

食品中兽药残留提取及检测技术研究进展

罗俏俏^{1,2} 袁渝峰² 贾耘竹² 陈清雅² 谭芳¹ 赵欣¹

(1. 重庆第二师范学院儿童营养与健康发展协同创新中心, 重庆 400067;

2. 重庆第二师范学院生物与化学工程学院, 重庆 400067)

摘要: 兽药残留是威胁食品安全和公众健康的全球性问题。文章系统综述了近年食品中兽药残留检测技术的研究进展, 重点分析样品提取技术(液液萃取、固相萃取、加速溶剂萃取、QuEChERS、磁固相微萃取等)和分析方法(色谱—质谱联用技术、免疫分析法、毛细管电泳、生物传感器及量子点)的性能特点与应用现状。对比研究表明: 加速溶剂萃取(ASE)和 QuEChERS 因其高效、自动化及环保特性成为主流前处理技术; 液相色谱—串联质谱(LC-MS/MS)凭借高灵敏度(检出限低至 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和多残留同步检测能力(>100 种化合物)仍是金标准; 而电化学生物传感器和分子印迹聚合物传感器在快速现场检测领域展现出巨大潜力。未来研究需突破复杂基质干扰、超痕量多残留精准分析等瓶颈, 推动纳米材料修饰、多技术联用及便携式设备的创新发展。

关键词: 兽药残留; 样品提取; 色谱—质谱联用; 生物传感器; 食品安全

Advances in extraction and detection technologies for veterinary drug residues in food

LUO Qiaoqiao^{1,2} YUAN Yufeng² JIA Yunzhu² CHEN Qingya² TAN Fang¹ ZHAO Xin¹

(1. Collaborative Innovation Center for Child Nutrition and Health Development, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China; 2. School of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China)

Abstract: Veterinary drug residues constitute a global challenge that poses significant threats to food safety and public health. This review systematically summarizes recent advances in detection technologies for veterinary drug residues in food, with a particular focus on the performance characteristics and application status of sample extraction techniques (including liquid-liquid extraction, solid phase extraction, accelerated solvent extraction, QuEChERS, and magnetic solid phase microextraction), as well as analytical methods (including chromatographic-mass spectrometric techniques, immunoassays, capillary electrophoresis, biosensors, and quantum dots-based approaches). Comparative analysis reveals that accelerated solvent extraction (ASE) and QuEChERS have emerged as mainstream pretreatment techniques owing to their high efficiency, automation, and environmental friendliness. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) remains the gold standard, due to its high sensitivity (limit of detection as low as 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and capability for simultaneous multi-residue determination (>100 compounds). Meanwhile, electrochemical biosensors and molecularly imprinted polymer-based sensors demonstrate considerable potential for rapid on-site screening. Future research should aim to overcome current challenges such as complex matrix interference and accurate analysis of ultra-trace multi-residues, while promoting innovation in nanomaterial modification, multi-technology integration, and portable devices.

Keywords: veterinary drug residue; sample extraction; chromatography-mass spectrometry; biosensor; food safety

基金项目: 重庆市留创计划资助项目(创新类—优秀)(编号: cx2022030)

通信作者: 赵欣(1981—), 男, 重庆第二师范学院教授, 博士。E-mail: zhaoxin@cque.edu.cn

谭芳(1985—), 女, 重庆第二师范学院高级工程师, 硕士。E-mail: tanfang@foods.ac.cn

收稿日期: 2025-10-09 **改回日期:** 2026-04-09

引用格式: 罗俏俏, 袁渝峰, 贾耘竹, 等. 食品中兽药残留提取及检测技术研究进展[J]. 食品与机械, 2026, 42(5): 233-241.

Citation: LUO Qiaoqiao, YUAN Yufeng, JIA Yunzhu, et al. Advances in extraction and detection technologies for veterinary drug residues in food[J]. Food & Machinery, 2026, 42(5): 233-241.

兽药是指用于预防、治疗或诊断动物疾病,或用于有目的地调节动物生理机能的物质或混合物^[1]。随着现代农业和畜牧业的发展,农药和兽药在农业生产及动物养殖过程中被广泛使用,但其滥用导致残留物通过食物链进入人体,引发抗生素耐药性、过敏反应及生态毒性等风险。在水产养殖过程中,兽药的使用容易导致水环境污染并影响饮用水安全。某些兽药的过度 and 非法使用对人类健康构成严重威胁,并造成环境污染,导致部分动植物和微生物死亡^[2-4]。

兽药在防治动物疾病、提高养殖效益中发挥关键作用,研究^[5]表明,超过 75% 的抗生素最终进入环境,通过动植物富集再次危害人类健康。欧盟、美国和中国等均已制定严格的最大残留限量(MRLs)标准,如欧盟对磺胺类药物的最大残留量(MRL)设定为 100 $\mu\text{g/kg}$ ^[6]。随着国际贸易的日益频繁,各国对食品中兽药残留的监管要求也随之不断提高。文章拟比较不同检测方法的优缺点,旨在为食品中兽药残留检测快速、高效、灵敏的发展提供理论基础。

1 提取方法研究进展

通常,检测动物源食品中的兽药残留需要进行样品前处理、仪器方法建立和数据分析,以评估所建立方法的稳定性、精密度和灵敏度。动物源食品样品基质复杂且存在多种内源性干扰物质,无法直接检测兽药残留。样品检测前,通常需要经过萃取、净化、蒸发、浓缩和复溶等样品前处理步骤。

样品提取是兽药残留检测中的关键前处理步骤,其目的在于消除复杂食品基质的干扰并富集目标分析物,该过程直接影响后续分析的准确性、灵敏度与特异性。食品基质成分复杂,常包含大量蛋白质、脂类、碳水化合物、色素及内源性代谢物等干扰物质。这些基质成分不仅会掩盖目标兽药残留的信号,导致色谱峰重叠或基线漂移,还可能引起严重的基质效应,抑制或增强离子化效率,进而影响定量结果的可靠性。常规提取与净化流程包括:首先通过有机溶剂(如乙腈、乙酸乙酯)结合匀质处理使目标物从基质中释放;随后利用固相萃取(SPE)、QuEChERS等手段进行净化,选择性吸附或去除脂质、蛋白质及色素等干扰成分;最后通过氮吹浓缩和溶剂复溶,使样品达到仪器检测要求。优化提取流程对于提高回收率、降低检出限与控制基质效应具有重要意义,是建立可靠分析方法的基础。现对常用样品提取方法:液液萃取、固相萃取、超临界流体萃取、加速溶剂萃取、QuEChERS、磁固相微萃取进行综述。

1.1 液-液萃取

液-液萃取(LLE)是一种传统的样品提取方法,包括溶剂萃取和超声振动介导萃取^[7]。使用不同的萃取试剂

从动物源食品中提取兽药残留,包括乙腈、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)—琥珀酸盐、含 0.1% 甲酸的 0.1 g/100 mL EDTA 水溶液—乙腈—甲醇(MeOH)($V_{\text{EDTA水溶液}}:V_{\text{乙腈}}:V_{\text{甲醇}}=1:1:1$)^[8]、1% 甲酸酸化甲醇和乙酸乙酯—乙腈—氨水($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{乙腈}}:V_{\text{氨水}}=49:49:2$)^[9]。Ye等^[10]建立了一种 LLE 法净化样品,结合超高效液相色谱—串联质谱(HPLC-MS/MS)法检测禽蛋中酰胺醇类兽药残留量的分析方法,其回收率为 89.01%~106.63%。以上研究表明,LLE 法适用于禽蛋中酰胺醇类药物残留的分析检测,是一种较为常用的样品提取方法。LLE 法基于溶质在互不相溶液相间的分配差异,操作简便但通常耗时较长、对溶剂消耗量较大且易乳化,因而选择该方法作为样品提取方法时,需综合考量时间成本与资金成本。

1.2 固相萃取

固相萃取(SPE)是一种在化学分析中常用的提取分离技术。它利用固相物质为吸附剂,对样品进行净化,实现目标组分的富集与提纯^[11]。固相萃取仪按其配置可分为:普通固相萃取装置、半自动固相萃取仪和全自动固相萃取仪 3 种类型。在实际检测过程中,普通固相萃取装置的使用更普遍。普通固相萃取装置主要由真空槽、内部试管架、压力表、萃取柱托盘和流速控制阀组成(如图 1(a)所示),利用内外压力差使得样品缓慢通过固相萃取柱(如图 1(b)所示),进而达到分离的目的。

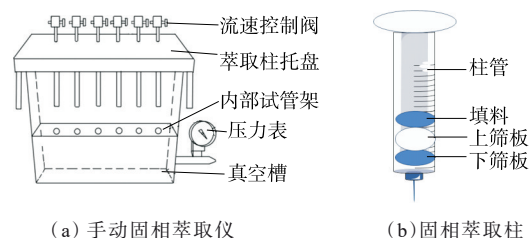


图 1 固相萃取装置示意图

Figure 1 Solid phase extraction device

固相萃取柱的填料的选择至关重要,应根据目标物的化学性质和样品基质环境综合考虑。填料对目标组分的吸附力应适中,若吸附力太强,则会导致洗脱困难,增大洗脱液体积;若吸附力太弱,则会导致目标物损失,造成回收率偏低。郭添荣等^[12]采用 Hydrophilic-Lipophilic Balance(HLB)柱净化样品,结合超高效液相色谱—四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用法筛选 6 种动物肝脏中 45 种兽药残留,研究结果表明 HLB 柱对动物肝脏中兽药残留的提取效果较为理想。佟芳获等^[13]采用 HLB 固相萃取柱(200 mg/6 mL)对牛奶、鱼肉、猪肾、鸡肉、猪肝、鸡蛋样品中的氯霉素(CAP)、氟苯尼考(FF)和甲砒霉素(TAP)进行提取并分离,结合液相色谱—串联质谱(LC-MS/MS)法检测其含量,结果表明,HLB 固相萃取柱对 CAPs 吸附

性较好,可用于食品中酰胺醇类药物残留的分析检测。赵天珍等^[14]用HLB通过式固相萃取柱,针对水产养殖沉积物中的磺胺类、喹诺酮类、四环素类等22种抗生素兽药残留进行研究,样品经过净化处理后,采用超HPLC-MS法进行分析,15 min内完成所有待测物的测定,检出限为10 $\mu\text{g/kg}$,在兽药残留检测中展现出明显优势。不同萃取柱可针对性检测某种兽药,目前常用于检测食品中酰胺

醇类兽药残留的固相萃取柱见表1。总体而言,固相萃取利用样品中兽药选择性吸附与洗脱机制,可显著富集待测样本并去除基质干扰,自动化程度高,但萃取柱填料成本较高且各种兽药的提取方法开发需针对性的优化。因选择固相萃取技术作为样品提取方法时,需综合考量资金成本。并且为提高检测效率,还应当设置预试验,优化萃取柱填料等试验条件。

表1 常用于检测酰胺醇类兽药的固相萃取柱

Table 1 Solid phase extraction columns for detection of amphenicol veterinary drugs

固相萃取柱	样品	目标组分	回收率/%	文献
MCX固相萃取柱	鲑鱼和罗非鱼	FFA	89~106	[14]
SCX固相萃取柱	蜂蜜	CAP	>88.0	[15]
Florisil柱、羟基化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物萃取柱	香鱼	CAP、TAP、FF	85~103	[16]
Captiva ND固相萃取柱	鱼肌肉	CAP、FF	83.8~110.1	[17]
CNWBOND Si固相萃取柱	鸡蛋、鸡肉和猪肉	CAP、TAP、FF、FFA	70.6~112.3	[18]

1.3 超临界流体萃取

超临界流体萃取(SFE)是通过超临界流体将待测组分从液体或固体中分离出来的一种萃取方法。当一种液体的温度和压强都达到了其自身的临界点之后,这种液体即超临界流体^[19]。Zhu等^[20]建立了通过SFE法提取肝脏样品中克仑特罗的方法,并用酶免疫分析法测定其残留量,其回收率>80%,表明SFE法对克仑特罗的富集效率高,可用于动物源性食品中克仑特罗的分析检测。超临界流体萃取以超临界CO₂为萃取剂,兼具液体的溶解力和气体的扩散性,特别适用于热不稳定化合物,但设备投资大且对极性物质萃取效率有限。且不同药物和基质造成回收率差异较大,使用之前需先进行预试验完成萃取时间等相关条件的优化。

1.4 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(ASE)是一种使用有机溶剂自动化萃取固体或半固体样品的技术,同时要保持萃取条件为高温高压条件。高温能提高分析物的溶解度并降低基质效应,高压确保溶剂在高温条件下保持液态,阻止挥发性物质的挥发,进而缩短萃取时间^[21]。Woldemariam等^[22]开发了一种加速溶剂萃取方法,用于从牛肉和肝脏中提取7种四环素类化合物,在温度60℃和压力65 Pa下使用三氯乙酸/乙腈进行提取,结果表明,该方法加标回收率>88%,能够满足四环素类化合物检测的精密度和准确度的要求。方智宏等^[23]利用加速溶剂萃取(ASE)、固相微萃取(SPME)和气相色谱-串联质谱法建立了一种适用于鱼肉中14种硝基多环芳烃的检测方法。优化了吸附剂种类以及萃取时间和萃取温度等条件,结果表明,在最优条件下,该方法的检测限为0.03~0.70 ng/g,加标回收率为

59.1%~106.0%,该方法在准确度、精密度和检测限方面能够满足鱼肉样品中14种硝基多环芳烃实际检测的要求。该方法快速、准确且灵敏度高,能规避基质效应的影响,是一种较为准确灵敏的样品提取方法,极大提升了萃取效率并减少溶剂用量,尤其适用于固体和半固体样品,但对设备耐压性要求严格。

1.5 QuEChERS

QuEChERS因其快速(quick)、简单(easy)、廉价(cheap)、有效(effective)、稳定(rugged)和安全(safe)的特性而得名。其原理是通过吸附填料与基质中杂质的吸附作用去除杂质,本质是实现基质的净化。该方法包括3个主要步骤:提取、盐析、纯化,可以同时分析包括农药残留等各种化合物。与传统的前处理方法相比,QuEChERS具有处理速度快、试剂和耗材损失少、多组分同时萃取等优点,被广泛用于复杂基质样品等多种分析物的萃取和纯化^[24]。Zoubir等^[25]开发了一种新的样品前处理程序,基本基于QuEChERS方法学,用于筛查动物组织中是否存在兽药残留。Kang等^[26]使用QuEChERS从牛肉和牛奶中提取了66种兽药,结果表明,所有兽药的回收率在该试验浓度范围内均保持在70.0%以上,其他质量参数均符合检测要求。Cheng等^[27]建立了基于QuEChERS-LC-Q-TOF/MS测定薏苡仁中农药的方法,结果表明,所有化合物均具有良好的线性,方法检出限为0.5~20.0 $\mu\text{g/kg}$,定量限为1~20 $\mu\text{g/kg}$,回收率为99.9%。Guo等^[9]结合QuEChERS开发并精制了一种利用高性能液相色谱(HPLC-FLD)检测多种喹诺酮类药物的方法,参数验证并随后应用于对真实样品的分析,证明了该方法的适用性和可靠性。QuEChERS方法结合了溶剂萃取与分散固相

萃取净化,以其快速、简便、低成本的优势,已成为多种兽药残留筛查的常用方法,但其净化效果可能受复杂基质影响。

1.6 磁固相微萃取

磁固相微萃取(MSPE)利用磁性材料作为吸附剂来提取样品溶液中的目标物,在达到吸附平衡后,引入外源磁场进行分离,最后将目标物从磁性材料上洗脱下来^[28]。该萃取技术在传统固相萃取的基础上作出了创新性改变,取消繁琐的萃取装置,简化萃取过程,从而提高了萃取效率。常用磁性纳米颗粒(MNPs)作为磁性材料,用Fe₃O₄作为磁性纳米骨架^[29],Fe₃O₄因其磁性好、成本低、易制备以及对人和环境的危害最小等优点在食品检测行业得到广泛的应用。但MNPs容易出现团聚现象,受溶液pH的影响较大且特异性吸附效果较差,因而在MNPs表面用非磁性材料进行修饰,增强其特异性吸附功能,使其更加稳定,扩大应用范围。常用的有碳、金属有机骨架化合物和共价有机骨架化合物等表面修饰MNPs。MSPE

是新兴的微型化技术,通过功能化磁性吸附剂实现萃取与分离的集成,操作简便快捷、溶剂消耗极少,适合微量样品处理,但其吸附剂制备与重现性仍是挑战。

1.7 几种样品提取方法性能对比

在兽药残留检测中,样品提取方法的选择直接影响方法的灵敏度、选择性与效率。几种主要样品兽药残留提取方法性能对比见表2。食品中残留兽药常用的6种样品提取方法各有优势,LLE和SPE可满足常规与基础的检测,ASE和QuEChERS能完成高效且高通量的提取,MSPE和QuEChERS在快速筛查与环保方面更胜一筹,但SPE和MSPE凭借其优异的净化与富集能力,可以完成对复杂基质的处理以及超痕量样品的分析。因而,样品提取方法的选择需综合考虑检测目标、样品性质、实验室条件和成本预算,选择更适配检测要求的方法。总体而言,传统方法如液液萃取与固相萃取仍广泛适用,而现代技术则朝着快速、高效、环保与自动化的方向发展。

表 2 6 种主要提取方法性能对比

Table 2 Performance comparison between six main extraction methods

提取方法	回收率/%	LOD/(μg·kg ⁻¹)	处理时间/min	环保性	适用基质	文献
LLE	44.6~108.2	0.04~15.00	>60	差	乳制品	[9-10]
SPE	66.2~119.6	0.1~2.0	20~60	相对较差(通常需消耗较多有机溶剂进行活化、淋洗和洗脱)	水产品、蛋类制品、肉制品	[16-17]
SFE	56.6~105.1	10~251(针对氟喹诺酮类药物)	30~60	较好(主要使用超临界CO ₂ 替代有机溶剂)	肉制品	[24]
ASE	75~107	0.16~10.00	15	良好	肉制品	[26-27]
QuEChERS	60.5~125.0	0.06~20.00	20	优秀	蛋类制品、肉制品	[28-29]
MSPE	71~119	0.09~5.29	20	相对较好	肉制品	[30]

2 检测方法研究进展

2.1 质谱质谱联用技术

2.1.1 液相色谱—质谱联用 液相色谱—质谱联用技术(LC-MS)将液相色谱的高分离能力与质谱的高灵敏度和特异性有机结合,已成为检测食品中兽药残留的权威分析方法。该技术通过色谱系统对复杂基质中的待测物进行高效分离,再利用质谱提供精确的相对分子质量和结构信息,实现对多种兽药残留的定性与定量分析。候霞等^[31]建立了高效液相色谱(HPLC)法测定猪肉中7种喹诺酮类药物(QNs)残留的方法,该方法对猪肉中7种FQs的分析效率高,检测灵敏。姜侃等^[32]建立了盐析辅助液液萃取-HPLC-MS/MS法同时检测液态乳中13种双酚类和烷基酚类化合物的方法,结果表明13种酚类物质线性关系良好,相关系数均>0.99;牛奶和酸奶中的加标回收率分别为81.5%~118.1%和80.8%~107.6%,说明此方法适用液态乳中双酚类物质的检测。

静电纺丝工艺与SPME相结合衍生出了基于静电纺丝纤维的SPME,该技术在食品安全检测分析中的应用十分广泛。Qiu等^[33]使用延展性好的聚酰亚胺材料、聚乙烯吡咯烷酮和聚乙二醇共纺,经水洗超声去除聚乙烯吡咯烷酮和聚乙二醇后,制备出直径可调节(3~8 μm)的多孔结构静电纺微纤维,结合SPME用于净化鸡蛋和牛奶样品,采用HPLC-FL法检测样品中5种氟喹诺酮类药物残留。结果表明,目标组分回收率为74.8%~116.6%,检出限为0.002 4~0.014 0 μg/L。说明静电纺丝工艺对鸡蛋和牛奶中氟喹诺酮类药物残留的分析检测,具有灵敏、准确的特点。

LC-MS的优势在于极高的灵敏度(检测限可达10⁻⁹,甚至10⁻¹²级)、强大的抗基质干扰能力以及能同时完成上百种化合物的多残留筛查。目前,LC-MS/MS技术因其高选择性和可靠性,被广泛应用于动物源性食品中抗生素、激素及其他兽药残留的精准监测。

2.1.2 气相色谱—质谱联用 气相色谱—质谱联用技术

(GC-MS)结合了气相色谱的高分离效能与质谱的高鉴别能力,适用于挥发性及半挥发性兽药残留的检测。廖步岩^[34]利用GC-MS法对奶粉中27种抗生素进行分析,结果表明,各种液态乳样品中含有多种兽药残留,但均低于国家规定的检测限。在调制乳中,氧氟沙星残留的检测限最高,达到6.0 $\mu\text{g/kg}$ 。徐丽佳^[30]使用色谱法检测50个猪肉样品中的兽药残留,试验发现,50份样品中有8份检测出恩诺沙星,残留量最高值达28.7 $\mu\text{g/kg}$,检测限达0.3~

0.5 $\mu\text{g/kg}$,回收率为85.6%~93.2%。GC-MS具有高分辨率、高灵敏度及优异的定性能力,并拥有丰富的标准谱图库可供比对。然而,其应用也存在明显局限:待测物通常需进行繁琐的衍生化处理以增强挥发性与热稳定性,且不适用于热不稳定或极性过大的化合物。因此,GC-MS在兽药残留检测中的应用范围通常限于特定类别的药物(如某些激素和镇静剂)。几种不同质谱联用技术检测效率见表3。

表3 几种检测方法效率对比

Table 3 Efficiency comparison between detection techniques

检测方法	检测目标	萃取头	效果	文献
SPME-GC-MS	肉产品中的克仑特罗	85 μm 聚丙烯酸酯萃取头	萃取时间100 min,相关系数0.999 3,回收率96%~104%,相对标准偏差7.1%	[35]
SPME-HPLC	牛奶中4种磺胺类药物	30 μm 甲基丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯萃取头	萃取时间50 min,相关系数>0.99,回收率68.2%~100.3%,相对标准偏差4.3%~6.1%	[36]
SPME-HPLC	鸭肉和鱼肉中痕量苯并咪唑	320 μm 4-乙烯基苯硼酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯萃取头	萃取时间60 min,相关系数 $\geq$ 0.999 1,回收率75.0%~118%,相对标准偏差1.6%~8.7%	[37]

2.2 快速筛查技术

2.2.1 免疫吸附法 免疫检测方法依靠抗原与抗体的特异性结合,不需要使用大型仪器,具有灵敏度高、检测成本低、操作简单等优点,常见的免疫测定方法包括酶联免疫吸附测定(ELISA)、荧光免疫测定(FIA)和荧光偏振免疫测定(FPIA)、化学发光免疫测定(CLIA)、免疫层析(IC)和放射免疫测定(RIA)^[38]。其中,ELISA是应用最广泛的一种免疫测定方法,常用于检测农药残留^[39],其检测原理如图2所示。样品中的抗原与固相抗体特异性结合,形成固相抗原抗体复合物,进而经显色反应进行定量分析。吕丽兰等^[40]建立了一种基于单克隆抗体的竞争性间接ELISA,用于识别喹硫磷,其 IC_{50} 为4.178 ng/mL,与HPLC法检测结果具有一致性,表明该方法应用于兽药检测中的巨大潜力。Hongsibsong等^[41]建立了用于检测蔬菜中的毒死蜱的间接竞争ELISA,其 IC_{50} 为0.80 ng/mL。此外,Zhang等^[42]开发了另一种直接竞争酶联免疫吸附测定法,用于测定药材中的吡虫啉,其检测范围为0.03~0.29 ng/mL。由此可见,ELISA方法的检测限能够低于农药检测水平,其结果与仪器检测的结果相当。ELISA具有高通量、高灵敏度、操作简单、反应时间短等特点,酶联免疫法是目前最流行、最便捷的检测方法^[43]。然而,它也有一些缺点,包括重现性低、容易出现由自身抗体引起的假阳性以及其他一些干扰因素,这些都可能对检测方法的使用构成限制。因此,能够代替或优化传统ELISA方法的快检技术是目前研究的重点。

2.2.2 毛细管电泳技术 高效毛细管电泳整合电泳技术与现代微柱分离技术的优势,跃升为化学分析领域的前

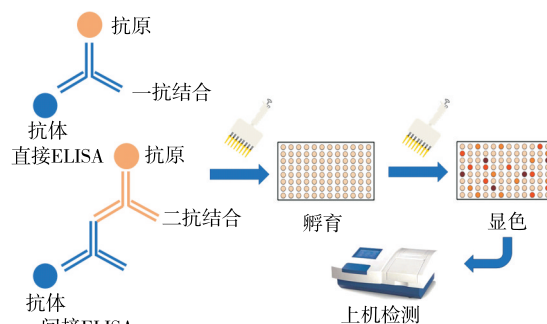


图2 ELISA检测原理

Figure 2 ELISA principle

沿交叉学科,更是自20世纪90年代以来增速瞩目的分析利器。与HPLC技术相比较,其卓越性能凸显:①分析周期大幅缩短而分离效率倍增;②样品需求量锐减至传统方法的千分级;③凭借分子尺寸、电荷特性、手性构型及疏水性等维度实现精准辨识与分离。应用于食品农药残留筛查时,该技术依托电场驱动下离子在毛细管内的差异化迁移速率完成组分解析^[44]。其检测端配置紫外吸收或激光诱导荧光等高灵敏检测器,可对分离组分进行精准定性定量表征,精确锁定农药种类及残留水平^[45]。孙雪峰等^[46]建立一种基于高效毛细管电泳技术、可同时高效检测淡水鱼肉中阿莫西林和氨苄西林残留的高通量检测方法。韦笑笑等^[47]利用羧甲基- β -环糊精(CM- β -CD)、二甲基- β -环糊精(DM- β -CD)对多环芳烃(PAHs)亲和力的差异,采用高效毛细管电泳仪检测纺织品及食品塑料包装中的PAHs。该方法操作简单、灵敏度高,回收率和精密度良好。高效毛细管电泳技术在食品中农药

残留的检测中具有出色的时效性、响应速度与灵敏度优势,但需警惕食品基质中的营养成分与添加剂等共存物质可能引发的干扰效应。

2.3 生物创新技术

2.3.1 分子印迹固相萃取 分子印迹固相萃取(MISPE)是利用与模板分子具有高亲和性、高选择性的分子印迹聚合物作为吸附剂,提取分离样品中的目标物质的一种前处理方式^[48]。MISPE具有可避免杂物干扰、分离速度快和富集效率高等优点,尤其是富集复杂混合物中特定组分的效果十分显著。分子印迹聚合物(MIPs)是用分子印迹技术制成的,用于吸附特定的目标物及与其结构类似的物质的聚合物^[49]。Jayasinghe等^[50]针对鱼饲料中黄曲霉素残留设计了一种 MISPE 和 HPLC 联用的检测方法,研究结果表明诺氟沙星基分子印迹固相萃取柱对其吸附性良好,可用于检测药物残留。

2.3.2 量子点检测 量子点(QDs)是一种基于纳米科学的不同于常规荧光染料的新型荧光探针,以其独特的光谱特性和优异的光化学稳定性,通过与生物、电化学、免疫学等技术的结合可以实现病原体的监测以及蛋白质的追踪^[51]。当量子点直接与分析物相互作用时,其荧光会发生动态猝灭,猝灭程度可用于检测农药和兽药残留^[52]。Fauzi等^[53]使用量子点直接检测法测定蜂蜜中多西环素残留,回收率和精密度良好,验证了 QDs 应用于检测食品中药物残留的可能性。Chen等^[54]将 CdTe QDs 加入到毛细管电泳的背景电解质溶液中作为荧光背景物质,成功地检测了牛奶和蜂蜜中 5 种喹诺酮类抗生素,建立了一种基于 QDs 的多残留物检测间接荧光法。近年来,基于 QDs 的方法由于其简单、快速和高灵敏度的优点已成为一类新的农药和兽药残留检测方法。

在食品兽药残留检测中,各类技术性能迥异。色谱-质谱联用技术(如 LC-MS/MS)灵敏度与特异性俱佳,堪称确证分析的“金标准”,但其设备昂贵、操作复杂。免疫吸附法(如 ELISA)优势在于高通量和便捷性,适于现场初筛,然而其精度较低且易受交叉反应干扰。毛细管电泳技术试剂消耗少、分离效率高,但在实际应用中其重现性与灵敏度常面临挑战。分子印迹技术则以其卓越的抗干扰能力和定制化特异性著称,但聚合物制备过程复杂限制了其广泛应用。新兴的量子点技术凭借极高的荧光灵敏度展现出巨大潜力,但其稳定性和标准化仍是待解的难题。这些方法共同构成了从实验室精确测定到现场快速筛查的技术体系。

3 结论与展望

兽药残留主要来源于动物饲料和屠宰加工过程,大部分兽药本质为广谱抑菌抗生素,进入人体蓄积后造成人体内病菌的耐药性并给人体自身的组织器官带来不可

挽救的损失,所以食品兽药残留检测势在必行。由于兽药种类繁多且有许多衍生物,兽药在动物体内消化代谢后残留量极低,导致兽药检测工作的灵敏度和精准度难以掌控。此外,目前用于兽药残留检测的仪器水平不高,且价格昂贵、日常维护维修复杂,造成兽药检测工作难以推进。随着近些年科学技术的不断发展,兽药残留检测技术呈现“前处理高效化、分析高通量化、设备便携化”趋势。加速溶剂萃取和 QuEChERS 因其自动化及低溶剂消耗成为主流样品提取方法;液相色谱-串联质谱凭借卓越的灵敏度与特异性仍是多残留分析的黄金标准;而生物传感器在快速筛查领域展现革命性潜力。未来需重点突破:① 纳米材料增强的富集界面;② 多类别残留同步精准定量;③ 现场检测设备的工程化应用。通过多学科交叉创新,构建从实验室到现场的完整检测体系,是保障食品安全的核心路径,也是未来科技发展的必经之路。

参考文献

- [1] MAURIZIO A, PERRUCCI S, TAMPONI C, et al. Control of gastrointestinal helminths in small ruminants to prevent anthelmintic resistance: the Italian experience[J]. *Parasitology*, 2023, 150(12): 1 105-1 118.
- [2] JIA M, E Z B, ZHAI F, et al. Rapid multi-residue detection methods for pesticides and veterinary drugs[J]. *Molecules*, 2020, 25(16): 3 590.
- [3] GARCIA-VOZMEDIANO A, MAURELLA C, CEBALLOS L A, et al. Machine learning approach as an early warning system to prevent foodborne *Salmonella* outbreaks in northwestern Italy [J]. *Veterinary Research*, 2024, 55(1): 72.
- [4] GARRIDO-ROMERO M, PAZOS F, SÁNCHEZ-MARTÍNEZ E, et al. Relevance of gut microbiome research in food safety assessment[J]. *Gut Microbes*, 2024, 16(1): 2410476.
- [5] 黎俊, 张菊平, 顾丽群, 等. 动物源食品中兽药残留检测中样品前处理方法研究进展[J]. *上海畜牧兽医通讯*, 2024(5): 10-18.
LI J, ZHANG J P, GU L Q, et al. Research progress on sample pretreatment methods for veterinary drug residues detection in animal source foods[J]. *Shanghai Journal of Animal Husbandry and Veterinary Communication Medicine*, 2024(5): 10-18.
- [6] 邓兰月. 动物源性食品中多兽药残留前处理方法研究进展[J]. *畜牧兽医科技信息*, 2020(3): 15-16.
DENG L Y. Research progress on pretreatment methods for multi-veterinary drug residues in animal-derived foods[J]. *Chinese Journal of Animal Husbandry and Veterinary Science Information Medicine*, 2020(3): 15-16.
- [7] ZHU C Y, FAN Y C, WU H W. The selective separation of carnosic acid and rosmarinic acid by solid-phase extraction and liquid-liquid extraction: a comparative study[J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5 493.

- [8] RAI RAT T, LIU Y K, HSU J C, et al. Combined effects of temperature and salinity on the pharmacokinetics of florfenicol in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) reared in brackish water[J]. *Frontiers in Veterinary Science*, 2022, 9: 826586.
- [9] GUO Y W, HONG L, GAO P F, et al. Development of a QuEChERS-HPLC-FLD procedure for the simultaneous detection of residues of florfenicol, its metabolite florfenicol amine, and three fluoroquinolones in eggs[J]. *Molecules*, 2024, 29(1): 252.
- [10] YE H L, LI S M, XI Y F, et al. Highly sensitive determination of antibiotic residues in aquatic products by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Antibiotics (Basel)*, 2022, 11(10): 1 427.
- [11] KANU A B. Recent developments in sample preparation techniques combined with high-performance liquid chromatography: a critical review[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 654: 462444.
- [12] 郭添荣, 吴文林, 万渝平, 等. HLB净化/高分辨液质联用法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 T R, WU W L, WAN Y P, et al. Rapid screening of 45 kinds of veterinary drugs residues in animal liver using prime HLB purification/UHPLC-Q-orbitrap HRMS[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(7): 287-299.
- [13] 佟芳获, 潘晓敏, 邱国林, 等. LC-MS/MS检测动物源性食品中12种激素类、硝基咪唑类和酰胺醇类药物残留[J]. *食品安全导刊*, 2023(14): 53-57, 62.
- TONG F D, PAN X M, QIU G L, et al. Detection of residues of 12 hormone drugs, nitroimidazole drugs, and amphenicols drugs in animal derived foods by LC-MS/MS[J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(14): 53-57, 62.
- [14] 赵天珍, 宋海霞, 何国成, 等. 通过式固相萃取柱/超高效液相色谱—串联质谱法同时测定水产养殖沉积物中磺胺类、喹诺酮类、四环素类22种抗生素兽药残留[J]. *安徽化工*, 2024, 50(2): 170-176.
- ZHAO T Z, SONG H X, HE G C, et al. Simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and tetracycline 22 antibiotics residues in aquaculture sediments using solid-phase extraction column/ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2024, 50(2): 170-176.
- [15] 孙鹏飞, 毛莉, 韦国清, 等. 高效液相色谱—串联三重四级杆质谱法同时测定蜂蜜中甲硝唑、氯霉素[J]. *食品安全导刊*, 2025, 19(23): 99-104.
- SUN P F, MAO L, WEI G Q, et al. Simultaneous determination of metronidazole and chloramphenicol in honey by high performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety Guide*, 2025, 19(23): 99-104.
- [16] MINATANI T, SAKAMOTO Y, NAGAI H, et al. Determination of residues of phenicol drugs in ayu (*Plecoglossus altivelis*) by LC-MS/MS[J]. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 2017, 58(3): 143-148.
- [17] BORTOLOTTI A R, DANIEL D, REYES FGR. Occurrence of antimicrobial residues in tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets produced in Brazil and available at the retail market[J]. *Food Research International*, 2021, 140: 109865.
- [18] HARO-GONZÁLEZ J N, CASTILLO-HERRERA G A, MARTÍNEZ-VELÁZQUEZ M, et al. Clove essential oil (*Syzygium aromaticum* L. myrtaceae): extraction, chemical composition, food applications, and essential bioactivity for human health[J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6 387.
- [19] PROKOPCHUK D, POKROVSKIY O. On the enhanced accuracy of kinetic curve building in supercritical fluid extraction from aroma plants using a new 3d-printed extract collection device[J]. *Molecules*, 2020, 25(9): 2 008.
- [20] ZHU B, JIANG X Y, LI S J, et al. An overview of recycling phenolic resin[J]. *Polymers (Basel)*, 2024, 16(9): 1 255.
- [21] 李慧, 张世山, 李慧娟, 等. 食用菌中氯化石蜡的污染水平及摄入风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(7): 2 334-2 342.
- LI H, ZHANG S S, LI H J, et al. Concentrations and risk assessment of short and medium chain chlorinated paraffins in edible fungi[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(7): 2 334-2 342.
- [22] WOLDEMARIAM G, KYAD A, MOORE S, et al. Development and validation of a HPLC-UV method for urea and related impurities[J]. *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology*, 2020, 74(1): 2-14.
- [23] 方智宏, 张心晴, 严思睿, 等. 加速溶剂萃取—固相微萃取—气相色谱—串联质谱法测定鱼肉中的14种硝基多环芳烃[J]. *环境监控与预警*, 2025, 17(1): 56-61, 97.
- FANG Z H, ZHANG X Q, YAN S R, et al. Determination of fourteen kinds of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fish meat by accelerated solvent extraction-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2025, 17(1): 56-61, 97.
- [24] AREO O M, ABAFE O A, GBASHI S, et al. Detection of multimycotoxins in rooibos and other consumed teas in South Africa by a modified QuEChERS method and ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food Control*, 2023, 143: 109255.
- [25] ZOUBIR J, BAKAS I, ASSABBANE A. A simple platform for the electro-catalytic detection of the dimetridazole using an electrochemical sensor fabricated by electro-deposition of Ag on carbon graphite: application: orange juice, tomato juice and tap water[J]. *Heliyon*, 2021, 7(7): e07542.
- [26] KANG H S, KIM M, KIM E J, et al. Determination of 66

- pesticide residues in livestock products using QuEChERS and GC-MS/MS[J]. Food Science and Biotechnology, 2020, 29(11): 1 573-1 586.
- [27] CHENG R, XIE Y J, CHANG Q Y, et al. Simultaneous determination of 202 pesticide residues and 19 mycotoxins in coix seed by QuEChERS coupled with LC-Q-TOF/MS and subsequent assessment of dietary exposure risk[J]. Food Control, 2025, 175: 11301.
- [28] 陆彦蓉, 杨娅林, 殷晓阳, 等. 磁性纳米材料在兽药残留检测应用中的研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2022, 56(2): 88-93.
- LU Y R, YANG Y L, YIN X Y, et al. Research progress of magnetic nanomaterials in veterinary drug residue detection[J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2022, 56(2): 88-93.
- [29] 李燕莹, 周庆琼, 陈羽中, 等. 磁固相萃取在食品分析中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(8): 323-330, 336.
- LI Y Y, ZHOU Q Q, CHEN Y Z, et al. Research progress of magnetic solid phase extraction in food analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(8): 323-330, 336.
- [30] 徐丽佳. 基于色谱法的兽药残留检测方法优化研究[J]. 浙江畜牧兽医, 2025, 50(3): 5-8.
- XU L J. Optimization study on veterinary drug residue detection method based on chromatography[J]. Zhejiang Journal Animal Science and Veterinary Medicine, 2025, 50(3): 5-8.
- [31] 侯霞, 董学畅, 杨光宇, 等. 快速分离柱 HPLC 测定猪肉中氟喹诺酮类兽药的残留[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2007, 16(3): 225-227.
- HOU X, DONG X C, YANG G Y, et al. Study on determination of seven fluoroquinolones in pork sample by rapid high performance liquid chromatography[J]. Journal of Yunnan Minzu University (Natural Sciences Edition), 2007, 16(3): 225-227.
- [32] 姜佩, 张慧, 曹慧, 等. 盐析辅助液液萃取-HPLC-MS/MS 法检测液态乳中 13 种双酚类和烷基酚类物质[J]. 食品与机械, 2022, 38(12): 32-36, 225.
- JIANG K, ZHANG H, CAO H, et al. Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled with HPLC-MS/MS for determination of 13 kinds of bisphenols and alkyl phenol compounds in liquid dairy products[J]. Food & Machinery, 2022, 38(12): 32-36, 225.
- [33] QIU Q K, WU Y, YAN X H, et al. Porous electrospun microfibers for low flow-resistant solid phase extraction of fluoroquinolones in tap water, egg and milk samples[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1 661: 462719.
- [34] 廖步岩. 基于气相色谱-质谱联用的乳制品抗生素兽药残留检测方法的研究[J]. 宜春学院学报, 2023, 45(6): 102-107.
- LIAO B Y. Study on detection method of antibiotic veterinary drug residues in dairy products based on gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Yichun University, 2023, 45(6): 102-107.
- [35] 江勇, 胡贵祥, 朱惠芳. 固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定肉产品中的克伦特罗[J]. 肉类研究, 2014, 28(4): 11-13.
- JIANG Y, HU G X, ZHU H F. Using solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry to determine clenbuterol in meat[J]. Meat Research, 2014, 28(4): 11-13.
- [36] 彭英, 何欢, 孙成, 等. 新型固相微萃取-高效液相色谱测定牛奶中 4 种磺胺类药物残留[J]. 分析化学, 2013, 41(4): 529-533.
- PENG Y, HE H, SUN C, et al. A novel solid-phase microextraction method coupled with HPLC for determination of four sulfonamides in milk samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(4): 529-533.
- [37] 张仟春, 杨燕群, 苏姚, 等. 固相微萃取/高效液相色谱联用分析食品中痕量苯并咪唑[J]. 分析测试学报, 2017, 36(6): 718-724.
- ZHANG Q C, YANG Y Q, SU Y, et al. Determination of trace benzimidazoles in foods by solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(6): 718-724.
- [38] 李爽, 赵云珠, 王明慧, 等. 免疫测定法检测农药残留的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(21): 210-216.
- LI S, ZHAO Y Z, WANG M H, et al. Immunoassays for the detection of pesticide residues: a review[J]. Food Research and Development, 2024, 45(21): 210-216.
- [39] ANTOS J, GARCÍA-CANSINO L, GARCÍA M Á, et al. Improved methodology to survey veterinary antibiotics in environmental samples using μ SPEd microextraction followed by ultraperformance liquid chromatography[J]. Chemical Communications, 2025, 8(1): 68.
- [40] 吕丽兰, 张娅, 陆覃昱, 等. DPPs 类有机磷农药宽谱酶联免疫吸附分析方法的建立[J]. 西南农业学报, 2022, 35(11): 2 659-2 666.
- LV L L, ZHANG Y, LU Q Y, et al. Establishment of broad-spectrum enzyme-linked immunosorbent assay for organophosphorus pesticides in the DPPs group[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2022, 35(11): 2 659-2 666.
- [41] HONGSIBSONG S, PRAPAMONTOL T, XU T, et al. Monitoring of the organophosphate pesticide chlorpyrifos in vegetable samples from local markets in northern Thailand by developed immunoassay[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(13): 4 723.
- [42] ZHANG Z J, CHEN Q P, HUANG H, et al. Ultrasensitive immunoassay for the determination of imidacloprid in medicinal herbs[J]. Analytical Letters, 2023, 56(11): 1 843-1 855.
- [43] JIN Y Q, JIN Z H, SUN D, et al. Preparation of spirodiclofen

- monoclonal antibody and establishment of indirect competitive enzyme - linked immunosorbent assay[J]. Food Chemistry, 2023, 417: 135936.
- [44] AHMED S, NING J N, PENG D P, et al. Current advances in immunoassays for the detection of antibiotics residues: a review[J]. Food and Agricultural Immunology, 2020, 31(1): 268-290.
- [45] 孙玉峰, 孙学文, 杨菊叶. 食品中农药残留的检测方法比较研究[J]. 现代食品, 2023, 29(16): 48-50.
- SUN Y F, SUN X W, YANG J Y. Comparative study on detection methods of pesticide residues in food[J]. Modern Food, 2023, 29(16): 48-50.
- [46] 孙雪峰, 王方雨. 高效毛细管电泳法检测淡水鱼肉中阿莫西林和氨苄西林残留方法的建立[J]. 肉类研究, 2023, 37(6): 29-33.
- SUN X F, WANG F Y. Establishment of a high performance capillary electrophoresis method for the determination of amoxicillin and ampicillin residues in freshwater fish[J]. Meat Research, 2023, 37(6): 29-33.
- [47] 韦笑笑, 周俭, 白璐. 超声萃取—亲和毛细管电泳—激光诱导荧光法同时测定纺织品和食品塑料包装中16种多环芳烃的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2024, 60(2): 194-199.
- WEI X X, ZHOU J, BAI L. Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in textiles and food packages by ultrasonic extraction-affinity capillary electrophoresis-laser-induced fluorescence method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2024, 60(2): 194-199.
- [48] 孙震, 黄苓, 单月梅, 等. 分子印迹固相萃取技术在食品安全检测中的运用[J]. 现代食品, 2023, 29(16): 23-25.
- SUN Z, HUANG C, SHAN Y M, et al. Application of molecular imprinted solid phase extraction technology in food safety detection[J]. Modern Food, 2023, 29(16): 23-25.
- [49] 田春霞. 分子印迹固相萃取技术在食品安全检测中的应用进展[J]. 化学试剂, 2017, 39(11): 1 175-1 178, 1 192.
- TIAN C X. Application development of molecularly imprinted solid-phase extraction technology on detection in food safety [J]. Chemical Reagents, 2017, 39(11): 1 175-1 178, 1 192.
- [50] JAYASINGHE G, DOMÍNGUEZ R, BERMEJO P, et al. Ultrasound assisted combined molecularly imprinted polymer for the selective micro-solid phase extraction and determination of aflatoxins in fish feed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 609: 460431.
- [51] SHALILEH F, SHAMANI N, GOLBASHY M, et al. Synergistic applications of quantum dots and magnetic nanomaterials in pathogen detection: a comprehensive review [J]. Nanotechnology, 2024, 36(5): 1-14.
- [52] DING R, CHEN Y, WANG Q S, et al. Recent advances in quantum dots-based biosensors for antibiotics detection[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2022, 12(3): 355-364.
- [53] FAUZI N I M, FEN Y W, OMAR N A S, et al. Recent advances on detection of insecticides using optical sensors[J]. Sensors, 2021, 21(11): 3 856.
- [54] CHEN G H, SUN J, DAI Y J, et al. Determination of nicotine pesticide residues in vegetables by micellar electrokinetic capillary chromatography with quantum dot indirect laser-induced fluorescence[J]. Electrophoresis, 2012, 33(14): 2 192-2 196.