

增强型脂质去除净化剂结合液质联用法同时测定水产和畜禽产品中喹诺酮和磺胺类药物残留

秦 宇^{1,2} 薛 峰² 俞君杰² 刘 洋¹ 官 衡¹

(1. 华东理工大学生物工程学院, 上海 200237; 2. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: [目的] 实现水产和畜禽产品中喹诺酮类(QNs)和磺胺类(SAs)残留的同时测定。[方法] 前处理比较了提取溶剂对回收率的影响, 考察了EMR-Lipid与液液萃取(正己烷)、基质分散吸附(C_{18} 和乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶)和通用型固相萃取(PRiME HLB)等净化方式对基质效应减弱或消除的效果。以1.0%甲酸—乙腈为提取溶剂, 通过EMR-Lipid净化; 采用ACQUITY UPLC[®]HSS T₃柱(3.5 μ m, 2.1 mm $\times$ 100 mm)在10 min内完成分离; 质谱采用正离子扫描和多反应监测模式下监测, 外标法定量。[结果] 该方法的线性范围为1.0~100.0 ng/mL, 相关系数(R^2)均大于0.99; 检出限和定量限分别为1.0, 2.0 μ g/kg; 低、中、高加标回收率为61.9%~115.3%, 相对标准偏差 $<$ 15%。[结论] 与文献和标准方法相比, 该方法拓宽了适用范围, 减少了前处理流程, 降低了方法使用时间和经济成本。

关键词: 增强型脂质去除净化剂; 液相色谱串联质谱法; 喹诺酮; 磺胺; 水产品; 畜禽产品

Determination of quinolones and sulfonamides residues in aquatic products and livestock products with enhanced matrix removal-lipid adsorbent by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

QIN Yu^{1,2} XUE Feng² YU Junjie² LIU Yang¹ GONG Heng¹

(1. School of Biotechnology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

Abstract: [Objective] To establish a new method for simultaneous detection of quinolones (QNs) and sulfonamides (SAs) in aquatic products and livestock products. [Methods] In pretreatment, this work compares the effect of extraction solvents on the recoveries and investigates the reduction or elimination effect of purification methods such as liquid-liquid extraction (n-hexane), dispersive adsorption of the matrix (C_{18} and ethylenediamine-*N*-propyl silylated silica), and general solid phase extraction (PRiME HLB) on the matrix effect. The sample is pretreated by acetonitrile with 1.0% formic acid, purified by EMR-Lipid, and separated by ACQUITY UPLC[®]HSST₃ column (3.5 μ m, 2.1 mm $\times$ 100 mm) in 10 min. MS detection is performed by multi-reaction monitoring (MRM) in positive ion mode. QNs and SAs are quantified by the external standard method. [Results] The calibration curves of QNs and SAs exhibit a good linear relationship with the correlation coefficients (R^2) exceeding 0.99, in the range of 1.0~100.0 ng/mL. The limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) are 1.0 and 2.0 μ g/kg, respectively. The average recoveries of QNs and SAs are between 61.9% and 115.3% under low, middle, and high spiked levels and the relative standard deviations (RSDs) are less than 15% ($n=6$). [Conclusion] Compared with literature and standard methods, the established method increases the scope of application and reduces the pre-treatment process and cost.

Keywords: enhanced matrix removal-lipid adsorbent; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quinolone; sulfonamide; aquatic product; livestock and poultry product

喹诺酮类(quinolones, QNs)和磺胺类(sulfonamides, SAs)药物作为允许使用的抗生素, 被广泛应用于水产养

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(编号: 2023MK034)

通信作者: 官衡(1967—), 男, 华东理工大学教授, 博士。E-mail: gongheng@ecust.edu.cn

收稿日期: 2024-05-15 改回日期: 2024-11-13

殖和畜牧业^[1]。但其引发的环境问题,耐药性以及带来的食品安全风险日益突出^[2]。国际食品法典委员会(CAC)、美国食品药品监督管理局(FDA)、日本厚生劳动省(MHLW)及中国农业农村部均推出 QNs 和 SAs 在食品动物中的使用范围和最大残留限量^[3]。尽管如此,QNs 和 SAs 违规使用导致食品不合格的报道仍屡见不鲜^[4-6]。

用于水产品 and 畜禽产品中 QNs 和 SAs 检测的方法较多,主要包括酶联免疫吸附法(ELISA)^[7-8]、液相色谱法(LC)^[9]、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)^[10-12]等。其中,LC-MS/MS 因其良好的特异性、较高的灵敏度和优良的分辨率成为 QNs 和 SAs 检测的首选方法^[13]。但该方法也存在两个问题:① 甲酸—乙腈混合液和 EDTA 缓冲液作为 QNs 和 SAs 的经典提取溶剂分别用于农业部 1077 号公告-1-2008 和 GB 31658.17—2021,然而两个标准的适用范围不存在交叉之处,导致实际使用不便。② 同位素或固相萃取柱的使用增加了试验成本和前处理时间。同位素内标或固相萃取主要是为了应对由于质谱离子化技术引发的基质效应问题^[14]。

增强型脂质去除净化剂(EMR-Lipid)为高聚物吸附剂,是一种根据食品基质中脂类分子含有中长碳链而设计的净化剂,而大多数目标物无此结构的差异,其吸附原理是通过疏水作用和体积排阻作用实现高效吸附脂类或类脂类化合物^[15]。已有报道证实,EMR-Lipid 可应用于兽药残留检测^[16-17]。但对于 QNs 和 SAs 的研究未见报道。研究拟以水产品 and 畜禽产品为对象,建立基于 EMR-Lipid 的 QNs 和 SAs 的同时测定方法。

1 试验部分

1.1 仪器、试剂与材料

电子天平:MSZO4S/Z 型,梅特勒—托利多集团;

多管涡旋振荡器:Multi Reax 型,德国海道尔夫公司;

高速离心机:Centrifuge 5804 型,德国艾本德股份公司;

液相色谱—串联质谱仪:AB SCIEX TRIPLE QUAD™6500⁺型,美国应用生物系统公司;

EMR-Lipid(5982-1010):美国安捷伦公司;

HLB 和 PRiME HLB:60 mg,3 mL,美国沃特世公司;

甲酸:色谱纯,美国 Merck 公司;

甲醇、乙腈和正己烷:色谱纯,美国赛默飞世尔科技有限公司;

乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸和磷酸氢二钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)和乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA):国药集团化学试剂有限公司;

QNs 标物质混合溶液:质量浓度为 100 mg/L,包括恩诺沙星(简称 ENR,CAS 号 93106-60-6,纯度 99.2%)、环丙

沙星(简称 CIP,CAS 号 85721-33-1,纯度 98.0%)、氧氟沙星(简称 OFL,CAS 号 82419-36-1,纯度 98.6%)、诺氟沙星(简称 NOR,CAS 号 70458-96-7,纯度 99.9%)、沙拉沙星(简称 SAR,CAS 号 91296-87-6,纯度 97.7%)、丹诺沙星(简称 DAN,CAS 号 119478-55-6,纯度 99.9%)、洛美沙星(简称 LOM,CAS 号 98079-52-8,纯度 99.8%)、噁奎酸(简称 OXO,CAS 号 14698-29-4,纯度 98.0%)、氟甲喹(简称 FLU,CAS 号 42835-25-6,纯度 98.9%)、双氟沙星(简称 DIF,CAS 号 91296-86-5,纯度 98.0%)、萘啶酸(简称 NAL,CAS 号 389-08-2,纯度 99.9%)和西诺沙星(简称 CIN,CAS 号 28657-80-9,纯度 99.9%),天津阿尔塔科技有限公司;

SAs 标物质混合溶液:质量浓度为 100 mg/L,包括磺胺脒(简称 SGN,CAS 号 57-60-0,纯度 99.5%)、甲氧苄啶(简称 TMP,CAS 号 738-70-5,纯度 99.5%)、磺胺索嘧啶(简称 SIM,CAS 号 515-64-0,纯度 98.7%)、磺胺醋酰(简称 SAA,CAS 号 144-80-9,纯度 98.0%)、磺胺嘧啶(简称 SDZ,CAS 号 68-35-9,纯度 98.0%)、磺胺吡啶(简称 SPD,CAS 号 144-83-2,纯度 99.0%)、磺胺噻唑(简称 STZ,CAS 号 72-14-0,纯度 98.3%)、磺胺甲噁啶(简称 SMR,CAS 号 127-79-7,纯度 99.0%)、磺胺喇唑(简称 SMO,CAS 号 729-99-7,纯度 98.1%)、磺胺二甲嘧啶(简称 SDM,CAS 号 57-68-1,纯度 99.0%)、磺胺甲氧嘧啶(简称 SMP,CAS 号 80-35-3,纯度 99.0%)、磺胺甲二唑(简称 SMT,CAS 号 144-82-1,纯度 99.0%)、磺胺对甲氧嘧啶(简称 SMD,CAS 号 651-06-9,纯度 98.4%)、磺胺间甲氧嘧啶(简称 SMM,CAS 号 1220-83-3,纯度 99.6%)、磺胺氯噻唑(简称 SCP,CAS 号 80-32-0,纯度 99.6%)、磺胺多辛(简称 SDX,CAS 号 2447-57-6,纯度 99.9%)、磺胺甲噻唑(简称 SMZ,CAS 号 723-46-6,纯度 99.9%)、磺胺异噻唑(简称 SFZ,CAS 号 127-69-5,纯度 99.0%)、磺胺地索辛(简称 SDT,CAS 号 122-11-2,纯度 99.9%)、磺胺喹沙啉(简称 SQX,CAS 号 59-40-5,纯度 98.1%)、磺胺苯酰(简称 SBA,CAS 号 127-71-9,纯度 99.8%)、磺胺苯吡唑(简称 SPA,CAS 号 526-08-9,纯度 99.7%)和磺胺硝苯(简称 SAN,CAS 号 122-16-7,纯度 94.2%),天津阿尔塔科技有限公司;

鱼肉粉中恩诺沙星、环丙沙星氧氟沙星和诺氟沙星的质控样:中国计量科学研究院;

鸡肉粉中磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲噻唑质控样:北京美正检测技术有限公司;

鳊鱼、鸡肉(鸡胸肉)和猪肉(猪大排)等试验样品:市售。

1.2 试验条件

1.2.1 样品提取

(1) 样品预处理:鳊鱼去鳞去骨取可食部分,猪大排去骨与鸡胸肉分别均质成肉泥状,分装于洁净的塑料袋中,置于-18℃下冷冻保存备用。

(2) 酸化乙腈提取:参考农业部 1077 号公告-1-2008,略有改动。称取均质后的试样 5.00 g 于 50 mL 具塞聚丙烯离心管中,加入 5.0 mL 水后,充分振荡至肉糜状。加入 1.0% 甲酸—乙腈溶液 20 mL,振荡 2 min,加 2 g 氯化钠,振荡 2 min,9 000 r/min 离心 2 min。取乙腈层移入另一离心管中,残渣再次加入 10 mL 1.0% 甲酸—乙腈溶液,重复操作。合并提取液,45 °C 氮气下吹干。加入 5 mL 乙腈,涡旋 1 min;得到待净化液。取 5 mL 待净化液置于 EMR-Lipid 净化管(3 mL 水活化后)中,涡旋混合 2 min,8 000 r/min 离心 5 min,上清液转入已装有 1 g 氯化钠和 1 g 无水硫酸钠的离心管中。涡旋混合 2 min,8 000 r/min 离心 5 min。吸取 2 mL 于 40 °C 氮气浓缩至近干。准确加入 2 mL 0.10% 甲酸水溶液和乙腈混合液($V_{\text{甲酸水溶液}}:V_{\text{乙腈}}=90:10$),涡旋 30 s,超声(功率 100 W,30 °C)2 min,过 0.22 μm PTFE 滤膜,供检测。

(3) EDTA 缓冲液提取:参考 GB 31658.17—2021,略有改动。称取均质后的试样 5.00 g 于 50 mL 具塞聚丙烯离心管中,加入 20 mL Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲溶液后,振荡 2 min,9 000 r/min 离心 2 min,取上清液移入另一离心管中。残渣再次加入 10 mL 磷酸盐缓冲溶液,重复操作;合并两次提取液。5 mL 甲醇和 5 mL 水活化 HLB 柱,上样,5 mL 水和 5 mL 20% 甲醇水溶液淋洗,10 mL 甲醇洗脱后于 40 °C 氮气浓缩至近干。准确加入 5 mL 0.10% 甲酸水溶液和乙腈混合液($V_{\text{甲酸水溶液}}:V_{\text{乙腈}}=90:10$),涡旋 30 s,超声(功率 100 W,30 °C)2 min,过 0.22 μm PTFE 滤膜,供检测。

1.2.2 样品基质效应评价 为评价基质中目标化合物的基质效应,通过后添加的方式,向氮气吹干的离心管(含有基质)中加入 1.0 mg/L QNs 和 SAs 的标准溶液 0.05 mL,配制 5 mL 质量浓度为 10.0 ng/mL 的待净化液。以上溶液按 1.2.2 仪器方法进行仪器分析;以质谱采集峰面积计算基质效应(matrix effect, ME)。ME 值按文献[18]的方法计算。ME 值 > 120% 表示为基质增强效应,≤ 80% 为基质抑制效应。

1.2.3 样品净化 取 5 mL 待净化液于 15 mL 离心管中,分别采用以下方式平行净化处理:① 加入 100 mg C_{18} ;② 加入 100 mg PSA;③ 加入 50 mg C_{18} 和 50 mg PSA;④ 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷;⑤ 加入 3 mL 水活化后 EMR-Lipid 净化管;⑥ 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷和 100 mg C_{18} ;⑦ 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷和 100 mg PSA;⑧ 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷、50 mg C_{18} 和 50 mg PSA;⑨ 直接通过 PRiME HLB 柱收集于另一 15 mL 离心管中。以上离心管涡旋混合 2 min,8 000 r/min 离心 5 min,吸取 2 mL 于 40 °C 氮气浓缩至近干。准确加入 1 mL 0.10% 甲酸水溶液和乙腈混合液($V_{\text{甲酸水溶液}}:V_{\text{乙腈}}=90:10$),涡旋 30 s,超声 2 min,过 0.22 μm PTFE 滤

膜,按 1.2.4 方法检测。

1.2.4 LC-MS/MS 条件

(1) 色谱条件:采用 ACQUITY UPLC®HSS T_3 柱(3.5 μm , 2.1 mm × 100 mm),柱温(30 ± 5) °C,样品室温度(15 ± 5) °C,进样体积 2 μL ;流动相 A 为 0.10% 甲酸水溶液,B 为乙腈;流量 0.30 mL/min,梯度洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Program of gradient elution

时间/min	流速/ (mL·min ⁻¹)	流动相	
		A/%	B/%
0.0	0.30	90	10
3.0	0.30	90	10
6.0	0.30	10	90
8.0	0.30	10	90
8.1	0.30	90	10
10.0	0.30	90	10

(2) 质谱条件:采用电喷雾正离子模式(ESI⁺)和多反应监测模式(MRM);脱溶剂温度(TEM)500.0 °C;毛细管电压(IS)3.5 kV;脱溶剂气流速 800 L/h;定量和定性离子对、锥孔电压和碰撞能等如表 2 所示(参数均为在标准物质直接注入质谱仪中通过优化后得到的最优条件)。

1.3 数据处理

数据分析处理使用 Excel 2016 版。

2 结果与讨论

2.1 提取效率分析

2.1.1 1.0% 甲酸乙腈溶液提取 考察鳊鱼、猪肉和鸡肉中 QNs 和 SAs 在 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平下的绝对回收率(使用溶剂标准曲线校正下的回收率)。如表 3 所示,从化合物角度来看,采用 1.0% 甲酸—乙腈提取时,鳊鱼中 QNs 的回收率为 50.1%~130.3%,SAs 的回收率为 11.4%~128.5%,QNs 的平均回收率(101.0%)高于 SAs 的(68.1%),且 QNs 的相对标准偏差(RSD)高于 SAs 的。在猪肉和鸡肉基质中,QNs 和 SAs 的平均回收率和 RSD 与鳊鱼的类似。从回收率的结果来看,QNs 的 RSDs 偏差较大,推测原因可能与其结构有关。刘翠格等^[19]证实 OFL 分子的质子化作用受 pH 值影响。pH 影响 QNs 在 1.0% 甲酸—乙腈中的溶解度;进一步地,取代基的不同导致在同一 pH 值下 QNs 呈现不同分子质子化状态^[20]。SAs 类中仅 SGN,SAA 和 SIM 的回收率 < 60%,SAN 的回收率 > 120%;从表 2 中保留时间分布来看,这些化合物出峰时间较早,推测可能与基质效应有关,后续的净化操作重点探讨。从基质角度来看,1.0% 甲酸—乙腈对鳊鱼、鸡肉和猪肉中 QNs 的平均回收率分别为 101.0%,107.3%,111.6%,SAs 的平均回收

表 2 QNs 和 SAs 的保留时间、母离子、子离子、去簇电压和碰撞能量[†]

Table 2 Retention time, parent ions, product ions, declustering potentials (DPs) and collision energies (CEs) of QNs and SAs

化合物种类	名称	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
QNs	OXO	7.77	262.0	216.0/244.0*	32	30/19
	FLU	7.06	262.1	202.0/244.0*	35	35/15
	CIN	6.93	263.2	189.1 [†] /245.1	35	30/15
	NOR	5.96	320.1	233.0/276.1*	40	25/20
	CIP	6.04	332.1	288.1/314.1*	35	22/18
	LOM	6.15	352.1	265.1 [†] /308.1	40	22/16
	DAN	6.07	358.2	96.0/314.1*	38	25/20
	ENR	6.05	360.3	316.3 [†] /342.3	45	20/20
	NAL	7.66	233.1	215.1 [†] /187.0	26	50/40
	OFL	5.85	362.3	261.3/318.3*	25	30/20
	SAR	6.30	386.2	299.1 [†] /342.1	45	27/18
	DIF	6.20	400.3	356.2 [†] /382.2	30	20/20
SAs	SGN	1.34	215.0	108.0/156.0*	25	18/12
	SPD	4.81	250.0	108.0/156.0*	33	25/16
	SDZ	3.53	251.0	108.0/156.0*	30	27/15
	STZ	4.61	256.0	108.0/156.0*	31	25/15
	SMR	5.09	265.1	172.0/156.0*	35	25/15
	SFZ	6.32	268.0	113.0/156.0*	30	28/13
	SMO	5.59	268.1	113.0/156.0*	34	26/14
	SMT	5.68	271.1	108.0/156.0*	30	25/15
	SBA	6.51	277.1	108.0/156.0*	30	25/15
	SDM	5.67	279.1	186.0/156.0*	40	25/15
	SIM	3.96	279.1	124.0 [†] /200.9	30	20/15
	SMM	6.20	281.0	108.0/156.0*	35	35/22
	SMP	5.60	281.1	108.0/156.0*	34	28/16
	SMD	5.85	281.1	108.0/156.0*	35	25/15
	SCP	6.03	285.1	108.0/156.0*	32	28/15
	TMP	5.64	291.3	123.0/230.2*	40	30/30
	SQX	7.02	301.1	108.0/156.0*	32	30/16
	SDX	6.26	311.0	108.0/156.0*	35	32/15
	SDT	6.88	311.0	108.0/156.0*	36	32/20
	SPA	6.66	315.2	108.0/156.1*	34	36/30
	SAN	7.81	336.1	294.0 [†] /198.0	30	21/26
	SAA	2.63	215.0	156.0 [†] /108.0	32	18/30
	SMZ	6.11	254.0	156.0 [†] /108.0	32	23/35

[†] *为定量离子。

率分别为 68.1%,65.5%,70.3%。由此说明,该溶剂满足水产品

2.1.2 EDTA 缓冲液提取 EDTA 缓冲液提取时,鳊鱼中 QNs 的回收率为 30.7%~134.2%,平均回收率为 83.9%, RSD 为 44.2%,且 30.0% 的化合物回收率不足 60%。SAs

回收率为 11.0%~84.8%,平均回收率仅为 40.6%,RSD 为 59.4%,且 73.9% 的化合物回收率不足 60%。其他基质与鳊鱼类似。与 1.0% 甲酸—乙腈相比,EDTA 缓冲液对 SAs 的差异性较为明显。EDTA 缓冲液的提取效率低,可能与 SAs 的结构有关,SAs 无法在 EDTA 缓冲液中呈现较多的

分子形式,部分化合物以离子形式存在,增大其疏水作用,进而造成HLB柱保留较差,回收率偏低,还可能与基质效应有关。回收率反馈结果分析得出:1.0%甲酸—乙

腈适用于水产品 and 畜禽产品中 QNs 和 SAs 的提取。

2.2 基质效应分析

基质效应产生于样品注入离子源后的离子化阶段,离

表3 在1.0%甲酸—乙腈和EDTA缓冲液提取条件下 QNs 和 SAs 的回收率

Table 3 Recoveries for QNs and SAs under 1.0% formic acid-acetonitrile and EDTA buffer extraction conditions ($n=3$)

类别	化合物	1.0% 甲酸—乙腈			EDTA 缓冲液		
		鳊鱼	猪肉	鸡肉	鳊鱼	猪肉	鸡肉
SAs	SGN	21.4±3.1	22.8±1.8	24.9±3.5	15.1±10.2	11.2±11.2	13.5±5.4
	SAA	27.7±1.5	52.5±5.3	61.0±8.1	17.6±10.2	56.5±9.6	67.4±8.3
	TMP	78.5±5.7	64.3±7.2	66.8±11.5	68.8±10.2	49.1±9.6	53.2±8.5
	SIM	19.7±5.6	30.8±6.3	30.1±3.5	80.2±5.6	80.9±10.5	84.6±9.8
	SDM	72.9±11.3	69.4±1.6	75.2±5.6	49.7±7.8	46.6±4.6	42.8±5.3
	SDZ	67.2±6.3	77.3±7.5	77.7±9.1	84.8±3.1	85.7±1.2	88.6±2.4
	SPD	69.7±3.5	71.7±2.4	74.0±3.9	71.8±4.7	63.8±5.6	78.1±6.2
	STZ	62.8±4.5	58.7±5.3	55.5±5.3	72.5±4.3	70.7±6.8	70.7±10.2
	SMR	72.1±4.8	76.3±5.3	80.4±6.3	66.3±7.5	62.1±4.7	54.7±5.7
	SMO	79.7±5.6	71.0±5.8	82.5±4.7	51.4±5.4	45.1±1.5	58.7±2.1
	SFZ	73.6±4.8	73.1±5.1	81.3±5.1	24.2±2.5	53.4±5.1	37.8±5.1
	SMP	74.3±3.5	71.6±3.5	78.8±4.8	57.5±5.6	48.3±5.4	48.1±3.5
	SMD	74.6±5.2	69.8±5.1	73.7±7.3	33.5±6.5	47.5±5.5	40.7±7.1
	SMM	75.4±3.5	67.2±5.2	71.8±9.1	22.9±8.2	36.6±2.5	27.8±3.7
	SMT	47.0±5.6	53.6±5.2	64.2±6.1	47.5±5.9	51.6±5.9	45.7±6.3
	SCP	68.3±7.5	65.6±7.7	72.4±8.3	21.0±3.9	38.2±3.8	29.1±2.5
	SMZ	73.8±5.9	69.7±7.2	75.8±6.3	21.1±10.2	42.1±9.5	30.7±11.1
	SDX	77.8±6.3	74.1±5.9	81.3±5.9	30.3±6.3	47.8±10.3	38.1±10.5
	SDT	79.3±10.2	73.1±8.5	78.0±5.6	19.9±4.8	42.7±5.7	35.9±5.3
	SQX	70.2±5.8	66.7±6.5	70.8±7.5	14.4±3.5	39.5±5.8	31.4±8.3
QNs	SBA	57.5±5.7	60.7±2.5	65.6±1.5	16.6±5.4	40.6±2.5	26.2±5.5
	SPA	110.1±2.6	67.1±5.8	77.8±5.8	34.8±5.6	37.5±6.9	28.8±7.6
	SAN	128.5±6.7	128.7±17.5	127.4±14.1	11.0±6.2	48.1±5.9	15.4±6.7
	平均值	68.1	65.5	70.3	40.6	49.8	45.6
	ENR	108.8±24.2	122.9±15.2	129.3±20.3	108.6±10.8	107.3±5.6	138.6±5.6
	CIP	130.3±18.2	124.6±9.6	127.4±12.1	104.3±15.3	105.5±11.5	101.7±10.2
	OFL	97.5±14.5	108.8±11.3	121.7±12.5	117.1±9.3	133.7±10.5	112.2±8.6
	NOR	98.0±9.1	137.2±9.6	104.2±10.6	134.2±21.5	109.7±21.5	106.2±15.2
	SAR	126.5±10.5	108.8±10.2	122.7±9.1	78.4±1.6	97.9±8.5	80.5±7.2
	DAN	122.5±9.6	126.6±13.2	122.7±15.6	107.0±17.3	122.9±5.8	121.7±16.2
	LOM	51.2±5.9	92.1±9.6	116.3±10.3	106.4±6.8	134.4±5.7	115.8±8.3
	OXO	100.6±12.5	78.1±10.6	78.2±8.3	36.4±2.6	58.7±3.5	46.3±5.4
	FLU	122.3±10.5	130.9±11.6	132.2±6.8	42.0±3.9	118.1±6.3	93.2±4.6
	DIF	115.6±21.8	102.0±21.3	113.4±9.3	104.1±9.4	107.7±10.5	115.0±8.2
	NAL	87.6±11.8	80.9±11.5	84.9±7.6	37.8±5.5	77.5±7.5	55.9±7.5
	CIN	50.1±12.5	75.1±8.6	86.7±6.9	30.7±3.9	84.6±8.5	76.8±7.3
	平均值	101.0	107.3	111.6	83.9	109.0	97.0

子化效率的高低决定了基质效应的强弱^[21]。对 1.0% 甲酸—乙腈提取液的基质效应进行分析,结果如表 4 所示。SAs 在鳊鱼、猪肉和鸡肉中表现类似的试验结果:SGN、SAA 和 SIM 的 ME 值<80%,表现出较强的基质抑制效应。SAN 的 ME 值>120%,表现出较强的基质增强效应,其余 SAs 未表现出明显的基质效应。QNs 和 SAs 存在较大差异。鳊鱼中超过 66.7% QNs 的 ME 值超过 120%,表现出基质增强效应。猪肉和鸡肉中 50% 的 QNs 同样表现基质增强。以上分析表明,鳊鱼、猪肉和鸡肉对 QNs 和 SAs 的检测均存在基质效应。

表 4 在 1.0% 甲酸—乙腈提取条件下鳊鱼、猪肉和鸡肉中 QNs 和 SAs 的基质效应
Table 4 MEs of QNs and SAs in bream, pork, and chicken under 1.0% formic acid acetonitrile extraction conditions (n=3) %

化合物	基质效应			化合物	基质效应		
	鳊鱼	猪肉	鸡肉		鳊鱼	猪肉	鸡肉
OXO	111.9	99.5	103.4	SMO	95.0	101.7	101.3
FLU	122.4	120.1	104.3	SMT	84.2	91.6	91.6
CIN	114.3	133.2	144.9	SBA	84.4	89.8	91.2
N	153.2	121.6	101.5	SDM	89.7	98.7	99.9
CIP	198.9	170.4	186.4	SIM	21.8	24.7	23.3
LOM	182.8	114.7	118.3	SMM	92.2	94.5	91.0
DAN	130.4	119.5	117.8	SMP	92.8	96.2	96.5
ENR	160.9	121.0	105.4	SMD	91.3	94.0	96.5
NAL	107.8	108.3	100.6	SCP	85.6	88.4	87.5
OFL	120.4	111.2	108.0	TMP	102.4	109.6	113.8
SAR	191.6	187.0	173.8	SQX	84.7	90.0	86.4
DIF	142.1	180.2	189.2	SDX	94.8	101.0	102.2
SGN	22.0	33.7	27.0	SDT	95.5	95.7	97.1
SPD	88.4	104.0	96.2	SPA	125.4	99.5	95.7
SDZ	90.3	106.0	99.9	SAN	194.0	142.4	161.5
STZ	79.6	90.5	81.8	SAA	52.2	92.8	78.0
SMR	92.7	103.9	100.1	SMZ	91.1	91.7	91.8
SFZ	98.5	107.5	107.0				

进一步探讨回收率与基质效应的关系。1.0% 甲酸—乙腈提取时,鳊鱼中 SGN、SAA 和 SIM 的回收率不足 60%,表现出较低的回收率,但其 ME 值分别为 22.0%, 52.2%, 21.8%; 基质匹配回收率分别为 97.0%, 72.3%, 90.3%。由此说明:当使用 1.0% 甲酸—乙腈提取时,鳊鱼中 SGN、SAA 和 SIM 的提取效率较高,回收率较低的原因是由于基质效应引起。鸡肉与猪肉表现出类似的试验结果。对于 QNs 来说,基质效应对其影响超过 SAs。1.0% 甲酸—乙腈提取时,鳊鱼中 CIP、SAR 和 FLU 的 ME 值均超过 120%,基质匹配回收率为 60%~120%,满足方法学的要求。对于鳊鱼基质,农业部 1077 号公告-1-2008 中采用

同位素内标校正;猪肉与鸡肉基质,GB 31658.17—2021 采用基质匹配校正。试验结果表明:基质效应影响为减弱基质效应,有必要进一步对净化操作进行研究。

2.3 净化方式对基质效应的影响

试验选取净化前的基质液对 SAs 和 QNs 中基质效应影响较大的 6 种化合物(SAA、SGN、SIM、CIP、SAR 和 FLU)为研究对象。鳊鱼中 SAA 的 ME 值为 37.73%,经不同方式净化后其 ME 值处于 80%~120%;PSA,EMR-Lipid 和正己烷+PSA 3 种净化处理使得 SGN 的 ME 值处于 80%~120%;SIM 仅在 EMR-Lipid 处理后 ME 值处于 80%~120%。以上数据说明 EMR-Lipid 对 SAs 处理效果最优。与 SAs 相比,QNs 表现出差异。如图 1 所示,正己烷和基质分散处理无法使其基质增强效应减弱,反而在一定程度上增加;表现突出的为 CIP。推测可能是正己烷处理和基质分散处理过程中有杂质引入或处理操作溶出新基质干扰物。PRiME HLB 与 EMR-Lipid 处理均能有效降低基质增强效应,但 PRiME HLB 对不同化合物的处理效果的离散性较大;EMR-Lipid 对 QNs 和 SAs 均能有效去除基质干扰。与鳊鱼相比,猪肉和鸡肉营养成分中更多富含饱和脂肪酸酯和脂溶性维生素^[22-23],EMR-Lipid 同样可以得到类似基质去除效果。综上分析,EMR-Lipid 是其最优的净化方式。

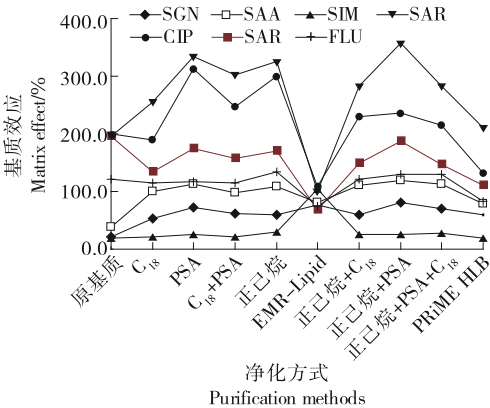


图 1 净化方式对鳊鱼中部分喹诺酮和磺胺的基质效应影响
Figure 1 Influence of purification methods on MEs of some QNs and SAs in bream

2.4 方法学验证

采用酸化乙腈提取流程进行试验。基于色谱响应的信噪比(S/N)>3 确定方法检出限,S/N>10 确定方法定量限的原则,研究确定溶剂标准曲线的线性范围为 1.0~100.0 ng/mL,相关系数(R²)>0.99(表 5)。鳊鱼、猪肉和鸡肉中 QNs 和 SAs 的检出限(LODs)均为 1.0 μg/kg,定量限(LOQs)均为 2.0 μg/kg。鳊鱼中 QNs 的低、中、高加标水平的回收率为 67.9%~110.5%,相对标准偏差(RSDs)为

2.2%~12.1%; SAs 的回收率为 67.9%~113.1%, RSDs 为 0.7%~14.2%。猪肉中 QNs 的低、中、高加标水平的加标回收率为 63.9%~114.1%, RSDs 为 3.8%~14.2%; SAs 的回收率为 63.5%~111.9%, RSDs 为 0.4%~14.9%。鸡肉中 QNs 的低、中、高加标水平的回收率为 61.9%~115.3%, RSDs 为 3.0%~13.3%; SAs 的回收率为 68.5%~111.1%, RSDs 为 0.6%~14.1%(表 6)。以上 3 种基质的加标回收率均满足 GB/T 27404—2008 的要求。

表 5 鳊鱼、猪肉和鸡肉中 QNs 和 SAs 的线性范围、相关系数
Table 5 Linear ranges and correlation coefficients of QNs and SAs in bream, pork and chicken

化合物	线性方程	R^2	化合物	线性方程	R^2
OXO	$y=2.415\ 89\times 10^6x+2.658\ 81\times 10^6$	0.996\ 84	SMO	$y=6.494\ 45\times 10^5x+2.040\ 43\times 10^5$	0.990\ 34
FLU	$y=3.014\ 88\times 10^6x+2.162\ 52\times 10^6$	0.993\ 49	SMT	$y=4.834\ 17\times 10^5x+2.094\ 17\times 10^5$	0.996\ 29
CIN	$y=6.151\ 09\times 10^5x+5.281\ 77\times 10^5$	0.998\ 55	SBA	$y=4.147\ 55\times 10^5x+8.909\ 15\times 10^4$	0.998\ 40
NOR	$y=1.440\ 67\times 10^5x+1.058\ 08\times 10^5$	0.995\ 29	SDM	$y=3.881\ 39\times 10^5x+2.229\ 89\times 10^5$	0.995\ 29
CIP	$y=1.735\ 97\times 10^5x+1.628\ 39\times 10^5$	0.998\ 62	SIM	$y=3.859\ 84\times 10^5x+2.139\ 19\times 10^5$	0.994\ 77
LOM	$y=4.003\ 44\times 10^5x+2.704\ 93\times 10^5$	0.997\ 06	SMM	$y=3.871\ 47\times 10^5x+1.400\ 40\times 10^5$	0.997\ 00
DAN	$y=1.425\ 44\times 10^6x+4.345\ 00\times 10^5$	0.995\ 44	SMP	$y=3.854\ 61\times 10^5x+4.899\ 03\times 10^5$	0.998\ 53
ENR	$y=1.169\ 57\times 10^6x+5.417\ 34\times 10^5$	0.994\ 12	SMD	$y=7.082\ 73\times 10^5x+6.533\ 46\times 10^5$	0.991\ 25
NAL	$y=1.253\ 80\times 10^4x+3.694\ 70\times 10^4$	0.998\ 54	SCP	$y=3.825\ 74\times 10^5x+1.529\ 96\times 10^5$	0.997\ 16
OFL	$y=7.493\ 64\times 10^5x+7.731\ 72\times 10^5$	0.990\ 03	TMP	$y=1.284\ 98\times 10^6x+1.174\ 06\times 10^6$	0.997\ 92
SAR	$y=4.002\ 21\times 10^5x+1.902\ 52\times 10^5$	0.990\ 34	SQX	$y=4.291\ 81\times 10^5x+6.447\ 07\times 10^4$	0.999\ 27
DIF	$y=8.716\ 79\times 10^5x+3.358\ 27\times 10^5$	0.999\ 00	SDX	$y=1.175\ 20\times 10^6x+7.468\ 77\times 10^5$	0.992\ 91
SGN	$y=3.148\ 41\times 10^5x+3.323\ 43\times 10^5$	0.997\ 38	SDT	$y=9.918\ 90\times 10^5x+2.103\ 43\times 10^5$	0.998\ 73
SPD	$y=9.194\ 40\times 10^5x+2.767\ 70\times 10^5$	0.996\ 73	SPA	$y=1.989\ 48\times 10^5x-6.482\ 00\times 10^2$	0.998\ 52
SDZ	$y=9.692\ 41\times 10^5x+6.558\ 07\times 10^5$	0.992\ 66	SAN	$y=1.136\ 11\times 10^4x+2.160\ 00\times 10^3$	0.997\ 86
STZ	$y=9.427\ 44\times 10^5x+2.858\ 25\times 10^5$	0.996\ 16	SAA	$y=3.705\ 93\times 10^5x-3.844\ 76\times 10^5$	0.990\ 79
SMR	$y=4.806\ 46\times 10^5x+4.477\ 72\times 10^5$	0.991\ 87	SMZ	$y=4.451\ 20\times 10^5x+2.869\ 89\times 10^5$	0.997\ 06
SFZ	$y=4.001\ 97\times 10^5x+9.225\ 00\times 10^4$	0.996\ 18			

表 6 鳊鱼、猪肉和鸡肉中 QNs 和 SAs 的加标回收率和相对标准偏差

Table 6 Spiked recoveries and relative standard deviations of QNs and SAs in bream, pork and chicken ($n=6$)

化合物	样品	2.0 $\mu\text{g/kg}$		10.0 $\mu\text{g/kg}$		100.0 $\mu\text{g/kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
OXO	鳊鱼	87.9	5.6	107.3	3.1	95.9	9.2
	猪肉	77.9	6.1	81.9	9.1	108.1	3.8
	鸡肉	61.9	9.1	75.1	4.9	89.5	10.5
FLU	鳊鱼	81.3	9.6	80.5	6.1	110.5	9.6
	猪肉	63.9	7.2	87.1	4.1	91.8	6.1
	鸡肉	84.7	7.1	82.7	5.2	99.1	5.8
CIN	鳊鱼	78.3	4.0	107.4	9.1	100.1	6.8
	猪肉	80.6	5.1	95.5	9.0	93.8	4.1
	鸡肉	90.8	7.1	91.3	5.9	109.3	8.8
NOR	鳊鱼	70.6	9.0	75.3	5.1	93.9	7.3
	猪肉	0.1	8.1	85.6	5.9	100.6	5.9
	鸡肉	75.3	4.6	70.9	6.1	89.3	5.6
LOM	鳊鱼	89.1	3.0	90.5	5.2	95.6	7.9
	猪肉	90.8	7.1	93.8	8.3	89.3	9.1
	鸡肉	88.7	8.3	80.9	9.0	110.2	8.2

续表 6

化合物	样品	2.0 μg/kg		10.0 μg/kg		100.0 μg/kg	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
DON	鳊鱼	107.9	6.1	82.9	3.9	100.4	11.3
	猪肉	73.1	11.3	78.7	10.1	92.1	14.2
	鸡肉	90.9	4.3	91.1	5.3	89.3	10.2
ENR	鳊鱼	81.3	2.2	96.1	9.2	94.1	7.9
	猪肉	107.3	5.0	111.6	5.2	102.1	10.4
	鸡肉	72.8	9.2	92.1	7.2	105.1	10.3
NAL	鳊鱼	79.1	8.2	80.6	6.9	80.1	12.1
	猪肉	78.3	7.0	85.1	10.0	90.1	9.9
	鸡肉	67.3	9.3	115.3	5.2	102.1	13.3
OFL	鳊鱼	70.5	6.9	77.3	9.1	82.6	8.1
	猪肉	90.1	9.5	93.5	5.1	105.1	10.2
	鸡肉	77.3	8.0	87.3	8.6	91.2	10.9
SAR	鳊鱼	95.1	3.2	100.1	6.2	85.5	12.1
	猪肉	78.7	14.0	85.4	7.6	99.1	5.1
	鸡肉	69.8	10.4	89.1	9.0	103.0	9.8
DIF	鳊鱼	67.9	8.3	103.9	11.3	99.1	11.1
	猪肉	71.3	7.1	86.3	7.1	114.1	10.5
	鸡肉	90.7	3.0	93.6	8.2	108.1	9.5
SGN	鳊鱼	69.5	3.0	77.3	4.1	98.1	8.3
	猪肉	76.1	6.3	79.7	8.2	84.1	8.1
	鸡肉	75.5	9.1	95.5	11.4	83.1	10.2
SDZ	鳊鱼	77.2	5.0	96.1	7.2	93.6	10.1
	猪肉	76.1	7.1	88.7	10.2	90.5	8.2
	鸡肉	99.3	4.0	106.3	9.0	95.4	4.6
STZ	鳊鱼	95.1	7.2	80.9	9.1	95.1	11.9
	猪肉	85.6	5.0	81.1	9.1	95.1	11.9
	鸡肉	80.1	11.5	90.1	10.3	105.1	4.6
SMR	鳊鱼	91.5	3.2	104.2	7.3	105.9	2.5
	猪肉	71.9	4.1	86.4	6.0	108.1	10.2
	鸡肉	80.9	7.4	84.1	8.1	93.9	9.5
SFZ	鳊鱼	82.9	3.5	79.9	7.2	93.6	1.6
	猪肉	93.8	9.1	90.1	10.9	104.1	9.5
	鸡肉	90.5	10.9	91.5	6.2	109.2	4.9
SMO	鳊鱼	71.9	4.2	85.6	3.9	90.5	3.5
	猪肉	93.5	10.5	78.3	7.6	95.1	9.1
	鸡肉	83.8	1.9	79.1	2.1	100.9	10.2
SMT	鳊鱼	81.6	3.1	92.6	10.9	89.5	10.4
	猪肉	70.7	7.9	77.1	5.2	100.4	9.6
	鸡肉	79.1	7.1	89.5	8.1	111.1	4.1
SBA	鳊鱼	69.9	3.1	78.5	9.9	100.1	10.3
	猪肉	89.1	5.1	69.9	2.3	99.1	3.5
	鸡肉	101.4	9.1	81.2	7.3	105.2	8.1

续表 6

化合物	样品	2.0 $\mu\text{g/kg}$		10.0 $\mu\text{g/kg}$		100.0 $\mu\text{g/kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
SDM	鳊鱼	80.6	3.9	75.9	10.2	105.9	3.2
	猪肉	91.2	7.0	86.1	7.1	111.9	3.5
	鸡肉	75.8	4.3	89.3	3.7	98.2	8.2
SIM	鳊鱼	67.9	6.9	77.2	8.6	105.1	11.1
	猪肉	79.9	3.6	69.1	5.0	87.4	8.1
	鸡肉	81.8	7.3	71.2	2.2	98.1	7.0
SMM	鳊鱼	73.6	8.2	80.2	5.2	110.1	10.9
	猪肉	81.8	2.0	82.7	3.6	100.1	11.6
	鸡肉	82.4	5.1	70.9	10.9	99.1	9.6
SMP	鳊鱼	90.9	7.1	106.1	8.3	94.4	3.9
	猪肉	79.1	4.1	80.1	5.1	96.1	10.1
	鸡肉	82.8	6.9	101.8	6.9	105.1	13.3
SMD	鳊鱼	87.1	3.6	80.1	7.3	104.2	12.1
	猪肉	82.5	1.4	91.2	0.4	85.1	12.5
	鸡肉	100.5	4.9	79.5	5.1	84.1	14.1
SCP	鳊鱼	79.9	10.1	77.0	9.0	99.1	5.6
	猪肉	88.1	14.9	92.1	9.2	104.1	2.1
	鸡肉	77.1	9.9	72.4	10.5	90.1	5.1
TMP	鳊鱼	91.1	8.3	99.3	6.1	100.1	5.4
	猪肉	80.9	4.2	84.3	2.8	105.1	9.5
	鸡肉	85.3	7.9	83.2	1.9	99.5	7.3
SQX	鳊鱼	70.6	11.3	85.1	7.1	91.2	8.1
	猪肉	79.1	6.6	92.5	4.1	85.1	5.1
	鸡肉	72.5	7.1	104.5	3.2	101.1	5.1
SDX	鳊鱼	81.9	8.2	111.2	10.6	90.1	7.9
	猪肉	77.3	11.0	80.3	9.5	100.8	8.5
	鸡肉	70.3	6.5	105.1	2.3	95.8	3.3
SDT	鳊鱼	82.5	5.7	80.1	9.8	96.1	7.6
	猪肉	69.7	8.2	94.1	8.1	106.1	5.1
	鸡肉	78.1	6.8	71.9	1.4	91.1	0.7
SPA	鳊鱼	81.4	0.1	78.1	9.0	93.1	9.9
	猪肉	91.4	2.6	90.5	6.9	104.9	8.0
	鸡肉	88.5	1.2	102.6	3.0	105.1	10.4
SAN	鳊鱼	68.4	9.7	103.1	9.7	79.4	4.6
	猪肉	65.3	4.8	80.5	11.5	81.5	10.6
	鸡肉	78.5	10.2	78.6	9.2	88.5	6.1
SAA	鳊鱼	76.1	10.8	75.1	14.2	80.4	8.6
	猪肉	63.5	13.9	81.1	7.0	93.6	10.6
	鸡肉	71.2	9.9	68.5	12.4	101.8	11.1
SMZ	鳊鱼	89.5	0.7	91.1	5.1	113.1	7.3
	猪肉	95.6	3.1	108.1	3.3	89.5	3.1
	鸡肉	78.3	6.2	101.1	0.9	105.1	1.5

2.5 实际应用

2.5.1 实际样品测试 为验证方法在实际样品中的检测适用性,收集了水产品 40 批次(鳊鱼、鲫鱼、花鲢和鳙鱼各 10 批次)和畜禽产品 40 批次(鸡肉和猪肉各 20 批次),按建立的方法进行 QNs 和 SAs 药物测试。水产品中 ENR (以 ENR 和 CIP 之和计)共检出 8 批次;其中 2 批次鳊鱼,检出值分别为 46.8, 87.5 $\mu\text{g/kg}$;3 批次鲫鱼,检出值分别为 15.1, 30.4, 61.0 $\mu\text{g/kg}$;1 批次花鲢,检出值为 10.2 $\mu\text{g/kg}$;2 批次鳙鱼,检出值为 31.1, 55.5 $\mu\text{g/kg}$ 。水产品中 SDM 检出 1 批次鳊鱼,检出值为 61.1 $\mu\text{g/kg}$,其他化合物未检出。畜禽产品中 SAs 检出 2 批次,QNs 未检出;分别为 1 批次猪肉中检出 SMR,检出值为 80.5 $\mu\text{g/kg}$;1 批次鸡肉中检出 SDM,检出值为 35.6 $\mu\text{g/kg}$ 。ENR 和 SDM 在同一批次鳊鱼中被检出,说明两种药物在水产养殖过程中存在混合使用的情况。检出的 8 批次水产品和 2 批次畜禽产品均符合 GB 31650—2019 限量(低于 100 $\mu\text{g/kg}$)要求。以上检出的产品均为合格产品,不会对消费者健康造成损害。

2.5.2 质控样品比对 为进一步验证方法的可行性,采用实物标准物质进行定量准确性测试。选取鱼肉粉中恩诺沙星、环丙沙星氧氟沙星和诺氟沙星的质控样,分别采用试验建立的方法与农业部 1077 号公告-1-2008 中的方法进行定量检测;选取鸡肉粉中磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲噁唑质控样,分别采用试验建立的方法与 GB 31658.17—2021 中的方法进行定量检测,结果如表 7 所示。试验建立的方法与现有方法定量结果均满足实物标准物质证书规定的标准值区间,说明建立的方法满足定量检测需求。

表 7 实物标准物质定量比对结果

Table 7 Results of quantitative comparison of matrix standard samples $\mu\text{g/kg}$

化合物	试验建立的方法	标准方法	理论值	标准值区间
SMM	30.8	33.5	34.1	27.2~41.0
SMZ	35.1	31.9	34.7	27.7~41.7
OFL	18.5	22.1	19.6	12.2~26.9
NOR	32.5	37.1	34.6	24.6~44.6
CIP	28.1	35.1	32.3	20.6~44.0
ENR	84.1	90.1	87.1	64.6~109.7

3 结论

建立了增强型脂质去除净化剂技术结合液相色谱串联质谱法同时测定水产品和畜禽产品中喹诺酮类和磺胺类药物残留的检测方法。该方法采用 1.0% 甲酸—乙腈提取,增强型脂质去除净化剂净化,提升了方法的适用范围,提高了基质去除效率,减少了因基质效应带来的方法耐用性和稳定性的缺失;试验建立的方法操作简单,分离

度好,方法学验证数据满足 GB/T 27404—2008 的要求。与现有文献和标准方法相比,省去了基质匹配标准曲线的制作,同位素内标和固相萃取等操作,减少了前处理流程;拓宽了方法的适用范围;降低了方法的使用时间和经济成本。能够实现水产品和畜禽产品中喹诺酮类和磺胺类残留同时检测。该方法的建立适应了当前国家监督抽检产品多、数量大、速度快以及准确度高的需求。未来的研究可以以此为出发点,开发类似高效稳定的检测方法以满足食品安全检测水平的提升。

参考文献

[1] 陈丽红, 曹莹, 李强, 等. 中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(12): 6 894-6 908.

CHEN L H, CAO Y, LI Q, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in environmental media in China[J]. Environmental Science, 2023, 44(12): 6 894-6 908.

[2] WANG C, LU Y L, SUN B, et al. Ecological and human health risks of antibiotics in marine species through mass transfer from sea to land in a coastal area: a case study in Qinzhou Bay, the South China Sea[J]. Environmental Pollution, 2023, 316: 120502.

[3] YU T, RAJASEKAR A, ZHANG S H. A decennial study of the trend of antibiotic studies in China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(58): 121 338-121 353.

[4] LIU Y F, CAI D, LI X, et al. Occurrence, fate, and risk assessment of antibiotics in typical pharmaceutical manufactories and receiving water bodies from different regions [J]. PLoS One, 2023, 18(1): e0270945.

[5] NIU C Y, YAN M L, YAO Z L, et al. Antibiotic residues in milk and dairy products in China: occurrence and human health concerns[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(53): 113 138-113 150.

[6] YAZDANPANAH H, OSOULI M, SALAMZADEH J, et al. Simultaneous screening of six families of antibiotic residues in milk samples by biochip multi-array technology[J]. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 2023, 22(1): e136363.

[7] YU X Z, ZHANG X Y, WANG Z H, et al. Universal simultaneous multiplex ELISA of small molecules in milk based on dual luciferases[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1 001: 125-133.

[8] WANG Y, AN Y, LIU Z S, et al. An exploratory study on the simultaneous screening for residues of chloramphenicol, ciprofloxacin and sulphadimidine using recombinant antibodies [J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2020, 37(5): 763-769.

- [9] WANG R, ZHANG C X, LI Z Y, et al. Detection of fluoroquinolone and sulfonamide residues in poultry eggs in Kunming city, southwest China[J]. Poultry Science, 2022, 101(6): 101892.
- [10] MA L, GU Y, GUO L Q, et al. The determination of 11 sulfonamide antibiotics in water and foods by developing a N-rich magnetic covalent organic framework combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. RSC Advances, 2024, 14(30): 21 318-21 327.
- [11] KAI M, TANAKA R, SUZUKI Y, et al. UHPLC-MS/MS method for simultaneous quantification of doripenem, meropenem, ciprofloxacin, levofloxacin, pazufloxacin, linezolid, and tedizolid in filtrate during continuous renal replacement therapy[J]. Journal of Clinical Laboratory Analysis, 2023, 37(1): e24815.
- [12] MWANKUNA C J, UWAMALIYA G A, MARIKI E E, et al. A HPLC-MS/MS method for screening of selected antibiotic adulterants in herbal drugs[J]. Analytical Methods, 2022, 14(10): 1 060-1 068.
- [13] ECALE F, EL HOUARI A, CRAPART S, et al. *In vitro* sensitivity of 30 anaerobic bacterial strains of the human intestinal core microbiota to antibiotics: Culture and LC-MS/MS approaches[J]. Anaerobe, 2021, 67: 102314.
- [14] ZHAO K, GAO L, ZHANG Q R, et al. Accumulation of sulfamethazine and ciprofloxacin on grain surface decreases the transport of biochar colloids in saturated porous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 125908.
- [15] 邵曼, 余晓琴, 黄丽娟, 等. 增强型脂质去除净化剂结合超高效液相色谱—串联质谱法测定食品中8种大麻素类化合物[J]. 色谱, 2023, 41(5): 426-433.
- SHAO M, YU X Q, HUANG L J, et al. Determination of eight cannabinoids in foods with enhanced matrix removal-lipid adsorbent by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(5): 426-433.
- [16] 陈彦宏, 王宇, 钟玉心, 等. 增强型脂质去除固相萃取—液相色谱串联质谱法测定畜禽产品中泰万菌素和3-O-乙酰泰万菌素残留量[J]. 分析试验室, 2024, 43(8): 1 159-1 164.
- CHEN Y H, WANG Y, ZHONG Y X, et al. Determination of tylvalosin and 3-O-acetyltylosin residues in livestock and poultry products by enhanced lipid removal solid phase extraction - liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(8): 1 159-1 164.
- [17] 朱富强, 丁卫平, 韩岩君, 等. 脂质去除分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法测定动物源性食品中5种 α_2 -受体激动剂[J]. 应用化学, 2021, 38(6): 713-721.
- ZHU F Q, DING W P, HAN Y J, et al. Determination of five alpha-agonists in animal derived food by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using an enhanced matrix removal-lipid sorbent for clean-up[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(6): 713-721.
- [18] 李洁, 鞠香, 王艳丽, 等. QuEChERS-在线凝胶渗透色谱—气相色谱—串联质谱法高通量筛查动物源性食品中的多农药残留[J]. 色谱, 2023, 41(7): 610-621.
- LI J, JU X, WANG Y L, et al. High-throughput screening of multi-pesticide residues in animal-derived foods by QuEChERS-online gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(7): 610-621.
- [19] 刘翠格, 徐怡庄, 魏永巨, 等. 氧氟沙星的荧光光谱与质子化作用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005(4): 584-587.
- LIU C G, XU Y Z, WEI Y J, et al. Fluorescence spectra and protonation of ofloxacin[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005(4): 584-587.
- [20] 魏丹, 国明, 张菊. 加速溶剂萃取—磁固相萃取—高效液相色谱—串联质谱法测定水产品中10种氟喹诺酮类药物残留[J]. 色谱, 2020, 38(12): 1 413-1 422.
- WEI D, GUO M, ZHANG J. Determination of 10 fluoroquinolones residues in aquatic products by accelerated solvent extraction, magnetic solid-phase extraction, and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(12): 1 413-1 422.
- [21] ZHU Y L, WANG J K, ZENG P F, et al. Novel Ag-modified vanadate nanosheets for determination of small organic molecules with laser desorption ionization mass spectrometry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 464: 132986.
- [22] PASITKA L, WISSOTSKY G, AYYASH M, et al. Empirical economic analysis shows cost-effective continuous manufacturing of cultivated chicken using animal-free medium[J]. Nature Food, 2024, 5(8): 693-702.
- [23] CHENG Y Y, LIU X Y, YANG M, et al. Ratiometric fluorescent immunochromatography for simultaneously detection of two nitrofurans metabolites in seafoods[J]. Food Chemistry, 2023, 404: 134698.