

高效液相色谱法快速筛查环境水体中 16 种氟喹诺酮类抗生素及质谱确证

李玉静^{1,2*}, 陈志冉^{1,2}, 王雪平^{1,2}

(1. 黄河水利职业技术学院, 河南 开封 475004; 2. 开封市绿色涂层材料重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要: 利用 HLB 固相萃取柱对环境水体中 16 种氟喹诺酮类抗生素 (FQs) 进行富集、净化, 经可变波长扫描紫外检测器测定, 建立了高效液相色谱法快速筛查环境水体中残留 FQs 种类及其残留量; 对于疑似 FQs 残留阳性水样, 采用液相色谱-串联质谱法进行进一步确证。结果表明, 16 种 FQs 在 5.0~100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, FQs 质量浓度与其峰面积具有良好的线性关系, 相关系数为 0.998 9~0.999 9, 检出限为 0.9~7.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量限为 3.0~24.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 平均回收率为 89.3%~98.6%, 相对标准偏差为 0.9%~3.1%。

关键词: 氟喹诺酮类抗生素; 高效液相色谱; 质谱确证; 环境水体

中图分类号: TQ460.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0237-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.054

Rapid determination of 16 fluoroquinolones in environmental water by high performance liquid chromatography and their verification by mass spectrometry

LI Yu-jing^{1,2*}, CHEN Zhi-ran^{1,2}, WANG Xue-ping^{1,2}

(1. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China;

2. Key Laboratory of Green Coating Materials of Kaifeng City, Kaifeng 475004, China)

Abstract: HLB solid-phase extraction column is used to enrich and purify 16 kinds of fluoroquinolones (FQs) in environmental waters. After detection by a variable wavelength scanning ultraviolet detector, the method for determination of reminding FQs in environmental water by high performance liquid chromatography are established. Suspected FQs residual positive water samples are confirmed by liquid chromatography-mass spectrometry. It is found that in the range of 5.0-100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the concentrations of 16 kinds of FQs all have a good linear relationship with their peak areas, with correlation coefficient ranging from 0.998 9 to 0.999 9, detection limit ranging from 0.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ to 7.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, quantitation limit ranging from 3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ to 24.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, average recoveries ranging from 89.3% to 98.6% and the relative standard deviations ranging from 0.9% to 3.1%.

Key words: fluoroquinolones; high performance liquid chromatography; mass spectrometric verification; environmental water

氟喹诺酮类抗生素 (Fluoroquinolones, FQs) 是作用于革兰阴性菌的广谱抗菌药, 被广泛用于人类或动物疾病治疗, 作为饲料添加剂用于动物饲养和水产养殖, 以预防疾病、促进生长、提高饲料利用率^[1-4]。但 FQs 随着医药废物、动物代谢、饲料投放等途径进入环境水体中, 医院废水、养殖废水、地表水、饮用水和污水处理厂等均被检出含有 FQs, 而 FQs 可诱发病原菌产生抗药性, 威胁环境生态安全, 从而影响人类健康^[5-6]。为此, 急需寻找快速筛查及确证环境水体中 FQs 种类与其残留量的分析方法, 为 FQs 时空分布、迁移转化、富集降解等环境行为研究提供检测技术。

国内外关于 FQs 的分析方法有薄层色谱法^[7-8]、免疫法^[9-10]、高效液相色谱法 (HPLC)^[11-14]、液相色谱-串联质谱法 (LC-MS)^[15-19] 等, 其中 LC-MS 因

灵敏度高而被广泛用于环境中痕量 FQs 的检测, 但由于 LC-MS 仪器昂贵、分析成本高, 难以满足大批量检验检测需要。笔者以 16 种 FQs 为研究对象, 采用固相萃取柱对环境水体中 FQs 进行富集、净化, 经可变波长扫描紫外检测器测定, 建立了高效液相色谱法测定环境水体中残留 FQs 种类及其残留量; 对于疑似 FQs 残留阳性水样, 采用液相色谱-串联质谱法进行进一步确证, 避免假阳性, 为环境水体中 FQs 残留高通量检测提供可靠的分析技术。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 型高效液相色谱仪, 美国 Agilent 公司生产; Agilent 1260LC/6410B MS 型液相色谱-串联四极杆质谱联用仪, 美国 Agilent 公司生产; JP-

收稿日期: 2018-04-10; 修回日期: 2018-07-04

基金项目: 河南省科技厅支持项目 (172102410035); 黄河水利职业技术学院 2016 年科技项目 (2016KXJS009)

作者简介: 李玉静 (1978-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为化学工程, 通讯联系人, 979922905@qq.com。

060 型超声波清洗机,深圳市洁盟清洗设备有限公司生产;TP-114 型电子天平,美国 Sartorius 公司生产;Vortex-Genie 2 涡旋混合仪,美国 Scientific Industries 公司生产;Milli-Q 超纯水器,美国 Millipore 公司生产;Autotrace SPE 全自动固相萃取仪,美国 Caliper 公司生产;MG-2200 型氮吹仪,日本 EYELA 公司生产。

16 种氟喹诺酮类抗生素混合标准溶液:萘啶酸、恶喹酸、氟甲喹、诺氟沙星、依诺沙星、环丙沙星、洛美沙星、丹诺沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、沙拉沙星、二氟沙星、麻保沙星、培氟沙星、司帕沙星、奥比沙星,购自上海安谱实验科技股份有限公司,纯度均 $\geq 98.0\%$, $100.0 \mu\text{g/mL}$;甲醇、甲酸、乙腈、丙酮均为色谱纯;Na₂EDTA、盐酸、氢氧化钠均为分析纯;试验用水为超纯水。

1.2 液相色谱条件

色谱柱为 Waters XTerra C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温为 40℃,进样量为 10 μL 。流动相 A 为体积比 85:15 的甲醇和乙腈混合溶液;流动相 B 为 0.05 mol/L H₃PO₄,用三乙胺调至 pH=3.5,流速为 0.8 mL/min,检测波长为程序可变波长扫描,流动相梯度洗脱条件如表 1 所示。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	流动相/%		检测波长/nm
	A	B	
0	90	10	274
18	85	15	248
28	35	65	248
30	90	10	248

1.3 质谱条件

离子化模式:电喷雾离子源(ESI),ESI⁺模式;质谱扫描方式为多反应监测(MRM);电喷雾电压为 5 000 V;辅助气压力为 350 kPa;雾化气压力为 280 kPa;气帘气压力为 180 kPa;离子源温度为 450℃;碰撞气为氮气,纯度 $\geq 99.99\%$;其他质谱参数如表 2 所示。

表 2 16 种氟喹诺酮类抗生素质谱参数

化合物	缩写	保留时间/min	母离子	子离子	碰撞能量/eV	锥孔电压/V
萘啶酸	NAL	26.03	233.2	215.3 ^①	19	18
				187.3	35	16
恶喹酸	OXO	25.41	262.2	244.3 ^①	25	20
				216.3	41	18

氟甲喹	FLU	26.62	262.2	244.3 ^①	27	20
				202.3	45	16
诺氟沙星	NOR	10.08	320.3	302.3 ^①	29	26
				276.4	25	24
依诺沙星	ENO	6.89	321.3	303.3 ^①	29	24
				232.2	49	18
环丙沙星	CIP	11.17	332.2	288.2 ^①	23	20
				245.2	30	26
洛美沙星	LOM	12.41	352.3	265.1 ^①	30	30
				308.3	23	25
丹诺沙星	DAN	15.28	358.2	340.3 ^①	33	24
				255.1	53	20
恩诺沙星	ENR	20.56	360.3	342.2 ^①	30	20
				316.4	27	18
氧氟沙星	OFL	9.40	362.1	261.2 ^①	35	20
				318.3	25	22
沙拉沙星	SAR	23.80	386.2	368.2 ^①	31	25
				342.3	27	30
二氟沙星	DFA	24.67	400.3	382.3 ^①	30	15
				356.3	30	15
麻保沙星	MBF	6.17	363.1	345.2 ^①	30	15
				320.2	25	30
培氟沙星	PEF	16.82	334.2	316.3 ^①	25	25
				290.3	24	22
司帕沙星	SPA	23.02	393.2	349.4 ^①	29	28
				292.4	35	24
奥比沙星	ORB	21.03	396.2	352.3 ^①	25	25
				295.3	33	22

注:①为定量离子。

1.4 样品前处理

环境水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤除去悬浮物后,精密量取水样 500 mL,加入 1 g Na₂EDTA,用 1 mol/L 盐酸溶液调节 pH 至 3.5,通过 HLB 固相萃取柱(使用前依次用 3 mL 丙酮、3 mL 甲醇和 3 mL 水活化)富集、净化。水样过 HLB 柱时,流速为 1~2 mL/min;过柱后,用 10 mL 水淋洗,抽真空干燥 10 min,用 10 mL 含 0.1%甲酸的甲醇溶液洗脱。收集洗脱液,45℃氮吹至近干后用初始流动相溶解并定容至 1 mL,过 0.45 μm 微孔滤膜后待测。

1.5 标准曲线的建立

取 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 氟喹诺酮类抗生素混合标准溶液,用含 0.1%甲酸的乙腈溶液依次配置成质量浓度为 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的工作标准溶液进行 HPLC 测定,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

利用紫外检测器对16种FQs标准品在190~800 nm范围内进行紫外吸收峰扫描,结合16种FQs在不同波长条件下的吸收值,为了消除基质干扰,根据16种FQs的出峰时间顺序选择可变波长扫描采集,其中MBF、ENO、OFL、NOR、CIP、LOM、DAN、PEF检测波长为274 nm,ENR、ORB、SPA、SAR、DFA、OXO、NAL、FLU检测波长为248 nm。

2.2 色谱柱的选择

色谱柱的选择是多组分分析的关键条件,本实验中,分析了Penomenex C₁₈、Waters XTerra C₁₈、Diamonsil C₁₈、Inertsil C₁₈、ZORBAX SB-C₁₈、Symmetry C₁₈等不同色谱柱对16种FQs分离效果。结果表明,Waters XTerra C₁₈色谱柱对16种FQs具有较强的保留,且各色谱峰峰形较好,如图1所示,因此,选择Waters XTerra C₁₈作为分析用色谱柱。

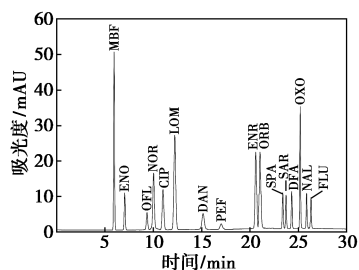


图1 16种氟喹诺酮类抗生素标准品高效液相色谱图

2.3 流动相的选择

以Waters XTerra C₁₈为分析柱,分析甲醇/乙腈-水、甲醇/乙腈-乙酸铵溶液、甲醇/乙腈-磷酸溶液等不同流动相体系对16种FQs色谱分离情况。结果表明,当使用甲醇/乙腈-0.05 mol/L磷酸溶液作流动相时,逐步调整流动相梯度洗脱程序,大部分目标物可实现分离,但个别色谱峰峰形拖尾、展宽;当在甲醇/乙腈-磷酸溶液中加入三乙胺将pH调为3.5时,目标物分离度均大于1.5,且色谱峰峰型得到显著改善,无拖尾峰,如图1所示,因此,最终选择pH=3.5的甲醇/乙腈-0.05 mol/L磷酸溶液作为流动相。

2.4 固相萃取柱的选择

考察了SPE-MCX(混合型阳离子)、SPE-WCX(弱阳离子)、SPE-MAX(混合型阴离子)、SPE-WAX(弱阴离子)、SPE-HLB(亲水-亲酯)等不同极

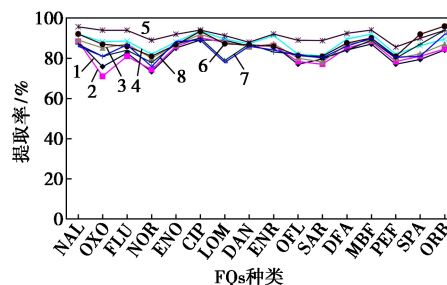
性固相萃取柱对16种FQs的色谱分离情况,结果如表3所示。由表3可以看出,5种不同极性的固相萃取柱对16种FQs萃取率在67.1%~96.8%之间,平均值为80.2%,其中SPE-HLB(亲水-亲酯)萃取率最高(平均萃取率为96.8%),这是由于SPE-HLB是亲水-亲酯-平衡的水可湿润共聚物,是酸性、碱性、中性化合物的通用型固相萃取柱,对于两性极性化合物FQs具有良好的吸附萃取效果。

表3 固相萃取柱对FQs平均萃取率

固相萃取柱	MCX	WCX	MAX	WAX	HLB
平均萃取率/%	79.7	67.1	76.2	81.3	96.8

2.5 EDTANa₂质量的选择

由于环境水体中基质复杂,尤其是含有一定量的金属,易与FQs形成螯合物,给FQs提取检测增加困难,故分析了500 mL环境水样中金属离子螯合物EDTANa₂质量对FQs提取检测的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,环境水体中加入一定量的EDTANa₂能提高FQs提取率,当EDTANa₂质量在0~1 g时,随着EDTANa₂加入量逐渐增大,FQs提取率由变化不大转变为逐渐增大趋势,这是由于起初EDTANa₂质量较少,仅与环境水样中游离金属离子形成螯合物,随着EDTANa₂质量逐渐增大,环境水样中游离金属离子被消耗,EDTANa₂与FQs竞争金属离子,打破FQs与金属离子形成的螯合物,释放游离的FQs,从而提高FQs提取率;当EDTANa₂质量≥1 g,随着EDTANa₂质量的逐渐增大,FQs提取率呈下降趋势。故选择EDTANa₂质量为1 g。



1—0 g; 2—0.25 g; 3—0.5 g; 4—0.75 g; 5—1.0 g;
6—1.5 g; 7—2.0 g

图2 EDTANa₂质量对FQs平均萃取率

2.6 基质效应

在纯甲醇、空白环境水样中分别加入一定量16种FQs混合标准溶液,配制成100.0、50.0、1.0 μg/mL高中低3种质量浓度溶液,按本文所建立的方法进行样品前处理和HPLC法测定,计算基质效应[ME

$= (B/A) \times 100\%$, B 为空白环境水样基质中被测组分的峰面积, A 为纯甲醇基质中被测组分的峰面积]。结果表明, 在纯甲醇和空白环境水样 2 种基质中, 16 种 FQs 被测组分的基质效应均在 91.4% ~ 102.6% 之间, 没有显著的基质效应, 如表 4 所示。

表 4 基质效应

序号	分析物	质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		
		100.0	50.0	1.0
1	NAL	99.3%	99.4%	99.1%
2	OXO	92.9%	91.4%	93.2%
3	FLU	92.7%	91.9%	97.1%
4	NOR	93.4%	94.4%	93.1%
5	ENO	95.1%	96.0%	96.7%
6	CIP	99.1%	96.2%	92.0%
7	LOM	92.0%	94.0%	99.1%
8	DAN	96.1%	96.0%	95.7%
9	ENR	96.5%	96.3%	97.2%
10	OFL	97.1%	99.4%	93.1%
11	SAR	101.7%	97.1%	97.2%
12	DFA	94.1%	95.1%	97.1%
13	MBF	97.1%	99.4%	99.1%
14	PEF	97.1%	99.4%	102.6%
15	SPA	99.5%	91.1%	92.2%
16	ORB	94.1%	94.7%	97.1%

2.7 质谱确证条件的选择

由于环境水样基质复杂, 采用 HPLC 测定环境水样中喹诺酮类抗生素残留量时易产生假阳性而影响检测质量, 为了保证 HPLC 法检测结果确切可靠, 笔者采用液相色谱-串联质谱法对疑似喹诺酮类抗

生素阳性样品进行进一步质谱确证, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 采用蠕动泵将 $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 16 种 FQs 标准溶液连续注入质谱检测器中进行正负离子扫描, 结果发现, 在正离子电离扫描模式下, 16 种 FQs 均可获得响应信号最高的 $[M+H]^+$ 准分子离子(母离子); 在不同碰撞电压下对母离子进行碰撞诱导裂解, 优化碰撞能量和锥孔电压, 获得相应的碎片离子(子离子), 16 种 FQs 具体碎片离子信息如表 2 所示。

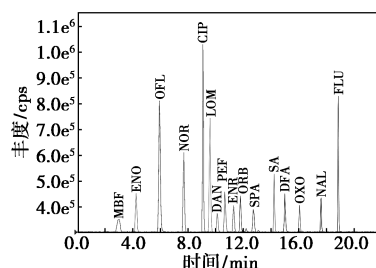


图 3 16 种氟喹诺酮类抗生素标准品总离子流图

2.8 线性范围和检出限

依次配制质量浓度为 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的一系列含 16 种 FQs 混合标准溶液, 按本文所建立的方法进行 HPLC 法测定, 绘制标准曲线。结果表明, 16 种 FQs 在 5.0 ~ 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, FQs 质量浓度 (x) 与其峰面积 (y) 具有良好的线性关系, 线性相关系数为 0.998 9 ~ 0.999 9。以信噪比 $S/N = 3$ 计算检出限 (LOD), 以信噪比 $S/N = 10$ 计算定量限 (LOQ), 结果如表 5 所示。

表 5 线性方程、相关系数、平均回收率和精密度

序号	分析物	线性方程	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	相关系数	$LOD/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$LOQ/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	平均回收率/%	RSD/%
1	NAL	$y = 86.64x - 0.02$	5.0 ~ 100.0	0.9998	0.9	3.0	98.1	1.7
2	OXO	$y = 210.44x - 0.14$	5.0 ~ 100.0	0.9993	1.3	4.3	94.7	2.6
3	FLU	$y = 68.31x - 0.34$	5.0 ~ 100.0	0.9992	1.0	3.3	92.8	1.8
4	NOR	$y = 118.61x + 0.66$	5.0 ~ 100.0	0.9991	1.5	5.0	92.8	2.4
5	ENO	$y = 94.64x - 0.03$	10.0 ~ 100.0	0.9994	2.3	7.7	92.7	2.2
6	CIP	$y = 102.27x + 0.69$	5.0 ~ 100.0	0.9995	1.4	4.7	92.4	1.7
7	LOM	$y = 169.34x + 0.46$	10.0 ~ 100.0	0.9994	1.9	6.3	97.5	1.9
8	DAN	$y = 27.06x - 0.14$	10.0 ~ 100.0	0.9991	2.6	8.7	90.4	3.1
9	ENR	$y = 124.49x - 0.04$	10.0 ~ 100.0	0.9989	2.9	9.7	97.9	2.1
10	OFL	$y = 23.62x - 0.12$	25.0 ~ 100.0	0.9995	7.3	24.3	89.3	2.3
11	SAR	$y = 24.96x - 0.02$	15.0 ~ 100.0	0.9995	3.7	12.3	92.5	1.7
12	DFA	$y = 66.42x - 0.04$	10.0 ~ 100.0	0.9991	2.9	9.7	94.7	1.6
13	MBF	$y = 343.61x - 0.06$	15.0 ~ 100.0	0.9992	4.1	13.7	98.6	0.9
14	PEF	$y = 18.27x + 0.04$	15.0 ~ 100.0	0.9990	3.2	10.7	94.4	2.1
15	SPA	$y = 60.64x + 0.63$	10.0 ~ 100.0	0.9994	2.6	8.7	95.1	1.3
16	ORB	$y = 126.94x - 0.02$	15.0 ~ 100.0	0.9995	4.3	14.3	93.6	2.3

2.9 回收率和精密度

选用3种不同来源空白环境水样,分别添加低质量浓度(5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、中质量浓度(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、高质量浓度(100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)3个水平的FQs混合标准溶液,每个水平重复6次,按本文所建立的方法进行回收率和精密度实验,结果如表5所示。从表5中可以看出,16种FQs在高中低3种加标质量浓度下的平均回收率在89.3%~98.6%之间,相对标准偏差(RSD)为0.9%~3.1%。

2.10 实际样品的测定

针对实际环境水样50份按本文所建立的方法进行16种FQs种类和质量浓度的快速筛查。结果表明,50份所抽检环境水样中,4份环境水样检出FQs成分,分别为氧氟沙星、环丙沙星、司帕沙星、依诺沙星,其中氧氟沙星残留量最高达457.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,这是由于氧氟沙星是目前临床上最常用的抗菌药物,从而导致其残留量较高。

3 结论

以16种FQs为研究对象,采用HLB固相萃取柱对环境水体中FQs进行富集、净化,经可变波长扫描紫外检测器测定,建立了高效液相色谱法测定环境水体中残留FQs种类及其残留量;对于疑似FQs残留阳性水样,采用液相色谱-串联质谱法进行进一步确证。研究结果表明:16种FQs在5.0~100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,FQs质量浓度与其峰面积具有良好的线性关系,线性相关系数为0.998 9~0.999 9,LOD为0.9~7.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$,LOQ为3.0~24.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$;平均回收率为89.3%~98.6%,RSD为0.9%~3.1%。该HPLC法具有操作简便、准确度高、精密度好等特点,可为环境水样中FQs种类及其残留量测定提供分析技术。

参考文献

[1] 蒋晓磊,崔玉彬,曹胜华.喹诺酮类抗菌药物研究新进展[J].中国抗生素杂志,2011,36(4):255-263.
 [2] Fan Yilei, Wu Jianbing, Cheng Xiangwei, et al. Fluoroquinolone derivatives and their anti-tubercular activities[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2018, 146(2):554-563.
 [3] Wang Lu, Qiang Zhimin, Li Yangang, et al. An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process: Sorption and biodegradation characteristics [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 56(6):263-271.

[4] Luqman Riaz, Tariq Mahmood, Azeem Khalid, et al. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil[J]. Chemosphere, 2018, 191(1):704-720.
 [5] 孟磊,杨兵,薛南冬.氟喹诺酮类抗生素环境行为及其生态毒理研究进展[J].生态毒理学报,2015,10(2):76-88.
 [6] 吴小莲,莫测辉,严青云,等.东莞市蔬菜基地蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险[J].中国环境科学,2013,33(5):910-916.
 [7] 张家禾,孟婷,周作红,等.动物性食品中氟喹诺酮类药物残留检测方法的研究进展[J].中国畜牧兽医,2014,41(5):262-266.
 [8] 高立红,史亚利,刘杰民,等.污水中氟喹诺酮类抗生素的分析方法[J].环境化学,2010,29(5):948-953.
 [9] 李新朋,姜金庆,钱爱东,等.氟喹诺酮类药物多残留酶联免疫检测方法的建立[J].中国农业科学,2014,47(23):4726-4735.
 [10] 杨金易,张燕,曾道平,等.基于QuEChERS前处理技术的水产品中喹诺酮类药物多残留ELISA检测方法的建立[J].食品工业科技,2015,36(1):292-298.
 [11] 夏环,王妍,荆涛,等.分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定蜂蜜中三种氟喹诺酮类抗生素残留[J].分析科学学报,2012,28(3):297-302.
 [12] 程勇翔,夏曦,张鹏春,等.环境友好的HPLC方法检测鸡蛋中6种氟喹诺酮类药物残留[J].中国农业大学学报,2017,22(4):109-119.
 [13] 陈静,郑荣,季申,等.超高效液相色谱法同时测定化妆品中的19种喹诺酮类抗生素[J].分析化学,2013,41(6):931-935.
 [14] 戴晓虎,薛勇刚,刘华杰,等.基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发[J].环境科学,2016,37(4):1553-1561.
 [15] 孟哲,石志红,吕运开,等.超高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱法快速筛查乳制品中磺胺类与氟喹诺酮类药物[J].分析化学,2014,42(10):1493-1500.
 [16] 王硕,张晶,邵兵.超高效液相色谱-串联质谱测定污泥中氯霉素、磺胺类、喹诺酮类、四环素类与大环内酯类抗生素[J].分析测试学报,2013,32(2):179-185.
 [17] 孙广大,苏仲毅,陈猛,等.固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱同时分析环境水样中四环素类和喹诺酮类抗生素[J].色谱,2009,27(1):54-58.
 [18] 岳振峰,林秀玉,唐少冰,等.高效液相色谱-串联质谱法测定动物组织中的16种喹诺酮类药物残留[J].色谱,2007,25(4):491-495.
 [19] Kan G L, Wang X J, Wei H T, et al. Simultaneous determination of 15 kinds of quinolone residues and 17 kinds of sulfonamide residues in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(9):3571-3578. ■