

HPLC-三重四级杆质谱法测定医疗废水中抗生素残留

张文斌, 郑璇, 张秀, 赵晶*, 王俭
(重庆市生态环境监测中心, 重庆 401147)

摘要: 采用固相萃取/高效液相色谱-三重四级杆质谱法同时测定医疗废水中的20种超痕量抗生素残留, 通过优化试验条件, 使方法在1.00 μg/L ~ 100 μg/L范围内线性良好, 方法检出限为0.24 ng/L ~ 1.22 ng/L。空白水样和实际水样3个质量浓度水平的加标回收率分别为80.2% ~ 108%和75.8% ~ 114%, 6次测定结果的RSD分别为2.4% ~ 8.4%和1.7% ~ 8.1%。将该方法用于测定重庆市2家三甲医院医疗废水中的超痕量抗生素残留, 结果有11种抗生素检出, 其余均为未检出。

关键词: 抗生素; 固相萃取; 高效液相色谱-串联质谱法; 医疗废水

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2024)03-0055-04

Determination of Antibiotic Residues in Medical Wastewater by HPLC-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHANG Wenbin, ZHENG Xuan, ZHANG Xiu, ZHAO Jing*, WANG Jian
(Chongqing Ecological Environment Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

Abstract: 20 kinds of ultra-trace antibiotic residues in medical wastewater were determined by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. By optimizing the experimental conditions, the method had good linearity in the range of 1.00 μg/L ~ 100 μg/L. The method detection limits were from 0.24 ng/L to 1.22 ng/L. The recoveries of spiked blank and actual samples with three mass concentration levels were 80.2% ~ 108% and 75.8% ~ 114%, respectively, and the RSDs of six measurements were 2.4% ~ 8.4% and 1.7% ~ 8.1%, respectively. This method was used to determine ultra-trace antibiotic residues in the medical wastewater from two Three-A hospitals in Chongqing, the results showed that 11 antibiotics were detected and the rest were not detected.

Key words: Antibiotics; Solid phase extraction; High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Medical wastewater

抗生素被广泛应用于医疗卫生、畜禽养殖等领域,近年来在人类及兽用药、农牧渔养殖废水或医疗废水中被频繁检出^[1]。国外有研究发现医疗废水中多类抗生素多个单体共存^[2],且不同医疗废水中抗生素的浓度差异较大,我国对医疗废水中抗生素残留的研究相对较少。抗生素的检测方法主要有生物酶免疫法^[3]、高效液相色谱法^[4]、液相色谱与质谱的联用技术^[5]等。其中,生物酶免疫法由于条件要求苛刻、特异性低,准确定量较难^[6]。液相色谱法虽然能对待测物准确性,在分析痕量物质时具有一定优势,但难以克服基质干扰,对多

组物质的同时测定表现出一定局限性^[7],高效液相色谱与质谱的联用能实现复杂水环境中多组物质的准确检测^[8-10]。今选择过往研究中检出率和检出浓度较高的20种抗生素作为目标物,通过优化固相萃取前处理条件、仪器参数等,建立医

收稿日期: 2023-05-23; 修订日期: 2024-03-12

基金项目: 重庆市地方标准制修订基金资助项目 (cstc2021jxjl20021)

作者简介: 张文斌(1988—),男,甘肃庆阳人,工程师,硕士,从事新型污染物监测分析、水污染治理相关工作。

* 通信作者: 赵晶 E-mail: 419646459@qq.com

疗废水中20种超痕量抗生素的固相萃取/高效液相色谱-串联质谱同时测定的方法,以期准确掌握水环境中抗生素残留,研究其污染规律,为管理决策提供数据支撑。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

TSQ Quantum Accessmax 型高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪, Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm 和 150 mm × 4.6 mm, 3.5 μm), 美国 Thermo Fisher 公司; Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL/150 mg), 德国默克 Supelco 公司; 0.22 μm 针式微孔滤膜, 美国 Millipore 公司。

20种目标抗生素标准物质及内标物(纯度>99.0%), 德国 Dr Ehrenstorfer 公司。甲醇、甲酸和乙腈(色谱纯), EDTA-2Na、氨水(分析纯)等, 阿拉丁化学试剂有限公司(上海)。标准物质用甲醇配制成1000 mg/L 的标准储备溶液, 用铝箔包裹后, 置于冰箱中-20℃下避光冷藏保存, 保存时限为2个月。

1.2 样品采集与处理

参照标准^[11]和相关文献^[12]对重庆市医疗废水6个点位进行连续采样。采集样品于1L棕色玻璃瓶中并注满, 0℃~4℃下避光冷藏保存。水样经0.45 μm 针式滤膜过滤后, 加入10 mL 1 g/L 的 EDTA-2Na 溶液, 分别用1 mol/L 甲酸和1 mol/L 氨水溶液调节水样 pH 值为4.0~6.0, 加入5 μL

10.0 mg/L 的内标使用液。依次用10 mL 甲醇和超纯水活化固相萃取柱, 活化后水样以3.0 mL/min~4.0 mL/min 的流量过萃取小柱进行富集。用10 mL 超纯水反洗萃取柱, 真空干燥15 min 以去除柱体残留的水分。用10 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液于试管中, 经温和氮吹浓缩至干, 用甲醇水溶液定容至1.0 mL, 经0.22 μm 滤膜过滤后转入进样瓶中待上机分析。

1.3 仪器条件

采用C₁₈ 色谱柱, 梯度洗脱的流动相A为体积分数为0.05%的甲酸溶液, 流动相B为甲醇溶液, 洗脱程序: 1 min~1.5 min, φ(B)为10%; 1.5 min~2.0 min, φ(B)为10%→30%; 2.0 min~4.5 min, φ(B)为30%→90%; 4.5 min~8.0 min, φ(B)为90%; 8.0 min~8.5 min, φ(B)为90%→10%; 8.5 min~10.0 min, φ(B)为10%。进样体积为10 μL, 流量为200 μL/min, 柱温为40℃。质谱条件采用电喷雾正离子源(ESI), MRM 多反应监测模式分析。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

配制10.0 μg/L 和100 μg/L 的抗生素混合标准溶液, 加入10 μL 10.0 g/L 的内标使用液, 贮存在棕色进样小瓶中, 进行条件优化试验。质谱参数见表1, 总离子流见图1。

表1 质谱参数与方法效能验证结果

Table 1 Mass spectrum parameters and method effectiveness verification results

种类	化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子(定量 离子) <i>m/z</i>	碰撞能量 <i>Q/eV</i>	回归方程	检出限 ρ /(ng · L ⁻¹)
磺胺类	磺胺吡啶 (SPD)	250	184(156)	15(16)	$Y = 3.18 \times 10^{-5} + 0.010X$	0.69
	磺胺噻唑 (ST)	256	108(156)	27(16)	$Y = 2.75 \times 10^{-3} + 0.009X$	0.80
	磺胺甲基嘧啶 (SM1)	265	108(156)	24(16)	$Y = 4.15 \times 10^{-3} + 0.016X$	1.11
	磺胺对甲氧嘧啶 (SMT)	281	108(156)	24(16)	$Y = -3.72 \times 10^{-2} + 0.095X$	0.64
	磺胺甲噻恶唑 (SMTZ)	271	108(156)	23(15)	$Y = 1.24 \times 10^{-2} + 0.008X$	0.97
	磺胺二甲嘧啶 (SM2)	279	124(186)	22(16)	$Y = 1.32 \times 10^{-3} + 0.007X$	1.02
	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆ (SM2- ¹³ C ₆)	285	124(186)	19(17)	$Y = 3.54 \times 10^{-4} + 0.016X$	1.22
	磺胺甲氧吡嗪 (STD)	281	108(156)	25(16)	$Y = 1.06 \times 10^{-2} + 0.013X$	1.14
	磺胺氯吡嗪 (SCP)	285	108(156)	23(15)	$Y = -1.27 \times 10^{-2} + 0.017X$	0.87
	磺胺甲噻唑 (SMZ)	254	108(156)	25(15)	$Y = -3.54 \times 10^{-3} + 0.017X$	1.02
	磺胺-6-(间)甲氧嘧啶 (SMM)	281	108(156)	24(15)	$Y = -2.81 \times 10^{-3} + 0.019X$	0.69
	甲氧苄嘧啶 (TMP)	291	261(230)	24(22)	$Y = -1.82 \times 10^{-3} + 0.008X$	0.38

续表

种类	化合物	母离子 m/z	子离子(定量 离子) m/z	碰撞能量 Q/eV	回归方程	检出限 ρ $/(ng \cdot L^{-1})$
大环内酯类	林可霉素(LCM)	407	126(359)	27(18)	$Y = -3.13 \times 10^{-3} + 0.012X$	0.27
	螺旋霉素(SPM)	438	145(174)	15(20)	$Y = -5.83 \times 10^{-3} + 0.018X$	0.73
	克林霉素(CLIN)	425	126(377)	28(18)	$Y = -1.83 \times 10^{-3} + 0.002X$	1.21
	红霉素- $^{13}CD_3$ (ERY- $^{13}CD_3$)	738	580(162)	20(31)	$Y = -1.42 \times 10^{-3} + 0.013X$	0.87
四环素类	四环素- D_6 (TC- D_6)	451	433(416)	6(21)	$Y = -3.81 \times 10^{-3} + 0.002X$	0.71
	四环素(TC)	445	428(410)	19(16)	$Y = -2.23 \times 10^{-3} + 0.011X$	0.53
	土霉素(OTC)	461	443(426)	6(18)	$Y = -1.67 \times 10^{-3} + 0.006X$	0.24
喹诺酮类	依诺沙星(ENX)	321	303(232)	21(33)	$Y = -2.83 \times 10^{-3} + 0.021X$	0.84
	麻保沙星(MFX)	363	72(345)	22(18)	$Y = -1.03 \times 10^{-3} + 0.007X$	1.09
	诺氟沙星- D_5 (NOR- D_5)	325	281(231)	16(38)	$Y = -4.83 \times 10^{-3} + 0.019X$	0.61
	诺氟沙星(NOR)	320	282(231)	28(37)	$Y = -1.22 \times 10^{-3} + 0.014X$	0.78
	氧氟沙星(OFX)	362	261(318)	26(17)	$Y = -3.13 \times 10^{-3} + 0.015X$	0.75

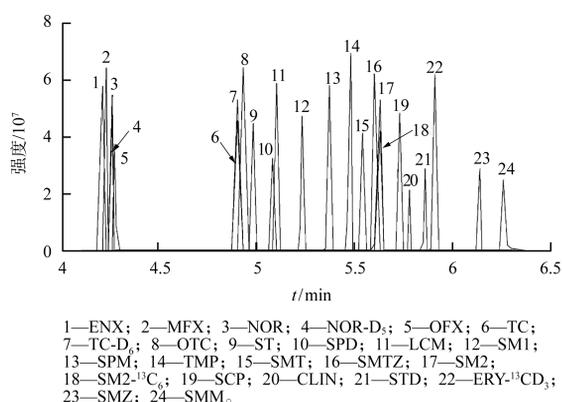


图 1 混合标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion current of mixed standard solution

2.2 色谱柱和柱温的选择

分别考察 100 mm × 2.1 mm 和 150 mm × 4.6 mm 的 C_{18} 色谱柱,以及不同柱温(30 ℃、40 ℃和 50 ℃)对目标物分离效果的影响。结果表明,虽然两种色谱柱的填料相同,均能在一定程度上实现对目标物的有效分离,但 100 mm 的色谱柱长度较短,能有效缩短样品分析时间,当柱温为 40 ℃时,目标物可达到最大程度的分离,峰形和组分的分离效果均最好。故选择 100 mm × 2.1 mm 的 C_{18} 色谱柱,适宜柱温为 40 ℃。

2.3 固相萃取条件的优化

HLB 柱和 C_{18} 柱填料及作用机理差异较大,试验发现 SMT 和 SMM 在 C_{18} 小柱上的保留较弱,萃取效率低于 30.5%,HLB 柱对 4 类抗生素的萃取效率均高于 C_{18} 小柱,萃取效率为 65.0% ~ 110%,故选择 HLB 柱作为固相萃取柱。分别考察当水样

pH 值为 4.0、6.0、8.0 和 10.0 时对目标物回收率的影响,结果表明:20 种抗生素在水样 pH 值为 6.0 时,加标回收率较优,为 81.5% ~ 106%;在水样 pH 值为 4.0 时,NOR 和 SMTZ 加标回收率较差,为 65.3% ~ 74.8%;在碱性条件下,除 SMM 加标回收率相对较好外,其余 19 种抗生素加标回收率均较差,为 38.4% ~ 142%。这可能是由于在酸性条件下,抗生素的解离速度较慢,更有利于抗生素的富集提取^[12-13],故确定水样 pH 值为 6.0。

分别考察不同上样流量(2.0 mL/min、5.0 mL/min 和 10 mL/min)对目标物加标回收率的影响,发现低流量(≤ 2.0 mL/min)下抗生素平均回收率超过 64.7%。当上样流量为 5.0 mL/min 时,抗生素平均加标回收率表现最优,为 80.5% ~ 108%。当上样流量超过 10 mL/min 时,抗生素加标回收率出现较大波动,可能是由于上样速度过大导致固相萃取柱过载,从而影响回收率^[14]。考虑到上样流量小会延长分析时间,最终确定上样流量为 5.0 mL/min。

分别考察淋洗液 pH 值为 7.0 和 2.0 时的去离子水洗脱效果,结果表明:当 pH 值为 7.0 时去离子水洗脱效果更显著,目标物回收率为 80.5% ~ 114%;当 pH 值为 2.0 时去离子水作为淋洗液,回收率波动差异明显,TMP 回收率超过 152%,而 SMTZ 的回收率仅有 30.8%。这可能是由于 pH 值为 7.0 的去离子水和抗生素溶液的 pH 值相近,更易洗脱提取,不会出现 pH 值差距较大影响质谱响应的情况^[15-16]。

分别考察 0.22 μm 尼龙 66、0.22 μm 聚丙烯和

0.22 μm 聚醚砜滤膜对 10 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样的回收率。结果表明,使用聚丙烯滤膜的样品回收率最好,为 81.7% ~ 106%,聚醚砜滤膜次之,尼龙 66 微孔滤膜的回收率最差,为 58.4% ~ 135%。与聚醚砜和尼龙 66 相比,聚丙烯滤膜具有较强疏水性,在医药卫生、石油化工等领域被广泛应用^[17]。故选用 0.22 μm 聚丙烯的针式过滤器处理样品。

2.4 方法效能验证

采用内标法进行定量,磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类和四环素类抗生素分别选用磺胺二甲嘧啶- $^{13}\text{C}_6$ 、诺氟沙星-D₅、红霉素- $^{13}\text{CD}_3$ 和四环素-D₆ 为内标物定量,内标物为 10.0 ng/L 。配制 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列,在 1.3 条件下测定,并绘制标准曲线。结果表明,20 种抗生素的回归方程线性良好,相关系数 $R^2 \geq 0.998$ 。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020),配制 7 个检出限 2 ~ 5 倍的空白加标样品,按照 1.2 所述前处理,在 1.3 条件下测定,计算测定结果的标准偏差 S ,按照 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ 计算,得到方法检出限为 0.24 ng/L ~ 1.22 ng/L ,远低于报道中的 0.840 ng/L ~ 1.22 ng/L ^[18] 和 1.00 ng/L ~ 3.00 ng/L ^[19],可以满足超痕量检测的要求。以 4 倍的方法检出限确定测定下限,为 0.96 ng/L ~ 4.88 ng/L 。方法效能验证结果见表 1。

2.5 加标回收试验

所有分析数据的获得均严格执行 QA/QC 程序,通过方法空白和空白加标来控制整个试验过程的准确性与可靠性。在样品分析中,预先设定内标异常响应值范围,对内标响应值异常的样品重新分析,或使用制备校正标样的基质对受影响的样品进行序列稀释后再分析。每 5 个样品设置 1 个平行样,每次分析至少做 1 个实验室空白和 1 个空白加标样。取与待测水样相同体积的超纯水,在超纯水和医疗废水中分别添加不同质量浓度水平(5 ng/L 、10 ng/L 和 20 ng/L) 的抗生素混合标准溶液,做加标回收试验,平行试验 6 次。结果表明,超纯水和医疗废水中上述 20 种抗生素的加标回收率分别为 80.2% ~ 108% 和 75.8% ~ 114%,RSD 为 2.4% ~ 8.4% 和 1.7% ~ 8.1%。

2.6 实际样品测定

按照 1.2 所述操作,在 1.3 条件下,测定重庆

主城区三甲医院 A 和 B 废水中的抗生素残留。结果表明,医院 A 的医疗废水中有 11 种被检出,检出率为 47.8%,测定值为未检出 ~ 528 ng/L ,主要抗生素残留 SMTZ、SMM、TC 和 SMZ 的测定值分别为 528 ng/L 、515 ng/L 、414 ng/L 和 388 ng/L ;医院 B 的医疗废水中有 9 种被检出,检出率为 53.2%,测定值为未检出 ~ 237 ng/L ,主要抗生素残留 OFX、SMM、SMT 和 TC 的测定值分别为 237 ng/L 、187 ng/L 、183 ng/L 和 168 ng/L 。由此可见,上述两家医疗废水主要受磺胺类、四环素类和喹诺酮类抗生素的污染威胁。

3 结语

建立了医疗废水中 20 种抗生素同时测定的固相萃取/高效液相色谱-质谱联用法,该方法检出限低,灵敏度高,在医疗废水抗生素的实际检测中具有一定应用前景,可为进一步了解医疗废水中抗生素残留水平和污染状况提供支撑。

[参考文献]

- [1] 贺南南,管永祥,梁永红,等. 固相萃取-高效液相色谱同时测定沼液中 3 种四环素类和 6 种磺胺类抗生素[J]. 分析科学学报,2017,33(3):373-377.
- [2] NAGES R R. Determination of antibiotics in aquatic environment by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,2008,11(4):151-164.
- [3] FAN G Y, YANG R S, JIANG J Q, et al. Development of a class-specific polyclonal antibody-based indirect competitive ELISA for detecting fluoroquinolone residues in milk[J]. Journal of Zhejiang University Science B,2012,13(7):545-554.
- [4] DAI X H, XUE Y G, LIU H J, et al. Development of determination method of fluoroquinolone antibiotics in sludge based on solid phase extraction and HPLC-fluorescence detection analysis[J]. Environmental Science,2016,37(4):1553-1561.
- [5] 赵超群,梁晶晶,李志梅,等. 在线富集-超高效液相色谱-线性离子阱串联质谱法测定饮用水中 38 种抗生素残留[J]. 分析试验室,2023,42(8):1066-1067.
- [6] FAN Y M, ZENG G L, MA X G, et al. Multi-templates surface molecularly imprinted polymer for rapid separation and analysis of quinolones in water[J]. Environmental Science and Pollution Research,2020,27(7):7177-7187.
- [7] CHEN X P, DENG X J. Determination of 13 antibiotics in water by solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Physical and Chemical Testing-Chemical Division,2017,53(5):542-546.

(下转第 72 页)

- farmland[J]. *Environmental Geology*, 2009, 58(3):625-634.
- [4] 张明睿, 郑俊, 徐力刚, 等. 城市小流域面源污染输出特征及污染负荷分类核算研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2021, 33(4):25-29.
- [5] VILLENEUVE S A, BARBOUR S L, HENDRY M J, et al. Estimates of water and solute release from a coal waste rock dump in the Elk Valley, British Columbia, Canada[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 601/602:543-555.
- [6] XU D J, SHI L Q, QU X Y, et al. Leaching behavior of heavy metals from the coal gangue under the impact of site ordovician limestone karst water from closed Shandong coal mines, North China[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10):10016-10028.
- [7] SUN Y Q, XIAO K, WANG X D, et al. Evaluating the distribution and potential ecological risks of heavy metal in coal gangue[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 28(15):18604-18615.
- [8] 白铁兵, 翟恩发, 程爱民, 等. 唐家会矿区煤矸石中重金属淋滤释放特征研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(21):23-24.
- [9] 周新华, 舒悦, 周亮亮, 等. pH值对碱性煤矸石碱度和重金属释放规律影响研究[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(5):2752-2758.
- [10] 邓为难, 伍昌维. 煤矸石模拟浸泡和淋溶实验污染物释放特点的研究[J]. *煤炭技术*, 2013, 32(5):142-144.
- [11] 刘伟, 蔡香丽, 杨智勇. 煤矸石中重金属动态淋滤溶出特征研究[J]. *北方环境*, 2011, 23(11):158-160.
- [12] 安茂国. 兖州煤田煤矸石中敏感性元素动态淋滤特征及环境效应评价[J]. *山东国土资源*, 2019, 35(7):51-57.
- [13] 康得军, 张芳, 吕荪荪, 等. 浸泡淋滤作用下煤矸石重金属元素的释放规律及特征研究[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(1):54-62.
- [14] 白向玉, 贾红霞. 煤矸石中重金属在淋滤过程中的释放规律[J]. *环境科技*, 2009, 22(Z2):5-7.
- [15] 周辰昕, 李小倩, 周建伟. 广西合山煤矸石重金属的淋溶实验及环境效应[J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(3):135-141.
- [16] 曹云全, 张双圣, 刘汉湖, 等. 煤矸石中重金属动态淋滤和静态浸泡溶出特征研究[J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2010, 27(1):76-80.
- [17] 张敬凯, 王春红, 姚文博, 等. 煤矸石在动态淋溶条件下重金属的溶出特性[J]. *煤炭技术*, 2018, 37(12):323-325.
- [18] 杜雪虹, 刘芳池, 李向东. 煤矸石淋溶液重金属释放规律与生物毒性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(10):259-268.
- [19] LI C, ZHENG L G, JIANG C L, et al. Characteristics of leaching of heavy metals from low-sulfur coal gangue under different condition[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(4):780-789.
- [20] SRACEK O, CHOQUETTE M, GELINAS P, et al. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada[J]. *J Contam Hydrol*, 2014, 69:45-71.
- [21] 刘晋. 煤矸石淋溶试验条件下对测定结果的影响[J]. *煤质技术*, 2011(4):22-23.
- [22] 王文军, 李宁, 张璟, 等. 煤和煤矸石中金属析出的淋溶试验研究[J]. *公共卫生*, 2013, 36(5):350-352.
- [23] 张晓, 李芳, 赵庆令, 等. 煤矸石中典型重金属浸出特征及潜在生态风险[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1):235-245.
- [24] 付天岭, 吴永贵, 姚伦芳, 等. 水溶性有机质原位覆盖对含硫煤矸石的污染控制[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(9):42-47.

(上接第58页)

- [8] 顾海东, 尹燕敏, 秦宏兵, 等. 超高效液相色谱三重四级杆质谱联用法测定水中喹诺酮类抗生素[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(3):34-37.
- [9] 郭文建, 张慧, 朱晨, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定废水中12种抗生素的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2022, 58(4):387-394.
- [10] 张秀蓝, 张焯, 董亮, 等. 固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医疗废水中21种抗生素药物残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(4):453-458.
- [11] 生态环境部. 污水监测技术规范: HJ 91.1—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [12] WANG Y, NIE M X, JIA F. Simultaneous determination of 4 antibiotics in children's cosmetics by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(12):1746-1750.
- [13] HU Y, ZHU Q Q, HU L G, et al. Simultaneous determination of 30 antibiotics in soil by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chromatography*, 2021, 39(8):878-888.
- [14] 仲伶俐, 郑苹果, 赵珊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定沼液中的林可霉素和大环内酯类抗生素[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(1):57-62.
- [15] LU J, CHEN L, FU S L, et al. Determination of 19 personal care products in environmental water samples by high performance liquid chromatography mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8):1930-1940.
- [16] SHI A. Determination of 23 antibiotics and 3 β -agonists in livestock drinking water by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extract[J]. *Journal of Chromatography B*, 2016, 34(2):176-183.
- [17] 陈秋兰. LC-MS/MS法测定沉积物中磺胺类和四环素类抗生素[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(3):49-52.
- [18] JULIA R, SCHUBERT S, ROBERT G, et al. Simultaneous determination of most prescribed antibiotics in multiple urban wastewater by SPE-LC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2014, 32:162-170.
- [19] 朱婷婷, 段标标, 宋战锋. 深圳铁岗水库水体中抗生素污染特征分析及生态风险评估[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(7):1175-1180.