

# 通过式净化-液相色谱-串联质谱快速筛查 水产品中 15 类 107 种兽药多残留的方法研究

孙晓杰<sup>1\*</sup>, 高金芳<sup>2</sup>, 李兆新<sup>1\*</sup>, 郭萌萌<sup>1</sup>, 邢丽红<sup>1</sup>, 孙伟红<sup>1</sup>, 翟毓秀<sup>1</sup>, 姜 薇<sup>2</sup>

(1. 农业部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071;

2. 潍坊市产品质量检验所, 潍坊 261000)

**摘要:** **目的** 建立水产品基质中 15 类包含 107 种药物多残留的快速筛查方法。**方法** 通过多溶剂分步提取-通过式净化, 结合液相色谱-串联质谱仪, 在 MRM 模式下正、负离子同时扫描监测水产品, 实现水产品中 15 类 107 种药物多残留的快速筛查, 并用于实际水产样品中药物残留含量的测定。**结果** 所有药物在 35 min 内分离良好, 方法线性范围为 0.1~200 ng/mL, 相关系数均大于 0.995; 检出限为 0.1~5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $S/N>3$ ), 定量限为 0.3~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $S/N>10$ ); 回收率为 40.0%~120%, 相对标准偏差均小于 15%。**结论** 方法的准确性和灵敏度较高, 重现性好, 适合水产基质中药物多残留的高通量、快速筛查, 能够满足国家限量法规的要求。

**关键词:** 水产品; 兽药; 多残留; 快速筛查; 液相色谱-串联质谱法

## Simultaneous determination of 15 categories and 107 kinds of veterinary drugs in aquatic products by pass-through purification and liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SUN Xiao-Jie<sup>1\*</sup>, GAO Jin-Fang<sup>2</sup>, LI Zhao-Xin<sup>1\*</sup>, GUO Meng-Meng<sup>1</sup>, XING Li-Hong<sup>1</sup>,  
SUN Wei-Hong<sup>1</sup>, ZHAI Yu-Xiu<sup>1</sup>, JIANG Wei<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. Weifang Institute of Inspection on Product Quality, Weifang 261000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid screening method for 15 categories containing 107 drug residues in aquatic product substrates. **Methods** The aquatic products were extracted by multi-solvent step and pass-through-purified, combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometer, and the positive and negative ions were scanned and monitored simultaneously in MRM mode. The rapid screening of 15 categories and 107 kinds of drug

**基金项目:** 山东省农业重大应用技术创新项目(SF1405303301)、中国水产科学研究院基本科研业务费项目(2020TD71)、中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务费项目(20603022019001)

**Fund:** Supported by the Major Agricultural Application Technology Innovation Program of Shandong Province (SF1405303301), the Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund, CAFS (2020TD71), and the Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund, YSFRI, CAFS (20603022019001)

\***通讯作者:** 孙晓杰, 副研究员, 主要研究方向为水产品安全与检测。E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

李兆新, 研究员, 主要研究方向为水产品安全与质量控制。E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

\***Corresponding author:** SUN Xiao-Jie, Assistant Professor, Yellow Sea Fisheries Research Institute, No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

LI Zhao-Xin, Professor, Yellow Sea Fisheries Research Institute, No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

residues in aquatic products were realized and applied to the determination of drug residues in actual aquatic samples.

**Results** All the drugs were well separated within 35 mins. The linear ranges of the method were 0.1-200 ng/mL, and the correlation coefficients were greater than 0.995. The limits of detection were 0.1-5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $S/N>3$ ), and the limits of quantitation were 0.3-10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $S/N>10$ ). The recoveries were 40.0%-120%, and the relative standard deviations were less than 15%. **Conclusion** The method has high accuracy, sensitivity and good reproducibility, which is suitable for high throughput and rapid screening of drug residues in aquatic substrate, and can meet the requirements of national limit regulations.

**KEY WORDS:** aquatic products; veterinary drugs; multi-residue; rapid screening; liquid chromatography-tandem mass spectrometry

## 1 引言

兽药作为发展现代水产养殖业的物质基础,在防治动物疾病、促进生长和提高生产品质等方面起到至关重要的作用。养殖业中由于受经济利益驱使,或缺乏科学用药知识,过量或滥用等不合理使用兽药,导致其在动物体内残留超标,造成水产事件不断发生,严重威胁广大消费者的健康。且随着水产养殖规模的不断扩大,动物疾病频发,用来预防和治疗疾病的抗生素种类和用量也在日益增加。

水产品药物种类繁多,限定值差别较大,许多国家对进出口动物源基质中的兽药残留制定了最大允许残留限量(maximum residue limits, MRLs)<sup>[1-3]</sup>,如日本肯定列表中规定 MRLs 的兽药和添加剂种类多达 231 种<sup>[4]</sup>,美国为 87 种<sup>[5]</sup>,欧盟 121<sup>[6]</sup>种。兽药多残留同时检测技术成为国内外学者研究的热点和难点<sup>[7-14]</sup>,而我国现行的水产品检测技术方法多以分类检测为主<sup>[10-14]</sup>,药物残留检测的种类和数量与国外存在一定差距,通量低、耗时费力、时效性差且成本较高,对于非检项目的筛查能力不足。现阶段,还未有针对水产品中抗生素类、激素类、三苯甲烷类、禁用药物等多残留筛选方法的报道,缺少有效的针对水产品中多类药物残留一次性提取检测的快速筛查技术,难以满足市场监督部门快速、高效的检测要求。因此,急需针对水产品基质,建立多类多种药物残留的高通量快速筛查技术,填补我国在兽药多残留检测技术方面的空白。

液相色谱-串联质谱技术(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS),可以对目标物准确性定量,是目前水产品中兽药多残留检测的主要技术。本文基于 0.2%甲酸的乙腈水(8:2, V:V)-0.5%  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  溶液提取和通过式净化,结合液相色谱-四极杆/静电场轨道阱复合质谱,多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下正、负离子扫描监测,建立了针对水产品中 15 类涉及 107 种药物(磺胺类、喹诺酮类、四环素类、氯霉素类、硝基咪唑类、三苯甲烷类、阿维菌素类、性激素类、糖皮质激素类、大环内酯类、青霉素类、苯并咪唑类、甾体类激素、噻乙醇类和镇静剂类)的多残留、高通量快速筛查

技术,以期能够满足国家限量法规的要求。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料、试剂与仪器

标准品(见表 1):磺胺类、四环素类、氯霉素类、硝基咪唑类、三苯甲烷类、阿维菌素类、青霉素类、苯并咪唑类、甾体类激素、噻乙醇类、镇静剂类(纯度 $\geq 95\%$ ,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);喹诺酮类混标(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、性激素类(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、糖皮质激素类混标(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、大环内酯类混标(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )(天津阿尔塔科技有限公司);乙腈、乙酸乙酯(色谱级,美国 Merck 公司);甲酸(色谱级,美国 Fluka 公司);Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(200 mg/6 mL,美国 Waters 公司)。

Prominence UFLC 超快速液相色谱(日本 Shimadzu 公司);5500 QTRAP 四极杆-线性离子阱复合质谱检测系统(美国 AB SCIEX 公司);T18 Basic 均质机(德国 IKA 公司);XW-80A 旋涡混合器(上海医大仪器厂);BT224S 分析天平(法国 Sartorius 公司);Himac CR 22GII 高速离心机(日本 Hitachi 公司);N-EVAP<sup>TM</sup>112 氮吹仪(美国 Organomation 公司);Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 药物标准溶液制备

药物标准储备溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):分别准确称取磺胺类、四环素类、氯霉素类、硝基咪唑类、三苯甲烷类、阿维菌素类、青霉素类、苯并咪唑类、甾体类激素、噻乙醇类和镇静剂类等各单体药物 10.0 mg,其中氨苄西林、青霉素 G、双氯西林、氯唑西林、哌拉西林、阿莫西林用纯水溶解并定容至 100 mL,其他药物用甲醇溶解并分别定容至 100 mL。于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光贮存,保质期为 1 个月。

全部药物混合标准工作液(1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):分别准确移取单个或混合标准溶液,置于 10 mL 棕色容量瓶中,甲醇稀释至刻度,于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光贮存,现用现配。

表 1 目标化合物及分类  
Table 1 Target compounds and their groups

| 类别     | 化合物   |
|--------|---|
| 磺胺类    | 磺胺二甲异噁唑、磺胺二甲异噁啉、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲噁二唑、磺胺二甲基嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺脒、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺喹噁啉、磺胺甲氧吡嗪、磺胺苯吡唑、磺胺氯吡嗪、磺胺醋酰、磺胺甲氧苄啶、磺胺二甲氧苄啶 |
| 喹诺酮类   | 氟罗沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、依诺沙星、环丙沙星、恩诺沙星、洛美沙星、丹诺沙星、奥比沙星、双氟沙星、沙拉沙星、司帕沙星、恶喹酸、培氟沙星、萘啶酸、双氟沙星、氟甲唑   |
| 四环素类   | 四环素、土霉素、金霉素、多西环素  |
| 氯霉素类   | 氯霉素、甲矾霉素、氟苯尼考   |
| 硝基咪唑类  | 甲硝唑、地美硝唑、洛硝哒唑、羟甲基硝唑、羟甲基甲硝唑  |
| 三苯甲烷类  | 孔雀石绿、隐色孔雀石绿、结晶紫、隐色结晶紫   |
| 性激素类   | 甲基睾酮、丙酸睾丸素、 $\beta$ -群勃龙、睾酮、雌二醇、己烯雌酚、醋酸美仑、孕酮、黄体酮、醋酸氯地、孕酮、乙酸甲地、孕酮、双烯雌酚   |
| 糖皮质激素类 | 倍他米松、醋酸地塞米松、可的松、泼尼松龙、氢化可的松、醋酸氟氢可的松、泼尼松、醋酸可的松、甲基泼尼松龙、氟米松、曲安奈德、苯甲酸诺龙  |
| 大环内酯类  | 红霉素、竹桃霉素、阿奇霉素、克拉霉素、罗红霉素、林可霉素、克林霉素、替米考星、维吉尼霉素 M1   |
| 阿维菌素类  | 阿维菌素、伊维菌素、多拉菌素、依普菌素、莫西菌素  |
| 青霉素类   | 氨苄西林、青霉素 G、阿莫西林、双氯西林、氯唑西林、哌拉西林  |
| 苯并咪唑类  | 阿苯达唑、阿苯达唑砒、阿苯达唑亚砒、2-氨基阿苯达唑砒   |
| 甾体类激素  | $\alpha$ -玉米赤霉烯醇、玉米赤霉烯酮   |
| 唑乙醇类   | 唑乙醇、3-甲基唑噁啉-2-羧酸  |
| 镇静剂类   | 氯丙嗪   |

### 2.2.2 样品提取

首先取水产可食肌肉部分均质处理制成试样。称取 2.0 g(精确至 0.01 g)匀浆试样于 50 mL 聚丙烯离心管中, 静置 10 min 后加入 0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, *V:V*)–0.5%  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  溶液 6 mL, 涡旋混合 2 min, 超声提取 10 min, 在 4 °C 下 8000 r/min 离心 5 min, 移至上清液; 下层样品中继续加入 0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, *V:V*)溶液 4 mL, 参照上一步骤重新提取一次, 合并 2 次上清液, 用 0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, *V:V*)溶液定容至 10 mL。

### 2.2.3 净化

取约 2 mL 水润洗 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱, 自然流速流干, 弃去流出液。准确移取 5.0 mL 提取液加载至 SPE 小柱上, 保持流速为 1 d/s, 收集流出液。将流出液于 35 °C 氮气吹至略低于 0.5 mL, 用初始流动相定容至 1.0 mL, 涡旋溶解残留物, 超滤管以 12000 r/min 高速离心 10 min, 过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜到进样瓶中, 供 LC-MS/MS 测试。

## 2.3 仪器分析条件

液相色谱条件: Hypersil GOLD 色谱柱(2.1 mm $\times$ 150 mm, 2.1  $\mu\text{m}$ ); 进样量为 10  $\mu\text{L}$ ; 柱温: 35 °C; 流速: 0.40 mL/min; 流动相: A 为 0.1% 甲酸–5 mmol/L 乙酸铵, B 为 0.1% 甲酸–乙腈溶液。洗脱梯度如下: 0.0~1.0 min, 5%B; 1.0~5.0 min, 5%B~25%B; 5.0~10.0 min, 25%B~50%B; 10.0~25.0 min, 50%B~95%B; 25.0~30.0 min, 95%B; 30.0~30.1 min, 95%B。

30.1~35.0 min, 5%B。

质谱条件: 电喷雾电离源(ESI), 多反应监测离子模式; 正负离子监测, 喷雾电压为 3500 V; 鞘气和辅助气体均为高纯氮气, 鞘气压力: 10 L/min, 辅助气压力: 5 L/min, 碰撞气为氦气; 离子传输杆温度为 350 °C。

## 3 结果与分析

### 3.1 色谱质谱条件的优化

本研究涉及的药物种类较多, 极性相差较大, 因此, 选用了 Thermo Hypersil GOLD  $\text{C}_{18}$  (150 mm $\times$ 2.1 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) 和 Phenomenex Kinerex  $\text{F}_5$  (100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ ) 2 种反相色谱柱进行优化, 用于多类药物的分离分析。采用相同的流动相和优化的洗脱梯度, 结果表明 Phenomenex Kinerex  $\text{F}_5$  柱和 Thermo Hypersil GOLD  $\text{C}_{18}$  柱的分离效果较好, 但是由于色谱柱的材料组成、粒径、长度不同, Phenomenex Kinerex  $\text{F}_5$  柱对大部分药物保留时间均较 Thermo Hypersil GOLD  $\text{C}_{18}$  柱更为集中, 色谱峰之间的分离度不够, 致使磺胺类等同分异构体难以分离, 且出现峰型不稳定、峰分叉的现象。通过对同一样品多次进样发现, Thermo Hypersil GOLD  $\text{C}_{18}$  色谱柱对各药物保留时间较为稳定, pH 适用范围宽, 耐用性较好。在最优化的流动相及梯度洗脱条件下, 得到较好的色谱峰型及分离谱图(见图 1)。因此, 本研究选择 Thermo Hypersil GOLD  $\text{C}_{18}$  作为色谱

分离柱。

另外, 通过对质谱条件的优化, 得到最具特征性的母离子和子离子, 使各种化合物在最适合的质谱条件下分析, 提高目标物的仪器响应, 从而提高各药物的灵敏度, 适用于水产品中兽药多残留的筛选需求。

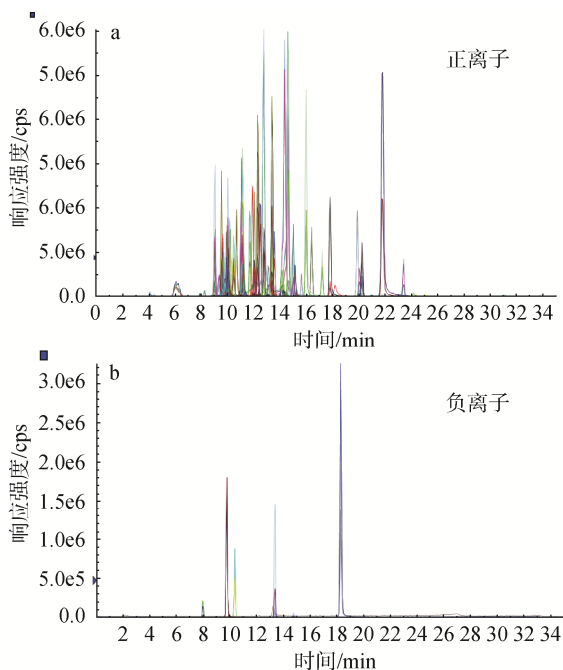


图1 15类107种兽药混合标准溶液的总离子流色谱图(20.0 ng/mL)  
Fig.1 Total ion chromatograms of mixed standard solution for 107 kinds of drugs (20.0 ng/mL)

## 3.2 样品前处理优化

### (1) 提取方式

本研究涉及药物较多, 各类兽药的理化性质差异较大, 同时, 由于四环素类药物较不稳定, 可与溶液中金属

离子络合, 因此需要在提取液中加入金属络合剂。文献调研发现, 大部分药物均可以采用乙腈提取, 如阿维菌素类、磺胺类、喹诺酮类、激素类等, 同时部分药物更易溶于其他试剂, 如四环素类易溶于稀酸或稀碱的水溶液中, 为保证所有药物的提取效果, 考虑采用多种溶剂分步提取的方式。

采用空白添加实验研究方法的提取条件, 以回收率、检测限和基质效应作为方法的考察指标见图 4。根据药物化学性质, 分别采用乙腈、乙酸乙酯、含有 0.5% Na<sub>2</sub>EDTA 溶液的乙腈、0.2% 甲酸的乙腈、0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, V:V)进行提取。经分析得出: 因乙腈有较好的沉淀蛋白性能, 提取液较清澈, 杂质含量少, 对大部分药物的回收率较好; 乙酸乙酯提取液中杂质干扰严重; 含有 0.5% Na<sub>2</sub>EDTA 的乙腈溶液有助于四环素类药物提取; 0.2% 甲酸乙腈、0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, V:V)提取效率比纯乙腈高, 并且 0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, V:V)改善了青霉素类药物提取, 因此将 0.2% 甲酸的乙腈水(8:2, V:V)-0.5% Na<sub>2</sub>EDTA 溶液作为提取试剂。

### (2) 净化方式

本研究为快速筛查方法, 净化采用以吸附杂质为主的通过式固相萃取法, 目前通过式萃取柱主要有氨基柱和 Oasis Prime HLB 柱, 而氨基柱中所含填料会吸附染料类药物, 因此, 本研究选用 Oasis Prime HLB 柱作为固相萃取小柱。结果表明, 经萃取净化后相关药物的基质干扰减少, 灵敏度和回收率明显提高(图 3)。

## 3.3 基质效应的评价

本研究采用了空白鲤鱼样品提取液中加入标准溶液对基质效应进行评价, 即分别采用空白样品提取液(参照 2.2 节方法)和纯溶剂配制标准溶液, 通过比较二者在仪器中的响应值, 评价基质效应。通过对比表明, 药物的保留时

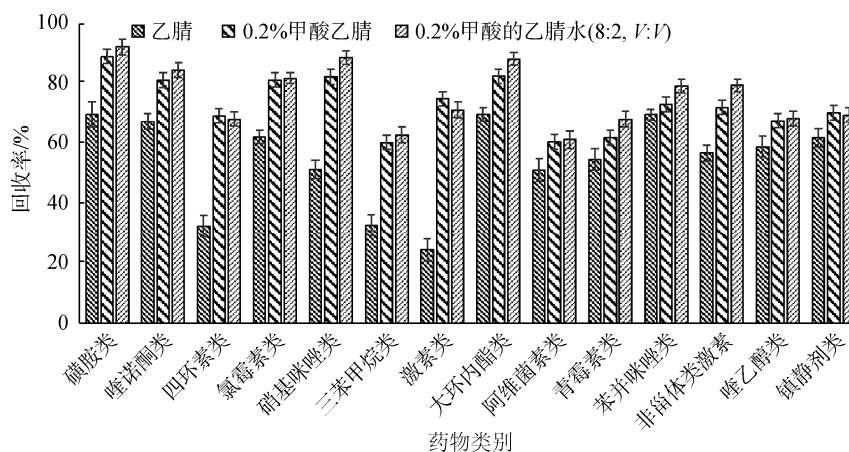


图 2 不同提取溶剂对各类兽药的回收率比较(n=3)

Fig.2 Comparison of recoveries of various drugs with different extraction solvents (n=3)

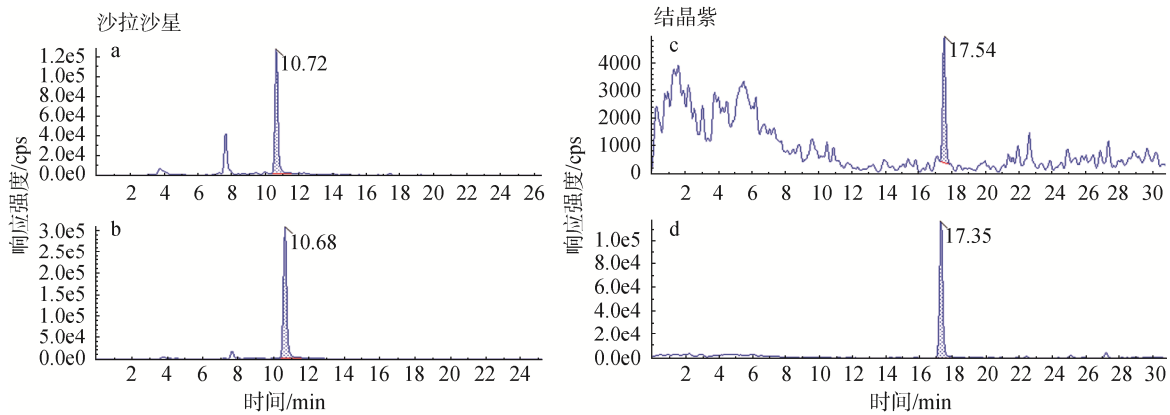


图 3 经 Oasis Prime HLB 净化前(a, c)和净化后(b, d)鲤鱼加标样品的色谱图比较

Fig.3 Chromatograms of drugs spiked crap sample before (a, c) and after (b, d) purified by oasis prime HLB

间变化均在规定的范围内,说明基质中的杂质对药物保留时间不造成干扰或干扰很小,且大部分药物的峰面积没有明显差异。而部分药物,如四环素类有基质增强作用,阿苯达唑、阿维菌素等存在 6%~15%的基质减弱效应。由于基质效应的存在,定量分析时需要基质匹配曲线进行校正。

### 3.4 检出限、回收率和精密度

考虑样品基质对于质谱扫描信号的影响,选择基质标准工作溶液配制标准曲线。在优化实验条件下,用空白样品提取液稀释成适当浓度的基质混合标准工作溶液,以每种目标物定量离子的峰面积与质量浓度作标准曲线,在对应范围内线性相关系数皆大于 0.995,线性范围为 0.1~200 ng/mL。分别向空白鲤鱼和对虾样品中添加药物混合标准溶液,得到方法对不同类药物的检出限( $S/N>3$ )和定量限( $S/N>10$ )(表 2)。选用 3 不同浓度(氯霉素类为 1.0、2.0

和 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其他类别为 10、20 和 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )的加标实验,表明方法的回收率为 40.0%~120%,相对标准偏差均小于 15%,符合中国和欧盟对兽药残留限量的要求。说明方法的准确性和灵敏度较高,重现性好,适合水产品中药物多残留的快速筛查。

### 3.5 实际样品测定

参照 2.2 节优化的研究方法,分析了不同养殖区的 26 个草鱼和 10 个对虾样品。结果表明,5 个样品中有恩诺沙星(enrofloxacin, EN)检出、1 个样品中有磺胺嘧啶(sulfadiazine, SD)检出、1 个样品中有氟苯尼考(flornfenicol, FF)检出,均为草鱼样品,检出率为 19.4%,但都未超过国家限量值<sup>[15]</sup>,其他组分均未检出。与国家及农业部相关标准方法<sup>[16,17]</sup>的检出结果比较见表 3,表明本研究方法准确度高,适用于水产品中兽药多残留的快速筛查。

表 2 各类化合物的灵敏度及准确度

Table 2 Sensitivity and accuracy of target compounds

| 类别     | 线性范围/(ng/mL) | 检出限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 定量限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 回收率/%    |
|--------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|
| 磺胺类    | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 40.0~120 |
| 喹诺酮类   | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 50.0~110 |
| 四环素类   | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 60.0~110 |
| 氯霉素类   | 0.1~20       | 0.1                            | 0.3                            | 80.0~120 |
| 硝基咪唑类  | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 50.0~100 |
| 三苯甲烷类  | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 40.0~100 |
| 性激素类   | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 40.0~100 |
| 糖皮质激素类 | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 40.0~100 |
| 大环内酯类  | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 50.0~100 |
| 阿维菌素类  | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 40.0~100 |
| 青霉素类   | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 50.0~100 |
| 苯并咪唑类  | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 60.0~100 |
| 甾体类激素  | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 40.0~100 |
| 唑乙醇类   | 5~200        | 5.0                            | 10                             | 50.0~100 |
| 镇静剂类   | 1~200        | 1.0                            | 2.0                            | 40.0~100 |

表 3 实际样品的检出结果比较

| 样品序号 | 检出组分 | 标准方法测定结果                     | 本研究方法测定结果                    |
|------|------|------------------------------|------------------------------|
|      |      | /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) |
| 1    | 恩诺沙星 | 12.5*                        | 10.8                         |
| 2    | 恩诺沙星 | 25.6*                        | 22.4                         |
| 3    | 恩诺沙星 | 7.50*                        | 7.20                         |
| 4    | 恩诺沙星 | 11.3*                        | 10.7                         |
| 5    | 恩诺沙星 | 6.80*                        | 5.94                         |
| 6    | 磺胺嘧啶 | 16.7*                        | 17.3                         |
| 7    | 氟苯尼考 | 12.4**                       | 13.3                         |

注: \*采用标准方法农业部 1077 号公告-1-2008<sup>[16]</sup>进行测定; \*\*采用标准方法 GB/T 20756-2006<sup>[17]</sup>进行测定。

## 4 结 论

本研究通过采用 0.2%甲酸的乙腈水(8:2, *V:V*)-0.5%  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  溶液分步提取和 Oasis Prime HLB 柱通过式净化, 建立了水产品基质中 15 类包含 107 种药物的通用前处理技术, 结合液相色谱-串联质谱仪, MRM 模式的正、负离子同时扫描监测, 实现了水产品中常见兽药多残留的高通量快速筛查。结果表明, 对于所有药物组分, 方法的最低检出限和定量限分别为 0.1~5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.3~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为 40.0%~120%, 相对标准偏差均小于 15%。与已有标准方法相比, 方法的准确性和灵敏度较高, 重现性好, 适合于水产基质中药物多残留的高通量、快速筛查, 能够满足国家限量法规的要求。已成功应用于实际水产样品中药物残留的快速筛查。

## 参考文献

- [1] Yamad R, Kozono M, Ohmori T, *et al.* Simultaneous determination of residual veterinary drugs in bovine, porcine, and chicken muscle using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2006, 70 (1): 54-65.
- [2] European Union (1990) Council Regulation 2377/90/EC of 26 June 1990 laying down a community procedure for the establishment of maximum residue limit of veterinary medicinal products in food stuffs of animal origin [Z].
- [3] 中华人民共和国农业部公告第 235 号. 动物性食品中兽药最高残留限量[S]. Notice No. 235 of the Ministry of Agriculture. Maximum residue limits for veterinary drugs in animals [S].
- [4] 日本肯定列表制度-食品卷: 食品中农业化学品残留限量[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006. Positive list system in Japan—Volume of foods: Maximum residue limits of agricultural chemicals in foods [M]. Beijing: China Standards Publishers, 2006.
- [5] Poucke CV, Velde MVD, Pereghem CV. Combination of liquid chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry for the detection of 21 anabolic steroid residues in bovine urine [J]. *J Mass Spectrom*, 2005, 40(6): 731-738.
- [6] Official Journal of the European Union. On pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin [EB/OL]. 2010.
- [7] Chonan T, Fyjimoto T, Inoue M, *et al.* Multiresidue determination of quinolones in animal and fishery products by HPLC [J]. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 2008, 49(3): 244-248.
- [8] Li H, Kijak PJ, Turnpseed SB, *et al.* Analysis of veterinary drug residues in shrimp: A multi-class method by liquid chromatography-quadrupole ion trap mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2006, 836(1): 22-38.
- [9] Kaufmann A, Butcher P, Maden K, *et al.* Quantitative multiresidue method for about 100 veterinary drugs in different meat matrices by sub 2- $\mu\text{m}$  particulate high-performance liquid chromatography coupled to time of flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1194(1): 66-79.
- [10] 夏敏, 贾丽, 季怡萍. 液相色谱-质谱法同时检测畜禽肉中五种大环内酯类抗生素[J]. *分析测试学报*, 2004, 23: 217-222. Xia M, Jia L, Ji YP. Simultaneous determination of 5 kinds macrolide antibiotics in meat by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2004, 23: 217-222.
- [11] 刘婧婧, 林黎明, 江志刚, 等. 高效液相色谱法同时检测 8 种喹诺酮类兽药残留量[J]. *分析实验室*, 2007, 26(8): 5-9. Liu JJ, Lin LM, Jiang ZG, *et al.* Determination of 8 quinolone multi-residues by high-performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, 26(8): 5-9.
- [12] 陈莹, 陈辉, 林谷园, 等. 超高效液相色谱串联质谱法对鳊鱼中大环内酯类、喹诺酮类和磺胺类兽药残留量的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(5): 538-541. Chen Y, Chen H, Lin GY, *et al.* Simultaneous determination of 25 macrolides, quinolones and sulfonamides residues in eels by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2008, 27(5): 538-541.
- [13] 刘芑岩, 江宁, 王英峰, 等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定鸡肉中残留的磺胺类和氟喹诺酮类兽药[J]. *色谱*, 2008, 26(3): 348-352. Liu PY, Jiang N, Wang YF, *et al.* Simultaneous determination of sulfonamides and fluoroquinolones residues in chicken by high performance liquid chromatography -electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 26(3): 348-352.
- [14] 王志杰, 冷凯良, 孙伟红, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定鳊鱼和虾中残留的 33 种喹诺酮和磺胺类药物[J]. *色谱*, 2009, 27(2): 139-143. Wang ZJ, Leng KL, Sun WH, *et al.* Simultaneous determination of 33 quinolone and sulfonamide residues in eels and shrimps by high

performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(2): 139–143.

(责任编辑: 王 欣)

[15] 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 standards–Maximum residue limits for veterinary drugs in foods [S].

[16] 农业部 1077 号公告–1–2008. 水产品中 17 种磺胺类及 15 种喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱–串联质谱法[S].

Notice No. 1077 of the Ministry of Agriculture–1–2008. Simultaneous determination of 17 sulfonamides and 15 quinolones residues in aquatic products by LC–MS/MS method [S].

[17] GB/T 20756–2006 可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考残留量[S].

GB/T 20756–2006 Method for the determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residues in edible animal muscles, liver and aquatic products–LC–MS–MS method [S].

### 作者简介



孙晓杰, 博士, 副研究员, 研究方向为水产品安全与检测。

E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn



李兆新, 博士, 研究员, 主要研究方向为水产品安全与质量控制。

E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

## “粮油加工与质量安全”专题征稿函

民以食为天, 食以安为先。食品安全的源头在农业, 粮油产品是基础。我国作为粮食生产大国和人口大国, 粮油质量安全受到政府、产业和消费者的高度关注。与此同时, 随着乡村振兴战略和农业高质量发展, 发掘不同产地、不同品种粮油产品特异品质, 促进优质粮油产品开发, 是推动粮油产业高质量发展、满足人民日益增长的消费需要的重要举措。

鉴于此, 本刊特别策划了“粮油加工与质量安全”专题, 主要围绕粮油加工工艺、质量安全检测技术研究、粮油产品特异品质挖掘与评价、粮油产品质量安全风险评估、真实性与产地溯源、检测方法的标准化和分析质量控制技术以及粮油质量安全管理技术等方面展开论述和研究, 本专题计划在 2021 年 4 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊主编吴永宁技术总师特别邀请您为本专题撰写稿件, 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 2021 年 1 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

E-mail: [jfoodsqa@126.com](mailto:jfoodsqa@126.com)(注明专题)

《食品安全质量检测学报》编辑部