

便携式土壤土霉素提取-检测装置设计与试验

张航^{1,2} 高信^{1,2} 刘倩^{1,2} 由天艳^{1,2}

(1. 江苏大学农业工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学现代农业装备与技术教育部重点实验室, 镇江 212013)

摘要: 土壤中土霉素 (Oxytetracycline, OTC) 高性能的现场分析方法对于保护生态环境安全和维护人类健康具有重要意义。针对土壤中痕量 OTC 的现场检测难题, 设计功能集成的便携式提取-检测装置, 用于土壤中 OTC 的现场提取与精准分析。首先, 基于集成电路技术与 3D 建模, 研制具有称量、搅拌与离心功能的便携式装置, 并通过与实验室用提取装置的性能对比, 验证装置的提取精度; 分别以 LED 和便携式电化学工作站为光电化学检测的光源驱动和信号采集装置, 研制便携式检测装置; 进行土壤中 OTC 的现场分析试验。结果表明, 研制的便携式装置对土壤 OTC 的提取精度较高, 检测的线性范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L, 检出限为 5.33×10^{-9} mol/L; 在现场分析试验中, 对土壤中 OTC 检测的加标回收率为 92% ~ 97%, 相对标准偏差为 1.8% ~ 5.2%, 且准确度得到了国标法的验证。

关键词: 土壤土霉素; 便携式装置; 提取; 现场检测; 光电化学传感器

中图分类号: S24

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2024)04-0032-08

OSID:



Design and Experiment on Portable Device for Extraction and Detection of Oxytetracycline in Soil

ZHANG Hang^{1,2} GAO Xin^{1,2} LIU Qian^{1,2} YOU Tianyan^{1,2}

(1. School of Agricultural Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment and Technology, Ministry of Education, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Developing portable devices for extraction and detection of oxytetracycline (OTC) in soil, and developing accurate methods for on-site analysis of OTC in soil is of great importance to ensure the safety of agricultural environment and human health. The existing devices for OTC extraction require additional devices to meet the needs for on-site extraction, and the low sensitivity of the on-site detection method limits its application in accurate detection of trace OTC in soil. Integration circuits provide ideas of hardware integration design for soil OTC extraction - detection devices because of the advantages of simple circuitry, low failure rate, low power consumption, and high reliability; the photoelectrochemical (PEC) aptasensor is expected to achieve accurate detection of OTC for its high sensitivity, good selectivity, and easy portability. A portable device was developed for extraction and PEC detection of OTC in soil by designing an integrated hardware circuit. Firstly, a portable device for extraction of OTC in soil was designed and developed with STM32F103ZET6 as the control core. The extraction of OTC from soil was accomplished using the developed portable device and laboratory device, respectively, and the extraction precision was verified by using ultra-high performance liquid chromatography - mass spectrometry (UPLC - MS/MS). Subsequently, a portable PEC detection device was prepared by using integrated Bi_2S_3 - C_3N_4 based screen-printed electrodes, low-power LEDs, and a miniaturized electrochemical workstation. The design of hardware circuit and light source darkroom had the function of controlling the timing switching of the LEDs during PEC detection and avoiding the interference of the external light source on the output PEC signal. Lastly, the portable extraction-PEC detection device was used for on-site analysis of OTC in

收稿日期: 2023-12-06 修回日期: 2024-01-15

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程(三期)项目(PAPD-2018-87)、中国博士后科学基金项目(2022M713499)和江苏大学高级人才科研启动基金项目(JDG19026)

作者简介: 张航(1997—),男,硕士生,主要从事农业信息感知技术研究,E-mail: a970978343@163.com

通信作者: 刘倩(1983—),女,副教授,博士,主要从事农业先进传感技术研究,E-mail: liuqian@ujs.edu.cn

soil. Results showed that the extraction precision of the developed portable device was accordance with that of the laboratory device; and the portable PEC detection device had a linear range of $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L and a detection limit of 5.33×10^{-9} mol/L was obtained for OTC detection; and the results of the on-site analytical method for OTC were basically agree with the results of the UPLC – MS/MS method. This work would realize the on-site analysis of OTC in soil and provide technological support for soil treatment.

Key words: oxytetracycline in soil; portable device; extraction; on-site detection; photoelectrochemical sensor

0 引言

土霉素 (Oxytetracycline, OTC) 因具有广谱抗病原微生物作用,被广泛用于农业、畜牧业和养殖业^[1],而使用后的 OTC 被母体吸收后,大多数通过动物粪便和尿液排出体外,并通过各种途径进入环境^[2-4]。进入环境的 OTC 容易在土壤中吸附累积,破坏土壤环境的微生物群落,产生抗性基因,存在不可忽视的生态环境风险^[5-6];另一方面,吸附于土壤中的 OTC 会被蔬菜作物吸收,威胁农产品安全^[7-8]。因此,实现土壤中 OTC 的精准检测,对于我国土壤抗生素污染状况监测及早期预警具有重要意义。

土壤中 OTC 的高效提取是精准检测的前提。现有的土壤 OTC 提取装置分为实验室用装置和便携式装置 2 类,其中,实验室用提取装置主要包括体积相对较大的振荡器、超声仪、离心机等仪器,无法满足现场提取需求;商业化的便携提取装置,可以实现土壤 OTC 的便携式提取,但是功能单一,需要附加具有其他功能的装置,才能满足现场提取的要求。因此,亟待研制一种功能集成的便携式提取装置,用于土壤 OTC 的现场提取。集成电路技术具有故障率低、功耗小、性价比高、可靠性强等优点^[9],为功能集成的土壤 OTC 提取装置的硬件一体化设计提供了思路。

光电化学 (Photoelectrochemistry, PEC) 技术具有检测精度高、易于小型化等优势,在土壤 OTC 的现场检测中具有巨大的应用前景。然而,实验室用 PEC 检测装置为体积相对较大的氙灯光源和电化学工作站。为了满足 PEC 检测的现场分析需求,研究者开发了便携式 PEC 检测装置。例如,SHA 等^[10]以微型电化学工作站为信号传输装置,实现了尼古丁的现场分析;LI 等^[11]以发光二极管 (Light emitting diode, LED) 为激发光源,电化学工作站为信号输出装置,构建了 LED 驱动的 PEC 检测平台。上述研究表明,低功率 LED 和微型电化学工作站为便携式 PEC 检测装置的研制提供了设备和技术支持。

本文以 STM32F103ZET6 单片机为控制芯片,基

于电子电路技术,研制现场提取-精准检测土壤 OTC 的便携式装置。提取装置集成电机驱动单元、显示单元、称量单元、电源单元等,完成硬件一体化设计;进一步利用集成电路,设计 LED 控制系统及光源暗室,并与商业化的 U 盘型便携式电化学工作站结合,组建可用于土壤中 OTC 检测的便携式 PEC 检测装置。最后,进行土壤 OTC 现场分析试验,以验证装置在实际应用中的可行性。

1 装置设计

1.1 整体设计规划

便携式装置由提取和检测 2 部分组成,装置的总体设计如图 1 所示。首先,设计并研制便携式提取装置,实现土壤 OTC 的现场提取,具体如下:以 STM32 芯片为主控芯片设计电子电路,驱动无刷直流电机模块 (SNR8440M),PWM 原理控制无刷直流电机启停,以 HX711 芯片称取土壤,将土壤与 OTC 萃取液按照 1:30 (质量比) 混合后,通过电机和设计的搅拌叶、离心转子,使土壤混悬液搅拌均匀并离心,通过获取离心后的上清液得到土壤提取液,实现土壤 OTC 的现场提取。然后,基于 LED 光源、商业化便携式电化学工作站、基于电子电路设计的 LED 控制电路和 3D 打印获得的光源暗室,构建便携式 PEC 检测装置。

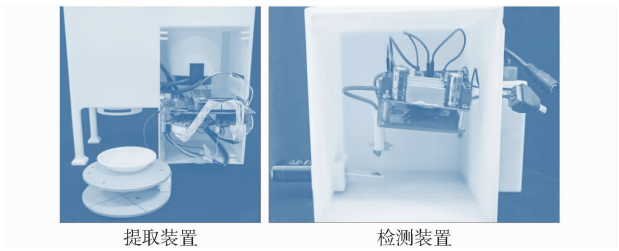


图 1 装置总体设计

Fig. 1 Overall design of device

1.2 提取装置硬件设计

设计的土壤 OTC 提取装置要求具有便于携带、提取效率高、续航时间长及显示界面清晰等特点。基于以上要求,该装置需具备的技术指标如下:提取时间小于等于 20 min,可同时搅拌和离心,称量精度达 mg 级,可检测环境的温湿度信息,一次充电可连

续工作时间大于等于 120 min,装置操作方便快捷以及可清晰显示各项信息,土壤 OTC 提取精度大于等于 90%。装置控制系统组成如图 2 所示。

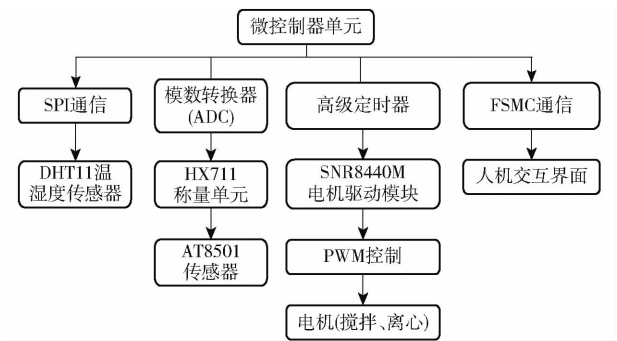


图 2 提取装置控制系统构成图

Fig.2 Control system of extraction device

微控制器单元通过 SPI 方式实现与 DHT11 温湿度传感器通信;通过模数转换器 ADC 获取 HX711 称量单元中的土块信息;通过高级定时器控制 SNR8440M 电机驱动模块,并进一步利用 PWM 控制原理实现两个电机的启停控制,以完成搅拌、离心过程;最后通过控制器中的 FSMC 接口实现提取装置控制过程中的人机交互。

提取装置的工作流程如图 3 所示,取 1~300 g 的土壤样品放在 AT8501 传感器上,传感器产生模拟量至 HX711 芯片,控制芯片通过数模转换器接收土壤的质量信息;将土壤加入烧杯,并按照土壤与萃取液质量比为 1:30 与 OTC 萃取液混合,将混合液搅拌至无明显颗粒物后离心,获得的上清液即为土

壤提取液。该过程中的电机通过 MCU 单元的脉冲宽度调制 (Pulse width modulation, PWM) 接口控制调速,将 PWM 信号传入 SNR8440M 驱动单元中,进而控制双 BLDC 电机启停;DHT11 温湿度传感器将环境中的温湿度信息通过 SPI 接口传入微控制器单元,通过 TFT-LCD 显示单元反馈,完成土壤 OTC 的便携式提取。

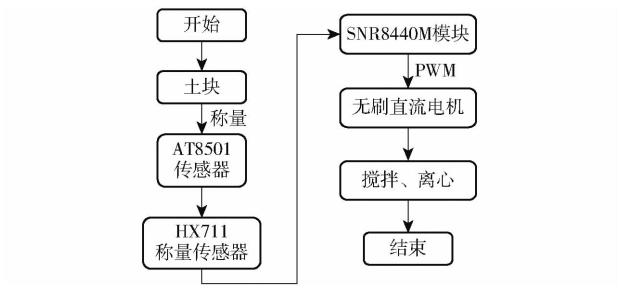


图 3 提取装置工作流程图

Fig.3 Working flowchart of extraction device

1.2.1 显示电路

显示单元使用 ALIENTEK 公司的 2.8 吋 TFT-LCD 模块。该单元支持 65 K 色显示,分辨率为 320 像素×240 像素,接口为 16 位的 80 并口,显示驱动芯片为 ILI9341 控制器。ILI9341 液晶控制器采用 RGB565 格式存储颜色数据,且自身带有 172 800 B 的显存,所以,TFT-LCD 上颜色的读取和写入均通过 16 根数据线对显存进行读写操作,板载背光电路电压支持 3.3 V,同时支持多点触控。TFT-LCD 显示电路硬件连接如图 4 所示。

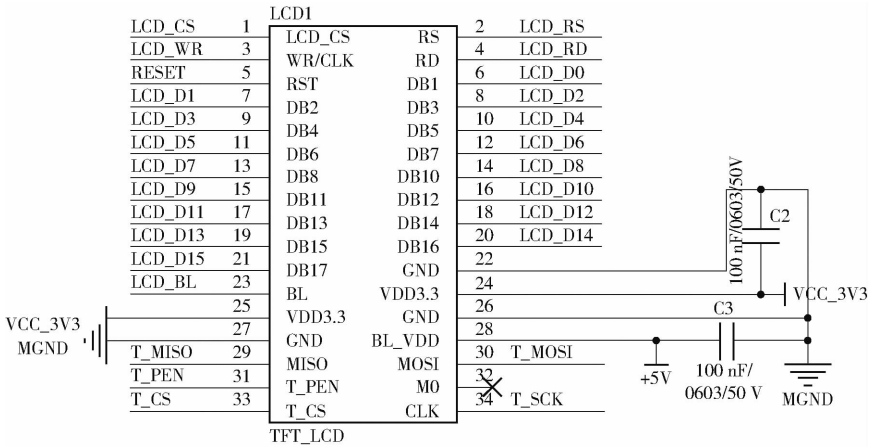


图 4 TFT-LCD 显示电路硬件连接图

Fig.4 Peripheral interface circuit of TFT-LCD

1.2.2 称量电路

称量原理是利用电阻应变片式称量传感器测量压力信号,当被称样品放置在秤台时,应变片发生形变,传感器随之产生力-电效应,将样品的质量转换成与被称样品质量呈一定函数关系的模拟电信号。该信号经电路放大、滤波后再由模数转

换器转换为数字信号送入 MCU 处理,将数字信号转换为质量值。运算结果送到内存,需要显示时,MCU 发出命令,从内存读出送到 TFT-LCD 显示器中显示^[12]。在整个系统中,A/D 转换部分的性能至关重要。HX711 是为高精度电子秤设计的 24 位 A/D 转换芯片,相较于其他同类芯片,该芯片

不仅能降低整机成本,还能提升电子秤性能^[13-14]。其外围电路如图 5 所示,MCU 的 PC4 引

脚与 DOUT 引脚相连,MCU 的 PC5 引脚与 SCK 引脚相连。

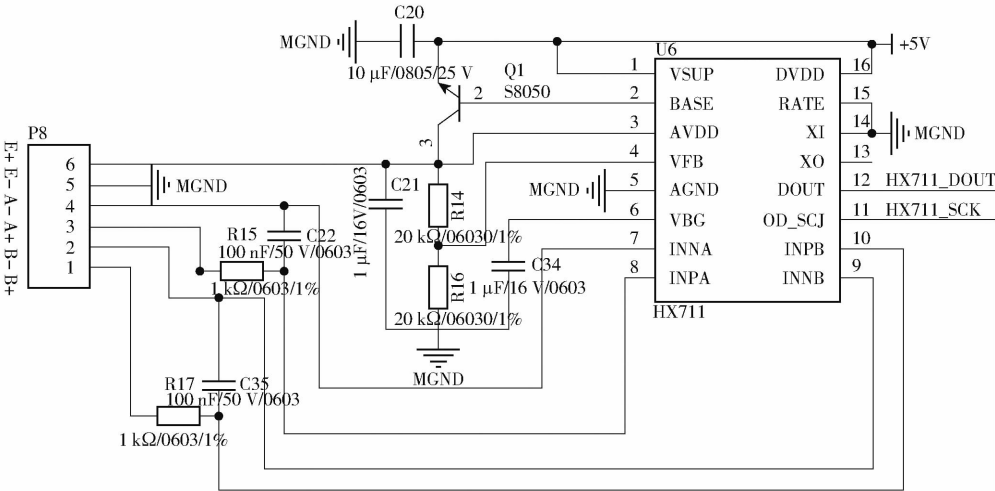


图 5 HX711 外围接口电路

Fig. 5 Peripheral interface circuit of HX711

1.2.3 电源电路

硬件系统采用 24 V 锂电池为整个控制装置提供稳定的直流电压。24 V 电源直接为 SNR8440M 供电,保证 BLDC 工作稳定。24 V 直流电压经过 XL1509 整流桥得到 5 V 电压,5 V 电压主要为 LM358 双运算放大电路、A/D 转换芯片、HX711 和 74HC04D 供电,不仅可以为称量单元提供稳定的工作电压,还可增加 MCU 信号的驱动能力。二级降压芯片 ME6209A33PG 将 5 V 电压转换为 3.3 V 电压,3.3 V 电压为 MCU、TFT-LCD、DHT11 供电。电源单元的电路如图 6 所示。

XL1509-5 转换芯片具有 150 kHz 的 DC-DC 转换器,不需设置其他外部元件,其本身最高负载驱动能力为 2 A,平均负载电流为 1 200 mA,转换效率高,能够在维持系统内稳定电源供给的同时,具有极好的线性电流输出^[15-16]。XL1509-5 转换芯片以 OUTPUT 作为电源开关的输出引脚,便于主控器对电源进行控制,当引脚处于低状态时,电源处于开启状态,反之,处于关闭状态^[17]。ME6209A33PG 是一组正电压输出、三引脚稳压器,即使在输入/输出电压差很小的情况下也能提供大电流。

1.2.4 便携式提取装置集成及精度验证

以 Solidworks 三维图形建模软件进行提取装置的系统建模。利用 Solidworks 中草图模式,绘制装置的各零部件,进一步利用 3D 打印获得装置实物(图 7),其尺寸为:25 cm×11 cm×25 cm。

为了验证装置的提取精度,对比研究了实验室用提取装置(振荡器+超声仪+离心机)和本文研制装置对土壤 OTC 的提取效果。分别选取 3 个不同加标浓度(5×10^{-8} 、 2×10^{-7} 、 1×10^{-6} mol/L)的

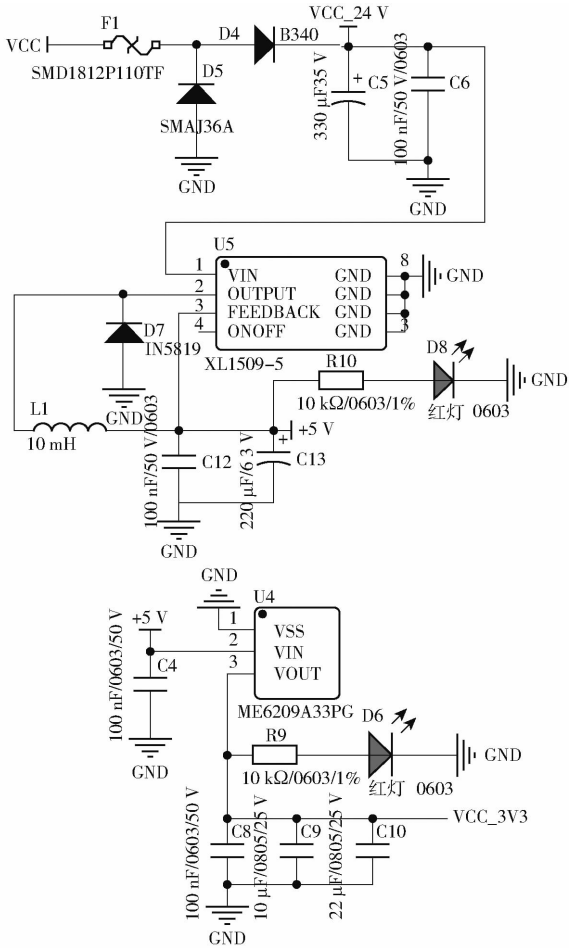


图 6 24 V 转 5 V 与 5 V 转 3.3 V 电源电路

Fig. 6 Power supply circuit of 24 V to 5 V and 5 V to 3.3 V

土壤样品,并利用研制装置和实验室装置,以国标 GB/T 32951—2016 中使用的 $\text{Na}_2\text{EDTA}-\text{McIlvaine}-\text{甲醇}(1:1:2)$ 萃取剂对土壤样品进行提取,并利用国标 GB/T 32951—2016 的超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)对提取样品进行检测,结果



图 7 提取装置实物图

Fig.7 Physical view of extraction device

1. 搅拌电机 2. 工作电源 3. 离心电机 4. 称量托盘 5. 硬件控制系统 6. 搅拌叶 7. 离心转子

如表 1 所示。由表 1 可知,检测结果基本一致,表明两装置对土壤样品 OTC 提取效率一致。根据 GB/T 6379.2—2004 中的准确度规定,便携式装置对于土壤中 OTC 的提取,具有较好的可行性。

表 1 不同添加量提取结果对比

Tab.1 Comparison of extraction results by different devices			mol/L
添加量	研制装置检出量	实验室装置检出量	
5×10^{-8}	5.1×10^{-8}	5.50×10^{-8}	
2×10^{-7}	1.9×10^{-7}	2.10×10^{-7}	
1×10^{-6}	9.2×10^{-7}	1.07×10^{-6}	

1.3 OTC 检测

1.3.1 材料与试剂

OTC 标准品 ($\geq 98.0\%$) 购买于北京伊诺凯科技有限公司;OTC 适配体(序列为 5'-GGA ATT CGC TAG CAC GTT GAC GCT GGT GCC CGG TTG TGG TGC GAG TGT TGT GTG GAT CCG AGC TCC ACG TG-3')购买于生工生物有限公司(上海)。Bi₂S₃-C₃N₄ 采用一步溶剂热反应获得^[18]。丝网印刷电极(Screen-printed electrodes, SPE)与 U 盘型便携式 BIOSYS 电化学工作站产自深圳刷新生物传感科技有限公司。

1.3.2 PEC 适配体传感器构建

由于适配体对目标物识别具有较高的特异性^[19],以适配体作为识别元件,以 Bi₂S₃-C₃N₄ 为光电转换材料,构建 PEC 传感界面用于检测 OTC。具体构建过程如下:将 20 μ L Bi₂S₃-C₃N₄ 悬浮液滴涂于 SPE 的工作电极表面,室温晾干,取 20 μ L 适配体溶液(3 μ mol/L)滴涂在 Bi₂S₃-C₃N₄ 表面,并在 4℃ 下孵育 12 h 获得传感器。

1.3.3 LED 驱动电路及性能分析

LED 驱动电路的主电源电路使用 XL4015 芯

片,其具备较强的电流驱动能力^[20]。在 XL4015 芯片外加 LM358 运放电路,利用 LM358 的输出控制 XL4015 的输出,利用 XL4015 的 FB 脚反馈控制输出电压,改变了原有电位器控制电压输出的方式,控制 MCU 电压输出^[21]。电路板上 LM317 电路为一个线性稳压电路,将输入的 12 V 电压稳压输出为 3.3 V,给主控芯片、LM358 供电。设计的 LED 驱动电路如图 8 所示。

为了探究锂电池输出电压对 LED 的影响,利用万用表测试不同电压下的 LED 电流。当 LED 驱动电路的供电电压在 12 ~ 24 V 范围内波动时,LED 的工作电压稳定在 6.5 V (图 9a),测得电流为 700 mA (图 9b)。

同时,LED 连续工作 60 min 的电流稳定性较好(图 9c)。以上结果表明设计的 LED 驱动方案可行^[22]。另外,在连续的 LED 开关下,检测装置的光电流基本不变(图 9d),表明研制的检测装置采集信号的稳定性较好。

1.3.4 便携式检测装置集成及 OTC 检测试验

将 LED 及 LED 驱动电路、SPE 基传感器、供电电源和 BIOSYS 电化学工作站集成,研制的便携式 PEC 检测装置实物如图 10 所示。其中,LED 为检测提供光源;LED 驱动电路可控制 LED 的定时开关;SPE 传感器和 BIOSYS 电化学工作站用于传感信号的产生及采集;供电电源为 LED 及其驱动电路供电。

利用研制的便携式检测装置,研究不同浓度 OTC 对传感器光电流的影响规律。由图 11a 可知,随着 OTC 浓度的逐渐增加,由于 OTC 与适配体的结合增大了传感界面的空间位阻^[23],传感器光电流逐渐减小。在浓度范围 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L 内,传感器光电流 I 与 OTC 的浓度 C_{OTC} 呈现良好的线性关系(图 11b),线性方程为 $I = -1.64C_{\text{OTC}} + 2.08$ ($R^2 = 0.996$),检出限为 5.33×10^{-9} mol/L。

2 田间试验

为了验证研制的便携式提取-检测装置在实际应用中的可行性,对江苏省镇江市某地土壤中的 OTC 含量进行现场分析。试验流程如图 12 所示,土壤取样,称取土壤并与萃取液混合,得到土壤混悬液,搅拌混悬液,离心获得土壤提取液,对土壤提取液进行 OTC 浓度的检测。最后,将检测信号代入线性回归方程,通过计算获得 OTC 浓度信息。

装置现场检测土壤 OTC 试验结果如表 2 所示。由表 2 可知,对于未加标 OTC 的原始土壤样品,使用研制的装置和国标 GB/T 32951—2016 中的方法

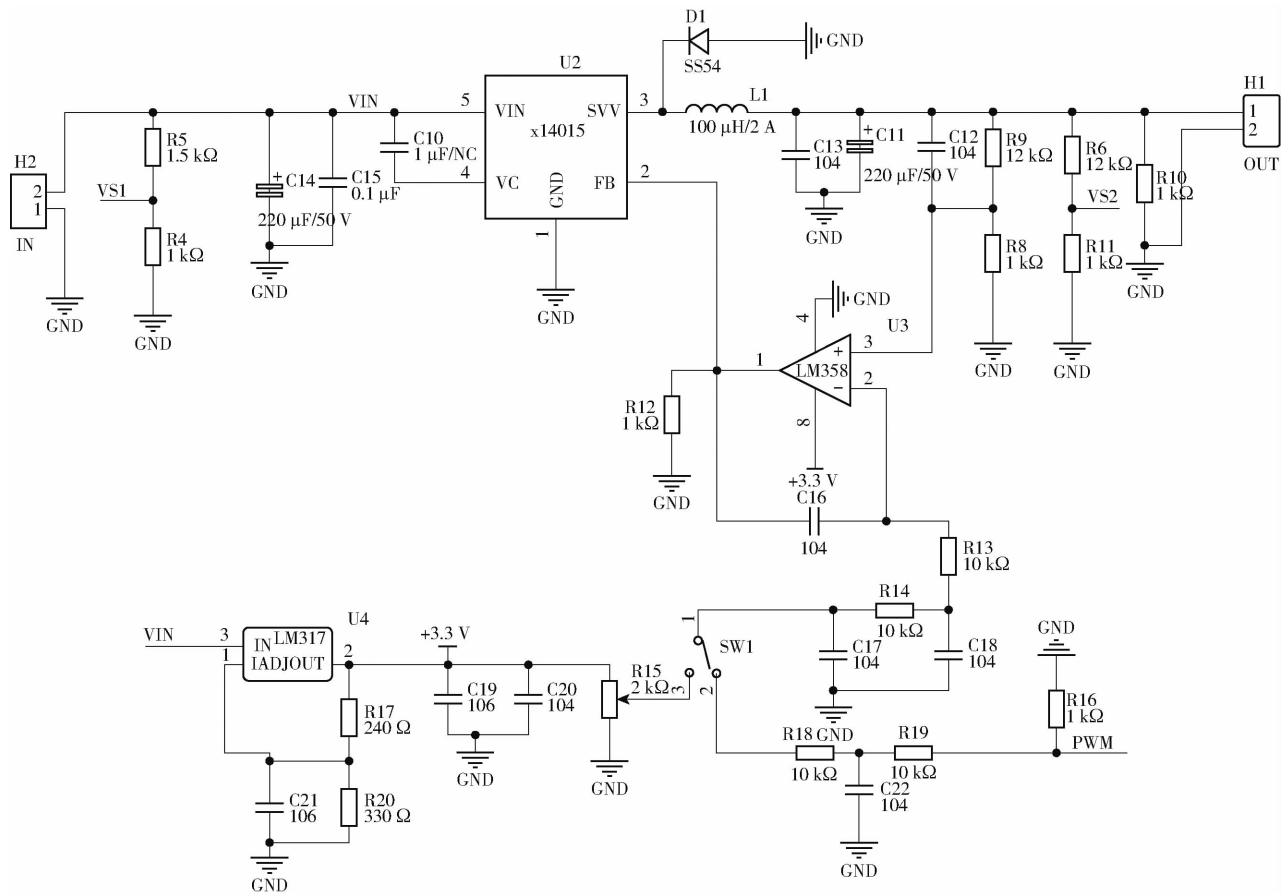


图 8 PWM 型 LED 驱动电路

Fig. 8 Driver circuit of PWM typed LED

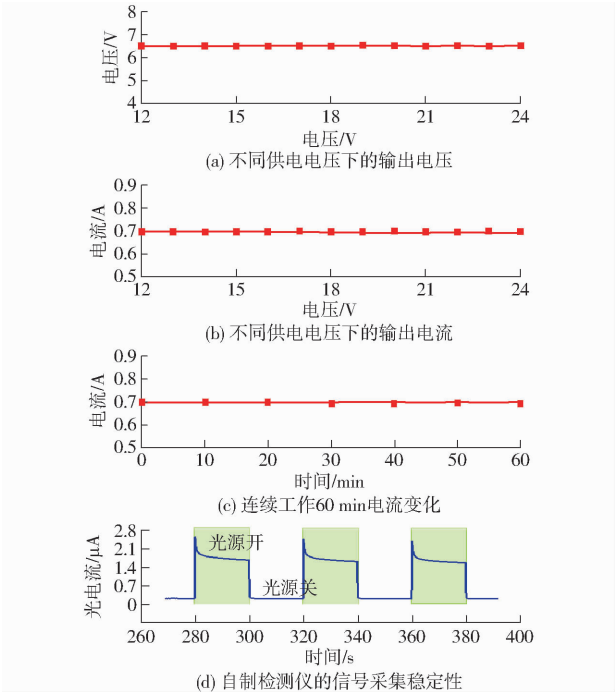


图 9 LED 驱动验证和装置采集信号稳定性曲线

Fig. 9 Verification of LED and signal acquisition stability of device

UPLC-MS/MS 均未检测出 OTC, 表明土壤样品中不含或含有极少量的 OTC。对于不同浓度 OTC 加

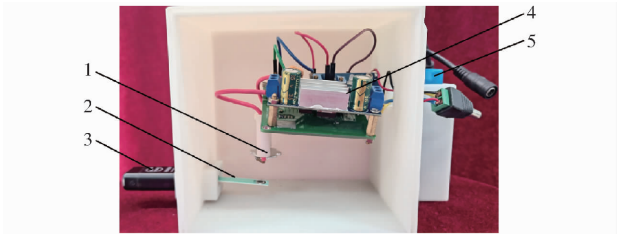


图 10 便携式 PEC 检测装置实物图

Fig. 10 Physical diagram of portable PEC detection device

1. LED 光源 2. SPE 传感器 3. BIOSYS 便携式电化学工作站
4. LED 驱动电路 5. 供电电源

标的土壤样品,其 OTC 检测回收率为 92% ~ 97%, 相对误差在 3% ~ 8% 之间,相对标准偏差 (RSD) 在 1.8% ~ 5.2% 之间,表明研制的装置可用于土壤 OTC 的现场精准分析。

为了验证本文研制的装置对于土壤中 OTC 检测的可靠性,进一步使用国标 GB/T 32951—2016 中的方法 UPLC-MS/MS 对不同 OTC 加标浓度的土壤样品进行检测,其结果如表 2 所示。结果表明, UPLC-MS/MS 对于不同加标样品的检测回收率在 92% ~ 102% 之间,且其检测结果与研制的便携式装置的检测结果基本吻合,表明本文研制的装置对于土壤 OTC 的提取与检测具有较好的准确度,进一步

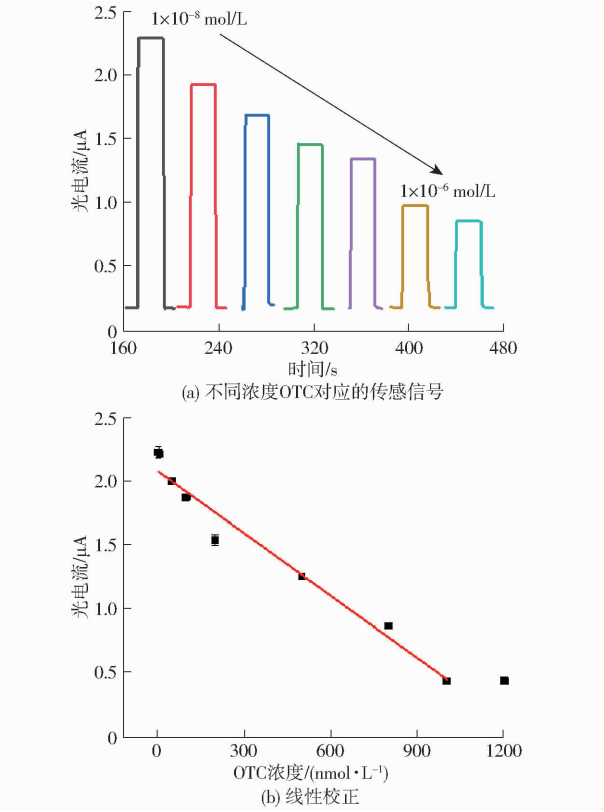


图 11 检测装置检测 OTC 结果

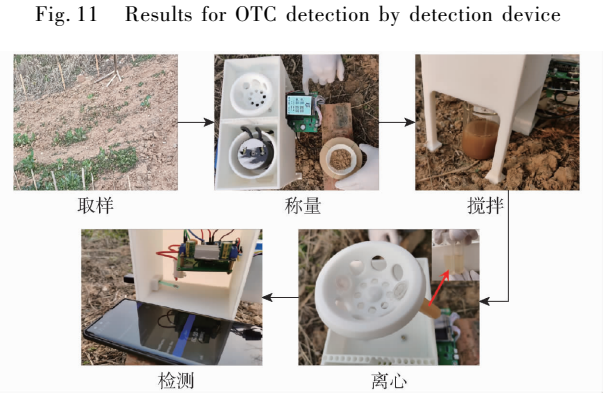


图 12 土壤 OTC 的现场提取-检测过程

Fig. 12 On-site extraction - detection of OTC in soil

表 2 不同方法检测结果对比

Tab.2 Detection results of different methods

添加量/ (mol·L ⁻¹)	现场分析方法				UPLC - MS/MS	
	检出量/ (mol·L ⁻¹)	回收 率/ %	相对 误差/ %	相对标 准偏 差/%	检出量/ (mol·L ⁻¹)	回收 率/ %
0	-	-	-	-	-	-
5 × 10 ⁻⁸	4.6 × 10 ⁻⁸	92	8	3.5	5.1 × 10 ⁻⁸	102
2 × 10 ⁻⁷	1.9 × 10 ⁻⁷	95	5	1.8	1.9 × 10 ⁻⁷	95
1 × 10 ⁻⁶	9.7 × 10 ⁻⁷	97	3	5.2	9.2 × 10 ⁻⁷	92

注：“-”表示未检出。

表明本文提出的基于便携式提取-检测装置的现场方法对于土壤中 OTC 的检测具有较高的可靠性。

3 结束语

基于集成电路技术研制了便携式提取-检测装置,实现了土壤 OTC 的现场提取与精准分析。利用电子电路技术和 3D 建模软件,构建了集搅拌、离心、称量功能于一体的便携式提取装置,并利用 UPLC - MS/MS 对研制装置提取土壤 OTC 的效率进行验证;为了实现土壤 OTC 的现场检测,基于集成式 SPE 制备 PEC 适配体传感器,分别以 LED、便携式电化学工作站为检测装置的光源驱动和信号采集器,研制了一种便携式 PEC 检测装置,并对装置的分析性能进行考察;最后,将研制的便携提取装置与检测装置结合,提出兼具提取与检测能力的土壤 OTC 现场分析方法。研制的装置对 OTC 检测线性范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L,检出限为 5.33×10^{-9} mol/L,对于实际土壤样品中 OTC 检测加标回收率为 92% ~ 97%。最后,利用国标法 UPLC - MS/MS 对研制装置提取和检测土壤 OTC 的准确度进行验证,对比发现,研制装置与 UPLC - MS/MS 的检测结果基本吻合,表明本文研制的便携式装置对于土壤 OTC 的现场提取与检测具有较高的准确度和可靠性。

参 考 文 献

[1] 丁合琨. BPC/g-C₃N₄ 复合材料的制备及对土霉素吸附-光催化性能研究[D]. 南宁:广西大学,2022.
DING Hekun. Synthesis of BPC/g-C₃N₄ composite and its adsorption - photocatalytic properties for oxytetracycline [D]. Nanning: Guangxi University, 2022. (in Chinese)

[2] HALLING-SORENESEN B, NORS NIELSEN S, LANZKY P F, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review[J]. Chemosphere, 1998, 36(2): 357 - 393.

[3] 吕亮, 张静, 姜浩. 土壤中兽用抗生素污染的研究进展[J]. 环境科技, 2010, 23(2): 68 - 70.
Lǚ Liang, ZHANG Jing, JIANG Hao. Progress on contamination of veterinary antibiotics in soils[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 23(2): 68 - 70. (in Chinese)

[4] 范菲菲, 朱健, 闫献芳, 等. 兽药土霉素在土壤环境中的行为[J]. 中国兽医杂志, 2013, 49(8): 58 - 59.
FAN Feifei, ZHU Jian, YAN Xianfang, et al. Behavior of the veterinary drug oxytetracycline in the soil environment[J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 2013, 49(8): 58 - 59. (in Chinese)

[5] THIELE-BRUHN S, BECK I C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass[J]. Chemosphere, 2005, 59(4): 457 - 465.

[6] LIN H, SUN W C, ZHANG Z L, et al. Effects of manure and mineral fertilization strategies on soil antibiotic resistance gene levels and microbial community in a paddy-upland rotation system[J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 332 - 337.

[7] 吴小莲,向垒,莫测辉,等.长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征[J].环境科学,2013,34(6):2442-2447.
WU Xiaolian, XIANG Lei, MO Cehui, et al. Concentrations of antibiotics in vegetables from manure-mended farm[J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2442-2447. (in Chinese)

[8] 贺德春,吴根义,许振成,等.小白菜和白萝卜对四环素类抗生素的吸收累积特征[J].农业环境科学学报,2014,33(6):1095-1099.
HE Dechun, WU Genyi, XU Zhencheng, et al. Uptake of selected tetracycline antibiotics by pakchoi and radish from manure-amended soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(6): 1095-1099. (in Chinese)

[9] 杨雪妍.集成电路的优势及应用[J].科技创新与应用,2018(29):185-186.
YANG Xueyan. Advantages and applications of the integrated circuit[J]. Technology Innovation and Application, 2018(29): 185-186. (in Chinese)

[10] SHA Y F, YU J, XIONG J W, et al. A simple and rapid approach for on-site analysis of nicotine in tobacco based on a screen-printed electrode as an electrochemical sensor[J]. Analytical Methods, 2022, 14(16): 1579-1584.

[11] LI L, LI M Q, LIU H, et al. A portable non-enzyme photoelectrochemical ascorbic acid sensor based on BiVO₄ electrode under 20 W LED light[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 855: 113573.

[12] 王来志,王小平.基于电阻应变片式传感器的电子秤设计[J].物联网技术,2014,4(2):58-60.
WANG Laizhi, WANG Xiaoping. Design of electronic scales based resistance strain gauge sensor[J]. Internet of Things, 2014, 4(2): 58-60. (in Chinese)

[13] 蔡啸,刘洋.简述A/D(D/A)转换器的相关理论与应用设计[J].河南科技,2013(10):118.

[14] 李从宏,严影.基于NRF24L01的多点无线称重系统节点设计[J].信息技术,2015(6):69-71.
LI Conghong, YAN Ying. The node design of multi-point wireless weighing system based on NRF24L01[J]. Information Technology, 2015(6): 69-71. (in Chinese)

[15] 赵云山,宫云战,周傲,等.静态缺陷检测中的误报消除技术研究[J].计算机研究与发展,2012,49(9):1822-1831.
ZHAO Yunshan, GONG Yunzhan, ZHOU Ao, et al. False positive elimination in static defect detection[J]. Journal of Computer Research and Development, 2012, 49(9): 1822-1831. (in Chinese)

[16] 焦俊丽.缺陷检测系统中警报自动聚类方法研究及实现[D].北京:北京邮电大学,2018.
JIAO Junli. Research and implementation of automatic alarm cluster on defect testing system[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2018. (in Chinese)

[17] 刁永洲.基于卫星影像技术的海岸线水域变化高精度检测系统设计[J].计算机测量与控制,2022,30(3):32-36.
DIAO Yongzhou. Design of high-precision detection system for coastline water area change based on satellite image technology[J]. Computer Measurement and Control, 2022, 30(3): 32-36. (in Chinese)

[18] YOU F H, ZHU M Y, DING L J, et al. Design and construction of Z-scheme Bi₂S₃/nitrogen-doped graphene quantum dots: boosted photoelectric conversion efficiency for high-performance photoelectrochemical aptasensing of sulfadimethoxine[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 130: 230-235.

[19] 董晓娅,王旭锐,黄华杰,等.纳米通道适配体传感器对马拉硫磷的检测[J].排灌机械工程学报,2022,40(6):635-641.
DONG Xiaoya, WANG Xurui, HUANG Huajie, et al. Detection of malathion by nanochannel aptamer sensor[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2022, 40(6): 635-641. (in Chinese)

[20] 杨刚,吴文杰,任峰.一种X射线发生装置电流源的设计[J].现代电子技术,2017,40(22):159-162.
YANG Gang, WU Wenjie, REN Feng. Design of a current source for X-ray generator[J]. Modern Electronics Technique, 2017, 40(22): 159-162. (in Chinese)

[21] 杨秀芝,汪晴晴.基于STM32程控电源的设计与实现[J].三门峡职业技术学院学报,2020,19(4):125-131.
YANG Xiuzhi, WANG Qingqing. Design and implementation of STM32 program control power supply[J]. Journal of Sanmenxia Polytechnic, 2020, 19(4): 125-131. (in Chinese)

[22] 蒋开拓.基于Bi₂S₃/g-C₃N₄异质结的便携式光电化学适配体传感方法检测鱼肉四环素残留研究[D].镇江:江苏大学,2022.
JIANG Kaituo. Portable photoelectrochemical aptasensor for detection of tetracycline residue in fish based on Bi₂S₃/g-C₃N₄ heterojunction[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022. (in Chinese)

[23] YAN Kai, LIU Yong, YANG Yaohua, et al. A cathodic “signal-off” photoelectrochemical aptasensor for ultrasensitive and selective detection of oxytetracycline[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(24): 12215-12220.