

畜禽肉及鸡蛋中多种兽药残留前处理技术 研究进展

申佳璐^{1,2}, 王 梁³, 赵青余¹, 杨卫芳^{1,3}, 张军民¹, 张会艳^{1*}

(1. 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 动物营养学国家重点实验室, 北京 100193; 2. 青岛农业大学动物科技学院, 青岛 266109; 3. 北京市畜牧总站, 北京 100107)

摘 要: 为保障动物健康和生产性能, 兽药在畜牧生产中得到普遍应用。但兽药的滥用及不合理使用导致兽药及其代谢产物残留在动物源性食品中, 对人们的身体健康造成潜在危害。因此, 开发简单、快速、高效的动物源性食品中多兽药残留检测方法尤为重要。如何从复杂样品基质中将多种残留的兽药提取和净化是兽药残留检测的关键环节, 直接影响检测结果的准确性。本文系统综述了畜禽肉、蛋中多种兽药残留的样本前处理与净化方法, 同时对常用前处理方法的优劣和适用性等问题进行了比较分析, 并指出未来样本前处理技术发展趋势, 为促进动物源性食品中样本前处理技术的发展提供理论参考。

关键词: 多兽药残留; 样品前处理技术; 畜禽肉; 蛋

Research progress on pretreatment technology of multiple veterinary drug residues in meat and eggs

SHEN Jia-Lu^{1,2}, WANG Liang³, ZHAO Qing-Yu¹, YANG Wei-Fang^{1,3},
ZHANG Jun-Min¹, ZHANG Hui-Yan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Animal Nutrition, Institute of Animal Sciences of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. College of Animal Science and Technology, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 3. Beijing General Station of Animal Husbandry, Beijing 100107, China)

ABSTRACT: In order to ensure animal health and production performance, veterinary drugs are widely used in animal husbandry. However, the abused and unreasonable use of veterinary drugs leads to the accumulation of the residues of veterinary drugs and their metabolites in animal-derived foods, which causes potential damages to people's health. Therefore, it is important to develop a simple, rapid, and efficient detection method for multiple veterinary drug residues in animal-derived foods. The extraction and purification method of different residues from complex sample matrices is fundamental in the detection of veterinary drug residues, which directly affects the accuracy and validity of the test results. This paper systematically reviewed the sample pretreatment and purification methods of various veterinary drug residues in meat and eggs, at the same time, compared and analyzed the advantages, disadvantages and applicability of

基金项目: 北京市 2021 年农业科技项目(20210111)、中国农业科学院北京畜牧兽医研究所基本业务费项目(2021-YWF-ZYSQ-06)、国家重点研发计划项目(2021YFD1300303)

Fund: Supported by the Beijing Agricultural Science and Technology Project in 2021 (20210111), the Special Basic Research Fund for Central Public Research Institutes (2021-YWF-ZYSQ-06), and the National Key Research and Development Program of China (2021YFD1300303)

***通信作者:** 张会艳, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为动物源性食品安全检测。E-mail: zhanghuiyan@caas.cn

***Corresponding author:** ZHANG Hui-Yan, Ph.D, Assistant Professor, Institute of Animal Science of Chinese Academy of Agricultural Sciences, No.2, Yuanmingyuan West Road, Haidian District, Beijing 100193, China. E-mail: zhanghuiyan@caas.cn

commonly used pretreatment methods. Finally, pointed out the development direction and trend of sample pretreatment technology in the future, the content of the review will provide a theoretical reference for promoting the development of sample pretreatment technology in animal-derived foods.

KEY WORDS: multiple veterinary drug residues; sample pretreatment technology; meat; eggs

0 引言

在畜牧生产经营过程中, 为了保障动物健康和生产性能, 兽药的使用不可避免^[1]。兽药的使用确实有效地控制了动物疾病的发生, 但是不严格遵循休药期, 不合理、不科学的使用兽药与禁用兽药以及在饲料中非法添加抗生素作为促生长剂^[2], 均造成了兽药在畜禽体内的蓄积, 使得兽药及其代谢物残留在畜禽组织、器官及其产品中, 引起动物源性食品兽药残留问题^[3]。

动物源性食品中兽药残留严重影响食品质量安全, 同时给人们的身体健康造成潜在危害^[1]。若长期食用含有兽药及其代谢物残留的动物源性食品, 这些化合物会在人体内积累, 直接或间接损害人体健康, 严重者甚至会引起中毒和死亡^[4]。比如: 四环素类抗生素在体内长期积累会产生肝毒性、肾毒性以及影响牙齿和骨骼发育^[5]; 磺胺类药物在人体内的代谢时间长, 极易在体内过量残留。若磺胺类药物在体内残留并累积会引起造血功能紊乱, 引发过敏甚至致癌^[6]; 此外, 当畜禽使用的兽药经体内代谢后, 代谢不完全的兽药残留化合物将以排泄物的形式外排到外界环境中, 对土壤、水源、空气等造成不同程度的污染, 进而对生态环境造成严重的影响^[7]。除此, 抗生素类药物在畜禽养殖业中滥用引发细菌耐药性问题日益严峻, 这给人类的公共卫生安全造成巨大危害^[8]。

目前, 为了解决动物源性食品中的兽药残留问题, 世界各国也对兽药残留限量及科学使用进行了规范。比如: 2006 年欧盟全面禁止使用促生长类抗生素, 抗菌药物仅作为治疗使用; 日本于 2018 年 4 月规定, 禁止在屠宰前 7 d, 将促生长类抗生素用于畜禽养殖; 美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)于 2013 年发布资源禁用指导书, 并于 2017 年全面禁用促生长类抗生素^[9]; 我国于 2019 年 9 月 6 日发布了关于食品中兽药最大残留限量的食品安全国家标准, 该标准明确规定了动物源性食品中阿苯达唑等 104 种兽药的最大残留限量。另外, 中国农业农村部 194 号公告也明确公布: 自 2020 年 7 月 1 日起停止生产含有促生长类药物饲料添加剂(中药类除外)的商品饲料^[10]。

兽药残留在动物源性食品中的浓度通常处于痕量, 而且动物源性食品中兽药的最大残留限量也不断降低^[9], 因此, 建立灵敏、高效的兽药残留的检测显得尤为重要。针对动物源性食品基质的多样性以及样品中兽药残留的差异性, 多兽药残留检测方法的开发迫在眉睫, 尤其是适用

于多种不同基质的动物源性食品中多兽药残留的检测方法逐渐成为了兽药残留检测最主要的发展趋势^[11]。

动物源性食品中多兽药残留的检测主要包括样品前处理和检测分析两大部分^[12]。由于动物源性食品成分复杂、基质影响较大以及其中所含有的兽药残留相对处于痕量, 故对于动物源性食品中多种兽药残留很难进行分离与纯化^[13]。因此, 样品的前处理是兽药残留检测的关键环节, 直接影响兽药残留化合物分析结果的准确性^[14]。由此可见, 对于前处理技术的不断优化从而使其适用于多种基质也是大势所趋。

前人的研究多数集中于对单一基质中兽药残留物的提取与净化, 而本文就分别适用于以及共同适用于畜禽肉、蛋中多种兽药残留的样本前处理技术进行综述, 同时对常用前处理方法的优劣和适用性问题进行了比较分析, 为可同时适用于多种动物源性食品中前处理技术的优化提供理论依据。除此, 由于目前对多种动物源性食品中兽药残留的检测逐渐成为发展的趋势, 故针对于多种基质的前处理技术的优化、发展具有一定意义。

1 样品前处理技术

目前, 基于畜禽肉、蛋的传统前处理方式主要有液液萃取法(liquid liquid extraction, LLE)、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)、QuEChERS 法、基质固相分散萃取法(matrix solid phase dispersion, MSPD)、加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)^[15]。除此, 还有一些新型的样品前处理技术, 如: 固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)、分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)、磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)、分子印迹技术(molecular imprinting technology)、免疫亲和层析技术(immunoaffinity chromatography, ICA)等。

1.1 样品前处理方法

1.1.1 液液萃取法

LLE 是一种比较经典的提取方法, 其提取原理为待测残留化合物在不相溶的两种溶剂中分配系数不同从而得以分离^[16]。其最常用的有机溶剂有乙酸乙酯、苯、正己烷、氯仿、丙酮、乙腈、甲醇等。在实际应用中需根据待测物的种类与性质选择相应的有机溶剂。与其他方法相比, LLE 具有操作简单、可一次处理多个样品等优点^[17], 但同时也存在受基质干扰大、净化效果差、有机试剂消耗

多等缺点^[18]。

双水相萃取技术(aqueous two phase extraction, ATPE)是液液萃取中的一种,是将两种不同的水溶性聚合物的水溶液混合,经过一段时间,当溶液达到合适浓度时,混合体系分为互不相容的两相进而分离的一种前处理方法^[19],具有渗透性好、可以与样品充分接触等优点^[20]。目前该方法多应用于水产品的兽药残留检测^[21]。

1.1.1.2 固相萃取法

固相萃取法通过选择性吸附和选择性洗脱的分离原理将待测物与杂质分离,从而达到快速分离与净化的目的^[22]。其关键主要在于吸附剂与相关溶剂的选择^[23],吸附剂将直接影响待测物的选择性吸附,洗脱液则直接影响待测物质的含量。在实际应用中,需根据待测物的性质选择合适的固相萃取小柱,进而达到理想的分离净化效果。

1.1.1.3 QuEChERS 法

QuEChERS 法于 2003 年由 ANASTASSIADES 教授开发,起初被应用于农产品中农药残留检测,后来由于其具有快速、简便、可同时检测多种化合物等优点被逐渐应用到兽药残留的分析检测中^[18]。其分离原理与固相萃取法相同,均是通过吸附剂与杂质相结合将杂质除去,从而达到分离净化的目的^[12]。目前,QuEChERS 法中常用的吸附剂有十八烷基二氧化硅(octadecylsilane, C₁₈)、乙二胺-N-丙基硅烷(ethylenediamine-N-propylsilane, PSA)、十八烷基硅烷(octadecyl silane, ODS)、氨基和石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)等^[24]。不同吸附剂的吸附杂质的能力不同,应根据不同食物基质及待测物的种类选择相应的吸附剂。比如 C₁₈ 吸附剂可以去除基质中的脂类、蛋白质等物质;PSA、氨基等作为吸附剂,可以去除基质中有机酸、糖类及脂肪酸等杂质^[18]。

1.1.1.4 基质固相分散萃取法

MSPD 是一种简单、高效的提取净化方法^[25]。其原理是将样品与萃取材料共同研磨为半干状态的混合物作为填料装柱,随后用不同的溶剂进行淋洗并洗脱待测残留化合物。该方法无需进行组织匀浆、沉淀、离心等过程,避免了样品损失,具有操作简单、萃取效率高优点^[26]。同时该方法应用广泛,适用于各种分子结构残留化合物的提取与净化^[27]。

1.1.1.5 加速溶剂萃取法

ASE 是一种在高温高压的条件下,有机溶剂自动萃取的前处理方法^[18]。该方法可以提升待测物的溶解度及扩散效率,具有有机溶剂消耗量少、基质效应干扰小、回收率高、速度快等优点,同时也具有仅应用于单一样品中兽药残留检测的缺点^[28]。

1.1.1.6 固相微萃取法

固相微萃取法是一种基于液-固吸附平衡、无溶剂且对环境友好的前处理方法。该前处理方法集萃取、富集、洗脱、进样于一体^[29],在固相萃取技术的基础上进一步减

少了溶剂用量,并在较高水平上提高了灵敏度。固相微萃取具有节约时间、所需样品量少、灵敏度高优点,但同时也存在萃取涂层使用次数有限等不足^[30]。

1.1.1.7 搅拌棒吸附萃取法

该前处理方法是对固相微萃取的改进,具有较高的萃取相负载量^[31]。使用该前处理方法处理动物源性产品时需根据所提取的兽药残留物的性质选择合适的搅拌棒涂料。但目前多数搅拌棒涂料为聚二甲基硅氧烷,其主要用于非极性化合物的萃取^[32]。故为了扩大其应用范围,开发了不同类型的搅拌棒涂料。

1.1.1.8 磁性固相萃取法

磁性固相萃取是以磁性或可磁化材料为吸附剂,通过外加磁场将其分离,随后洗脱吸附在磁性材料上的目标化合物,从而进行浓缩与分析^[33]。磁性固相萃取通常使用 Fe₃O₄ 作为磁芯,并用碳纳米管、苯基二氧化硅等材料对表面进行修饰以提高稳定性^[34]。磁性固相萃取具有操作简单、省时等优点,但同时也存在磁性复合材料的制备相对复杂等缺点。

1.1.1.9 分子印迹技术

分子印迹技术是利用分子印迹聚合物对模板分子进行特异性识别的前处理技术^[35]。分子印迹聚合物是一种合成材料,与模板分子及其类似化合物具有高度亲和力,同时也可与模板分子形成互补的立体结构,能够特异性识别和结合模板分子^[36]。由于该前处理方法具有很强的特异性,故因此缺乏通用性。

1.1.1.10 免疫亲和固相萃取

免疫亲和固相萃取是以抗原、抗体的特异性、可逆性结合为原理的前处理技术^[37]。该前处理方法的基本过程主要是:将抗体与惰性基质固相载体偶联制成免疫吸附剂,随后将其装柱,当待检样品经过免疫固相萃取柱时,抗体与待测物特异性结合,而杂质不被保留随洗涤液流出,最后,选用合适的洗脱液将抗原从免疫亲和固相萃取柱上洗脱下来,进而达到净化分离的目的^[38]。该前处理技术高效、具有高选择性、可有效降低基质效应。由于该方法特异性较强,故对于动物源性食品中多兽药残留的净化还需进一步改善。

1.1.1.11 前处理方式的差异

在动物源食品多种兽药残留的检测中 LLE、固相萃取法、ASE、QuEChERS 法和 MSPD 等方法得到了广泛的应用。经比较可见,不同方法之间存在差异。表 1 简单概括了动物源性食品中兽药残留检测常用的前处理技术之间的优缺点。

1.2 适用于畜禽肉或鸡蛋的多兽药残留前处理方法

畜禽肉和鸡蛋样本基质差异较大,鸡蛋蛋黄中含有接近 33% 的脂肪,极性较低的兽药化合物容易残留其中,而肌肉组织中脂肪含量仅占 2.5%,再加之蛋白质、酶、糖类等种类和含量的差异,故适用于畜禽肉的样品前处理技术不一定在鸡蛋中适用^[9]。因此,对于不同动物源性食品采取的前处理技术具有一定选择性。

表 1 样品前处理技术的差异

Table 1 Differences in sample pretreatment techniques

前处理方式	优点	缺点
LLE	简单、渗透性好、能与待测物充分接触、萃取效率高	基质效应影响大、净化效果较差
固相萃取法	净化效果好、重现性好	基质干扰大
ASE	能快速自动化处理批量样品、有机试剂消耗少、溶解度及扩散效率高	部分固相萃取柱需要预处理
基质固相萃取法	简单、高效、减少样品待测成分损失、无需任何实验设备	处理环境高温高压应用于单一样品的检测
QuEChERS 法	快速、简单、有效、廉价、安全	应用于单一样品的检测
固相微萃取	节约时间、所需样品少、灵敏度高	富集系数低、极性物质回收率低
搅拌棒吸附萃取	萃取相负载量高	涂层使用寿命有限
磁性固相萃取	操作简单、省时	涂料种类有限
分子印迹技术	高特异性	磁性复合材料制备复杂
免疫亲和固相萃取	高效、高选择性、可降低基质效应	缺乏通用性
		多应用于单一组分兽药检测

近几年畜禽肉中多种兽药残留检测常用的前处理技术见表 2。如: BISELLI 等^[39]采用 LLE 对鸡肉中喹诺酮类、磺胺类、四环素类等 84 种兽药残留进行检测, 经高效液相色谱-串联质谱分析得到其检出限为 0.7~20 ng/g, 回收率为 60%~100%, 其结果证明该方法仍需优化, 从而进一步提高回收率; 除此, YU 等^[40]采用 MSPD 对猪肉中多种兽药残留进行检测, 经高效液相色谱分析得到其检出限为 2~10 ng/g, 回收率为 80.6%~99.2%。WANG 等^[41]对此前处理方法进行优化, 采取基质固相分散萃取与分子印迹相结合, 其检出限为 0.5~3.0 ng/g。结果证明该方法得到了明显的改善, 其原因可能是由于分子印迹技术的参与使得兽药残留物检测的靶向性更强; KANG 等^[42]运用 QuEChERS 法, 选择 C₁₈ 作为吸附剂, 对猪肉、牛肉、羊肉中磺胺类、喹诺酮类等残留化合物进行检测, 其回收率、检出限等方法验证参数令人满意。除

此, 覃玲等^[43]采用 Wonda Pak QuEChERS 多兽残专用提取包与净化包对猪肉及牛肉进行处理, 经液相色谱-串联质谱检测分析, 其检出限为 0.01~1.68 μg/kg, 回收率为 65.8%~135.5%; DASENAKI 等^[44]与 KOWALSKI 等^[45]采取固相萃取法对牛肉和鸡肉中多种兽药残留化合物进行提取与纯化, 其结果证明对于不同基质中不同兽药残留的检测应选择与之相适应的固相萃取柱及洗脱液。另, 张林田等^[46]对多种动物组织中多兽药残留的前处理方法进行优化, 选择 0.1% 甲酸乙腈提取, 选用乙腈与甲醇进行洗脱, 经检测与分析得其检出限为 2.0 μg/kg, 回收率为 81.1%~115.9%, 并证明该优化的前处理方法适用于多种动物组织多兽药残留的提取与净化; 除了以上几种前处理技术, ASE 在动物源性食品中多兽残的提取与净化也有所应用, JUAN 等^[47]对肉、奶中林可酰胺、大环内酯等进行检测时, 应用 ASE, 经液相色谱-串联质谱法进行检测, 得其检出限为 3.0~10 ng/g, 回收率为 70.0%~93.0%; TAO 等^[48]在其基础上, 采取 ASE 与固相萃取法结合对动物组织中多种兽药残留进行检测, 其检出限为 1.9~3.1 ng/g。由此可见, 快速溶剂萃取法提取之后经固相萃取柱进一步净化的前处理效果更佳。

而鸡蛋中多种兽药残留检测的前处理方式则与前者有所不同。近几年鸡蛋中多种兽药残留检测常用的前处理方式见表 3。如: 莫迎等^[49]采用多壁碳纳米管 QuEChERS 法并选择多碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNTs)、PSA 与 C₁₈ 混合物作为吸附剂, 对鸡蛋中磺胺类、氯霉素类及硝基咪唑等兽药残留化合物进行提取, 经超高效液相色谱-串联质谱分析证明, 该方法可以满足多种兽药残留同时检测的要求; 蒋定之等^[50]对鸡蛋中磺胺类、硝基咪唑类、头孢类等 48 种兽药残留化合物进行检测分析时, 采取 PRiME HLB 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法, 经分析得其检出限为 0.03~1.83 μg/kg, 回收率为 63.3%~111.4%; WANG 等^[27]采取 ASE 对鸡蛋中大观霉素和林可霉素等进行提取。为除去鸡蛋中蛋白质、脂质及色素等物质, 故在样品提取之后采用固相萃取小柱净化样品, 通过气相色谱-串联质谱法对兽药残留化合物进行分析, 得其检出限为 2.3~4.3 ng/g, 回收率为 80.0%~95.7%。由此可见, 该提取方法可以满足鸡蛋中多种兽药残留同时定量检测的要求。

表 2 畜禽肉中多种兽药残留的前处理技术

Table 2 Pretreatment technologies of various veterinary drug residues in meat

检测样品(肉)	检测兽药残留种类	前处理方法	LODs	回收率/%	参考文献
鸡肉 (84 种)	大环内酯类、喹诺酮类、四环素类、磺胺类、苯并咪唑、硝基咪唑、β-内酰胺类	2 g 样品+5 mL 乙二胺四乙酸+10 mL 乙腈+2 g 氯化钠	0.7~20 ng/g	60~100	[39]
猪肉 (5 种)	氟喹诺酮、四环素类、磺胺类	0.5 g 样品 + 2 g C ₁₈ +0.05 g 乙二胺四乙酸+0.05 g 草酸+无水硫酸钠+0.2 g C ₁₈ +正己烷, 乙腈-二氯甲烷(1:1, V:V)洗脱	2~10 ng/g	80.6~99.2	[40]

表 2(续)

检测样品(肉)	检测兽药残留种类	前处理方法	LODs	回收率/%	参考文献
猪肉 (23 种)	氟喹诺酮、四环素类、磺胺类	0.2 g 样品+0.2 g 分子印迹产物+1 mL 甲醇+1 mL 水+3 mL 甲醇:水(2:8, V:V)+ 4 mL 甲醇:醋酸(9:1, V:V)	0.5~3.0 ng/g	74.5~102.7	[41]
猪、牛、羊肉 (55 种)	大环内酯类、喹诺酮类、 磺胺类	4 g 样品+16 mL 5%醋酸乙腈+2 g 氯化 钠+4 g 硫酸钠+400 mg C ₁₈ 吸附剂	LOQ/(mg/kg) 猪肉: 0.1~18.4 牛肉: 0.1~20.0 羊肉: 0.1~18.4	70~120	[42]
猪肉、牛肉 (42 种)	磺胺类、 β -受体激动剂、喹诺 酮类、氯霉素类、林可酰胺类、 大环内酯类、硝基咪唑、糖皮 质激素、孕激素类、镇静剂类、 雄激素类、苯并咪唑、抗病毒	5%甲酸乙腈提取+Wonda Pak QuEChERS 多兽残专用提取包 4 g, 剧 烈振荡 1 min, 于 10°C 以 8000 r/min 离 心 10 min+Wonda Pak QuEChERS 多兽 残专用净化包	0.01~1.68 μ g/kg	65.8~135.5	[43]
牛肉 (76 种)	青霉素类、大环内酯类、氨基 糖苷类、磺胺类、抗球虫药	5 g 样品+10 mL 乙腈+20 mL 提取液 (10 mmol/L 醋酸铵、0.4 mmol/L 乙二胺 四乙酸、1%氯化钠和 2%三氯醋酸溶 液)+Oasis HLB, 1 mL 10%甲酸 3 mL 乙 腈洗脱	LOQ/(μ g/g) 0.03~178	37.4~106	[44]
鸡肉 (7 种)	磺胺类、氯霉素、氟苯尼考	3 g 样品+乙腈+3 mL 水+甲醇和水, C ₁₈ 活化+2 mL 水淋洗, 3 mL 甲醇洗脱 无水硫酸钠、0.1%甲酸乙腈提取	1.3~7.8 ng/g	86.4~109.4	[45]
猪肉、牛肉、 鱼、虾 (42 种)	磺胺类、喹诺酮类	+PRiME HLB 固相萃取柱+乙腈 甲醇淋洗	2.0 μ g/kg	81.1~115.9	[46]
肉、奶 (7 种)	大环内酯类、林可酰胺类	2.5 g 肉分散在乙二胺四乙酸钠盐-水合 物和海沙中于溶剂萃取器按一定萃取 参数处理	3.0~10.0 ng/g	70.0~93.0	[47]
动物组织 (2 种)	氨基糖苷类、林可酰胺类	5 g 样品+溶剂萃取器 3 mL 甲醇+3 mL 水+3 mL 十二烷基硫 酸钠活化+3 mL 水, 4 mL 甲醇洗脱	1.9~3.1 ng/g	70.0~93.0	[48]

注: 检出限(limits of detection, LODs); 定量限(limits of quantitation, LOQs), 下同。

表 3 鸡蛋中多种兽药残留的前处理技术

Table 3 Pretreatment technologies of various veterinary drug residues in eggs

检测样品 (鸡蛋)	检测兽药残留种类	前处理方法	LODs	回收率/%	参考文献
鸡蛋 (35 种)	磺胺类、氯霉素类、 氟虫腈硝基咪唑	70%乙腈提取+QuEChERS 盐包涡旋 1 min 4°C 离 心+600 g 无水硫酸镁、20 mg MWCNTs、 100 mg PSA、200 mg C ₁₈	0.014~1.100 μ g/kg	80.1~113.8	[49]
鸡蛋 (48 种)	磺胺类、喹诺酮类、 硝基咪唑、氯霉素 类、头孢类、抗病毒 类、大环内酯类、四 环素类、青霉素类、 激素类、抗病毒类	90%乙腈水提取+固相小柱 Oasis PRiME HLB, 收集流出液	0.03~1.83 μ g/kg	63.3~111.4	[50]
鸡蛋 (2 种)	氨基糖苷类、 林可酰胺类	2 g 样品+4 g 硅藻土+0.01 mol/L 磷酸二氢钾冲洗 两次+2 mL 0.2 mol/L 十二烷基硫酸钠+Oasis PRiME HLB 60 mg, 6 mL 甲醇洗脱	2.3~4.3 ng/g	80.0~95.7	[27]

1.3 同时适用于畜禽肉和鸡蛋的多兽药残留前处理方法

目前, 对于畜禽肉、蛋中多种兽药残留的检测通常基于单一基质的检测^[51]。由于畜禽肉与鸡蛋的基质差异较大,

故在将畜禽肉、蛋共同作为样品进行前处理及检测分析时, 需在原有基础上进一步优化。就已有的报道, 目前对于畜禽肉和蛋的前处理技术主要为固相萃取法和 QuEChERS 法^[52], 另外, LLE 也有所应用^[53-54]。

同时适用于畜禽肉及鸡蛋中多种兽药残留检测常用

的前处理方式见表 4。如: ZHANG 等^[53]采用 LLE 对猪肉、牛奶以及鸡蛋中的布帕伐醌、制霉菌素、依托咪酯等兽药残留物进行提取与净化。经液相色谱-串联质谱法分析, 得其定量限为 0.2 ng/g, 回收率为 72.88%~92.59%。该前处理技术在应用时虽然操作简单, 但有机溶剂消耗过多, 威胁操作人员身体健康。CHUNG 等^[54]报告了一种用于测定疏水/亲水性多兽药残留的分析方法。该方法采用 LLE 与 QuEChERS 法相结合分别对样品中不同极性的多种兽药残留物进行提取与净化。该方法的定量限为 0.1~10 mg/kg, 加样回收率为 70%~120%。

李成等^[55]在样品前处理净化过程中, 选用 PRiME HLB 固相萃取小柱, 基于该前处理方法而建立的检测方法测定了鸡肉和鸡蛋中 9 种兽药残留, 其定量限为 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 74.6%~119.1%。除此, 张念英等^[56]在对畜禽肉及鸡蛋中 44 种多兽药残留检测的前处理过程中也采用 PRiME HLB 固相萃取小柱, 结果证明建立的方法可以满足几十种兽药同时检验的要求; 同样, 刘新辉等^[57]也采取固相萃取法, 选用 Oasis PRiME HLB 固相萃取小柱进行净化, 并在此基础上对洗脱条件进行优化, 经三重四极杆液相色谱质谱联用系统检测后其定量限为 0.1~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率达到 84.2%~113%。

固相萃取法和 QuEChERS 法因操作简单、方便、可同时净化样品中多种兽药残留化合物而被广泛应用于畜禽肉及蛋的兽药残留检测中, 但在实际应用中也存在有不足^[52]。比如: 吸附剂在与杂质结合的同时也会与部分待测物结合,

从而影响待测物的准确定量以及回收率。因此, 在应用以上两种前处理方法的过程中应进行相应的优化, 从而得到理想的净化效果。刘柏林等^[52]对畜禽肉、蛋等动物源食品中禁兽药及其代谢物检测的前处理过程进行了优化。经上机检测分析后, 其检出限为 0.05~0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.20~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 各待测物的平均回收率为 65.3%~108%, 相对标准偏差为 0.40%~21%。其结果证明经优化后, 该方法定量准确、灵敏度高、稳定性好。另外, 陈兴连等^[58]对鸡肉、鸡蛋中磺胺类、喹诺酮类、氯霉素类、金刚烷胺类等兽药的检测中发现动物源产品中大部分残留的药物可以用乙腈提取, 但是仍有小部分更适合用其他有机溶剂提取, 其采用了改良的 QuEChERS 法, 采用乙腈与乙酸乙酯两种溶剂选重复提取, 并将 30 mg C_{18} 和 60 mg PSA 混合作为混合吸附剂。经分析后, 得其检出限为 0.1~0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率达 79.5%~119%。该结果表明两种溶剂互补优势, 净化效果有明显改善。

除上述两种方法外, ASE 在畜禽肉及蛋的兽药残留检测中也有所应用^[48]。但由于其仅应用于单一样品中兽药残留的检测^[27], 故通过与其他方法配合使用, 改善不足, 发挥其优点便成为一种可能。陈冬梅^[59]分别应用 ASE 和固相萃取法对畜禽肉、蛋、牛奶等样品进行前处理, 详细说明了两种前处理技术的影响因素及提取效果。另外, 双水相萃取技术中以亲水性有机溶剂和水溶液形成的萃取液能够与待测物进行充分的渗透与接触, 可提高兽药残留化合物的萃取率^[21]。并且, 已有文献报道双水相萃取技术可用于基质复杂的水产品兽药残留的检测^[60-61]。

表 4 畜禽肉和蛋同时处理的多兽药残留前处理方法

Table 4 Pretreatment technologies of multiple veterinary drug residues for simultaneous processing of meat and eggs

检测抗生素的种类	样品种类	前处理方式	LODs	回收率/%	参考文献
布帕伐醌、制霉菌素和依托咪酯	猪肉、奶、鸡蛋 (3 种)	样品加 10 mmol/L 甲酸铵乙腈, 涡旋离心, 取上层加 20 mL 正己烷, 涡旋、离心, 下层氮吹至近干, 加 0.1%甲酸和 0.1%甲酸乙腈, 离心, 过滤膜	0.2 ng/g	72.88~92.59	[53]
驱虫剂、阿维菌素、苯并咪唑、 β -激动剂、 β -内酰胺、球虫药、皮质类固醇/类固醇、林可酰胺、大环内酯、非甾体抗炎药、酚类、喹诺酮类、镇静剂、抗病毒药物和其他	牛奶、鸡蛋、肉 (78 种)	4 g 样品加水 and 乙腈摇晃 5 min, 于-80°C 放置 30 min 后解冻, 室温离心 5 min, 收集上清, -20°C, 8000 \times g 离心 30 min, 上层乙腈层加 1 g C_{18} 和 4 g 硫酸镁净化	0.1~10 mg/kg	70~120	[54]
抗病毒、硝基咪唑类、 β -受体激动剂类、磺胺类、抗胆碱类、局部麻醉剂类、喹诺酮类、四环素类、大环内酯类	猪肉、鸡肉、鸡蛋 (51 种)	样品经乙二胺四乙酸和 0.2%甲酸乙腈溶液水解分散, 上清过 Captiva EMR-Lipid 柱净化	2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	60~110	[51]

表 4(续)

检测抗生素的种类	样品种类	前处理方式	LODs	回收率/%	参考文献
氯霉素类、抗病毒类、喹诺酮类	鸡蛋、鸡肉 (9 种)	含 0.2%甲酸的 80%乙腈水提取, 过 PRiME HLB 固相萃取柱, 收集液体	0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$	74.6~119.1	[55]
磺胺类、喹诺酮类、 β -受体激动剂类、氯霉素类、四环素类、大环内酯类、硝基咪唑类、抗病毒类、镇静剂类、糖皮质激素类	猪肉、鸡肉、鸡蛋 (44 种)	样品经 80%乙腈溶液(含 0.2%甲酸)提取, 采用 PRiME HLB 固相萃取柱净化	1.0~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	猪肉 64.9~108.0 鸡肉 62.5~107.0 鸡蛋 66.4~111.0	[56]
β -受体激动剂类、喹诺酮类、磺胺类、氯霉素类、大环内酯类、镇静剂类、硝基咪唑类、阿维菌素类、抗病毒类、四环素类、非甾体类、青霉素类、头孢类	畜禽肉、内脏、禽蛋 (69 种)	样品用含 0.2%甲酸的 80%乙腈水提取, 上清液于 Oasis PRiME HLB 小管净化	LOQs: 0.10~20.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$	84.2~113	[57]
氯霉素类、硝基咪唑类、林可酰胺类、大环内酯类及代谢物	鸡蛋、奶、鸡肉、淡水鱼 (11 种)	样品经 0.1 mol/L pH=9.0 的磷酸盐缓冲液水解分散, 乙腈提取, 经 Oasis HLB 固相萃取柱净化	0.05~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	65.3~108	[52]
磺胺类、喹诺酮类、氯霉素类、金刚烷胺类	鸡肉、鸡蛋 (25 种)	样品经稀盐酸水解、乙腈提取, 向提取液中加入氯化钠盐析, 以 30 mg C_{18} 和 60 mg PSA 混合吸附剂净化	0.1~0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$	79.5~119	[58]
苯并咪唑类	鸡肉、鸡蛋、牛奶 (21 种)	2 g 样品加入 3 g 硅藻土转移至萃取管按萃取参数进行萃取, 提取液涡旋离心除去乙腈	苯并咪唑: 0.02~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	猪肌肉苯并咪唑: 63.3~97.6 鸡蛋苯并咪唑: 62.8~91.9	[59]

2 结束语

由于动物源产品中兽药残留问题日益突出, 建立同时处理、检测多种动物源性食品中多种兽药残留已成为兽药残留分析发展的主要方向。本文主要阐述了畜禽肉及蛋中多种兽药残留的前处理技术, 其中固相萃取法和 QuEChERS 法是应用比较多的两种前处理技术, 其在实际应用中需根据待测物与基质的性质选择合适的吸附剂、萃取小柱及相关溶剂种类及浓度配比。另外, 近年有研究提出采用快速溶剂萃取法和固相萃取法相结合作为动物源性食品中多种兽药残留的前处理技术, 该前处理技术可综合二者的优点, 弥补二者的缺点。其结果较单独使用 ASE 及固相萃取法有明显改善。虽然上述比较的前处理技术应用的实验条件不同, 但其结果对于前处理技术的优化有一定的启发。除此, 也有研究应用双水相萃取法处理基质复杂的动物源性食品, 该前处理技术可提高萃取率, 但该技术在实际应用中还存在着有机溶剂消耗多等不足。因此, 双水相萃取技术是否可以与其他前处理方法相结合, 弥补其不足, 发扬其长处, 进而被应用于基质也相对较复杂的畜禽肉和蛋中多种兽药残留的提取与净化值得深思。通过对传统样品前处理技术的不断优化, 从而建立简单、快速、有效且适用于多种动物源性食品中多种兽药残留的检测方法。除此, 还有一些新型的样品前处理技术正在不断涌现。

无论是传统前处理技术的优化还是新型前处理技术的涌现, 都对未来食品安全的检测具有重大意义。

参考文献

- 董曼曼, 李卓, 张艳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测动物源性食品中 22 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6363-6370.
DONG MM, LI Z, ZHANG Y, *et al.* Simultaneous determination of 22 kinds of veterinary drug residues in animal-derived food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(16): 6363-6370.
- 李红丽. QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱在动物源性食品兽药残留分析中的应用研究[J]. 现代食品, 2021, 27(9): 144-146.
LI HL. Research of using QuEChERS-UPLC-MS/MS combined method for multiple veterinary drug residues analysis in animal-derived food [J]. Mod Food, 2021, 27(9): 144-146.
- 周迎春, 韩文凤, 刘少博. 我国动物源性食品中兽药残留的原因分析[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(5): 160-162.
ZHOU YC, HAN WF, LIU SB. The causal analysis of veterinary drug residues in animal derived foods of China [J]. Cere Oils, 2021, 34(5): 160-162.
- 刘凤山. 动物性食品中兽药残留危害与控制措施[J]. 中国畜禽种业, 2016, 12(10): 36-37.
LIU FS. Harm and control measures of veterinary drug residue in animal food [J]. Chin Livest Poul Breed, 2016, 12(10): 36-37.
- CAMMILLERI G, PULVIRENTI A, VELLA A, *et al.* Tetracycline residues in bovine muscle and liver samples from sicily (Southern Italy)

- by LC-MS/MS method: A six-year study [J]. *Molecules*, 2019. DOI: 10.3390/molecules24040695
- [6] 于森. 养殖业中磺胺类药物残留的危害及现状[J]. *现代畜牧科技*, 2015, (2): 133.
YU M. Harm and present situation of sulfa drug residues in aquaculture [J]. *Mod Anim Husb Sci Technol*, 2015, (2): 133.
- [7] 周迎春, 刘少博, 华向美. 我国动物源性食品中兽药残留的危害及现状[J]. *粮食与油脂*, 2021, 34(6): 18–20.
ZHOU YC, LIU SB, HUA XM. Harm and current situation of veterinary drug residues in animal food in China [J]. *Cere Oils*, 2021, 34(6): 18–20.
- [8] 王浩, 赵丽, 杨红梅, 等. 液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 35 种四环素类、磺胺类、青霉素类、大环内酯类、氯霉素类抗生素残留[J]. *色谱*, 2015, 33(9): 995–1001.
WANG H, ZHAO L, YANG HM, *et al.* Determination of 35 antibiotic residues of tetracyclines, sulfonamides, penicillins, macrolides and amphenicols in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(9): 995–1001.
- [9] 庞国芳. 农药兽药残留现代分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
PANG GF. *Modern analysis technology of pesticide and veterinary drug residue* [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [10] 农业农村部. 中华人民共和国农业农村部公告第 194 号[EB/OL]. [2019-07-09]. http://www.xmsyj.moa.gov.cn/zcjd/201907/t20190710_6320678.htm [2022-04-08].
Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China No.194 [EB/OL]. [2019-07-09]. http://www.xmsyj.moa.gov.cn/zcjd/201907/t20190710_6320678.htm [2022-04-08].
- [11] 王超众, 刘信奎, 张连成, 等. 动物源性食品中 65 种兽药残留的快速检测方法[J]. *食品与生物技术*, 2020, 39(4): 102–111.
WANG CZ, LIU XK, ZHANG LC, *et al.* Rapid detection of 65 veterinary drug residues in animal origin foods [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2020, 39(4): 102–111.
- [12] 高金芳, 岳婷婷, 赵祎, 等. 兽药多残留样品前处理技术研究进展[J]. *畜牧兽医学报*, 2017, 48(1): 8–22.
GAO JF, YUE TT, ZHAO Y, *et al.* Progress of research on sample preparation of multi-residue of veterinary drugs [J]. *Acta Vet Zootech Sin*, 2017, 48(1): 8–22.
- [13] 梁飞燕, 卢日刚. 动物源性食品中多兽药残留检测方法的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(26): 50–51, 68.
LIANG FY, LU RG. Research progress on detection methods of many veterinary drug residues in animal derived foods [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2016, 44(26): 50–51, 68.
- [14] KIM J, PARK H, KANG HS, *et al.* Comparison of sample preparation and determination of 60 veterinary drug residues in flatfish using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2020, 25(5): 1206.
- [15] 梁倩文, 朱国婵, 郑超红, 等. 全自动固相萃取-液相色谱串联质谱法测定动物源性食品中 53 种常见兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(10): 4161–4173.
LIANG QW, ZHU GC, ZHENG CH, *et al.* Determination of 53 kinds of common veterinary drug residues in animal-derived foods by automatic solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(10): 4161–4173.
- [16] 张建伟, 孟蕾, 吴志明, 等. 牛奶中兽药残留检测前处理技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(22): 8745–8751.
ZHANG JW, MENG L, WU ZM, *et al.* Research progress of pretreatment technology for detection of veterinary drug residues in milk [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(22): 8745–8751.
- [17] 刁志祥, 王波, 赵霞, 等. 加速溶剂萃取法结合超高效液相色谱-荧光法测定禽蛋中甲砒霉素残留[J]. *中国畜牧杂志*, 2020, 56(6): 150–154.
DIAO ZX, WANG B, ZHAO X, *et al.* Determination of thiamphenicol residues in chicken eggs by accelerated solvent extraction combined with ultra high performance liquid chromatography-fluorescence [J]. *Chin J Anim Sci*, 2020, 56(6): 150–154.
- [18] 钱琛, 李静, 陈桂良. 动物源性食品兽药残留分析中样品前处理方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(5): 1666–1674.
QIAN C, LI J, CHEN GL. Research progress of sample preparation methods in veterinary drug residue analysis for animal-derived foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(5): 1666–1674.
- [19] 刘忠玲, 王欣, 姚美英, 等. 抗生素前处理及分析技术研究进展[J]. *长春中医药大学学报*, 2021, 37(4): 939–944.
LIU ZL, WANG X, YAO MY, *et al.* Progress in pretreatment and analysis technology for determination antibiotics [J]. *J Changchun Univ Chin Med*, 2021, 37(4): 939–944.
- [20] 郭晶晶. 双水相萃取技术研究进展[J]. *广州化工*, 2014, 42(19): 26–28.
GUO JJ. Research progress on aqueous two-phase extraction [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2014, 42(19): 26–28.
- [21] 李娜. 蛋白质对测定动物源性食品中农兽药残留的影响及其消除[D]. 烟台: 烟台大学, 2016.
LI N. Effects of protein on the determination of pesticide and veterinary drug residues in animal-origin foods and their elimination [D]. Yantai: Yantai University, 2016.
- [22] 邓兰月. 动物源性食品中多兽药残留前处理方法研究进展[J]. *畜牧兽医科技信息*, 2020, (3): 15–16.
DENG LY. Research progress on pretreatment methods of multiple veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. *Chin J Anim Husb Vet Med*, 2020, (3): 15–16.
- [23] 侯倩, 李东元, 刘晓萌, 等. 兽药残留分析中样品前处理技术研究进展[J]. *现代食品*, 2020, (18): 56–58.
HOU Q, LI DY, LIU XM, *et al.* Research progress of sample pretreatment technology in veterinary drug residue analysis [J]. *Mod Food*, 2020, (18): 56–58.
- [24] 曲斌. QuEChERS 在动物源性食品兽药残留检测中的研究进展[J]. *食品科学*, 2013, 34(5): 327–331.
QU B. Advances in application of QuEChERS for detection of veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. *Food Sci*, 2013, 34(5): 327–331.
- [25] ZHU Y, YANG S, CHEN G, *et al.* Single “click” synthesis of a mixed-mode silica sorbent and application in matrix solid-phase dispersion extraction of beta-agonists from porcine liver [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1354: 101–108.
- [26] 马丽莎, 朱新平, 郑光明, 等. 基质固相分散萃取-气相色谱法检测水产品中 7 种多氯联苯残留[J]. *中国兽药杂志*, 2011, 45(6): 22–25, 52.
MA LS, ZHU XP, ZHENG GM, *et al.* Determination of seven kinds of polychlorinated biphenyls in aquatic products by matrix solid-phase dispersion extraction and gas chromatography [J]. *Chin J Vet Drug* 2011, 45(6): 22–25, 52.
- [27] WANG B, XIE K, LEE K. Veterinary drug residues in animal-derived foods: Sample preparation and analytical methods [J]. *Foods*, 2021, 10(3): 555

- [28] 张薇英, 赵巧灵, 戴意飞, 等. 快速溶剂萃取技术在农兽药残留检测中的应用与展望[J]. 山东化工, 2019, 48(6): 54–56.
ZHANG WY, ZHAO QL, DAI YF, *et al.* Application and prospect of ASE in determination of pesticide residues and veterinary drug residues [J]. Shandong Chem Ind, 2019, 48(6): 54–56.
- [29] MONDAL S, XU J, CHEN G, *et al.* Solid-phase microextraction of antibiotics from fish muscle by using MIL-101(Cr) NH₂-polyacrylonitrile fiber and their identification by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1047: 62–70.
- [30] JIANG Y, NI Y. Automated headspace solid-phase microextraction and on-fiber derivatization for the determination of clenbuterol in meat products by gas chromatography coupled to mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2015, 38(3): 418–425.
- [31] YU C, HU B. C₁₈-coated stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry for the analysis of sulfonamides in milk and milk powder [J]. Talanta, 2012, 90: 77–84.
- [32] FAN W, HE M, WU X, *et al.* Graphene oxide/polyethyleneglycol composite coated stir bar for sorptive extraction of fluoroquinolones from chicken muscle and liver [J]. J Chromatogr A, 2015, 1418: 36–44.
- [33] YE Z, HUANG Y, LUO Q, *et al.* Preparation of highly fluorinated and boron-rich adsorbent for magnetic solid-phase extraction of fluoroquinolones in water and milk samples [J]. J Chromatogr A, 2019, 1601: 86–94.
- [34] LI S, ZHANG Q, CHEN M, *et al.* Determination of veterinary drug residues in food of animal origin: Sample preparation methods and analytical techniques [J]. J Liquid Chromatogr Relat Technol, 2020, 43(17–18): 701–724.
- [35] TANG J, WANG J, SHI S, *et al.* Determination of beta-agonist residues in animal-derived food by a liquid chromatography-tandem mass spectrometric method combined with molecularly imprinted stir bar sorptive extraction [J]. J Anal Methods Chem, 2018, 2018: 9053561.
- [36] SONG X, ZHOU T, LI J, *et al.* Determination of macrolide antibiotics residues in pork using molecularly imprinted dispersive solid-phase extraction coupled with LC-MS/MS [J]. J Sep Sci, 2018, 41(5): 1138–1148.
- [37] ZHANG X, WANG C, YANG L, *et al.* Determination of eight quinolones in milk using immunoaffinity microextraction in a packed syringe and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. J Chromatogr B, 2017, 1064: 68–74.
- [38] WANG Q, ZHAO H, XI C, *et al.* Determination of chloramphenicol and zeranol in pig muscle by immunoaffinity column clean-up and LC-MS/MS analysis [J]. Food Addit Contam A, 2014, 31(7): 1177–1186.
- [39] BISELLI S, SCHWALB U, MEYER A, *et al.* A multi-class, multi-analyte method for routine analysis of 84 veterinary drugs in chicken muscle using simple extraction and LC-MS/MS [J]. Food Addit Contam A, 2013, 30(6): 921–939.
- [40] YU H, MU H, HU YM. Determination of fluoroquinolones, sulfonamides, and tetracyclines multiresidues simultaneously in porcine tissue by MSPD and HPLC-DAD [J]. J Pharm Anal, 2012, 2(1): 76–81.
- [41] WANG GN, ZHANG L, SONG YP, *et al.* Application of molecularly imprinted polymer based matrix solid phase dispersion for determination of fluoroquinolones, tetracyclines and sulfonamides in meat [J]. J Chromatogr B, 2017, 1065–1066: 104–111.
- [42] KANG J, FAN CL, CHANG QY, *et al.* Simultaneous determination of multi-class veterinary drug residues in different muscle tissues by modified QuEChERS combined with HPLC-MS/MS [J]. Anal Methods, 2014, 6(16): 6285.
- [43] 覃玲, 董亚蕾, 王钢力, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定常见动物源性食品中 42 种兽药残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 880–888.
QIN L, DONG YL, WANG GL, *et al.* Determination of 42 veterinary drug residues in common animal derived food by dispersive solid phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(9): 880–888.
- [44] DASENAKI ME, MICHALI CS, THOMAIDIS NS. Analysis of 76 veterinary pharmaceuticals from 13 classes including aminoglycosides in bovine muscle by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2016, 1452: 67–80.
- [45] KOWALSKI P, PLENIS A, OLEDZKA I, *et al.* Optimization and validation of the micellar electrokinetic capillary chromatographic method for simultaneous determination of sulfonamide and amphenicol-type drugs in poultry tissue [J]. J Pharm Biomed Anal, 2011, 54(1): 160–167.
- [46] 张林田, 陆奕娜, 黄学泓, 等. 通过式净化-高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 42 种兽药残留[J]. 分析科学学报, 2020, 36(1): 81–87.
ZHANG LT, LU YN, HUANG XH, *et al.* Determination of 42 kinds of veterinary drug residues in animal-derived products by passing purification high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2020, 36(1): 81–87.
- [47] JUAN C, MOLTÓ JC, MAÑES J, *et al.* Determination of macrolide and lincosamide antibiotics by pressurised liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry in meat and milk [J]. Food Control, 2010, 21(12): 1703–1709.
- [48] TAO Y, CHEN D, YU G, *et al.* Simultaneous determination of lincomycin and spectinomycin residues in animal tissues by gas chromatography-nitrogen phosphorus detection and gas chromatography-mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. Food Addit Contam A, 2011, 28(2): 145–154.
- [49] 莫迎, 盘正华, 蒋湘, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中兽药多残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5443–5452.
MO Y, PAN ZH, JIANG X, *et al.* Determination of veterinary drug residues in eggs by multiwalled carbonnanotube QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(16): 5443–5452.
- [50] 蒋定之, 辛丽娜, 谭喜梅, 等. PRiME HLB 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定鸡蛋中 48 种兽药残留[J]. 食品工业科技, 2019, 40(22): 259–266.
JIANG DZ, XIN LN, TAN XM, *et al.* PRiME HLB solid-phase extraction procedure combined with high liquid chromatography-tandem mass spectrometry for multi-residue determination of 48 veterinary drugs in eggs [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(22): 259–266.
- [51] 张崇威, 吴志明, 李华岑, 等. Captiva EMR-Lipid 固相萃取超高效液相色谱-串联质谱法快速筛查动物源性食品中 51 种药物残[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 174–181.
ZHANG CW, WU ZM, LI HC, *et al.* Rapid screening of 51 drug residues in animal products by Captiva EMR-lipid solid phase extraction/ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(2): 174–181.
- [52] 刘柏林, 谢继安, 赵紫薇, 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 11 种禁限兽药及代谢物[J]. 色谱, 2021,

- 39(4): 406–414.
- LIU BL, XIE JAN, ZHAO ZW, *et al.* Simultaneous determination of 11 prohibited and restricted veterinary drugs and their metabolites in animal-derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid phase extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(4): 406–414.
- [53] ZHANG D, PARK JA, EL-ATY AM, *et al.* Residual detection of buparvaquone, nystatin, and etomidate in animal-derived food products in a single chromatographic run using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2017, 237: 1202–1208.
- [54] CHUNG SWC, LAM CH. Development of a 15-class multiresidue method for analyzing 78 hydrophilic and hydrophobic veterinary drugs in milk, egg and meat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2015, 16(7): 6764–6776.
- [55] 李成, 王锡兰, 姚东校, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉、鸡蛋中 9 种兽药残留[J]. *热带农业科学*, 2021, 41(9): 86–92.
- LI C, WANG XL, YAO DJ, *et al.* Simultaneous determination of 9 veterinary drug residues in chicken and eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Trop Agric*, 2021, 41(9): 86–92.
- [56] 张念英, 糕欢欢, 郭冰. 畜禽肉及鸡蛋等动物源性食品中 44 种多兽药残留检测超高效液相色谱-串联质谱法[J]. *农产品加工*, 2021, (23): 56–60.
- ZAHNG NY, ZHUO HH, GUO B. Simultaneous determination of 44 veterinary drug residues of animal products such as livestock and poultry meat and eggs ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Farm Prod Process*, 2021, (23): 56–60.
- [57] 刘新辉, 王情情, 张媛, 等. Oasis PRiME HLB 净化法测定动物源性食品中的兽药多残留[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (5): 15–20.
- LIU XH, WANG QQ, ZHANG Y, *et al.* Oasis PRiME HLB purification method for determination of veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, (5): 15–20.
- [58] 陈兴连, 李倩, 李彦刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉和鸡蛋中 25 种兽药残留[J]. *质谱学报*, 2021, 42(6): 1046–1058.
- CHEN XL, LI Q, LI YG, *et al.* Simultaneous determination of multiple veterinary medicine residues in chicken and eggs by UHPLC-MS/MS [J]. *J China Mass Spectrom Soc*, 2021, 42(6): 1046–1058.
- [59] 陈冬梅. 动物性食品中兽药残留定量和确证分析关键技术研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- CHEN DM. Crucial technique in methods for quantitation and confirmation of veterinary drug residues in animal derived food [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.
- [60] 李慧芳. 水产品中农、兽药残留检测样品前处理技术研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2012.
- LI HF. Studies on sample pretreatment methods for the determination of pesticides and veterinary drugs residues in aquatic products [D]. Yantai: Yantai University, 2012.
- [61] 殷军港, 刘永明, 刘振波, 等. 水产品中兽药、农药残留分析的样品预处理技术[Z].
- YIN JG, LIU YM, LIU ZB, *et al.* Sample pretreatment methods for analysis of pesticides and veterinary drugs residues in aquatic products [Z].

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



申佳璐, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1316793581@qq.com



张会艳, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为动物源性食品安全检测。

E-mail: zhanghuiyan@caas.cn