DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251222001
引用格式: 周伟娥, 常启智, 徐美霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测保健食品中非法添加的喹诺酮类药物[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(9): 147–156.
ZHOU WE, CHANG QZ, XU MX, *et al*. Detection of illegally added quinolone drugs in health foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(9): 147–156. (in Chinese with English abstract).

高效液相色谱-串联质谱法检测保健食品中非法添加的喹诺酮类药物

周伟娥[1,2], 常启智[1,2,3], 徐美霞[1,2], 王 畅[1,2], 冯 峰[1,2*]

[1. 中国质量检验检测科学研究院食品安全研究所, 北京 100176; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食品质量与安全), 北京 100176; 3. 中国医科大学药学院, 沈阳 110122]

摘 要: 目的 建立高效液相色谱-串联质谱法检测抗炎保健食品中非法添加的 4 种喹诺酮类药物。**方法** 样品用乙腈溶解, 超声提取, 通过低温离心, 改良 QuEChERS 法净化, 用 C_{18} 色谱柱分离后, 采用电喷雾离子源正离子模式下的多反应监测模式进行检测分析。**结果** 该方法对 4 种喹诺酮类药物线性良好, 相关系数(r)大于 0.997, 检出限为 0.01~0.02 mg/kg, 定量限为 0.02~0.05 mg/kg, 回收率为 70.16%~109.26%, 精密度为 1.27%~4.56%。**结论** 该方法准确、简便、利于推广, 可实现抗炎保健食品中非法添加的喹诺酮类药物准确检测, 为保健食品中非法添加喹诺酮类药物的风险监测提供技术支撑。

关键词: 抗炎; 保健食品; 非法添加; 喹诺酮类药物; 高效液相色谱-串联质谱法

Detection of illegally added quinolone drugs in health foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHOU Wei-E[1,2], CHANG Qi-Zhi[1,2,3], XU Mei-Xia[1,2], WANG Chang[1,2], FENG Feng[1,2*]

(1. *Institute of Food Safety*, *Chinese Academy of Quality and Inspection & Testing*, *Beijing* 100176, *China*; 2. *Key Laboratory of Food Quality and Safety*, *State Administration for Market Regulation*, *Beijing* 100176, *China*; 3. *School of Pharmacy*, *China Medical University*, *Shenyang* 110122, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the detection of 4 kinds of quinolone drugs illegally added to anti-inflammatory health foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The sample was dissolved in acetonitrile, extracted by sonication, purified using a modified QuEChERS method with low-temperature centrifugation, separated using a C_{18} chromatographic column, and then analyzed using multiple reaction monitoring in positive ion mode with an electrospray ionization source. **Results** This method showed good linearity for 4 kinds of quinolone drugs, with a correlation coefficient (r) greater than 0.997. The limits of detection were 0.01–0.02 mg/kg, the limits of quantitation were 0.02–0.05 mg/kg, the recoveries rates were 70.16%–109.26%

收稿日期: 2025-12-22
基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF1101004)
第一作者: 周伟娥(1988—), 女, 助理研究员, 主要研究方向为食品安全分析。E-mail: zhouweietj@126.com
***通信作者:** 冯峰(1982—), 男, 研究员, 主要研究方向为食品非法添加物的质谱检测技术。E-mail: fengf_2005@163.com

and the precisions were 1.27%–4.56%. **Conclusion** This method is accurate, simple and easy to implement, enabling accurate detection of quinolone drugs illegally added to anti-inflammatory health foods, and providing technical support for risk monitoring of illegally added quinolone drugs in health foods.

KEY WORDS: anti-inflammatory; health foods; illegal additives; quinolone drugs; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

炎症反应在多种疾病的发生发展中发挥重要作用，过度或持续性炎症反应可能引发慢性疾病，如糖尿病、动脉粥样硬化、类风湿性关节炎等，威胁人类健康。如何有效抗炎已成为当前慢性疾病防治的热点[1−2]。随着人民对健康重视程度日益提升，保健食品或者功能性食品越来越受欢迎[3−4]。在利益的驱动下，不法商贩往往利用“化学物质立竿见影”这一疗效，即具有暂时的速效、高效、特效[5]，在保健食品中非法添加抗菌消炎类化学物质[6]，标榜保健食品或功能性食品具有抗炎的作用功效，借以骗取患者的信任，谋取暴利[7]。且不法商贩在食品中非法添加化学药物的种类和剂量往往存在随意性和不确定性，容易严重危害食用者的生命健康[8]。因此，需要开发检测技术监测保健食品中非法添加抗菌消炎类化学药物的种类及含量，为有效监管这种非法添加行为提供技术支持[9]。

喹诺酮类药物作为临床广泛使用的广谱、高效、低毒、价格低廉的抗菌消炎药物备受关注[10]。其种类主要有氧氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星、诺氟沙星等，在保健食品中可能容易存在非法添加的现象[6,11−12]。为有效打击保健食品中非法添加喹诺酮类药物的犯罪行为，需要开发保健食品中非法添加喹诺酮类药物的检测方法。

目前，喹诺酮类药物的色谱检测方法有气相色谱-质谱法[13]、高效液相色谱法[14−15]、高效液相色谱-串联质谱法[16−17]、高效液相色谱-串联高分辨质谱法[18−19]等，其中高效液相色谱-串联质谱法灵敏、准确，应用最为广泛[20−22]。保健品成分复杂，通常为多种动植物提取物、营养素、功能性成分等的混合物，还有大量辅料、原料色素、鞣质、多糖等会干扰目标物的检测，对前处理技术的要求较高[23]。QuEChERS 法的前处理方式具有灵敏度高、速度快、回收率高等优势[24]。目前鲜少有研究分析保健食品中喹诺酮类药物含量。因此本研究选择改良 QuEChERS 法-高效液相色谱-串联质谱法检测保健食品中非法添加喹诺酮类药物，旨在实现准确检测，为保健食品中非法添加喹诺酮类药物的风险监测提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

氧氟沙星(纯度 99.6%)、诺氟沙星(纯度 99.6%)、恩诺沙星(纯度 99.0%)、环丙沙星(纯度 98.0%)(中国北京坛墨质检科技有限公司)；甲醇、乙腈(色谱纯，美国 Sigma 公司)；甲酸(色谱纯，上海安谱实验科技有限公司)；乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propyl silanized silica gel, PSA) (40 μm, 100 gm，美国安捷伦科技有限公司)。

强化复合营养谷昔样品(南京同仁堂药业有限责任公司)；维生素 C 片样品(安徽华轩堂药业有限公司)；葡萄籽维 E 软胶囊样品(北京同仁堂兴安保健科技有限责任公司)。

1.2 仪器与设备

WATERS ACQUITY UPLC H-Class PLUS/Xevo TQ–S Micro 三重四极杆液相色谱-质谱联用仪、WATERS ACQUITY UPLC@ BEH Shield RP18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 mm)、Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 mm)、Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 mm)、Waters Oasis PRiME HLB 分散固相萃取剂(40 μm, 100 gm)(美国 Waters 公司)；KQ-500DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)；VORTEX KB-3 涡旋振荡器(美国 Scientific Industries 公司)；Centrifuge 5430R 台式冷冻离心机(美国 Eppendorf 公司)；Milli-R04 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)；ML104 电子天平(精度 0.1 mg，瑞士 Mettler Toledo 公司)；0.22 μm 微孔滤膜(有机系，天津津腾科技责任有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准储备液配制

准确称取恩诺沙星标准品(10.0±0.1) mg，置于 10 mL 容量瓶中，加入部分乙腈溶解，再用乙腈定容至 10 mL，可得 1 mg/mL 恩诺沙星标准储备液。准确称取诺氟沙星和氧氟沙星标准品(5.0±0.1) mg，置于 10 mL 容量瓶中，加入部分乙腈超声溶解，再用乙腈定容至 10 mL，可分别得 500 μg/mL 诺氟沙星和氧氟沙星标准储备液。准确称取环丙沙星标准品(10.0±0.1) mg，置于 100 mL 容量瓶中，加入部分甲醇溶液超声溶解，再用甲醇溶液定容至 100 mL，可分别得 100 μg/mL 环丙沙星标准储备液。上述储备液均转移至棕色玻璃瓶中，储存于–20 ℃冰箱中，有效期半年。

1.3.2 混合标准工作液配制

分别吸取 4 种喹诺酮类药物标准储备液(1.3.1)，用甲醇稀释，配制 10 mg/L 混合标准溶液。储存于–20 ℃冰箱中。有效期 15 d。用甲醇稀释配制为质量浓度 1、2、5、

10、20、50、100、200、500 μg/L 的混合标准工作溶液，储存于 4 ℃冰箱中，现配现用。

1.3.3　样品前处理条件

准确称取 1.0 g 保健食品至 50 mL 锥形离心管中，加入 10 mL 乙腈，涡旋 1 min，超声 5 min，低温离心(8000 r/min, 4 ℃) 5 min，移取上清液，加入 PSA 100 mg 净化，涡旋 10 s，低温离心(8000 r/min, 4 ℃) 5 min，移取上清液，用 0.22 μm 微孔滤膜过滤至进样小瓶，待上机检测。

1.3.4　空白实验

除不称取样品外，其余均按上述步骤进行。

1.3.5　液相色谱-质谱条件

液相条件：色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)；柱温：30 ℃；流速：0.3 mL/min；进样量：2 μL；流动相：0.1% (*V*:*V*)甲酸水(A)和甲醇(B)，梯度洗脱程序：90% A (0~1.0 min)；90%~80% A (1.0~1.5 min)；80%~2% A (1.2~5.0 min)；2% A (5~5.5 min)；2%~90% A (5.5~6.0 min)；90%~90% A (6.0~10.0 min)。

质谱条件：离子源类型：电喷雾离子源；扫描方式：正离子扫描；检测方式：多反应监测；辅助气加热温度：310 ℃；雾化气：650 L/h；离子源温度：350 ℃；毛细管电压：2500 V。其他质谱条件见表 1。

表 1　4 种喹诺酮类药物的质谱参数

Table 1　Mass spectrometric parameters of 4 kinds of quinolone drugs

化合物	母离子 (*m*/*z*)	子离子 (*m*/*z*)	碰撞能 /eV	锥孔电压/V
氧氟沙星	362.3	205.1	44	62
		261.1*	26	
诺氟沙星	320.1	204.9	32	18
		233.1*	22	
恩诺沙星	360.2	203.2	38	20
		245.1*	24	
环丙沙星	332.1	231.1*	36	22
		245.1	24	

注：*为定量离子。

1.4　数据处理

数据的采集及线性方程的绘制通过 waters 工作站 MassLynxV4.2 软件，柱状图的数据统计及表格的绘制采用 2010 年版本 Excel 表格，实验重复次数为 6 次，色谱图等的绘制使用 Origin 2021 软件。

2　结果与分析

2.1　色谱条件优化

2.1.1　色谱柱种类的选择

为使目标分析物达到良好的保留行为，本研究考察了 3 种 C_{18} 色谱柱。结果表明，喹诺酮类药物在 Waters ACQUITY UPLC HSS T3、Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18}、Waters ACQUITY UPLC shield RP18 柱上均有保留，与相关文献报道一致[25−27]，效果相当。但因色谱柱使用频率不同，色谱柱填料耗损程度不同，峰形有所差异。在本研究中，Waters ACQUITY UPLC HSS T_3 使用频率较低，填料耗损更低，峰形更对称。因此，选用了 Waters ACQUITY UPLC HSS T_3 作为本次实验的色谱柱。

2.1.2　流动相种类和梯度优化

为使目标分析物达到最佳分离效果，本研究先考察了甲醇-水、乙腈-水作为流动相时的分离情况，当采用甲醇-水和乙腈-水体系时，甲醇-水体系对喹诺酮类药物的色谱分离效果优于乙腈-水体系，可能是因为乙腈的洗脱更强，让 4 种喹诺酮类药物更难分开，更容易重叠。本研究继续考察甲醇-0.1% (*V*:*V*)甲酸水溶液以及甲醇-水溶液作为流动相时的情况。在甲醇-水体系中添加 0.1% (*V*:*V*)甲酸时，色谱峰形最佳，响应更高，因此选为所用。这可能是因为正离子模式下，酸使物质离子化程度更充分，响应更高，峰形更对称。在此基础上进行梯度洗脱程序的优化，最终流动相种类和洗脱梯度以 1.3.5 所示为准。

2.2　前处理条件优化

2.2.1　提取溶剂的优化

根据物质相似相容的原理，本研究选择 0.2%甲酸水溶液、乙腈、甲醇、50%甲醇水溶液(*V*:*V*)为提取溶剂，比较不同提取剂种类对目标化合物提取效率的影响。结果表明，采用乙腈溶液提取时，恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星的回收率均大于其他 3 种提取溶剂，氧氟沙星的回收率也高于 0.2%甲酸水溶液、50%甲醇水溶液，略低于甲醇，但回收率接近 80%。因此选择乙腈作为提取溶剂。具体结果见图 1。这可能是因为乙腈的极性更接近 4 种喹诺酮类药物的极性。

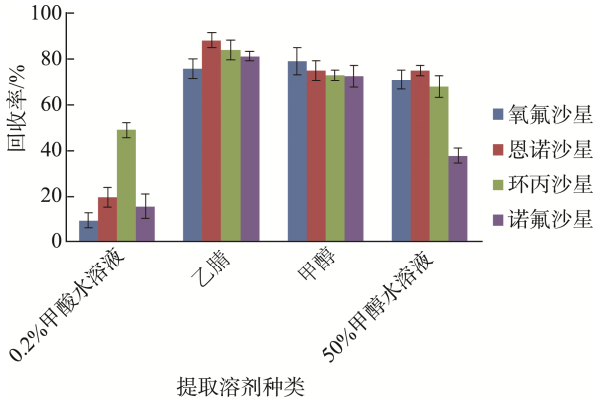


图 1　不同提取溶剂对谷昔类保健食品中 4 种喹诺酮类药物回收率的影响

Fig.1　Influences of different extraction solvents on the recovery rates of 4 kinds of quinolone drugs in cereal-based health foods

2.2.2 提取溶剂体积的优化

提取溶剂的体积是影响化合物提取效率的一个因素。本研究考察了 2、5、10、20、30 mL 乙腈对 4 种目标化合物的提取效率的影响。结果显示，采用 10、20 和 30 mL 溶液提取时提取效率相当。为了节省溶剂，最终选择 10 mL。见图 2。

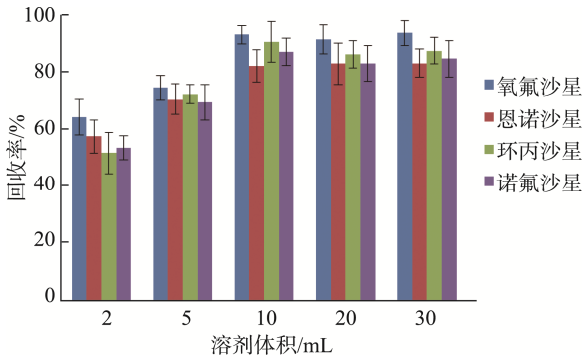


图 2 溶剂体积对保健食品中 4 种喹诺酮类药物回收率的影响

Fig.2 Influences of solvent volume on the recovery rates of 4 kinds of quinolone drugs in health foods

2.2.3 净化方式的选择

保健食品中存在脂肪、蛋白质、色素、有机酸、脂肪酸等杂质，分别选择 QuEChERS 法、HLB 分散固相萃取法进行净化。准确称取 1.0 g 谷昔类保健食品，用 10 mL 乙腈溶液提取，涡旋 1 min，超声 2 min，低温离心 5 min (8000 r/min, 4 ℃)，取上清液加入 PSA 吸附剂 100 mg，涡旋 1 min，低温离心 5 min (8000 r/min, 4 ℃)，取上清液检测分析。结果显示，QuEChERS 法回收率更高，HLB 的回收率普遍偏低。这可能是因为 PSA 更有利于去除有机酸、脂肪酸、色素等化合物，而对目标物的吸附比较小。而 HLB 吸附剂对喹诺酮类药物的吸附能力较弱，造成回收率不理想。具体图 3。因此，本研究采用 QuEChERS 法进行样品净化。

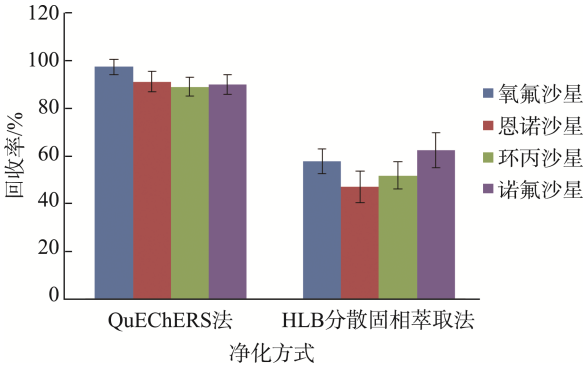


图 3 净化方式对保健食品中 4 种喹诺酮类药物回收率的影响

Fig.3 Influences of purification methods on the recovery rates of 4 kinds of quinolone drugs in health foods

2.3 基质效应考察

应用液相色谱-质谱法检测复杂基质样品时，样品中的杂质成分会影响目标物的色谱行为和离子化程度，从而导致基质共提物对目标物的离子化具有基质增强或抑制效应，从而影响对目标物的定量测定[28]。根据公式(1)计算基质效应(matrix effects, ME)值。

$$ME/\% = (1–S_s/S_m)\times 100\% \quad (1)$$

式中：S_s 为基质匹配校准曲线的斜率；S_m 为纯溶剂校准曲线的斜率。

当 ME 为 –20%~20% 时为弱 ME；当 ME 为 –50%~–20% 或 20%~50% 时为中等 ME；当 ME<–50% 或>50%时为强 ME[29–30]。本研究考察了谷昔类保健食品(粉末)、片剂类保健食品(固体)和植物性胶囊类保健食品(液体)基质中目标化合物的 ME，结果表明，4 种喹诺酮类药物在谷昔类保健食品具有弱 ME，在片剂类保健食品和植物性胶囊类保健食品基质具有中等 ME，因此采用基质匹配标准曲线法用于片剂类保健食品和植物性胶囊类保健食品基质中喹诺酮类药物的定量分析，而在谷昔类保健食品中，则可用溶剂曲线进行喹诺酮类药物的定量分析。具体可见表 2。

2.4 方法学考察

2.4.1 专属性

对谷昔类保健食品、片剂类保健食品和植物性胶囊类保健食品的基质空白溶液进样检测，结果显示无 4 种喹诺酮类药物目标色谱峰，均为噪音信号，说明基质空白溶液无物质干扰。见图 4。3 种基质的空白样品溶液中添加氧氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星进行检测，目标色谱峰出峰明显，峰型对称、各通道目标物间不干扰，每个通道上无其他杂质干扰目标峰，利于准确定性定量，符合方法专属性要求。1.3.5 液相色谱-质谱条件符合本方法的需要。具体见图 5~7。

2.4.2 线性关系、检出限和定量限

按 1.3.2 配制 4 种喹诺酮类药物的混合标准工作液，分别添加到 1.0 g 谷昔类保健食品，按 1.3.3 和 1.3.5 方法处理并检测，以峰面积为纵坐标(Y)、对应的质量浓度为横坐标(X, μg/L)绘制标准曲线(表 3)。结果表明，4 种喹诺酮类药物在各自范围内线性良好，相关系数(r)均大于 0.997。同理处理片剂类保健食品和植物性胶囊类保健食品，4 种喹诺酮类药物在各自范围内线性良好，相关系数(r)均大于 0.997。具体见表 4 和表 5。

在空白样品中分别添加系列浓度的目标化合物混合标准溶液，以 3 倍和 10 倍信噪比确定 LOD 和 LOQ。实验结果表明，4 种喹诺酮类药物的检出限为 0.01~0.02 mg/kg，定量限为 0.02~0.05 mg/kg(表 3~5)。由表 3~4 可知，在谷昔类保健食品和片剂类保健食品下，氧氟沙星的检出限和定量限明显低于恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星 3 种化合物，因为在同等浓度下，氧氟沙星的响应比其他 3 种化合物的高，

表 2　谷昔类保健食品、片剂类保健食品和植物性胶囊类保健食品中 4 种喹诺酮类药物的 MEs

Table 2　MEs of 4 kinds of quinolone drugs in grain-based health foods, tablet-form health foods and plant-based capsule health foods

序号	中文名称	保留时间/min	MEs/%		
			谷昔类保健食品	片剂类保健食品	植物性胶囊类保健食品
1	氧氟沙星	3.80	4.72	17.98	34.62
2	恩诺沙星	3.92	2.84	15.66	19.38
3	环丙沙星	3.93	5.17	25.60	21.87
4	诺氟沙星	3.90	6.65	24.48	15.51

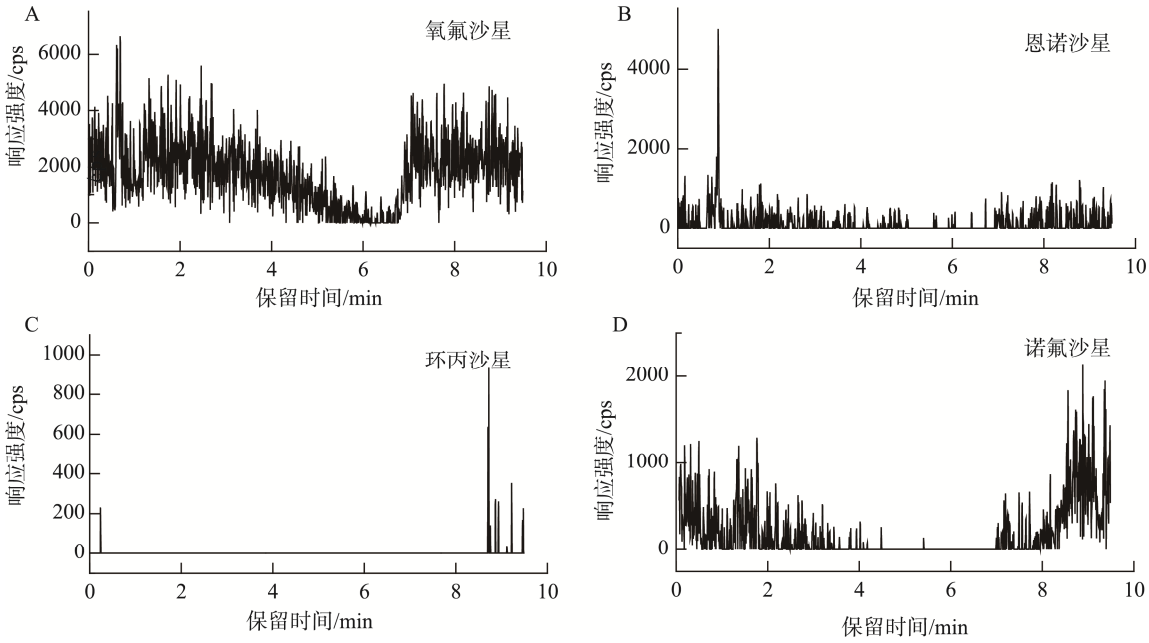


图 4　空白溶液中氧氟沙星(A)、恩诺沙星(B)、环丙沙星(C)和诺氟沙星(D)的提取离子流图

Fig.4　Extracted ion chromatograms of ofloxacin (A), enrofloxacin (B), ciprofloxacin (C) and norfloxacin (D) in a blank solution

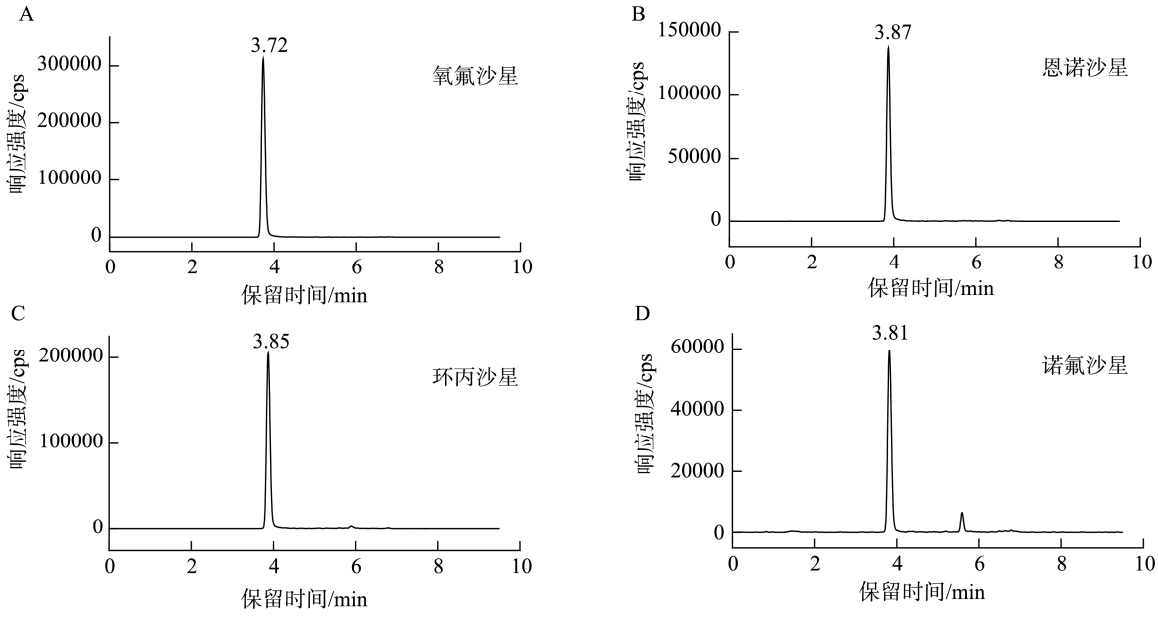


图 5　谷昔类保健食品中氧氟沙星(A)、恩诺沙星(B)、环丙沙星(C)和诺氟沙星(D)的的色谱图(20 μg/L)

Fig.5　Chromatograms of ofloxacin (A), enrofloxacin (B), ciprofloxacin (C) and norfloxacin (D) in cereal-based health foods (20 μg/L)

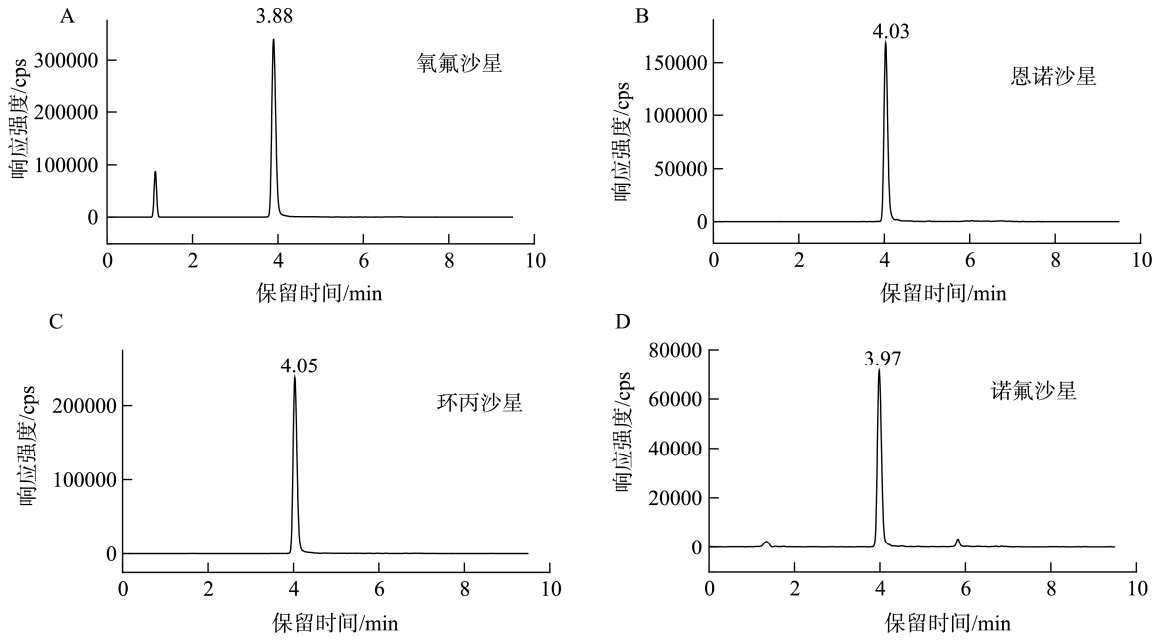


图 6 片剂类保健食品中氧氟沙星(A)、恩诺沙星(B)、环丙沙星(C)和诺氟沙星(D)的色谱图(20 μg/L)

Fig.6 Chromatograms of ofloxacin (A), enrofloxacin (B), ciprofloxacin (C) and norfloxacin (D) in tablet-form health foods (20 μg/L)

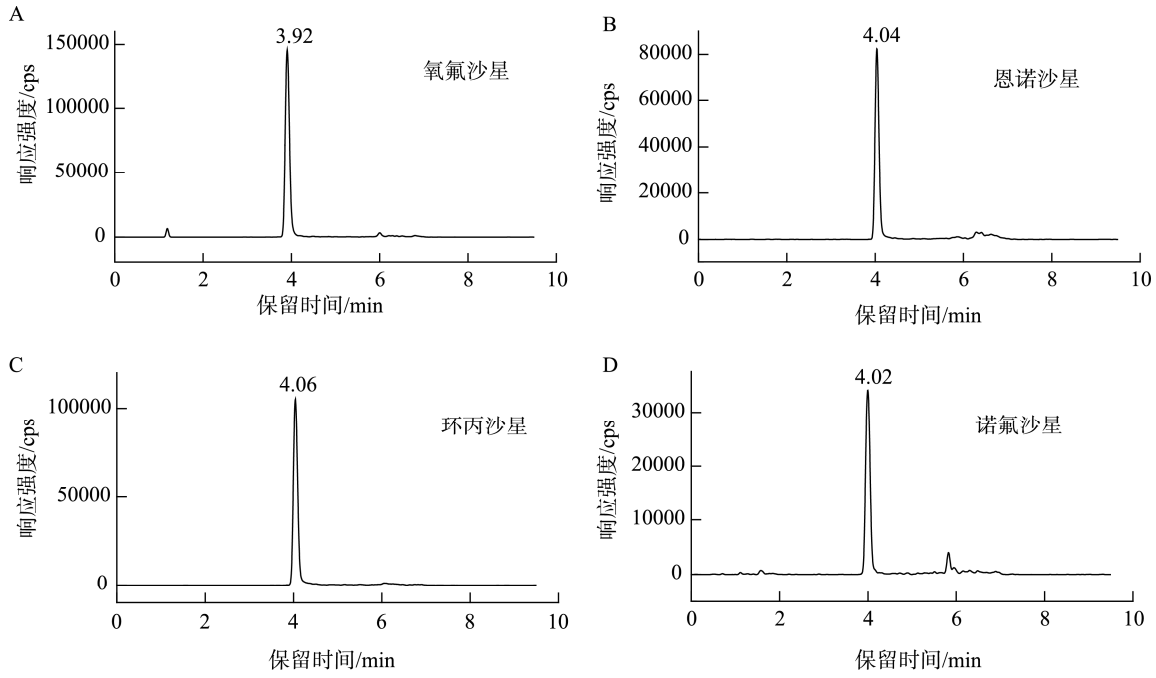


图 7 植物性胶囊类保健食品中氧氟沙星(A)、恩诺沙星(B)、环丙沙星(C)和诺氟沙星(D)的色谱图(20 μg/L)

Fig.7 Chromatograms of ofloxacin (A), enrofloxacin (B), ciprofloxacin (C) and norfloxacin (D) in plant-based capsule health foods (20 μg/L)

表 3 谷昔类保健食品中 4 种喹诺酮类药物的线性范围、线性方程、相关系数、LODs 和 LOQs

Table 3 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 4 kinds of quinolone drugs in cereal-based health foods

序号	化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r)	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
1	氧氟沙星	2~500	Y = 1464.1X+2338.5	0.9993	0.01	0.02
2	恩诺沙星	5~500	Y= 615.07X+943.9	0.9972	0.02	0.05
3	环丙沙星	5~500	Y= 1170.0X+1784.4	0.9974	0.02	0.05
4	诺氟沙星	5~500	Y= 312.86X+612.53	0.9988	0.02	0.05

注: 检出限(limit of detection, LOD), 定量限(limit of quantitation, LOQ)。

表 4　片剂类保健食品中 4 种喹诺酮类药物的线性范围、线性方程、相关系数、LODs 和 LOQs

Table 4　Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 4 kinds of quinolone drugs in tablet-form health foods

序号	化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r)	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
1	氧氟沙星	2~500	Y=1699.8X+1286.7	0.9993	0.01	0.02
2	恩诺沙星	5~500	Y=781.82X+907.8	0.9993	0.02	0.05
3	环丙沙星	5~500	Y=1250.1X–1352	0.9992	0.02	0.05
4	诺氟沙星	5~500	Y=372.2X–180.27	0.9992	0.02	0.05

表 5　植物性胶囊类保健食品中 4 种喹诺酮类药物的线性范围、线性方程、相关系数、LODs 和 LOQs

Table 5　Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 4 kinds of quinolone drugs in plant-based capsule health foods

序号	化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r)	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
1	氧氟沙星	5~500	Y=941.94X–4478.3	0.9984	0.02	0.05
2	恩诺沙星	5~500	Y=544.97X–2062	0.9989	0.02	0.05
3	环丙沙星	5~500	Y=777.66X–2987.3	0.9977	0.02	0.05
4	诺氟沙星	5~500	Y=252.63X–1095	0.9976	0.02	0.05

可见图 5~6。由表 3~5 可知, 氧氟沙星的检出限和定量限在植物性胶囊类保健食品基质中高于在谷昔类保健食品和片剂类保健食品基质中。因为氧氟沙星在植物性胶囊类保健食品基质中的 ME 为 34.62%, 明显高于其他两种基质, 存在明显基质抑制作用。

2.4.3　回收率与精密度

每类取 18 份样品, 分成 3 组, 分别添加 LOQ、2 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 3 个水平的 4 种目标化合物混合标准溶液。结果表明, 4 种目标化合物的平均回收率为 70.16%~109.26%。每个水平的样品平行测 6 次, 精密度为 1.27%~4.56%(表 6), 表明该方法可靠准确, 适合 4 种喹诺酮类药物的检测分析。从表 6 可知, 氧氟沙星的回收率普遍偏低, 这可能是因为 PSA 材料吸附了较多的氧氟沙星所致。因为 PSA 带正电的胺基和长链烷基结构能与氧氟沙星的两性离子特性和多个官能团之间产生静电吸引和多重氢键作用。

表 6　谷昔类、片剂类和植物性胶囊类保健食品中 4 种喹诺酮类药物的平均回收率和精密度(n=6)

Table 6　Average recovery rates and precisions of 4 kinds of quinolone drugs in cereal-based, tablet-form and plant-based capsule health foods (n=6)

样品种类	化合物	加标水平/(μg/kg)	回收率/%	精密度/%
谷昔类保健食品	氧氟沙星	20	75.16	3.25
		40	82.13	2.16
		200	88.16	2.04
	诺氟沙星	50	84.34	4.18
		100	108.13	3.28
		500	88.12	2.15
	恩诺沙星	50	109.26	3.71
		100	103.57	2.95
		50	95.13	3.03
	环丙沙星	50	77.35	3.72
		100	104.27	3.20
		500	80.12	1.80
片剂类保健食品	氧氟沙星	20	76.24	4.44
		40	82.11	4.05
		200	86.58	2.79
	诺氟沙星	50	101.69	4.56
		100	108.43	2.98
		500	95.37	4.37

表 7(续)

样品种类	化合物	加标水平/(μg/kg)	回收率/%	精密度/%
片剂类保健食品	恩诺沙星	50	107.41	3.15
		100	94.24	2.45
		500	89.57	2.68
	环丙沙星	50	89.52	3.11
		100	94.24	2.07
		500	82.57	1.39
植物性胶囊类保健食品	氧氟沙星	50	70.16	3.04
		100	78.46	2.17
		500	83.58	1.61
	诺氟沙星	50	72.15	3.17
		100	83.47	2.46
		500	92.24	1.27
	恩诺沙星	50	75.12	3.69
		100	83.36	2.79
		500	80.59	1.55
	环丙沙星	50	75.47	2.15
		100	83.76	1.76
		500	89.36	1.38

2.5 实际样品的测定

利用上述方法对从北京某商店和电商平台购买的这 3 类保健食品进行检测, 其含量均小于 LOD。这或与样品来源于具备合法资质的正规商店和正规电商平台、以及样本量和样品种类有限有关。后续研究将扩大取样种类范围和样品量, 覆盖其他非正规电商平台以及城乡结合部商店等渠道, 为完善质量安全监管提供更充分依据(表 7)。

表 7 样品检测结果(mg/kg)

Table 7 Results of sample detection (mg/kg)

样品名称	氧氟沙星	恩诺沙星	环丙沙星	诺氟沙星
谷昔样品 1	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
谷昔样品 2	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
谷昔样品 3	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
谷昔样品 4	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
谷昔样品 5	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
维 C 片剂 1	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
维 C 片剂 2	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
维 C 片剂 3	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
维 C 片剂 4	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
维 C 片剂 5	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
葡萄籽维 E 软胶囊 1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
葡萄籽维 E 软胶囊 2	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
葡萄籽维 E 软胶囊 3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
葡萄籽维 E 软胶囊 4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
葡萄籽维 E 软胶囊 5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

3 结 论

本研究针对检测抗炎保健食品中非法添加的氧氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星的需求, 建立了 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法。对前处理方法的提取溶剂种类、料液比、净化材料等进行了系统考察, 并优化仪器方法的液相分离条件和质谱参数, 实现了抗炎保健食品中非法添加的氧氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星和诺氟沙星准确、灵敏、高效的检测。与相关研究相比, 本研究改良 QuEChERS 法能够有效去除保健食品中大量辅料、原料色素、鞣质、多糖等成分, 减少基质干扰, 且前处理时间可控制在 30 min, 实现高效快速的检测目标成分。此外, 改良 QuEChERS 法具有较广泛的适用性, 对于后续研究可进一步扩展至其他剂型(如膏类、丸类)以及其他喹诺酮类药物。为保健食品中非法添加喹诺酮类药物的风险监测提供技术支撑。

参考文献

[1] 张睦焓, 王林元, 吴振斗, 等. 基于《中国药典》传统外来中药现状分析探讨新外来中药研究对策[J]. 环球中医药, 2022, 15(6): 907–916.
ZHANG MH, WANG LY, WU ZD, *et al*. Base on the current situation of ancient foreign introducing traditional *Chinese medicine in Chinese pharmacopoeia* to discuss the new countermeasures [J]. Global Traditional Chinese Medicine, 2022, 15(6): 907–916.

[2] KANG SM, KIM KN, LEE SH, *et al*. Anti-inflammatory activity of polysaccharide purified from AMG-assistant extract of *Ecklonia cava* in

LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(1): 80–85.

[3] 李方方, 丁贝贝, 王媛媛, 等. 保健食品中非法添加化学药物检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(22): 248–255.
LI FF, DING BB, WANG YY, *et al*. Research progress on determination technologies for illegally added chemical drugs in health food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(22): 248–255.

[4] 岳晓文, 刘梦杰. 保健食品非法添加物检测技术研究[J]. 食品安全导刊, 2024, 36: 163–165.
YUE XW, LIU MJ. Research on detection technology of illegal additives in health food [J]. Journal Food Safety Guide, 2024, 36: 163–165.

[5] 白捷, 张利, 王会荣, 等. 保健品中小分子非法添加物的质谱分析技术研究进展[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2024, 30(2): 95–101.
BAI J, ZHANG L, WANG HR, *et al*. Advances of mass spectrometry analysis for small molecular illegal additives in health care products [J]. Journal of People's Public Security University of China (Science and Technology), 2024, 30(2): 95–101.

[6] 王巍, 卢红, 周洪, 等. 中成药及保健食品中非法添加化学物质快速检测试剂盒的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2021, 7: 74–76.
WANG W, LU H, ZHOU H, *et al*. Research progress on rapid detection kits for illegally added chemical substances in traditional Chinese medicines and health foods [J]. Journal Food Safety Guide, 2021, 7: 74–76.

[7] 贾婧怡, 李玮, 张烨, 等. 保健食品中非法添加药物事件及检测技术[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3558–3570.
JIA JY, LI W, ZHANG Y, *et al*. Illegal drug addition events and determination technologies in health supplements [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(11): 3558–3570.

[8] 李文豪. 保健食品中非法添加物快速检测方法的分析与研究[J]. 食品工程, 2023, 4: 4–6, 11.
LI WH. Analysis and research on the rapid detection method of illegal additives in health products [J]. Food Engineering, 2023, 4: 4–6, 11.

[9] 闫文杰. 保健食品的研发与检测新动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4400–4401.
YAN WJ. New development and testing of health food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(11): 4400–4401.

[10] 赫文龙, 宫国强, 刘斌, 等. 常用保健食品中可能的非法添加物质分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1438–1444.
HE WL, GONG GQ, LIU B, *et al*. Analysis of possible illegal substances in common health foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(6): 1438–1444.

[11] 姚奕然, 吕广云, 黄赛燕, 等. 基于 UPLC-MRM-IDA-EPI 法筛查保健品中50种非法添加的化学药物[J]. 安徽医药, 2025, 29(10): 1967–1975, 2121.
YAO YR, LV GY, HUANG SY, *et al*. High-throughput monitoring of 50 illegally added chemical drugs from health food by UPLC-MRM-IDA-EPI [J]. Anhui Medical and Pharmaceutical Journal, 2025, 29(10): 1967–1975, 2121.

[12] 谭莹, 胡斌, 姚鹏程, 等. 中成药中添加非法化学药品的情况调查[J]. 中国卫生产业, 2017, 14(19): 178–179.
TAN Y, HU B, YAO PC, *et al*. Investigation into the addition of illegal chemical substances to traditional Chinese medicines [J]. China Health Industry, 2017, 14(19): 178–179.

[13] ASAMI S, HATSUGAI K, OSAWA K, *et al*. Confirmation of quinolone antibacterials in porcine meat and kidneys by gas chromatography/mass spectrometry using selected ion monitoring [J]. Journal of the Japan Veterinary Medical Association, 2000, 53(4): 225–231.

[14] GAO J, WANG F, ZHU B, *et al*. Universal response method for accurate quantitative analysis of the impurities in quinolone antibiotics using liquid chromatography coupled with diode array detector and charged aerosol detector [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1710: 464412.

[15] LIU Y, CHEN Y, ZHU X, *et al*. Determination of quinolone antibiotics in surface water by $MnFe_2O_4$@TiO_2 magnetic solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Microchemical Journal, 2024, 204: 111090.

[16] ZHU Y, HE P, HU H, *et al*. Determination of quinolone antibiotics in environmental water using automatic solid-phase extraction and isotope dilution ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2022, 1208: 123390.

[17] WANG H, ZHAO X, XU J, *et al*. Determination of quinolones in environmental water and fish by magnetic metal organic frameworks based magnetic solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1651: 462286.

[18] WANG R, LI S, CHEN D, *et al*. Selective extraction and enhanced-sensitivity detection of fluoroquinolones in swine body fluids by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry: Application in long-term monitoring in livestock [J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128269.

[19] DAI J, WANG Y, LIN H, *et al*. Residue screening and analysis of enrofloxacin and its metabolites in real aquatic products based on ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with high resolution mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2023, 404: 134757.

[20] WANG L, YAN H, JIANG L, *et al*. Avoiding false positives in the analysis of quinolones residues using liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2025: 113814.

[21] ZHANG C, WANG H, MU Y, *et al*. A method for simultaneously and accurately quantify seven quinolones in matrix reference materials by

HPLC-MS [J]. Microchemical Journal, 2024, 204: 110984.

[22] YU TT, LIANG S, HUANG WH, *et al*. Establishment and application of clean-up combined with ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the detection of 16 quinolones in animal-derived food [J]. Food and Machinery, 2024, 40(1): 55–62, 67.

[23] 庞小莲, 黎强. 保健食品中非法添加药物检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2469–2474.
PANG XL, LI Q. Research progress on detection technology of illegally added drugs in health food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(8): 2469–2474.

[24] 王泽宇, 孙晓宇, 周志刚, 等. 中成药和保健品中非法添加化学药物检测技术研究进展[J]. 刑事技术, 2025, 50(5): 521–528.
WANG ZY, SUN XY, ZHOU ZG, *et al*. Research progress on detection technology of illegal additions in Chinese patent medicines and health care products [J]. Forensic Science and Technology, 2025, 50(5): 521–528.

[25] 王克超, 秦思文, 宋鸽, 等. 高效液相色谱-质谱联用仪检测牛奶中 17 种喹诺酮类药物残留量的研究[J]. 中国乳业, 2025, 284(8): 94–101.
WANG KC, QIN SW, SONG G, *et al*. A study on the detection of 17 quinolone drug residues in milk using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. China Dairy, 2025, 284(8): 94–101.

[26] 黄瑞鸿. 高效液相色谱法测定乌鸡中氟喹诺酮类药物残留量[J]. 食品安全导刊, 2025(18): 98–101.
HUANG RH. Detection of fluoroquinolone residues in black-boned chicken using high-performance liquid chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2025(18): 98–101.

[27] 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, SU 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.

[28] PANUWET P, HUNTER RE, D'SOUZA PE, *et al*. Biological matrix effects in quantitative tandem mass spectrometry-based analytical methods: Advancing biomonitoring [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2015, 46(2): 93–105

[29] 钱秀荣, 徐梦媛, 石飞云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定预制菜中 6 种喹诺酮类抗生素和强力霉素残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 133–139.
QIAN XR, XU MY, SHI FY, *et al*. Determination of 6 kinds of quinolones and doxycycline residues in prepared dishes by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 133–139.

[30] YANG PP, ZHANG JY, LIU H, *et al*. Simultaneous determination of sulfonamides and quinolones antibiotics in cosmetics by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2024, 54(8): 2097–2806.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)