DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251119012
引用格式: 胡盛辉, 吴凡, 刘峥怡. 磁固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法检测水产品中15种喹诺酮类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(9): 61–70.
HU SH, WU F, LIU ZY. Determination of 15 kinds of quinolone residues in aquatic products by magnetic solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(9): 61–70. (in Chinese with English abstract).

磁固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法检测水产品中 15 种喹诺酮类药物残留

胡盛辉[1,2], 吴　凡[1], 刘峥怡[1*]
(1. 贵州省食品检验检测院, 贵阳　550081; 2. 沈阳农业大学食品学院, 沈阳　110866)

摘　要: 目的　建立一种基于磁固相萃取净化技术结合超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定水产品中 15 种喹诺酮类药物残留的分析方法。**方法**　样品经乙腈-甲醇(80:20, *V*:*V*)溶液提取, 采用 Fe_3O_4@ZIF-8 核壳结构磁性纳米材料对提取液进行净化与富集, 以 0.2%甲酸水和甲醇作为流动相, 梯度洗脱, 在电喷雾离子源正离子模式下分析检测。**结果**　15 种喹诺酮类药物在 2.0~500.0 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.998; 检出限为 0.05~0.28 μg/kg, 定量限为 0.16~0.84 μg/kg。在 3 个添加水平下, 平均回收率为 75.3%~108.1%, 相对标准偏差为 1.1%~9.3%。**结论**　该方法操作简便快捷、灵敏度高, 所采用的磁性材料吸附性能优异且可重复使用, 符合绿色环保理念, 并成功应用于草鱼、鲫鱼、江团、泥鳅、黄鳝、牛蛙、基围虾等水产品中喹诺酮类药物的分析检测。

关键词: 磁固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱法; 喹诺酮类药物; 水产品; Fe_3O_4@ZIF-8

Determination of 15 kinds of quinolone residues in aquatic products by magnetic solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HU Sheng-Hui[1,2], WU Fan[1], LIU Zheng-Yi[1*]
(1. *Guizhou Provincial Institute for Food Inspection*, *Guiyang* 550081, *China*; 2. *College of Food Science*, *Shenyang Agricultural University*, *Shenyang* 110866, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish an analytical method for the simultaneous determination of 15 kinds of quinolone residues in aquatic products by magnetic solid-phase extraction purification technology combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods**　Samples were

收稿日期: 2025-11-19
基金项目: 贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2025]一般 151)
第一作者: 胡盛辉(1990—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析与检测。E-mail: shinehu_gzfi@163.com
***通信作者:** 刘峥怡(1996—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 1076353169@qq.com

extracted with acetonitrile-methanol (80:20, *V*:*V*) solution, and the extract was purified and enriched using Fe_3O_4@ZIF-8 core-shell structured magnetic nanomaterials. The mobile phase consisted of 0.2% formic acid water and methanol, with gradient elution, and analysis was performed under positive ion mode with electrospray ionization. **Results** The 15 kinds of quinolones showed a good linear relationship within the range of 2.0–500.0 ng/mL, with correlation coefficients all greater than 0.998; the limits of detection were 0.05–0.28 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.16–0.84 μg/kg. At 3 spiked levels, the average recovery ranged from 75.3% to 108.1%, with relative standard deviations of 1.1%–9.3%. **Conclusion** This method is simple, rapid and highly sensitive, and the magnetic materials used exhibit excellent adsorption performance and are reusable, conforming to green environmental protection principles. It has been successfully applied to the analysis and detection of quinolones in aquatic products such as grass carp, crucian carp, snakehead, loach, eel, bullfrog and geiwei shrimp.

KEY WORDS: magnetic solid-phase extraction; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quinolones; aquatic products; Fe_3O_4@ZIF-8

0 引 言

喹诺酮类药物(quinolones, QNs)是一类具有 4-喹诺酮母核结构的全合成抗菌药, 通过特异性抑制细菌 DNA 旋转酶(拓扑异构酶II)和拓扑异构酶IV的活性, 阻断细菌 DNA 的复制与转录, 从而发挥强大的杀菌作用[1]。QNs 自上世纪 80 年代以来, 凭借其广谱、强效、优良的组织穿透性以及低交叉耐药性等优势, 在人类医疗卫生、畜牧业及水产养殖业中迅速推广, 成为防治细菌感染的关键药物之一[2]。在水产养殖业中, QNs 常被用于预防和治疗由气单胞菌、弧菌等引起的各类细菌性疾病, 对养殖产量起到了保障作用[3]。然而, QNs 的过度使用和滥用问题日益凸显。该类化合物具有稳定的理化性质, 使其在环境中难以快速降解, 且易于在水生生物体内富集, 最终显著增加了其在相关水产品中的残留风险[4]。摄入残留 QNs 的水产品会对人体健康构成多重威胁, 例如: 诱导病原菌产生耐药性, 削弱未来抗生素治疗的效果; 引发过敏反应、光毒性、肝毒性及软骨损伤等不良反应; 长期低剂量暴露还可能干扰人体肠道正常菌群平衡[5−6]。鉴于此, 世界各国及国际组织均对动物源性食品中 QNs 的残留制定了严格的最高残留限量(maximum residue limit, MRL)。我国 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》中明确规定, 恩诺沙星在鱼肌肉中的 MRL 为 100 μg/kg。

为确保食品安全和符合法规要求, 发展准确、灵敏、高效的 QNs 残留检测方法至关重要。目前, 常见的检测技术包括毛细管电泳法[7]、免疫分析法[8]、高效液相色谱法[9]与超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)[10−11]等。其中, UPLC-MS/MS 凭借其高分辨率、高灵敏度和能够同时进行定性定量分析的优势, 已成为兽药多残留分析的“金标准”[12]。然而, 水产品基质复杂, 含有大量的蛋白质、脂肪和色素等内源性物质, 会在直接进样分析时对仪器与检测过程造成严重干扰, 具体表现为仪器污染、基质效应(matrix effect, ME)凸显及检测灵敏度降低[13]。因此, 发展高效、可靠的样品前处理技术, 是建立整个分析方法的核心环节。传统的样品前处理技术, 如液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)[14]和固相萃取(solid-phase extraction, SPE)[15], 虽广泛应用, 却存在局限性。LLE 通常需使用大量有毒有机溶剂, 操作烦琐; 而 SPE 则涉及柱活化、上样、洗涤、洗脱等多个步骤, 耗时长且小粒径填料易导致柱床堵塞[16]。宫艳艳等[17]曾采用多功能净化柱结合 UPLC-MS/MS 检测干海参中 50 种抗生素, 取得了良好的分析效果, 但前处理过程仍相对烦琐。为了克服这些缺点, 样品前处理技术正朝着快速、微型化、自动化和环境友好的方向发展[18]。在此背景下, 磁固相萃取(magnetic solid-phase extraction, MSPE)应运而生, 并展现出巨大潜力[19]。

MSPE 作为一种新型样品前处理技术, 以磁性或功能化磁性吸附材料为核心, 借助外部磁场实现目标物的快速分离与富集[20−21]。与传统 SPE 相比, MSPE 具有操作简便、吸附容量大、传质效率高、消耗溶剂少、易于与检测设备联用等优势[22−23], 特别适用于复杂基质中痕量污染物的提取与净化。磁性材料的性能直接决定了 MSPE 技术的效能。理想的磁性吸附剂应具备超顺磁性、高比表面积、良好的稳定性、丰富的活性位点以及针对目标物的高亲和性与选择性[24]。近年来, 金属有机框架(metal-organic framework, MOF)材料因其超高比表面积、可调的孔径和易于功能化等特性, 在分离科学领域备受关注[25]。沸石咪唑酯骨架结构材料(zeolitic imidazolate framework, ZIF)作为 MOFs 家族中的重要成员, 由锌离子与 2-甲基咪唑连接构成, 具有孔径适中、水热稳定性好和合成简便的优点, 其疏水孔道和富氮结构对许多有机污染物, 表现出优异的吸附性能[26]。将 ZIF 与磁性纳米粒子复合, 可以将 MOFs 的

高吸附性能与磁性材料的便于分离特性相结合, 为解决复杂样品前处理难题提供理想的解决方案。

目前, 针对水产品中的 QNs 检测前处理方法如 LLE 法和 SPE 法, 存在有机溶剂使用过多或操作步骤烦琐等问题。本研究选用 Fe_3O_4@ZIF-8 磁性金属-有机框架材料作为 MSPE 吸附剂, 通过系统性优化 MSPE 过程中的关键参数(如材料用量、吸附/解吸时间、解吸溶剂等), 建立 MSPE-UPLC-MS/MS 分析方法, 应用于多种常见水产品(草鱼、鲫鱼、江团、泥鳅、黄鳝、牛蛙、基围虾)中 15 种 QNs 残留检测, 旨在为水产品质量安全监管提供可靠的技术支持, 促进水产品行业的高质量发展。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

牛蛙、泥鳅、基围虾、黄鳝、草鱼、鲫鱼、江团购自当地市场。

15 种喹诺酮类药物混标(诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、洛美沙星、氟罗沙星、依诺沙星、丹诺沙星、沙拉沙星、噁喹酸、氟甲喹、萘啶酸、吡哌酸、西诺沙星)(质量浓度均为 100 μg/mL)、3 种诺酮类药物内标混标(诺氟沙星-D_5、环丙沙星-D_8、恩诺沙星-D_5)(质量浓度均为 100 μg/mL)(上海安谱璀世标准技术服务有限公司); Fe_3O_4@ZIF-8 磁性金属-有机框架材料(下称磁性材料)(南京先丰纳米材料科技有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 甲酸、乙酸铵(色谱纯)、氯化钠(优级纯)(天津科密欧试剂有限公司)。

1.2　仪器与设备

岛津 LC-20A 超高效液相色谱仪[岛津企业管理(中国)有限公司]; Triple Quad TM 5500 三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); IKA RCT Basic 磁力搅拌器、KYMR-3000 多试管涡旋混合器(德国 IKA 公司); Eppendorf 5424R 离心机(德国 Eppendorf 公司); KQ-500DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); AB204-S 分析天平(感量 0.0001 g, 德国 Sartorius 公司); JP-120S 超声波清洗器(中国宁波新芝公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司)。

1.3　标准溶液配制

混合标准工作液: 准确移取 15 种喹诺酮混合标准溶液适量, 用乙腈将其稀释后分别配成 0.1 μg/mL 和 100 ng/mL 的混合标准工作液, 置于避光且 4 ℃条件下进行冷藏保存, 有效期为一个月。

混合内标标准工作液: 分别准确移取 3 种内标标准溶液适量, 用乙腈稀释后分别配成 10 μg/mL 和 100 ng/mL 的混合内标标准工作液, 置于避光且 4 ℃条件下进行冷藏保存, 有效期为一个月。

溶剂系列工作液: 分别准确移取混合标准工作液和混合内标标准工作液, 用 0.1%甲酸水溶液-甲醇(90:10, *V*:*V*)溶液梯度稀释成 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/mL 的溶剂系列工作液(内标物质量浓度为: 50.0 ng/mL), 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4　样品收集与前处理

1.4.1　样品收集

草鱼、鲫鱼、江团、泥鳅、黄鳝、牛蛙、基围虾采购于当地市场。活鱼经过清洗、现宰、去鳞、腮, 去头、剔骨、去内脏后, 用净物擦干表面水分, 取可食部分进行绞碎混合, 混合均匀后放入已编好号的塑封袋中, –18 ℃冷冻保存备用。黄鳝、牛蛙等均去筋骨后分别编号、搅碎混匀、密封、冷冻保存。

1.4.2　样品前处理

称取 5 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入适量混合内标标准工作液, 涡旋 1 min, 避光静置 10 min。加入 10 mL 乙腈-甲醇(80:20, *V*:*V*)溶液, 涡旋 1 min, 超声 10 min。加入 1.5 g 氯化钠, 涡旋振荡 2 min, 10000 r/min 离心 5 min。取 2 mL 上清液于 10 mL 离心管中, 加入 30 mg Fe_3O_4@ZIF-8 磁性材料。涡旋混合 5 min, 将离心管置于磁力架上静置 1 min, 待磁性材料完全被吸附至管壁且溶液澄清后, 弃去上清液。加入 1 mL 纯水淋洗材料, 涡旋 10 s, 置于磁力架上静置 1 min, 弃去上清液。加入 2 mL 甲醇-甲酸(98:2, *V*:*V*)溶液, 涡旋 5 min。磁分离后, 收集全部溶液于 40 ℃水浴中用氮气吹干。加入 1 mL 0.1%甲酸水溶液-甲醇(90:10, *V*:*V*)复溶, 过 0.22 μm 尼龙微孔滤膜, 供 UPLC-MS/MS 分析。

1.5　色谱与质谱条件

1.5.1　色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)。流动相 A 相为 0.2%甲酸水溶液, B 相为甲醇; 流速 0.4 mL/min; 柱温 40 ℃; 进样量 2.0 μL。梯度洗脱程序见表 1。

表 1　梯度洗脱程序
Table 1　Program of gradient elution

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	90.00	10.00
1.00	90.00	10.00
3.00	80.00	20.00
6.00	30.00	70.00
7.00	10.00	90.00
8.00	90.00	10.00
9.00	90.00	10.00

1.5.2 质谱条件

本研究基于 15 种 QNs 的结构特点，采用电喷雾离子源正离子模式和多反应监测扫描方式进行定性与定量分析。喷雾电压优化至 5.5 kV 以确保最佳离子化效率；离子源温度设为 550 ℃以维持离子源稳定性；气帘气(氮气)压力为 30 psi 以减少中性粒子干扰；辅助气 1(雾化气)和辅助气 2(加热气)压力均为 40 psi，分别用于促进液滴雾化和辅助脱溶剂[27]。质量分析器参数方面，驻留时间为 20.0 ms，以保证每个离子对有足够的扫描时间，碰撞气采用高纯度氮气，压力设定为 7 mTorr。15 种 QNs 的具体质谱参数如表 2 所示。

表 2 15 种 QNs 的质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters for 15 kinds of QNs

序号	化合物	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碰撞能量/eV	去簇电压/V
1	吡哌酸[a]	303.1	245.1	20	80
			189.1	25	
2	培氟沙星[c]	334.1	233.1	25	80
			290.1	20	
3	氧氟沙星[c]	362.1	261.1	25	85
			318.1*	20	
4	依诺沙星[c]	321.1	232.1	25	80
			303.1*	20	
5	诺氟沙星[c]	320.1	233.1	18	80
			276.1	20	
6	环丙沙星[b]	332.1	245.1	23	85
			288.1*	26	
7	恩诺沙星[a]	360.1	245.1	30	90
			316.1*	25	
8	丹诺沙星[b]	358.1	340.1*	19	90
			283.1	22	
9	洛美沙星[b]	352.1	265.1	25	85
			308.1*	20	
10	沙拉沙星[a]	386.1	299.1	30	90
			342.1*	25	
11	西诺沙星[a]	263.1	245.1*	21	75
			189.1	24	
12	萘啶酸[a]	233.1	104.1	25	70
			159.1*	20	
13	氟甲喹[a]	262.1	202.1	20	75
			244.1*	15	
14	噁喹酸[a]	262.1	160.1	25	75
			216.1*	20	
15	氟罗沙星[a]	370.1	269.1	30	90
			326.1*	25	
16	恩诺沙星-D_5	365.0	321.0	30	80
17	环丙沙星-D_8	340.0	322.0	25	80
18	诺氟沙星-D_5	325.0	307.0	28	80

注：上标为校正时使用的内标物质：a. 恩诺沙星-D_5，b. 环丙沙星-D_8，c. 诺氟沙星-D_5；*为定量离子。

1.6 数据处理

本研究数据采用 Analyst® 1.7.1 采集并积分；以 MultiQuant™ 3.0.3 进行峰面积提取与内标校正。定量采用内标标准曲线法，以目标物与对应内标的峰面积比(*Y*)对质量浓度(*X*，ng/mL)进行最小二乘线性回归，决定系数 $r^2 \geqslant 0.99$ 视为线性良好。前处理筛选实验设置 1 浓度 3 平行实验，方法验证设置 3 浓度 11 水平实验，所有定量数据以平均值±标准偏差表示，数据经 Origin 2024 绘图软件分析处理作出相应图谱。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

为获得最佳的提取效率，本研究通过阴性样品加标实验(加标水平为 10.0 μg/kg)，对比了乙腈、甲醇、乙腈-甲醇(80:20, *V*:*V*)、乙腈-水(80:20, *V*:*V*，含 0.1%甲酸)和甲醇-水(80:20, *V*:*V*，含 0.1%甲酸)5 种常见的提取溶剂体系。结果如图 1 所示，乙腈平均回收率为 63.7%~89.2%，对多数 QNs 回收率尚可，但对吡哌酸、氟甲喹等极性较强药物提取效率偏低。甲醇平均回收率为 61.8%~83.6%，提取效率普遍低于乙腈，可能因甲醇蛋白质沉淀不彻底导致[28]。乙腈-水(80:20, *V*:*V*，含 0.1%甲酸)回收率为平均 72.3%~91.2%，酸性条件有助于部分药物提取，但引入水相共提杂质增多[29]。甲醇-水(80:20, *V*:*V*，含 1%甲酸)平均回收率为 60.5%~91.9%，平均回收率低于乙腈体系，且提取液混浊，杂质干扰显著。乙腈-甲醇(80:20, *V*:*V*)混合溶液的提取效果最优，平均回收率为 75.2%~98.9%，对 15 种 QNs 的回收率最为均衡和理想。乙腈能有效沉淀样品中的蛋白质，而甲醇的加入增强了对极性稍强的 QNs 的溶解和提取能力[30]。因此，本研究选择乙腈-甲醇(80:20, *V*:*V*)作为最佳提取溶剂。

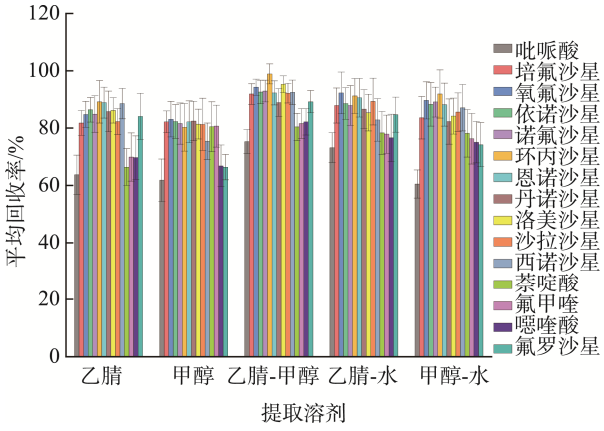


图 1 不同溶剂对 15 种 QNs 回收率的影响

Fig.1 Effects of different solvents on the recovery rates of 15 kinds of QNs

2.2　磁性材料用量考察

考察了 Fe_3O_4@ZIF-8 磁性材料不同用量(10、20、30、40、50、60 mg)对 15 种 QNs 回收率的影响。结果如图 2 显示，10 mg 磁性材料回收率为 61.8%~71.3%，20 mg 磁性材料回收率为 67.9%~91.2%，30 mg 磁性材料回收率为 82.1%~106.9%，40 mg 磁性材料回收率为 81.1%~98.1%，50 mg 磁性材料回收率为 82.8%~107.3%，60 mg 磁性材料回收率为 83.5%~107.1%。随着磁性材料用量的增加，目标化合物回收率呈现先上升后保持稳定的趋势。磁性材料从 10 mg 增加至 30 mg 时，15 种 QNs 的回收率增长率为 20.2%~35.8%，其中恩诺沙星和依诺沙星受磁性材料用量影响最大。当磁性材料用量超过 30 mg 后，平均回收率无明显变化，表明材料吸附点已趋于饱和。从目标化合物的回收率影响与节约实验成本考虑，最终选择 30 mg 作为最佳磁性材料用量。

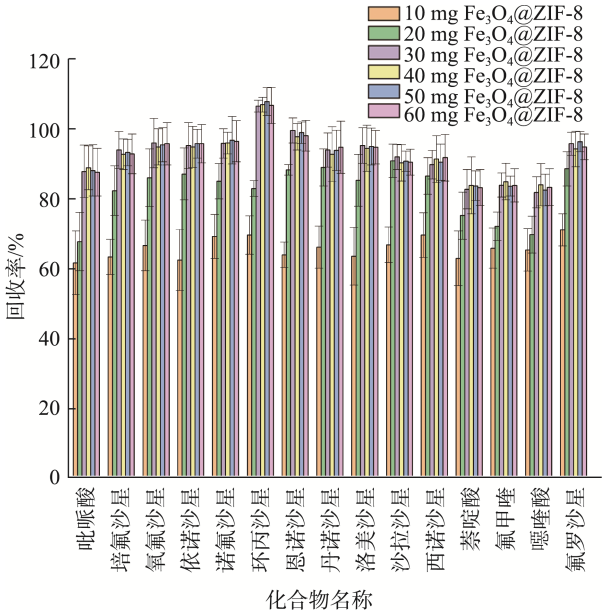


图 2　磁性材料用量对 15 种 QNs 回收率的影响

Fig.2　Effects of magnetic material dosage on the recovery rate of 15 kinds of QNs

2.3　吸附时间优化

考察了不同的吸附时间(1、2、3、5、10、15 min)对 15 种 QNs 萃取效率的影响。结果如图 3 所示，1 min 回收率为 58.7%~74.6%，2 min 回收率为 64.3%~90.2%，3 min 回收率为 75.1%~93.6%，5 min 回收率为 80.6%~102.3%，10 min 回收率为 80.3%~102.6%，15 min 回收率为 81.1%~101.4%。在 5 min 内，目标化合物的回收率随着时间的延长而提高，平均回收率由 66.1%增长至 91.2%。而 5 min 后，继续延长吸附时间，回收率无明显变化。说明磁性材料在 5 min 时，已足以达到吸附平衡。因此，选择 5 min 作为最佳吸附时间。

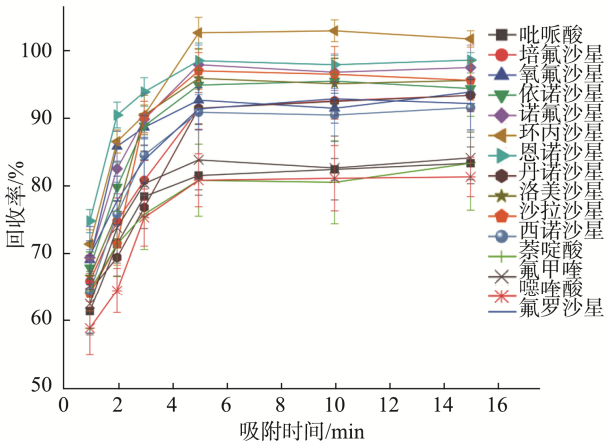


图 3　吸附时间对 15 种 QNs 回收率的影响

Fig.3　Effects of adsorption time on the recovery rates of 15 kinds of QNs

2.4　解吸条件优化

本研究主要考察了解吸溶剂类型和解吸时间对目标化合物回收率的影响。选取了 5 种溶剂作为解吸溶剂，分别为甲醇、乙腈、甲醇-甲酸(99:1, *V*:*V*)、甲醇-甲酸(98:2, *V*:*V*)、甲醇-甲酸(95:5, *V*:*V*)。结果如图 4(a)显示，单一体系的解吸溶剂(甲醇、乙腈)回收率均低于混合体系的解吸溶剂(添加甲酸)。这表明甲酸有助于破坏 QNs 与磁性材料之间的氢键作用[31]。其中甲醇-甲酸(98:2, *V*:*V*)对目标化合物的解吸效率最高，平均回收率达到了 91.6%。所以，选择甲醇-甲酸(98:2, *V*:*V*)作为后续研究的解吸溶剂。

考察了不同解吸时间(1、2、5、6、8、10 min)对目标化合物回收率的影响。结果如图 4(b)显示，解吸 5 min 即可达到满意的回收率，继续延长时间回收率趋于稳定，无增长趋势。说明 5 min 时，吸附位点已趋于饱和。故选择 5 min 作为最佳解吸时间。

2.5　方法学评价

2.5.1　线性回归方程、检出限及定量限

采用 1.3 节配制溶剂系列工作液，通过分析得到相应的标准曲线方程，内标法定量，同时评估决定系数(r^2)的显著性水平。根据信噪比确定方法的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)，将 $S/N \geqslant 3$ 对应的浓度值确定为 LOD，$S/N \geqslant 10$ 对应的浓度值定为 LOQ。如表 3 所示实验数据表明，15 种 QNs 在 2.0~500.0 ng/mL 质量浓度区间内均表现出良好的线性关系，r^2 均大于 0.998。经计算得出 15 种 QNs 的 LODs 范围为 0.05~0.28 μg/kg，LOQs 范围为 0.16~0.84 μg/kg。低于农业部 1077 号公告-1-2008《水产品中 17 种磺胺类及 15 种喹诺酮类药物残留量的测定　液相色谱-串联质谱法》的 LODs 和 LOQs。综合可见，本研究建立的检测方法兼具高灵敏度与良好的线性响应，为后续相关样品中 QNs 的分析测定提供了可靠的技术支撑。

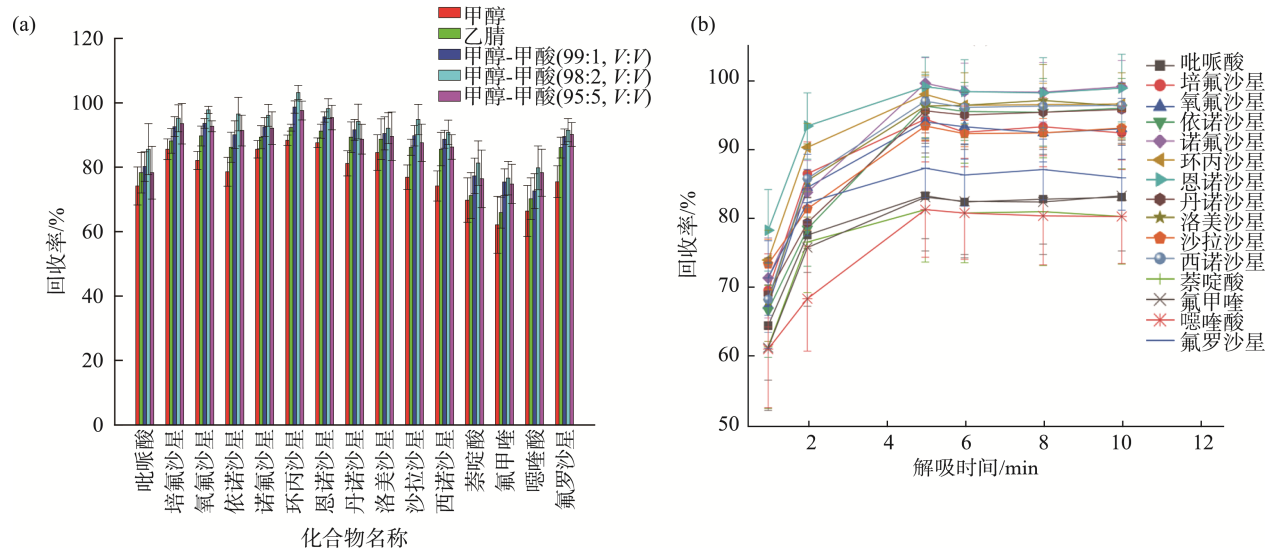


图 4 解吸溶剂(a)和解吸时间(b)对 15 种 QNs 回收率的影响

Fig.4 Effects of desorption solvent (a) and desorption time (b) on the recovery rates of 15 kinds of QNs

表 3 15 种 QNs 的线性范围、标准曲线方程、决定系数、LODs、LOQs

Table 3 Linear range, standard curve equation, determination coefficient, LODs and LOQs of 15 kinds of QNs

序号	化合物	线性范围/(ng/mL)	线性方程	决定系数(r^2)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
1	吡哌酸	2.0~500.0	Y=9658.7X+203.4	0.9988	0.25	0.75
2	培氟沙星	2.0~500.0	Y=11896.2X+245.7	0.9990	0.14	0.42
3	氧氟沙星	2.0~500.0	Y=13258.7X+268.9	0.9987	0.11	0.33
4	依诺沙星	2.0~500.0	Y=11247.6X+234.5	0.9985	0.17	0.51
5	诺氟沙星	2.0~500.0	Y=12536.5X+258.3	0.9992	0.12	0.36
6	环丙沙星	2.0~500.0	Y=15247.8X+312.6	0.9989	0.09	0.24
7	恩诺沙星	2.0~500.0	Y=14215.3X+285.4	0.9991	0.05	0.16
8	丹诺沙星	2.0~500.0	Y=14876.3X+302.8	0.9992	0.06	0.17
9	洛美沙星	2.0~500.0	Y=12658.9X+278.3	0.9988	0.12	0.36
10	沙拉沙星	2.0~500.0	Y=15236.9X+315.7	0.9989	0.05	0.16
11	西诺沙星	2.0~500.0	Y=10875.2X+226.1	0.9991	0.16	0.48
12	萘啶酸	2.0~500.0	Y=8956.3X+187.9	0.9986	0.28	0.84
13	氟甲喹	2.0~500.0	Y=10119.4X+215.3	0.9983	0.27	0.81
14	噁喹酸	2.0~500.0	Y=9854.7X+198.6	0.9980	0.22	0.66
15	氟罗沙星	2.0~500.0	Y=13587.4X+296.1	0.9993	0.09	0.26

2.5.2 准确度和精密度

本研究选取草鱼、江团、鲈鱼做阴性样品加标回收实验(5.0、20.0、100.0 μg/kg), 每个浓度均考察 11 份平行样品。按照 1.4 节进行前处理后上机测定, 计算平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果见表 4, 在 5.0 μg/kg 添加水平下, 15 种 QNs 的平均回收率为 78.0%~99.2%, RSDs 为 3.3%~9.3%; 在 20.0 μg/kg 添加水平下, 15 种 QNs 的平均回收率为 78.2%~105.6%, RSDs 为 1.4%~8.8%; 在 100.0 μg/kg 添加水平下, 15 种 QNs 的平均回收率为 75.3%~108.1%, RSDs 为 1.1%~6.8%。由上述结果可知, 在不同的加标浓度情况下, 15 种 QNs 的平均加标回收率均处于 70%~120%的合理范围内, RSDs<10%。表明该方法具有良好的精密度和准确度, 可应用于实际样品的定性定量分析。

表 4　15 种 QNs 的加标平均回收率和 RSDs (%, *n*=11)

Table 4　Average recovery rates with labeling and RSDs of 15 kinds of QNs (%, *n*=11)

化合物	5.0 μg/kg 回收率和 RSDs			20.0 μg/kg 回收率和 RSDs			100.0 μg/kg 回收率和 RSDs		
	草鱼	江团	鲫鱼	草鱼	江团	鲫鱼	草鱼	江团	鲫鱼
吡哌酸	81.0, 6.7	83.4, 7.2	82.6, 8.1	82.4, 7.6	84.5, 6.9	86.5, 8.8	77.9, 6.4	80.2, 5.8	81.3, 6.8
培氟沙星	94.0, 6.8	91.3, 6.1	95.3, 5.7	94.6, 4.8	91.1, 5.1	94.2, 4.9	98.6, 5.5	99.2, 4.8	95.7, 5.2
氧氟沙星	89.0, 5.1	90.2, 5.8	92.1, 6.2	90.6, 3.5	95.4, 3.9	93.3, 4.6	98.1, 3.4	98.6, 2.1	99.5, 2.6
依诺沙星	88.8, 4.7	89.6, 5.1	91.9, 5.8	94.5, 4.5	93.6, 4.3	96.7, 4.8	97.1, 3.1	95.4, 3.6	93.8, 2.2
诺氟沙星	86.5, 3.5	88.3, 3.8	90.0, 4.2	94.6, 3.7	95.7, 3.3	94.1, 4.1	92.9, 2.1	92.1, 1.7	95.7, 1.8
环丙沙星	96.5, 4.2	99.2, 3.5	97.6, 4.1	105.6, 2.8	104.8, 2.1	105.3, 2.9	108.1, 1.1	106.2, 1.3	105.3,1.9
恩诺沙星	91.2, 3.3	90.8, 3.8	94.6, 4.7	95.5, 2.3	97.2, 1.8	98.1, 1.4	103.7, 1.3	99.8, 1.7	100.5, 1.6
丹诺沙星	93.0, 4.6	92.4, 5.3	95.7, 4.9	95.2, 3.9	90.3, 2.9	93.3, 2.1	97.5, 1.5	98.6, 2.3	97.3, 2.6
洛美沙星	90.5, 3.7	93.3, 4.4	91.2, 3.9	89.0, 3.1	87.6, 2.4	89.4, 3.5	92.0, 1.8	91.5, 2.6	93.7, 3.1
沙拉沙星	92.5, 5.4	94.6, 6.1	92.8, 6.9	88.6, 4.2	85.4, 4.8	82.1, 4.3	87.5, 3.5	85.8, 3.7	84.2, 4.1
西诺沙星	87.5, 4.8	88.9, 5.3	87.6, 5.6	86.2, 3.9	89.3, 4.7	85.3, 4.1	78.7, 3.7	81.1, 3.3	82.3, 3.1
萘啶酸	84.0, 8.7	85.7, 8.9	86.9, 9.2	83.6, 6.3	88.2, 7.5	86.7, 6.8	84.6, 5.2	84.2, 4.9	81.1, 5.2
氟甲喹	86.0, 7.6	88.4, 6.7	84.3, 6.3	84.4, 5.9	81.0, 6.2	80.9, 5.3	80.2, 4.8	82.0, 5.1	80.5, 4.3
噁喹酸	78.0, 9.1	79.5, 9.3	80.5, 8.7	78.2, 6.2	79.3, 5.4	81.2, 6.1	78.7, 3.9	77.4, 4.2	75.3, 4.7
氟罗沙星	92.3, 5.1	93.8, 5.7	91.8, 6.2	90.6, 4.4	92.4, 3.9	89.9, 4.8	88.3, 2.9	91.5, 2.1	90.7, 3.3

2.5.3　基质效应的考察

ME 是质谱分析中一种常见的干扰现象, 指来源于样品基质的非目标组分对目标分析物离子化效率的抑制或增强作用[32]。这些共流出物(如蛋白质、脂质、代谢物等)会改变目标物在离子源内的电离环境, 进而影响其信号响应强度。该效应会显著降低分析结果的准确性、精密度与重现性, 是开发与验证分析方法时需重点考察的因素。ME 的计算公式为: ME=(基质匹配标准曲线斜率/纯溶剂配制标准曲线斜率)–1]×100%。当 ME<0 为基质抑制效应; ME>0 为基质增强效应; 当|ME|≤20%为弱 ME, 20%<|ME|<50%为中等 ME; |ME|>50%为强 ME[33]。如图 5 所示, 15 种 QNs 在草鱼、江团、鲫鱼 3 种水产品的 ME 均为 3.3%~13.8%, 表明 ME 较弱。因此, 在本研究的水产品分析中, 采用溶剂标准曲线并结合内标法进行定量, 可有效简化了前处理流程, 提高了分析效率。

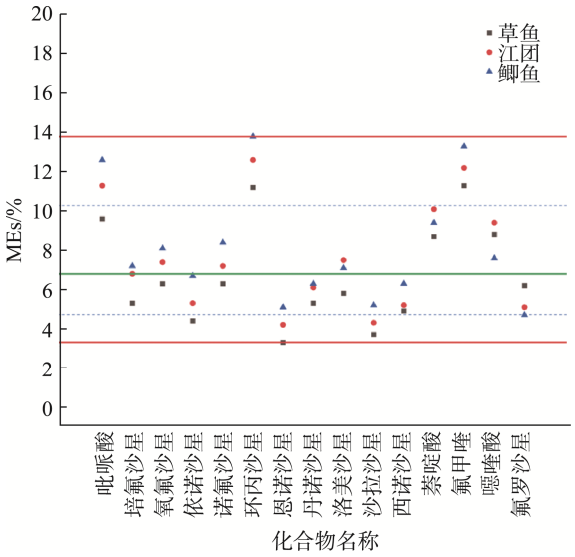


图 5　15 种 QNs 的 MEs

Fig.5　MEs of 15 kinds of QNs

2.6　磁性材料重复利用性测试

为评估 Fe_3O_4@ZIF-8 磁性材料的重复利用性能, 本研究对其进行了连续 10 次吸附-解吸附循环实验。结果如图 6 所示, 经历 10 次循环使用后, 该材料对 15 种 QNs 的萃取效率仍可维持在初始值的 80.1%以上, 表明其具备良好的结构稳定性和重复使用性。该材料可重复使用 10 次, 有助于降低实验成本, 符合绿色分析化学的理念。

2.7　实际样品检测

采用本研究建立的方法对 7 种市售水产品(草鱼、鲫鱼、江团、泥鳅、黄鳝、牛蛙和基围虾)进行检测分析, 每个样品种类 50 批。如表 5 所示, 泥鳅、黄鳝、牛蛙与基围虾中 QNs 的超标率较高, 其中牛蛙的超标率最高, 达 9.82%, 其最高检出浓度为 850.11 μg/kg, 约为国家规定 MRL 的 8.5 倍。黄鳝、泥鳅和基围虾的最大残留量分别为 542.24、268.42 和 248.03 μg/kg, 超标率依次为 6.53%、8.72%与 8.84%。相比之下, 草鱼、鲫鱼及江团等鱼类的超标率普遍

较低。总体而言，泥鳅、黄鳝、牛蛙和基围虾中喹诺酮类药物的超标率明显高于一般鱼类。该现象可能与部分养殖者为缩短治疗周期、降低水产品死亡率，违规增加喹诺酮类药物使用剂量或缩短用药间隔有关，从而导致药物在动物体内蓄积[34–35]。此外，泥鳅、黄鳝等底栖水产动物代谢速率较慢，对药物的分解能力低于普通鱼类，致使药物在体内滞留时间延长，进一步推高其超标风险[36–37]。值得注意的是，调查显示水环境中喹诺酮类药物的存在并非完全源于人为滥用，水环境本身也可能构成污染源[38]。若水体受到喹诺酮类药物污染，沉积物中亦可能检出残留。由于泥鳅、黄鳝、牛蛙和基围虾均具有底栖或钻泥习性，更易从污染沉积物中富集喹诺酮类药物，这可能是其超标率较高的另一重要原因。

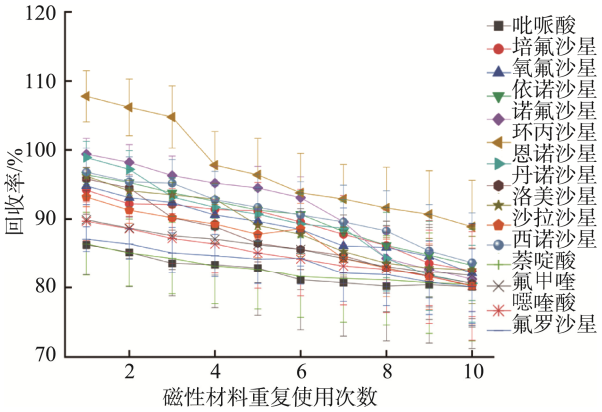


图 6 磁性材料重复使用次数对 15 种 QNs 的回收率影响

Fig.6 Effects of the number of reuses of magnetic materials on the recovery rate of 15 kinds of QNs

表 5 各水产品中 QNs 残留量

Table 5 Residual levels of QNs in various aquatic products

类别	化合物	检出率/%	超标率/%	平均残留量/(μg/kg)	残留量范围/(μg/kg)	MRLs/(μg/kg)
草鱼	恩诺沙星	45.04	5.52	75.03	5.04~187.41	100[a]
	氧氟沙星	1.12	0	1.35	1.05~1.78	2[b]
	培氟沙星	1.08	0	1.22	1.11~1.68	2[b]
	沙拉沙星	1.26	0	1.59	1.03~1.89	30[a]
鲫鱼	恩诺沙星	38.20	4.83	71.04	3.52~220.12	100[a]
	氧氟沙星	1.08	0	1.33	1.07~1.62	2[b]
	培氟沙星	1.13	0	1.05	1.01~1.38	2[b]
	沙拉沙星	0.89	0	1.62	1.23~1.79	30[a]
江团	恩诺沙星	28.61	5.04	65.84	4.22~153.34	100[a]
	氧氟沙星	0.76	0	1.27	1.10~1.72	2[b]
	培氟沙星	0.53	0	1.01	1.01~1.22	2[b]
	沙拉沙星	0.76	0	1.69	1.38~1.92	30[a]
泥鳅	恩诺沙星	55.51	8.72	74.62	8.03~268.42	100[a]
	氧氟沙星	1.20	0	1.21	1.09~1.58	2[b]
	培氟沙星	0.67	0	1.33	1.19~1.77	2[b]
	沙拉沙星	1.62	0	1.75	0.56~1.83	30[a]
黄鳝	恩诺沙星	60.22	6.53	70.73	10.50~542.24	100[a]
	氧氟沙星	1.30	0	1.29	1.08~1.62	2[b]
	培氟沙星	1.01	0	1.36	1.07~1.83	2[b]
	沙拉沙星	0.97	0	1.48	1.19~1.84	30[a]
牛蛙	恩诺沙星	65.43	9.82	82.94	5.81~850.11	100[a]
	氧氟沙星	2.68	0	1.57	1.47~1.88	2[b]
	培氟沙星	1.57	0	1.66	1.52~1.93	2[b]
	沙拉沙星	1.24	/	1.84	1.67~1.91	/
基围虾	恩诺沙星	12.21	8.84	54.23	3.50~248.03	100[a]
	氧氟沙星	1.33	0	1.17	1.06~1.49	2[b]
	培氟沙星	1.05	0	1.25	1.10~1.39	2[b]
	沙拉沙星	0.87	/	1.59	1.38~1.88	/

注: [a]. MRL 来源于 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》; [b]. MRL 来源于 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》; /表示该化合物无对应限值。

3 结　论

本研究采用 MSPE 结合 UPLC-MS/MS 建立了一种准确测定水产品中 15 种 QNs 的分析方法, 系统考察了提取溶剂、磁性材料用量及解析条件等对 15 种 QNs 提取效率的影响, 并获得了最佳的前处理条件。经方法学验证, 15 种 QNs 在 2.0~500.0 ng/mL 均有良好的线性关系, LODs 为 0.05~0.28 μg/kg, LOQs 为 0.16~0.84 μg/kg。加标回收实验平均回收率为 75.3%~108.1%, RSDs 为 1.1%~9.3% (*n*=11)。实际样品测试表明, 该方法能适用于多种水产品(草鱼、鲫鱼、江团、泥鳅、黄鳝、牛蛙和基围虾)的分析。该方法为水产品中 QNs 残留的监测提供了一种可靠的技术手段, 同时对保障水产品质量安全和促进消费者健康具有重要意义。

参考文献

[1] DRLICA K, MALIK M. Fluoroquinolones: Action and resistance [J]. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2003, 3(2): 249–282.

[2] VAN BTP, BROWER C, GILBERT M, *et al*. Global trends in antimicrobial use in food animals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(18): 5649–5654.

[3] RONALD L, EMMANUEL JR, ANDREA CA. Antibiotic use in aquaculture, policies and regulation, health and environmental risks: A review of the top 15 major producers [J]. Reviews in Aquaculture, 2020, 12(2): 640–663.

[4] 张婧, 陈卫平, 王美娥. 畜禽粪便中抗生素残留与耐药基因的环境行为及风险[J]. 生态学报, 2019, 39(14): 5055–5071.
ZHANG J, CHEN WP, WANG ME. Environmental behavior and risk of antibiotic residues and resistance genes in livestock and poultry manure [J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(14): 5055–5071.

[5] ANDERSSON MI, MACGOWAN AP. Development of the quinolones [J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2003, 51(suppl_1): 1–11.

[6] TIJO C, CHINNASAMY R, SMITH V, *et al*. A review on the fate, human health and environmental impacts, as well as regulation of antibiotics used in aquaculture [J]. Environmental Advances, 2023, 13: 100411.

[7] LUCIANA VC, CARLA MT, MARIA SC. Dispersive liquid-liquid microextraction of quinolones in porcine blood: optimization of extraction procedure and CE separation using experimental design [J]. Electrophoresis, 2016, 37(20): 2670–2677.

[8] ANDREY AB, ILYA AS, SERGEI AE, *et al*. Ciprofloxacin and clinafloxacin antibodies for an immunoassay of quinolones: quantitative structure-activity analysis of cross-reactivities [J], International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(2): 265–279.

[9] 王成真, 刘戎, 张嘉慧, 等. 高效液相色谱法快速测定鸡蛋中 5 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(5): 615–620.
WANG CZ, LIU R, ZHANG JH, *et al*. Rapid determination of five fluoroquinolones in eggs by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(5): 615–620.

[10] SHIVA G, SHOKOUFEH G, MARYAM A, *et al*. Development and validation of a multi-residue method for determination of antimicrobial sulfonamides, macrolides and quinolones in iranian feta cheese by SPE clean-up and LC-MS/MS [J]. International Dairy Journal, 2023, 137: 105506.

[11] WU YZ, XIONG JH, WEI SJ, *et al*. Molecularly imprinted polymers by reflux precipitation polymerization for selective solid-phase extraction of quinolone antibiotics from urine [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1714: 464550.

[12] KAUFMANN A, BUTCHER P, MADEN K. Quantitative multiresidue method for about 100 veterinary drugs in different meat matrices by sub 2-μm particulate high-performance liquid chromatography coupled to time of flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1194(1): 66–79.

[13] FERRER C, GOMEZ MJ, GARCIA RJF, *et al*. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1069(2): 183–194.

[14] KIM E, PARK H, PARK S, *et al*. Simultaneous determination of multi-class veterinary drugs in fishery products withliquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Applied Biological Chemistry, 2021, 64(1): 40.

[15] 吴燕, 孙晓杰, 邢丽红, 等. 高效液相色谱-串联质谱同位素内标法测定水产品中 19 种磺胺类药物及其 2 种增效剂[J]. 分析科学学报, 2024, 40(6): 662–668.
WU Y, SUN XJ, XING LH, *et al*. Determination of 19 sulfonamides and 2 sulfonamide synergist residues in aquatic products by HPLC-MS/MS [J]. Journal of Analytical Science, 2024, 40(6): 662–668.

[16] BARKER SA. Matrix solid-phase dispersion [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 885(1-2): 115–127.

[17] 宫艳艳, 钱亮亮. 超高效液相色谱-串联质谱法结合多功能净化柱测定干海参中 50 种抗生素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 139–146.
GONG YY, QIAN LL. Determination of 50 antibiotic residues in dried sea cucumber by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with multi-functional purification column [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 139–146.

[18] ANASTASSIDES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D, *et al*. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412–431.

[19] HE HW, WANG SC, WANG P, *et al*. Magnetic solid-phase extraction for organic contaminants in environmental samples: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125265.

[20] 陈洁, 张丛兰, 左祥莉, 等. 磁固相萃取在乳及乳制品安全检测中的应用进展[J]. 保鲜与加工, 2021, 21(8): 133–138, 145.
CHEN J, ZHANG CL, ZUO XL, *et al*. Application progress of magnetic solid phase extraction in safety detection of milk and dairy products [J]. Storage and Process, 2021, 21(8): 133–138, 145.

[21] ZHAO L, SUN L, CHU X, *et al*. Metal-organic frameworks as advanced adsorbents for food safety analysis [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2023, 159: 116929.

[22] 刘娟娟, 史冉冉, 王新全, 等. 磁性萃取净化同步处理-液相色谱-串联质谱法分析牛奶中多农药残留[J]. 分析化学, 2023, 51(8): 1322–1331.
LIU JJ, SHI RR, WANG XQ, *et al*. Analysis of multiple pesticides residue in milk by magnetic extraction and purification technology combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(8): 1322–1331.

[23] YANG Y, QIU B, ZHANG Y, *et al*. A review of magnetic nanomaterials for sample pretreatment in food safety analysis [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2024, 64(5): 1253–1272.

[24] SERIFE EKT, ZEHRA D. Magnetic solid phase extraction applications combined with analytical methods for determination of drugs in different matrices review [J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2019, 64(2): 4448–4458.

[25] CHEN D, YU R, WANG Y, *et al*. Metal-organic framework-based materials for the determination of antibiotic residues by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: A review [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1690: 463780.

[26] SENOSY AI, GUO H, OUYANG M, *et al*. Magnetic solid-phase extraction based on nano-zeolite imidazolate framework-8-functionalized magnetic graphene oxide for the quantification of residual fungicides in water, honey and fruit juices [J]. Food Chemistry, 2020, 325: 126944.

[27] 宓捷波, 许泓. 液相色谱与液质联用技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
MI JB, XU H. Liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry technology and its applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.

[28] FAN LP, TAO Q, WANG XQ, *et al*. Development of a method for the determination of rifaximin and rifampicin residues in foods of animal origin [J]. Molecules, 2024, 29(19): 4599.

[29] YAO T, SONG JL, YAN HL, *et al*. Functionalized aqueous biphasic system coupled with HPLC for highly sensitive detection of quinolones in milk [J]. LWT, 2023, 173: 114398.

[30] YE SB, HUANG Y, LIN DY. QuEChERS sample pre-processing with UPLC-MS/MS: A method for detecting 19 quinolone-based veterinary drugs in goat's milk [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131466.

[31] 任玉龙, 王秀娟, 邵振超, 等. 磁性分子印迹聚合物固相萃取-超高效液相色谱质谱法测定花生和酱油中 4 种黄曲霉毒素[J/OL]. 食品科学, 1–14. [2025-10-31]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20250717-148
REN YL, WANG XJ, SHAO ZC, *et al*. Magnetic molecularly imprinted polymer solid-phase extraction-ultra-high-performance liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of four aflatoxins in peanuts and soy sauce [J/OL]. Food Science, 1–14. [2025-10-31]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20250717-148

[32] 冯丽凤, 黄芊, 叶梦薇, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 30 种抗寄生虫类药物残留[J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 280–288.
FENG LF, HUANG X, YE MW, *et al*. Determination of 30 kinds of antiparasitic drugs in animal-derived foods by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 280–288.

[33] 朱万燕, 张鸿伟, 车立志, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定禽蛋中 31 种产蛋期禁用兽药[J]. 色谱, 2024, 42(5): 420–431.
ZHU WY, ZHANG HW, CHE LZ, *et al*. Simultaneous determination of 31 banned veterinary drugs during egg-laying period in poultry eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(5): 420–431.

[34] FARUK MAR, SHORNA HK, ANKA IZ. Use and impact of veterinary drugs, antimicrobials, and supplements in fish health management [J]. Journal of Advanced Veterinary and Animal Research, 2021, 8(1): 36–43.

[35] FORE M, ALVER MO, ALFREDSEN JA, *et al*. Digital twins in intensive aquaculture challenges, opportunities and future prospects [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2024, 218: 108676.

[36] CHEN JM, SUN RX, PAN CG, *et al*. Antibiotics and food safety in aquaculture [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(43): 11908–11919.

[37] LIU Y, DENG Y, LI S, *et al*. Monitoring and detection of antibiotic residues in animal derived foods: Solutions using aptamers [J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 125: 200–235.

[38] HUANG LL, MO YM, WU ZQ, *et al*. Occurrence, distribution, and health risk assessment of quinolone antibiotics in water, sediment, and fish species of Qingshitan Reservoir, South China [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 15777.

(责任编辑: 安香玉 蔡世佳)