

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 Ming-hui, HE Ze-ying, XU Ya-ping, et al. Simultaneous extraction and determination of antibiotics in soils using a QuEChERS-based method and liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1672–1679.

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

孟明辉, 贺泽英, 徐亚平, 王璐, 彭祎, 刘潇威*

(农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为建立一种基于 QuEChERS(快速 Quick、简单 Easy、廉价 Cheap、高效 Effective、耐用 Rugged、安全 Safe)同时测定土壤中 20 种抗生素多残留的分析方法, 土样经提取液(EDTA, 乙腈:磷酸盐)提取、分散固相萃取材料(PSA, C_{18})净化后, 采用液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)进行测定。通过试验优化了不同提取方法、净化吸附剂比。结果表明:该方法在 7 个添加水平(2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)下具有良好的回收率, 回收率范围为 61.4%~118.9%, 相对标准偏差小于 20%($n=5$); 绝大多数抗生素的方法定量限为 2.0~5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, R^2 大于 0.990。该方法可应用于农业土壤样品的检测。

关键词:QuEChERS; 抗生素; 多残留分析; 土壤; 液相色谱-串联质谱

中图分类号:X833 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)08-1672-08 doi:10.11654/jaes.2017-0249

Simultaneous extraction and determination of antibiotics in soils using a QuEChERS-based method and liquid chromatography–tandem mass spectrometry

MENG Ming-hui, HE Ze-ying, XU Ya-ping, WANG Lu, PENG Yi, LIU Xiao-wei*

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: The aim of this work was to develop a method, based on QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe), to extract and analyze residues of 20 antibiotics in soil. The developed method included extraction with an ACN:EDTA:McIlvaine buffer, clean-up with a dispersive solid phase extraction (d-SPE) adsorbent using primary secondary amine (PSA) and octadecylsilane (C_{18}), and finally analyte determination using liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). This work optimized different extraction methods and ratios of clean-up adsorbents to perform at seven spiking levels (2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, and 200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) with recoveries ranging from 61.4% to 118.9% with relative standard deviations below 20% ($n=5$). The limits of quantification (LOQ) of the methods were in the range of 2.0~5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for most analytes. Linear regression coefficients of greater than 0.990 were obtained. This method was applied to the analysis of real agricultural soil samples, confirming the feasibility of the method.

Keywords: QuEChERS; antibiotics; multi-residue analysis; soil; LC-MS/MS

抗生素被广泛用于大批量养殖产业, 能保护动物免受疾病^[1,3], 但它也可以通过动物排泄以有机肥形式进入到环境土壤和周围的水体中^[2]。在近四五十年中,

这些药物的使用量不断增加, 造成了重大的环境问题, 因而备受关注。近年来, 抗生素已经被认为是一种新型的潜在污染物^[4-6]。

收稿日期: 2017-03-01

作者简介: 孟明辉(1991—), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 从事农业环境监测与评价研究。E-mail: 313133898@qq.com

* 通信作者: 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com

基金项目: 中国农业科学院创新工程项目

Project supported: The Innovation Project of Chinese Academy of Agricultural Sciences

尽管在土壤环境基质中已发现了多种抗生素药物,但仍未有土壤中抗生素多残留的标准分析方法。由于土壤基质的复杂性,很难从土壤中提取抗生素^[7]。为了评价抗生素的环境影响,需要建立一种可靠、准确的检测土壤环境中抗生素的方法。

传统环境样品中抗生素的提取方法是基于使用乙腈-磷酸盐超声提取,结合固相萃取(SPE)净化。Blackwell 等^[8]利用超声波辅助法提取,固相萃取净化土壤和猪粪中的兽药抗生素,马丽丽等^[9]建立超高效液相色谱/串联质谱法同时测定土壤中 18 种抗生素,这两种方法具有良好的回收率、低的定量限,然而超声波提取和多次重复提取比较耗时。

在已有的净化方法中,固相萃取因其较好的净化效果和较高的回收率被广泛应用于土壤、粪便、牛奶和动物组织等基质中^[10-13]。虽然固相萃取具有很多优点,但是其步骤繁琐、耗时,并且材料昂贵。2003 年 Anastassiades 等^[14]建立了一种快速、简单、廉价、高效、安全的方法,即 QuEChERS 方法,最初是用于蔬果类农药残留的提取、净化,近年来,它也被用于抗生素的多残留分析中^[15-17]。这种方法采用乙腈提取,经分散固相萃取材料(d-SPE),如 PSA(Primary Secondary Amine)、C₁₈(Octadecylsilane)、GCB(Grafted Carbon Black)的净化,然后上机。该方法的优点是具有简单的前处理步骤、高的回收率、准确的测定结果,并且大幅降低了材料和试剂的成本以及实验人员接触有害溶剂的可能性。Bourdat-Deschamps 等^[18]建立了环境水样中抗生素的 QuEChERS 方法,回收率一般在 75.0%以上。Dorival-García 等^[19]建立了 QuEChERS 方法用于检测堆肥中 17 种抗生素,回收率范围为 95.3%~106.2%,相对标准偏差小于 7.0%。但是,在土壤基质中抗生素多残留的 QuEChERS 分析方法尚未见报道。

本研究的目的是建立一种检测土壤基质中 20 种抗生素的 QuEChERS 方法。研究内容包括:色谱条件、提取步骤、净化步骤的优化,并通过回收率、线性、定量限、基质效应、实际样品的检测验证所建立方法的可行性。

1 材料和方法

1.1 标准溶液的配制

标准品:磺胺醋酰(Sulfacetamide, SAA),磺胺二甲异嘧啶(Sulfisomidine, SIM),磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SDZ),磺胺噻唑(Sulfathiazole, STZ),磺胺吡啶(Sulfapyridine, SPD),磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine,

SMR),磺胺对甲氧嘧啶(Sulfameter, SME),磺胺二甲嘧啶(Sulfadimidine, SDD),磺胺甲噻二唑(Sulfamethizole, SMT),磺胺邻二甲氧嘧啶(Sulfadoxin, SDX),磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMZ),磺胺噁唑(Sulfamoxole, SMX),磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM),磺胺二甲异噁唑(Sulfisoxazole, SIX),磺胺苯酰(Sulfabenzamide, SBA),磺胺喹恶啉(Sulfaquinolone, SQX),磺胺间二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM),红霉素(Erythromycin, ERY),罗红霉素(Roxithromycin, ROX),克拉霉素(Clarithromycin, CLR),标准品纯度均大于 98.0%,购于德国 DrEhrenstorfer 公司。上述标准品均使用甲醇配制成 1000 mg·L⁻¹ 标准储备液, -20℃ 储存。用甲醇配制上述 20 种抗生素的混合标准溶液,浓度为 1 mg·kg⁻¹, -20℃ 储存。

1.2 材料与试剂

甲醇和乙腈(色谱纯, Fisher 公司),甲酸(98.0%, Acros Organics 公司), Na₂EDTA·2H₂O(分析纯, 国药有限公司);磷酸,氯化钠(天津化学试剂公司)。实验用水均经 Milli-Q 净水系统净化。分散固相萃取材料(PSA、C₁₈、GCB)购于 Agilent 公司, HLB 固相萃取小柱(500 mg, 6 mL)购于 Waters 公司。磷酸盐缓冲液(27.2 g KH₂PO₄ 与 1.3 mL H₃PO₄ 用超纯水定容至 1 L)。

1.3 仪器

涡旋振荡器(美国 Thermo 公司);高速冷冻离心机(香港 Heal Force 公司);N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司);Acquity 高效液相色谱仪, C₁₈ 色谱柱(1.8 μm; 2.1 mm × 100 mm, 美国 Waters 公司);Qtrap 4500 三重四级杆质谱仪(美国 SCIEX 公司)。

1.4 色谱条件

液相条件:柱温 40℃, 流动相为乙腈(A)、0.1% 甲酸(B), 流速 0.3 mL·min⁻¹;流动相梯度为 0~1.5 min 10%A, 1.5~8 min 10%~70%A, 8~8.1 min 70%~10%A, 8.1~10 min 10%A。

质谱条件:离子喷雾电压 4.5 kV;离子源温度 500℃;离子源气体 1(GS1)50 psi(1 psi=6.89 kPa);离子源气体 2(GS2)50 psi;采用正离子检测模式。目标抗生素的保留时间、离子对、去簇电压、碰撞能等质谱条件见表 1。

1.5 土壤样品的制备

土样采自天津市西青区农田 0~20 cm 的表层土壤(经检测未含目标抗生素),在直径 2.0 m 左右的范围内取样约 10.0 kg, 自然风干后过 2.0 mm 孔径筛。

土壤 pH 7.2, 有机质含量 1.5%。

1.6 提取和净化步骤

QuEChERS 方法步骤: 称取 5.0 g 土样于 50 mL 离心管中, 加入一定量标准物质, 静置一段时间, 然后加入 0.4 g Na_2EDTA 、10.0 mL 缓冲液和 10.0 mL 乙腈, 剧烈摇晃 3 min, 再加入 2.0 g NaCl 继续手摇 1 min, $8000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min; 吸取 2.0 mL 上清液于 5.0 mL 含有分散固相萃取材料 (25.0 mg PSA、10.0 mg C_{18} 、100.0 mg MgSO_4) 的离心管中, 涡旋 1 min, $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 3 min, 吸取 1.0 mL 上清液于玻璃离心管中, 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中氮吹至近干, 1.0 mL 甲醇:水 (体积比 1:1) 复溶, 过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 纤维滤膜, LC-MS/MS 上机。方法优化时, 每组另加两个全程序空白平行样 (上机之前加入一定量的标准物质溶液), 以校正各待测化合物在土壤基质中存在的不可忽略的基质效应。

SPE 方法步骤: 称取 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中, 加入 0.4 g Na_2EDTA 、10.0 mL 缓冲液和 10.0 mL 乙腈, 手摇 3 min, $8000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 将上清液全部倒入球形瓶, 然后旋蒸至 10.0 mL 以下, 再用超纯水稀释至 100 mL, 用甲酸调节 pH 至 2.5, 开始过 HLB 小柱, 过柱前, 预先用 6.0 mL 甲醇、6.0 mL 超纯水活化 SPE 小柱。过柱后, 用 6.0 mL 甲醇洗脱 HLB

柱, 将洗脱液氮吹至近干, 后同 QuEChERS 方法。

2 结果与讨论

2.1 提取条件的优化

采用超声辅助提取可提高目标物的回收率^[2], 本试验对该方法的效果进行了验证。按文 1.6 中 QuEChERS 方法步骤进行试验, 结果 (图 1) 表明超声对目标抗生素的提取几乎没有影响。因此, 本试验不采用超声辅助提取, 进而节约前处理时间。

2.2 净化条件的优化

提取完成后, 为减少基质效应, 将含有目标抗生素的有机相加入到 d-SPE 净化材料 (PSA、 C_{18} 、GCB) 中进行下一步净化。PSA 作为弱阴离子交换剂, 可以形成强相互作用的氢键, 并去除脂肪酸和其他极性有机酸; 非极性吸附剂 C_{18} 反相吸附脂肪和一些矿物质; GCB 保留平面物质, 用于去除色素^[19, 22-23]。无水硫酸镁作为传统干燥剂用于去除有机溶剂残留的水。如图 2 所示, 在添加浓度为 $100.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平下, 选用 5.0 mg GCB、100.0 mg MgSO_4 作为净化材料得到较低的回收率。其中, GCB 对磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺噻唑、磺胺二甲异噻唑、磺胺间二甲氧嘧啶有少量吸附, 回收率约 60.0%, 特别是对红霉素具有强烈的吸附作

表 1 目标抗生素的质谱参数

Table 1 Optimized chromatographic parameters for the selected antibiotics

抗生素	保留时间 t_R/min	离子对 MRM1	去簇电压 DP	碰撞能 CE	离子对 MRM2	去簇电压 DP	碰撞能 CE
SAA	2.66	215>156	52	15	215>108	52	29
SIM	2.51	279.1>124.1	80	30	279.1>186.1	80	23
SDZ	3.10	251.1>156	63	22	251.1>108	63	34
STZ	3.44	256.1>156.1	60	22	256.1>108	60	35
SPD	3.59	250.1>156	65	23	250.1>184	65	23
SMR	3.84	265.1>156	73	24	265.1>172	73	24
SME	4.42	281.1>156.1	70	25	281.1>108	70	35
SDD	4.33	279.1>186	75	25	279.1>124.1	75	35
SMT	4.35	271>156	65	21	271>108	65	36
SDX	5.28	311>156	80	26	311>108.1	80	37
SMZ	5.29	254.1>156	70	23	254.1>108	70	32
SMX	5.54	268>108	70	35	268>113	70	25
SMM	4.83	281.1>156	75	25	281.1>126.2	75	30
SIX	4.13	268 >156	70	21	268>113	70	23
SBA	5.90	277.1>156	60	19	277.1>108	60	32
SQX	6.03	301.1>156.1	80	24	301.1>108	80	36
SDM	6.03	311.3>156.1	100	28	311.3>218	100	28
ERY	6.14	734.6>158.3	141	39	734.6>576.3	141	27
ROX	6.92	837.6>679.4	156	30	837.6>158	156	47
CLR	6.81	748.8>590.3	76	30	748.8>558.5	76	30

用,回收率为 0.6%。因此,本试验没有选择 GCB,而是选用 PSA 和 C_{18} 作为净化材料。本试验对这两种净化材料分别设计了 3 个水平: C_{18} (10.0、25.0、50.0 mg), PSA (10.0、25.0、50.0 mg)。为优化到其最佳配比,回收率和基质效应必须同时考虑。基质效应(Matrix Effects, ME)计算公式^[24]如下:

$$ME(\%) = (S_m/S_s - 1) \times 100 \quad (1)$$

式中: S_m 和 S_s 分别表示基质标曲和溶剂标曲的斜率。

当 ME 为 -20.0%~20.0%、-50.0%~-20.0% 和 20.0%~50.0%、<-50.0% 和 >50.0% 时,分别表示轻微、中等、较强的基质效应。

如图 3 至图 6 所示,当选择 50.0 mg PSA 作为净化材料时,磺胺醋酰、磺胺二甲异嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺噻唑的回收率低于 55.0%。对于 C_{18} ,三组基质效应均低于 60.0%,大多数低于 40.0%,但使用 10.0 mg C_{18} 时的回收率均大于 65.0%。所以,本试验最终选择 25.0 mg PSA、10.0 mg C_{18} 作为净化材料。图 7 为最终优化后的基质效应。

2.3 与 SPE 方法的比较

本研究将 QuEChERS 方法和传统 SPE 方法进行

了回收率对比,实验结果如图 8 所示。对于绝大多数抗生素而言,QuEChERS 方法的回收率大于 SPE 方法,尤其是磺胺二甲异嘧啶和红霉素。

实际试验过程对比表明,QuEChERS 方法简单的前处理步骤仅耗时 1 h,较 SPE 方法 5 h 大为缩短;QuEChERS 方法单个样品比 SPE 方法节省约 70 元(主要节省了 Waters Oasis HLB 小柱);QuEChERS 方法整个流程的试剂基本处于封闭状态,很大程度上降低了实验人员接触有害溶剂的可能性。试验证明,对于本试验所选定的目标抗生素,QuEChERS 方法优于 SPE 方法。

2.4 方法验证

本试验通过线性、回收率和定量限对 QuEChERS 方法进行了验证。

由空白基质配制的 8 个浓度水平(1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的标准工作曲线呈现良好的线性, R^2 在 0.990~0.998 之间(表 2)。

在 7 个添加浓度水平(2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)下得到的回收率为 61.4%~118.9%,相对标准偏差低于 20.0%。

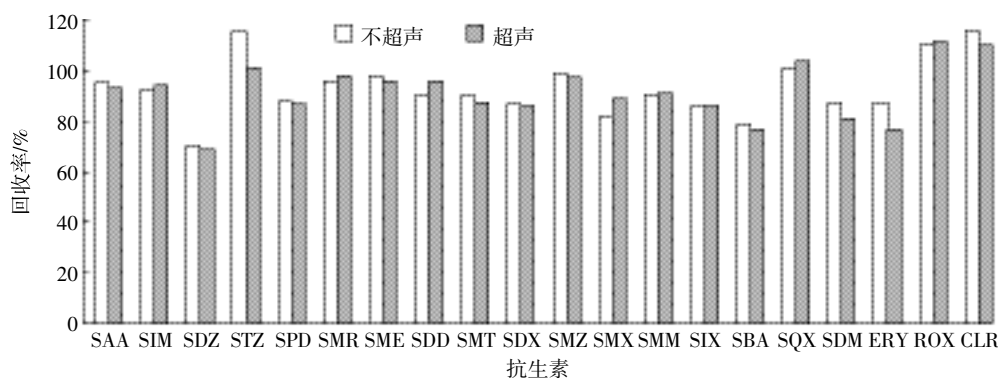


图 1 超声和不超声的回收率对比

Figure 1 The comparison of recoveries with and without ultrasonic bath

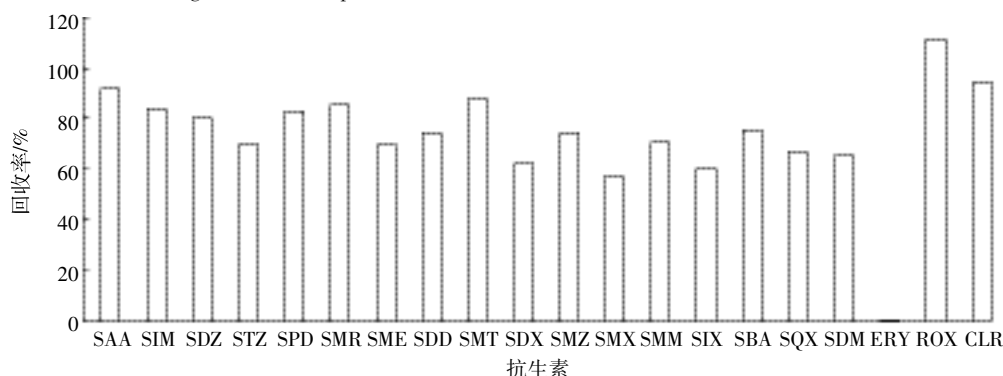


图 2 使用 5.0 mg GCB 作为 d-SPE 净化材料时 20 种抗生素的回收率

Figure 2 Recoveries of 20 antibiotics using 5.0 mg GCB as d-SPE sorbent

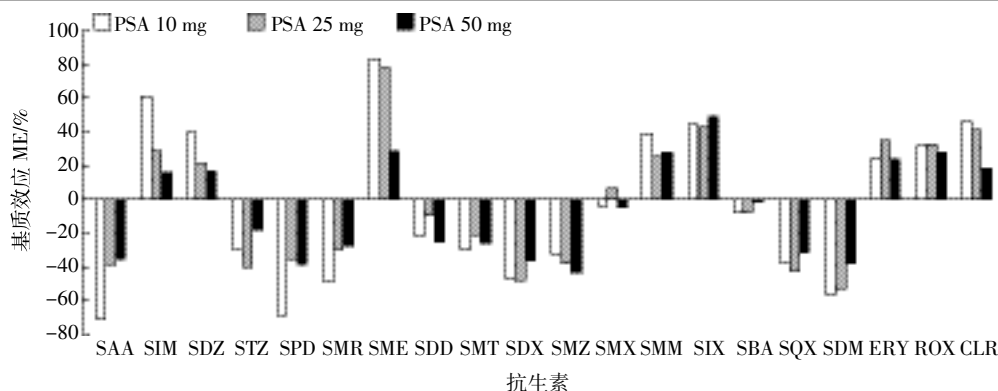


图3 不同 PSA 加入量的基质效应

Figure 3 ME of different masses of PSA as d-SPE sorbent

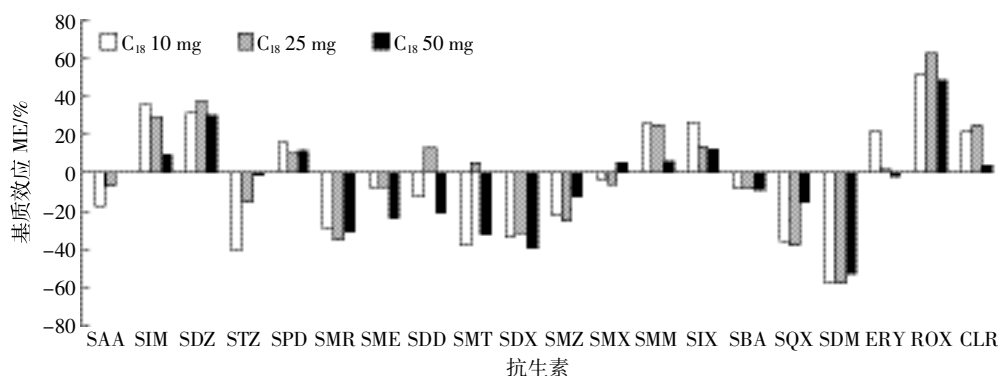
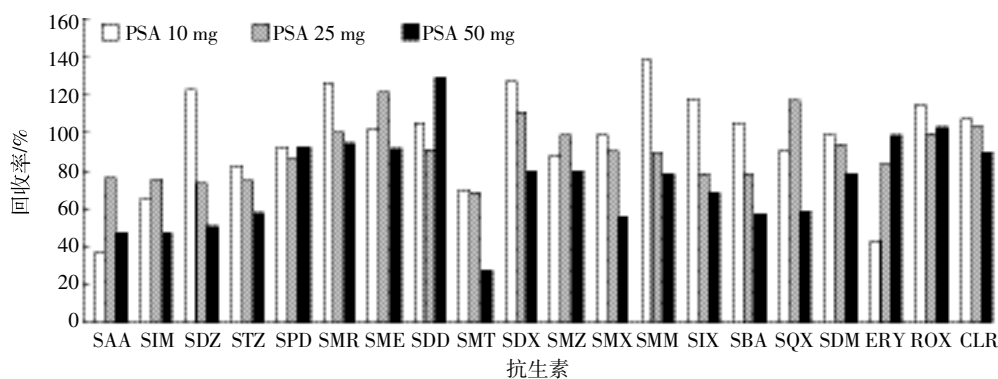
图4 不同 C₁₈ 加入量的基质效应Figure 4 ME of different masses of C₁₈ as d-SPE sorbent

图5 不同 PSA 加入量下 20 种抗生素的回收率

Figure 5 The recoveries of 20 antibiotics using different masses of PSA as d-SPE sorbent

该方法的定量限取值为具有可接受的回收率 (60.0%~120.0%) 和相对标准偏差 (小于 20.0%) 时的最低浓度。本试验所选取的目标抗生素的定量限大部分都低于 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比 Peysson 等^[25]所报道的值低。在 10.0、50.0、200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 添加浓度下的回收率、相对标准偏差、定量限见表 3。

2.5 实际样品检测

在天津市东丽区菜地共采集 10 个土样: Q-1 茄

子地, Q-2 甘蓝地, Q-3 菠菜地, Q-4 红薯地, Q-5 花菜地, Q-6 大白菜地, Q-7 污灌区, Z-1、C-1、F-1 为玉米地。每个样品约 500 g, 自然风干后过 2.0 mm 孔径筛, 随后用本研究建立的 QuEChERS 方法进行检测, 其中 8 个土样有检出, 大部分检出抗生素低于定量限, Q-2 中罗红霉素浓度高于定量限, 浓度为 $3.7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, Q-1 和 Q-5 中克拉霉素浓度高于定量限, 浓度分别为 2.9、2.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。罗红霉素和克拉霉素这两种大

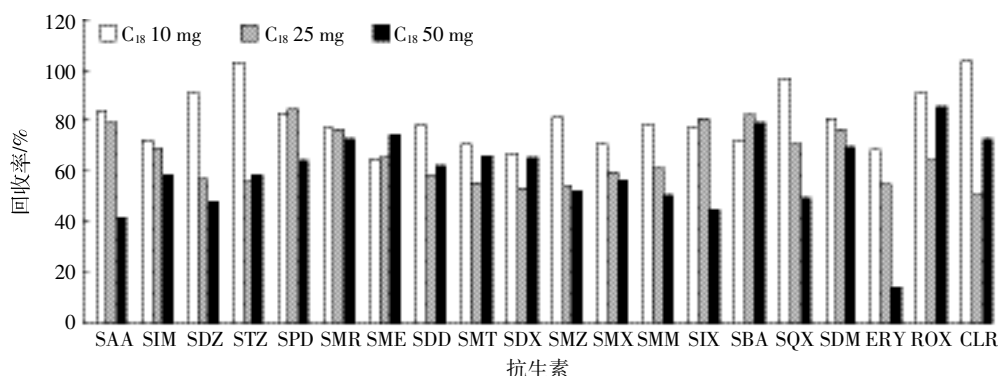
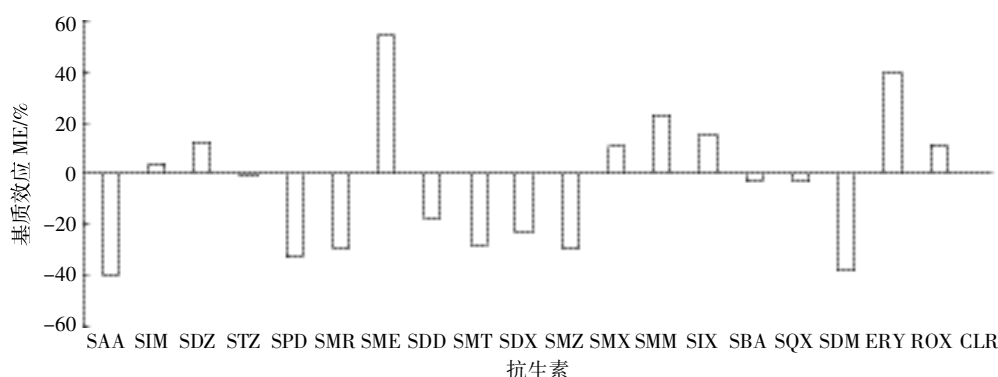
图 6 不同 C_{18} 加入量下 20 种抗生素的回收率Figure 6 The recoveries of 20 antibiotics using different masses of C_{18} as d-SPE sorbent

图 7 使用优化后的净化材料得到的 20 种抗生素的基质效应

Figure 7 The matrix effects of the optimized combination adsorbents for 20 analytes

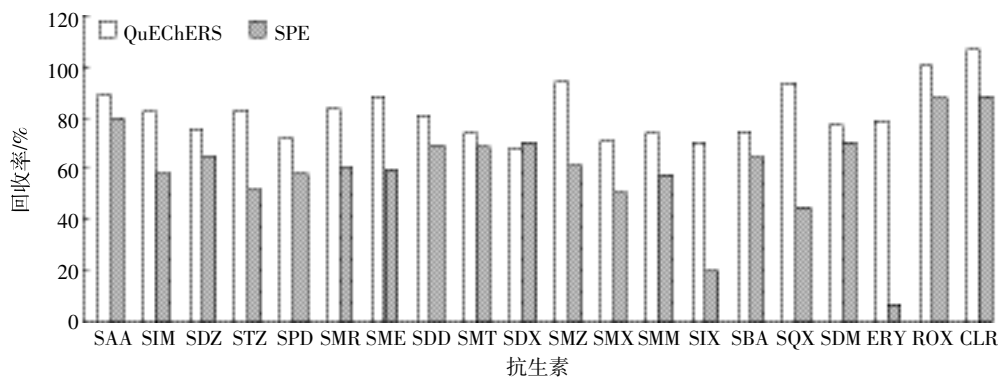


图 8 QuEChERS 方法与 SPE 方法的回收率对比

Figure 8 The recoveries of 20 antibiotics using QuEChERS and SPE

环内酯类抗生素在土壤中降解较慢,吸附性较强^[24],可较长时间稳定地残留在土壤基质中。上述结果表明,本方法可应用于土壤中抗生素含量的检测。

3 结论

(1)通过对提取方式、净化材料用量及配比的优化,并进行方法的验证,建立了基于QuEChERS方法

同时检测土壤中 20 种抗生素多残留的高效液相色谱-串联质谱法。

(2)对于所选定的目标抗生素,QuEChERS 方法优于 SPE 方法,体现了快速、简单、廉价等特点。

(3)QuEChERS 方法现已成功应用于土壤中多种抗生素含量的检测,可为环境风险评估提供一定的数据支持。

表2 20种抗生素的线性方程、线性范围和相关系数。

Table 2 Linear equation, linear range and R^2 of 20 antibiotics

抗生素	线性方程	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2
SAA	$y=3.6\times 10^3x+2.3\times 10^4$	1.0~200.0	0.991
SIM	$y=3.1\times 10^4x+7.9\times 10^4$	1.0~200.0	0.998
SDZ	$y=2.8\times 10^4x+1.9\times 10^5$	1.0~200.0	0.992
STZ	$y=5.5\times 10^4x+4.3\times 10^5$	1.0~200.0	0.992
SPD	$y=4.1\times 10^4x+2.1\times 10^5$	1.0~200.0	0.997
SMR	$y=2.8\times 10^4x+2.1\times 10^5$	1.0~200.0	0.994
SME	$y=8.3\times 10^4x+1.9\times 10^5$	1.0~200.0	0.998
SDD	$y=5.4\times 10^4x+3.9\times 10^5$	1.0~200.0	0.997
SMT	$y=2.0\times 10^4x+3.1\times 10^5$	1.0~200.0	0.990
SDX	$y=2.3\times 10^4x+8.7\times 10^4$	1.0~200.0	0.997
SMZ	$y=3.5\times 10^3x+2.1\times 10^4$	1.0~200.0	0.990
SMX	$y=2.6\times 10^4x+4.0\times 10^4$	1.0~200.0	0.995
SMM	$y=3.1\times 10^4x+2.1\times 10^4$	1.0~200.0	0.995
SIX	$y=8.2\times 10^3x+4.5\times 10^4$	1.0~200.0	0.997
SBA	$y=3.5\times 10^4x+1.4\times 10^5$	1.0~200.0	0.991
SQX	$y=1.1\times 10^4x+1.1\times 10^5$	1.0~200.0	0.993
SDM	$y=4.6\times 10^4x+4.0\times 10^5$	1.0~200.0	0.991
ERY	$y=2.0\times 10^4x+3.4\times 10^4$	1.0~200.0	0.994
ROX	$y=3.1\times 10^4x+5.9\times 10^4$	1.0~200.0	0.992
CLR	$y=2.3\times 10^4x-2.0\times 10^4$	1.0~200.0	0.995

参考文献:

- [1] Freitas A, Barbosa J, Ramos F. Multidetecction of antibiotics in liver tissue by ultra-high-pressure liquid-chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2015, 976/977:49-54.
- [2] Guo C N, Wang M R, Xiao, H, et al. Development of a modified QuEChERS method for the determination of veterinary antibiotics in swine manure by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2016, 1027:110-118.
- [3] Dickson L C. Performance characterization of a quantitative liquid chromatography-tandem mass spectrometric method for 12 macrolide and lincosamide antibiotics in salmon, shrimp and tilapia[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2014, 967:203-210.
- [4] Turiel E, Martín-Esteban A, Tadeo J L. Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562(1):30-35.
- [5] Li H, Sun H W, Zhang J X, et al. Highly sensitive and simultaneous determination of sixteen sulphonamide antibiotics, four acetylated metabolites and trimethoprim in meat by rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Control*, 2013, 31(2):359-365.

表3 20种抗生素在10.0、50.0、200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 添加浓度下的回收率、相对标准偏差($n=5$)和定量限Table 3 LOQs, recoveries and RSDs($n=5$) of 20 antibiotics for soil spiked at 10.0, 50.0 and 200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

抗生素	10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		定量限 LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%	
SAA	97.0	9.6	91.9	12.5	98.9	4.6	2.0
SIM	76.9	5.4	84.8	7.8	82.6	8.4	10.0
SDZ	81.7	6.2	74.1	11.4	83.1	7.9	5.0
STZ	81.2	9.8	78.8	8.6	79.4	6.6	5.0
SPD	65.8	10.8	82.6	7.9	72.0	3.2	5.0
SMR	86.2	10.0	92.3	8.6	89.2	8.1	2.0
SME	94.4	4.7	81.3	11.3	81.0	10.9	5.0
SDD	84.0	9.0	79.0	11.5	83.1	8.4	5.0
SMT	74.9	6.2	74.0	9.6	73.1	6.6	5.0
SDX	69.3	11.7	64.8	12.8	67.3	7.2	5.0
SMZ	94.6	7.3	100.6	6.0	92.9	5.7	2.0
SMX	74.2	9.1	71.3	13.0	76.1	7.5	2.0
SMM	74.5	16.1	78.1	8.3	79.8	8.9	5.0
SIX	72.6	10.1	75.3	10.9	76.1	10.4	5.0
SBA	69.7	12.5	77.7	9.9	81.3	10.4	5.0
SQX	84.0	10.5	89.7	20.3	91.2	9.0	2.0
SDM	81.5	15.5	76.1	15.3	82.0	7.9	2.0
ERY	75.7	16.3	77.1	9.0	72.9	4.7	2.0
ROX	101.5	9.1	110.0	11.6	99.2	4.0	2.0
CLR	113.8	6.9	103.9	8.9	112.5	8.4	2.0

- [6] Balakrishnan V K, Exall K N, Toito J M. The development of a microwave-assisted extraction method for the determination of sulfonamide antibiotics in sediments and soils[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2014, 92(5):369-377.
- [7] Anthony J C, Gregory L B, Allison A M, et al. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals; Influence of compound structure[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42(20):7634-7642.
- [8] Blackwell P A, Holten-Lutzhoft H C, Ma H P, et al. Ultrasonic extraction of veterinary antibiotics from soils and pig slurry with SPE clean-up and LC-UV and fluorescence detection[J]. *Talanta*, 2004, 64(4):1058-1064.
- [9] 马丽丽, 郭昌盛, 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, 38(1):21-26.
- MA Li-li, GUO Chang-sheng, HU Wei, et al. Simultaneous extraction and determination of fluoroquinolones, tetracyclines and sulfonamides antibiotics in soils using optimised solid phase extraction chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(1):21-26.
- [10] Hu W, Ma L L, Guo C S, et al. Simultaneous extraction and determination of fluoroquinolones, tetracyclines and sulfonamides antibiotics in soils using optimised solid phase extraction chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, 92(6):698-713.
- [11] Ho Y B, Zakaria M P, Latif P A, et al. Degradation of veterinary antibiotics and hormone during broiler manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131:476-484.
- [12] Junza A, Dorival-García N, Zafra-Gómez A, et al. Multiclass method for the determination of quinolones and beta-lactams, in raw cow milk using dispersive liquid-liquid microextraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1356:10-22.
- [13] Zhang Z W, Li X W, Ding S Y, et al. Multiresidue analysis of sulfonamides, quinolones, and tetracyclines in animal tissues by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2016, 204:252-262.
- [14] Anastassiades M, Lehotay S J, Tajnabher 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.
- [15] Stubbings G, Bigwood T. The development and validation of a multi-class liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) approach[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 637(1/2):68-78.
- [16] Shendy A H, Al-Ghobashy M A, Gad Alla S A, et al. Development and validation of a modified QuEChERS protocol coupled to LC-MS/MS for simultaneous determination of multi-class antibiotic residues in honey[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190:982-989.
- [17] Wang Y L, Liu Z M, Ren J, et al. Development of a method for the analysis of multiclass antibiotic residues in milk using QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Foodborne Pathogens and Disease*, 2015, 12(8):693-703.
- [18] Bourdat-Deschamps M, Leang S, Bernet N, et al. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in aqueous environmental samples by online solid-phase extraction-ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Optimisation and matrix effects reduction by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1349:11-23.
- [19] Dorival-García N, Labajo-Recio C, Zafra-Gómez A, et al. Improved sample treatment for the determination of 17 strong sorbed quinolone antibiotics from compost by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2015, 138:247-257.
- [20] Salvia M V, Cren-Olive C, Vulliet E. Statistical evaluation of the influence of soil properties on recoveries and matrix effects during the analysis of pharmaceutical compounds and steroids by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1315:53-60.
- [21] Usui K, Hayashizaki Y, Minagawa T, et al. Rapid determination of disulfoton and its oxidative metabolites in human whole blood and urine using QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Legal Medicine*, 2012, 14(6):309-316.
- [22] He Z Y, Wang L, Peng Y, et al. Determination of selected polychlorinated biphenyls in soil and earthworm (*Eisenia fetida*) using a QuEChERS-based method and gas chromatography with tandem MS[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(21):3766-3773.
- [23] Feng X, He Z Y, Wang L, et al. Multiresidue analysis of 36 pesticides in soil using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method by liquid chromatography with tandem quadrupole linear ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(17):3047-3054.
- [24] 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 Xin-yan, WANG Na, HAO Li-jun, et al. Simultaneous extraction and determination of 25 antibiotics in water, soils and manure using chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(1):13-20.
- [25] Peysson W, Vulliet E. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1290:46-61.