

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20160224001

张杏艳, 陈中华, 邓海明, 等. 水环境中四环素类抗生素降解及去除研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 44-52

Zhang X Y, Chen Z H, Deng H M, et al. A review on degradation and elimination of tetracycline antibiotics in water environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(6): 44-52 (in Chinese)

水环境中四环素类抗生素降解及去除研究进展

张杏艳, 陈中华, 邓海明, 杨楷, 龚胜, 卢文学, 蓝海恩*

广西壮族自治区畜牧研究所, 南宁 530001

收稿日期: 2016-02-24 录用日期: 2016-05-13

摘要: 四环素类抗生素是治疗与预防人类和动物疾病及细菌感染的一类广谱抗菌药。在畜牧养殖中, 四环素类抗生素做为疾病治疗药物和促生长剂应用广泛, 使用量巨大。本文综述了四环素类抗生素在水环境中的污染现状及其在水中的降解和去除研究进展。

关键词: 四环素; 抗生素; 生态毒理; 污染现状; 降解; 去除

文章编号: 1673-5897(2016)6-044-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

A Review on Degradation and Elimination of Tetracycline Antibiotics in Water Environment

Zhang Xingyan, Chen Zhonghua, Deng Haiming, Yang Kai, Gong Sheng, Lu Wenxue, Lan Haien*

Guangxi Institute of Animal Husbandry, Nanning 530001, China

Received 24 February 2016 **accepted** 13 May 2016

Abstract: Tetracycline antibiotics (TCs) are the broad-spectrum antibacterial drugs which prevent human and live-stock bacterial infection and treat their disease. TCs are widely used in livestock and poultry culture industry as disease treatment drugs and growth promoter, and the amount of TCs consumed is enormous. The pollution status of TCs in water environment, and their degradation and elimination methods are summarized in this article.

Keywords: tetracycline; antibiotics; pollution status; degradation and elimination; ecotoxicology

四环素类抗生素(tetracycline antibiotics, TCs)是一类具有并四苯结构的广谱抗生素(图 1), 主要包括金霉素(chlotetracycline, CTC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)、四环素(tetracycline, TET)及强力霉素(doxycycline, DOC)等。TCs 可抑制肠道细菌繁殖, 促进牲畜生长, 60 年代后被作为饲料添加剂在我国广泛应用^[1]。我国缺乏完善的兽药抗生素使用监控系统, TCs 滥用情况普遍。2010 年我国仅 CTC 的使

用量就高达 71 900 t, 比美国整个 TCs 总的年使用量要高 22 倍^[2]。2013 年我国 TCs 的使用量为 12 000 t, 是英国整个抗生素总使用量的 11 倍^[3]。抗生素摄入体内后很难被消化系统吸收, 大多数抗生素以原药形式随粪便和尿液排出体外^[4], 如 TCs 排泄率达 69%~86%^[5]。而将动物粪便还田在中国是非常普遍的做法。经测算, 2011 年中国排放到环境中的畜禽粪便达 21.21 亿 t, 预计到 2020 年和

基金项目: 广西壮族自治区畜牧总站项目(A0287 201605813)
作者简介: 张杏艳(1986-), 女, 硕士, 研究方向为畜牧养殖环境质量及生态毒理学, E-mail: zhangxingyan.06@163.com;
* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: lhc.0504@163.com

2030 年中国畜禽粪便的排放量将分别达到 28.75 亿 t 和37.43亿 t^[6]。这些畜禽粪便多有 TCs 残留,如猪粪中,OTC、TET、CTC 平均含量分别为 9.09、5.22、3.57 mg·kg⁻¹^[7]。TCs 水溶性较好,易随畜禽粪便还田进入土壤并最终进入地表水体。在一些养殖场的周围水体中,TCs 含量可达到异常高的水平^[8-9]。目前,我国尚无抗生素环境标准,而抗生素可能导致生物毒性和致病菌产生抗药性基因等环境风险^[10],抗生素环境污染已引起人们的高度关注。本文综述了 TCs 在水体中的污染现状,降解及去除的研究进展。

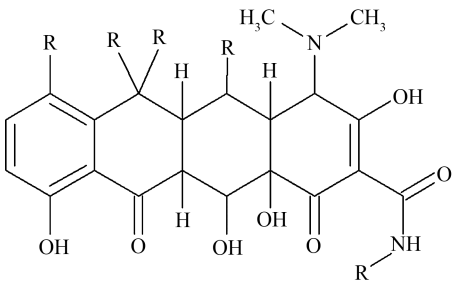


图 1 四环素类抗生素 (TCs) 的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of the tetracycline antibiotics (TCs)

表 1 水体中 TCs 的浓度

Table 1 The concentrations of TCs in water environment

样品类型 Sample type	采样点 Sampling site	主要化合物 Main compound	浓度/(μg·L ⁻¹) Concentration/(μg·L ⁻¹)	参考文献 Reference
地表水 Surface water	中国,贵阳 China, Guiyang Province	TET	0.3~10	[16]
		OTC	0.2~8	
		CTC	0.5~3.4	
	美国 America	OTC	0.07~1.34	[17]
		OTC	0.34	[18]
	中国,海河 China, Haihe River	TET	0.026	[19]
		OTC	0.041	
	中国,温榆河 China, Wenyuhe River	TET	0.09	[15]
		OTC	0.110	
		CTC	0.029	
	中国,巴河 China, Bahe River	CTC+OTC+TET+DOC	0.0693	[15]
	中国,通惠河 China, Tonghuihe River	CTC+OTC+TET+DOC	0.0557	
	中国,清江 China, Qingjiang River	CTC+OTC+TET+DOC	0.0497	
	中国,温榆河 China, Wenyuhe River	CTC+OTC+DOC	0.0175	
	中国,温榆河支流 China, Wenyuhe affluent	CTC+OTC+DOC	0.2966	
地下水 Underground water	美国 America	TCs	0.02~0.18	[20]
	卢森堡 Luxembourg	TCs	0.016	[17]
	中国,天津 China, Tianjin City	TCs	10.5~26.8	[21]
	中国,武汉 China, Wuhan City	OTC	0.0086	[13]
		TET	0.0036	
污水处理厂排污水水样 Sewage treatment plant outlet water	美国,纽约 America, New York	TET	0.09~6.0	[22]
畜禽养殖排污口及周边水体 Livestock sewage outlet and surrounding water	中国,江苏 China, Jiangsu Province	TET	0.10~10.34	[14]
		OTC	0.07~72.91	
		CTC	0.08~3.67	
		DOC	0.11~39.54	
	中国 China	TET+OTC	0.12~47	[19]
猪场废水 Swine wastewater	中国,九龙江 China, Jiulongjiang River	TCs	>1 000	[23]
	中国,武汉 China, Wuhan City	TET	0.391~0.931	[13]
		OTC	0.64~16.923	
		CTC	0.266~0.709	

注:OTC、TET、DOC、CTC 表示土霉素、四环素、强力霉素和金霉素。
Note: OTC, TET, DOC and CTC mean oxytetracycline, tetracycline, doxycycline, and chlortetracycline.

1 水体中 TCs 的污染(The pollution status of TCs in water environment)

TCs 为酸碱两性物质,且其盐酸盐性质较稳定^[11]。TCs 盐酸盐在水溶液中溶解度较大^[12],因此,随粪便施用进入到环境的中 TCs 很容易随雨水进入到水体,水体也最先受到 TCs 的污染。

TCs 在不同水体中的浓度与其特性和来源有关,猪场等养殖废水中 TCs 残留量最高,可达 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,畜禽养殖排污口及周边水体次之,在几到几十 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,而地表水多在 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下(表 1)。而地下水 and 饮用水源也已检测到 OTC 和 TET 的存在,浓度分别为 $0.0086\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0036\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[13]。

TCs 除浓度不断增长之外,影响范围也在不断扩大。2010 年江苏 27 个规模化养殖场排水口和周围环境 53 个水体样品中,OTC、CTC、TET 和 DOC 的检出率分别为 60.4%、60.4%、34.0% 和 17.0%^[14]。2014 年北京温榆河 $2\ 478\ \text{km}^2$ 流域面积 62 个采样

点中,CTC、OTC、TET、DOC 的检出率已达到 91%、91%、93%、64%^[15]。2015 年 TCs 在全国 58 个流域的预测平均浓度在几到几十 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,全国超一半的水域受抗生素的污染,东部流域抗生素污染比西部流域严重,北方流域和南方流域抗生素污染最严重的是海河和珠江,其抗生素环境预测浓度比雅鲁藏布江等西部流域高出几十倍^[3]。

2 TCs 在环境中的降解(The degradation of TCs in environment)

TCs 在不同环境介质和条件下降解的半衰期差别很大(表 2),短则几小时,长可超过 160 d。TCs 在环境中主要发生非生物降解和生物降解,其中,非生物降解包括光降解、氧化降解、水解,生物降解包括微生物降解和植物降解。

2.1 光降解

光降解反应是指分子吸收光能变成激发态从而引发各种反应,抗生素直接吸收光子而引发的光反应

表 2 TCs 在不同环境介质及条件下降解的半衰期				
Table 2 Half-life of TCs in different environmental media and condition				
环境介质 Environmental media	抗生素种类 Type of antibiotics	环境介质和条件 Environmental media and Condition	半衰期/d Half-life period/d	参考文献 Reference
水环境 Water environment	OTC	去离子水,8℃、pH=7 Deionized water, 8℃, pH=7	59	[34]
	OTC	河水,8℃、pH=7 River water, 8℃, pH=7	51	
	OTC	海水,8℃、pH=7 Seawater, 8℃, pH=7	51	
	OTC	蒸馏水,7℃、pH=7 Distilled water, 7℃, pH=7	26.29	[35]
	OTC	蒸馏水,22℃、pH=7 Distilled water, 22℃, pH=7	1.08	
	OTC	蒸馏水,35℃、pH=7 Distilled water, 35℃, pH=7	0.79	
	CTC	蒸馏水,7℃、pH=7 Distilled water, 7℃, pH=7	17.88	
	CTC	蒸馏水,22℃、pH=7 Distilled water, 22℃, pH=7	0.67	
	CTC	蒸馏水,35℃、pH=7 Distilled water, 35℃, pH=7	0.25	
	TET	蒸馏水,7℃、pH=7 Distilled water, 7℃, pH=7	46.42	
	TET	蒸馏水,22℃、pH=7 Distilled water, 22℃, pH=7	4.83	
	TET	蒸馏水,35℃、pH=7 Distilled water, 35℃, pH=7	2.63	
土壤环境 Soil environment	CTC	施用猪粪 Spread swine manure	17.43	[36]
	CTC	施用鸡粪 Spread broiler manure	20.06	
鸡粪 Broiler manure	CTC	堆肥 Composting	12	[37]
	CTC	自然光照 Light	3.24	
	OTC		4.11	[38]
	CTC	避光 Avoid light	>160	
	OTC		>160	
猪粪 Swine manure	CTC	堆肥 Composting	86.6	[37]
	CTC		8.2	
	OTC	堆肥 Composting	1.1	[39]
	TET		10	

称为直接光降解,在吸光物质(光敏剂)的诱导下发生的反应称为间接光降解^[24]。抗生素能否发生光降解决定于其分子结构,TCs 分子中含有酰氨基(CONH_2),C—N 键在光降解反应中易断裂生成脱氨基类物质^[25]。TCs 直接光降解效率较低,1 h 自然光和紫外光照射下 OTC 降解率仅为 27.2% 和 73.2%^[26],而强光敏剂则能加速 TCs 发生光降解^[27],TCs 在环境中也以间接光降解为主。光敏剂在自然界中广泛存在,如腐殖质、维生素 B_2 、 NO_2^- 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 NaCl 、 TiO_2 等都是强光敏物质。光敏剂作为光能的载体,可以改变化合物的光稳定性,加速光解。如 TiO_2 能够快速提高 TCs 的光降解速率,在仅用紫外光、可见光、长波紫外光照射下,TET 水溶液几乎观察不到 TET 的降解,而加入 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiO_2 后,在这 3 种光照下 TET 分别在 10、20 和 120 min 后降解了 50%^[28]。若同时加入 TiO_2 和 ZnO ,在太阳光和汞灯的照射下,30 min 后 TET 的去除率可达到 80%^[29]。TCs 主要吸附在 TiO_2 表面发生光催化氧化反应,该光降解反应符合一级反应动力学方程,吸附过程为整个光降解的控制步骤^[30]。环境中 TCs 的光降解受 pH 的影响很大。TCs 的分子结构具有多个可离解的官能团,在不同 pH 条件下形态不同,且其负离子形态稳定性较差,更易吸收光子而发生光降解反应,TCs 的光降解随 pH 的增大而增强,碱性条件更有利于 TCs 的光降解^[31]。氧自由基是影响 TCs 光降解的另外一个重要因素,TCs 通过基态电子转移产生阴离子自由基($\text{RF}^\cdot$)及超阴离子自由基 $\text{O}_2^\cdot$,同时激发三重态 $3\text{RF}^\cdot$ 将能量传递给溶解氧产生 $^1\text{O}_2$,多个研究证明,几乎所有的 TCs 都可以与水体中 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^\cdot$ 发生光降解反应^[32]。此外,TCs 的光降解还受光照强度、光照时间、初始浓度、离子强度的影响^[33]。光降解反应迅速,去除效率高,但在实际应用中,制作大面积的紫外光等光源难度较大,添加的光敏剂也有可能带来副作用,光源的制作及控制,无副作用的光敏剂及多组分组合以应对复杂的废水条件是未来研究的重点。

2.2 氧化降解

TCs 在电、强氧化剂的作用下会发生氧化降解。电化学氧化降解对 CTC 的去除效率为 40%~50%,其降解机理在于在酸性体系中,CTC 分子结构中的苯环受到羟基自由基的进攻而活化并逐步降解,而在中性和碱性体系中,CTC 则在羟基自由基和超氧自由基的共同作用下降解;若在 $\text{pH}=3$ 的电解体系

中引入亚铁离子,在光照产生的超氧自由基作用下 CTC 与亚铁络合脱除 2 个氢生成产物(532=479+56-2),亚铁离子的引入使得 CTC 的氧化降解达到 60%~94%^[40]。而强氧化剂臭氧的氧化能力极强,可对双键、芳香族化合物、杂环化合物、胺等化合物直接氧化或分解生成羟基自由基^[41]。臭氧对 TCs 的氧化机理为先对 C11a-C12 和 C2-C3 两个双键、芳香环和氨基进行氧化,产生质核比为 461、477、509 和 416 的化合物,再进一步氧化至产生质核比为 432、480、448、525 和 496 的化合物,臭氧的强氧化作用对 TCs 的降解效率非常高,只需臭氧处理 4~6 min,TET 就可以完全去除^[42],如, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TET 经过 5 min 臭氧处理就可以完全降解^[43]。水中 TET 的氧化降解受 pH、臭氧浓度、臭氧流速的影响显著,且 TET 的降解随 pH、臭氧浓度、臭氧流速的升高而增强^[44]。臭氧在增大 OTC 生物可降解性的同时,还能减少其对活性污泥细菌的毒性^[45]。高铁酸钾(Fe(VI))对 TET 的氧化降解受 pH 和 Fe(VI) 浓度的影响较大,其降解效率取决于 pH 和初始 Fe(VI) 浓度^[46]。氧化降解法处理的效率高,反应速度快,使用范围广泛,但处理费用比较高,反应器复杂,反应条件严格还有会副产物产生。

2.3 水解

水解是 TCs 在水环境中降解的主要途径^[47]。TCs 分子中含有酚羟基、烯醇和二甲氨基等多个功能团,在酸性条件下 C-6 羟基和 C-5 上的氢正好处于反式构型,易发生消除反应,生成无活性橙黄色脱水物,而 C-4 二甲氨基易发生可逆的差向异构化反应,在碱性条件下 TCs 可生成具有内酯结构的异构体。此外,OTC 由于存在 C-5 羟基与 C-4 二甲氨基之间形成的氢键,4 位的差向异构化比 TET 难,而 CTC 由于 C-7 氯原子的空间排斥作用,使 4 位异构化反应比 TET 更容易发生。TCs 在水体中降解途径主要为差向异构化,不过差向化还不是 TCs 在水体中的降解终点,如 CTC 水解产物就有 de-CTC、iso-CTC 以及它们的差向异构体。TCs 的水解受 pH 和温度的影响较大,在 TCs 降解速率随 pH 和温度的升高而升高,而离子强度对 TCs 的水解则无明显影响^[35,48]。水解的过程比较长且效果有限,在实际应用中多作为辅助手段使用。

2.4 微生物降解

微生物可以改变抗生素的结构和理化性质,将抗生素从大分子化合物降解成小分子化合物,直至

转变成 H₂O 和 CO₂。在抗生素的生物降解中,耐药细菌的作用最大,耐药菌可直接破坏和修饰抗生素而使其失活,光合菌、发酵丝状菌、芽孢杆菌、枯草杆菌、乳酸菌、放线菌、酵母菌、硝化细菌、酵母均具有抗生素降解功能^[49]。耐药菌对 TCs 的降解机制大概有 3 种:①水解,TCs 含有酰胺键等易水解的敏感化学键,耐药菌通过酶消除这些化学键而使 TCs 失去活性;②乙酰转移,耐药菌通过对 TCs 羟基或酰胺基等活泼基团的共价修饰导致其失去靶点结合能力而使其失活,乙酰转移是细菌使抗生素失活的常用机制;③氧化还原机制,TET 可被耐药性酶 TetX 氧化。研究表明,在猪粪中添加外源微生物可以提高猪粪中 TCs 的降解,且外源微生物对 TCs 的降解率为:CTC > OTC > TET^[50]。在堆肥中添加外源复合菌系之后,CTC 的降解率可提高 20%^[51]。白腐菌产生的天然木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶在体外对 TET 和 OTC 有很强的降解能力^[52-53],谷胱甘肽硫转移酶可将 60%~70% 的抗生素转变为对微生物没有毒性的成分^[54]。微生物降解法高效无污染,其难点在于微生物菌株的筛选及复合菌种组合条件的控制,微生物降解法在堆肥及废水处理过程中应用广泛。

2.5 植物降解

植物可通过直接吸收或根系分泌物以及根系微生物转化对抗生素进行降解。研究表明,CTC 可被植物直接吸收^[49]。植物修复可能是实际修复抗生素污染的水体的最可行的方法。植物修复最常见的做法就是人工湿地修复系统和水生植物浮床。水烛和芦苇是常见的水生植物,对 TCs 具有很好的去除效果,在以水烛、芦苇构建的人工湿地对 DOC 的去除

效率分别为 65%~75% 和 62%^[55]。大漂和凤眼莲对水中 TCs 也具有清除作用,凤眼莲在抗生素浓度 < 2.5 mg·L⁻¹ 的污水中对 TCs 的去除效率可达 80%,且凤眼莲去除水中盐酸金霉素与盐酸土霉素的效果优于大漂^[56]。水生蔬菜也可去除水环境中的 TCs,且受季节变化影响比较大,在夏季,水芹过滤床系统对 TCs 的去除效率明显高于空心菜滤床系统,其对 TCs 的去除效率分别为 71.83% 和 33.28%,但在冬季,2 组水生植物滤床系统对 TCs 的去除效率差异不显著^[57]。植物降解法无需添加化学试剂,也不会造成二次污染,且成本低,处理效果好,不足之处在于植物降解法占用的土地面积比较大,人工湿地多为地表潜流,在处理过程中偶尔会产生臭味。植物降解法更适用于处理城镇周边及规模化养殖场氧化塘废水中的抗生素。

3 水环境中 TCs 的去除 (The elimination of TCs in environment)

综上所述,TCs 在环境中可通过多种降解反应去除,污水处理厂处理工艺综合了多种降解反应,是目前去除环境中 TCs 的最主要的方式。

污水处理厂对 TCs 总的去除效率为 18%~100%,其中对 CTC 的去除效率为 18%~47%,对 TET 和 OTC 的去除效率为 100%,污水处理厂对 TCs 的去除主要发生在初级阶段(格栅、曝气、初级沉淀),初级阶段对 OTC 的去除率超过 60%^[58]。不同的污水处理工艺对 TCs 的去除效率差别很大,见表 3。活性污泥工艺是废水中 TCs 去除的主要途径^[59]。活性污泥对 TCs 的去除机制以吸附作用为主,除对 CTC 产生少量的生物降解外,对 OTC 和 TET 则几

表 3 不同污水处理工艺对 TCs 的去除效率
Table 3 Removal efficiency of TCs by different wastewater treatment process

处理工艺 Wastewater treatment process	抗生素种类 Type of antibiotics	去除率 Removal efficiency	参考文献 Reference
传统活性污泥法 Conventional activated sludge	TET	<10%	[63]
序批式活性污泥法 Sequencing Batch Reactor	TET	<60%	[64]
A/O 工艺 Anoxic/Oxic	TET	<85%	[65]
	CTC	≈ 30%	[66]
A ² /O 工艺 Anaerobic-Anoxic-Oxic	TET	>60%	[67]
	OTC	>60%	
	CTC	>82%	
膜生物反应器 Membrane bioreactor	TET	<28%	[68]
接触氧化法 Contact oxidation process	TET	>50%	[69]

乎不产生生物降解,活性污泥对 TCs 去除率的大小顺序为:OTC > TET > CTC;并随着 pH 值的增大,活性污泥对 3 种抗生素的吸附量均逐渐减小,且在同一 pH 值条件下的去除率大小始终为:OTC > TET > CTC^[60]。A²/O 工艺主要通过生物降解和吸附作用去除 TCs,其吸附作用对 TET、OTC、CTC 的去除贡献分别为 29%、38%、39%,生物降解为 21%、22%、47%^[61],A²/O 工艺对 TCs 的去除能力高于活性污泥工艺。反渗透、活性炭、臭氧等这些污水处理技术对抗生素有明显的降低和消除作用^[62],然而这些技术在污水处理厂却很少配备。污水处理工艺对 TCs 的去除效率受污泥停留时间、水力停留时间、温度、pH 值、钙镁离子浓度、微生物总量和细菌耐受性的影响。

活性污泥法处理能力高,出水水质好,但运行成本高,能量消耗大,管理复杂且有污泥膨胀问题;膜生物反应器运行稳定,可封闭运转,无臭,能耗低,但成本高,生物膜片容易脱落,影响出水水质;氧化法反应速度快,适用范围广,效率高,但处理费用较高,反应条件复杂。

4 展望 (Prospect)

综上所述,我国 TCs 的使用量巨大,TCs 的污染有越演愈烈的趋势。虽然人们对 TCs 的污染和降解途径做了大量的研究,但仍然有许多问题尚待解决,如:

(1) TCs 在局部和较短时间内的环境浓度比较容易测定,但其在环境中的迁移转化过程复杂,目前缺乏精准的可大范围长时间预测 TCs 环境浓度的模型,TCs 剩余的环境容量需进一步确定,我国也还没有 TCs 的环境质量标准 and 排放标准。

(2) TCs 的降解途径多样,但在实际应用中对 TCs 的去除有限或成本较高,微生物去除法受限于微生物对 TCs 的耐受性。高效、简便、安全、经济的多组合方式去除 TCs 有待进一步研究。

(3) TCs 畜牧养殖来源量最大,然而我国普遍缺乏处理 TCs 的基础设施,各种小型的,适用于规模化养殖厂和小养殖户的 TCs 去除方法和设备亟待开发和研究。

致谢:感谢海南大学环境科学系副教授葛成军在文章修改中给予的帮助。

通讯作者简介:蓝海恩(1969-),男,高级畜牧师,主要从事养

猪及养殖技术研究工作,共发表论文 20 余篇。

参考文献 (References):

- [1] 池振兴. 四环素类污染物毒性的微观机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2012: 1-4
Chi Z X. Investigation on the micromechanism of the toxicity of tetracyclines [D]. Jinan: Shandong University, 2012: 1-4 (in Chinese)
- [2] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 兽药抗生素的环境暴露水平及其环境归趋研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(9): 76-86
Guo X Y, Wang N, Xu J, et al. Research progress on environmental exposure levels and environmental fate of veterinary antibiotics [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(9): 76-86 (in Chinese)
- [3] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, 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]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782
- [4] Kay P, Blackwell P A, Boxall A, et al. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land [J]. Chemosphere, 2005, 59(7): 951-959
- [5] Toxicology Data Network [EB/OL]. (2013-05-01) [2016-02-24]. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [6] 朱宁, 马骥. 中国畜禽粪便产生量的变动特征及未来发展展望[J]. 农业展望, 2014(1): 46-48
Zhu N, Ma J. Changes and outlook about production amount of livestock and poultry manure in China [J]. Agricultural Outlook, 2014(1): 46-48 (in Chinese)
- [7] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6): 822-829
Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(6): 822-829 (in Chinese)
- [8] Leung H W, Minh T B, Murphy M B, et al. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China [J]. Environment International, 2012, 42: 1-9
- [9] Gao L, Shi Y, Li W, et al. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2012, 86(6): 665-671
- [10] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251
Zhou Q X, Luo Y, Wang M E. Environmental residues

- and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: A review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2007, 2(3): 243-251 (in Chinese)
- [11] Brain R A, Wilson C J, Johnson D J, et al. Effects of a mixture of tetracyclines to *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* evaluated in aquatic microcosms [J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2005, 138(3): 425-442
- [12] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—A review [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2003, 166(2): 145-167
- [13] Tong L, Li P, Wang Y, et al. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS [J]. Chemosphere, 2009, 74: 1090-1097
- [14] 魏瑞成, 葛峰, 陈明, 等. 江苏省畜禽养殖场水环境中四环类抗生素污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1205-1210
Wei R C, Ge F, Chen M, et al. Pollution of tetracyclines from livestock and poultry farms in aquatic environment in Jiangsu Province, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(6): 1205-1210 (in Chinese)
- [15] Zhang Q Q, Jia A, Wan Y, et al. Occurrences of three classes of antibiotics in a natural river basin: Association with antibiotic-resistant *Escherichia coli* [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 14317-14325
- [16] 刘虹, 张国平, 刘丛强. 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 G P, Liu C Q. Determination of chloramphenicol and three tetracyclines by solid phase extraction and high performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(3): 315-319 (in Chinese)
- [17] Lindsey M E, Meyer T M, Thurman E M, et al. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/ mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(19): 4640-4646
- [18] Pailler J Y, Krein A, Pfister L, et al. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg [J]. The Science of The Total Environment, 2009, 407(16): 4736-4743
- [19] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(5): 1827-1833
- [20] Kim S, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 50-57
- [21] Ruan Y F, Chen J M, Guo C S, et al. Distribution characteristics of typical antibiotics in surface water and sediments from freshwater aquaculture water in Tianjin suburban areas, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(12): 2586-2593
- [22] Batt A L, Bruce I B, Aga D S. Evaluating the vulnerability of surface water to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 295-302
- [23] Jiang H, Zhang D, Xiao S, et al. Occurrence and sources of antibiotics and their metabolites in river water, WWTPs, and swine wastewater in Jiulongjiang River basin, South China [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2013, 20(12): 9075-9083
- [24] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308
Li W M, Bao Y Y, Zhou Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: Research progress [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(8): 2300-2308 (in Chinese)
- [25] Jiao S J, Zheng S R, Yin D Q, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. Chemosphere, 2008, 73(3): 377-382
- [26] 黄丽萍. 水中典型抗生素的光化学降解研究[D]. 上海: 东华大学, 2011: 27-49
Huang L P. Studies on photochemical degradation of typical antibiotics [D]. Shanghai: Huangdong University, 2011: 27-49 (in Chinese)
- [27] Liu W, Wang H, Chen X J, et al. Research on degradation of antibiotics in the environment [J]. Progress in Veterinary Medicine, 2009, 30(3): 89-94
- [28] Reyes C, Fernandez J, Freer J, et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184: 141-146
- [29] Gao J M, Zheng Z G, Wang Y. Photodegradation of tetracycline by TiO_2/ZnO [J]. Chongqing Environmental Science, 2003, 25(1): 17-19
- [30] 宋晨怡, 尹大强. 四环素光催化降解特性与选择性研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 619-625
Song C Y, Yin D Q. Characteristics and selectivity of photocatalytic-degradation of tetracycline hydrochloride [J].

- Environmental Science, 2014, 35(2): 619-625 (in Chinese)
- [31] 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, 2012, 28(6): 742-745
- Zhu X D, Wang Y J, Sun R J, et al. Effect of solution pH on photodegradation and photocatalytic degradation of tetracyclines[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(6): 742-745 (in Chinese)
- [32] Castillo C, Criado S, Dfaz M, et al. Riboflavin as a sensitizer in the photodegradation of tetracyclines. Kinetics, mechanism and microbiological implications [J]. Dyes and Pigments, 2007, 72: 178-184
- [33] 李华. 水体中四环素类抗生素的光化学行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011: 11-42
- Li H. Photochemical behavior of tetracyclines in aquatic system [D]. Wuhan: Huazhong University, 2011:11-42 (in Chinese)
- [34] Pouliquen H, Delepee R, Larhantec-Verdier M, et al. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionised water, freshwater, and seawater under abiotic conditions [J]. Aquaculture, 2007, 262: 23-28
- [35] Loftin K A, Adams C D, Meyer M T, et al. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics [J]. Journal of Environmental Quality, 2008, 37(2): 378-386
- [36] 张健, 关连珠, 颜丽. 不同畜禽粪便所含金霉素在土壤中的动态变化及降解途径[J]. 生态学杂志, 2011, 30(6): 1125-1130
- Zhang J, Guan L Z, Yan L. Dynamics and degradation approach of different domestic animal feces chlorotetracycline in soil [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(6): 1125-1130 (in Chinese)
- [37] Bao Y, Zhou Q, Guan L, et al. Depletion of chlortetracycline during composting of aged and spiked manures [J]. Waste Management (New York, N.Y.), 2009, 29(4): 1416-1423
- [38] 匡光伟, 孙志良, 陈小军, 等. 四环素类抗菌药物在鸡粪中的降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1784-1788
- Kuang G W, Sun Z L, Chen X J, et al. Degradation of tetracyclines in chicken feces [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(5): 1784-1788 (in Chinese)
- [39] Wu X F, Wei Y S, Zheng J X, et al. The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 5924-5931
- [40] 相欣奕. 氧化技术降解典型有机污染物研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013: 23-122
- Xiang X Y. Pathways and application of oxidative degradation of typical organic pollutants [D]. Chongqing: Chongqing University, 2013: 23-122 (in Chinese)
- [41] 孙秋月. 饮用水臭氧催化氧化工艺去除典型抗生素的研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2014: 25-45
- Sun Q Y. Research on removal of typical antibiotics by ozone catalytic oxidation process in drinking water [D]. Jinan: Shandong Architecture University, 2014: 25-45 (in Chinese)
- [42] Khan M H, Bae H, Jung J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3): 659-665
- [43] Wu J G, Jiang Y X, Zha L Y, et al. Tetracycline degradation by ozonation, and evaluation of biodegradability and toxicity of ozonation byproducts [J]. Canadian Journal of Civil Engineering, 2010, 37(11): 1485-1491
- [44] Wang Y, Zhang H, Zhang J H, et al. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 35-43
- [45] Uslu M O, Balcioglu I A. Ozonation of animal wastes containing oxytetracycline [J]. Ozone Science and Engineering, 2008, 30(4): 290-299
- [46] Yang S F, Doong R A. Preparation of potassium ferrate for the degradation of tetracycline [J]. ACS Symposium Series, 2008, 985(25): 404-419
- [47] 阿丹. 人工湿地对 14 种常用抗生素的去除效果及影响因素研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012: 1-18
- A D. The removal efficiency and impact factors of 14 antibiotics in constructed wetlands [D]. Guangzhou: Jinan University, 2012:1-18 (in Chinese)
- [48] 郑丽英. 金霉素的水解动力学研究[J]. 广州化工, 2010, 38(12): 182-183, 191
- Zheng L Y. Hydrolysis kinetics of the chlortetracycline [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(12): 182-183, 191 (in Chinese)
- [49] 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 X J, et al. Research on degradation of antibiotics in the environment [J]. Progress in Veterinary Medicine, 2009, 30(3): 89-94 (in Chinese)
- [50] 张健, 关连珠. 猪粪中 3 种四环素类抗生素在土壤中的动态变化及降解途径[J]. 植物营养与肥料学报, 2013, 19(3): 727-732
- Zhang J, Gan L Z. Dynamics and mechanism of degrada-

- tion of three tetracycline antibiotics from pig manures in soil [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2013, 19 (3): 727-732 (in Chinese)
- [51] 秦莉, 高茹英, 李国学, 等. 外源复合菌系对堆肥纤维素和金霉素降解效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 820-823
- Qin L, Gao R Y, Li G X, et al. Decomposition effect of additive of composite microbial system on cellulose and chlortetracycline in compositing [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 820-823 (in Chinese)
- [52] Wen X H, Jia Y N, Li J X. Degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude lignin peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium*—A white rot fungus [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1003-1007
- [53] Wen X H, Jia Y N, Li J X. Enzymatic degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude manganese peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 924-928
- [54] Park H, Choung Y K. Degradation of antibiotics (tetracycline, sulfathiazole, ampicillin) using enzymes of glutathione S-transferase [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2007, 13(5): 1147-1155
- [55] María H V, Guido F, Michael P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5): 713-719
- [56] 陈小洁, 李凤玉, 郝雅宾. 两种水生植物对抗生素污染水体的修复作用[J]. *亚热带植物科学*, 2012, 41(4): 1-7
- Chen X J, Li F Y, Hao Y B. The preliminary exploration of remediation the antibiotics polluted water by two hydrophytes [J]. *Subtropical Plant Science*, 2012, 41(4): 1-7 (in Chinese)
- [57] 廖杰, 徐熙安, 刘玉洪, 等. 水生植物滤床深度处理养殖废水过程中抗生素与抗性基因的响应研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8): 2464-2470
- Liao J, Xu X A, Liu Y H, et al. Removal and response of antibiotics and antibiotic resistance genes during advanced treatment of livestock wastewater by aquatic plant filter bed [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8): 2464-2470 (in Chinese)
- [58] Chang X S, Michael T M, Liu X Y, et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1444-1450
- [59] Zhou L J, Ying G G, Liu S, et al. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 452-453: 356-376
- [60] 李慧. 四环素类抗生素(TCs)在活性污泥处理系统中的去除行为研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013: 33-61
- Li H. The study of removal of tetracycline antibiotics (TCs) on activated sludge [D]. Tai'an: Shandong Agriculture University, 2013: 33-61 (in Chinese)
- [61] Huang M A, Zhang W, Liu C, et al. Fate of trace tetracycline with resistant bacteria and resistance genes in an improved AAO wastewater treatment plant [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 93: 68-74
- [62] Huang C H, Sedlak D L. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20: 133-139
- [63] Gulkowska A, Leung H W, So M K, et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China [J]. *Water Research*, 2008, 42(1-2): 395-403
- [64] Drillia P, Dokianakis S N, Fountoulakis M S, et al. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 259-265
- [65] Zhou P, Asce M, Su C, et al. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(1): 129-136
- [66] Batt A L, Kim S, Aga D S. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(3): 428-435
- [67] Huang M H, Zhang W, Liu C, et al. Fate of trace tetracycline with resistant bacteria and resistance genes in an improved AAO wastewater treatment plant [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 93: 68-74
- [68] Matos M, Pereira M A, Parpot P, et al. Influence of tetracycline on the microbial community composition and activity of nitrifying biofilms [J]. *Chemosphere*, 2014, 117 (1): 295-302
- [69] 刘秀艳, 高永, 张魁. 四环素生产废水处理技术探索及工程实践[J]. *河北建筑工程学院学报*, 2005, 23(1): 25-27
- Liu X Y, Gao Y, Zhang K. Research and engineering practice on treating the wastewater from tetracycline producing process [J]. *Journal of Hebei Institute of Architecture Engineering*, 2005, 23(1): 25-27 (in Chinese) ◆