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

王克超[1]，秦思文[1]，宋 鸽[1]，李慧娟[1*]，张 昊[2]，李 慧[2]，王 慧[2]，孙宏娜[2]

1 蒙牛乳业（沈阳）有限责任公司，辽宁沈阳 110122
2 内蒙古蒙牛乳业（集团）股份有限公司，内蒙古呼和浩特 011517

摘　要：[目的]作为富含营养的日常食品，牛奶的质量安全备受关注。喹诺酮类药物因其抗菌谱广、成本低等特性，常被用于奶牛疾病的防治。然而，不合理使用易导致其在牛奶中残留，对人体健康构成潜在威胁。现有检测方法存在样品处理步骤繁琐、检测项目有限、检测干扰多等问题，难以满足高效、准确检测牛奶中多种喹诺酮类药物残留量的需求。基于此，建立一种高效液相色谱–质谱联用法，同时检测17 种喹诺酮类药物残留量，为保障牛奶质量安全提供有力技术支持。[方法]采用乙腈和磷酸盐缓冲液提取样品中的喹诺酮类药物，经HLB固相萃取柱净化，5%氨化甲醇洗脱，以甲醇–甲酸水溶液作为流动相，经C18色谱柱分离，质谱采用电喷雾正离子模式（ESI+），多反应监测（MRM），利用UPLC–MS（Waters UPLC–TQD）进行检测，外标法定量，增强可重复性。[结果]17 种喹诺酮类药物均在6 min内出峰且峰型良好，方法检出限范围0.005～0.228 μg/kg，方法定量限范围0.017～0.759 μg/kg，样品加标回收率为60.0%～118.0%，RSD为1.4%～19.9%，符合《GB 5009.295—2023 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》中4.1.5、4.1.6的要求。[结论]该方法操作简便、稳定性好、准确度高，适用于牛奶中17 种喹诺酮类药物残留量的检测。

关键词：高效液相色谱–质谱联用仪；喹诺酮；分析方法

文章编号：1671–4393（2025）08–0094–08　　DOI:10.12377/1671–4393.25.08.15

中国乳业线上阅读

基金项目：呼和浩特科技计划资助项目（2021–农–重–1）

作者简介：王克超（1994–），男，辽宁营口人，本科，工程师，研究方向为食品质量安全检测；
秦思文（1986–），女，辽宁辽阳人，硕士，工程师，研究方向为食品质量安全检测；
宋　鸽（1983–），女，黑龙江哈尔滨人，硕士，高级工程师，研究方向为食品质量安全检测；
张　昊（1996–），男，内蒙古呼和浩特人，本科，助理工程师，研究方向为食品质量安全检测；
李　慧（1981–），女，内蒙古呼和浩特人，本科，高级工程师，研究方向为食品质量安全检测；
王　慧（1982–），女，内蒙古呼和浩特人，本科，高级工程师，研究方向为食品质量安全检测。
孙宏娜（1984–）女，内蒙古呼和浩特人，本科，工程师，研究方向为食品质量安全检测。
*通信作者：李慧娟（1978–），女，内蒙古呼和浩特人，硕士，高级工程师，研究方向为食品质量安全检测。

0 引言

牛奶作为现代人生活中不可或缺的食品之一，其营养价值得到了广泛认可和推崇。但部分生产者为控制奶牛疾病，盲目、大量使用各类兽药，其中喹诺酮类药物因其成本低、抗菌谱广、见效快等特点[1, 2]，在畜禽养殖过程中常被“超剂量”使用，导致动物源性食品内药物残留，具有潜在的致癌风险[3]。该类药物易残留在牛奶中，成为直接导致儿童性早熟及性发育异常的重要因素之一[4]。而氟喹诺酮类药物为白色或淡黄色晶型粉末，属于广谱抗生素，常被用于预防和治疗奶牛疾病[5]，所以防范兽药在奶牛养殖业中的滥用尤为重要。

目前检测喹诺酮类药物残留量的方法包括免疫法[6]、高效液相色谱[7~10]及液质联用技术[11~13]。随着分析技术的不断提高，效液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）技术已广泛应用于食品中药物残留的定量检测[14]。但存在单个项目样品处理步骤较多[15]、检测项目较少[16, 17]、前处理及检测干扰较多[18, 19]、喹诺酮类药物对UV和FLD的灵敏度不高等问题。

本研究利用质谱检测器具有高灵敏度和选择性，定性、定量准确，适合对喹诺酮类药物进行多组分的快速检测的特点，用乙腈和磷酸盐缓冲液提取样品中的喹诺酮类药物，经HLB固相萃取柱净化，C18色谱柱分离的处理方法，结合液相色谱-质谱联用仪同时检测牛奶中17 种喹诺酮类药物，可通过一次性试验将目前常见的喹诺酮类药物残留量检测完成，为牛奶质量安全提供技术保障。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

液相色谱-质谱联用仪、电喷雾正离子模式（ESI+）、HLB固相萃取柱（Waters Oasis HLB，500 mg/6 mL），美国沃特世（Waters）公司；万分之一电子天平，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；漩涡震荡器，德国艾卡（IKA）集团；旋转蒸发仪，北京莱伯泰科仪器股份有限公司；离心机，上海卢湘仪离心机仪器有限公司。

1.1.2 试剂

乙腈（色谱纯）、甲醇（色谱纯），山东汇海医药化工有限公司；磷酸（色谱纯）、甲酸（色谱纯）、磷酸氢二钠（优级纯）、磷酸二氢钾（优级纯）、氨水（分析纯），福晨（天津）化学试剂有限公司；恩诺沙星、达氟沙星、环丙沙星、沙拉沙星、奥比沙星、二氟沙星、麻保沙星、诺氟沙星、培氟沙星、氧氟沙星、依诺沙星、洛美沙星、吡哌酸、萘啶酸、西诺沙星、奥索利酸、氟甲喹标准物质（纯度≥95%），上海安谱璀世标准技术服务有限公司。

磷酸盐缓冲液（0.05 mol/L）：称取5.68 g磷酸氢二钠、1.36 g磷酸二氢钾，800 mL左右一级水溶解，用磷酸调节pH值至3.0±0.1。一级水定容至1 000 mL；甲醇-甲酸溶液（15+85）：取15 mL甲醇与85 mL 0.1%甲酸溶液混匀；氨化甲醇（5%）：取5 mL氨水与95 mL甲醇混匀。

1.2 检测方法及步骤

1.2.1 样品制备

称取2 g（精确至0.01 g）混合均匀的样品于50 mL离心管中，加入10 mL乙腈，涡旋震荡器振荡1 min，8 000 r/min离心5 min。上清液转移至150 mL鸡心瓶中，残渣加入5 mL磷酸盐缓冲液，10 mL乙腈重复提取1 次。合并上清液，50 ℃旋蒸（-0.08 MPa），蒸出

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

时间（min）	流速（mL/min）	A：甲醇（%）	B：0.1% 甲酸水（%）
0.0	0.3	5	95
1.5	0.3	5	95
2.0	0.3	30	70
3.0	0.3	30	70
3.5	0.3	80	20
4	0.3	80	20
5	0.3	5	95
6	0.3	5	95

中国乳业杂志上网版

乙腈后，分别用5 mL磷酸盐缓冲液洗涤鸡心瓶2 次。合并至储液器。将全部液体过经5 mL甲醇、5 mL一级水、5 mL磷酸盐缓冲液活化过的HLB固相萃取柱中，待样液完全流出后，先后以4 mL一级水、4 mL 25%甲醇水溶液淋洗，5 mL 5%氨化甲醇洗脱。50 ℃氮吹至0.2 mL左右，用初始流动相（甲醇–甲酸溶液）定容至1 mL，0.22 μm有机系滤膜过滤上机。

1.2.2 色谱条件

C18色谱柱（150 mm×2.1 mm，5 μm）或同等效力色谱柱；流速：0.3 mL/min；进样量：10 μL；流动相：A：甲醇，B：0.1%甲酸水。液相色谱梯度洗脱条件见表1。

1.2.3 质谱条件

离子化模式：电喷雾正离子模式（ESI+）；质谱扫描方式：多反应监测（MRM），碰撞气：氩气，驻留时间：5 ms；电离电压：0.6 kv；锥孔电

表 2 质谱优化条件

药物名称	保留时间（min）	定性离子对（m/z）	定量离子对（m/z）	锥孔电压（V）	碰撞能量（eV）
恩诺沙星	4.86	360.3/316.4 360.3/342.3	360.3/316.4	40	21 26
达氟沙星	4.78	358.3/340.3 358.3/82.0	358.3/340.3	40	21 26
环丙沙星	4.84	332.2/314.3 332.2/288.3	332.2/314.3	40	21 26
沙拉沙星	4.99	386.3/342.3 386.3/299.3	386.3/342.3	40	21 26
奥比沙星	4.92	396.1/352.0 396.1/395.0	396.1/352.0	40	21 26
二氟沙星	4.94	400.1/355.7 400.1/298.9	400.1/355.7	40	21 26
麻保沙星	4.41	363.2/319.9 363.2/344.9	363.2/319.9	40	21 26
诺氟沙星	4.39	320.3/302.3 320.3/276.3	320.3/302.3	40	21 26
培氟沙星	4.66	334.3/290.3 334.3/233.2	334.3/290.3	40	21 26
氧氟沙星	4.64	362.2/318.3 362.2/261.2	362.2/318.3	40	21 26
依诺沙星	4.68	321.4/303.3 321.4/233.9	321.4/303.3	40	21 26
洛美沙星	4.91	352.3/265.2 352.3/308.3	352.3/265.2	40	21 26
吡哌酸	4.29	304.3/271.1 304.3/189.0	304.3/271.1	40	21 26
萘啶酸	5.49	233.1/215.1 233.1/187.0	233.1/215.1	40	30 30
西诺沙星	5.56	263.1/244.1 263.1/188.8	263.1/244.1	30	21 26
奥索利酸	5.57	262.1/244.1 262.1/155.9	262.1/244.1	30	20 20
氟甲喹	5.56	262.2/244.1 262.2/202.1	262.2/244.1	30	21 30

中国乳业线上阅读

压：40 V；离子源温度：125 ℃；去溶剂温度：450 ℃；去溶剂气流量：500 L/h。质谱采集参数见表2。

2 结果

2.1 检出限与定量限

2.1.1 检出限试验

依据《GB 5009.295—2023 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》[20]4.1.2.2.1检出限估算方法a）信噪比法，向空白基质中添加目标分析物，信噪比为3时的添加浓度作为估算检出限。

2.1.2 定量限试验

依据GB 5009.295—2023 4.1.3.2.1定量限估算方法，向空白基质中添加目标分析物，信噪比为10时的添加浓度作为估算定量限。

称取样品量为2.0 g、定容体积为1.0 mL时，17种喹诺酮类药物残留量的检出限与定量限见表3。

表 3 17 种喹诺酮类药物残留量的检出限与定量限

药物名称	上机浓度（μg/kg）	信噪比	方法检出限（μg/kg）	方法定量限（μg/kg）
恩诺沙星	10	2 713.262	0.006	0.018
达氟沙星	10	819.279	0.018	0.061
环丙沙星	10	484.621	0.031	0.103
沙拉沙星	10	2 977.288	0.005	0.017
奥比沙星	10	1 349.626	0.011	0.037
二氟沙星	10	1 675.553	0.009	0.030
麻保沙星	10	600.418	0.025	0.083
诺氟沙星	10	593.739	0.025	0.084
培氟沙星	10	319.691	0.047	0.156
氧氟沙星	10	1 954.237	0.008	0.026
依诺沙星	10	790.686	0.019	0.063
洛美沙星	10	742.482	0.020	0.067
吡哌酸	10	738.949	0.020	0.068
萘啶酸	10	420.288	0.036	0.119
西诺沙星	10	65.881	0.228	0.759
奥索利酸	10	418.083	0.036	0.120
氟甲喹	10	317.984	0.047	0.157

2.2 回收率与精密度

选择牛奶作为本底基质，合适浓度点、常见浓度点、最大限量3 个浓度样品，分别作3 个点的6 组平行测试，回收率、精密度结果均在GB 5009.295—2023 4.1.5回收率、4.1.6精密度要求范围内（表4）。

表4中环丙沙星在添加浓度为1.5 μg/kg时，RSD达19.9%，处于较高水平。据分析，高RSD可能由以下因素导致，但不影响本研究试验结果。

（1）基质效应：牛奶成分复杂，其中蛋白质、脂肪、乳糖等在样品处理及检测过程中，可能会与目标分析物相互作用，干扰喹诺酮类药物的提取、净化及检测信号。例如，蛋白质可能与环丙沙星结合，影响其在固相萃取柱上的吸附与洗脱效率，导致检测结果波动较大、RSD升高。（2）试验操作误差：样品处理过程中，涡旋振荡、离心、转移上清液、操作固相萃取柱、氮吹定容等步骤都需要试验人员严格按照操作规程进行。不同试验人员在手法、力度和时间控制可能存在差异，导致样品处理结果不一致。涡旋振荡时间过长或过短可能影响药物提取效率，氮吹定容时未能准确控制体积，可能使检测结果出现偏差、RSD升高。

3 讨论与结论

本研究成功建立应用高效液相色谱–质谱联用仪同时检测17 种喹诺酮类药物残留量的方法，该方法具备高灵敏度和高选择性，精准检测极低浓度的药物残留，一次进样即可全面分析多种药物残留，显著提高检测效率，缩短检测周期，可满足快节奏检测需求，为产品及时放行和快速监管提供技术保障。同时，该方法线性范围良好、精密度高，检测结果重复性和可靠性强，有广泛适用性，可检测多种基质中喹诺酮类药物残留量，有显著的实际应用价值和广阔的应用前景。

然而，该方法也存在一定局限性，在针对含有其他种类兽药残留、污染物或特殊杂质等更复杂的基质时，可能出现基质干扰，影响检测准确性和灵敏度，且固相萃取柱对某种喹诺酮类药物的净化效果受样品其他成分影响，导致回收率和精密度波

中国乳业线上阅读

表 4 17 种喹诺酮类药物残留量的回收率与精密度

药物名称	添加浓度（μg/kg）	6 组数据结果（μg/kg）	6 组数据的回收率范围（%）	判定标准（%）	精密度 RSD(%)	判定标准(%)
恩诺沙星	1.5	1.33、1.49、1.45、1.24、1.35、1.30	82.7 ~ 99.3	60 ~ 120	6.9	≤ 20
	5.0	3.69、3.96、3.79、3.43、3.67、3.59	68.6 ~ 79.2	60 ~ 120	4.9	≤ 20
	50.0	40.63、38.53、38.38、37.05、35.58、36.91	71.2 ~ 81.3	70 ~ 120	4.6	≤ 15
达氟沙星	1.5	1.18、1.15、1.36、1.17、0.91、0.94	60.7 ~ 90.7	60 ~ 120	15.0	≤ 20
	5.0	3.46、3.44、3.60、3.15、3.43、3.37	63.0 ~ 72.0	60 ~ 120	4.3	≤ 20
	50.0	56.17、52.06、51.56、50.47、49.15、49.77	98.3 ~ 112.3	70–120	4.9	≤ 15
环丙沙星	1.5	1.40、1.39、1.18、0.96、0.90、0.96	60.0 ~ 93.3	60 ~ 120	19.9	≤ 20
	5.0	3.74、3.88、3.69、3.09、3.45、3.44	61.8 ~ 77.6	60 ~ 120	8.0	≤ 20
	50.0	44.63、42.68、41.84、38.28、37.92、35.22	70.4 ~ 89.3	70 ~ 120	8.8	≤ 15
沙拉沙星	1.5	1.11、1.19、1.15、0.91、1.31、1.02	60.7 ~ 87.3	60 ~ 120	12.4	≤ 20
	5.0	3.94、3.87、3.29、3.08、3.11、3.65	61.6 ~ 78.8	60 ~ 120	10.9	≤ 20
	50.0	49.60、46.34、45.53、43.62、43.41、42.92	85.8 ~ 99.2	70 ~ 120	5.7	≤ 15
奥比沙星	1.5	1.06、1.05、1.10、1.09、0.91、1.01	60.7 ~ 73.3	60 ~ 120	6.7	≤ 20
	5.0	3.37、3.71、3.21、3.22、3.23、3.29	64.2 ~ 74.2	60 ~ 120	5.7	≤ 20
	50.0	39.27、38.67、37.18、36.61、35.22、36.00	70.4 ~ 78.5	70 ~ 120	4.2	≤ 15
二氟沙星	1.5	1.50、1.41、1.34、1.30、1.10、1.34	73.3 ~ 100.0	60 ~ 120	10.0	≤ 20
	5.0	4.20、4.15、4.06、3.25、3.31、3.76	65.0 ~ 84.0	60 ~ 120	11.2	≤ 20
	50.0	53.90、52.00、53.99、52.87、51.55、51.36	102.7 ~ 108.0	70 ~ 120	2.2	≤ 15
麻保沙星	1.5	1.28、1.27、1.25、1.15、1.04、0.94	62.7 ~ 85.3	60 ~ 120	12.1	≤ 20
	5.0	3.95、3.84、3.60、3.42、3.37、3.07	61.4 ~ 79.0	60 ~ 120	9.2	≤ 20
	50.0	50.20、45.18、42.69、40.96、39.86、38.38	76.8 ~ 100.4	70 ~ 120	10.0	≤ 15
诺氟沙星	1.5	1.09、1.38、1.11、0.98、0.96、1.15	64.0 ~ 92.0	60 ~ 120	13.6	≤ 20
	5.0	3.85、3.59、3.91、3.14、3.71、3.27	62.8 ~ 78.2	60 ~ 120	8.7	≤ 20
	50.0	45.68、44.37、44.84、43.87、43.59、41.45	82.9 ~ 91.4	70 ~ 120	3.3	≤ 15
培氟沙星	1.5	1.52、1.52、1.16、1.13、1.53、1.36	75.3 ~ 102.0	60 ~ 120	13.6	≤ 20
	5.0	3.92、3.79、4.07、3.53、3.03、3.36	60.6 ~ 81.4	60 ~ 120	10.7	≤ 20
	50.0	42.05、39.99、38.28、36.61、37.37、36.44	72.9 ~ 84.1	70 ~ 120	5.7	≤ 15
氧氟沙星	1.5	1.45、1.62、1.39、1.26、1.21、1.19	79.3 ~ 108.0	60 ~ 120	12.3	≤ 20
	5.0	3.59、3.59、3.53、3.50、3.32、3.43	66.4 ~ 71.8	60 ~ 120	3.0	≤ 20
	50.0	38.79、38.17、37.48、37.24、36.38、35.49	71.0 ~ 77.6	70 ~ 120	3.2	≤ 15
依诺沙星	1.5	1.19、1.11、1.08、0.95、0.94、0.98	62.7 ~ 79.3	60 ~ 120	9.7	≤ 20
	5.0	3.52、3.54、3.58、3.60、3.18、3.18	63.6 ~ 72.0	60 ~ 120	5.8	≤ 20
	50.0	41.75、40.10、40.87、39.11、38.86、37.89	75.8 ~ 83.5	70 ~ 120	3.6	≤ 15

中国乳业线上阅读

续表 4

药物名称	添加浓度（μg/kg）	6 组数据结果（μg/kg）	6 组数据的回收率范围（%）	判定标准（%）	精密度 RSD(%)	判定标准(%)
洛美沙星	1.5	0.90、1.16、1.09、1.23、0.95、1.09	60.0 ~ 82.0	60 ~ 120	11.7	≤ 20
	5.0	3.41、3.07、3.15、3.31、3.00、3.78	60.0 ~ 75.6	60 ~ 120	8.7	≤ 20
	50.0	38.63、37.86、37.83、37.73、37.70、38.93	75.4 ~ 77.9	70 ~ 120	1.4	≤ 15
吡哌酸	1.5	1.14、1.22、1.02、0.92、1.16、1.17	61.3 ~ 81.3	60 ~ 120	10.2	≤ 20
	5.0	3.60、3.96、3.98、3.83、4.22、3.90	72.0 ~ 84.4	60 ~ 120	5.2	≤ 20
	50.0	54.92、52.84、52.14、49.52、49.30、49.63	98.6 ~ 109.8	70 ~ 120	4.4	≤ 15
萘啶酸	1.5	1.71、1.77、1.77、1.50、1.75、1.56	100.0 ~ 118.0	60 ~ 120	7.0	≤ 20
	5.0	4.23、3.78、3.76、3.71、3.64、3.49	69.8 ~ 84.6	60 ~ 120	6.6	≤ 20
	50.0	55.61、57.13、49.40、49.44、50.61、49.63	98.8 ~ 114.3	70 ~ 120	6.7	≤ 15
西诺沙星	1.5	1.51、1.43、1.50、1.40、1.50、1.28	85.3 ~ 100.7	60 ~ 120	6.2	≤ 20
	5.0	3.04、3.33、3.14、3.69、3.37、3.30	60.8 ~ 73.8	60 ~ 120	6.8	≤ 20
	50.0	45.08、54.49、49.56、49.44、49.85、49.01	98.0 ~ 109.0	70 ~ 120	6.0	≤ 15
奥索利酸	1.5	1.46、1.60、1.58、1.30、1.31、1.57	86.7 ~ 106.7	60 ~ 120	9.3	≤ 20
	5.0	4.14、3.66、3.92、3.80、3.21、3.44	64.2 ~ 82.8	60 ~ 120	9.1	≤ 20
	50.0	42.37、51.42、46.21、45.45、46.11、44.16	84.7 ~ 102.8	70 ~ 120	6.6	≤ 15
氟甲喹	1.5	1.51、1.72、1.77、1.43、1.35、1.38	90.0 ~ 118.0	60 ~ 120	11.7	≤ 20
	5.0	3.81、3.61、3.49、3.43、3.45、3.13	62.6 ~ 76.2	60 ~ 120	6.4	≤ 20
	50.0	36.18、46.07、44.70、45.69、46.70、47.92	72.4 ~ 95.8	70 ~ 120	9.5	≤ 15

动。未来，可从优化样品前处理技术，研发更高效的固相萃取柱或其他前处理方法，增强对复杂基质中喹诺酮类药物的净化能力、减少基质干扰；进一步优化仪器参数，提升仪器稳定性和检测灵敏度、降低检测限；结合免疫分析等新型检测技术、液相色谱–质谱联用技术，发挥各自优势，提高检测方法的准确性和可靠性，更全面、精准检测牛奶及其他复杂基质中的喹诺酮类药物残留量。

参考文献

[1] 黄华，谢文东，谷雨，等.UPLC–MS–MS法同时测定鸡肉食品中37 种兽药残留[J].食品与发酵工业，2022，48（13）：290–中插4.

[2] 严明，严寒，唐建，等.HPLC–MS/MS快速测定饲料中25 种喹诺酮类药物[J].中国饲料，2021（15）：72–77.

[3] 余婷婷，梁松，黄文慧，等.净化柱结合超高效液相色谱–串联质谱检测动物源性食品中16 种喹诺酮药物[J].食品与机械，2024，40（1）：55–62，67.

[4] 李宁，张玉龙，林涛，等.UPLC–MS法同时测定牛奶中磺胺类、喹诺酮类、甾体激素类及四环素类兽药残留[J].分析测试学报，2016，35（6）：714–718.

[5] 张瑞婷.超高效液相串联质谱法测定牛奶中 8 种氟喹诺酮类兽药残留[J].食品安全导刊，2023（16）：115–117.

[6] Holtzapple C K，Buckley S A，Stanker L H.Determination of fluoroquinolones in serum using an on–line clean–up column coupled to high–performance immunoaffinity–reversed–phase liquid chromatography[J].Journal of chromatography，2001，754（1）：1–9.

[7] Marazuela M D，Moreno–Bondi M C.Multiresidue determination of fluoroquinolones in milk by column liquid chromatography with fluorescence and ultraviolet absorbance detection[J].Journal of Chromatography A，2004，1034（1）：25–32.

[8] Ho C，Sin D W M，Tang H P O，et al.Determination and on–line clean–up of （fluoro）quinolones in bovine milk

中国乳业线上阅读

using column-switching liquid chromatography fluorescence detection[J].Journal of Chromatography A，2004，1061（2）：123-131.

[9] 赵思俊，李存，江海洋，等.高效液相色谱检测动物肌肉组织中7 种喹诺酮类药物的残留[J].分析化学，2007，35（6）：786-790.

[10] 胡献刚，罗义，周启星，等.固相萃取-高效液相色谱法测定畜牧粪便中13 种抗生素药物残留[J].分析化学，2008，36（9）：1162-1166.

[11] 梁素丹，陈剑刚，张艳.全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物肌肉中喹诺酮类和四环素类兽药残留[J].中国食品卫生杂志，2018，30（2）：151-157.

[12] 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.

[13] 中华人民共和国农业农村部，中华人民共和国国家卫生健康委员会，国家市场监督管理总局.GB 31658.17－2021食品安全国家标准 动物性食品中四环素类、磺胺类和喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].

[14] 黄百芬，蔡增轩，韩见龙，等.LC-MS/MS法测定牛奶中喹诺酮药物残留量的不确定度评估[J].中国卫生检验杂志，2009，19（10）：2421-2424.

[15] 解迎双，张欢，王新潮，等.动物源性食品中多种兽药残留UPLC-MS/MS分析方法的构建[J].中国口岸科学技术，2023，5（3）：88-96.

[16] 吴春霞，张秋萍，王春民，等.超高效液相色谱-串联三重四级质谱法测定动物源性食品中的喹诺酮类和四环素类残留[J].中国卫生检验杂志，2022，32（19）：2310-2314.

[17] 周瑞铮，林秋凤，易华娟，等.QuEChERS-dSPE-UPLC-MS/MS法筛查动物源性食品中9 种兽药残留[J].现代食品，2021，29（21）：170-175.

[18] Guo X，Tian H，Yang F，et al.Rapid determination of 103 common veterinary drug residues in milk and dairy products by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J].Frontiers in nutrition（Lausanne），2022，9：879518.

[19] Wang J，Zhao W，Guo W，et al.Simultaneous screening and analysis of 155 veterinary drugs in livestock foods using ultra-high performance liquid chromatography tandem quadrupole linear-ion-trap mass spectrometry[J].Food Chemistry，2022，393：133260.

[20] 中华人民共和国卫生健康委员会，国家市场监督管理总局.GB 5009.295—2023食品安全国家标准 化学分析方法验证通则[S].

Study on the Detection of 17 Quinolone Drug Residues in Milk by High Performance Liquid Chromatography-mass Spectrometry

WANG Kechao[1]，QIN Siwen[1]，SONG Ge[1]，LI Huijuan[1*]，ZHANG Hao[2]，LI Hui[2]，WANG Hui[2]，SUN Hongna[2]

[1]Mengniu Dairy（Shenyang）Co.，Ltd.，Shenyang Liaoning 110122

[2]Inner Mongolia Mengniu Dairy（Group）Co.，Ltd.，Hohhot Inner Mongolia 011517

Abstract：[Objective]As a nutritious daily food，the safety and quality of milk is highly concerned.Quinolone drugs are widely used in the prevention and treatment of diseases in dairy cows due to their broad-spectrum antibacterial properties and low cost.However，irrational use may lead to its residues in milk，which poses potential threats to human health.The existing detection methods have problems such as complicated sample processing steps，limited detection items，and multiple detection interferences，which cannot meet the needs of efficient and accurate detection of multiple quinolone drugs in milk.Therefore，a high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method was established to simultaneously detect the residues of 17 quinolone drugs，providing strong technical support for ensuring the safety and quality of milk.[Method] Quinolone drugs in the sample were extracted with acetonitrile and phosphate buffer，purified by HLB solid phase extraction column，eluted with 5% ammoniated methanol，separated by C18 chromatographic column with methanol-formic acid aqueous solution

中国乳业线上阅读

as the mobile phase. The mass spectrometry using electrospray positive ion mode（ESI+） and multiple reaction monitoring（MRM）. Detection was carried out using UPLC-MS（Waters UPLC-TQD），and quantification was performed using the external standard method to enhance repeatability.[Result]All 17 quinolone drugs elminated within 6 minutes with good peak shapes，and the detection limit range of the method was 0.005~0.228 μg/kg，the quantitation limit range was 0.017~0.759 μg/kg，the recovery rate of the sample spiked was 60.0%~118.0%，and the RSD was 1.4%~19.9%. It meets the requirements of 4.1.5 and 4.1.6 in the“GB 5009.295—2023 National Food Safety Standard - General Rules for Validation of Chemical Analysis Methods”.[Conclusion]This method is easy to operate，has good stablility and high accuracy.It is suitable for the detection of 17 quinolone drugs residues in milk.

Keywords：High performance liquid chromatography-mass spectrometry；quinolone；analysis method

中国乳业线上阅读

参考文献著录说明及格式示例

本刊的参考文献著录采用“顺序编码制”，即在引文处对引用的文献按其在文章中出现的先后顺序，用阿拉伯数字加方括号标出。在文后的参考文献目录中，各条文献按在文章中标示的文献序号顺序排列并规范著录，著录项目应完整，内容应准确。以下是几类常见参考文献的著录格式示例。

[期刊] [1] 张漫，顾宪红，陈小秋，等. 我国兽药行业现状概述[J]. 中国猪业，2012，7（5）：57–59.

[2] Tremblay G F，Matte J J，Dufour J J，et al. Survival rate and development of fetuses during the first 30 days of gestation after folic acid addition to a swine diet[J]. Journal of Animal Science，1989，67（3）：724–732.

[专著] [3] 熊远著，王林云. 中国养猪大成[M]. 北京：中国农业出版社，2007.

[学位论文] [4] 刘建波. 猪细环病毒与猪圆环病毒2型分子生物学特性研究[D]. 北京：中国农业科学 院，2014.

[论文集] [5] 陆昌华. 动物疫病综合防控兽医信息化的历史回顾、现状与展望[A]. 熊本海， 王文杰， 宋维平. 中国畜牧兽医学会信息技术分会第十届学术研讨会论文集[C]. 北京：中国农业大学出版社， 2015.

[电子文献] [6] 参考消息网. 中国进口加拿大猪蹄被检出瘦肉精 或影响两国贸易[EB/OL]. http：//www.cankaoxiaoxi. com/china/20170601/2065606.shtml，2017–06–21.

[标准] [7] 中华人民共和国卫生部. GB19301—2010 食品安全国家标准 生乳[S].

[报纸] [8] 常纪文. 反虐待动物不是崇洋[N]. 经济参考报， 2010–03–20（A2）.

此外，作者不超过3 名需全部写出，超过3 名则只写前3名，后加“， 等.”，英文为“， et al.”。英文作者表示方法：Hosono T，Lee K K，Barford C C。

中文期刊和外文期刊均用全名，且全文统一。