

不同环境介质中抗生素的污染现状及其检测方法研究进展

陈强¹, 邴乃慈^{1*}, 谢洪勇¹, 鲍阳阳²

(1. 上海第二工业大学工学部环境与材料工程学院, 上海 201209; 2. 上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要:综述了环境中抗生素的来源、国内外不同环境介质中抗生素的污染水平及检测方法。现有研究表明, 抗生素污染已遍布土壤、水体、动植物组织等介质中, 且国内抗生素污染水平较国外相对偏高。通过不同检测技术的优劣对比, 得出固相萃取技术与液相色谱质谱联用技术是目前最常用的样品前处理技术和检测方法, 具有灵敏度高和精确度好的特点。

关键词: 抗生素; 来源; 污染水平; 检测技术

中图分类号: X502

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2017)05-0024-08

A Study on Antibiotics Pollution Status in Different Environment Media and Research Progress of Detection Methods

CHEN Qiang¹, BING Nai-ci^{1*}, XIE Hong-yong¹, BAO Yang-yang²

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Shanghai Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: Based on current research, our review documents the source of antibiotic residues in the environment, pollution level of antibiotics in different environmental media at home and abroad and the detection methods of antibiotics. Antibiotics contamination has been in the soil, water, animal and plant tissue and other media. And comparing the current situation of pollution at home and abroad, we can draw a conclusion that the domestic antibiotic concentration level is significantly higher than abroad. By comparing the advantages and disadvantages of different detection techniques, solid phase extraction technology (SPE) and liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS) are the most commonly used detection technology, with high sensitivity and accuracy.

Key words: Antibiotic; Source; Pollution level; Detection technology

抗生素是一种由细菌、霉菌或其他微生物产生的次级代谢产物或人工合成的类似物, 会对其他生活细胞发育功能产生影响。自1940年青霉素应用于临床开始, 目前抗生素的种类已达几千种, 在临床上常用的亦有几百种^[1]。抗生素已被广泛地应用在人类及动物的疾病防治、农业生产、畜牧及水产养殖等领域。随着抗生素使用量和生产量的增加, 大量抗生素通过不同途径进入到环境中, 并在环境中积累, 诱导并加速了抗生素抗性基因的产生、传播以及耐药细菌形成的风险, 抗生素残留已经成为威胁人类健康和生态环境安全的重要问题。

为防治抗生素污染、保障人类健康和环境安全, 必须对不同介质中抗生素的浓度进行普查。因

此, 建立不同环境介质中简便、快速的抗生素分析方法显得尤为重要。因介质复杂、抗生素浓度水平低, 对抗生素分析检测需要先对环境样品进行提取、净化、浓缩等前处理, 才能保证分析测定的准确性。故系统比较不同基质中抗生素残留样品的前处理技术和检测方法的优缺点, 可为今后的研究提供方法借鉴。

综上, 现对环境中抗生素的来源、国内外不同环境介质中抗生素的污染现状及检测方法进行阐述。

收稿日期: 2017-04-25; 修订日期: 2017-05-13

作者简介: 陈强(1994—), 男, 在读硕士, 从事环境监测研究。

* 通讯作者: 邴乃慈 E-mail: ncbing@sspu.edu.cn

1 环境中抗生素的来源

目前广泛使用的抗生素主要包括 β -内酰胺类、喹诺酮类、大环内酯类、四环素类、磺胺类及氯霉素类等。环境中抗生素主要来源于医用药物、兽用抗生素和水产养殖业^[2]。

医用抗生素的来源主要有:①通过病人粪便和尿液排出的处方抗生素;②医院丢弃的过期抗生素及残留在药瓶和器械上的抗生素;③医药企业在生产过程中流失的抗生素。医用抗生素以原药或者代谢物的形式经市政管网进入到城市污水处理厂,由于现有的污水处理技术难以将抗生素完全去除,因此仍有一部分抗生素会随着处理后的废水进入地表水中。如雷晓宁等^[3]发现在新疆石河子市大环内酯类抗生素普遍存在于废水和活性污泥中。张秀蓝等^[4]在北京4家医院的废水中均检测到喹诺酮类、四环素类、大环内酯类的罗红霉素(ROM)以及磺胺增效剂甲氧苄氨嘧啶(TMP)等抗生素。进入垃圾填埋场的过期抗生素,如果处理不当,同样会渗入土壤或地下水中^[5]。2014年,黄智婷等^[6]在上海虎林和徐浦两大垃圾中转站和老港垃圾填埋场渗滤液样品中均检测到浓度较高的大环内酯类、磺胺类和氯霉素类抗生素。

兽用抗生素主要来源有:①动物养殖中兽药长期亚剂量使用后,通过动物粪便和尿液排出的抗生素;②养殖场堆粪池、污水池的泄露;③兽药生产过程损失和废弃的兽药与容器。国内已有相关报道,如刘锋等^[7]对福建厦门市和莆田市畜禽养殖场中抗生素残留量进行调查,发现喹诺酮类抗

生素检出浓度最高,单个样品总含量在粪肥中高达2 967.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在作物土壤中最高达到579.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,磺胺类、大环内酯类也有一定浓度的检出;丁佳丽等^[8]发现长三角地区养猪场废水及污泥中存在抗生素残留,以嘉兴市某大型养猪场为例,发现废水中抗生素以四环素类和磺胺类为主,而污泥中以四环素类为主。

水产养殖业的抗生素来源主要是:①水产养殖过程中兽药的直接施用;②水产养殖生物的粪便排泄。水产养殖过程产生的抗生素残留一部分会直接进入水体,一部分会被底泥吸附,存在于养殖场底泥中^[5]。杜鹃等^[9]就在东营地区的养殖海水中检出了6种抗生素,其总质量浓度为7.4~378.9 ng/L 。Tahrani等^[10]2016年在突尼斯某水产养殖场附近的海水检出了氯霉素,其质量浓度为15.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由于地表径流及水体扩散的作用,水产养殖造成的抗生素残留还会影响到水源地水质,而目前自来水管的净化过程中并不包括抗生素的清除,造成饮用水中也存在抗生素残留。2014年南京某自来水管中就检出8 ng/L 的阿莫西林^[11]。

2 不同环境介质中抗生素污染现状

抗生素在使用过程中不能被完全吸收,会以原药或代谢产物的形式进入地表水、地下水、土壤等环境介质中,所以在不同环境介质中均会检测到抗生素残留。表1综述了国内外不同水环境介质中检测到的抗生素种类及浓度。

表1 国内外不同水环境中检测到的抗生素种类及浓度

水环境	国内	抗生素种类及浓度	国外	抗生素种类及浓度
污水处理厂	广州 ^[12]	磺胺类(进水:7 782.5 ng/L ;出水:2 741.4 ng/L)、喹诺酮类(进水:2 262.5 ng/L ;出水:1 646.4 ng/L)	韩国 ^[13]	磺胺甲恶唑(进水:120 ng/L ;出水:57 ng/L)
	重庆 ^[14]	脱水红霉素(出水:153.01 ng/L)、罗红霉素(出水:347.52 ng/L)、磺胺嘧啶(出水:155.03 ng/L)、磺胺甲恶唑(出水:1.15 $\mu\text{g}/\text{L}$)	日本 ^[15]	克拉霉素(进水:1 129~4 820 ng/L)、阿奇霉素(进水:160~1 347 ng/L)、诺氟沙星(进水:155~486 ng/L)
	兰州 ^[16]	磺胺类、氟喹诺酮类和氯霉素类(进水:ND~55.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、出水:ND~9.78 $\mu\text{g}/\text{L}$)	澳大利亚 ^[17]	β -内酰胺类(64 $\mu\text{g}/\text{L}$)、喹诺酮类(1.1 $\mu\text{g}/\text{L}$)、磺胺类(3.0 $\mu\text{g}/\text{L}$)
地表水	石河子 ^[3]	罗红霉素(308.23 ng/L)	美国 ^[18-20]	红霉素(ND~199 ng/L)、磺胺甲恶唑(8.11 ng/L)、 β -内酰胺类(9~11 ng/L)
	浙江 ^[21-22]	四环素(623 ng/L)、磺胺甲恶唑(112 ng/L)、四环素类(40.8~253.0 ng/L)	克罗地亚 ^[24]	磺胺类、大环内酯类、氯霉素(总质量浓度:0.02~5.3 $\mu\text{g}/\text{L}$)
	黄浦江 ^[23]	四环素类(13.0~56.9 ng/L)、磺胺类(12.2~103.4 ng/L)、大环内酯类(53.8~84.8 ng/L)	德国 ^[26]	红霉素(300 ng/L)
养殖废水	辽宁 ^[25]	氟喹诺酮类(335.1 ng/L)、磺胺类(321.7 ng/L)、四环素类(90.4 ng/L)	墨西哥 ^[28]	泰乐菌素(2.4~11.8 $\mu\text{g}/\text{L}$)
	海南 ^[27]	四环素类(18.25~99.64 $\mu\text{g}/\text{L}$)、磺胺类(3.45~24.49 $\mu\text{g}/\text{L}$)	日本 ^[30]	土霉素(2 ng/L ~68 $\mu\text{g}/\text{L}$)
	余杭 ^[29]	四环素类(13 650 $\mu\text{g}/\text{L}$)、磺胺类(675.4 ng/L)		
	北京 ^[31]	喹诺酮类(4.57~321 $\mu\text{g}/\text{L}$)		

续表

水环境	国内	抗生素种类及浓度	国外	抗生素种类及浓度
地下水	北部某市 ^[32]	氟喹诺酮类(342.7 ng/L)	德国 ^[33]	磺胺嘧啶(0.012 μg/L)、磺胺甲恶唑(0.1 μg/L)
	崇明岛 ^[34]	磺胺对甲氧嘧啶(123.3 ng/L)、磺胺甲恶唑(241.5 ng/L)	加利福尼亚 ^[35]	磺胺甲恶唑(0.17 μg/L)、甲氧苄啶(0.018 μg/L)
	毕节 ^[36]	喹诺酮类(2.86 ~ 28.13 ng/L)、磺胺类(0.97 ~ 7.46 ng/L)		

由表1可见,污水处理厂进出水中抗生素种类多且含量大,说明了人类使用抗生素的多样性;由于养殖场中兽用抗生素的使用量大,因此受污染情况也较为严重。通过对不同水环境中抗生素浓度的比较,其浓度水平表现为养殖废水 > 污水处理厂废水 > 地表水 > 地下水。

同时,抗生素在土壤、动植物组织以及其他环境

介质中均有检出(见表2)。被检出的抗生素主要为磺胺类、喹诺酮类、四环素类和大环内酯类。总体上国内环境介质中抗生素浓度高于国外。

由此可见,抗生素已广泛存在于自然界中,且种类多样性高。国内环境介质中检测到的抗生素种类与浓度较国外相对偏高,意味着国内抗生素污染现状较国外更加严峻。

表2 国内国外不同环境介质中检测到的抗生素种类及浓度

环境介质	国内	抗生素种类及浓度	国外	抗生素种类及浓度
土壤	福建 ^[37]	土霉素(613.2 μg/kg)、喹诺酮类(205.7 ~ 637.3 μg/kg)	马来西亚 ^[38]	恩氟沙星(9 μg/kg)、红霉素(10 μg/kg)、替米考星(10 μg/kg)、泰乐菌素(9 μg/kg)
	山东 ^[39]	磺胺类(15.8 ~ 16.5 μg/kg)、喹诺酮类(12.0 ~ 16.1 μg/kg)	纳罗克 ^[40]	土霉素(9.17 μg/kg)、恩诺沙星(6.02 μg/kg)、磺胺甲恶唑(5.10 μg/kg)
动物组织	广东 ^[41]	喹诺酮类(3 213.9 μg/kg)、磺胺类(653.5 μg/kg)	波兰 ^[42]	大环内酯类(20 ~ 59 μg/kg)、四环素类(5 ~ 20 μg/kg)
	辽宁 ^[43]	维吉尼霉素(10 ~ 200 μg/kg)	葡萄牙 ^[44]	土霉素(193.0 μg/kg)
植物组织	北京 ^[45]	喹诺酮类(945.3 μg/kg)、四环素类(389.2 μg/kg);	加拿大 ^[46]	环丙沙星、红霉素、四环素(13.5 ~ 104.3 ng/kg)
	东莞 ^[47]	喹诺酮类(0 ~ 50 μg/kg)		
其他	昆明 ^[48]	牛奶:磺胺甲基嘧啶(10.6 μg/kg)、恩诺沙星(15.3 μg/kg)	巴基斯坦 ^[49]	牛奶:四环素(16 ~ 134.5 μg/L)
	上海 ^[50]	有机肥:四环素类(0.10 ~ 20 mg/L)	土耳其 ^[51]	土霉素(150.4 μg/L)、青霉素(33.5 μg/L)

3 环境中抗生素的检测方法

由于环境中抗生素的残留量通常为痕量水平,因此要准确测定其在环境中的浓度,对抗生素残留的浓缩富集及检测技术水平要求较高。其中样品的前处理技术作为抗生素残留检测中一个非常重要的环节,在很大程度上决定着残留分析检测的准确性和重现性^[52]。

3.1 样品前处理方法

不同环境介质中抗生素的前处理方法不同,一般可以归纳为以下几步:匀浆或研磨、提取、稀释、净化和浓缩^[53]。其中,提取与净化过程是否有效快速将影响最终的测试结果^[52]。样品的前处理技术有传统的液-液萃取技术、索氏萃取、加压液体萃取技术(PLE)、QuEChRS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)、固相萃取技术(SPE)、固相

微萃取(SPME)、基质固相分散(MSPD)、衍生化技术、分子印迹固相萃取技术(MIPs-SPE)等。表3综述了部分前处理技术在抗生素检测中的应用。

液-液萃取和索氏萃取都属于传统的萃取方法,前者操作简单,但耗时长,效率不高,不适用于样品量大的情况。后者虽效率较高,但依然存在耗时长的问题,并且溶剂用量大。目前普遍使用的是SPE,该法适用于水、沉积物^[64]、污泥^[65]、牛奶^[66-67]、动植物组织^[68-69]及土壤^[70-72]等各种样品的前处理,具有简单快速、溶剂用量少、重现性好、回收率及灵敏度较高等特点^[73],有效弥补了传统液-液萃取法的缺陷,可满足样品自动化操作的要求。但SPE的处理效果受柱子填料(类型)、洗脱剂、洗脱程序、样品pH等的影响,其中柱子填料是决定SPE效果的关键^[74]。除了SPE外,常用的

表3 不同前处理技术在抗生素检测中的应用

技术	样品	目标化合物	方法	回收率/%	参考文献
液-液萃取	虾	氯霉素	乙酸乙酯抽提,离心,加入乙腈与正己烷,振荡,定容	65.1~82.6	[54]
PLE	猪肉、鸡肉和鸡蛋肉	大环内酯类抗生素	乙腈溶液提取,正己烷净化	80~100	[55]
		螺旋霉素、泰乐菌素、替米考星	引入 PLE 系统中,甲醇提取,N ₂ 吹扫	70~96	[56]
QuEChRS	动物组织	磺酰胺	加入 NaCl 盐析溶剂萃取,振荡提取,离心,N ₂ 干燥,甲醇溶液重构	74.0~100.3	[57]
SPE	饮用水	氟喹诺酮类抗生素	Oasis HLB 柱富集,调 pH,甲醇洗脱,N ₂ 吹扫,乙腈溶解残留物	69.2~85.2	[58]
	污水厂废水	7类14种抗生素	Cleanert PEP-2 柱富集,调 pH,甲醇洗脱,N ₂ 吹干,乙腈-水溶液溶解水样残渣	46.7~98.3	[59]
SPME	地下水和动物饲料场废水	四环素、磺胺甲基嘧啶	调 pH,ENV+柱富集,甲醇洗脱,过滤	80	[60]
	地下水、土壤及粪便	磺胺类抗生素	HLB 萃取膜萃取,甲酸-甲醇溶液提取,甲醇洗脱,N ₂ 吹扫,甲酸-甲醇溶液定容	69.8~117.6	[61]
MSPD	肌肉组织	喹诺酮类抗生素	以硅胶为分散剂,1-己基-3-甲基咪唑啉氟硼酸盐离子液体为萃取剂,pH=1.0水溶液洗脱	87.9~105.3	[62]
MIPs-SPE	牛奶和水样	四环素	制备分子印迹固相微萃取涂层,萃取,乙腈-PBS 二元液解吸	97.8~109.0	[63]

还有 PLE、QuEChRS、SPME、MSPD、MIPs-SPE 等。PLE 虽然不能萃取对热不稳定且已发生热降解的物质,但其具有快速、机制影响小、回收率高与重现性好的优点,在食品检测中有大量的应用。QuEChRS 具有回收率高、精确度与准确度高、污染小、操作简便的特点,是一种新发展起来用于农产品检测的快速样品前处理技术。SPME 技术样品用量少、处理简单、可消除基质效应,但灵敏度较差。MSPD 技术优化了传统的前处理过程,提高了提取净化效率,适用于固体和半固体样品的萃取。MIPs-SPE 是分子印迹技术结合固相萃取技术的一种新型萃取技术,具有较高的亲和力和选择性,但是模板分子的识别能力易受溶剂影响^[73,75-76]。

3.2 样品检测技术

3.2.1 气相色谱-质谱检测技术

气相色谱-质谱检测技术(GC-MS)以气相色谱作为试样分离、制备的手段,以质谱为在线检测手段进行定性、定量分析,综合了气相色谱和质谱的优点,具有分辨率及灵敏度高的特点,被广泛应用于复杂组分的分离与鉴定。但该方法需要衍生化,前处理复杂,限制了 GC 的使用。赵立军等^[77]就曾用 GC-MS 对废水中的抗生素进行分析。

3.2.2 液相色谱检测技术

高效液相色谱/紫外吸收检测(HPLC/UV)技术是高效液相色谱结合紫外检测器(UV)的一种

技术,紫外检测器用于检测具有特定吸收波长,并在该波长下响应值(A)与浓度(C)成正比的物质。HPLC/UV 具有较好的选择性与高灵敏度,能够实现复杂组分的分离,在药用辅料的检测中得到广泛的应用。但该法也有一定的局限性,检测结果容易受杂质影响,只适合检测纯度较高的物质,且只能检测有紫外光吸收能力的化合物。洪波等^[78]建立了 HPLC/UV 测定水产品中四环素类、喹诺酮类抗生素多组分残留的方法,测得 6 种抗生素的质量浓度为 0.01~2.00 mg/L,检出限为 2.00~8.00 μg/kg,回收率为 60.4%~87.7%。McWhinney 等^[79]通过 HPLC/UV 分析了人血浆中的 12 种 β-内酰胺抗生素,浓度水平均达 mg/L 级。

高效液相色谱/荧光检测(HPLC/FD)技术具有灵敏度高、检出限低的特点,适用于痕量分析,但只能用于检测能发出荧光的物质,适用性窄。邓樱花等^[80]就曾利用 HPLC/FD 对鸡肉中的 5 种磺胺类药物残留进行同时检测,检出限为 1~10 nmol/L,加标回收率为 93.3%~103.3%。KüçÜkçAkan 等^[81]利用 HPLC/FD 法对牛肝脏中的赭曲霉毒素 A 进行分析,检出限为 0.088 μg/L,回收率为 76.1%~102.5%。Ribeiro 等^[82]采用 HPLC/FD 法对废水中的氟西汀和去甲氟西汀进行测定,检出限为 0.8~2.0 μg/L。

3.2.3 液相色谱串联质谱联用技术

液相色谱-三重四级杆-液质联用技术

(LC-MS/MS)相较于GC-MS,更适合于高沸点、热不稳定性及高分子量化合物的检测。李鹏飞等^[83]建立了LC-MS/MS测定人血浆中克拉霉素的方法,方法线性范围为5~1 000 $\mu\text{g/L}$,检出限为0.05 $\mu\text{g/L}$,回收率为91.73%~107.73%。吴健等^[84]建立了检测水体中14种喹诺酮类药物残留的HPLC-MS法,检出限为1.0~20.0 ng/L ,回收率为83.9%~110.0%。尹燕敏等^[85]利用SPE-HPLC-MS/MS法在水体中检出氯霉素,方法检出限为0.2 ng/L ,回收率为76.2%~104%。Tsai等^[86]建立LC-MS/MS方法用于同时测定食品中4种喹诺酮类和4种磺胺类抗生素残留,喹诺酮类的检出限为1.67~2.75 $\mu\text{g/kg}$,回收率为85%~104%;磺胺类的检出限为2.01~3.13 $\mu\text{g/kg}$,回收率为75%~94%。Han等^[87]利用UPLC-MS/MS法同时测定原料乳中的38种兽药抗生素残留,检出限为0.03~10 $\mu\text{g/kg}$,回收率为68%~118%。

3.2.4 其他检测技术

生物传感器检测方法是一种新型抗生素检测方法,与传统分析方法相比,生物传感器无须进行样品前处理,快速、简便、成本低^[88]。Gustavsson^[89]应用SPR生物传感器分析牛奶中内酰胺类抗生素,青霉素G的检出限为1~2 $\mu\text{g/kg}$ 。

酶联免疫吸附测定法(ELISA)采用抗原与抗体的特异反应将待测物与酶连接,然后通过酶与底物产生颜色,用于定量测定,具有较高的敏感性。陶光灿等^[90]采用ELISA对罗非鱼肌肉中喹诺酮类药物残留进行检测,检测限为0.9 $\mu\text{g/kg}$,回收率为73.4%~89.5%,并用LC-MS/MS技术验证了ELISA的检测结果,表明该ELISA方法操作简便,检测成本低,检测时间短,适用于大批量鱼肉中喹诺酮类药物残留的快速筛选。

毛细管电泳检测技术具有分析速度快、精密度高的优点,但其灵敏度不高,定量重复性差^[91]。随着这项技术的不断发展与完善,其在抗生素残留检测上的应用越来越广泛。Marina等^[92]通过微芯片毛细管电泳测定了氟喹诺酮类抗生素,环丙沙星的检出限为3.2 $\mu\text{g/L}$,回收率为75%~97%;恩氟沙星的检出为3.1 $\mu\text{g/L}$,回收率为81%~100%;氟甲喹的检出限为3.6 $\mu\text{g/L}$,回收率为77%~111%。

薄层色谱法(TLC)具有操作方便、设备简单、显色容易、展开速率快等特点。Hu等^[93]使用HPLC-UV和TLC-UV方法对线虫感染的昆虫中

细菌衍生的抗生素进行分析,回收率约为95%。

4 结语

抗生素的滥用导致了许多危害:毒副作用、过敏反应、二重感染和耐药性等。根据已有研究发现,国内抗生素残留的种类和浓度都比国外要高。由于环境介质中抗生素残留多为痕量水平(ng/L 或 $\mu\text{g/L}$ 级),且环境基质复杂,进行精准的抗生素残留检测就要充分考虑基质特点,采用合适的前处理技术和灵敏度高、检测限低的检测技术。近年来,有关抗生素残留检测研究的热点主要为前处理的优化,旨在增加样品的回收率。为了对抗生素检测的准确性,还应研究如何优化前处理技术降低干扰机制对检测的影响,以及优化仪器检测方法提高检测的灵敏度。

[参考文献]

- [1] 符明淳,席会平,刘彦钊.乳、肉制品中抗生素残留现状及监控对策[J].中国动物检疫,2008,25(6):20-22.
- [2] 祁彦洁,刘菲.地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J].岩矿测试,2014,33(1):1-11.
- [3] 雷晓宁,方小丹,鲁建江,等.HPLC-ESI-MS/MS检测典型废水与活性污泥中4种大环内酯类抗生素[J].分析测试学报,2013,32(6):715-720.
- [4] 张秀蓝,张焯,董亮,等.固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医院废水中21种抗生素药物残留[J].分析测试学报,2012,31(4):453-458.
- [5] 吴青峰,洪汉烈,ZHAO H L.环境中抗生素污染物的研究进展[J].安全与环境工程,2010,17(2):68-72.
- [6] 黄智婷.抗生素残留及抗性基因在生活垃圾转运填埋过程中的迁移转化和去除研究[D].华东师范大学,2014.
- [7] 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.
- [8] 丁佳丽,刘锐,郑炜,等.养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用[J].环境科学,2015,36(10):3918-3925.
- [9] 杜鹃,赵洪霞,陈景文.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定养殖海水中23种抗生素[J].色谱,2015,33(4):348-353.
- [10] TAHRANI L, VAN L J, BEN M H, et al. Occurrence of antibiotics in pharmaceutical industrial wastewater, wastewater treatment plant and sea waters in Tunisia[J]. Journal of Water & Health, 2016, 14(2): 208-213.
- [11] 冀连梅.抗生素≠消炎药滥用危害大[J].医药食疗保健,2016(11):23.
- [12] 陈涛,李彦文,莫测辉,等.广州污水厂磺胺和喹诺酮类抗生素污染特征研究[J].环境科学与技术,2010,33(6):150-

- 153, 186.
- [13] BEHERA S K, KIM H W, OH J E, et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(20): 4351 - 4360.
- [14] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1817 - 1823.
- [15] GHOSH G C, OKUDA T, YAMASHITA N, et al. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in Japan and their effects on bacterial ammonia oxidation[J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2009, 59(4): 779 - 786.
- [16] 高俊红, 王兆炜, 张涵瑜, 等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3765 - 3773.
- [17] WATKINSON A J, MURBY E J, KOLPIN D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2711 - 2723.
- [18] PANDITI V R, BATCHU S R, GARDINALI P R. Online solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry determination of multiple classes of antibiotics in environmental and treated waters[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(18): 5953 - 5964.
- [19] DODGEN L K, KELLY W R, PANNO S V, et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 578: 281 - 289.
- [20] CHA J, YANG S, CARLSON K H. Occurrence of β -lactam and polyether ionophore antibiotics in surface water, urban wastewater, and sediment[J]. *Geosystem Engineering*, 2015, 18(3): 140 - 150.
- [21] LI J, ZHANG H, CHEN Y, et al. Sources identification of antibiotic pollution combining land use information and multivariate statistics[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2016, 188(7): 1 - 12.
- [22] 阎幸, 余卫娟, 兰亚琼, 等. 嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3368 - 3373.
- [23] 陆克祥, 隋铭皓, 高乃云. 固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱测定水中19种抗生素[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(12): 1209 - 1214.
- [24] KRIVOHLAVEK A, MARTINA I, ŽUNTAR I, et al. Monitoring of antibiotics in surface water in Croatia[C]. *AQUA2015*. Rim. Italija, 2015.
- [25] 杨常青, 王龙星, 侯晓虹, 等. 大辽河水系河水中16种抗生素的污染水平分析[J]. *色谱*, 2012, 30(8): 756 - 762.
- [26] THORSTEN C, SCHNEIDER R J, FÄRBER H A, et al. Determination of Antibiotic Residues in Manure, Soil, and Surface Waters[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2010, 31(1): 36 - 44.
- [27] 韩静磊, 贺德春, 王志良, 等. 规模化养殖场废水中抗生素种类及残留特征研究[J]. *广州化学*, 2012, 37(1): 27 - 31.
- [28] GARCÍA-SÁNCHEZ L, GARZÓN-ZÚÑIGA M A, BUELNA G, et al. Occurrence of tylosin in swine wastewater in Mexico[J]. *Water Science & Technology*, 2013, 68(4): 894 - 900.
- [29] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2205 - 2212.
- [30] MATSUIA Y, OZUB T. Occurrence of a veterinary antibiotic in streams in a small catchment area with livestock farms[J]. *Desalination*, 2008, 226(1): 215 - 221.
- [31] 李娟, 吴永宁. 养猪场废水、周边土壤中质粒介导的喹诺酮类耐药基因及其抗生素残留的监测[C]. 中国毒理学会兽医毒理学与饲料毒理学学术讨论会暨兽医毒理专业委员会第4次全国代表大会, 2012.
- [32] 崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 等. 某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(11): 4060 - 4067.
- [33] BALZER F, ZÜHLKE S, HANNAPPEL S. Antibiotics in groundwater under locations with high livestock density in Germany[J]. *Water Science & Technology Water Supply*, 2016, 16(5): 1361 - 1369.
- [34] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的10种磺胺类抗生素[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 652 - 657.
- [35] FRAM M S, BELITZ K. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(18): 3409 - 3417.
- [36] 戴刚, 徐浩, 杨琼, 等. 毕节垃圾场周边水源中抗生素污染特征[J]. *环境科学与技术*, 2015(S2): 263 - 268.
- [37] HUANG X, LIU C, LI K, et al. Occurrence and distribution of veterinary antibiotics and tetracycline resistance genes in farmland soils around swine feedlots in Fujian Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 9066 - 9074.
- [38] HO Y B, ZAKARIA M P, LATIF P A, et al. Simultaneous determination of veterinary antibiotics and hormone in broiler manure, soil and manure compost by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1262(21): 160 - 168.
- [39] 杨蕾蕾. 土壤中典型抗生素的同时测定及其方法优化[D]. 山东大学, 2012.
- [40] YANG Y, OWINO A A, GAO Y, et al. Occurrence, composition and risk assessment of antibiotics in soils from Kenya, Africa [J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(6): 1194 - 1201.
- [41] 任珂君, 刘玉, 徐健荣, 等. 广东一饮用水源地河流沉积物及鱼体中氟喹诺酮类(FQs)抗生素残留特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(3): 760 - 766.
- [42] GBYLIKSİKORSKA M, POSYNIK A, MITROWSKA K, et al.

- Occurrence of veterinary antibiotics and chemotherapeutics in fresh water, sediment, and fish of the rivers and lakes in Poland [J]. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 2014, 58 (3): 399–404.
- [43] 林维宣, 孙兴权, 田苗, 等. 动物组织中粘杆菌素、杆菌肽及维吉尼霉素残留量的液相色谱-串联质谱检测[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(2): 212–215.
- [44] SILVA L, LINO C M, PENA A. Occurrence of antibiotic residues in portuguese foodstuffs of animal origin[M]. *Food Quality: Control, Analysis and Consumer Concerns*. 2011.
- [45] 朱琳, 张远, 渠晓东, 等. 北京清河水体及水生生物体内抗生素污染特征[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(2): 139–146.
- [46] AZANU D. Antibiotics in Ghanaian environment: occurrence, uptake, model and risk assessment of vegetables irrigated with low quality water[J]. *Journal of Econometrics*, 2016, 101(1): 123–164.
- [47] 吴小莲, 莫测辉, 严青云, 等. 东莞市蔬菜基地蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(5): 910–916.
- [48] 李宁, 张玉龙, 林涛, 等. UPLC-MS法同时测定牛奶中磺胺类、喹诺酮类、甾体激素类及四环素类兽药残留[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(6): 714–718.
- [49] GAURAV A, GILL J P S, AULAKH R S, et al. ELISA based monitoring and analysis of tetracycline residues in cattle milk in various districts of Punjab[J]. *Veterinary World*, 2014, 7(1): 26–29.
- [50] 唐春玲, 张文清, 夏玮, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定有机肥中四环素类抗生素药物残留[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(2): 92–95.
- [51] KAYA S E, FILAZI A. Determination of antibiotic residues in milk samples[J]. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2010, 16(Suppl-A): S31–S35.
- [52] 梁静芳, 李再兴, 剧盼盼, 等. 环境介质中抗生素残留检测方法研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2010, 33(10): 14–17.
- [53] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1619–1633.
- [54] 牛英娟. 液相色谱-质谱联用测定动物源性食品中氯霉素残留[D]. 北京化工大学, 2003.
- [55] 张崇威, 班付国, 宋志超, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中7种药物残留[J]. *中国兽药杂志*, 2014, 48(8): 51–54.
- [56] BERRADA H, MOLTÓ J C, MAÑES J, et al. Determination of aminoglycoside and macrolide antibiotics in meat by pressurized liquid extraction and LC-ESI-MS[J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33(4–5): 522–529.
- [57] WEN C H, LIN S L, FUH M R. Determination of sulfonamides in animal tissues by modified QuEChERS and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 164: 85–91.
- [58] 杨路平, 焦燕妮, 邵立君, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定饮用水中14种氟喹诺酮类抗生素的残留量[J]. *理化检验—化学分册*, 2016, 52(4): 397–399.
- [59] 甘国强, 赵盼, 齐超, 等. 固液萃取-超高效液相-串联质谱法同时测定污水处理厂进出水中14种抗生素[J]. *沈阳药科大学学报*, 2016(2): 171–178.
- [60] THURMAN B E M, LINDSEY M E. Analysis of Tetracycline and Sulfamethazine Antibiotics in Ground Water and Animal-Feedlot Wastewater by High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Using Positive-Ion Electrospray[C]. *Emerging Issues Conference*, Minneapolis, Minnesota, 2000.
- [61] 周爱霞, 苏小四, 高松, 等. 高效液相色谱测定地下水、土壤及粪便中4种磺胺类抗生素[J]. *分析化学*, 2014, 42(3): 397–402.
- [62] 徐尉力, 聂稳, 张凯丽, 等. 基于离子液体的基质固相分散萃取高效液相色谱法测定肌肉组织中的氟喹诺酮类抗生素[J]. *食品科学*, 2016, 37(24): 1–8, 10.
- [63] 庄园, 彭英, 赵永刚, 等. 分子印迹固相微萃取-高效液相色谱法测定水和牛奶中三种四环素类药物[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(4): 451–456.
- [64] 王强, 王旭峰, 赵东豪, 等. 超高效液相色谱法测定水体和沉积物中4种硝基咪唑类抗生素[J]. *食品科学*, 2016, 37(16): 249–253.
- [65] 王硕, 张晶, 邵兵. 超高效液相色谱-串联质谱测定污泥中氯霉素、磺胺类、喹诺酮类、四环素类与大环内酯类抗生素[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(2): 179–185.
- [66] 王海涛, 张睿, 段宏安, 等. 高效液相色谱法同步检测牛奶中替米考星、泰乐菌素和螺旋霉素残留量[J]. *分析实验室*, 2008, 27(7): 98–101.
- [67] HERRERAHERRERA A V, HERNÁNDEZBORGES J, RODRÍGUEZDELGADO M A, et al. Determination of quinolone residues in infant and young children powdered milk combining solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(42): 7608–7614.
- [68] 易锡斌, 袁立群, 刘世琦, 等. 液相色谱-串联质谱同时测定禽肉组织中盐酸金刚烷胺、盐酸金刚乙胺、地塞米松、替米考星及唑乙醇代谢物的残留量[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(3): 346–351.
- [69] 田苗, 林维宣, 董伟峰, 等. 高效液相色谱法测定猪肠衣中大环内酯类抗生素残留量的研究[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(7): 117–119.
- [70] 孙奉翠. 土壤中四类典型抗生素的同时测定及其方法优化[D]. 山东大学, 2013.
- [71] 罗凯, 李文红, 章海波, 等. 南京典型设施菜地有机肥和土壤中四环素类抗生素的污染特征调查[J]. *土壤*, 2014, 46(2): 330–338.
- [72] 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(1): 13–20.
- [73] 谭韬, 唐倩, 伍彬, 等. 水体和动物源性食品中残留抗生素的新型检测技术研究进展[J]. *重庆医学*, 2016, 45(9): 1271–1274.

- [74] 王红艳, 徐建, 张远, 等. 不同基质样品中痕量抗生素前处理方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2013 (2): 215-223.
- [75] 杨光, 徐晓秋, 高德玉, 等. 分子印迹固相萃取技术在抗生素检测中的应用进展[J]. 黑龙江科学, 2015 (9): 56-57.
- [76] 张桂香, 刘希涛, 赵焯, 等. 环境样品中抗生素残留分析研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(10): 64-70.
- [77] 赵立军, 郭磊, 陈进富, 等. 抗生素废水的 GC-MS 分析与显色物质的初步确定[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1830-1834.
- [78] 洪波, 曾春芳, 高峰, 等. 高效液相色谱-紫外法测定水产品中四环素类、喹诺酮类抗生素残留[J]. 湖南农业科学, 2013 (21): 81-84.
- [79] MCWHINNEY B C, WALLIS S C, HILLISTER T, et al. Analysis of 12 beta-lactam antibiotics in human plasma by HPLC with ultraviolet detection[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences, 2010, 878(22): 2039-2043.
- [80] 邓樱花, 李林, 张洪权, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定鸡肉中5种磺胺类药物残留[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2014, 48(1): 53-57.
- [81] KÜÇÜKÇAKAN B, STOJANOVSKA-DIMZOSKA B, HAJRULAIMUSLIU Z, et al. Determination of ochratoxin-A in cattle liver by HPLC-FD method[J]. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 2016, 22(1): 1-5.
- [82] RIBEIRO A R, MAIA A S, MOREIRA I S, et al. Enantioselective quantification of fluoxetine and norfluoxetine by HPLC in wastewater effluents[J]. Chemosphere, 2014, 95(9): 589-596.
- [83] 李鹏飞, 孙健姿, 马萍, 等. LC-MS/MS 法测定人血浆中克拉霉素的质量浓度[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2012, 48(3): 323-326.
- [84] 吴健, 朱峰, 吉文亮, 等. 高效液相色谱-质谱联用法同时检测水体中14种喹诺酮类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015 (12): 4966-4974.
- [85] 尹燕敏, 顾海东, 秦宏兵. 固相萃取-超高效液相色谱三重四级杆质谱联用法测定水中的氯霉素[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(5): 26-28.
- [86] TSAI C W, LIN C S, WANG W H. Multi-Residue determination of sulfonamide and quinolone residues in fish tissues by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)[J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2012, 20(3): 674-680.
- [87] HAN R W, ZHENG N, YU Z N, et al. Simultaneous determination of 38 veterinary antibiotic residues in raw milk by UPLC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2015, 181: 119-126.
- [88] 顿文涛, 李勉, 毕庆生, 等. 用于抗生素检测的生物传感器研究进展[J]. 生物技术通报, 2013(6): 70-74.
- [89] GUSTAVSSON E. SPR biosensor analysis of β -lactam antibiotics in milk[J]. Acta Universitatis Agriculturae Sueciae Agraria, 2003, 1-52.
- [90] 陶光灿, 孙震, 杨昌松, 等. ELISA 与 LC-MS/MS 检测喹诺酮类药物残留的比较[J]. 广东畜牧兽医科技, 2012, 37(5): 29-33.
- [91] 魏博娟. 水产品中多种喹诺酮类药物残留量检测方法的研究[D]. 集美大学, 2011.
- [92] SIERRA-RODERO M, FERNÁNDEZ-ROMERO J M, GÓMEZ-HENS A. Determination of fluoroquinolone antibiotics by microchip capillary electrophoresis along with time-resolved sensitized luminescence of their terbium(III) complexes[J]. Microchimica Acta, 2014, 181(15): 1897-1904.
- [93] HU K, LI J, WEBSTER J M. Quantitative analysis of a bacteria-derived antibiotic in nematode-infected insects using HPLC-UV and TLC-UV methods[J]. Journal of Chromatography B Biomedical Sciences & Applications, 1997, 703(1-2): 177-183.

(上接第15页)

- [4] 倪刘建, 杨文武, 李江, 等. 气相色谱法测定水中的苦味酸[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 47-49.
- [5] 赵红帅, 常森, 刘保献, 等. 高效液相色谱法快速测定水中苦味酸[J]. 中国环境监测, 2013, 8(4): 135-137.
- [6] 江放明, 戴斐, 谭爱喜, 等. 高效液相色谱法测定烟火药剂中的苦味酸[J]. 光谱实验室, 2011, 5(3): 1143-1145.
- [7] 张红, 赖永忠, 刘莺, 等. 气相-动态顶空进样-气相色谱/质谱法间接测定饮用水源水中苦味酸[J]. 中国测试, 2013, 1(1): 61-63.
- [8] 施艳峰, 普学伟, 李国文, 等. 直接进样-液相色谱/串联质谱法测定水中苦味酸[J]. 分析试验室, 2014, 8(8): 984-987.
- [9] 钱飞中, 朱丽波, 徐能斌, 等. 超高效亲水作用色谱-串联质谱法检测水中的苦味酸及苦氨酸[J]. 色谱, 2014, 5: 535-538.
- [10] 中华人民共和国卫生部, 中国疾病预防控制中心. 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750.8—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.