

实验技术与方法

超高压液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱内标法
同时测定禽类食品中 11 种喹诺酮类药物

刘柏林, 谢继安, 赵紫微, 王秀莉, 单晓梅
(安徽省疾病预防控制中心, 安徽 合肥 230601)

摘要:目的 建立同时测定禽类食品中 11 种喹诺酮类药物残留量的超高压液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱 (UPLC-ESI-MS/MS) 分析方法。方法 鸡肉和鸡蛋样品经 1% 乙酸乙腈 (1:100, V/V) 混合液提取, 冷冻离心与正己烷脱脂净化, 以 10 mmol/L 乙酸铵 (含 0.1% 甲酸)-甲醇为流动相, 采用电喷雾电离, 正离子扫描, 多离子反应监测 (MRM) 模式, 基质匹配同位素内标, 标准曲线法定量。结果 11 种喹诺酮类药物在 0.05 ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内线性良好, 相关系数 $R^2 \geq 0.9974$, 检出限范围为 0.05 ~ 0.10 $\mu\text{g/kg}$, 平均回收率为 82.4% ~ 104.3%, 相对标准偏差小于 15.0%。结论 该方法的样品前处理过程简单, 净化效果好, 减少了基质效应的影响, 适用于大批量禽类食品中喹诺酮类药物残留量的快速测定。

关键词:超高压液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱; 喹诺酮; 鸡蛋; 鸡肉; 同位素内标; 兽药残留; 食品污染物; 检测

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2017)03-0316-06
DOI: 10.13590/j.cjfh.2017.03.013

Simultaneous determination of eleven quinolones drug residues in poultry products
by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem
quadrupole mass spectrometry with isotope-labelled internal standards

LIU Bo-lin, XIE Ji-an, ZHAO Zi-wei, WANG Xiu-li, SHAN Xiao-mei
(Anhui Provincial Center for Disease Control and Prevention, Anhui Hefei 230601, China)

Abstract: Objective A method for the determination of eleven quinolones drug residues in chicken and egg by the ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem quadrupole mass spectrometry (UPLC-ESI-MS/MS) was established. **Methods** The analytes in chicken and egg were extracted by 1% acetic acid-acetonitrile, and the fat were separated by centrifugation and extraction using hexane. The eleven analytes were separated by the mobile phase of 10 mmol/L ammonium acetate (contain 0.1% formic acid) -methanol on gradient elution. The identifications were achieved by electrospray ionization in positive mode (ESI+) using multiple reaction monitoring (MRM). The quantifications were performed by the matrix matched isotope-labelled internal standards. **Results** The calibration curves of the eleven analytes showed a good linearity in the range of 0.05-50.0 $\mu\text{g/L}$ with R^2 above 0.9974. Recoveries were between 82.4% and 104.3% with RSD less than 15.0%. The limits of detection were 0.05-0.10 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusion** The method had the advantages of simple pretreatment and low matrix effects, which was suitable for the rapid, high-throughput quantitative analysis of quinolones drug residues in poultry food.

Key words: Ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem quadrupole mass spectrometry; quinolones; egg; chicken; isotope-labelled internal standards; veterinary drug residues; food contaminants; detection

喹诺酮类 (quinolones, QNs) 药物是一类人工合成的抗菌药, 具有抗菌谱广、高效、低毒、组织穿透力强、价格低廉等优点^[1], 广泛用于禽兽及水产养殖疾病的治疗和预防。过量使用会导致药物在动

物体内蓄积, 现已报道动物源性食品中已有检出^[2-3], 对人类的健康构成了危害, 残留问题已引起人们的广泛关注。联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂专家联合委员会、欧盟已制定了多种喹诺酮类药物在动物组织中的最高残留限量^[4], 美国食品和药物管理局规定了家禽肉中的部分喹诺酮类药物限量, 我国农业部公告第 235 号^[5]对达氟沙星、二氟沙星、恩诺沙星、氟甲喹、恶喹酸、沙拉沙星

制定了最高残留限量。

检测喹诺酮类残留的常见方法有高效液相色谱 (HPLC) 法^[6-7]、高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 法^[8-11]。HPLC-MS/MS 具有选择性强、灵敏度高等特点,成为喹诺酮类残留分析的首选方法,当前现行检测喹诺酮类残留的国家标准方法为液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 法^[12-14]。但多数方法采用外标法定量,内标法定量报道比较少^[15-18]。外标法定量存在很强的基质干扰问题。本试验在前人研究的基础上,建立了超高压液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法同时检测禽类食品中 11 种喹诺酮类药物残留的方法,该方法采用同位素内标法定量,且每个化合物均有对应的同位素内标,解决了几个化合物共用同一同位素内标带来的校正偏差的问题,有效校正了基质效应所引起的定量误差,降低了样品在提取、净化等过程中待测物的损失,大大提高了分析效率,保证了检测结果的准确性,适合大批量样品中喹诺酮类药物残留的快速测定。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

ACQUITY™ UPLC 超高压液相色谱仪、ZEVO TQ MS 串联质谱仪、8010G 样品均质杯均购自美国 Waters, Milli-Q 超纯水系统,漩涡混匀器。

11 种喹诺酮类标准物质:氧氟沙星 (CAS: 82419-36-1)、培氟沙星 (CAS: 70458-92-3)、诺氟沙星 (CAS: 70458-96-7)、环丙沙星 (CAS: 85721-33-1)、洛美沙星 (CAS: 98079-51-7)、达氟沙星 (CAS: 119478-55-6)、双氟沙星 (CAS: 91296-86-5)、恩诺沙星 (CAS: 93106-60-6)、氟甲喹 (CAS: 42835-25-6)、恶喹酸 (CAS: 14698-29-4)、沙拉沙星 (CAS: 98105-99-8) 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer; 11 种同位素内标标准物质:氧氟沙星-D₃ (CAS: 1173147-91-5)、培氟沙星-D₅ (CAS: 1228182-51-1)、诺氟沙星-D₅ (CAS: 1015856-57-1)、环丙沙星-D₈ (CAS: 1130050-35-9)、洛美沙星-D₅ (CH021-25)、达氟沙星-D₃ (CAS: 1217683-55-0)、双氟沙星-D₃ (CAS: 1173021-89-0)、恶喹酸-D₅ (CAS: 1189890-98-9) 均购自百灵威科技,恩诺沙星-D₅ (CAS: 1173021-92-5)、沙拉沙星-D₈ (CAS: 1352879-52-7) 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer, 氟甲喹-¹³C₃ (CAS: 1185049-09-5, 美国 TRC); 甲醇、甲酸、乙腈、氨水、乙酸铵均为色谱纯。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的制备

标准储备液:分别称取适量的标准物质及同

位素内标物质,用甲醇溶解,并定容至刻度,配制成 100 μg/ml 的标准储备液,避光保存于 -20 ℃ 冰箱。

混合标准工作液:分别准确移取上述标准储备液 10 μl 移至 10 ml 容量瓶中,用 5% 甲醇水溶液 (含 0.1% 甲酸) 稀释至刻度,混匀,配制成 100 ng/ml 的混合标准工作液;分别准确移取上述同位素内标标准储备液 10 μl 移至 10 ml 容量瓶中,用 5% 甲醇水溶液 (含 0.1% 甲酸) 稀释至刻度,混匀,配制成 100 ng/ml 的混合内标工作液,现配现用。

标准系列应用液:分别准确移取上述混合标准工作液 (100 ng/ml) 5、10、50、100、200、500、1 000、5 000 μl 移至 10 ml 容量瓶中,加入 500 μl 混合内标工作液,用 5% 甲醇水溶液 (含 0.1% 甲酸) 定容至刻度,配制成 0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 μg/L 的标准系列应用液。

1.2.2 样品前处理

鸡肉样品经高速组织捣碎机均匀绞碎,用四分法缩分出适量样品,均分成两份,转入清洁容器内,加封后作出标记,一份用于分析,另一份用于留样,于 -20 ℃ 条件下保存。鸡蛋样品去壳混合均匀,转入清洁容器内,加封后作出标记,一份用于分析,另一份用于留样,于 -20 ℃ 条件下保存。

准确称取 2.0 g (精确到 0.01 g) 均质样品置于 50 ml 具塞离心管中,加入 50 μl 同位素混合内标工作液,涡旋混匀,再加入 10 ml 1% 乙酸乙腈 (1:100, V/V), 涡旋 1 min, 超声波提取 10 min, 4 ℃ 10 000 r/min 离心 5 min, 取上清液于另一个离心管中。残留物再重复提取一次,合并两次提取液,加入 5.0 g 无水硫酸钠,4 ℃ 10 000 r/min 离心 5 min 后取上清液于 40 ℃ 下氮气吹干。准确加入 1.0 ml 5% 甲醇水溶液 (含 0.1% 甲酸), 涡旋振荡溶解残留物,冷冻离心后 (4 ℃ 10 000 r/min 离心 5 min), 取上层液,再加入 2.0 ml 正己烷,涡旋混合 30 s, 转移至 15 ml 具塞离心管中,5 000 r/min 离心 5 min, 弃去上层,下层液体经 0.45 μm 滤膜过滤,供 UPLC-MS/MS 测定。

1.2.3 仪器条件

UPLC: 色谱柱为 Waters Acquity™ UPLC BEH C₁₈ 柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm), 柱温 40 ℃, 样品室温度 10 ℃, 进样体积 10 μl, 流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵 (含 0.1% 甲酸)、流动相 B 为甲醇, 流速 0.3 ml/min, 梯度洗脱条件见表 1。

质谱: 离子源为电喷雾离子源 (ESI), 电离模式为 ESI+, 检测方式为多反应监测 (MRM), 毛细管电压 3.8 kV, 离子源温度 150 ℃, 脱溶剂气温度

表 1 UPLC 梯度洗脱条件

Table 1 UPLC gradient elution condition			
时间/min	流速/(ml/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	0.30	90.0	10.0
4.50	0.30	60.0	40.0
7.00	0.30	5.0	95.0
8.00	0.30	5.0	95.0
8.50	0.30	90.0	10.0
9.50	0.30	90.0	10.0

表 2 11 种喹诺酮类药物及同位素内标的质谱分析参数

Table 2 MS-MS conditions for the analysis of eleven compounds and internal standards					
待测物	保留时间/min	母离子/(<i>m/z</i>)	子离子/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV	锥孔电压/V
氧氟沙星	3.94	362.3	318.3 [*] /261.2	20/26	46
氧氟沙星-D ₃	3.93	365.3	261.2 [*]	28	48
培氟沙星	3.98	334.3	233.2/290.3/316.3 [*]	26/18/22	48
培氟沙星-D ₅	3.97	339.3	238.2/295.3 [*]	26/18	46
诺氟沙星	4.11	320.3	276.2/302.3 [*] /233.2	18/22/24	50
诺氟沙星-D ₅	4.09	325.3	281.3/307.3 [*] /238.2	18/20/26	50
环丙沙星	4.27	332.3	245.2/288.3/314.3 [*]	24/17/20	48
环丙沙星-D ₈	4.24	340.4	249.2 [*]	26	48
达氟沙星	4.39	358.3	340.3 [*] /96.1	26/25	44
达氟沙星-D ₃	4.41	361.3	343.3 [*] 85.2	24/40	50
恩诺沙星	4.42	360.4	316.4 [*] /245.2/342.3	20/26/22	44
恩诺沙星-D ₅	4.39	365.4	245.2 [*]	28	44
洛美沙星	4.55	352.3	265.2 [*] /308.3/237.1	24/18/34	52
洛美沙星-D ₅	4.53	357.3	270.2 [*] /313.3/238.1	26/18/34	52
双氟沙星	4.76	400.3	356.4 [*] /299.2/382.3	20/28/25	46
双氟沙星-D ₃	4.75	403.3	359.4 [*] /299.2/385.3	20/30/25	46
沙拉沙星	4.89	386.3	342.3/299.3/368.3 [*]	20/28/22	44
沙拉沙星-D ₈	4.87	394.3	350.4/303.3/376.4 [*]	20/30/24	46
恶喹酸	5.90	262.2	244.2 [*] /216.1	20/28	34
恶喹酸-D ₅	5.88	267.2	249.2 [*] /161.1/217.2	20/36/30	34
氟甲喹	6.69	262.2	244.2 [*] /202.1/216.1	18/32/30	34
氟甲喹- ¹³ C ₃	6.69	265.2	247.1 [*] /205.1	18/32	34

注：* 为定量离子

2 结果与分析

2.1 流动相的选择

本试验比较了 0.1% 甲酸水-乙腈、5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% 甲酸)-乙腈、0.1% 甲酸水-甲醇、0.1% 甲酸水-甲醇乙腈溶液(40:60, V/V)、5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% 甲酸)-甲醇、10 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% 甲酸)-甲醇等 6 个流动相体系对分离的影响。据文献^[8]报道,流动相的 pH 值对喹诺酮类药物的分离和保留具有明显影响,使用纯水为流动相时,11 种喹诺酮类药物不能完全分离,其中氟甲喹和恶喹酸几乎是同一时间出峰,加入少量的甲酸控制流动相的 pH 值,不仅能提高待测物分离度,还能提供质子,提高正离子的灵敏度,试验比较了不同浓度甲酸对灵敏度的影响,甲酸含量为 0.1% 时,11 种喹诺酮类药物的峰强度最大,增加甲酸含量,峰强度几乎不变,故选用 0.1% 甲酸水。水相中加入电解质乙酸铵,在保持较好分离度的前提下改善了离子

500 ℃,脱溶剂气流量 800 L/h,碰撞气流量 0.13 ml/min。待测物的母离子、子离子及对应的碰撞能量、锥孔电压见表 2。

1.2.4 加标回收率试验

分别称取已绞碎均匀的阴性样品 2.0 g(精确到 0.01g)于 3 个 50 ml 离心管中,分别按 1.0、5.0 和 10.0 μg/kg 浓度添加 11 种喹诺酮混合标准工作液,提取步骤同 1.2.2 样品前处理。

峰的峰形,可以获得对称性好的色谱峰;另外,正离子模式下,与乙腈相比,甲醇能提供质子,增加离子强度,提高灵敏度;因此采用 10 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% 甲酸)-甲醇作为流动相,使用表 1 的梯度洗脱,实现了 11 种喹诺酮的完全分离,且各峰形尖锐、对称性好(见图 1)。

2.2 样品前处理的优化

GB/T 20366—2006《动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱》^[12]采用 2% 甲酸乙腈提取,乙腈饱和,正己烷脱脂,过微孔滤膜进样;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》^[13]采用 0.1 mol/L EDTA-McIlvaine(EDTA 为乙二胺四乙酸二钠,McIlvaine 为 0.1 mol/L 柠檬酸溶液与 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液的混合缓冲液)缓冲溶液提取,HLB 柱净化。本试验在国标基础上,对样品的前处理进行优化,分别考察了乙腈、1% 乙酸乙腈(1:100, V/V)、0.1 mol/L EDTA-McIlvaine 缓冲

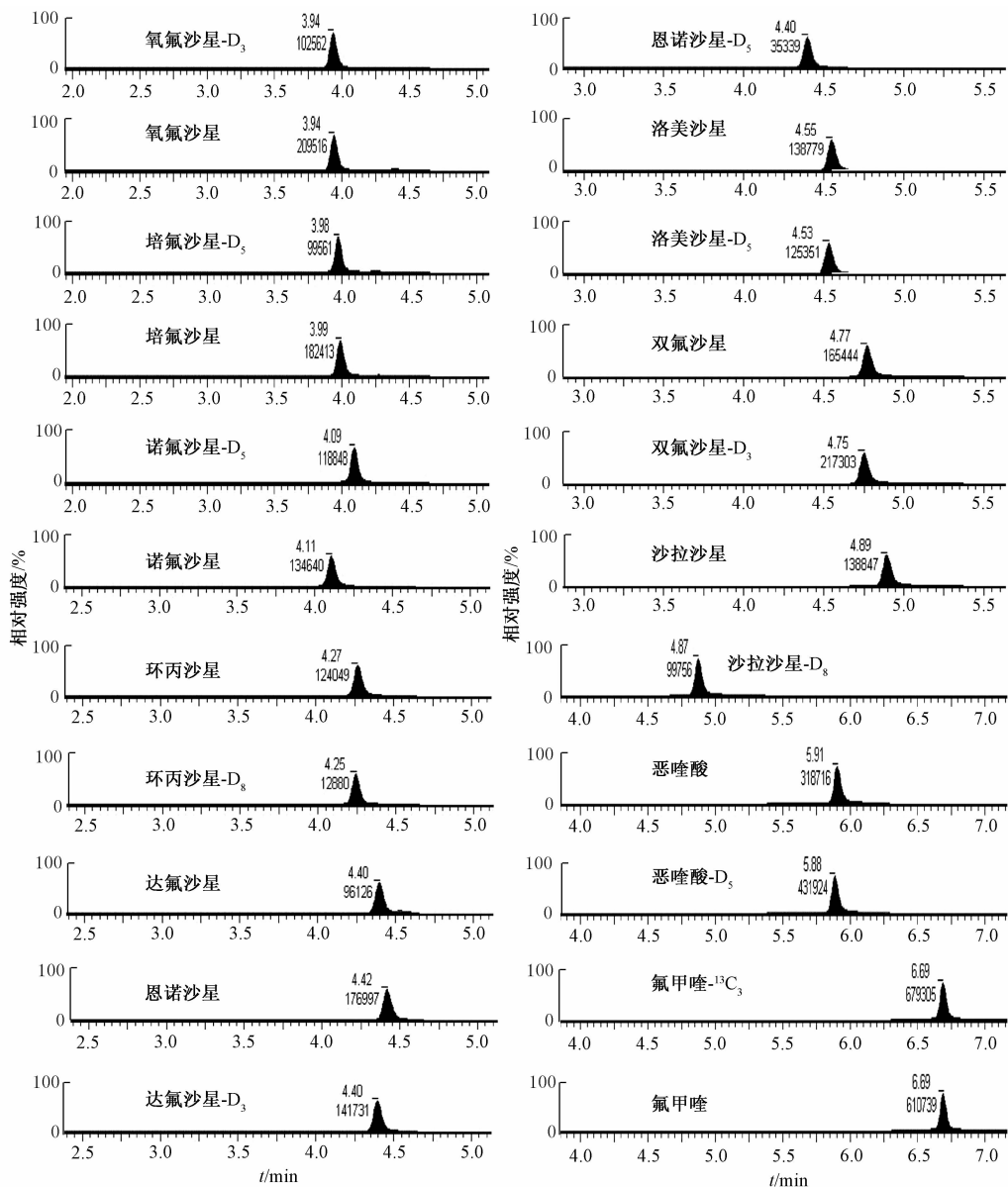


图 1 11 种喹诺酮标准物质及同位素内标的色谱图(浓度为 5.0 ng/ml)

Figure 1 Chromatograms of eleven quinolones drug residues and isotope-labelled internal standards

溶液、乙腈与 0.1 mol/L EDTA-McIlvaine 缓冲液 4 种提取溶剂的提取效果。结果显示,采用 0.1 mol/L EDTA-McIlvaine 缓冲溶液提取样品时,提取液浑浊且黏稠,杂质多,易堵塞 HLB 柱,向缓冲溶液中加入乙腈,沉淀蛋白,提取液变澄清,随乙腈含量的增加,沉淀蛋白效果明显,但使用 HLB 柱净化时,提取液需要稀释以降低乙腈含量,过程繁琐。另外,喹诺酮类药物是两性化合物,在纯乙腈中加入乙酸有利于待测物溶解在提取液中,提高回收率,本试验优化了乙酸的含量,发现使用 1% 的乙酸时,待测物的加标回收率最高;因此,采用 1% 乙酸乙腈 (1:100, V/V) 进行提取。

动物源性食品中脂肪含量高,往往会影响回收率和测定结果的稳定性,用乙腈提取时,许多干扰物也会被提取出来,油脂是主要干扰物,为了去除

基质中的脂肪类干扰物,采用高速冷冻离心除脂法,在低温状态下脂肪粒以固体状态从溶液中析出,以达到净化分离效果。复溶后,加入正己烷液分配除去饱和脂肪酸类油脂杂质,冷冻离心与正己烷脱脂两个净化步骤相结合,能有效地去除样品中的油脂类干扰物。

2.3 基质效应的消除

在应用 UPLC-MS/MS 测定基质复杂样品时,基质通常对分析物的离子化具有增强或抑制效应,可能严重影响定量的准确性^[19]。本试验考察了基质效应对喹诺酮类药物的影响,以阴性样品提取液作为溶剂,配制 5.0 ng/ml 的混合标准工作液,测定其峰面积为 A;以初始流动相为溶剂,配制 5.0 ng/ml 的混合标准工作液测定其峰面积为 B。基质效应 $ME(\%) = B/A \times 100\%$ ^[20],其中 $ME > 100\%$ 为基质

增强效应,ME < 100% 为基质抑制效应^[21]。表 3 可以看出,样品提取液对目标化合物存在一定的基质影响。本方法选取 11 种待测物同位素内标校正,按照 1.2.2 样品前处理的方法进行处理,制定标准曲线,由于样品溶液有已知浓度的内标,从而减少了样品基质效应的影响,确保方法的灵敏度、重现性和定量分析准确性。

表 3 11 种喹诺酮类药物的线性方程、相关系数、检出限及基质效应

Table 3 Linear equation, correlation coefficient, LOD and matrix effect for eleven compounds				
待测物	线性方程	相关系数 R^2	检出限 /($\mu\text{g/kg}$)	基质效 应/%
氧氟沙星	$y = 0.3812x + 0.0101$	0.999 4	0.05	146
培氟沙星	$y = 0.3683x + 0.0134$	0.999 5	0.05	154
诺氟沙星	$y = 0.2482x + 0.0055$	0.999 4	0.05	173
环丙沙星	$y = 2.1680x + 0.1152$	0.997 4	0.10	152
达氟沙星	$y = 0.0961x + 0.0312$	0.999 6	0.05	94
恩诺沙星	$y = 1.0080x + 0.0663$	0.999 0	0.10	110
洛美沙星	$y = 0.2235x + 0.0102$	0.999 7	0.05	163
双氟沙星	$y = 0.1648x + 0.0036$	0.999 9	0.05	125
沙拉沙星	$y = 0.2718x + 0.0130$	0.999 7	0.05	88
恶喹酸	$y = 0.1432x + 0.0094$	0.999 8	0.05	147
氟甲喹	$y = 0.1794x + 0.0157$	0.999 7	0.05	139

2.4 线性关系、检出限、精密度和回收率

选取阴性空白样品,加入标准系列应用液,按照 1.2.2 样品前处理的步骤进行处理,上机测定,以待测物峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x , $\mu\text{g/L}$)为横坐标,绘制标准曲线,得到线性回归方程(见表 3),各待测物的浓度在 0.05 ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的范围内与其峰面积呈良好的线性关系,相关系数 R^2 均 $\geq 0.997 4$ 。

添加 0.05 $\mu\text{g/kg}$ 浓度时,各待测物峰的信噪比(S/N)均大于 3,故将其定为检出限;定量限定义为在获得理想的回收率和标准偏差条件下,可以检测到的样品溶液中目标化合物的最低浓度^[9],本方法的定量限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$,该浓度下的添加回收率与相对标准偏差(RSD)均能够满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[22]的相关要求。

我国农业部 2002 年 235 号公告^[5]中限量标准最严的是沙拉沙星,其限值为 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 。按此限量标准进行加标试验,考察该方法是否满足各化合物标准限值,称取 2.0 g(精确到 0.01 g)阴性样品,添加混合标准工作液,使加标水平分别达到 1.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$,加入混合内标工作液,按照 1.2.2 样品前处理方法进行处理,上机测定,每个添加水平进行 3 次平行测定。结果如表 4 所示,回收率范围为 82.4% ~ 104.3%, RSD 范围为 1.0%

~ 14.6%。

表 4 样品中 11 种喹诺酮类残留的加标回收率及精密度($n = 3$)

Table 4 Recoveries and the relative standard deviation of eleven analytes in the actual samples							
食品名称	待测物	添加量 1.0 $\mu\text{g/kg}$		添加量 5.0 $\mu\text{g/kg}$		添加量 10.0 $\mu\text{g/kg}$	
		回收率/%	RSD /%	回收率/%	RSD /%	回收率/%	RSD /%
鸡蛋	氧氟沙星	97.3	2.6	99.2	3.4	94.3	9.3
	培氟沙星	91.5	6.4	100.6	4.7	101.7	2.4
	诺氟沙星	102.5	1.0	95.1	6.6	97.8	1.5
	环丙沙星	86.7	7.2	82.4	7.3	98.9	3.1
	达氟沙星	93.2	14.6	103.4	3.2	98.7	8.2
	恩诺沙星	83.7	3.6	96.8	8.8	87.2	6.0
	洛美沙星	99.0	3.5	103.9	3.0	90.8	7.0
	双氟沙星	85.3	11.4	89.9	7.0	84.8	3.2
	沙拉沙星	87.3	6.7	86.5	8.3	85.3	2.7
	恶喹酸	96.5	1.4	97.4	5.6	102.5	3.0
	氟甲喹	104.3	2.2	103.1	1.4	101.8	1.3
鸡肉	氧氟沙星	100.2	5.2	95.9	5.5	97.2	2.7
	培氟沙星	93.0	3.0	103.4	5.0	101.0	3.2
	诺氟沙星	97.5	10.7	100.4	2.7	102.7	4.1
	环丙沙星	99.0	5.0	88.2	8.3	91.5	9.4
	达氟沙星	93.5	13.6	98.5	3.2	101.6	6.0
	恩诺沙星	98.8	9.1	98.8	4.8	91.7	8.6
	洛美沙星	95.2	6.8	97.4	1.2	100.7	1.5
	双氟沙星	89.7	7.0	86.9	3.8	87.7	2.4
	沙拉沙星	98.0	4.5	93.7	5.7	87.9	3.6
	恶喹酸	96.8	1.5	100.1	1.4	101.5	1.1
	氟甲喹	95.8	1.6	101.1	1.5	99.4	2.4

2.5 实际样品的测定

应用本方法分别测定鸡肉与鸡蛋样品,结果发现,样品中检出恩诺沙星、氧氟沙星、环丙沙星和诺氟沙星,其余各组分均未检出,实际检出率低于 10% [鸡肉为 6.8% (6/88),鸡蛋为 8.8% (7/80)],含量为 1.75 ~ 42.9 $\mu\text{g/kg}$,均未超出农业部 2002 年 235 号公告^[5]中限量标准。

3 小结

本试验建立了禽类食品中 11 种喹诺酮类残留检测的 UPLC-MS/MS 分析方法。通过对 UPLC 条件和样品前处理条件的优化,采用 1% 乙酸乙腈(1:100, V/V)提取样品,冷冻离心与正己烷脱脂两步净化和同位素内标法补偿基质效应,使得方法的灵敏度、准确度和精密度均能满足兽药残留分析要求。本方法样品前处理简单,回收率高,适合批量样品的快速测定。

参考文献

[1] 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.

- [2] 魏博娟,钱卓真,吴成业. 高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中喹诺酮类药物残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2011,23(3):249-254.
- [3] 包晓丽,任一平,张虹. 超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法检测牛奶中 22 种喹诺酮类抗菌素[J]. 分析化学, 2009,37(3):389-394.
- [4] HERNANDEZ-ARTESEROS J A, BARBOSA J, COMPANO R, et al. Analysis of quinolone residues in edible animal products[J]. Journal of Chromatography A, 2002,945(1/2):1-24.
- [5] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告:第 235 号[A/OL]. (2002-12-24) [2017-02-20]. http://www.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/200302/t20030226_59300.htm.
- [6] RODRÍGUEZ-DÍAZ R C, FERNÁNDEZ-ROMERO J M, AGUILAR-CABALLOS M P, et al. Determination of fluoroquinolones in milk samples by post column derivatization liquid chroma-tography with luminescence detection[J]. J Agric Food Chem, 2006,54(26):9670-9676.
- [7] 中华人民共和国农业部,中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 牛奶中喹诺酮类药物多残留的测定 高效液相色谱法:GB 29692—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [8] 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鳗鱼和虾中残留的 33 种喹诺酮和磺胺类药物[J]. 色谱, 2009,27(2):138-143.
- [9] 宋伟,胡艳云,韩芳,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉中的二氯二甲吡啶酮、磺胺类和喹诺酮类药物残留[J]. 色谱, 2013,31(12):1161-1166.
- [10] 鞠玲燕,宋晓华,谷姝,等. 超滤管净化/高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中喹诺酮类药物残留[J]. 分析测试学报,2016,35(1):42-47.
- [11] 马建民,夏曦,李晓薇,等. 阴离子交换固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测猪肌肉中 13 种喹诺酮类药物[J]. 中国食品卫生杂志, 2013,25(3):249-253.
- [12] 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. 动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱:GB/T 20366—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [13] 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. 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:GB/T 21312—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [14] 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. 蜂蜜中 19 种喹诺酮类药物残留量的测定方法 液相色谱-质谱/质谱法:GB/T 23412—2009 [S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [15] 李丽莉,罗轶,何颂华,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中 8 种喹诺酮类药物的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2012,24(1):37-40.
- [16] 王志杰,冷凯良,孙伟红,等. 高效液相色谱-串联质谱内标法同时测定水产品中 15 种喹酮类药物残留量[J]. 分析科学学报, 2010,26(4):409-414.
- [17] 祝子铜,徐佳文,雷美康,等. HPLC-MS-MS 同位素内标法测定火腿中 14 种喹诺酮类残留量[J]. 食品科学, 2014,35(20):258-264.
- [18] 张颖颖,李莹莹. 超高效液相色谱-串联质谱测定猪肉中 16 种喹诺酮药物残留量[J]. 肉类研究, 2016,30(5):36-41.
- [19] 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.
- [20] MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS[J]. Anal Chem, 2003,75(13):3019-3030.
- [21] 何建丽,彭涛,谢洁,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肝脏中 20 种全氟烷基类化合物[J]. 分析化学, 2015,43(1):40-48.
- [22] 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. 实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

· 资 讯 ·

欧盟修订关于加工动物蛋白质的规定

2017 年 5 月 25 日欧盟官方公报消息,欧盟委员会 5 月 24 日发布法规(EU)2017/893,对法规(EC)No 999/2001 附件 I 和附件 IV 以及法规(EU)No 142/2011 附件 X、附件 XIV 和附件 XV 有关加工动物蛋白质的规定进行修订,修订内容涉及动物蛋白质的原料来源及定义、产品标签、出口的加工动物蛋白质和含有此类蛋白质的产品以及健康证书等内容。(EU)2017/893 法规将于 2017 年 7 月 1 日生效,但修订后的(EC)No 999/2001 附件 IV 将于 2018 年 1 月 1 日生效。

(摘自食品伙伴网,相关链接:<http://news.foodmate.net/2017/05/430551.html>)