

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250207003

引用格式: 陈旭, 刘春波, 张海燕, 等. 内蒙古地区禽蛋、鸡肉中喹诺酮类药物的污染水平及暴露健康风险研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 63-70.

CHEN X, LIU CB, ZHANG HY, *et al.* Study on quinolone drugs contamination levels and health exposure risk in poultry eggs and chicken meat in Inner Mongolia region [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 63-70. (in Chinese with English abstract).

内蒙古地区禽蛋、鸡肉中喹诺酮类药物的污染水平及暴露健康风险研究

陈旭¹, 刘春波^{2*}, 张海燕², 包玉兰², 张丽敏², 赵宏²

(1. 内蒙古自治区中医医院, 呼和浩特 010010, 2. 呼和浩特市疾病预防控制中心, 呼和浩特 010010)

摘要: **目的** 研究内蒙古地区禽蛋、鸡肉中常见6种喹诺酮类抗生素污染的分布特征及健康风险暴露水平。**方法** 采用同位素内标-固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定2021、2022、2024年度对全区部分盟市随机采集的禽蛋和鸡肉样品中诺氟沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、环丙沙星和洛美沙星含量, 并对全区禽蛋、鸡肉中喹诺酮类药物残留情况数据进行统计分析, 根据不同年龄段人群膳食摄入的参考值和检测的数据, 计算各年龄段的危害商, 分析其对人群的健康风险。**结果** 2021年禽蛋检出率为5.00% (3/60), 暴露量为0.09~0.52 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 危害商为0.004~0.021; 鸡肉检出率16.70% (10/60), 暴露量为0.23~12.39 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 危害商为0.009~0.492; 2022年禽蛋检出率为6.25% (5/80), 暴露量为0.09~0.49 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 危害商为0.004~0.019, 鸡肉检出率3.75% (3/80), 暴露量为0.01~0.68 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 危害商为0.0004~0.0270; 2024年禽蛋检出率为3.33% (4/120), 暴露量为0.13~0.70 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 危害商为0.005~0.028, 鸡肉检出率6.36% (7/110), 暴露量为0.03~1.58 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 危害商为0.001~0.063。**结论** 3年的分析数据显示, 几乎所有的盟市均在禽蛋或鸡肉中检出喹诺酮类抗生素, 鸡肉中检出平均值高于禽蛋, 4个年龄段人群禽蛋、鸡肉中喹诺酮类抗生素药物暴露风险商均小于1, 健康风险较小。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 健康风险; 喹诺酮; 固相萃取

Study on quinolone drugs contamination levels and health exposure risk in poultry eggs and chicken meat in Inner Mongolia region

CHEN Xu¹, LIU Chun-Bo^{2*}, ZHANG Hai-Yan², BAO Yu-Lan², ZHANG Li-Min², ZHAO Hong²

(1. Inner Mongolia Autonomous Region Hospital of Traditional Chinese Medicine, Hohhot 010010, China;
2. Hohhot Center for Disease Control and Prevention, Hohhot 010010, China)

ABSTRACT: Objective To study the distribution characteristics and health risk exposure levels of 6 kinds of

收稿日期: 2025-02-07

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2024FX34)

第一作者: 陈旭(1986—), 女, 主管药师, 主要研究方向为药物分析检测及伦理。E-mail: 569720127@qq.com

*通信作者: 刘春波(1987—), 男, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品药品检测及风险评估。E-mail: 361578947@qq.com

common quinolone antibiotics in poultry eggs and chicken meat in Inner Mongolia. **Methods** The content of norfloxacin, enrofloxacin, ofloxacin, pefloxacin, ciprofloxacin and lomefloxacin in poultry eggs and chicken samples randomly collected from some cities in the region. In 2021, 2022 and 2024 were determined by isotope internal standard, solid phase extraction, ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, the data of quinolone residues in poultry eggs and chicken in the whole region were statistically analyzed, according to the reference value of different age groups dietary intake and detected data, the hazard quotient of each age group was calculated and the health risk to the population was analyzed. **Results** In 2021, the detection rate of poultry eggs was 5.00% (3/60), the exposure levels was 0.09–0.52 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, and the hazard quotient was 0.004–0.021; the detection rate of chicken was 16.70% (10/60), the exposure levels was 0.23–12.39 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, and the hazard quotient was 0.009–0.492. In 2022, the detection rate of poultry eggs was 6.25% (5/80), the exposure levels was 0.09–0.49 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, and the hazard quotient was 0.004–0.019; the detection rate of of chicken was 3.75% (3/80), the exposure levels was 0.01–0.68 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, and the hazard quotient was 0.0004–0.0270. In 2024, the detection rate of poultry eggs was 3.33% (4/120), the exposure levels was 0.13–0.70 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, and the hazard quotient was 0.005–0.028; the detection rate of chicken was 6.36% (7/110), the exposure levels was 0.03–1.58 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, and the hazard quotient was 0.001–0.063. **Conclusion** The 3 years of analysis data shows that quinolone antibiotics are detected in poultry eggs or chicken almost all cities, the average detected in chicken is higher than that in poultry eggs. The exposure risk of quinolone antibiotics in poultry eggs and chicken in 4 age groups is less than 1 and the health risk is small.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; health risk; quinolones; solid phase extraction

0 引言

内蒙古自治区水草丰富, 粮食饲料充足, 近几年来全区各地都在大量的发展养殖业, 其中牲畜、禽类更是发展的主要行业。与此近年来抗生素喹诺酮类药物在禽肉、禽蛋、牛羊肉、奶制品等食品中常常检出超标, 这些超标的食品可通过食物链以不同途径进入人体, 其中禽蛋、鸡肉是人体摄入喹诺酮类药物的最主要途径。动物源食品中常存在一种或多种喹诺酮类残留^[1]。过多摄入禽肉增加 2 型糖尿病、结肠癌、肥胖的发病风险^[2]。如果兽药残留达到较高水平且长期摄入, 可能对人体健康产生慢性毒性效应, 增加耐药性和引发过敏反应^[3]以及引起不同程度的神经毒性风险^[4]。因此, 含高浓度喹诺酮类药物的食品安全问题及健康风险是当前相关研究关注的焦点。

喹诺酮类药物结构中含有碱性基团哌嗪基和酸性基团羧基, 具有酸碱两性化合物的特征, 提取前可加乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)缓冲液调节或 1%甲酸酸化乙腈^[5], 从而提高提取效率。喹诺酮类样品前处理时常使用固相萃取法^[6]和 QuEChERS 方法^[7], QuEChERS 操作简单^[8], 净化不足^[9], 易受基质干扰但复杂基质去除率低^[10]; 固相萃取基质去除率好, 例如: 简单适合大批量样品检测的新型微萃取技术, 仪器操作复杂且对复杂基质提取效率低^[11], 超临界流体萃取具有高回收

率、低能耗、无污染、操作简便等优点^[12], 液液萃取技术简单易行, 对实验条件和仪器要求不高, 但在实施过程中往往消耗大量有机溶剂, 且难以适用于基质复杂的样品^[13]; JUNG 等^[14]采用液液萃取法, 结合液相色谱-串联质谱技术同时检测水产品中 12 种兽药; 萃取效率高、基质效应小的加速溶剂萃取法, 需要高温高压, 仪器操作复杂^[15]。国内外对喹诺酮类的分析检测方法主要有微生物检测法、酶联免疫吸附法^[16]、毛细管电泳法、高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法等。王小骊等^[17]利用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱快速测定羊肉样品中 10 种喹诺酮类药物残留的分析; 罗静等^[18]采用基质固相分散-液相色谱-串联质谱法检测鸡蛋中氟喹诺酮类药物残留; 复合线性离子阱质谱是一种混合型串联质谱仪, 既保留了串联四极杆的选择性和灵敏度优势, 也可实现线性离子阱增强二级碎片离子定性功能, 有利于提高复杂样品基质中痕量目标化合物的准确定性能力^[19]; 刘柏林等^[20]采用同位素内标-超高效液相色谱-串联质谱法测定禽类食品中喹诺酮与四环素残留量。

为了解内蒙古自治区鸡肉和禽蛋中的喹诺酮-抗生素兽药残留情况, 传统固相萃取法提取效果好但回收误差较大^[21]; 固相萃取小柱成本较高, 且不可二次回收利用, 过程复杂, 容易导致目标物流失^[22]。本研究使用改进的固相萃取前处理技术和同位素内标法相结合来降低基质效应影

响,同时,采用超高效液相色谱-串联质谱法对2021、2022、2024年度内蒙古12(盟)市共计610批鸡肉和禽蛋中的6种常见喹诺酮类兽药残留情况进行检测,分析喹诺酮检出在全区分布特征,并采用食品风险商(F_{HQ})进行膳食暴露风险评估,以期为指导居民合理膳食、建设内蒙古肉类和蛋类产品品牌提供准确数据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

G6460A 超高效液相色谱串联质谱仪、Agilent valueLab filter Nylon 滤膜(0.2 μm)、Agilent-ZORBAX RRHD Eclipse Plus C_{18} 色谱柱(50 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm) (美国安捷伦科技公司); KQ3200DE 超声震荡器(昆山市超声仪器有限公司); 3K30 台式冷冻离心机(美国 Sigma 公司); Fotector Plus 全自动固相萃取仪、AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪(美国睿科公司); Cleanert PWAX 混合型弱阴离子交换柱(6 mL, 200 mg, 中国艾杰尔公司);

乙腈(德国默克公司); 甲酸铵(美国赛默飞世尔科技有限公司); 诺氟沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星标准物质、氧氟沙星-d3、环丙沙星-d8、诺氟沙星-d5、洛美沙星-d5、培氟沙星-d5、恩诺沙星-d5 内标标准物质(纯度 $\geq 99\%$, 中国曼哈格生物科技有限公司)。

1.2 色谱及质谱条件

色谱柱: Agilent-ZORBAX RRHD Eclipse Plus C_{18}

(50 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm), 进样量: 2 μL , 流速: 0.2 mL/min, 流动相 A: 0.1% 甲酸水, B 相: 0.1% 甲酸乙腈。梯度洗脱程序: 0~5 min, A 为 90%; 6 min, A 为 70%; 9 min, A 为 50%; 9.5~10.5 min, A 为 0%; 11~12 min, A 为 90%。质谱条件: 干燥气 300 $^{\circ}\text{C}$, 干燥气流量 5 L/min, 鞘气温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 鞘气流量 10 L/min, 毛细管电压 3500 V, 多反应监测。质谱参数见表 1。

1.3 样品来源及试样制备

来源: 2021、2022、2024 年内蒙古自治区 12 个(盟)市随机采当地生产与市售流通环节的禽蛋(鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋)和鸡肉。

试样制备: 取切成小块的鸡肉或去壳的禽蛋, 高速匀浆后均匀混合, 密封保存在 50 mL 离心管冷冻-18 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.4 样品前处理-固相萃取

固相萃取技术对样品进行处理: 称取均质试样 2 g(精确到 0.01 g)禽蛋或鸡肉, 置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 10 μL 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 同位素混合内标溶液, 用 10 mL 2% 甲酸-乙腈溶液提取, 2000 r/min 旋涡混合 2 min, 超声提取 15 min, (注: 禽蛋样品需加入 5 mL 乙腈并充分混匀, 在室温沉淀蛋白完全), 10000 r/min 离心低温 5 min 后取上清液, 用快速滤纸过滤, 加水至 50 mL 置于全自动固相萃取仪, Cleanert PWAX (150 mg 6 cc) 固相萃取柱经 6 mL 甲醇活化、6 mL 水平衡待净化; 提取溶液过柱速度: 2~3 mL/min, 淋洗: 2 mL 5% 甲醇水淋洗, 洗脱: 6 mL 甲醇洗脱; 氮吹后用 1 mL 0.2% 甲酸充分溶解后, 过 0.2 μm 滤膜测定。

表 1 喹诺酮类药物质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameters of quinolones

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/eV	碰撞电压/eV	扫描方式	保留时间/min
诺氟沙星	320.2	302.2	105	17	ESI+	2.282
	320.2	276.2	105	17	ESI+	2.282
诺氟沙星-d5	325.2	307.3	115	18	ESI+	2.282
恩诺沙星	360.3	342.3	123	20	ESI+	2.598
	360.3	316.4	123	16	ESI+	2.598
恩诺沙星-d5	365.1	321.3	105	20	ESI+	2.598
氧氟沙星	362.2	318.3	130	15	ESI+	2.298
	362.2	261.2	130	26	ESI+	2.298
氧氟沙星-d3	365.2	321.2	115	19	ESI+	2.297
培氟沙星	334.3	290.3	130	20	ESI+	2.340
	334.3	233.2	130	16	ESI+	2.340
培氟沙星-d5	339.2	321.2	105	18	ESI+	2.320
	339.2	295.2	105	18	ESI+	2.320
环丙沙星	332.2	314.2	115	17	ESI+	2.360
	332.2	288.3	115	18	ESI+	2.360
环丙沙星-d8	340.2	322.2	105	18	ESI+	2.280
洛美沙星	352.3	334.3	105	19	ESI+	2.495
	352.3	265.1	105	20	ESI+	2.495
洛美沙星-d5	357.2	339.2	125	20	ESI+	2.478

注: 电喷雾电离(electrospray Ionization, ESI)。

1.5 质量控制

目标化合物采用内标法进行定量分析, 在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内诺氟沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、环丙沙星和洛美沙星的相关系数 $r \geq 0.999$; 以信噪比 $S/N=3$ 确定方法检出限(limit of detection, LOD) ($\text{LOD}=0.15\sim 0.30 \mu\text{g/kg}$), 以信噪比 $S/N=10$ 确定方法定量限(limit of quantitation, LOQ) ($\text{LOQ}=0.5\sim 1.0 \mu\text{g/kg}$); 检测过程中按照每组 20~30 个样品添加 1 个程序空白, 用以监控过程中的背景值, 样品分析时扣除过程空白值; 每组样品 10 个添加 1 个平行及 1 个加标, 两次独立测定结果的绝对差值小于算术平均值的 20%, 表明精密度良好, 用加标回收试验考察方法的准确度, 空白基质样品诺氟沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、环丙沙星和洛美沙星加标质量浓度分别为 1、5、10 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率 74.4%~115.6%, 所有加标样品目标物的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 为 4.2%~8.4% ($n=6$)。

1.6 数据处理

各人群 6 种喹诺酮类抗生素膳食暴露量和危害商数, 计算公式如(1)~(2)所示。

$$\text{膳食暴露量 } F_{\text{EDI}} = F_{\text{C}} \times F_{\text{IR}} / F_{\text{BW}} \quad (1)$$

$$\text{危害商数 } F_{\text{HQ}} = F_{\text{EDI}} / F_{\text{RID}} \quad (2)$$

式中: F_{EDI} 为每日高氯酸盐膳食暴露量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; F_{C} 为样品喹诺酮的平均浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$; F_{IR} 为禽蛋或鸡肉的日均摄入量, g/d ; F_{BW} 表示体质量, kg ; F_{HQ} 为食品危害商数, F_{RID} 为总喹诺酮每日最大摄入参考剂量。

采用 Excel 2010, SPSS 29.0 统计软件分析数据, 对检出喹诺酮样品平行 3 次测定求平均值。

2 结果与分析

2.1 分析检测结果

采用 Agilent-ZORBAX RRHD Eclipse Plus C_{18} (50 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm) 进行分离, 取加标质量浓度为 50 ng/mL 的 6 种喹诺酮类混合空白基质溶液(同位素混合内标质量浓度 10 ng/mL) 进行超高效液相色谱-串联质谱法测定, 各目标物离子流图如图 1 所示, 各目标物峰形尖锐, 响应高, 保留时间在 2.282~2.598 min, 可实现对 6 种喹诺酮的快速测定。

2.2 全区各盟市禽蛋、鸡肉喹诺酮检出率及分布

2.2.1 2021 年禽蛋、鸡肉喹诺酮检出率及分布

2021 年度对全区 5 个盟市和内蒙古区内(随机)分别采集鸡肉、禽蛋 10 份样品, 共 60 份禽蛋和 60 份鸡肉中 6 种喹诺酮类药物检测及其检测结果如图 2a 所示: 禽蛋样品中: 乌兰察布市 10 份中有 2 份有检出, 其恩诺沙星检出值分别

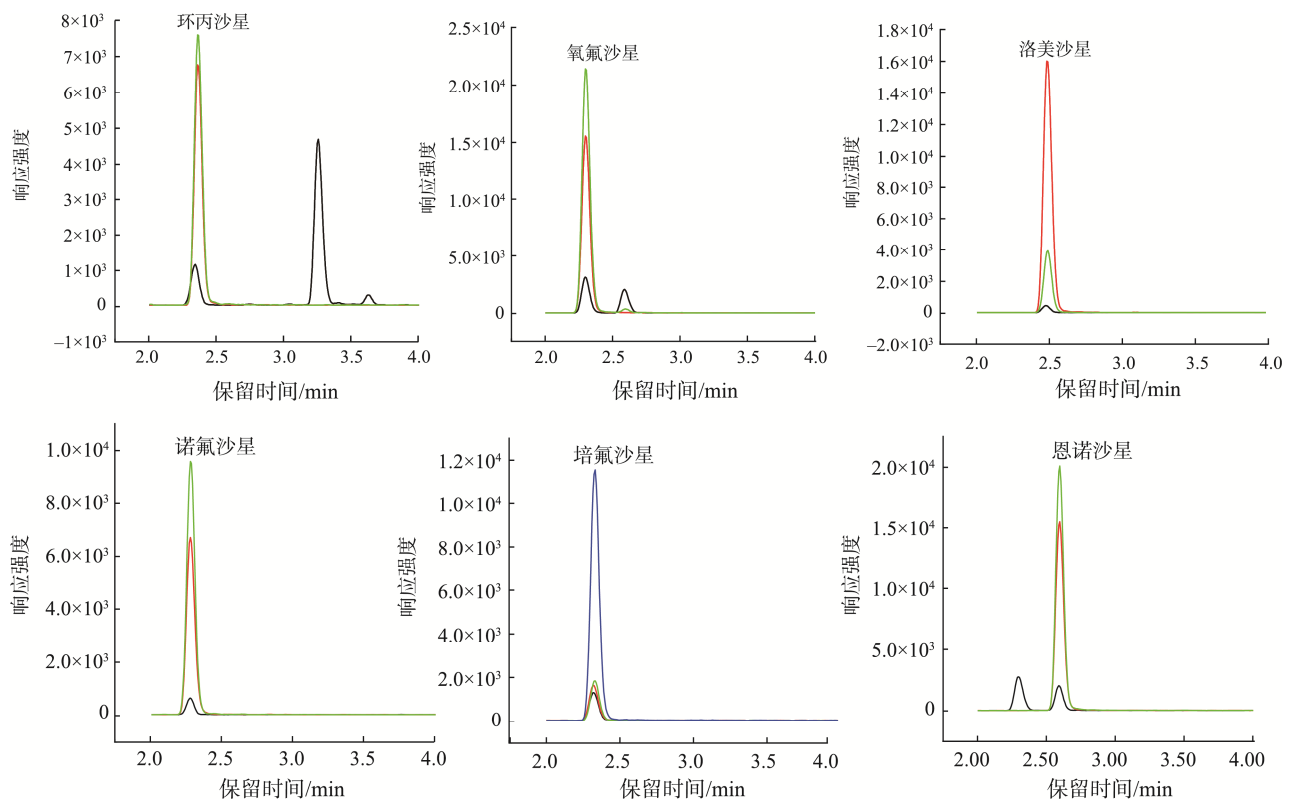


图 1 6 种喹诺酮离子流图

Fig.1 Ion chromatograms of 6 kinds of quinolones

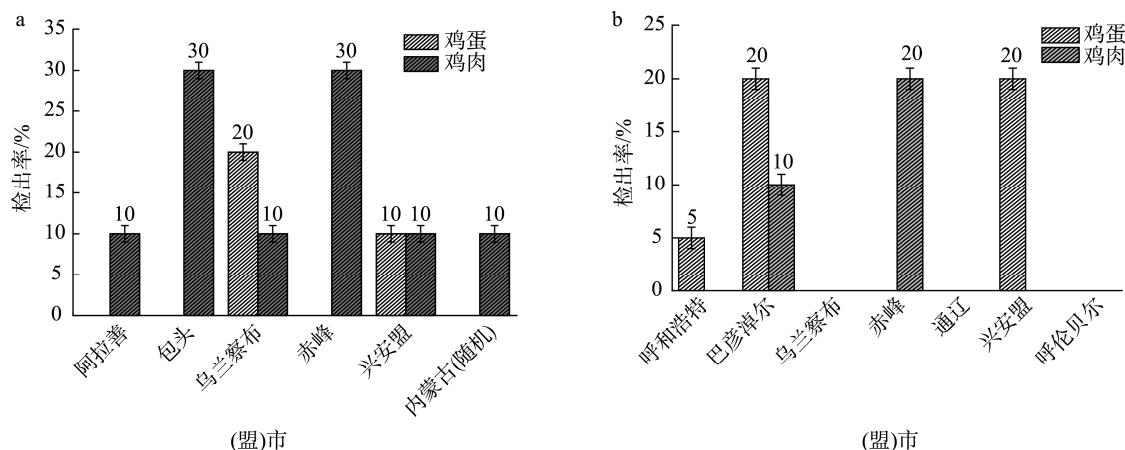


图 2 2021 年(a)和 2022 年(b)相关(盟)市检出率及分布
Fig.2 Detection rates and distribution of relevant cities in 2021 (a) and 2022 (b)

2.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 20%; 兴安盟 10 份中有 1 份有检出, 其恩诺沙星检出值为 2.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 10%。鸡肉样品中: 乌兰察布市 10 份中有 1 份有检出, 其恩诺沙星检出值为 90.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 10%; 内蒙古(随机)10 份中有 1 份有检出, 其恩诺沙星、氧氟沙星检出值分别为 88.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 10%; 包头 10 份中有 3 份有检出, 其恩诺沙星检出值分别为 12.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 诺氟沙星检出值为 1.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 30%; 阿拉善 10 份中有 1 份有检出, 其恩诺沙星检出值为 4.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 10%; 赤峰 10 份中有 3 份有检出, 其恩诺沙星检出值分别为 6.45、4.64、5.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 30%; 兴安盟 10 份中有 1 份有检出, 其恩诺沙星、诺氟沙星检出值分别为 4.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 10%。从检出分布分析得知: 全区 5 盟市和内蒙古随机区采集的鸡肉基本都有喹诺酮药物检出, 禽蛋中喹诺酮主要分布于乌兰察布市与兴安盟, 其他市未检出。

2.2.2 2022 年禽蛋、鸡肉喹诺酮检出率及分布

2022 年度对全区 6 个盟市鸡肉、禽蛋分别 10 份样品, 共 60 份鸡蛋和 60 份鸡肉和首府呼和浩特市禽蛋和鸡肉分别 20 份, 共计 160 份样品中 6 种喹诺酮类药物检测及其监测结果如图 2b 所示: 禽蛋样品中: 呼和浩特市 20 份中有 1 份有检出, 其恩诺沙星检出值为 1.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 5%; 兴安盟 10 份中有 2 份有检出, 其恩诺沙星分别为 1.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 20%; 巴彦淖尔市 10 份中有 2 份有检出, 其恩诺沙星分别为 1.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 20%; 其他市并未检出 6 种喹诺酮药物。鸡肉样品中: 赤峰市 10 份中有 2 份有检出, 其诺氟沙星检出值分别为 1.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 20%, 巴彦淖尔市 10 份中有 1 份有检出, 其氧氟沙星检出值分别为 1.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 整体检出率为 10%, 其余它市并未检出 6 种喹诺酮药物。从检出分布分析得知: 全区 7 盟市禽蛋或鸡肉中基本都有喹诺酮药物检出, 禽蛋中喹诺酮主

要分布于呼和浩特市、巴彦淖尔市与兴安盟, 鸡肉中喹诺酮主要分布于巴彦淖尔和赤峰。

2.2.3 2024 年禽蛋、鸡肉中喹诺酮检出率及分布

2024 年度对全区 12 个盟市采集禽蛋分别 10 份样品, 共 120 份禽蛋; 乌兰察布市采集 23 份, 兴安盟采集 17 份, 阿拉善、呼伦贝尔、锡林郭勒盟未采鸡肉样本, 其余 7 个盟市分别采集 10 份, 共计 110 份鸡肉, 总共 230 份样品中 6 种喹诺酮类药物检测结果如图 3 所示: 禽蛋: 赤峰有 1 份检出环丙沙星(4.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出率 10% (1/10); 包头 1 份检出恩诺沙星(14.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出率 10% (1/10); 阿拉善 1 份检出恩诺沙星(1.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和环丙沙星(1.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出率 10%(1/10); 锡林浩特 1 份检出环丙沙星(1.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出率 10%(1/10)。鸡肉: 乌兰察布市有 1 份检出环丙沙星(1.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 2 份检出诺氟沙星(2.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 3.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出率 13% (3/23); 通辽市有 3 份分别恩诺沙星(12.10、2.25、1.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 检出率 30% (3/10); 巴彦淖尔市 1 份检出恩诺沙星(15.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$)检出率 10% (1/10)。鸡肉中喹诺酮主要分布于通辽市、巴彦淖尔市与乌兰察布市; 检出禽蛋中喹诺酮主要分布于包头, 阿拉善, 锡林浩特和赤峰。

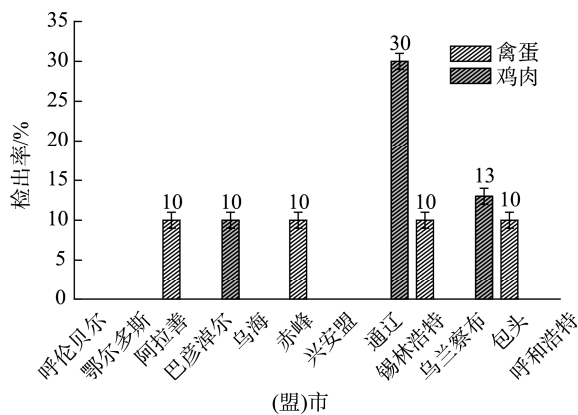


图 3 2024 年相关(盟)市检出率及分布
Fig.3 Detection rates and distribution of relevant cities in 2024

2.3 禽蛋、鸡肉中喹诺酮类-抗生素膳食暴露风险评估

2.3.1 不同年份喹诺酮暴露风险评估

GB 31650.1—2022《食品安全国家标准 食品中 41 种兽药最大残留限量》：禽蛋中恩诺沙星(恩诺与环丙沙星总计)最大限量 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其余洛美沙星、诺氟沙星、氧氟沙星、培氟沙星最大限量 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》：不同部位禽肉中恩诺沙星最大限量在 100~300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。经 3 年的数据得出，部分样品存在超标现象。为了能准确的评估内蒙古地区鸡蛋、鸡肉中喹诺酮类-抗生素膳食暴露风险，实验结果当未检出样品率 $\leq 60\%$ 时，未检出值按照 1/2LOD 计^[23]；当未检出样品率 $>60\%$ 时，检出值低于 LOD 的按照 LOD 计^[24]，本研究中样品未检出样品率 $>60\%$ ，未检出样品以 LOD，均以 0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 计，采用方差分析对禽蛋和鸡肉中检出喹诺酮类药物残留差异进行统计分析，以 $P<0.05$ 为差异具有统计学意义^[25]。根据年龄、体质量、食物摄入量以《中国人群暴露参数手册》^[26-28]各年龄段平均质量计和参照《第五次中国总膳食研究》^[29]及禽蛋和鸡肉中 6 种喹诺酮类抗生素含量的检测相关数据见表 2 和表 3。

表 2 不同年份的喹诺酮类检测相关参数

Table 2 Related parameters of quinolones detected in different years

年份	样品类别	样品数	检出数	检出率/%	浓度值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	平均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
2021	鸡蛋	60	3	5.00	ND~2.73	0.25
	鸡肉	60	10	16.70	ND~90.40	3.84
2022	鸡蛋	80	5	6.25	ND~1.64	0.24
	鸡肉	80	3	3.75	ND~1.94	0.21
2024	禽蛋	120	4	3.33	ND~14.77	0.34
	鸡肉	110	7	6.36	ND~15.27	0.49

注：ND 表示低于 LOD，表 4 同；单一样品中检出多种喹诺酮的以总和计。

表 3 不同人群的喹诺酮类膳食暴露量和危害商数(内蒙古)

Table 3 Dietary exposure and hazard quotients of quinolones in different populations (Inner Mongolia)

年龄/岁	性别	F_{BW}/kg	鸡肉 $F_{\text{IR}}/(\text{g}/\text{d})$	禽蛋 $F_{\text{IR}}/(\text{g}/\text{d})$	2021 年				2022 年				2024 年			
					鸡肉		禽蛋		鸡肉		禽蛋		鸡肉		禽蛋	
					$F_{\text{EDI}}/(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}))$	F_{HQ}	$F_{\text{EDI}}/(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}))$	F_{HQ}	$F_{\text{EDI}}/(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}))$	F_{HQ}	$F_{\text{EDI}}/(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}))$	F_{HQ}	$F_{\text{EDI}}/(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}))$	F_{HQ}	$F_{\text{EDI}}/(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}))$	F_{HQ}
2~5	男	17.6	48.0	29.0	10.47	0.415	0.41	0.016	0.57	0.023	0.40	0.016	0.93	0.037	0.56	0.022
	女	16.4	52.9	33.8	12.39	0.492	0.52	0.021	0.68	0.027	0.49	0.019	1.58	0.063	0.70	0.028
6~11	男	33.5	23.7	17.9	2.72	0.108	0.13	0.005	0.15	0.006	0.13	0.005	0.35	0.014	0.18	0.007
	女	31.4	17.4	15.8	2.13	0.085	0.13	0.005	0.17	0.007	0.12	0.005	0.19	0.008	0.17	0.007
12~17	男	54.9	68.5	40.1	4.79	0.190	0.18	0.007	0.26	0.010	0.18	0.007	0.61	0.024	0.25	0.010
	女	50.7	49.3	36.3	3.73	0.148	0.18	0.007	0.20	0.008	0.17	0.007	0.48	0.019	0.24	0.010
>18	男	70.1	4.2	25.9	0.23	0.009	0.09	0.004	0.01	0.0004	0.09	0.004	0.03	0.001	0.13	0.005
	女	61.6	4.2	25.9	0.26	0.010	0.11	0.004	0.01	0.0004	0.10	0.004	0.03	0.001	0.14	0.006

注：表 3 数据来源《中国人群暴露参数手册》(儿童卷 0~5 岁、儿童卷 6~17 岁)鸡肉以肉类、禽蛋以蛋或蛋及其制品计(成人卷 >18 岁，鸡肉以禽肉计，禽蛋以全国水平计)。

本研究过程中主要检出为恩诺沙星、诺氟沙星和氧氟沙星， F_{RD} 以 GB 31650.1—2019《食品中兽药最大残留限量》推荐的每日允许摄入量恩诺沙星和环丙沙星 0~6.2 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 、GB 31650.1—2022《食品中 41 种兽药最大残留限量》推荐的诺氟沙星 0~14 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 、氧氟沙星 0~5 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 最大值之和 25.2 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 计； F_{C} 以表 2 中各年龄组检出的平均值计。4 个年龄组膳食暴露量和危害商数如表 3 所示：2021 年不同人群的鸡肉 F_{EDI} 为 0.23~12.39 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ， F_{HQ} 为 0.009~0.492，禽蛋 F_{EDI} 为 0.09~0.52 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ， F_{HQ} 为 0.004~0.021；2022 年不同人群的鸡肉 F_{EDI} 为 0.01~0.68 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ， F_{HQ} 为 0.0004~0.027，禽蛋 F_{EDI} 为 0.09~0.49 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ， F_{HQ} 为 0.004~0.019；2024 年不同人群的鸡肉 F_{EDI} 为 0.03~1.58 ($\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$)， F_{HQ} 为 0.001~0.063，禽蛋 F_{EDI} 为 0.13~0.70 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ， F_{HQ} 为 0.005~0.028。2~5 岁年龄段暴露量和风险处于较高水平，成人风险性较小。3 年数据显示禽蛋和鸡肉中喹诺酮类抗生素的膳食暴露风险整体趋势随年龄增大呈下降趋势，所有年龄段危害商数均小于 1，说明内蒙古自治区禽蛋、鸡肉中常见的 6 种喹诺酮类抗生素暴露风险尚可接受。

2.3.2 不同喹诺酮暴露风险评估

3 年共 510 份样品中，禽蛋和鸡肉检出情况如表 4 所示，禽蛋中有恩诺沙星检出，鸡肉中恩诺沙星(1.15 包括环丙沙星)、氧氟沙星、诺氟沙星检出，检出率处于较低水平。评估 3 种检出的喹诺酮的暴露风险见表 5。恩诺沙星膳食暴露风险商 F_{HQ} 范围：禽蛋 0.017~0.096，鸡肉 0.011~0.598；其诺氟沙星膳食暴露风险商 F_{HQ} 范围：鸡肉 0.001~0.055；氧氟沙星膳食暴露风险商 F_{HQ} 范围：鸡肉 0.003~0.168，3 种喹诺酮在禽蛋和鸡肉种的总暴露风险商 ΣF_{HQ} 为 0.032~0.917，均小于 1。2~5 岁年龄组暴露风险较大，可适当控制禽蛋和鸡肉的摄入量。

表 4 不同喹诺酮类检测相关参数
Table 4 Related parameters of detected in different quinolones

化合物	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	禽蛋(260 份)				鸡肉(250 份)			
		检出数	检出率 /%	浓度值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出数	检出率 /%	浓度值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
恩诺沙星	0.15	12	4.62	ND~14.77	0.29	14	5.6	ND~90.4	1.15
诺氟沙星	0.20	0	0	ND	0.20	6	2.4	ND~3.08	0.24
氧氟沙星	0.25	0	0	ND	0.25	2	0.8	ND~2.14	0.26

注: ND 以对应喹诺酮的 LOD 计。

表 5 不同喹诺酮类膳食暴露量和危害商数(内蒙古)
Table 5 Dietary exposure and hazard in different quinolones (Inner Mongolia)

年龄/岁	性别	恩诺沙星				氧氟沙星		诺氟沙星		喹诺酮总计
		禽蛋		鸡肉		鸡肉		鸡肉		禽蛋和鸡肉
		F_{EID} /($\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$)	F_{HQ}	F_{EID} /($\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$)	F_{HQ}	F_{EID} /($\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$)	F_{HQ}	F_{EID} /($\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$)	F_{HQ}	ΣF_{HQ}
2~5	男	0.478	0.077	3.136	0.506	0.709	0.142	0.654	0.047	0.772
	女	0.598	0.096	3.709	0.598	0.839	0.168	0.774	0.055	0.917
6~11	男	0.155	0.025	0.814	0.131	0.184	0.037	0.170	0.012	0.205
	女	0.146	0.024	0.637	0.103	0.144	0.029	0.133	0.009	0.165
12~17	男	0.212	0.034	1.435	0.231	0.324	0.065	0.299	0.021	0.351
	女	0.207	0.033	1.118	0.180	0.253	0.051	0.234	0.017	0.281
>18	男	0.107	0.017	0.069	0.011	0.016	0.003	0.015	0.001	0.032
	女	0.122	0.020	0.078	0.012	0.018	0.003	0.017	0.001	0.036

注: 各年龄组的体质量和膳食摄入量见表 3 数据, 3 种喹诺酮 F_c 以平均值计见表 4。

3 结论与讨论

2021 年全区 6 盟市中, 禽蛋检出率为 5% (3/60), 鸡肉检出率 16.7% (10/60), 总体检出率 10.8%; 2022 年全区 7 盟市中, 禽蛋检出率为 6.25% (5/80), 鸡肉检出率 3.75% (3/80), 总体检出率 5.0%; 2024 年全区 12 个盟市中, 禽蛋检出率为 3.33% (4/120), 鸡肉检出率 6.36% (7/110), 总体检出率 4.78%; 近 3 年来内蒙古地区禽蛋和鸡肉检出率分别保持在 3.33%~6.25%和 3.75%~16.7%的范围, 总检出率 6.27% (32/510)。虽然总检出率较低, 但由于各市采样量的局限性, 实验所得数据以内蒙古自治区平均值计算, 并没有分别研究 12 个盟市的风险暴露水平, 据 2021 年鸡肉的检出平均值(3.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$)分析, 暴露量和风险性较大, 部分城市(尤其 2~5 岁年龄段儿童)可能存在一定风险, 建议控制鸡肉的摄入量。2022 和 2024 年各年龄段 F_{HQ} 均远小于 1, 风险性较小。虽全区人群 3 年的喹诺酮的 F_{HQ} 均小于 1, 510 份禽蛋和鸡肉共检出的 3 种喹诺酮在各年龄组的 ΣF_{HQ} 也均小于 1, 表明 6 种喹诺酮类抗生素暴露风险尚可接受, 但在农业农村部第 2292 号公告规定在食品动物中停止使用洛美沙星、培氟沙星、氧氟沙星、诺氟沙星 4 种兽药中^[30], 部分样品存在禁药检出的情况, 建议加大市场兽药监管力度, 保障生态环境的安全性。

参考文献

[1] TSAI MY, LIN CF, YANG WC. *et al.* Health risk assessment of banned

veterinary drugs and quinolone residues in shrimp through liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Applied Sciences, 2019, 9(12): 2463.

[2] 中国营养学会. 中国居民膳食指南科学研究报告 2021[R]. 北京: 人民卫生出版社, 2021.

Chinese Nutrition Society. Scientific research report on the dietary guidelines for chinese residents 2021 [R]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2021.

[3] 高丽娜. 兽药残留的危害及环境友好型兽药的应对措施探究[J]. 农业与技术 2023, 43(20): 122-127.

GAO LN. Harm of veterinary drug residues and countermeasures of environment-friendly veterinary drugs [J]. Agriculture and Technology, 2023, 43(20): 122-127.

[4] 甘晓风. 网络毒理分析应用于喹诺酮类药物潜在神经毒性的风险评估[D]. 重庆: 重庆医科大学, 2020.

GAN XF. Application of network toxicological analysis in risk assessment of potential neurotoxicity of quinolones [D]. Chongqing: Chongqing Medical University, 2020.

[5] 王佳琪, 李剑军, 李超, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测畜产品中 67 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(14): 93-104.

WANG JQ, LI JJ, LI C, *et al.* Simultaneous determination of 67 kinds of veterinary drug residues in livestock products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(14): 93-104.

[6] 赵天珍, 宋海霞, 何国成, 等. 通过式固相萃取柱/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产养殖沉积物中磺胺类、喹诺酮类、四环素类 22 种抗生素兽药残留[J]. 安徽化工, 2024, 50(2): 170-176.

ZHAO TZ, SONG HX, HE GC, *et al.* Simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and tetracycline 22 antibiotics residues in aquaculture sediments using solid-phase extraction column/ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anhui Chemical industry, 2024, 50(2): 170-176.

- [7] 黄大亮, 苏敏, 周纯洁, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定火锅食材中 62 种兽药残留[J]. 食品科技, 2024, 49(12): 314-321.
HUANG DL, SHU M, ZHOU CJ, *et al.* Simultaneous determination of 62 veterinary drug residues in hotpot ingredients by quechers-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2024, 49(12): 314-321.
- [8] 洪璐, 刘书余, 郭亚文, 等. 禽蛋和禽肉中兽药残留检测技术研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2023, 57(9): 77-86.
HONG L, LIU SY, GUO YW, *et al.* Research progress in the detection technology of veterinary drug residues in poultry eggs and meat [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2023, 57(9): 77-86.
- [9] KANG HS, KIM M, KIM EJ, *et al.* Determination of 66 pesticide residues in livestock products using QuEChERS and GC-MS/MS [J]. Food Science and Biotechnology, 2020, 29(11): 1573-1586.
- [10] YANG Y, LI X, LIN J, *et al.* A modified QuEChERS-based UPLC-MS/MS method for rapid determination of multiple antibiotics and sedative residues in freshwater fish [J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101268.
- [11] 熊方永. 液相微萃取-高效液相色谱法用于检测蜂蜜中氯霉素残留量的研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2019.
XIONG FY. Study on determination of chloramphenicol residues in honey by liquid phase microextraction-high performance liquid chromatography [D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2019.
- [12] 张春涛, 肖晓明, 邢立霞, 等. 超临界萃取-气相色谱-串联质谱法分析烟草精油的化学成分[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(1): 1-7.
ZHANG CT, XIAO XM, XING LX, *et al.* GC-MS/MS analysis of chemical constituents of essential oil from tobacco with supercritical fluid extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2018, 54(1): 1-7.
- [13] 余红伟, 邓惠丹, 杨华, 等. 动物源性食品中兽药残留检测技术及兽药残留污染状况分析[J/OL]. 浙江农业学报, 1-17. [2025-03-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1151.S.20241220.1526.010.html>
YU HW, DENG HD, YANG H, *et al.* Research progress on detection technology and analysis of veterinary drug residues in animal-derived foods [J/OL]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 1-17. [2025-03-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1151.S.20241220.1526.010.html>
- [14] JUNG HN, PARK DH, YOO KH, *et al.* Simultaneous quantification of 12 veterinary drug residues in fishery products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2021, 348: 129105.
- [15] HAN C, HU BZ, JIN N, *et al.* Accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry to rapid detection of clotrimazole residue in animal-derived food [J]. LWT, 2021, 144: 111248.
- [16] 张晶. 鸡肉和鸡蛋中氟喹诺酮类药物残留检测方法的建立及应用[D]. 银川: 宁夏大学, 2019.
ZHANG J. Establishment and application of detecting method for fluoroquinolones residues in chicken and eggs [D]. Yinchun: Ningxia University, 2019.
- [17] 王小骊, 杨华, 汪建妹, 等. 浙江省羊肉样品 10 种喹诺酮类药物残留检测及风险评估[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(2): 229-233.
WANG XL, YANG H, WANG JM, *et al.* Detection and risk assessment of 10 quinolones residues in mutton samples from Zhejiang Province [J]. Zhejiang Agricultural Sciences, 2022, 63(2): 229-233.
- [18] 罗静, 郑良清, 尚吟竹, 等. 基质固相分散-液相色谱-串联质谱联用技术检测鸡蛋中 14 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 分析科学学报, 2018, 34(5): 654-658.
LUO J, ZHENG LQ, SHANG YZ, *et al.* Matrix solid-phase dispersion coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of fluoroquinolones residues in eggs [J]. Journal of Analytical Science, 2018, 34(5): 654-658.
- [19] 王春, 袁文峰, 顾传坤, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法测定血液中 11 种喹诺酮类药物残留[J]. 分析化学, 2019, 47(11): 1832-1841.
WANG C, YUAN WF, GU CK, *et al.* Determination of 11 kinds of quinolones residues in blood by ultra-performance liquid chromatography-hybrid triple quadrupole-linear ion trap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(11): 1832-1841.
- [20] 刘柏林, 谢继安, 赵紫微, 等. 同位素内标-超高效液相色谱串联质谱法测定禽类食品中喹诺酮与四环素残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7330-7339.
LIU BL, XIE JAN, ZHAO ZW, *et al.* Determination of quinolones and tetracycline residues in poultry food by isotope internal standard-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(20): 7330-7339.
- [21] MELEKHIN AO, TOLMACHEVA VV, GONCHAROV NO, *et al.* Multi-class, multi-residue determination of 132 veterinary drugs in milk by magnetic solid-phase extraction based on magnetic hypercrosslinked polystyrene prior to their determination by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132866.
- [22] 张乐, 顾娟娟, 徐加兵, 等. UPLC-TRIPLE QUAD-MS/MS 法检测水产品中 14 种喹诺酮类药物残留研究[J]. 饲料研究, 2024, 24: 129-135.
ZHANG L, GU JJ, XU JB, *et al.* Study on detection of 14 quinolone drug residues in aquatic products by UPLC-TRIPLE QUAD-MS/MS method [J]. Feed Research, 2024, 24: 129-135.
- [23] 佐鹏, 谭学蓉, 刘少颖, 等. 膳食中双酚类化合物的污染水平和风险评估[J]. 中国食品学报, 2023, 23(12): 220-228.
ZUO P, TAN XR, LIU SY, *et al.* Bisphenols in diets contaminated levels and risk assessment [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(12): 220-228.
- [24] 王佳琪, 李剑军, 皇金龙, 等. 呼伦贝尔地区畜肉兽药残留及膳食风险评估[J]. 农畜产品加工学报, 2024, 6(11): 29-32.
WANG JQ, LI JJ, HUANG JL, *et al.* Veterinary drug residues and dietary risk assessment in Hulunbuir Area [J]. Journal of Agricultural and Livestock Products Processing, 2024, 6(11): 29-32.
- [25] 孙卓然, 张海燕, 刘春波, 等. 呼和浩特市居民日常食用蔬菜中高氯酸盐污染调查[J]. 中国蔬菜, 2024(7): 106-112.
SUN ZR, ZHANG HY, LIU CB, *et al.* Investigation of perchlorate contamination in vegetables consumed by residents in Hohhot City [J]. China Vegetables, 2024(7): 106-112.
- [26] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population (adult roll) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013.
- [27] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(儿童卷 6-17 岁)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population (Children's roll 6-17 years old) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [28] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(儿童卷 0-5 岁)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population (Children's roll 0-5 years old) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [29] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光, 第五次中国总膳食研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
WU YN, ZHAO YF, LI JG. The fifth Chinese total diet study [M]. Beijing: Science Press, 2018.
- [30] 劳柏豪, 张静娴, 于泓, 等. 动物源性食品中禁用兽药监管及检测策略研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(22): 236-247.
LAO BH, ZHANG JX, YU H, *et al.* Research progress on regulatory and detection strategies for prohibited veterinary drugs in animal-derived foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(22): 236-247.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)