

高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法检测猪肉中22种磺胺类兽药残留

李晓雯, 迟秋池, 夏苏捷, 顾正健, 刘畅*

(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

摘要: **目的** 建立猪肉中22种磺胺类兽药残留的定性定量分析方法。**方法** 采用固相萃取技术处理样品, 通过高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法对猪肉中的22种磺胺类药物进行分离和检测, 并对其方法进行学验证, 考察方法检测限、精密度、回收率等指标。建立磺胺类药物的精确相对分子质量数据库, 并通过碎片离子的精确质量数推测碎片结构。**结果** 在最低定量限到150 μg/kg范围内, 标准曲线相关性良好($r > 0.99$), 所测定的22种化合物检测限为0.1~5 μg/kg, 化合物回收率在81.1%~118.0%之间, 精密度在1.9%~13.6%($n=5$)之间。建立了磺胺类共22种化合物的精确相对分子质量数据库。**结论** 建立的方法准确、快速、灵敏度高, 结合精确相对分子质量数据库, 可应用于实际案例中磺胺类兽药残留的快速分析。

关键词: 高效液相色谱法; 飞行时间质谱法; 磺胺; 猪肉

Determination of 22 sulfonamides in pork by high performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry

LI Xiao-Wen, CHI Qiu-Chi, XIA Su-Jie, GU Zheng-Jian, LIU Chang*

(Shanghai Institute of Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: Objective To establish a novel analytical method for the analysis on 22 sulfonamides (SAs) in pork by using high performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry (HPLC-Q-TOF MS). **Methods** The analytes were extracted from the samples using acetonitrile. After separated on C₁₈ SPE column, samples were analyzed by HPLC-Q-TOF MS using an electrospray interface in positive ionisation mode. An accurate mass database was established for 22 SAs, and the structures of product ions were inferred by their accurate masses. **Results** The regression coefficients (r) for the calibration curves (LOQ~150 μg/kg) were > 0.99 , the LODs for 22 validated compounds were ranged from 0.1~5 μg/kg, and the recoveries were in the range of 81.1%~118.0%, and the relative standard deviations (RSD) were ranged from 1.9% to 13.6% ($n=5$). **Conclusion** The results indicated that this method is simple, rapid, sensitive and suitable for the determination of sulfonamides in pork.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography; time of flight mass spectrometry; sulfonamides; pork

*通讯作者: 刘畅, 副主任药师, 主要研究方向为食品、药品分析。E-mail: ccchangchang@hotmail.com

*Corresponding author: LIU Chang, Associate Professor of Pharmacy, Shanghai Institute for Food and Drug Control, No 1500, Zhangheng Road, Shanghai, 201203, China. E-mail: ccchangchang@hotmail.com

1 引言

磺胺类药物(sulfonamides, SAs)是具有氨基苯磺酰胺结构的一类药物的总称,其具有芳氨基和磺酰胺基,是常用的广谱抗菌素,在养殖业中应用广泛^[1]。但是,磺胺类药物能够产生排尿和造血紊乱、导致过敏等副作用。滥用后还易造成耐药性,危害公共卫生安全^[2]。各国普遍限制此类药物用于肉食动物中,并提出严格的限量要求。我国农业部235公告中,磺胺类药物在肌肉中的残留总量限制在100 μg/kg内^[3]。由于甲氧苄啶能够抑制二氢叶酸合成酶,与磺胺类药物合用能大幅提高抗菌作用,往往联合使用^[4],故本次实验加入甲氧苄啶作为待测化合物。

磺胺类药物残留在动物组织中的检测方法主要有酶联免疫法^[5]、高效液相色谱法^[6-8]、液相色谱质谱法等^[9-11]。高效液相色谱-飞行时间质谱联用技术作为一种快速、广谱系统化的高分辨质谱筛选检测技术,具有高质量准确度、高质量分辨率的特点,能够对样品进行高灵敏高质量精度的全扫描分析。高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(HPLC-Q-TOF-MS)还能获得化合物特征碎片离子的精确质量数信息,并通过软件分析出可能的分子式,对于推测化合物的裂解规律及碎片的结构起重要作用^[12,13]。本实验以22种磺胺类兽药作为研究对象,利用HPLC-Q-TOF-MS进行分析,旨在建立猪肉中22种磺胺类兽药残留的快速筛查方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Triple TOF™ 5600质谱系统(美国AB SCIEX公司),配有电喷雾离子源;LC30A液相色谱仪(日本岛津公司);Milli-Q超纯水器(美国Millipore公司);MS3型漩涡振荡器(德国IKA公司);CR21G型高速冷冻离心机(德国Eppendorf公司);Sorvall ST 40R型高速离心机(美国Thermo公司);多位氮气浓缩仪(德国Organomation公司)。

乙腈和甲酸(色谱级)购自德国Merck公司,去离子水由Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司)制得。

磺胺苯酰、磺胺醋酰、磺胺氯哒嗪、磺胺嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶/磺胺地索辛、磺胺二甲嘧啶、磺胺多辛、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺甲噻唑

/磺胺甲基异恶唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺二甲噻唑/磺胺恶唑、磺胺苯吡唑、磺胺吡啶、磺胺喹噁啉、磺胺噻唑、磺胺异噻唑/磺胺二甲异恶唑、甲氧苄啶、磺胺硝苯、磺胺脒/磺胺胍、磺胺索嘧啶、磺胺二甲嘧啶-D₄、磺胺甲基嘧啶-D₄、磺胺对甲氧嘧啶-D₄、磺胺间甲氧嘧啶-D₄、磺胺嘧啶-D₄分别购于德国Dr. Ehrenstorfer、美国Sigma公司、德国WITEGA公司及美国Cerilliant公司。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

准确称取2.0 g(精确至0.01 g)均匀试样,于50 mL离心管中,精密加入内标工作溶液100 μL,加入乙腈:水(V:V=8:2)6 mL,振荡10 min,以4600 r/min离心10 min。取Waters Sep-pak C₁₈固相萃取柱(6 mL, 500 mg),用乙腈:水(V:V=8:2)活化,将上清液转至C₁₈固相萃取柱顶部,收集流出液,于50 °C下氮吹至近干,用0.5 mL 0.1%甲酸-乙腈(V:V=95:5)溶解残渣,14500 r/min离心5 min,上清液转移至进样小瓶中,待液相色谱-飞行时间质谱检测。

2.2.2 色谱条件

色谱柱:Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈柱(2.1 mm×150 mm, 2.7 μm);流动相:乙腈(A), 0.1%甲酸水溶液(B);流速250 μL/min;柱温40 °C;进样量10.0 μL,梯度洗脱程序:0~3 min, 5%流动相A;3~8 min,流动相A线性增至20%,保持3 min;11~20 min,流动相A线性增至90%,保持2 min;20~20.1 min,流动相A线性降至5%,并保持5 min。

2.2.3 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描模式:正离子扫描;检测方式:全离子扫描;扫描范围m/z:100~1000;电喷雾电压:5500 V;雾化气流量(GS1)和辅助气流量(GS2):均为55 L/h;气帘气流速(CUR):35 L/h;离子源温度:600 °C。去簇电压(DP):80 V;碰撞能量(CE):10 V。离子累积加速时间:0.25 s。在上述质谱条件下,增加信息相关扫描(information dependent acquisition, IDA),监测响应值超过1000的化合物,得到其子离子信息,扫描范围m/z:100~450, DP:80 V; CE:30 V; CES(collison energy spared):15 V,离子累积加速时间:0.1 s。

一级全扫描获得的高质量精度质谱数据用于筛选及定量分析,IDA全扫描获得的二级碎片离子信息用于定性确证。

3 结果与讨论

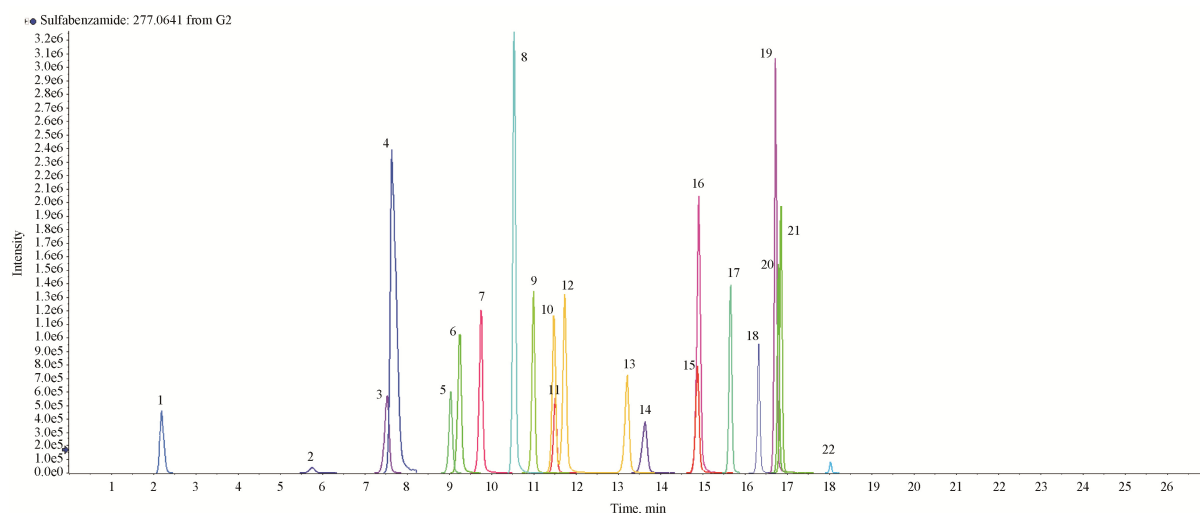
3.1 液相条件与质谱条件优化

本实验分别比较 Zorbax-Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱, Phenomenex-Luna C₁₈ 色谱柱以及 Poroshell C₁₈ 色谱柱, 结果在酸性流动相下, 各化合物在 Poroshell C₁₈

色谱柱响应最好, 且峰型良好。所以选用 Poroshell C₁₈ 柱对 22 种化合物进行色谱分离, 通过精确相对分子质量对得到的总离子流图进行各化合物信号提取。该色谱柱能将实验中绝大部分化合物分离完全, 且峰形良好(见图 1), 各化合物质量偏差均小于 3×10^{-6} , 结果见表 1。

表 1 各化合物信息
Table 1 The mass information of 22 SAs

名称	英文名	CAS 号	分子式	RT min	母离子 [M+H] ⁺	质量偏差 10 ⁻⁶	子离子[M+H] ⁺
磺胺苯酰	sulfabenzamide	127-71-9	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	16.3	277.0641	1.8	156.0114
磺胺醋酰	sulfacetamide	144-80-9	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	5.7	215.0485	0.3	156.0114
磺胺氯吡嗪	sulfachloropyridazine	80-32-0	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	13.6	285.0208	1.3	156.0114
磺胺嘧啶	sulfadiazine	68-35-9	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	7.5	251.0597	0.3	156.0114
磺胺间二甲氧嘧啶	sulfadimethoxine	122-11-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	16.7	311.0809	1.1	156.0114
磺胺多辛	sulfadoxine	2447-57-6	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	14.9	311.0809	0.8	156.0114
磺胺甲基嘧啶	sulfamerazine	127-79-7	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	9.7	265.0754	0.7	156.0114
磺胺甲噻二唑	sulfamethizole	144-82-1	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	11.5	271.0318	0.9	156.0114
磺胺甲噁唑	sulfamethoxazole	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	14.9	254.0594	0.8	156.0114
磺胺对甲氧嘧啶	sulfamethoxydiazine	651-06-9	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	11.5	281.0703	2.0	156.0114
磺胺甲氧吡嗪	sulfamethoxypyridazine	80-35-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	11.7	281.0703	2.3	156.0114
磺胺间甲氧嘧啶	sulfamonomethoxine	1220-83-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	13.2	281.0703	1	156.0114
磺胺二甲噁唑	sulfamoxole	729-99-7	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	11.0	268.0750	0.8	156.0114
磺胺苯吡唑	sulfaphenazole	526-08-9	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	16.8	315.0910	0.7	160.0869
磺胺吡啶	sulfapyridine	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	9.2	250.0645	0.8	156.0114
磺胺喹噁啉	sulfaquinoxaline	59-40-5	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	16.8	301.0754	1.1	156.0114
磺胺噻唑	sulfathiazole	42-14-0	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	9.0	256.0209	0.7	156.0114
磺胺异噁唑	sulfisoxazole	127-69-5	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	15.7	268.0750	1.7	156.0114
甲氧苄啶	trimethoprim	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	10.5	291.1452	2.8	275.1139
磺胺硝苯	sulfanitran	122-16-7	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₅ S	18.0	336.0649	0.9	156.0114
磺胺脒	sulfaguandine	57-67-0	C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	2.2	215.0597	0.8	186.0332
磺胺索嘧啶	sulfisomidine	515-64-0	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	7.7	279.0910	1.2	186.0332



1.磺胺脒、2.磺胺醋酰、3.磺胺嘧啶、4.磺胺索嘧啶、5.磺胺噻唑、6.磺胺吡啶、7.磺胺甲基嘧啶、8.甲氧苄啶、9.磺胺二甲噁唑、10.磺胺甲噻二唑、11.磺胺对甲氧嘧啶、12.磺胺甲氧哒嗪、13.磺胺间甲氧嘧啶、14.磺胺氯哒嗪、15.磺胺多辛、16.磺胺甲噁唑、17.磺胺异噁唑、18.磺胺苯酰、19.磺胺间二甲氧嘧啶、20.磺胺苯吡唑、21.磺胺喹噁啉、22.磺胺硝苯。

图1 磺胺类提取离子流色谱图

Fig. 1 High resolution extracted ion chromatograms of 22 SAs

虽然较窄的质量提取窗口能有效降低基质干扰,提高方法选择性,但对于同分异构体,只有通过保留时间进行确证。其中包括磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪和磺胺间甲氧嘧啶等。通过不断调整流动相梯度,最终所有同分异构体均分离完全(如图2),满足准确性与准确定量的要求。由于测得化合物多为碱性化合物,所以本实验在流动相中加入适量甲酸,提高化合物响应。

3.2 精确相对分子质量数据的建立

数据库收录了本实验涉及的22种化合物的分子式及其理论相对分子质量。并对化合物标准品进行分析,获得二级特征碎片离子及保留时间等信息,用于筛选及进一步的定性确证。得到的高分辨质谱数据由PeakViewTM软件进行筛选。当筛选结果为阳性时,通过二级特征碎片离子对化合物进行确证。

所有磺胺类化合物均得到精确分子质量为156.0114的碎片离子,经软件分析推测分子式为 $C_6H_6NO_2S$,与磺胺类化合物结构中的氨基苯磺酰胺结构相符。另外,获得精确质量数为108.0444与92.0495的碎片离子,推测分子式为 C_6H_6NO 与 C_6H_6N ,也与文献报道一致^[14, 15]。甲氧苄啶的特征碎片离子为123.0665,推测分子式为 $C_5H_7N_4$,与甲氧苄啶结构中2,4-嘧啶二胺结构相符。另有精确质量数

为230.1168的碎片离子,推测分子式为 $C_{12}H_{14}N_4O$,可能是由于结构中失去两个甲氧基而得。

3.3 方法学验证

3.3.1 检测限

取猪肉空白样品,分别加入不同体积标准混合标准溶液配制成0.1、0.25、0.5、1.0、2.5、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品,涡旋混匀,避光静置30 min使其接触充分,按样品前处理过程处理样品后进样测定信噪比。以信噪比3时的检出浓度作为检测限(LOD),以信噪比10时的检出浓度做为定量限(LOQ)。结果如表2所示。

3.3.2 线性范围

取猪肉空白样品,分别加入不同体积标准混合溶液配制成0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10、50、100、150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品,加入内标,涡旋混匀,避光静置30 min使其接触充分,按样品前处理过程处理样品,并选择结构相似的同位素作为内标进行定量分析。结果表明,绝大部分化合物在 $LOQ \sim 150 \mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度范围内,各化合物面积与内标峰面积的比值与浓度之间呈良好的线性关系(见表2)。

3.3.3 精密度与回收率

称取同一来源的空白猪肉样品15份,每份2.0 g,分别添加混合标准溶液及混合内标溶液,制成50、

100、150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三种浓度水平的添加样品各 5 份, 按拟订的方法测定, 带入标准曲线计算回收率与精密

度。统计结果表明本方法重复性与回收率均较好, 见表 3。

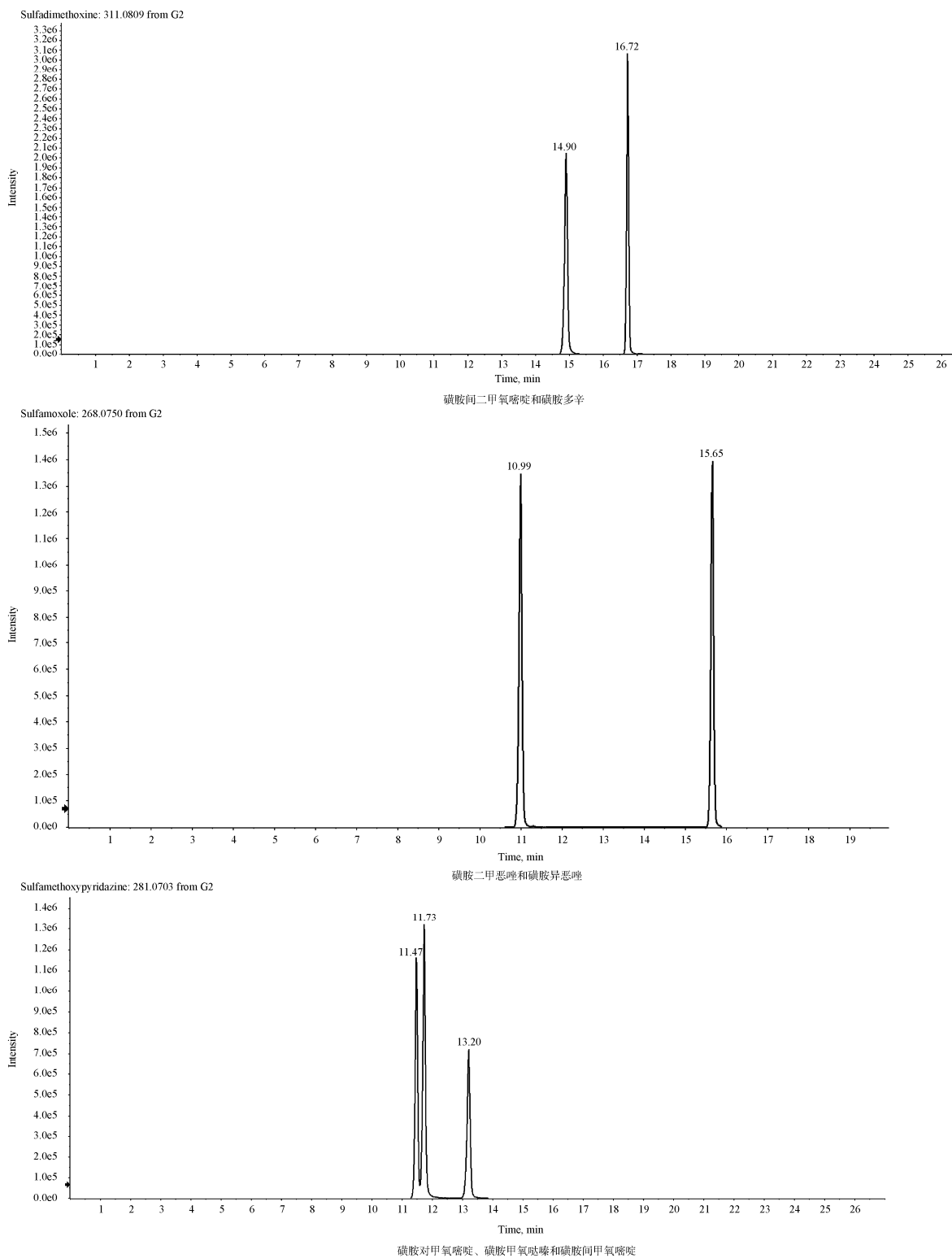


图 2 各同分异构体提取离子流图

Fig. 2 High resolution extracted ion chromatograms of isomers

表2 各化合物的LOD、LOQ、线性方程、线性相关系数、线性范围、内标信息

Table 2 The LOD, LOQ, linear equation, linear correlation coefficient, linear range and internal standards of 22 SAs

名称	LOD	LOQ	线性方程	<i>r</i>	线性范围(μg/kg)	内标
磺胺苯酰	0.5	1	$Y=0.04668X+0.00835$	0.99937	1~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺醋酰	1	2.5	$Y=0.00317X+0.01433$	0.99911	2.5~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺氯哒嗪	0.25	0.5	$Y=0.03253X-0.00269$	0.99903	0.5~150	磺胺对甲氧嘧啶-D ₄
磺胺嘧啶	0.25	0.5	$Y=0.09230X+0.01743$	0.99751	0.5~150	磺胺嘧啶-D ₄
磺胺间二甲氧嘧啶	0.1	0.25	$Y=0.19143X+0.00918$	0.99925	0.25~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺多辛	0.1	0.25	$Y=0.14214X+0.79953$	0.99793	0.25~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺甲基嘧啶	0.5	1	$Y=0.08556X+0.01899$	0.99853	1~150	磺胺甲基嘧啶-D ₄
磺胺甲噻二唑	0.5	1	$Y=0.02834X+0.07339$	0.99932	1~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺甲噁唑	0.25	0.5	$Y=0.03919X+0.40192$	0.99851	0.5~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺对甲氧嘧啶	0.25	0.5	$Y=0.08134X+0.14769$	0.99879	0.5~150	磺胺对甲氧嘧啶-D ₄
磺胺甲氧哒嗪	0.25	0.5	$Y=0.08914X+0.30556$	0.99504	0.5~150	磺胺对甲氧嘧啶-D ₄
磺胺间甲氧嘧啶	0.25	0.5	$Y=0.24937X+0.82618$	0.99905	0.5~150	磺胺间甲氧嘧啶-D ₄
磺胺二甲噁唑	0.25	0.5	$Y=0.04442X+0.16245$	0.99815	0.5~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺苯吡唑	0.25	0.5	$Y=0.08498X+0.03403$	0.99721	0.5~150	磺胺对甲氧嘧啶-D ₄
磺胺吡啶	0.25	0.5	$Y=0.16726X+0.05726$	0.99932	0.5~150	磺胺对甲氧嘧啶-D ₄
磺胺喹噁啉	0.5	1	$Y=0.05210X+0.01810$	0.99760	1~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺噻唑	0.5	1	$Y=0.11335X+0.03834$	0.99841	1~150	磺胺间甲氧嘧啶-D ₄
磺胺异噁唑	0.5	1	$Y=0.04446X+0.20797$	0.99986	1~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
甲氧苄啶	0.1	0.25	$Y=0.35694X+0.17763$	0.99650	0.25~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺硝苯	2.5	5	$Y=0.00177X+0.11277$	0.99614	5~150	磺胺对甲氧嘧啶-D ₄
磺胺脒	2.5	5	$Y=0.02050X+0.05025$	0.99835	5~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄
磺胺索嘧啶	0.5	1	$Y=0.33165X-0.11162$	0.99774	1~150	磺胺二甲嘧啶-D ₄

表3 各化合物的回收率、精密度 (*n*=5)Table 3 The recoveries and precisions of 22 SAs (*n*=5)

名称	回收率 %		精密度 RSD %			
磺胺苯酰	89.1	91.8	87.1	5.4	10.6	7.6
磺胺醋酰	118.0	114.5	90.7	5.8	13.5	7.2
磺胺氯哒嗪	105.7	105.6	104.4	9.5	8.2	6.1
磺胺嘧啶	112.2	110.1	96.8	3.0	4.5	6.3
磺胺间二甲氧嘧啶	109.9	109.9	107.6	4.8	4.6	4.2
磺胺多辛	91.1	90.4	94.1	1.9	6.4	5.6
磺胺甲基嘧啶	93.5	97.2	97.7	3.2	6.6	3.8
磺胺甲噻二唑	104.7	103.2	109.2	4.4	2.9	5.2
磺胺甲噁唑	101.8	100.7	99.0	1.9	4.7	3.1
磺胺对甲氧嘧啶	101.8	99.0	99.7	2.4	3.4	2.7
磺胺甲氧哒嗪	102.0	98.9	97.8	3.6	6.1	3.4
磺胺间甲氧嘧啶	110.6	109.3	105.8	11.5	10.1	3.6
磺胺二甲噁唑	100.7	99.2	96.7	3.3	7.0	4.7
磺胺苯吡唑	105.1	107.1	113.6	4.0	8.1	6.1
磺胺吡啶	103.2	105.2	94.6	4.0	4.5	5.0
磺胺喹噁啉	110.7	105.8	102.2	4.4	6.2	3.9
磺胺噻唑	100.6	100.2	102.0	5.0	7.3	6.8
磺胺异噁唑	105.4	107.4	114.6	6.9	8.5	7.7
甲氧苄啶	83.6	90.7	91.4	3.7	8.1	3.6
磺胺硝苯	91.8	98.1	99.9	13.6	10.4	7.9
磺胺脒	107.7	107.5	94.8	5.0	9.3	6.8
磺胺索嘧啶	81.1	86.2	83.4	9.7	11.5	3.2

3.4 方法应用

按照本研究方法对 20 批猪肉进行磺胺类兽药残留测定, 结果共有 2 批样品检出目标化合物(见表 4), 其质量偏差均 $< 5 \times 10^{-6}$, 且二级碎片离子与数据库匹配。其余 18 批均未检出, 表明本方法适用于猪肉中兽药残留的检测。

表 4 阳性样品检出结果

Table 4 The result of screening and quantifications

样品	检测结果 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	甲氧苄啶 0.32 ± 0.02
2	甲氧苄啶 18.44 ± 0.77 磺胺甲噁唑 25.65 ± 1.42

4 结 论

本文建立猪肉中 22 种磺胺类药物的高效液相色谱-飞行时间质谱检测方法。样品经乙腈液提取, C_{18} 固相萃取柱净化, 液相色谱-飞行时间质谱法测定, 同位素内标定量。该方法前处理简单, 选择性高, 灵敏度好, 各化合物检测限在 $0.1 \sim 5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率在 $81.1\% \sim 118.0\%$ 之间, 精密度在 $1.9\% \sim 13.6\%$ 之间($n=5$), 保证方法的准确性, 能满足国内外对猪肉中相应药物的最大残留限量的检测要求。

参考文献

- [1] 秦国建, 许振成, 吴根义, 等. 残留磺胺类药物的来源及环境行为研究进展[J]. 农业灾害研究, 2011, 1(1): 58-60.
Qin GJ, Xu ZC, Wu GY, *et al.* Research advance on the Source of residual sulfonamides and its environmental behavior [J]. J Agric Catastroph, 2011, 1(1): 58-60.
- [2] 吴淑秀, 公茂金, 朱万燕, 等. 液相色谱串联质谱法测定猪肉和猪肝中 9 种磺胺类药物的残留[J]. 分析实验室, 2012, 31(2): 79-83.
Wu SX, Gong MJ, Zhu WY, *et al.* Determination of nine sulfonamide residues in pork and pig liver by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Lab, 2012, 31(2): 79-83.
- [3] 中华人民共和国农业部, 中华人民共和国农业部公告第 235 号[Z].
The Ministry of Agriculture. The Ministry of agriculture Bulletin No. 235th [Z].
- [4] 万译文, 李小玲, 邓克国. 高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中甲氧苄啶的残留[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(13):

110-112.

- Wan YW, Li XL, Deng KG. Simultaneous determination of trimethoprim residues in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Res Devel, 2014, 35(13): 110-112.
- [5] 冯才伟, 朱君红, 王会玲, 等. 酶联免疫法测定猪肉中磺胺类药物的残留[J]. 四川畜牧兽医, 2012, 39(2): 27-29.
Feng CW, Zhu JH, Wang HL, *et al.* Analysis of sulfonamides residues in pork by ELISA method [J]. Sichuan Anim Vet Sci, 2012, 39(2): 27-29.
 - [6] 陈振桂, 占春瑞, 郭平, 等. 高效液相色谱法同时测定水产品中 13 种磺胺类药物残留的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 448-450.
Chen ZG, Zhan CR, Guo P, *et al.* Study on simultaneous determination of 13 sulfonamides residues in aquatic products by HPLC [J]. Food Sci, 2007, 28(10): 448-450.
 - [7] 罗成江, 陈慧华, 林仙军, 等. UPLC 和 HPLC 法检测猪肉中磺胺类药物残留的比较[J]. 中国兽药杂志, 2012, 46(4): 25-28.
Luo CJ, Chen HH, Lin XJ, *et al.* Comparison of UPLC and HPLC for sulfonamides residues Analysis in pork [J]. Chin J Vet Drug, 2012, 46(4): 25-28.
 - [8] 邓樱花, 李林, 张洪权, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定鸡肉中 5 种磺胺类药物残留[J]. 华中第二师范学院化学与生命科学学院, 2014, 48 (1) : 53-57.
Deng YH, Li L, Zhang HQ, *et al.* Simultaneous determination of five kinds of sulfonamide residues in chicken by high performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. J Huazhong Norm Univ (Nat Sci), 2014, 48(1): 53-57.
 - [9] 王浩, 郭启雷, 殷晓燕, 等. 串联三重四极杆质谱对牛奶中 10 种磺胺类药物残留的同时测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27: 137-139.
Wang H, Guo QL, Yin XY, *et al.* Simultaneous determination of ten sulfonamides residues in milk by LC-MS/MS method [J]. J Instrum Anal, 2008, 27: 137-139.
 - [10] 孙伟红, 冷凯良, 王志杰, 等. HPLC-MS/MS 内标法同时测定水产品中 18 种磺胺类药物残留量[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 294-298.
Sun WH, Leng KL, Wang ZJ, *et al.* Use of LC-MS/MS with internal standard method for simultaneous determination of 18 sulfonamide residues in aquatic products [J]. Food Sci, 2009, 30(24): 294-298.
 - [11] Parab SR, Amritkar PN. Development and validation of a procedure for determination of sulfonamide residues in pasteurized milk using modified QuEChERS method and liquid

- chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(16): 2521–2532
- [12] 孟折, 石志红, 吕运开, 等. 超高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱法快速筛查乳制品中磺胺类与氟喹诺酮类药物[J]. *分析化学*, 2014, 10: 1493–1500.
- Meng Z, Shi ZH, Lv YK, *et al.* Rapid screening of fluoroquinolones and sulfonamides in dairy products using ultra performance liquid chromatography coupled to high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 10: 1493–1500.
- [13] 黎永乐, 郑彦婕, 熊岑, 等. 液相色谱/线性离子阱-静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查葡萄酒中的合成色素[J]. *色谱*, 2013, 31(8): 729–733.
- Li YL, Zheng YJ, Xiong C, *et al.* Fast screening of the artificial dyes in wine by liquid chromatography/hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(8): 729–733.
- [14] 王敏, 张海燕, 杨金良, 等. 磺胺类药物电喷雾质谱高能裂解规律[J]. *温州医学院学报*, 2013,43(10): 642–650.
- Wang M, Zhang HY, Yang JL, *et al.* Research on fragmentation pathways of sulfonamide by ESI high energy collision induced dissociation technique [J]. *J Wenzhou Med Univ*, 2013,43(10): 642–650.
- [15] 张海燕, 刘鑫, 严华, 等. 天然同位素信息在多级质谱裂解规律解析中的应用-以磺胺类化合物为例[J]. *质谱学报*, 2013, 34(5): 300–307.
- Zhang HY, Liu X, Yan H, *et al.* Elucidation tandem mass fragment pathway by isotopic ratio and accuracy mass measure-an example in sulfanilamide [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2013, 34(5): 300–307.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



李晓雯, 硕士, 主要研究方向为食品分析。

E-mail: 9531742@qq.com



刘畅, 博士, 副主任药师, 主要研究方向为食品、药品分析。

E-mail: ccchangchang@hotmail.com