

高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法检测荷斯坦和水牛原料乳中磺胺类药物残留

杨华^{1,2}, 李玲³, 曾庆坤³, 肖英平^{1,2*}, 任大喜^{4*}

(1. 浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 杭州 310021; 2. 浙江省植物有害生物防控重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 杭州 310021; 3. 中国农业科学院广西水牛研究所, 南宁 530001; 4. 浙江大学动物科学学院, 杭州 310029)

摘要: **目的** 分析目前我国南方地区荷斯坦原料乳和水牛原料乳中磺胺类药物的残留情况。**方法** 采集浙江和广西地区荷斯坦牛牧场和水牛牧场的 120 份原料乳, 采用高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法检测其中的磺胺类药物残留。**结果** 方法的检出限和回收率分别为 0.05~0.10 $\mu\text{g/L}$ 和 73.2%~108.3%。水牛乳中磺胺类药物的残留量低于 6.67 $\mu\text{g/L}$, 荷斯坦牛乳中磺胺类药物的残留量低于 7.88 $\mu\text{g/L}$ 。**结论** 高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法检测牛乳中磺胺类药物残留的结果准确可靠, 我国南方地区的荷斯坦原料乳和水牛原料乳总体上处于安全范围。

关键词: 高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法; 荷斯坦牛乳; 水牛乳; 磺胺类药物

Determination of sulfonamides residues in raw Holstein and buffalo milk by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YANG Hua^{1,2}, LI Ling³, ZENG Qing-Kun³, XIAO Ying-Ping^{1,2*}, REN Da-Xi^{4*}

(1. Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base for Zhejiang Sustainable Pest and Disease Control, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 3. Water Buffalo Institute, Chinese Academy of Agricultural Science, Nanning 530001, China; 4. College of Animal Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the sulfonamides residues in raw milk of Holstein and buffalo in south China. **Methods** A total of 120 milk samples were collected from Holstein and buffalo farms in Zhejiang and Guangxi provinces, and the sulfonamides residues in raw milk were determined by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Results** The limits of determination (LODs) and recoveries of HPLC-MS/MS were 0.05~0.10 $\mu\text{g/L}$ and 73.2%~108.3%, respectively, and the residue amounts of sulfonamides in raw milk of Holstein and buffalo were lower than 6.67 $\mu\text{g/L}$ and 7.88 $\mu\text{g/L}$. **Conclusion**

基金项目: 浙江省植物有害生物防控重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地(2010DS700124-ZM1608)

Fund: Supported by State Key Laboratory Breeding Base for Zhejiang Sustainable Pest and Disease Control (2010DS700124-ZM1608)

*通讯作者: 肖英平, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为畜产品质量安全。E-mail: ypxiao@zju.edu.cn

任大喜, 博士, 副教授, 主要研究方向为营养与乳制品加工。E-mail: dxren@zju.edu.cn

*Corresponding author: XIAO Ying-Ping, Ph.D, Assistant Researcher, Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China. E-mail: ypxiao@zju.edu.cn

REN Da-Xi, Ph.D, Associate Professor, College of Animal Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China.

E-mail: dxren@zju.edu.cn

HPLC-MS/MS is an accurate and reliable method for sulfonamides residues measurement in milk, and the sulfonamides residues in raw Holstein and buffalo in south China are in safety situation.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; raw milk of Holstein; raw milk of buffalo; sulfonamides

1 引言

磺胺类药物(sulfonamides, SAs)是一类人工合成的广谱性抗菌药物。自 1932 年德国科学家 Klarer 和 Mietzsh 首先合成偶氮染料-百浪多息(prontosil)以来,磺胺类药物的发展经历了多年的历史,先后合成的这类药物大约有 8500 种^[1]。SAs 的抗菌范围广,对许多革兰氏阳性菌和一些革兰氏阴性菌均有抑制作用,甚至对衣原体属和某些原虫都有效,是一种广谱抗菌剂^[2]。SAs 使用方便、价格低廉,与甲氧苄啶和二氧苄啶等抗菌增效剂配合使用能够扩大 SAs 的抗菌谱,大大增强其抗菌活性,甚至可以使其从抑菌作用变为杀菌作用;除此之外, SAs 对一些球虫等原虫具有独特的治疗作用。因此, SAs 至今仍为畜禽抗感染治疗中的重要药物之一。

SAs 摄入过量会导致人体各方面的疾病,如泌尿系统损伤、消化系统障碍、呕吐腹泻及溶血性贫血等,并有致肿瘤倾向^[3-5]。因此,许多国家和地区都限定了 SAs 的残留量。国际食品法典委员会规定食品和饲料中 SAs 的总量不得超过 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[6];联合国粮食农业组织(The Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)规定动物性食品中 SAs 的残留限量为 100 ng/mL ^[7];欧盟对牛奶和肉类食品中的 SAs 制定了单个浓度标准,即不得超过 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$,总量不得超过 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[8];我国农业部第 235 号规定也限定磺胺类药物在牛乳中的总浓度应低于 100 $\mu\text{g}/\text{L}$,单个磺胺二甲嘧啶的浓度低于 25 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[9]。

磺胺类药物的检测也是国内外研究的重点,经过几十年的发展,目前磺胺类药物残留的检测方法主要包括微生物检测法^[10]、分光光度法^[11]、免疫分析法^[12]、色谱技术法^[13]、毛细管电泳法和联用技术。其中气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法由于灵敏度高、结果准确,是目前最常用的检测方法,国内外已有许多相关的研究报道^[14-16]。荷斯坦牛乳和水牛乳是目前国际上产量最多的牛乳,其原料乳安全影响巨大,然而截止目前,很少有关于水牛乳中磺胺类药物残留的研究报道。本研究拟采用高效液相色谱-串联质谱法分析我国不同地区牧场的荷斯坦牛原料乳和水牛原料乳中磺胺类药物的残留情况,为我国的乳制品安全提供支持。

2 材料与方 法

2.1 试剂与材料

标准品:磺胺醋酰(sulfacetamide)纯度为 99%、磺胺嘧

啶(sulfadiazine)纯度为 99%、磺胺噻唑(sulfathiazole)纯度为 99.5%、磺胺吡啶(sulfapyridine)纯度为 99%、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine)纯度为 98%、磺胺恶唑(sulfamoxol)纯度为 99%、磺胺甲噻二唑(sulfamethizole)纯度为 99%、磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine)纯度为 95%、磺胺甲氧哒嗪(sulfamethoxy pyridazine)纯度为 99%、磺胺氯哒嗪(sulfachloropyridazine)纯度为 100%、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole)纯度为 99%、磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine)纯度为 99%、磺胺邻二甲氧嘧啶(sulfadoxine)纯度为 98%、磺胺异恶唑(sulfisoxazole)纯度为 98%、苯甲酰磺胺(sulfabenzamide)纯度为 99%、磺胺苯吡唑(sulfaphenazole)纯度为 99%、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine)纯度为 99%、磺胺喹恶啉(sulfaquinolaxine)纯度为 98%,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

内标为:纯度为 99%的磺胺甲恶唑-D4,纯度为 99%的磺胺二甲嘧啶-D4,纯度为 98%的磺胺间二甲氧嘧啶-D6,纯度为 99%的磺胺邻二甲氧嘧啶-D3,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

乙腈、正己烷、甲醇(色谱纯,赛默飞中国有限公司);甲酸、磷酸(优级纯,上海凌风化学试剂有限公司)。

样品采集:原料乳样品包括水牛乳和荷斯坦牛乳,采集时间为 2016 年 3~4 月,采集于各牧场的奶罐或者奶桶中,根据每个牧场的规模分别采集 3~5 个样品。其中水牛乳样品采集自广西的 13 个牧场和贵州的 2 个牧场,共计 62 个样品。荷斯坦牛乳样品采集自浙江的 15 个牧场,共计 58 个样品。样品采集后,置于 50 mL 的离心管中, -20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

2.2 仪器与设备

LC-30AD 液相色谱仪(日本岛津公司); QTRAP® 6500 三重四极杆-线性离子阱复合质谱系统(美国 AB 公司); T8 Basic 匀浆机(德国 IKA 公司); 945616 涡旋仪(美国 TALBOYS 公司); Biofuge Primor 高速冷冻离心机(美国 Thermo Scientific 公司); HB10 digital 旋转蒸发器(德国 IKA 公司); KQ-100B 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的配制

分别称取磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺恶唑、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺甲恶唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺异恶唑、苯甲酰磺胺、磺胺

苯吡唑、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺喹恶啉的标准品 10 g 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成浓度为 1 mg/L 的标准储备液。准确吸取各磺胺标准储备液 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇-水溶液(1:1, V:V)定容, 配制成各种磺胺标准品浓度为 0.05 mg/L 的混合标准工作液。

分别称取磺胺甲恶唑-D4、磺胺二甲基嘧啶-D4、磺胺间二甲氧嘧啶-D6 和磺胺邻二甲氧嘧啶-D3, 用甲醇溶液稀释标准溶液, 至浓度为 1 mg/L, 作为内标标准工作溶液。

2.3.2 样品的前处理

冷冻奶样先在 37 °C 水浴中解冻, 然后准确移取 0.5 mL 牛奶样品于 1.5 mL 离心管中, 加入 50 μ L 内标。加入 0.5 mL 乙腈, 用小型涡旋机振荡 1 min 后, 7000 r/min 离心 3 min, 准确移取 0.5 mL 所得上清液加入到新的离心管中。然后向该离心管中加入 0.5 mL 水, 振荡 1 min 后, 7000 r/min 离心 3 min, 取上清液, 用 0.22 μ m 孔径的滤膜过滤至色谱进样瓶中, 待上机检测。

2.3.3 检测条件

采用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m), 用质量比为 0.1% 的甲酸水溶液(A)和甲醇(B)作为流动相进行梯度洗脱, 梯度洗脱程序见表 1。

色谱条件: 流动相流速为 0.20 mL/min, 柱温 30 °C, 进样体积 5 μ L。

质谱条件: 离子源(ESI⁺); 采集方式: 质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 5.5 KV; 离子源温度: 550 °C; Curtain gas 压力: 40 psi; 雾化气压力: 50 psi; 辅助加热气: 55 psi。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 The gradient elution procedure

时间(min)	流速(mL/min)	流动相 A 的比例(%)	流动相 B 的比例(%)
2.00	0.2	10	90
5.00	0.2	90	10
7.00	0.2	90	10
7.50	0.2	10	90
15.00	0.2	10	90

2.3.4 方法的检测限、回收率及精密度

将标准品配制成浓度为 10、25、50、100、300 μ g/L 的溶液, 上机检测并建立标准曲线, 确定磺胺类药物的检测限。在牛奶基质中添加磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶及磺胺甲恶唑等 18 种磺胺类药物标准品, 进行方法的回收率验证, 添加浓度分别为 10、50、100 μ g/L, 每个添加水平进行 6 个平行样品的测试, 以确定方法的精

密度。

采用 SCIEX MultiQuant 3.0 软件进行数据处理, 同时分析仪器的检测限和回收率等指标。

3 结果与分析

3.1 磺胺类标准品的测定

18 种磺胺类药物的保留时间、质谱信息及标准图谱见表 2 和图 1。根据测定结果可知, 18 种磺胺类药物的液相色谱出峰时间为 3.12~6.70 min, 样品的分离效果良好, 可用于标准品及样品的分析测定。

3.2 回收率、检出限和精密度

采用高效液相色谱-串联质谱法对磺胺类药物进行检测, 得到的相关性、回收率、检测限及精确度等数据见表 3。由表 3 可知, 18 种磺胺类药物的浓度和峰面积间均有良好的线性关系, 相关系数(r) 为 0.991~0.999, 方法的检出限(limits of determination, LODs)均为 0.05~0.10 μ g/kg, 研究结果与 Hou 等^[1]类似。与其他检测方法相比, 高效液相色谱-串联质谱法有明显优势, 如 TTC(2,3,5-triphenyl-triazoliumchloride)法的检测限为 25~50 μ g/L, STAR (screening test for antibiotic residues)法的检测限则均在 50 μ g/L 以上^[10], 酶联免疫吸附法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)的检测限为 6~20 μ g/kg^[14]。此外, 高效液相色谱-串联质谱法可以同时检测多种抗生素残留, 而 ELISA 等方法还存在出现假阳性结果等问题。由表 3 可以看出, 各种磺胺类药物的回收率为 73.2%~108.3%, 符合欧盟及我国兽药残留检测标准中平均回收率在 70~120%的要求^[8,9], Hou 等^[1]测定的回收率为 91%~117%, 略高于本方法。样品的精密度试验结果表明, 测定结果的 RSDs(relative standard deviations, 相对标准偏差) \leq 6.1%, 说明本方法的检测准确度较高。上述结果表明, 采用高效液相色谱-三重四级杆质谱方法的测定结果准确可靠, 可用于乳制品中磺胺类药物残留的检测。

3.3 原料牛乳和水牛乳中磺胺类药物的残留情况

荷斯坦原料乳和水牛乳中磺胺类药物的残留测定结果见表 4 和表 5。其中对 58 个荷斯坦牛乳样品的检测发现: 共检测出 11 种磺胺类药物残留, 其中主要为磺胺二甲嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶和磺胺间二甲氧嘧啶, 检出率为 10.3%; 浓度较高的是磺胺氯噻嗪和磺胺甲恶唑, 个别样品中的残留量超过了 10 μ g/L。对 62 个水牛乳样品的检测结果发现, 共检测出 16 种磺胺类药物残留, 其中磺胺喹恶啉和磺胺间二甲氧嘧啶的检出率最高, 分别为 19.4%和 16.1%, 其次为磺胺间甲氧嘧啶, 检出率为 9.6%。磺胺类药物中磺胺氯噻嗪和磺胺甲恶唑的平均含量较高, 分别为 6.06 μ g/L 和 6.67 μ g/L。

刘清等^[17]2004 年对 120 份原料乳的检测发现, 数种磺胺类药物的残留在 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上。贡松松等^[16]2014 年采用液质联用技术对上海地区的 60 批样品检测发现, 有 2 批样品的磺胺嘧啶含量分别为 465.4 和 95.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Zhang 等^[14]采用 ELISA 法检测了 2014 年中国市场上 180 份 UHT 乳中的磺胺类药物残留情况, 共检出磺胺类药物残留样品 30 份, 最高含量为 26.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。我国最新的检测数据明显较低, 这表明近几年随着我国对抗生素残留的控制和检测, 抗生素的使用量有所降低, 产品中的残留率也显著下降。Chung 等^[10]采用微生物法和液相色谱法分析了韩国乳制品

中磺胺类药物的残留情况, 包括牛乳样品 239 份和羊乳样品 30 份, 其中有 3 份检出磺胺甲基嘧啶, 浓度为 12.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。与 Chung 等的检测结果相比, 我国乳制品中的磺胺类药物残留的种类更多, 但是含量较低。这可能与采用的检测方法有关, 相对于 Chung 等采用的 TTC 和 STAR 等微生物测定方法, 本研究采用的液质联用法具有更高的检测率和更低的检测限。检测出磺胺类抗生素的残留量均在 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下, 符合国内和国际法规, 这表明目前我国原料乳中磺胺类药物残留的总体情况良好, 样品中磺胺类药物的检出率和残留浓度均在可控范围内。

表 2 18 种磺胺类药物标准品的保留时间和质谱信息
Table 2 Retention time and mass spectrometry information of 18 kinds of SAs standards

	保留时间(min)	离子对(m/z)	去簇电压(V)	碰撞能(V)
磺胺醋酰	3.12	215.0/156.0 108	52	15
磺胺嘧啶	4.43	251.1/156.0 108	63	29
磺胺噻唑	5.40	256.1/156.1 108	60	22
磺胺吡啶	5.60	250.1/156 184	65	23
磺胺甲基嘧啶	5.74	265.1/156.1 172	73	24
磺胺恶唑	5.95	268.1/156.1 113.2	82	22
磺胺甲噻二唑	6.00	271/156.1 108	65	21
磺胺二甲嘧啶	6.06	279.1/186 124	75	25
磺胺甲氧哒嗪	6.13	281/156 126.1 108.1	75	25
磺胺氯哒嗪	6.22	285.1/156 108.1	65	22
磺胺甲恶唑	6.24	254.1/156 108	70	23
磺胺间甲氧嘧啶	6.13	281.1/156 126.2	75	25
磺胺邻二甲氧嘧啶	6.34	311/156 108	80	26
磺胺异恶唑	6.31	268.1/156 113.1	82	21
苯甲酰磺胺	6.46	277.1/156 108.1	60	19
磺胺苯吡唑	6.51	315/156 108.1	84	29
磺胺间二甲氧嘧啶	6.62	311/156.1 108.1	80	31
磺胺噻恶唑	6.70	301.1/156.1 108	80	24

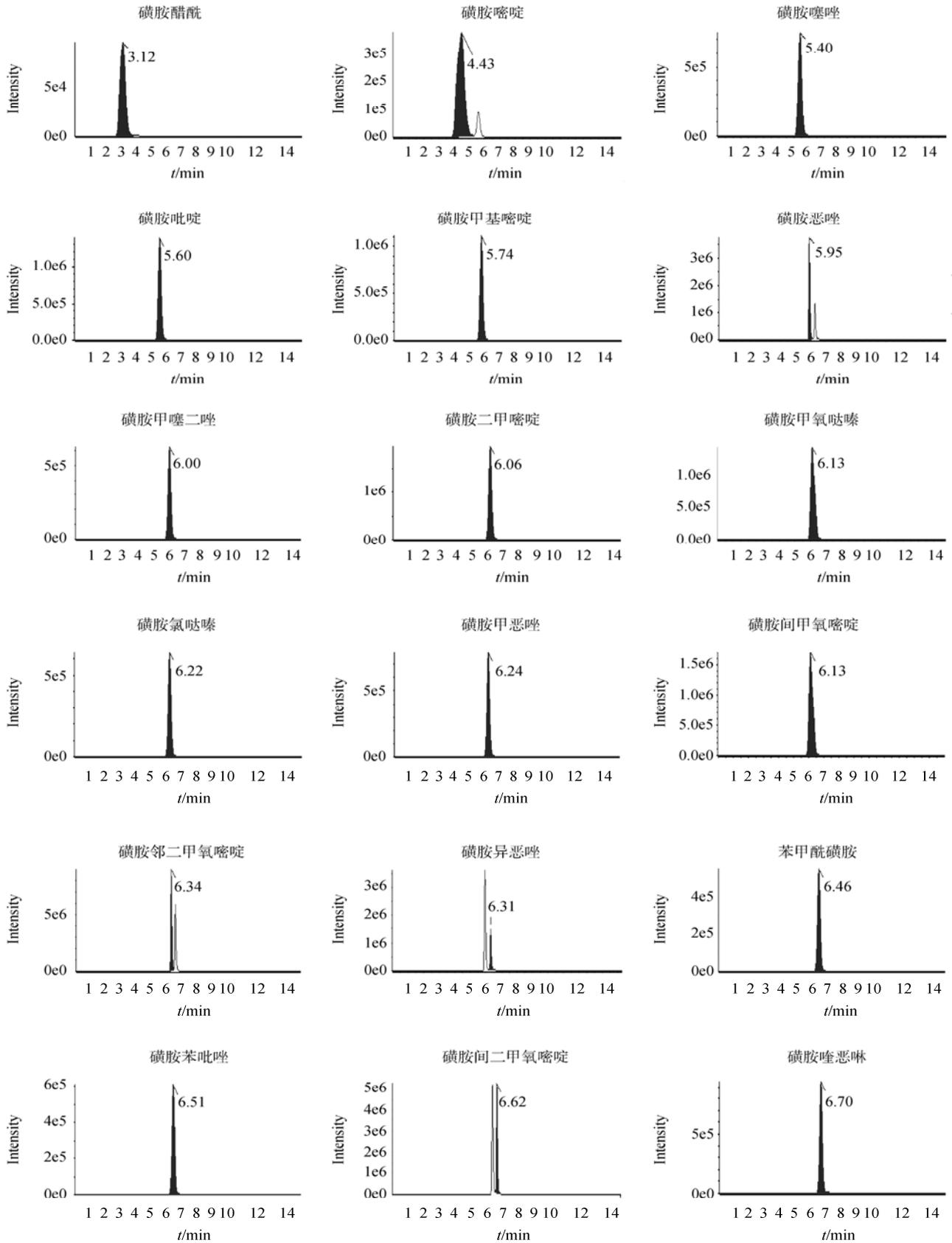


图 1 18 种磺胺类药物标准品的高效液相色谱图

Fig. 1 High performance liquid chromatograms of 18 kinds of SAs standards

表 3 高效液相色谱-串联质谱法测定磺胺类药物的回收率、检出限及精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries, LODs and precisions of SAs determined by HPLC-MS/MS ($n=6$)

	相关性(%)	回收率(%)	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD(%)
磺胺醋酰	99.4	83.5~85.4	0.10	2.9
磺胺嘧啶	99.9	97.3~101.0	0.10	3.3
磺胺噻唑	99.9	89.6~100.2	0.10	4.6
磺胺吡啶	99.6	83.7~86.7	0.05	5.4
磺胺甲基嘧啶	99.7	82.2~83.0	0.10	3.7
磺胺恶唑	99.9	79.4~92.0	0.10	2.9
磺胺甲噻二唑	99.8	73.2~83.5	0.10	3.3
磺胺二甲嘧啶	99.1	60.5~72.8	0.05	3.8
磺胺甲氧哒嗪	99.5	93.9~94.3	0.10	2.5
磺胺氯哒嗪	99.6	86.4~87.1	0.10	4.9
磺胺甲恶唑	99.9	93.7~95.2	0.10	5.2
磺胺间甲氧嘧啶	99.4	84.9~86.0	0.10	3.4
磺胺邻二甲氧嘧啶	99.7	69.1~80.0	0.01	5.6
磺胺异恶唑	99.8	93.4~108.3	0.10	4.4
苯甲酰磺胺	99.3	75.1~87.3	0.10	6.1
磺胺苯吡唑	99.9	76.1~76.8	0.10	3.9
磺胺间二甲氧嘧啶	99.8	93.7~105.1	0.10	2.8
磺胺喹恶啉	99.7	83.7~96.2	0.10	2.9

表 4 荷斯坦原料乳中磺胺类药物的检测结果

Table 4 Detection results of sulfonamides in raw milk of Holstein

抗生素名称	阳性样品	最小值($\mu\text{g}/\text{L}$)	最大值($\mu\text{g}/\text{L}$)	中位数($\mu\text{g}/\text{L}$)	平均值($\mu\text{g}/\text{L}$)
磺胺醋酰	0	-	-	-	-
磺胺嘧啶	1	0.43	0.43	0.43	0.43
磺胺噻唑	0	-	-	-	-
磺胺吡啶	1	0.31	0.31	0.31	0.31
磺胺甲基嘧啶	0	-	-	-	-
磺胺恶唑	0	-	-	-	-
磺胺甲噻二唑	1	0.47	0.47	0.47	0.47
磺胺二甲嘧啶	6	0.56	3.61	1.82	1.92
磺胺甲氧哒嗪	1	0.73	0.73	0.73	0.73
磺胺氯哒嗪	3	0.88	11.49	6.36	6.24
磺胺甲恶唑	4	3.24	10.82	8.74	7.88
磺胺间甲氧嘧啶	4	0.10	0.30	0.19	0.19
磺胺邻二甲氧嘧啶	6	0.02	0.14	0.18	0.08
磺胺异恶唑	0	-	-	-	-
苯甲酰磺胺	0	-	-	-	-
磺胺苯吡唑	0	-	-	-	-
磺胺间二甲氧嘧啶	6	0.39	1.60	0.47	0.83
磺胺喹恶啉	1	3.97	3.97	3.97	3.97

表 5 水牛原料乳中磺胺类药物的检测结果
Table 5 Detection results of sulfonamides in raw milk of buffalo

抗生素名称	阳性样品数	最小值($\mu\text{g/L}$)	最大值($\mu\text{g/L}$)	中位数($\mu\text{g/L}$)	平均值($\mu\text{g/L}$)
磺胺醋酰	0	-	-	-	-
磺胺嘧啶	1	0.09	0.09	0.09	0.09
磺胺噻唑	1	0.58	0.58	0.58	0.58
磺胺吡啶	4	0.10	0.27	0.19	0.19
磺胺甲基嘧啶	1	0.74	0.74	0.74	0.74
磺胺恶唑	1	0.32	0.32	0.32	0.32
磺胺甲噻二唑	5	0.41	1.26	0.94	0.83
磺胺二甲嘧啶	2	0.25	0.68	0.45	0.45
磺胺甲氧哒嗪	4	0.16	1.35	0.61	0.68
磺胺氯哒嗪	2	1.32	10.79	6.06	6.06
磺胺甲恶唑	4	3.33	4.39	3.48	6.67
磺胺间甲氧嘧啶	6	0.07	0.41	0.27	0.26
磺胺邻二甲氧嘧啶	5	0.18	0.47	0.21	0.26
磺胺异恶唑	1	0.14	0.14	0.14	0.14
苯甲酰磺胺	2	0.66	4.41	2.54	2.54
磺胺苯吡唑	0	-	-	-	-
磺胺间二甲氧嘧啶	10	0.27	3.35	1.81	1.81
磺胺喹恶啉	12	0.34	4.98	1.34	1.73

4 结 论

本研究采用高效液相色谱-三重四级杆质谱法测定了浙江和广西等地荷斯坦及水牛原料乳中 18 种磺胺类药物残留情况。此方法的检出限为 0.05~0.10 $\mu\text{g/kg}$, 回收率为 73.2%~108.3%, 检测相对标准偏差 \leq 6.1%。对采集的 120 个原料乳样品检测发现, 样品中水牛乳检出 16 种磺胺类药物, 浓度在 6.67 $\mu\text{g/L}$ 以下; 荷斯坦牛乳检出 11 种磺胺类药物, 浓度在 7.88 $\mu\text{g/L}$ 以下, 均低于农业部规定浓度。结果表明高效液相色谱-三重四级杆质谱法是检测水牛和荷斯坦乳中磺胺类药物残留准确、可靠的方法。我国南方地区的荷斯坦和水牛原料乳中磺胺类药物残留情况总体良好。

参考文献

- [1] Hou X, Chen G, Zhu L, *et al.* Development and validation of an ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method for simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and benzimidazoles in bovine milk [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 96(2): 20-29.
- [2] Jiang W, Beloglazova N, Wang Z, *et al.* Development of a multiplex flow-through immunoaffinity chromatography test for the on-site screening of 14 sulfonamide and 13 quinolone residues in milk [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 66: 124-128.

- [3] Aureli P, Ferrini AM, Mannoni V. Presumptive identification of sulphonamide and antibiotic residues in milk by microbial inhibitor tests [J]. *Food Control*, 1996, 7(3): 165-168.
- [4] He X, Deng M, Wang Q, *et al.* Residues and health risk assessment of quinolones and sulfonamides in cultured fish from Pearl River Delta, China [J]. *Aquacult*, 2016, 458: 38-46.
- [5] Wojciech B, Ewa A, Justyna Z, *et al.* Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 196: 1-15.
- [6] Codex Alimentarius Commission. Maximum residue limits for veterinary drugs in foods [S].
- [7] FAO and WHO: maximum residue limits for veterinary drugs in foods in the 34th Session of the Codex Alimentarius Commission [EB/OL]. <http://www.codexalimentarius.net/vetdrugs/data/index.html>. 2012-10-15.
- [8] European Commission. On pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin [S].
- [9] 农业部畜牧兽医局. 农业部公告第 235 号 动物性食品中兽药最高残留限量 [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/zwillm/tzgg/gg/200302/t20030226_59300.htm. 2002-12-24. Ministry of Agriculture Animal Husbandry and Veterinary Bureau. No.235 bulletin of the ministry of agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/zwillm/tzgg/gg/200302/t20030226_59300.htm. 2002-12-24.

- [10] Chung H, Lee J, Chung Y, *et al.* Analysis of sulfonamide and quinolone antibiotic residues in Korean milk using microbial assays and high performance liquid chromatography [J]. *Food Chem*, 2009, 113(1): 297–301.
- [11] Diez R, Sarabia L, Ortiz M. Rapid determination of sulfonamides in milk samples using fluorescence spectroscopy and class modeling with n-way partial least squares [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 585(2): 350–360.
- [12] Conzuelo F, Campuzano S, Gamella M, *et al.* Integrated disposable electrochemical immunosensors for the simultaneous determination of sulfonamide and tetracycline antibiotics residues in milk [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 50(15): 100–105.
- [13] Nebot C, Regal P, Miranda J, *et al.* Rapid method for quantification of nine sulfonamides in bovine milk using HPLC/MS/MS and without using SPE [J]. *Food Chem*, 2013, 141(3): 2294–2299.
- [14] Zhang Y, Zheng N, Han R, *et al.* Occurrence of tetracyclines, sulfonamides, sulfamethazine and quinolones in pasteurized milk and UHT milk in China's market [J]. *Food Control*, 2014, 36(1): 238–242.
- [15] Zacco E, Galve R, Adrian J, *et al.* Procedure 34 electrochemical determination of sulfonamide antibiotics in milk samples using a class-selective antibody [J]. *Compr Anal Chem*, 2007, 49: 237–241.
- [16] 贡松松, 顾欣, 曹慧, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查生鲜牛乳中的 14 种磺胺类药物[J]. *分析测试学报*, 2014, 12: 1342–1348.
- Gong SS, Gu X, Cao H, *et al.* Rapid screening of 14 sulfonamides in raw milk by ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight

mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 12: 1342–1348.

- [17] 刘清, 刘军, 李志强, 等. 鲜牛乳中磺胺类兽药残留监测调查[J]. *职业与健康*, 2003, 19(9): 41–42.
- Liu Q, Liu J, Li ZQ, *et al.* Surveillance on the sulfa remains of beast drugs in fresh milk [J]. *Occup Health*, 2003, 19(9): 41–42.

(责任编辑: 刘 丹)

作者简介



杨 华, 高级畜牧师, 副院长, 主要研究方向为畜产品质量安全。
E-mail: yanghua806@hotmail.com



肖英平, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为畜产品质量安全。
E-mail: ypxiaoju@126.com



任大喜, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要研究方向为营养与乳制品加工。
E-mail: dxren@zju.edu.cn