

邹耀,许允荣,邱光磊,等.复合填料滤坝去除水产养殖废水中的抗生素[J].中国环境科学,2025,45(6):3084-3091.

Zou Y, Xu Y R, Qiu G L, et al. Removal of antibiotics from aquaculture wastewater by composite packed filter dams [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3084-3091.

## 复合填料滤坝去除水产养殖废水中的抗生素

邹耀<sup>1,2</sup>,许允荣<sup>1</sup>,邱光磊<sup>1</sup>,胡勇有<sup>1\*</sup> (1.华南理工大学环境与能源学院,广东 广州 510006; 2.广东省环境科学学会,广东 广州 510045)

**摘要:** 针对传统“三池两坝”组合工艺对抗生素去除效果不佳的问题,构建了一种复合填料滤坝,通过复合填料球与特殊滤坝结构的有机结合,旨在实现抗生素高效广谱的去除.结果表明:复合填料滤坝对鲈鱼养殖塘水、鳊鱼养殖塘水、生鱼养殖塘水和虾养殖塘水中抗生素总质量浓度的去除率均维持在80%以上,且对喹诺酮类、磺胺类、四环素类、氯霉素类均具有不同程度的去除,其中喹诺酮类和磺胺类抗生素的去除效果最好.由铁屑、陶粒和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)组成的复合填料可以显著提高对喹诺酮类和磺胺类抗生素的吸附性能.其中,陶粒起到吸附作用,可以通过孔填充和 $\pi-\pi$ 电子供体-受体相互作用的机制去除喹诺酮类和磺胺类抗生素,是抗生素减量化的主要途径;铁屑通过吸附及还原作用去除四环素和氯霉素,且能加速直接电子传递过程促进抗生素降解;PBS通过反硝化共代谢参与抗生素削减;铁屑与PBS均能在不同程度上提升功能微生物的代谢活性,从而加速抗生素的去除;各组分之间相互协同、共同作用有助于实现抗生素的高效广谱去除.

**关键词:** 抗生素; 水产养殖; 复合填料滤坝; 降解机制; 三池两坝

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3084-08

**Removal of antibiotics from aquaculture wastewater by composite packed filter dams.** ZOU Yao<sup>1,2</sup>, XU Yun-rong<sup>1</sup>, QIU Guang-lei<sup>1</sup>, HU Yong-you<sup>1\*</sup> (1.School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.Guangdong Society of Environmental Sciences, Guangzhou 510045, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3084~3091

**Abstract:** In view of the typically unsatisfactory antibiotics removal performances that were observed in the traditional 'three ponds and two dams' combination process, a new composite packing filter dam was developed. Through the synergetic combination of composite packing balls with a specially designed filter dam structure, highly efficient and broad-spectrum removal of antibiotics was achieved. Results showed that the removal rates of antibiotics (in terms of total mass concentrations) in perch, eel, raw fish and shrimp culture pond water were maintained at more than 80% by the composite packing filter dam. Quinolones, sulphonamides, tetracyclines and chloramphenicol were removed to different extents, among which the best removal effects were observed for quinolones and sulphonamides. The composite filler consisting of iron filings, ceramsites and polybutylene succinate (PBS) was found to significantly improve the removal of quinolones and sulfonamides. Ceramsites were demonstrated to play an adsorption role through which quinolone and sulfonamide antibiotics were removed via pore filling and  $\pi-\pi$  electron donor-acceptor interactions, which was identified as the main antibiotic removal pathway. Iron filings were shown to remove tetracycline and chloramphenicol through adsorption and reduction processes, and were suggested to have accelerated the direct electron transfer process that promoted antibiotic degradation. PBS was involved in the removal of antibiotics through co-metabolic denitrification. Both iron filings and PBS were proven to enhance the metabolic activity of functional microorganisms, thereby accelerating antibiotic removal. The synergistic effect between these components was confirmed to help achieve efficient and broad-spectrum antibiotic removal.

**Key words:** antibiotics; aquaculture; composite packing filter dam; degradation mechanism; three ponds and two dams

抗生素在水产养殖中广泛应用,主要用于预防和治疗水产品疾病,提高养殖效率<sup>[1]</sup>,但抗生素大量持续且不当的使用会导致其在水中积累<sup>[2]</sup>.在全球范围内,水产养殖水中常检测出的抗生素种类有喹诺酮类、四环素类、磺胺类、大环内酯类和氯霉素<sup>[3-4]</sup>,浓度变化从 ng/L 到 $\mu\text{g/L}$ 不等<sup>[5]</sup>,这些残留物在水体中的积累会导致抗生素抗性细菌及抗生素抗性基因的传播<sup>[6]</sup>,还可通过食物链威胁人类健康<sup>[7]</sup>.

自然环境中的光解、水解、生物降解等单一过程对抗生素削减的速度与程度有限,借助物理、化学手段形成的强化技术具有良好的抗生素去除效果<sup>[8-10]</sup>.在物化处理领域,Chen 等<sup>[11]</sup>采用生物曝气过滤(BAF)系统耦合好氧/厌氧培养,证实其对磺胺甲

收稿日期: 2024-11-03

基金项目: 广东省科技计划项目(2023A1111120014)

\* 责任作者, 教授, ppyyhu@scut.edu.cn

氧嘧啶等 9 种抗生素去除率达 82%以上;类似地, Ostman 等<sup>[12]</sup>验证了臭氧氧化对环丙沙星等抗生素的高效去除(>90%),而高艺芳等<sup>[13]</sup>开发的新型  $C_3N_4$  光催化剂可在 60min 内降解 99.6%四环素,拓展了物化技术的应用边界.在生物处理方面,Guo 等<sup>[14]</sup>构建的生物电化学系统通过阴极电位调控实现氯霉素降解,He 等<sup>[15]</sup>则发现人工湿地中基质吸附和微生物分解对抗生素去除的协同贡献,两者均强调生物过程的核心作用.Li 等<sup>[16]</sup>对抗生素衍生的抗性基因污染问题,首次提出工程化希瓦氏菌靶向清除可移动遗传元件(MGEs),该成果与前述抗生素去除技术形成互补,共同指向污染物-抗性基因协同控制的技术联用方向.

“三池两坝”是水产养殖尾水处理的主流工艺:“三池”即沉淀池、曝气池、生态净化池;“两坝”即两个过滤坝.该模式采用“生态沟渠→沉淀池→过滤坝→曝气池→过滤坝→生态净化池”的工艺流程,将物理沉淀、填料过滤、曝气氧化、生物同化等技术集成为一体,在一定程度上实现有机物和营养物质的去除<sup>[17]</sup>.“三池两坝”组合工艺的最初设计仅考虑到 COD、TN 等常规指标的去除,关于其对抗生素的削减效能尚未见到报道.

本研究设计出一种复合填料滤坝,通过复合填料球与特殊滤坝结构的有机结合,研究其对抗生素的去除,揭示填料各组分对抗生素降解的机制,旨在为水产养殖废水处理提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

选取珠三角某连片池塘养殖区作为研究点,以水产养殖中较常见的品种鲈鱼为研究对象,分别在 2023 年 9 月、2023 年 11 月、2024 年 1 月及 2024 年 4 月采集鲈鱼养殖塘水面 20cm 以下水样保存于 2L 棕色玻璃瓶中,不留顶空,用封口膜(PARAFILM)密封,运送至实验室后置于 4℃冰箱中存储备用.2024 年 4 月同步采集“三池两坝”中过滤坝 1 的前置单元,即沉淀池的末端,采样点距水面 20cm,距池边 50cm.另采集鳊鱼、生鱼、虾养殖塘尾水用于抗冲击实验,进水常规参数为:COD=25~40mg/L、TN=14~16mg/L、 $NO_3^-$ -N=13~15mg/L、 $NH_4^+$ -N=0.6~1.2mg/L、TP=0.9~1.0mg/L、pH=7.0~7.5、DO=

5.0~6.5mg/L、SS=35~50mg/L.

实验室运行两个模拟滤坝以形成有效对比(复合填料滤坝 R1 与传统模拟滤坝 R2,且完全相同),其有效容积均为 1L,整体呈 U 形,内部被 L 形折流板分隔为容积比为 1:4 的进水腔和填料腔,其中 R1 填料腔内均匀填充有复合填料球,R2 填料腔内均匀填充有陶粒.L 形折流板底部开有导流孔,使进水腔和填料腔相通,有利于水流通过导流孔与填料腔内的填料充分接触.复合填料球是由空心球将铁屑、陶粒和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)按体积比 1:3:5 混合后固定而成的球状物.

### 1.2 实验方法

采集鱼塘水样后 48h 内分析检测水样抗生素种类与浓度水平.模拟滤坝采用连续流运行模式,水力停留时间 5h,运行至系统稳定后取进出水检测抗生素浓度与常规水质指标(TN、 $NH_4^+$ -N、 $NO_3^-$ -N).

### 1.3 分析方法

抗生素检测包括预处理、固相萃取和液相色谱-质谱联用分析,具体操作方法如下.

取 1L 水样,经玻璃纤维滤膜(直径 142mm,孔径 0.45 $\mu$ m,Millipore,美国)过滤后,将 pH 值调至 3,加入 11.13 $\mu$ g 回收率指示物(chloramphenicol-D5, A Chem Tek,美国),利用填有 200mg 混合吸附剂的固相萃取小柱(500mg/6cc, Waters,美国)进行富集,其中混合吸附剂中亲水亲油平衡吸附剂(HLB):弱阴离子交换吸附剂(WAX):弱阳离子交换吸附剂(WCX)=2:1:1.依次利用 5mL 甲醇、5mL 0.5%氨水甲醇和 5mL 0.5%乙酸甲醇洗脱固相萃取柱,用氮吹仪(NDK-36W,上海皓庄仪器有限公司,中国)氮吹浓缩定容至 0.5mL,经亲水性聚丙烯(GHP)膜针式过滤器过滤(直径 13mm,孔径 0.2 $\mu$ m, Pall,美国),置于 4℃冰箱内避光保存,待液相色谱-质谱联用仪分析.

利用液相色谱(LC30-AD, Shimadzu,日本)-质谱(QTRAP5500MS/MS, AB SCIEX,美国)联用仪进行抗生素的检测与定量.使用 Waters ACQUITY-UPLC®-HSSC18 色谱柱(2.1 $\times$ 100mm, 1.8 $\mu$ m)和 ACQUITY-UPLC®-HSSC18Van-Guard™C18 预柱(2.1 $\times$ 5mm, 1.8 $\mu$ m)分离分析物,柱温为 40℃.质谱使用电喷雾离子源,使用氮气作为雾化气体.离子喷雾电压设置为正离子模式 5500V,负离子模式 4500V.

干燥气温度为 550℃,离子源气体压力为 55psi.化学分析在多反应监测模式(MRM)下进行,进样体积均为 2μL,流速均为 0.3mL/min.测定抗生素的流动相为含有 0.1%甲酸的超纯水(A)和乙腈(B),洗脱程序为 0~1min,10%B;6.0min,40%B;11.0min,70%B;12min,70%B;12.0~15.0min,10%B.采用外标法定量,根据各抗生素标准品(购自 Sigma-Aldrich)的保留时间及特征离子对(母离子/子离子)进行定性,以峰面积积分

值建立标准曲线( $R^2>0.99$ ).每批样品平行添加基质加标(回收率 80%~120%)与空白对照,消除基质效应;每 10 个样品插入标准品校准曲线验证,相对偏差 <15%.以“检出率(%)、浓度范围(ng/L)、中位值±标准差”形式呈现抗生素数据特征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 池塘养殖片区抗生素暴露情况

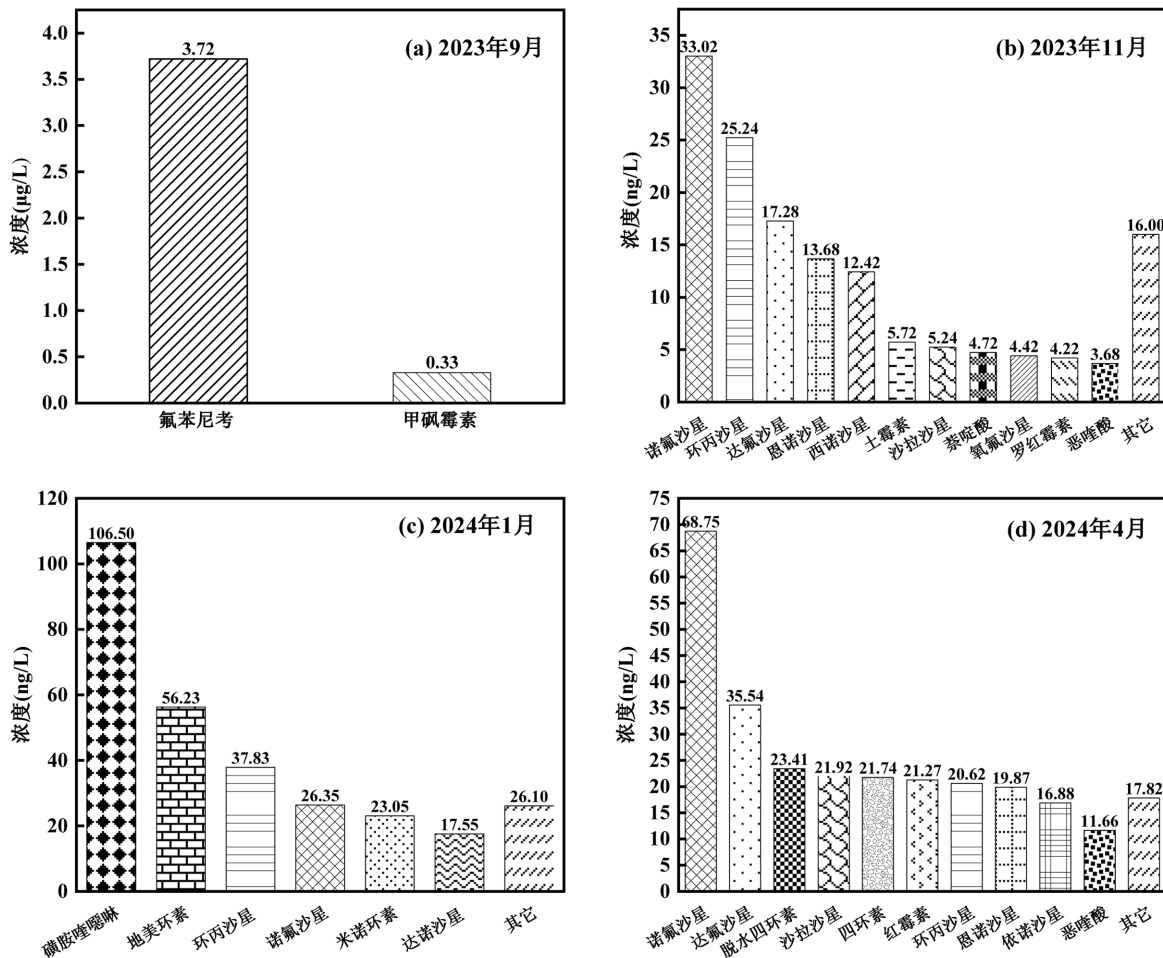


图1 2023年9月、2023年11月、2024年1月和2024年4月鲈鱼水中抗生素浓度组成

Fig.1 Composition of antibiotic concentrations in perch water in September 2023, November 2023, January 2024, and April 2024

鲈鱼养殖塘水在 2023 年 9 月、2023 年 11 月、2024 年 1 月及 2024 年 4 月的抗生素总浓度分别为 4050,146,293.6 和 279ng/L(图 1).在抗生素的组成上,2023 年 9 月的抗生素主要为氯霉素类的氟苯尼考和甲磺霉素(图 1(a)),其余类别均在检测限以下,其中氟苯尼考浓度达 3720ng/L,占有检出抗生素总质量浓度的 91.1%;2023 年 11 月共检出喹诺酮类、四环素类、磺胺类、大环内酯类等共 5 类 24 种抗

生素,其中喹诺酮类浓度水平最高为 118.50ng/L,占比 81.4%,质量浓度最高的 5 种抗生素依次为诺氟沙星(33.02ng/L)、环丙沙星(25.24ng/L)、达氟沙星(17.28ng/L)、恩诺沙星(13.68ng/L)、西诺沙星(12.42ng/L)(图 1(b));2024 年 1 月检出磺胺类(占比 37.6%)、喹诺酮类(占比 32.5%)、四环素类(占比 29.9%)共 3 类 23 种抗生素,质量浓度最高的 6 种抗生素依次为磺胺喹噁啉(106.50ng/L)、地美环素

(56.23ng/L)、环丙沙星(37.83ng/L)、诺氟沙星(26.35ng/L)、米诺环素(23.05ng/L)、达诺沙星(17.55ng/L)(图 1(c));2024 年 4 月检测出喹诺酮类(占比 71.8%)、四环素类(占比 19.5%)、大环内酯类、氯霉素类共 14 种抗生素,质量浓度最高的 6 种抗生素依次为诺氟沙星(68.75ng/L)、达氟沙星(35.54ng/L)、脱水四环素(23.41ng/L)、沙拉沙星(21.92ng/L)、四环素(21.74ng/L)、红霉素(21.27ng/L)(图 1(d)).喹诺酮类药物作为一种合成抗菌剂,因其广谱抗菌、高效低毒的特点而被广泛用于水产养殖中<sup>[18]</sup>,磺胺类药物则因其成本低、广谱抗菌、化学稳定性好、环境流动性高的特点而多被应用于治疗鱼类疾病<sup>[19]</sup>,因此这两类抗生素是水产养殖水体中常被检出的高浓度污染物。

总体而言,珠三角某连片养殖区鲈鱼养殖塘水中抗生素在季节上呈现夏秋季浓度高,但类别丰富度低,以喹诺酮类和氯霉素类为主;冬春季浓度低,但类别丰富度高,以喹诺酮类、磺胺类、四环素类为主的特点。

分析鲈鱼养殖塘水中抗生素浓度季节性变化的原因:夏秋季水生生物代谢旺盛,水产养殖密度高,高养殖密度导致病原生物种类增多和传播速度加快,使得养殖病害严重,从而增加了抗生素的

使用频率和剂量<sup>[20]</sup>.目前,水产病害防治的主要方法之一是使用抗生素<sup>[21]</sup>.氟苯尼考因其高效的杀菌能力,在水产养殖中被广泛使用<sup>[22-24]</sup>.氟苯尼考的给药途径通常为随饵料口服或药浴浸泡,但有相当一部分药物可能以原形或代谢物的形式随粪便和残饵进入环境,导致水体中药物浓度升高,成为夏秋季鲈鱼水抗生素污染物中的主要组成部分<sup>[25]</sup>.此外,春季是水产养殖投放苗种的时期,需要为苗种提供足够的生长空间,此时养殖密度较低.冬季水温较低,水生动物的代谢和生长速度变缓,且市场水产品需求较低,养殖户需进行养殖设施维护和升级,故水产养殖密度降低,饲料投加量少,抗生素浓度相对于夏秋季显著降低<sup>[26]</sup>.养殖水中抗生素含量的季节性分布特点与水温变化、水产养殖模式、饲料投加方式等因素关联密切,这与李贞金<sup>[27]</sup>的研究结果相一致。

2.2 “三池两坝”系统过滤坝对抗生素的去除效果

传统滤坝进出水抗生素浓度检测结果显示滤坝 1 的去除效果仅有 43.4%,滤坝 2 的去除效果仅有 52.4%.传统滤坝对喹诺酮类抗生素去除效果最好(其中诺氟沙星的平均去除率达到 82.3%),对四环素类抗生素的去除效果不佳(图 2).

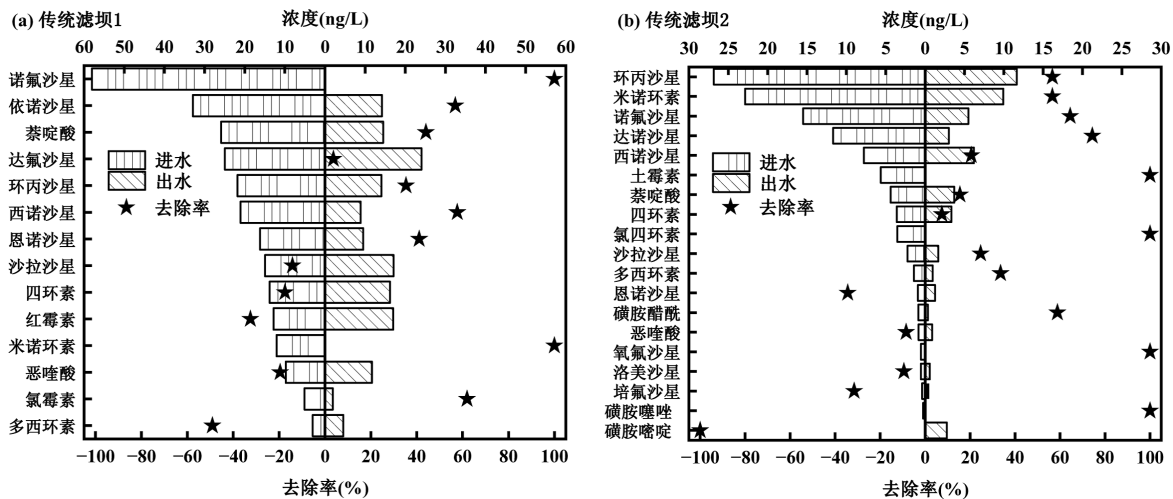


图 2 传统滤坝 1 和传统滤坝 2 对抗生素各种类浓度去除情况

Fig.2 Removal of various classes of antibiotic concentrations by conventional filter dam 1 and conventional filter dam 2

兽用抗生素因特殊的两性分子结构,在活性污泥、土壤、填料等不同介质中具有一定的吸附性<sup>[28]</sup>,因此由陶粒填充的传统滤坝对抗生素可以达到 50%左右的去除率,吸附作用是其抗生素减量化的

主要途径.喹诺酮类抗生素属于杂芳香族化合物,其环结构可以通过  $\pi-\pi$  堆积与吸附剂陶粒相互作用,从而被优先去除<sup>[29]</sup>.相比于喹诺酮类抗生素,四环素类抗生素分子结构立体度更高,含有更多如脂肪链

等非极性官能团<sup>[30]</sup>,使其在水中溶解度更低,在竞争陶粒吸附位点中处于劣势<sup>[31]</sup>.然而,陶粒的吸附作用依赖于抗生素的分子结构,具有一定局限性,因此实现抗生素高效广谱的去除可能需要借助化学还原作用、生物降解作用等过程<sup>[32]</sup>.

### 2.3 复合填料滤坝对抗生素的去除效果

传统模拟滤坝进出水抗生素总浓度分别为 270, 117.5ng/L,去除率为 56.5%;复合填料滤坝进出水抗生素总浓度分别为 272,5ng/L,去除率为 98.2%,远高于传统模拟滤坝(图 3).出水除恶啶酸有少量残留外,其余抗生素均未被检出,表明复合填料滤坝对喹诺酮类、四环素类、氯霉素类等抗生素均具有高效的去除能力.出水中有恶啶酸残留的原因可能是恶啶酸是一种小分子有机化合物,溶解度低,化学稳定性高,在水中游离分散程度较高,过滤吸附等常规手段难以将其全部去除,且其对革兰阴性菌和一部分阳性菌具有较广泛的抗菌活性,不易被微生物降解<sup>[33]</sup>.

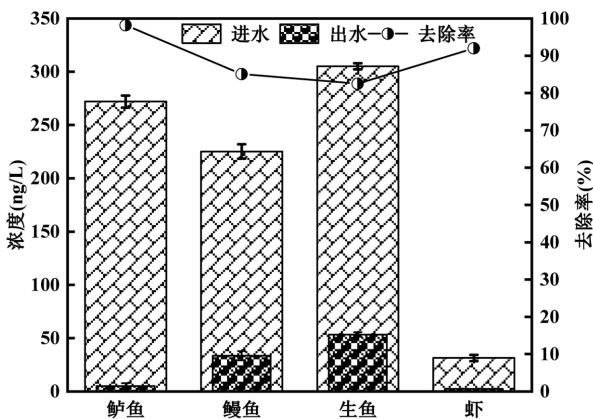


图3 复合滤坝对不同养殖塘水中抗生素的总浓度去除情况

Fig.3 Removal of total antibiotic concentration in water of different types of aquaculture ponds by new composite filter dams

复合填料滤坝对鲈鱼养殖塘水、鳊鱼养殖塘水、生鱼养殖塘水和虾养殖塘水中抗生素的去除率分别为 98.2%、85.1%、82.5%和 92%,均维持在 80% 以上(图 3),表明模拟系统的抗冲击负荷能力强,能适应不同类型的养殖水.从抗生素组成的去除情况来看,复合填料滤坝对喹诺酮类、磺胺类、四环素类、氯霉素类均具有不同程度的去除,其中喹诺酮类和磺胺类抗生素的去除优势最明显(图 4).此外,实验测定复合填料滤坝出水的  $\text{pH}=(7.7\pm 0.3)$ ,在后续生物

处理所需的最适 pH 值范围内,且测定总铁含量低于 0.3mg/L,表明铁离子在水体中的缓慢溶出量符合地表水环境质量标准的要求,复合填料滤坝对后续曝气池及生态塘产生不利影响的可能性低.

复合填料滤坝内填充的复合填料球由铁屑、陶粒和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)制成,这些填料之间毛细孔众多且相互贯通,具有较大的比表面积,在与水流充分接触过程中可通过吸附与过滤作用拦截部分大分子有机物,且有利于挂膜,促进功能微生物的生长和富集,其中陶粒在抗生素减量化中发挥主要贡献.磺胺类抗生素可以通过孔填充和  $\pi-\pi$  电子供体-受体(EDA)相互作用等机制粘附在吸附剂的非均质表面<sup>[34]</sup>,因此在复合填料体系中被有效去除.相比于传统滤坝,复合填料滤坝对抗生素的去除能力提升了 30%以上,因此有必要关注铁屑和 PBS 对系统性能改善的机制.研究表明,零价铁因其高反应性、粒径小、高比表面积而被广泛应用于抗生素的去除,主要去除机制有吸附、还原、氧化等作用<sup>[35]</sup>.四环素类和氯霉素类属于硝基芳香族抗生素,零价铁材料可以作为电子供体将硝基芳香族抗生素还原成芳香胺.Guler 等<sup>[36]</sup>对纳米零价铁改性制成功能性浮石改性纳米零价铁,发现该材料可以去除废水中 90%以上的四环素,其中吸附过程符合伪二级模型,还原过程符合伪一级模型;Xia 等<sup>[37]</sup>发现将纳米零价铁粒子(nZVI)负载到腐植酸(HA)上后可以从水溶液中高效去除氯霉素(CAP),去除机制主要是通过 nZVI 粒子在 HA 支持下的脱氮和去氯作用,短时间内将 CAP 连续降解为易于降解的物质,且与一级动力学模型一致.对于喹诺酮类抗生素,传统滤坝对其去除率为 53.7%,复合填料滤坝可以实现 100%的去除率.目前,处理喹诺酮类抗生素的手段主要是吸附作用和高级氧化降解<sup>[38]</sup>,考虑到系统中产生羟基自由基的可能性较低,因此可以推测复合填料的孔特性极大的提升了滤坝的吸附性能.同时,考虑到复合填料达到吸附容量后可能存在抗生素脱附的情况,可以通过定期的填料冲洗与更换解决该问题,以避免脱附抗生素对后续处理单元带来不利影响.Qu 等<sup>[39]</sup>发现含氮杂环有机物可以通过反硝化共代谢进行生物降解,PBS 作为优质的碳源,在支持微生物生长和代谢的同时,也能通过反硝化共代谢作用参与到抗生素的降解中.此外,  $\text{TN}$ 、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量变化表明复合填料滤坝效果明显优于传统模拟滤坝(图 5),进一步说明 PBS 在作为碳源促进微生物反硝化中发挥了重要作用,为抗生素的反硝化共代谢提供了有力支撑.从微生物作用的角度来看,零价铁反应产生的二价铁作为功能微生物的关键酶和关键基因的重要组成部分,可以增强抗生素降解微生物的代谢活性,且零价铁自身优异的导电性能有助于促进直接电子转移过程(DIET),从而加速种间电子传递,提高抗生素的去除率<sup>[40]</sup>.从整体角度来看并基于现有研究,可以判断,由铁屑、陶粒

和 PBS 组成的复合填料可以显著提高对喹诺酮类和磺胺类抗生素的吸附性能.其中,陶粒起到吸附作用,可以通过孔填充和 π-π 电子供体-受体相互作用的机制去除喹诺酮类和磺胺类抗生素,是抗生素减量化的主要途径;铁屑通过吸附及还原作用去除四环素和氯霉素,且能加速直接电子传递过程促进抗生素降解;PBS 通过反硝化共代谢参与抗生素削减;铁屑与 PBS 均能在不同程度上提升功能微生物的代谢活性,从而加速抗生素的去除;各组分之间相互协同、共同作用,实现抗生素的高效广谱的去除.

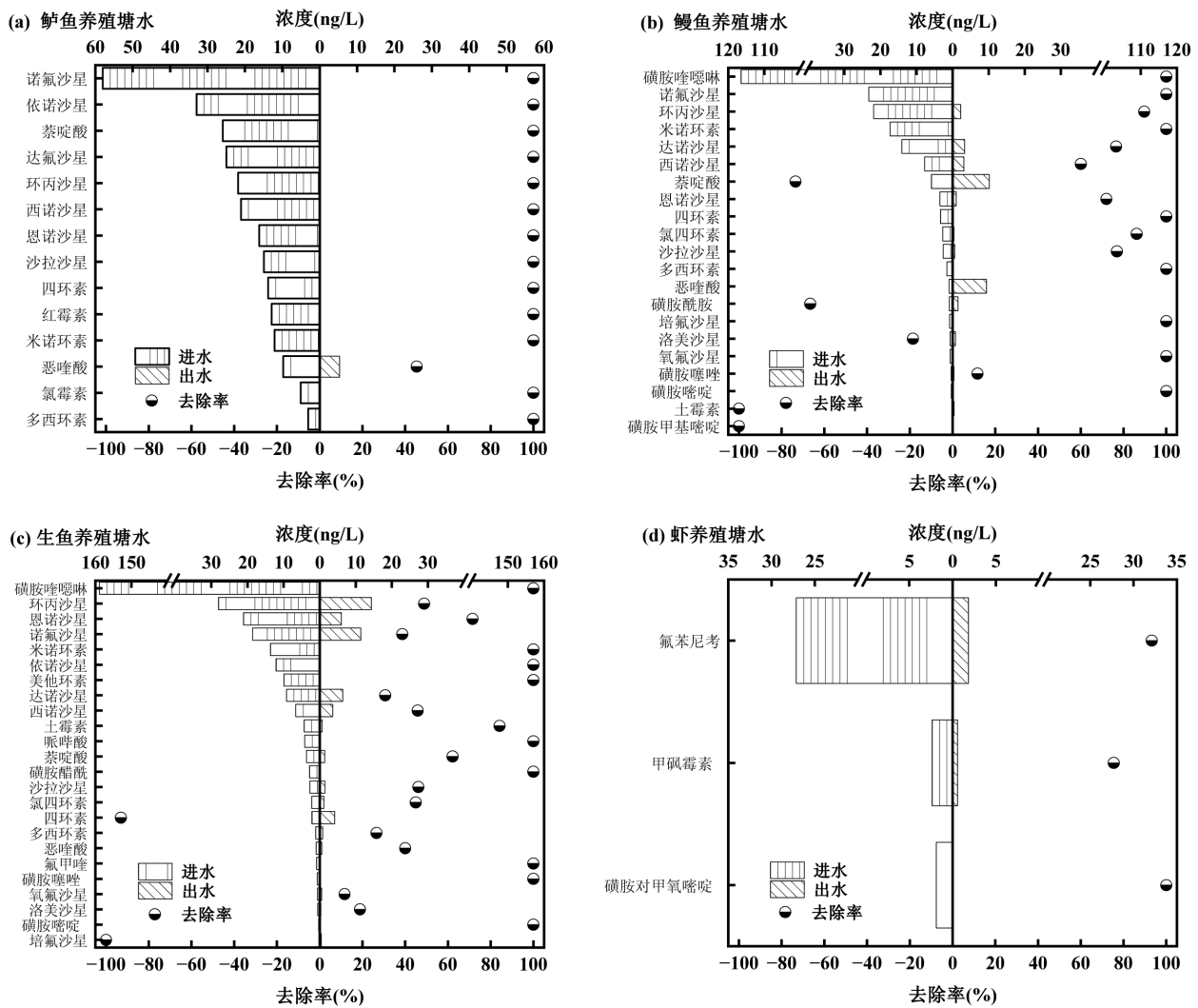


图 4 复合滤坝对鲈鱼养殖塘水、鳗鱼养殖塘水、生鱼养殖塘水和虾养殖塘水中各类别抗生素的浓度去除情况

Fig.4 Removal of antibiotic concentrations in perch aquaculture pond water, eel aquaculture pond water, raw fish aquaculture pond water, and shrimp aquaculture pond water by a novel composite filtration dam for each type of antibiotic category

本文关注到在传统滤坝体系及复合填料体系中存在部分抗生素如四环素类和喹诺酮类含量增加的现象,在排除测量误差的因素后,说明在体系中,

抗生素除自身的降解途径外,还存在复杂的转化与迁移的可能<sup>[41]</sup>,抗生素-复合填料-微生物之间的响应机制与削减贡献目前尚未清楚,有待进一步研究.

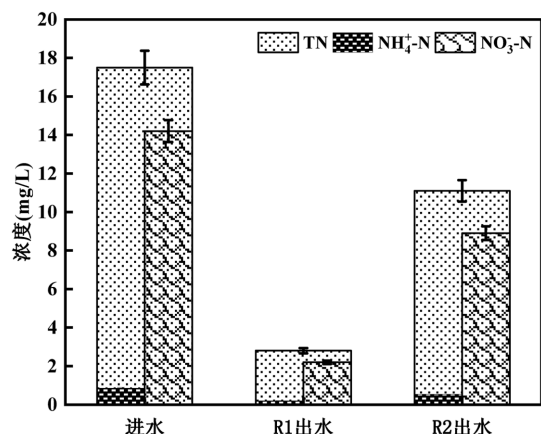


图5 R1、R2对TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的去除情况

Fig.5 Removal of TN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N in R1 and R2

### 3 结论

**3.1** 珠三角某连片池塘养殖区鲈鱼养殖塘水中抗生素季节性浓度差异明显,总体上呈现夏秋季浓度高,但类别丰富度低,以喹诺酮类和氯霉素类为主;冬春季浓度低,但类别丰富度高,以喹诺酮类、磺胺类、四环素类为主的特点.养殖水中抗生素含量的季节性分布特点与水温变化、水产养殖模式、饲料投加方式等因素关联密切.

**3.2** 由陶粒填充的传统滤坝对抗生素的去除率可达50%左右,吸附作用是主要途径.喹诺酮类抗生素因其环结构的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用可被吸附剂陶粒优先去除,故在传统滤坝中表现出最佳的去除效果.

**3.3** 复合填料滤坝对鲈鱼、鳊鱼、生鱼和虾养殖塘水中抗生素总质量浓度的去除率均维持在80%以上,且对喹诺酮类、磺胺类、四环素类、氯霉素类均具有不同程度的去除,其中喹诺酮类和磺胺类抗生素的去除效果最好.由铁屑、陶粒和PBS组成的复合填料可以显著提高对喹诺酮类和磺胺类抗生素的吸附性能.其中,陶粒起到吸附作用,可以通过孔填充和 $\pi$ - $\pi$ 电子供体-受体相互作用的机制去除喹诺酮类和磺胺类抗生素,是抗生素减量化的主要途径;铁屑通过吸附及还原作用去除四环素和氯霉素,且能加速直接电子传递过程促进抗生素降解;PBS通过反硝化共代谢参与抗生素削减;铁屑与PBS均能在不同程度上提升功能微生物的代谢活性,从而加速抗生素的去除;各组分之间相互协同、共同作用有助于实现抗生素的高效广谱去除.

### 参考文献:

- [1] Le T H, Ng C, Tran N H, et al. Removal of antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in municipal wastewater by membrane bioreactor systems [J]. *Water Research*, 2018,145:498-508.
- [2] Miao S, Zhang Y Y, Li B C, et al. Antibiotic intermediates and antibiotics synergistically promote the development of multiple antibiotic resistance in antibiotic production wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,479:135601.
- [3] 王维,张晓迪,高会,等.典型海洋生态系统抗生素抗性基因研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(6):3325-3333.
- [4] Wang W, Zhang X D, Gao H, et al. Research advances on antibiotic resistance genes in typical marine ecosystems [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(6):3325-3333.
- [5] Li Z, Junaid M, Chen G L, et al. Interactions and associated resistance development mechanisms between microplastics, antibiotics and heavy metals in the aquaculture environment [J]. *Reviews in Aquaculture*, 2021,14(2):1028-1045.
- [6] Schar D, Zhao C, Wang Y, et al. Twenty-year trends in antimicrobial resistance from aquaculture and fisheries in Asia [J]. *Nature Communication*, 2021,12:5384.
- [7] 孙凤飞,王秀,毛雨梦,等.除草剂对质粒介导 ARGs 接合转移的影响及机制 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(11):6426-6434.
- [8] Sun F F, Wang X, Mao Y M, et al. Effects and mechanisms of herbicides on plasmid-mediated conjugative transfer of antibiotic resistance genes (ARGs) [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(11):6426-6434.
- [9] Karkman A, Do T T, Walsh F, et al. Antibiotic-resistance genes in waste water [J]. *Trends in Microbiology*, 2017,26(3):220-228.
- [10] Zheng S M, Wang Y D, Chen C H, et al. Current progress in natural degradation and enhanced removal techniques of antibiotics in the environment: a review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022,19:10919.
- [11] Wei L F, Su Z L, Yue Q, et al. Microplastics, heavy metals, antibiotics, and antibiotic resistance genes in recirculating aquaculture systems [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024,172:117564.
- [12] Xue W J, Shi X Y, Guo J M, et al. Affecting factors and mechanism of removing antibiotics and antibiotic resistance genes by nano zero-valent iron (nZVI) and modified nZVI: a critical review [J]. *Water Research*, 2024,253:121309.
- [13] Chen J, Liu Y S, Zhang J N, et al. Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: treatment efficiency and biodegradation kinetics [J]. *Bioresource Technology*, 2017,238: 70-77.
- [14] Ostman M, Bjorlenius B, Fick J, et al. Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in a sewage treatment plant [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,649:1117-1123.
- [15] 高艺芳,郭瑞,焦媛,等.一种C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂的制备及其对四环素类抗生素的降解 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(4):2073-2082.
- [16] Gao Y F, Guo R, Jiao Y, et al. Synthesis of a C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst and its degradation of tetracycline antibiotics [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(4):2073-2082.

- [14] Guo N, Wang Y K, Yan L, et al. Effect of bio-electrochemical system on the fate and proliferation of chloramphenicol resistance genes during the treatment of chloramphenicol wastewater [J]. *Water Research*, 2017,117:95-101.
- [15] He Y J, Sutton N B, Lei Y, et al. Fate and distribution of pharmaceutically active compounds in mesocosm constructed wetlands [J]. *Journal of Materials Science*, 2018,357:198-206.
- [16] Li Y, Hashsham S A, Chen F F, et al. Engineered DNA scavenger for mitigating antibiotic resistance proliferation in wastewater treatment [J]. *Nature Water*, 2024,2:758-769.
- [17] Huang Y X, Li L, Li R H, et al. Nitrogen cycling and resource recovery from aquaculture wastewater treatment systems: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024,22:2467-2482.
- [18] Pan Y T, Yang H J, Wen K, et al. Current advances in immunoassays for quinolones in food and environmental samples [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022,157:116726.
- [19] Yu L M, Song C, Zhang C, et al. Occurrence of sulfonamides in fish in the lower reaches of Yangtze River, China and estimated daily intake for understanding human dietary exposure [J]. *Aquaculture*, 2018,495:538-544.
- [20] Shao Y, Wang Y, Yuan Y, et al. A systematic review on antibiotics misuse in livestock and aquaculture and regulation implications in China [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,798(2):149205.
- [21] 李十盛,高 会,赵富强,等.水产养殖环境中抗生素抗性基因的研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(11):5314-5325.
- Li S S, Gao H, Zhao F Q, et al. Research advances on antibiotic resistance genes in aquaculture environments [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(11):5314-5325.
- [22] Sun Z J, Zhang L W, Dong D M, et al. Coupled multimedia fate and bioaccumulation models for predicting fate of florfenicol and fluoroquinolones in water and fish organs in the seasonal ice-sealed reservoir [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,458:132063.
- [23] Oliveira A S, Alves M, Leitao F, et al. Bioremediation of coastal aquaculture effluents spiked with florfenicol using microalgae-based granular sludge a promising solution for recirculating aquaculture systems [J]. *Water Research*, 2023,233:119733.
- [24] Wang X Y, Luo X Y, Li R, et al. Boosting peroxymonosulfate activation over partial Zn-substituted  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for florfenicol degradation: insights into catalytic performance, degradation mechanism and routes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,491: 152197.
- [25] Zeng Q F, Liao C, Terhune J, et al. Impacts of florfenicol on the microbiota landscape and resistome as revealed by metagenomic analysis [J]. *Microbiome*, 2019,7:155.
- [26] Roberts S, Jacquet J, Majluf P, et al. Feeding global aquaculture [J]. *Science Advances*, 2024,10(42):9698.
- [27] 李贞金.水产养殖典型抗生素的残留水平与分布特征研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- Li Z J. Residues and spatiotemporal distribution characteristics of priority antibiotics in aquaculture systems [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.
- [28] Rocha D C, Rocha C D S, Tavares D S, et al. Veterinary antibiotics and plant physiology: an overview [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,767:144902.
- [29] Heeb S, Fletcher M P, Chhabra S R, et al. Quinolones: from antibiotics to autoinducers [J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2011,35(2):247-274.
- [30] Zhang X T, Hou J J, Zhang S D, et al. Standardization and micromechanistic study of tetracycline adsorption by biochar [J]. *Biochar*, 2024,6:12.
- [31] 刘 琳,辛 宇,姚 彤,等.畜禽养殖污水所含典型抗生素在人工湿地中的去除途径探讨 [J]. *环境工程*, 2020,38(6):102-107.
- Liu L, Xin Y, Yao T, et al. Removal pathways of typical antibiotics from livestock wastewater by constructed wetland [J]. *Environmental Engineering*, 2020,38(6):102-107.
- [32] 彭开松.鱼类应用药理学 [M]. 北京:化学工业出版社, 2017.
- Peng K S. Fish applied pharmacology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
- [33] Shimshoni S, Baransi K K, Yanuka G K, et al. Conductive adsorbents enhance phenol removal from wastewater by direct interspecies electron transfer "DIET"-based anaerobic biodegradation process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(2):112222.
- [34] Zhou Y, Wang T, Zhi D, et al. Applications of nanoscale zero-valent iron and its composites to the removal of antibiotics: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2019,54:12171-12188.
- [35] Sivanesan J, Sivaprakash B, Rajamohan N, et al. Remediation of tetracycline pollution using microplastics, green materials, membranes and sonocatalysts: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024,22:2943-2975.
- [36] Guler U A. Removal of tetracycline from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron and functional pumice modified nanoscale zero valent iron [J]. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2017,25:223-233.
- [37] Xia S Q, Gu Z L, Zhang Z Q, et al. Removal of chloramphenicol from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,257:98-104.
- [38] Zhang W J, Gao H Y, He J J, et al. Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with  $\text{H}_2\text{O}_2$  system: optimization of operating conditions and degradation pathway [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016,172:158-167.
- [39] Qu Y N, Li P, Liu Y X, et al. External carbon source as a viable tool for controlling antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in effluent: Influence on antibiotic removal and ARGs dissemination [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024,362:121330.
- [40] Song Y F, Zhang Z H, Liu Y B, et al. Enhancement of anaerobic treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater through the development of iron-based and carbon-based materials: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,479:135514.
- [41] Hu J, Lyu Y, Chen H, et al. Suspect and nontarget screening reveal the underestimated risks of antibiotic transformation products in wastewater treatment plant effluents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(45):17439-17451.

**作者简介:** 邹 耀(1981-),男,广东梅州人,高级工程师,华南理工大学博士研究生,主要从事水产养殖废水处理技术研究.发表论文 3 篇. 13922258943@139.com.