

冷远鹏,薛晓康,孙 华. 固相萃取-高效液相色谱质谱法测定有机肥中 18 种抗生素残留[J]. 江苏农业科学,2021,49(11):146-152.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.11.026

固相萃取-高效液相色谱质谱法测定有机肥中 18 种抗生素残留

冷远鹏,薛晓康,孙 华

(上海化工研究院有限公司/上海化学品公共安全工程技术研究中心,上海 200062)

摘要:建立了一种以固相萃取作为快速净化技术的高效液相色谱质谱法测定有机肥中 18 种抗生素的残留量,检测目标物包括 14 种磺胺类物质及 4 种氟喹诺酮类物质。样品经 3 mL 固相萃取柱快速净化后直接经超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MSMS)外标法定量,流速 0.4 mL/min,流动相为甲醇及 0.1% 甲酸水梯度洗脱,色谱柱为 C_{18} 柱(100 mm \times 2.1 mm,1.9 μ m),进样体积 2 μ L,正离子扫描多反应监测(MRM)模式,分析时长 9 min。结果表明,有机肥基质对测试无明显基质效应,目标化合物在 10~250 μ g/L 范围内线性关系良好(r 均大于 0.995),方法检出限为 0.013~2.679 μ g/kg,定量限为 0.042~8.929 μ g/kg,精密度良好,重复 6 次测试保留时间的 RSD 在 5% 以内,浓度的 RSD 在 10% 以内,空白加标回收率为 89.2%~106.1%。猪粪、鸡粪、鸭粪 3 个实际样品高低 2 个水平加标回收率为 70%~130%。说明该方法简便可行、准确度可靠、灵敏度高,可为有机肥中抗生素测定标准制订提供参考依据。

关键词:固相萃取;高效液相色谱质谱法;动物粪便有机肥;抗生素

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2021)11-0146-07

抗生素是指由微生物或高等动植物所产生的一类次级代谢产物,其具有抗病原体或其他活性,能干扰其他生物的细胞发育功能^[1]。抗生素按化学结构可分为酰胺类抗生素、喹诺酮类抗生素、氨基糖苷类抗生素、大环内酯类抗生素等,与其他类相比,喹诺酮类及酰胺类抗生素由于可直接化学合成、生产简便且价格低廉,在兽药中作为抗菌剂和促进生长剂被广泛使用。然而,由于其性质稳定,

仅少部分被动物完全代谢消耗,大部分则以原药或次级代谢产物形式随粪尿直接排出体外^[2]。当动物排泄物用于发酵制作有机肥时,发酵堆肥环境有利于抗生素的稳定存在并可导致部分抗生素代谢产物反应转化为原药^[3-7]。

抗生素污染目前备受关注,有机肥中抗生素到达土壤环境后将影响和改变农作区土壤菌落的原始结构和功能,对农田造成污染^[8-10],部分抗生素通过植物吸收进入食物链,最终对人产生毒害作用^[11-16],残留在土壤中的抗生素还会诱导耐药菌种出现,从而对生态环境产生二次污染^[17-18]。

有机肥中抗生素残留种类繁多,但目前我国的检测指标仅为在 2016 年发布的 GB/T 32951—2016《有机肥料中土霉素、四环素、金霉素与强力霉素的

收稿日期:2020-09-01

基金项目:上海市科委上海化学品公共安全工程技术研究中心项目(编号:18DZ2280700)。

作者简介:冷远鹏(1990—),男,贵州遵义人,硕士,中级工程师,从事化妆品、农药残留检测相关研究。E-mail:lirper@163.com。

通信作者:薛晓康,博士研究生,高级工程师,主要从事化妆品、农药残留检测相关研究。E-mail:xxk@ghs.cn。

品质的关系[J]. 中国农学通报,2002,18(6):18-21.

[14]朱永义. 大米食味的评价[J]. 粮食与饲料工业,1995(9):16-20.

[15]吕庆云,孙丽娟,李再贵. 大米食味与理化性质的关系[J]. 粮食与食品工业,2003(4):15-17,35.

[16]王新俊,曾晓芳,赵德刚. 贵州地方水稻品种品质性状及其相关分析[J]. 种子,2013,32(9):70-74.

[17]张巧凤,吉健安,张亚东,等. 粳稻食味仪测定值与食味品尝综合值的相关性分析[J]. 江苏农业学报,2007,23(3):161-165.

[18]梁乃亭,魏玉波. 稻米食味品尝试验与结果评价方法[J]. 新疆农业科学,1995(6):238-239.

[19]张云康,闵 捷,吴成君. 稻米胶稠度的测定[J]. 作物杂志,1985(4):34.

[20]韩金香,胡培松,焦桂爱,等. 稻米蒸煮食味品质及其仪器分析的研究现状[J]. 中国稻米,2009(2):1-4.

[21]Chen C, Huang J L, Zhu L Y, et al. Varietal difference in the response of rice chalkiness to temperature during ripening phase across different sowing dates[J]. Field Crops Research,2013,151:85-91.

含量测定 高效液相色谱法》,还未建立有效检测有机肥中喹诺酮类及酰胺类抗生素的方法。在限值规定方面,我国原农业部公告第 235 号规定了《动物性食品中兽药最高残留限量》中动物源性食品中磺胺的最高残留限量为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,猪肌肉中喹诺酮限量为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。相对于肥料业,近年来食品业和环境业中抗生素残留有了一定的研究^[19-22],但有机肥中喹诺酮类及酰胺类抗生素的检测分析相关研究较少,目前也还没有相关国家标准。

研究采用固相萃取法提取有机肥料样品,联用高效液相色谱质谱,以实现有机肥料中 18 种常见抗生素(14 种磺胺类及 4 种氟喹诺酮类)残留的同时、快速测定。已有 3 类有机肥样品测试证明方法具有较高的准确度和精密度,以期对相关标准的制订提供了参考,降低生态污染风险,保护生态和健康安全。

1 材料与方法

1.1 样品

市售有机肥,基底为猪粪、鸡粪或鸭粪单一动物粪种。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 ACQUITY TQD 型高效液相色谱质谱联用仪[美国沃特世(Waters)公司];PL2002 型电子天平(梅特勒托利多集团);TDL-5 离心机(上海安亭科学仪器厂);Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(规格为 6 mL,美国沃特世公司);pH 计 FE20(梅特勒托利多集团);0.2 μm 滤膜(美国沃特世公司);2 mm 试验筛(绍兴市上虞纱筛厂);Vortex 3000 涡旋振荡器[维根技术(北京)有限公司]。

1.2.2 试剂 所用化学试剂无特殊说明均为分析纯,试验用符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》的一级水标准。

(1) 抗生素。磺胺吡啶、磺胺哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲异噁唑、磺胺甲噁二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺-6-甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星,纯度不小于 95%。

(2) 其他试剂。甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、甲酸(色谱纯)、柠檬酸、磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠、乙酸。

1.3 溶液配制

1.3.1 缓冲溶液 (1) McIlvaine 缓冲溶液。将

1 000 mL 0.1 mol/L 柠檬酸溶液与 625 mL 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液混合,用氢氧化钠或盐酸调节 pH 值为 4.0。(2) Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲溶液。浓度 0.02 mol/L,称取 60.5 g 乙二胺四乙酸二钠放入 1 625 mL McIlvaine 缓冲溶液中,使其溶解,然后加入纯水 5 倍稀释,混匀。

1.3.2 标准溶液 分别称取 18 种适量的兽药标准物质,用甲醇溶解配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存。吸取适量标准储备液,用甲醇溶解配制成 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作液,于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存。吸取适量标准工作液,在试验前用含 5% 甲醇、95% 的甲酸水溶液(甲酸浓度 0.1%)的初始流动相溶液配制浓度为 10.0、25.0、50.0、100.0、200.0、250.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液。

1.3.3 基质匹配标准溶液 吸取适量标准工作液,在试验前用不含该 18 种抗生素、经样品前处理的空白有机肥试样溶液配制成浓度为 10.0、25.0、50.0、100.0、200.0、250.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的基质匹配标准溶液。

1.4 样品前处理

准确称取 2.0 g 碾磨过筛后的有机肥样品于 50 mL 离心管中,加入 5 mL Na_2EDTA -McIlvaline 缓冲液(pH 值 4.0),涡旋混匀,再加入 18 mL 乙腈、2 mL 乙酸,涡旋振荡 20 min 后 4 000 r/min 离心 10 min,获得含待测抗生素的上清液。取 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(吸附剂质量为 60 mg,柱管体积为 3 mL),将 2 mL 上清液过固相萃取柱,保持约 1 滴/s 的流速,准确量取 1 mL 流出液,过 0.2 μm 滤膜,获得经固相萃取净化的上机测试液。

1.5 色谱条件

色谱柱为 C_{18} 柱,ACQUITY UPLC BEH(100 mm \times 2.1 mm,1.9 μm);柱温为 $35\text{ }^\circ\text{C}$;流动相:A,甲醇;B,0.1% 甲酸水溶液;流速为 0.4 mL/min;进样体积为 2 μL ;梯度洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相百分比(%)	
		A	B
0.0	0.4	5	95
1.0	0.4	5	95
3.0	0.4	20	80
4.0	0.4	20	80
4.5	0.4	30	70
5.5	0.4	70	30
6.9	0.4	70	30
7.0	0.4	5	95
9.0	0.4	5	95

1.6 质谱条件

离子源为电喷雾离子源 (ESI);扫描方式为正离子扫描;检测方式为多重反应监测 (MRM);脱溶

剂温度为 350 ℃;脱溶剂气流速为 650 L/h;毛细管电压:2.0 kV;18 种抗生素质谱参数见表 2。

表 2 18 种抗生素质谱参数

序号	抗生素	母离子质荷比 (<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)		锥孔电压 (V)	碰撞能量(eV)	
			定量离子	定性离子		定量离子	定性离子
1	磺胺吡啶	250.0	156.0	108.0	30	16	25
2	磺胺哒嗪	251.0	156.0	92.0	30	15	27
3	磺胺甲恶唑	254.0	156.0	92.0	30	16	26
4	磺胺噻唑	256.0	156.0	92.0	30	25	15
5	磺胺甲基嘧啶	265.0	92.0	156.0	30	15	28
6	磺胺二甲异恶唑	268.0	92.0	156.0	30	13	28
7	磺胺甲噻二唑	271.0	156.0	92.0	30	30	15
8	磺胺二甲嘧啶	279.1	186.0	92.0	30	16	28
9	磺胺-6-甲氧嘧啶	281.0	156.0	92.0	30	22	35
10	磺胺对甲氧嘧啶	281.0	156.0	92.0	30	18	32
11	磺胺甲氧哒嗪	281.0	92.0	156.0	30	15	30
12	磺胺氯哒嗪	285.1	92.0	156.0	30	15	28
13	磺胺邻二甲氧嘧啶	311.0	92.0	156.0	30	15	32
14	磺胺间二甲氧嘧啶	311.1	92.0	156.0	30	20	32
15	诺氟沙星	320.1	276.1	233.0	30	20	25
16	环丙沙星	332.2	288.1	314.1	30	22	18
17	恩诺沙星	360.1	316.1	245.0	30	22	20
18	氧氟沙星	362.1	261.1	318.1	30	25	20

1.7 试验时间和地点

试验时间为 2019 年 6 月至 2020 年 6 月;试验地点为上海化工研究院有限公司(中国上海市云岭东路 345 号)1 号楼 302 室。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

配制浓度为 100 μg/L 的 18 种抗生素单标,利用 ACQUITY TQD 型高效液相色谱质谱联用仪的质谱调节功能直接将标准溶液抽入质谱雾化进样。调节锥孔电压使母离子信号最大,再在此优化后的锥孔电压下开启碰撞,确定信号最强的子离子为定量离子并调节碰撞能量使子离子信号最大,确定信号次强的子离子为定性离子并调节碰撞能量使该子离子信号最大。优化后质谱条件如表 2 所示。

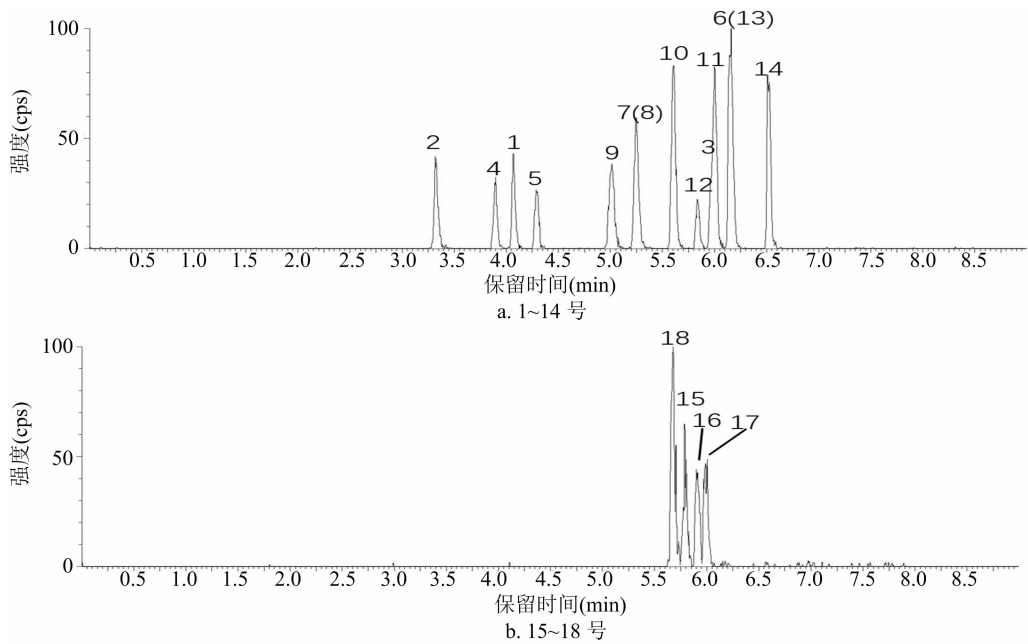
2.2 流动相的优化

以乙腈和甲醇溶液作为 2 种有机相进行 18 种抗生素混标溶液的进样对比试验。当乙腈作为流动相时,组分色谱峰较宽,分离度较低,且对于 4 种氟喹诺酮类抗生素出现峰拖尾现象,故确定有机流动相为甲醇。优化条件后标准溶液总离子流(TIC)

色谱图及定量离子对色谱图如图 1、图 2 所示,以甲醇为流动相,磺胺-6-甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪及磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺-6-二甲氧嘧啶 2 组同分异构体均具有较好分离度,其具体情况如图 2 中 9、10、11、13、14 号所示。

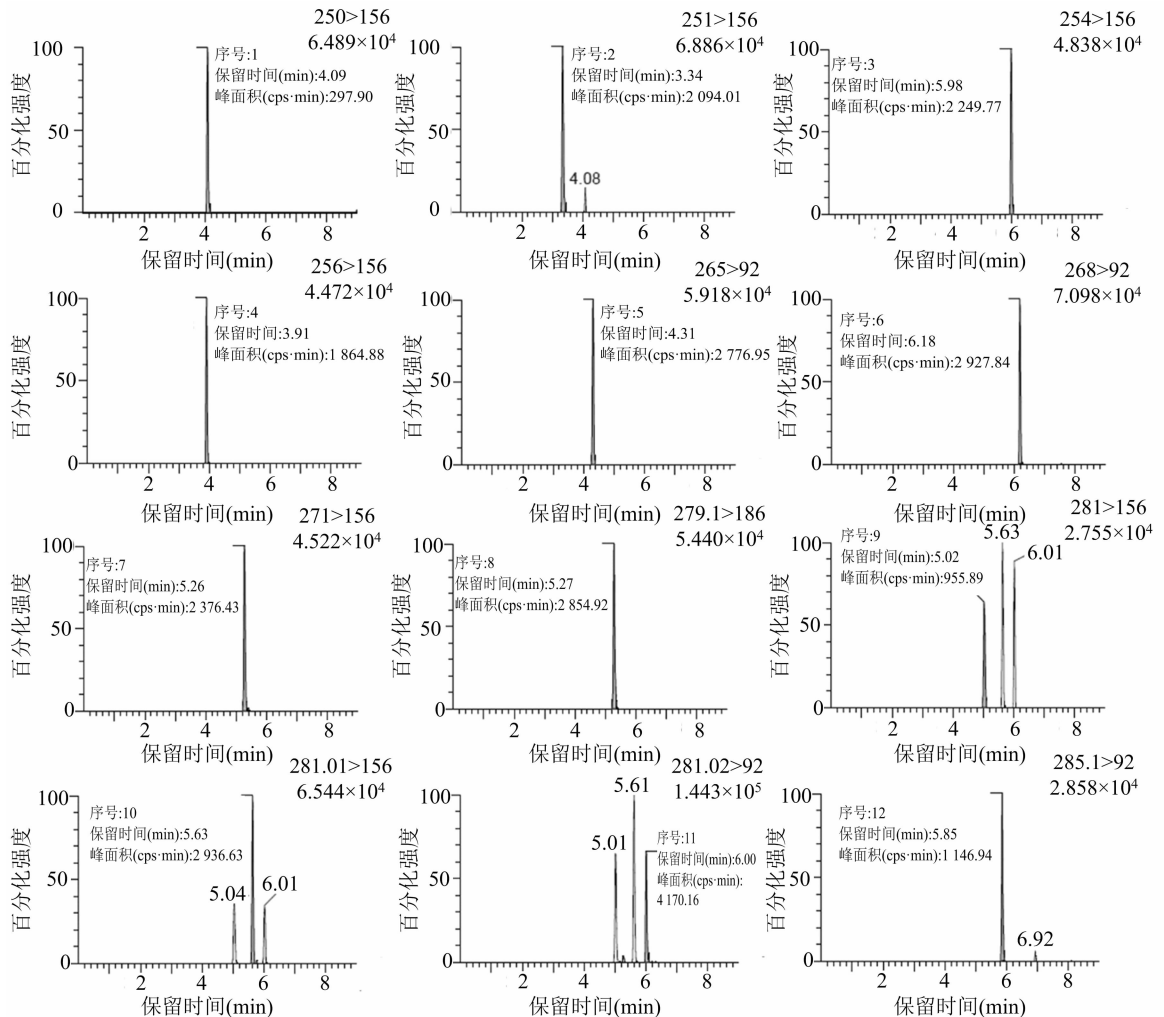
2.3 基质效应

目前常用于评估基质效应(ME)的指标为基质匹配标准曲线斜率/标准曲线斜率(ME 值)。若 ME 值大于 1.2 时,说明基质对浓度越高的样品具有越强的信号增强作用,即具有基质增强效应;若 ME 值低于 0.8 时,说明基质对浓度越高的样品具有越强的信号抑制作用,即具有基质抑制效应;若 ME 值介于 0.8~1.2 之间时,说明基质无明显基质效应^[23]。如图 3 所示,18 种抗生素的 ME 值均在 0.8~1.0 之间,说明有机肥基质对抗生素信号有轻微抑制作用。但由于 ME 值均大于 0.8,基质匹配标准曲线需要找到确定不含有这些抗生素的有机肥,经过前处理过程后方能获得,不如用初始流动相直接配制的标准溶液使用方便,所以认为可忽略有机肥的基质效应。回收率试验将进一步确定有机肥基质及本方法其他因素的影响。



峰序号同表 1。下图同。流动相均为甲醇

图1 优化条件后的 18 种抗生素标准溶液总离子流色谱图



每个图右上角>左侧表示经过轰击的母离子, >右侧表示检测离子。>下方表示当百分化强度达100%时的实际强度(cps)

图2 优化条件后的 18 种抗生素标准溶液定量离子对色谱图

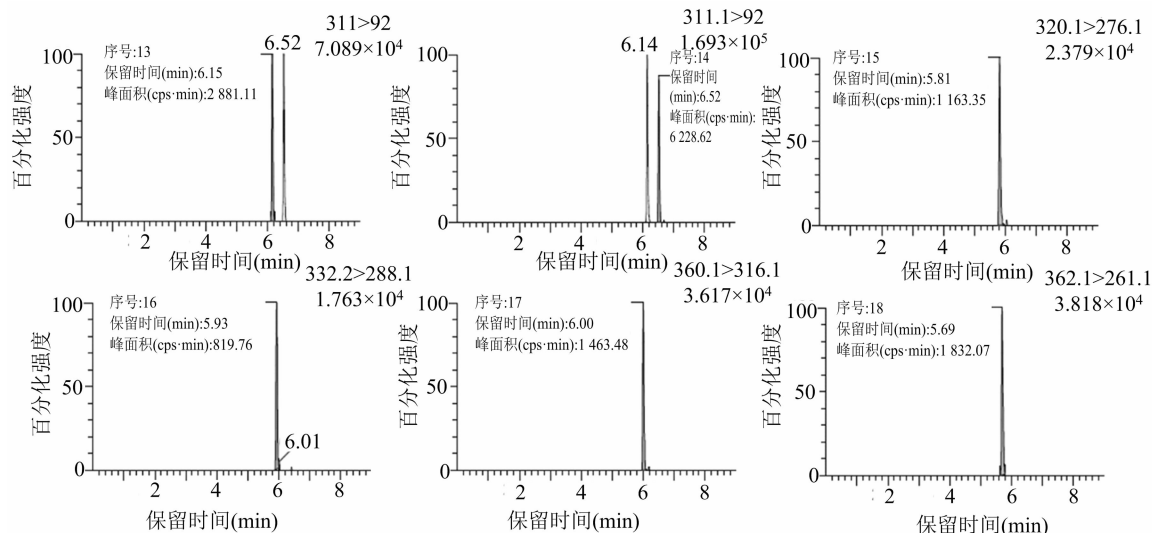


图2(续)

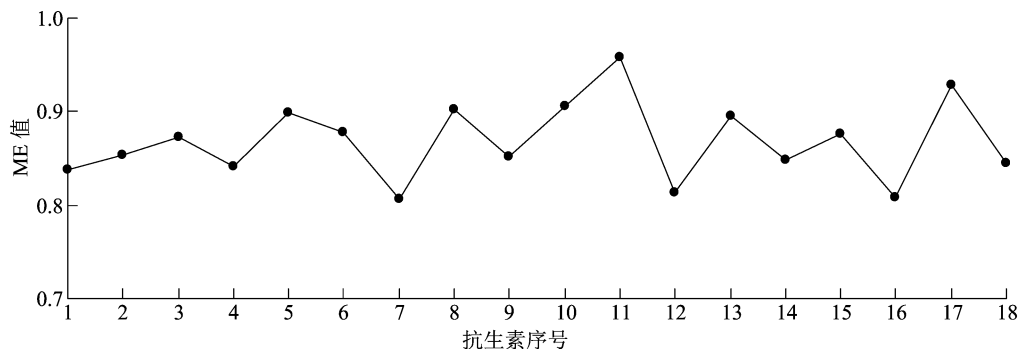


图3 18种抗生素 ME 值

2.4 方法学评价

2.4.1 线性关系、检出限和定量限 取“1.3”节标准系列溶液,按“1.5”节色谱条件及“1.6”节质谱条件进样,以抗生素浓度(x)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线,计算回归方程并确定相关系数(r),以3倍信噪比为检出限(LOD)、10倍信噪比为定量限(LOQ)。如表3所示,18种抗生素在10~250 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好,相关系数 r 均大于0.995,方法检出限为0.013~2.679 $\mu\text{g/kg}$,方法定量限为0.042~8.929 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4.2 精密度 向空白有机肥样品中添加一定量标准储备液后进行前处理,使上机溶液中抗生素理论浓度为50.0 $\mu\text{g/L}$,按“1.5”节色谱条件及“1.6”节质谱条件连续进样6次。如表4所示,抗生素保留时间的相对标准偏差(RSD)均在5%以内,浓度的 RSD 均在10%以内,空白加标回收率在89.2%~106.1%之间,说明方法精密度良好,前处理过程能够有效提取出抗生素,液相色谱质谱分析能够保持结果的稳定性及准确性。

2.4.3 实际样品测定及加标回收率 以基底为猪粪、鸡粪或鸭粪某单一动物粪种的市售有机肥,作为实际样品进行抗生素及加标回收率测定,低水平加标浓度为20.0 $\mu\text{g/L}$ 、高水平加标浓度为160.0 $\mu\text{g/L}$ 。如表5所示,猪粪样品中磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶有检出,其余抗生素未检出;鸡粪样品中氧氟沙星有检出,其余抗生素未检出;鸭粪样品中磺胺吡啶、磺胺二甲异噻唑、磺胺间二甲氧嘧啶有检出,其余抗生素未检出。3种粪种的样品加标回收率均在70.0%~130%之间,高低水平加标回收率无明显差异,说明该方法适用于实际有机肥样品中18种抗生素的测试。

3 结论

本研究建立了一种测定动物粪便基底有机肥中14种磺胺类抗生素、4种氟喹诺酮类抗生素残留的固相萃取-高效液相色谱质谱法。样品经提取净化前处理后上机测试,9 min即可完成单针分析。

表 3 18 种抗生素线性关系、检出限和定量限

序号	抗生素	回归方程 (相关系数 r)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	磺胺吡啶	$y = 53.345\ 6x + 38.511\ 2(0.996\ 5)$	0.153	0.511
2	磺胺哒嗪	$y = 52.009\ 0x - 93.475\ 1(0.998\ 1)$	0.030	0.099
3	磺胺甲噁唑	$y = 42.186\ 4x + 23.580\ 4(0.995\ 6)$	0.018	0.059
4	磺胺噻唑	$y = 51.992\ 1x - 208.167\ 0(0.995\ 4)$	0.819	2.729
5	磺胺甲基嘧啶	$y = 59.836\ 5x - 446.592\ 0(0.996\ 5)$	0.024	0.081
6	磺胺二甲异噁唑	$y = 59.708\ 5x - 9.501\ 3(0.997\ 9)$	0.417	1.389
7	磺胺甲噻二唑	$y = 46.917\ 7x - 14.396\ 0(0.999\ 2)$	0.030	0.101
8	磺胺二甲嘧啶	$y = 50.504\ 1x - 20.924\ 0(0.997\ 4)$	0.028	0.095
9	磺胺-6-甲氧嘧啶	$y = 19.062\ 4x - 85.278\ 7(0.999\ 2)$	0.056	0.187
10	磺胺对甲氧嘧啶	$y = 54.273\ 1x - 138.112\ 0(0.998\ 1)$	0.031	0.103
11	磺胺甲氧哒嗪	$y = 46.014\ 5x - 52.825\ 3(0.996\ 4)$	0.018	0.059
12	磺胺氯哒嗪	$y = 32.814\ 9x - 279.386\ 0(0.996\ 4)$	0.051	0.170
13	磺胺邻二甲氧嘧啶	$y = 55.665\ 2x + 50.451\ 9(0.995\ 7)$	0.013	0.042
14	磺胺间二甲氧嘧啶	$y = 61.125\ 2x - 123.831\ 0(0.999\ 4)$	0.013	0.042
15	诺氟沙星	$y = 25.349\ 4x - 110.140\ 0(0.995\ 8)$	0.119	0.396
16	环丙沙星	$y = 23.563\ 5x - 368.828\ 0(0.999\ 9)$	0.043	0.144
17	恩诺沙星	$y = 35.755\ 9x - 227.362\ 0(0.996\ 6)$	2.679	8.929
18	氧氟沙星	$y = 44.180\ 3x - 282.108\ 0(0.998\ 7)$	1.254	4.181

表 4 18 种抗生素测试精密度

序号	抗生素	RSD(%)		空白加标 回收率(%)
		保留时间	浓度	
1	磺胺吡啶	0.72	9.32	99.2
2	磺胺哒嗪	1.56	5.00	96.9
3	磺胺甲噁唑	0.35	8.91	103.2
4	磺胺噻唑	2.88	5.41	101.6
5	磺胺甲基嘧啶	0.90	7.97	94.7
6	磺胺二甲异噁唑	1.16	6.37	104.7
7	磺胺甲噻二唑	0.83	9.76	106.1
8	磺胺二甲嘧啶	0.89	8.93	105.4
9	磺胺-6-甲氧嘧啶	1.76	2.70	103.0
10	磺胺对甲氧嘧啶	0.79	7.93	98.7
11	磺胺甲氧哒嗪	0.97	6.14	105.4
12	磺胺氯哒嗪	2.74	7.24	96.6
13	磺胺邻二甲氧嘧啶	1.06	8.14	95.6
14	磺胺间二甲氧嘧啶	0.53	8.52	92.9
15	诺氟沙星	2.02	8.92	90.9
16	环丙沙星	1.13	7.38	89.2
17	恩诺沙星	1.74	7.16	93.5
18	氧氟沙星	2.39	8.79	96.0

初始流动相标准曲线与基质匹配标准曲线对比结果显示,有机肥基底对测试无明显基底效应,减轻了标线配制难度。方法准确度和精密度良好、灵敏

度高,适用于动物粪种制成的有机肥中常见抗生素痕量残留的分析检测。鉴于目前没有相关标准,本研究结果可为相关标准制订提供依据。

参考文献:

[1]王润玲. 药物化学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2014: 295-326.

[2]林 辉,汪建妹,孙万春,等. 磺胺抗性消长与堆肥进程的交互特征[J]. 环境科学,2016,37(5):1993-2002.

[3]佟盼盼. 鸡粪便菌耐药基因及其产 ESBLs 大肠杆菌耐药性的研究[D]. 长春:吉林大学,2015:45-47.

[4]王珊珊. 厦门某屠宰场猪肉中四环素耐药菌的分离鉴定及耐药基因的分布研究[D]. 广州:华南理工大学,2014:72-80.

[5]杨晓洪,王 娜,叶波平. 畜禽养殖中的抗生素残留以及耐药菌和抗性基因研究进展[J]. 药物生物技术,2014,21(6):583-588.

[6]徐冰洁,罗 义,周启星,等. 抗生素抗性基因在环境中的来源、传播扩散及生态风险[J]. 环境化学,2010,29(2):169-178.

[7]张兰河,王佳佳,高 敏,等. 施用畜禽粪有机肥土壤抗生素抗性基因污染状况[J]. 生态与农村环境学报,2016,32(4):664-669.

[8]贺德春. 磺甲磺隆钠盐在小麦和土壤中的残留动态及其在水溶液中的光降解研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2011:25-35.

[9]张劲强,董元华,安 琼,等. 兽药抗生素在土壤环境中的行[J]. 土壤,2005,37(4):353-359.

[10]何 燕,朱 冬,王 东,等. 四川省稻田土壤的抗生素抗性基因多样性研究[J]. 农业环境科学学报,2020,6:521-526.

表 5 实际样品及加标回收测定

序号	抗生素	猪粪			鸡粪			鸭粪		
		原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	低水平加标 回收率(%)	高水平加标 回收率(%)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	低水平加标 回收率(%)	高水平加标 回收率(%)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	低水平加标 回收率(%)	高水平加标 回收率(%)
1	磺胺吡啶	未检出	114.0	110.0	未检出	117.0	111.0	3.7	76.0	105.0
2	磺胺哒嗪	未检出	107.0	94.3	未检出	96.5	92.8	未检出	96.8	90.9
3	磺胺甲噁唑	未检出	97.5	86.4	未检出	86.8	92.6	未检出	76.8	87.1
4	磺胺噻唑	未检出	106.0	83.2	未检出	102.0	89.6	未检出	90.0	82.5
5	磺胺甲基噻唑	未检出	110.0	101.0	未检出	108.0	92.2	未检出	82.5	97.6
6	磺胺二甲异噻唑	未检出	104.0	81.4	未检出	94.3	84.6	3.9	77.5	84.8
7	磺胺甲噻二唑	未检出	103.0	93.5	未检出	96.3	100.0	未检出	90.3	90.4
8	磺胺二甲噻唑	4.5	87.5	100.0	未检出	104.0	103.0	未检出	108.0	100.0
9	磺胺-6-甲氧噻唑	未检出	92.0	93.0	未检出	90.3	88.6	未检出	93.0	105.0
10	磺胺对甲氧噻唑	未检出	101.0	105.0	未检出	87.0	103.0	未检出	78.8	99.4
11	磺胺甲氧哒嗪	4.5	80.3	86.2	未检出	101.0	91.4	未检出	93.8	92.2
12	磺胺氯哒嗪	未检出	103.0	99.4	未检出	104.0	91.3	未检出	86.8	91.3
13	磺胺邻二甲氧噻唑	1.0	90.5	96.0	未检出	109.0	94.3	未检出	88.3	94.6
14	磺胺间二甲氧噻唑	0.5	90.3	92.2	未检出	97.5	96.3	0.4	83.3	96.6
15	诺氟沙星	未检出	112.0	98.0	未检出	100.0	111.0	未检出	114.0	130.0
16	环丙沙星	未检出	127.0	128.0	未检出	119.0	129.0	未检出	118.0	95.9
17	恩诺沙星	未检出	120.0	128.0	未检出	101.0	127.0	未检出	107.0	119.0
18	氧氟沙星	未检出	124.0	124.0	18.3	105.0	113.0	未检出	113.0	113.0

[11]俞 慎,王 敏,洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态学效应[J]. 生态学报,2011,31(15):4437-4446.

[12]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.

[13]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(3):69-73.

[14]Hill E M. Decision making about antibiotic use:examining the role of antibiotic resistance knowledge, concern, and previous inappropriate antibiotic use [J]. Journal of Communication in Healthcare,2017,10(3):226-233.

[15]Levy S B,Fitzgerald G B,M A B. Spread of antibiotic-resistant plasmids from chicken to chicken and from chicken to man[J]. Nature,1976,260(5546):40-44.

[16]邵 杰,韦达理,曾 昆,等. 食品中氨基糖苷类抗生素快速分析方法研究进展[J]. 江苏农业科学,2019,47(8):18-24.

[17]小 梅,常志州,陈 欣,等. 畜禽养殖场排放物病原微生物危险性调查[J]. 生态与农村环境学报,2007,23(2):66-70.

[18]刘伟杰,贺小娜,韩珊珊,等. 禽畜粪便中抗生素耐药菌的分离与分子鉴定[J]. 江苏农业科学,2019,47(1):358-342.

[19]邱盼子,郭欣妍,王 娜,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定制药废水中 10 种抗生素[J]. 色谱,2015,33(7):722-726.

[20]杨艳非,曹旭敏,李雪莲,等. 分子印迹固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中 9 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 色谱,2016,34(11):1063-1068.

[21]李 璐,刘 菲,陈鸿汉,等. 高效液相色谱法同时测定水体中的环丙沙星和氟甲唑[J]. 色谱,2013,31(6):567-570.

[22]佟育奎,胡 月,夏琴飞,等. 新型磁性分子印迹聚合物的制备及其在氟喹诺酮类抗生素检测中的应用[J]. 色谱,2017,35(3):291-295.

[23]苏 萌,艾连峰. 液相色谱-串联质谱基质效应及其消除方法[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(2):511-516.