

# 催化臭氧氧化法处理模拟海产养殖尾水中四环素的研究

凌 威<sup>1</sup>, 蒋严波<sup>1</sup>, 谭欢宁<sup>1</sup>, 苏 健<sup>1</sup>, 杨凤林<sup>2</sup>

(1.广西北投环保水务集团有限公司, 广西南宁 530000; 2.大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116023)

**摘 要:** 四环素 (tetracycline, TC) 被广泛运用于海产养殖业中, TC 的过量投加会导致其在养殖尾水中残留, 使用常规方法难以去除。本文采用催化臭氧氧化技术对模拟海产养殖尾水中的 TC 进行降解, 并进行多角度的数据分析, 证明技术的可行性。实验结果表明: 以 A-Mn/CeO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂的催化臭氧反应体系中, 臭氧浓度和催化剂投加量的增加可提升 TC 的去除率。最佳反应工艺条件为: 臭氧浓度 4.46 mg/L, 催化剂投加量 186.67 g, 反应时间不低于 3.27 min。模拟尾水中的 TOC 反应 1 h 后去除率为 71.6%。腐殖酸、富里酸类有机物可被反应体系快速去除。TC 在反应体系中经历分子重排等反应后转变为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 反应结束后模拟尾水的生物毒性降低。

**关键词:** 抗生素; 海产养殖尾水; 高级氧化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2021)03-0450-07

## Study on the treatment of tetracycline in simulated marine aquaculture tail water by catalytic ozone oxidation method

LING Wei<sup>1</sup>, JIANG Yan-bo<sup>1</sup>, TAN Huan-ning<sup>1</sup>, SU Jian<sup>1</sup>, YANG Feng-lin<sup>2</sup>

(1.Guangxi Beitou Environment & Water Group Co., Ltd., Nanning 530000, China; 2.College of Environment, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:** Tetracycline (TC) has been widely used in the marine aquaculture industry. However, overdosing TC can lead to the residue that is difficult to be removed by conventional methods in the tail water. This paper used catalytic ozone oxidation technology to degrade TC in simulated marine aquaculture tail water, and analyzed the data in multi-angle to prove the feasibility of this technology. Results of the experiment showed as follow: in the catalytic ozone reaction system that using A-Mn/CeO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the catalyst, the TC removal rate increased with the increase dosage of ozone and catalyst. Ozone 4.46 mg/L, catalyst 186.67 g and reaction time not less than 3.27 minutes were the optimum reaction conditions. The removal rate of TOC in simulated tail water was 71.6% after 1 hour reaction. The organics of humic acid and fulvic acid could be quickly removed by the reaction system. TC was transformed into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O after reactions including molecular rearrangement in the reaction system. TC was transformed into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and the biological toxicity of simulated tail water was reduced after reaction.

**Key words:** antibiotics; marine aquaculture; advanced oxidation

四环素 (tetracycline, TC) 具有广谱性、质优价廉等优点 (化学结构如图 1 所示), 在我国养殖业中被广泛运用<sup>[1-2]</sup>。然而在实际养殖过程中,

渔民不科学的投加导致 TC 在养殖尾水中大量残留, 用常规方法难以去除, 对养殖环境造成长期潜在的威胁。

收稿日期: 2020-01-08, 修订日期: 2020-04-10

作者简介: 凌 威 (1991-), 男, 广西百色人, 硕士, 主要从事水处理技术的研究, E-mail: alexling0402@foxmail.com

通讯作者: 杨凤林 (1944-), 男, 辽宁大连人, 硕士, 教授, 主要从事水处理技术的研究, E-mail: yangfl@dlut.edu.cn

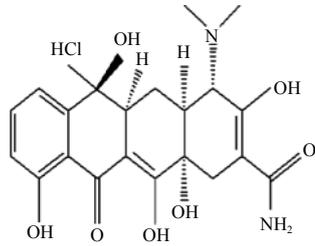


图 1 四环素结构式

Fig. 1 Structural formula of TC

基于上述原因, 本文以 TC 为目标污染物, 利用催化臭氧氧化技术进行降解模拟海产养殖尾水中 TC 的实验。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验用水

实验用水取自大连某海产养殖场尾水, 水质情况如表 1 所示。

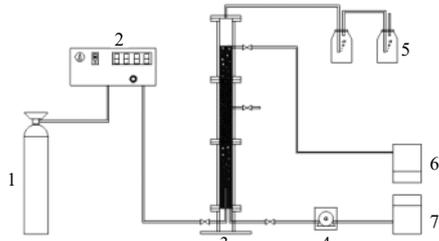
表 1 主要水质指标

Tab.1 Major index of original water

指标	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	$\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
数值	0.2 ~ 0.8	7.1 ~ 7.2	8 ~ 10

#### 1.2 实验设计方法

实验装置流程如图 2 所示, 反应器有效容积为 1.0 L, 催化剂载体为  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , 活性金属组分分别为 Mn/Ce, Co 和 Mn/Cu, 采用浸渍法自行制备<sup>[3]</sup>。



1. 氧气源; 2. 臭氧发生器; 3. 反应器;  
4. 进水泵; 5. 尾气吸收; 6. 出水箱; 7. 进水箱

图 2 实验流程

Fig. 2 Experiment equipment flow

实验用水经滤膜(津腾, 0.22  $\mu\text{m}$ , 水系 PES)过滤后, 添加 50  $\text{mg}/\text{L}$  的 TC 作为模拟海产养殖尾水加入进水箱中。启动进水泵, 打开进水阀, 使模拟尾水进入反应器中, 待其充满反应器后, 关闭进水泵和进水阀, 随后使臭氧发生器通入氧气后进行实验, 每组实验进行 3 次平行实验。根据实验目标间隔一定时间取样, 经滤膜过滤后备

用, 用以分析测定 TC 的浓度等实验指标, 所得结果取平均值。

#### 1.3 实验药品

主要实验药品如表 2 所示。

表 2 主要实验药品

Tab.2 Major experimental drug

项目	纯度	产地
盐酸四环素	USP	阿拉丁生化科技有限公司
硫代硫酸钠	分析纯	天津达森化工有限公司
碘化钾	分析纯	天津达森化工有限公司
明亮发光杆菌 $\text{T}_3$	冻干粉小种	中科院南京土壤研究所
其他	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司

#### 1.4 分析方法

TC 的浓度采用紫外-可见分光光度计(UV-5500)测定<sup>[4]</sup>。臭氧浓度采用碘量法(CJ/T 3028.2-94)测定。TOC 采用 TOC 分析仪(NC2100S)测定。三维荧光光谱采用荧光分光光度计(日立, F-7000)测定。TC 降解中间产物分析采用 LC-MS(安捷伦, 6410B-RRLC/6410B 高效液相质谱联用仪)测定。生物毒性采用明亮发光杆菌  $\text{T}_3$  急性毒性实验(GB/T 15441-1995)进行测定。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂比较与筛选

在臭氧浓度为 3.86  $\text{mg}/\text{L}$ 、催化剂投加量为 50  $\text{g}$  的条件下, 采用不同活性金属组分催化剂的催化臭氧反应体系与单独臭氧对模拟海产养殖尾水中 TC 的降解效果如图 3 所示。

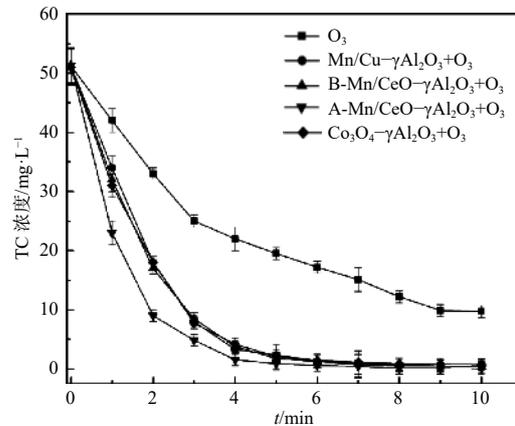


图 3 不同催化剂对四环素的去除

Fig. 3 Removal of TC by different catalysts

由图3可知,目标污染物TC在A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧体系中反应下降速率最快。而单独臭氧体系反应速率最慢,反应进行了5 min,TC的去除率仅为62%。催化臭氧反应体系对TC的反应速率高于单独臭氧氧化,是因为催化臭氧反应体系可以使臭氧利用率提升,大量强氧化性的·OH(羟基自由基)和O<sub>2</sub><sup>-</sup>(超氧自由基)在催化臭氧反应体系中生成,因此加快了反应速率<sup>[5]</sup>。

分别利用一阶反应动力学公式(1)<sup>[6]</sup>和混合一阶反应动力学公式(2)<sup>[7]</sup>对图3过程进行动力学拟合(式中C<sub>x</sub>为反应不同时段TC的初始浓度,k<sub>app</sub>x为反应时段的反应速率常数),筛选实验所用的催化剂。根据公式(1)和公式(2)对C<sub>x</sub>和k<sub>app</sub>x进行计算,所得结果如图4、表3所示。

$$C = C_0 \exp(-k_{app}t) \quad (1)$$

$$C = C_{01} \exp(-k_{app1}t) + C_{02} \exp(-k_{app2}t) \quad (2)$$

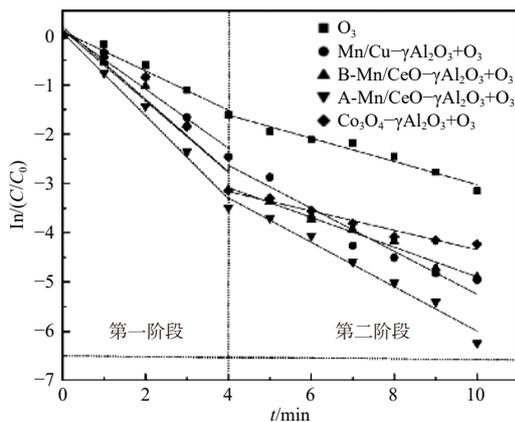


图4 不同催化剂对四环素的动力学拟合

Fig. 4 Dynamic fitting of TC by different catalysts

表3 不同活性组分催化剂降解四环素降解的混合一阶反应动力学常数

Tab.3 Mixed first order dynamic constants of TC degradation

	第一阶段		第二阶段	
	$K_{app1}/\text{min}$	$R^2$	$K_{app2}/\text{min}$	$R^2$
单独臭氧	$4 \times 10^{-1}$	0.97	$1.8 \times 10^{-1}$	0.96
Mn/Cu	$6.14 \times 10^{-1}$	0.97	$4.2 \times 10^{-1}$	0.95
B-Mn/CeO	$7.8 \times 10^{-1}$	0.96	$2.9 \times 10^{-1}$	0.98
A-Mn/CeO	$8.7 \times 10^{-1}$	0.99	$4.6 \times 10^{-1}$	0.97
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$7.9 \times 10^{-1}$	0.94	$2.6 \times 10^{-1}$	0.97

由图4知,反应过程符合公式(2),拟合度 $\geq 0.95$ ,拟合度较好。由表3可知,A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

催化臭氧反应体系降解TC的反应动力学速率最快。基于以上结果,随后实验中采用A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化臭氧氧化体系降解TC所用催化剂。

## 2.2 四环素在不同臭氧浓度下的去除

实验中催化剂投加量为50 g,调节臭氧发生器使得进入反应体系中的臭氧浓度分别为3.86 mg/L、7.68 mg/L、12.86 mg/L,考察臭氧浓度对反应体系的影响,所得结果如图5所示。

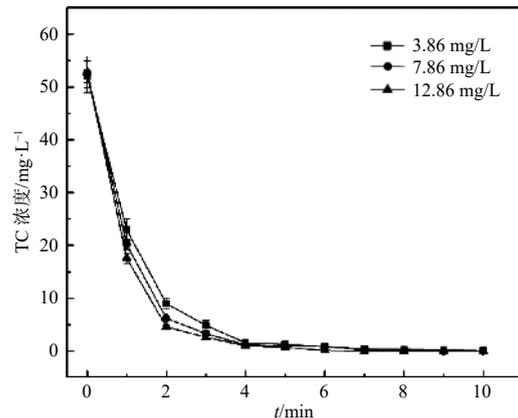


图5 四环素在不同臭氧浓度下的去除

Fig. 5 Removal of TC by different ozone concentrations

由图5可知,臭氧浓度和TC的降解速率呈正相关关系。臭氧浓度为3.86 mg/L时,反应2 min可将TC降解80.2%。增加臭氧浓度至12.86 mg/L后,相同反应时间内,TC的去除率提升至92%。TC去除速率的提升,可能因为增加臭氧浓度提高了臭氧与催化剂表面的接触机率,加速生成强氧化自由基·OH和O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[8]</sup>。

## 2.3 四环素在不同催化剂投加量下的去除

考察A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>投加量变化对反应的影响,实验中臭氧浓度为3.86 mg/L,向反应器中分别加入催化剂0 g、50 g、100 g、200 g,结果如图6所示。

由图6可知,当反应器中A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的投加量从50 g增加至200 g时,反应2 min,TC在反应体系中的去除率由81%提升至97%。这可能是因为增加催化剂投加量可以增强其表面对TC的吸附能力<sup>[9]</sup>。

## 2.4 工艺条件的优化

运用响应曲面法模拟探究反应体系去除TC的最优工艺条件。在Design-expert设计软件中设置变量X<sub>1</sub>(臭氧浓度)、变量X<sub>2</sub>(催化剂投加

量)、变量  $X_3$ (反应时间), 根据软件设计的实验方案进行实验, 所得如表 4 所示。

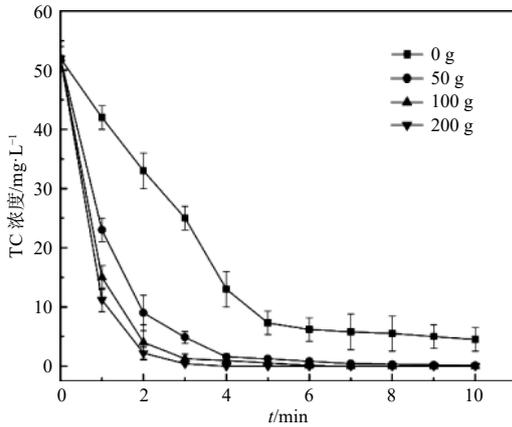


图 6 四环素在不同催化剂投加量下的去除

Fig. 6 Removal of TC by different catalyst dosages

表 4 响应曲面实验方案及结果

Tab.4 The experiment plans and results of response surface

编号	$X_1$	$X_2$	$X_3$	TC去除率/(%)	预测去除率/(%)
1	3.86	200.00	3.00	99.2	99.01
2	8.36	0.00	5.00	73	73.2
3	3.86	0.00	3.00	51.9	52.18
4	8.36	0.00	1.00	19.2	21.26
5	8.36	100.00	3.00	97.6	97.36
6	8.36	200.00	5.00	100	97.94
7	8.36	100.00	3.00	97.2	97.36
8	12.86	0.00	3.00	53.2	54.7
9	8.36	100.00	3.00	97.6	97.36
10	12.86	100.00	5.00	100	99.2
11	3.86	100.00	1.00	71	68.66
12	8.36	100.00	3.00	97.2	97.36
13	12.86	100.00	1.00	73.3	69.74
14	8.36	100.00	3.00	97.2	97.36
15	3.86	100.00	5.00	96.1	99.6
16	12.86	200.00	3.00	99.2	97.7
17	8.36	200.00	1.00	78.4	82.24

根据表 4 结果可知, 响应曲面模型中设定 TC 降解率为最大值, 分析可得 TC 在反应体系中的最优工艺条件为: 催化剂投加量 186.67 g, 反应时间应不低于 3.27 min, 臭氧浓度 4.46 mg/L。对表 4 实验结果进行方差分析 (anova), 所得分析结果如表 5 所示。从表 5 可知, 实验变量中  $P$ (假设机率变量) $<0.001$ , 关键变量对实验结果

影响显著。在最优工艺条件下进行 3 次平行试验, TC 去除率均为 100%, 说明响应曲面法推荐的最优工艺条件有效, 可作为后续实验去除模拟海产尾水的最优工艺条件。

表 5 实验的方差分析结果

Tab.5 Anova results of the experiment

	检验统计变量 $F$	假设机率变量 $P$
模型	83.62	$<0.0001$
$X_1$	0.62	$<0.0001$
$X_2$	356.35	$<0.0001$
$X_3$	178.95	$<0.0001$

### 2.5 TOC 结果分析

实验在最优工艺条件下, 探究模拟海产养殖尾水在体系中 TOC 的降解程度, 所得结果如图 7 所示。

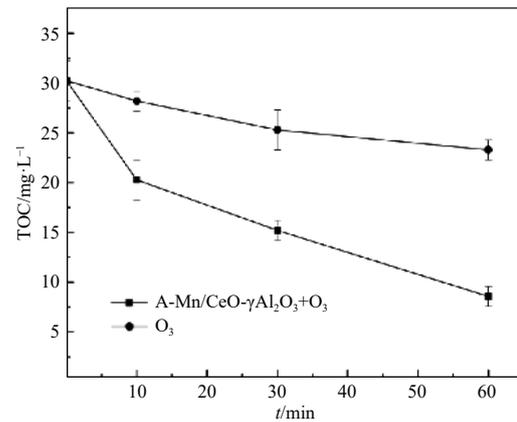


图 7 模拟海产养殖尾水中 TOC 的去除率

Fig. 7 Removal efficiency of TOC in Simulate tail water

由图 7 可知, 随着时间的增加, 模拟海产养殖废水中的 TOC 在反应体系中被不断去除。催化臭氧氧化反应体系反应 3.27 min, 可将模拟尾水中的 TOC 去除 10%, 反应结束可将模拟尾水中的 TOC 去除 71.6%。未添加催化剂的臭氧氧化体系对模拟尾水中 TOC 的降解效率不佳, 反应结束后仅可将尾水 TOC 降至 17.3%。实验结果表明: 催化臭氧反应体系对模拟海产养殖尾水中 TOC 的去除效果较单独臭氧氧化更佳, 模拟尾水中的 TOC 未被反应体系完全去除。

### 2.6 三维荧光光谱分析

在最优工艺条件下, 实验通过三维荧光光谱法, 对 TC 模拟海产养殖尾水在体系反应前后有机物变化情况进行探究, 所得结果如图 8 所示。

图 8(a)—图 8(c) 分别为模拟尾水反应前、反应 10 min 和反应 1 h 的三维荧光色谱图。

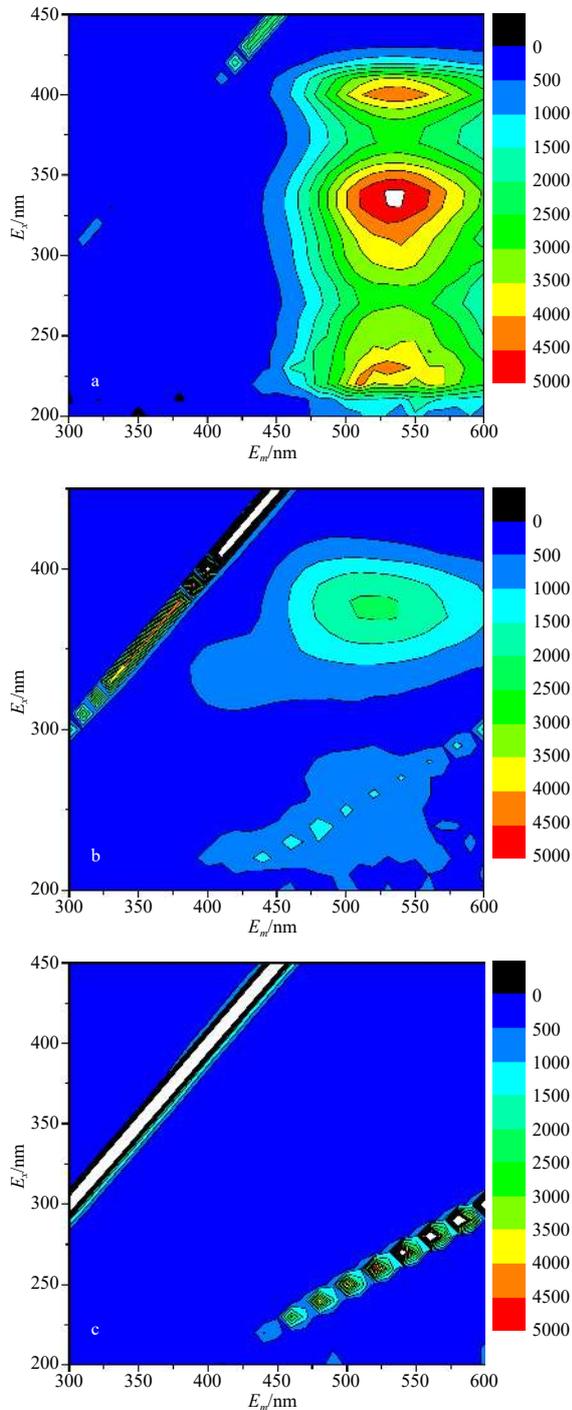


图 8 含四环素模拟尾水的三维特性变化

Fig. 8 Three-dimensional characteristic change of TC tail water

如图 8(a) 所示, 模拟海产养殖尾水在富里酸类有机物区域<sup>[10]</sup>  $(E_x, E_m) = (225, 510)$ , 其对应荧光强度为 4200、腐殖酸类有机物区域  $(E_x, E_m) =$

$(340, 510)$ , 其对应荧光强度为 5080 和腐殖酸类有机物质区域  $(E_x, E_m) = (390, 512)$ , 其对应荧光强度为 4900。

由图 8(a)—图 8(b) 可知, 催化臭氧氧化体系降解模拟尾水 10 min 后, 特征峰区域  $(E_x, E_m) = (225, 510)$ 、 $(E_x, E_m) = (340, 510)$  和  $(E_x, E_m) = (390, 512)$  的荧光强度均有大幅度的下降。由图 8(c) 可知, 腐殖酸、富里酸类有机物在反应 1 h 后被催化臭氧氧化体系 100% 去除。实验结果表明, 催化臭氧氧化体系可减少腐殖酸类有机物中的芳香环、共轭键, 降低其腐殖化程度<sup>[11]</sup>, 并对富里酸类有机物也有着良好的去除效果。

## 2.7 四环素降解路径分析

运用 LC-MS 技术对 TC 在反应体系中降解生成的中间产物进行分析, 用 1—7 号分别对应所得中间产物, 所得如表 6 所示。结合表 6 结果对 TC 在体系中可能的降解途径进行了探究, 结果如图 9 所示。

表 6 四环素降解主要中间产物

Tab.6 Main interproducts of TC

化合物	$m/z$	化学结构
1	461	
2	477	
3	400	
4	263	
5	165	
6	413	
7	110	

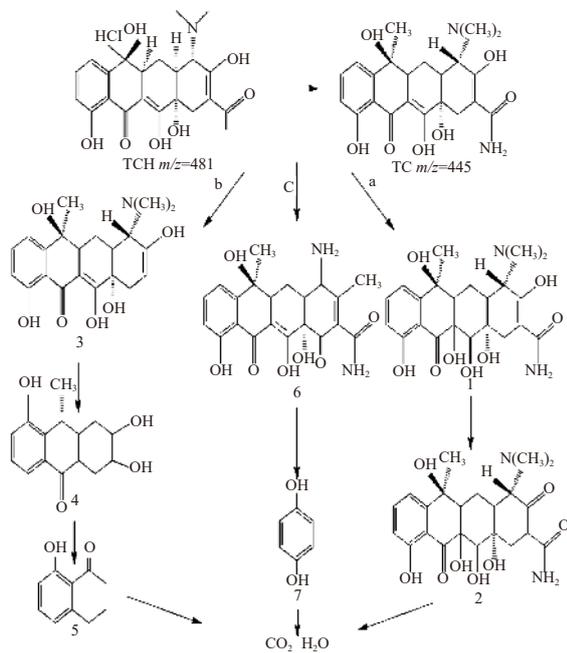


图9 四环素的降解途径

Fig. 9 Degradation pathway of TC

由图9可知,在A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧氧化体系的作用下,模拟海产养殖尾水中TC的 $m/z$ (质荷比)=445被逐步降解。根据表6结果,(a)、(b)、(c)3条路径可能为TC的降解路径。(a)TC的C-C双键在 $\cdot$ OH作用下,分子重排后通过加成得到产物1<sup>[12]</sup>,产物1碳链上C<sub>3</sub>位置的-OH(羟基)被氧化取代后得到产物2<sup>[13]</sup>; (b)-CONH<sub>2</sub>(酰氨基)被脱除后,TC转化为产物3<sup>[14]</sup>,并经开环反应和分子重排后形成产物4和产物5; (c)TC的C-N(碳氮键)被 $\cdot$ OH攻击,裂解后生成产物6,然后攻击苯环、经过一系列反应后形成产物7。

### 2.8 模拟尾水中生物毒性变化的探究

通过明亮发光杆菌T<sub>3</sub>急性毒性法对模拟海产养殖尾水中生物毒性的变化情况进行探究。所得实验结果如图10所示。

如图10所示,模拟海产养殖尾水在体系中反应1h,发光细菌的相对发光强度较反应前有所提升,为101.8%。反应初始阶段,发光细菌的相对发光强度逐渐增强,但当反应进行至20min时,模拟尾水中发光细菌的相对发光强度快速下降,反应30min时降低至97.6%,然后缓慢上升,反应结束模拟尾水发光细菌相对发光强度为101.8%。实验结果表明,反应体系可降低模拟海

产养殖尾水的生物毒性。发光细菌在体系反应至20~30min时相对发光强度由102.1%降低至97.6%。反应过程中,TC被 $\cdot$ OH攻击生成的醌类中间产物<sup>[15]</sup>生物毒性较强,渗透入发光细菌细胞内部,导致了发光强度的短暂下降<sup>[16]</sup>。

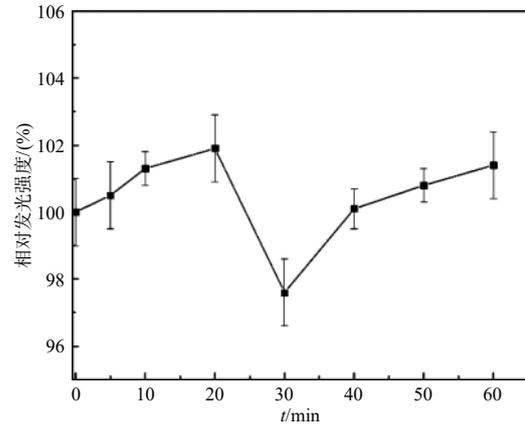


图10 发光细菌相对发光强度

Fig. 10 Relative luminous intensity of luminescent bacteria

### 3 结论

(1)A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂的催化臭氧反应体系可应用于去除模拟海产养殖尾水中的TC,过程为混合一阶反应动力学。降解过程中,增加催化剂使用量、臭氧浓度,均可以提高模拟海产养殖尾水中TC的去除率。

(2)催化剂投加量186.67g,反应时间应不低于3.27min,臭氧浓度4.46mg/L为反应的最优工艺条件。模拟养殖尾水反应1h后,TOC可去除71.6%,去除效率为单独臭氧氧化的4倍多,对模拟尾水中腐殖酸类、富里酸类有机物去除效果良好。

(3)TC被 $\cdot$ OH攻击,随后经过一系列开环反应后,最终转化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。经A-Mn/CeO- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧反应体系降解后,模拟海产养殖尾水的生物毒性较原水有所降低。

### 参考文献:

- [1] 李晓晶,于 鸿,甘平胜,等.广州市居民动物性膳食中喹诺酮和四环素类抗生素残留暴露评估[J].现代预防医学,2016,43(24):4447-4451.
- [2] 叶瑞洪,黄迪惠,刘珊珊. SPE-UPLC-MS/MS联用测定水产品四环素类残留量[J].福建师大福清分校学报,2018,(5):56-62,91.

- [3] 凌威. 催化臭氧氧化去除工厂化海产养殖废水中抗生素的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [4] 李道荣, 牛振华, 包瑞格, 等. Fenton试剂氧化降解水中的盐酸四环素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2227-2232.
- [5] 杨忆新, 马军, 秦庆东, 等. 臭氧/纳米TiO<sub>2</sub>催化氧化去除水中微量硝基苯的研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(10): 2028-2034.
- [6] QI F, XU B B, CHEN Z L, et al. Mechanism investigation of catalyzed ozonation of 2-methylisborneol in drinking water over aluminum (hydroxyl) oxides: Role of surface hydroxyl group[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(2): 490-499.
- [7] LARACHI F, PIERRE J, ADNOT A, et al. Ce 3d XPS study of composite Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2-y</sub> wet oxidation catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 195(1/2/3/4): 236-250.
- [8] 吴宗蔚. 铝基催化剂制备、臭氧氧化有机物和氨氮性能与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [9] ZHOU X, DONG Y W, WANG F, et al. The effect of high ammonia concentration on gill structure alternation and expression of sod and HSP<sub>90</sub> genes in grass carp, *Ctenopharyngodon idella*[J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2013, 37(2): 321-328.
- [10] 王昊, 高乃云, 欧桦瑟, 等. 三维荧光分析O<sub>3</sub>和UV-C处理铜绿微囊藻过程[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2012, 43(2): 763-768.
- [11] 别楚君, 姚迎迎, 董秉直. 基于高效液相凝胶色谱与三维荧光光谱研究饮用水中溶解性有机物去除规律[J]. *给水排水*, 2017, 43(2): 27-33.
- [12] 钟爽. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>基可见光催化剂的制备及在连续流反应器中降解四环素废水的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [13] 扶咏梅. UV-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>耦合处理抗生素废水研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [14] 刘志猛. 炭基电催化膜降解水中四环素机理与效能研究[D]. 上海: 中国人民解放军军事医学科学院, 2017.
- [15] WU J, ZHANG H, OTURAN, et al. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(6): 614-620.
- [16] ZHU X D, WANG Y J, SUN R J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 925-932.

(上接第424页)

- [15] HALLAM S J, MINCER T J, SCHLEPER C, et al. Pathways of carbon assimilation and ammonia oxidation suggested by environmental genomic analyses of marine *Crenarchaeota*[J]. *PLoS Biology*, 2006, 4(4): e95.
- [16] 郑泽军, 李永君, 魏晓娜, 等. PCR-微阵列法检测沿海水致病性创伤弧菌及危害评估[J]. *海洋环境科学*, 2009, 28(2): 211-214.
- [17] 邓德耀, 袁文丽, 刘春林. OXA-51型β内酰胺酶的研究进展[J]. *中国感染与化疗杂志*, 2014, 14(5): 451-454.
- [18] 毕水莲, 孟赫诚. 致病性弓形杆菌属生物学特性及诊断研究进展[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(1): 211-214.
- [19] 张红伟, 董文龙, 王羽, 等. 不同来源沙雷氏菌的分离鉴定及其耐药性分析[J]. *中国兽医科学*, 2016, 46(5): 616-622.
- [20] TZOUVELEKIS L S, MARKOGIANNAKIS A, PSICHOGIU M, et al. Carbapenemases in *Klebsiella pneumoniae* and Other *Enterobacteriaceae*: an Evolving Crisis of Global Dimensions[J]. *Clinical Microbiology Reviews*, 2012, 25(4): 682-707.
- [21] 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 等. 城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1365-1378.
- [22] GLASER P, RUSNIOK C, BUCHRIESER C, et al. Genome sequence of *Streptococcus agalactiae*, a pathogen causing invasive neonatal disease[J]. *Molecular Microbiology*, 2002, 45(6): 1499-1513.
- [23] SCOTT R M. Bacterial endocarditis due to *Neisseria flava*[J]. *Journal of Pediatrics*, 1971, 78(4): 673-675.
- [24] BLACK C T, KUPFERSCHMID J P, WEST K W, et al. *Haemophilus parainfluenzae* infections in children, with the report of a unique case[J]. *Reviews of Infectious Diseases*, 1988, 10(2): 342-346.
- [25] RYAN M P, PEMBROKE J T, ADLEY C C. *Ralstonia pickettii*: a persistent Gram-negative nosocomial infectious organism[J]. *Journal of Hospital Infection*, 2006, 62(3): 278-284.
- [26] 赵莎, 张春鑫, 苏洁, 等. 北极新奥尔松地区粪土中大肠杆菌和肠球菌的分布及耐药性分析[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(2): 261-265.
- [27] 陈波, 邓正泊. 黄杆菌属医院感染及耐药性分析[J]. *检验医学与临床*, 2008, 5(5): 261-262.