

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鳗鱼中 32种兽药残留

张健玲¹, 黄慧贤^{1*}, 王志林², 李文敏¹, 岑金莺¹, 王蕾², 冯国金¹

(1. 江门海关技术中心, 江门 529000; 2. 广东省农业科学院农业生物基因研究中心, 广州 510640)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定鳗鱼中 13 种磺胺类、15 种喹诺酮类和 4 种四环素类兽药残留的分析方法。**方法** 鳗鱼试样采用乙二胺四乙酸二钠(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, Na₂EDTA)-McIlvaine 提取液进行提取, HLB 固相萃取柱净化, Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱分离, 以 0.1% 甲酸乙腈和 0.1% 甲酸水溶液作为流动相进行梯度洗脱; 电喷雾正离子模式下, 以多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方式采集数据进行定性与定量分析, 外标法定量。**结果** 磺胺类、喹诺酮类及四环素类药物分别在 2~50、2~50、5~100 µg/kg 浓度范围内线性相关性良好, 相关系数均大于 0.99; 不同加标水平的平均回收率为 82.6%~110.2%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 3.2%~13.9%, 检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantification, LOQs)分别为 0.3~2.0 µg/kg 和 1.0~5.0 µg/kg。**结论** 本方法快速简便、灵敏可靠, 适合大批量鳗鱼中同时快速对磺胺类、喹诺酮类及四环素类兽药残留进行定性和定量检测。

关键词: 鳗鱼; 超高效液相色谱-串联质谱法; 磺胺类; 喹诺酮类; 四环素类

Simultaneous determination of 32 kinds of veterinary drug residues in eels by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Jian-Ling¹, HUANG Hui-Xian^{1*}, Wang Zhi-Lin², LI Wen-Min¹, CEN Jin-Ying¹,
WANG Lei², FENG Guo-Jin¹

(1. District Technology Center, Jiangmen Customs, Jiangmen 529000, China; 2. Agro-biological Gene Research Center, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 13 kinds of sulfonamides, 15 kinds of quinolones and 4 kinds of tetracyclines residues in eels by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The analytes were extracted with ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt (Na₂EDTA)-McIlvaine buffer, then purified with HLB solid phase extraction columns, and analyzed by Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column with gradient elution using acetonitrile (containing 0.1% formic acid) and 0.1% formic acid solution as the mobile phase. The analytes were detected with electrospray ionization in the positive mode using multiple reaction monitoring (MRM) for the

基金项目: 广东省科技专项资金(“大专项+任务清单”)项目(江科[2020]182号)

Fund: Supported by the Guangdong Provincial Science and Technology Special Found ("Major Special Items+Task List") Project (Jiangke [2020] No.182)

***通信作者:** 黄慧贤, 硕士, 工程师, 主要研究方向为动物及其产品质量与安全检测。E-mail: april2008@139.com

***Corresponding author:** HUANG Hui-Xian, Master, Engineer, Jiangmen Customs District Technology Center, No.232, Development Avenue, Pengjiang District, Jiangmen 529000, China. E-mail: april2008@139.com

qualitative and quantitative analysis. The compounds were quantitatively analyzed by external standard method.

Results The linear relationships of the sulfonamides, quinolones and tetracyclines were good within the concentration range of 2–50, 2–50, 5–100 $\mu\text{g/kg}$ respectively, and the correlation coefficients were larger than 0.99. The average recoveries were 82.6%–110.2%, the relative standard deviations (RSDs) were 3.2%–13.9%, the limits of detection (LODs) were 0.3–2.0 $\mu\text{g/kg}$, and the limits of quantification (LOQs) were 1.0–5.0 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusion** This method is fast, simple, sensitive and reliable. It is a qualitative and quantitative method suitable for the quick and simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and tetracyclines veterinary drug residues in large quantities of eels.

KEY WORDS: eels; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; sulfonamides; quinolones; tetracyclines

0 引言

磺胺类、喹诺酮类和四环素类药物为常见广谱抗菌兽药,具有抗菌谱广、杀菌高效、价格低廉等特点,因此在预防和治疗畜禽、水产养殖中发生疾病、促进动物生长和繁殖、提高饲料利用率等方面使用十分普遍^[1-2]。然而,这些兽药的广泛应用或过量滥用,会造成动物可食性组织中药物残留;长期摄入兽药残留的动物组织,会使药物在人体中蓄积,产生毒性反应和危害人体健康等不良后果。

随着人们对食品安全问题的关注,“绿色壁垒”已成为各国保护本国贸易利益的有效手段,使我国出口产品频频受阻,鳗鱼便是其中之一。我国是全球最大的鳗鱼养殖国和出口国,主要出口日本,其次韩国、俄罗斯、美国等。日本自2006年开始,实施肯定列表制度,对鳗鱼产品实施110多种项目检测,其中磺胺类、喹诺酮类和四环素类药物是出口的重点监测项目。目前中国、欧洲联盟、美国、日本等将磺胺类、喹诺酮类和四环素类药物列为限制使用的兽药。美国与欧洲联盟制定动物性食品中上述3类兽药最大残留限量为100~1900 $\mu\text{g/kg}$ ^[3-4]。而我国在2015年农业部2292号公告^[5]中禁止在食用动物中使用洛美沙星、氧氟沙星、诺氟沙星与培氟沙星;GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》规定鱼中该3类兽药的限量值为30~500 $\mu\text{g/kg}$ 。这3类兽药在中国养殖业使用较广泛,需要建立快速高效检测方法进行监控。

目前这3类兽药残留检测的常用方法主要有高效液相色谱法^[6-9]和液相色谱-串联质谱法^[10-15]。高效液相色谱法抗干扰性较差、检测限较高、药物多残留分析应用较难等缺点,不能满足国际社会对食品安全的高要求。而液相色谱-串联质谱法为国际认可的定性定量分析方法,广泛应用在药物多残留的痕量分析。目前2类兽药同时检测的方法已有不少,但同时检测3类兽药(本研究将磺胺增效剂甲氧苄胺嘧啶归入磺胺类),尤其在脂肪含量较高的鳗鱼中实现快速、同时检测,则少有报道^[16-20]。本研究通过对提取液、净化处理、流动相体系、质谱条件等优化,建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid

chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测鳗鱼中磺胺类、喹诺酮类和四环素类兽药残留,以期为大批量鳗鱼残留监控和快速出口通关提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 设备与材料

1.1.1 仪器设备

Quattro Premier/XE 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); 2-16PK 超高速离心机(美国 Sigma 公司); TurboVap LV 氮吹仪(瑞典 Biotage 公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.1.2 试剂

13 种磺胺类或磺胺增效剂的标准药物:磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SMR)、磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine, SDD)、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine, SDM)、磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺甲氧嗪(sulfamethoxypyridazine, SMP)、磺胺氯哒嗪(sulfachloropyridazine, SCP)、磺胺喹恶啉(sulfaquinolaxine, SQX)、磺胺多辛(sulfadoxine, SDX)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfameter, SMD)、甲氧苄胺嘧啶(trimethoprim, TMP); 15 种喹诺酮类标准药物:恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、环丙沙星(ciprofloxacin, CPF)、培氟沙星(pefloxacin, PEF)、氧氟沙星(ofloxacin, OFL)、双氟沙星(difloxacin, DIF)、沙拉沙星(sarafloxacin, SAR)、丹诺沙星(danofloxacin, DAN)、依诺沙星(enoxacin, ENO)、奥比沙星(orbifloxacin, ORB)、麻保沙星(marbofloxacin, MAR)、氟甲喹(flumequine, FLU)、洛美沙星(lomefloxacin, LOM)、诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、司帕沙星(sparfloxacin, SPA)、恶喹酸(oxolinic acid, OXA); 4 种四环素类标准药物:四环素(tetracycline, TC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)、金霉素(chlortetracycline, CTC)、强力霉素(doxycycline, DC)。上述标准品纯度 $\geq 92.1\%$,购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。乙二胺四乙酸二钠、磷酸氢二钠、柠檬酸(分析纯,天津化学试剂厂);甲酸、乙腈、甲醇(色谱纯,美国默克公司);HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL, 美国 Waters 公司)。

提取液: 称取柠檬酸(含 1 个结晶水)12.93 g、磷酸氢二钠 10.92 g、乙二胺四乙酸二钠 37.23 g, 溶解于 1 L 水中, 摇匀后调节 pH 至 4.0 ± 0.05 。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

称取 5.0 g 试样于 50 mL 离心管, 加入提取液 30 mL, 涡旋 2 min, 摇床振荡 30 min; 10000 r/min 离心 10 min(温度 4°C), 取上清液备用。HLB 固相萃取柱依次用 3 mL 甲醇、3 mL 水活化平衡, 加入 6 mL 提取液, 然后依次用 2 mL 5% 甲醇水溶液淋洗, 弃去全部流出液, 减压抽干 5 min, 最后用 3 mL 甲醇洗脱收集于 15 mL 玻璃管中, 40°C 氮气吹干, 准确加入 1.0 mL 0.1% 甲酸乙腈(9:1, V:V), 涡旋溶解 2 min, 经 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 供上机检测。

1.2.2 基质加标工作溶液的制备

称取 5 份 5.0 g 空白试样于 50 mL 离心管, 分别加入适量标准溶液, 使系列浓度: 磺胺类、喹诺酮类分别为 2、5、10、25、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 四环素类分别为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 随试样同步处理, 供上机检测。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} (50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm); 流动相体系: A: 0.1% 甲酸水溶液, B: 0.1% 甲酸乙腈; 流速 0.3 mL/min; 梯度洗脱条件为: 0~1.0 min, 85% A; 1.0~3.5 min, 85%~20% A; 3.5~4.0 min, 20% A; 4.0~6.0 min, 85% A, 进样量 5 μL 。

1.2.4 质谱条件

离子源: 电喷雾正离子模式; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式采集; 毛细管电压: 3.5 kV; 离子源温度: 110°C ; 脱溶剂气温度: 400°C ; 脱溶剂气流: 900 L/hr; 碰撞气流: 50 L/hr; 待测母离子、子离子及对应

的锥孔电压、碰撞能量, 见表 1。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

鳊鱼的蛋白质脂肪等杂质较多, 在提取待测物时, 往往会一起提取出来, 对检测干扰极大。因此怎样有效除去这些杂质是快速、准确检测的关键。本研究用纯乙腈、1% 甲酸乙腈、乙二胺四乙酸二钠(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, Na_2EDTA)-Mcllvaine 提取液进行提取效果比较。结果表明, 3 种提取液对磺胺类、喹诺酮类药物的回收率均较好; 但四环素类药物用乙腈作为提取液时, 绝对回收率很低, 只有用 Na_2EDTA -Mcllvaine 提取液提取时才能达到较低的检出限。所以本研究选用了 Na_2EDTA -Mcllvaine 提取液, 同时可以减低鳊鱼中脂肪的溶出, 并通过采用 4°C 10000 r/min 超高速冷冻离心去脂去蛋白, 减少上样量(取 6 mL 提取液, 相当于 1 g)进行 HLB 柱净化富集处理, 有效除去大部分杂质, 免去传统液液萃取耗时耗试剂的烦琐步骤, 而且各种待测物的回收率都较高, 响应较稳定。

2.2 色谱条件的优化

3 类待测兽药均为酸碱两性化学物质, 其流动相体系的 pH 对各物质分离有较大影响。本研究比较 0.1% 甲酸水、0.2% 甲酸水、5 mmol 乙酸铵水溶液、10 mmol 乙酸铵水溶液分别与甲醇、0.1% 甲酸乙腈组成的流动相体系, 综合考虑和兼顾 32 种兽药经 ACQUITY UPLC BEH C_{18} 分离的保留时间、分离度、峰形和响应, 结果用 0.1% 甲酸水溶液-0.1% 甲酸乙腈时, 32 种兽药在低浓度加标试样中都有较合适的出峰时间、较好的峰形和较高的响应, 如图 1 所示, 故选择 0.1% 甲酸水溶液-0.1% 甲酸乙腈体系作为流动相。

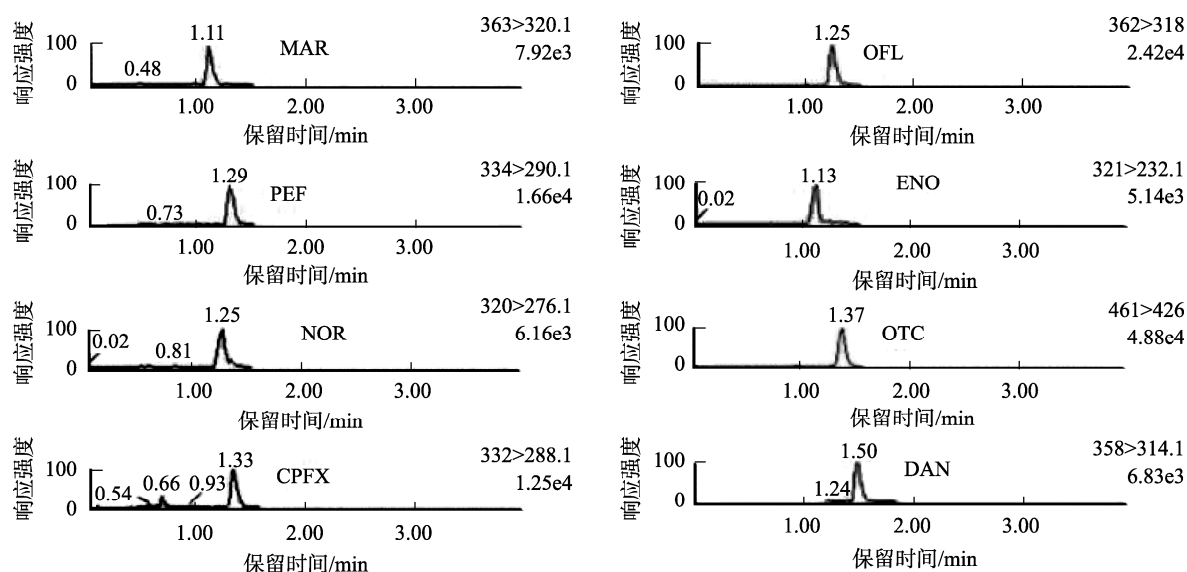


图 1 磺胺类、喹诺酮类、四环素类药物分别在 2、2、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度的 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of sulfonamides, quinolones and tetracyclines in additive concentration of 2, 2, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively

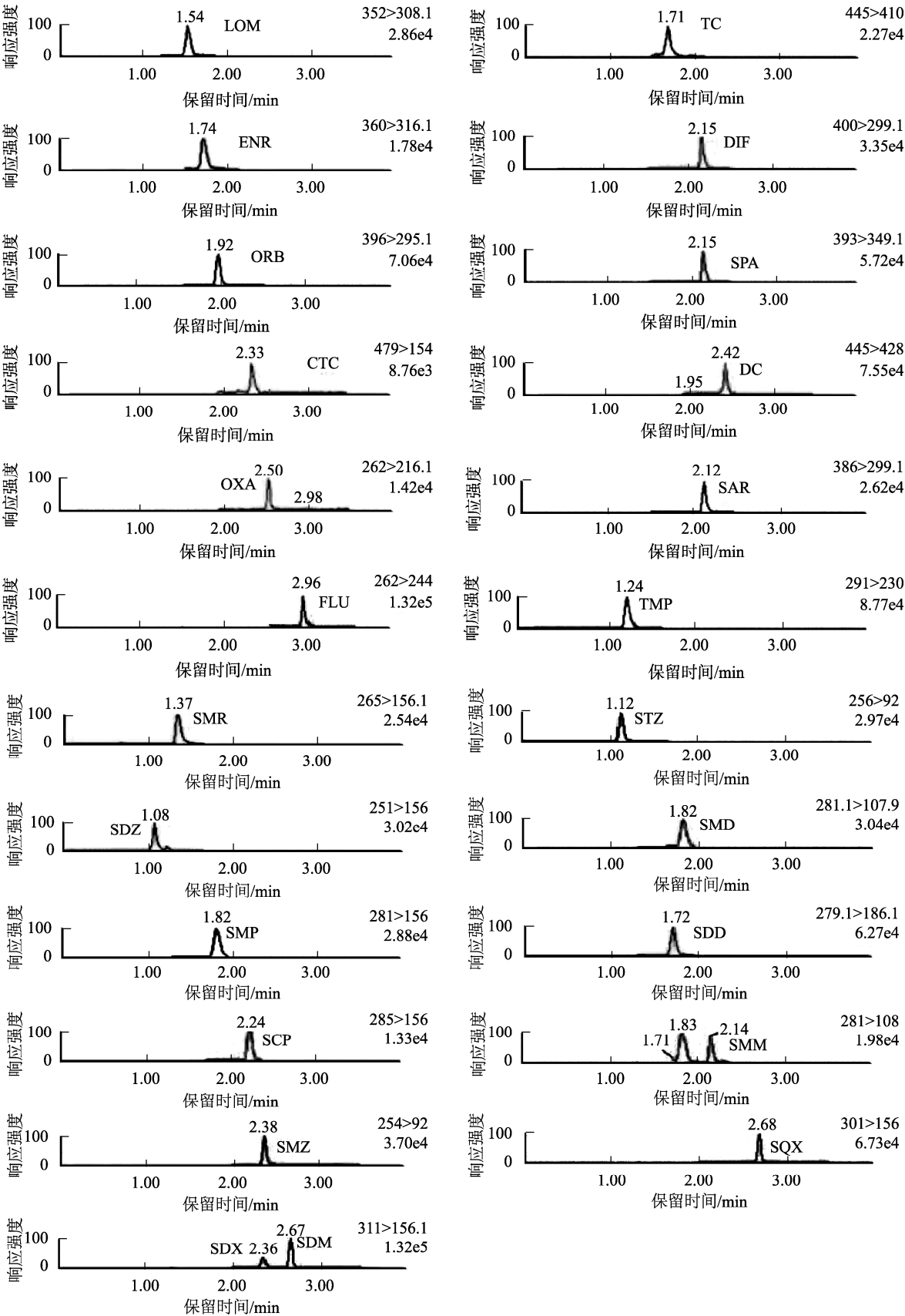


图 1(续) 磺胺类、喹诺酮类、四环素类药物分别在 2、2、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度的 MRM 色谱图
Fig.1 MRM chromatograms of sulfonamides, quinolones and tetracyclines in additive concentration of 2, 2, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively

2.3 质谱条件的优化

根据 3 类待测兽药的化学结构, 采用正离子模式离子化。分别用 1.0 mg/L 的喹诺酮类、磺胺类、四环素类混合标准溶液, 在正离子模式下对其子离子、碎裂电压、碰撞能等进行优化, 得到离子对和采集参数见表 1。MRM 采集

模式同时测定的化合物增加时, 给每个 MRM 离子对通道的驻留时间会相应减少, 检测灵敏度和定量准确性就会下降。为此, 根据待测物保留时间设定相应的时间窗口, 2 次进样检测 32 种待测物, 使采集效率得到极大提高, 32 种待测物的信号响应得到保证。

表 1 32 种兽药 MRM 质谱采集参数
Table 1 MRM mass spectrometry acquisition parameters of 32 kinds of veterinary drugs

目标药物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
SMM	2.14	281.0	108.0 [*] /156.0	35	26/18
SMR	1.37	265.0	156.1 [*] /172.1	30	16/15
SDD	1.72	279.1	156.1/186.1 [*]	32	20/18
SDM	2.67	311.0	108.0/156.1 [*]	38	21/18
SDZ	1.08	251.0	156.0 [*] /185.0	30	17/17
SMZ	2.38	254.0	92.0 [*] /156.0	29	26/16
SMP	1.82	281.0	92.0/156.0 [*]	35	26/18
SCP	2.24	285.0	92.0/156.0 [*]	28	26/16
SQX	2.68	301.0	92.0/156.0 [*]	33	26/16
SDX	2.36	311.0	108.0 [*] /156.1	38	21/18
STZ	1.12	256.0	92.0 [*] /108.0	30	27/24
SMD	1.82	281.1	92.0/107.9 [*]	29	28/26
TMP	1.24	291.0	230.0 [*] /258.0	40	24/20
ENR	1.74	360.0	245.1/316.1 [*]	40	25/20
CPF	1.33	332.0	245.1/288.1 [*]	40	25/18
PEF	1.29	334.0	290.1 [*] /316.1	40	19/21
OFL	1.25	362.0	261.1/318.0 [*]	40	27/21
DIF	2.15	400.0	299.1 [*] /356.1	32	27/20
SAR	2.12	386.0	299.1 [*] /342.0	32	29/19
DAN	1.50	358.0	283.1/314.1 [*]	40	23/15
ENO	1.13	321.0	232.1 [*] /303.1	41	35/18
ORB	1.92	396.0	295.1 [*] /352.1	40	25/16
MAR	1.11	363.0	276.0/320.1 [*]	40	25/15
FLU	2.96	262.0	202.1/244.0 [*]	37	27/18
LOM	1.54	352.0	265.1/308.1 [*]	40	27/17
NOR	1.25	320.0	233.1/276.1 [*]	41	23/17
SPA	2.15	393.0	292.1/349.1 [*]	40	25/19
OXA	2.50	262.0	216.1 [*] /244.1	40	28/20
TC	1.71	445.0	154.0/410.0 [*]	30	28/20
OTC	1.37	461.0	426.0 [*] /443.0	30	20/20
CTC	2.33	479.0	154.0 [*] /444.0	35	28/22
DC	2.42	445.0	154.0/428.0 [*]	35	30/18

注: ^{*}为定量离子。

2.4 定量方法选择

液相色谱-串联质谱法在残留分析中, 试样基质对待测物的离子化有增强或抑制效应, 可能严重影响定量的准确性^[21]。本研究对比了空白基质液配制外标法以及空白试样加标同步处理的外标法, 发现在试样处理过程中, 32 种兽药均有不同程度的损失, 加之基质效应的影响, 空白基质液绘制的工作曲线的拟合度低于 20%, 定量误差非常大。因此本研究采用空白试样加标同步处理的方法, 建立基质加标工作曲线, 有效抵消试样基质效应和校正回收率, 确保结果定量的准确性和可靠性。

2.5 线性关系、检出限与定量限

以纵坐标 Y 为待测物峰面积, 横坐标($X, \mu\text{g/kg}$)为质量浓度绘制工作曲线, 得到线性回归方程, 其相关系数(r^2)为 0.990~0.997, 表明在相应浓度范围内 32 种兽药的线性关系良好。在空白试样加入低浓度的混合标准溶液按试样处理检测, 以 3 倍信噪比为检出限(limits of detection, LODs), 以 10 倍信噪比为定量限(limits of quantification, LOQs), 得到 32 种兽药的 LODs 范围为 0.3~2.0 $\mu\text{g/kg}$, LOQs 范围为 1.0~5.0 $\mu\text{g/kg}$, 结果见表 2。由表 2 可知, 32 种兽药的线性范围、检出限和定量限均满足国家和出口贸易对兽药残留限量的检测要求。

2.6 回收率与精密度

取空白试样, 制备 3 个不同浓度加标试样, 每个浓度做 6 个平行样, 按上述方法处理和检测。32 种兽药的平均回收率为 82.6%~110.2%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 3.2%~13.9%(见表 3), 均满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

3 结论与讨论

本研究采用 Na_2EDTA - Mcllvaine 提取液进行提取, HLB 固相萃取柱净化的前处理方法, 利用 UPLC-MS/MS 高效、高选择性的优点, 建立了测定鳗鱼中磺胺类、喹诺酮类和四环素类兽药残留的定性定量方法。该方法可以同时、快速实现 3 类兽药残留的提取、净化和检测, 回收率高、精密度好、检出限低, 满足国家和出口贸易对兽药残留限量的检测要求。在鳗鱼检测应用中, 确保结果准确可靠的同时, 大大减少实验成本、时间、人力等, 从而提高

检测效率, 为大批量鳗鱼质量安全监控和快速出口通关提供技术支持。

表 2 32 种兽药的回归方程、线性范围、检出限和定量限
Table 2 Regression equations, linear ranges, LODs and LOQs of 32 kinds of veterinary drugs

目标药物	回归方程	线性范围 /($\mu\text{g/kg}$)	LODs /($\mu\text{g/kg}$)	LOQs /($\mu\text{g/kg}$)
SMM	$Y=239.557X+77.263$	2~50	0.5	2.0
SMR	$Y=419.022X+2.53266$	2~50	0.5	2.0
SDD	$Y=891.518X+145.835$	2~50	0.3	1.0
SDM	$Y=863.559X+53.0597$	2~50	0.3	1.0
SDZ	$Y=346.993X+60.6507$	2~50	0.5	2.0
SMZ	$Y=340.298X+82.8093$	2~50	0.5	2.0
SMP	$Y=291.855X+213.011$	2~50	0.5	2.0
SCP	$Y=234.776X+91.3268$	2~50	0.5	2.0
SQX	$Y=481.667X+35.7776$	2~50	0.5	2.0
SDX	$Y=405.58X+109.041$	2~50	0.5	2.0
STZ	$Y=311.439X+32.5172$	2~50	0.5	2.0
SMD	$Y=438.613X+71.4025$	2~50	0.5	2.0
TMP	$Y=916.769X+121.647$	2~50	0.3	1.0
ENR	$Y=416.606X+9.49.248$	2~50	0.5	2.0
CPF	$Y=172.782X+58.3714$	2~50	0.5	2.0
PEF	$Y=215.426X+42.0847$	2~50	0.5	2.0
OFL	$Y=277.027X+55.7556$	2~50	0.5	2.0
DIF	$Y=261.391X+56.5212$	2~50	0.5	2.0
SAR	$Y=156.91X+37.4673$	2~50	0.5	2.0
DAN	$Y=162.725X+28.6533$	2~50	0.5	2.0
ENO	$Y=118.119X+26.7276$	2~50	0.5	2.0
ORB	$Y=652.216X+173.867$	2~50	0.3	1.0
MAR	$Y=173.218X+6.85621$	2~50	0.5	2.0
FLU	$Y=710.308X+82.3876$	2~50	0.3	1.0
LOM	$Y=338.573X+55.117$	2~50	0.5	2.0
NOR	$Y=94.389X+35.7504$	2~50	0.5	2.0
SPA	$Y=443.913X+86.5556$	2~50	0.5	2.0
OXA	$Y=513.908X+15.7354$	2~50	0.5	2.0
TC	$Y=310.435X+42.6333$	5~100	1.0	3.0
OTC	$Y=326.73X+5.27663$	5~100	1.0	3.0
CTC	$Y=84.3003X+2.9688$	5~100	2.0	5.0
DC	$Y=467.227X+14.7171$	5~100	1.0	3.0

表 3 32 种兽药的回收率和精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries and precisions of 32 kinds of veterinary drugs ($n=6$)

目标 药物	添加浓度 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 /%	RSDs /%	目标 药物	添加浓度 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 /%	RSDs /%	目标 药物	添加浓度 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 /%	RSDs /%
SMM	2	89.1	10.5	SCP	2	107.0	4.3	CPF	2	84.6	9.6
	5	94.5	4.4		5	89.9	9.4		5	93.0	4.6
	10	101.1	4.1		10	96.8	6.3		10	98.0	5.0

表 3(续)

目标 药物	添加浓度 /(μg/kg)	回收率 /%	RSDs /%	目标 药物	添加浓度 /(μg/kg)	回收率 /%	RSDs /%	目标 药物	添加浓度 /(μg/kg)	回收率 /%	RSDs /%
SMR	2	93.1	9.5	SQX	2	93.2	8.3	PEF	2	95.0	6.3
	5	89.6	7.8		5	93.0	5.6		5	94.0	4.1
	10	93.9	9.8		10	103.5	6.2		10	94.9	5.0
SDD	2	88.8	8.6	SDX	2	94.8	5.9	OFL	2	84.2	8.1
	5	96.4	7.3		5	100.1	4.3		5	93.0	6.5
	10	102.3	9.1		10	98.5	5.6		10	91.3	5.7
SDM	2	96.4	4.8	STZ	2	92.6	7.8	DIF	2	103.6	3.8
	5	98.1	4.5		5	91.2	6.7		5	101.5	4.5
	10	101.6	3.8		10	93.8	6.2		10	103.3	4.2
SDZ	2	97.6	5.4	SMD	2	94.2	6.0	SAR	2	110.2	5.4
	5	98.7	3.5		5	96.5	5.4		5	102.8	6.8
	10	98.8	4.4		10	101.5	4.1		10	105.2	5.9
SMZ	2	83.2	13.9	TMP	2	97.8	4.0	DAN	2	82.6	9.9
	5	93.1	9.7		5	104.0	3.5		5	87.1	7.7
	10	97.1	6.2		10	101.1	5.2		10	90.4	5.3
SMP	2	95.4	4.6	ENR	2	96.6	4.9	ENO	2	88.6	7.7
	5	101.1	4.6		5	95.1	4.4		5	94.3	4.6
	10	99.0	3.6		10	97.0	3.9		10	95.2	3.2
ORB	2	106.6	5.6	NOR	2	88.1	9.4	TC	2	97.2	4.3
	5	104.0	4.3		5	86.0	8.9		5	103.4	5.1
	10	101.4	4.0		10	90.3	6.9		10	95.7	3.8
MAR	2	88.8	9.4	SPA	2	85.4	8.6	OTC	2	95.2	3.8
	5	91.4	6.2		5	94.5	5.8		5	100.1	4.7
	10	93.2	7.1		10	95.1	4.6		10	99.6	4.5
FLU	2	102.2	5.2	OXA	2	108.6	6.6	CTC	2	91.5	6.5
	5	99.3	3.5		5	101.8	5.1		5	92.5	7.2
	10	98.9	4.2		10	105.7	3.6		10	94.8	4.4
LOM	2	91.6	5.8					DC	2	104.4	4.2
	5	93.4	3.9						5	98.8	4.9
	10	95.9	3.6						10	97.5	5.2

参考文献

[1] 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): 448–451.
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): 448–451.

[2] 岳振峰, 林秀云, 唐少冰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物组织中的 16 种喹诺酮类药物残留[J]. 色谱, 2007, 25(4): 491–495.
YUE ZF, LIN XY, TANG SB, *et al.* Determination of 16 quinolone residues in animal tissues using high performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(4): 491–495.

[3] Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services. Code of Federal Regulations title 21, chapter I, subchapter E, part 556: Tolerances for residues of new animal drugs in food [EB/OL]. [2021-04-18]. <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=7fb0b521ebd09d9f0ff7b390e39b63e8&mc=true&node=pt21.6.556&rgn=div5> [2021-04-18].

[4] Commission Regulation (EC) No 508/1999: Amending Annexes I to IV to Council Regulation (EEC) No 2377/90 Laying down a community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin [Z].

[5] 农业部. 中华人民共和国农业部公告 第 2292 号[EB/OL]. [2015-09-07]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201509/t20150907_4819267.htm [2021-04-18].
Ministry of Agriculture. Announcement of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. No.2292 [EB/OL]. [2015-09-07]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201509/t20150907_4819267.htm [2021-04-18].

[6] 刘蕴欣, 邓永健. 高效液相色谱法检测水产品中抗生素药物残留分析

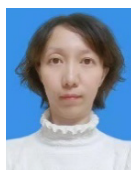
- [J]. 轻工科技, 2019, 35(2): 116–117.
- LIU YX, DENG YJ. Determination of antibiotics residues in aquatic products by HPLC [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2019, 35(2): 116–117.
- [7] 林海丹, 谢守新, 吴映璇. 高效液相色谱法同时测定鳊鱼及其制品中八种磺胺类药物[J]. *食品科学*, 2005, 26(1): 176–179.
- LIN HD, XIE SX, WU YX. Determination of sulfonamides veterinary drugs residues in eels and roasted eels by SPE-HPLC [J]. *Food Sci*, 2005, 26(1): 176–179.
- [8] 王蕾, 张孝松, 徐智秀, 等. 反相高效液相法测定四环素类抗生素[J]. *色谱*, 2002, 20(1): 49–51.
- WANG L, ZHANG XS, XU ZX, *et al.* Determination of tetracyclines antibiotics by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2002, 20(1): 49–51.
- [9] YORKE JC, FROC P. Quantitation of nine quinolones in chicken tissues by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 882: 63–77.
- [10] 郭爱静, 花中霞, 辛佳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定油料作物中8种苯胺类除草剂[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(2): 204–209.
- GUO AIJ, HUA ZX, XIN J, *et al.* Determination of 8 aniline herbicides in oil crops by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(2): 204–209.
- [11] 徐峰, 于佳勇, 吴银良. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中莫昔克丁残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 673–678.
- XU F, YU JY, WU YL. Determination of moxidecin in milk by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(2): 673–678.
- [12] 魏玉霞, 王芳, 左郡, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定淡水鱼和淡水虾中的11种喹诺酮类兽药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(7): 2906–2912.
- WEI YX, WANG F, ZUO J, *et al.* Simultaneous determination of 11 quinolone residues in fresh water fish and shrimp by QuEChERS purification coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(7): 2906–2912.
- [13] 赵浩军, 茶东赢, 张燕, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法联用测定鸡肉中磺胺类药物残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4449–4454.
- ZHAO HJ, CHA DY, ZHANG Y, *et al.* Determination of 14 sulfonamides residues in chicken by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(13): 4449–4454.
- [14] 吴学贵, 王一晨, 黄肖凤, 等. 高效液相色谱法和高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中的四环素类残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(22): 8334–8340.
- WU XG, WANG YC, HUANG XF, *et al.* Determination of tetracyclines residues in aquatic products by high performance liquid chromatography and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(22): 8334–8340.
- [15] LU ZL, DENG FF, HE R, *et al.* A pass-through solid-phase extraction clean-up method for the determination of 11 quinolone antibiotics in chicken meat and egg samples using ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Microchem J*, 2019, 151(104213): 1–7.
- [16] 刘柏林, 谢继安, 赵紫薇, 等. 同位素内标-超高效液相色谱串联质谱法测定禽类食品中喹诺酮与四环素残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7329–7339.
- LIU BL, XIE JAN, ZHAO ZW, *et al.* Determination of quinolones and tetracyclines residues in poultry food by isotope internal standard-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7329–7339.
- [17] 张昆仑, 陈晓明, 张晓光, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉中四环素类和喹诺酮类抗生素含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(22): 7724–7731.
- ZHANG KL, CHEN XM, ZHANG XG, *et al.* Simultaneous determination of tetracyclines and quinolones antibiotics in chicken by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(22): 7724–7731.
- [18] 郝杰, 姜洁, 余建龙, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中多种兽药残留[J]. *食品科学*, 2017, 12: 266–272.
- HAO J, JIANG J, YU JL, *et al.* Determination of multi-veterinary drug residues in animal-origin food by solid phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2017, 12: 266–272.
- [19] 李宁, 张玉龙, 林涛, 等. UPLC-MS 法同时测定牛奶中磺胺类、喹诺酮类、甾体激素类及四环素类兽药残留[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(6): 714–718.
- LI N, ZHANG YL, LIN T, *et al.* Analysis of sulfonamide, quinolones, steroid hormones and tetracyclines residues in milk by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(6): 714–718.
- [20] 罗辉泰, 黄晓兰, 吴惠勤, 等. 快速高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中5类33种药物残留[J]. *分析化学*, 2012, 40(2): 273–279.
- LUO HT, HUANG XL, WU HQ, *et al.* Simultaneous determination of 33 medicine residues in aquatic products by rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2012, 40(2): 273–279.
- [21] 李锋格, 苏敏, 李晓岩, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肝中磺胺类、喹诺酮类和苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J]. *色谱*, 2011, 29(2): 120–125.
- LI FG, SU M, LI XY, *et al.* Determination of sulfonamides, quinolones, benzimidazoles and the metabolites of benzimidazoles in chicken livers by dispersive solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(2): 120–125.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



张健玲, 硕士, 高级兽医师, 主要研究方向为动物及其产品质量与安全检测。
E-mail: lngjzh@163.com



黄慧贤, 硕士, 工程师, 主要研究方向为动物及其产品质量与安全检测。
E-mail: april2008@139.com