

农作物中抗生素检测技术的研究进展

齐鹤鸣, 严 华, 张 雷, 张朝晖, 崔凤云*

(北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 北京 100026)

摘 要: 随着养殖业的规模化和集约化发展, 抗生素作为疾病预防与治疗药物、生长促进剂、饲料添加剂等被广泛用于畜禽养殖和水产养殖业中, 进而进入水环境和土壤环境, 被农作物根系吸收进入茎、叶中并在植物体内富集, 从而通过食物链进入人体内。近年来研究者对农作物中抗生素的研究逐渐增多。目前对农作物中兽用抗生素残留的前处理技术主要包括 QuEChERS 方法和固相萃取法, 检测技术主要包括高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法和酶联免疫法。高效液相色谱-串联质谱法具有高灵敏度、高选择性和高准确度, 可同时快速测定多个目标物, 更适合农作物中兽用抗生素残留的检测。本文对环境中抗生素的来源、农作物中抗生素污染的现状、抗生素残留检测的提取、净化方法以及检测方法的研究进展进行了综述。

关键词: 抗生素; 农作物; 检测技术

Research progress in determination methods of antibiotics residues in plants

QI He-Ming, YAN Hua, ZHANG Lei, ZHANG Zhao-Hui, CUI Feng-Yun*

(Inspection and Quarantine Technique Center, Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,
Beijing 100026, China)

ABSTRACT: With the large-scale and intensive development of livestock breeding, antibiotics as disease prevention and treatment drugs, growth stimulant and feed additive, etc, have been widely used in livestock breeding and aquaculture, and then permeated through the water and soil environment, absorbed by roots of crops into stems and leaves and enriched in crops, thereby antibiotics enter the human body through the food chain. In recent years, research on veterinary antibiotics in crop has gradually increased. At present, the pretreatment techniques for veterinary antibiotic residues in crops mainly include QuEChERS method and solid phase extraction method. The detection technologies mainly include high performance liquid chromatography, high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and enzyme-linked immunosorbent assay. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with high sensitivity, high selectivity and high accuracy, can simultaneously measure multiple targets and is more suitable for detection of veterinary antibiotic residues in crops. The paper reviewed the source of antibiotics in the environment, the status of antibiotic pollution in crops, and the research progress of the extraction, purification and detection methods of antibiotics residues in plants.

KEY WORDS: antibiotics; crops; detection technology

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2016IK018)

Fund: Supported by Science and Technology Planning Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2016IK018)

***通讯作者:** 崔凤云, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: cuifyciq@163.com

***Corresponding author:** CUI Feng-Yun, Ph.D, Senior Engineer, Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 6, Tianshuiyuan Road, Chaoyang District, Beijing 100026, China. E-mail: cuifyciq@163.com

1 引言

抗生素是防治感染性疾病的重要药物,它是由细菌、放线菌、真菌等微生物分泌产生的次级代谢产物或是人工合成或半合成的类似物,对病原微生物具有抑制或杀灭作用^[1]。1929 年英国科学家最先发现了抗生素——青霉素,随着青霉素的发现与应用,目前人类发现的抗生素有一万多种^[2],各种抗生素被广泛应用于人类医疗和畜禽、水产品养殖业中^[3-5]。据报道,2013 年一年我国使用抗生素 16.2 万吨,约占世界用量的一半,其中 52%为兽用^[6]。由于大部分抗生素不能完全被机体吸收,以原形或活性代谢产物形式经由病人和畜禽粪尿排入环境,留存在土壤和水体环境中,并且抗生素及其代谢产物在土壤环境中能维持很长时间的活性,进而对环境和人类产生深远影响^[7-9]。

目前抗生素作为新型环境污染物,其滥用所带来的水环境污染和土壤环境污染问题逐渐引发人们的重视^[10-12]。但是,对植物性食品中抗生素残留的认识还明显不足。事实上,很多研究证明积累在环境中的兽用抗生素可向植物体内富集。一些土培和水培实验表明,易吸收抗生素的有大麦、小麦、玉米、马铃薯、豌豆、胡萝卜、莴苣、黄瓜、白菜、洋葱、韭菜、番茄等多种农作物^[13-20]。由此可见,植物性食品中抗生素污染可能会产生与动物性食品中抗生素残留超标一样的人体健康风险。本文综述了环境中抗生素的来源、国内不同地区蔬菜中抗生素的污染现状和目前国内蔬菜中测定抗生素的常用方法,为农作物中抗生物的检测的进一步发展提供参考。

2 环境中抗生素的来源

环境中的抗生素主要来源之一是医疗废水、生活污水、养殖业和工业废水^[21]。应光国课题组^[22-24]针对 36 种常用抗生素,预测出全国 58 个流域的“抗生素污染地图”,污染状况以黑河腾冲入口分界线为标准,我国东部地区的抗生素排放量是西部流域的 6 倍以上。污染最严重的流域达每年 109 kg/m²,这些地区包括海河流域水系的蓟运河、北运河和子牙河,东莞的东江和珠江三角洲,污染最轻的为西藏和新疆的水系,只有 2.97 kg/m²^[22]。尽管在我国不同水域的抗生素残留量差别很大,但养殖场废水中的抗生素含量最高,动物的抗生素排放量远高于人的排放量^[22,25]。

抗生素污染的另一来源是未经处理的畜禽粪便作为有机肥进入土壤环境。随着养殖业的规模化和集约化发展,兽用抗生素作为疾病预防与治疗药物、生长促进剂、饲料添加剂等被广泛用于畜禽养殖和水产养殖业中,研究表示大部分抗生素在动物体内的吸收率很低,导致 30%~90%以原形通过粪便和尿液排出体外,此外抗生素的代谢物也可以保持较强的生物学活性,并在环境中重新转化为抗生

素原药^[26]。这些含有抗生素残留的禽畜粪便成为土壤中抗生素的主要来源。我国每年畜禽粪便的排放量约 38 亿吨^[27],而如今商品有机肥主要来源于畜禽养殖场的禽畜粪便,长期大量施用此类有机肥会对土壤、环境及农产品等产生严重的影响^[28,29]。

另外,喷洒抗生素防治水果、蔬菜和观赏性植物细菌性病害也是抗生素进入土壤的一重要途径。已报道的施用抗生素包括土霉素、链霉素、氟苯尼考、沙拉沙星、红霉素、甲氧苄氨嘧啶等^[30,31]。

3 农作物中抗生素的污染现状

现如今有机食品在人类饮食中的需求量越来越大,有机肥的需求量也随之增长。但农作物在种植时使用抗生素污染的水灌溉,或使用受污染的有机肥料进行农业生产,抗生素通过植物根部的吸收进入茎、叶中并在植物体内富集,从而通过食物链进入人体内,长期食用受污染的农作物,不但会引起人体肠道菌群紊乱,还会导致细菌出现耐药性,对人类健康产生严重影响,严重影响生态系统中微生物菌群的平衡^[32,33]。

3.1 植物中抗生素的迁移

不同植物对抗生素的吸收速率不同,抗生素含量在植物体内的分布也不同^[34,35]。Hu 等^[36]检测了 11 种蔬菜中抗生素残留量,发现在蔬菜的不同部位抗生素的含量为叶>茎>根。若植物长期种植在被污染的环境中,短期内抗生素在植物体内不会产生代谢物,仍然会保持高浓度水平。Chen 等^[34]证实若将植物移栽至未污染的环境中,植物体内的部分抗生素可以被释放至环境中,尤其是根部的抗生素含量在半小时会有明显下降。贺德春^[37]通过盆栽实验研究发现不仅蔬菜对四环素类抗生素均有吸收,同时蔬菜组织中抗生素的浓度与土壤中的污染浓度成正相关。

3.2 我国不同地区植物中抗生素污染现状

目前关于植物中抗生素的研究主要集中在植物对抗生素的吸收及毒害效应方面,且仅处于实验室研究阶段,通常是人工配制污染介质进行盆栽实验或水培实验,缺乏对田间农业环境和农作物系统研究。关于我国农田及市场售卖的农作物中抗生素含量特征和健康风险等食品安全问题除了莫测辉课题组报道外,还鲜见报道。吴小莲等^[35,38,39]分别对广东地区采集的蔬菜中四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素的污染特征进行了研究。在广东省珠三角地区采集的“无公害蔬菜”中,喹诺酮类、四环素类和磺胺类共 16 种抗生素中的大部分抗生素都有不同程度的检出,各蔬菜样品均至少检出 1 种抗生素。大白菜中抗生素总含量最高,达到 48.99 μg/kg,油麦菜中抗生素总含量最低,也仍有 1.21 μg/kg^[35]。在广州市采集的 8 种不同蔬菜中,除了

苦瓜以外,其余蔬菜中均检出磺胺类抗生素,总含量在 0.380~2.236 mg/kg(鲜重)之间,均高于我国农业部规定的动物性食品中磺胺类抗生素的限量标准(0.1 mg/kg)^[38]。在对 9 种蔬菜中 4 种喹诺酮类抗生素残留量进行测定时发现,除了在油麦菜中均未检出以外,在马铃薯、胡萝卜、苦瓜、上海青、生菜、蕹菜、苋菜、油麦菜和葱中均不同程度被检出,喹诺酮总含量达到 1.11~190 µg/kg。其中苦瓜中环丙沙星和恩诺沙星的总含量(190 µg/kg)超过了我国动物性食品中最高残留限量(100 µg/kg)。在对叶菜类、块根类和瓜果类蔬菜中四环素类抗生素的检测时发现,蔬菜中四环素类抗生素的含量分布为块根类>叶菜类>瓜果类。检测的 9 种蔬菜中,除冬瓜未检出四环素外,其余蔬菜中均检出土霉素和四环素^[39]。Hu 等^[36]采集了中国北方有机蔬菜基地的 4 种蔬菜,并检测了叶、茎和根中磺胺类、四环素类、喹诺酮类、林可霉素和氯霉素共 11 种抗生素的含量,除了环丙沙星没有在蔬菜中检测到,其余蔬菜中抗生素的含量在 0.1~532 µg/kg 范围内。另外,蔬菜中抗生素含量与其污染程度有关,有机菜地的蔬菜中抗生素含量是常规菜地的 4 倍,冬季蔬菜中抗生素的含量明显高于夏季。金彩霞等^[40]调查了河南新乡 13 个不同地区的蔬菜磺胺类抗生素污染情况,磺胺甲恶唑、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺嘧啶在蔬菜中的总含量最高达到了 32.70 µg/kg,虽然未超过世界卫生组织规定的日均摄入量 50 µg/kg,但长期使用被污染的蔬菜,对人体健康依旧有着严重影响。

4 农作物中抗生素的检测技术

近年来,农作物中抗生素含量逐渐被各国重视,国外文献主要是针对种植农作物的土壤、水源和有机肥中抗生素含量的检测。植物性食品中抗生素残留的研究只有少量报道,检测技术还处于探索阶段,存在一些不足:(1) 各种检测方法可应用的抗生素种类少,其通用性不够广泛;(2) 研究基质单一,仅限于少数蔬菜基质,对已证实的易富集抗生素的谷类作物、薯类作物和豆类作物等粮食作物中抗生素的残留特征研究更少。目前国内外对蔬菜中抗生素含量的检测主要应用高效液相色谱法和超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法。

4.1 样品的前处理方法

蔬菜中抗生素的净化方法主要有固相萃取法、QuEChERS 法、液-液萃取法和直接提取法。其中大部分文献采用固相萃取法和 QuEChERS 法。

固相萃取法是一种基于色谱分离的样品前处理方法,可以有效分离样品中的杂质,提高目标化合物的回收率。蔬菜中抗生素的检测常用固相萃取法净化,大部分文献选用乙腈或酸化乙腈提取后,用 HLB 或 C₁₈ 固相萃取柱净化富集,针对蔬菜中不同种类的抗生素,所选择的固相萃取

柱也不同^[38-41]。包艳萍等^[38]在测定蔬菜中 6 种磺胺类抗生素的研究中对比了 C₁₈ 柱、HLB 柱和硅胶填充柱对目标化合物的回收率及去除杂质的效率,发现 HLB 柱对磺胺噻唑的回收率低,C₁₈ 柱与硅胶填充柱(4 cm)对 6 种磺胺类抗生素的回收率均理想,但 C₁₈ 柱比硅胶填充柱对杂质的去除效率更高,最终采用 C₁₈ 固相萃取柱净化蔬菜中的杂质。罗丹等^[41]测定蔬菜中磺胺类抗生素时先用正己烷液-液萃取去脂,再经 C₁₈-OH 固相萃取小柱净化富集,除杂质效果良好,回收率为 68.70%~122.7%。姚圆等^[39]研究发现针对四环素类抗生素,C₁₈ 柱和 HLB 柱的回收效果均较理想,但 HLB 柱比 C₁₈ 柱除杂质效果好。吴小莲等^[35]在测定蔬菜中 4 种喹诺酮类抗生素的研究中,对比了 C₁₈ 柱和 HLB 柱对喹诺酮类药物的回收率,HLB 柱的回收率能达到 74%~95%,明显高于 C₁₈ 柱,因此采用 HLB 柱净化富集。Hu 等^[36]选用了 HLB 固相萃取小柱,同时检测了蔬菜中磺胺类、四环素类、沙星类、氯霉素和林可霉素共 11 种抗生素。

QuEChERS 方法是 Anastassiades 等于 2002 年首先在 EPRW 会议提出,并于 2003 年正式发表的一个用于农产品中多农药残留物分析的前处理方法^[42]。QuEChERS 是取英文单词 Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged 和 Safe 的首字母缩写,意为“快速、简易、廉价、有效、稳定和安全”。其原理是利用有机提取液将农药残留溶出,并通过除水剂和盐析剂的辅助作用使有机相和水相分层,再通过分散固相萃取进行净化^[43]。QuEChERS 方法使用溶剂少,前处理操作简单、快速,适合大批量样品检测。Chung 等^[44]采用 QuEChERS 方法提取净化蔬菜中 3 种抗生素,包括金霉素、恩诺沙星和磺胺噻唑,该方法选用 1% 乙酸乙腈为提取溶剂,倍半水合柠檬酸二钠和二水合柠檬酸钠作为缓冲盐,EDTA 二钠盐作为螯合剂,涡旋离心后,有机相加入 PSA 和 C₁₈ 净化,回收率达到 77.15%~114.8%。刘畅^[45]采用 QuEChERS 方法提取净化不同种蔬菜中 20 种磺胺类兽药,该方法以 1% 乙酸乙腈为提取溶剂,无水硫酸镁和醋酸钠作为脱水剂和盐析剂,震荡离心后,有机相加入 PSA 和无水硫酸镁净化,20 种磺胺的回收率为 67.4%~116.6%。胡凤杨等^[46]检测蔬菜中磺胺类、四环素类、大环内酯类、氟喹诺酮类、林可胺类和截短侧耳素类共 26 种抗生素使用 QuEChERS 方法,样品选用乙腈均质,加入柠檬酸和柠檬酸钠超声提取,氯化钠盐析,有机相加入 PSA 净化,除杂质效果良好,其中 20 种化合物的回收率为 51.6%~98.7%。该方法便于操作,且适合净化多种类化合物。

液液萃取法是利用目标化合物在 2 种互不相溶(或微溶)的溶剂中溶解度或分配系数的不同,使目标化合物从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中的方法。使用液-液萃取法净化蔬菜中抗生素的文献通常使用正己烷液-液萃取法除脂,目前文献中该前处理方法主要针对叶菜。张艳等^[47]测定蔬菜中 4 种喹诺酮类抗生素,用酸化乙腈提取,并用

正己烷液-液萃取后, 用高效液相色谱法分析测定, 该方法的回收率能达到 64.4%~116.9%。相对于固相萃取法, 液液萃取相对价廉, 但操作比较麻烦, 此方法适用于叶菜的检测, 但目前无法确定谷薯类和豆类等农作物的适用性。

另外, 李学德等^[48]测定青菜和萝卜中的磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶时, 用甲醇直接提取, 旋转蒸发浓缩后, 用稀盐酸定容, 经荧光胺衍生化后, 采用高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 荧光检测器测定。直接提取法虽操作简单, 但该方法仅研究了 2 种磺胺类抗生素, 对其他种类抗生素的实用性无法确定, 并且针对复杂基质其除杂质效果仍待研究。

4.2 高效液相色谱法

蔬菜中抗生素的检测通常选用配有紫外检测器或荧光检测器的高效液相色谱。包艳萍等^[38]用高效液相色谱法-紫外检测器测定了蔬菜中 6 种磺胺类抗生素。选用 C₁₈ 色谱柱, 以磷酸水溶液和乙腈作为流动相, 用三乙胺调节 pH 为 2.5, 以便抑制弱碱性的磺胺类抗生素离解, 检测波长为 270 nm, 该方法定量限达到 21.9~72.8 $\mu\text{g/kg}$ 。李学德等^[48]建立了 HPLC 荧光检测器测定磺胺嘧啶和磺胺二甲嘧啶, 选用 Hypersil ODS 柱, 流动相为 0.5% 醋酸水溶液和乙腈, 最低检测限为 0.005 mg/kg。姚圆等^[39]用高效液相色谱-荧光检测法检测了蔬菜中土霉素和四环素的含量, 选用 Symmetry C₁₈ 色谱柱, 在激发波长为 390 nm, 发射波长 512 nm 处检测目标化合物, 土霉素和四环素的定量限分别为 0.471 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.532 $\mu\text{g/kg}$, 流动相水中加入 CaCl₂ 和 Na₂EDTA 的醋酸钠水溶液, 并用三乙胺调 pH 为 7.3, 有机相为乙腈, 乙腈比例越小时, 分离效果越好。张艳等^[47]高效液相色谱-荧光法测定蔬菜中 4 种喹诺酮类抗生素, 于激发波长 280 nm、发射波长 450 nm 处进行检测, 乙腈和磷酸水溶液 (同样用三乙胺调 pH 为 2.5) 作为流动相, 样品检测限在 0.575~1.538 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

4.3 液相色谱-串联质谱法

液相色谱串联质谱法 (liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 通过液相色谱的分离和质谱的离子化检测, 弥补了液相色谱法的不足, 无需进行化合物衍生化, 具有高灵敏度、高选择性和高准确度, 可同时快速测定多个目标物, 适合痕量化合物的检测。兽用抗生素一般采用电喷雾电离源 (electrospray ionization, ESI) 在多重反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式下检测。

吴小莲等^[35]用 LC-MS/MS 法测定蔬菜中 4 种喹诺酮类抗生素, 选用 Waters Acquity C₁₈ 色谱柱, 流动相为乙腈 (含 0.1% 甲酸) 和 0.1% 甲酸水溶液。定量限为 0.065~0.312 $\mu\text{g/kg}$ 。陈莉等^[49]用 LC-MS/MS 法测定生菜中 9 种四环素及其代谢产物, 色谱柱选用 Waters Acquity BEH C₁₈, 以乙腈和 0.2% 甲酸水为流动相, 方法的定量限为 3.617~42.526 $\mu\text{g/kg}$ 。

Chung 等^[44]检测金霉素、恩诺沙星和磺胺噻唑时流动相为甲醇和水, 且两相同时加入 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 的甲酸铵, 在 Eclipse C₁₈ 色谱柱上分离, 定量限分别为 20、2 和 2 $\mu\text{g/kg}$ 。刘畅^[45]在检测蔬菜中 20 种磺胺类兽药时选用 Waters Acquity C₁₈ 色谱柱, 以乙腈和 0.1% 甲酸水为流动相, 20 种磺胺的定量限为 0.09~0.59 $\mu\text{g/kg}$ 。Hu 等^[36]选用 Agilent ZORBAX C₁₈ 色谱柱, 乙腈和 0.5% 甲酸水溶液作为流动相, 建立了蔬菜中磺胺类、四环素类、喹诺酮类、林可霉素和氯霉素共 11 种抗生素的 LC-MS/MS 检测方法, 定量限在 1.8~3.6 $\mu\text{g/kg}$ 之间。胡凤杨等^[46]建立了蔬菜中磺胺类、四环素类、大环内酯类、氟喹诺酮类、林可胺类和截短侧耳素类共 26 种抗生素, 以乙腈和 0.1% 甲酸水溶液作为流动相, 26 种抗生素在 ZORBAX SB-Aq 色谱柱上分离效果良好, 定量限在 0.1~4 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

4.4 酶联免疫法

酶联免疫法 (enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA) 是常用于检测抗生素含量的方法之一, 该方法价格低廉, 便于样品的快速筛查, 有较好的灵敏度和选择性。不仅可用于检测动物源性食品中抗生素残留, 也可应用于环境样品的测定, 但在农作物中抗生素残留检测的应用较少。Dong 等^[50]用酶联免疫法测定 11 种农作物中抗生素残留量, 包括叶菜、块根农作物和水果。金霉素、莫能菌素、磺胺甲嘧啶、泰乐菌素和维及霉素 5 种抗生素的检出限在 0.02~0.58 $\mu\text{g/L}$ 之间, 定量限为 0.12~1.0 $\mu\text{g/L}$ 。目前, 酶联免疫法检测农作物中抗生素残留所覆盖的抗生素种类不够全面, 仍需要进一步研究。

5 结 论

抗生素的滥用随着有机肥和被污染的水源进入环境中, 逐渐在农作物中富集, 农作物中的兽药残留威胁人类健康, 近年来引起了社会关注。目前, 农作物中抗生素残留的检测方法还在起始阶段, 涉及的相关检测类文献数量少, 同时, 我国领土范围大, 各地区种植的农作物种类不同, 抗生素污染情况也不同, 针对我国不同地域的农作物中抗生素残留的筛查远远不够, 无法全面了解我国农作物的污染现状。另外, 国内外文献中涉及的农作物种类少, 抗生素种类不齐全, 并且我国没有制定农作物中兽药抗生素残留的国家限量标准, 无法对抗生素残留实施有效监控。因此, 有必要加强对农作物中抗生素残留检测的研究, 开发成熟的检测方法, 覆盖多种农作物和抗生素种类, 确保植物性食品安全和人类健康。

参考文献

- [1] Von NF, Brands M, Hinzen B, et al. Antibacterial natural products in medicinal chemistry-exodus or revival [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, (45): 5072-5129.

- [2] Demain A. Pharmaceutically active secondary metabolites of microorganisms [J]. *Appl Microbiol Biot*, 1999, 52(4): 455–463.
- [3] Grenni P, Ancona V, Caracciolo AB. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review [J]. *Microchem J*, 2018, 136: 25–39.
- [4] Cabello FC. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: A growing problem for human and animal health and for the environment [J]. *Environ Microbiol*, 2006, 8(7): 1137–1144.
- [5] Martinez JL. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157(11): 2893–2902.
- [6] 廖海金. 终结抗生素暴利方能遏制滥用[N]. *中国质量报*, 2015-7-10(004).
Liao HJ. Ending the profiteering of antibiotics can curb abuse [N]. *China Quality Daily*, 2015-7-10(004).
- [7] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment [J]. *Ecol Indic*, 2008, 8(1): 1–13.
- [8] Huang CH, Renew JE, Smeby KL, *et al*. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis [J]. *Water Res Update*, 2001, (120): 30–40.
- [9] Kumar K, Gupta SC, Chander Y, *et al*. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment [J]. *Adv Agron*, 2005, (87): 1–54.
- [10] Klaus K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417–434.
- [11] Guo XY, Hao LJ, Qiu PZ, *et al*. Pollution characteristics of 23 veterinary antibiotics in livestock manure and manure-amended soils in Jiangsu province, China [J]. *J Environ Sci Heal B*, 2016, 51(6): 383–392.
- [12] Fernando G. Hazard prioritization and risk characterization of antibiotics in an irrigated Costa Rican region used for intensive crop, livestock and aquaculture farming [J]. *J Environ Biol*, 2014, 35(1): 85–98.
- [13] 王敏, 唐景春. 土壤中的抗生素污染及其生态毒性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(增刊): 261–266.
Wang M, Tang JC. Research of antibiotics pollution in soil environments and its ecological toxicity [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2010, 29(Sup): 261–266.
- [14] 章明奎, 徐秋桐. 农田系统中兽用抗生素的污染及其行为研究进展[J]. *浙江农业学报*, 2013, 25(2): 416–424.
Zhang MK, Xu QT. Review on pollution and behavior of veterinary antibiotics in agricultural system [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2013, 25(2): 416–424.
- [15] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(1): 15–20.
Li ZJ, Yao ZP, Zhang J, *et al*. A review on fate and ecological toxicity of veterinary antibiotics in soil environments [J]. *Asian J Ecotox*, 2008, 3(1): 15–20.
- [16] 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 DQ. Sources, fate, ecological risks and mitigation strategies of antibiotics in the soil environment [J]. *Environ Chem*, 2014, 33(1): 19–29.
- [17] Tasho RP, Cho JY. Veterinary antibiotics in animal waste, its distribution in soil and uptake by plants: A review [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 563–564: 366–376.
- [18] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants [J]. *Chemosphere*, 2003, (52): 1233–1244.
- [19] Boxall ABA, Johnson P, Smith EJ, *et al*. Uptake of veterinary medicines from soils into plants [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 2288–2297.
- [20] Kumar K, Gupta SC, Baidoo SK, *et al*. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure [J]. *J Environ Qual*, 2005, 34: 2082–2085.
- [21] 郑惠东. 水环境中抗生素来源及对健康的影响[J]. *环境卫生学杂志*, 2018, 8(1): 73–77.
Zheng HD. The source of antibiotics in aquatic environment and its impact on human health [J]. *J Environ Hyg*, 2018, 8(1): 73–77.
- [22] 应光国. 中国抗生素使用与流域污染[C]. 中国化学会学术年会, 2016.
Ying GG. Antibiotic use and pollution in the river basins of China [C]. Annual Academic Conference of China Chemical Society, 2016.
- [23] Zhang QQ, Ying GG, Pan CG, *et al*. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6772–6782.
- [24] 中国河流抗生素污染地图发布[N]. *北京科技报*, 2015-6-29(044).
Map of antibiotic pollution in rivers of China [N]. *Beijing Sci-Tech Report*, 2015-6-29(044).
- [25] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1075–1083.
Zhang Q, Xin Q, Zhu JM, *et al*. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts [J]. *Environ Chem*, 2014, 33(7): 1075–1083.
- [26] Sarmah AK, Meyer MT, Boxall A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725–759.
- [27] 王建才, 朱荣生, 王怀中, 等. 畜禽粪便重金属污染现状及其生物钝化研究进展[J]. *山东农业科学*, 2018, 50(10): 156–161.
Wang JC, Zhu RS, Wang HZ, *et al*. Present status of heavy metal pollution from livestock manure and research progress of its biological passivation [J]. *Shandong Agric Sci*, 2018, 50(10): 156–161.
- [28] 王虹, 蒋卫杰, 余宏军, 等. 畜禽废弃物中的抗生素及其在蔬菜等农作物中的富集[J]. *中国蔬菜*, 2011, 1(12): 10–15.
Wang H, Jiang WP, Yu HJ, *et al*. Antibiotics in livestock wastes and its enrichment in vegetable crops [J]. *China Veget*, 2011, 1(12): 10–15.
- [29] 吴信, 万丹, 印遇龙. 畜禽养殖废弃物资源化利用与现代生态养殖模式[J]. *农学学报*, 2018, 8(1): 163–166.
Wu X, Wan D, Yin YL. Modern ecological breeding mode and resource utilization of livestock wastes [J]. *J Agric*, 2018, 8(1): 163–166.
- [30] 俞慎, 王敏, 洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态效应[J]. *生态学报*, 2011, 31(15): 4437–4446.
Yu S, Wang M, Hong YW. Antibiotics in environmental matrices and their effects on microbial ecosystems [J]. *Acta Ecol Sin*, 2011, 31(15): 4437–4446.
- [31] Mcmanus PS, Stockwell VO, Sundin GW, *et al*. Antibiotic use in plant agriculture [J]. *Annu Rev Phytopathol*, 2002, (40): 443–465.
- [32] 杨煜东, 陈东辉, 黄满红. 环境中抗生素的来源及其生态影响研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(1): 140–143.
Yang YD, Chen DH, Huang MH. The source of antibiotics in the environment and progress of its ecological impact research [J]. *Environ Sci Manag*, 2010, 35(1): 140–143.
- [33] Pan M, Wong CKC, Chu LM. Distribution of antibiotics in wastewater-

- irrigated soils and their accumulation in vegetable crops in the Pearl River Delta, southern China [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(46): 11062–11069.
- [34] Chen HR, Rairat T, Loh SH, *et al.* Assessment of veterinary drugs in plants using pharmacokinetic approaches: The absorption, distribution and elimination of tetracycline and sulfamethoxazole in ephemeral vegetables [J]. *PLoS One*, 2017, 12(8): e0183087.
- [35] 吴小莲, 向垒, 莫测辉, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱测定蔬菜中喹诺酮类抗生素[J]. *分析化学*, 2013, 41(6): 876–881.
- Wu XL, Xiang L, Mo CH, *et al.* Determination of quinolones in vegetables using ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(6): 876–881.
- [36] Hu XG, Zhou QX, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(9): 2992–2998.
- [37] 贺德春. 兽用四环素类抗生素在循环农业中的迁移累积及阻断技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2011.
- He DC. Transfer and cumulation of veterinary tetracycline antibiotics in cycle agriculture and technology of interdiction [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2011.
- [38] 包艳萍, 李彦文, 莫测辉, 等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中 6 种磺胺类抗生素[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 513–518.
- Bao YP, Li YW, Mo CH, *et al.* Determination of six sulfonamide antibiotics in vegetables by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Environ Chem*, 2010, 29(3): 513–518.
- [39] 姚圆, 莫测辉, 李彦文, 等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中四环素类抗生素[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 36–541.
- Yao Y, Mo CH, Li YW, *et al.* Determination of tetracyclines in vegetables using solid phase extraction and HPLC with fluorescence detection [J]. *Environ Chem*, 2010, 29(3): 536–541.
- [40] 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 等. 养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1562–1567.
- Jin CX, Si XW, Wang ZY, *et al.* Distribution and risk assessment of sulfonamides antibiotics in soil and vegetables from feedlot livestock [J]. *Environ Sci*, 2016, 37(4): 1562–1567.
- [41] 罗丹, 张玲玲, 闫正, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中 8 种磺胺类抗生素[J]. *化学分析计量*, 2017, 26(5): 50–54.
- Luo D, Zhang LL, Yan Z, *et al.* Determination of eight kinds of sulfonamide antibiotics in vegetable by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. *Chem Anal Meter*, 2017, 26(5): 50–54.
- [42] Anastassiades M, Lehotay SJ, Štajnbaher, *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]. *J AoAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [43] 陈小华, 汪群杰. 固相萃取技术与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- Chen XH, Wang QJ. Solid -phase extraction and its applications [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [44] Chung HS, Lee YJ, Rahman MM, *et al.* Uptake of the veterinary antibiotics chlortetracycline, enrofloxacin, and sulphathiazole from soil by radish [J]. *Sci Total Environ*, 2017, (605–606): 322–331.
- [45] 刘畅. 蔬菜中二十种磺胺类抗生素残留的 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测[J]. *黑龙江农业科学*, 2018, (6): 101–105.
- Liu C. Determination of sulfonamides in vegetables by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Heilongjiang Agric Sci*, 2018, (6): 101–105.
- [46] 胡凤杨, 贺利民, 沈祥广, 等. QuEChERS 前处理方法结合 LC-MS/MS 测定蔬菜中 26 种抗生素残留[C]. 中国畜牧兽医学会兽医药理毒理学会第十二次学术讨论会, 2013.
- Hu FY, He LM, Shen XG, *et al.* Determination of eight kinds of sulfonamide antibiotics in vegetable using QuEChERS method with LC-MS/MS [C]. The twelfth Academic Symposium of Veterinary Pharmacology and toxicology branch of Chinese Association of Animal Science and Veterinary Medicine, 2013.
- [47] 张艳, 李彦文, 莫测辉, 等. 高效液相色谱-荧光测定蔬菜中喹诺酮类抗生素[J]. *广东农业科学*, 2009, (6): 176–180.
- Zhang Y, Li YW, Mo CH, *et al.* Determination of quinolones antibiotics in vegetable using high performance liquid chromatography-fluorescence [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2009, (6): 176–180.
- [48] 李学德, 花日茂, 林森森, 等. HPLC 法测定蔬菜样品中 2 种磺胺类抗生素含量[C]. 全国环境化学大会, 2009.
- Li XD, Hua RM, Lin SS, *et al.* Determination of two sulfonamide antibiotics in vegetable by HPLC [C]. National Conference on Environmental Chemistry, 2009.
- [49] 陈莉, 贾春虹, 张乙涵, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定生菜中四环素类抗生素及其代谢产物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1247–1253.
- Chen L, Jia CH, Zhang YH, *et al.* Determination of tetracyclines and their metabolites in lettuce by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 1247–1253.
- [50] Dong HK, Gupta S, Rosen C, *et al.* Antibiotic uptake by vegetable crops from manure-applied soils [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(42): 9992–10001.

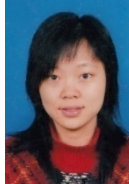
(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



齐鹤鸣, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: qhmmaggie@163.com



崔凤云, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: cuify@bjciq.gov.cn