

渔业养殖环境中抗生素残留检测与控制技术 研究进展

李兆新^{1,2*}, 董晓^{1,3}, 孙晓杰^{1,2}, 彭吉星^{1,2}, 邢丽红^{1,2}, 郭萌萌^{1,2},
潘明轩^{1,3}, 吴蒙蒙⁴

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071; 2. 农业部水产品质量安全风险评估实验室(青岛), 青岛 266071; 3. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 4. 山东省淡水渔业研究院, 济南 250013)

摘要: 养殖环境是渔业发展的重要基础, 但由于养殖模式的改变和养殖环境的恶化, 水生动物疾病频发。抗生素被应用于水产养殖的各个环节, 可促进生物体的生长和预防、治疗疾病。水产养殖是水环境中抗生素的污染源之一, 环境中抗生素污染受到广泛关注。养殖环境中的抗生素检测及控制技术对水产品的质量安全以及渔业生态建设意义重大。本文主要从水产养殖过程中抗生素使用状况和残留水平、水环境中抗生素的检测技术及消除技术3个方面进行阐述。2013年我国抗生素使用总量达16.2万吨, 水产养殖中用得最多、最广的抗生素包括大环内酯类、 β -酰胺类、磺胺类、四环素类以及喹诺酮类5大类。近年地表水中抗生素的检出率较高, 而水产养殖业被认为是重要来源之一。结合固相萃取法(solid phase extraction, SPE)的色谱和质谱分析技术广泛应用于水环境中抗生素的检测, 这些方法对水中同一类多种抗生素和不同类多种抗生素的检测均十分有效。水环境中抗生素的消除技术主要包括物理消除法、光降解法、化学消除法、生物消除法等。本文旨在为渔业养殖水环境中抗生素监测与治理提供参考。

关键词: 水产养殖环境; 抗生素残留; 检测技术; 控制技术

Advances in the detection and control of antibiotic residues in aquaculture environments

LI Zhao-Xin^{1,2*}, DONG Xiao^{1,3}, SUN Xiao-Jie^{1,2}, PENG Ji-Xing^{1,2}, XING Li-Hong^{1,2},
GUO Meng-Meng, PAN Ming-Xuan^{1,2,3}, WU Meng-Meng⁴

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Aquatic Products (Qingdao), Ministry of Agriculture, Qingdao 266071, China; 3. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 4. Freshwater Fishery Research Institute of Shandong Province, Jinan 250013, China)

ABSTRACT: Aquaculture environment is an important basis for the development of fisheries, but because of changes in farming patterns and the deterioration of the breeding environment, the aquatic animal diseases occur

基金项目: 中国水产科学研究院基本科研业务项目(2016HY-ZD1204), 中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务项目(20603022016014)和山东省农业重大应用技术创新项目(SF1405303301)

Fund: Supported by Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (2016HY-ZD1204), Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences (20603022016014) and Major Agricultural Application Technology Innovation Project of Shandong Province (SF1405303301)

***通讯作者:** 李兆新, 博士, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全及海洋生物毒素研究。E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

***Corresponding author:** LI Zhao-Xin, Ph.D, Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China. E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

frequently. Antibiotics are used in all aspects of aquaculture, which can promote the growth of organisms and prevent and treat diseases. Aquaculture is one of the sources of antibiotics in the water environment, and the antibiotic pollution in the environment has attracted widely attention. The detection and control technology of antibiotics in aquaculture environment is of great significance to the quality and safety of aquatic products and the construction of fishery ecology. This paper mainly introduced the 3 aspects of the use of antibiotics and the level of residue, the detection of antibiotics in water environment and the elimination technology in aquaculture. In 2013, the total amount of antibiotics used in China reached 162 thousand tons, and the most widely used antibiotics in aquaculture included 5 kinds of categories, including macrolides, β -amides, sulfonamides, tetracyclines and quinolones. In recent years, the detection rate of antibiotics in surface water is high, and aquaculture is considered to be one of the important sources. The chromatography and mass spectrometry based on solid phase extraction (SPE) are widely used in the detection of antibiotics in water environment. These methods are very effective for the detection of the same class of antibiotics and different kinds of antibiotics in water. The elimination techniques of antibiotics in water environment mainly include physical elimination, photodegradation, chemical elimination, biological elimination, *etc.* The purpose of this paper is to provide references for monitoring and controlling antibiotics in aquaculture water environment.

KEY WORDS: aquaculture environment; antibiotic residues; detection techniques; control techniques

1 引言

渔业养殖环境中抗生素残留以及抗生素引起的食品安全和环境污染问题受到社会广泛关注。水产养殖环境是渔业发展的重要物质基础。随着社会消费水平的提高,对水产品需求量增大,水产养殖的规模不断扩大,养殖密度增大,水生动物疾病发生的风险也不断增高。抗生素在水产养殖中得到普遍使用,促进水产品生长的同时也可以防病治病^[1]。抗生素的应用极大地促进了水产养殖业发展,也引起了渔业养殖水环境污染和水产品中药物残留问题。研究表明,水产用抗生素少部分进入食物链,大部分进入环境中,仅有少量抗生素被鱼体吸收。抗生素在水产养殖的过程中容易造成动物体内药物残留,难以保证水产品的食用安全,从而影响水产养殖业的健康发展。进入环境中

的抗生素可能使养殖环境中的病菌产生耐药性,破坏水产养殖动物的微生态平衡,因此水产养殖动物的病害防治工作愈发艰巨。在水产养殖业的发展过程中,研究重点大多集中在食用水产品中的抗生素残留。从 20 世纪 90 年代末,抗生素在地表环境(水、沉积物和土壤)中的污染开始在国际上受到广泛关注。据报道我国地表水中已有 68 种抗生素检出,畜牧养殖业及水产养殖业为主要来源^[2]。本文概述了抗生素的使用状况及残留水平,对比分析了养殖水环境中抗生素残留的检测技术,并探讨了控制消除的方式,以期养殖水环境的安全监测与治理提供参考。

2 渔业养殖环境中抗生素使用

据报道,2013 年我国抗生素使用量达 16.20 万吨,7 大区域的具体使用情况见表 1。其中 36 种常用抗生素使用量

表 1 2013 年我国 7 大区域的抗生素使用量
Table 1 Usage of antibiotics in seven regions of China in 2013

| 区域 | 磺胺类/吨 | 四环素类/吨 | 喹诺酮类/吨 | 大环内脂类/吨 | β -内酰胺类药物/吨 |
|------|-------|--------|--------|---------|-------------------|
| 华东地区 | 2270 | 3710 | 7290 | 14800 | 10700 |
| 华北地区 | 1660 | 2520 | 6700 | 9560 | 7410 |
| 华中地区 | 1530 | 1760 | 5960 | 5790 | 6080 |
| 华南地区 | 596 | 1060 | 1970 | 2870 | 2530 |
| 东北地区 | 300 | 679 | 1140 | 2590 | 1360 |
| 西北地区 | 180 | 383 | 419 | 854 | 519 |
| 西南地区 | 1390 | 1880 | 3850 | 5740 | 5450 |
| 总量 | 7920 | 12000 | 27300 | 42200 | 34100 |

为 9.27 万吨, 兽用抗生素在 36 种常见抗生素中的所占比例高达 84.30%, 其中猪用抗生素占 52.20%, 鸡用抗生素量占 19.60%, 其他动物占 12.50%^[3]。我国是渔业生产大国, 养殖水产品总量居世界首位, 同时也是世界上唯一的水产养殖产量超过捕捞产量的国家^[4]。同年全国水产品总产量达到 6172.00 万吨, 其中养殖产量为 4541.68 万吨, 占总产量的 73.58%; 全国水产养殖面积 8321.70 千公顷, 比上年增加 233.30 千公顷、增长 2.88%^[5], 水产养殖业呈持续发展态势。

随着水产养殖业的迅速发展, 水产养殖规模增大, 养殖品种增多, 抗生素在水产饲料及水产养殖中的应用更加广泛。从 20 世纪 50 年代开始, 抗生素已被用于治疗 and 预防水产养殖和畜禽养殖过程中的细菌性病害。卢东等^[6]研究表明, 由病毒、霉菌、细菌和寄生虫等病原性因子以及非生物因子所引起的水产养殖中的病害数量可多达 100 余种。水产养殖过程中鱼类的烂尾、烂鳃、体表溃疡、对虾的烂肢病、蟹类的水肿病等大多是由于致病性细菌、真菌的直接或者间接感染引起的。抗生素可以有效地抑制或者杀灭这些致病微生物, 在控制水产病害过程中发挥着积极作用。如四环素类抗生素(土霉素、金霉素等)对防治鱼的白嘴病、白皮病和烂尾病等非常有效; 磺胺类抗生素(磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶和磺胺二甲嘧啶等)可以防治细菌引起的肠炎、竖鳞和赤皮等疾病^[7]。抗生素在防病治病的同时, 可以对水生动物起到促生长作用。某些添加抗生素的饵料能够降低肠道微生物的产氨量, 减少水生动物为了维持氨引起的代谢增强所需能量和营养物质, 使更多的能量和营养物质促进生长。另外, 抗生素可改善养殖对象的肠道情况, 有利于水生动物进行营养消化与吸收^[8]。抗生素可以提高饲料的利用率, 降低养殖对象对维生素、矿物质等营养成分的需求, 给饲料生产厂家和水产养殖户带来巨大效益。

3 渔业养殖环境中抗生素残留危害及其环境水平

3.1 抗生素的残留危害

抗生素在养殖过程中的使用范围及使用量逐年增加, 且存在滥用现象, 因此带来了严重的安全隐患^[9]。抗生素的不合理使用可能导致水产品中药物残留, 进而对人体产生危害。水产品中的渔药残留是指水产品的任何食用部分

中渔药的原型化合物或(和)其代谢产物, 并包括与药物本体有关杂质在其组织、器官等蓄积、贮存或以其他方式保留的现象^[10]。抗生素残留的水产品被人摄入后能使部分人产生过敏反应和变态反应, 导致耐药菌株的产生, 体内菌群失调及激素作用, 但一般不表现出急性毒性作用^[11-13]。抗生素残留在多种环境因子作用下发生转移转化或者在动植物体内蓄积, 通过食物链的累积作用, 使得抗生素残留浓度加深, 达到了一定浓度会对人体产生致畸、致癌和致突变作用^[14]。

另一方面, 抗生素以原型化合物或者代谢物的形式进入到环境中。集约化水产养殖中使用的抗生素仅有 20%~30%被水生动物吸收, 未被吸收以及随粪便排泄的大部分抗生素残留于水体, 或随悬浮物沉降汇集于底部沉积物^[15]。虽然环境中的抗生素浓度低, 但其来源稳定, 长期残留会诱导产生耐药性菌株。环境中通常有多种抗生素共存, 为诱导产生耐药性菌株, 特别是具有交叉耐药性的菌株创造有利条件^[16]。水是水生动物赖以生存的条件, 渔业的可持续发展离不开健康的水环境。水环境生态系统中各微生物群落处于一种相互依存与相互制约的动态平衡中。抗生素在杀死有害细菌的同时, 也可能会杀死或者抑制有益菌的生长, 从而影响原有的微生物群落组成, 破坏固有的微生态环境。

抗生素的广泛使用造成的食品安全以及环境问题引起了社会的广泛关注, 很多国家通过立法的形式限制抗生素使用。我国水产“限用药”有 20 种, 其中具有残留限量指标的有 11 种, 如水产品中肌肉和皮 2 部分的甲砒霉素最高残留限量为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[17]。另外, 为了确保养殖水产品的安全卫生, 我国已将氯霉素、红霉素等抗生素列为水产违禁药品^[18]。

3.2 抗生素的环境水平

环境中抗生素的来源主要包括抗生素生产废水、医用抗生素和农用(畜牧业、水产养殖、作物种植等)抗生素的使用。水环境是抗生素残留的重要聚集地, 工业废水、养殖废水等大部分都会流入地下水、海洋等天然水体中。抗生素以 ng/L ~ $\mu\text{g}/\text{L}$ 的残留水平存在于水环境中, 在河流、海水、地下水等不同水体中不断被检测到。徐维海等^[19]在珠江广州河段春季枯水期和夏季丰水期表层水中检测到多种抗生素, 其含量如表 2 所示。

表 2 珠江广州河段测得抗生素的平均含量($n=12$)
Table 2 The average content of measured antibiotics of Pearl River in Guangzhou ($n=12$)

| 抗生素 | 氧氟沙星 (ng/L) | 诺氟 沙星(ng/L) | 罗红霉素(ng/L) | 红霉素 (ng/L) | 磺胺嘧啶 (ng/L) | 磺胺二甲嘧啶 (ng/L) | 磺胺甲噁唑 (ng/L) |
|-----|----------------|----------------|------------|---------------|----------------|------------------|-----------------|
| 春季 | 56 | 187 | 32 | 423 | 141 | 179 | 165 |
| 夏季 | 3 | 1 | 18 | 78 | 15 | 88 | 89 |

由表2可知,春季枯水期的抗生素含量明显比夏季丰水期含量高,洪季大量的雨水流经地表、农田和池塘,将额外的抗生素冲刷至河流中,使河水中抗生素总量增加;另一方面由于大量雨水的稀释作用,最终使得河水中抗生素含量降低。

在我国河流抗生素含量分布中,珠三角排放密度最高,每年达到70.30~109.00 kg/km²[3]。珠江流域抗生素使用量和排放量大,排放密度高,主要由于鱼塘数量多和水产养殖发达。此外,我国的农村地区污水几乎都是直接排放,且污水处理水平低。由此可见,环境中的抗生素已经成为了一种新兴的环境污染物,应引起高度重视[19]。

叶赛等[20]应用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法对环渤海水域14种磺胺类药物的含量进行初步检测分析发现,在各主要河流入海处,磺胺氯噻嗪含量最低为2.10 ng/L,磺胺噻唑含量最高达到32.20 ng/L;检出磺胺类药物的各站点说明,城市生活污水的排放是环渤海水域抗生素污染的主要来源。苏仲毅等[21]研究海水中9种磺胺类抗生素,并对厦门近岸海域海水样品中进行抗生素残留分析,采集厦门同安湾海域原来水产养殖区5个站位的表层海水样品。分析结果显示磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲噁唑在5个站位的样品中均被检出,平均浓度的范围是2.30~8.40 ng/L,而其余5种磺胺均未被检出。

张瑞杰等[22]对莱州湾及主要入海河流水体中的5种典型喹诺酮类抗生素药物含量进行测定。通过固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法对河水和海水中的含量进行比较。结果显示,河水中依诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星存在广泛,检出率高(80%以上),含量高(99~120 ng/L)。依诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星广泛存在于海水中,检出率达89%以上,平均质量浓度范围为31~62 ng/L,最高质量浓度范围是61~209 ng/L。恩诺沙星在5种喹诺酮类中的检出率为33%,氧氟沙星仅在一个点检出,含量为6.5 ng/L。孙广大等[23]在九龙江口及厦门近岸海域对6种喹诺酮类抗生素进行调查,其中氧氟沙星在大部分站点检出,质量浓度范围为0.90~5.80 ng/L。

Zhu等[24]检测了地下水和养殖场污水中的四环素类抗生素残留,金霉素、土霉素和四环素在大部分采样点都被检出,其中金霉素的最高浓度达到12000 μg/L。氯霉素作为一种抑菌性广谱抗生素,常用于动物各种传染病的治疗,对多种病原菌有较强的抑制作用,但是其副作用非常严重。氯霉素曾在水产养殖中得到广泛应用,同时水产品中氯霉素残留严重。现在虽然已经禁止使用,但存在禁而不止的现象。胡莹莹等[25]测定大连沿岸海域典型养殖区海水中的氯霉素,在黄海海区有一站点检出氯霉素,其含量为47 ng/L,其余站点都低于其方法的检出限

1.28 ng/L。

4 抗生素残留检测技术

为了加强环境抗生素残留、代谢及其环境效应等方面的研究,建立渔业养殖环境中微量抗生素多残留检测方法十分必要。结合固相萃取(solid phase extraction, SPE)的色谱、质谱分析技术最为普遍。固相萃取-高压/高效液相色谱可作为目前环境中抗生素检测的有效手段,高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)具有分离速度快、效率高、应用普遍等优点。运用色谱法分析环境中抗生素多残留的过程中,最常用的检测器有紫外-可见检测器(ultraviolet-visible spectroscopy, UV-VIS)、荧光检测器(fluorescence detector, FLD)等。液相色谱-串联质谱法已经应用于对特定类抗生素检测,是近年来发展最快的分析方法之一,其具有选择性高、灵敏度高、特异性强、重现性好等优点,在抗生素等极性污染物分析中已得到广泛应用[26]。

毛细管电泳法、酶联免疫法和薄层色谱法等也是常用检测方法。毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)适用于离子型化合物,提高了样品的检测灵敏度。Ackermans等建立了毛细管电泳法检测磺胺噻唑、磺胺甲噁唑等15种磺胺类抗生素的残留分析方法,但是运用CE方法的进样待测物受到限制而且进样量过少,因此分析误差较高,很难应用于痕量分析[27]。酶联免疫法作为免疫分析方法的一种具有特异性强、操作简单等特点而被应用,但是此法操作过程中假阳性较高,不适合作确证试验。

抗生素残留分析的样品前处理方法通常选择固相萃取技术,该技术主要应用于样品的分离、浓缩和纯化。在检测水环境中抗生素的前处理过程中,固相萃取法富集倍数高,可以高达数十倍,甚至是数百倍,且可以有针对性地选择SPE吸附剂,分离杂质效率高,能有效地分离干扰组分。不同于液-液萃取等方式需要消耗大量的有机溶剂,固相萃取仅需少量洗脱剂就能把待测分析组分洗脱下来。此方式具有易收集、操作方便等优点,普遍应用于食品化学成分、兽药残留、环境污染物等方面的检测,已成为抗生素残留检测的一个发展方向。

4.1 同类抗生素残留的检测

杨守国等[28]采用高效液相色谱-荧光检测法对养殖海水中3种喹诺酮类抗生素(恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星)残留进行定量。外标法定量可得恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星检出限分别是1、1和2 μg/L,定量限分别是3.3、3.3和6.6 μg/L,回收率为71.9%~85.3%。对黄海沿岸近海水域和部分养殖场进行取样实验分析后发现,养殖海水中检测到诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星的含量分别为

6.20~982、55.2 和 11.6~55.4 $\mu\text{g/L}$ 。苏仲毅等^[21]建立了海水中 9 种磺胺类抗生素的固相萃取-液相色谱-质谱联用的分析方法,方法检测限的范围为 0.20~0.40 ng/L (1000 倍浓缩)。以海水为实验对象,磺胺甲基嘧啶为内标物,加标浓度为 5.00 ng/L 和 20.00 ng/L 时,9 种磺胺的回收率在 86.40%~150.40%之间。刘玉春等^[29]建立了 3 种大环内酯类抗生素(红霉素、脱水红霉素和罗红霉素)的固相萃取-液质联用技术(solid phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry, SPE-LC-MS/MS)。该方法检测水中 3 种抗生素,发现其在 10~2000 ng/L 范围内线性良好,定量下限为 5 ng/L ,纯水和实际水样的加标回收率为 71%~111%。上述 3 组实验中的喹诺酮类、磺胺类和大环内酯类抗生素检测的前处理均是将水样通过 Oasis HLB 柱,前 2 组分别将水样的 pH 调到 4.0 和 3.0,用水和乙酸铵进行淋洗,最终用甲醇洗脱;第 3 组水样的 pH 没有经过处理,因为 pH 对大环内酯类抗生素影响不大,直接用甲醇进行洗脱,完成富集净化。

徐英江等^[30]测定海水中 21 种磺胺类药物残留,海水样品前处理浓缩 500 倍后,结果可得检出限低于 0.5 ng/L ,定量限低于 1.0 ng/L ,平均回收率为 70%~95%,相对标准偏差低于 12%。刘虹等^[31]应用高效液相色谱检测了南明河水和污水中的四环素类抗生素残留,对其河水及污水样品进行 2000 倍浓缩,方法检测限为 18~32 $\mu\text{g/L}$,回收率为 85%~92%。Lindsey 等^[32]采用 HPLC-MS 的方法检测了地下水和地表水中的四环素类抗生素残留,1000 倍浓缩的前处理后,方法检测限为 0.05~5.0 ng/L 。

4.2 多类抗生素残留的同时检测

抗生素效应生态学的研究使得抗生素多残留的检测技术得到深入的探索与发展。杜鹃等^[26]利用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定养殖海水中 6 类 23 种抗生素,包括大环内酯类、磺胺类、青霉素类、氯霉素类、氟喹诺酮类和利福平等。与之前报道的文章中针对的抗生素检测种类少、耗时长的问题,在实验中对检测过程的条件进行优化使其更加灵敏高效,水样通过 6 $\text{mL}/500 \text{ mg}$ Oasis HLB 柱,用超纯水淋洗,甲醇洗脱,进行富集净化。结果显示,检测限范围是 0.10~2.90 ng/L ,加标回收率为 47.30%~132.60%;在东营海水养殖区选择了 5 个养殖池,取水样处理后检测,结果发现 6 大类中只有青霉素类抗生素未检出,5 个点都有磺胺增效剂甲氧苄氨嘧啶检出,氟甲砜霉素的检出含量最高为 261 ng/L 。

王敏等^[33]对不同的生物养殖水体(鱼塘、螃蟹池、蛭池、虾池、鸭池)进行实验研究,采用固相萃取-高压液相色谱-串联质谱法进行抗生素种类与含量的测定。前处理过程中水体先加入 EDTA-二钠和 ^{13}C -咖啡因,用盐酸调至 pH 为 3.0,而杜鹃等^[26]的实验选择 pH 2.5, pH 可以影响抗生素

在样品中的存在形态、稳定性以及萃取效果等。通过在酸性、中性和碱性条件下的对比,发现抗生素在酸性条件下回收率最高,在 pH 2.5 测得的抗生素种类最多。刘虹等^[34]建立了一种测定水、沉积物及土壤中氯霉素和 3 种四环素类抗生素的固相萃取-色谱技术,首先向水样、沉积物和土壤样品中加入 EDTA-McIlvaine 缓冲溶液进行提取,然后通过 SAX-HLB 串联小柱纯化和富集,用甲醇淋洗。为了降低天然有机质的影响,选用丙酮(含 10%甲醇)洗脱。氯霉素、土霉素、四环素和金霉素的检测限分别为 23、18、20 和 32 $\mu\text{g/L}$,4 种抗生素的回收率为 79%~98%,实验过程对贵阳市阿哈湖、南明河和乌江渡水库的水样及沉积物进行测定,结果发现 4 种抗生素均有检出。

张俊等^[35]对环境水体中 3 类 15 种抗生素进行同时检测,采用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法,实验结果显示,水体中 15 种抗生素的检出限为 0.12~1.6 ng/L ,定量下限为 0.2~3.0 ng/L ,自来水加标回收率为 34.9%~102.5% (pH=4)。此方法应用于海河流域 13 个地表水水样检测,部分抗生素有检出。其中,磺胺甲基异噁唑检出率为 100%,质量浓度范围为 3.07~107.59 ng/L 。

Reverte 等^[36]建立固相萃取高效液相色谱质谱法检测水中的 4 种四环素和 2 种喹诺酮,1000 mL 河水水样回收率在 88%~112%之间,检测下限低至 4.0~6.0 ng/L 。尹燕敏等^[37]建立了一种检测水样中喹诺酮和磺胺类抗生素的超高效液相色谱三重四级杆质谱联用技术,该技术可在 9 min 内完成对 20 种目标化合物的分析,各目标化合物的平均回收率在 68.0%~132%之间,水样的方法检出限为 0.01~0.50 ng/L ,外标法定量准确性较好,测定结果表明地表水已受到污染。

5 抗生素残留治理技术

抗生素的使用是集约化水产养殖中治疗疾病的必要技术手段之一,养殖环境中的抗生素残留问题影响养殖水产品安全,造成水域环境的污染恶化,制约水产养殖业的健康发展。养殖环境中抗生素残留问题备受关注,首先要关注源头问题即抗生素的合理使用,按规定选用抗生素的种类、明确剂量,严格遵守休药期;其次是监管部门健全管理体系,加强水产养殖管理并治理环境问题^[38,39];最后,在抗生素残留现象日益严重的当前,为促进渔业的健康可持续发展,如何消除抗生素残留是当前需要深入研究的问题。

5.1 物理消除法

物理法包括吸附、絮凝^[40]、膜技术^[41]等。活性炭具有吸附和催化的作用,可作为物理法的一种技术手段。活性炭是一种多孔物质,可富集吸附水中微量的、用其他方

式较难去除的物质或者低浓度有机物。膜技术包括反渗透(reverse osmosis membrane, RO)膜和纳滤(nanofiltration, NF)膜,其中纳滤膜可以截留纳米级物质,一般用于去除地表水中的有机物。

Rivera 等^[40]综合利用微生物和活性炭的化学吸附和生物吸附去除污水中硝基咪唑类抗生素。环境污染物由微生物催化降解后,尽量降低污染或最终消除。该实验结果表明,微生物的单独作用并不能降低硝基咪唑含量,但在微生物和活性炭的综合作用下,通过活性炭吸收一些细菌来增加其表面疏水性从而提高活性炭的吸附能力,达到去除污水中硝基咪唑的效果。Chao 等^[42]利用大孔聚苯乙烯树脂作为吸附剂去除水溶液中四环素类抗生素。Koyuncu 等^[43]采用纳滤膜去除四环素类抗生素。Kosutic 等^[44]采用膜技术去除制药厂废水中的低量磺胺类、喹诺酮类及四环素类抗生素。在实验过程中发现,NF/RO膜对上述种类的抗生素去除效果较好,去除率达到98.5%以上。Choi 等^[45]应用活性炭对水环境的四环素进行消除,实验过程中加入PACI作为凝聚剂,结果显示四环素类抗生素(10 g/mL)去除率可达68%。四环素种类影响颗粒活性炭过滤器效率,其中土霉素、脱甲金霉素、四环素的去除效率可达90%,而米诺环素和去水羟基金霉素的磺基水杨酸盐较难去除,去除率小于70%。

活性炭微孔吸附法对小分子有机物具有良好的去除效果,但是水中抗生素类物质一般分子量较大,因此具有一定的局限性。活性炭使用过程中因其孔表面积得不到充分利用,造成饱和速度加快、使用周期缩短。不论是使用吸附与絮凝技术还是采用膜过滤的方式进行抗生素的消除,更多的是转化抗生素的状态而非对其彻底破坏,最后以其他形式回到环境中的抗生素仍会造成污染。

5.2 光降解法

光降解法是利用自然或者人工光照对一些抗生素进行分解或者电解,使抗生素分子吸收光能变成激发态后引发一系列反应。抗生素的光化学转化过程可分为直接光解和间接光解。直接光解是有机物吸收紫外光后,与水中其他组分反应或自身发生分解反应^[46]。间接光解是在水溶液中的氧气、羟基或者过氧化氢等光敏化剂作用下进行光降解,包括光敏化降解和光诱导降解^[47]。

Shemer 等^[48]研究了甲硝唑(咪唑类抗生素)的光降解反应,对比分析了在紫外(ultraviolet-visible, UV)和紫外/过氧化氢(ultraviolet-visible/H₂O₂, UV/H₂O₂)条件下的去除率,发现在UV条件下使用不同的催化剂,有6%~12%的甲硝唑被降解,UV/H₂O₂法的去除效率可达58%~67%。李文君等^[49]采用了UV/H₂O₂联合氧化法对畜禽养殖废水中5种磺胺类抗生素进行去除实验。实验过程中对初始pH的选择、H₂O₂的投加量、反应时间等条件进行优化,同时对抗

生素的氧化降解动力学进行研究。消除实验的最佳条件为:UV波长为254 nm、pH为5.0、H₂O₂投加量为7.0 mmol/L、反应时间为60 min。结果显示,当抗生素质量浓度为2.0 mg/L时,5种磺胺类抗生素的去除率均达到95%以上。影响光降解的因素有很多,如光照、pH和溶液介质、金属离子作用等。胡学香等^[50]在天然水体pH范围内,模拟太阳光照对四环素类化合物进行降解实验,结果显示,室外条件下四环素降解速率与太阳光强度成正比例关系,夏季降解半衰期最短。由实验可知,表观光降解速率常数最低为0.004/min,最高可达到0.026/min,降解半衰期最长时间为136 min,最短低至26 min。朱向东等^[51]考察了溶液的酸碱度对降解四环素的影响,研究结果发现四环素的降解半衰期随着pH增加而下降,即碱性条件下降解速率提高。不同类型的抗生素在水环境中存在时间有差异,水中的恩诺沙星在自然光照条件下便会降解,且降解速度不受菌的影响^[52]。光降解法仅适用于处理含有光敏物质且化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)含量较低的废水^[53]。光降解法较其他抗生素消除效果差。

5.3 化学氧化法

化学氧化法是指通过氧化剂与抗生素直接发生反应,或者产生羟基自由基等强氧化剂将抗生素转化降解,该法可以降解处理绝大部分的污染物。常用的氧化剂主要有O₃、KMnO₄等。Franziska 等^[54]的研究结果发现,臭氧能够氧化降解废水中的大环内酯类抗生素。Andreozzi 等^[55]研究臭氧对水中林肯霉素的降解效果,可发现反应仅需1 h,林肯霉素可达到较高的去除率。Ternes 等^[56]在臭氧浓度为5 mg/L,接触时间为18 min时去除水中抗生素,如甲氧苄氨嘧啶、磺胺甲噁唑等,有较高的去除率。由此证明,臭氧对水中痕量有机物的去除有成效,目前基于臭氧的高级氧化技术应用比较广泛,如O₃/H₂O₂、O₃/UV等,可以促进臭氧在水中的有效吸收,产生大量羟基自由基,减少臭氧的使用剂量且提高了氧化效果。

Lin 等^[57]比较了O₃与H₂O₂的剂量比率,不同的接触时间、污染浓度、pH等条件对污水中磺胺类抗生素和大环内酯类抗生素的氧化去除效果。结果表明,臭氧对磺胺类抗生素和大环内酯类抗生素有明显的去除效果。在H₂O₂与O₃协同作用下,2者的摩尔比率为5:1时,污水中的抗生素降解最快,去除效果最佳。Ben 等^[58]应用Fenton氧化去除猪养殖废水中6种抗生素,确定了最佳条件为H₂O₂/Fe²⁺的比为1.5:1,初始pH为5,证明了结合序批式活性污泥法(sequencing reactors, SBR)与芬顿试剂可以有效治理抗生素残留。氧化法中的UV/O₃、UV/Fenton等方法操作较复杂,成本较高。UV/H₂O₂联合氧化法的反应过程相对简单,大多数有机污染物能够被氧化降解,仅产生少量的固体废物,是一种非常有效的高级氧化方法,因而被普遍运用。

5.4 微生物降解法

微生物降解是环境中抗生素残留降解的最主要方式,此过程经过无害化处理,大分子化合物被降解为小分子化合物,最终转化为 H₂O 和 CO₂。抗生素得到降解,主要与抗药细菌或真菌的作用有关。在微生物降解过程中,水分、温度、pH 和氧气等因素影响其降解效果。王立群等^[59]从 β-内酰胺环类抗生素废水中分离出 4 株菌株,它们对此类抗生素有耐受能力且具有高效的降解作用。Teruya 等^[60]从海水鱼养殖场的淤泥筛选出能降解强力霉素、土霉素、甲氧氯霉素、氨苄西林的菌株。微生物降解抗生素的方法不同于其他方法,不会使用化学材料造成 2 次污染,因此其在养殖环境中控制抗生素方面具有重要价值。当前,应筛选更多的高效降解抗生素的微生物菌株,以便于更好地解决养殖过程中存在的抗生素残留问题。

6 展望

水产养殖业是我国农业经济的重要产业,其水产品产量和疾病预防控制等问题一直备受关注。抗生素残留污染问题的研究重点主要集中于对养殖水生生物的检测,但是水产养殖环境中的污染状况研究较少。而养殖环境中抗生素残留问题已成为水产养殖可持续发展的瓶颈。水产养殖环境中抗生素残留在养殖水生生物体内和水体环境中都存在较强的蓄积倾向,不仅造成水环境污染,影响水产品的质量安全,而且还会增加环境微生物的耐药性风险,因此应高度关注水环境中抗生素污染问题。为了水产养殖业的健康可持续发展,增强我国水产品行业在国际上的竞争力,加大对养殖环境中抗生素的检测以及治理技术的研究刻不容缓。虽然已有行业专家学者对渔业养殖环境中抗生素残留状况开展了部分研究工作,但仍存在诸多不足,还需继续优化已有检测方法中的各个参数,包括简化提取、富集过程等条件,力求建立高效、高灵敏度的渔业养殖环境中抗生素多残留检测技术,查明我国水环境中抗生素污染状况。同时为了保障水产品的质量安全及品质,亟需针对性研究养殖环境中抗生素的消除技术。渔业养殖环境中抗生素残留的控制技术研究具有广泛的应用前景,对水产养殖业的健康可持续发展至关重要。因此,渔业养殖环境中抗生素残留的检测及控制技术研究意义重大。

参考文献

- [1] 胡莹莹,王菊英,马德毅. 近岸养殖区抗生素的海洋环境效应研究进展[J]. 海洋环境科学, 2005, 23(4): 76–80.
Hu YY, Wang JY, Ma DY. Research progress on environmental effect of antibiotic agents in marine aquaculture [J]. Mar Environ Sci, 2005, 23(4): 76–80.
- [2] 王丹,隋倩,赵文涛,等. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J]. 科学通报(中文版), 2014, 59(9): 743–751.
Wang D, Sui Q, Zhao WT, et al. Pharmaceutical and personal care products in the surface water of China: a review [J]. Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59(9): 743–751.
- [3] Zhang QQ, Ying GG, Pan CG, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. Environ Sci Technol, 2015, 1: 6772–6782.
- [4] 江兴龙,关瑞章,刘爱原. 论我国水产养殖业的发展方向[J]. 中国水产, 2008, (1): 19–20.
Jiang XL, Guan RZ, Liu AY. The development direction of theory of aquaculture in China [J]. China Fish, 2008, (1): 19–20.
- [5] 中国渔业统计年鉴 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
Chinese fishery statistical year book [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2014.
- [6] 卢东,席运官,肖兴基,等. 中国水产品质量安全与有机水产养殖探讨[J]. 中国人口、资源与环境, 2005, 15(2): 85–88.
Lu D, Xi YG, Xiao XJ, et al. Discussion on quality, safety and organic aquaculture of aquatic products in China [J]. China Popul Res Environ, 2005, 15(2): 85–88.
- [7] 吴维. 天津市供水系统中抗生素检测与控制方法的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
Wu W. Study on determination and controlling antibiotics in water supply system in Tianjin [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [8] 胡梦红. 抗生素在水产养殖中的应用、存在的问题及对策[J]. 水产科技情报, 2006, 33(5): 217–221.
Hu MH. The application, problems and countermeasures of antibiotics in aquaculture [J]. Fish Sci Tech Inf, 2006, 33(5): 217–221.
- [9] 陈敬雄,岳建群. 养殖业抗生素使用现状及对策[J]. 中国畜牧兽医文摘, 2013, (5): 15–16.
Chen JX, Yue JQ. The breeding antibiotic use present situation and its countermeasures [J]. China Anim Husb Vet Abstr, 2013, (5): 15–16.
- [10] 陈昌福. 抗菌素渔药的使用问题与水产品质量安全[J]. 饲料工业, 2009, 30(4): 1–5.
Chen CF. The use of antibiotics fishery drugs problem with the quality and safety of aquatic products [J]. Feed Ind, 2009, 30(4): 1–5.
- [11] Hamscher G, Sczesny S, Hiper H, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2002, 74(7): 1509–1518.
- [12] Baquero F, Martínez JL, Cantón R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments [J]. Curropin Biotech, 2008, 19(3): 260–265.
- [13] 高盼盼,罗义,周启星,等. 水产养殖环境中抗生素抗性基因 (ARGs) 的研究及进展[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(6): 770–779.
Gao PP, Luo Y, Zhou QX, et al. Research advancement of antibiotics resistance genes (ARGs) in aquaculture environment [J]. Asian J Ecotoxicol, 2009, 4(6): 770–779.
- [14] Cabello FC. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment [J]. Environ Microbiol, 2006, 8(7): 1137–1144.
- [15] 陈清华. 水产养殖业中抗生素使用的风险及其控制[J]. 水产科技情报, 2009, 36(2): 67–72.
Chen QH. The use of antibiotics in aquaculture and control risk [J]. Fish Sci Tech Inf, 2009, 36(2): 67–72.

- [16] Miranda CD, Zemelman R. Antimicrobial multiresistance in bacteria isolated from freshwater Chilean salmon farms [J]. *Sci Total Environ*, 2002, 293(1-3): 207-218.
- [17] 中华人民共和国农业部公告第 235 号动物性食品中兽药最高残留限量 [S].
The ministry of agriculture of the PRC 235th announcement-Maximum residue limits for veterinary drugs in animal foods [S].
- [18] 李乐, 宋烽, 王玉堂, 等. 中国与主要贸易国水产品中渔药残留标准的对比分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(1): 99-107.
Li L, Song Y, Wang YT, *et al.* Comparison and analysis of the standards on residues of veterinary drugs in fishery products between China and the main export countries [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(1): 99-107.
- [19] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. *环境科学*, 2006, 27(12): 2458-2462.
Xu WH, Zhang G, Zou SC, *et al.* Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria harbour and the pearl river, south China [J]. *Environ Sci*, 2006, 27(12): 2458-2462.
- [20] 叶赛, 张奎文, 姚子伟, 等. 环渤海海域磺胺类药物含量特征[J]. *大连海事大学学报(自然科学版)*, 2007, 33(2): 71-74
Ye S, Zhang KW, Yao ZW, *et al.* Occurrence of sulfonamide pharmaceuticals in water column around Bohai sea [J]. *J Dalian Marit Univ (Nat Sci Ed)*, 2007, 33(2): 71-74.
- [21] 苏仲毅, 陈猛, 袁东星, 等. 固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱法分析海水中 9 种磺胺类抗生素[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2007, 46(A01): 72-76.
Su ZY, Chen M, Yuan DX, *et al.* Determination of nine sulfonamide antibiotics in seawater using solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J Xiamen Univ (Nat Sci Ed)*, 2007, 46(A01): 72-76.
- [22] 张瑞杰, 张干, 郑芳, 等. 喹诺酮类抗生素在莱州湾及主要入海河流中的含量和分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(1):53-57.
Zhang RJ, Zhang G, Zheng Q, *et al.* Concentrations and spatial distributions of selected quinolones antibiotics in Laizhou bay and main rivers flowing into the bay [J]. *Mar Environ Sci*, 2012, 31(1): 53-57.
- [23] 孙广大, 苏仲毅, 陈猛, 等. 固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱同时分析环境水样中四环素类和喹诺酮类抗生素[J]. *色谱*, 2009, 27(1): 54-58.
Sun GD, Su ZY, Chen M, *et al.* Simultaneous determination of tetracycline and quinolone antibiotics in environmental water samples using solid phase extraction-ultra pressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2009, 27(1): 54-58.
- [24] Zhu J, Snow DD, Cassada DA, *et al.* Analysis of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in water using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2001, 928(2): 177-186.
- [25] 胡莹莹, 叶赛, 李爱, 等. 高效液相色谱法分析海水中的氯霉素[J]. *环境化学*, 2005, 24(4): 481-482.
Hu YY, Ye S, Li A, *et al.* High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of chloramphenicol in the sea [J]. *Environ Chem*, 2005, 24(4): 481-482.
- [26] 杜鹃, 赵洪霞, 陈景文. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定养殖海水中 23 种抗生素[J]. *色谱*, 2015, (4): 348-353.
Du J, Zhao HX, Chen JW. Simultaneous determination of 23 antibiotics in mariculture water using solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, (4): 348-353.
- [27] 韩欢, 徐婧, 孔亮, 等. 水产品等食品中磺胺类抗生素残留分析与预处理方法的研究进展[J]. *河北渔业*, 2014, (6): 52-57.
Han H, Xu J, Kong L, *et al.* Sample handling methods and analysis strategies for the determination of sulfa antibiotic residues in the aquatic products and other foods [J]. *Hebei Fish*, 2014, (6): 52-57.
- [28] 杨守国, 李兆新, 王清印, 等. 高效液相色谱法检测海水养殖环境中喹诺酮类药物残留[J]. *渔业科学进展*, 2010, 31(2):95-101.
Yang SG, Li ZX, Wang QY, *et al.* Determination of quinolones drug residues in aquacultural sea water using HPLC method [J]. *Prog Fish Sci*, 2010, 31(2): 95-101.
- [29] 刘玉春, 徐维海, 余莉莉, 等. 固相萃取液相色谱-质谱/质谱联用测定河水中大环内酯类抗生素[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(2):1-5.
Liu YC, Xu WH, YU LL, *et al.* Determination of trace macrolides in water using solid-phase extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2006, 25(2): 1-5.
- [30] 徐英江, 宫向红, 张秀珍, 等. UPLC MS/MS 测定海水中 21 种磺胺类药物残留的研究[J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(4): 579-581.
Xu YJ, Gong XH, Zhang XZ, *et al.* Simultaneous determination of 21 sulfonamide residues in seawater by UPLC-MS/MS [J]. *Mar Environ Sci*, 2010, 29(4): 579-581.
- [31] 刘虹, 张国平, 刘从强, 等. 贵阳市污水及南明河水中氯霉素和四环素类抗生素的特征[J]. *环境科学*, 2009, 3(3): 687-692.
Liu H, Zhang GP, Liu CQ, *et al.* Characteristics of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and nanming river of Guiyang city in China [J]. *Environ Sci*, 2009, 3(3): 687-692.
- [32] Lindsey ME, Meyer M, Thurman EM. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(19): 4640-4646.
- [33] 王敏, 俞慎, 洪有为, 等. 5 种典型滨海养殖水体中多种类抗生素的残留特性[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(5): 934-939.
Wang M, Yu S, Hong YW, *et al.* Residual characterization of multi-categorized antibiotics in five typical aquaculture waters [J]. *Ecol Environ Sci*, 2011, 20(5): 934-939.
- [34] 刘虹, 张国平, 刘从强. 固相萃取-色谱测定水、沉积物及土壤中氯霉素和 3 种四环素类抗生素[J]. *分析化学*, 2007, 35(3): 315-319.
Liu H, Zhang GP, Liu CQ. Determination of chloramphenicol and three tetracyclines by solid phase extraction and high performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. *Chin J Anal Chem*, 2007, 35(3): 315-319.
- [35] 张俊, 罗阳. 水体中磺胺、四环素、喹诺酮类抗生素检测方法[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(4): 111-115.
Zhang J, Luo Y. Analysis of sulfonamide, tetracycline and quinolones antibiotics in surface water [J]. *Environ Monit China*, 2013, 29(4): 111-115.
- [36] Reverté S, Borrull F, Pocurrull E, *et al.* Determination of antibiotic compounds in water by solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-(electrospray) mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1010(2): 225-232.
- [37] 尹燕敏, 沈颖青, 朱月芳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水

- 和沉积物中磺胺类、喹诺酮类和氯霉素类抗生素残留[J]. 分析科学学报, 2015, 31(2): 228–232.
- Yin YM, Shen YQ, Zhu YF, *et al.* Simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and chloramphenicols in water and sediment samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2015, 31(2): 228–232.
- [38] 陈利国. 水产养殖对水域环境的影响及治理措施[J]. 科学时代, 2014: 206–207.
- Chen LG. The effect of aquaculture on water environment and control measures [J]. *Sci Times*, 2014: 206–207.
- [39] 边蔚, 王路光, 胡晓波, 等. 水产养殖对水域环境的影响及污染防治对策[J]. 河北农业科学, 2009, 13(6): 91–93.
- Bian W, Wang LG, Hu XB, *et al.* Effects of aquaculture on water environment and control countermeasures [J]. *J Hebei Agric Sci*, 2009, 13(6): 91–93.
- [40] Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, *et al.* Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(1): 298–305.
- [41] 姜蕾, 谢丽, 周琪, 等. 水处理中微量抗生素去除的研究及进展[J]. 中国给水排水, 2010, 26(18): 18–22.
- Jiang L, Xie L, Zhou Q, *et al.* Research and development of removal of trace antibiotics in water treatment [J]. *China Water Wastewater*, 2010, 26(18): 18–22.
- [42] Chao Y, Zhu W, Yan B, *et al.* Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment [J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(15): 40561–40568.
- [43] Koyuncu I, Arıkan OA, Wiesner MR, *et al.* Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. *J Membrane Sci*, 2008, 309(1): 94–101.
- [44] Košutić K, Dolar D, Ašperger D, *et al.* Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 53(3): 244–249.
- [45] Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151(1): 38–43.
- [46] Prieto A, Möder M, Rodil R, *et al.* Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products [J]. *Biores Technol*, 2011, 102(23): 10987–10995.
- [47] 黄宏, 李圆杏, 杨红伟. 水环境中抗生素的光降解研究进展[J]. 环境化学, 2013, 10(7): 7685–7686.
- Huang H, Li YX, Yang HW. Research progress on photodegradation of antibiotics in aqueous solution [J]. *Environ Chem*, 2013, 10(7): 7685–7686.
- [48] Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2): 269–276.
- [49] 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 WJ, Lan M, Peng XJ. Removal of antibiotics from swine wastewater by UV/H₂O₂ combined oxidation [J]. *Environ Poll Control*, 2011, 33(4): 25–28.
- [50] 胡学香, 陈勇, 聂玉伦, 等. 水中四环素类化合物在不同光源下的光降解[J]. 环境工程学报, 2012, (8): 2465–2469.
- Hu XX, Chen Y, Nie YL, *et al.* Photodegradation of tetracyclines compound in aqueous solution under different light irradiation [J]. *Chin J Environ Eng*, 2012, (8): 2465–2469.
- [51] 朱向东, 王玉军, 孙瑞娟, 等. 溶液酸度对四环素类物质光降解和光催化降解速率的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 28(6): 742–745.
- Zhu XD, Wang YJ, Sun RJ, *et al.* Effect of solution pH on photodegradation and photocatalytic degradation of tetracyclines [J]. *J Ecol Rur Environ*, 2013, 28(6): 742–745.
- [52] 刘伟, 王慧, 陈小军, 等. 抗生素在环境中降解的研究进展[J]. 动物医学进展, 2009, 30(3): 89–94.
- Liu W, Wang H, Chen XJ, *et al.* Progress on degradation of antibiotics in environment [J]. *Prog Vet Med*, 2009, 30(3): 89–94.
- [53] 张玮玮, 弓爱君, 邱丽娜, 等. 废水中抗生素降解和去除方法的研究进展[J]. 中国抗生素杂志, 2013, 38(6): 401–410.
- Zhang WW, Gong AJ, Qiu LN, *et al.* Processes of degradation and removal methods of antibiotics from waste water [J]. *Chin J Antibio*, 2013, 38(6): 401–410.
- [54] Franziska L, Sjeff C, David K, *et al.* Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 17–23.
- [55] Andreozzi R, Canterino M, Giudice RL, *et al.* Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation [J]. *Water Res*, 2006, 40(3): 630–638.
- [56] Ternes T A, Stüber J, Herrmann N, *et al.* Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater [J]. *Water Res*, 2003, 37(8): 1976–1982.
- [57] Lin AYC, Lin CF, Chiou JM, *et al.* O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 171(1): 452–458.
- [58] Ben WW, Qiang Z, Pan X, *et al.* Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent [J]. *Water Res*, 2009, 43(17): 4392–4402.
- [59] 王立群, 孙文, 章广德, 等. 典型抗生素废水净化菌株的分离筛选及其效果研究[J]. 中国农业大学学报, 2008, 13(4): 97–101.
- Wang LQ, Sun W, Zhang GD, *et al.* Isolation and screening of bacterial strains during treatment of a typical antibiotic wastewater and study of their effect [J]. *J China Agric Univ*, 2008, 13(4): 97–101.
- [60] Maki T, Hasegawa H, Kitami H, *et al.* Bacterial degradation of antibiotic residues in marine fish farm sediments of Uranouchi bay and phylogenetic analysis of antibiotic-degrading bacteria using 16S rDNA sequences [J]. *Fish Sci*, 2006, 72(4): 811–820.

(责任编辑: 霍安琪)

作者简介



李兆新, 博士, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全与海洋生物毒素研究。
E-mail: lizx@ysfri.ac.cn