

同位素稀释法-超高效液相色谱-串联质谱法测定 豆芽中 6 种喹诺酮类药物残留

施元旭, 盛华栋*, 张水锋, 潘项捷, 冯婷婷

(浙江方圆检测集团股份有限公司, 杭州 310018)

摘要: 目的 建立通过式固相萃取(solid phase extraction, SPE)柱净化、氘代同位素内标、超高效液相色谱-串联质谱法同时测定豆芽中 6 种喹诺酮类药物残留的方法。**方法** 用 0.1%甲酸-乙腈作为提取溶剂, 通过式固相萃取柱净化提取液, 超高效液相色谱-串联质谱测定豆芽中 6 种喹诺酮类药物残留。**结果** 6 种喹诺酮在 5.0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, $r^2 \geq 0.999$; 方法检出限($S/N=3$)为 0.7 $\mu\text{g/kg}$, 定量限($S/N=10$)为 2.0 $\mu\text{g/kg}$; 加标水平为 2.0~80 $\mu\text{g/kg}$ 时, 平均回收率在 85.5%~119.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ($n=6$)为 0.13%~9.93%。**结论** 本方法前处理简单, 定量结果准确, 回收率高, 可以应用于大批次豆芽中喹诺酮类药物残留的监测。

关键词: 豆芽; prime HLB 固相萃取小柱; 喹诺酮; 超高效液相色谱-串联质谱/质谱法

Determination of 6 quinolones drug residues in bean sprouts by isotope internal standard- ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SHI Yuan-Xu, SHENG Hua-Dong*, ZHANG Shui-Feng, PAN Xiang-Jie, FENG Ting-Ting

(Zhejiang Fangyuan Test Group Co., LTD., Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 6 quinolones residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction column purification and deuterated isotope internal standard. **Methods** Using 0.1% formic acid-acetonitrile as extraction solvent, the extraction solution was purified by solid phase extraction column, and 6 quinolones residues in bean sprouts were determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** Six quinolones had good linear relationship in the range of 5.0–200 g/L , $r^2 \geq 0.999$. The detection limit ($S/N=3$) was 0.7 g/kg , and the quantitative limit ($S/N=10$) was 2.0 g/kg . When the standard addition level was 2.0–80 g/kg , the average recoveries were in the range of 85.5%–119.4% and relative standard deviation (RSD) ($n=6$) was in the range of 0.13%–9.93%. **Conclusion** This method is simple and accurate, which can be applied in daily rapid monitoring of 6 quinolones in bean sprouts.

KEY WORDS: bean sprouts; prime HLB solid phase extraction; quinolones; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

*通讯作者: 盛华栋, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 624434364@qq.com

*Corresponding author: SHENG Hua-Dong, Senior Engineering, Zhejiang Fangyuan Checking Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China. E-mail: 624434364@qq.com

1 引言

豆芽是一种常见的芽菜类蔬菜,具有较高的营养价值,且价廉物美。但传统的培育方式所费时间周期较长,且在培育过程中,因为发芽的温度湿度较高,容易导致腐败变质。为了缩短豆芽生长周期,增强植株抗病抗菌性,多种添加剂应用于豆芽生产中^[1-4]。

喹诺酮类药物是一种化学合成的抗菌药,具有抗菌光谱、高效、低毒性的特点,被广泛应用于禽畜、水产、蜂蜜等养殖业中^[5-11]。在豆芽中添加喹诺酮,主要是杀死豆芽中的霉菌、细菌,延缓豆芽腐烂变质,使豆芽新鲜白嫩^[12-14]。然而过量使用喹诺酮会导致食品中有药物残留,影响人类健康。喹诺酮类药物会对中枢神经系统造成不良反应,可致重症肌无力症状加重,呼吸肌无力而危及生命,且有潜在的致癌性和遗传毒性,该类物质容易使病菌产生耐药性^[15]。

目前,对喹诺酮类药物的检测文献多见于动物源性食品^[16-18],测定豆芽中的喹诺酮药物报道不多见。陈志民等^[19-21]仅测定豆芽中的恩诺沙星、环丙沙星;刘春生等^[22,23]利用 QuEChERS 法提取净化豆芽中的药物残留,但其主要提取物还是生长激素。陶志成等^[24-26]对喹诺酮类药物检测结果测定时,用外标法定量。

针对之前报道的文献,本研究选用 prime HLB 固相萃取小柱做前处理净化,利用同位素内标法定量测定豆芽中恩诺沙星、环丙沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星和洛美沙星 6 种喹诺酮类药物残留量。本文选取的 6 种喹诺酮类药物被广泛应用于禽畜的养殖中,是国家、省级风险监控动物源性食品中喹诺酮类药物残留量的常见指标。这些喹诺酮类药物经过畜牧代谢进入水体、土壤,被豆芽吸收,在豆芽中富集。prime HLB 固相萃取小柱能够有效去除豆芽中的磷脂、蛋白质杂质,且所需样品量小,提取过程简单快速,适合大批量样品的筛查。同位素内标法定量较外标法或基质外标法定量有更高的准确性和精密度。本研究旨在建立能够快速、大批量检测豆芽中喹诺酮类药物残留的方法,以期为豆芽的质量安全监管提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 1290-AB Sciex 5500 串联质谱仪(美国 AB Sciex 公司); MilliQ 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); ST16R 高速冷冻离心机(美国 Thermo Fisher 公司); WAT200607 固相萃取装置(美国 Waters 公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

恩诺沙星(enrofloxacin, 纯度 $\geq 99.9\%$)、环丙沙星(ciprofloxacin, 纯度 $\geq 92.31\%$)、培氟沙星(pefloxacin, 纯度

$\geq 92.19\%$)、氧氟沙星(ofloxacin, 纯度 $\geq 95.71\%$)、诺氟沙星(norfloxacin, 纯度 $\geq 97.29\%$)、洛美沙星(lomefloxacin, 纯度 $\geq 99.58\%$)(德国 Dr.Ehrenstorfer 公司);恩诺沙星-D₅(enrofloxacin-D₅)、环丙沙星-D₈(ciprofloxacin-D₈)、培氟沙星-D₃(pefloxacin-D₃)、氧氟沙星-D₃(ofloxacin-D₃)、洛美沙星-D₅(lomefloxacin-D₅)(北京 Bepure 公司);诺氟沙星-D₃(norfloxacin-D₃)(美国 Witega 公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司);甲酸(色谱纯,美国 ROE Scientific 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

喹诺酮标准溶液配制:分别精确称取 5 mg 的 6 种喹诺酮类药物对照品及其内标置于 10 mL 容量瓶中,先用适量乙腈溶解,若溶液浑浊,可适当加入一定量甲酸,配制成 0.5 mg/mL 的标准溶液储备液,-20 °C 避光保存。分别量取 6 种喹诺酮类药物贮备液于棕色容量瓶内,用乙腈稀释配制成 1.0 mg/L 混合标准溶液中间液。用豆芽样品空白提取液做定容液配制成合适浓度的标准工作对照溶液。6 种内标用同样的方法配成 100 $\mu\text{g/L}$ 的对照工作液。

0.1%甲酸-乙腈提取溶液:取 0.1 mL 甲酸于 100 mL 容量瓶中,乙腈定容至 100 mL。

0.1%甲酸-甲醇提取溶液:取 0.1 mL 甲酸于 100 mL 容量瓶中,甲醇定容至 100 mL。

0.1%甲酸-乙腈水(90:10, V/V):取 0.1 mL 甲酸,10 mL 乙腈于 100 mL 容量瓶中,定容至 100 mL。

0.1%甲酸水:取 0.1 mL 甲酸于 100 mL 容量瓶中,定容至 100 mL。

2.2.2 样品前处理

称取 2.0 g 豆芽,于 50 mL 高速离心管中,准确加入 100 μL 混合内标工作液,涡旋混合均匀。加入 5 g 氯化钠,涡旋混匀,再加入 8 mL 乙腈,20 μL 甲酸,涡旋混合 1 min,振荡提取 10 min。高速冷冻离心后,取上清液过 prime HLB 小柱,并直接接取流出液。样品过柱后,用 2 mL 乙腈淋洗小柱。接取流出液在 40 °C 条件下 N₂ 吹干,1.0 mL 初始流动相定容,过膜上机测试。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

色谱条件:色谱柱:Agilent RRHD SB-C₁₈(2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm);柱温:35 °C;流动相 A:乙腈;流动相 B:0.1%甲酸水;流速:0.2 mL/min;进样量:5 μL ;柱温:35 °C;液相色谱梯度洗脱程序:0~1 min, 90% B;1.0~3.0 min, 90%~10% B;3.0~3.5 min, 10% B;3.5~5.0 min, 10%~90% B;5.0~6.0 min, 90% B。

(2)质谱条件

电喷雾(ESI)离子源,正离子模式;扫描模式:多反应

检测 (multiple reaction monitoring, MRM); 喷雾电压: 5.0 kV; 脱溶剂气温度: 550 °C; 气帘气压力: 35 psi; 雾化气压力: 50 psi。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

分别配制浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 6 种喹诺酮标准溶液及其内标溶液, 采用针泵进样的方式将标准溶液注入质谱仪。在正离子扫描模式下, 根据喹诺酮物质分子量找到该物质 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 分子离子峰。以 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 为母离子, 优化去簇电压 (declustering potential, DP); 对母离子进行二级质谱扫描, 得到碎片离子峰, 选取相对丰度强、干扰小的离子对; 优化碰撞能量 (collision energy, CE), 确定最佳质谱条件, 6 种喹诺酮类药物及其内标质谱参数优化结果见表 1。

3.2 液相条件优化

3.2.1 液相色谱柱的优化

对比 Aglient Poroshell 120 SB-Aq(2.1 mm \times 100 mm, 1.9 μm) 和 Aglient RRHD SB-C₁₈(2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm) 超高效液相色谱柱的色谱图, 实验选择 Aglient Poroshell 120 SB-Aq(2.1 mm \times 100 mm, 1.9 μm) 超高效液相色谱柱。该色谱柱能够有效分离目标化合物和杂质, 且峰型对称, 不拖尾, 出峰时间也较 C₁₈ 柱靠前。

3.2.2 流动相的优化

对比 0.1% 甲酸水+乙腈, 0.1% 甲酸-乙酸铵+乙腈, 0.1% 甲酸水+甲醇, 0.1% 甲酸-乙酸铵+甲醇 4 种流动相的分离效果和灵敏度, 选取最优的流动相体系。喹诺酮类药物在 0.1% 甲酸和 0.1% 甲酸-乙酸铵体系下, 分离度和灵敏度均能达到实验所需。但乙酸铵体系平衡所需时间更长, 且乙酸铵溶液若使用不当, 容易造成仪器管路和柱子堵塞。综合各项因素考虑, 选择 0.1% 甲酸水作为水相。乙腈比甲醇具有更低的基线和更强的洗脱能力, 从而增加梯度洗脱程序设计的便捷性, 故选择乙腈为有机相。

3.3 标准工作溶液定容液的选择

传统常规的标准溶液配制多采用初始流动相做定容液, 上机测试后发现, 初始流动相配制的标准物质喹诺酮药物离子对比例与样品中的离子对比例不一致。豆芽基质较动物源性食品更复杂, 造成喹诺酮药物两对离子对的离子化效率不同。因此, 用空白基质配制标准工作溶液, 辅以同位素内标定量, 能够更准确的定量。

3.4 提取条件的优化

喹诺酮类药物在结构上有羧基和哌嗪环, 具有酸碱两性。动物源性食品中测定喹诺酮的含量多用甲醇、乙腈、酸化乙腈或酸化甲醇等溶剂提取。本实验考察甲醇、乙腈、0.1% 甲酸-乙腈、0.1% 甲酸-甲醇 4 种提取溶剂对 6 种喹诺酮药物回收率的影响, 结果见图 1 图 2。

表 1 喹诺酮类药物的保留时间、母离子、子离子及其他质谱参数

Table 1 Retention times, precursor ions, daughter ions and other mass spectrum parameters of quinolones

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
恩诺沙星	3.32	360.3	316.3* 245.2	113 113	26 39
恩诺沙星-D ₅	3.31	365.2	245.2	113	39
环丙沙星	3.14	332.0	314.2* 231.0	150 150	26 33
环丙沙星-D ₈	3.14	340.2	322.2	150	32
氧氟沙星	3.07	362.2	318.2* 261.2	86 86	26 40
氧氟沙星-D ₃	3.07	365.2	321.2	107	29
洛美沙星	3.21	352.2	265.1* 334.4	120 120	32 28
洛美沙星-D ₅	3.21	357.2	270.2	120	25
诺氟沙星	3.06	320.0	302.2* 233.2	150 150	25 33
诺氟沙星-D ₅	3.05	325.2	307.2	150	25
培氟沙星	3.13	334.0	316.2* 290.0	135 135	27 24
培氟沙星-D ₅	3.13	339.3	295.3	156	30

注: *为定量离子。

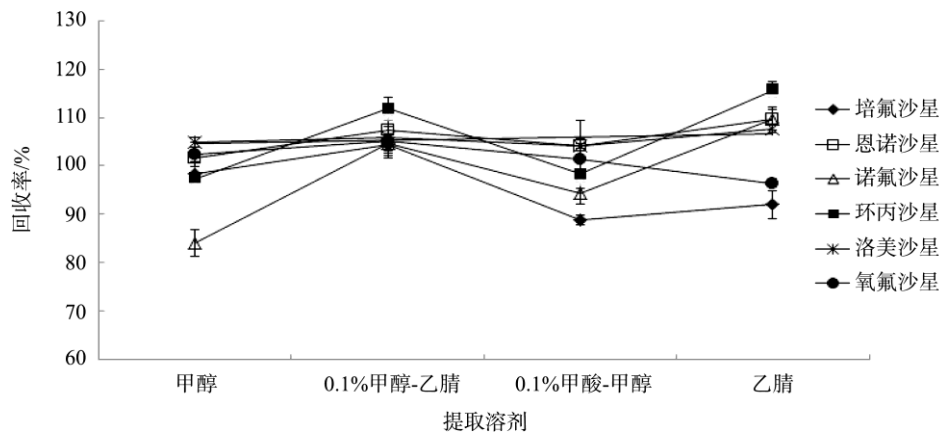


图 1 黄豆芽中 6 种喹诺酮药物的回收率(n=6)

Fig. 1 Recoveries of six quinolones in soybean sprouts (n=6)

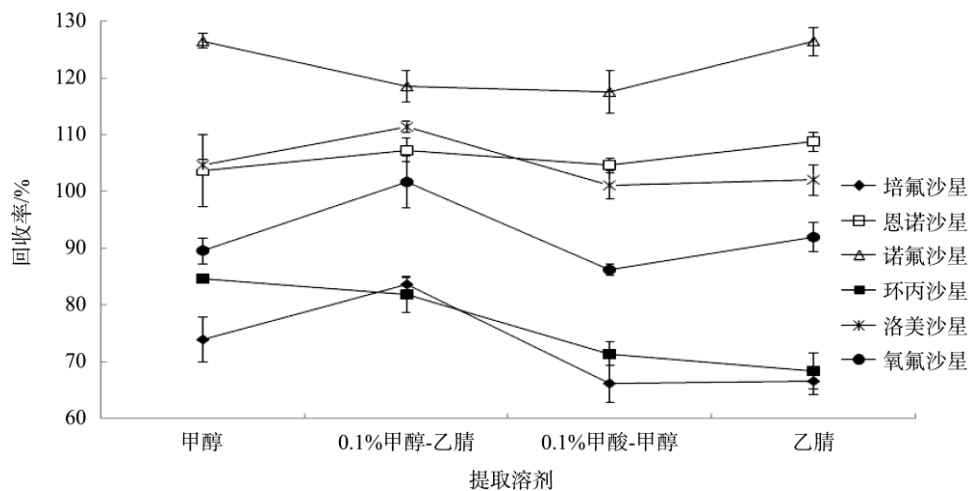


图 2 绿豆芽中 6 种喹诺酮药物的回收率(n=6)

Fig. 2 Recoveries of six quinolones in mung bean sprouts (n=6)

从图 1、图 2 得知,提取黄豆芽中的喹诺酮药物时,4 种提取溶剂的回收率基本都在 80%~120%之间,能够满足样品的检测需要。但用 0.1%甲酸-乙腈提取时,诺氟沙星和培氟沙星的回收率要略高于其他 3 种提取溶剂。提取绿豆芽中喹诺酮药物时,0.1%甲酸-乙腈的提取率显然较其他 3 种提取溶剂好。甲醇和乙腈作为提取溶剂时,部分喹诺酮药物回收率 $\geq 120\%$ 或 $\leq 70\%$,且不同的喹诺酮之间回收率差异较大,无法满足实验需要。0.1%甲酸-甲醇提取时,喹诺酮药物的回收率与 0.1%甲酸-乙腈提取相差不多,但恩诺沙星和环丙沙星的回收率较低。推测,甲酸的添加不仅能有效沉淀豆芽中蛋白、鞣酸等杂质,还有助于提升喹诺酮药物在有机溶剂中的溶解度,从而增加提取效率。综合考虑,最终选择 0.1%甲酸水-乙腈作为提取溶剂。

用 0.1%甲酸-乙腈提取黄豆芽和绿豆芽中的喹诺酮药物残留,绿豆芽的提取效率虽然略低于黄豆芽,但喹诺酮

的回收率都在 80%~120%之间。推测,提取率的差异是黄豆芽和绿豆芽的内含物质成分差异较大,特别是新鲜绿豆芽的含水量较黄豆芽高,影响了提取率。

3.5 净化条件的优化

若按照动物源性食品的标准方法提取喹诺酮,通常采用 GB/T 21312-2007《动物源性食品中 14 种喹诺酮药物残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》^[27]和 GB/T 20366-2006《动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[6]两种方法。其中 GB/T 21312-2007 方法,样品经缓冲液提取,过固相萃取柱。缓冲液对样品中蛋白质和杂质的沉淀能力不够,样品提取液过固相萃取柱净化时会导致萃取小柱堵塞,使检测回收率偏低。GB/T 20366-2006 中,样品经酸化乙腈提取,脱脂后,直接旋转浓缩至干,上机测试。针对基质复杂的豆芽,该方法缺少

有效的净化步骤, 在上机检测时, 仪器会出现明显的杂峰, 影响实验数据。

本实验选取通过式 prime HLB 固相萃取小柱作为净化手段, 0.1%甲酸-乙腈提取液已经有效的沉淀了蛋白质和脂肪等杂质, 且目标物不需要经过富集、洗脱的过程, 直接接收通过液即可, 减少目标化合物的损失, 降低了目标化合物的检出限。

3.6 方法的线性范围及检出限、定量限

将含有内标的标准基质工作溶液按照浓度从低到高的顺序, 在优化的质谱、色谱仪器条件下测定, 以浓度为横坐标, 以对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线得到线性

方程。以信噪比 $S/N=3$ 计算出检出限(limit of detection, LOD), 信噪比 $S/N=10$ 计算出定量限(limit of quantification, LOQ)。6 种喹诺酮药物的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限见表 2。

3.7 方法的回收率及精密度实验

称取不含有喹诺酮药物残留的黄豆芽、绿豆芽样品若干份, 在豆芽中添加喹诺酮类标准溶液及其内标溶液, 分别添加 3 个不同浓度水平的混合标准溶液, 每个水平重复测定 6 次, 采用内标法定量, 计算回收率和精密度。实验结果(见表 3)表明, prime HLB 法提取的回收率范围为 85.5%~119.4%, RSD 范围为 0.13%~9.93%。

表 2 6 种喹诺酮药物线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限
Table 2 Liner ranges, regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 6 quinolones

化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数 r^2	检出限 LOD/($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ($\mu\text{g/kg}$)
恩诺沙星	5.0~200	$Y=0.02606X+0.06300$	0.9998	0.7	2.0
环丙沙星	5.0~200	$Y=0.00783X-0.04545$	0.9993	0.7	2.0
氧氟沙星	5.0~200	$Y=0.00991X+0.03193$	0.9990	0.7	2.0
洛美沙星	5.0~200	$Y=0.01744X+0.07210$	0.9995	0.7	2.0
培氟沙星	5.0~200	$Y=0.01264X-0.01510$	0.9999	0.7	2.0
诺氟沙星	5.0~200	$Y=0.01034X+0.03242$	0.9997	0.7	2.0

表 3 豆芽中 6 种喹诺酮药物的精密度和回收率实验结果($n=6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 6 quinolones spiked in bean sprouts ($n=6$)

化合物名称	加标量/($\mu\text{g/kg}$)	绿豆芽		黄豆芽	
		回收率%	精密度%	回收率%	精密度%
恩诺沙星	2	107.0	7.51	107.1	3.17
	8	112.1	0.13	115.9	0.51
	80	95.0	4.58	102.2	1.51
环丙沙星	2	85.5	6.91	108.7	5.16
	8	112.9	9.54	113.2	1.05
	80	108.1	3.78	111.5	3.57
氧氟沙星	2	87.4	6.96	86.3	7.65
	8	111.9	3.29	109.3	0.72
	80	95.9	3.11	97.4	2.73
洛美沙星	2	88.7	8.76	87.6	7.00
	8	112.4	2.68	109.2	4.04
	80	105.5	2.34	107.7	2.33
诺氟沙星	2	85.9	4.78	102.4	9.44
	8	119.4	5.88	112.2	4.76
	80	105.8	5.60	108.8	4.89
培氟沙星	2	88.6	4.17	88.6	5.33
	8	111.4	4.26	113.9	9.93
	80	93.7	2.76	89.6	7.68

3.8 实际样品测定

随机选取杭州各区的超市和农贸市场黄豆芽和绿豆芽样品 94 批次, 检测结果发现, 94 批次豆芽产品中, 检测出 8 批次阳性样品, 且检出的喹诺酮类药物均为恩诺沙星, 阳性检出率 7.02%, 其中有 5 批次为绿豆芽, 3 批次为黄豆芽, 最大检出值 631.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 最低检出值 54.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。若按照动物源食品的恩诺沙星限量值最高不得超过 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 计算, 有 6 批次豆芽超过最大限量值, 豆芽超标率为 5.26%。

4 结 论

本研究建立 prime HLB 提取, 利用同位素内标法定量, 结合超高效液相色谱-串联质谱法, 测定豆芽中 6 种喹诺酮类药物残留的方法。其中, 内标法定量较传统的外标法或空白基质外标法定量具有更高的准确性, 内标法降低了基质对目标物的影响。同时, 实验考察了该提取方法的检出限、定量限、回收率、精密度等方法学指标。实验结果表明, 该方法的准确度、灵敏度、回收率、精密度均能够满足测定豆芽中喹诺酮类药物残留的要求, 且 prime HLB 过柱净化的方法适合大批量样品的初筛检测, 检测效率更高。目前, 已将该方法应用于检测豆芽中 6 种喹诺酮类药物残留量的政府风险监测任务, 为食品安全监管提供有力帮助, 并为豆芽的风险评估工作提供数据和方法支持。

参考文献

- [1] DB 3205/T 206-2011 豆芽工厂化生产技术规程[S].
DB 3205/T 206-2011 Technical specification for industrialized production of bean sprouts [S].
- [2] 程盛华. 豆芽中三类有害残留检测方法的研究[D]. 海口: 海南大学, 2015.
Cheng SH. Study on residue determination of three chemicals in sprout [D]. Haikou: Hainan University, 2015.
- [3] 丁丽, 曾邵东, 魏晓奕. 超高效液相色谱-质谱法测定豆芽中多菌灵、2, 4-二氯苯氧乙酸、恩诺沙星残留[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 69-75
Ding L, Zeng SD, Wei XY. Determination of carbendazim, 2, 4-D and enrofloxacin residues in bean sprouts by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(22): 69-75.
- [4] 张颖颖, 李莹莹. 超高效液相色谱-串联质谱测定猪肉种 16 种喹诺酮类药物残留量[J]. 肉类研究, 2016, 30(5): 36-41.
Zhang YY, Li YY. Determination of sixteen quinolones residues in pork by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Meat Res, 2016, 30(5): 36-41.
- [5] 刘少颖, 黄希汇, 胡柯君, 等. 杭州市动物性食品中喹诺酮类抗生素残留水平及安全性评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(18): 2280-2285.
Liu SY, Huang XR, Hu KJ, et al. Residual level and safety assessment of quinolone antibiotics in animal food in Hangzhou [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(18): 2280-2285.
- [6] GB/T 20366-2006 动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20366-2006 Method for the determination of quinolones in animal tissues-LC-MS/MS method [S].
- [7] Aguilera-Luiz MM, Martinez-Vidal JL, Romero-Gonzalez R et al. Multiclass method for fast determination of veterinary drug residues in baby food by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2012, 132(4): 2171-2180.
- [8] 张楠, 范赛, 薛颖, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法快速检测鸡肉种 8 种常见兽药残留[J]. 卫生研究, 2017, 46(1): 89-93.
Zhang N, Fan S, Xue Y, et al. Rapid detection of 8 veterinary drug residues in chicken by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Hyg Res, 2017, 46(1): 89-93.
- [9] 王敏娟, 胡佳薇, 田丽, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡蛋中 21 种喹诺酮及四环素类抗生素残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(4): 473-476.
Wang MJ, Hu JW, Tian L, et al. Simultaneous determination of quinoline and tetracycline residues in eggs by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(4): 473-476.
- [10] 刘平, 李安运, 陈星斌, 等. 同时分离测定蜂蜜中 13 种喹诺酮类药物残留[J]. 赣南师范学院学报, 2010, (6): 61-66.
Liu P, Li AY, Chen XB, et al. Simultaneous determination of 13 quinoline residues in honey by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Gannan Nor Univ, 2010, (6): 61-66.
- [11] Aguilera-Luiz MM, Martinez-Vidal JL, Romero-Gonzalez R et al. Multiclass method for fast determination of veterinary drug residues in baby food by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2012, 132(4): 2171-2180.
- [12] 张宪臣, 毕洪波, 张朋杰, 等. SA-HPLC-MS/MS 法快速检测豆芽中 4 种喹诺酮类药物残留量[J]. 吉林农业大学学报, 2012, 34(2): 216-220.
Zhang XC, Bi HB, Zhang PJ, et al. Simultaneous determination of four quinolones residues in bean sprout by SA-HPLC-MS/MS [J]. J Jilin Agric Univ, 2012, 34(2): 216-220.
- [13] 吴淑秀, 公茂金, 刘玉芳, 等. 芽苗类蔬菜中喹诺酮类药物的高效液相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(5): 457-459.
Wu SX, Gong MJ, Liu YF, et al. Determination of quinolones residues in shoots by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Environ Health, 2012, 29(5): 457-459.
- [14] 崔相勇, 张凤清, 周长民, 等. 高效液相色谱-质谱联用法测定豆芽中恩诺沙星的含量[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 180-183.
Cui XY, Zhang FQ, Zhou CM, et al. Determination of enrofloxacin in soy bean sprout by LC-MS/MS [J]. Food Sci, 2012, 33(20): 180-183.
- [15] Tunipseed SB, Longa R. 福建进口食品行业协会, 译. 动物源性食品中药物残留分析方法[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1999.
Tunipseed SB, Longa R. Fujian import food industry association, translation. Analysis of drug residues in animal tissues [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Translation Publishing Company, 1999.
- [16] 李洪波, 许小友, 黄志伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饲料中的恩诺沙星和喹乙醇药物的含量[J]. 饲料工业, 2016, 37(22): 53-57.
Li HB, Xu XY, Huang ZW, et al. Determination of enrofloxacin and olaquinox in feeds by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Feed Ind, 2016, 37(22): 53-57.

- [17] 黄坤, 范小龙, 曹琦, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法快速测定禽蛋中 7 种喹诺酮类兽药残留[J]. 食品与发酵工业, 2019, (16): 261-265.
Huang K, Fan XL, Cao Q, *et al.* Determination of seven quinolone residues in eggs by QuEChERS ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2019, (16): 261-265.
- [18] 周贻兵, 李磊, 吴坤, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定鸡肝中恩诺沙星残留含量测定[J]. 现代预防医学, 2017, (16): 114-117, 135.
Zhou YB, Li L, Wu K, *et al.* Determination of enrofloxacin in chicken liver by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Pre Med, 2017, (16): 114-117, 135.
- [19] 陈志明, 卢军, 黄梅英, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中恩诺沙星和环丙沙星[J]. 理化检验-化学分析, 2019, 55: 927-931.
Chen ZM, Lu J, Huang MY, *et al.* UHPLC-MS/MS Determination of enrofloxacin and ciprofloxacin in bean sprouts [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2019, 55: 927-931.
- [20] 崔相勇, 张凤清, 周长民, 等. 高效液相色谱-质谱联用法测定豆芽中恩诺沙星的含量[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 180-183.
Cui XY, Zhang FQ, Zhou CM, *et al.* Determination of enrofloxacin in soy bean sprout by LC-MS/MS [J]. Food Sci, 2012, 33(20): 180-183.
- [21] 刘海萍, 郭庆军, 李娜, 等. 氘代内标-超高效液相色谱串联质谱法测定豆芽中的恩诺沙星残留[C]. 2017 年中国化学会第九届全国仪器分析及样品预处理学术研讨会论文集, 2017.
Liu HP, Guo QJ, Li N, *et al.* Determination of enrofloxacin residues in bean sprouts by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with isotope internal standard method [C]. China chemical society symposium of the ninth (2017) instrument analysis and sample pretreatment, 2017.
- [22] 刘春生, 罗海英, 洗燕萍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 7 种药物残留[J]. 质谱学报, 2014, 35(4): 302-310.
Liu CS, Luo HY, Xian YP, *et al.* Determination of seven drug residues in bean sprouts by UPLC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spec Soc, 2014, 35(4): 302-310.
- [23] 孙晓冬, 郝杰, 毛婷, 等. 超高效液相色谱-串联四级杆质谱快速筛查豆芽中 51 种抗生素类药物的残留[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 327-333.
Guo XD, Hao J, Mao T, *et al.* Rapid screening of 51 antibiotic residues in bean sprouts by UPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2017, 38(20): 327-333.
- [24] 程志, 宿书芳, 魏莉莉, 等. 通过式固相萃取净化-液相色谱-串联质谱法测定豆芽中 10 种喹诺酮类抗生素[J/OL]. 分析实验室, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2017.TF.20190717.0851.006.html>.
Cheng Z, Su FF, Wei LL, *et al.* Simultaneous determination of ten quinolones in bean sprouts by solid phase extraction purification and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. Chin J Anal Lab, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2017.TF.20190717.0851.006.html>.
- [25] 陶志成, 朱丹倩, 洛灿, 等. 豆芽中 6 种喹诺酮类抗生素药物残留量的同时测定高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. 质量与检测, 2019, (4): 41-42.
Tao ZC, Zhu DQ, Luo C, *et al.* Determination of six quinolones residues in bean sprouts by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Qual Test, 2019, (4): 41-42.
- [26] 胡祥娜, 顾亚萍, 林慧纯, 等. 高效液相色谱串联四级杆质谱法同时测定豆芽中 7 种药物残留[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 253-257.
Hu XN, Gu YP, Lin HC, *et al.* Simultaneous determination of seven drug residues in bean sprouts by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(20): 253-257.
- [27] GB 21312-2007 动物源性食品中 14 种喹诺酮药物残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB 21312-2007 Analysis of fourteen quinolones in food of animal origin by liquid chromatography tandem mass spectrometry [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



施元旭, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: 346150774@qq.com

盛华栋, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: 624434364@qq.com