌门是人工湿地系统中氮转化的主要参与者^[37, 43]。氟苯尼考的去除率与髌骨菌门相对丰度高度相关, 表明髌骨菌门可能是人工湿地去除氟苯尼考的关键门。氟苯尼考的去除率与变形菌门和拟杆菌门的相对丰度呈正相关。*Shan*等^[44]研究也表明变形菌门和拟杆菌门可能在喹诺酮类、磺胺类和大环内酯类抗生素去除中起着重要作用。因此, 人工湿地基质的类型、植物的种植及抗生素的添加对微生物群落结构有显著影响, 这在污染物去除过程中起到了关键作用。

3 结论

(1)沸石美人蕉垂直流人工湿地对水产养殖尾水中COD_{Cr}、TN和TP的去除率可达76.27%、89.18%和87.00%, 添加氟苯尼考后为55.88%、81.94%和84.96%, 对氟苯尼考的去除率为58.57%。表明垂直流人工湿地可以有效的去除水产养殖尾水中常规污染物和抗生素。(2)氟苯尼考的添加降低了垂直流人工湿地对有机物和氮污染物的去除能力, 种植植物可以提高垂直流人工湿地对氮、磷和抗生素污染物的净化性能, 并且缓解抗生素对人工湿地净化效果的负面影响。(3)人工湿地植物可以提高系统中微生物的丰富度和多样性, 并且有利于与硝化、反硝化、分解复杂有机物和抗生素的微生物

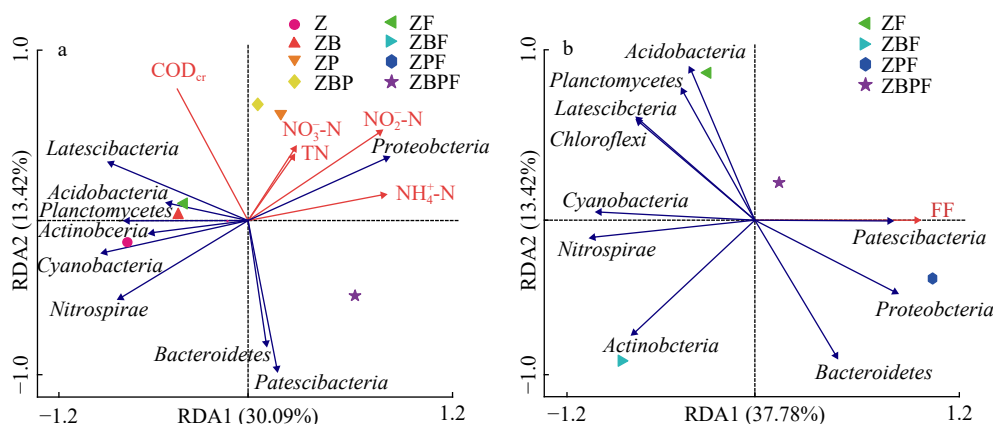


图7 微生物群落、不同处理及常规污染物(a)和抗生素(b)去除率之间的冗余分析

Fig. 7 Redundancy analysis (RDA) among bacterial communities, different treatments, and removal rate of conventional pollutants (a) and antibiotics (b)

生长繁殖。颤骨菌门、变形菌门和拟杆菌门可能在氟苯尼考的去中起着重要作用。

(作者声明本文符合出版伦理要求)

参考文献:

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations. The State of World Fisheries and Aquaculture 2022, Towards Blue Transformation [R]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2022: 5-46.
- [2] Cabello F C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment [J]. *Environmental Microbiology*, 2006, **8**(7): 1137-1144.
- [3] Liu X, Steele J C, Meng X Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2017(223): 161-169.
- [4] Mo W Y, Chen Z, Leung H M, *et al.* Application of veterinary antibiotics in China's aquaculture industry and their potential human health risks [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(10): 8978-8989.
- [5] Lulijwa R, Rupia E J, Alfaro A C. Antibiotic use in aquaculture, policies and regulation, health and environmental risks: a review of the top 15 major producers [J]. *Reviews in Aquaculture*, 2020, **12**(2): 640-663.
- [6] Lyu J, Yang L, Zhang L, *et al.* Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2020(266): 115147.
- [7] Bôto M, Almeida C, Mucha A. Potential of constructed wetlands for removal of antibiotics from saline aquaculture effluents [J]. *Water*, 2016, **8**(10): 465.
- [8] Huang X F, Wang S, Chen G X, *et al.* Typical pollutants removal efficiency from aquaculture wastewater by using constructed wetlands [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(1): 12-20. [黄翔峰, 王坤, 陈国鑫, 等. 人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 [J]. 环境工程学报, 2016, **10**(1): 12-20.]
- [9] Liu J, Yi N K, Xiong Y J, *et al.* Effect of constructed wetland configuration on the removal of nitrogen pollutants and antibiotics in aquaculture wastewater [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3430-3437. [刘佳, 易乃康, 熊永娇, 等. 人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 [J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3430-3437.]
- [10] Gorito A M, Ribeiro A R, Gomes C R, *et al.* Constructed wetland microcosms for the removal of organic micropollutants from freshwater aquaculture effluents [J]. *Science of the Total Environment*, 2018(644): 1171-1180.
- [11] Huang X F, Ye G Y, Yi N K, *et al.* Effect of plant physiological characteristics on the removal of conventional and emerging pollutants from aquaculture wastewater by constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2019(135): 45-53.
- [12] Chen J, Gao M, Zhao Y, *et al.* Nitrogen and sulfamethoxazole removal in a partially saturated vertical flow constructed wetland treating synthetic mariculture wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2022(358): 127401.
- [13] Deng Y Y, Zou M Y, Liu W, *et al.* Antibiotic removal and microbial response mechanism in constructed wetlands treating aquaculture wastewater containing veterinary drugs [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023(394): 136271.
- [14] Yue C, Ou H, Zhang X T, *et al.* Analysis of influence factors on antibiotics and nutrients removal from aquaculture wastewater by vertical flow constructed wetlands [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, **17**(4): 1243-1251. [岳琛, 欧欢, 张雪婷, 等. 垂直潜流人工湿地对水产养殖尾水中抗生素和氮磷的去除及其影响因素 [J]. 环境工程学报, 2023, **17**(4): 1243-1251.]
- [15] Liu X, Guo X, Liu Y, *et al.* A review on removing antibiotics and antibiotic resistance genes from wastewater by constructed wetlands: Performance and microbial response [J]. *Environmental Pollution*, 2019(254): 112996.
- [16] Ohore O E, Qin Z, Sanganyado E, *et al.* Ecological impact of antibiotics on bioremediation performance of constructed wetlands: Microbial and plant dynamics, and potential antibiotic resistance genes hotspots [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022(424): 127495.
- [17] Cui E, Zhou Z, Gao F, *et al.* Roles of substrates in removing antibiotics and antibiotic resistance genes in constructed wetlands: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2023(859): 160257.
- [18] Zhou P C, Liu X Q, Kang X S, *et al.* Removal effects of four aquatic plants on veterinary antibiotics [J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2019, **40**(6): 67-73. [周品成, 刘希强, 康兴生, 等. 4种水生植物对兽用抗生素去除效果比较 [J]. 华南农业大学学报, 2019, **40**(6): 67-73.]
- [19] Lin J, Zhang K, Jiang L, *et al.* Removal of chloramphenicol antibiotics in natural and engineered water systems: Review of reaction mechanisms and product toxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2022(850): 158059.
- [20] Guo X, Chen H, Tong Y, *et al.* A review on the antibiotic florfenicol: Occurrence, environmental fate, effects, and health risks [J]. *Environmental Research*, 2024(244): 117934.
- [21] He P, Wu J, Peng J, *et al.* Pharmaceuticals in drinking water sources and tap water in a city in the middle reaches of the Yangtze River: occurrence, spatiotemporal distribution, and risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(2): 2365-2374.

- [22] Wu J M, Wei L, Peng J Q, *et al.* Spatiotemporal distribution and risk assessment of pharmaceuticals in typical drinking water sources in the middle reaches of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 2996-3004. [武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 等. 长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价 [J]. 环境科学, 2022, **43**(6): 2996-3004.]
- [23] Saeed T, Sun G. A comprehensive review on nutrients and organics removal from different wastewaters employing subsurface flow constructed wetlands [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, **47**(4): 203-288.
- [24] Londoño Y A, Rodríguez D C, Peñuela G. The operation of two EGSB reactors under the application of different loads of oxytetracycline and florfenicol [J]. *Water Science and Technology*, 2012, **66**(12): 2578-2585.
- [25] Wu X, Wu H, Mao L, *et al.* Influence of florfenicol on the treatment effect of intermittent aeration dynamic membrane bioreactors, and its enhanced removal process investigation [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, **227**(11): 418.
- [26] Nyer S C, Volkenborn N, Aller R C, *et al.* Nitrogen transformations in constructed wetlands: a closer look at plant-soil interactions using chemical imaging [J]. *Science of the Total Environment*, 2022(816): 151560.
- [27] Tong X, Wang X, He X, *et al.* Effects of ofloxacin on nitrogen removal and microbial community structure in constructed wetland [J]. *Science of the Total Environment*, 2019(656): 503-511.
- [28] Yuan Q, Zhang H, Qin C, *et al.* Impact of emerging pollutant florfenicol on enhanced biological phosphorus removal process: Focus on reactor performance and related mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2023(859): 160316.
- [29] Zhao J W, Yuan Q J, Qin C Z, *et al.* Behavior and mechanism analysis of florfenicol Influence on biological phosphorus removal performance [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, **43**(5): 116-124. [赵建伟, 袁庆江, 秦丞志, 等. 氟苯尼考降低生物除磷性能的影响行为及机制解析 [J]. 环境科学学报, 2023, **43**(5): 116-124.]
- [30] Jiang H F, Li K, Shi W Z, *et al.* Effects of common fishery drugs and water pH on nitrification performance and microbial community structure of biochar filler system [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2022, **46**(9): 1656-1668. [江昊飞, 李慷, 石文智, 等. 常用渔药及水体 pH 对生物炭填料系统硝化作用和微生物群落结构的影响 [J]. 水产学报, 2022, **46**(9): 1656-1668.]
- [31] Carvalho P N, Basto M C P, Almeida C M R, *et al.* A review of plant-pharmaceutical interactions: from uptake and effects in crop plants to phytoremediation in constructed wetlands [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, **21**(20): 11729-11763.
- [32] Hu X, Xie H, Zhuang L, *et al.* A review on the role of plant in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) removal in constructed wetlands [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021(780): 146637.
- [33] Ohore O E, Zhang S, Guo S, *et al.* Ciprofloxacin increased abundance of antibiotic resistance genes and shaped microbial community in epiphytic biofilm on *Vallisneria spiralis* in mesocosmic wetland [J]. *Biore-source Technology*, 2021(323): 124574.
- [34] Ohore O E, Zhang S, Guo S, *et al.* The fate of tetracycline in vegetated mesocosmic wetlands and its impact on the water quality and epiphytic microbes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021(417): 126148.
- [35] Xu J, Liu X, Lv Y, *et al.* Response of *Cyperus involucrat* to sulfamethoxazole and ofloxacin-contaminated environments: Growth physiology, transportation, and microbial community [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020(206): 111332.
- [36] Wang H, Xu J, Sheng L. Purification mechanism of sewage from constructed wetlands with zeolite substrates: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020(258): 120760.
- [37] Yang D J, Liu X, Li B H, *et al.* Removal of ciprofloxacin from tail water by constructed wetlands with different substrates [J]. *Yangtze River*, 2023, **54**(12): 58-64. [杨大杰, 刘翔, 李炳华, 等. 不同基质人工湿地去除尾水中环丙沙星性能研究 [J]. 人民长江, 2023, **54**(12): 58-64.]
- [38] El Barkaoui S, Mandi L, Aziz F, *et al.* A critical review on using biochar as constructed wetland substrate: Characteristics, feedstock, design and pollutants removal mechanisms [J]. *Ecological Engineering*, 2023(190): 106927.
- [39] Deng C, Huang L, Liang Y, *et al.* Response of microbes to biochar strengthen nitrogen removal in subsurface flow constructed wetlands: Microbial community structure and metabolite characteristics [J]. *Science of the Total Environment*, 2019(694): 133687.
- [40] Ansola G, Arroyo P, Sáenz de Miera L E. Characterisation of the soil bacterial community structure and composition of natural and constructed wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 2014(473): 63-71.
- [41] Kersters K, De Vos P, Gillis M, *et al.* Introduction to the Proteobacteria [M]. The Prokaryotes. New York: Springer New York, 2006: 3-37.
- [42] Kielak A M, Barreto C C, Kowalchuk G A, *et al.* The ecology of *acidobacteria*: moving beyond genes and genomes [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016(7): 744.
- [43] Guo F, Zhang J, Yang X, *et al.* Impact of biochar on

greenhouse gas emissions from constructed wetlands under various influent chemical oxygen demand to nitrogen ratios [J]. *Bioresource Technology*, 2020(303): 122908.

[44] Shan A, Wang W, Kang K J, *et al.* The removal of antibiotics in relation to a microbial community in an integrated constructed wetland for tail water decontamination [J]. *Wetlands*, 2020, **40**(5): 993-1004.

ANTIBIOTICS ON THE PURIFICATION OF AQUACULTURE TAILWATER AND MITIGATION PATHWAYS IN CONSTRUCTED WETLANDS

HOU Tian-Yuan^{1,2}, TANG Dong-Mei^{2,3}, ZHANG Li-Ping², ZHOU Qiao-Hong², WU Zhen-Bin^{1,2} and WU Jun-Mei²

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Key Laboratory of Lake and Watershed Science for Water Security, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Eight pilot-scale vertical flow constructed wetlands (VFCWs) with different treatments were constructed to purify aquaculture tailwater. The study aimed to assess the effects of adding the antibiotics florfenicol on the removal of organic matter, nitrogen, and phosphorus, as well as to explore mitigation strategies through substrate optimization and planting. The results showed that the removal rates of COD_{Cr}, TN, and TP ranged from 54.28% to 76.41%, 61.60% to 89.18%, and 55.47% to 87.00%, and the presence of antibiotics decreased the removal rates of COD_{Cr}, NO₃⁻-N, and TN by 11.72% to 22.21%, 9.23% to 19.44%, and 7.24% to 16.40%, respectively. IVCWs with plant exhibited higher nitrogen and phosphorus removal efficiencies compared to those without plant. Notably, planting significantly enhanced the removal rate of florfenicol by 22.98% to 31.87%. While the addition of biochar did not significant effect the removal of conventional pollutants, it decreased the removal rate of florfenicol. Antibiotic addition, biochar addition, and planting had significant effects on microbial community structure. *Proteobacteria* was the most dominant bacterial phylum in VFCWs, playing a crucial role in nitrogen and antibiotic removal. The relative abundance of *Patescibacteria* was higher in IVCWs with florfenicol addition and planting than others, which was significantly and positively correlated with florfenicol removal, and might be the key phylum for the removal of florfenicol. Overall, VFCWs could effectively remove conventional pollutants and antibiotics from aquaculture tailwater, and plants could synergize with microorganisms to mitigate negative effects of antibiotic on the pollutants removal capacity of VFCWs.

Key words: Vertical flow constructed wetland; Aquaculture tailwater; Florfenicol; Substrate optimization; Microbial community structure; Purification effect