

SinChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定禽类产品中磺胺类药物及其增效剂

乔颖^{1*}, 刘雪红¹, 韩凤丽¹, 袁奎敬¹, 侯颖¹, 孙进健¹, 李俊², 葛祥武¹

(1. 大连市检验检测认证技术服务中心, 大连 116037; 2. 中国农业科学院饲料研究所, 北京 100081)

摘要: **目的** 建立 SinChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定禽类产品中磺胺类药物及其增效剂的分析方法。**方法** 样品经甲酸乙腈提取后, 经基质分散净化装置(SinChERS)净化, 采用 Agilent SB RRHD C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)进行分离, 以 0.1%甲酸水溶液和 0.1%甲酸乙腈溶液为流动相进行梯度洗脱, 质谱采集采用电喷雾正离子模式, 通过多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方式检测。**结果** 磺胺类药物及其增效剂在 1~50 μg/L 浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)为 0.9994~0.9999。在 1.0、2.0、10.0 μg/kg 3 个添加水平下, 其平均回收率均在 70.2%~99.5%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均小于等于 8.6%, 方法定量限为 1.0 μg/kg。**结论** 该方法快速简便、准确可信、灵敏度高, 适合禽类产品中磺胺类药物及其增效剂的残留检测。

关键词: SinChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 禽类产品; 磺胺类药物; 磺胺增效剂

Simultaneous determination of sulfonamides and sulfonamide potentiators residues in poultry products by SinChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

QIAO Ying^{1*}, LIU Xue-Hong¹, HAN Feng-Li¹, YUAN Kui-Jing¹, HOU Ying¹, SUN Jin-Jian¹, LI Jun², GE Xiang-Wu¹

(1. Dalian Center for Food and Drug Control and Certification, Dalian 116037, China; 2. Institute of Feed Research of Chinese Academy Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of sulfonamides and sulfonamide potentiators residues in poultry products by SinChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted by formic acid-acetonitrile, purified by a novel pressing of the SinChERS packing column, separated by Agilent SB RRHD C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) with 0.1% formic acid-water and 0.1% formic acid-acetonitrile as mobile phases for gradient elute, then analyzed by UPLC-MS/MS. The determination was carried out with electrospray ion source under the positive ion mode and multiple reaction monitoring (MRM) mode. **Results** The calibration curves of the sulfonamides and sulfonamide potentiators showed an excellent linearity in the range of 1~50 μg/L, the correlation coefficient (r^2) were between 0.9994 and 0.9999. The average recoveries were between 70.2%~99.5% at 3 spiked levels of 1.0, 2.0 and 10.0 μg/kg. The

*通信作者: 乔颖, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为畜产品及饲料质量安全。E-mail: qiaoyingwd@163.com

*Corresponding author: QIAO Ying, Master, Pharmacist, Dalian Center for Food and Drug Control and Certification, Dalian 116037, China. E-mail: qiaoyingwd@163.com

relative standard deviations (RSDs) were less than or equal to 8.6%. The limits of quantitation for the sulfonamides and sulfonamide potentiators were 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** The proposed method is efficient, reliable and sensitive, which can be used for the detection of sulfonamides and sulfonamide potentiators residues in poultry products.

KEY WORDS: SinChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; poultry products; sulfonamides; sulfonamide potentiators

0 引言

磺胺类药物是一类在结构上具有对氨基苯磺酰胺的广谱抗生素,其用途为预防和治疗细菌感染性疾病,由于其使用成本低、药效发挥快等特点,在禽类养殖过程中使用较广泛^[1-2]。磺胺增效剂在结构上均含有 5-取代苄基-2,4-二氨基嘧啶,主要包括三甲氧苄氨嘧啶(甲氧苄啶)、二甲氧苄氨嘧啶(敌菌净)、二甲氧甲基苄氨嘧啶(奥美普林)等,常与磺胺类药物联合使用使细菌的叶酸代谢受到双重阻断,抗菌作用可提升数十倍^[3]。常见的配伍组合有磺胺甲恶唑+甲氧苄啶(复方新诺明)、磺胺嘧啶+甲氧苄啶、磺胺对甲氧嘧啶+敌菌净、磺胺二甲氧嘧啶+奥美普林等^[4-7]。但是由于磺胺类药物在动物体内代谢缓慢,长期使用可通过食物链传递给人,致使其在人体中蓄积而产生毒副作用和耐药性。同时磺胺增效剂三甲氧苄氨嘧啶已有研究证明其在人体内蓄积,能产生骨髓微核抑制效应,而且易导致白细胞、血小板减少等症状产生^[8];二甲氧苄氨嘧啶具有遗传毒性也已经被证实^[9]。GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》中规定磺胺类药物在家禽中的最大残留限量为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,甲氧苄啶在家禽中的最大残留限量为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且产蛋期家禽禁用。

动物源性食品种类多、范围广,但文献报道中有关磺胺及其增效剂的检测方法所涉及的基质种类多集中在肉类产品^[10-12],对鸡蛋和鸡肝等基质的报道较少。鸡蛋中富含蛋白质和脂肪,还含有特殊的磷脂;鸡肝中含有特殊的核黄素,这些杂质都会对目标化合物的测定产生较大干扰。因此,本研究选择了鸡肉、鸡蛋、鸡肝 3 种基质,旨在建立一种能适用于多种复杂基质的有效前处理方法。

目前,国家标准和文献报道中针对畜产品中磺胺类药物及其增效剂的检测,净化方式主要包括提取液用正己烷直接除脂^[13]、提取液过固相萃取小柱(HLB 柱、MCX 柱)^[14-16]等方式。采用正己烷直接除脂,样品前处理时间短,但除脂效果不佳,基质效应较明显。而采用固相萃取法除脂,前处理较费时,不利于大批量样品的检测。本研究选择的 SinChERS (single-step, cheap, effective, rugged and safe)方法,是基于 QuEChERS 而开发的一种新技术。该技术将特定的纳米结构填料与固相吸附相结合作为净化材料填充于针管式柱管中,让样品提取液缓慢流过净化材料而

使杂质充分吸附,从而一步完成净化过程^[17-20]。该方法能明显缩短前处理时间,大幅度减少有机溶剂的使用量,同时对复杂基质的净化效果良好,能够明显改善基质干扰,大大地提升了定性与定量的准确性。

本研究拟采用 SinChERS 净化方法结合超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时检测鸡肉、鸡蛋、鸡肝中的磺胺类药物及其增效剂,以期为复杂基质中磺胺类药物及其增效剂的残留检测提供快速、准确、稳定的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

本实验采用的鸡肉、鸡蛋、鸡肝样品均购置于本地超市。

磺胺类药物:磺胺嘧啶(sulfadiazine, SD)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SMR)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺间二甲氧嘧啶(sulfadimethoxine, SDM)、磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SM2)、磺胺索嘧啶(sulfisomidine, SIM)、磺胺邻二甲氧嘧啶(sulfadoxine, SDM)、磺胺-6-甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺对甲氧嘧啶(sulfameter, SMD)、磺胺氯吡嗪(sulfachloropyridazine, SCP)、磺胺氯吡嗪(sulfalozine, SCZ)(纯度大于 99%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。磺胺增效剂:二甲氧苄氨嘧啶(diaveridine, DVD)、二甲氧甲基苄氨嘧啶(ormetoprim, OMP)、三甲氧苄氨嘧啶(trimethoprim, TMP)(纯度大于 98%,中国 Frist Standard 公司)。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);正己烷、无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);SinChERS 净化柱(SinChERS-ANT)、萃取盐包(5 g NaCl)(天津安邦键合有限公司);实验室用水为 Milli-Q 超纯水;0.22 μm GHP 滤膜(美国 Waters 公司)。

Waters Xevo TQ-S 高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司);IKA MS3 混合漩涡仪(德国 IKA 公司);CF16RX 型高速冷冻离心机(日本日立公司);Lab Tech M64 型全自动高通量平行浓缩仪(北京莱伯泰科有限公司);KQ-250B 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

动物组织先经均质机绞碎并使之均匀化,称取5 g 试样(准确至0.01 g)于50 mL 塑料离心管中,加入20 mL 1% 甲酸乙腈溶液,涡旋1 min,超声提取20 min,再加入萃取盐包,涡旋混匀,-4 °C下10000 r/min离心5 min。上清液转移至50 mL 离心管中,将SinChERS 净化柱垂直插入离心管内,缓慢下压净化柱顶部,准确吸取7 mL 净化后溶液,于50 °C水浴下浓缩至近干。准确加入1 mL 初始流动相,涡旋1 min 溶解残渣。溶液用0.22 μm 滤膜过滤后,供UPLC-MS/MS 仪测定。

1.2.2 标准溶液的配制

标准储备液:分别称取各标准品适量,用甲醇溶解并定容,配成质量浓度均为100 mg/L 的标准储备液,于-20 °C条件下贮存。

混合标准工作液:精密吸取上述标准储备液(100 mg/L)各1.0 mL 于100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得到质量浓度均为1 mg/L 的混合标准工作液。

基质混合标准系列工作液:取鸡肉、鸡肝、鸡蛋多份空白样品,按照1.2.1 样品前处理方法提取,得到不同基质的空白基质溶液,根据实验需要配成质量浓度为1、2、5、10、20、50 μg/L 的基质混合标准工作液。

1.2.3 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱:Agilent SB RRHD C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm,

1.8 μm);柱温:30 °C;进样量:3 μL;流速:0.3 mL/min;流动相:0.1%甲酸乙腈(A相)-0.1%甲酸水溶液(B相);梯度洗脱程序:0~2.0 min,95%~70% B;2.0~4.0 min,70%~20% B;4.0~5.1 min,20%~95% B;7.5 min,95% B。

(2)质谱条件

离子源:电喷雾离子源正离子(electron spray ionization, ESI+);扫描模式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式;离子源温度:150 °C;毛细管电压:0.5 kV;脱溶剂气温度:550 °C;脱溶剂气流量:900 L/h。

1.2.4 数据处理

每组实验重复测定3次或6次,结果以平均值±标准差表示,利用Excel 软件进行作图 and 数据分析。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的确定

多反应监测离子对、质谱采集参数、保留时间信息,见表1,其中以化合物的保留时间和2对MRM 离子对进行定性,以定量MRM 离子对的峰面积进行定量。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 流动相的选择

通过实验摸索,观察到使用乙腈和水作为流动相时,化合物可以取得较高响应。在流动相中加入少量酸的目的是为化合物在正离子模式下提供质子,为了使整个分析过程中酸度保持相对稳定,在流动相A 和流动相B 中均添加了0.1%甲酸。

表1 磺胺类药物及其增效剂的质谱采集参数及定量限

Table 1 Mass parameters and the limits of quantitation of sulfonamides and sulfonamide potentiators

化合物	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/eV	定量限/(μg/kg)
磺胺嘧啶	2.33	251.3	155.9*, 91.9	25	15, 25	1.0
磺胺甲基嘧啶	2.61	265.3	91.9*, 155.9	35	28, 18	1.0
磺胺甲恶唑	3.36	254.1	155.9*, 146.9	20	15, 24	1.0
磺胺二甲嘧啶	2.82	279.2	185.9*, 155.9	20	17, 18	1.0
磺胺索嘧啶	2.04	278.9	185.8*, 123.8	30	15, 20	1.0
磺胺间二甲氧嘧啶	3.62	311.3	156.0*, 107.9	20	20, 30	1.0
磺胺邻二甲氧嘧啶	3.31	311.3	155.8*, 107.8	20	20, 30	1.0
磺胺-6-甲氧嘧啶	3.11	281.2	155.9*, 125.9	20	20, 18	1.0
磺胺对甲氧嘧啶	2.95	281.0	155.9*, 214.8	20	20, 15	1.0
磺胺氯吡嗪	3.23	285.1	155.8*, 91.8	35	13, 25	1.0
磺胺氯吡嗪	3.61	285.1	155.9*, 91.9	35	13, 25	1.0
二甲氧苄氨嘧啶	2.24	261.0	244.9*, 122.8	20	25, 15	1.0
二甲氧甲基苄氨嘧啶	2.52	275.0	122.8*, 259.0	30	28, 22	1.0
三甲氧苄氨嘧啶	2.37	291.4	230.1*, 261.1	20	25, 23	1.0

注:*为定量离子。

2.2.2 色谱柱的选择

在上述流动相基础上, 本实验考察了 3 种色谱柱对目标化合物的分离效果, 分别为(1) Waters BEH C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); (2) Agilent SB RRHD C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); (3) Kinetex F5 色谱柱(50 mm×3.0 mm, 2.6 μm)。结果表明当选用 Agilent SB RRHD C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)时, 形成的色谱峰峰形尖锐, 对 SDM 和 SDM'、SIM 和 SM2、SMM 和 SMD、SCZ 和 SCP 4 组同分异构体化合物的分离效果更佳, 因此选择色谱柱(2) Agilent SB RRHD C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。优化后几组同分异构体的色谱图如图 1 所示。

2.3 前处理方法的优化

2.3.1 提取试剂的选择

乙腈和酸性乙腈都具有沉淀蛋白的效果, 且提取出的脂肪含量较低, 有利于后续的脱脂净化^[21]。实验中比较了乙腈、甲酸乙腈和乙酸乙腈 3 种提取试剂的提取效率, 在空白鸡肉样品中添加 20 μg/kg 的混合目标化合物, 采用以上 3 种提取液进行提取, 对提取溶液直接上机测定, 比较 3 种提取液中磺胺类药物及其增效剂的峰面积总和, 结

果表明采用甲酸乙腈作为提取试剂时, 提取效率最佳。同时采用相同的方法, 对乙腈中甲酸浓度进行优化, 分别比较 0.1%甲酸乙腈、1%甲酸乙腈和 5%甲酸乙腈, 结果表明采用 1%甲酸乙腈即可获得较高的提取效率。

2.3.2 净化方法的选择

本研究在空白鸡蛋样品中添加了 10 μg/kg 的混合目标化合物, 通过计算磺胺类药物及其增效剂的平均回收率和统计前处理时间对正己烷直接除脂、固相萃取法(MCX 柱净化)及 SinChERS 法 3 种净化方式进行比较, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 采用正己烷直接除脂净化, 样品的前处理时间相对较短, 但对鸡蛋中磺胺类药物及其增效剂的平均回收率较 SinChERS 法低, 而且最终上机溶液的颜色较深, 比较浑浊; 采用固相萃取法除脂, 前处理时间增加了近 1 倍, 不利于大批量样品的检测, 而且其平均回收率比 SinChERS 法低近 30%; 而采用 SinChERS 法进行净化, 磺胺类药物及其增效剂的平均回收率均较高, 且前处理耗时较短, 在获得优异净化效果的同时节省了前处理时间, 因此最终选择 SinChERS 法作为本研究的净化方法。

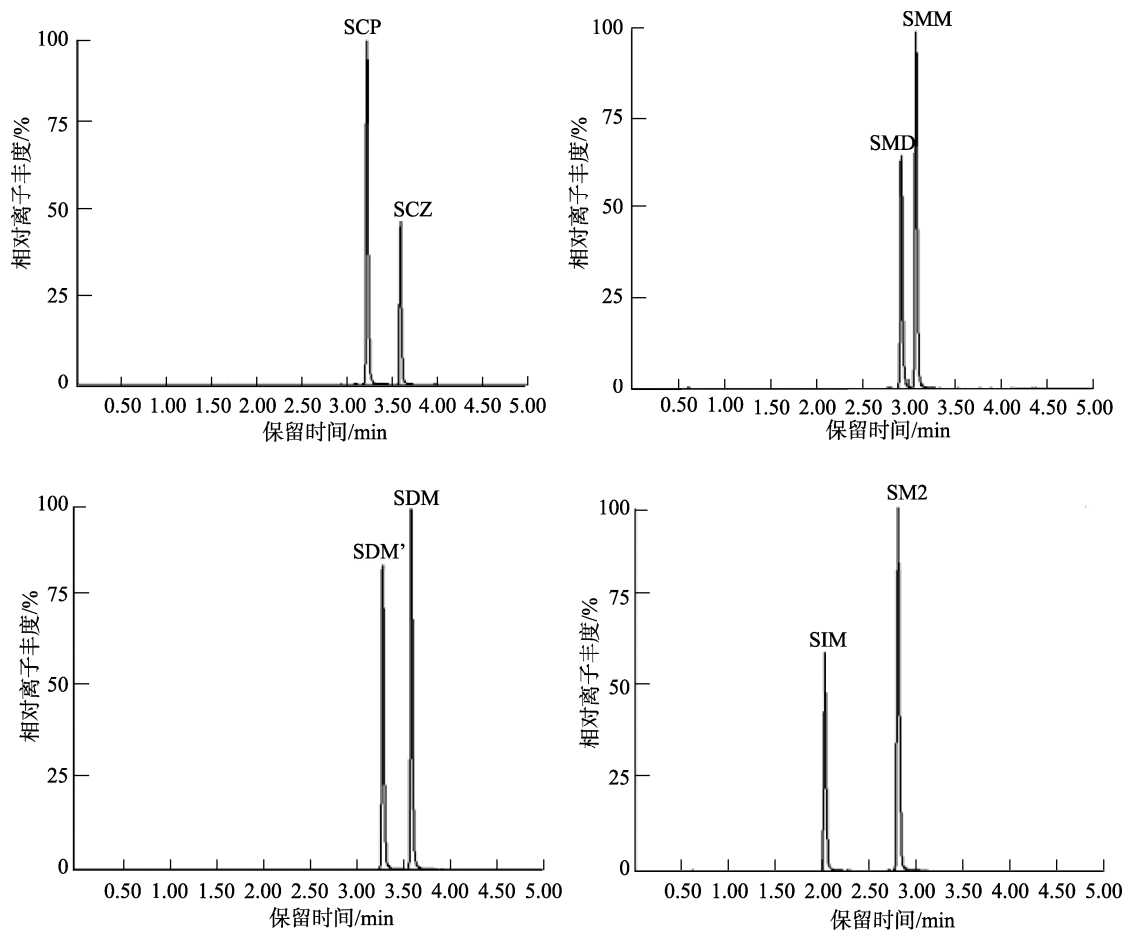
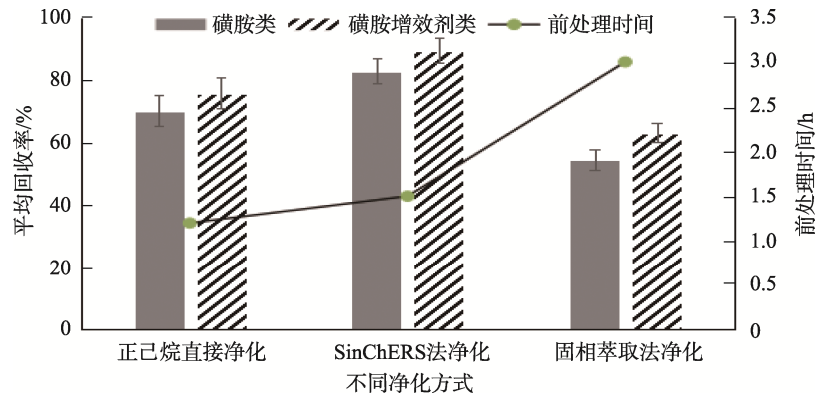


图 1 SCP 与 SCZ、SMD 与 SMM、SDM' 与 SDM、SIM 与 SM2 的色谱图
Fig.1 Chromatograms of SCP and SCZ, SMD and SMM, SDM' and SDM, SIM and SM2

图 2 不同净化方式对磺胺类药物及其增效剂平均回收率及前处理时长的影响($n=3$)Fig.2 Effects of different purification patterns on average recoveries and treatment times of sulfonamides and sulfonamide potentiators ($n=3$)

2.3.3 不同禽类样品前处理的特别关注点

鸡肉样品直接加入酸化乙腈后,样品会抱团结块,涡旋振荡很难将样品打散,不利于样品中待测物的提取。本方法针对鸡肉样品,在加入酸化乙腈前,先加入 1 mL 水涡旋混匀使肉呈肉糜状,再进行提取,可获得较好的提取效果。鸡蛋和鸡肝样品中含有大量的蛋白质、脂肪及核黄素等,为了获得最优的净化效果并对检测仪器进行充分的保护,本方法在采用 SinChERS 装置净化前,先用 20 mL 乙腈饱和的正己烷对提取液进行除脂,然后再进行 SinChERS

净化,可以得到干净透明的待测液。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性范围

将基质混合标准系列工作液过 0.22 μm 滤膜后,上机进行测定,以质量浓度(X , $\mu\text{g/L}$)为横坐标,定量 MRM 离子对的峰面积 Y 为纵坐标绘制标准曲线,线性回归方程如表 2 所示。结果表明,磺胺类药物及其增效剂在质量浓度为 1~50 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性关系良好,相关系数(r^2)为 0.9994~0.9999。

表 2 磺胺类药物及其增效剂的回收率和线性方程
Table 2 Average recoveries and linear equations of sulfonamides and sulfonamide potentiators

	添加浓度/ $(\mu\text{g/kg})$	鸡肉		鸡蛋		鸡肝		线性方程
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	
磺胺嘧啶	1.0	86.4	3.8	88.5	4.2	72.8	7.2	$Y=18146.9X+1412.96$
	2.0	87.3	3.3	89.6	3.3	73.4	4.1	
	10.0	87.6	2.0	88.0	5.2	71.9	2.2	
磺胺甲基嘧啶	1.0	91.2	2.1	85.3	3.6	73.4	6.6	$Y=18635.2X+1738.68$
	2.0	90.2	4.1	86.2	4.8	72.8	5.2	
	10.0	92.3	1.5	84.9	6.3	73.4	3.3	
磺胺甲恶唑	1.0	88.5	5.5	81.2	5.3	72.3	4.2	$Y=4797.6X+345.34$
	2.0	89.3	4.6	82.6	6.6	73.1	3.3	
	10.0	88.7	2.5	83.4	7.9	73.5	2.8	
磺胺二甲嘧啶	1.0	89.3	4.8	83.0	2.1	71.2	1.6	$Y=44745.6X+2147.06$
	2.0	91.2	7.8	84.5	3.2	72.2	3.2	
	10.0	90.7	6.0	82.9	4.3	71.8	4.1	
磺胺索嘧啶	1.0	81.8	2.6	79.8	4.4	74.4	4.5	$Y=37525.7X+1943.32$
	2.0	83.3	3.6	79.5	4.5	75.7	7.1	
	10.0	84.2	5.9	78.4	5.2	73.9	6.2	

表 2(续)

	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	鸡肉		鸡蛋		鸡肝		线性方程
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	
磺胺间二甲氧嘧啶	1.0	86.0	2.8	84.0	2.3	74.8	4.3	$Y=47469.9X+2165.13$
	2.0	87.9	4.4	85.3	3.3	73.5	3.2	
	10.0	85.8	5.8	84.1	4.6	72.9	2.8	
磺胺邻二甲氧嘧啶	1.0	89.7	3.4	85.8	2.8	73.5	6.5	$Y=43659.7X+1853.38$
	2.0	88.6	5.6	85.2	3.4	74.4	3.4	
	10.0	90.1	6.2	86.6	4.3	72.1	5.2	
磺胺-6-甲氧嘧啶	1.0	86.9	4.2	79.4	6.2	71.3	7.9	$Y=25595.2X+1148.94$
	2.0	87.5	7.8	78.4	5.7	72.4	6.3	
	10.0	88.2	4.3	79.9	8.6	73.6	4.1	
磺胺对甲氧嘧啶	1.0	80.4	5.4	84.4	4.5	73.4	5.3	$Y=11756.2X+3048.49$
	2.0	79.3	3.8	85.3	3.2	72.8	4.6	
	10.0	82.4	4.6	87.2	4.1	74.3	7.8	
磺胺氯吡啶	1.0	85.3	1.2	81.9	5.8	77.3	6.2	$Y=18735.2X+1789.22$
	2.0	86.4	2.6	82.4	6.2	78.9	5.4	
	10.0	85.9	1.7	83.3	4.2	78.1	3.3	
磺胺氯吡啶	1.0	80.2	1.8	73.8	5.3	72.6	2.8	$Y=4479.8X+458.02$
	2.0	82.2	2.3	74.2	4.8	70.2	6.3	
	10.0	81.6	4.6	72.8	3.2	71.5	2.5	
二甲氧苄氨嘧啶	1.0	98.6	2.9	87.3	2.0	79.6	1.6	$Y=33316.3X+3183.56$
	2.0	97.3	3.2	89.2	4.1	78.4	3.1	
	10.0	99.5	5.1	88.6	1.3	80.2	2.7	
二甲氧甲基苄氨嘧啶	1.0	99.3	3.6	89.0	1.4	83.8	3.2	$Y=26420.9X+2290.94$
	2.0	98.6	5.6	89.3	3.2	84.1	4.6	
	10.0	97.3	4.1	90.1	4.8	82.9	5.4	
三甲氧苄氨嘧啶	1.0	97.7	3.3	88.6	1.9	75.9	2.5	$Y=25320.1X+1548.66$
	2.0	96.8	2.4	87.4	2.7	74.8	3.2	
	10.0	99.2	4.3	88.9	3.6	76.2	1.2	

2.4.2 定量限

方法的定量限是指在获得满意的回收率和标准偏差的前提下,在样品中可以检测到目标化合物的最低浓度^[22]。本方法中各磺胺类药物及其增效剂的定量限均可实现 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在该水平下的平均添加回收率为 71.2%~99.3%,相对标准偏差均低于 7.9%,表明其满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对方法学验证中定量限的要求。

2.4.3 回收率和精密度

分别取空白鸡肉、鸡蛋、鸡肝样品,设置 1.0、2.0、

10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个添加水平,每个水平 6 个平行,按照 1.2.1 中样品的前处理方法测定,进行方法的回收率和精密度实验。结果如表 2 所示,11 种磺胺类药物的平均回收率在 70.2%~92.3%之间,相对标准偏差均小于等于 8.6%;3 种磺胺增效剂的平均回收率在 74.8%~99.5%之间,相对标准偏差均小于等于 5.6%。结果表明该方法的准确度和精密度均良好,适用于禽类产品中磺胺类药物及其增效剂的检测。

2.5 实际样品分析

按照本研究所建立的方法,对实际鸡肉、鸡蛋、鸡肝

样品进行测定,共检测样品 60 批次。在 1 份鸡肉样品中检出磺胺二甲嘧啶,与 GB/T 20759—2006《畜禽肉中十六种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》的测定结果进行比较:本研究的测定结果为(15.8±0.5) μg/kg,国家标准方法测定结果为(13.6±0.3) μg/kg,2 种测定方法检测结果的相对偏差为 7.5%,偏差小于 10%,表明本方法测定结果与采用国家标准获得的测定结果无差异,说明采用本研究方法进行测定可以得到准确可靠的数据。

3 结论与讨论

本研究采用 SinCHERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉、鸡蛋、鸡肝 3 种禽类产品中磺胺类药物及其增效剂,以酸化乙腈作为提取液,经 SinChERS 法净化,可以有效地去除样品中蛋白质、脂肪及磷脂等干扰,有效地提高了待测组分的回收率。而且采用的 SinChERS 净化法,可实现对样品的一步式净化,极大地节约了前处理时间,也节省了有机试剂的使用量。本方法操作简便、线性关系良好、具有较好的准确度和精密度,测定结果稳定可靠,可弥补国家标准和行业标准的不足,可用于日常对大批量禽类产品中磺胺类药物及其增效剂残留的检测。

参考文献

- [1] XIE X, HUANG S, ZHENG J, *et al.* Trends in sensitive detection and rapid removal of sulfonamides: A review [J]. *J Sep Sci*, 2020, 43: 1634–1652.
- [2] ZHENG Y, FAN LX, DONG YJ, *et al.* Determination of sulfonamide residues in livestock and poultry manure using carbon nanotube extraction combined with UPLC-MS/MS [J]. *Food Anal Methods*, 2021, 14(8): 1–12.
- [3] 张元, 李伟青, 周伟娥, 等. 食品中磺胺类药物前处理及检测方法研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(23): 340–346.
ZHANG Y, LI WQ, ZHOU WE, *et al.* Progress in sample pretreatment and analytical techniques for the determination of sulfonamide residues in foods [J]. *Food Sci*, 2015, 36(23): 340–346.
- [4] 孙灵灵, 袁宗辉, 李梅, 等. 抗菌增效剂药动学与残留消除研究进展[J]. *中国畜牧兽医*, 2016, 43(12): 3141–3148.
SUN LL, YUAN ZH, LI M, *et al.* Research progress on pharmacokinetics and residue elimination of antibacterial synergist [J]. *China Anim Husb Vet Med*, 2016, 43(12): 3141–3148.
- [5] 薛凤梅. 兽用抗菌增效剂[J]. *养殖技术顾问*, 2011, 3: 235.
XUE FM. Veterinary antibacterial potentiators [J]. *Technol Adv Anim Husb*, 2011, 3: 235.
- [6] 吴雪红, 张剑文. 抗菌增效剂及其制剂[J]. *养殖技术顾问*, 2007, (8): 90–92.
WU XH, ZHANG JW. Antibacterial potentiators and preparations [J]. *Technol Adv Anim Husb*, 2007, (8): 90–92.
- [7] 吕惠序. 猪场如何正确使用磺胺类药物及抗菌增效剂[J]. *养猪*, 2010, (2): 73–75.
LV HX. How to correctly use sulfonamides and the potentiators in pig farms [J]. *Swine Prod Sci*, 2010, (2): 73–75.
- [8] HALLER MY, MÜLLER SR, MCARDELL CS, *et al.* Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 952(1-2): 111–120.
- [9] HONG C, HU J, MARI A, *et al.* Simultaneous analysis of 16 kinds of sulfonamide and trimethoprim antibiotics in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1190(1): 390–393.
- [10] WU J, LI Y, LI W, *et al.* Preparation of a novel monolith-based adsorbent for solid-phase microextraction of sulfonamides in complex samples prior to HPLC-MS/MS analysis [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1118: 9–17.
- [11] 杜玥, 杨慧元, 徐伟东. 液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 23 种磺胺及其增效剂残留[J]. *药物分析杂志*, 2010, (3): 471–478.
DU Y, YANG HY, XU WD. Liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry for multiresidue determination of sulfonamides and the potentiator in meat [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2010, (3): 471–478.
- [12] 李湘利, 刘静, 刘婉, 等. HPLC-MS/MS 法测定猪肉和鸡肉中 12 种磺胺残留[J]. *食品工业*, 2020, 41(5): 315–319.
LI XL, LIU J, LIU W, *et al.* Determination of 12 sulfonamides residue in pork and chicken by HPLC-MS/MS [J]. *Food Ind*, 2020, 41(5): 315–319.
- [13] DMITRIENKO SG, KOCHUK EV, APYARI VV, *et al.* Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 850: 6–25.
- [14] 杨梅, 孙思, 王安波, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中磺胺类药物残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(9): 3633–3638.
YANG M, SUN S, WANG ANB, *et al.* Determination of sulfonamides residues in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(9): 3633–3638.
- [15] 刘洪斌, 姚喜梅, 蔡英华, 等. UPLC-MS/MS 检测鸡蛋中 16 种磺胺类药物残留[J]. *分析实验室*, 2015, (10): 1141–1144.
LIU HB, YAO XM, CAI YH, *et al.* Simultaneous determination of sixteen sulfonamides residues in eggs using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2015, (10): 1141–1144.
- [16] 徐慧, 陈燕, 王柯, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定蜂蜜中 17 种磺胺类药物的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(7): 2727–2734.
XU H, CHEN Y, WANG K, *et al.* Simultaneous determination of 17 kinds of sulfonamides in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(7): 2727–2734.
- [17] ZHANG QX. Extraction structure, extraction module, and liquid pretreatment device [Z].
- [18] 孙程鹏, 许炳雯, 高娜, 等. Sin-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法同时检测果蔬中 5 种双酰胺类杀虫剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(6): 98–105.
SUN CP, XU BW, GAO N, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of diamide insecticides in fruits and vegetables by Sin-QuEChERS with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J*

- Food Saf Qual, 2020, 11(6): 98–105.
- [19] 蒋湘, 吴毅, 黄燕红, 等. 多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 44 种药物残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 230–237.
- JIANG X, WU Y, HUANG YH, *et al.* Determination of 44 kinds of drug residues in eggs by purified multi-wall carbon nanotubes-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(10): 230–237.
- [20] 郭丽丽, 赵悠悠, 花锦, 等. SinChERS-液质联用分析远志与葛根药材中的农药残留[J]. 中药材, 2019, 42(4): 747–753.
- GUO LL, ZHAO YY, HUA J, *et al.* Analysis of pesticide residues in *Polugala* and *Tenuifolia lobata* by the technology of SinChERS combined with LC-MS [J]. *J Chin Med Mater*, 2019, 42(4): 747–753.
- [21] 魏云计, 朱臻怡, 冯民, 等. 液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中磺胺及其增效剂残留量[J]. 肉类研究, 2015, 29(8): 22–27.
- WEI YJ, ZHU ZY, FENG M, *et al.* Determination of residues of sulfonamides and one sulfonamide potentiator in chickens by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Meat Res*, 2015, 29(8): 22–27.
- [22] CHATTERJEE NS, UTTURE S, BANERJEE K, *et al.* Multiresidue analysis of multiclass pesticides and polyaromatic hydrocarbons in fatty fish by gas chromatography-tandem mass spectrometry and evaluation of matrix effect [J]. *Food Chem*, 2016, 196: 1–8.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



乔 颖, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为畜产品及饲料质量安全。
E-mail: qiaoyingwd@163.com