

- 中国标准出版社,2014.
- [15] 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 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [16] 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 食品中灰分的测定: GB 5009.4—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [17] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000:158-159.
- [18] 陈义飞. 近红外光谱法测定饲料中粗纤维含量研究[J]. 现代畜牧科技, 2015(9):35-36.
- [19] 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. 化学进展,2004,16(4):528-542.
- [20] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:125-126.
- [21] MAUER L J, CHEMYSHOVA A A, HIATT A, et al. Melamine detection in infant formula powder using near- and mid-infrared spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(10): 3974-3980.
- [22] BALABIN R M, SMIRNOV S V. Melamine detection by mid- and near-infrared (MIR/NIR) spectroscopy: a quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, infant formula and milk powder[J]. Talanta, 2011, 85(1): 562-568. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.026.
- [23] DE CARVALHO B M A, DE CARVALHO L M, DOS REIS COIMBRA J S, et al. Rapid detection of whey in milk powder samples by spectrophotometric and multivariate calibration[J]. Food Chem, 2015, 174(3): 1-7.
- [24] 颜辉, 陈斌, 朱文静. 近红外光谱分析法快速检测奶粉的品质[J]. 中国乳品工业, 2009, 37(3):49-52.

## 实验技术与方法

# 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物肌肉中喹诺酮类和四环素类兽药残留

梁素丹,陈剑刚,张艳

(珠海市疾病预防控制中心,广东 珠海 519000)

**摘要:**目的 建立同时测定肌肉中氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、达氟沙星、洛美沙星、恩诺沙星、二氟沙星、沙拉沙星、噁喹酸和氟甲喹等 11 种喹诺酮类和四环素、金霉素、土霉素和强力霉素等 4 种四环素类药物残留的全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联四级杆质谱分析方法。方法 肌肉(包括鸡肉、猪肉、虾肉)以含 0.1 mol/L EDTA-McIlcaine 缓冲溶液(pH=4.0)提取,HLB 固相萃取柱净化,100% 甲醇洗脱。采用 UPLC<sup>®</sup> C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm,1.6 μm)分离,以 0.1% 甲酸水和甲醇-乙腈(40:60,V/V)溶液为流动相进行梯度洗脱,采用电喷雾正离子电离,多反应监测(MRM)模式,以保留时间和目标物的二级质谱特征碎片离子予以双定性确证,以基质外标法定量。结果 15 个组分与杂质能得到良好分离,在 1.25~50.0 μg/kg 范围内线性关系良好( $r \geq 0.9985$ ),11 种喹诺酮类药物最低检出限和定量限分别为 0.013~0.069 和 0.043~0.23 μg/kg,4 种四环素类药物最低检出限和定量限分别为 0.033~0.093 和 0.11~0.31 μg/kg。高、中、低三种添加水平的加标回收试验:鸡肉的加标回收率为 70.8%~105.4%,相对标准偏差为 0.5%~7.4%;猪肉的加标回收率为 75.6%~115.2%,相对标准偏差为 0.8%~8.9%;虾肉的加标回收率为 73.7%~117.5%,相对标准偏差为 0.5%~14.8%。应用该方法对广东省 60 份实际样品进行检测,结果在 4 份样品中分别检出氧氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星和强力霉素,其中虾肉样品的恩诺沙星和强力霉素含量均高达 400 μg/kg,鸡肉样品中强力霉素含量高达 220 μg/kg,均超出限量值(100 μg/kg)。结论 本方法准确、快捷、简便,适用于鸡肉、猪肉和虾肉等动物肌肉中喹诺酮类和四环素类的同步确证及定量分析,为食品安全风险监测提供高效可靠的方法。

**关键词:**超高效液相色谱-串联四级杆质谱;喹诺酮;四环素;全自动固相萃取;肉;兽药残留;食品污染物;测定

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)02-0151-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.02.006

# Simultaneous determination of veterinary drug residues of quinolones and tetracyclines in animal tissue by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with automatic solid phase extraction

LIANG Su-dan, CHEN Jian-gang, ZHANG Yan

(Zhuhai Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Zhuhai 519000, China)

**Abstract: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of ofloxacin, norfloxacin, ciprofloxacin, pefloxacin, danofloxacin, lomefloxacin, enrofloxacin, ciprofloxacin, pefloxacin, oxolinic acid and flumequine, tetracycline, chlortetracycline, oxytetracycline and doxycycline in animal tissue by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with automatic solid phase extraction. **Methods** The samples were extracted with 0.1 mol/L EDTA-McIlcaine buffer solution (pH = 4.0), and the resulting extracts were cleaned-up on HLB solid phase extraction column, and then eluted with 100% methanol. The target components were separated on a UPLC C<sub>18</sub> column (100 mm × 2.1 mm, 1.6 μm), with 0.1% formic acid water and methanol-acetonitrile (40: 60, V/V) solution as mobile phase in gradient elution. Multiple reaction monitoring (MRM) in positive was used, qualitative confirmation was performed from retention time and secondary mass characteristic ions, and the matrix-matched external standard calibration curves were used for quantitative analysis. **Results** The target components and impurity could be well separated, it was showed good linearity in the range of 1.25-50.0 μg/kg ( $r = 0.9985$  above). The detection limits and quantitation limits of 11 kinds of quinolones were 0.013-0.069 and 0.043-0.23 μg/kg, the limits of 4 kinds of tetracyclines were 0.033-0.093 and 0.11-0.31 μg/kg. The recovery tests at high, medium, and low spiked levels: the recoveries were 70.8% -105.4%, and relative standard deviation (RSDs) were 0.5% -7.4% in chicken; the recoveries were 75.6% -115.2%, and RSDs were 0.8% -8.9% in pork; the recoveries were 73.7% -117.5%, and RSDs were 0.5% -14.8% in shrimp. The method was applied to the analysis of 60 samples from Guangdong, and the result showed that ofloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin and doxycycline were detected in 4 samples, the maximum content of enrofloxacin and doxycycline in shrimp was 400 μg/kg, the content of doxycycline in chicken was 220 μg/kg, which exceeded the limit value of 100 μg/kg. **Conclusion** The method was accurate, efficient and simple, synchronous confirmation and quantitative analysis of the residues for chicken, pork and shrimp meat and other musculature of quinolones and tetracyclines, and was suitable for analysis and confirmation in food safety risk monitoring.

**Key words:** Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quinolones; tetracyclines; automated solid phase extraction; meat; veterinary drug residues; food contaminants; determination

喹诺酮类 (quinolones, QNs) 和四环素类 (tetracyclines, TCs) 药物是广谱抗生素, 大多数是人畜共用药物, 如四环素、土霉素、恩诺沙星、环丙沙星等。由于在动物饲养过程中的不科学使用甚至滥用, 导致在动物源性食品中的残留, 并随着食物链进入人体, 诱发致病菌产生耐药性, QNs 药物还有潜在的致癌性和遗传毒性, 威胁着人类的健康。同时两类药物作为新型污染物 (PPCPs), 已引起了社会的广泛关注<sup>[1-3]</sup>, 我国以及世界卫生组织、欧盟、美国、日本等国家和组织都将 QNs 和 TCs 列入限制使用的兽药名单中, 并制定出相关的最高残留量 (MRL)。

目前对 QNs 和 TCs 的检测方法主要有酶联免疫 (ELISA) 法<sup>[4-5]</sup>、微生物法<sup>[6]</sup>、高效液相色谱 (HPLC) 法<sup>[7-9]</sup> 和超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法<sup>[10-12]</sup>。ELISA 法和微生物法特异性不强, 假阳性率高; HPLC 法特异性强、定量准确, 但是其抗干扰能力差, 故定性能力也差; UPLC-MS/MS 法

具有选择性强、灵敏度高、检出限低、集高效分离和结构鉴定为一体, 已成为复杂混合物中痕量组分定性和定量分析的有力工具。能同时提取并净化肌肉中这两类药物多种残留的研究方法不多<sup>[12-14]</sup>, 几乎都是针对单一的鸡肉或猪肉, 而且研究的药物种类在当今的食品安全监控中是远远不够的。本试验选择鸡肉、猪肉和虾肉 3 种肌肉中 11 种 QNs 及 4 种 TCs 药物为研究对象, 统一对两类物质的前处理过程, 并用 UPLC-MS/MS 同时分析, 有效的缩短了检测时间, 为食品安全风险监测中 QNs 和 TCs 药物的分析和监测提供可靠的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试验材料

鸡肉、猪肉和淡水虾等样品从市场或超市购买, 挑取可食用部分去筋、捣碎均匀。置于 -18 ℃ 以下冰箱中储存备用。

### 1.1.2 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-串联四级杆质谱联用仪(I-class UPLC/Xevo-TQ-3)、HLB 固相萃取柱(60 mg/3 ml)均购自美国 Waters,低温高速离心机,漩涡混合器,Milli-Q 超纯水系统,超声波清洗器,OA-SYS 氮吹仪,全自动固相萃取仪(GX-274,美国吉尔森)。

11 种 QNs 和 4 种 TCs 药物标准品均购自德国 Dr. Ehrenstonfer,纯度均 >95% (见表 1)。乙腈、甲醇均为高效液相级,甲酸(色谱级),柠檬酸、十二水合磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠均为分析纯,超纯水(18.2 MΩ·cm)。乙二胺四乙酸(EDTA)-Mcllcaine 缓冲液:分别称取 12.9 g 柠檬酸、10.9 g 磷酸氢二钠、37.2 g 乙二胺四乙酸二钠,加水溶解并定容至 1 000 ml,用氢氧化钠调节 pH 值至(4.0 ± 0.05)。

表 1 标准品信息

Table 1 Standard information

化合物	缩写	标准品编号
氧氟沙星	OFL	C15717000
培氟沙星	PELX	C15905000
诺氟沙星	NOR	C15648000
环丙沙星	CIP	C11668500
洛美沙星	LFLX	C14646000
达氟沙星	DANO	C11960500
恩诺沙星	ENR	C13170000
沙拉沙星	SAR	C16908000
二氟沙星	DIF	C12627000
噁喹酸	OXO	C15788000
氟甲喹	FLU	C13718000
土霉素	OTC	C15820000
四环素	TC	C17396150
金霉素	CTC	C11509100
强力霉素	DOXY	C13084280

## 1.2 方法

### 1.2.1 样品前处理

准确称取 2 g 经绞碎均匀的动物肌肉样品于 50 ml 离心管中,加入 10 ml 0.1 mol/L EDTA-Mcllcaine 缓冲液,漩涡混合 1 min,超声提取 10 min,10 000 r/min 离心 5 min(温度低于 5 ℃),分出上层溶液用脱脂棉球过滤,上清液备用。设置好全自动固相萃取装置参数,分别用 3 ml 甲醇活化、3 ml 水平衡 HLB 柱。5 ml 提取液以 3 ml/min 的速度过柱,弃去滤液,用 2 ml 5% 甲醇水溶液淋洗除杂质,真空抽干柱内液体后,分两次加入甲醇(3、2 ml)洗脱,收集洗脱液吹氮浓缩(40 ℃)至干,用 1.0 ml 0.1% 甲酸水溶解,漩涡混匀后过 0.22 μm 滤膜后待 UPLC-MS/MS 分析。

### 1.2.2 标准溶液配制

分别精密称取 QNs 和 TCs 药物标准品 0.010 0 g 置于 10 ml 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,即得 1.0 mg/ml 的单标贮备液,置于 -20 ℃ 冰箱保存(注:噁喹酸贮备液配成浓度为 0.5 mg/ml)。用甲醇分别逐级稀释配成 1.0、0.1 μg/ml 的混合标准应用液,用于基质标准曲线的配制。

### 1.2.3 仪器条件

色谱:CORTECS® UPLC® C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm × 2.1 mm,1.6 μm),流动相:A 为 0.1% 甲酸水溶液,B 为甲醇-乙腈(40:60, V/V)溶液,梯度洗脱(见表 2),流速 0.25 ml/min,柱温 40 ℃,进样体积 2 μl。

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program for HPLC

时间/min	A/%	B/%	curve
0.00	90	10	—
5.00	70	30	6
8.00	10	90	6
12.00	90	10	1

注:curve 为流动相梯度变化类型;—表示不设置

质谱:电喷雾离子源,正离子模式(ESI+)分段采集(0.00 ~ 5.20, 5.20 ~ 12.00 min),多反应监测(MRM)。毛细管电压 3.5 kV,锥孔电压 30 V,离子源温度 150 ℃,脱溶剂温度 500 ℃。其他参数见表 3。

表 3 11 种 QNs 和 4 种 TCs 的质谱参数

Table 3 Mass spectrometric parameters for 11 QNs and 4 TCs

化合物	保留时间 /min	母离子 /( <i>m/z</i> )	子离子 /( <i>m/z</i> )	碰撞能量 /eV
氧氟沙星	3.31	362.3	318.1*, 261.1	18, 28
培氟沙星	3.38	334.3	290.1*, 233.1	17, 24
诺氟沙星	3.32	320.3	276.1*, 302.1	21, 17
环丙沙星	3.53	332.3	288.1*, 314.1	17, 20
洛美沙星	3.86	352.3	265.0*, 308.1	23, 17
达氟沙星	3.90	358.3	340.0*, 314.1	22, 18
恩诺沙星	4.05	360.3	316.1*, 342.0	18, 21
沙拉沙星	4.74	386.3	342.0*, 299.0	18, 28
二氟沙星	4.77	400.3	356.0*, 299.0	20, 28
噁喹酸	6.55	262.2	244.0*, 216.0	17, 28
氟甲喹	7.89	262.2	244.0*, 202.0	17, 31
土霉素	3.41	461.4	426.0*, 443.0	18, 12
四环素	3.76	445.4	410.0*, 427.0	19, 12
金霉素	5.76	479.4	443.9*, 154.0	20, 26
强力霉素	6.70	445.4	428.0*, 154.0	17, 26

注:\* 为定量离子

## 2 结果与分析

### 2.1 标准物质的溶解

本研究的 15 种药物最常用甲醇溶解标准物质

并配制标准溶液,可是氧氟沙星、沙拉沙星和达氟沙星微溶于甲醇,尤其噁喹酸在甲醇中的溶解度 $<1.0\%$ ,它们为两性物质,易溶于酸或碱性溶液。而在众多学者的研究中并没有提及难溶的问题。在本实验标准贮备液配制时,除了噁喹酸需要降低浓度,加1~2滴氨水溶解后再用甲醇定容外,其他三组分选择了超声方式促溶解,进一步保证标准溶液配制的准确性。

## 2.2 仪器条件选择

### 2.2.1 色谱条件的选择

因 QNs 药物的叔氨基和羧基官能团能在水中发生离解,色谱柱固定相表面的残存硅醇基和金属离子可通过氢键或离子交换作用强烈吸附 QNs 化合物,出现色谱峰拖尾、保留时间不稳定或过长,甚至被保留在色谱柱上,导致峰型异常和分离下降。本试验选择 CORTECS® UPLC® C<sub>18</sub>通用型高效反相色谱柱作为分析柱,利用亚 2  $\mu\text{m}$  实心核颗粒技术,在中、低 pH 值范围内可实现稳定的酸、碱和中性化合物保留性能,实现最高柱效。

QNs 和 TCs 均为酸碱两性化合物,其离解状态和在流动相中的溶解性随流动相的 pH 值而变化,

因此本试验采用 0.1% 甲酸水控制流动相的 pH 值,有效改善峰型,加强离子化效应,提高灵敏度。并考察乙腈-0.1% 甲酸水溶液及 0.1% 甲酸水溶液和甲醇-乙腈(40:60, V/V)溶液两种流动相对分析物离子化效率和色谱峰形的影响。虽然质谱分析不要求在色谱上完全分离,但 QNs 药物中存在母离子和子离子均相同的化合物,如氟甲喹和噁喹酸均具有 262.2 > 244.0 离子对,必须要求在色谱上分离,否则会互相干扰。试验发现,流动相为 0.1% 甲酸水溶液和甲醇-乙腈(40:60, V/V)溶液时,对于灵敏度较低的金霉素和强力霉素峰型更加对称和尖锐,调整梯度洗脱(见表 2),氟甲喹和噁喹酸能完全分离。

### 2.2.2 MRM 质谱条件的选择

由于两类药物的结构和性质差异较大,测定时采用分组多通道采集,并分别对毛细管电压、锥孔电压、碰撞能量等质谱参数进行优化,采用正离子 MRM 模式,选择丰度较高的 2 个离子作为定量、定性特征离子,优化的质谱条件见表 3,图 1 为空白鸡肉样品中添加 11 种 QNs 和 4 种 TCs 药物的总离子流图(TIC)及其特征离子色谱图(MRM)。

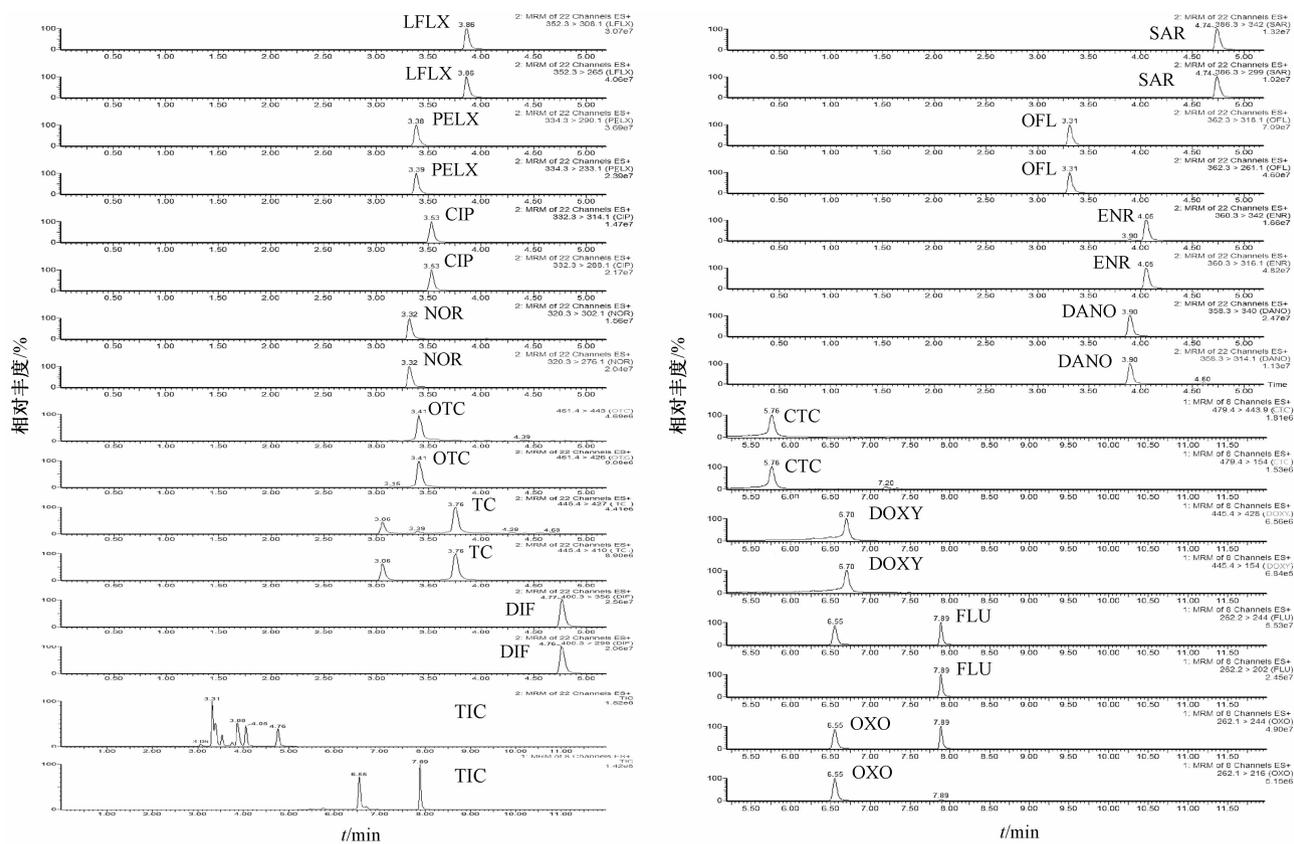


图 1 空白鸡肉加标样品的总离子流图(TIC)及其特征离子色谱图(MRM)

Figure 1 TIC and MRM chromatograms of a blank chicken with mixed standards

## 2.3 提取与净化条件的选择

QNs 为极性化合物,易溶于极性和水溶性有机

溶剂、稀酸和碱溶液,不溶于非极性溶剂。动物源性食品中 QNs 的提取剂大致可分为 4 种:1) 水不溶

性有机溶剂:如二氯甲烷;2)强极性有机溶剂:如乙腈、甲醇和乙酸乙酯;3)水溶性有机溶剂和酸、碱的混合液,如盐酸/磷酸/乙酸-乙腈等<sup>[10-11]</sup>;4)缓冲溶液:如磷酸和柠檬酸缓冲溶液等<sup>[12-13]</sup>。而 TCs 物质容易与金属离子螯合形成沉淀,综合考虑,本试验采用 EDTA-McIlcaine 缓冲液作为提取剂,既可以掩蔽金属离子对 TCs 物质的影响,提供相应的 pH 值条件,又可以满足 QNs 物质的提取要求,更避免使用大量有机溶剂引起的污染。

HLB 小柱是兼具亲脂和亲水基团的反相柱,对极性化合物具有优异的保留能力。净化处理选择全自动固相萃取装置进行,前提是提取液必须经低温离心( $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),使脂肪析出,并用少量脱脂棉球过滤去除脂肪和悬浮物后上样,避免固相萃取管路被堵塞而引起仪器故障。此装置可以同时处理 44 份样品,全程耗时约 3.5 h,可实

现全自动化固相萃取,减少时间和人力,其重复性比手动固相萃取更好,将是今后样品前处理的发展方向。

## 2.4 方法的线性范围、检出限

由于样品基质对待测组分测定影响较大,故采用基质工作曲线。称取鸡肉、猪肉和虾肉 3 种阴性样品 2.0 g 各 6 份,分别加入 5、10、20、40、100、200 ng 15 种组分的混合标准应用液,按 1.2.1 方法处理并取半量上净化柱,配制成 1.25、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的基质工作曲线,目标化合物均具有良好的线性关系,相关系数均在 0.998 以上。按 3 倍信噪比和 10 倍信噪比计算方法最低检出限和定量限:11 种 QNs 药物最低检出限和定量限分别为 0.013 ~ 0.069 和 0.043 ~ 0.23  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,4 种 TCs 药物最低检出限和定量限分别为 0.033 ~ 0.093 和 0.11 ~ 0.31  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,结果见表 4。

表 4 11 种 QNs 和 4 种 TCs 药物基质工作曲线的线性范围、回归方程、相关系数、最低检出限和定量限

Table 4 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LOD and LOQ of 11 QNs and 4 TCs

组分名称	线性范围 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回归方程	相关系数	最低检出限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
氧氟沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 60256.4x - 38277.7$	0.999 8	0.024	0.078
培氟沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 31861.1x - 23767.6$	0.999 9	0.013	0.043
诺氟沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 11306.9x - 16034$	0.998 7	0.039	0.13
环丙沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 11321.3x - 9630.6$	0.999 6	0.060	0.20
洛美沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 36540.5x - 37306.1$	0.999 9	0.028	0.093
达氟沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 16263.3x - 19754.6$	0.999 4	0.022	0.082
恩诺沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 34845.7x - 13905.5$	0.999 9	0.023	0.076
沙拉沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 11199.5x - 13000.2$	0.999 2	0.069	0.23
二氟沙星	1.25 ~ 50.0	$y = 25030x - 11516.2$	0.999 8	0.052	0.17
噁唑酸	1.25 ~ 50.0	$y = 35224.6x - 52073.3$	0.998 5	0.024	0.078
氟甲喹	1.25 ~ 50.0	$y = 34370.6x - 713.092$	0.999 9	0.019	0.063
土霉素	1.25 ~ 50.0	$y = 5502.12x - 10247.6$	0.999 3	0.033	0.11
四环素	1.25 ~ 50.0	$y = 5796.49x - 7861.86$	0.999 3	0.042	0.14
金霉素	1.25 ~ 50.0	$y = 1059.23x - 1303.34$	0.999 9	0.093	0.31
强力霉素	1.25 ~ 50.0	$y = 5188.64x - 13070.4$	0.999 8	0.075	0.25

## 2.5 回收率和精密度

分别在阴性的鸡肉、猪肉、虾肉样品基质上添加 10、20、40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  三种不同浓度水平的样品,每个浓度作 5 次重复测定。并以相应样品基质配制工作曲线进行校正分析,15 个目标组分中鸡肉的加标回收率为 70.8% ~ 105.4%,相对标准偏差(RSD)为 0.5% ~ 7.4%;猪肉的加标回收率为 75.6% ~ 115.2%,RSD 为 0.8% ~ 8.9%;虾肉的加标回收率为 73.7% ~ 117.5%,RSD 为 0.5% ~ 14.8%,该方法具有较好的回收率和重现性,见表 5。

## 2.6 实际样品检测

应用该方法对 2017 年广东省 4 个地市区域随

机抽查的 60 份样品(包括鸡肉、猪肉和虾肉)进行检测,结果在 4 份样品中分别检出氧氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星和强力霉素,其中虾肉样品中恩诺沙星和强力霉素含量均高达 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,鸡肉样品中强力霉素含量高达 220  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,均超出限量值(100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。阳性样品色谱图见图 2。

## 3 小结

本试验建立了全自动固相萃取-UPLC-MS/MS 法同时测定鸡肉、猪肉和虾肉等动物肌肉中 11 种 QNs 和 4 种 TCs 药物的残留分析方法,该方法简单、快速、准确,精密度和重现性好,15 种药物的定量限

表5 11种 QNs 和 4种 TCs 药物回收率和精密度试验结果 (n = 5)

Table 5 Recoveries and precisions of determination

组分名称	添加水平 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	鸡肉		猪肉		虾肉	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
氧氟沙星	10	94.4	2.5	97.4	0.8	104.0	3.5
	20	91.4	4.6	89.6	1.8	95.3	3.1
	40	93.2	1.4	82.0	1.0	88.2	3.5
培氟沙星	10	100.6	0.6	91.6	1.7	103.1	3.7
	20	93.9	2.0	89.9	2.6	100.1	1.5
	40	93.9	3.3	79.9	2.2	91.5	3.4
诺氟沙星	10	104.8	2.2	84.0	2.2	100.9	0.7
	20	94.0	3.3	84.9	4.6	103.0	0.5
	40	93.4	4.0	77.3	2.8	105.0	2.4
环丙沙星	10	103.0	2.0	81.4	2.6	100.7	0.9
	20	95.0	4.8	82.7	3.6	105.1	3.0
	40	98.0	4.0	77.0	2.3	105.7	1.9
洛美沙星	10	97.2	0.5	91.6	2.0	103.5	4.8
	20	92.1	3.7	84.1	2.3	95.5	1.0
	40	91.2	1.2	76.4	1.4	88.5	1.2
达氟沙星	10	95.7	2.7	115.2	1.9	103.7	2.7
	20	91.1	5.2	113.7	1.2	109.2	1.7
	40	90.3	3.4	104.1	1.6	107.4	3.0
恩诺沙星	10	101.2	1.0	86.7	3.9	99.8	1.9
	20	94.6	3.0	90.2	1.3	100.4	0.6
	40	94.6	2.6	87.2	2.7	93.6	4.6
沙拉沙星	10	103.9	2.9	86.7	1.7	105.3	4.8
	20	96.6	4.2	79.1	2.8	110.2	0.7
	40	93.9	1.3	75.6	1.0	104.9	1.6
二氟沙星	10	96.2	3.0	75.9	3.5	106.3	0.5
	20	94.6	1.6	87.2	3.5	103.5	3.5
	40	92.9	4.8	86.9	1.7	97.3	0.8
噁喹酸	10	98.2	1.3	103.7	2.9	104.5	8.3
	20	90.0	1.0	100.5	1.8	102.7	2.0
	40	90.1	1.0	94.7	4.2	95.1	3.8
氟甲喹	10	100.7	1.5	87.5	2.6	105.4	3.3
	20	96.7	1.8	96.9	2.3	106.2	2.5
	40	100.6	1.2	96.1	3.9	98.6	4.6
土霉素	10	102.6	7.4	86.4	8.9	111.9	4.1
	20	95.1	3.7	81.2	3.8	101.4	3.0
	40	75.2	3.8	81.0	3.8	73.7	1.5
四环素	10	104.0	3.5	94.0	3.9	101.6	1.7
	20	93.1	4.4	93.6	4.5	117.5	1.9
	40	72.6	4.1	85.3	4.5	74.0	5.0
金霉素	10	105.4	5.3	89.2	5.1	103.1	14.8
	20	101.8	7.3	91.9	7.4	110.6	7.5
	40	83.8	7.3	93.0	7.7	94.7	1.4
强力霉素	10	102.9	3.8	90.3	2.7	116.0	9.9
	20	92.6	2.3	93.3	1.6	101.1	4.9
	40	70.8	4.2	95.4	4.6	79.6	6.2

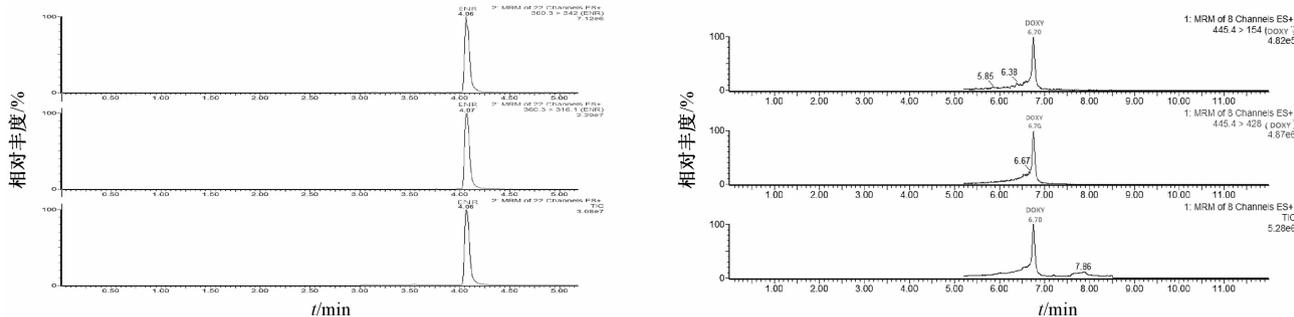


图2 恩诺沙星(左)和强力霉素(右)阳性样品色谱图

Figure 2 Chromatograms of positive samples of enrofloxacin (left) and doxycycline (right)

均在  $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下,能满足国内食品安全风险监测的要求,可应用于动物肌肉中 11 种 QNs 和 4 种

TCs 药物的同步确证及定量分析。

## 参考文献

- [ 1 ] 姜利英,谢小品,崔光照,等. 动物性食品中喹诺酮类药物残留检测方法的研究进展[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2008,23(4):1-5.
- [ 2 ] 李慧芳,殷军港,刘永明. 鱼肉类中喹诺酮类药物残留量检测前处理方法的研究[J]. 中国渔业质量与标准,2012,2(1):62-66.
- [ 3 ] 刘峰,廖德润,李可,等. 禽畜养殖基地磺胺类喹诺酮类和大环内酯类抗生素污染特征[J]. 农业环境科学学报,2013,32(4):847-853.
- [ 4 ] 沈洪刚,程玲玲,方智,等. 酶联免疫快速测定猪肉中四环素族残留量[J]. 检验检疫科学,2000,10(2):42-43,54.
- [ 5 ] 刘智宏,叶妮,郭文林,等. 四环素类药物多残留酶联免疫检测方法[J]. 中国农业科学,2009,42(1):318-323.
- [ 6 ] 黄晓蓉,郑晶,李寿崧,等. 鳗鱼及其制品中喹诺酮类药物残留的微生物快速检测方法研究[J]. 淡水渔业,2005,35(4):3-5.
- [ 7 ] 赵思俊,李存,江海洋,等. 高效液相色谱检测动物肌肉组织中7种喹诺酮类药物的残留[J]. 分析化学,2007,35(6):786-790.
- [ 8 ] 林玲,杨春亮,查玉兵,等. 高效液相色谱法同时测定禽蛋中4种氟喹诺酮类药物残留量[J]. 分析仪器,2010(2):17-20.
- [ 9 ] 李娟. 动物组织中11种喹诺酮类药物多残留的HPLC法研究[D]. 雅安:四川农业大学,2007.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] 刘柏林,谢继安,赵紫微,等. 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[J]. 中国食品卫生杂志,2017,29(3):316-321.
- [ 12 ] 赵海香,孙艳红,丁明玉,等. 多壁碳纳米管净化/超高效液相色谱串联质谱同时测定动物组织中四环素与喹诺酮多残留[J]. 分析测试学报,2011,30(6):635-639.
- [ 13 ] 周鑫,李明,张鑫,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中的喹诺酮类和四环素类药物残留[J]. 畜牧与兽医,2015,47(11):19-22.
- [ 14 ] 倪永付,朱莉萍,王勇,等. 微波辅助萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法检测猪肉中氟喹诺酮类与四环素类药物残留[J]. 分析测试学报,2012,31(增刊):101-105.

## · 资讯 ·

## 美国制定烯草酮(Clethodim)在部分坚果和蔬菜中的最大残留限量

美国制定烯草酮(Clethodim)在部分坚果和蔬菜中的最大残留限量。涉及杏仁等坚果及大头菜、洋葱、秋葵等蔬菜。具体内容见下表:

商品	最大残留限量/ppm
带壳杏仁	0.2
芸苔属绿叶类蔬菜,第4-16B亚组	3
大头菜 <sup>1</sup>	3
叶柄菜,第22B亚组	0.6
绿叶蔬菜,第4-16A亚组	2
树坚果,第14-12组	0.2
秋葵	1.5
绿洋葱,第3-07B亚组	2
茎类蔬菜,第22A亚组	1.7
芸苔属球茎类蔬菜,第5-16组	3
果菜类(秋葵除外),第8-10组	1

<sup>1</sup>该残留限量有效期至2018年10月12日

(来源食品伙伴网,相关链接:<http://www.foodmate.net/law/usa/193479.html>)