

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240926004

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定禽蛋中 6 种喹诺酮类兽药残留量及 8 种新烟碱类 杀虫剂残留量

程明明¹, 朱 熠¹, 程微微^{2*}

(1. 九江市检验检测认证中心, 九江 332000; 2. 永修县人民医院, 九江 332000)

摘 要: 目的 建立一种超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定禽蛋中 6 种喹诺酮类兽药残留及 8 种新烟碱类杀虫剂残留的分析方法。

方法 使用 4% (V/V)甲酸-乙腈溶液作为提取溶剂, QuEChERS 为净化方法, Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)为色谱柱, 以乙腈-0.1%甲酸溶液作为流动相进行梯度洗脱, 柱温 35 °C, 流速 0.2 mL/min。电离方式为喷雾正离子模式, 使用多反应监测模式进行定量分析。**结果** 14 种分析物在考察浓度范围内呈良好的线性关系($R^2>0.995$), 方法检出限为 0.3~5.0 μg/kg, 方法定量限为 1~10 μg/kg, 平均加标回收率为 74.8%~105.0%, 相对标准偏差为 3.1%~9.5%。**结论** 本研究所建立的方法方便快捷、准确度高、稳定性好, 能够对禽蛋中 6 种喹诺酮类兽药残留及 8 种新烟碱类农药残留进行定量分析。

关键词: 禽蛋; 超高效液相色谱-串联质谱法; 喹诺酮类; 新烟碱类

Rapid determination of 6 kinds of quinolone qesidues and 8 kinds of neonicotinoid insecticides in poultry eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHENG Ming-Ming¹, ZHU Yi¹, CHENG Wei-Wei^{2*}

(1. Food Inspection and Certification Centre of Jiujiang, Jiujiang 332000, China;
2. Yongxiu People's Hospital, Jiujiang 332000, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for rapid determination of 6 kinds of quinolone residues and 8 kinds of neonicotinoid insecticides in poultry eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The 4% (V/V) formic-acetonitrile solution was used as extraction solvent, QuEChERS was used as purification method, Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) column was used for gradient elution with acetonitrile-0.1% formic acid solution as mobile phase. The column temperature was 35 °C and the flow rate was 0.2 mL/min. The ionization mode was spray positive ion mode, and quantitative analysis was performed using multiple reaction monitoring mode. **Results** The 14 kinds of analyte showed a good

基金项目: 江西省市场监督管理局科技项目(GSJK202225)

Fund: Supported by the Technology Projects of Jiangxi Market Supervision and Administration Bureau (GSJK202225)

*通信作者: 程微微, 主要研究方向为临床医学。E-mail: 1021451037@qq.com

*Corresponding author: CHENG Wei-Wei, Yongxiu People's Hospital, Jiujiang 332000, China. E-mail: 1021451037@qq.com

linear relationship ($R^2>0.995$) in the concentration range. The limits of detection were 0.3–5.0 $\mu\text{g/kg}$, and the limits of quantitation were 1–10 $\mu\text{g/kg}$. The average recoveries were 74.8%–105.0%, and the relative standard deviations were 3.1%–9.5%. **Conclusion** This method has the advantages of simple sample pretreatment, good reproducibility and high accuracy, and can be applied to the simultaneous determination of 6 kinds of quinolone residues and 8 kinds of neonicotinoid insecticides in poultry eggs.

KEY WORDS: poultry eggs; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quinolone residues; neonicotinoid insecticides

0 引言

禽蛋是各种可食用鸟类的蛋的统称, 其营养成分丰富均衡, 是人类蛋白质摄入的主要来源。我国是禽蛋产量大国, 2023 年全国禽蛋产量为 3563 万 t, 仅次于猪肉的产量, 同比增长率为 3.1%, 但我国食用农产品合格率在近年来却呈下降趋势^[1]。目前我国禽类养殖以小户养殖(存栏量少于一万只)为主, 为了预防禽类疾病, 养殖过程中通常会摄入大量抗生素类兽药, 导致该类物质在禽类体内残留, 造成禽蛋兽药残留; 同时部分养殖场使用杀虫剂除虫, 造成禽蛋农药残留, 都会损害人体健康^[2–3]。

喹诺酮是一类人工合成的广谱性抗菌类抗生素, 不仅吸收效果好, 而且毒性较低^[4–5], 在各种禽类动物的应用上十分广泛。新烟碱类杀虫剂主要作用于中枢神经的乙酰胆碱受体, 具有高效、低毒、广谱等特点^[6–8]。目前食品中喹诺酮类兽药残留和新烟碱类农药残留的检测方法主要有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)和高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[9–14], 由于较好的分析速度及灵敏度, HPLC-MS/MS 为首选的技术方法。禽蛋基体构成复杂, 前处理时易乳化, 使得样品前处理重复性较差, 同时还存在着固相萃取耗时、回收率较低等问题。而 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) 是一种快速、简单、高效分散固相萃取技术, 已广泛应用于食品中兽药残留及农药残留的测定分析^[15–21]。

目前, 对禽蛋中新烟碱类农药残留的测定方法研究较少, 本研究通过开发一种禽蛋中的 8 种新烟碱类农药残留和 6 种喹诺酮类兽药残留同时检测的方法, 为国家出台的 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》的禽蛋中新烟碱类农药残留项目提供了建议, 而且为禽蛋中农药残留和兽药残留所使用检测方法不统一提供了一定的解决思路。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UPLC/Xevo TQD 串联四级液相质谱仪(配有电喷雾离

子源); Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μm); Waters XBridge C_{18} (4.6 mm $\times$ 50 mm, 3.5 μm); Waters CORTECS UPLC BEH C_{18} (2.1 mm $\times$ 150 mm, 3.5 μm) [沃特世科技(上海)有限公司]; GX-271 固相萃取仪(美国 Supelco 公司); Sartorius BSA223S-CW 电子天平(0.01 mg, 德国赛多利斯公司); OA-SYS 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 32A 离心机(德国 Hettich 公司); VM-600max 涡旋混合仪(TOANL AB 公司); G3 旋转蒸发仪(德国海道夫公司); Eclipse Plus C_{18} (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.8 μm) [安捷伦科技(中国)有限公司]

乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 MREDA 公司); 甲酸(色谱纯, 天津市光复精细化工研究所); 氯化钠(分析纯, 天津博迪化工有限公司); 乙二胺四乙酸二钠(分析纯, 中国医药集团有限公司); 喹诺酮标准品、新烟碱类标准品(100 $\mu\text{g/mL}$, 天津 First Standard 公司); QuEChERS 净化盐包(5.0 g 无水硫酸镁、2.50 g C_{18} 、2.50 g Carb)、0.22 μm 滤膜(美国迪马公司); 实验室用水为屈臣氏超纯水; 质控样(广州谱恩科学仪器有限公司)。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品的提取

本项目以鸡蛋和鸭蛋作为研究对象, 称取均质样品 5 g(精确至小数点后两位), 于 50 mL 具塞离心管中, 再加 10 mL 4% 甲酸-乙腈溶液, 涡旋混匀, 超声提取 5 min, 在 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 8000 r/min 离心 5 min, 继续用提取溶液重复提取 1 次, 合并上清液。

1.2.2 样品的净化

将提取的上清液中, 分别加入 QuEChERS 盐包、丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA), C_{18} 等净化材料, 涡旋混匀, 在 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 8000 r/min 离心 5 min。准确吸取上清液 1.0 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.3 分析条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μm); 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: A-水(含 0.1% 甲酸), B-乙腈; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 1 μL 。梯度洗脱程序: 0~12.00 min, 90% A~10% B; 12.00~13.10 min, 5% A~95% B; 13.10~17.00 min, 90% A~10% B。

1.3.2 质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 正离子模式; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 毛细管电压 3.5 kV; 雾化气温度 500 °C; 脱溶剂气流量 900 L/h, 碰撞气流量 0.15 mL/min; 离子源温度 150 °C。具体参数见表 1。

1.4 数据处理

样品做 3 次平行实验, 并且利用 OriginPro 8 进行统计学数据处理分析。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 流动相的选择

参考其他新烟碱类和喹诺酮类 HPLC-MS/MS 检测所用的流动相, 主要为有机酸类和胺类^[22-23], 包括甲醇、乙腈、甲酸、乙酸铵、甲酸铵、三乙胺等, 本研究分别考察了甲醇-0.1%(均为体积分数)甲酸溶液、甲醇-纯水、甲醇-0.1%乙酸铵溶液、乙腈-0.1%甲酸溶液、乙腈-纯水、乙腈-1%三乙胺溶液、乙腈-0.1%乙酸铵溶液作为流动相体系对喹诺酮兽药残留及新烟碱类农药残留的分离效果。结果显示, 甲醇体系的流动相会存在部分干扰峰, 并且整体的信号响应不如乙腈体系; 在乙腈体系中加入三乙胺, 信号响应则会更低; 不管是甲醇还是乙腈, 纯水体系整体峰型都

存在不同程度的拖尾现象; 乙腈-0.1%甲酸溶液与乙腈-0.1%乙酸铵溶液两种流动相峰型较好; 整体而言, 从分离效果、峰型、响应强度、柱子使用寿命等多方面因素分析, 最终选择非盐体系: 乙腈-0.1%甲酸溶液作为液相的流动相, 进行梯度洗脱。

2.1.2 色谱柱的选择

本研究比较了不同粒径与长度的 4 种色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、Waters XBridge C₁₈ (4.6 mm×50 mm, 3.5 μm)、Waters CORTECS UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 3.5 μm)、Eclipse Plus C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.8 μm), 在正离子模式下, 以乙腈-0.1%甲酸溶液作为流动相, 观察不同色谱柱对 14 种分析物出峰情况的影响。结果表明, 在 4 种柱子中, 14 种分析物均能产生较好的分离效果, 均能满足检测需求。但 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 的峰形更好, 更为尖锐, 并且色谱分离效果更好。因此, 最终选定 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 为分析柱。

2.1.3 质谱条件的选择

对 14 种质量浓度为 500 ng/mL 的标准液进行扫描, 确定相关母离子、子离子、定性离子及定量离子, 在手动调谐模式下, 对参数进行优化, 确定质谱参数。同时利用空白基质(鸭蛋空白基质)加标混合标准溶液, 分析测定, 得到 MRM 色谱图, 具体结果见图 1, 由图 1 可知, 所有分析物在 9 min 内都能出峰。

表 1 质谱参数
Table 1 MS parameters

分析物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞电能/eV	锥孔电压/V
恩诺沙星(enrofloxacin)	360.3	316.3*, 342.6	25	20
氧氟沙星(ofloxacin)	362.3	318.3*, 261.3	25	30
环丙沙星(ciprofloxacin)	332.1	288.1*, 245.0	42	22
诺氟沙星(norfloxacin)	320.1	276.1*, 233.0	40	20
沙拉沙星(sarafloxacin)	386.2	342.1*, 299.1	45	18
培氟沙星(pefloxacin)	334.1	316.1*, 290.1	42	19
吡虫啉(imidacloprid)	256.1	175.1*, 209.1	22	12
噻虫嗪(thiamethoxam)	292.0	132.0*, 211.1	30	12
呋虫胺(dinotefuran)	202.8	128.9*, 157.0	16	8
啶虫脒(acetamiprid)	223.0	126.0*, 90.1	28	20
噻虫胺(clothianidin)	250.0	169.0*, 132.0	30	12
氯噻啉(imidaclothiz)	261.7	122.1*, 180.8	16	14
噻虫啉(thiacloprid)	253.0	90.1*, 126.0	32	20
烯啶虫胺(nitenpyram)	271.1	125.9*, 224.9	30	12

注: *表示定量离子对。

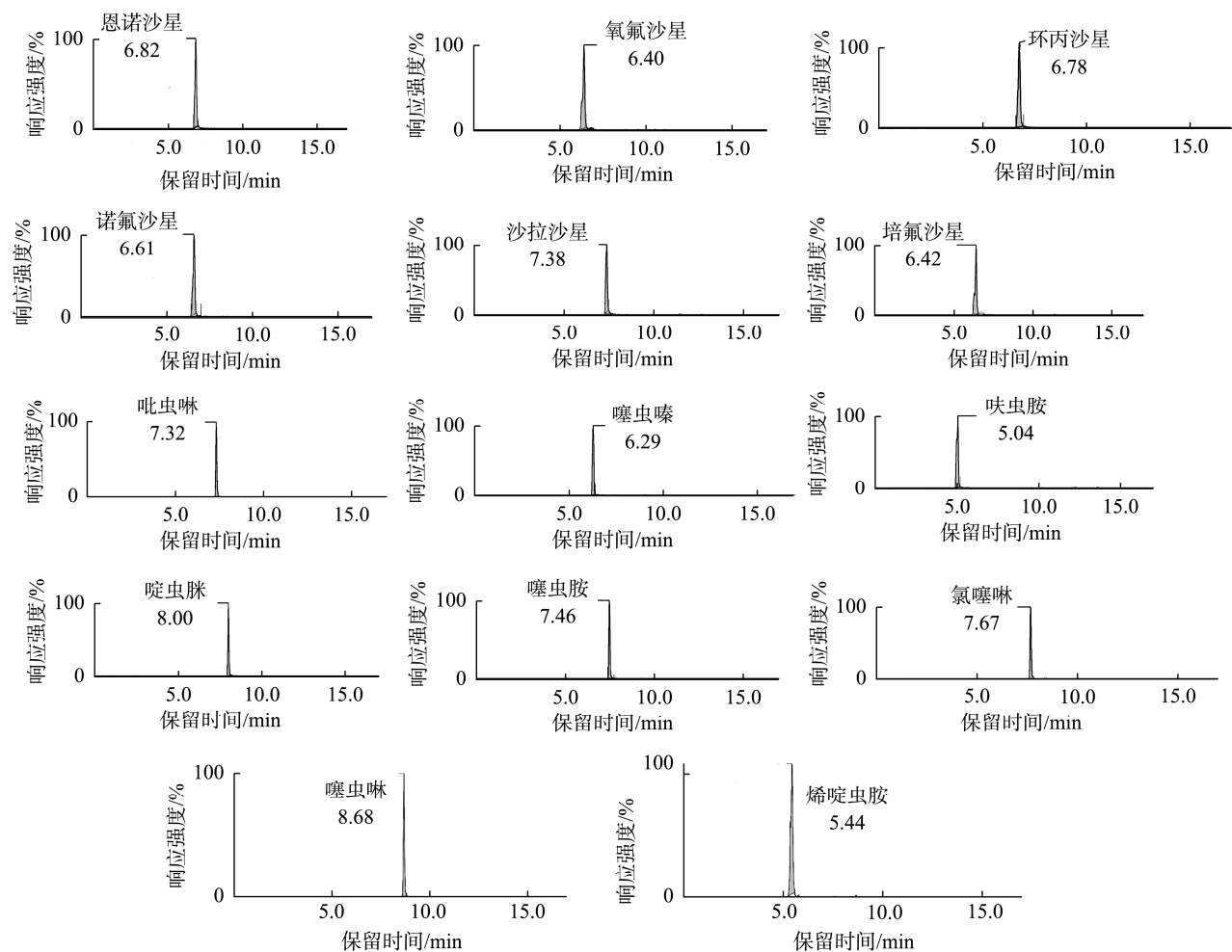


图1 14种分析物的MRM色谱图
Fig.1 MRM chromatogram of 14 kinds of analytes

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择

目前, 大多数样品中农药残留和兽药残留常用提取溶剂有甲醇、乙腈、乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)及乙酸乙酯等, 并且常伴有采用酸化或者碱化的辅助^[23]。甲醇的极性极强, 对组织的渗透能力也更好, 同时提取的极性杂质也更多。前期预实验中发现, 甲醇去除蛋白质过程中, 容易形成絮状沉淀, 对后续净化非常不利; 乙酸乙酯的极性低, 对基质复杂的样品提取效率不高; 有研究表明^[24], EDTA 溶液在提取喹诺酮的过程中, 存在溶液难以澄清, 甚至堵塞萃取柱的现象; 乙腈可以很好的沉淀蛋白质^[25], 可以溶解并提取各种极性与非极性物质, 具有背景小、杂质少等特点。综合多因素考虑, 结合目标基质, 本研究考察纯乙腈及不同浓度甲酸-乙腈溶液(1%、2%、4%、6%、8%)对 14 种分析物提取效果的影响。由图 2 可知, 纯乙腈的回收率普遍低于甲酸-乙腈溶液, 这可能是由于甲酸能在乙腈溶液中形成稳定的缓冲体系, 有利于物质的离子化, 从而提高回收率^[26]。随着甲酸浓度的提高, 分析物的回收率有所提

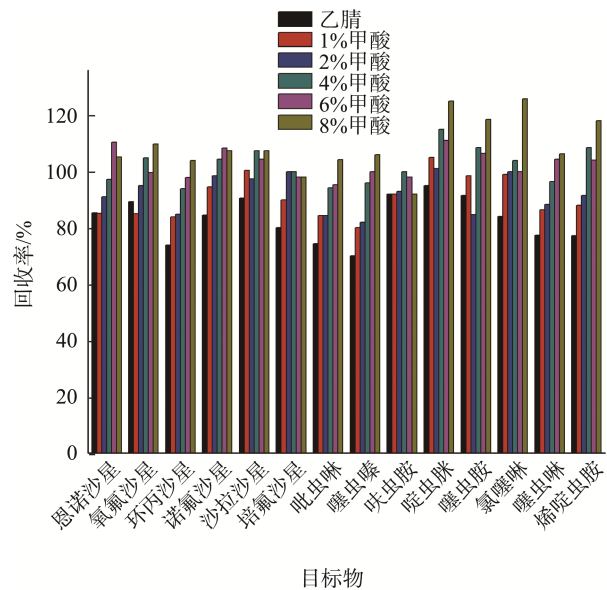


图2 提取液对14种分析物回收率的影响
Fig.2 Effects of extract on the recoveries of 14 kinds of analytes

高,甲酸浓度达到4%时,整体回收率较好,为90%~110%之间,当浓度达到8%时,部分农药化合物回收率偏高。最终,选择4%甲酸-乙腈溶液作为提取溶剂。

2.2.2 净化材料的选择

禽蛋的主要成分为蛋白质、脂肪和色素(类胡萝卜素)。本研究以回收率为指标,对比了C₁₈固相萃取柱、Carb柱和QuEChERS净化盐包的效果。由图3可知,采用Carb柱回收率明显低于C₁₈和QuEChERS净化包,可能是由于Carb固相萃取柱成分比较单一,仅对色素具有较强的吸附,净化不够充分。C₁₈固相萃取柱的回收率略低于QuEChERS,但也能达到较好的回收范围,可能是C₁₈固相萃取柱对蛋白质和脂肪具有极强吸附的结果。净化盐包使用了多种净化材料,可以更充分地净化样品,效果最好。最终,将QuEChERS作为该研究的净化方法。

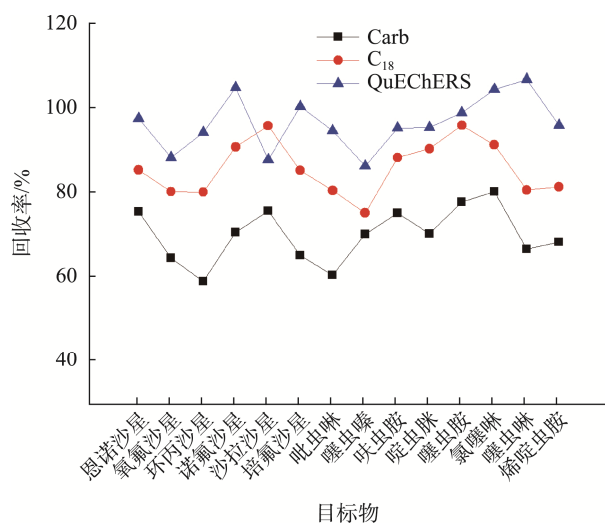


图3 净化材料对14种分析物回收率的影响

Fig.3 Effects of scavenging material on the recoveries of 14 kinds of analytes

2.3 基质效应

基质效应^[27-29](matrix effect, ME)指样品基质中的一种或多种非目标物组分对待测目标物浓度的检测准确度的影响,通常基质抑制或增强常常伴随着分析方法的精密度显著下降,

计算方法为 $ME/\% = \left(\frac{\text{基质标准曲线斜率}}{\text{溶剂标准曲线斜率}} - 1 \right) \times 100\%$ 。

ME的绝对值大小代表基质效应的强弱,分为3个级别: $|ME| < 20\%$, 弱基质效应; $20\% < |ME| < 50\%$, 中等强度基质效应; $|ME| > 50\%$, 强基质效应。禽蛋基质较为复杂,基质残留会使目标物的响应被增强或者削弱,本研究利用鸡蛋和鸭蛋作为样品基质,乙腈作为溶剂基质进行处理测定,具体结果如图4所示。在鸡蛋中,沙拉沙星、培氟沙星和啉虫脒表现中等强度的ME,而鸭蛋中的沙拉沙星表现为

强基质效应,另有8种物质都表现为中等强度基质效应。整体而言,鸭蛋的基质效应明显强于鸡蛋,这可能和鸭蛋复杂的成分有关。可见,14种目标物在禽蛋中都有不同程度的ME,因此,本研究采用鸭蛋样品空白基质匹配曲线以补偿ME对目标化合物的干扰,以提高检测方法的准确性。

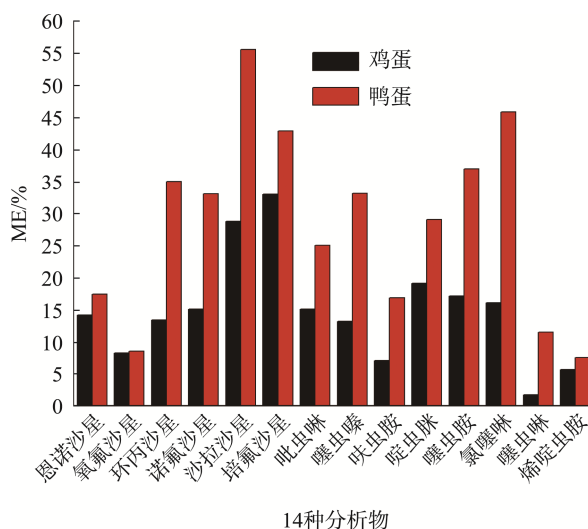


图4 14种分析物的MEs

Fig.4 MEs of 14 kinds of analytes

2.4 方法学考察

2.4.1 方法的线性范围、检出限和定量限

综合上述ME分析,将混合标准储备液加入鸭蛋基质空白提取液中,配制质量浓度分别为5、10、50、100、200、300、400、500 ng/mL的14种分析物系列标准溶液,按照所建立的方法进行测定,以各组分的质量浓度(C)为横坐标,对应峰面积(A)为纵坐标,进行回归分析。结果表明:6种喹诺酮类兽药残留及8种新烟碱类杀虫剂残留在5~500 ng/mL范围内呈良好的线性关系,相关系数均在0.995以上。通过加标实验,以3倍和10倍信噪比(S/N)确定各目标物的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ),具体结果见表2。

2.4.2 加标回收及精密度

为了验证新建方法的可行性和准确性,本研究采用加标回收实验进行验证(鸭蛋空白基质),加标水平分别为低(LOQ)、中(3 LOQ)、高(10 LOQ)3个浓度,计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果表明,平均回收率为74.8%~105.0%,RSDs为3.1%~9.5%,方法的准确度和精密度均符合实验室测定需求^[30],见表3。

2.5 实际样品的测定

应用本研究建立的方法,依托江西省市场监督管理局

监督抽检计划, 针对 30 批次市售禽蛋(15 批鸭蛋、15 批鸡蛋)中喹诺酮类兽残和新烟碱类农药残留项目进行测定, 样品中有 3 批检出喹诺酮残留(鸭蛋 1, 鸡蛋 2~3), 检出率 10.0%, 主要为恩诺沙星, 检出浓度在 2~5 $\mu\text{g/kg}$ 范围内; 新烟碱残留仅 1 批检出(鸡蛋 4), 为吡虫啉, 检出率为 3.3%, 检出浓度(2.20±0.01) $\mu\text{g/kg}$ 。本次检测实际样品中涉及到的项目均未超出 GB 31650.1—2022《食品安全国家标准 食品中 41 种兽药最大残留限量》标准中规定的最大残留限量

值, 表明九江市人们日常食用的鸡蛋处于较安全范围。与此同时, 针对 4 份阳性样品及两份质控样品(QC sample 1: 恩诺沙星质控样 1; QC sample 2: 吡虫啉质控样 2)按照 GB/T 21312—2007《动物源性食品中 14 种喹诺酮药物残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》进行检测, 与新方法进行对比。由表 4 可知, 测定结果间均无显著性差异(t 检验, $P>0.05$), 表明该方法可靠, 可以作为禽蛋中喹诺酮类兽药残留及新烟碱类农药残留的检测方法。

表 2 14 种分析物的线性方程、LODs 及 LOQs ($n=6$)
Table 2 Linear relationships, LODs and LOQs for 14 kinds of analytes ($n=6$)

分析物	线性方程	R^2	LODs/($\mu\text{g/kg}$)	LOQs/($\mu\text{g/kg}$)
恩诺沙星	$A=61.8137C+1.787\times10^3$	0.9993	0.3	1
氧氟沙星	$A=65.1648C+2.657\times10^3$	0.9990	0.3	1
环丙沙星	$A=63.0418C-3.437\times10^2$	0.9980	0.3	1
诺氟沙星	$A=40.1188C-5.919\times10$	0.9964	0.3	1
沙拉沙星	$A=54.5499C+8.202\times10^2$	0.9990	0.3	1
培氟沙星	$A=117.818C-9.084\times10^2$	0.9967	0.3	1
吡虫啉	$A=29.1441C+4.982\times10^2$	0.9970	1.0	3
噻虫嗪	$A=12.3715C+2.740\times10^3$	0.9973	1.0	3
呋虫胺	$A=75.3802C+2.913\times10^3$	0.9996	1.0	3
啉虫脒	$A=58.0988C+2.3059\times10^3$	0.9967	1.0	3
噻虫胺	$A=40.1919C+1.029\times10^3$	0.9956	1.0	3
氯噻啉	$A=19.1151C+7.385\times10^2$	0.9985	2.0	5
噻虫啉	$A=34.863C+1.281\times10^3$	0.9976	1.0	3
烯啶虫胺	$A=19.0989C+2.794\times10^2$	0.9966	5.0	10

表 3 14 种分析物在鸡蛋中的平均回收率和 RSD ($n=6$)
Table 3 Average recoveries of 14 kinds of analytes and RSDs in egg samples ($n=6$)

分析物	LOQ		3LOQ		10 LOQ	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
恩诺沙星	78.3	6.3	85.5	5.5	90.2	5.3
氧氟沙星	88.2	4.7	99.5	4.3	92.2	4.2
环丙沙星	91.0	7.0	84.1	4.4	88.6	7.7
诺氟沙星	82.4	3.4	94.7	5.6	85.6	4.5
沙拉沙星	97.4	9.5	100.7	4.1	97.3	6.3
环丙沙星	80.9	6.6	90.2	7.0	88.4	6.9
吡虫啉	74.8	6.8	84.5	4.4	82.1	6.5
噻虫嗪	79.5	7.9	80.2	5.3	77.3	7.1
呋虫胺	87.5	9.1	92.2	9.2	81.0	5.2
啉虫脒	101.0	9.2	105.0	5.1	99.4	8.8
噻虫胺	88.2	5.7	98.8	4.7	99.9	3.9
氯噻啉	85.5	5.5	99.2	3.1	92.3	7.4
噻虫啉	82.2	6.3	86.6	5.8	87.5	8.2
烯啶虫胺	85.5	6.9	91.2	8.8	88.3	6.6

表 4 结果比较分析
Table 4 Contrast analyses of the results

样品	QC	方法/($\mu\text{g/kg}$)	
		新方法	GB/T 21312—2007
QC sample 1(恩诺沙星)	10.02±0.04	9.95±0.03	10.15±0.02
QC sample 2(吡虫啉)	5.00±0.02	5.12±0.07	/
鸭蛋 1(恩诺沙星)	/	2.52±0.01	2.57±0.02
鸡蛋 2(恩诺沙星)	/	2.88±0.02	2.85±0.03
鸡蛋 3(恩诺沙星)	/	4.55±0.02	4.59±0.04
鸡蛋 4(吡虫啉)	/	2.20±0.01	/

注: /表示未检出。

3 结 论

本研究建立了一种快速测定禽蛋中 6 种喹诺酮类兽药残留及 8 种新烟碱类杀虫剂残留的 UPLC-MS/MS 方法。为国家新出台的 GB 2763—2019 的禽蛋中新烟碱类农药残留项目提供了对应的检测方法,且创新性的提出了禽蛋的新烟碱类农药残留和喹诺酮类兽药残留同时检测的方法,实现了多类残留物同步快速筛查检测,能够极大的缩短禽蛋检测所需要的时间,提高检验效率,减少试剂的消耗以及环境污染。并且能够满足对禽蛋中喹诺酮类兽药残留和新烟碱类杀虫剂残留的测定要求。

参考文献

- [1] 吕冰峰, 吕卓, 邢书霞. 2016—2018 年全国食品安全监督抽检的食品安全形势分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 41(15): 511–515.
- LV BF, LV Z, XING SX. Analysis of food safety situation of national food safety supervision and sampling inspection from 2016 to 2018 [J]. J Food Saf Qual, 2019, 41(15): 511–515.
- [2] WU YJ. The harm of excessive use of veterinary drugs by laying hens [J]. Jilin Anim Husbandry Vet Med, 2021(11): 51
- [3] 李俊锁, 邱月明, 王超. 兽药残留分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002.
- LI JS, QIU YM, WANG C. veterinary drug residues [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2002.
- [4] HE XT, DENG MS, WANG Q, *et al.* Residues and health risk assessment of quinolones and sulfonamides in cultured fish from Pearl River Delta [J]. Aquaculture, 2016, 458(2): 38–46.
- [5] 张明浩, 康珊珊, 郭靖立, 等. 新烟碱类杀虫剂在农药复配中的应用进展[J]. 农药, 2022, 21(5): 8970.
- ZHANG MH, KANG SS, GUO JL. *et al.* Application progress of neonicotinoid insecticides in pesticide combination [J]. Agrochemicals, 2022, 21(5): 8970.
- [6] WANG X, ZHANG XG, FENG DS. Research advance on the treatment and the detection technology of neonicotinoids pesticides in agricultural products [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(8): 2462.
- [7] SONG SM, ZHANG T, HUANG YY, *et al.* Urinary metabolites of neonicotinoid insecticides: Levels and recommendations for future biomonitoring studies in China [J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(13): 8210–8220.
- [8] RAHMAN MM, ABD EL-ATY AM, CHOI JH, *et al.* Consequences of the matrix effect on recovery of dinotefuran and its metabolites in green tea during tandem mass spectrometry analysis [J]. Food Chem, 2015, 168: 445–453.
- [9] 王霞, 张维谊, 王敏, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 10 种新烟碱类农药残留[J]. 分析试验室, 2023, 42(7): 897–902.
- WANG X, ZHANG WY, WANG M. *et al.* Simultaneous determination of ten neonicotinoid pesticides in vegetables by dispersed solid-phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2023, 42(7): 897–902.
- [10] 金苗, 陶泽榕, 赵中华, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱/串联质谱法测定水中新烟碱类杀虫剂[J]. 分析试验室, 2021, 40(1): 12–16.
- JIN M, TAO ZR, ZHAO ZH. *et al.* Detection of trace neonicotinoid insecticides in water by on-line solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2021, 40(1): 12–16.
- [11] 吴洁珊, 倪清泉, 徐日文, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中 7 种新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4622–4627.
- WU JS, NI QQ, XU RW. *et al.* Determination of 7 kinds of neonicotinoid pesticide residues in pericarpium citri reticulatae by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(11): 4622–4627.
- [12] 高磊, 王钟强, 覃东立, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定渔业水环境中七种氟喹诺酮类药物含量[J]. 水产学杂志, 2022, 35(2): 59–65.
- GAO L, WANG ZQ, TAN DL, *et al.* Determination of seven pieces of fluoroquinolones antibiotic residues in fishery water using ultra high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Fish, 2022, 35(2): 59–65.
- [13] MUHAMMAD N, ABDULLAH J, SULAIMAN Y, *et al.* Electrochemical determination of 3-nitrophenol with a reduced graphene oxide modified screen printed carbon electrode [J]. Sensor Lett, 2017, 15: 187–195
- [14] YUAN J, CHADWICK D, ZHANG DF, *et al.* Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting [J]. Waste Manag, 2016, 56: 403–410.
- [15] 李迎东, 侯新港, 齐颖慧, 等. QuEChERS 结合高效液相色谱串联质谱法同时测定马铃薯中的噻虫嗪、氟啶虫酰胺及其代谢物[J]. 农药, 2019, 58(3): 199–203.
- LI YD, HOU XG, QI YH, *et al.* Simultaneous determination of thiamethoxam, flonicamid and metabolites in potato using QuEChERS clean up and HPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2019, 58(3): 199–203.
- [16] 许秀敏, 龙朝阳, 黄伟雄, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时快速检测果蔬中 35 种甲氧基丙烯酸酯类和三唑类杀菌剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 227–235.
- XU XM, LONG ZY, HUANG WX. *et al.* Simultaneous determination for 35 kinds of strobilurin fungicides and triazole fungicide in fruit and vegetable by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 227–235.
- [17] 吴南村, 刘春华, 乐渊, 等. QuEChERS-超高压液相色谱-串联质谱法检测黑胡椒中 6 种农药残留[J]. 分析试验室, 2018, 37(12): 73–77.
- WU NC, LIU CH, LE Y. *et al.* Simultaneous determination of black pepper using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(12): 73–77.
- [18] 刘畅, 改良. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时检测蔬菜中 14 种喹诺酮类抗生素残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(1): 130–134.
- LIU C. Determination of quinolones in vegetables by improved QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2019, 35(1): 130–134.
- [19] 方从容, 高洁, 王雨昕, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 125 种兽药残留[J]. 色谱, 2018, 36(11): 57–69.
- FANG CR, GAO J, WANG YX, *et al.* Determination of 125 veterinary drugs residues in eggs by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(11): 57–69.

- [20] 刘艳, 汪建明, 王敏, 等. QuEChERS-HPLC-MS/MS 测定猪肉猪肝中苯乙醇胺 A[J]. 中国农业科技导报, 2018, 20(10): 131–137.
- LIU Y, WANG JM, WANG M, *et al.* Determination of Phenylethanolamine A in pork and pork liver using QuEChE R S-HPLC-MS/MS [J]. J Agric Sci Technol, 2018, 20(10): 131–137.
- [21] WANG JQ, JIN SH, GAO HY, *et al.* Determination of 147 pesticide residues in Panax ginseng from different producing areas by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin Trad Herb Drug, 2023, 54(14): 4662.
- [22] 黄坤, 范小龙, 曹琦, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法快速测定禽蛋中 7 种喹诺酮类兽药残留[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(16): 262–265.
- HUANG K, FAN XL, CAO Q, *et al.* Rapid determination of 7 quinolone residues in poultry eggs using QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(16): 262–265.
- [23] 廖艳华, 周劭桓, 林文斯, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中 11 种喹诺酮类抗生素残留的样品前处理方法优化[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 28(8): 910–914.
- LIAO YH, ZHOU SH, LIN WS, *et al.* Optimization of sample pretreatment method for determination of 11 quinolone antibiotic residues in eggs by UPLC-MS/MS [J]. Chin J Health Lab, 2012, 28(8): 910–914.
- [24] 王霞, 张维谊, 王敏, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 10 种新烟碱类农药残留[J]. 分析实验室, 2023, 42(7): 8970.
- WANG X, ZHANG WY, WANG M, *et al.* Simultaneous determination of ten neonicotinoid pesticides in vegetables by dispersed solid-phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2023, 42(7): 8970.
- [25] 刘志荣, 张明童, 谢楠, 等. 改进 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定甘草中 86 种农药残留[J]. 质谱学报, 2020, 41(6): 624.
- LIU ZR, ZHANG MT, XIE N, *et al.* Simultaneous determination of 86 pesticide residues in *Glycyrrhiza uralensis* by improved QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spe Soc, 2020, 41(6): 624.
- [26] SIVAPERUMAL P, ANAND P, RIDDHI L. Rapid determination of pesticide residues in fruits and vegetables, using ultra-high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chem, 2015, 168(1): 356–365.
- [27] 郭添荣, 吴文林, 万渝平, 等. HLB 净化/高分辨液质联快速筛查动物肝脏中 45 种兽药残留[J]. 中国食品学报, 2022, 22(7): 287–299.
- GUO TR, WU WL, WAN YP, *et al.* Rapid screening of 45 kinds of veterinary drugs residues in animal liver using prime HLB purification/UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2022, 22(7): 287–299.
- [28] CHEN DM, YU J, TAO YF, *et al.* Qualitative screening of veterinary anti-microbial agents in tissues, milk, and eggs of food-producing animals using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2016, 1017: 82–88.
- [29] FERRER C, LOZANO A, ANA A, *et al.* Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(42): 7634–7639.
- [30] 姜伟. 药品检测机构理化实验室质量控制管理[C]. 中国药学会. 中国药学会第二届药物检测质量管理学术研讨会资料汇编. 中国药学会: 中国药学会, 2015: 123–125.
- JIANG W. Quality control management of physical and chemical laboratories in drug testing institutions [C]// Chinese Pharmaceutical Association. Data collection of the second symposium on quality management of drug testing of China Pharmaceutical Association. Chinese Pharmaceutical Association: China Pharmaceutical Association, 2015: 123–125.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



程明明, 工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全与质量控制。
E-mail: 1021451037@qq.com



程微微, 主要研究方向为临床医学。
E-mail: 1021451037@qq.com