doi:10.11751/ISSN.1002 - 1280.2021.12.09

土壤中抗生素多残留污染现状及前处理方法研究进展

陈 晨,李秀波,王宏磊,刘义明*

(中国农业科学院饲料研究所,国家饲料药物基准实验室,北京 100081)

[收稿日期] 2021 - 06 - 24　[文献标识码] A　[文章编号] 1002 - 1280 (2021) 12 - 0055 - 12　[中图分类号] S859.83

[摘　要]　介绍环境土壤中兽药抗生素的来源以及污染现状,同时针对环境土壤样品的前处理技术进行详细的归纳总结,特别是针对同时分析不同类别的兽药抗生素的样品前处理技术,并对其未来发展做进一步展望,旨在为土壤中兽药抗生素的检测方法的开发以及环境土壤中兽药抗生素含量的检测提供参考。

[关键词]　土壤;兽药抗生素;抗生素污染;前处理;固相萃取技术;QuEChERS 技术

Research Progress on the Status and Pre - treatment Methods of Antibiotic Multi - residue Contamination in Soils

CHEN Chen, LI Xiu - bo, WANG Hong - lei, LIU Yi - ming

(*National Feed Drug Reference Laboratories, Feed Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing* 100081, *China*)

Corresponding author: LIU Yi - ming, E - mail: liuyiming@ caas. cn

Abstract: This review introduces the sources and pollution status of veterinary antibiotics in environmental soil, and the pretreatment technologies of environmental soil samples were summarized in detail, especially for the simultaneous analysis of different types of veterinary antibiotics, and the future development has prospected. The purpose is to provide a reference for the development of detection methods of veterinary antibiotics in soil and the detection of veterinary antibiotics in environmental soil.

Key words: soil; veterinary antibiotics; antibiotic contamination; preprocessing techniques; solid phase extraction technique; QuEChERS

兽用抗生素可以抑制病原微生物的生长,从而治疗在养殖过程中畜禽产生的各种疾病,提高动物

基金项目: 国家重点研发计划"畜禽养殖环境中耐药性数据库建设及生态风险评估"(2016YFD0501305);中国农业科学院创新工程(CAAS - FRI - 06)

作者简介: 陈 晨,硕士研究生,从事新兽药开发研究。

通讯作者: 刘义明,E - mail: liuyiming@ caas. cn

性食品的产量与质量。据统计我国平均每年约有上千万吨的兽药广泛应用于动物疾病治疗、预防和畜禽饲料添加剂等多个方面。但作为环境污染物，这些抗生素会有 30% ~90% 以原形或代谢物形式从粪便中排出体外从而被直接施入农田[1-2]，且残留时间较长，在土壤中进行残留积累[3]。土壤中累积的兽药一方面会破坏土著微生物菌落，诱导产生抗性细菌以及耐药性细菌，从而使土壤环境中的抗生素抗性基因丰度增加以及产生耐药性细菌[4-5]。国内外研究表明，即使是污染较轻的地区也同样检测出含有氟喹诺酮类药物等大量抗性基因[6-7]。另一方面，抗生素还会联合土壤中的其他离子，影响土壤中生物群落的多样性以及生物学的功能。形如磺胺甲恶唑与铜离子同时在土壤中存在的情况下会显著降低土壤中总磷脂脂肪酸、细菌磷脂脂肪酸和真菌磷脂脂肪酸的含量[8]。另外土壤中的抗生素还可以通过食物链产生生物富集，对人类的健康带来严重的危害[9]。因此，研究者对兽药在环境土壤中的检测技术越来越重视，针对复杂的土壤基质开发出了不同的前处理技术。本文概述了国内外重点地区的环境土壤中兽药污染现状，同时系统总结了近年来土壤样品中兽药靶向与非靶向筛查方法的样品前处理技术，并对相关技术进行了比较和展望，以期望促进兽药检测方法的开发以及环境土壤中兽药含量的检测。

1　土壤中兽用抗生素的来源

兽用抗生素在所有的抗生素使用中占有很大的比重。据统计，全球约有 70% 的抗生素使用在畜牧养殖行业，每年有超过 9.7 万吨的抗生素投入畜禽养殖业中[10-11]。大量兽用抗生素的使用成为环境土壤中抗生素的主要来源。环境土壤中兽药的输入途径主要有两种：一是有机肥在土壤中直接施肥造成土壤中兽药抗生素污染；二是使用污染的水资源对农田进行灌溉。其走向流路可以概括为图 1。

1.1　施肥　随着集约化养殖环境的迅速发展，含有各种抗生素的畜禽粪便量也不断增加。这些粪便中的抗生素虽然会因为堆肥等处理手段降解一部分[12]，但是单纯的堆放处理抗生素降解不显著[13-14]，在养殖场的粪便中仍然检测出大量的抗生素，特别是四环素类与喹诺酮类。其中环丙沙星、强力霉素和土霉素的最高含量超过 1000 μg/kg[15]。这种被污染的粪便直接施用于土壤或者是经过处理制成有机肥施用于土壤都会造成土壤中兽药抗生素的残留，经过累计以及生物链的富集，从而流向人体，对人类以及整个生态系统产生威胁。有研究表明相对于不使用猪粪的土壤，长期使用猪粪的稻田表层土壤中四环素含量具有明显的累积现象，浓度范围为：ND ~344.74 μg/kg，且长期使用猪粪会造成稻田表面的抗性基因的丰度显著升高[16]。

1.2　灌溉　兽药抗生素在水产养殖中也广泛使用[17]。我国很多淡水养殖地区的养殖水体中已经有一定量的磺胺类和喹诺酮类抗生素的残留，并可能威胁到水生生物的安全[18-19]。其被污染过的水质直接流入水体或沉降富集于底泥中造成环境水的污染[20]，被污染的环境水资源在对农田等进行灌溉的时候就会造成土壤中不同程度的兽药抗生素累积[21-22]。

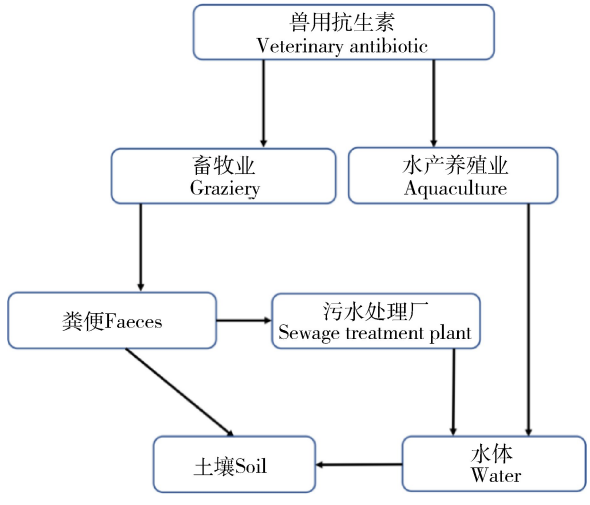

图 1　土壤中兽用抗生素的来源流程图[23-24]

Fig 1　Flow chart of antibiotic source[23-24]

2　土壤中兽用抗生素的污染状况

在我国的各个区域内的土壤中都不同程度的检出了兽药抗生素残留。其中包括畜禽养殖场周边土壤、蔬菜基地和城市土壤等。有研究指出城市土壤中的抗生素浓度高于农业土壤[25]。检出

表 1　抗生素在环境土壤中的残留浓度

Tab 1　Residual concentration of antibiotics in Environmental Soil

样本来源	样本类型	目标化合物	抗生素数量	目标化合物含量范围/(μg · kg^{-1})	平均值/(μg · kg^{-1})	参考文献
北京郊区	土壤	磺胺类	6	ND ~ 13		[28]
		四环素类	3	6.1 ~ 430		
		喹诺酮类	4	ND ~ 649		
		大环内酯类	2	ND ~ 5.7		
华北地区	土壤	四环素类	4	ND ~ 949.4		[29]
重庆西部	菜地	四环素类	3	0 ~ 677.74	79.81	[30]
福建	养殖场作物土壤	磺胺类	3	2.2 ~ 12.2	5.8	[31]
		喹诺酮类	3	ND ~ 579.0	138	
		大环内酯类	2	0.9 ~ 16.7	5.0	
山东	蔬菜大棚土壤	四环素类	4	26.79 ~ 1010.11	274.00	[32]
		磺胺类	3	0.01 ~ 33.62	3.91	
		喹诺酮类	2	0 ~ 1017.06	73.05	
		大环内酯类	2	0 ~ 2.14	0.3	
		氯霉素/甲砜氯霉素/氟苯尼考		ND	ND	
天津市	养鸡场周边土壤	磺胺类	5	近土样:3.43 ~ 8.51 远土样:3.15 ~ 6.48	近:6.17 远:4.77	[33]
		四环素类	4	近土样:22.52 ~ 133.95 远土样:9.92 ~ 36.36	近:54.76 远:23.65	
		喹诺酮类	3	近土样:3.40 ~ 13.72 远土样:2.48 ~ 4.69	近:6.8 远:3.2	
		大环内酯类	3	近土样:0.2 ~ 2.33 远土样:0.03 ~ 1.39	近:0.79 远:0.42	
		β - 内酰胺类	3	近土样:ND ~ 0.07 远土样:ND ~ 0.4	近:0.02 远:0.08	
山西省汾河	农田	喹诺酮类	4	4.51 ~ 82.88	5.03	[34]
广州市	蔬菜基地土壤	四环素	3	ND ~ 1036.52	17.65	[35]
广州市	蔬菜基地土壤	磺胺类	8	0.73 ~ 973 μg/kg	116	[36]
江西梅江	土壤	四环素类	11	10.94 ~ 181.99	42.04	[37]
上海、北京	城市表层土壤	氟喹诺酮类	8	ND ~ 2592	152	[25]
		磺胺类	9	ND ~ 23.6	0.92	
		大环内酯类	5	ND ~ 4.46	0.13	
河北、河南、四川、江苏	有机蔬菜土壤	磺胺类	5	0.86 ~ 15.39	2.61	
		喹诺酮类	4	0.92 ~ 141.00	12.78	
		大环内酯类	3	1.43 ~ 83.04	12.24	
		四环素类	4	43.40 ~ 415.00	82.75	
		酚氨类	1	0.44 ~ 0.72	0.06	
沈阳	土壤	四环素类	4	8.29 ~ 1590.16		[38]
		磺胺类	4	1.93 ~ 760.09		

量最多的抗生素有四环素类、喹诺酮类和磺胺类，有的甚至已经超出了兽药国际协调委员会(VICH)筹划指导委员会提出的土壤抗生素毒害效应的触法值(100 μg/kg)，具有一定的生态风险。但是各个地方土壤中的抗生素检出浓度具有较大的差异，发生重大差异的原因可能是因为每个地方的施肥与灌溉的习惯不同。有文献指出环境土壤中兽药抗生素残留的含量与土壤采集的深度、使用不同动物粪便施肥都有很大的关系[26]。Gu 等指出徐州市畜禽养殖场土壤中氟喹诺酮类抗生素和大环内酯类化合物的总浓度远高于磺酰胺类[27]。氟喹诺酮类与大环内酯类抗生素在土壤中降解较慢，吸附性较长，能在土壤中稳定的存在。四环素类抗生素由于其广谱性与价格低廉所以广泛应用畜牧养殖业中，但是这些抗生素不能完全被机体吸收，而大部分以原形或者代谢产物的形式从体内排出，并随着农用最终在土壤中进行吸附积累，进而危害农业生态安全。农业土壤中四环素类抗生素已经成为当前农业环境污染及生态安全研究的热点之一。具体的检出情况如表 1 所示。

3　土壤中兽用抗生素的检测前处理技术

兽用抗生素残留的检测方法主要有免疫分析法与仪器分析法，但是在检测之前样品的制备一直作为整个药物残留检测的关键环节，因为检测兽药残留的基质成分比较复杂，基质效应影响比较严重，另外药物以及其代谢产物各种物理化学性质不同，在不同的酸碱浓度下显示不同的电离特性[39]，从而对前处理的条件要求比较严苛。由于干扰兽药多残留分析的原因比较多，且在建立以及优化兽药残留预处理方法的时候，必须考虑减少使用有机化学溶剂，从而减少对环境的污染，除此以外，良好的预处理方法要尽可能减少其消耗的时间、精力、以及成本，提高被检测目标的回收率。所以很多年来，药物多残留分析中样品预处理方法一直是检测的瓶颈之一。近些年来，因为人们对兽药残留含量的关注度较多，对残留兽药的认识更加深刻，所以针对兽药残留建立了大量的预处理方法。传统的预处理技术有：固相萃取法、QuEChERS、加速溶剂萃取法、液－液萃取法、索氏提取法、超声波提取法等。土壤基质比较复杂，其中 1% ～10% 动植物腐烂而形成的土壤腐殖质，还有岩石风格所形成的矿物质。近十年来开发的方法中使用的提取液大多数都选择了 EDTA－柠檬酸缓冲液，其在检测不同土质的时候也仅仅只是优化了柠檬酸盐缓冲液与有机溶剂。选择 EDTA－Mcllvaine 缓冲液提取土壤中抗生素及其降解产物，其原因也是因为避免兽药抗生素与金属离子发生螯合作用，从而增加兽药的提取效果。由于土壤基质中的干扰物较为复杂，往往会与待测的喹诺酮类抗生素在雾滴表面离子化过程中产生竞争，进而影响电喷雾接口处的离子化效率，即产生基质效应。因此，为尽量避免基质效应降低测定方法的准确度，样品的前处理条件优化至关重要。

3.1　固相萃取技术　固相萃取技术(solid－phase extraction，SPE)是一项常用的对目标物质进行分离、浓缩、净化和介质交换的同时具有多功能的样品预处理技术，广泛用于卫生，环境，制药，临床，食品和工业化学等领域，目前是土壤中兽药抗生素多残留检测最常用的前处理净化方法。大多数研究都使用超声震荡提取与该技术连用，随后通过 SAX 与 HLB 小柱串联的前处理方法[40－41]。郭欣妍等利用磷酸盐缓冲液：乙腈 = 1∶1 超声萃取，SAX－HLB 串联固相萃取柱净化与富集，检测土壤中喹诺酮类、磺胺类、四环素类、大环内酯类和内酰胺类 5 类 25 种抗生素，回收率为 51.3% ～86.4%。并且串联 SAX 强阴离子交换柱后，土壤样品的基质效应降低为 75% ～160% 之间[40]。SUN 利用加速溶剂提取与 SAX－HLB 串联固相萃取连用技术对土壤中的四环素类、大环内酯类与磺胺类抗生素进行提取。多种技术连用大大减少了土壤基质效应，回收率均在 67.3% ～97.4% 之间[42]。曹胜男等使用甲醇：EDTA = 1∶1 溶液提取，超声提取与 SPE 净化，对施粪土壤中四环素类、喹诺酮类、磺胺类和大环内酯类 4 类 15 种兽药抗生素进行提取，四环素类的加标回收率为 73.2% ～97.4%，磺胺类为 71.7% ～108.4%，

喹诺酮类为 78.1% ~112.8%,大环内酯类回收率为 81.2% ~98.6%[43]。SPE 技术在检测土壤中兽药抗生素多残留的应用见表 2。

3.2　QuEChERS 技术　QuEChERS 是Anastassiades 等[44]在 2003 年开发的一种消耗时间少,花费少的一种新型的前处理技术。起初应用于蔬菜中农药的多残留检测,后来因为操作方便,被引用到兽药残留等各个领域中。QuEChERs 前处理技术可以利用吸附填料与基质中的杂质相互吸引,从而有效地去除检测物中的有机酸、糖类、多环芳烃等成分,使被检测物质回收率良好,该方法在基质比较复杂的土壤兽药抗生素的检测中更实用。QuEChERS 技术与 SPE 技术相似,先使用提取液进行提取,而后进行浓缩,与 SPE 技术的不同之处在于它选用的是合适的具有吸附作用的 QuEChERS 盐包作为吸附剂,例如 C_{18} 粉[45],石墨烯、碳纳米材料等,对药物或者杂质进行吸附,使被检测物回收率提高的同时减少基质效应所产生的影响。有研究表明,相比于固相萃取技术,QuEChERs 更加方便,同时回收率更好[46]。使用 QuEChERs 检测土壤中磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、四环素类、林可胺类,其在添加范围内线性关系良好,而且回收率都可以达到 61% ~118%[46-49]。在进行土壤中兽药抗生素等多残留分析时,除了环丙沙星、马波沙星等氟喹诺酮类、莫能菌素回收率很低以外,其他抗生素使用 QuEChERS 提取的结果均优于加压萃取技术。且相比于加压萃取技术,QuEChERS 更适合分析大环内酯类阿奇霉素和替米考星、硝基咪唑类、四环素类和链霉素维吉尼亚霉素[50]。QuEChERS 技术在检测土壤中兽药抗生素多残留的应用见表 3。

QuEChERs 净化技术在检测其他基质的兽药多残留方面已有应用报道,但目前在土壤基质中同时检测多类药残留方面的研究不多。但其操作简单,回收率好,重复程度好,其在未来将很好的应用于土壤中兽药抗生素的检测。

3.3　液 - 液萃取技术　液 - 液萃取技术(liquid - liquid extraction, LLE)主要通过目标待测物质在不同的两种液体中的溶解度不同而提取,其具有提取和净化两种作用。陈海燕等利用 0.1 mol/L 氢氧化钠:甲醇 =5∶5 提取,二氯甲烷萃取,经过高效液相色谱 - 荧光检测器检测土壤中三种磺胺类的兽药抗生素,回收率为 74.17% ~104.35%,同时检测线可以达到 2.5 μg/kg[51]。另外还有 SUN[52]使用 LLE 技术检测土壤中的喹诺酮类抗生素,其回收率也都大于 90%,且批内与批间变异均不超过 5%。但是相对于其他的前处理方法,液 - 液萃取技术在进行土壤中兽药抗生素多残留检测时,一般仅仅适用于同一类的兽药抗生素,目前针对土壤中多类多种兽药抗生素的检测使用液 - 液萃取技术的鲜有人研究。况且液 - 液萃取需要较多的有机试剂,这对环境会造成更进一步的破坏。

3.4　加速溶剂萃取技术　加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)又称加压液相萃取(PLE),其全自动程度很高,可以连续的进行提取过滤。在高温高压的条件下,提高目标兽药抗生素在提取剂中的溶解度,从而提高前处理的回收率。孙宝利等建立了一种 ASE - HPLC - MS/MS 检测方法用于测定土壤中四环素类抗生素残留含量,回收率均在 60.1% ~103.8% 之间,相对标准偏差在 2.6% ~4.8% 之间[53]。杨静等联合加速溶剂萃取与固相萃取技术,检测土壤中的 6 种喹诺酮类的抗生素,将基质效应因子控制在 0.84 ~1.04 之间,且回收率在 60.9% ~89.9%,很好的减少了土壤基质对质谱检测器产生干扰问题[54]。Marie - Virginie Salvia[55]利用甲醇:乙腈:0.2M 柠檬酸(pH =4.5) =40∶40∶20(*V*/*V*/*V*)提取液,经过快速溶剂萃取,利用 LC - MS/MS 检测土壤中喹诺酮类和四环素类抗生素,回收率喹诺酮类 >87%,但是四环素类回收率在在25.4% ~41.7%之间。所以快速溶剂萃取技术比较适用于检测土壤中同一类的兽药抗生素。但是同时检测多类的抗生素时,效果不是很理想。

表 2　固相萃取技术在环境土壤中多类兽药残留同时分析中的应用

Tab 2　SPE technology in the soil of the veterinary antibiotics residue

样品基质	分析物(药物)	提取与净化方法	检测方法	方法参数	参考文献
菜地土壤	喹诺酮类;磺胺类;四环素类;大环内酯类;内酰胺类 FQS;SAS;TCS; MCS;β－LACTs	EDTA、磷酸盐缓冲液(pH＝3):乙腈＝1∶1,(*V*∶*V*) 超声提取 SAX－HLB	UPLC－MS/MS	回收率:51.3%～86.4% *RSD*:1.1%～14.7% LOD:0.0002～0.056 mg/L	[40]
土壤	喹诺酮类;磺胺类;四环素类 FQS;SAS;TCS;	Na_2EDTA、磷酸盐缓冲液:乙腈＝1∶1(*V*∶*V*)(pH＝3) 超声萃取 SAX－HLB	HPLC－MS/MS	回收率:55.8%～97.4% *RSD*:1.1%～12.6%	[56]
土壤	喹诺酮类;大环内酯类;林可胺类 FQS;MCS;LINCs	乙腈:0.1 mol/L EDTA 缓冲溶液(pH＝9.0)＝1∶1(*V*/*V*) 超声提取 SAX－HLB	LC－MS/MS	回收率:65.2%～106.5% *RSD*:2.4%～14.4% LOD:0.24～2.9 μg/kg	[41]
土壤	喹诺酮类;磺胺类;四环素类 FQS;SAS;TCS	乙腈－磷酸盐缓冲液、EDTA 超声提取 SAX－HLB	HPLC－UV	回收率:SAS:2.4%～83.6% TCS:55.2%～65.8% FQS:51.6%～57.9% *RSD*:<5.0% LOD:SAS:15.8～16.5 μg/kg TCS:14.1～22.1 μg/kg FQS:12.0～16.1 μg/kg	[57]
土壤	β－内酰胺类 β－LACTs;	乙腈:磷酸盐缓冲液＝1∶1(pH8.0)、Na_2EDTA、超声提取 SAX－HLB	UPLC－MS/MS	回收率:63.1%～118.5% *RSD*:3.4%～15.7% LOD:0.56～3.63 μg/kg	[58]
土壤水质	氟喹诺酮类;四环素类;磺胺类; FQS;TCS;SAS;	Na_2EDTA、磷酸钾缓冲液:乙腈＝1∶1(pH＝3.2)。 超声震荡提取 SAX－HLB	LC－MS/MS	回收率:56%～97% *RSD*:1～20% LOQs:0.2～29.6 μg/kg	[59]
土壤	磺胺类、喹诺酮类、四环素类和大环内酯 SAS;FQS;TCS;MCS;	乙腈、磷酸盐缓冲液 EDTA 处理的硅藻土 加速溶剂提取 SAX－HLB	HPLC－MS/MS	回收率:SAs:86.3%～97.4%,TCs:67.3%～87.4%。MLs:68.4%～78.3% *RSD*<9% LOD:SAs:0.5～0.9 μg/kg TCs:0.2～1.1 μg/kg MLs:0.2～0.3 μg/kg	[42]
土壤	磺胺类;四环素类; SAS;	EDTA－McIlvaine:甲醇＝1∶2、$CaCl_2$、 超声震荡提取 HLB	HPLC	回收率:77%～112% LOD:0.01～0.06 mg/kg	[60]
土壤	四环素类 TCS	EDTA 缓冲溶液、10%的三氯乙酸	LC－MS/MS	*RSD*:<1%	[61]
土壤	四环素类 TCS;	EDTA－Mcllvaine 缓冲溶液:乙腈＝7∶3(pH≈4.9) 震荡提取 HLB	UPLC－MS/MS	回收率:62.1%～87.6% *RSD*:2.35%～13.42% LOD:1 μg/kg	[62]
土壤	硝基呋喃类 NFs	乙腈:水＝3∶2 超声提取 HLB	UPLC	回收率:74.34%～102.52% *RSD*:0.91%～4.49% LOQ:0.27～0.34 mg/kg LOD:0.12～0.16 mg/kg	[63]
土壤水质	磺胺类;内酰胺类; SAS;β－LACTs	Na_2EDTA、Mcllvacine 缓冲溶液:乙腈＝1∶1 振荡提取 HLB	毛细管电泳	回收率:78.5%～107% LOD:0.4～1 μg/kg	[64]

续表

样品基质	分析物(药物)	提取与净化方法	检测方法	方法参数	参考文献
土壤	磺胺类;四环素类、SAS;TCS	乙腈、磷酸盐缓冲液超声提取 HLB	HPLC	回收率:SAS:67.31% ~85.58%,TCs:20.81% ~59.33% *RSD*:<10% LOD:4.86 ~16.02 μg/kg	[65]
土壤粪便	四环素类 TCS	Na_2EDTA - McIlvaine 缓冲溶液:丙酮(含 20% 的 0.01 mol/L 草酸甲醇) =1:1HPLC 超声提取 HLB		回收率:52.1% ~80.1% *RSD*:<0.6% LOD:7 ~18 μg/L LOQ:25 ~60 μg/L	[66]
土壤	喹诺酮类;四环素类;磺胺类;大环内酯类;FQS;TCS;SAS;MCS;	甲醇:EDTA 缓冲液 =1:1 超声提取 HLB	HPLC - MS/MS	回收率:TCS:73.2% ~97.4% SAS:71.7% ~108.4% FQS:78.1% ~112.8% MCS:81.2% ~98.6% *RSD*:0.3% ~6.8% LOD:0.2 ~2.7 μg/kg	[43]
土壤粪便污水污泥	四环素类;磺胺类;大环内酯类;喹诺酮类:TCS;SAS;MCS;FQS;	EDTA - 磷酸钠缓冲液与乙腈:$Mg(NO_3)_2$ - NH3 · H2O =3:1 超声辅助震动提取 HLB	LC - ESI - MS/MS	回收率:60 ~140% NFC 与 OFC:52 ~55% *RSD* <17% LOD:0.09 ~3.57 μg/L LOQ:0.49 ~11.9 μg/L	[67]
土壤	磺胺类 SAS;	甲醇:EDTAMcllvain =1:1 HLB	HPLC - UV	回收率:83.6% ~90.1% *RSD*:2.1% ~5.8% LOD:2.9 ~4.7 μg/kg	[68]

表 3　QuEChERS 技术在环境土壤中多类兽药残留同时分析中的应用

Tab 3　QuEChERS technology in the soil of the veterinary antibiotics residue

样品基质	分析物(药物)	提取与净化方法	检测方法	方法参数	参考文献
农田	磺胺类;大环内酯类 SAS;MCS	Na_2EDTA、缓冲液、乙腈 QuEChERS	LC - MS/MS	回收率:61.4% ~118.9% *RSD*:<20% LOQ:2 ~10μg /kg	[47]
农田	喹诺酮类; FQS	EDTA - McIlvaine:乙腈 =1:1、超声提取、QuEChERS、d - SPE	LC - MS/MS	回收率:65.2% ~104% *RSD*:1.8% ~14% LOD:0.2 ~1μg/kg LOQ:1 ~5μg/kg	[48]
土壤	磺胺类;大环内酯类; SAS;MCS	Na_2EDTA、McIlvaine 缓冲液、乙腈震荡提取 QuEChERS、d - SPE	LC - MS/MS	回收率:61.4 ~118.9% *RSD*:<20% LOQ:2 ~5 μg/kg	[49]
土壤	磺胺类;喹诺酮类;大环内酯类;四环素类;林可胺类; SAS;FQS;MCS;TCS;LINCs	EDTA、乙腈、磷酸盐缓冲液震荡提取、QuEChERS、d - SPE	UPLC - MS/MS	回收率:61.4% ~118.9% *RSD*:<20% LOQ:<5 μg/kg	[46]
土壤	β - 内酰胺类;磺胺类;大环内酯类;聚醚类离子载体类;氟苯尼考;盐霉素;	MeCN、HAc、NaOAc QuEChERS	LC - MS/MS	回收率:60.2 ~120.3% *RSD*:<13% LOQ:0.05 ~10 μg/kg	
土壤	头孢菌素,氟喹诺酮类,离子载体,林可酰胺,大环内酯类,喹诺酮类,链霉菌素磺酰胺,四环素	pH =7.0 柠檬酸 - 磷酸盐缓冲液:乙腈 =1:1 QuEChERS	UPLC - MS/MS	回收率:5.2% ~144.7% *RSD*:0 ~13.6%	[50]

4 展　望

环境土壤中的抗生素残留检测技术还处于正在发展的阶段,面临着一系列的问题。常用的检测手段有理化检测手段分析与免疫检测。在市面上常见的快检方法 ELISA、胶体金等使用针对一种靶标物的检测,不能满足对多兽药残留的高通量多元分析要求。色谱 - 质谱联用方法虽然灵敏度高,但是实验室条件要求比较高,操作复杂,费时费力,成本比较高,尽管在多残留检测手段中出现了定量检测的生物芯片技术,达到样品前处理的集成化以及操作灵敏度与特异性来说相对较好,但是液质联用仍然是现阶段最常用的技术。本文针对近十年土壤中抗生素的检测方法相互比较,从前处理的提取液、前处理技术等多方面进行阐述。土壤中兽药抗生素的检测现状:一是开发优化的方法比较单一,大多数开发方法还集中于提取液以及萃取技术的优化;二是现在大多数的环境中兽药抗生素的检测方法还都处于靶向的检测,针对非靶向检测技术还不成熟,因为土壤中的兽药种类复杂,含量较多。所以非靶向的检测技术的发展有利于环境中土壤中的抗生素含量的检测,非靶向的检测技术的发展就需要非靶向的谱图库的建立。

综上所述,高分辨质谱是环境土壤中抗生素检测的强有力的工具,但是在该检测技术下还需要更多的研究:①高分辨质谱分析技术在环境水样品中已经开始逐渐发展,但是在土壤中的环境检测还鲜有报道,所以使用高分辨质谱对土壤样品的前处理净化过程还需要进一步发展探索,同时在前处理过程中考虑多种提取净化步骤连用是将来的发展趋势;②高分辨的非靶向技术在环境中已经开始发展起来,国内已经发布了关于高分辨质谱检测水环境中兽药的国家标准[69],但是在土壤中的关注度还是比较低,所以高分辨质谱的检测技术相关标准制定,或者是非靶向的抗生素筛查将是未来发展的方向。

参考文献:

[1] Fang H, Han Y, Yin Y, *et al*. Variations in dissipation rate, microbial function and antibiotic resistance due to repeated introductions of manure containing sulfadiazine and chlortetracycline to soil[J]. Chemosphere, 2014, 96:51 - 56.

[2] 吴 丹, 高敏, 孙艳梅, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定有机肥中 15 种抗生素残留[A]. 中国环境科学学会. 2017 中国环境科学学会科学与技术年会论文集(第三卷)[C]. 中国环境科学学会:中国环境科学学会, 2017.
Wu D, Gao M, Sun Y M, *et al*. Determination of 15 antibiotic residues in organic fertilizer by ultra - performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [A]. Proceedings of science and Technology Annual Meeting of Chinese society of Environmental Sciences 2017 (Volume 3) [C]. Chinese society of Environmental Sciences: Chinese Society of Environmental Sciences, 2017.

[3] Chen C, Ray P, Knowlton K F, *et al*. Effect of composting and soil type on dissipation of veterinary antibiotics in land - applied manures[J]. Chemosphere, 2018, 196:270 - 279.

[4] Yan Q, Li X, Ma B, *et al*. Different Concentrations of Doxycycline in Swine Manure Affect the Microbiome and Degradation of Doxycycline Residue in Soil [J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9:3129.

[5] Wei R, He T, Zhang S, *et al*. Occurrence of seventeen veterinary antibiotics and resistant bacterias in manure - fertilized vegetable farm soil in four provinces of China[J]. Chemosphere, 2019, 215:234 - 240.

[6] Wu N, Zhang W, Xie S, *et al*. Increasing prevalence of antibiotic resistance genes in manured agricultural soils in northern China [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, 14(1): 2095 - 2201.

[7] Parente C E T, Azeredo A, Vollú R E, *et al*. Fluoroquinolones in agricultural soils: Multi - temporal variation and risks in Rio de Janeiro upland region[J]. Chemosphere, 2019, 219:409 - 417.

[8] Liu A, Cao H, Yang Y, *et al*. Combinational effects of sulfomethoxazole and copper on soil microbial community and function [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23 (5):4235 - 4241.

[9] 王 冲, 罗 义, 毛大庆. 土壤环境中抗生素的来源、转归、生态风险以及消减对策[J]. 环境化学, 2014, 33(1):19 - 29.
Wang C, Luo Y, Mao D Q. Sources, fate, ecological risks and mitigation strategies of antibiotics in soil environment[J]. Environmental chemistry, 2014,33(1): 19 - 29.

[10] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(5):1069 - 1075.

[11] 曾庆军. 抗生素在生态环境中的污染转归以及应对措施[J]. 湖南畜牧兽医,2017(05):49 - 52.
Zeng Q J. Pollution fate and Countermeasures of antibiotics in ecological environment[J]. Hunan animal husbandry and veterinary, 2017, (5): 49 - 52

[12] Kim K R, Owens G, Ok Y S, *et al*. Decline in extractable antibiotics in manure - based composts during composting[J]. Waste Management, 2012, 32(1):110 - 116.

[13] Dolliver H, Gupta S, Noll S. Antibiotic degradation during manure composting[J]. Journal of Environmental Quality. 2008, 37(3):1245 - 1253.

[14] 赵晨光,陈路鹏,黄祚建,等. 猪粪中四环素类抗生素降解菌的筛选及其在堆肥中的应用研究[J]. 家畜生态学报,2020,41(9):53 - 58.
Zhao C G, Chen L P, Huang Z J, *et al*. Screening of tetracycline degrading bacteria from pig manure and its application in composting [J]. Acta Zoologica Sinica, 2020,41 (9): 53 - 58

[15] 张俊华,陈睿华,刘吉利,等. 宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征[J]. 环境科学,2021,42(6):2981 - 2991.
Zhang J H, Chen R H, Liu J L, *et al*. Distribution characteristics of antibiotics and antibiotic resistance genes in cow manure and surrounding soil in Ningxia[J]. Environmental science, 2021,42(6): 2981 - 2991.

[16] Tang X J, Lou C L, Wang S X, *et al*. Effects of long - term manure applications on the occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in paddy soils: Evidence from four field experiments in south of China [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2015, 90:179 - 187.

[17] Lalumera G M, Calamari D, Galli P, *et al*. Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy[J]. Chemosphere, 2004,54(5): 661 - 668.

[18] 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.
Liang X M, Shi Z, Huang X P. Pollution characteristics of antibiotics in typical aquaculture areas in the Pearl River Estuary [J]. Ecology and Environment, 2013, 22(2): 304 - 310.

[19] 阮悦斐,陈继淼,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.
Ruan Y F, Chen J M, Guo C S, *et al*. Residue analysis of Typical Antibiotics in surface water and sediments of freshwater aquaculture water in Tianjin Suburbs [J]. Journal of Agro - Environment Science, 2011, 30(12): 2586 - 2593.

[20] Chen K, Zhou J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2014, 95:604 - 612.

[21] 朱秀辉,曾巧云,解启来,等. 广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估[J]. 农业环境科学学报,2017,36(11):2257 - 2266.
Zhu X H, Zeng Q Y, Xie Q L, *et al*. Residues and risk assessment of tetracycline antibiotics in soil of vegetable base in northern suburb of Guangzhou[J]. Journal of Agro - Environment Science, 2017, 36(11):2257 - 2266.

[22] 邰义萍,莫测辉,李彦文,等. 东莞市蔬菜基地土壤中四环素类抗生素的含量与分布[J]. 中国环境科学,2011,31(1):90 - 95.
Tai Y Q, Mo C H, Li Y W, *et al*. Content and distribution of tetracycline antibiotics in soil of vegetable base in Dongguan[J]. Chinese Environmental Science, 2011, 31(1):90 - 95.

[23] 王路光,朱晓磊,王靖飞,等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险[J]. 工业水处理,2009,29(5):10 - 14.
Wang L G, Zhu X L, Wang J F, *et al*. Residual antibiotics in environmental water and their potential risks[J]. Industrial water treatment, 2009, 29(5):10 - 14.

[24] 陈 姗,许 凡,张 玮,等. 磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展[J]. 环境化学,2019,38(7):1557 - 1569.
Chen S, Xu F, Zhang W, *et al*. Pollution status and environmental behavior of sulfonamides [J]. Environmental chemistry, 2019, 38(7):1557 - 1569.

[25] Gao L, Shi Y, Li W, *et al*. Occurrence and distribution of antibiotics in urban soil in Beijing and Shanghai, China[J]. Environmental Science & Pollution Research International. 2015, 22(15):11360 - 11371.

[26] Wei R, Ge F, Zhang L, *et al*. Occurrence of 13 veterinary drugs in animal manure - amended soils in Eastern China[J]. Chemosphere. 2016, 144:2377 - 2383.

[27] Gu D, Feng Q, Guo C, *et al*. Occurrence and Risk Assessment of Antibiotics in Manure, Soil, Wastewater, Groundwater from Livestock and Poultry Farms in Xuzhou, China[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 103(4): 590 - 596.

[28] 王纪华,韩 平,李 成. 北京郊区设施菜地重金属和抗生素分布特征及风险评价[A]. 内蒙古自治区农学会. 第十四届华北六省(市、区)农学会学术年会论文集[C]. 内蒙古自治区农学会:内蒙古自治区农学会,2016:5.
Wang J H, Han P, Li C. Distribution characteristics and risk as-

sessment of heavy metals and antibiotics in protected vegetable fields in Beijing suburbs [a]. Agricultural society of Inner Mongolia Autonomous Region. Proceedings of the 14th annual meeting of agricultural societies of six provinces (cities and regions) in North China [C]. Agricultural society of Inner Mongolia Autonomous Region: agricultural society of Inner Mongolia Autonomous Region, 2016:5.

[29] 曹 梦,张世文,聂超甲,等. 不同利用方式的农用地土壤中抗生素分布特征与驱动力分析[J]. 干旱区资源与环境, 2019, 33(8):78 - 84.

Cao M, Zhang S W, Nie C J, *et al*. Distribution characteristics and driving forces of antibiotics in soil of agricultural land under different land use patterns [J]. Resources and environment in arid areas, 2019,33 (8): 78 - 84.

[30] 王卫中. 畜禽粪污中四环素类抗生素在土壤 - 蔬菜系统中的迁移积累规律研究[D]. 重庆:西南大学,2020.

Wang W Z. Migration and accumulation of tetracycline antibiotics in livestock manure in soil vegetable system [D]. Congqing: Southwest University, 2020.

[31] 刘 锋,廖德润,李 可,等. 畜禽养殖基地磺胺类喹诺酮类和大环内酯类抗生素污染特征[J]. 农业环境科学学报,2013,32(4):847 - 853.

Liu F, Liao D R, Li K, *et al*. Pollution characteristics of sulfaquinolones and macrolides in livestock breeding base [J]. Journal of agricultural environmental science, 2013, 32 (4): 847 - 853.

[32] 尹春艳,骆永明,滕 应,等. 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J]. 环境科学,2012,33(8):2810 - 2816.

Yin C Y, Luo Y M, Teng Y,*et al*. Pollution characteristics and accumulation of antibiotics in soil of typical protected vegetable fields [J]. Environmental science, 2012, 33(8): 2810 - 2816.

[33] 涂 棋,徐 艳,李二虎,等. 典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估[J]. 农业环境科学学报,2020,39(1):97 - 107.

Tu Q, Xu Y, Li E H, *et al*. Contamination characteristics and risk assessment of antibiotics in typical chicken farms and their surrounding soils[J]. Journal of Agro - Environment Science, 2020,39(1): 97 - 107.

[34] 朱宇恩,苗佳蕊,郑静怡,等. 汾河沿岸农田土壤喹诺酮类抗生素残留特征及风险评估[J]. 环境科学学报,2019,39(6): 1989 - 1998.

Zhu Y E, Miao J R, Zheng J Y, *et al*. Residue characteristics and risk assessment of quinolones in farmland soil along Fen He River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019,39 (6): 1989 - 1998.

[35] 朱秀辉,曾巧云,解启来,等. 广州市北郊蔬菜基地土壤四环素类抗生素的残留及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2017,36(11):2257 - 2266.

Zhu X H, Zeng Q Y, Jie Q Y, *et al*. Residues and risk assessment of tetracycline antibiotics in soil of vegetable base in northern suburb of Guangzhou [J]. Journal of Agro - Environment Science, 2017,36 (11): 2257 - 2266.

[36] 成玉婷,吴小莲,向 垒,等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017,37(3):1154 - 1161.

Cheng Y T, Wu X L, Xiang L, *et al*. Pollution characteristics and risk assessment of sulfonamides in soils of typical organic vegetable bases in Guangzhou [J]. China Environmental Science, 2017,37 (3): 1154 - 1161.

[37] 张 涛,郭 晓,刘俊杰,等. 江西梅江流域土壤中四环素类抗生素的含量及空间分布特征[J]. 环境科学学报,2017,37(4): 1493 - 1501.

Zhang T, Guo X, Liu J J, *et al*. Content and spatial distribution characteristics of tetracycline antibiotics in soil of Meijiang watershed in Jiangxi Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37 (4):1493 - 1501.

[38] An J, Chen H, Wei S, *et al*. Antibiotic contamination in animal manure, soil, and sewage sludge in Shenyang, northeast China [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74 (6): 5077 - 5086.

[39] Xue M, Wu H, Liu S, *et*, *al*. Simultaneous determination of 44 pharmaceutically active compounds in water samples using solid - phase extraction coupled with ultra - performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(1):203 - 222.

[40] 郭欣妍,王 娜,郝利君,等. 超高效液相色谱/串联质谱法同时测定水、土壤及粪便中 25 种抗生素[J]. 分析化学,2015,43(1):13 - 20.

Guo X Y, Wang N, Hao L J, *et al*. Simultaneous determination of 25 antibiotics in water, soil and feces by ultra - performance liquid chromatography / tandem mass spectrometry [J]. Analytical chemistry, 2015, 43(1):13 - 20.

[41] 李晓晶,于 鸿,甘平胜. 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定土壤中多种兽用抗生素残留[J]. 环境卫生学杂志,2016,6(4): 296 - 303.

Li X J, Yu H, Gan P S. Determination of veterinary antibiotic residues in soil by ultra - performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of environmental hygiene, 2016, 6(4):296 - 303.

[42] Sun F C, Li X W, Li L L, *et al*. Simultaneous Determination of Tetracycline, Macrolide and Sulfonamide Antibiotics in Soils Using Accelerated Solvent Extraction Followed by Solid - Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Advanced Materials Research, 2013, 718: 1071 - 1076.

[43] 曹胜男, 梁玉婷, 易良银,等. 施粪肥土壤中抗生素的提取条件优化及残留特征[J]. 环境工程学报, 2017 (11): 389 - 396.
Cao S N, Liang Y T, Yi L T,*et al*. Optimization of extraction conditions and residue characteristics of antibiotics in manure soil [J]. Journal of environmental engineering, 2017 (11): 389 - 396.

[44] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, *et al*. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid - Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce[J]. Journal of Aoac International, 2003, 86(2):412 - 431.

[45] Young - Jun, Lee, Jeong - Heui, *et al*. Development of a single - run analytical method for the detection of ten multiclass emerging contaminants in agricultural soil using an acetate - buffered QuEChERS method coupled with LC - MS/MS[J]. Journal of Separation Science, 2016, 40(2):415 - 423.

[46] 孟明辉. 土壤中兽药抗生素检测方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
Meng M H. Determination of veterinary antibiotics in soil [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017.

[47] 孟明辉, 贺泽英, 徐亚平,等. QuEChERS 方法结合高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定土壤中 20 种抗生素[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8):1672 - 1679.
Meng M H, He Z Y, Xu Y P, *et al*. Simultaneous determination of 20 antibiotics in soil by QuEChERS method combined with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of agricultural environmental science, 2017, 36 (8): 1672 - 1679.

[48] 陈 磊, 吴赟琦, 赵志勇,等. QuEChERS/超高效液相色谱 - 串联质谱法快速测定土壤中 19 种氟喹诺酮类抗生素残留[J]. 分析测试学报, 2019, 38(2):78 - 84.
Chen L, Wu F Q, Zhao Z Y, *et al*. Rapid determination of 19 Fluoroquinolones Residues in soil by QuEChERS / ultra - performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Acta analytica Sinica, 2019, 38(2):78 - 84.

[49] Meng M, He Z, Xu Y, *et al*. Simultaneous extraction and determination of antibiotics in soils using a method based on quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2017, 40(16):3214 - 3220.

[50] Silva J, Silva B, Stradiotto N R, *et al*. Pressurized Liquid Extraction (PLE) and QuEChERS evaluation for the analysis of antibiotics in agricultural soils[J]. MethodsX, 2020, 7:101171.

[51] 陈海燕. 土壤中三种磺胺类抗生素 HPLC 检测方法及污染分布研究[D]. 安徽农业大学, 2011.
Chen H Y. Determination of three sulfonamides in soil by HPLC and pollution distribution [D]. Anhui Agricultural University, 2011.

[52] Sun Z, Lu Y, Zhu L, *et al*. Simultaneous separation, concentration and determination of trace fluoroquinolone antibiotics in environmental samples using a polymer aqueous two - phase system coupled with HPLC[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(9):2917 - 2927.

[53] 孙宝利, 袁志华, 申秀丽,等. ASE - HPLC - MS/MS 法测定土壤中四环素类抗生素残留[J]. 农业环境与发展, 2013, 30 (1):79 - 82.
Sun B L, Yuan Z H, Shen X L, *et al*. Determination of tetracycline antibiotic residues in soil by ASE - HPLC - MS/MS [J]. Agricultural environment and development, 2013, 30 (1): 79 - 82.

[54] 杨 静. 加速溶剂萃取 - 固相萃取 - 高效液相色谱/三重四级杆质谱法测定土壤中 6 种喹诺酮类抗生素残留[J]. 中国环境监测,2021,37(1):156 - 164.
Yang J. Determination of six quinolone antibiotics residues in soil by accelerated solvent extraction solid phase extraction high performance liquid chromatography / triple quadrupole mass spectrometry [J]. China environmental monitoring, 2021,37 (1): 156 - 164.

[55] Salvia M V, Fieu M, Vulliet E. Determination of Tetracycline and Fluoroquinolone Antibiotics at Trace Levels in Sludge and Soil [J]. Applied & Environmental Soil Science, 2015, 2015:435741.

[56] 马丽丽, 郭昌胜, 胡 伟,等. 固相萃取 - 高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定土壤中氟喹诺酮、四环素和磺胺类抗生素[J]. 分析化学, 2010(1):21 - 26.
Ma L L, Guo C S, Hu W, *et al*. Simultaneous determination of fluoroquinolones, tetracyclines and sulfonamides in soil by solid phase extraction high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Analytical chemistry, 2010 (1): 21 - 26.

[57] 杨晓蕾, 李 杰, 李学文,等. 土壤中 10 种兽用抗生素的固相萃取 - 高效液相色谱 - 紫外测定法[J]. 环境与健康杂志,

2012, 29(4):357 – 360.

Yang X L, Li J, Li X W, *et al*. Determination of 10 veterinary antibiotics in soil by spe – hplc – uv [J]. Journal of environment and health, 2012, 29 (4): 357 – 360.

[58] 李晓晶, 于 鸿, 甘平胜,等. 土壤中 β – 内酰胺类抗生素的全自动固相萃取 – 超高效液相色谱 – 串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(5):456 – 458.

Li X J, Yu H, Gan P S, *et al*. In soil β – Determination of lactam antibiotics by automatic solid phase extraction ultra – performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of environment and health, 2016, 33 (5): 456 – 458.

[59] Wei H, Guo C, Ma L, *et al*. Simultaneous Analysis of Multiple Classes of Antibiotics in Water and Soil Samples via Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry[C]. International Conference on Bioinformatics & Biomedical Engineering. IEEE, 2010.

[60] 安 婧, 周启星, 林 琳. 一种测定土壤,污泥及动物粪便中磺胺类及四环素类抗生素的方法: 中国, CN102998405A [P]. 2013.

An J, Zhou Q X, Lin L. a method for the determination of sulfonamides and tetracyclines in soil, sludge and animal feces: China, CN102998405A [P]. 2013.

[61] 陈永锐,伍爱梅. 液质联用测定土壤中的兽药残含量的方法改进[J]. 科技与创新, 2019,(15):120 – 121.

Chen Y R, Wu A M. Improvement of method for determination of veterinary drug residues in soil by LC – MS [J]. Science and technology and innovation, 2019,(15): 120 – 121.

[62] 陈 莉,贾春虹,刘冰洁,等. 超高效液相色谱 – 电喷雾串联质谱法同时测定土壤中四环素类抗生素及其降解产物[J]. 地学前缘,2019,26(06):1 – 6.

Chen L, Jia C H, Liu B J, *et al*. Simultaneous determination of tetracycline antibiotics and their degradation products [J]. in soil by ultra – performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry, 2019,26 (6): 1 – 6.

[63] 乌仁图雅,邓 宇,荣 迪,等. 超高效液相色谱法检测土壤中硝基呋喃类药物残留[J]. 化学分析计量,2020,29(3):21 – 25.

Wu R T Y, Deng Y, Rong D, *et al*. Determination of nitrofuran residues in soil by ultra – performance liquid chromatography [J]. Stoichiometry, 2020,29 (3): 21 – 25.

[64] 李兴华,苗俊杰,康 凯,等. 固相萃取 – 高效毛细管电泳法同时分离测定水体和土壤中 13 种抗生素[J]. 理化检验(化学分册),2019,55(7):769 – 777.

Li X H, Miao J J, Kang K, *et al*. Simultaneous separation and determination of 13 antibiotics in water and soil by solid phase extraction and high – performance capillary electrophoresis [J]. Physical and chemical examination (Chemistry), 2019,55 (7): 769 – 777.

[65] 刘潇雅,徐源洲,贺南南,等. 土壤磺胺类抗生素固相萃取 – 高效液相色谱法的构建与优化[J]. 土壤,2019,51(6):1129 – 1136.

Liu X Y, Xu Y Z, He N N, *et al*. Construction and optimization of solid phase extraction high performance liquid chromatography for sulfonamides in soil [J]. Soil, 2019,51 (6): 1129 – 1136.

[66] 张志强,李春花,黄绍文,等. 土壤及畜禽粪肥中四环素类抗生素固相萃取—高效液相色谱法的优化与初步应用[J]. 植物营养与肥料学报,2013,19(3):713 – 726.

Zhang Z Q, Li C H, Huang S W, *et al*. Optimization and preliminary application of solid phase extraction high performance liquid chromatography for tetracycline antibiotics in soil and livestock manure [J]. Acta phytonutrition and fertilizer, 2013,19 (3): 713 – 726.

[67] Huang Y, Cheng M, Li W, *et al*. Simultaneous extraction of four classes of antibiotics in soil, manure and sewage sludge and analysis by liquid chromatography – tandem mass spectrometry with the isotope – labelled internal standard method [J]. Analytical Methods, 2013,5(15):3721 – 3731.

[68] 国 彬,姚丽贤,何兆桓,等. 土壤中磺胺类抗生素的检测方法优化及残留、降解研究[J]. 土壤通报,2012,43(2):386 – 390.

Guo B, Yao L X, He Z H, *et al*. Optimization of detection method and Study on residue and degradation of sulfonamides in soil [J]. Soil bulletin, 2012,43 (2): 386 – 390.

[69] Qie M, Zhao Y, Yang S, *et al*. Rapid simultaneous determination of 160 drugs in urine and blood of livestock and poultry by ultra – high – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1608:460423.

(编 辑:侯向辉)