青岛微藻产业学会团体标准

《海水中喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

（征求意见稿）

标准编制说明

标准起草工作小组

二〇二二年八月

团体标准

《海水中喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》

编制说明

一、 工作情况

（一）制定标准的必要性和任务来源

喹诺酮类(Quinolones, QNs)抗生素是人工合成的含 4-喹诺酮基本结构的抗菌药，属广谱抗生素，常用品种有恩诺沙星、诺氟沙星，环丙沙星，氧氟沙星和依诺沙星等。喹诺酮类抗生素具有高效、低毒、抗菌谱广且价格低廉等特点，在畜牧、水产等养殖过程中广泛使用。抗生素主要通过添加到饲料和直接投入的方式应用于水产养殖过程中，研究表明，仅有20%-30%的抗生素被水生动物吸收，其它则以原形或者代谢物形式被排入环境。水产养殖既是海洋环境中抗生素的污染源之一，又是受害者。抗生素在杀灭致病菌的同时也会杀死有益菌或者抑制其生长，影响环境中微生物群落的组成，破坏固有的微生态平衡；抗生素频繁的使用提高了细菌的耐药性，导致环境中耐药菌以及耐药基因的出现，并大量繁殖与传播，最终会对人类的健康与生存造成不利的影响。抗生素的使用可直接或者通过环境间接地引起水产养殖动物体内药物残留的问题，严重威胁到水产品的食用安全，通过食物链会危及人类健康。尽管很多抗生素的半衰期不长，但由于其被频繁地使用并进入环境，导致其形成“假持续”现象，进而对人体健康以及整个生态系统构成长期潜在危害。

目前，我国对水产品中喹诺酮类抗生素的残留已经展开了充分的调查研究，针对海洋环境中喹诺酮类抗生素的检测也得到了越来越多的重视。已经报道的检测方法中存在许多问题，比如待测的喹诺酮类抗生素种类不全、回收率不理想、灵敏度低等，而且现在针对此类抗生素在环境中的检出尚无完整的一套检测标准。因此，迫切需要建立海水中喹诺酮类抗生素的高灵敏度、准确、快速、简便的检测标准。

本项目的技术要点包括：待测的目标抗生素包括麻保沙星、氟罗沙星、依诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、丹诺沙星、恩诺沙星、洛美沙星、奥比沙星、双氟沙星、沙拉沙星、司帕沙星、萘啶酸、噁喹酸、氟甲喹共17种喹诺酮类抗生素；采用液相色谱串联-质谱法，降低方法的检出限，同时实现定性和定量分析；充分的调整前处理方法，提高方法的回收率和适用性。

建立了海水中 17 种喹诺酮类抗生素的多残留检测方法，该方法操作简便、高效、经济、灵敏度和准确度高并易于普及，可满足我国海洋环境中喹诺酮类药物多残留的分析测定和确证的要求，达到国际先进水平，可以为我国海洋环境保护和监管事业提供技术支持，更能进

一步的了解我国海洋中喹诺酮类抗生素的污染现状，提出适合我国国情的喹诺酮类抗生素污染控制策略及消除措施，保障国家海洋环境的可持续发展和生态稳定。

为了对环境中抗生素进行有效监控，由中国水产科学研究院黄海水产研究所牵头，联合青岛浩澳环保科技有限公司、天祥（天津）质量技术服务有限公司青岛分公司联合起草标准，并申请作为青岛微藻产业学会团体标准进行发布。本标准于2022年7月6日被青岛微藻产业学会批准立项，团体标准立项号为T/QMIS 2022-03，团标名称暂定为《海水中喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》。

（二）主要工作过程

标准的制定分三个阶段完成。

第一阶段制定实施方案。中国水产科学研究院黄海水产研究所接到《海水中喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-串联质谱法》标准制定任务后，立即成立了标准起草小组，在仪器设备、试验用品方面做了充分准备，在此基础上经过反复讨论制定出制标的实施方案。

第二阶段完善检测方法。我们开始对海水进行了大量分析检测、加标试验，通过对固相萃取柱富集抗生素各处理步骤的研究等实验，完成了方法的适用性、回收率、精密度及检出限等试验工作。

第三阶段完成征求意见稿。依据GB/T 1.1-2001 《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写规则》、GB 2001.4-2001 《标准编写规则 第四部分：化学分析方法》对标准进行了编写，形成了征求意见稿和编制说明。

（三）主要起草人及其承担的任务

李兆新：项目主持人，负责技术路线设计、制定实施方案；

孙晓杰：负责项目的具体实施工作，建立检测方法，起草标准征求意见稿；

郭萌萌：参加者，检测试验；

邢丽红：参加者，参与收集资料、样品试验；

彭吉星：参加者，样品回收率检测试验；

孙伟红：参加者，样品处理。

吴海燕：参加者，样品检测试验；

刘　莹：参加者，方法参数验证。

董　晓：参加者，检测技术及试验。

王　勇：参加者，样品检测试验。

刘宗丽：参加者，样品检测试验。

史昕航：参加者，检测试验。

刘云龙：参加者，检测试验。

三、标准编制原则和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

本标准制定的主要原则，一是评估我国海洋中喹诺酮类抗生素的污染现状，为进一步的控制以及消除提供基础；二是标准具有科学性和可操作性，能够确保海洋环境保护和监管工作的准确性；三是与先进国家的标准相接轨，确保标准的先进性；四是格式上按照标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写 GB/T 1.1—2020 的规定进行编写。

（二）标准主要内容的确定

1　标准适用范围的说明

本标准规定了海水中17种喹诺酮类抗生素残留量检测的制样和液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于海水中依诺沙星、麻保沙星、氧氟沙星、培氟沙星、氟罗沙星、洛美沙星、诺氟沙星, 环丙沙星、奥比沙星、恩诺沙星、丹诺沙星、沙拉沙星、司帕沙星、双氟沙星、噁喹酸、氟甲喹、萘啶酸单种或多种抗生素残留量的测定。

2　方法原理

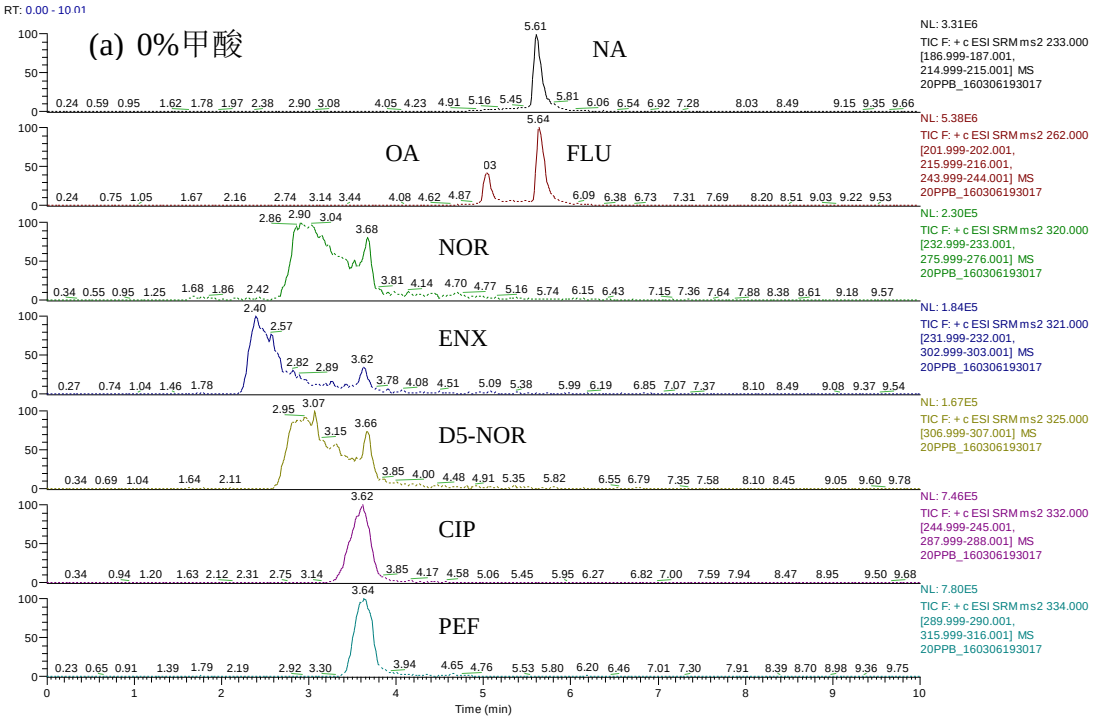
样品中的喹诺酮类抗生素经固相萃取柱富集、净化，用液相色谱–串联质谱仪测定，内标法定量。

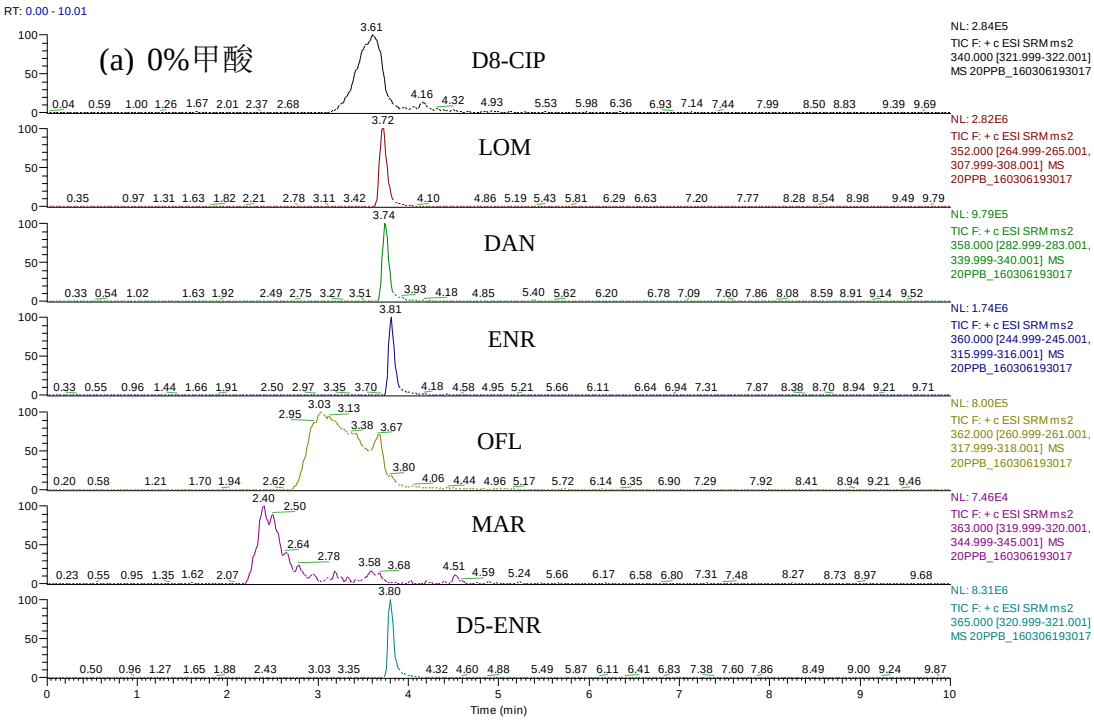
3　方法主要参数及实验条件的确定

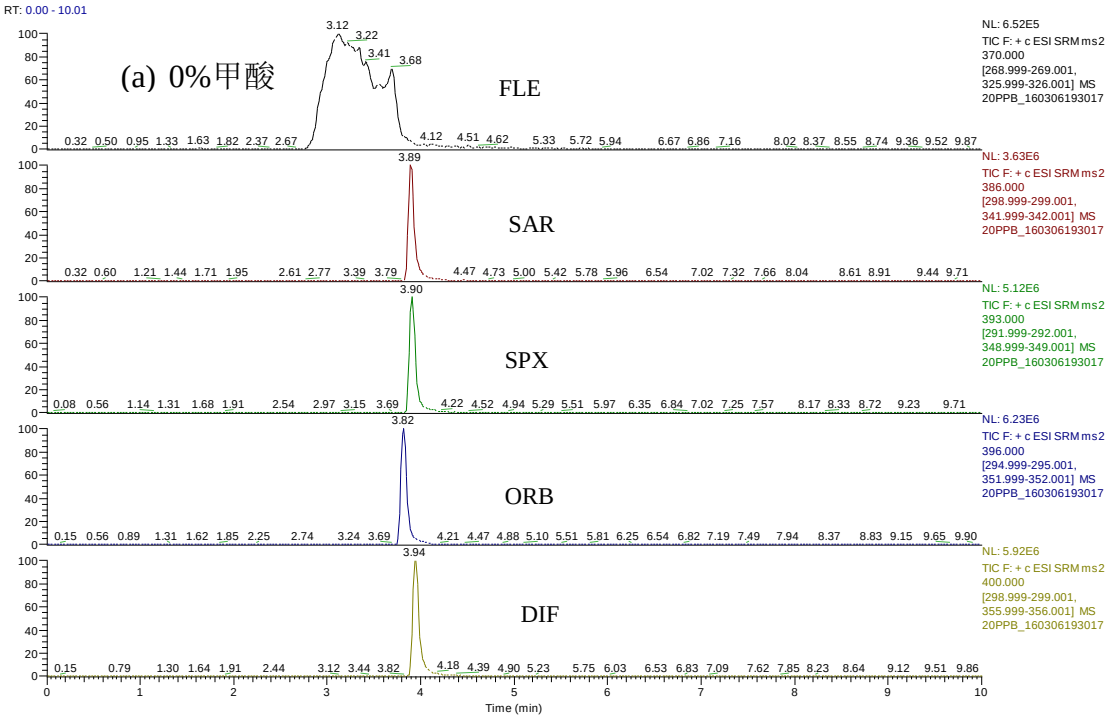
3.1 色谱条件的选择

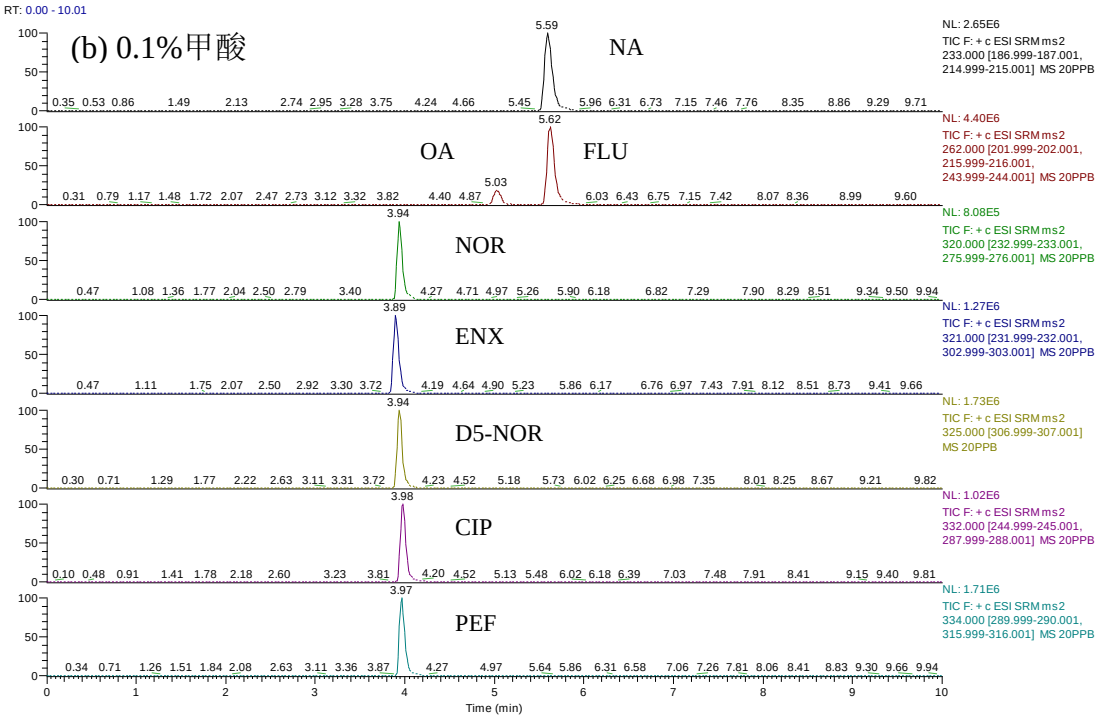
利用液相色谱法或液相色谱-质谱法测定喹诺酮类抗生素时，常用的液相色谱流动相有水-乙腈、水-甲醇和水-甲醇-乙腈等。在流动相的水相中加入醋酸铵和甲酸等挥发性电解质，可以提高离子化效率, 在保持较好分离度的前提下获得理想色谱峰形。为了考察加入甲酸对喹诺酮类抗生素峰形的调节作用，比较了当流动相中甲酸浓度分别为 0%、0.1%和 0.2%时，对喹诺酮类抗生素色谱峰形的影响。发现纯水（甲酸浓度为 0%）和乙腈做流动相时有多种抗生素不出峰(图 1-a)；用 0.1%的甲酸水溶液和乙腈做流动相时，峰形好且灵敏度高(图 1-b)；用 0.2%的甲酸水溶液和乙腈做流动相时，质谱峰灵敏度降低(图 1-c)。因此，最终选择 0.1%甲酸水溶液和乙腈做流动相。

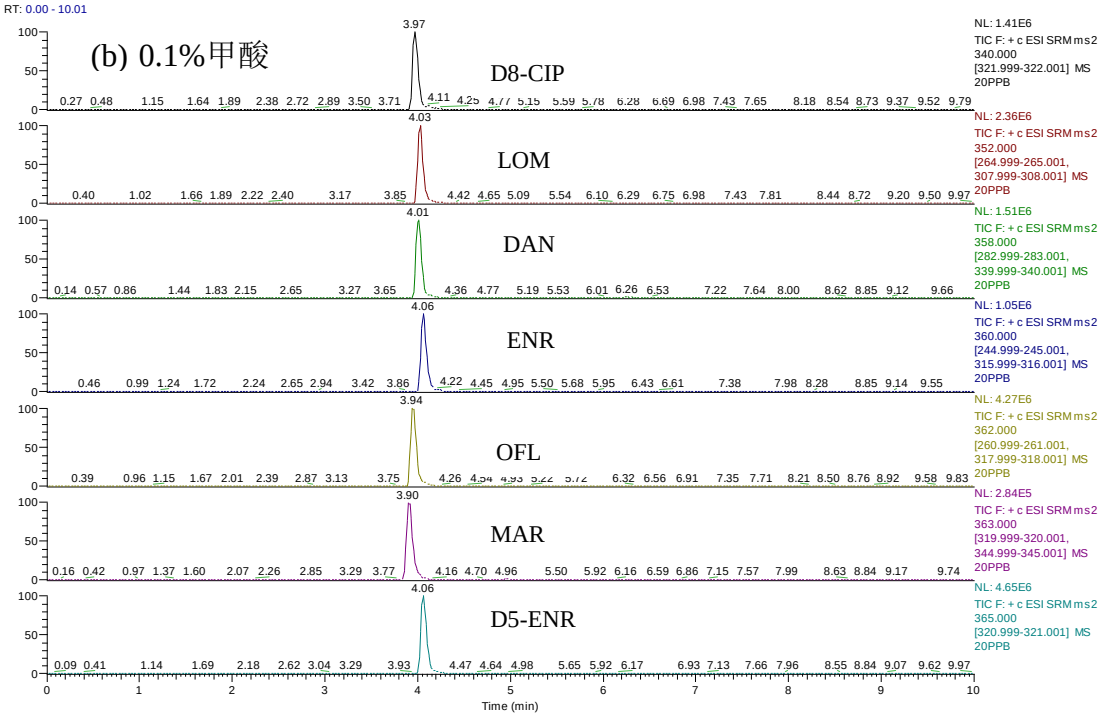
采用 0.1%甲酸水溶液(A)、甲醇(B)和乙腈(C)的三元流动相，出峰时间长(16 min)且灵敏度降低。麻保沙星出峰有小分叉，响应强度低(图 2-a)。而采用 0.1%甲酸水和乙腈两相为流动相时，麻保沙星出峰正常(图 2-b)；所有喹诺酮类抗生素分析时间短(10 min)，分离度好且响应强度高。

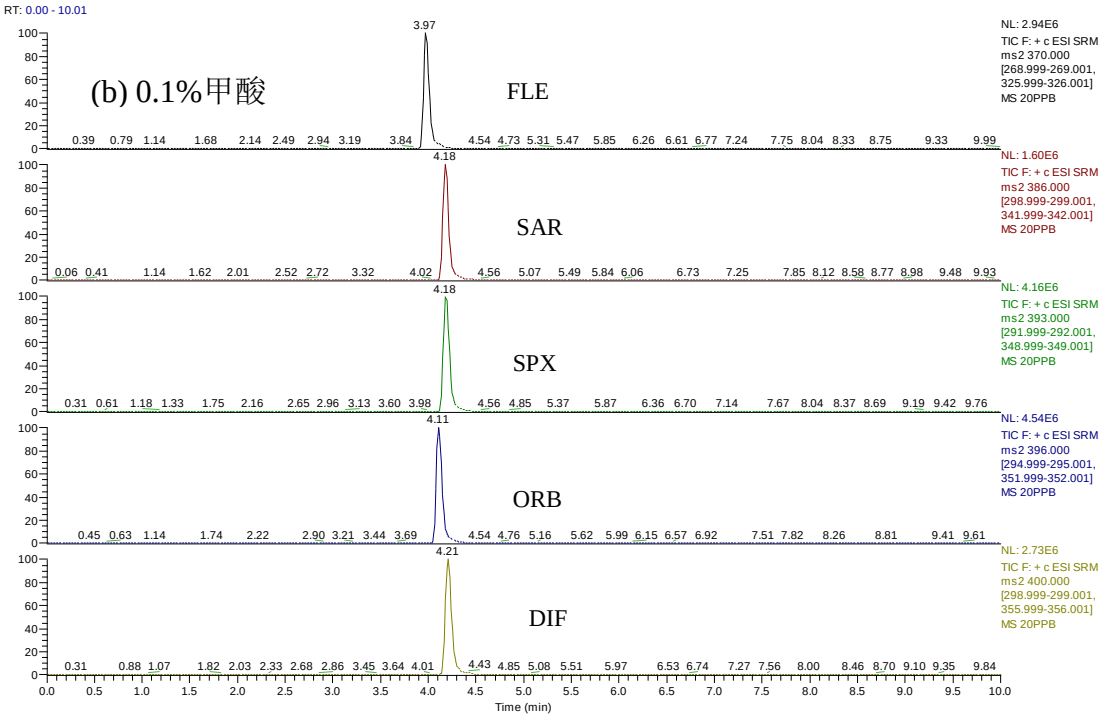


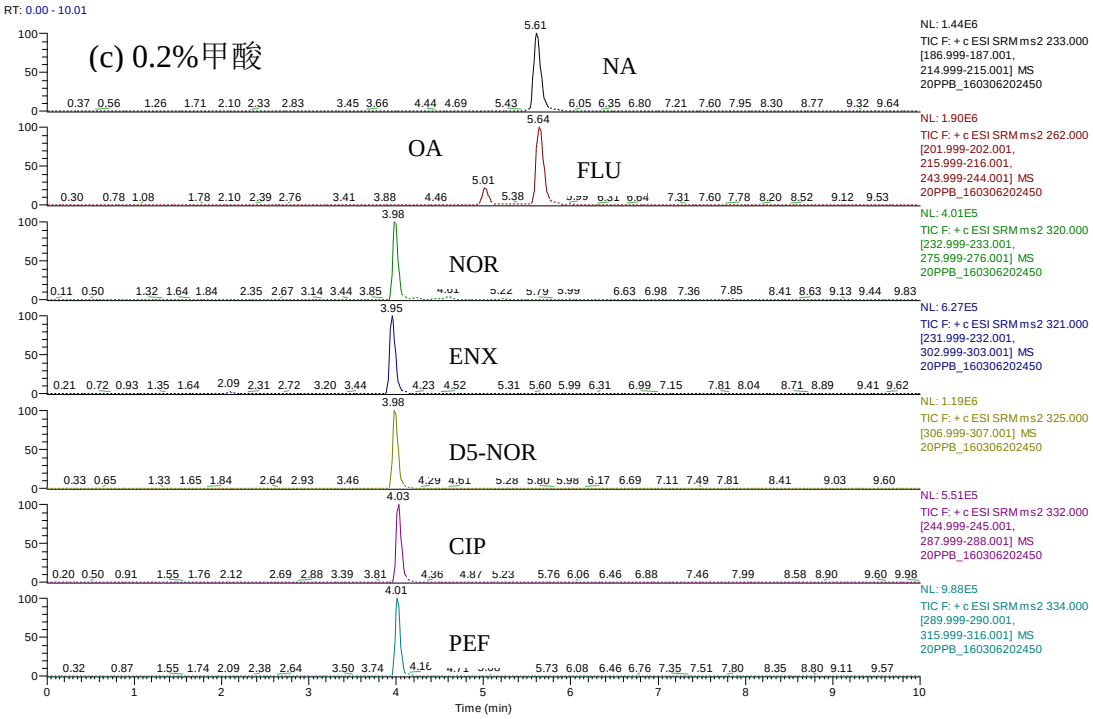


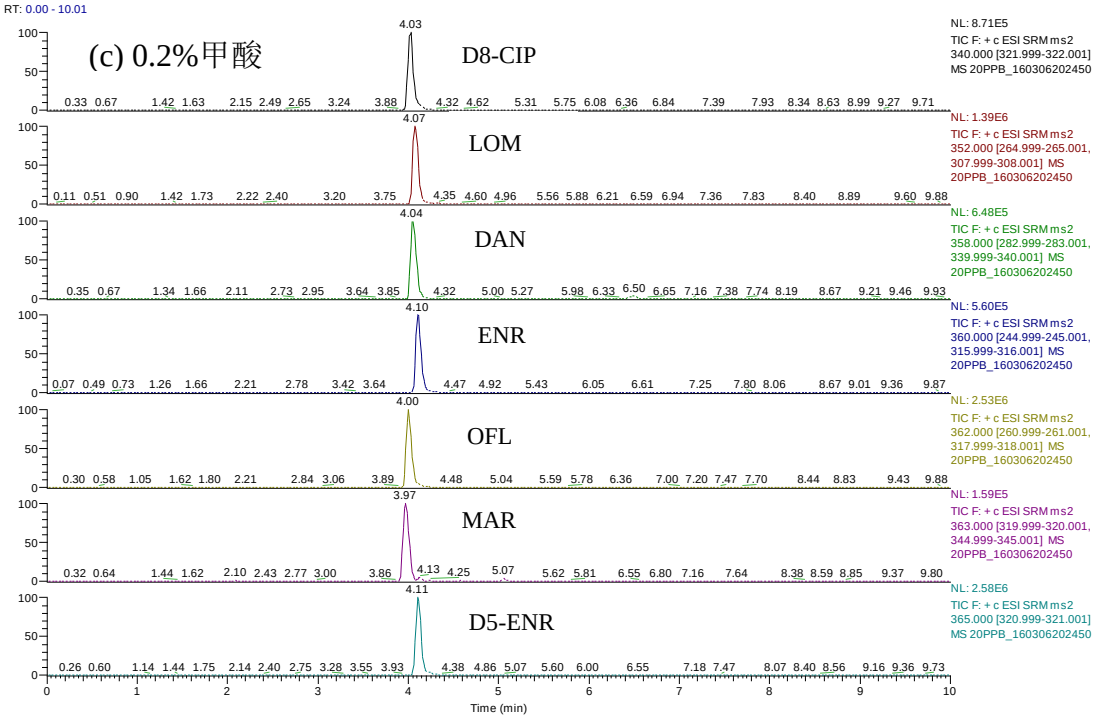

RT: 0.00 - 10.01
(a) 0%甲酸
FLE
SAR
SPX
ORB
DIF
NL: 6.52E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 370.000 [268.999-269.001, 325.999-326.001] MS 20PPB_160306193017
NL: 3.63E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 386.000 [298.999-299.001, 341.999-342.001] MS 20PPB_160306193017
NL: 5.12E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 393.000 [291.999-292.001, 348.999-349.001] MS 20PPB_160306193017
NL: 6.23E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 396.000 [294.999-295.001, 351.999-352.001] MS 20PPB_160306193017
NL: 5.92E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 400.000 [298.999-299.001, 355.999-356.001] MS 20PPB_160306193017
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
(b) 0.1%甲酸
NA
OA
FLU
NOR
ENX
D5-NOR
CIP
PEF
NL: 2.65E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 233.000 [186.999-187.001, 214.999-215.001] MS 20PPB
NL: 4.40E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 262.000 [201.999-202.001, 215.999-216.001, 243.999-244.001] MS 20PPB
NL: 8.08E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 320.000 [232.999-233.001, 275.999-276.001] MS 20PPB
NL: 1.27E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 321.000 [231.999-232.001, 302.999-303.001] MS 20PPB
NL: 1.73E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 325.000 [306.999-307.001] MS 20PPB
NL: 1.02E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 332.000 [244.999-245.001, 287.999-288.001] MS 20PPB
NL: 1.71E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 334.000 [289.999-290.001, 315.999-316.001] MS 20PPB
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
(b) 0.1%甲酸
D8-CIP
NL: 1.41E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 340.000 [321.999-322.001] MS 20PPB
LOM
NL: 2.36E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 352.000 [264.999-265.001, 307.999-308.001] MS 20PPB
DAN
NL: 1.51E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 358.000 [282.999-283.001, 339.999-340.001] MS 20PPB
ENR
NL: 1.05E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 360.000 [244.999-245.001, 315.999-316.001] MS 20PPB
OFL
NL: 4.27E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 362.000 [260.999-261.001, 317.999-318.001] MS 20PPB
MAR
NL: 2.84E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 363.000 [319.999-320.001, 344.999-345.001] MS 20PPB
D5-ENR
NL: 4.65E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 365.000 [320.999-321.001] MS 20PPB
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
(b) 0.1%甲酸
FLE
NL: 2.94E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 370.000 [268.999-269.001, 325.999-326.001] MS 20PPB
SAR
NL: 1.60E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 386.000 [298.999-299.001, 341.999-342.001] MS 20PPB
SPX
NL: 4.16E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 393.000 [291.999-292.001, 348.999-349.001] MS 20PPB
ORB
NL: 4.54E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 396.000 [294.999-295.001, 351.999-352.001] MS 20PPB
DIF
NL: 2.73E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 400.000 [298.999-299.001, 355.999-356.001] MS 20PPB
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
(c) 0.2%甲酸
NA
OA
FLU
NOR
ENX
D5-NOR
CIP
PEF
NL: 1.44E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 233.000 [186.999-187.001, 214.999-215.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 1.90E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 262.000 [201.999-202.001, 215.999-216.001, 243.999-244.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 4.01E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 320.000 [232.999-233.001, 275.999-276.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 6.27E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 321.000 [231.999-232.001, 302.999-303.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 1.19E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 325.000 [306.999-307.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 5.51E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 332.000 [244.999-245.001, 287.999-288.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 9.88E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 334.000 [289.999-290.001, 315.999-316.001] MS 20PPB_160306202450
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
(c) 0.2%甲酸
D8-CIP
LOM
DAN
ENR
OFL
MAR
D5-ENR
NL: 8.71E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 340.000 [321.999-322.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 1.39E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 352.000 [264.999-265.001, 307.999-308.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 6.48E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 358.000 [282.999-283.001, 339.999-340.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 5.60E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 360.000 [244.999-245.001, 315.999-316.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 2.53E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 362.000 [260.999-261.001, 317.999-318.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 1.59E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 363.000 [319.999-320.001, 344.999-345.001] MS 20PPB_160306202450
NL: 2.58E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 365.000 [320.999-321.001] MS 20PPB_160306202450
Time (min)

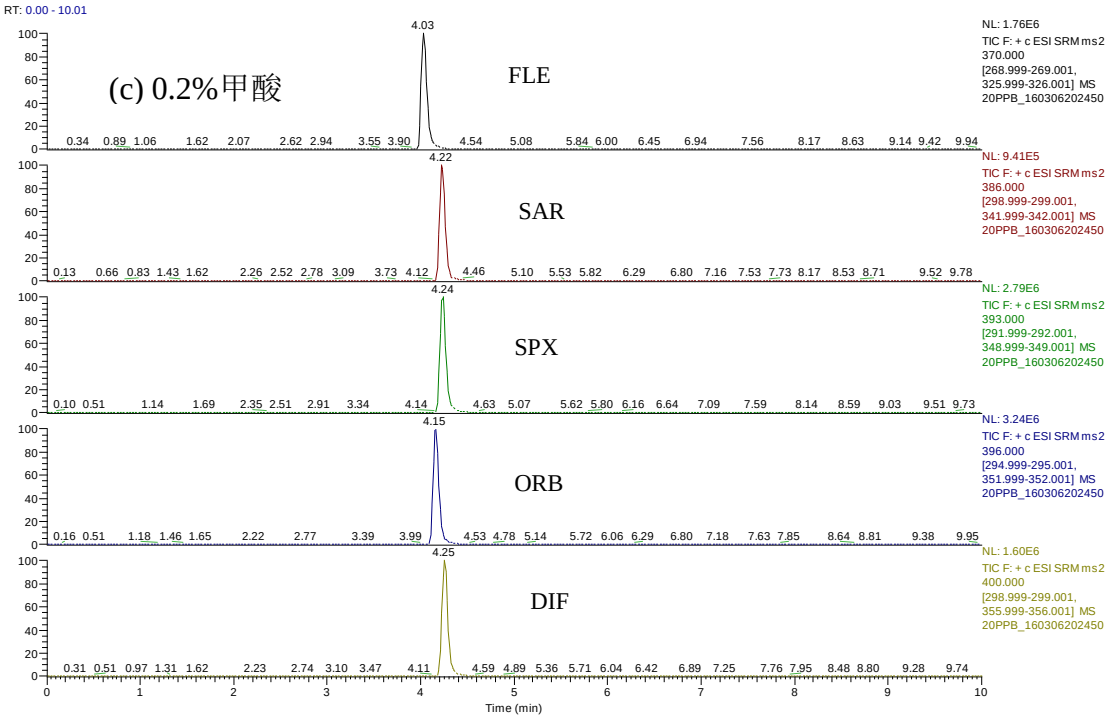
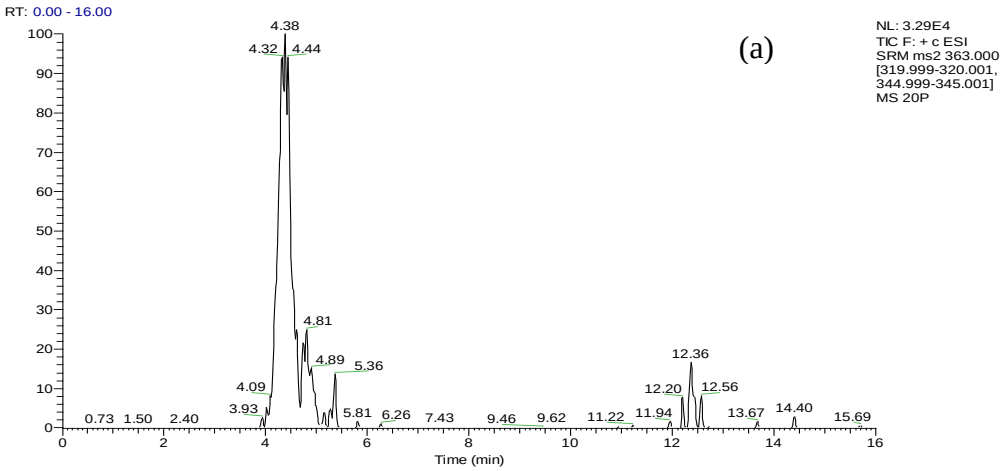


图 1 不同流动相分离的喹诺酮类抗生素的色谱图

（a）纯水和乙腈（b）0 .1%甲酸水和乙腈（c）0 .2%甲酸水和乙腈



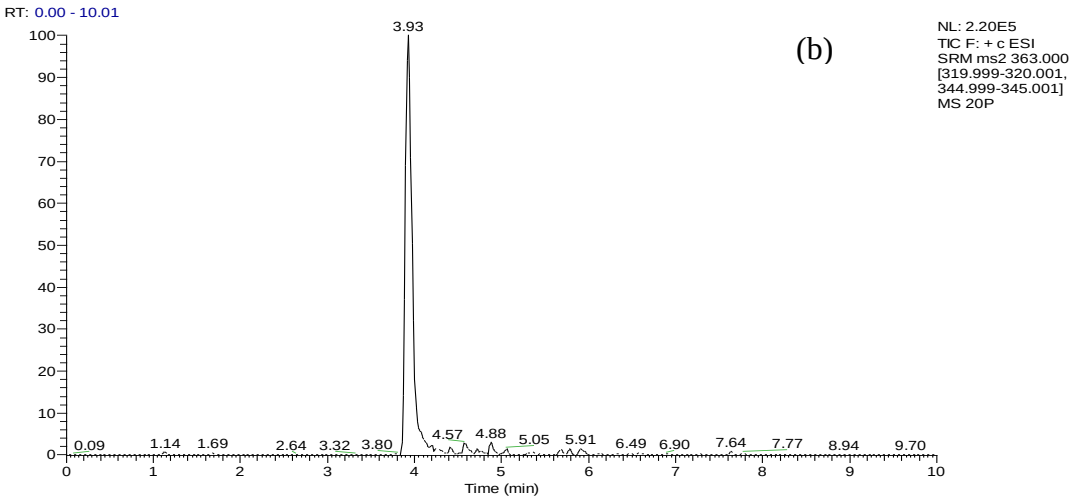


图 2 麻保沙星标准溶液在不同流动相下的色谱图(20 ng/mL)

3.2 质谱条件的确定

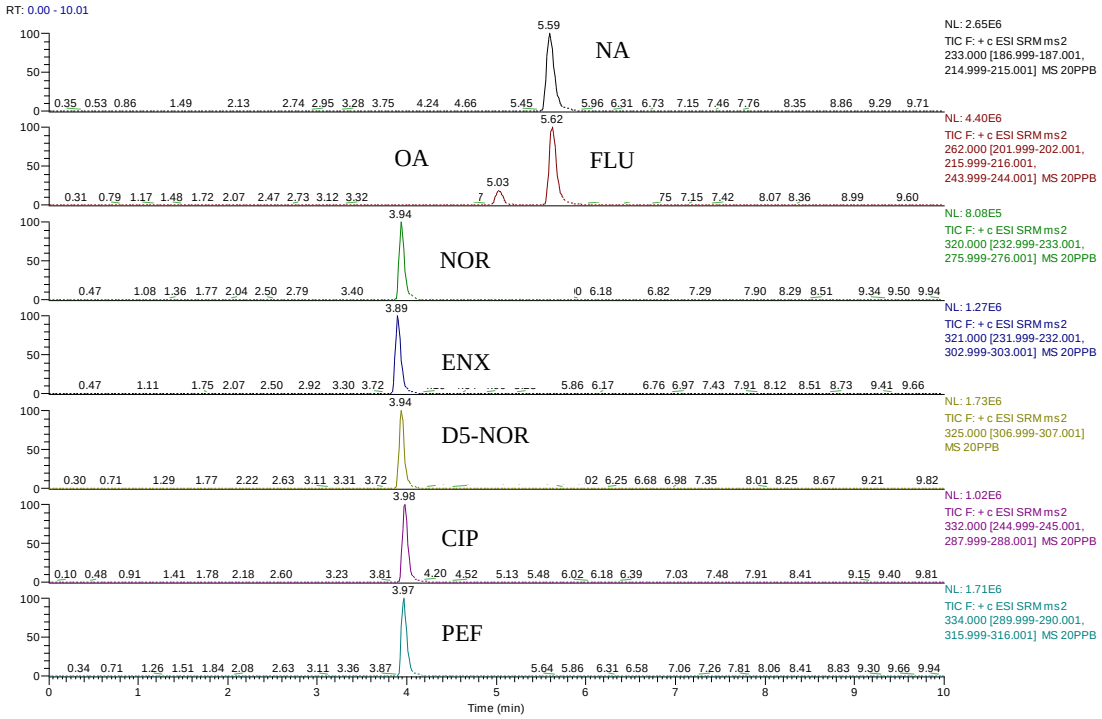
3.2.1 质谱条件

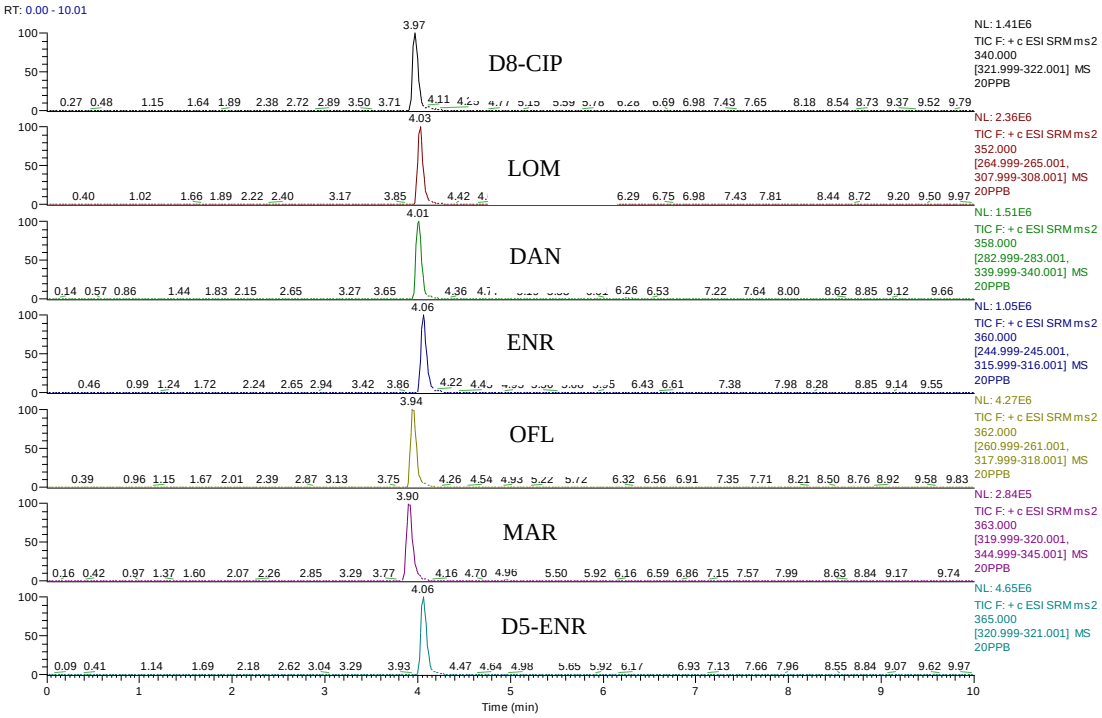
喹诺酮类（QNs）抗生素是显酸碱两性，分子结构中都含有羧基及碱性氮原子。应用液相色谱串联三重四级杆质谱来进行测定。用针泵以20 μL/min 的流速注入1 mg/L 的17种喹诺酮混合标准溶液以及3种内标混合溶液，电离时会同时产生正负离子。但实验表明，正离子$[M+H]^+$ 采集到的信号较强，因此以正离子方式(ESI+) 进行采集。在m/z 100~500 扫描范围内以正离子模式进行一级质谱图扫描，确定标准品的分子离子。然后进行子离子扫描，选取丰度最强且干扰较少的作为各自的定量离子，以次强离子作为定性离子(见表1) 。最后以多反应监测(MRM)正离子模式优化碰撞能量(Collision energy) 等质谱参数。本方法在选定的色谱-质谱条件下，标准物的选择离子色谱图见图3。

表 1 选择反应监测母离子、子离子和碰撞能量

目标化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能 (ev)
氟罗沙星 FLE	370	269	26
		326*	19
氧氟沙星 OFL	362	261	27
		318*	18
诺氟沙星 NOR	320	233	24
		276*	16
依诺沙星 ENX	321	232	34
		303*	21

环丙沙星 CIP	332	245	22
		288*	17
恩诺沙星 ENR	360	245	26
		316*	9
洛美沙星 LOM	352	265	22
		308*	16
丹诺沙星 DAN	358	283	22
		340*	22
奥比沙星 ORB	396	295	24
		352*	17
双氟沙星 DIF	400	299	28
		356*	19
沙拉沙星 SAR	386	299	26
		342*	18
司帕沙星 SPX	393	292	25
		349*	19
噁喹酸 OA	262	216	29
		244*	18
氟甲喹 FLU	262	202	32
		244*	18
培氟沙星 PEF	334	290	18
		316*	20
麻保沙星 MAR	363	320	23
		345*	29
萘啶酸 NA	233.3	215.2	19
		187.4*	35
氘代诺氟沙星 D5-NOR	325	307	22
氘代环丙沙星 D8-CIP	340	322	21
氘代恩诺沙星 D5-ENR	365	321	19
注：* 为定量碎片离子			


RT: 0.00 - 10.01
NA
NL: 2.65E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 233.000 [186.999-187.001, 214.999-215.001] MS 20PPB
OA
FLU
NL: 4.40E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 262.000 [201.999-202.001, 215.999-216.001, 243.999-244.001] MS 20PPB
NOR
NL: 8.08E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 320.000 [232.999-233.001, 275.999-276.001] MS 20PPB
ENX
NL: 1.27E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 321.000 [231.999-232.001, 302.999-303.001] MS 20PPB
D5-NOR
NL: 1.73E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 325.000 [306.999-307.001] MS 20PPB
CIP
NL: 1.02E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 332.000 [244.999-245.001, 287.999-288.001] MS 20PPB
PEF
NL: 1.71E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 334.000 [289.999-290.001, 315.999-316.001] MS 20PPB
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
D8-CIP
NL: 1.41E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 340.000 [321.999-322.001] MS 20PPB
LOM
NL: 2.36E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 352.000 [264.999-265.001, 307.999-308.001] MS 20PPB
DAN
NL: 1.51E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 358.000 [282.999-283.001, 339.999-340.001] MS 20PPB
ENR
NL: 1.05E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 360.000 [244.999-245.001, 315.999-316.001] MS 20PPB
OFL
NL: 4.27E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 362.000 [260.999-261.001, 317.999-318.001] MS 20PPB
MAR
NL: 2.84E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 363.000 [319.999-320.001, 344.999-345.001] MS 20PPB
D5-ENR
NL: 4.65E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 365.000 [320.999-321.001] MS 20PPB
Time (min)

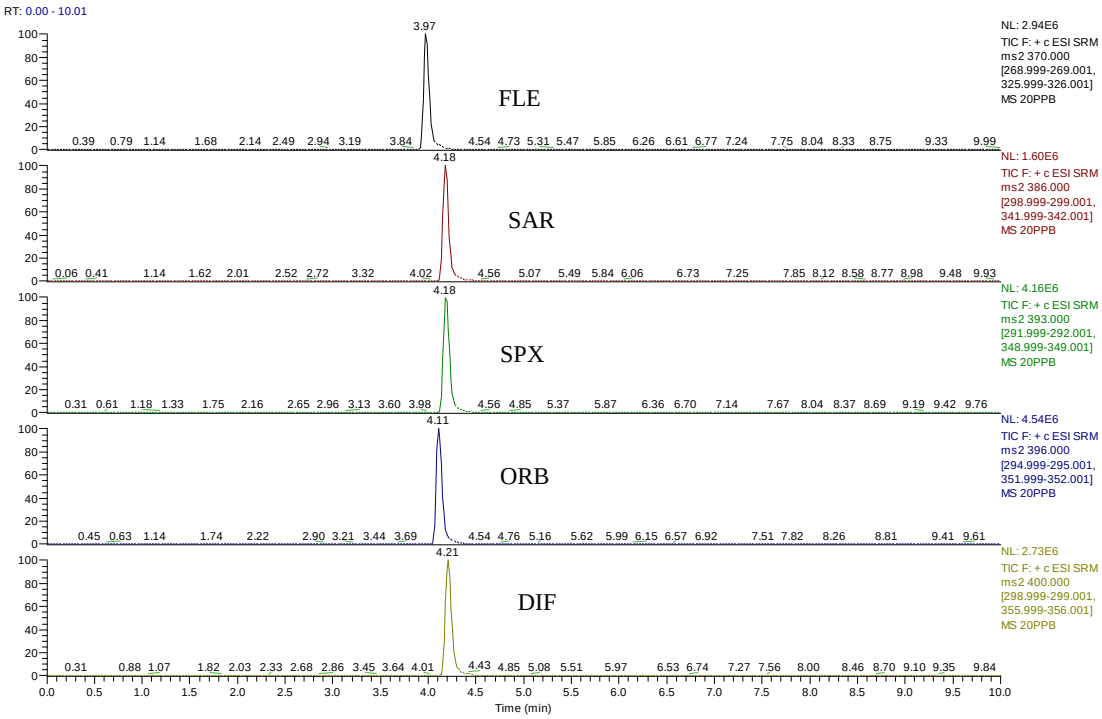


图 3　17 种喹诺酮以及 3 种内标物标准溶液的色谱图(20ng/mL)

3.2.2 检测模式的选择

试验多反应监测模式(MRM)作为扫描方式进行定量分析。三重四级杆串联质谱仪中，第一个质量分析器（Q1）选择一个特征离子，通常为准分子离子或分子离子，经过碰撞解离，到达第二个质量分析器（Q2）进行选择离子检测，只有符合特定条件的离子才能被检测到，因此MRM排除了本底干扰，具有较高的选择性和信噪比，较低的检测限。

3.3 样品前处理方法的确定

海水中喹诺酮类物质残留主要来源于渔业养殖尾水、工业污水和城市生活污水等，在海水中主要以痕量溶解形式存在，也会极少部分被悬浮微粒、浮游动植物等物理吸附，工作中我们测试了近岸海水和养殖場排放的尾水，海水过滤与否喹诺酮检测结果没有显著差异，但当海水不过滤时，海水中悬浮杂质对海水样品过SPE柱速度有一定影响，影响检测效率。因此参考GB17378.4-2007《海洋监测规范第4 部分：海水分析》第15《多氯联苯 气相色谱法》第16 《狄氏剂 气相色谱法》中海水处理方法采用0.70μm玻璃纤维薄膜过滤，以及中华人民共和国海洋行业标准《海洋监测技术规程第1部分:海水》(HY/T 147.1-2013) 第23 《氯霉素的测定 液相色谱/串联质谱法》和第24《磺胺类抗生素的测定液相色谱/串联质谱法》采用0.45μm醋酸纤维薄膜过滤，本方法也采用用0.45μm醋酸纤维薄膜过滤海水。

3.3.1　固相萃取条件的优化

喹诺酮类药物的基本结构中既含有羧基官能团又含有叔胺基，属于两性、极性化合物。

固相萃取技术使得高倍浓缩萃取水环境中的抗生素成为可能。Oasis HLB 是亲水亲脂平衡型固相萃取柱，对极性和非极性物质都有很好的富集效果。本试验选择 Oasis HLB(6 mL/500 mg)对海水中喹诺酮类抗生素进行富集。

天然海水的 pH 范围为 7.80 ~ 8.30，海水的 pH 可以影响抗生素与 SPE 柱的结合效率，影响到最终的萃取效果。研究证明，抗生素在酸性条件下比中性(不调节 pH)、碱性条件下与 SPE 的结合更显著。因此，本研究将过柱海水的 pH 分别调成为 2.00，3.00，4.00 三种水平。按照前处理的方法通过加标回收可知，当海水用盐酸调节 pH 至 3.00 时，水样加标的回收率结果更为稳定，重现性好(图 4)，所以本研究中的海水过柱前统一调节 pH 至 3.00。

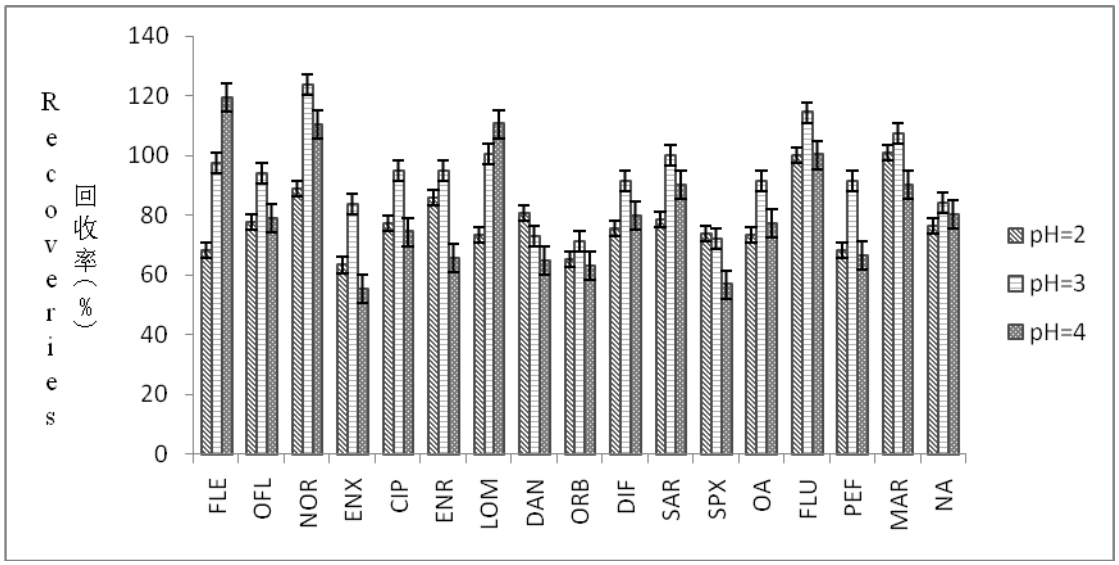


图 4　采用不同 pH 上样溶液时的 17 种喹诺酮的回收率比较

3.3.2　淋洗液与洗脱液的考察

经过 Oasis HLB 小柱的富集之后，需对 SPE 柱进行淋洗除去杂质，本研究选择乙酸铵水溶液作为淋洗液，分别选择 6、8、10、12 mL 不同体积进行实验，可知当淋洗液的体积为 10 mL 时，能够得到满意的除杂效果和回收率。

SPE 柱淋洗过后，对洗脱液的种类以及使用量进行考察。首先，选用乙腈和甲醇进行洗脱，经过回收数据统计可知，用甲醇洗脱后的样品的回收率较稳定，经过乙腈处理的回收率偏高，且乙腈的毒性比甲醇大，所以选择甲醇为洗脱液。对甲醇的使用量进行对比，结果显示，6 mL 的甲醇分 2 次进行洗脱即可达到较高的回收率，继续增加使用量之后，效果不明显，且增加了甲醇的使用量，延长了氮吹的时间。

3.4 方法的准确度和精密度

在确定检测方法后，我们以空白海水为测试对象，进行加标回收率和精密度实验，以考察方法的准确度和重现性。**实验结果见表 2**。

从表 2 可知，不同浓度的加标量下，样品的回收率都在 70%～130%之间，批内和批间的相对标准偏差在 15%以下。从试验结果可以看出，该方法的准确度和精密度可以满足检测的要求，且方法操作稳定，重复性好。

表 2　海水中喹诺酮类抗生素类的回收率及批内和批间精密度

分析物	添加量 ng/L	批次	测得值 ng/L	平均回收率 %	批内 RSD%	批间 RSD%
依诺沙星	10	1	8.878/8.271/8.272/8.993/9.352	87.53	5.41	13.92
		2	11.003/11.552/11.306/12.215/11.861	115.87	4.07	
		3	10.678/9.785/10.604/11.074/8.871	102.02	8.62	
	50	1	39.686/36.219/38.833/44.980/42.694	80.96	8.44	10.68
		2	49.763/48.800/50.119/49.865/49.415	99.18	1.03	
		3	48.467/46.046/50.580/49.093/47.187	96.55	3.61	
	100	1	87.783/86.309/87.756/78.989/77.215	83.61	6.10	11.61
		2	104.706/105.501/102.435/100.992/103.803	103.49	1.74	
		3	101.405/102.875/103.819/101.313/103.145	102.51	1.08	
诺氟沙星	10	1	13.137/12.609/12.714/13.189/13.099	129.50	2.07	9.06
		2	11.142/10.916/12.117/10.593/11.738	113.01	5.48	
		3	10.438/11.748/10.515/10.290/11.810	109.60	6.86	
	50	1	49.484/48.897/44.770/40.860/42.847	90.74	8.28	12.77
		2	59.849/57.371/55.721/56.057/58.975	115.19	3.12	
		3	58.250/56.164/54.099/56.271/58.349	113.25	3.10	
	100	1	129.284/127.696/127.703/117.846/115.427	123.59	5.21	3.93
		2	121.344/120.087/119.357/122.136/120.221	120.63	0.91	
		3	111.390/110.064/117.714/112.641/120.090	114.38	3.77	
氧氟沙星	10	1	12.882/11.126/10.966/10.404/10.608	111.97	8.79	9.44
		2	9.232/8.982/10.021/10.066/10.085	96.77	5.46	
		3	8.709/8.364/10.066/10.149/9.905	94.39	8.87	
	50	1	48.121/47.029/43.049/45.991/45.936	92.05	4.10	5.58
		2	51.987/52.385/50.122/50.124/48.650	101.31	3.02	
		3	47.675/52.466/55.001/50.373/48.984	101.80	5.70	
	100	1	100.472/101.680/101.943/87.693/85.554	95.47	8.51	8.68
		2	110.701/108.878/111.476/113.048/113.805	111.58	1.75	
		3	109.010/107.022/111.529/115.603/113.130	111.26	3.03	
氟罗沙星	10	1	12.460/11.790/11.809/10.580/12.292	117.86	6.24	12.37
		2	9.331/9.164/9.724/9.787/10.418	96.85	5.02	
		3	8.148/9.749/9.328/9.677/10.508	94.82	9.08	

	50	1	38.791/45.848/40.860/38.630/39.853	81.59	7.26	9.54
		2	48.173/52.188/49.878/48.053/45.951	97.70	4.77	
		3	46.620/50.243/49.530/48.367/44.040	95.52	5.21	
	100	1	101.071/102.905/105.374/88.418/89.623	97.48	8.09	4.53
		2	101.191/102.154/107.490/107.313/110.593	105.75	3.74	
		3	102.077/100.440/106.121/107.663/110.350	105.33	3.85	
洛美沙星	10	1	13.583/11.658/11.190/10.882/10.953	116.53	9.62	13.60
		2	8.922/9.276/9.126/9.407/9.131	91.72	1.98	
		3	8.309/10.616/9.374/9.662/9.059	94.04	8.98	
	50	1	37.581/43.602/41.182/35.244/43.951	80.62	9.44	8.17
		2	47.016/45.650/47.656/46.051/47.215	93.44	1.79	
		3	46.076/44.410/47.547/46.052/48.440	93.01	3.33	
	100	1	102.073/109.537/101.535/96.166/92.286	100.32	6.52	1.33
		2	99.386/98.681/104.743/106.030/104.874	102.74	3.34	
		3	99.551/98.100/104.772/106.008/104.431	102.57	3.42	
环丙沙星	10	1	11.793/10.869/12.256/11.807/12.182	117.81	4.69	7.31
		2	10.488/10.170/10.618/9.752/10.627	103.31	3.61	
		3	10.779/10.953/10.847/9.177/10.720	104.95	7.07	
	50	1	47.681/52.177/53.080/43.282/48.315	97.81	8.02	9.86
		2	59.951/58.568/60.191/58.221/59.518	118.58	1.45	
		3	50.079/57.816/58.063/58.112/59.968	113.62	6.79	
	100	1	92.869/99.815/98.052/92.056/91.490	94.86	4.01	13.76
		2	121.619/121.026/122.153/119.924/124.902	121.92	1.52	
		3	120.887/121.158/122.329/118.993/124.357	121.54	1.63	
奥比沙星	10	1	7.254/8.065/8.307/7.136/8.046	77.62	6.82	2.95
		2	7.183/7.726/7.187/7.508/7.689	74.59	3.53	
		3	6.316/8.536/7.106/7.818/6.869	73.29	11.78	
	50	1	44.723/38.829/39.492/37.528/41.087	80.66	6.87	7.83
		2	33.070/38.355/34.366/35.132/36.979	71.16	5.90	
		3	31.200/37.977/34.565/35.046/36.627	70.17	7.28	
	100	1	63.975/74.954/77.132/68.444/72.135	71.33	7.35	14.82
		2	93.519/93.057/96.573/93.770/92.975	93.98	1.58	
		3	91.888/93.645/95.897/90.969/91.526	92.79	2.16	
恩诺沙星	10	1	12.799/12.991/10.416/12.725/11.000	119.86	9.92	10.70
		2	10.710/10.584/10.557/10.641/10.258	105.50	1.64	
		3	8.433/9.823/9.709/10.379/10.216	97.12	7.89	
	50	1	50.033/48.396/49.889/52.317/50.094	100.29	2.79	0.35
		2	49.279/52.045/50.605/48.928/48.903	99.90	2.72	
		3	48.911/53.486/50.482/47.811/48.273	99.59	4.62	
	100	1	95.323/100.325/100.498/86.696/91.865	94.94	6.17	4.66

		2	102.441/103.118/104.321/105.197/101.590	103.33	1.40	
		3	103.087/103.674/100.067/105.755/101.036	102.72	2.18	
丹诺沙星	10	1	6.934/7.717/7.371/6.440/7.424	101.77	6.97	7.36
		2	11.472/11.378/11.257/11.344/11.185	113.27	0.98	
		3	13.240/12.884/11.103/10.466/11.088	117.56	10.43	
	50	1	38.450/40.395/43.159/47.458/47.585	86.82	9.47	2.78
		2	40.622/42.471/42.755/41.695/40.509	83.22	2.48	
		3	44.197/49.078/42.371/42.764/40.938	87.74	7.14	
	100	1	79.304/76.508/80.445/65.604/66.416	73.66	9.68	7.74
		2	80.331/88.884/85.810/81.978/84.890	84.38	3.96	
		3	81.053/88.405/86.698/81.963/84.970	84.62	3.67	
沙拉沙星	10	1	11.532/11.810/12.101/10.950/11.139	115.06	4.10	9.19
		2	9.574/9.198/8.846/10.537/10.802	97.91	8.65	
		3	8.695/9.847/10.576/10.262/10.201	99.16	7.36	
	50	1	48.478/56.690/50.485/45.972/51.857	101.39	7.92	3.24
		2	46.870/44.976/45.106/50.029/51.999	95.59	6.51	
		3	45.638/45.582/45.643/50.867/52.987	96.29	7.34	
	100	1	101.800/106.041/93.140/106.367/92.544	99.98	6.76	1.83
		2	101.706/101.197/105.252/100.321/106.358	102.97	2.59	
		3	101.600/102.672/105.812/100.090/106.932	103.42	2.78	
司帕沙星	10	1	6.706/7.508/7.280/7.767/7.333	73.19	5.35	1.71
		2	7.428/7.031/7.904/7.093/7.129	73.17	4.95	
		3	6.868/7.053/7.374/7.931/6.291	71.03	8.55	
	50	1	38.724/34.058/36.853/38.635/30.678	71.58	9.57	2.29
		2	36.949/30.815/38.569/39.530/34.934	72.32	9.57	
		3	36.896/36.503/38.864/39.075/35.567	74.76	4.09	
	100	1	72.869/74.634/66.261/76.093/70.338	72.04	5.38	4.07
		2	79.546/73.006/74.580/79.687/79.873	77.34	4.25	
		3	78.601/74.673/74.798/79.896/78.986	77.39	3.19	
双氟沙星	10	1	10.071/10.748/12.561/10.471/11.479	110.66	8.87	7.11
		2	9.704/9.769/9.203/9.274/10.918	97.74	7.03	
		3	10.787/8.909/9.321/9.375/10.827	98.44	9.12	
	50	1	40.564/51.108/47.277/51.234/52.351	97.01	9.97	2.57
		2	45.601/45.993/46.274/48.087/48.477	93.77	2.78	
		3	44.683/43.329/46.364/48.747/47.538	92.26	4.70	
	100	1	95.684/97.047/91.508/90.600/81.377	91.24	6.74	5.92
		2	100.574/96.808/100.372/103.462/103.494	100.94	2.73	
		3	101.387/98.152/101.254/103.249/103.956	101.60	2.22	
	10	1	10.371/10.209/8.775/8.288/9.026	93.34	9.79	12.24
		2	11.996/11.746/11.271/12.269/11.748	118.06	3.12	
		3	10.551/10.764/11.085/12.867/11.791	114.12	8.23	

噁喹酸	50	1	47.846/55.054/51.136/48.003/43.539	98.23	8.72	10.96
		2	57.941/59.463/59.958/57.634/66.310	120.52	5.84	
		3	56.07759.914/57.800/57.356/64.966	118.45	5.90	
	100	1	92.156/82.167/96.184/86.710/99.957	91.43	7.81	11.86
		2	126.424/112.911/103.771/106.673/128.786	115.71	9.83	
		3	106.062/111.097/113.141/106.280/106.595	108.64	3.01	
氟甲喹	10	1	7.972/7.808/7.700/7.567/6.953	108.00	5.88	5.38
		2	11.996/11.746/11.271/12.269/11.748	118.06	3.12	
		3	9.061/10.401/11.535/11.658/11.056	107.42	9.88	
	50	1	44.413/48.726/46.662/40.655/47.416	91.15	6.94	14.94
		2	57.941/66.057/59.463/59.958/57.634	120.42	5.67	
		3	56.077/64.660/59.914/58.800/57.563	118.81	5.50	
	100	1	119.991/117.885/101.956/119.888/112.341	114.41	6.67	2.11
		2	126.424/122.437/128.786112.911/103.771	118.87	8.74	
		3	103.141/128.559/122.390126.351/112.097	118.51	9.00	
萘啶酸	10	1	11.700/11.986/12.665/12.260/10.601	118.42	6.59	5.26
		2	11.203/10.876/10.466/10.760/10.311	107.23	3.27	
		3	12.253/10.616/11.575/10.338/10.073	109.71	8.33	
	50	1	60.790/56.638/56.232/52.273/58.197	113.65	5.47	7.70
		2	47.247/55.010/50.347/50.560/48.105	100.51	6.00	
		3	55.851/50.657/45.021/48.470/47.676	99.07	8.21	
	100	1	83.973/87.052/71.786/90.622/87.663	84.22	8.72	12.03
		2	109.622/108.334/107.814/97.748/95.070	103.72	6.53	
		3	108.449/107.540/107.485/95.037/108.345	105.37	5.50	
麻保沙星	10	1	12.850/12.047/10.684/10.097/11.509	114.37	9.51	1.59
		2	13.239/12.150/11.274/11.658/10.359	117.36	9.08	
		3	12.949/13.150/11.386/10.457/10.933	117.75	10.28	
	50	1	55.847/53.626/44.654/52.609/47.478	101.69	9.09	1.65
		2	49.548/49.531/52.152/46.745/48.856	98.73	3.92	
		3	48.979/49.146/52.817/46.873/49.581	98.96	4.32	
	100	1	108.964/106.878/108.853/109.343/102.329	107.27	2.73	3.92
		2	97.041/101.176/104.254/101.519/96.378	100.07	3.30	
		3	98.118/100.575/104.365/101.881/97.848	100.56	2.70	
培氟沙星	10	1	10.211/11.036/11.208/11.353/10.433	108.48	4.60	6.00
		2	11.887/11.773/11.562/13.143/12.638	122.01	5.45	
		3	10.725/12.300/11.016/12.282/12.780	118.21	7.58	
	50	1	39.203/48.440/38.683/45.726/41.105	85.26	10.02	13.27
		2	57.169/54.680/54.235/52.729/51.755	108.23	3.83	
		3	56.937/55.706/54.540/52.597/51.623	108.56	4.02	
	100	1	95.297/96.461/97.353/84.383/83.624	91.42	7.46	10.87
		2	115.010/114.757/107.768/110.579/108.583	111.34	3.05	

		3	114.998/113.662/107.817/110.854/107.082	110.88	3.14	

3.5 方法的检出限、定量限及线性范围

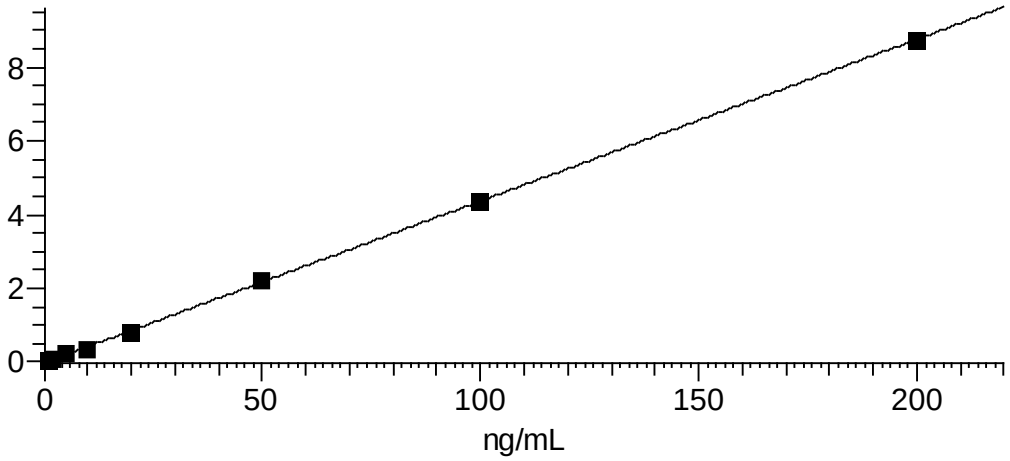
喹诺酮药物标准溶液稳定性：GB/ 21312-2007 动物源性食品中 14 种喹诺酮药物残留检测方法液相色谱一质谱/质谱法：标准储备液浓度为 1 mg/ml 甲醇溶液,-20℃冰箱中保存,有效期 3 个月；标准工作液浓度为 10 μg/ml 4℃冰箱中保存,有效期 3 个月 。GB 29692-2013 牛奶中喹诺酮类药物多残留的测定 高效液相色谱法，高效液相色谱法（一）：标准储备液浓度为 1 mg/ml 0.03 NaOH 溶解，甲醇稀释溶液, 4-8℃冰箱中保存,有效期 3 个月 。标准工作液浓度为 10 μg/ml 2-8-℃冰箱中保存,有效期 1 周 ；高效液相色谱（二）：标准储备液浓度为 1 mg/ml 0.03 NaOH 溶解，甲醇稀释溶液,-20℃冰箱中保存,有效期 6 个月；标准工作液浓度为 10 μg/ml 2-8℃冰箱中保存,有效期 1 个月 。GB/T20366-2006 动物源产品中喹诺酮类残留量的测定液相色谱-串联质谱法：标准储备液浓度为 1 mg/ml 乙腈溶液, 4℃冰箱中保存,有效期 3 个月 。标准工作液浓度为 10 μg/ml 4-℃冰箱中保存,有效期 1 个月 。GBT 23412-2009 蜂蜜中 19 种喹诺酮类药物残留量的测定方法 液相色谱-质谱/质谱法：标准储备液浓度为 1 mg/ml 甲醇溶液, 4℃冰箱中保存,有效期 4 个月 。标准储备液浓度为 1 mg/ml 0.03 NaOH 溶解，甲醇稀释溶液,-20℃冰箱中保存,有效期 6 个月；标准工作液浓度为 10 μg/ml 2-8℃冰箱中保存,有效期 1 个月 。综合上述 GB 标准中相关规定，浓度为 1 mg/ml 喹诺酮类药物标准储备液溶液,-20℃冰箱中保存,有效期 3 个月；标准工作液浓度为 10 μg/ml 4℃下冰箱中保存,有效期 1 个月 。

准确吸取混合标准工作溶液适量，用 0.1%甲酸水-乙腈逐级稀释，分别稀释成浓度为 1、2、5、10、20、50、100 和 200 ng/mL 的标准系列溶液，同时加入混合内标标准工作溶液，使内标浓度均为 50 ng/mL。以被测组分与其对应内标的峰面积比值为纵坐标，以系列标准溶液中各个组分含量与对应内标含量比值为横坐标，绘制标准曲线，计算回归方程和相关系数。方法线性范围：1.0 ng/mL～200 ng/mL，此方法线性范围广，均达到相关标准。17 种喹诺酮类抗生素的标准曲线见图 6。

在空白海水中添加 17 种喹诺酮类药物 5.0 ng/L 时，峰形明显，信噪比（S/N）均大于 3，因此确定方法的检出限为 5.0 ng/L。方法定量限是在特定的分析步骤条件下能够准确定量测定的待测物质最小浓度，本方法在添加 17 种喹诺酮类药物均为 20.0 ng/L 时，信噪比均大于 10，回收率均大于 70%，因此最终确定该方法的定量限为 20.0 ng/L。

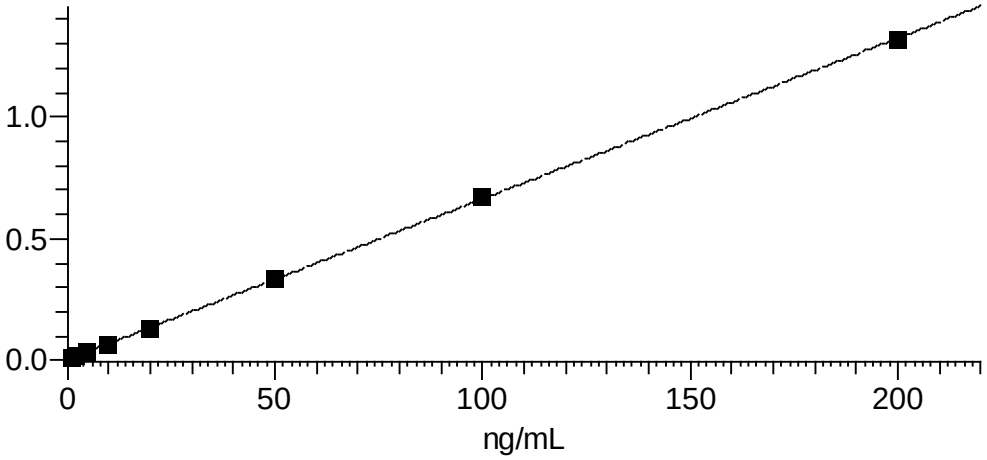
ENX

Y = -0.0187934+0.0438121*X R^2 = 0.9999 W: Equal



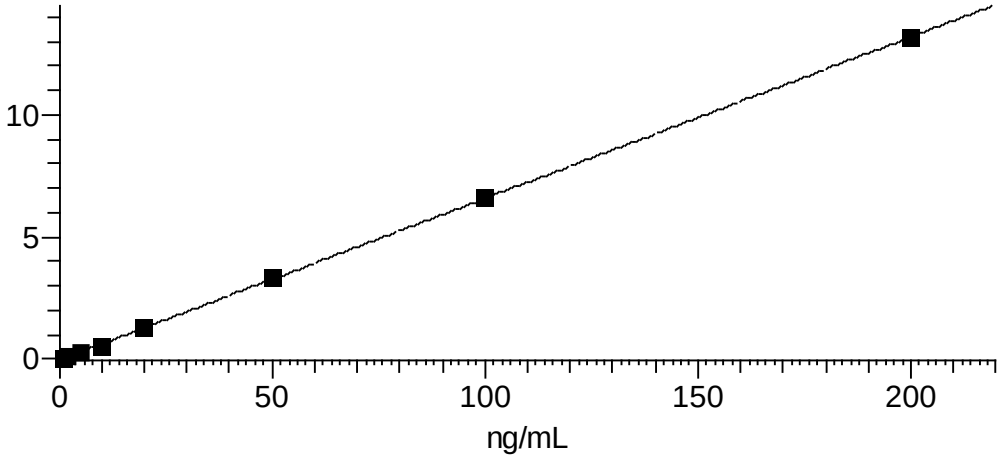
MAR

Y = 0.00315405+0.0065991*X R^2 = 0.9999 W: 1/X



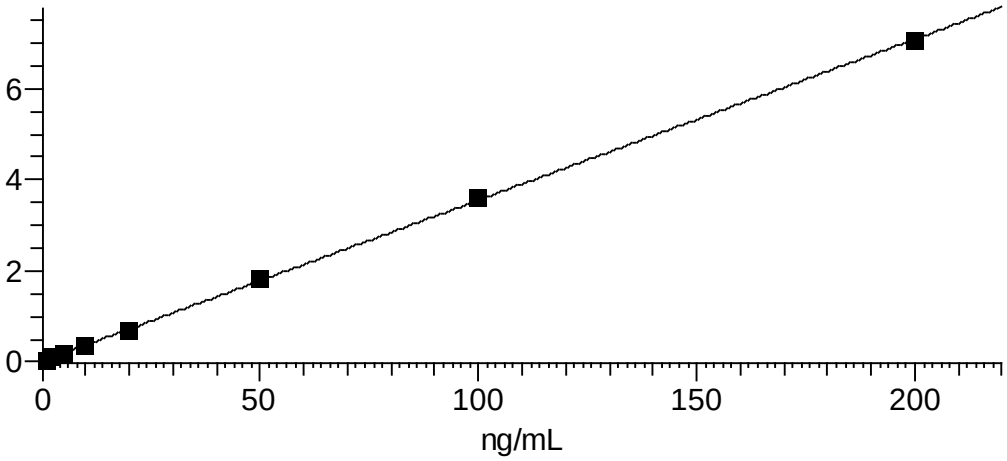
OFL

Y = -0.0415677+0.0660841*X R^2 = 0.9999 W: Equal



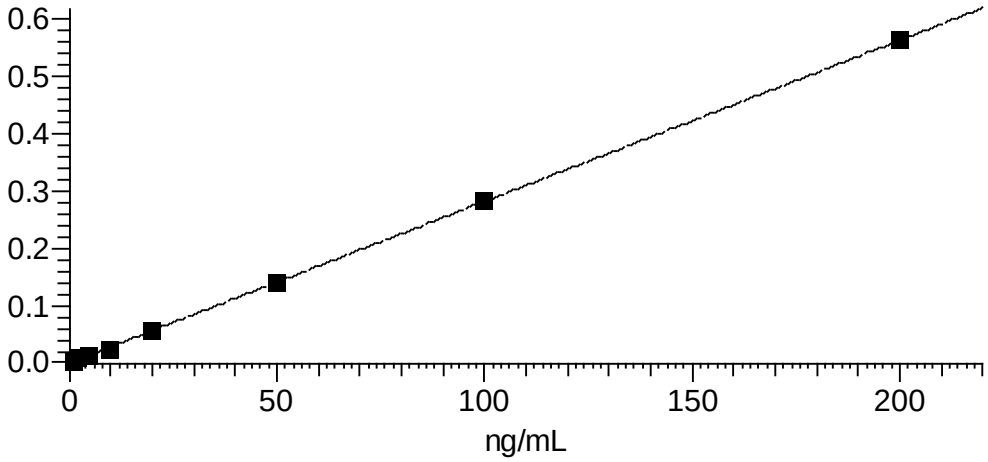
PFE

Y = 0.0214632+0.0352503*X R^2 = 0.9998 W: Equal



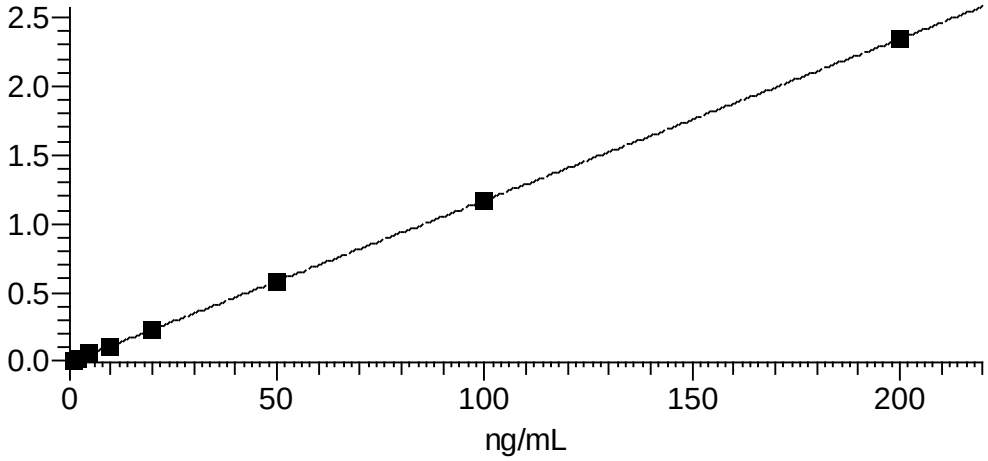
ENR

Y = -0.000738167+0.00281323*X R^2 = 0.9999 W: Equal



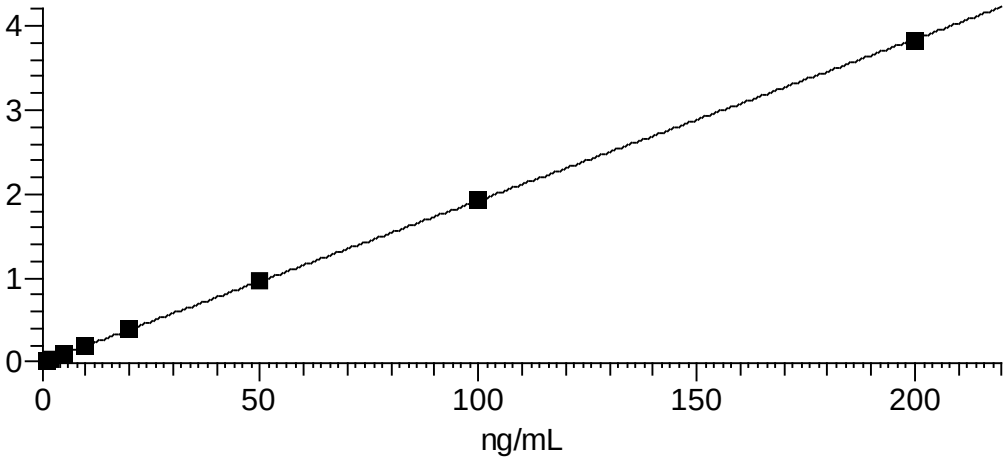
SAR

Y = -0.00699234+0.0117488*X R^2 = 0.9999 W: Equal



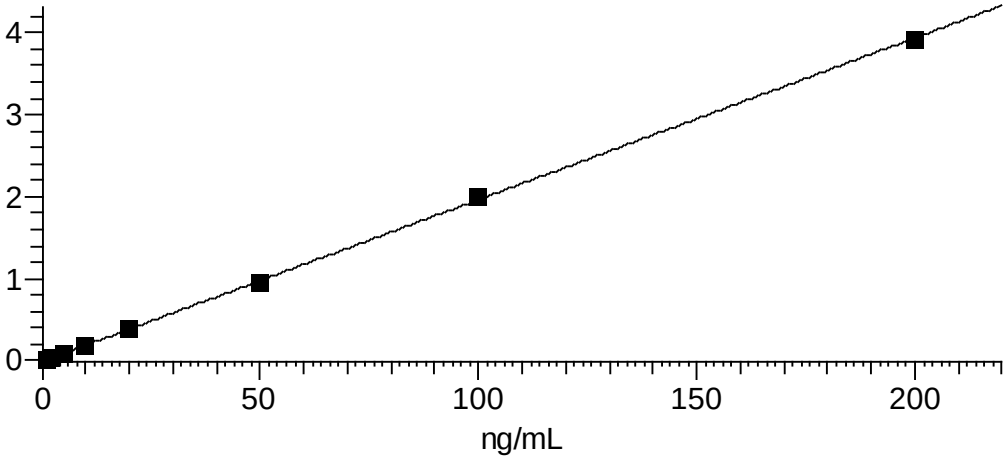
SPX

Y = 0.00275228+0.0191705*X R^2 = 0.9998 W: 1/X



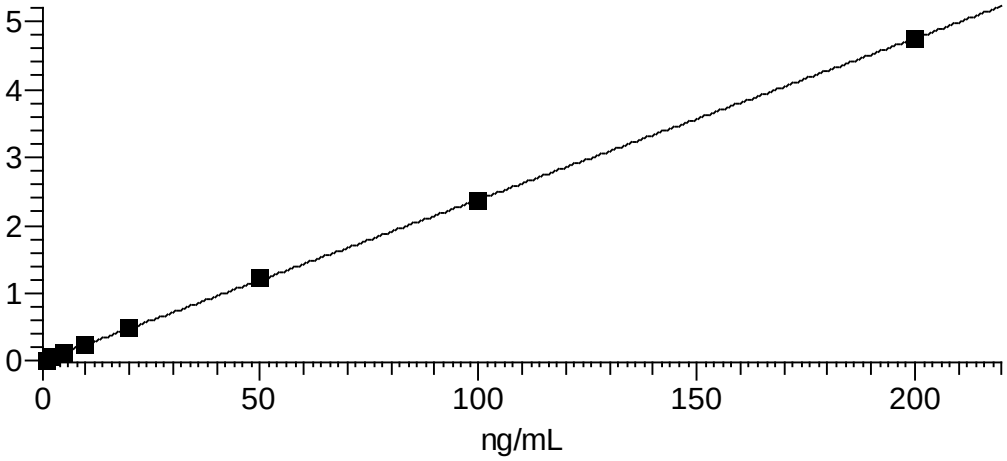
DIF

Y = -0.00863695+0.0196837*X R^2 = 0.9999 W: Equal



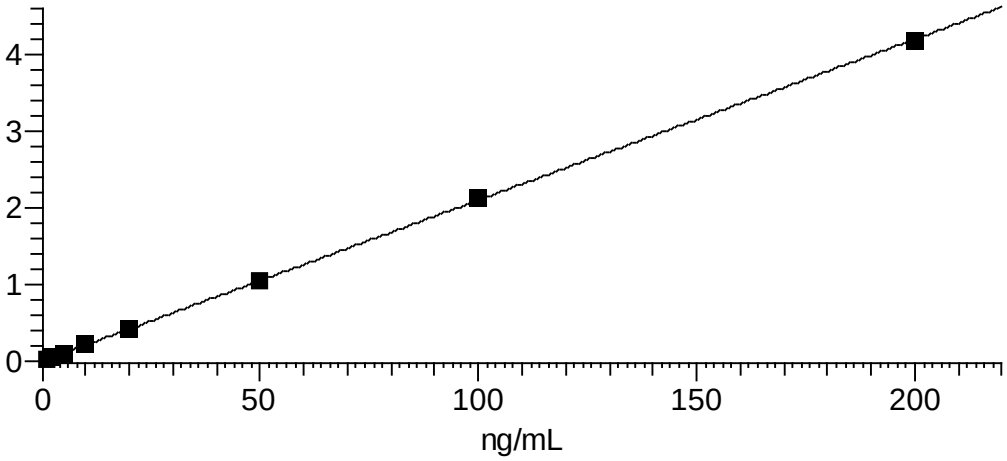
OA

Y = 0.0102704+0.0236419*X R^2 = 0.9999 W: Equal



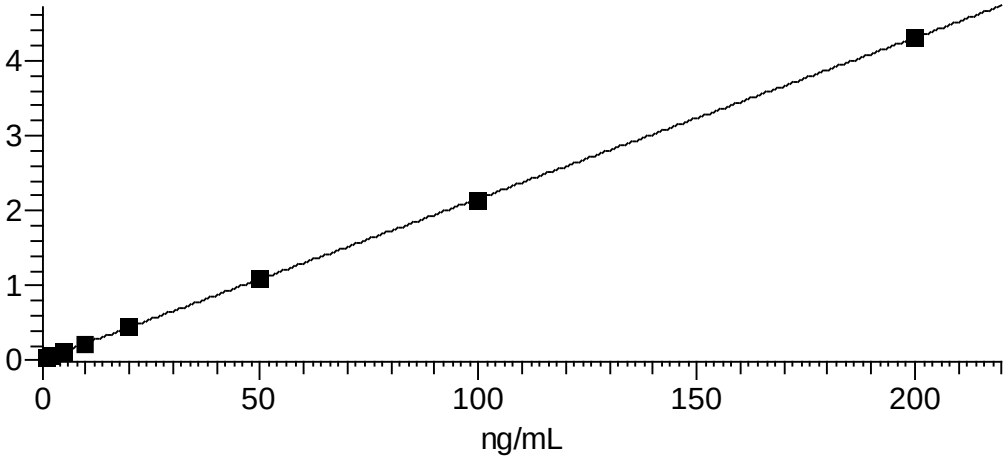
NA

Y = 0.013804+0.0208574*X R^2 = 0.9999 W: Equal



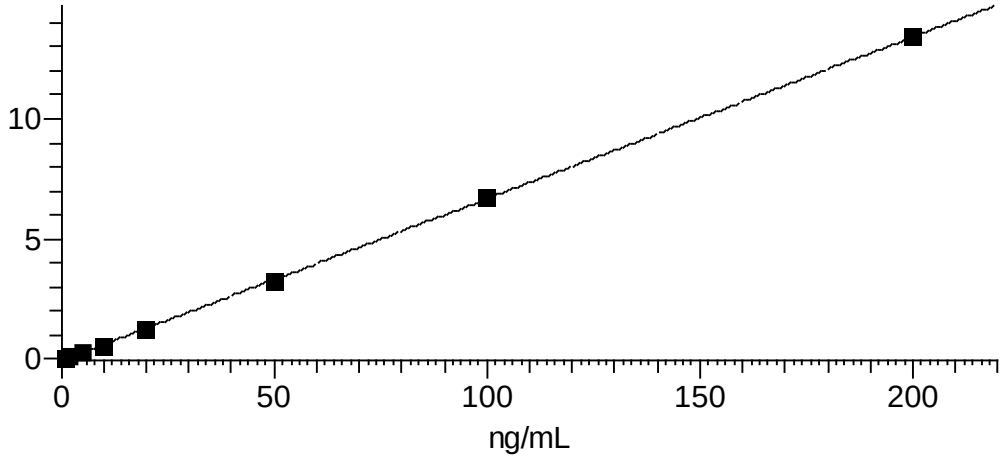
FLU

Y = 0.017757+0.0213949*X R^2 = 0.9995 W: 1/X



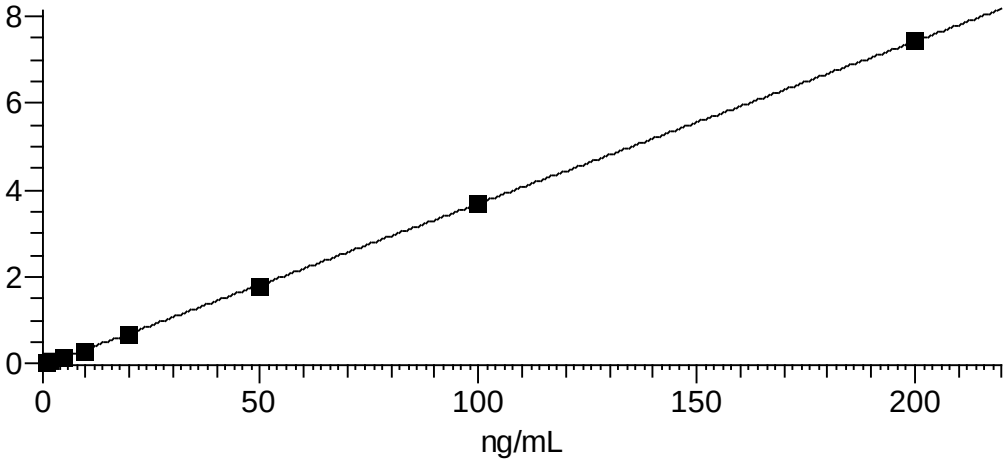
ORB

Y = -0.0677595+0.0673362*X R^2 = 0.9999 W: Equal



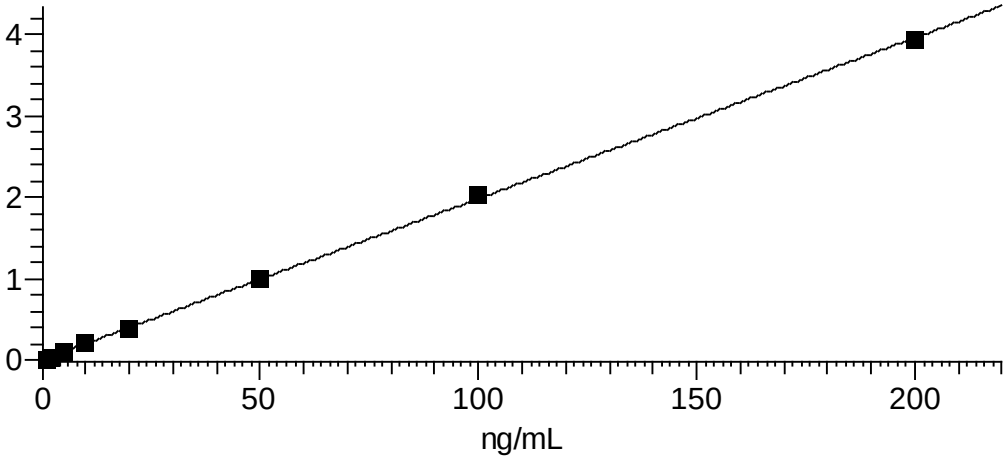
LOM

Y = -0.0394757+0.0372026*X R^2 = 0.9999 W: Equal



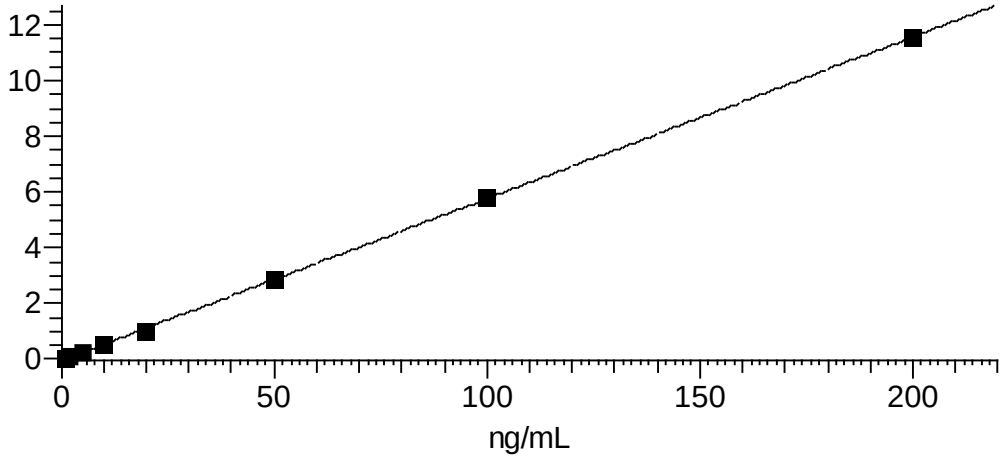
DAN

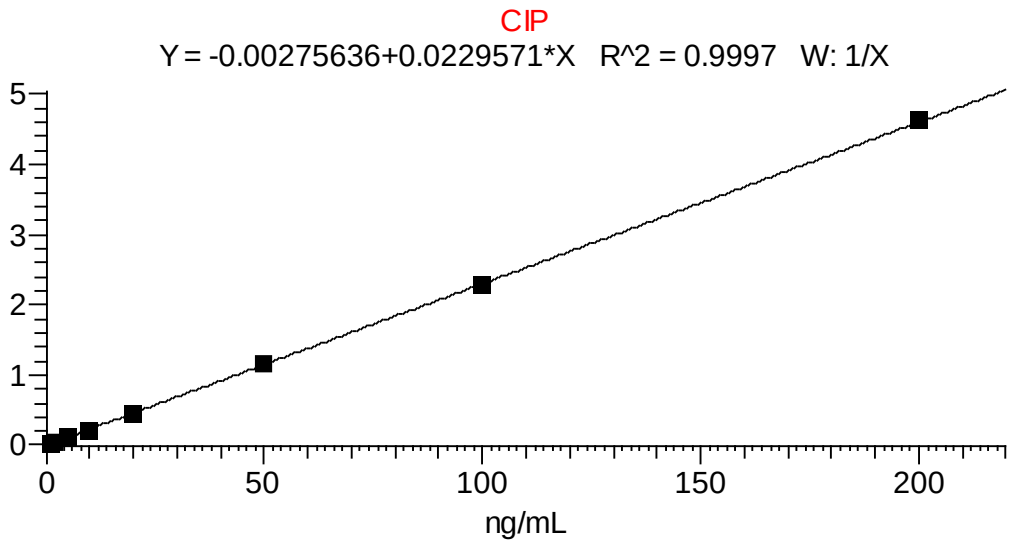
Y = 0.0139758+0.0196834*X R^2 = 0.9998 W: Equal



FLE

Y = -0.0515344+0.058028*X R^2 = 0.9998 W: Equal





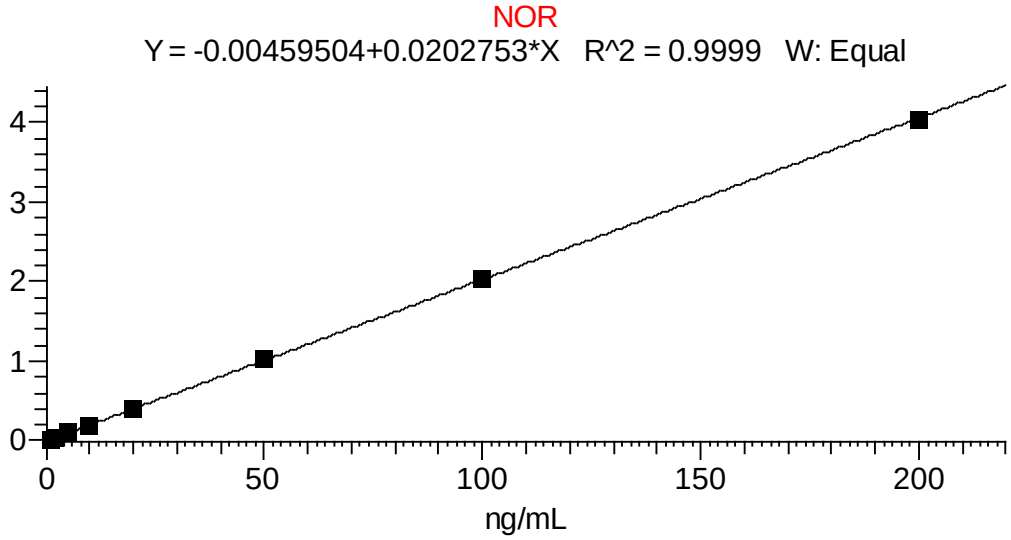


图 6　17 种喹诺酮类抗生素的标准曲线图

四、验证实验结果分析

本标准由 6 家通过计量认证的检验实验室进行验证。分别为：农业部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）、农业部渔业产品质量监督检验测试中心(南京)、山东省水产品质量检验中心、青岛市渔业环境监测和水产品质量检测中心、宁波市渔业环境与产品质量检验监测中心、连云港市水产品质量检测中心。附验证报告。验证结果表明：本方法对空白海水完成标准验证，17 种喹诺酮类抗生素在添加 10 ng/mL-200 ng/mL 的浓度水平时，回收率在 70%~130%之间，相对标准偏差小于 15%。当 17 种喹诺酮类抗生素的添加量均为 20.0 ng/L 时，信噪比均大于 10，该方法的定量限为 20.0 ng/L。所测指标均符合标准规定要

求，适用于海水中喹诺酮类抗生素残留量的测定。

结果表明方法定量限、回收率在标准规定的技术范围内，精密度、准确度、灵敏度符合制定残留分析标准的技术要求。

五、国内外标准及法律情况

目前国内尚未建立有关标准。

六、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

目前针对我国海洋污染状况的评估并没有统一的规范要求，本标准制定后将为我国海洋环境中喹诺酮类抗生素的检测提供准确的、统一的测定方法，有助于海水中喹诺酮类抗生素污染现状的调查和监督管理，为我国海洋环境保护和监管事业提供了有力的技术支持。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧。

八、标准作为强制性标准与推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施

标准发布后，建议政府有关部门及时进行标准宣传贯彻和标准培训，并开展海洋环境中喹诺酮类抗生素的残留调查，弄清目前我国海洋环境中喹诺酮类抗生素的污染现状，为后续的控制策略以及消除提供科学的依据。

十、废止或替代现行有关标准文件的建议

无

十一、其它需要说明的事项

无。

十二、参考文献

[1] 王丹，隋倩，赵文涛，等. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J]. 科学通报 (中文版), 2014, 59(9): 743-751

[2] 杨守国，李兆新，王清印，等. 高效液相色谱法检测海水养殖环境中喹诺酮类药物残留[J]. 2010.

[3] 顾海东，尹燕敏，秦宏兵. 超高效液相色谱三重四级杆质谱联用法测定水中喹诺酮类抗生素. 环境监测管理与技术, 2013, 25(3):34-37

[4] 周启星，罗义，王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染. 生态毒理学报, 2007, 2(03):243-251]

[5] 王金秋，马建民，夏曦,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定猪肌肉中 13 种喹诺酮药物残留. 质谱学报, 2014, 35(2):185-192

[6] 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. 环境化学，2010, 29(05):948-953

[7] Revertés S, Borrull F, Pocurull E, et al. Determination of antibiotic compounds in water by solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography–(electrospray) mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2003, 1010(2): 225-232.

[8] 尹燕敏，沈颖青，朱月芳，等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水和沉积物中磺胺类，喹诺酮类和氯霉素类抗生素残留. 分析科学学报, 2015, 2: 016.

[9] 那广水，顾佳，葛林科，et al. Detection of 36 antibiotics in coastal waters using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Oceanology & Limnology, 2011, 29(5):1093-1102.

[10] 张瑞杰，张干，郑芊,等. 喹诺酮类抗生素在莱州湾及主要入海河流中的含量和分布特征. 海洋环境科学, 2012, 01 期(01).

[11] 杜鹃，赵洪霞，陈景文. 固相萃取-高效液相色谱- 串联质谱法同时测定养殖海水中 23 种抗生素.色谱, 2015, 348: 353.

[12] 张俊;罗阳等;水体中磺胺，四环素，喹诺酮类抗生素检测方法. 中国环境监测，2013, 29(4): 111-115.

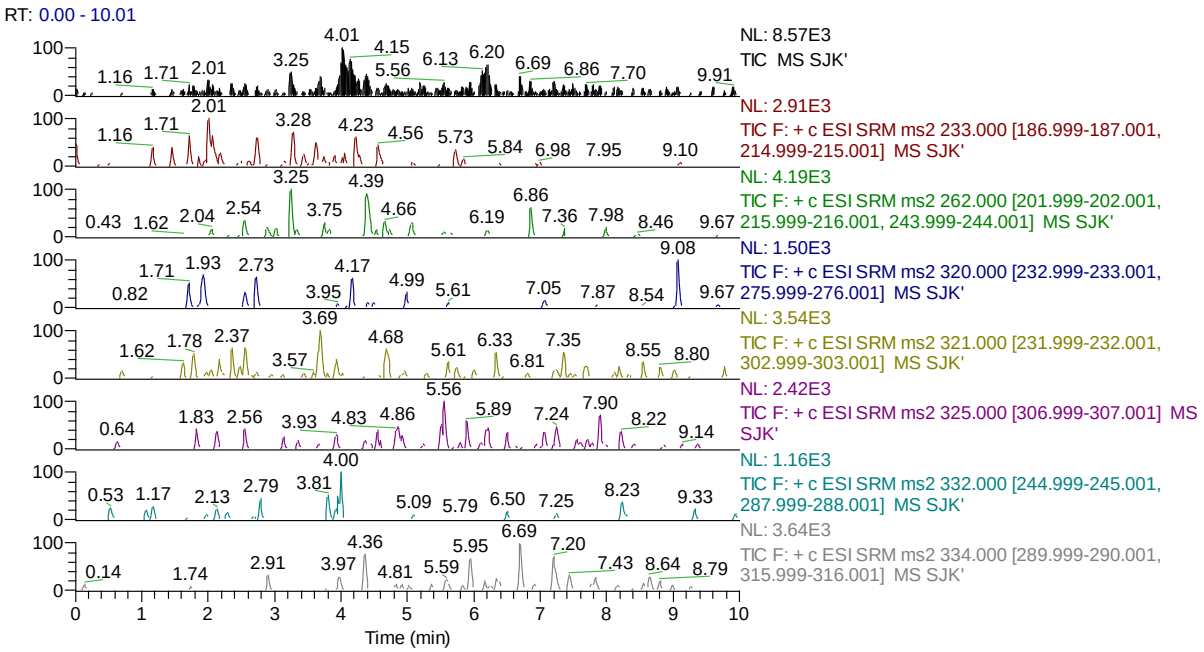
[13] 尹燕敏，沈颖青，朱月芳，等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水和沉积物中磺胺

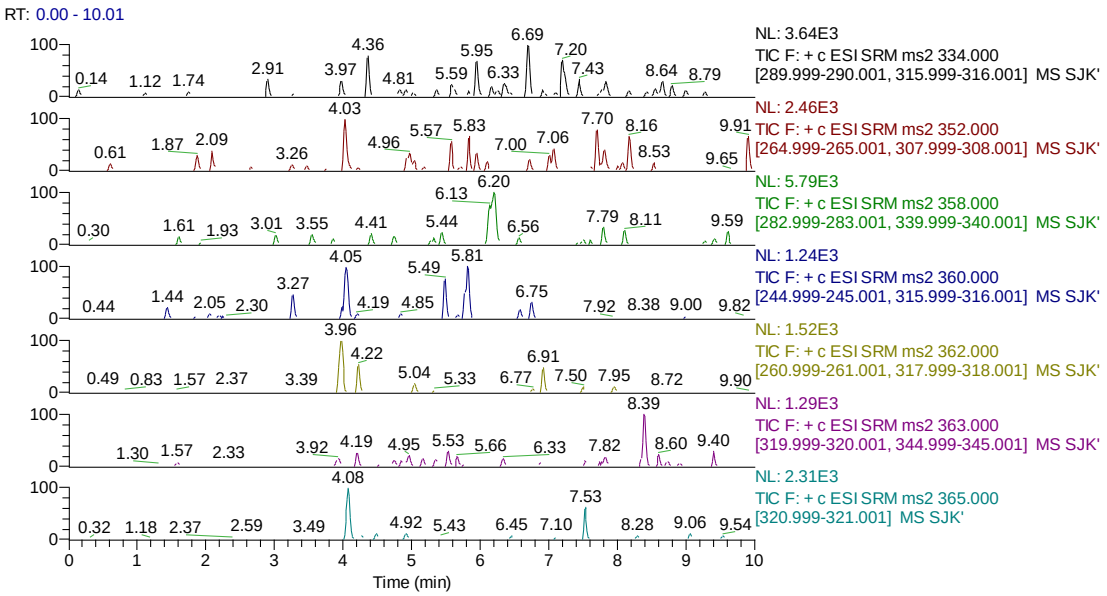
类，喹诺酮类和氯霉素类抗生素残留．分析科学学报, 2015, 2: 016.

[14] Revert é S, Borrull F, Pocurull E, et al. Determination of antibiotic compounds in water by solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography–(electrospray) mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2003, 1010(2): 225-232.

[15] 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．色谱, 2009, 27(1).

附录
（资料性附图）
色谱图





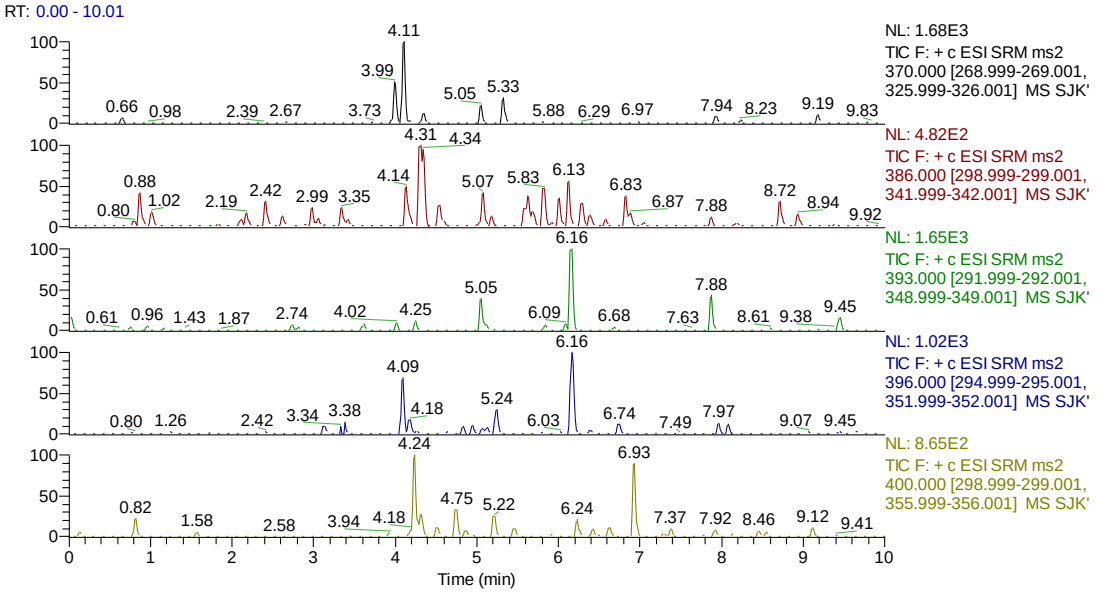
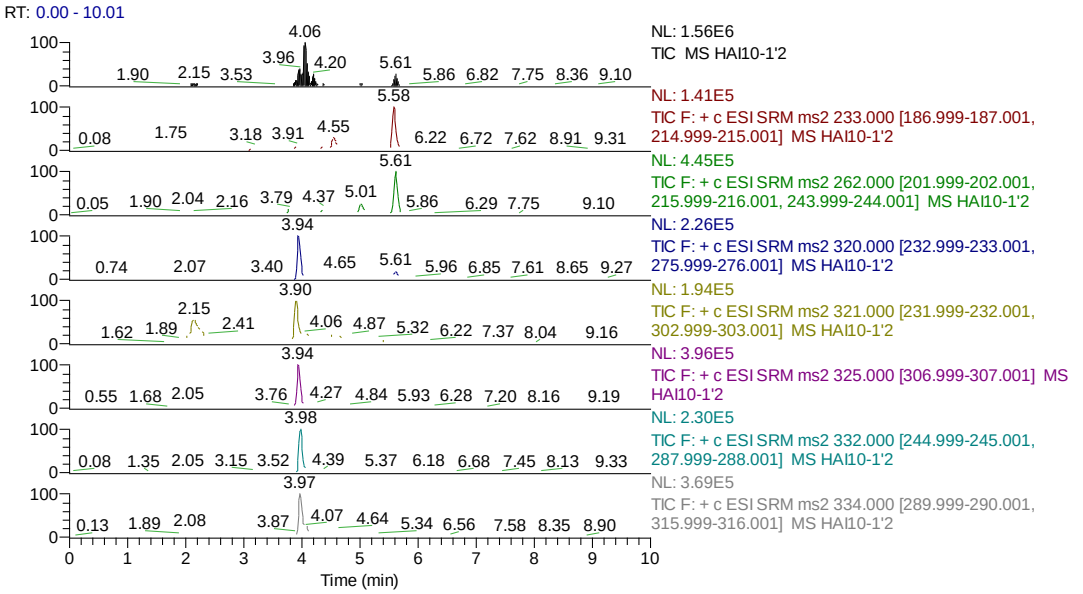
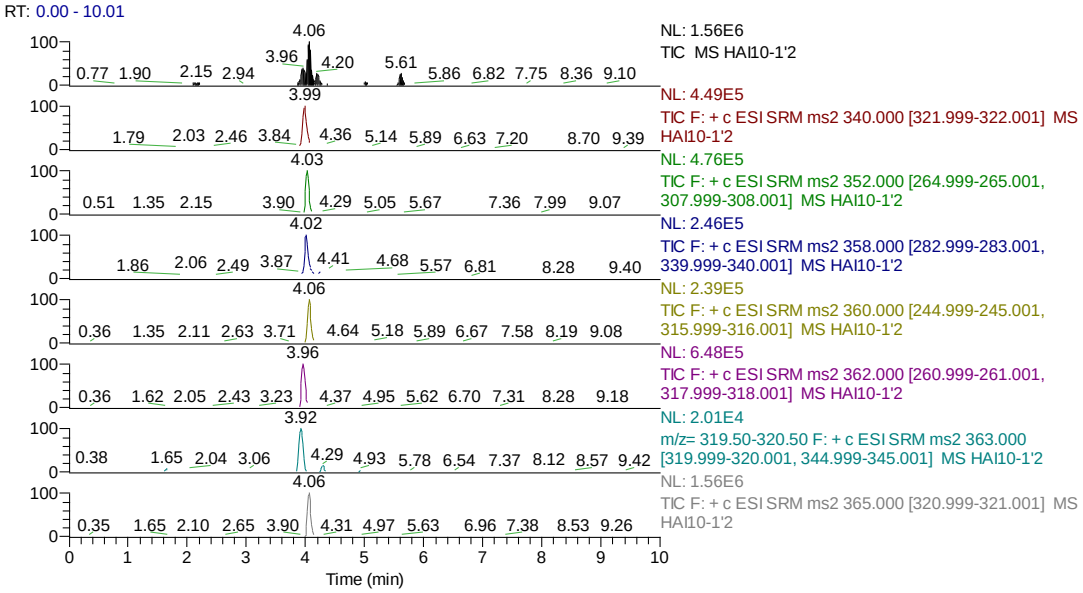


图 7　空白海水样品的选择离子流图


RT: 0.00 - 10.01
NL: 1.56E6
TIC MS HAI10-1'2
NL: 1.41E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 233.000 [186.999-187.001, 214.999-215.001] MS HAI10-1'2
NL: 4.45E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 262.000 [201.999-202.001, 215.999-216.001, 243.999-244.001] MS HAI10-1'2
NL: 2.26E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 320.000 [232.999-233.001, 275.999-276.001] MS HAI10-1'2
NL: 1.94E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 321.000 [231.999-232.001, 302.999-303.001] MS HAI10-1'2
NL: 3.96E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 325.000 [306.999-307.001] MS HAI10-1'2
NL: 2.30E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 332.000 [244.999-245.001, 287.999-288.001] MS HAI10-1'2
NL: 3.69E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 334.000 [289.999-290.001, 315.999-316.001] MS HAI10-1'2
Time (min)


RT: 0.00 - 10.01
NL: 1.56E6
TIC MS HAI10-1'2
NL: 4.49E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 340.000 [321.999-322.001] MS HAI10-1'2
NL: 4.76E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 352.000 [264.999-265.001, 307.999-308.001] MS HAI10-1'2
NL: 2.46E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 358.000 [282.999-283.001, 339.999-340.001] MS HAI10-1'2
NL: 2.39E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 360.000 [244.999-245.001, 315.999-316.001] MS HAI10-1'2
NL: 6.48E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 362.000 [260.999-261.001, 317.999-318.001] MS HAI10-1'2
NL: 2.01E4
m/z= 319.50-320.50 F: + c ESI SRM ms2 363.000 [319.999-320.001, 344.999-345.001] MS HAI10-1'2
NL: 1.56E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 365.000 [320.999-321.001] MS HAI10-1'2
Time (min)

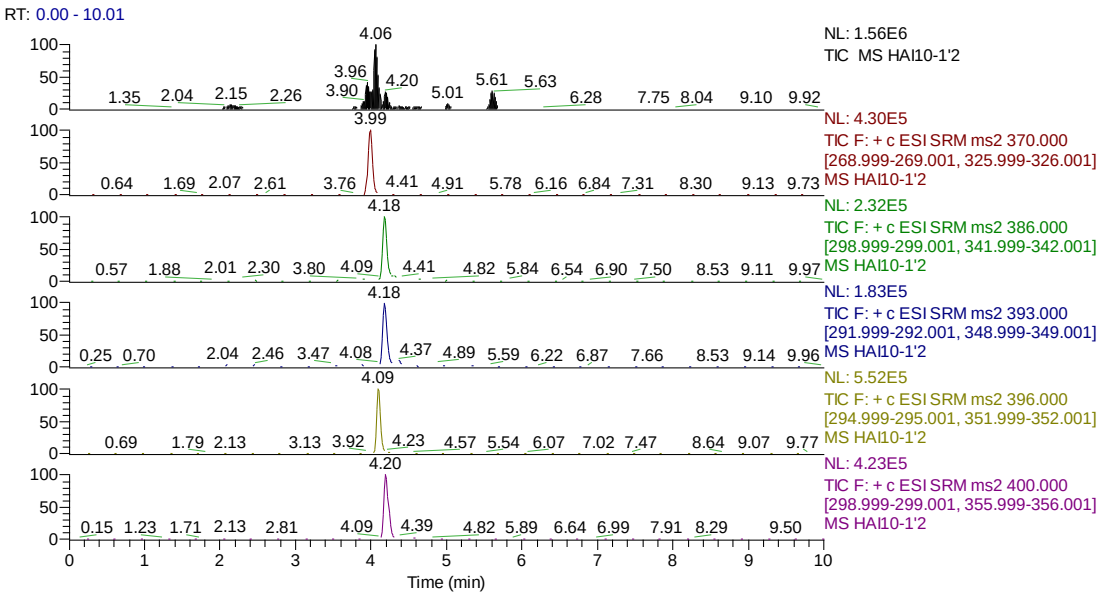
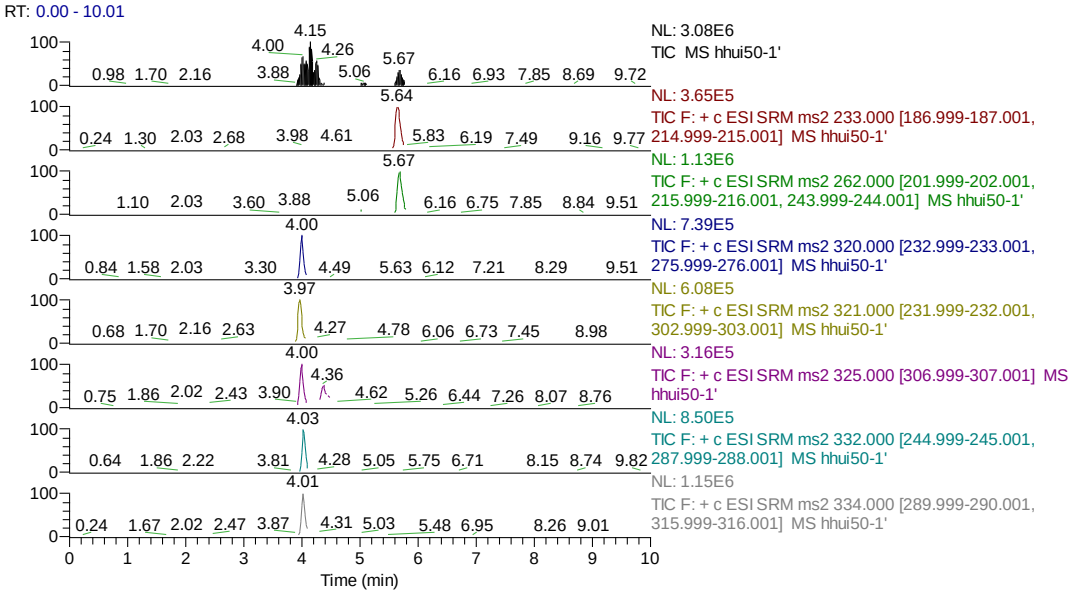


图 8　空白海水样品添加喹诺酮类抗生素（20ng/L）的选择离子流图



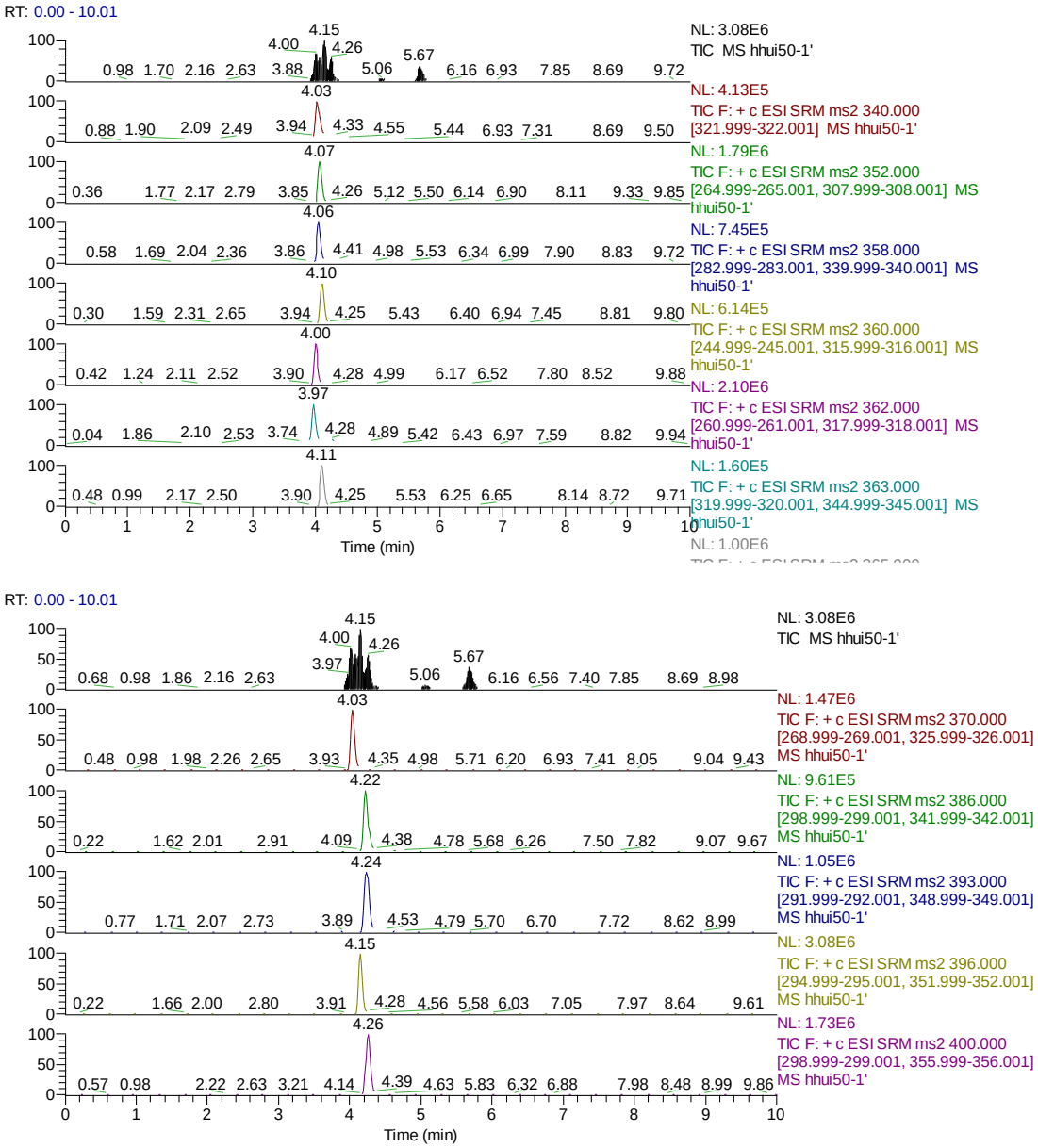
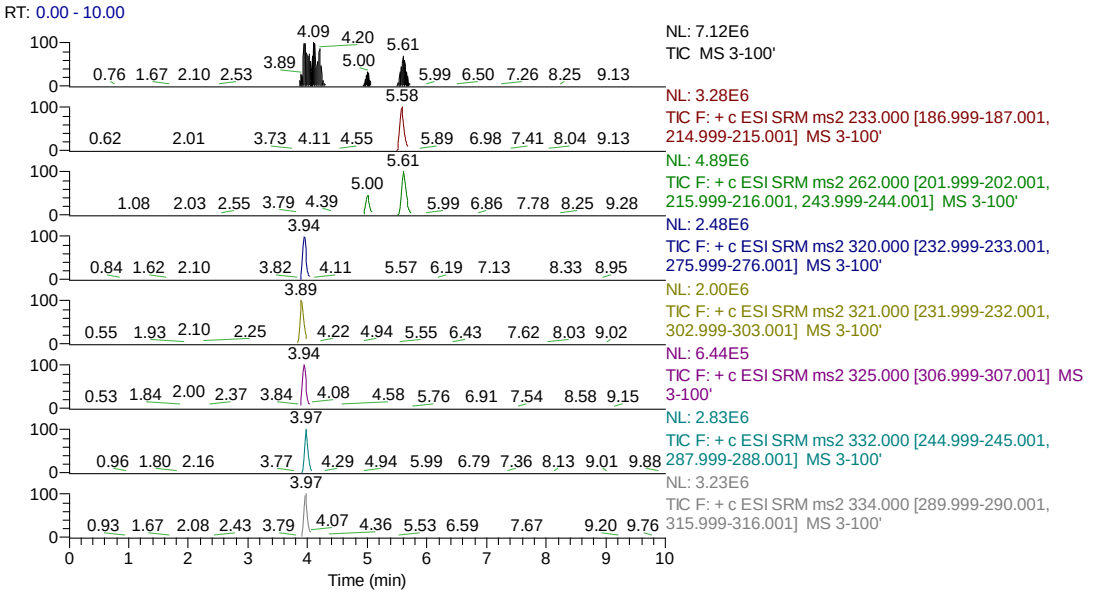
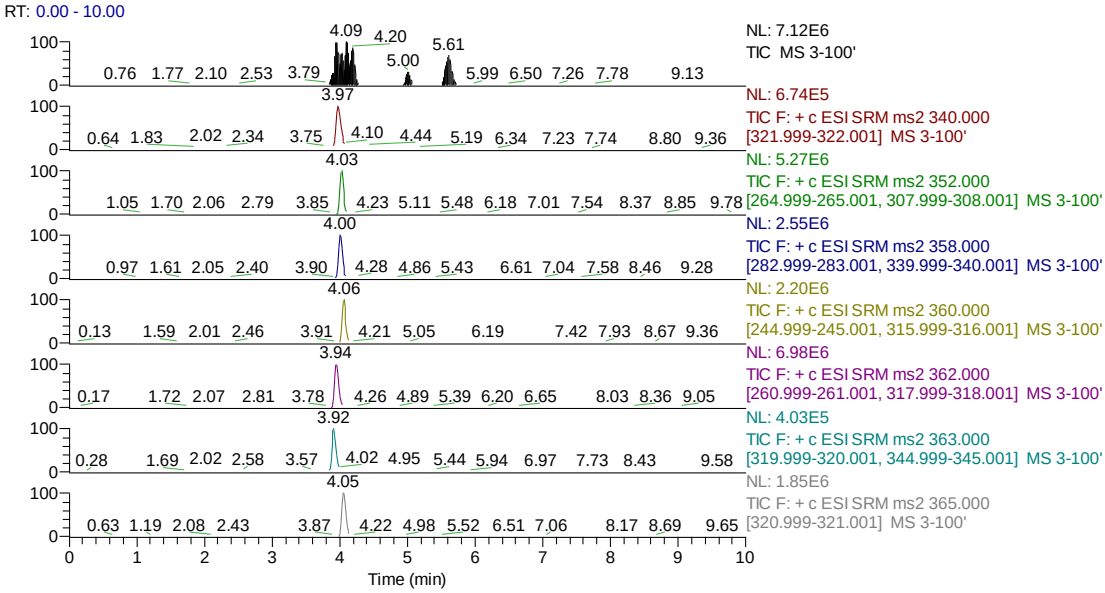


图 9　空白海水样品添加喹诺酮类抗生素（100ng/L）的选择离子流图


RT: 0.00 - 10.00
NL: 7.12E6
TIC MS 3-100'
NL: 3.28E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 233.000 [186.999-187.001, 214.999-215.001] MS 3-100'
NL: 4.89E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 262.000 [201.999-202.001, 215.999-216.001, 243.999-244.001] MS 3-100'
NL: 2.48E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 320.000 [232.999-233.001, 275.999-276.001] MS 3-100'
NL: 2.00E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 321.000 [231.999-232.001, 302.999-303.001] MS 3-100'
NL: 6.44E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 325.000 [306.999-307.001] MS 3-100'
NL: 2.83E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 332.000 [244.999-245.001, 287.999-288.001] MS 3-100'
NL: 3.23E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 334.000 [289.999-290.001, 315.999-316.001] MS 3-100'
Time (min)


RT: 0.00 - 10.00
NL: 7.12E6
TIC MS 3-100'
NL: 6.74E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 340.000 [321.999-322.001] MS 3-100'
NL: 5.27E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 352.000 [264.999-265.001, 307.999-308.001] MS 3-100'
NL: 2.55E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 358.000 [282.999-283.001, 339.999-340.001] MS 3-100'
NL: 2.20E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 360.000 [244.999-245.001, 315.999-316.001] MS 3-100'
NL: 6.98E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 362.000 [260.999-261.001, 317.999-318.001] MS 3-100'
NL: 4.03E5
TIC F: + c ESI SRM ms2 363.000 [319.999-320.001, 344.999-345.001] MS 3-100'
NL: 1.85E6
TIC F: + c ESI SRM ms2 365.000 [320.999-321.001] MS 3-100'
Time (min)

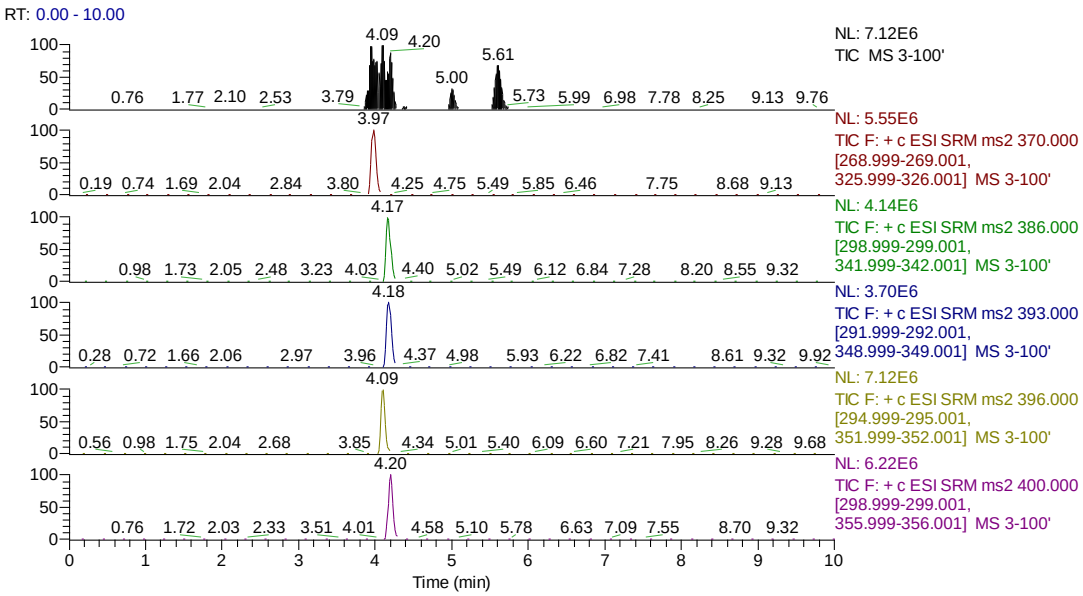


图 10　空白海水样品添加喹诺酮类抗生素（200ng/L）的选择离子流图