

双重净化法结合液质联用法快速测定鸡蛋中的磺胺类药物残留

曲 斌^{1*}, 吴 玲¹, 刘雨昕¹, 陆桂萍¹, 刘善菁¹, 宋慧敏¹, 强淑萍²

(1. 江苏省畜产品质量检验检测中心, 南京 210036; 2. 南澳大学, 阿德莱德 SA5000)

摘 要: **目的** 通过双重净化法建立鸡蛋中磺胺类药物残留的液相色谱-质谱检测法。**方法** 样品经乙腈提取, 通过式吸附净化和阳离子交换净化, 液相色谱分离, 四极杆-静电场轨道阱质谱定性定量测定, 平行反应监测模式检测, 采用内标法定量。**结果** 磺胺类药物保留时间分布在 3~7 min, 在 0.5~20 μg/kg 范围内呈现良好的线性关系, 日内、日间精密度均小于 20%, 回收率为 90%~110%, 定量限为 0.5 μg/kg。**结论** 该方法快速、准确且灵敏度高, 为监测磺胺类药物在鸡蛋中的残留监控提供了快速准确的技术手段。

关键词: 磺胺; 鸡蛋; 残留; 液相色谱-质谱联用

Rapid determination of sulfonamides residues in eggs by dual-cleanup and liquid chromatography-mass spectrometry

QU Bin^{1*}, WU Ling¹, LIU Yu-Xin¹, LU Gui-Ping¹, LIU Shan-Jing¹, SONG Hui-Min¹, QIANG Shu-Ping²

(1. Jiangsu Quality Inspection and Testing Center for Animal Products, Nanjing 210036, China;

2. University of South Australia, Adelaide SA5000, Australia)

ABSTRACT: Objective To establish dual-cleanup method for the determination of sulfonamides residues in egg by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile, purified by pass-through cleanup and cation exchange solid phase extraction, separated by liquid chromatography, qualitatively and quantitatively determined by quadrupole-orbitrap mass spectrometry, detected by parallel reaction monitoring mode, and quantified by internal standard method. **Results** The retention time of sulfonamides ranged from 3 and 7 min, and showed a good linear relationship in the range of 0.5 to 20 μg/kg. The precisions were less than 20% between day and day, the recoveries were 90% to 110%, and the limit of quantitative was 0.5 μg/kg. **Conclusion** The method is rapid, accurate and sensitive, which provides a rapid and accurate technical means for monitoring the residues of sulfonamides in eggs.

KEY WORDS: sulfonamides; egg; residue; liquid chromatography-mass spectrometry

1 引言

磺胺类药物(sulfonamides), 是一类具有对氨基苯磺酸母核结构的抗菌药, 作为兽药广泛用于畜牧业养殖和生

产。为规范兽药的使用, 许多国家和国际组织对此设定最大残留限量(maximum residue limit, MRL)。我国农业部 2002 年发布的第 235 号公告^[1]中, 并未对鸡蛋中的磺胺类药物 MRL 有所规定。绿色食品标准 NY/T 754-2011《绿色

*通讯作者: 曲斌, 博士, 高级兽医师, 主要研究方向为畜产品质量安全检验检测的新技术新方法研究。E-mail: qubin2000@hotmail.com

*Corresponding author: QU Bin, Ph.D, Senior Veterinarian, Jiangsu Quality Inspection and Testing Center for Animal Products, Nanjing 210036, China. E-mail: qubin2000@hotmail.com

食品蛋与蛋制品》^[2]规定鸡蛋中磺胺类药物(以磺胺类总量计) ≤ 0.1 mg/kg, GB 31650-2019《食品安全国家标准食品中兽药最大残留限量》^[3]明确规定, 产蛋期禁用磺胺类药物。因此, 修订检验检测方法, 提高检测灵敏度, 降低检出限, 加强检验检测监控, 对于保障鸡蛋的食品安全意义重大。

鸡蛋含有大量的蛋白质和脂肪, 需要建立高效的样品前处理方法精准检测其中的磺胺类药物残留, 目前, 我国相关的动物源性食品中磺胺类药物的检测方法已有相关标准, 如 GB 29694-2013《食品安全国家标准动物性食品中 13 种磺胺类药物多残留的测定高效液相色谱法》^[4]仅适用于猪和鸡的肌肉和肝脏组织中 13 种磺胺类药物残留量的检测, GB/T 21316-2007《动物源性食品中磺胺类药物残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法》^[5]适用于肝、肾、肌肉、水产品 and 牛奶等动物源性食品中磺胺类药物残留量的定性确证和定量测定, 针对鸡蛋的标准较少, 如农业部 1025 号公告-15-2008《鸡蛋中磺胺喹啉残留检测高效液相色谱法》^[6], 该标准的检出限为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 且该方法仅规定了鸡蛋中磺胺喹啉的测定。有关鸡蛋样品的检测方法包括液液萃取法^[7]、固相萃取法^[8,9]和 QuEChERS 法^[10,11], 本研究建立了一种双重净化法, 将通过式净化和阳离子交换固相萃取柱净化结合, 同时使用高灵敏度的液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱检测, 以期对鸡蛋产品的残留监控提供技术支持。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

Thermo Q-ExtractiveTM 液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱联用仪(含高压二元泵、自动进样器、柱温箱、四极杆-静电场轨道阱质量分析器)、Xcalibur 3.1 数据分析系统、Heraeus Multifuge X1R 离心机(美国 Thermo 公司); 固相萃取装置(美国 Waters 公司); MS3 basic 涡旋仪、KS501 振荡器(德国 IKA 公司); N-EVAPTM112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); LINK BLOW 氮气发生器(中国金浪科技有限公司)。

甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙腈(分析纯, 中国南京化学试剂有限公司); 甲酸(LC-MS 级, 美国 Fisher 公司); 无水硫酸钠(分析纯, 中国南京化学试剂有限公司); SHIMSEN QVet-NM+通过式吸附净化柱、WondaSep MCX 阳离子交换固相萃取柱(150 mg/6 mL)(日本 Shimadzu 公司); 实验用水为实验室内自制。

磺胺类标准物质: 磺胺异噁唑(sulfisozole, SSZ)、磺胺吡啶(sulfapyridine, SPD)、磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SM1)、磺胺恶唑(sulfamoxole, SMX)、磺胺二甲基异恶唑(sulfisoxazole,

SSX)、磺胺甲噻二唑(sulfamethizole, STZ)、磺胺苯甲酰(sulfabenzamide, SBZ)、磺胺二甲异嘧啶(sulfisomidine, SSD)、磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine, SM2)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfameter, SMT)、磺胺甲氧嘧啶(sulfamethoxyypyridazine, SMP)、磺胺间甲氧嘧啶(sulfamono methoxine, SMM)、磺胺氯吡嗪(sulfachloropyrazine, SCP1)、磺胺氯吡嗪(sulfachloropyridazine, SCP2)、磺胺喹噁啉(sulfaquinoxaline, SQX)、磺胺邻二甲氧嘧啶(sulfadoxine, SDX)、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine, SDM)、磺胺苯吡唑(sulfaphenazole, SPP)、二甲氧苄啶(diaveridine, DVD)、甲氧苄啶(trimethoprim, TMP)(经北京振翔科技公司购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 内标磺胺间二甲氧嘧啶-D₆(sulfadimethazine D₆, SDM-D₆)(北京振翔科技公司购自德国 WITEGA 公司)。

2.2 标准溶液的制备

取磺胺类对照品各适量, 精密称定, 用甲醇溶解, 制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液, 于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存; 取磺胺二甲氧嘧啶-D₆ 内标适量, 精密称定, 用甲醇溶解, 制得 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标储备液, 于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

精密量取上述磺胺类储备液各适量, 置于同一量瓶中, 经甲醇稀释, 制得磺胺类药物 500 ng/mL 的混合标准工作液。精密量取磺胺二甲氧嘧啶-D₆ 内标储备液适量, 用甲醇稀释, 制得 500 ng/mL 的内标工作液。

2.3 溶液配制

精密量取 1 mL 甲酸, 用水稀释至 1000 mL, 制得 0.1% 甲酸水溶液。精密量取 1 mL 乙酸, 用乙腈稀释至 1000 mL, 制得含 0.1% 乙酸的乙腈溶液。精密量取 5 mL 氨水, 用甲醇稀释至 100 mL, 制得 5% 氨化甲醇溶液。

2.4 样品前处理

取 16 枚新鲜鸡蛋(约 1 kg), 洗净去壳后用组织匀浆机充分搅拌均匀^[12], 称取此鸡蛋样品 5 g, 加入 100 μL 磺胺二甲氧嘧啶-D₆ 内标工作液, 再加入无水硫酸钠 5 g 和 10 mL 乙腈(含 0.1% 乙酸), 振荡提取 20 min, 低温高速离心, 量取上清液 5 mL 全部通过 SHIMSEN QVet-NM+ 净化柱, 收集洗脱液, 精密量取 1.0 mL 洗脱液, 加入 0.1% 甲酸水溶液 5 mL, 涡旋混匀, 待净化。

WondaSep MCX 固相萃取柱依次用甲醇、水活化, 将待净化液全部转移至固相萃取柱并流干后, 依次用水、甲醇淋洗, 5% 氨化甲醇洗脱, 收集洗脱液, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气流下吹干, 0.5 mL 初始流动相复溶, 待测定。

2.5 液相色谱-质谱条件

2.5.1 色谱条件

色谱柱: Waters HSS T3 柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm)。流动相 A: 0.1% 甲酸, 流动相 B: 甲醇(含 0.1% 甲酸), 梯

度洗脱条件见表 1。流速: 0.25 mL/min, 柱温: 30 °C, 进样量: 25 μ L。

表 1 梯度洗脱条件
Table 1 Gradient elution conditions

洗脱时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	90	10
7	25	75
7.2	90	10
10	90	10

2.5.2 质谱条件

质谱分析采用平行反应监测 (parallel reaction monitoring, PRM) 模式。测试前使用 Thermo Pierce 正离子校正液在 m/z 为 138.06619, 195.08765, 524.26496, 1221.99064, 1421.97786 和 1621.96509 处校正, 校正有效期维持在 5 d 内。质谱参数: 喷雾电压: 4000 V, 雾化气: 40 L/h, 辅助气: 15 L/h, 离子传输温度: 350 °C, 辅助加热温度: 500 °C。分辨率: 17500 FMWH@ m/z 200, AGC target: 1×10^6 , C-trap 最大注入时间: 100 ms, 母离子分离窗口: 0.4 m/z 。目标物及其定量离子离子的精确质量数见表 2。

表 2 磺胺类药物定性及定量离子信息
Table 2 Qualitative and quantitative ion information of sulfonamides

目标化合物	母离子		子离子		保留时间/min	碰撞能量/eV
	组成	质荷比(m/z)	组成	精确质量数		
SSZ	[M+H] ⁺	240.0	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	4.5	25
SPD	[M+H] ⁺	250.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	4.0	35
SDZ	[M+H] ⁺	251.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	3.6	30
SMZ	[M+H] ⁺	254.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.3	30
STZ	[M+H] ⁺	256.0	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	3.9	25
SM1	[M+H] ⁺	265.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	4.2	35
SMX	[M+H] ⁺	268.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	4.6	25
SSX	[M+H] ⁺	268.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.6	25
STZ	[M+H] ⁺	271.0	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	4.8	30
SBZ	[M+H] ⁺	277.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.9	20
SSD	[M+H] ⁺	279.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	124.08692	3.6	30
SM2	[M+H] ⁺	279.1	C ₆ H ₁₀ N ₃ O ₃ S ⁺	204.04374	4.8	30
SMT	[M+H] ⁺	281.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	4.7	30
SMP	[M+H] ⁺	281.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.0	30
SMM	[M+H] ⁺	281.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.5	30
SCP1	[M+H] ⁺	285.0	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.3	30
SCP2	[M+H] ⁺	285.0	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	6.2	30
SQX	[M+H] ⁺	301.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	6.6	30
SDX	[M+H] ⁺	311.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	5.6	30
SDM	[M+H] ⁺	311.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	6.4	30
SPP	[M+H] ⁺	315.1	C ₆ H ₆ NO ₂ S ⁺	156.01138	6.1	35
DVD	[M+H] ⁺	261.1	C ₅ H ₇ N ₄ ⁺	123.06654	4.3	40
TMP	[M+H] ⁺	291.1	C ₅ H ₇ N ₄ ⁺	123.06654	4.5	45
SDM-D6	[M+H] ⁺	317.1	C ₆ H ₂ D ₆ N ₃ O ₂ ⁺	162.11441	6.4	35

2.6 方法学验证

来自于江苏省畜产品质量检验测试中心空白样品基质库中的空白鸡蛋样品被用来评价方法学参数。使用空白鸡蛋样品制备一系列浓度的基质标准曲线评价方法的线性、范围和定量限(limit of quantitation, LOQ), 通过向空白样品中添加 1 倍 LOQ、2 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 的被测物, 并平行测定多次, 来考察日内精密度和日间精密度的, 通过测得值与实际添加值的比较, 计算回收率, 见表 2。

3 结果与分析

3.1 监测离子的选择

磺胺类药物的质谱检测主要检测其母核 4-氨基苯磺酸根离子($[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2]^\pm$, m/z 156), 但是经结构修饰的部分, 化合物会形成丰度更强的碎片离子, 如 SM2, 其子离子扫描图如图 1 所示, 其裂解过程见图 2。在串联四极杆中, SM2 的最强离子峰为 m/z 186^[13], 但在离子阱类质谱, 包括静电场轨道阱中, 其碎片离子质谱图和四极杆质谱图具有显著不同点^[14], 如离子 m/z 186 在静电场轨道阱中信号不明显, 甚至消失, 通过加合 H_2O , 离子 m/z 186 形成离子 m/z 204, 因此, 选择 m/z 204 作为 SM2 的定量离子。

SM2 的同分异构体 SSD 的子离子扫描图见图 3, 因噻啉基团与磺酰基连接位点的不同, SSD 的最大碎片离子是

m/z 124, 因此, 选择 m/z 124 作为 SSD 的定量离子。

3.2 前处理方法的选择

鸡蛋样品含有大量的蛋白质和脂肪, 特别是磷脂, 去除脂类干扰物是兽药残留分析的重要挑战。和其他通过式净化柱相比, SHIMSEN QVet-NM+柱具有更高的柱容量, 可以将绝大多数脂质干扰物吸附在特定柱填料上。但是仍有少量脂质残留在洗脱液中, 在浓缩之后, 供试液浑浊, 不适宜进样分析, 否则会增加色谱柱的柱压, 影响色谱分离度, 干扰仪器的重现性, 因此, 在此基础上, 选择阳离子交换固相萃取的方式, 将目标物和基质干扰物进一步分离, 以达到净化的目的, 同时, 因少量的脂质干扰物, 不会造成固相萃取柱的堵塞, 不会因固相萃取柱的堵塞造成净化效率的下降, 从而实现方法的简便快速。

3.3 方法学验证

3.3.1 专属性

鸡蛋中阳性添加(添加量为 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$)色谱图见图 4。空白鸡蛋样品色谱图无峰值, 不含干扰测定的物质; 阳性添加样品中, 磺胺类药物保留时间在 3~7 min, 保留合适且峰形对称, 同时, 磺胺类药物中的同分异构体 SMX 和 SSX(m/z 268), SMT、SMP 和 SMM(m/z 281), SCP1 和 SCP2(m/z 285), SDX 和 SDM(m/z 311)均实现了基线分离^[15]。

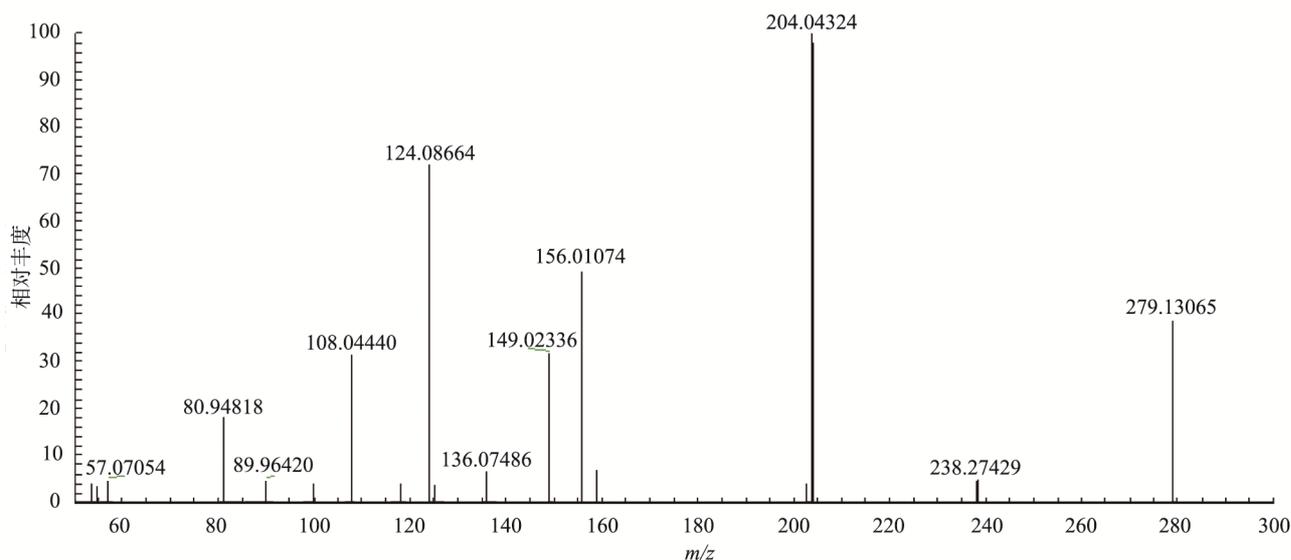


图 1 SM2 的子离子扫描图
Fig.1 Ion mass spectrum of SM2

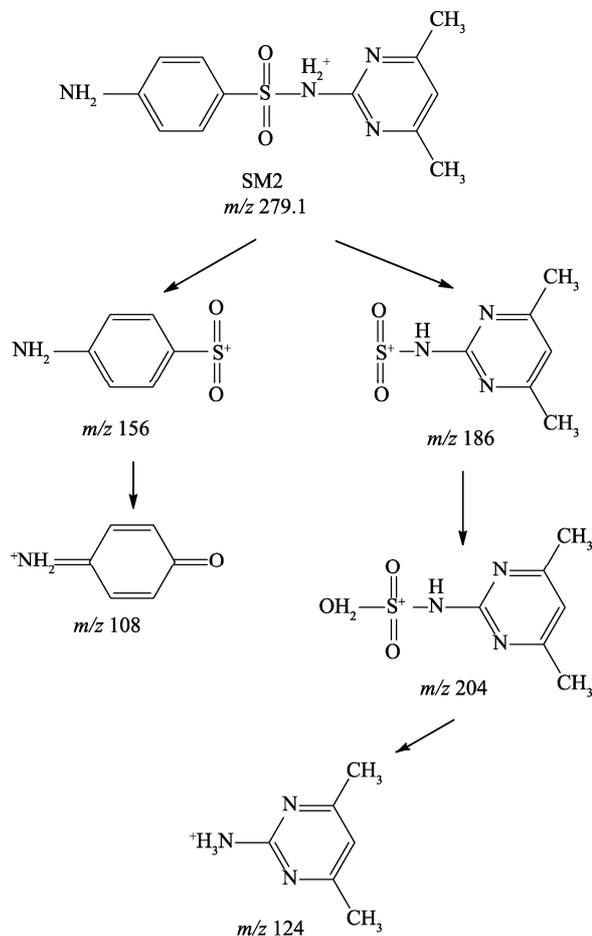


图 2 SM2 的质谱裂解图

Fig.2 Mass spectrogram of SM2

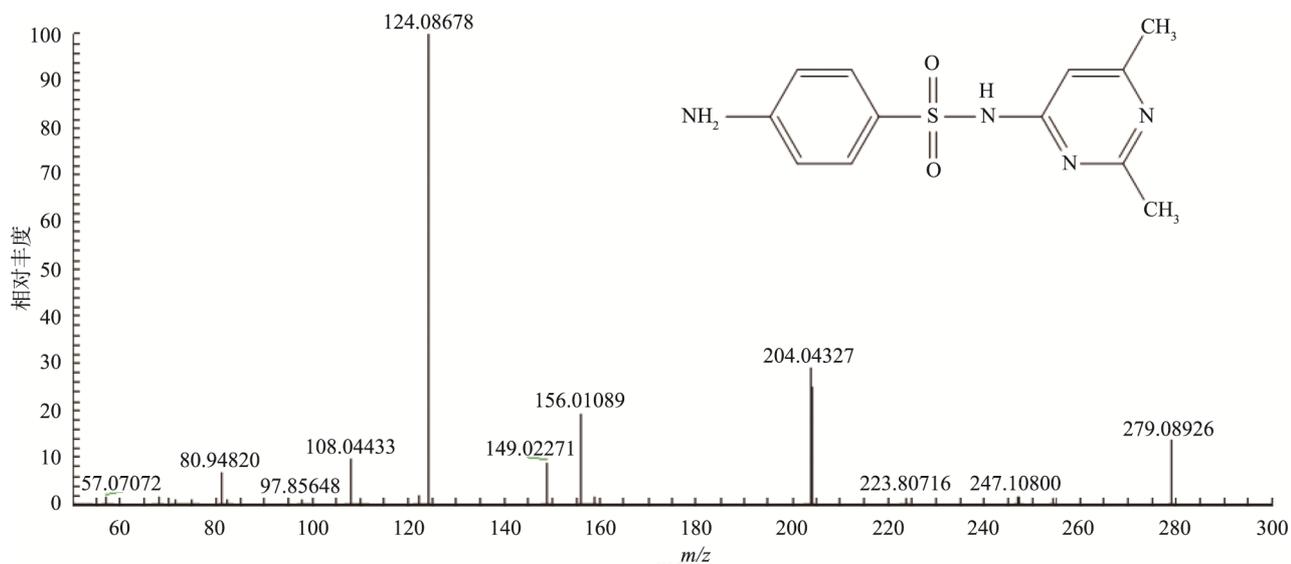


图 3 SSD 的子离子扫描图

Fig.3 Ion mass spectrum of SSD

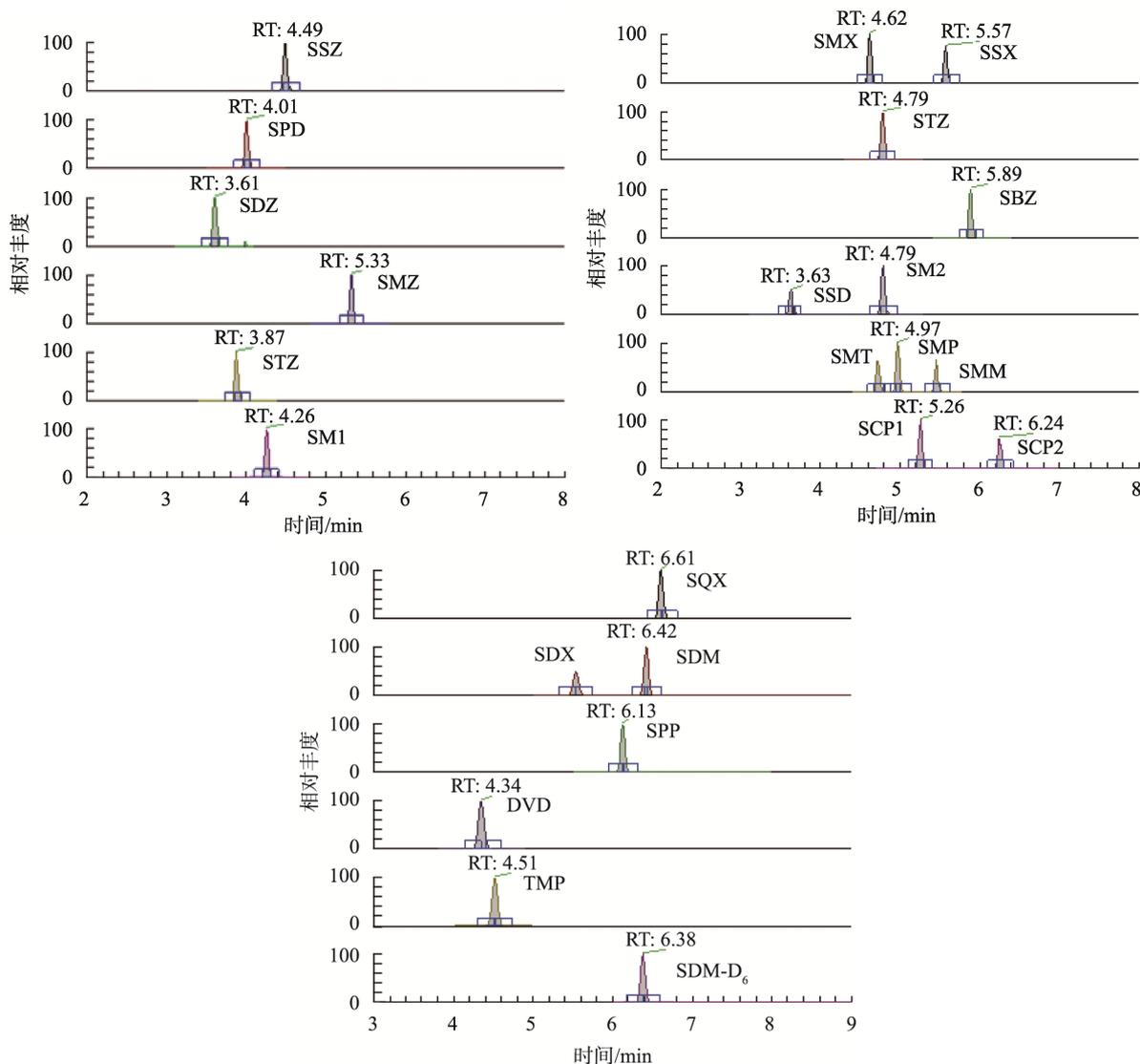


图 4 鸡蛋中阳性添加的色谱图(1 µg/kg)

Fig.4 Chromatogram of spiking blank egg at 1 µg/kg

3.3.2 标准曲线及线性范围

精密量取 500 ng/mL 磺胺类药物标准工作液适量, 添加到 5 g 空白鸡蛋中, 制得目标药物含量为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20 µg/kg 的系列空白添加试样, 依次经 LC-MS 分析测定, 分别以定量离子峰面积对内标离子峰面积比为纵坐标, 以化合物质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 回归方程及相关系数(权重系数 $1/x^2$)见表 3。可以看出磺胺类药物在 2.5~20 µg/kg 范围内, 有良好的线性关系。

按照“样品前处理”项下建立的方法进行添加实验, 综合考虑信噪比和重现性, 确定本方法研究的鸡蛋基质中, 目标化合物的定量限为 0.5 µg/kg。

3.3.3 精密性与回收率

分别称量鸡蛋的空白样品, 进行磺胺类药物的 1 倍 LOQ、2 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 这 3 个浓度的加标回收实验,

并且在每个浓度水平进行 5 次平行实验, 分别考察 3 d, 根据检测结果计算回收率, 并用相对标准偏差值(relative standard deviation, RSD)评价日内和日间精密性, 鸡蛋中磺胺类药物检测结果见表 4。

3.4 实际样品的测定

对江苏省畜产品质量检验检测中心留存的 55 个鸡蛋样品进行了筛选测试, 未检出磺胺类药物残留。

4 结论

本文针对新实施的食品安全国家标准 GB 31650-2019^[3], 基于双重净化, 建立了鸡蛋中磺胺类药物残留测定的方法, 方法简便快速, 适合于日常筛选和监测, 并为食品安全国家标准的立项制订提供了实践依据。

表 3 鸡蛋中磺胺类药物的标准曲线
Table 3 Standard curves of sulfonamides in eggs

目标化合物	回归方程	相关系数	LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
SSZ	$Y=0.03855X+0.006160$	0.98241	0.5
SPD	$Y=0.08668X+0.000226$	0.99153	0.5
SDZ	$Y=0.05436X-0.001310$	0.99036	0.5
SMZ	$Y=0.07081X+0.000499$	0.98952	0.5
STZ	$Y=0.07756X+0.000338$	0.99383	0.5
SM1	$Y=0.06043X+0.002400$	0.99137	0.5
SMX	$Y=0.07260X+0.002540$	0.99438	0.5
SSX	$Y=0.09485X+0.001860$	0.99591	0.5
STZ	$Y=0.06767X-0.000373$	0.99182	0.5
SBZ	$Y=0.09121X+0.002900$	0.99431	0.5
SSD	$Y=0.09004X+0.004530$	0.99085	0.5
SM2	$Y=0.14237X+0.005790$	0.99393	0.5
SMT	$Y=0.05213X+0.004430$	0.98780	0.5
SMP	$Y=0.10601X+0.000161$	0.99354	0.5
SMM	$Y=0.05380X+0.002470$	0.99379	0.5
SCP1	$Y=0.05740X+0.001760$	0.99518	0.5
SCP2	$Y=0.03144X-0.000079$	0.98802	0.5
SQX	$Y=0.04336X+0.006350$	0.95738	0.5
SDX	$Y=0.13236X-0.001080$	0.99595	0.5
SDM	$Y=0.13268X+0.003600$	0.98614	0.5
SPP	$Y=0.05785X+0.000142$	0.99428	0.5
DVD	$Y=0.42758X+0.006740$	0.98869	0.5
TMP	$Y=0.19120X+0.000666$	0.99439	0.5

表 4 鸡蛋中磺胺类药物检测的回收率和精密度
Table 4 Recoveries and precisions of sulfonamides in eggs

药物名称	日内精密度(RSD/%)			日间精密度(RSD/%)			平均回收率/%		
	0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
SSZ	11.3	9.1	5.6	10.2	8.2	6.7	99.2	101.8	102.6
SPD	12.2	7.3	7.1	10.4	10.4	6.5	98.0	101.0	97.7
SDZ	13.3	14.3	2.3	14.5	10.0	5.9	97.9	104.6	105.6
SMZ	15.1	8.9	6.2	15.1	15.6	6.7	96.0	106.6	99.8

续表 4

药物名称	日内精密性(RSD/%)			日间精密性(RSD/%)			平均回收率/%		
	0.5 µg/kg	1.0 µg/kg	5.0 µg/kg	0.5 µg/kg	1.0 µg/kg	5.0 µg/kg	0.5 µg/kg	1.0 µg/kg	5.0 µg/kg
STZ	15.2	6.6	7.3	14.6	9.7	8.5	98.8	102.0	99.8
SM1	14.0	7.6	9.0	13.4	8.5	9.7	98.2	101.6	97.2
SMX	13.5	6.7	5.1	13.0	11.3	6.7	99.2	101.3	99.4
SSX	12.4	3.3	3.8	11.7	8.8	4.8	98.8	101.6	100.5
STZ	14.1	3.7	3.2	10.6	9.6	5.7	98.2	104.8	102.5
SBZ	10.2	8.0	6.8	11.6	12.5	6.6	98.7	103.3	98.5
SSD	13.3	14.2	7.3	11.5	12.0	7.5	101.7	98.1	102.4
SM2	13.8	4.3	2.8	12.8	11.9	5.9	99.9	97.1	99.0
SMT	13.5	15.9	6.6	14.3	10.5	6.5	98.4	100.2	100.9
SMP	10.7	7.3	7.0	14.2	7.8	6.8	98.5	102.4	103.0
SMM	9.2	8.0	8.9	15.3	11.9	5.6	98.6	103.6	101.1
SCP1	8.9	5.2	5.2	14.9	11.3	6.3	98.9	103.8	96.9
SCP2	11.2	14.1	4.4	10.2	15.6	5.9	96.4	108.8	98.8
SQX	9.4	7.0	14.0	11.1	11.8	10.7	102.6	92.5	99.1
SDX	7.4	8.4	4.4	12.1	10.8	5.5	99.3	101.9	104.0
SDM	15.3	2.6	4.9	15.2	15.4	7.2	99.1	99.8	98.8
SPP	9.5	6.7	3.1	14.1	12.3	7.1	96.9	106.5	96.6
DVD	15.4	9.7	8.8	15.2	12.9	9.8	99.5	100.6	94.3
TMP	13.2	5.6	8.3	10.5	9.3	8.1	100.0	100.4	99.3

参考文献

- [1] 中华人民共和国农业部. 农业部 235 号公告 动物性食品中兽药最高残留限量[Z]. 2002.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Ministry of Agriculture No. 235 MRLs in animal foods [Z]. 2002.
- [2] NY/T 754-2011 绿色食品 蛋与蛋制品[S].
NY/T 754-2011 Green food—Egg and egg product [S].
- [3] GB 31650-2019 食品安全国家标准食品中兽药最大残留限量[S].
GB 31650-2019 National food safety standard—Maximum residue limits for veterinary drugs in foods [S].
- [4] GB 29694-2013 食品安全国家标准 动物性食品中 13 种磺胺类药物多残留的测定高效液相色谱法[S].
GB 29694-2013 National food safety standard—Determination of sulfonamides residues in animal derived food by high performance liquid chromatographic method [S].
- [5] GB/T 21316-2007 动物源性食品中磺胺类药物残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB/T 21316-2007 Determination of residues of sulfonamides in foodstuffs of animal origin—LC-MS/MS [S].
- [6] 农业部 1025 号公告-15-2008 鸡蛋中磺胺喹啉残留检测高效液相色谱法[S].
Ministry of Agriculture Announcement No. 1025-15-2008 Determination of sulfaquinolone residue in egg by high performance liquid chromatography [S].
- [7] Premarathne JMKJK, Satharasinghe DA, Gunasena ARC, *et al.* Establishment of a method to detect sulfonamide residues in chicken meat and eggs by high-performance liquid chromatography [J]. Food Control, 2017, 72(B): 276-282.
- [8] 胡婷婷, 赵慧慧, 刘浩, 等. 液相色谱串联质谱法测定鸡蛋粉中 16 种磺胺类药物的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(19): 6494-6502.
Hu TT, Zhao YH, Liu H, *et al.* Determination of 16 kinds of sulfonamides residues in egg powder by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(19): 6494-6502.
- [9] Li YZ, Li ZQ, Wang WP, *et al.* Miniaturization of self-assembled solid phase extraction based on graphene oxide/chitosan coupled with liquid chromatography for the determination of sulfonamide residues in egg and honey [J]. J Chromatogr A, 2016, 1447(1): 17-25.
- [10] 陆庆, 易路遥, 章红, 等. 超高效液相色谱串联飞行时间质谱法测定蛋及蛋制品中 18 种磺胺类药物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3820-3828.
Lu Q, Y LY, Zhang H, *et al.* Determination of 18 kinds of sulfonamides residues in eggs and egg products by ultra performance liquid

- chromatography–quadrupole–time of flight–mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(12): 3820–3828.
- [11] Huertas–Pérez JF, Arroyo–Manzanares N, Havlíková L, *et al.* Method optimization and validation for the determination of eight sulfonamides in chicken muscle and eggs by modified QuEChERS and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 124(1): 261–266.
- [12] GB 23200.115–2018 食品安全国家标准鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定液相色谱–质谱联用法[S].
GB 23200. 115–2018 National food safety standard—Determination of fipronil and metabolites residues in eggs—Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method [S].
- [13] 刘桂英, 宋广军, 王召会, 等. 固相萃取–超高效液相色谱串联质谱法测定水产品中磺胺类药物残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(8): 2240–2246.
Liu GY, Song GJ, Wang ZH, *et al.* Determination of sulfonamide drugs residues in aquatic product by solid phase extraction–ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(8): 2240–2246.
- [14] Heller DN, Ngoh MA, Donoghue D, *et al.* Identification of incurred sulfonamide residues in eggs: Methods for confirmation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry and quantitation by liquid chromatography with ultraviolet detection [J]. *J Chromatogr B*, 2002, 774: 39–52.
- [15] NY/T 1896–2010 兽药残留实验室质量控制规范[S].
NY/T 1896–2010 Criterion on quality control of laboratories for residue analysis of veterinary drugs [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介

曲 斌, 博士, 高级兽医师, 主要研究方向为兽药残留分析新技术新方法。
E-mail: qubin2000@hotmail.com

“农兽药残留研究与检测”专题征稿函

食用农产品中农药、兽药残留问题是国内外广泛关注的课题。本刊特组织“**农兽药残留研究与检测**”专题, 征集的稿件主要围绕**农兽药残留标准制定与风险评估、农兽药的代谢与迁移转化、农兽药残留样品前处理方法、农兽药残留检测技术与应用、农兽药残留现场检测技术、农兽药残留市场监测与结果分析等或者您认为与本专题相关有意义的领域**。该专题计划在 2021 年 1~2 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员和专题主编刘宏程研究员和编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 **2020 年 11 月 30 日**前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题农兽药残留研究与检测):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿选择“**专题: 农兽药残留研究与检测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsqa@126.com(备注: 农兽药残留研究与检测专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部