

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.01.2014042302

杨基峰, 应光国, 赵建亮, 等. 配套养殖体系中部分抗生素的污染特征[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 54-59

YANG Jifeng, YING Guangguo, ZHAO Jianliang, et al. Pollution characteristics of antibiotics in complete sets of farming system [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(1): 54-59

## 配套养殖体系中部分抗生素的污染特征\*

杨基峰<sup>1,2,3</sup> 应光国<sup>1\*\*</sup> 赵建亮<sup>1</sup> 陶然<sup>1</sup> 苏浩昌<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所/有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640;  
2. 湖南文理学院化学化工学院, 常德, 415000; 3. 湖南大学化学化工学院, 长沙, 410082)

**摘要** 采用超声提取-固相萃取-高效液相色谱串联质谱技术分析配套养殖体系粪便、水体和沉积物中4种磺胺类(SAs)、2种四环素类(TCs)、2种大环内酯(MLs)和2种喹诺酮类(QLs)抗生素的含量和分布特征。研究结果显示, 在水体中共检出8种抗生素, 浓度在ND—382 ng·L<sup>-1</sup>, 2种四环素类抗生素未被检出, 且水体中抗生素的浓度呈现旱季高于雨季; 沉积物中共检出7种抗生素, 其浓度分别在ND—3400 μg·kg<sup>-1</sup>范围内, 磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺甲噁唑(SMX)和罗红霉素(RTM)未被检出; 在猪粪和鸭粪中均检出甲氧苄啶(TMP)、诺氟沙星(NFX)、脱水红霉素(ETM-H<sub>2</sub>O)和罗红霉素(RTM), 同时猪粪中还检出2种四环素类, 鸭粪中检出磺胺二甲嘧啶(SMZ)和环丙沙星(CFX), 其中鸭粪中甲氧苄啶的最高浓度达到6.11 mg·kg<sup>-1</sup>。研究表明, 不同介质中抗生素的含量存在一定差异, 其中磺胺类抗生素在水体中浓度最高, 喹诺酮类和四环素类在沉积物中的浓度最高; 粪便中抗生素的种类与施药的种类密切相关, 并且可能会加剧抗生素对水体环境的污染。

**关键词** 抗生素, 含量, 养殖系统, 污染特征。

## Pollution characteristics of antibiotics in complete sets of farming system

YANG Jifeng<sup>1,2,3</sup> YING Guangguo<sup>1\*\*</sup> ZHAO Jianliang<sup>1</sup> TAO Ran<sup>1</sup> SU Haochang<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;  
2. Chemistry and Chemical Engineering College, Hunan University of Arts and Science, Changde, 415000, China;  
3. Chemistry and Chemical Engineering College, Hunan University, Changsha, 410082, China)

**Abstract:** The occurrence and distribution of four sulfonamides (SAs), two tetracyclines (TCs), two macrolides (MLs) and two quinolones (QLs) in water, sediment and feces collected from typical complete sets of farming system in the southern China were determined using ultrasonic extraction, solid phase extraction and high performance liquid chromatography equipped with tandem mass. Eight antibiotics except for two TCs were found in waters with the concentration in the rang of ND—382 ng·L<sup>-1</sup>. The concentrations of antibiotics in waters appeared seasonal variation. In sediments, seven antibiotics with exception for sulfadiazine (SDZ), Sulfamethoxazole (SMX) and roxithromycin (RTM) were detected and the concentrations ranged from ND to 3400 μg·kg<sup>-1</sup>. In all feces samples, trimethoprim (TMP), norfloxacin (NFX), Dehydration of erythromycin (ETM-H<sub>2</sub>O) and roxithromycin (RTM) were observed besides two TCs for pig feces and sulfamethazine (SMZ) and ciprofloxacin (CFX) for dunk samples. Especially in duck feces, the highest concentration of TMP was 6.11 mg·kg<sup>-1</sup>. The results from this paper showed that the concentrations of antibiotics varied in different matrices. SAs had the highest concentrations in water, but TCs and

2014年4月23日收稿。

\* 国家自然科学基金(U1133005); 有机地球化学国家重点实验室开放基金( OGL-201206); 湖南省自然科学基金(13JJ3155); 湖南省重点学科建设项目(应用化学)项目资助。

\*\* 通讯联系人, E-mail: guang-guo.ying@gig.ac.cn

QLs in sediments. The concentrations of antibiotics in feces were related to the administrated antibiotics during farming. The results indicates that the complete sets of farming system might enhance the concentration of antibiotics in waters and sediments and intensify the pollution of antibiotics to water environment.

**Keywords:** antibiotics , levels , farming system , pollution characteristics.

美国食品药品监督管理局(USFDA)自上世纪50年代首次批准抗生素可作为饲料添加剂后,饲用抗生素在各种养殖业内得到广泛应用,其用量持续增长.近年来在中国饲用抗生素平均使用量达到每年6000吨<sup>[1]</sup>.饲用抗生素在被广泛使用的同时,其所引起的负面影响也随之而来,其中尤以细菌的耐药性最为突出.由于饲用抗生素可能是细菌产生耐药性一个重要来源,2006年欧洲禁止使用抗生素作为动物生长促进剂<sup>[2]</sup>,而在其它国家(包括中国)并未完全限制饲用抗生素的使用.为了追逐更高利润,饲用抗生素仍然被广泛用于养殖业中,尤其在欠发达地区.

水产养殖是我国农业出口创汇的一个重要途径,广东省是我国最大的水产养殖品出口地区,但目前,渔民水产养殖技术水平低下,经常出现塘头配套养猪或水面养鸭,利用禽畜肥料下塘作为鱼虾类的饵料,从而造成水体环境受到污染,造成水体富营养化.同时,在养殖禽畜过程中常使用饲料(含抗生素),排放含抗生素的粪便可能进一步加剧水质的恶化,最终会影响水产品的品质及其健康,进而影响人类健康.

本研究以中山三角镇典型配套养殖体系为对象,调查4种磺胺类(磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶和磺胺甲噁唑)、2种四环素类(四环素和氧四环素)、2种喹诺酮类(诺氟沙星和氧氟沙星)和2种大环内酯类(脱水红霉素和罗红霉素)在鱼塘水体、沉积物和畜禽粪便中的暴露水平,探讨配套养殖体系中抗生素的污染特征,为科学养殖和环保持续养殖技术提供科学的参考依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)、磺胺甲噁唑(SMX)、甲氧苄啶(TMP)、氧四环素(OTC)、四环素(TC)、诺氟沙星(NFX)、环丙沙星(CFX)、红霉素(ETM)和罗红霉素(RTM)均购自德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司,纯度均大于98%,其中脱水红霉素按照参考文献[3]制备;内标物: $D_4$ -磺胺甲噁唑、 $D_8$ -环丙沙星、 $D_4$ -噻苯咪唑和 $^{13}C$ - $D_3$ -红霉素购于加拿大TRC公司;乙腈和甲醇为色谱纯,购自德国Merk公司,其它试剂均为分析纯.

### 1.2 样品的采集

样品取自中山三角镇水产养殖地区,采样时间为2008年4月(雨季)和2008年12月(旱季).采样点为5个鱼塘和附近河涌(R),其中P1和P2鱼塘为塘面养鸭,P3和P4鱼塘为配套养猪,P5鱼塘为单一养殖.P1至P4鱼塘分别采集靠近禽畜区(C)和远离禽畜区(N)的水样,P5鱼塘仅采一个混合样.每一采样点采集两平行水样和一瓶沉积物样品.为弄清配套养殖过程对水体中抗生素含量的贡献,在旱季分别采集新鲜猪粪和鸭粪.

### 1.3 样品前处理及检测方法

水样、沉积物和粪便样品的前处理、分离与检测方法见参考文献[3-4].

前处理方法(1)水样:采用HLB柱对1000 mL水样中抗生素进行富集后,用12 mL甲醇进行洗脱,利用氮吹仪将洗脱液浓缩近干,重新溶解于1 mL甲醇中,过0.22  $\mu m$ 的滤膜后待测;(2)沉积物和粪便:称取2 g沉积物或粪便于离心管中,采用20 mL乙腈和柠檬酸(1:1, V/V)混合液超声提取,经离心后,移去上清液至圆底烧瓶中,重复以上操作3次,合并提取液,置于旋转蒸发仪上,在55  $^{\circ}C$ 下去除有机溶剂,其它操作过程同水样.

分离检测方法采用RRLC-MS/MS(Agilent 1260, G6460A)对抗生素进行分离和检测,色谱柱为Agilent Zorbax XDB-C<sub>18</sub>(2.1 mm  $\times$  50 mm, 1.8  $\mu m$ ),流动相为乙腈(A)和5 mmol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>草酸(B),流速为

0.4 mL·min<sup>-1</sup> 0 min 5% A 5 min 10% A 6 min 30% 6~8 min 30% 9 min 80% 12min 80%。柱温为 45 °C 样品进样量为 5 μL; 质谱采用电喷雾离子化源在正模式下对抗生素进行分析, 雾化器压力为 50 psi, 干燥气流速为 3 L·min<sup>-1</sup>, 毛细管和喷嘴电压分别为 4000 V 和 0 V; 鞘气流速和温度分别为 12 L·min<sup>-1</sup>和 400 °C 碰撞能、碎裂电压、母离子和子离子选择等其它质谱条件则采用软件 Optimizer 进行优化。

分析样品过程中, 同时分析 QA/QC 样品, 包括方法空白、基质加标和空白加标, 依据分析样品中添加内标的绝对回收率作为回收率指示物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗生素在水体和沉积物中的浓度水平

在鱼塘水体中分别检出磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、甲氧苄啶、脱水红霉素、罗红霉素、诺氟沙星和环丙沙星 结果见表 1。在所检出的抗生素中检出率最高为诺氟沙星(78%), 检出率最低的为环丙沙星(5.5%)。检出浓度最高的抗生素为甲氧苄啶, 最大值达到 382 ng·L<sup>-1</sup>, 平均浓度值为 123 ng·L<sup>-1</sup>; 浓度最低的抗生素为罗红霉素, 最高浓度为 0.25 ng·L<sup>-1</sup>, 平均值为 0.13 ng·L<sup>-1</sup>。沉积物中检出了磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、脱水红霉素、诺氟沙星、环丙沙星、氧四环素和四环素等 7 种抗生素(表 1)。这些抗生素中检出率最高的为氧四环素(94%) 检出率最低的为诺氟沙星(28%)。所有检出的抗生素中, 浓度最高的为环丙沙星(3400 μg·kg<sup>-1</sup>), 平均浓度为 524 μg·kg<sup>-1</sup>; 浓度最低的为脱水红霉素, 平均浓度为 0.97 μg·kg<sup>-1</sup>。

国内其他水产养殖区的水体和沉积物中也检出一定浓度的抗生素<sup>[5-9]</sup>。如在珠江口水产养殖区的沉积物中检出诺氟沙星、氧氟沙星、四环素和脱水红霉素, 其中诺氟沙星的浓度在 50.2—153 μg·kg<sup>-1</sup>, 而在水体中未检出脱水红霉素<sup>[8]</sup>。在天津地区淡水养殖区检出诺氟沙星和氧氟沙星, 其中氧氟沙星的最高浓度为 20.6 μg·kg<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>。与以上结果比较, 本研究中检出的抗生素的种类数量和浓度远高于其他地区, 如诺氟沙星的浓度值达到 948 μg·kg<sup>-1</sup>, 是珠江口水产养殖区的数倍。

抗生素在水体和沉积物中的浓度不仅与污染源相关, 与抗生素本身的理化性质也存在一定相关性。在水体中未检出氧四环素和四环素, 而在沉积物中的检出率分别为 94% 和 78%, 两者存在巨大差异。这可能源于四环素类抗生素本身水溶性差、易吸附于沉积物的原因, 造成其在水体中浓度极低。而磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑和罗红霉素在沉积物中未检出, 而在相应的水体中检出, 主要是由于上述 4 种抗生素本身的水溶性高特点所致。

表 1 鱼塘水体和沉积物中抗生素的浓度

Table 1 Concentrations of antibiotics in surface water and sediment of fishing ponds

抗生素	水体			沉积物		
	检出/%	浓度范围/ (ng·L <sup>-1</sup> )	平均值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	检出/%	浓度范围/ (μg·kg <sup>-1</sup> )	平均值/ (μg·kg <sup>-1</sup> )
磺胺嘧啶(SDZ)	50	ND—1.62	0.53	0	ND	0
磺胺二甲嘧啶(SMZ)	50	N.D—89.7	9.00	67	ND—33.1	5.92
磺胺甲噁唑(SMX)	28	ND—188	30.6	0	ND	0
甲氧苄啶(TMP)	50	ND—382	123	50	ND—19.4	3.10
脱水红霉素(ETM-H <sub>2</sub> O)	56	ND—11.7	1.33	89	ND—3.7	0.97
罗红霉素(RTM)	50	ND—0.25	0.13	0	ND	0
诺氟沙星(NFX)	78	ND—192	66.4	28	ND—948	103
环丙沙星(CFX)	5.5	ND—22.5	1.88	83	ND—3400	524
氧四环素(OTC)	0	ND	0	94	ND—31.8	8.61
四环素(TC)	0	ND	0	78	ND—41.6	10.4

ND 为未检出。

### 2.2 粪便中抗生素污染水平

在所采集的粪便(猪粪和鸭粪)中, 检出的抗生素种类明显少于水体和沉积物, 但浓度显著高于水

体和沉积物(图1)。

在猪粪中,仅检出甲氧苄啶、氧四环素、四环素、诺氟沙星、脱水红霉素和罗红霉素。检出浓度最高的抗生素为四环素,浓度为 $5.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;其次为氧四环素,最高浓度为 $0.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其他抗生素浓度较低,尤其脱水红霉素和罗红霉素,其值在 $1.50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右。在鸭粪中,检出的抗生素有磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、诺氟沙星、环丙沙星、脱水红霉素和罗红霉素,其中浓度最高的抗生素为甲氧苄啶,浓度为 $6.11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其次为环丙沙星,浓度为 $1.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,浓度最低也为脱水红霉素和罗红霉素。两种不同粪便中抗生素检出的种类和浓度存在较大差异,说明在养殖过程中,分别使用了不同种类的抗生素,最终可能会导致配套养殖的水体中的抗生素存在一定的差别。

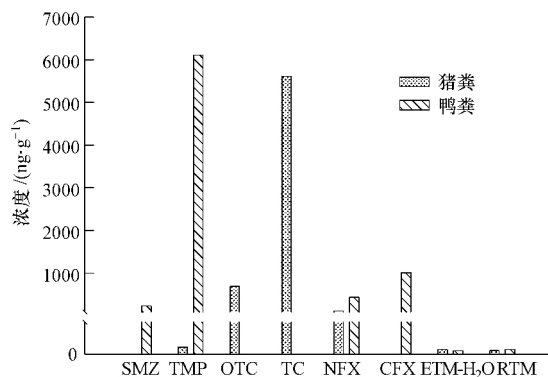


图1 粪便中抗生素的浓度

Fig. 1 Concentration of antibiotics in manures

在本研究中,猪粪和鸭粪中检出高浓度抗生素包括磺胺类(包括其增效剂)、四环类和喹诺酮类,是由于其广泛用于兽药中,是非常重要的3类抗生素,国内外其他研究中也经常报道它们的存在<sup>[10-15]</sup>。陈昇等<sup>[15]</sup>对江苏省畜禽粪便中的磺胺类抗生素残留水平进行调查,结果显示磺胺类抗生素的最高浓度可达 $7.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,而其它磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺恶唑最高浓度也都高于 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Martínez-Carballo等<sup>[11]</sup>在研究动物粪便中抗生素浓度时发现,猪粪中四环素和氧四环素含量分别在 $0.36-23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.21-29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鸡粪中抗生素的含量在 $0-17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,环丙沙星浓度 $0-0.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。并且新鲜粪便中抗生素浓度远高于贮存一定时间的粪便。如磺胺二甲嘧啶在新鲜粪便中的含量在 $3.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,而在贮存一段时间后的粪便中,其浓度仅为 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[12]</sup>。邵义萍等<sup>[16]</sup>对广东省不同地区规模化养殖场和养牛场的动物粪便中的喹诺酮类(诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星和恩诺沙星)和磺胺类抗生素(磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺-5-甲氧嘧啶和磺胺甲噁唑)进行分析,两类抗生素的检出率均为100%;其中,喹诺酮类抗生素中恩诺沙星的浓度最高,为 $595 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;磺胺类抗生素中磺胺甲基嘧啶浓度最高,为 $4.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与本实验中测得的抗生素浓度相比,本实验中的最高浓度略高于其它地区,但处于同一个数量级。

### 2.3 不同季节抗生素在水体和沉积物中的分布规律

水体中,雨季(4月)和旱季(12月)中检出的抗生素种类存在较大差别,见图2。在雨季,P1至P4鱼塘仅检测出诺氟沙星,P5鱼塘中有3种抗生素被检出,分别为诺氟沙星、磺胺甲噁唑和脱水红霉素。在P1—P4鱼塘中,诺氟沙星的浓度均超过 $120 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,最高浓度达到 $192 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;在P5鱼塘中,诺氟沙星的浓度明显低于P1—P4鱼塘(仅为 $51 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )。在旱季,有8种抗生素被检出,检出的抗生素种类明显多于雨季。磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、脱水红霉素和罗红霉素在所有水样中均被检出。磺胺嘧啶、脱水红霉素和罗红霉素在各水体中浓度变化不大,3种抗生素的浓度变化范围分别为 $0.64-3.24 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.78-6.06 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.18-0.92 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;磺胺二甲嘧啶在各水体中变化较大,在P1和P2水体中的浓度明显高于其它水体,尤其在P1鱼塘靠近养鸭区,其浓度高达 $89.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而其它点的最低浓度也达 $16.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。前面研究结果显示鸭粪含有磺胺二甲嘧啶,可通过粪便直接排入水体导致P1和P2鱼塘水体中的浓度显著高于其它采样点。磺胺甲噁唑在P3和P4鱼塘被检出,最高浓度分别为 $188 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而它们在粪便中并未检出,其可能来自于养殖鱼类带入。甲氧苄啶在各水体

中的浓度相对较高,最低浓度发生在 P5 鱼塘中( $16.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),而其它鱼塘中甲氧苄啶的浓度在  $91.3\text{--}656 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间变化,最高浓度发生在 P3 鱼塘的水体中。众所周知,甲氧苄啶常作为磺胺类抗生素的增效剂而与其同时使用,因此,它通常与其它磺胺类抗生素一同出现,同磺胺类抗生素一起被引入到水体环境中。

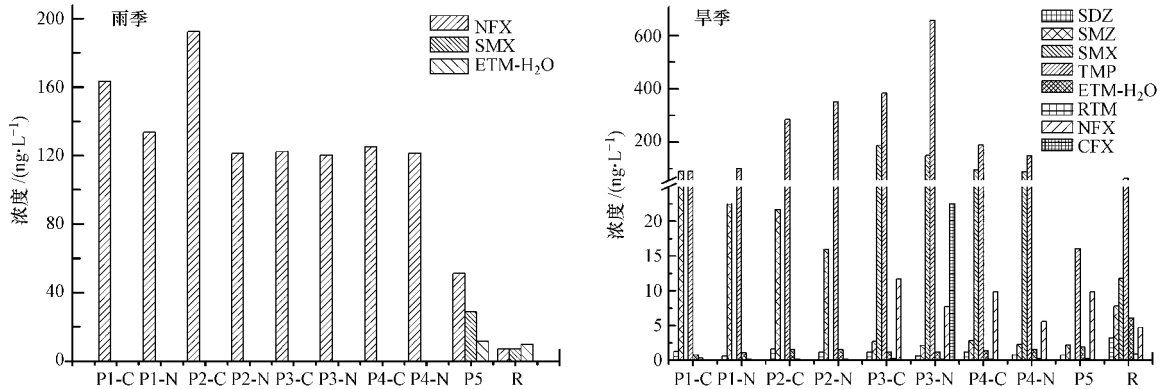


图 2 不同季节鱼塘水体中抗生素的浓度

Fig. 2 The levels of antibiotics in water column of the fish ponds in different seasons

在雨季和旱季,水体中检出抗生素的种类和浓度存在很大差异,这可能源于在广东地区 4 月份雨水较多,降雨可对鱼塘水体中抗生素进行稀释;而在旱季,雨水较少,水体中的抗生素出现一定程度的“富集”,从而导致抗生素的种类和浓度显著高于雨季。

在沉积物中,雨季和旱季时抗生素在鱼塘沉积物中的浓度见图 3。从总体上看,无论雨季还是旱季,沉积物中均检出磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、氧四环素、四环素、诺氟沙星、环丙沙星和脱水红霉素。与水体相比而言,其在沉积物中的浓度相对较为稳定,受季节变化的影响较少。雨季在 P5 鱼塘中检出的抗生素仅有氧四环素和脱水红霉素,其最高浓度分别为  $3.44 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $3.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,种类显著低于 P1—P4 鱼塘。根据粪便和沉积物中抗生素检出的结果,表明配套养殖过程可提高水体环境中抗生素的含量。除旱季的 P3 鱼塘外,脱水红霉素在所有沉积物样品中均检出,其浓度分别在  $\text{ND--}3.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间变化,各点浓度相差不大。在雨季里,磺胺二甲嘧啶在 P5 鱼塘中含量低于其最低定量限,而在其它各采点其浓度分布在  $2.44\text{--}33.1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,其中 P1 和 P2 鱼塘靠近养鸭区的沉积物中含量明显高于其它点,可能是由于沉积物含有一定的鸭粪便。

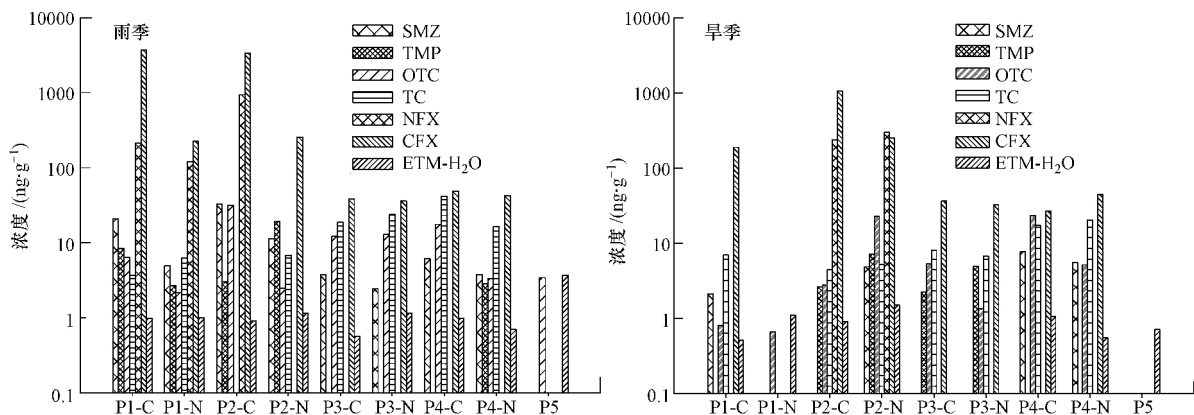


图 3 鱼塘沉积物中抗生素的浓度

Fig. 3 The levels of antibiotics in sediment of the fish ponds

### 3 结论

(1) 抗生素在配套养殖的各个介质中的含量存在较大差异,抗生素在水体、沉积物和粪便中的浓度

分别基本处于  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  级别; 在水体和沉积物中分别有 8 种(磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、磺胺甲噁唑、诺氟沙星、氧氟沙星、脱水红霉素和罗红霉素) 和 7 种(磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶、四环素和氧四环素、诺氟沙星、氧氟沙星和脱水红霉素) 抗生素被检出, 在猪粪和鸭粪中均检出甲氧苄啶、诺氟沙星、脱水红霉素、罗红霉素, 猪粪中另检出氧四环素和四环素, 鸭粪中还检出磺胺二甲嘧啶和环丙沙星, 但其种类和浓度存在较大差异。

(2) 在配套养殖过程中, 畜禽粪便的排入会加剧水体环境中抗生素的含量的提高, 尤其在沉积物中因为粪便的直接排入导致某些抗生素的浓度相比其他鱼塘高出很多, 因此, 在配套养殖过程中应采取合适措施以减少抗生素向环境中输入。

(3) 不同季节水体和沉积物中抗生素的浓度变化存在较大差异, 降水作用对鱼塘水体中抗生素的稀释作用较为明显, 使得旱季时抗生素的种类和数量明显高于雨季; 相反, 季节因素对沉积物中抗生素影响较小, 无论旱季或雨季抗生素的种类和浓度均较为稳定。

### 参 考 文 献

- [1] 侯放亮. 饲料添加剂应用大全[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 1-45
- [2] 温柳萍, 张金宗. 广东水产品出口的问题、前景及对策分析[J]. 渔业致富指南, 2008, 18: 19-21
- [3] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China [J]. Journal of Environmental Science and Health Part B, 2011, 46: 272-280
- [4] Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408: 3424-3432
- [5] Zou S C, Xu W H, Zhang G, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2913-2920
- [6] 聂湘平, 何秀婷, 杨永涛, 等. 珠江三角洲养殖水体中喹诺酮类药物残留分析[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 266-270
- [7] 王敏, 俞慎, 洪有位, 等. 5 种典型滨海养殖水体中多种抗生素的残留特性[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 934-939
- [8] 梁惜梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. 生态环境学报, 2013, 22(2): 304-310
- [9] 阮悦雯, 陈继森, 郭昌胜, 等. 天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12): 2586-2593
- [10] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和农田土壤中四环素类抗生素残留[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24: 69-73
- [11] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Scharf S, et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria [J]. Environmental Pollution, 2007, 148: 570-579
- [12] Karci A, Balcioglu I A. Investigation of the tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agriculture soils in Turkey [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407: 4652-4664
- [13] Haller M Y, Müller S R, Mc Ardell C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics( sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 952: 111-120
- [14] Christian T, Schneider R J, Färber H A, et al. Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters [J]. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 2003, 31: 36-44
- [15] 陈界, 董元华, 王辉, 等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27: 385-389
- [16] 邵义萍, 罗晓栋, 莫测辉, 等. 广东省畜牧粪便中喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量与分布特征研究[J]. 环境科学, 2011, 32: 1188-1193