

实验技术与方法

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定
肉类食品中多种抗生素残留

李晓晶,于鸿,彭荣飞,甘平胜,黎志峰
(广州市疾病预防控制中心,广东 广州 510440)

摘要:目的 建立能同时检测肉类食品中 20 种磺胺和 8 种喹诺酮类抗生素残留的 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS)。方法 样品加 1% 甲酸乙腈提取,经分散固相萃取净化后,采用 Waters C₁₈ (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) 色谱柱分离,梯度洗脱,采用电喷雾-正离子多反应监测模式,外标法定量。结果 28 种抗生素在各自浓度范围内线性关系良好,相关系数(*r*)为 0.997 5 ~ 0.999 6,检出限 (LOD) 为 0.17 ~ 0.91 μg/kg (*S/N* = 3),磺胺类抗生素回收率在 70.9% ~ 115.2% 之间,*RSD* 在 2.8% ~ 15.9% (*n* = 6) 之间;喹诺酮类抗生素回收率在 71.3% ~ 112.3% 之间,*RSD* 在 2.5% ~ 14.6% (*n* = 6) 之间。结论 建立的方法准确、快速、灵敏度高,可对动物源性食品中多种抗生素残留进行快速分析。

关键词:肉类食品; 抗生素残留; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱; 食品安全; 检测

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2016)06-0747-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.06.013

Rapid determination of 28 antibiotic residues in meat by QuEChERS ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Xiao-jing, YU Hong, PENG Rong-fei, GAN Ping-sheng, LI Zhi-feng

(Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Guangzhou 510440, China)

Abstract: Objective A method was developed for the simultaneous determination of 20 sulfonamides and 8 quinolones antibiotic residues in meat by QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The analytes were extracted with 1% formic acid acetonitrile and cleaned up with dispersive-solid phase extraction. The target analytes were separated by Waters C₁₈ column with gradient elution. The analytes were detected by tandem quadrupole mass spectrometry after positive electrospray ionization by multiple reaction monitoring (MRM). External standard method was used to determine the results. **Results** The correlation coefficients of 28 antibiotics ranged from 0.997 5 to 0.999 6 in the linear range. The limits of detection were 0.17-0.91 μg/kg (*S/N* = 3). The recoveries of sulfonamides and quinolones were 70.9% to 115.2% and 71.3%-112.3% respectively. The *RSDs* of sulfonamides and quinolones were 2.8%-15.9% and 2.5%-14.6% (*n* = 6). **Conclusion** The method was effective, rapid, sensitive, and suitable for the monitoring of multi-antibiotic residues in animal derived foods.

Key words: Meat; antibiotics residues; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; food safety; detection

兽用抗生素可用于预防和治疗动物疾病,还被用于添加到饲料中以提高饲料利用率和促进动物生长。随着养猪业的迅猛发展,动物源性食品兽药残留问题日益成为食品安全领域的重要内容,引起了世界范围内的广泛关注。目前,由于人们不合理

使用和滥用抗生素类药物以及不遵守休药期等原因致使动物源性食品中抗生素类药物残留日趋严重,其产生的危害不容忽视。

样品前处理技术是兽用抗生素残留分析的关键步骤,直接影响检测的结果。动物源性食品基质复杂,而其中残留的兽用抗生素含量甚微,因此,发展快速、简易、高灵敏度、高通量的兽用抗生素残留检测技术已成为迫切需要。兽用抗生素残留检测常用的样品前处理方法有液液萃取^[1-5]、固相萃取^[6-9]、加速溶剂萃取^[10]、基质分散固相萃取

收稿日期: 2016-08-11

基金项目: 广东省医学科研基金项目 (B2015095); 广州市医药卫生科技项目 (20151A011052)

作者简介: 李晓晶 女 副主任技师 研究方向为食品安全检测技术
E-mail: saint@163.com

法^[11-12]。这些方法有机溶剂消耗量大、操作复杂、检测成本高,不宜进行快速检测。QuEChERS 是一种快速、简单、廉价、高效、可靠、安全的前处理方法。因溶剂用量少,简便快捷,在农药残留、兽药残留检测领域得到了广泛应用^[13-16]。目前,文献报道的采用 QuEChERS 技术检测动物性食品中抗生素的种类多为一类^[16],而同时检测多种不同类型抗生素残留的报道还很少见。因此,本研究针对这一现状,建立了同时检测动物源食品中多种不同种类兽用抗生素残留的检测方法。与传统的分析方法相比本方法极大地缩短了分析时间,实现了动物性样品中多种抗生素的快速、准确、灵敏的检测。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Waters UPLC-TQMS XevoTM 超高效液相色谱-串联质谱仪(配有电喷雾离子源)、ACQUITY UPLCTM BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm,1.7 μm)色谱柱均购自美国 Waters,氮吹仪,离心机,超声波清洗器,匀浆仪。

抗生素标准品:磺胺间二甲氧嘧啶(C16990550)、磺胺氯吡嗪(C16990300)、磺胺氯哒嗪(C16990100)、磺胺间甲氧嘧啶(C16998180)、磺胺甲氧哒嗪(C16998150)、磺胺二甲嘧啶(C16996500)、磺胺甲噁唑(C16998100)、磺胺甲基嘧啶(C16995100)、磺胺嘧啶(C16990500)、磺胺噻唑(C17000200)、磺胺吡啶(C17000100)、磺胺苯吡唑(C17000080)、磺胺多辛(C16990600)、磺胺喹噁啉(C16990000)、磺胺苯酰(C16988800)、磺胺异噁唑(C17000450)、磺胺二甲基异嘧啶(C16996500)、磺胺胍(C16990680)、磺胺甲噻二唑(C16998000)、磺胺二甲唑(C16998200)、恩诺沙星(C13170000)、环丙沙星(C11668500)、诺氟沙星(C15648000)、二氟沙星(C12627000)、沙拉沙星(C16908000)、奥比沙星(C15742000)、达氟沙星(C11960500)、麻保沙星(C14755000)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH,纯度均大于 98%。甲酸、甲醇、乙腈均为色谱纯,水为 MilliQ 超纯水,其他试剂为分析纯。*N*-丙基乙二胺吸附剂(PSA)、十八烷基键合硅胶吸附剂(C18)均购自美国 Agilent,无水硫酸镁,微孔滤膜(0.22 μm)。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的制备

分别称取适量的兽用抗生素标准品于 10.0 ml 容量瓶中,用 50% 乙腈水溶液溶解并定容,配成磺胺间二甲氧嘧啶 315 mg/L、磺胺氯吡嗪 230 mg/L、

磺胺氯哒嗪 330 mg/L、磺胺间甲氧嘧啶 157 mg/L、磺胺甲氧哒嗪 252 mg/L、磺胺二甲嘧啶 301 mg/L、磺胺甲噁唑 290 mg/L、磺胺甲基嘧啶 269 mg/L、磺胺嘧啶 128 mg/L、磺胺噻唑 374 mg/L、磺胺吡啶 289 mg/L、磺胺苯吡唑 230 mg/L、磺胺多辛 119 mg/L、磺胺喹噁啉 217 mg/L、磺胺苯酰 220 mg/L、磺胺异噁唑 283 mg/L、磺胺二甲基异嘧啶 197 mg/L、磺胺胍 337 mg/L、磺胺甲噻二唑 257 mg/L、磺胺二甲唑 116 mg/L、恩诺沙星 220 mg/L、环丙沙星 248 mg/L、诺氟沙星 226 mg/L、二氟沙星 161 mg/L、沙拉沙星 176 mg/L、奥比沙星 253 mg/L、达氟沙星 448 mg/L、麻保沙星 338 mg/L 的标准储备液。准确移取上述 28 种抗生素储备液各 1.00 ml,置于同一 100 ml 容量瓶中,乙腈定容,配成混合标准溶液。储备液和混合标准溶液均置于 4℃ 冰箱中避光保存。根据检测要求,用空白样品基质溶液制备标准工作曲线溶液。

1.2.2 样品前处理

称取肉类样品 5.00 g,置于 50 ml 离心管中,加入 20 ml 1% 甲酸乙腈溶液和 1 g 氯化钠,2 g 无水硫酸镁,匀浆提取 5 min,5 000 r/min 离心 5 min,吸取上清液 10 ml 于离心管中,将 QuEChERS 净化粉(800 mg 无水硫酸镁和 300 mg C18)加入上述提取液中,涡旋 1 min,于 5 000 r/min 离心 5 min,离心后准确移取 5 ml 上清液至试管中,40℃ 下氮气吹至近干,加入 1 ml 乙腈-水(1:9, V/V)溶解,涡旋混合 1 min,过 0.22 μm 微孔滤膜后,于超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)仪上分析。

1.2.3 仪器条件

色谱条件:采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm);柱温 30℃,进样温度 25℃,进样体积 10 μl,流速 0.4 ml/min,流动相:A 为 0.1% 甲酸溶液,B 为乙腈;梯度洗脱程序:0~0.5 min A 保持 95%,0.5~7.0 min A 由 95% 降至 5%,7.0~7.01 min A 由 5% 升至 95%,7.01~7.5 min A 保持 95%。

质谱条件:电离方式:电喷雾 ESI 正离子模式,毛细管电压 3.0 kV,离子源温度 150℃,去溶剂气流量 750 L/h,去溶剂气温度 450℃,锥孔反吹起流量为 50 L/h。多反应监测(MRM)模式测定,各类抗生素定性离子对、定量离子对、锥孔电压及碰撞能量见表 1,MRM 色谱图见图 1。

2 结果与分析

2.1 流动相的选择

分别比较了乙腈-水、甲醇-水和乙腈-0.1% 甲酸

表 1 目标物的串联质谱分析条件

Table 1	Tandem MS parameters for analytes				
抗生素	保留时间/min	母离子/(<i>m/z</i>)	子离子/(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
磺胺二甲嘧啶	2.12	279.1	186.1*,92.0	32	16,30
磺胺氯哒嗪	3.67	284.9	156.0*,108.0	24	16,26
磺胺间甲氧嘧啶	3.56	281.1	156.0*,126.0	35	15,24
磺胺甲氧哒嗪	3.26	281.1	126.0*,92.0	35	15,30
磺胺间二甲氧嘧啶	4.31	311.0	156.0*,92.0	26	16,26
磺胺甲噻唑	3.89	254.0	156.0*,92.1	24	16,26
磺胺甲基嘧啶	2.83	265.0	156.0*,92.0	28	16,30
磺胺嘧啶	2.17	251.0	156.0*,108.0	24	16,25
磺胺噻唑	2.51	256.0	156.0*,92.0	22	14,26
磺胺吡啶	2.62	250.0	156.0*,92.0	26	16,28
磺胺二甲异嘧啶	3.12	279.1	124.1*,186.1	25	20,16
磺胺喹噁啉	4.31	301.3	156.0*,108.1	25	18,25
磺胺二甲唑	3.04	268.2	156.1*,92.1	26	16,25
磺胺胍	0.67	215.1	156.0*,108.1	24	16,22
磺胺异噻唑	4.03	268.0	92.0*,156.1	22	28,13
磺胺多辛	3.77	311.0	156.0*,92.0	28	15,32
磺胺苯酰	4.24	277.0	156.0*,108.0	14	10,22
磺胺甲噻二唑	3.26	271.0	156.0*,92.0	19	15,30
磺胺苯吡唑	4.37	315.0	131.0*,92.0	32	42,54
磺胺氯哒嗪	4.26	284.9	156.0*,92.0	26	16,26
恩诺沙星	2.74	360.1	316.2*,245.0	32	18,26
环丙沙星	2.64	332.1	231.0*,245.0	42	34,24
诺氟沙星	2.60	320.1	276.2*,233.0	32	20,22
二氟沙星	2.97	400.0	356.0*,298.9	32	19,28
沙拉沙星	2.93	386.0	298.9*,341.9	36	28,20
奥比沙星	2.82	396.4	295.1*,352.3	27	22,17
达氟沙星	2.70	358.2	340.2*,314.1	34	20,25
麻保沙星	2.50	363.1	320.0*,72.0	24	15,21

注：* 为定量离子

作为流动相对多种抗生素的分离和色谱峰形。结果表明,当在流动相中不加甲酸时喹诺酮类抗生素峰型展宽拖尾,而且甲醇-水做流动相时磺胺类抗生素响应减少。当采用 0.1% 的甲酸水溶液和乙腈溶液作为液相流动相,喹诺酮类和磺胺类抗生素峰型均较好且响应较高,因此选用乙腈-0.1% 甲酸作为流动相。

2.2 提取方式的选择

分别比较了超声提取、震荡提取和匀浆提取对肉类样品中多种兽用抗生素的提取效率。通过试验结果发现,当采用震荡提取时,由于肉类样品呈球状未能充分分散,从而影响了提取效率。而匀浆提取比超声提取效果好,获得的回收率最高。因此,本试验最终选择匀浆提取方式。

2.3 提取溶剂的选择

试验分别比较了甲醇、乙腈、1% 甲酸乙腈 3 种提取溶剂对抗生素提取效率的影响。试验表明,乙腈去蛋白质的能力较强,当采用 1% 甲酸乙腈为提取剂时,共提物较少,提取效果最好,因此,最终选择 1% 甲酸乙腈作为提取试剂。

2.4 净化条件的选择

QuEChERS 方法常用的净化剂有 C18、PSA、石墨化碳黑 (GCB) 和无水硫酸镁。其中 C18 主要吸附样品中的脂肪和蛋白质,PSA 主要吸附样品中的脂肪酸和糖类杂质,GCB 主要去除植物中的叶绿素等杂质,无水硫酸镁除去水分。由于本试验为肉类样品不含叶绿素主要是脂肪类杂质,因此,本试验分别考察了 C18、PSA 和无水硫酸镁的净化效果。经试验发现 PSA 在吸附杂质的同时对目标物也有吸附尤其是喹诺酮类抗生素,故本试验选择不含 PSA 的净化条件。另外,又分别考察了 C18 和无水硫酸镁的用量,结果表明,当 C18 吸附剂为 300 mg、无水硫酸镁为 800 mg 时,各组分的回收率最高。

2.5 方法学验证

2.5.1 方法的线性范围和检出限

为了消除基质效应的影响,准确定量,本试验采用基质匹配标准曲线来对样品中的兽药残留进行定量,用以抵消基质效应的影响。用不含抗生素的猪肉样品经过 1.2.2 方法提取后得到空白样品溶液,用该溶液逐级稀释混合标准工作液,配制成系列浓度的基质匹配系列混合标准溶液,分别进行 UPLC-MS/MS 分析测定,以兽用抗生素浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,计算回归方程和相关系数。结果表明,目标物在一定质量浓度范围内,线性关系良好,其相关系数(*r*)为 0.997 5 ~ 0.999 6。依据信噪比(*S/N*) = 3 计算磺胺类抗生素检出限 (LOD) 为 0.17 ~ 0.83 μg/kg,*S/N* = 10 计算定量限 (LOQ) 为 0.6 ~ 2.9 μg/kg;喹诺酮类抗生素 LOD 为 0.25 ~ 0.91 μg/kg,LOQ 为 0.8 ~ 2.9 μg/kg,结果见表 2。

2.5.2 方法的回收率和精密度

空白样品中分别添加不同量的混合标准溶液成高中低三个浓度水平的加标样,每个加标水平平行测定 6 次,按照优化的试验方法测定各种抗生素药物的回收率(*n* = 6)和相对标准偏差 (*RSD*),结果见表 3。肉类样品中磺胺类抗生素的平均回收率在 70.9% ~ 115.2%,*RSD* 为 2.8% ~ 15.9%;喹诺酮类抗生素平均回收率在 71.3% ~ 112.3%,*RSD* 为

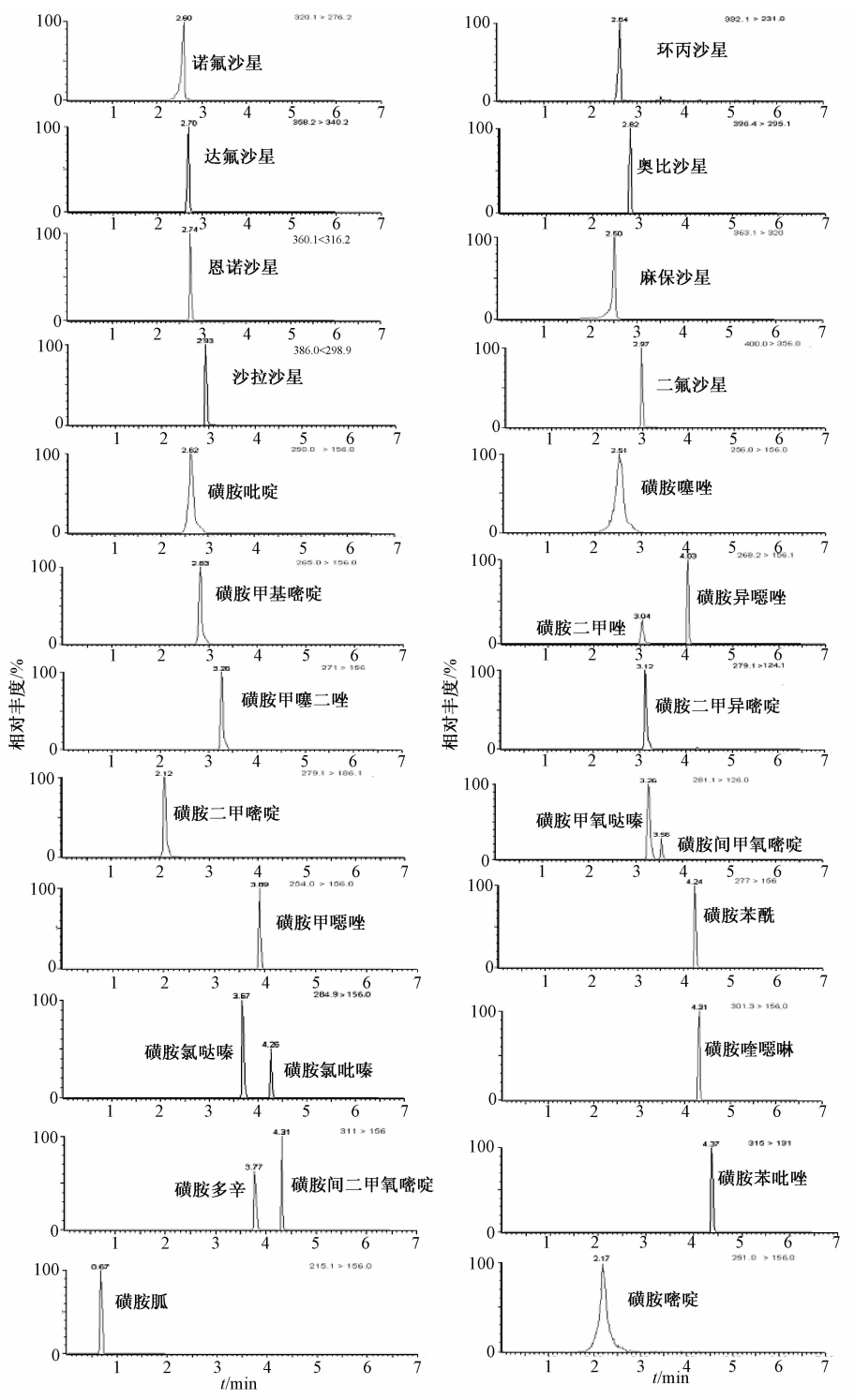


图 1 28 种抗生素的 MRM 图

Figure 1 MRM chromatograms of 28 antibiotics mixed standard solution

2.5% ~14.6%。

2.6 实际样品的测定

采用本方法对购自市场和超市的猪肉、鸡肉、牛肉等共 20 份样品进行检测,其中一份猪肉中检测出含有磺胺嘧啶 10.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。取该阳性样品用 GB/T 22951—2008《河豚鱼、鳗鱼中十八种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[17] 进行前处理,测得磺胺嘧啶 11.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定结果在允

许误差范围内,说明本方法能够实现肉类中抗生素残留的检测。

3 小结

本文通过对 QuEChERS 方法和质谱条件进行优化,建立了肉类样品中 28 种兽用抗生素的 QuEChERS-UPLC-MS/MS 检测方法,该方法可同时检测磺胺类和喹诺酮类抗生素。与常用的固相萃

表2 28种抗生素线性范围、相关系数、线性方程、检出限、定量限

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (*r*), limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of the 28 antibiotics

抗生素	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数 <i>r</i>	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
磺胺间二甲氧嘧啶	3.15 ~ 63.0	$y = 94560.1x + 28701.6$	0.997 5	0.21	0.7
磺胺氯吡嗪	2.30 ~ 46.0	$y = 12378.4x + 15295.4$	0.999 2	0.73	2.5
磺胺氯哒嗪	3.30 ~ 66.0	$y = 40195.3x + 23706.4$	0.998 1	0.46	1.6
磺胺间甲氧嘧啶	1.57 ~ 31.4	$y = 17853.2x + 394.8$	0.999 0	0.62	2.2
磺胺甲氧哒嗪	2.37 ~ 47.4	$y = 154673x + 89356.2$	0.999 4	0.17	0.6
磺胺二甲嘧啶	3.01 ~ 60.2	$y = 136783x + 67210.4$	0.998 9	0.25	0.8
磺胺甲噁唑	2.90 ~ 58.0	$y = 45832.4x + 38752.7$	0.999 5	0.63	2.4
磺胺甲基嘧啶	2.69 ~ 53.8	$y = 53641.6x + 24800.3$	0.998 3	0.72	2.7
磺胺嘧啶	1.28 ~ 25.6	$y = 44891.3x + 2899.3$	0.997 9	0.59	1.9
磺胺噻唑	3.74 ~ 74.8	$y = 53487.2x + 17221.6$	0.998 9	0.78	2.7
磺胺吡啶	2.89 ~ 57.8	$y = 57124.5x + 14941.7$	0.997 9	0.82	2.9
磺胺二甲异嘧啶	1.97 ~ 39.4	$y = 95491.6x + 25631.4$	0.998 2	0.42	1.5
磺胺喹噁啉	2.17 ~ 43.4	$y = 35394.6x + 3578.3$	0.999 3	0.53	1.8
磺胺二甲唑	1.16 ~ 23.2	$y = 34307.8x + 6216.6$	0.999 6	0.67	2.2
磺胺胍	3.37 ~ 67.4	$y = 105570x + 93929$	0.999 1	0.25	0.8
磺胺异噁唑	2.83 ~ 56.6	$y = 57823.5x + 76940.2$	0.998 6	0.51	1.8
磺胺多辛	1.19 ~ 23.8	$y = 179751x + 31751.0$	0.998 1	0.34	1.3
磺胺苯酰	2.20 ~ 44.0	$y = 65480.2x + 58930.6$	0.998 5	0.58	1.9
磺胺甲噻二唑	2.57 ~ 51.4	$y = 50248.4x + 28025.2$	0.999 3	0.63	2.5
磺胺苯吡唑	2.30 ~ 46.0	$y = 20761.4x + 2167.2$	0.999 6	0.83	2.7
恩诺沙星	2.20 ~ 44.0	$y = 32807.6x + 24721.5$	0.998 4	0.25	0.8
环丙沙星	2.48 ~ 49.6	$y = 15784.2x + 1573.1$	0.998 8	0.74	2.9
诺氟沙星	2.26 ~ 45.2	$y = 87943.5x + 7536.4$	0.999 3	0.43	1.6
二氟沙星	1.61 ~ 32.2	$y = 176349x + 4591.5$	0.999 5	0.26	0.8
沙拉沙星	1.76 ~ 35.2	$y = 72578x + 74591.2$	0.999 1	0.58	1.9
达氟沙星	4.48 ~ 89.6	$y = 14024.5x + 3147.4$	0.998 4	0.91	2.5
奥比沙星	2.53 ~ 50.6	$y = 32314.6x + 43786.4$	0.997 8	0.53	2.0
麻保沙星	3.38 ~ 67.6	$y = 21876.6x + 71622.4$	0.999 1	0.75	2.6

表3 28种抗生素不同加标水样的平均回收率及相对标准偏差(*n* = 6)

Table 3 Average recoveries and *RSDs* of 28 antibiotic in pork, chicken and beef

抗生素	添加浓度 /(μg/kg)	猪肉		鸡肉		抗生素	添加浓度 /(μg/kg)	猪肉		鸡肉	
		回收率 /%	<i>RSD</i> /%	回收率 /%	<i>RSD</i> /%			回收率 /%	<i>RSD</i> /%	回收率 /%	<i>RSD</i> /%
磺胺间二甲氧嘧啶	5.04	86.7	11.7	72.8	5.8	磺胺嘧啶	2.05	110.1	7.3	97.6	8.7
	20.2	75.4	12.1	81.9	11.2		8.20	103.7	4.9	103.4	7.9
	50.4	82.7	7.4	79.2	7.5		20.5	95.3	10.2	95.3	10.6
磺胺氯吡嗪	3.68	81.7	6.9	77.9	8.6	磺胺噻唑	5.98	107.1	12.9	102.8	4.8
	14.7	92.4	9.1	115.2	7.9		23.9	109.4	7.6	97.3	2.9
	36.8	85.6	8.7	102.5	8.1		59.8	76.5	8.2	87.6	13.9
磺胺氯哒嗪	5.28	94.8	9.7	102.7	10.4	磺胺吡啶	4.62	91.5	11.8	81.9	13.4
	21.1	85.2	14.6	101.6	11.0		18.5	97.2	13.4	95.7	10.7
	52.8	76.3	10.8	95.2	9.4		46.2	103.5	9.5	87.3	9.6
磺胺间甲氧嘧啶	2.51	101.9	11.7	73.9	13.2	磺胺二甲异嘧啶	3.15	86.3	3.8	105.3	11.5
	10.0	100.3	8.2	86.9	8.1		12.6	75.1	4.7	112.4	4.8
	25.1	90.5	7.9	92.1	11.7		31.5	73.1	9.2	106.2	9.3
磺胺甲氧哒嗪	3.79	71.9	9.4	111.9	7.3	磺胺喹噁啉	3.47	79.1	8.4	94.9	4.1
	15.2	85.3	8.1	102.7	8.9		13.9	84.7	7.1	86.1	5.3
	37.9	90.4	7.6	96.5	10.2		34.7	71.8	9.3	102.7	8.2
磺胺二甲嘧啶	4.82	80.7	10.2	74.7	5.7	磺胺二甲唑	1.86	101.8	12.0	81.9	7.7
	19.3	105.2	8.1	71.9	4.8		7.44	92.6	9.2	80.2	11.2
	48.2	102.7	9.7	78.3	10.3		18.6	85.3	7.9	93.8	14.1
磺胺甲噁唑	4.64	80.6	7.9	83.4	4.9	磺胺胍	5.39	90.7	9.7	104.9	10.4
	18.6	82.7	10.6	87.1	3.6		21.6	82.7	8.2	102.1	11.9
	46.4	90.1	10.3	90.2	7.1		53.9	103.4	10.3	98.3	6.3
磺胺甲基嘧啶	4.30	71.7	2.8	79.6	11.3	磺胺异噁唑	4.53	100.2	4.6	102.7	7.3
	17.2	72.9	8.4	103.5	15.9		18.1	89.3	8.4	94.2	6.9
	43.0	89.1	7.9	102.7	13.2		45.3	96.1	10.3	90.5	9.1

续表 3

抗生素	添加浓度 /(μg/kg)	猪肉		鸡肉		抗生素	添加浓度 /(μg/kg)	猪肉		鸡肉	
		回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
磺胺多辛	1. 90	105. 8	10. 4	79. 5	10. 7	诺氟沙星	3. 62	91. 7	11. 9	101. 9	4. 9
	7. 60	109. 2	8. 2	73. 6	8. 9		14. 5	102. 1	7. 4	106. 2	10. 2
	19. 0	96. 3	4. 6	84. 1	7. 3		36. 2	86. 4	8. 6	87. 4	9. 3
磺胺苯酰	3. 52	102. 1	7. 5	71. 9	7. 9	二氟沙星	2. 58	76. 3	7. 1	73. 6	4. 7
	14. 1	101. 9	9. 2	101. 7	8. 1		10. 3	80. 5	6. 5	81. 2	8. 2
	35. 2	82. 6	11. 3	84. 7	9. 3		25. 8	93. 6	4. 7	94. 6	9. 3
磺胺甲噻二噻	4. 11	92. 1	9. 0	92. 7	4. 3	沙拉沙星	2. 82	112. 3	4. 3	90. 1	11. 9
	16. 4	87. 6	11. 5	81. 6	9. 2		11. 3	75. 8	6. 7	76. 9	12. 1
	41. 1	89. 0	6. 4	101. 5	10. 0		28. 2	93. 6	8. 0	102. 5	8. 4
磺胺苯吡唑	3. 68	80. 5	3. 5	70. 9	10. 1	达氟沙星	7. 17	71. 5	10. 2	96. 1	3. 5
	14. 7	72. 9	10. 3	82. 1	12. 6		28. 7	88. 2	8. 1	94. 3	10. 7
	36. 8	90. 3	11. 9	90. 3	8. 9		71. 7	94. 2	9. 4	102. 5	5. 6
恩诺沙星	3. 52	101. 3	11. 5	75. 6	2. 9	奥比沙星	4. 05	77. 9	5. 6	103. 8	8. 3
	14. 1	111. 4	7. 4	82. 5	14. 3		16. 2	97. 4	4. 2	112. 1	4. 5
	35. 2	78. 3	9. 4	90. 3	7. 3		40. 5	103. 4	3. 9	96. 4	11. 6
环丙沙星	3. 97	84. 1	9. 0	82. 2	4. 9	麻保沙星	5. 41	81. 9	2. 5	71. 3	10. 3
	15. 9	89. 2	10. 1	72. 9	5. 7		21. 6	102. 7	10. 3	79. 4	9. 1
	39. 7	93. 0	14. 6	103. 1	9. 3		54. 1	89. 4	13. 2	89. 5	7. 9

取法相比,本法具有操作简便、快速、高效且绿色环保等特点,适用于大批量肉类样品中多种兽用抗生素的检测。

参考文献

[1] 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.

[2] 王凤美,陈军辉,林黎明,等. UPLC-MS/MS 法对动物源性食品中 12 种大环内酯类抗生素残留的测定[J]. 分析测试学报,2009,28(7):784-788.

[3] 赵东豪,贺利民,聂建荣,等. HPLC-MS/MS 检测猪肉中六种大环内酯类抗生素[J]. 分析试验室,2009,28(1):117-119.

[4] 李资玲,黄优生,熊向源,等. HPLC-ESI-MS/MS 快速测定鱼肉中的氯霉素残留[J]. 广东农业科学,2010,37(7):217-219.

[5] Storey J M, Clark S B, Johnson A S, et al. Analysis of sulfonamides, trimethoprim, fluoroquinolones, quinolones, triphenylmethane dyes and methyltestosterone in fish and shrimp using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr B,2014,972(9):38-47.

[6] 孙雷,张骊,汪霞,等. 超高效液相色谱-串联质谱法对动物源性食品中 13 种 β -内酰胺类药物残留的检测[J]. 分析测试学报,2009,28(5):576-580.

[7] 宋站锋,朱婷婷,彭盛华. 固相萃取富集-高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水源水体中 8 种抗生素的残留量[J]. 理化检验-化学分册,2015,51(1):66-72.

[8] 黄百芬,任一平,蔡增轩,等. LC-MS/MS 测定牛奶中六种青霉素类抗生素残留[J]. 中国食品卫生杂志,2007,19(1):

31-35.

[9] 张立,李娜思,冯峰,等. 超高压液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的 β -内酰胺类抗生素及其酶抑制剂[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(6):1821-1827.

[10] 厉文辉,史亚利,高立红,等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时检测鱼肉中喹诺酮、磺胺与大环内酯类抗生素[J]. 分析测试学报,2010,29(10):987-992.

[11] 王重洋. 基质固相分散-色谱法分析食品中磺胺类兽药残留、苏丹红染料及挥发性成分[D]. 长春:吉林大学,2014.

[12] 张毅,岳振峰,蓝芳,等. 分散固相萃取净化与液相色谱/串联质谱法测定牛奶中 8 类禁用药物残留[J]. 分析化学,2012,40(5):724-729.

[13] 白宝清,李美萍,张生万. QuEChERS-DLLME-高效液相色谱法测定蔬菜中溴虫腈和氟虫腈残留[J]. 食品科学,2014,35(24):254-258.

[14] 耿士伟,曲斌,姜加华,等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 快速测定鸡肝中七种磺胺类药物残留[J]. 中国兽药杂志,2011,45(10):16-19.

[15] 王帅帅,郑小平,孟瑾,等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法同时测定羊奶中 8 种 β -内酰胺类抗生素[J]. 食品与机械,2015,31(3):66-69.

[16] 张晓强,张波,方萍,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鱼肉中 22 种磺胺类药物残留[J]. 理化检验-化学分册,2015,51(3):369-374.

[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 22951—2008 河豚鱼、鳊鱼中十八种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.