DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251023008
引用格式: 吕奔阳, 丁圣修, 李忠春, 等. 固相萃取-液相色谱-串联三重四极杆质谱法检测鸡蛋中 6 种喹诺酮类药物含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 121–128.
LV BY, DING SX, LI ZC, *et al*. Determination of 6 kinds of quinolone residues in eggs by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 121–128. (in Chinese with English abstract).

固相萃取-液相色谱-串联三重四极杆质谱法检测鸡蛋中 6 种喹诺酮类药物含量

吕奔阳[1], 丁圣修[1], 李忠春[2], 徐 婧[1], 李 伟[1], 丁文均[1], 包名家[3*], 刘凤海[1*]

(1. 牡丹江医科大学公共卫生学院, 牡丹江 157011; 2. 牡丹江市疾病预防控制中心, 牡丹江 157021; 3. 黑龙江省疾病预防控制中心, 哈尔滨 150030)

摘 要: 目的 建立固相萃取-液相色谱-串联三重四极杆质谱法测定鸡蛋中 6 种喹诺酮类药物(氧氟沙星、诺氟沙星、洛美沙星、培氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星)残留量的方法。**方法** 鸡蛋样品经 0.1 mol/L 乙二胺四乙酸-麦克尔维恩(ethylenediaminetetraacetic acid-Mcllvaine, EDTA-Mcllvaine)缓冲液提取, HLB 固相萃取柱净化, Acquity BEH C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离, 以甲醇-乙腈(4:6, *V*:*V*)和 0.2%甲酸水为流动相梯度洗脱, 电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI+)正离子模式扫描, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下检测, 基质匹配标准曲线法定量。**结果** 6 种喹诺酮类药物在 1.0~100.0 μg/kg 范围内线性关系良好(r^2>0.999), 检出限为 0.13~0.25 μg/kg, 定量限为 0.43~0.83 μg/kg, 平均回收率为 94.6%~108.0%, 相对标准偏差为 2.48%~6.34% (*n*=3)。**结论** 该方法灵敏度高、抗干扰能力强, 适用于鸡蛋中喹诺酮类药物残留的快速检测, 为食品安全监管提供可靠的技术支持。

关键词: 喹诺酮类; 液相色谱-串联三重四极杆质谱法; 固相萃取法; 鸡蛋

Determination of 6 kinds of quinolone residues in eggs by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry

LV Ben-Yang[1], DING Sheng-Xiu[1], LI Zhong-Chun[2], XU Jing[1], LI Wei[1], DING Wen-Jun[1], BAO Ming-Jia[3*], LIU Feng-Hai[1*]

(1. *School of Public Health*, *Mudanjiang Medical University*, *Mudanjiang* 157011, *China*; 2. *Mudanjiang Center for Disease Control and Prevention*, *Mudanjiang* 157021, *China*; 3. *Heilongjiang Provincial Center for Disease Control and Prevention*, *Harbin* 150030, *China*)

收稿日期: 2025-10-23
基金项目: 黑龙江省重点研发计划项目(2025ZX05A03, 2024ZX12C34); 黑龙江省省属高校基本科研业务费项目(2024-KYYWF-0491)
第一作者: 吕奔阳(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: lby15935135936@163.com
***通信作者:** 包名家(1971—), 男, 博士, 主任技师, 主要研究方向为卫生检验。E-mail: cmubmj@163.com
刘凤海(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为卫生理化检验。E-mail: lfhyxy@126.com

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 6 kinds of quinolone residues (ofloxacin, norfloxacin, lomefloxacin, pefloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin) in eggs by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** Egg samples were extracted with 0.1 mol/L ethylenediaminetetraacetic acid-Mcllvaine (EDTA-Mcllvaine) buffer, purified by HLB solid-phase extraction cartridges and separated on an Acquity BEH C_{18} column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) using a gradient elution with methanol-acetonitrile (4:6, *V*:*V*) and 0.2% formic acid aqueous solution as the mobile phase. The analytes were detected in positive electrospray ionization (ESI+) mode with multiple reaction monitoring (MRM), quantified using a matrix-matched calibration curve. **Results** The 6 kinds of quinolones exhibited good linearity in the range of 1.0–100.0 μg/kg with correlation coefficients (r^2) more than 0.999. The limits of detection and limits of quantitation were 0.13–0.25 μg/kg and 0.43–0.83 μg/kg, respectively. The average recoveries ranged from 94.6% to 108.0%, with relative standard deviations of 2.48%–6.34% (n=3). **Conclusion** The developed method is simple, sensitive and robust, suitable for the rapid detection of quinolone residues in eggs, providing technical support for food safety monitoring.

KEY WORDS: quinolones; liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry; solid-phase extraction; egg

0 引 言

喹诺酮类(quinolones, QNs)药物是人工合成广谱抗生素, 具有价格低廉、杀菌力强和无交叉耐药等优点, 被纳入法定家禽抗细菌性疾病的药物清单[1−3]。高密度养殖模式下疾病传播风险高, 导致 QNs 过量使用、产蛋期用药屡禁不止[4]。鸡养殖场常用 QNs 有氧氟沙星(ofloxacin, OFL)、诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、洛美沙星(lomefloxacin, LOM)、培氟沙星(pefloxacin, PEF)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)等, 主要通过饲料添加的方式进行投药[5]。使用时忽视既定的停药期已被证实是鸡蛋中 QNs 残留的主要原因, 并可通过食物链进入人体[6−7]。QNs 可引起人体内细菌耐药性增强, 导致神经和心血管系统疾病以及肿瘤[8−10]。我国 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》规定鸡蛋中 OFL、NOR、LOM 和 PEF 的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)均为 2 μg/kg, ENR 和 CIP 的 MRL 为 10 μg/kg, 因此开发灵敏、准确的鸡蛋中 QNs 检测方法对保障人体健康至关重要。

鸡蛋因含有蛋白质、脂类、金属离子及色素等复杂成分, 传统前处理方法难以高效快速净化。尽管近年来, QuEChERS、液液萃取等方法, 在兽药残留分析中广泛应用[11−12]。但对于高脂高蛋白的鸡蛋, 其净化效果受到一定影响, 磷脂和脂肪等干扰物的去除效率不足, 影响基质效应(matrix effect, ME)[13]。因此, 研究和建立一种能够有效去除金属离子和脂溶性干扰物的前处理方法具有重要意义。

目前, QNs 检测方法有免疫分析法、电化学分析法、毛细管电泳法、液相色谱法和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)等。免疫学测定快速、简便, 但易受交叉反应干扰导致假阳性[13−15]; 电化学测定灵敏度高、速度快、成本低, 但基质干扰大、准确性受限[16−17]; 毛细管电泳法分离效率高、分析快速、试剂消耗低, 但重现性较差、难以满足超痕量残留分析需求[18−19]; 液相色谱法准确、可靠, 但灵敏度往往达不到检测要求[20−22]。近年来, 液相色谱-串联三重四极杆质谱法(liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry, LC-QQQ/MS)因灵敏度高、重现性好被国内外采纳为标准方法, 已被越来越多地应用于多种兽药残留的高通量快速分析, 但不同的色谱、质谱条件以及样品预处理方法导致检测效果有较大的差异[23]。本研究采用乙二胺四乙酸-麦克尔维恩(ethylenediaminetetraacetic acid-Mcllvaine, EDTA-Mcllvaine)缓冲液提取结合亲水-亲脂平衡(hydrophilic-lipophilic balance, HLB)固相萃取净化, 通过系统优化目标药物的色谱、质谱分析条件, 建立固相萃取结合 LC-QQQ/MS 检测鸡蛋中 6 种 QNs, 以期能够满足实际工作的需要。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

UltiMate3000 液相色谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); AB SCIEX 4500 型三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); FS3310 型真空抽滤装置(美国 Sciencetool 公司); QC10260 型超声波清洗仪(天津市旗美科技有限公司); 3-18K 型高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); 204E 型万分之一电子天平(德国 METTLER TOLEDO 公司); PURELAB Classic 超纯水器(英国 ELGA LabWater 公司); T25 Digital ULTRA-TURRAX 高速匀浆机、4 型涡旋混合器(德国 IKA 公司); OA-SYS 氮吹仪(美国 Organomation 公司); Acquity

BEH C_{18}色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。

1.2　试　剂

OFL、NOR、CIP、ENR、LOM、PEF(纯度均大于 97%, 德国 Sigma 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 瑞典 Ocean-PAK 公司); 甲酸(色谱纯, 天津市富宇精细化工有限公司); 乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸、无水磷酸氢二钠(分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司); 实验用水由 ELGA Purelab 超纯水系统现用现制。

1.3　标准溶液配制

1.3.1　标准储备液

分别称取 6 种喹诺酮标准品 10.0 mg 置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成 1.0 mg/mL 标准储备液, 放置–20 ℃保存备用。

1.3.2　标准工作液

分别取 6 种喹诺酮标准储备液(1.3.1) 100 μL 至 10 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 配制成混合标准溶液, 各组分质量浓度为 1.0 μg/mL, 放置 4 ℃保存, 备用。

1.4　样品前处理

选取鸡蛋样品 200 g, 去壳后用匀浆机混匀。称取均质样品 2.00 g, 置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 用 20 mL 0.1 mol/L EDTA-Mcllvaine 缓冲液提取, 1000 r/min 旋涡混合 1 min, 超声提取 10 min, 加入 5 mL 甲醇充分混匀, 静置 10 min, 1000 r/min 低温离心 10 min, 取上清液滤纸过滤, 加水至 50 mL, 制成提取液。依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 超纯水以 1 mL/min 流速活化 HLB 固相萃取柱, 将提取液以 2~3 mL/min 通过已活化 HLB 固相萃取柱, 弃去滤液, 用 2 mL 5%甲醇水溶液淋洗, 弃去淋洗液, 将小柱抽干, 再用 6 mL 甲醇洗脱并收集洗脱液, 氮气吹干洗脱液, 用 1 mL 0.1%甲酸水溶解, 1000 r/min 旋涡混合 1 min, 按照仪器工作条件进行测定。

1.5　色谱-质谱条件

1.5.1　色谱条件

Acquity BEH C_{18}色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 进样量 10 μL; 柱温 35 ℃; 流速 200 μL/min; 流动相 A 为体积比 4:6 的甲醇-乙腈混合溶液; 流动相 B 为 0.2%甲酸水溶液。梯度洗脱程序见表 1。

1.5.2　质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 正离子(ESI+)模式扫描; 毛细管电压 2000 V; 离子源温度 110 ℃; 干燥气温度 350 ℃; 干燥气流速 10 L/min; 多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。其他质谱参数见表 2。

1.6　数据处理

实验数据采用 Chromeleon 7.2 和 MultiQuant Software (Version 3.0.3)软件进行自动分析处理, 数据采用 Microsoft Excel 2021 软件进行整理计算, 绘制图形采用 Origin 2024 软件, 样品同一实验条件平行测定 3 次。

表 1　液相色谱法梯度洗脱参数

Table 1　Gradient elution parameters for liquid chromatography

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	10	90
2	30	70
6	50	50
12	100	0
15	10	90

2　结果与分析

2.1　提取剂的选择

分别选择乙腈、甲酸-乙腈混合液(1:99, *V*:*V*)、EDTA-Mcllvaine 和磷酸盐缓冲液(pH 7.0) 4 种溶剂分别对 6 种 QNs 进行提取。实验结果表明, EDTA-Mcllvaine 对 6 种 QNs 提取率最高, 其通过柠檬酸盐-磷酸盐体系, 使 QNs 疏水性增强, 更易被有机相萃取, 同时 EDTA 螯合鸡蛋基质中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}等金属离子, 减少金属-药物络合物的形成, 进一步提升提取效率。因此, 选择 EDTA-Mcllvaine 作为提取剂, 见图 1。

2.2　色谱条件的优化

2.2.1　流动相的选择

对比乙腈-0.2%甲酸水溶液、甲醇-0.2%甲酸水溶液、甲醇/乙腈(40:60, *V*:*V*)-0.2%甲酸水溶液 3 种流动相对 QNs 的分离效果。结果表明, 乙腈的洗脱能力较强, 质子化能力较弱, 缩短了保留时间, 但灵敏度不够; 甲醇洗脱能力稍弱, 却更有利于促进目标分析物的质子化, 但保留时间延长, 峰形展宽。甲醇+乙腈混合体系综合了二者的优势, 兼顾了分离效率与分析速度。因此, 选用甲醇+乙腈(40:60, *V*:*V*)-0.2%甲酸水溶液作为流动相, 见图 2。

表 2　6 种喹诺酮类药物的主要质谱参数

Table 2　Key mass spectrometry parameters for 6 kinds of quinolone residues

化合物	定量离子对(*m*/z)	定性离子对(*m*/z)	碰撞能量/eV	去簇电压/V	锥孔电压/V
OFL	362.2>318.1	362.2>261.1	26, 38	80	26
NOR	320.0>302.1	320.0>276.2	29, 24	96	27
LOM	352.0>265.0	352.0>308.1	33, 28	80	22
PEF	334.1>290.1	334.1>233.2	25, 34	87	32
ENR	360.1>316.2	360.1>342.1	28, 35	94	25
CIP	332.1>314.2	332.1>288.2	31, 24	97	28

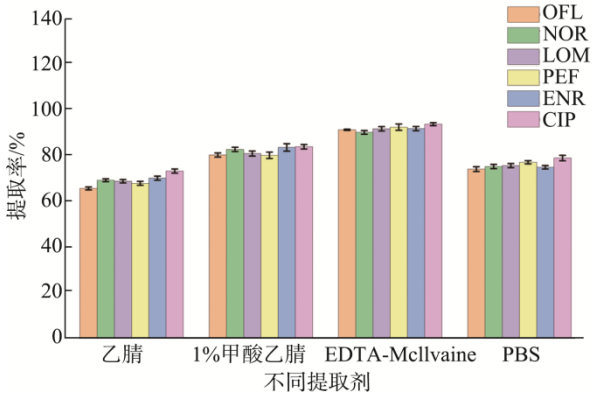


图 1 不同提取剂对 QNs 提取率的影响(n=3)

Fig.1 Effects of different extraction solvents on the extraction rates of QNs (n=3)

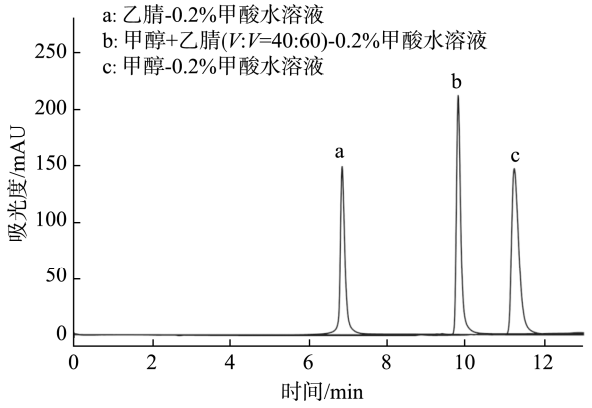


图 2 流动相组成对目标化合物分离效果的影响

Fig.2 Influence of the mobile phase composition on the separation effect of the target compound

2.2.2 流速的选择

对比流动相分别在 200、300、400 μL/min 流速下，考察喹诺酮药物标准溶液分离效果的影响。由图 3 可知，随着流动相流速减小，分析物在色谱柱中保留时间延长，干扰信号弱，分离效果更加理想。因此，最终选择 200 μL/min 流速。

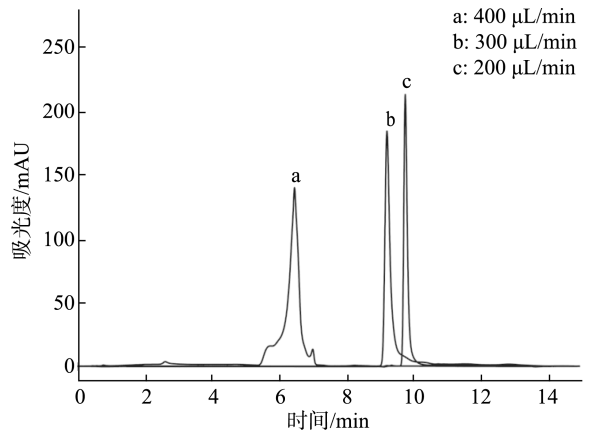


图 3 流动相流速对目标物分离效果的影响

Fig.3 Influence of mobile phase flow rate on the separation effect of target substances

2.2.3 柱温的选择

按实验优化条件，对比 30、35、40 ℃柱温条件下，考察目标标准溶液出峰效果。由图 4 可知，柱温越高，流动相黏度降低保留时间越短，但会引起分析物热力学不稳定，峰型展宽；温度越低，流动相黏度增大保留时间变长；在 35 ℃时，分析物的扩散效应最小，色谱峰最理想。因此，选择 35 ℃柱温作为实验条件。

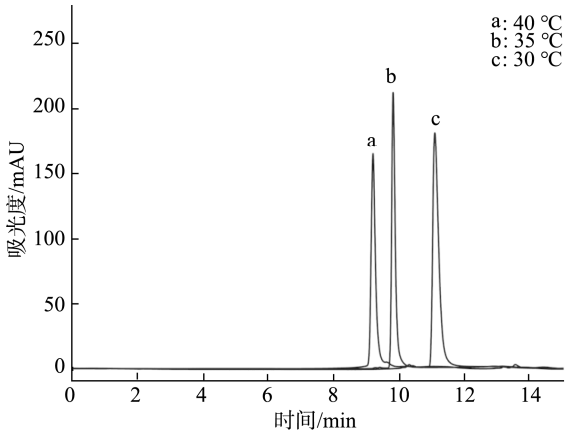


图 4 柱温对目标物分离效果的影响

Fig.4 Influence of column temperature on the separation effect of target substances

2.2.4 进样量的选择

对比 5、10、15 μL 进样量对目标化合物分离效果的影响，由图 5 可知，进样量 5 μL 时，进样量过小，灵敏度降低，不利于目标物检出；进样量 15 μL 过大，超出色谱柱线性容量范围，峰形出现展宽和拖尾；10 μL 进样量能够保证目标物在固定相上均匀分配，同时可以避免过量样品导致的柱超载，峰高最高。因此，本研究最终选择 10 μL 作为最优进样量。

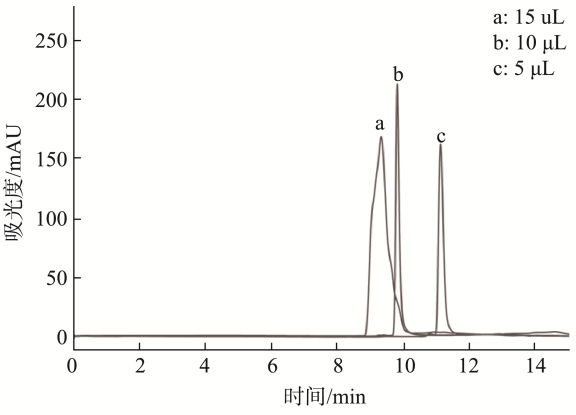


图 5 进样量对目标物分离效果的影响

Fig.5 Influence of injection volume on the separation effect of the target substance

2.3 质谱条件优化

分别将 10 μg/kg 单个标准溶液进样，ESI+模式进行前

体离子全扫描, 进行一级质谱分析, 根据各个喹诺酮分子量确定分子离子峰。将分子离子峰作为母离子, 通过优化碰撞能和锥电压等参数, 进行二级质谱扫描, 采集碎片离子信息, 选择强度最高的化合物作为定量离子, 第二高化合物作为定性离子。从图 6 可知, 在最佳条件下, 6 种 QNs 呈现良好的尖锐峰, 保留时间顺序为 NOR<PEF<CIP<ENR<OFL<LOM, 且均在 2~3 min 之间, 分析效果良好。

2.4　空白试验

取 6 份空白鸡蛋样品, 分别向其中加入 6 种 QNs 目标物, 使其浓度达到 10 μg/kg, 按 1.4 步骤进行前处理, 洗脱液氮气吹干, 各移取 1.0 mL 溶解残余物, 过滤后上机测定, 目标化合物标准溶液离子质谱图。从图 7 可知, 方法特异性强、灵敏度高, 抗基质干扰能力好, 能够满足痕量 QNs 同时检测的需求。

2.5　基质效应对照实验

取 8 份空白鸡蛋样品, 按 1.4 步骤进行前处理, 洗脱液氮气吹干, 将标准工作溶液配制成质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L, 各移取 1.0 mL 溶解残余物,过滤后上机测定。以标准工作溶液质量浓度为横坐标(X, μg/L), 以峰面积为纵坐标(Y), 绘制基质匹配标

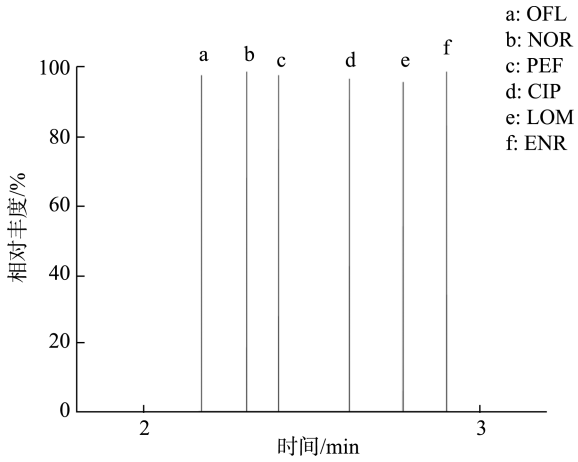


图 6　最优条件下 6 种喹诺酮类药物标准溶液的 MRM 色谱图
Fig.6　MRM chromatograms of 6 kinds of quinolones standards under optimal conditions

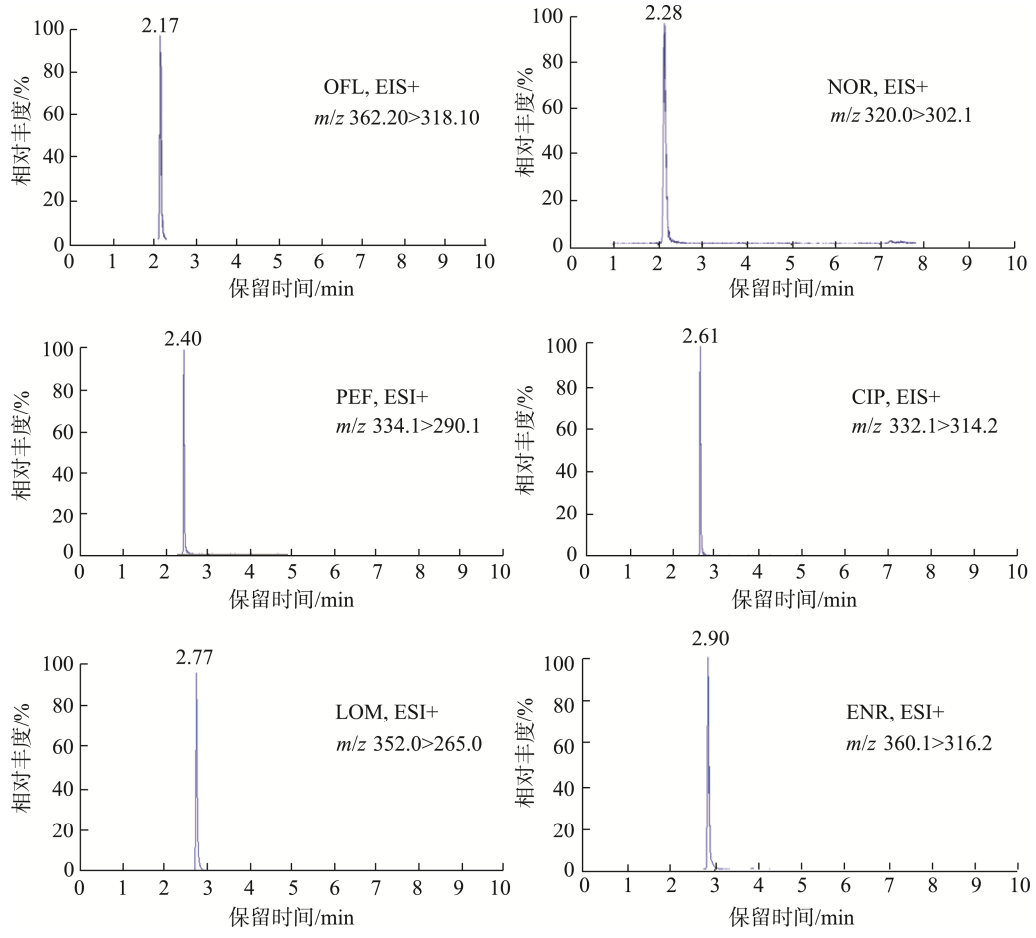


图 7　鸡蛋基质样品中加标 10 μg/kg 的喹诺酮样品的色谱图
Fig.7　Chromatograms of the egg matrix sample with 10 μg/kg of quinolone added as standard

准曲线。本研究以 ME=(基质标准曲线的斜率/溶剂标准曲线的斜率–1)×100%的值来表示基质效应的大小，负值表示存在抑制效应，正值表示存在增强效应，当比值在–20%~20%时，通常表示基质效应不明显。采用上述公式计算 6 种 QNs 的 MEs。结果表明，鸡蛋基质标准品溶液与溶剂标准品相比都有不同程度的基质抑制作用或增强作用，均值在–15%~12%之间，基质效应不明显，因此后续实验采用溶剂标准曲线进行定量校正。见图 8。

2.6 标准曲线、检出限和定量限

溶剂标准曲线线性范围为 1.0~100.0 μg/kg，相关系数(r^2)在 0.9993~0.9996，检出限为 0.13~0.25 μg/kg，定量限为 0.43~0.83 μg/kg，见表 3。本方法线性关系好，定量限低于 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，说明该分析方法满足实际工作定量检测 QNs 的要求。

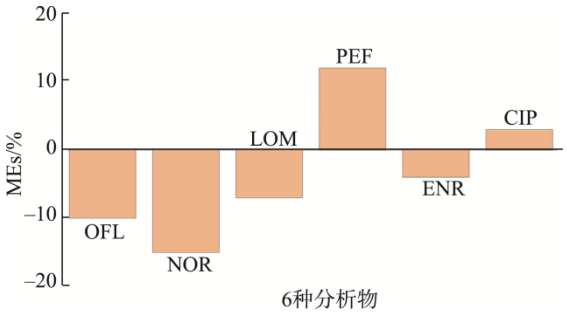


图 8 6 种 QNs 的 Mes (n=3)
Fig.8 MEs of 6 kinds of QNs (n=3)

表 3 6 种喹诺酮类药物的标准曲线
Table 3 Standard curves of 6 kinds of fluoroquinolone residues

名称	线性范围/(μg/kg)	线性方程	相关系数(r^2)	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
OFL	1.0~100.0	Y=2.9809X–0.4913	0.9993	0.25	0.83
NOR	1.0~100.0	Y=0.9767X–0.0597	0.9996	0.19	0.63
LOM	1.0~100.0	Y=1.9727X+0.0768	0.9995	0.19	0.63
PEF	1.0~100.0	Y=1.0334X–0.1933	0.9994	0.19	0.63
ENR	1.0~100.0	Y=1.9042X–0.2466	0.9994	0.13	0.43
CIP	1.0~100.0	Y=0.9607X–0.0841	0.9995	0.23	0.76

2.7 精密度和准确度

选取市售合格鸡蛋进行精密度和加标回收率实验。准确称取 200 g 鸡蛋，加入 3 个浓度水平的 6 种喹诺酮(0.5×MRL、1×MRL 和 1.5×MRL)，按样品制备方法，通过分析 3 个重复的加标样品，计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)评价精密度，计算样品加标回收率，评价准确度，见表 4。数据表明，6 种 QNs 在鸡蛋中的回收率在 94.6%~108.0%范围内，RSDs 为 2.48%~6.34% (n=3)。说明本研究重复性及精密度高，检测结果准确可靠，适用于鸡蛋中 6 种 QNs 的检测。

表 4 方法精密度和加标回收率实验(n=3)
Table 4 Method precision and spike recovery rates (n=3)

名称	质量浓度/(μg/kg)	加标量/(μg/kg)	测定值/(μg/kg)	RSDs/%	回收率/%
OFL	ND	1	1.06	3.26	106.0
		2	1.88	2.89	94.6
		3	2.99	4.51	100.0
NOR	ND	1	1.03	3.87	103.0
		2	2.08	4.12	104.0
		3	2.82	4.71	94.8
LOM	ND	1	0.95	5.43	95.2
		2	2.13	4.82	107.0
		3	2.85	3.79	95.4
PEF	ND	1	0.97	4.37	97.8
		2	2.16	4.65	108.0
		3	2.88	4.98	96.4
ENR	ND	5	5.05	5.49	101.0
		10	9.81	6.34	98.2
		15	14.8	3.12	99.4
CIP	ND	5	4.90	2.48	98.2
		10	9.82	4.17	98.8
		15	14.6	3.36	99.4

注: ND 表示未检出。

2.8 方法对比

提取鸡蛋基质中喹诺酮类药物时，液液萃取和固相萃取是主要的前处理方法[24–25]。采用液液萃取时，虽然对亲脂性较强的喹诺酮具有较高提取效率，但鸡蛋中高含量的磷脂和胆固醇会乳化界面，影响分离效率，导致回收率波动。采用固相萃取时，蛋样提取液经过柱床，喹诺酮被保留而磷脂等干扰物随水相流出，再经过淋洗和洗脱实现纯化与浓缩，大幅度提升质谱检测灵敏度和准确性。本研究方法使用 EDTA-Mcllvaine 缓冲液提取联合 HLB 固相萃取净化法，具有较强的抗基质干扰能力和回收稳定性，并且大幅度减少了有机溶剂用量，其检出限、回收率等优于部分文献，满足鸡蛋中喹诺酮类药物的测定需求，见表 5。

表 5　方法对比结果
Table 5　Results of method comparison

喹诺酮类药物	前处理方法	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)	回收率/%	文献
ENR、CIP	固液萃取	0.1~2.0	0.2~4.0	98.0~120.0	[26]
LOM、NOR	酸化乙腈提取	1	2	70.3~88.1	[27]
OFL、NOR、PEF、ENR、CIP	QuEChERS 法	0.5	2.0	87.3~109.1	[28]
OFL、NOR、LOM、PEF、ENR、CIP	液液萃取、C_{18}/PSA 分散固相萃取净化	0.5~0.9	1.7~2.3	81.1~103.0	[29]
OFL、NOR、LOM、ENR、CIP	固相萃取	1.5~6.7	/	86.8~103.1	[30]
OFL、NOR、LOM、PEF、ENR、CIP	EDTA-Mcllvaine 提取、HLB 固相萃取净化	0.13~0.25	0.43~0.83	94.6~108.0	本方法

注: /表示文献中未体现。

2.9　实际样品分析

采集超市中 38 份鸡蛋样品, 对样品中 6 种 QNs 进行分析, 检出 2 份 OFL (≤2 μg/kg), 2 份 PEF (≤2 μg/kg), 1 份 CIP (≤10 μg/kg), 1 份 ENR 为 15.5 μg/kg(GB 31650.1—2022 要求≤10 μg/kg), 6 种 QNs 检出率为 15.8%, 不合格率为 2.63%。结果显示, 6 种 QNs 作为部分鸡养殖厂常用药物, 在产蛋期并未停止用药, 且个别存在 ENR 过量用药问题, 已经对人体健康造成潜在风险。

3　结　论

本研究采用 EDTA-Mcllvaine 缓冲液提取和 HLB 柱净化固相萃取提取鸡蛋中喹诺酮类药物, 结合 LC-QQQ/MS 方法, 成功建立了鸡蛋中 6 种 QNs 残留的高灵敏度检测技术。该方法样品加标回收率为 94.6%~108.0%, 检出限为 0.13~0.25 μg/kg, 满足 GB/T 21312—2007 要求。实际样品检测发现个别鸡蛋中 ENR 残留超标(15.5 μg/kg), 提示养殖环节需加强用药监管。该方法操作简便、重现性好, 适用于鸡蛋中 QNs 的高通量筛查, 为食品安全风险评估提供了可靠的技术支持。未来可进一步扩展至其他动物源性食品的多残留分析, 以完善监管体系。

参考文献

[1] FANOUS J, CLAUDI B, TRIPATHI V, *et al*. Limited impact of *Salmonella* stress and persisters on antibiotic clearance [J]. Nature, 2025, 639(8053): 181–189.

[2] LIU YW, LUO YB, LI WX, *et al*. Current analytical strategies for the determination of quinolone residues in milk [J]. Food Chemistry, 2023, 430: 137072.

[3] GUO YW, HONG L, GAO PF, *et al*. Development of a QuEChERS-HPLC-FLD procedure for the simultaneous detection of residues of florfenicol, its metabolite florfenicol amine, and three fluoroquinolones in eggs [J]. Molecules, 2024, 29(1): 252.

[4] CHEN Z. Hazards and detection techniques of veterinary drug residues in animal-origin food [J]. E3S Web Conferences, 2021, 271: 04033.

[5] WANG AP, WEN YH, ZHU XF, *et al*. Quantum dot-based fluorescence-linked immunosorbent assay for the rapid detection of lomefloxacin in animal-derived foods [J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2024, 41(5): 513–524.

[6] 韦伟, 刘付祥, 王文涛. 高效液相色谱—荧光法检测鸡蛋中氟喹诺酮类药物的残留量[J]. 山地农业生物学报, 2022, 41(6): 82–86.
WEI W, LIU FX, WANG WT. Determination of fluoroquinolone residues in eggs by high performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FLD) [J]. Journal of Mountain Agriculture and Biology, 2022, 41(6): 82–86.

[7] ANWAR AI, LU L, PLAISANCE CJ, *et al*. Fluoroquinolones: Neurological complications and side effects in clinical practice [J]. Cureus, 2023, 16(2): e54565.

[8] BUSH NG, DIZE SI, SANKARA KP, *et al*. Insights into antibiotic resistance promoted by quinolone exposure [J]. Antimicrob Agents Chemother, 2024, 69(1): e0099724.

[9] WIERZBINSKI P, HUBSK J, HENZLER M, *et al*. Depressive and other adverse CNS effects of fluoroquinolones [J]. Pharmaceuticals (Basel), 2023, 16(8): 1005.

[10] 韵小娟, 王娇, 李庆霞, 等. 鸡蛋中药物残留的危害与现状[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 4967–4972.
YUN XJ, WANG J, LI QX, *et al*. Harm and current situation of drug residues in eggs [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(15): 4967–4972.

[11] CHEN R, CHEN L, DU M, *et al*. High-throughput determination of multiclass chemical hazards in poultry muscles and eggs using UPLC-MS/MS [J]. Foods, 2025, 14(10): 1660–1660.

[12] 蔡振世, 许琨琨, 卢文斌. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定海水鱼中四环素和喹诺酮类药物的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(10): 1004–1011.
CAI ZS, XU KK, LU WB. Rapid determination of residues of etracyclines and quinolones in marine fish by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(10): 1004–1011.

[13] WANG K, LI H, LIU W, *et al*. The matrix effect derived from proteins in fluorescence detection for ciprofloxacin residues in eggs [J]. Food

Chemistry, 2025, 463(P3): 141301–141301.

[14] 林品言, 王钦, 丑亚琴, 等. 酶联免疫法检测鸡肉中沙拉沙星药物残留[J]. 湖南畜牧兽医, 2024(5): 44–46.
LIN PY, WANG Q, CHOU YQ, *et al*. Detection of sarafloxacin drug residues in chicken meat by enzyme-linked immunosorbent assay [J]. Hunan Journal of Animal Science & Veterinary Medicine, 2024(5): 44–46.

[15] 周光华. 畜牧养殖产品中的喹诺酮类药物残留检测技术研究[J]. 农业开发与装备, 2025(7): 68–70.
ZHOU GH. Research on detection technology of quinolone residues in livestock and poultry products [J]. Agricultural Development & Equipment, 2025(7): 68–70.

[16] LI MY, JIA L, ZHAO XL, *et al*. Machine learning-assisted ratiometric fluorescence sensor array for recognition of multiple quinolones antibiotics [J]. Food Chemistry, 2025, 478: 143722.

[17] 吕天凤, 宋新杰, 吴丽, 等. 食品中喹诺酮类抗生素的光学和电化学传感器检测方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 465–474.
LV TF, SONG XJ, WU L, *et al*. Progress in optical and electrochemical sensors for detection of quinolone antibiotics in food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 465–474.

[18] LARA FJ, GARCIA-CAMPANA AM. Improved sensitivity to determine antibiotic residues in chicken meat by in-line solid-phase extraction coupled to capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry [J]. Methods in Molecular Biology, 2022, 2531: 227–241.

[19] 李倩, 王甲, 张玉洁, 等. 动物性食品中喹诺酮类药物残留检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(8): 3016–3022.
LI Q, WANG J, ZHANG YJ, *et al*. Research progress on detection methods of quinolone residues in animal-derived foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(8): 3016–3022.

[20] 杜鑫, 覃明丽, 易珊珊, 等. 高效液相色谱—荧光检测法同时测定禽肉和禽蛋中 4 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2025, 45(5): 35–40.
DU X, QIN ML, YI SS, *et al*. Simultaneous determination of 4 kinds of fluoroquinolones in poultry meat and eggs by HPLC with fluorescence detection [J]. Journal of Yunnan Normal University (Natural Sciences Edition), 2025, 45(5): 35–40.

[21] 包懿, 刘斌, 刘洋, 等. 食品中喹诺酮类药物残留检测方法的研究进展[J]. 分析化学, 2022, 50(10): 1444–1455.
BAO Y, LIU B, LIU Y, *et al*. Research advances of detection methods for quinolones residues in foods [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(10): 1444–1455.

[22] MELIKYAN S, BIRONT N, PAZDERSKA O, *et al*. Development of the method for quantitative determination of enrofloxacin and cyprofloxacin in chicken serum using high performance liquid chromatography with fluorometric detection [J]. Scientific and Technical Bulletin of State Scientific Research Control Institute of Veterinary Medical Products and Fodder Additives and Institute of Animal Biology, 2020, 21(2): 110–117.

[23] 王鼎南, 吴新雅, 李诗言, 等. 通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中多种氟喹诺酮类和苯二氮䓬类药物[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 26–36.
WANG DN, WU XY, LI SY, *et al*. Determination of multiple fluoroquinolones and benzodiazepines in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 26–36.

[24] TAY KSJ, SEE HH. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pharmaceutical analysis [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2023, 2: 1–22.

[25] 周雯鹏, 马腾洲, 清江, 等. 固相萃取—步式净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中 46 种兽药的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(12): 1415–1424.
ZHOU WL, MA TZ, QING J, *et al*. Simultaneous determination of residues of 46 kinds of veterinary drugs in livestock and poultry meat by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with one-step purification of solid phase extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(12): 1415–1424.

[26] 董曼曼, 王苑桃, 孙晓, 等. 高效液相色谱-串联质谱法快速测定鸡蛋中六种抗生素残留[J]. 当代化工, 2024, 53(5): 1208–1212.
DONG MM, WANG YT, SUN X, *et al*. Determination of 6 kinds of antibiotic residues in eggs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53(5): 1208–1212.

[27] 刘凯, 王丽娜, 郭思琦. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中四环素类、喹诺酮类、磺胺类残留量[J]. 广东饲料, 2023, 32(3): 31–34.
LIU K, WANG LN, GUO SQ. Determination of tetracyclines, quinolones and sulfonamides in eggs by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Feed, 2023, 32(3): 31–34.

[28] 付思佳, 李忠春, 宋佳盛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测禽蛋中壬基酚[J]. 现代预防医学, 2022, 49(2): 329–332, 359.
FU SJ, LI ZC, SONG JS, *et al*. Determination of nonylphenol in poultry eggs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2022, 49(2): 329–332, 359.

[29] 陈兴连, 李倩, 王志飞, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉和鸡蛋中 25 种兽药残留[J]. 质谱学报, 2021, 42(6): 1046–1058.
CHEN XL, LI Q, WANG ZF, *et al*. Simultaneous determination of 25 veterinary drug residues in chicken and eggs by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2021, 42(6): 1046–1058.

[30] 郭博文, 沈俊琪, 张晨煦, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定禽蛋中 7 种氟喹诺酮残留[J]. 食品研究与开发, 2025, 46(7): 158–163.
GUO BW, SHEN JQ, ZHANG CX, *et al*. Detection of seven fluoroquinolones residues in poultry eggs by solid-phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Food Research and Development, 2025, 46(7): 158–163.

(责任编辑: 冯东慧 韩晓红)