

海洋环境中氟喹诺酮类抗生素(FQs)分析的样品前处理与检测技术

温丽联^{1,3}, 宋金明^{1,2,3,4}, 李学刚^{1,2,3,4}, 马骏^{1,4}, 戴佳佳^{1,4}, 袁华茂^{1,2,3,4},
段丽琴^{1,2,3,4}, 王启栋^{1,4}

(1. 中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 氟喹诺酮类(FQs)药物是一种广泛使用的人工合成类抗生素, 存在于水体、沉积物等各种环境介质中, 并在水生生物体内得到富集, 对人类健康和全球生态系统的可持续发展有重要的影响。环境中 FQs 残留的分析检测是了解其环境生物地球化学行为和潜在生态环境风险的基础, 本文系统总结了近几年海洋水体、沉积物和生物体样品中 FQs 的残留特征、样品前处理与检测技术, 在此基础上, 前瞻分析了海洋环境中 FQs 残留分析检测技术的发展趋势。分析表明, FQs 的分离富集和测定必须充分考虑 FQs 的物理化学性质和样品成分的复杂性。海水样品准备应注意过滤膜的选择和 pH 的调节; 沉积物和生物体的样品准备应考虑水分、萃取溶剂、基质效应和 pH 的影响, 并使用超声萃取。固相萃取、QuEChERS 萃取、磁性固相萃取是分离富集 FQs 较常用的方法, 吸附剂、淋洗溶液和洗脱溶液的选择和优化是提高样品回收率的关键。FQs 的检测大多通过液质联用或液相色谱结合荧光检测器进行, 其中色谱柱的选择、离子对试剂的添加和进样 pH 值的调整都是优化的关键因素。研究指出海洋领域 FQs 在线自动 SPE 技术的开发以及新型萃取吸附剂的研制应在未来研究中被重点关注。

关键词: 氟喹诺酮类抗生素(FQs); 样品前处理; 分离富集; 海洋环境

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2023)9-0103-16

DOI: 10.11759/hyxx20230208001

氟喹诺酮类(fluoroquinolones, FQs)药物是一类人工合成的广谱抗生素, 具有抗菌谱广、组织扩散性好、半衰期长和毒性低等特点, 是全球使用量第三大的抗生素^[1]。FQs 在人和动物体内只部分发生代谢反应, 大部分以原药的形式排入环境中。由于高吸附性和难降解性, FQs 成为“伪持久性”药物, 广泛存在于水体和沉积物等环境介质中, 并在水生生物体内不断富集, 逐渐成为一类新型污染物, 对人类健康和生态环境产生了深远的影响^[2]。因此, 掌握 FQs 在海洋水体、沉积物和生物体中的含量水平不仅是认识其在环境中生物地球化学行为的基础, 也是评价其潜在环境风险的重要前提。

FQs 在环境介质中含量较低, 且海水、沉积物和水生生物体的样品本身成分复杂, 需要经过萃取和分离富集等复杂的样品前处理过程来消除基质干扰, 再通过分析检测仪器进行定性和定量测定。因此, 理想的样品前处理和分离检测方法应具备选

择性好、操作简单、灵敏度高、回收率高和基质效应低等特点。

目前, 与人类生活更为密切的食品领域中 FQs 的残留问题备受关注, 许多研究都报道了该领域 FQs 的样品前处理和分离检测方法, 如 Zhang 等^[3]总结了食品中喹诺酮类药物的分析测定方法, Khatibi 等^[4]将固相萃取结合高效液相色谱-质谱法用于食品中 FQs 等抗生素残留的检测, Zhang 等^[5]总结了 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and

收稿日期: 2023-02-08; 修回时间: 2023-03-18

基金项目: 中国科学院 A 类先导专项项目(XDA23050501); 中国科学院特别研究助理支持项目

[Foundation: the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No. XDA23050501; Special Research Assistant Support Program of the Chinese Academy of Sciences]

作者简介: 温丽联(1994—), 女, 江西赣州人, 博士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学过程, E-mail: wenlilian@qdio.ac.cn; 宋金明(1964—), 通信作者, 河北衡水人, 研究员, 主要研究方向为海洋生物地球化学过程, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

safe)在食品抗生素残留检测中的发展和应用,李倩等^[6]则归纳了动物性食品中喹诺酮类药物残留检测方法。然而,目前尚缺乏海洋水体、沉积物和水生生物体等环境中 FQs 的样品前处理与分离检测方法的系统总结。

本研究归纳总结了海洋水体、沉积物和水生生物体等环境中 FQs 的样品前处理和分析检测技术的研究进展,归纳了 FQs 的理化性质及其在海洋环境中的污染特征,探讨了不同环境中 FQs 的萃取、分离富集流程、关键环节和优化条件,比较分析了固相萃取(solid phase extraction, SPE)技术、QuEChERS 萃取技术、磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)技术等净化和浓缩技术的原理和适用范围,总结了高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)和超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UHPLC)结合质谱(mass spectrometry, MS)或荧光检测器(fluorescence detection, FLD)等分析检测技术的原理和优化条件。最后,研究展望了 FQs 样品前处理和检测技术的发展趋势。

1 FQs 的理化性质及在海洋环境中的污染特征

1.1 FQs 的理化性质

FQs 是一类以 1, 4-二氢-4-氧吡啶-3-羧酸为基本结构的广谱性人工合成抗生素,由于其广谱抗菌活

性、低毒性、高组织扩散性而广泛应用于人类和动物医学中,已成为世界第三大类抗生素^[7-8]。FQs 是极性化合物,易溶于稀酸溶液、碱溶液、极性强的有机溶剂等,不溶于弱极性和非极性溶剂。FQs 的结构中有一个羧基、一个氟原子和一个哌嗪基或哌嗪衍生物基团,是既含有酸性基团又含有碱性基团的双质子分子,可以以阳离子、两性离子、中性离子和阴离子的形式存在于环境中^[9],同时强配位体羧基和氟原子易与羟基反应,这增强了它们的水溶性,使它们具有与多种阳离子(例如镁、钙、铝、铁和锌)形成稳定配合物的强大能力^[9]。

由于不同的 FQs 具有不同的解离常数(K_a , $pK_a = -\lg K_a$)(表 1),因此,根据酸碱性质可将 FQs 分为两类:酸性喹诺酮类(pK_a 6.0~6.9)和带哌嗪基杂环的喹诺酮类(pK_{a1} 5.5~6.3, pK_{a2} 7.6~8.5)^[10],绝大多数 FQs 具有 2 个 pK_a 值。FQs 在不同 pH 条件下以不同的形式存在:当 $pH < pK_{a1}$ 时, FQs 主要以阳离子形态为主,并存在少量两性离子形态;当 $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ 时,溶液中存在 3 种离子形态的 FQs,以两性离子形态为主,并且随着 pH 不断增大,阳离子形态不断减少,阴离子形态逐渐增多;当 $pH > pK_{a2}$ 时, FQs 主要以阴离子形态存在,并存在少量两性离子^[11]。研究表明,在 FQs 的分析检测过程中, FQs 的质子化形态对它们保留在固相萃取小柱上至关重要。因此,为了将 FQs 转化为阳离子形式,一般将样品 pH 调整在 2.5~4 范围内,最常见的是将 pH 调至 3^[10]。

表 1 常见 FQs 的理化性质及质谱参数

Tab. 1 Physicochemical properties and mass spectrometry parameters of several fluoroquinolones

名称	缩写	分子式	CAS	pK_a	水溶性/(mg/L)	ESI	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)
环丙沙星 Ciprofloxacin	CIP	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	85721-33-1	3.1, 6.14	30 000.0(20 °C)	+	332	288/245
恩诺沙星 Enrofloxacin	ENR	$C_{19}H_{22}FN_3O_3$	91306-60-6	3.86, 6.16	612.0	+	360	316/245
诺氟沙星 Norfloxacin	NOR	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$	70458-96-7	3.11, 6.10	280.0(25 °C)	+	320	276/233
氧氟沙星 Ofloxacin	OFL	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	98105-99-8	5.97, 8.28	10 800.0(25 °C)	+	362	342/299
洛美沙星 Lomefloxacin	LOM	$C_{17}H_{19}F_2N_3O_3$	98079-51-7	5.00, 5.87	27 200.0	+	352	308/265
双氟沙星 Difloxacin	DIF	$C_{21}H_{19}F_2N_3O_3$	98106-17-3	5.66, 8.59	—	+	400	356/299
依诺沙星 Enoxacin	ENO	$C_{15}H_{17}FN_4O_3$	74011-58-8	5.50, 8.59	3.4	+	321	275/232

续表

名称	缩写	分子式	CAS	pKa	水溶性/(mg/L)	ESI	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)
氟甲喹 Flumequine	FLU	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃	428835-25-6	6.50	2 186.0(25 °C)	+	262	244/202
培氟沙星 Pefloxacin	PEF	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	70458-92-3	5.66, 6.47	11.4(25 °C)	+	334	316/290
沙拉沙星 Sarafloxacin	SAR	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃	98105-99-8	5.60, 8.20	14.4(25 °C)	+	386	342/299
萘啶酸 Nalidixic Acid	NDA	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃	389-08-2	6.01, 8.60	100.0(23 °C)	+	233	215
达氟沙星 Danofloxacin	DAN	C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₃	112398-08-0	6.07, 8.56	—	+	358	340
司帕沙星 Sparfloxacin	SPA	C ₁₉ H ₂₂ F ₂ N ₄ O ₃	110871-86-8	5.75, 8.79	几乎不溶	+	393	349

注: ESI 是电喷雾离子源; —表示没有数据; CAS 是物质唯一的数字识别号码; m/z 是质子数/电荷数的比值

1.2 FQs 在海洋环境中的污染特征

海洋环境是废水和河流排放物产生的陆源抗生素残留的重要“汇”,大量抗生素残留物通过河流输入、大气沉降、废水排放等方式被运输到沿海地区。由于河流运输中稀释、沉积、降解和海水稀释的影响,与废水和河流表层水相比,海洋环境中的 FQs 浓度相对较低,总体浓度低于 1 μg/L,除了恩诺沙星(ENR)在我国黄海灵山湾海水和渤海大连沿海沉积物中的浓度分别高达 6 880 ng/L^[12]和 2 364.8 ng/g^[13](表 2)。环丙沙星(CIP)、ENR、诺氟沙星(NOR)和氧氟沙星(OFL)是海洋环境中最常见的 FQs 类污染物,总体浓度和检出频率远高于其他 FQs 类抗生素(表 2)。其中,

CIP 和 NOR 分别在南海珠江口海水和沉积物中检出最高浓度,分别为 365 ng/L 和 444 ng/g^[14]; ENR 在黄海灵山湾海水中检出最高浓度,为 6 880 ng/L^[12]; OFL 在南黄海近岸海水中检出最高浓度,为 497.6 ng/L^[15]。在我国近海海域中,南海珠江口海水和沉积物中 FQs 的浓度较其他海域高,黄海海水和沉积物中 FQs 浓度大于东海海域;渤海近海的水生生物体中 FQs 浓度较高,最高浓度达到 370 ng/g^[16],主要是因为取样于高排放的海水养殖区。总体而言,海洋环境中 FQs 的浓度数据较少且浓度总体较低(表 2),可能由于 FQs 在环境中发生了光解、水解或生物降解等环境生物地球化学行为,这有待未来进一步的调查研究。

表 2 海洋环境中 FQs 的含量(水环境中单位 ng/L, 沉积物与生物体中单位 ng/g)

Tab. 2 Content of fluoroquinolones in the marine environment (ng/L in water, ng/g in sediments and organisms)

样品类型	采样地点	采样时间	ENR	OFL	NOR	CIP	ENO	FLU	参考文献
水环境	南黄海近岸	2015 年 8 月 (n=30)	ND~121.2 (7.2)	ND~497.6 (25.4)	ND~21.1 (0.7)		ND~100.2 (3.3)		[15]
	南海珠江口	2016 年 7 月 (n=6)		0.8~195.0 (38.7)	32.8~381.0 (125.0)	24.6~365.0 (103.0)		ND~463.0 (23.3)	[14]
	渤海湾	2016 年 8 月 (n=11)		4.3~15.3 (5.7)					[17]
	东海沿海	2018 年 4 月 (n=13)	ND~17.7	ND~50.8	ND~32.2	0.4~27.3	ND~1.6	0.1~28.0	[18]
	南海海陵湾	2013 年 9 月 (n=39)	ND~56.7 (2.0)	ND~13.7 (0.8)	ND~5.0 (0.3)	ND~187.0 (5.3)			[19]
	南海北部湾	2018 年 11 月 (n=3)	2.7~6.6 (2.8)	4.8~5.0 (4.9)	5.5~13.8 (5.7)				[20]

续表

样品类型	采样地点	采样时间	ENR	OFL	NOR	CIP	ENO	FLU	参考文献
水环境	台州湾 近岸	2017年6月 (n=17)		ND~19.9 (1.7)	ND~42.9 (4.2)	ND~112.0 (0.9)			[21]
	南海 北部湾	2015年10月 (n=17)	ND~2.3 (1.3)	ND~1.9 (0.8)	4.3~97.3 (35.7)	5.4~182.0 (36.9)	0.8~59.3 (16.9)		[22]
	黄海 灵山湾		ND~6 880.0 (848.9)	ND~35.6 (30)	ND~135.3 (88.3)	ND~79.0 (47.9)			[12]
	西班牙加的 斯湾沿海	2015年6月 (n=10)	ND~122.0	ND~34.4	ND~207.5	ND~211.7		ND~3.6	[23]
	韩国 南部沿海	2012年6月 (n=42)	ND~12.4 (6.9)	ND~0.5 (0.4)		ND~1.3 (0.9)			[24]
沉积物	渤海湾	2016年8月 (n=11)	0.7~36.6 (7.1)	ND~26.0 (3.0)				1~15.8 (3.7)	[17]
	东海 沿海	2018年4月 (n=30)	ND~8.1	ND~5.4	ND~4.6	ND~8.5			[18]
	南海 海陵湾	2013年9月 (n=24)	ND~2.7 (0.7)	ND~19.4 (1.0)	ND~22.2 (1.1)	ND~4.2 (0.2)			[19]
	南海 珠江口	2016年7月 (n=6)		ND~157.0 (4.82)	3.38~444.0 (91.6)	0.1~104.0 (28.4)		ND~97.5 (21.5)	[14]
	南海 北部湾	2018年11月 (n=3)	0.9~1.4 (1.1)	2.7~2.8 (2.7)	3.0~7.6 (6.6)	1.1~1.6 (1.4)			[13]
	渤海 大连沿海	2015年6月 (n=21)	7.8~2 364.8 (139.0)	ND~47.6 (26.9)	ND~15.8 (11.6)	ND~6.9 (6.2)			[13]
生物体	南海 北部湾	2018年11月 (n=28)	ND~0.5 (0.2)	ND~26.0 (3.0)	0~1.0 (0.3)			1.0~15.8 (3.7)	[20]
	渤海 近海	2009年8月 (n=11)	0~147.0 (5.4)	0~242.0 (14.7)	0.0~370.0 (18.8)	0.0~208.0 (14.54)		0.0~141.0 (5.7)	[16]

注: ENR 恩诺沙星; OFL 氧氟沙星; NOR 诺氟沙星; CIP 环丙沙星; ENO 依诺沙星; FLU 氟甲唑; FQs 含量括号的数值为平均浓度; ND 未检出

虽然 FQs 在海洋中的浓度不能引起生物的急性毒性和死亡, 但会导致慢性毒性, 引起一系列的生态环境效应。例如, 影响浮游生物的繁殖、发育和生长, 导致微生物群落结构和功能的改变, 产生抗性基因导致细菌耐药性。FQs 也会干扰物质的生物地球化学循环^[25], 包括氮循环、碳循环、硫循环等。物质生物地球化学循环的变化又会进一步引起海洋生态环境的破坏, 从而影响海洋生物的生存。因此, 总结 FQs 的前处理和分析检测方法对密切关注其在海洋环境中的残留具有重要意义。

2 样品前处理

样品前处理是 FQs 分析的基础和关键, 主要包括萃取和分离富集等步骤(图 1), 其作用是将 FQs 从

各类环境中提取出来, 消除环境基质的干扰, 浓缩到一定的浓度供仪器检测。样品前处理过程对数据质量影响很大, 直接影响检测分析结果的准确性、精密度和可靠性^[26]。不同环境本身成分复杂且 FQs 残留量低, 如水体主要含有金属离子、腐殖质、酸、碱等, 沉积物主要含有腐殖质、矿物质和金属离子等, 水生生物体主要含有血液、维生素、脂肪和蛋白质等。样品前处理过程中应极力去除上述内源性化合物对色谱分离的干扰, 避免色谱柱的堵塞和劣化, 从而最大程度保障了检测数据的可靠性^[27]。

2.1 样品准备

2.1.1 海水样品

海水样品的准备包括过滤、加入内标和乙二胺

四乙酸二钠盐(Na_2EDTA)、调节 pH 等过程, 最后保存在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱以待检测(图 1)。过滤是海水样品准备的重要环节, 一般通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 亲水性混合纤维素酯膜、硝酸纤维素膜、玻璃纤维膜、尼龙过滤膜等去除水体中的悬浮颗粒物。生物量大的水域也可先

用 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的膜过滤去除水体中的浮游生物, 再用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的膜过滤去除水体中的悬浮颗粒物^[18]。研究表明混合纤维素酯和硝酸纤维素膜过滤后的水体中 FQs 损失较少($<3.5\%$), 而玻璃纤维膜和尼龙过滤膜会导致 FQs 的显著损失(表 3)。

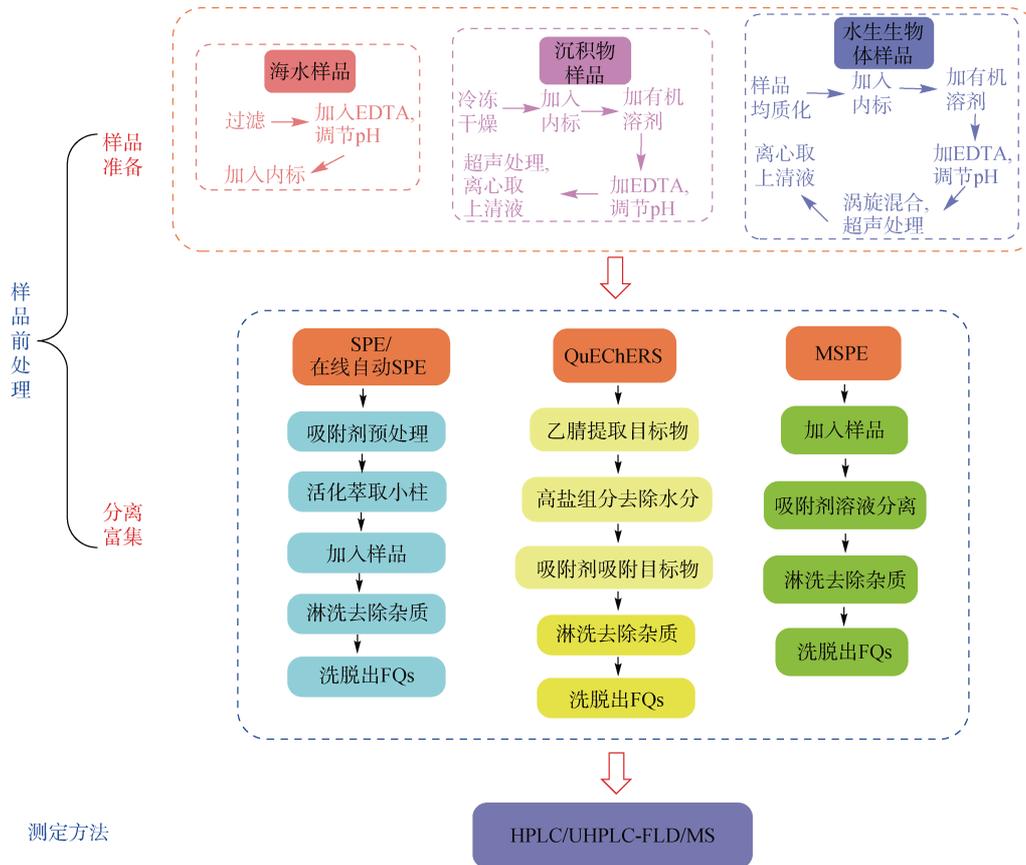


图 1 水环境样品中 FQs 样品前处理和检测的主要流程

Fig. 1 Process flow of fluoroquinolone sample preparation and detection in water environment samples

注: SPE 表示固相萃取; QuEChERS 表示快速、简单、便宜、有效、坚固、安全萃取; MSPE 表示磁性固相萃取; HPLC 表示高效液相色谱; UHPLC 表示超高效液相色谱; MS 表示质谱; FLD 表示荧光检测器

表 3 海洋水体中 FQs 的样品前处理和检测方法

Tab. 3 Sample preparation and detection methods of fluoroquinolones in seawater

目标物	地点	样品前处理		检测方法	回收率%	参考文献
		样品准备	分离富集			
CIP、ENR、NOR、OFL	辽东湾	过滤, 盐酸+ Na_2EDTA 调节 pH 至 3, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	73.5~108	[28]
CIP、ENR、NOR、OFL	东海沿岸	过滤, 硫酸+ Na_2EDTA 调节 pH 至 3, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	—	[29]
CIP、ENR、NOR、OFL、MOX	地中海	过滤, 盐酸+ Na_2EDTA 调节 pH 至 2.5, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, T3 色谱柱	70.4~123.1	[30]
LOM、ENR、OFL	渤海湾	过滤, 咖啡因+柠檬酸盐缓冲液调节 pH 至 3, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C8 色谱柱	89~101	[17]

续表

目标物	地点	样品前处理		检测方法	回收率%	参考文献
		样品准备	分离富集			
CIP、ENR、NOR、OFL	南黄海近岸	过滤, 硫酸+Na ₂ EDTA 调节 pH 至 3, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	72~90	[31]
CIP、ENR、NOR、OFL	中国沿海	过滤, 硫酸+Na ₂ EDTA 调节 pH 至 3, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	—	[32]
CIP、NOR、OFL	南海珠江口	过滤, 盐酸+Na ₂ EDTA 调节 pH 值至 3, 加入内标	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	HPLC-MS, C18 色谱柱	70~120	[14]

注: MOX 莫西沙星; LOM 洛美沙星; Na₂EDTA 乙二胺四乙酸钠; SPE 固相萃取; HLB 聚合物吸附剂; UHPLC 超高效液相色谱; HPLC 高效液相色谱; MS 质谱法; /表示无数据, 下同

调节 pH 是水体样品准备中的重要步骤。由于 FQs 的酸碱特性和取代基的性质差异, FQs 的析出和萃取过程中的吸附高度依赖 pH。在水溶液中, 含 7-哌嗪基的 FQs 是阳离子、阴离子或两性离子, 而其他 FQs 是中性或阴离子^[11]。对于大多数 FQs, 高回收率发生在 pH 值为 2.5~3, 如萨拉沙星(SAR)和双氟沙星(DIF)可在此 pH 区间内被吸附剂吸附。通过调节样品的 pH, 如 5.5 以下, 还可以降低 FQs 对金属离子的络合能力。大部分研究都通过添加盐酸、硫酸或者缓冲液的方式调节 pH, 而缓冲液主要是柠檬酸盐缓冲液或者 McIlvaine 缓冲液(柠檬酸盐-磷酸盐缓冲液), 这样可以极大地提高目标物回收率^[33]。在样品中加入 Na₂EDTA 是必须的, 它能很好地络合水体中的金属离子, 减少因 FQs 络合金属离子而影响萃取回收率和分析检测效果^[33-34]。

2.1.2 海洋沉积物样品

沉积物样品准备包括样品的冷冻干燥、加入内标、加入有机溶剂、涡旋混合、调节 pH、加入 Na₂EDTA、超声萃取萃取、离心获得上清液(图 1)等步骤, 重复萃取离心后的沉降物 3 次可提高待测物的回收率。对样品进行冷冻干燥的目的是去除样品中的水分, 以便只提取吸附在沉积物中而非间隙水中的目标物^[35], 因此样品中水分去除率越高越有利于目标物后续的分选富集和检测。超声萃取的原理是利用超声的空化作用、机械效应和热效应等, 释放、扩散和溶解基质内目标物, 从而提高回收率, 超声处理的时间一般为 15 min。研究表明, 超声萃取提取时间的长短(提取数分钟至数小时)对于样品回收率无显著影响。然而, 通过循环多次的连续有机溶剂萃取和超声萃取可获得更高的 FQs 回收率和更好的样品组成^[29](表 4)。

表 4 海洋沉积物中 FQs 的样品前处理和检测方法

Tab. 4 Sample preparation and detection methods of fluoroquinolones in marine sediments

目标物	地点	样品前处理		检测方法	回收率%	参考文献
		萃取/提取	分离富集			
CIP、ENR、NOR、OFL	南海北部湾	乙腈+柠檬酸缓冲液, 调节 pH 至 3, 超声萃取 15 min, 重复萃取 3 次	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	70~90	[22]
ENR、LOM、OFL	渤海湾	柠檬酸盐缓冲液+Na ₂ EDTA, 调节 pH 至 3, 超声萃取 15 min, 重复萃取 3 次	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C8 色谱柱	86~95	[17]
CIP、ENR、NOR、OFL	西班牙沿海	甲醇+McIlvaine 缓冲液调节 pH 至 3, MAE 萃取	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇、洗脱	UHPLC-FLD, C18 色谱柱	—	[36]
CIP、NOR、OFL、FLU	南海珠江口	乙腈+柠檬酸缓冲液, 调节 pH 至 4, 超声萃取 10 min	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	HPLC-MS, C18 色谱柱	70~120	[14]
CIP、ENR、NOR、OFL	东海沿岸	乙腈+柠檬酸缓冲液, 调节 pH 至 3, 超声萃取 15 min, 重复萃取 3 次	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	—	[29]

注: FLD 光谱分析法

由于 FQs 与沉积物之间的强烈相互作用使 FQs 难以萃取, 所以目标物的萃取过程一方面要考虑基质效应, 另一方面要考虑 FQs 的酸碱特性, 萃取有机溶剂的选择对减少目标物的损失也至关重要^[37]。研究表明, 样品稀释是克服腐殖质基质效应的有效方法, 在某些情况下, 稀释将最大限度减少基质的信号抑制作用, 增加 FQs 的信号强度以校正定量分析结果^[38]。样品与硅藻土间的混合, 能增强萃取有机溶剂向沉积物间隙的扩散, 有利于提高 FQs 的回收率^[39]。此外, 低 pH 值也有利于提高 FQs 的回收率。在酸性条件下, FQs 和沉积物中的阴离子位点都被质子化, 有利于两者间的静电排斥, 促进了 FQs 的析出; 而在中性条件下 FQs 的回收率并不理想(30%~50%), 这是由于两性离子形式的 FQs 水溶性较低^[40]。研究表明磷酸盐缓冲液和乙腈作为有机混合萃取溶剂, 在超声萃取下重复萃取 3 次, 可显著提高目标物回收率。此外, FQs 可与沉积物中的阳离子形成稳定络合物, 添加螯合剂 Na₂EDTA 可以显著提高萃取效果^[41]。

2.1.3 水生生物体样品

水生生物体样品的准备包括样品均质化、冷冻

干燥、加入内标、加入有机溶剂、调节 pH、加入 Na₂EDTA、混合涡旋、超声萃取、离心获得上清液等步骤(图 1), 加入有机溶剂重复萃取可提高 FQs 的回收率。分析检测水生生物体中的 FQs, 需要通过机械或物理方法破碎固体样品, 以便目标物从细胞结构中完全释放出来, 从而溶解到有机萃取溶剂中, 该过程可加入硅藻土提高待测物的提取率^[16], 也可通过超声辅助萃取技术^[42]、微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)技术进行处理^[43]和加速固相萃取(accelerated solid phase extraction, ASE)技术进行处理^[16]。Aufartová 等^[43]基于 MAE 和固相萃取技术(SPE), 结合超高效液相色谱, 测定了鱼类肌肉中的 5 种 FQs, 获得的回收率>93%。Montesdeoca-Esponda 等^[44]使用 MAE 技术, 结合液相色谱串联质谱法分析了沿海沉积物和污水污泥样品中的 FQs, 检测出沉积物中左氧氟沙星(LEV)、NOR、CIP 和 ENR 中的含量范围为 0.81~34.3 ng/g。在某些情况下, 破碎样品的过程一般配合磷酸盐缓冲溶液的使用, 其与乙腈、甲醇、甲酸、乙酸和草酸等有机溶剂结合使用也可提高提取率(表 5)。

表 5 水生生物体中 FQs 的样品前处理和检测方法

Tab. 5 Sample preparation and detection methods of fluoroquinolones in aquatic organisms

目标物	生物	样品前处理		检测方法	回收率%	参考文献
		萃取/提取	分离富集			
CIP、ENO、ENR、NOR、OFL	虾和蟹	甲醇+乙酸, 调节 pH 至 3, 超声处理 15 min, 重复提取 3 次	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, C18 色谱柱	70~93	[17]
CIP、DIF、ENR、LOM、NOR、OFL、SAR	双壳类	硅藻土混合, ASE 萃取	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	HPLC-MS, C18 色谱柱	—	[16]
CIP、DAN、DIF、ENR、MAR、SAR	鲈鱼和鲟鱼	磷酸二氢钠+甲酸乙腈溶液, 调节 pH 至 7	QuEChERS, 缓冲萃取试剂盒	UHPLC-MS, C18 色谱柱	72~108	[45]
CIP、DAN、ENO、ENR、LEV、LOM、NOR、OFL、PEF	金头鲷血浆	磷酸盐缓冲液, 调节 pH 至 7.4	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, 核壳颗粒	91~115	[46]
CIP、DAN、ENO、ENR、LEV、LOM、NOR、OFL、PEF	金头鲷肌肉	乙腈+乙酸, 调节 pH 至 7.4	SPE, HLB 萃取柱, 甲醇洗脱	UHPLC-MS, 核壳颗粒	83~96	[46]

注: DIF 双氟沙星; DAN 达诺沙星; MAR 马波沙星; LEV 左氧沙星; PEF 培氟沙星; SAR 萨拉沙星

生物体样品成分复杂, 主要含有蛋白质、脂类和糖类, 这些成分将显著影响 FQs 的回收效率, 导致目标物信号的变化, 从而影响定量结果的准确性^[47]。为了有效减少生物体样品的基质效应, 萃取有机溶剂的选择至关重要^[48]。生物体样品中的 FQs 在乙腈中有较强的溶解能力, 且在酸性条件具有较高的回收率,

因此, 生物体样品中常用的萃取溶剂一般为可以沉淀蛋白质的乙腈与酸的混合溶液, 如甲酸-乙腈溶液、乙酸-乙腈溶液、磷酸盐-乙腈溶液等^[49]。研究表明, 乙腈溶液的浓度是影响鱼类 FQs 提取的重要因素, 使用 50%、60%、75%、90%和 100%乙腈溶液分别提取鱼肉样品中的 FQs, 发现 90%乙腈溶液效果最

佳, FQs 的回收率>80%; 100%乙腈溶液效果较差, 这是因为在纯有机溶剂中, 蛋白质的二级结构基本保持完整, 氢键无法被破坏, 目标物被包装成蛋白质迅速聚集在一起; 而在 50%、60%和 75%乙腈溶液的效果也较差, 这是由于蛋白质和目标物之间的氢键没有完全破坏, 目标物不能很好地释放^[50]。

2.2 FQs 样品的分离与富集

样品的分离富集也称净化、浓缩, 是指将目标物

与杂质分离并通过富集浓缩最终得到纯净的、可被仪器检测的目标物的过程。分离过程可去除与目标物溶解性、结构和性质类似或不同但对检测有严重干扰作用的杂质, 富集过程常常用少量洗脱溶剂洗脱痕量目标物来增大目标物的检测浓度, 从而达到提高检测精度和准确性的目的。样品分离富集方法的选择取决于具体的目标物和样品来源, 主要方法有 SPE^[10, 46], QuEChERS 萃取^[45]、MSPE^[51]等(表 6)。

表 6 FQs 的分离富集方法对比

Tab. 6 Comparison of separation and enrichment methods for fluoroquinolones

方法	特点	优点	缺点
SPE	吸附剂种类多	技术成熟、适用性强、应用最广泛	试剂用量大、操作步骤多
QuEChERS	硫酸镁和氯化钠的使用	快速、简便、廉价	应用较少
MSPE	磁性吸附剂的使用	吸附能力强、特异性强	成本较高

2.2.1 固相萃取(SPE)

SPE 是一种广泛使用的样品处理技术, 适用于各种环境中目标物的分离与富集。该技术可以有效地消除内源性化合物干扰, 从而获得较高纯度和浓度的 FQs。SPE 基于固相(吸附剂)和液相(样品)之间不同的亲和力, 其原理类似于液相色谱法的分离^[52]。SPE 主要包括以下步骤: (1)SPE 小柱的活化, (2)样品的加入使吸附剂吸附样品中的 FQs, (3)淋洗溶液淋洗以消除杂质, (4)目标物的洗脱^[53]。在整个样品前处理过程中, 每个步骤的优化都极其重要且都要根据 FQs 的物理化学性质和样品基质展开, 包括吸附剂、淋洗溶液和洗脱溶液的选择和优化, 从而将基质效应降至最低、提高 FQs 的回收率。

目前可用的 SPE 吸附剂种类繁多, 吸附剂的选择是样品前处理成功的关键因素之一^[54]。SPE 中吸附剂的选择在很大程度上取决于吸附剂与 FQs 官能团的相互作用, 以及吸附剂与杂质的相互作用。常用的 SPE 吸附剂有非极性吸附剂(如 C18)、混合相阳离子交换(mixed-phase cation-exchange, MPC)吸附剂和聚合物吸附剂(如 ENV+和 HLB)^[10]。C18 吸附剂是一种十八烷基功能化二氧化硅吸附剂。MPC 吸附剂是一种混合模式的二氧化硅基吸附剂, 由特殊的非极性辛基和强阳离子交换剂组成, 其疏水性和阳离子交换特性与两性 FQs 的带电氨基发生特异性相互作用。聚合物吸附剂 ENV+是一种树脂基非极性吸附剂, 由羟基化聚苯乙烯二乙烯基苯组成, 这两种吸附剂都广泛用于极性目标物的萃取。聚合吸附剂

HLB 由亲水性 N-乙基吡咯烷酮和亲脂性二乙烯基苯两种单体组合而成, 适用于酸性、中性和碱性目标物的分离富集^[4]。HLB 被证明是 FQs 最有效的萃取吸附剂之一, 具有较高的回收率和良好的回收质量, 其亲水官能团通过与 FQs 芳香族核心结构及可电离基团相互作用, 将 FQs 很好地保留在吸附柱上, 从而达到将目标物与杂质分离的目的^[55]。研究表明, 在 pH=3 条件下使用 HLB 得到最佳回收率^[38]。海水样品中的成分相对简单, 一般仅使用 HLB 就能获得较好的分离效果^[56], 而沉积物样品组成复杂, 一般先使用强阴离子交换柱去除样品中带负电荷的腐殖酸和富里酸等杂质, 再使用 HLB 进行目标物的分离富集^[57]。

吸附剂吸附目标物过程中, 也会同时吸附盐、胶体、腐殖质等干扰物, 需要加入淋洗溶液将其清除, 如甲醇、酸性甲醇、乙腈等。研究表明使用含 20% 甲醇的水溶液进行淋洗可获得较好的目标物回收率, 但其使用量不应超过 10 mL, 过多的甲醇比例将增加基质效应^[35]。甲醇水溶液在淋洗过程中也会造成少量目标物的损失, 酸性和两性 FQs 样品淋洗溶液中甲醇的最大浓度分别为 10%和 5%^[38]。

选择合适的洗脱溶液同样重要, 理想的洗脱溶液应确保高效洗脱 FQs, 同时不会洗脱干扰物。由于 FQs 的酸碱特性, 洗脱溶液的 pH 是一个重要的参数, 恰当的 pH 将抑制基质效应, 进而提高 FQs 的洗脱效率和回收率。例如, 研究表明在 pH=6 的条件下, 聚合物吸附剂洗脱效率较高, 提高了目标物的纯度和数据的准确性^[58]。洗脱溶液一般为酸性甲醇溶液、

含有 5% 铵盐的甲醇、含有 0.1% 甲酸的甲醇, 以及乙腈和甲醇混合溶液。一般来说, 酸性甲醇溶液可以更好地洗脱 FQs, 主要是由于在酸性条件下, 质子可以竞争性地结合 FQs 哌嗪基上的胺基, 解离其与吸附剂中乙烯基吡咯烷酮上羰基间形成的氢键, 从而将目标物从吸附剂中洗脱下来^[56]。

在线自动 SPE 是 SPE 技术的进化版, 将样品前处理和色谱分离集成到一个系统中, 从而实现在线全自动的 SPE^[59]。在线自动 SPE 减少了潜在的样品处理危险, 提高了目标物提取的重现性, 实现了高通量分析, 被逐渐应用于 FQs 的研究^[10]。然而, 在线 SPE 系统可能不稳定, 因为在随后的 UHPLC 中, 高流速与小分析柱粒径 (<2 μm) 相结合会产生高背压。此外, 为了提高目标的回收率, 需要不断优化样品 pH、吸附柱、进样体积和洗脱溶液等条件。Shen 等^[60]通过在线 SPE 结合 UHPLC-MS 对水中的 33 种抗生素进行分析的研究中, 优化条件为: 将样品 pH 调节至 2~3、进样体积为 5.0 mL、选用 HLB 作为吸附剂, 最终对所有测试化合物的检测限在 0.2~1.5 ng/L 范围内, 回收率为 76.6%~118%, 与传统方法相比, 该方法仅需 13 min 即可完成样品的富集、纯化和测定。

2.2.2 QuEChERS 萃取

QuEChERS 是一种快速样品前处理方法, 结合了乙腈液-液分离和分散固相萃取技术的优点, 其原理与 SPE 相似, 利用吸附剂与 FQs 官能团、杂质的相互作用来将它们分离, 进而达到对目标物净化和浓缩的目的^[45]。QuEChERS 技术的处理步骤主要有: (1) 样品破碎、均质化, (2) 乙腈提取目标物, (3) 无水硫酸镁和氯化钠去除水分, (4) 添加吸附剂吸附目标物, (5) 淋洗、洗脱后的样品浓缩^[61]。

无水硫酸镁和氯化钠对 FQs 的回收十分重要, 硫酸镁减少了样品的含水量, 而氯化钠可以减少基质组分的杂质, 从而得到更好的色谱峰。需要注意的是, 样品中加入硫酸镁产生的热量会导致部分 FQs 的降解, 从而影响该方法的重复性和目标物的回收率, 可以通过控制温度缓解这个问题^[5]。吸附剂的选择对 QuEChERS 过程具有重要影响, 其作用是去除基质效应, 获得干净的目标物, 提高 FQs 的回收率。目前, 常用的 QuEChERS 吸附剂包括 N-丙基乙二胺 (N-propyl ethylenediamine, PSA) 和非极性吸附剂 (如 C18)^[62]。PSA 是一种弱阴离子极性吸附剂, 具有 2 个氨基基团, 能高效地去除样品中的脂肪酸、各种糖和色素等杂质, 还可通过氢键与羟基等官能团

去除样品中多种杂质组分, 具有良好的净化效果^[63]。C18 用于鲈鱼、鳟鱼和鲟鱼肌肉样品中 FQs 的分离, 获得 72%~107% 的回收率^[45]。淋洗、洗脱后的样品通过氮吹进行浓缩, 干燥后的残留物被重新溶解在甲醇和乙酸乙酯的混合物中, 这些溶液通常是后续色谱分离中使用的流动相或流动相组分。总的来说, QuEChERS 是一种步骤少、无需过滤、设备简单和抗生素的回收率相对较高的样品前处理技术, 并越来越多地应用于各类样品中的 FQs 分离富集。

2.2.3 磁性固相萃取 (MSPE)

磁性固相萃取是一种新兴的样品分离富集技术, 因其环境友好、分离过程快速、吸附效率高、易于自动化分析而受到广泛关注^[51]。MSPE 只需一种磁性吸附剂, 无需额外的萃取柱, 可以避免吸附剂填料的相关问题, 如填料床堵塞和高压。同时, 磁性吸附剂通过引入外部磁场而不是过滤或高速离心从溶液中分离出来, 这大大简化了样品前处理过程。此外, 磁性吸附剂的官能团、分子形状和大小等具有独特性, 可选择性地提取单个或一组目标物, 增强了吸附剂对目标分析物的选择性, 进而消除样品的基质效应。在 MSPE 萃取过程中, 磁性吸附剂分散在含有待测目标物的溶液中, 在孵育一定时间后吸附待测目标物, 然后借助外部磁场实现吸附剂与溶液的分, 最后使用洗脱溶液将目标物从吸附剂上洗脱^[56]。大多数磁性吸附剂可以回收和再利用, 这可以大大节省成本和保护环境。

磁性材料的类型和粒径、pH、淋洗溶液和洗脱溶液的选择都会影响目标物的相对回收率。磁性吸附剂的材料主要由铁及其氧化物组成, 即磁铁矿 (Fe_3O_4)、磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 以及一些钴、镍及其氧化物。吸附剂材料具有的多孔分层结构越多, 则可以表现出更好的提取性能, 因为它提供了更多的可用相互作用位点。值得注意的是, 磁性材料的大小会影响吸附效率, 一般的磁性材料直径为 1~100 nm^[51]。FQs 是一种两性化合物, 在 $\text{pH}<6$ 时, 吸附效率较低, 可能由于吸附剂上的正电荷与质子化 FQs 之间发生静电排斥作用。当 pH 值在 6~8 之间时, FQs 以两性离子的形式存在, FQs 的净电荷接近于 0, 但在质子化氨基和强 $\pi\text{-}\pi$ 键相互作用下, 仍然可以吸附在磁性吸附剂上。当 $\text{pH}>8$ 时, FQs 上的氨基被去质子化, 羧基以阴离子的形式解离, 与带负电荷的磁性吸附剂发生静电排斥作用, 此时适合将 FQs 从吸附剂上洗脱下来^[40]。Zheng 等^[64]的研究表明, 在相同条件下,

含 7% 铵盐的甲醇溶液解吸 FQs 的回收率较高, 回收率在 94.0%~124.4%, 其原因为碱性条件会降低 FQs 对吸附剂的亲和力从而促进洗脱。He 等^[65]使用 MSPE 结合 HPLC-MS 测定食品中 FQs 的研究中发现, 以甲醇/铵盐(8:2, v/v)作为洗脱溶液的回收率高于丙酮、乙腈等, 回收率在 82.4%~108.5%。

3 仪器分析方法

3.1 高效液相色谱(HPLC)

高效液相色谱是一种以液体作为流动相, 将单一溶剂、或极性不同的混合溶剂等通过高压泵输入色谱柱中, 对目标物进行分离的技术。HPLC 对成分复杂的样品也具有较好的分离效果, 并能准确地定性定量分析, 在 FQs 残留检测中应用广泛。各种 FQs 疏水性的差异导致了其在色谱柱中不同的迁移速率, 从而显示出不同的保留时间。此外, 色谱柱的粒径、流动相有机溶剂、梯度洗脱和样品性质等因素也可能会影响分离度, 并对峰形和灵敏度产生重要影响。

用于海洋水体、沉积物和生物体样品中 FQs 分离的主要为 C18 色谱柱, C18 色谱柱可根据 FQs 的两性离子的极性差异对其进行分离。随着技术的发展, 2.1~5 μm 粒径和 50~250 mm 柱长的色谱柱被广泛应用, 进一步缩短了分离时间, 提高了分辨率和灵敏度^[14]。色谱柱的温度显著影响目标物、流动相和固定相之间的化学作用, 不稳定的色谱柱温度会导致保留时间的延长和洗脱顺序的变化, 还会得到不对称的峰, 因此保持色谱柱温度的恒定非常重要, 用于 FQs 检测的色谱柱温度通常设定在 30~40 °C^[66]。

在使用 HPLC 分离 FQs 时, 通常使用强极性和弱极性溶剂组成的混合液体作为流动相进行洗脱, 水通常用作强极性溶剂, 而乙腈是最常用作弱极性溶剂, 此外还会加入 0.1%~0.2% 的甲酸溶液, 以提高离子化效率^[67]。为了缩短分离时间, 更好地分离各类 FQs, 一般采用加酸和梯度洗脱的方式, 来保障样品在分析过程中的稳定性。通常情况下, 样品被引入具有高极性溶剂比例的色谱柱中, 之后通过增加弱极性溶剂的比例, 将目标物逐渐从色谱柱中洗脱。值得注意的是, 疏水分子与固定相结合更强烈, 保留时间更长, 因而需要更高浓度的弱极性溶剂来洗脱, 但随着弱极性溶剂比例的迅速增加, 一方面提高了 HPLC 分离的效率, 另一方面也可能导致检测过程中测试峰的重叠^[46]。

三乙胺、三溴乙酸和十二烷基硫酸钠等离子对试剂也是影响 FQs 保留时间的因素之一, 它们的存在一定程度上延长了色谱柱的平衡时间, 但能促进 FQs 与固定相的相互作用, 从而提高分离效果。色谱柱性质、离子对试剂、缓冲液和 pH 值等都会影响色谱峰的形状, 在调节 pH、添加缓冲液等均不能抑制色谱峰的拖尾效应时, 流动相中添加的离子对试剂显得尤为重要, 将大大改善这一效应。

3.2 超高效液相色谱(UHPLC)

超高效液相色谱在优化的低分散高压液相色谱系统中填充 2 μm 全多孔颗粒或 3 μm 核壳颗粒, 从而实现了快速和高分辨率的 FQs 分离, UHPLC 已成为一种广泛使用的 FQs 快速分离方法, 逐渐取代了传统的 HPLC。UHPLC 具有更大的颗粒表面积、更短的柱长, 以及更高的操作压力和流动相流速等特点, 从而显著提高了 FQs 分离的效率和效果^[66]。Richardson 等^[68]指出 UHPLC 色谱柱的小粒径增加了分离过程中的压力, 进而提高了 FQs 分离的分辨率和灵敏度, 获得更窄的测试峰。

UHPLC 已广泛应用于 FQs 分离检测, Freitas 等^[69]通过 UHPLC-MS 的方法测定了金头鲷中的 FQs, 指出该方法具有分离度好、灵敏度和分辨率高、色谱分析时间短的优点。Li 等^[70]改进了一种 UHPLC-MS 分析检测方法, 分离和测定了对虾中的 21 种抗生素, 包括 8 种 FQs, 获得了良好的检测效果。Xie 等^[71]应用 UHPLC-MS 技术检测了珠江口水体、沉积物和水生生物中 FQs 等多种目标物, 检测限范围分别为 0.1~0.3 ng/L、0.07~0.2 ng/g 和 0.01~1.9 ng/g。

3.3 检测方法

经 HPLC 和 UHPLC 分离后, 样品往往通过质谱^[46]和荧光检测器进行 FQs 的定量检测^[45]。其中 MS 可以同时检测包括 FQs 在内的多种抗生素, 具有高灵敏度和选择性等特点, 而 FLD 利用了 FQs 的光学特性, 具有高度特异性和敏感性, 受样品基质干扰小等特点。在实际应用中, MS 和 FLD 往往与 HPLC 或 UHPLC 串联使用, 即经过 HPLC 和 UHPLC 分离后的样品, 通过联机直接自动进入 MS 或 FLD 进行检测, 提高了检测 FQs 的效率^[72]。

FQs 的 LC-MS 分析一般采用电喷雾电离的正电离模式, 多反应监测模式(MRM)监测, 这是由于 FQs 结构中存在胺基和酮基, 这些基团在电喷雾电离的正电离模式下很容易发生质子化, 形成带正电荷的分

子离子[M+H]⁺[72]。研究发现,碰撞后观察到 LEV、吉米沙星的主要产物离子对应于目标离子羧基上 CO₂ 的损失, GAT 的产物离子由 H₂O 或 CO₂ 的损失形成^[66]。三重四极杆(triple quadrupole, QqQ)是应用最广泛的 MS 仪器,其在检测浓度较高的目标物时具有优越的选择性和灵敏度,但由于仪器分辨率较低, QqQ 只能监测目标化合物的离散列表。在分析复杂基质中的痕量目标物时, QqQ 质谱的选择性往往不足,先进的高分辨率质谱作为一种有潜力的替代方法,已被用于 FQs 的分析,能够准确检测目标物^[35]。此外,与 QqQ 有限的预先选择离子不同,飞行时间质谱(time of flight-mass spectrometry, TOF-MS)可以通过全扫描数据,同时分析无限个化合物。然而, TOF-MS 也存在一定的不足,虽然它可以得到精确的数据,但不能提供 MS 所需的选择性。为了弥补选择性差的缺点, TOF 通常耦合四极杆成为 Q-TOF,四极杆作为一个质量过滤器,在样品进入 TOF-MS 之前,更有针对性地选择目标物的前体离子,使其能够为前体离子和产物离子提供精确的质量^[73]。

LC-FLD 也是一种常用的 FQs 分析检测方法。FLD 的特异性高,受样品基质干扰小,色谱图干净,具有高特异性和灵敏度,可简单快速地进行 FQs 的检测^[45]。Ziarrusta 等^[46]指出 LC-FLD 在检测 FQs 时具有速度快、通量大、回收率高、精度高和有机溶剂消耗少等特点,他们使用 LC-FLD 测定了鱼类的 ENR、NOR 等 FQs,检测限范围为 0.1~6 ng/g,回收率为 93%~109%。选择目标物的激发波长和发射波长是 LC-FLD 方法的一个重要步骤,为目标物的测定提供了更高的灵敏度和分辨率^[46]。Zhou 等^[57]报道了水体中 FQs 检测的最常用激发波长为 278 nm 或 280 nm,发射波长为 445 nm 或 450 nm。Payán 等^[74]进一步明确了各类 FQs 的激发波长和发射波长: NOR 为 278 nm 和 445 nm, CIP、OFL 和 ENR 为 280 nm 和 456 nm, MAR 为 300 nm 和 515 nm, FLU 为 315 nm 和 368 nm。此外,研究表明目标物的荧光发射强度受基质 pH 的影响, pH 较低时,目标物的荧光强度和响应信号较高;随着 pH 的增加,荧光强度逐渐降低^[68]。

4 研究展望

近年来,不同环境样品中 FQs 样品前处理和分离检测技术不断发展,有效降低了样品的基质效应,显著提高了 FQs 检测的效率、灵敏度和回收率等。

在样品前处理方面,不同环境样品中的 FQs 经过萃取后,通过 SPE、QuEChERS 和 MSPE 等成熟技术进行净化和浓缩。在分离和检测方面,常用的技术手段是在 HPLC 和 UHPLC 等方法对 FQs 进行分离后,串联 MS 和 FLD 对 FQs 进行定性和定量分析检测。此外,近年来新开发的免疫分析法、生物传感器技术等快速分离和现场监测等方面展现了良好的应用前景,但这些方法和技术尚需改进和完善。不同环境样品中 FQs 样品前处理和分析检测技术的研究应重点关注以下几个方面:

(1)海洋不同介质中 FQs 的样品前处理与分离检测。目前 FQs 的样品前处理与分离检测技术的研究与应用主要集中在食品领域,而海洋领域涉及较少。海水、沉积物和生物体样品具有组成复杂、盐分高、干扰因素多等特点,不仅使得样品前处理过程费时费力,也一定程度上影响了分离和检测的效率、灵敏度和回收率。针对海洋环境的特殊性,建立和优化针对海洋不同介质中 FQs 样品的自动 SPE 技术显得尤为重要。

(2)新型萃取吸附剂的开发。FQs 的净化与浓缩是样品前处理的关键环节,而萃取吸附剂则对确保 FQs 净化与浓缩质量和精度至关重要。目前的萃取吸附剂在经济性、特异性、萃取时间、可操作性等方面存在一定的不足,而新型萃取吸附剂的开发和应用将弥补这方面的缺陷。

参考文献:

- [1] BHATT S, CHATTERJEE S. Fluoroquinolone antibiotics: Occurrence, mode of action, resistance, environmental detection, and remediation—A comprehensive review[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 315: 120440.
- [2] SODHI K K, SINGH D K. Insight into the fluoroquinolone resistance, sources, ecotoxicity, and degradation with special emphasis on ciprofloxacin[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 102218.
- [3] ZHANG Z C, CHENG H F. Recent development in sample preparation and analytical techniques for determination of quinolone residues in food products[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2017, 47(3): 223-250.
- [4] KHATIBI S A, HAMIDI S, SIAHI-SHADBAD M R. Current trends in sample preparation by solid-phase extraction techniques for the determination of antibiotic residues in foodstuffs: a review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 61(20): 3361-3382.
- [5] ZHANG C Y, DENG Y C, ZHENG J F, et al. The ap-

- plication of the QuEChERS methodology in the determination of antibiotics in food: A review[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 517-537.
- [6] 李倩, 王甲, 张玉洁, 等. 动物性食品中喹诺酮类药物残留检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(8): 3016-3022.
LI Qian, WANG Jia, ZHANG Yujie, et al. Research progress on determination methods of quinolone residues in animal food[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(8): 3016-3022.
- [7] WU M H, QUE C J, XU G, et al. Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132: 132-139.
- [8] 温丽联, 宋金明, 李学刚, 等. 氟喹诺酮类合成药物的生物地球化学行为及生态环境效应[J]. *应用生态学报*, 2023, 34(6): 1680-1692.
WEN Lilian, SONG Jinming, LI Xuegang, et al. Biogeochemical behavior and ecological environmental effects of fluoroquinolones[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2023, 34(6): 1680-1692.
- [9] CUPRYS A, PULICHARLA R, BRAR S K, et al. Fluoroquinolones metal complexation and its environmental impacts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 376: 46-61.
- [10] ZHU Y J, HE P F, HU H M, 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.
- [11] 卫承芳, 李佳乐, 孙占学, 等. 水-土壤环境中抗生素污染现状及吸附行为研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(3): 385-399.
WEI Chengfang, LI Jiale, SUN Zhanxue, et al. Research progress of antibiotic pollution and adsorption behavior in water-soil environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(3): 385-399.
- [12] 董晓, 李兆新, 孙晓杰, 等. 固相萃取-液相色谱串联质谱法同时测定养殖海水中 17 种喹诺酮类药物[J]. *渔业科学进展*, 2017, 38(6): 127-138.
DONG Xiao, LI Zhaoxin, SUN Xiaojie, et al. Simultaneous determination of seventeen quinolones in aquaculture seawater using solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2017, 38(6): 127-138.
- [13] DU J, ZHAO H X, WANG Y, et al. Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 177: 117-123.
- [14] LI S, SHI W Z, LI H M, et al. Antibiotics in water and sediments of rivers and coastal area of Zhuhai City, Pearl River estuary, south China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 1009-1019.
- [15] DU J, ZHAO H X, LIU S S, et al. Antibiotics in the coastal water of the South Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 521-527.
- [16] LI W H, SHI Y L, GAO L H, et al. Investigation of antibiotics in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 56-62.
- [17] ZHANG Y P, NIU Z G, ZHANG Y, et al. Occurrence of intracellular and extracellular antibiotic resistance genes in coastal areas of Bohai Bay (China) and the factors affecting them[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 126-136.
- [18] LI F F, WEN D H, BAO Y Y, et al. Insights into the distribution, partitioning and influencing factors of antibiotics concentration and ecological risk in typical bays of the East China Sea[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132566.
- [19] CHEN H, LIU S, XU X R, et al. Antibiotics in the coastal environment of the Hailing Bay region, South China Sea: Spatial distribution, source analysis and ecological risks[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 95(1): 365-373.
- [20] WU Q, XIAO S K, PAN C G, et al. Occurrence, source apportionment and risk assessment of antibiotics in water and sediment from the subtropical Beibu Gulf, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150439.
- [21] WANG N, SHEN W H, ZHANG S H, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Taizhou Bay, China: impacts of industrial activities and marine aquaculture[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(54): 81670-81684.
- [22] ZHANG R L, PEI J Y, ZHANG R J, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in mariculture farms, estuaries and the coast of the Beibu Gulf, China: Bioconcentration and diet safety of seafood[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 154: 27-35.
- [23] BIEL-MAESO M, BAENA-NOGUERAS R M, CORADA-FERNÁNDEZ C, et al. Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 649-659.
- [24] KIM H Y, LEE I S, OH J E. Human and veterinary pharmaceuticals in the marine environment including fish farms in Korea[J]. *Science of the Total Environ-*

- ment, 2017, 579: 940-949.
- [25] ROOSE-AMSALEG C, LAVERMAN A M. Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 4000-4012.
- [26] BITAS D, KABIR A, LOCATELLI M, et al. Food sample preparation for the determination of sulfonamides by high-performance liquid chromatography: State-of-the-art[J]. *Separations*, 2018, 5(2): 31.
- [27] 张志超, 程和发. 环境介质中喹诺酮类抗生素的前处理与检测方法研究进展[J]. *环境化学*, 2019, 38(1): 1-22.
ZHANG Zhichao, CHENG Hefa. Recent development in sample pretreatment and detection methods for the determination of quinolones in environmental matrices[J]. *Environment Chemistry*, 2019, 38(1): 1-22.
- [28] XIE H J, WANG X P, CHEN J E, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of antibiotics and pesticides in coastal waters around Liaodong Peninsula, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 946-951.
- [29] LI F F, CHEN L J, CHEN W D, et al. Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: distribution, ecological risk assessment and indicators screening[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110810.
- [30] SERRA-COMPTE A, PIKKEMAAT M G, ELFERINK A, et al. Combining an effect-based methodology with chemical analysis for antibiotics determination in wastewater and receiving freshwater and marine environment[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116313.
- [31] ZHANG R J, ZHANG R L, YU K F, et al. Occurrence, sources and transport of antibiotics in the surface water of coral reef regions in the South China Sea: Potential risk to coral growth[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 450-457.
- [32] LU J, WU J, ZHANG C, et al. Occurrence, distribution, and ecological-health risks of selected antibiotics in coastal waters along the coastline of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 644: 1469-1476.
- [33] ANDREU V, BLASCO C, PIC Y. Analytical strategies to determine quinolone residues in food and the environment[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(6): 534-556.
- [34] HE Z Y, WANG Y H, XU Y P, et al. Determination of antibiotics in vegetables using quechers-based method and liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(10): 2857-2864.
- [35] GONZÁLEZ-GAYA B, CHERTA L, NOZAL L, et al. An optimized sample treatment method for the determination of antibiotics in seawater, marine sediments and biological samples using LC-TOF/MS[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 994-1004.
- [36] PADRÓN-SANZ C, HALKO R, SOSA-FERRERA Z, et al. Combination of microwave assisted micellar extraction and liquid chromatography for the determination of organophosphorous pesticides in soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1078(1/2): 13-21.
- [37] 吕敏, 陈令新. 近海环境中抗生素分析样品前处理技术的研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(1): 95-103.
LV Min, CHEN Lingxin. Advances in sample pretreatment techniques for analysis of antibiotics in the coastal environment[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(1): 95-103.
- [38] DORIVAL-GARCÍA N, ZAFRA-GÓMEZ A, CANTARERO S, et al. Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 106: 323-333.
- [39] LI W H, SHI Y L, GAO L H, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1307-1315.
- [40] TIAN C, REN X, HE M, et al. Core-shell magnetic porous organic polymer for magnetic solid-phase extraction of fluoroquinolone antibiotics in honey samples followed by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Separation Science*, 2022, 45(4): 874-882.
- [41] SPELTINI A, STURINI M, MARASCHI F, et al. Analytical methods for the determination of fluoroquinolones in solid environmental matrices[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(8): 1337-1350.
- [42] WANG H, ZHAO X Y, XU J W, 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.
- [43] AUFARTOVÁ J, BRABCOVÁ I, TORRES-PADRÓN M E, et al. Determination of fluoroquinolones in fishes using microwave-assisted extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography and fluorescence detection[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2017, 56: 140-146.
- [44] MONTESDEOCA-ESPONDA S, SOSA-FERRERA Z, SANTANA-RODRÍGUEZ J J. Combination of microwave-assisted micellar extraction with liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determina-

- tion of fluoroquinolone antibiotics in coastal marine sediments and sewage sludges samples[J]. *Biomedical Chromatography*, 2012, 26(1): 33-40.
- [45] LOMBARDO-AGÜÍ M, GARCÍA-CAMPAÑA A M, CRUCES-BLANCO C, et al. Determination of quinolones in fish by ultra-high performance liquid chromatography with fluorescence detection using QuEChERS as sample treatment[J]. *Food Control*, 2015, 50: 864-868.
- [46] ZIARRUSTA H, VAL N, DOMINGUEZ H, et al. Determination of fluoroquinolones in fish tissues, biological fluids, and environmental waters by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(27): 6359-6370.
- [47] MASÍÁ A, SUAREZ-VARELA M M, LLOPIS-GONZALEZ A, et al. Determination of pesticides and veterinary drug residues in food by liquid chromatography-mass spectrometry: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 936: 40-61.
- [48] CZYRSKI A. Analytical methods for determining third and fourth generation fluoroquinolones: A review[J]. *Chromatographia*, 2017, 80(2): 181-200.
- [49] 仇玉洁, 李晓月, 李博恩, 等. 水产品中氟喹诺酮类药物残留检测技术研究进展[J]. *湖南农业科学*, 2018, 1: 115-118.
- QIU Yujie, LI Xiaoyue, LI Boen, et al. Progress in detection of fluoroquinolone residues in aquatic products[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2018, 1: 115-118.
- [50] GARCÍA M D G, GALLEGOS A B, VALVERDE R S, et al. Determination of (fluoro) quinolones in environmental water using online preconcentration with column switching linked to large sample volumes and fluorescence detection[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(7): 823-831.
- [51] JIANG H L, LI N, CUI L, et al. Recent application of magnetic solid phase extraction for food safety analysis[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 120: 115632.
- [52] 包懿, 刘斌, 刘洋, 等. 食品中喹诺酮类药物残留检测方法的研究进展[J]. *分析化学*, 2022, 50(10): 1444-1455.
- BAO Yi, LIU Bin, LIU Yang, et al. Research advances of detection methods for quinolones residues in foods[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(10): 1444-1455.
- [53] PÉREZ-RODRÍGUEZ M, PELLERANO R G, PEZZA L, et al. An overview of the main foodstuff sample preparation technologies for tetracycline residue determination[J]. *Talanta*, 2018, 182: 1-21.
- [54] 王萌, 李佳乐, 董一慧, 等. 水体中抗生素前处理及检测方法研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 240-244.
- WANG Meng, LI Jiale, DONG Yihui, et al. Research progress on pretreatment and detection methods for antibiotics in water[J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(3): 240-244.
- [55] SOUSA J, ALVES G, ABRANTES J, et al. Analytical methods for determination of new fluoroquinolones in biological matrices and pharmaceutical formulations by liquid chromatography: a review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(1): 93-129.
- [56] PEIXOTO P S, TÓTH I V, SEGUNDO M A, et al. Fluoroquinolones and sulfonamides: features of their determination in water. A review[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 96(2): 185-202.
- [57] ZHOU L J, YING G G, LIU S, et al. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244: 123-138.
- [58] YE Z Q, WEINBERG H S, MEYER M T. Trace analysis of trimethoprim and sulfonamide, macrolide, quinolone, and tetracycline antibiotics in chlorinated drinking water using liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(3): 1135-1344.
- [59] KOLE P L, VENKATESH G, KOTTECHA J, et al. Recent advances in sample preparation techniques for effective bioanalytical methods[J]. *Biomedical Chromatography*, 2011, 25(1/2): 199-217.
- [60] SHEN F, XU Y J, WANG Y, et al. Rapid and ultra-trace levels analysis of 33 antibiotics in water by on-line solid-phase extraction with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1677: 463304.
- [61] REJCZAK T, TUZIMSKI T. A review of recent developments and trends in the QuEChERS sample preparation approach[J]. *Open Chemistry*, 2015, 13(1): 980-1010.
- [62] YE S B, HUANG Y, LIN D Y. 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.
- [63] LI H F, YIN J G, LIU Y M, et al. Effect of protein on the detection of fluoroquinolone residues in fish meat[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(7): 1722-1727.
- [64] ZHENG H B, MO J Z, ZANG Y, et al. Facile synthesis of magnetic molecularly imprinted polymers and its application in magnetic solid phase extraction for fluoroquinolones in milk samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1329: 17-23.

- [65] HE X, WANG G N, YANG K, et al. Magnetic graphene dispersive solid phase extraction combining high performance liquid chromatography for determination of fluoroquinolones in foods[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1226-1231.
- [66] KIM C, RYU H D, CHUNG E G, et al. A review of analytical procedures for the simultaneous determination of medically important veterinary antibiotics in environmental water: sample preparation, liquid chromatography, and mass spectrometry[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 217: 629-645.
- [67] 王锦, 叶开晓, 田艳, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定环境水样中 22 种抗生素[J]. 色谱, 2023, 41(3): 241-249.
WANG Jin, YE Kaixiao, TIAN Yan, et al. Simultaneous determination of 22 antibiotics environmental water samples by solid phase extraction high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(3): 241-249.
- [68] RICHARDSON S D. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(2): 747-778.
- [69] FREITAS A, LESTON S, ROSA J, et al. Multi-residue and multi-class determination of antibiotics in gilthead sea bream (*Sparus aurata*) by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2014, 31(5): 817-826.
- [70] LI H, KIJAK P J. Development of a quantitative multi-class/multiresidue method for 21 veterinary drugs in shrimp[J]. Journal of AOAC International, 2011, 94(2): 394-406.
- [71] XIE H W, HAO H S, XU N, et al. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2019, 659: 230-239.
- [72] MORALES-GUTIÉRREZ F, HERMO M, BARBOSA J, et al. High-resolution mass spectrometry applied to the identification of transformation products of quinolones from stability studies and new metabolites of enrofloxacin in chicken muscle tissues[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 92: 165-176.
- [73] QUESADA S P, PASCHOAL J A R, REYES F G. A simple method for the determination of fluoroquinolone residues in tilapia (*Oreochromis niloticus*) and pacu (*Piaractus mesopotamicus*) employing LC-MS/MS QToF[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2013, 30(5): 813-825.
- [74] PAYÁN M R, LÓPEZ M Á B, FERNÁNDEZ-TORRES R, et al. Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) as a new approach for the HPLC determination of fluoroquinolones in biological and environmental matrices[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2011, 55(2): 332-341.

Sample pretreatment and determination of fluoroquinolone antibiotics in marine environments

WEN Li-lian^{1, 3}, SONG Jin-ming^{1, 2, 3, 4}, LI Xue-gang^{1, 2, 3, 4}, MA Jun^{1, 4}, DAI Jia-jia^{1, 4}, YUAN Hua-mao^{1, 2, 3, 4}, DUAN Li-qin^{1, 2, 3, 4}, WANG Qi-dong^{1, 4}

(1. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Feb. 8, 2023

Key words: Fluoroquinolones antibiotics (FQs); sample preparation; separation and enrichment; marine environment

Abstract: Fluoroquinolones (FQs) from a class of widely used synthetic antibiotics and exist in various environmental media, such as water and sediments. FQs are gradually enriched in aquatic organisms, posing a negative effect on human health and the sustainable development of the global ecosystem. Determining the FQ residues in the environment is the foundation for understanding their environmental biogeochemical behavior and potential ecological risks. This article systematically summarizes the results related to the features, as well as the sample pretreatment and determination of the FQ residues in seawater, sediments, and biological samples obtained in recent years. Accordingly, the development trend of sample pretreatment and determination methods for FQ analysis in marine environments is discussed. The physical and chemical properties, along with the complexity of sample compositions, must be considered during the sample pretreatment and determination of FQs. Sediment and biological samples should be prepared to remove more water, select the appropriate extraction solvent, and employ ultrasonic-assisted extraction, considering the matrix effect and pH. Solid-phase extraction (SPE), QuEChERS extraction, and magnetic solid-phase extraction are common methods for the separation and enrichment of FQs. The selection and optimization of the eluting solution are key factors for improving sample recovery. The determination of FQs is mostly carried out through liquid chromatography–tandem mass spectrometry or liquid chromatography combined with a fluorescence detector, wherein selecting the chromatographic column, adding an ion-pairing agent, and adjusting pH are the key factors. In future research, more attention should be paid to the development of online automatic SPE technology and new extraction adsorbents.

(本文编辑: 赵卫红)