

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250120003

引用格式: 孙思, 杨梅, 刘太阳, 等. 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法测定鸭肉中 26 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 186–192.

SUN S, YANG M, LIU TY, *et al.* Determination of 26 kinds of veterinary drug residues in duck meat by ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 186–192. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法 测定鸭肉中 26 种兽药残留

孙思¹, 杨梅¹, 刘太阳¹, 刘文锋¹, 汪忠荣^{2*}

(1. 黔东南州农产品质量安全检测中心, 凯里 556000; 2. 黔东南州动物疫病预防控制中心, 凯里 556000)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定鸭肉中磺胺类、四环素类、氟喹诺酮类, 共 3 类 26 种兽药残留的分析方法。**方法** 采用 0.1% 的甲酸-乙腈提取, QuEChERS 净化剂除杂, 经 45 °C 水浴氮吹至近干后 0.1% 甲酸水-乙腈(1:1, V:V)定容, 通过超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪进行定性及定量检测分析。**结果** 26 种兽药在 2.0~300.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好($r^2 \geq 0.9996$), 检出限为 0.28~6.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 11.28~15.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在不同浓度添加水平(5.0、50.0、300.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)下 26 种兽药的平均回收率为 75.08%~112.35% ($n=15$), 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.25%~7.88% ($n=15$)。**结论** 该方法前处理操作简便, 效率高, 试剂耗材用量小, 适用于大批量鸭肉样品中此 3 类 26 种兽药残留的初筛检测。

关键词: 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法; 兽药残留; 快速筛查; 鸭肉

Determination of 26 kinds of veterinary drug residues in duck meat by ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry

SUN Si¹, YANG Mei¹, LIU Tai-Yang¹, LIU Wen-Feng¹, WANG Zhong-Rong^{2*}

(1. Examining and Inspection Center for Agricultural Products Safety and Quality of Qiandongnan Zhou Prefecture, Kaili 556000, China; 2. Guizhou Provincial Qiandongnan Center for Animal Disease Control and Prevention, Kaili 556000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 26 kinds of veterinary drug residues in 3 categories including sulfonamide, quinolones and tetracyclines based on duck meat by ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** The 0.1% formic acid acetonitrile extraction was used, QuEChERS purification agent was used to remove impurities. After nitrogen blowing in a 45 °C water bath to near dryness, the mixture was diluted with 0.1% formic acid water

收稿日期: 2025-01-20

第一作者: 孙思(1989—), 女, 硕士, 兽医师, 主要研究方向为基础兽医、农产品质量安全检测及风险评估等。E-mail: ss1989812@qq.com

*通信作者: 汪忠荣(1978—), 女, 硕士, 高级兽医师, 主要研究方向为动物疫病防控、净化、检测与诊断等。E-mail: 503034407@qq.com

acetonitrile (1:1, V:V) and analyzed qualitatively and quantitatively using ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry. **Results** The 26 kinds of veterinary drugs showed good linearity in the range of 2.0–300.0 ng/mL ($r^2 \geq 0.9996$), the limits of detection were 0.28–6.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the limits of quantification were 11.28–15.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recovery rates of 26 kinds of veterinary drugs at different concentration levels (5.0, 50.0, 300.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$) were 75.08%–112.35% ($n=15$), and the relative standard deviations (RSDs) were 1.25%–7.88% ($n=15$). **Conclusion** This method features simple pretreatment operations, high efficiency, and low consumption of reagents and materials. It is suitable for the preliminary screening and detection of 26 kinds of veterinary drug residues in 3 categories for large quantities of duck meat samples.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry; veterinary drug residues; quick screening; duck meat

0 引言

我国是世界养禽大国,从“十一五”期间开始,水禽业多样化、差异化发展明显,鸭肉产量得到大幅增加,成为全球禽肉生产大国之一^[1-2]。随着人们消费口味的多样化,中国禽肉消费市场也不断扩大,禽业产值逐年增加^[3-5]。尽管中国禽业得到了长足的发展,但仍然面临着一些挑战,制约禽产品质量安全的不利因素横跨整个产业链,牵涉众多要素,而家禽饲养过程中,饲料添加剂、兽药和相关生物制品等对产品质量安全影响较大,主要表现在用药不规范以及药品质量导致的兽药残留超标、违禁药物检出等问题^[6-10]。应用较为广泛的禽肉产品检测国家标准既受限于检测范围无法同时囊括所有禽产品种类,又受限于只能检测单一兽药。传统的禽产品检测方法前处理过程极其烦琐,效率不高且无法保证回收率。对于禽产品消费比例日益增加的鸭肉产品来说,缺乏简单高效且能同时满足多种类兽药残留的检测方法。因此,对同时检测除鸡肉外的禽肉产品中多种常规兽药残留的技术进行研究,十分必要。本研究建立采用超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-TQMS)同时检测鸭肉中磺胺类、四环素类、氟喹诺酮类共 3 类 26 种兽药残留的方法,可对日常大批量鸭肉样品进行此 26 种兽药残留的筛查,为鸭肉产品中相关限用药物快速、准确的监督检测发挥积极的作用。

1 材料与方法

1.1 材料

鸭肉(去羽毛、去皮、去筋膜,取胸脯处新鲜肉样)样品(1000 \pm 1) g/个,均需现场制样,样品要充分混匀,等分 3 份,每份不得少于 200 g,共 50 份,–20 $^{\circ}\text{C}$ 保存,均为本实验室日常抽检样品。

1.2 主要试剂

乙腈、甲酸(质谱纯,赛默飞世尔科技中国有限公司);

正己烷(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类标准品(含量 $\geq 95.0\%$,北京坛墨质检科技股份有限公司);自配 QuEChERS 净化剂[乙二醇-N-丙基硅烷:C₁₈:无水硫酸钠:乙二醇-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)=3:5:10:60,质量比](分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司);实验室用水均为一级水。

1.3 主要仪器

LC-JA1003 千分之一天平(感量 0.001 g)、LC-LX-H185C 普通高速离心机(浙江力辰仪器科技有限公司);KZ-GDZ-60L 超纯水机(上海科治环保设备有限公司);XU-DCY24Y 圆形水浴氮吹仪(上海析牛仪器科技有限公司);MK-16R 高速冷冻离心机(湖南迈克实验室仪器有限公司);H-Class/TQ-S Micro 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱联用仪、ACQUITY UPLC BEH C₁₈柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm)(美国沃特斯公司)。

1.4 实验方法

1.4.1 样品前处理方法

精密称取鸭肉试样(1 \pm 0.02) g,置于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 0.1%甲酸-乙腈,均质提取 5 min,–4 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻条件下 10000 r/min 离心 10 min,取全部上清液。上清液中加入自配 QuEChERS 净化剂 5~8 g,涡旋振荡 3~5 min,4500 r/min 离心 10 min,精密移取备用液 10.0 mL,45 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干,准确加入流动相 1.0 mL (0.1%甲酸-水:乙腈=1:1, V:V)溶解残渣,涡旋混合 20~30 s,过 0.22 μm 滤膜,采用 UPLC H-Class/TQ-S Micro 仪器进行检测(按此操作步骤制备不含本研究中 26 种兽药残留的阴性鸭肉空白样品基质溶液)。

1.4.2 仪器检测方法

(1) 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C₁₈柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm),柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,样品温度 25 $^{\circ}\text{C}$,流动相:A 为 0.1%甲酸水溶液;B 为乙腈,流速 0.3 mL/min,进样量 2.0 μL 。

(2) 质谱条件

采用电喷雾正离子源(electro spray ionization, ESI⁺)

多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下进行检测。其中,脱溶剂气流速 1000 L/h(脱溶剂气为氮气),脱溶剂温度 500 °C,锥孔气流量 50 L/h,毛细管电压 3.0 kV(碰撞气体为氩气),离子源温度 150 °C。

(3)检出限及定量限

将混合标准溶液加入空白式样中,配制成的阳性样品残留量分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,按 1.4.1 的方法进行前处理,1.4.2 中(1)与(2)的方法进行上机检测,以信噪比等于 3 ($S/N=3$)时的检测浓度为检出限,以信噪比等于 10 ($S/N=10$)时的检测浓度为定量限^[11-16]。

(4)线性回归关系

用初始流动相(0.1%甲酸水:乙腈=95:5, V:V)将混合标准溶液逐步稀释配制成 2.0、5.0、10.0、50.0、100.0、200.0、300.0 ng/mL 的混合标准工作液。以标准溶液质量浓度(X , ng/mL)为横坐标,对应峰面积(Y)为纵坐标绘制梯度标准曲线,计算回归方程与相关系数。

(5)准确度与精密度

向空白式样中分别添加 5.0、50.0、300.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 不同浓度水平的标准溶液,各浓度重复 15 次,按 1.4.1 的方法进行前处理,1.4.2 中(1)与(2)的方法进行上机检测,计算回收率与相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),以此验证本方法的准确度和精密度。

(6)鸭肉中 26 种兽药残留样品的测定

2023 年 1—12 月在黔东南自治州 12 个区域共 20 个采样点随机采取鸭肉样品 50 份。经上述 1.4.1 方法进行前处理,采用 UPLC H-Class/TQ-S Micro 仪器进行检测,外标法定量。

1.5 数据处理

本研究目标兽药离子对定性识别及图谱定量积分均在 Waters masslynx 软件中完成。所有检测结果均通过至少 3 次测定后取其平均值(加标回收实验为 15 次平行)进行分析。采用 WPS office Excel 2024 进行数据整理与统计学分析并结合 Powerpoint 2017 绘制图表。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的优化

(1)提取试剂的选择

乙腈与水 and 醇都能无限互溶,是前处理步骤中理想提取溶剂的首选。在酸化乙腈中正离子物质更容易溶解,提取效果更好,回收率更高^[17-18]。乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)缓冲溶液能够在一定范围内稳定溶液的 pH,这对于维持生物分子的活性和稳定性至关重要。通过查阅 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》、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》、GB/T 21317—2007《动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》及相关文献[19-20],在预实验中选用此 3 种溶液(EDTA-McIlvaine 溶液、乙腈、0.1%甲酸乙腈)作为提取溶剂进行比较,发现 0.1%甲酸乙腈提取率最高,故选择 0.1%甲酸乙腈作为提取溶剂,详见图 1。

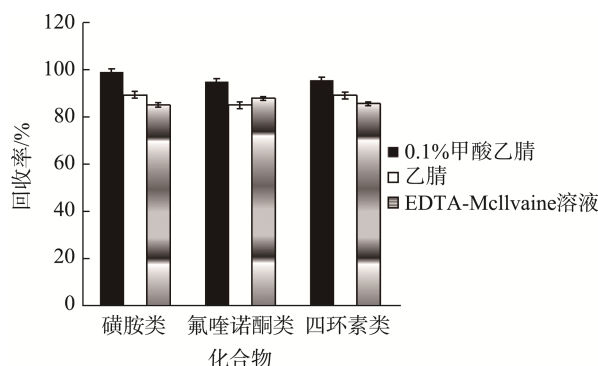


图1 不同提取试剂条件下26种兽药残留的回收率

Fig.1 Recovery rates of 26 kinds of veterinary drug residues under different extraction reagents conditions

(2)净化试剂的选择

兽药检测中脂肪等大分子杂质的去除至关重要,一方面杂质去除不全会影响目标物在仪器上的响应值,另一方面过度除杂会降低回收率^[21-22]。现行有效的净化方法,一是液液萃取:采用如正己烷、乙酸乙酯以及其水饱和溶剂等进行除杂;二是固相萃取:采用固相小柱及固相萃取仪进行除杂,前者操作费时,易乳化,有机溶剂消耗量大,对环境不友好;后者使用固相萃取小柱,成本较高,批次间的重复性难以保证。因此,本研究针对鸭肉样品中杂质的去除,探索自配一种 QuEChERS 净化剂,以“试剂包”的形式进行样品净化处理,详见图 2。

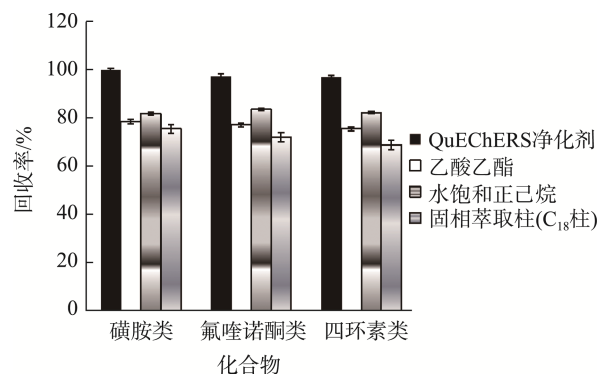


图2 不同净化试剂条件下26种兽药残留的回收率

Fig.2 Recovery rates of 26 kinds of veterinary drug residues under different purification reagents conditions

2.2 仪器检测条件的优化

(1) 色谱条件的选择

参考 GB 31658.17—2021《动物性食品中四环素类、磺胺类和喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》、农业部 1077 号公告-1-2008《水产品中 17 种磺胺类及 15 种喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》等方法色谱条件, 配制上机质量浓度为 100 ng/mL 的混合标准品溶液进行液相梯度测试, 选取目标药物全部出峰、峰型好、基线稳定的条件, 最终形成本研究中 26 种兽药检测的色谱梯度, 见表 1。

表 1 26 种兽药残留液相洗脱梯度
Table 1 Liquid phase elution gradient of 26 kinds of veterinary drug residue

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.00	0.3	95	5
2.00	0.3	85	15
5.00	0.3	60	40
7.00	0.3	5	95
7.10	0.3	95	5
9.00	0.3	95	5

(2) 质谱条件的选择

参考 GB 31658.17—2021, 配制上机质量浓度为 100 ng/mL 的混合标准品溶液进行质谱调谐, 不断优化离子源各项参数, 选取各个目标药物同一液相条件下响应最高的离子对, 最终形成 26 种兽药检测的质谱离子对扫描参数, 见表 2。

2.3 标准曲线与线性范围结果

在选定的色谱及质谱条件下, 对配制好的 2.0~300.0 ng/mL 混合标准工作液进行检测, 得出目标物浓度在范围内与其峰面积的线性关系。由表 3 可见: 该方法在 2.0~300.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系及重现性优异(相关系数 $r^2 \geq 0.9996$), 符合检测要求。

2.4 检出限及定量限结果

按 1.4.1 的方法进行前处理, 1.4.2 中(1)与(2)的方法进行上机检测, 根据 1.4.2 中(3)方法测得 26 种兽药在鸭肉中的检出限为 0.28~6.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 11.28~15.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法检出限与定量限均低于相关指标的传统检测标准, 方法的检出限与定量限不仅与仪器噪音有关, 而且还取决于前处理流程的各个环节, 说明本方法采用的仪器性能稳定, 前处理步骤与分析方法具备灵敏的定量检测能力。

2.5 准确度与精密度结果

分别向空白试样中添加低(5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、中(50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、高(300.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)不同浓度的 26 种兽药进行回收率实验。由

表 2 26 种兽药检测的质谱参数

Table 2 Mass spectral parameters of 26 kinds of veterinary drug

检测指标名称	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
土霉素	461.1>426.2	461.1>426.2	23	20
	461.1>443.2			13
金霉素	479.1>444.2	479.1>444.2	27	23
	479.1>462.2			19
四环素	445.1>410.2	445.1>410.2	25	19
	445.1>427.2			13
多西环素	455.1>410.2	455.1>428.2	24	16
	455.1>428.2			26
氟甲喹	262.0>202.0	262.0>244.0	26	32
	262.0>244.0			18
恩诺沙星	360.2>245.0	360.2>316.1	34	26
	360.2>316.1			20
达氟沙星	358.2>96.0	358.2>340.2	30	25
	358.2>340.2			23
培氟沙星	334.1>290.1	334.1>316.1	34	18
	334.1>316.1			20
环丙沙星	332.1>231.1	332.1>231.1	31	38
	332.1>314.1			22
诺氟沙星	320.1>233.0	320.1>302.0	33	25
	320.1>302.0			19
氧氟沙星	362.1>261.1	362.1>318.1	30	26
	362.1>318.1			20
洛美沙星	352.1>265.1	352.1>265.1	31	22
	352.1>308.1			16
沙拉沙星	386.2>299.1	386.2>299.1	33	27
	386.2>342.1			20
磺胺甲噁二唑	271.0>92.0	271.0>92.0	19	30
	271.0>156.0			15
磺胺醋酰	215.0>156.0	215.0>156.0	30	18
	215.0>108.0			28
磺胺二甲异噁唑	268.0>92.0	268.0>156.0	22	28
	268.0>156.0			16
磺胺甲基嘧啶	265.0>92.0	265.0>156.0	24	28
	265.0>156.0			15
磺胺二甲嘧啶	279.0>92.0	279.0>186.0	30	28
	279.0>186.0			16
磺胺甲氧嘧啶	281.0>92.0	281.1>156.0	26	30
	281.0>156.0			17
磺胺甲基异恶唑	254.0>156.0	254.0>156.0	27	23
	254.0>147.0			22
磺胺苯吡唑	315.0>92.0	315.0>158.0	30	42
	315.0>158.0			28
磺胺嘧啶	251.1>92.0	251.0>156.0	25	27
	251.0>156.0			15
磺胺吡啶	250.0>108.0	250.0>156.0	27	30
	250.0>156.0			26
磺胺噻唑	256.0>92.0	256.0>156.0	26	25
	256.0>156.0			15
磺胺间甲氧嘧啶	281.0>92.0	281.0>156.0	28	31
	281.0>156.0			22
磺胺氯噻唑	285.0>92.0	285.0>156.0	22	28
	285.0>156.0			15

表 3 26 种兽药的回归方程和相关系数

Table 3 Regression equations and correlation coefficients of 26 kinds of veterinary drugs

药物名称	回归方程	相关系数 (r^2)	定量方法
土霉素	$Y=99188.4X+350.021$	0.9998	外标法
金霉素	$Y=788882X-3118.788$	0.9999	外标法
四环素	$Y=15\ 259.2X+45.362$	0.9998	外标法
多西环素	$Y=13966.8X+728.001$	0.9998	外标法
氟甲喹	$Y=3692.44X+852.005$	0.9998	外标法
恩诺沙星	$Y=956.288X+277.888$	0.9996	外标法
达氟沙星	$Y=429.002X+218.445$	0.9998	外标法
培氟沙星	$Y=422.217X-87.8806$	0.9997	外标法
环丙沙星	$Y=59.997\ 4X-47.2269$	0.9997	外标法
诺氟沙星	$Y=296.869X+182.022$	0.9997	外标法
氧氟沙星	$Y=9985.286X+485.774$	0.9997	外标法
洛美沙星	$Y=926.858X+10885.69$	0.9999	外标法
沙拉沙星	$Y=412.336X+215.999$	0.9998	外标法
磺胺甲噁二唑	$Y=79.702\ 9X+213.089$	0.9998	外标法
磺胺醋酰	$Y=169.77X-152.109$	0.9997	外标法
磺胺二甲异噁唑	$Y=158.5221X+78.8599$	0.9999	外标法
磺胺甲基嘧啶	$Y=222.498X-102.40$	0.9999	外标法
磺胺二甲嘧啶	$Y=119.889X-37.7175$	0.9996	外标法
磺胺甲氧哒嗪	$Y=218.688X+38.2526$	0.9996	外标法
磺胺甲基异噁唑	$Y=303.632X-139.005$	0.9997	外标法
磺胺苯吡唑	$Y=298.7X-96.9991$	0.9997	外标法
磺胺嘧啶	$Y=278.900X-495.766$	0.9998	外标法
磺胺吡啶	$Y=208.318X-308.766$	0.9998	外标法
磺胺噻唑	$Y=759522X+112.980$	0.9998	外标法
磺胺间甲氧嘧啶	$Y=219.56X-188.462$	0.9999	外标法
磺胺氯哒嗪	$Y=128.758X-118.566$	0.9998	外标法

表 4 可见: 不同浓度的平均回收率为 75.08%~112.35% ($n=15$), RSDs 为 1.25%~7.88% ($n=15$)。对比相关兽药多残留检测方法, 本方法回收率较高, 表明本方法准确性好; RSD 较低, 表明数据重复性及精密度高, 由此看来, 本研究优化过程合理, 实验检测结果可靠。

2.6 实际样品测定

50 份鸭肉样品中共检出 1 份阳性样品, 检出指标为四环素, 残留量为 52.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 未超过国家规定的最高残留限量(200 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。同时采用 GB/T 21317—2007 对此份阳性样品进行复验, 结果均无明显差异(初验与复验组间 RSD<3.29%)。

表 4 鸭肉中添加 26 种兽药回收率和精确度

Table 4 Recovery rates and precisions of 26 kinds of veterinary drugs added to duck meat

药物	添加浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSDs/%
金霉素	5.0	79.02	3.88
	50.0	88.05	2.21
	300.0	87.23	1.25
土霉素	5.0	90.03	2.03
	50.0	95.01	1.89
	300.0	90.23	2.52
四环素	5.0	98.05	1.76
	50.0	98.88	1.80
	300.0	97.77	1.82
多西环素	5.0	99.78	1.96
	50.0	100.03	2.01
	300.0	99.85	2.36
氟甲喹	5.0	88.77	1.88
	50.0	88.23	1.85
	300.0	87.69	2.33
恩诺沙星	5.0	92.05	3.20
	50.0	96.23	3.21
	300.0	99.85	5.14
达氟沙星	5.0	89.88	3.56
	50.0	88.55	2.89
	300.0	87.59	3.02
培氟沙星	5.0	99.69	1.26
	50.0	105.23	1.27
	300.0	106.02	2.01
环丙沙星	5.0	101.11	1.95
	50.0	99.88	1.96
	300.0	98.56	3.01
诺氟沙星	5.0	97.23	3.05
	50.0	97.02	3.06
	300.0	95.66	2.35
氧氟沙星	5.0	75.08	2.65
	50.0	77.23	2.88
	300.0	78.89	3.01
洛美沙星	5.0	90.23	2.59
	50.0	91.22	4.62
	300.0	95.24	4.88
沙拉沙星	5.0	88.23	4.23
	50.0	88.90	3.58
	300.0	85.62	4.23
磺胺甲噁二唑	5.0	95.02	7.88
	50.0	94.23	5.63
	300.0	93.88	5.98
磺胺醋酰	5.0	99.68	1.85
	50.0	98.56	1.88
	300.0	100.02	2.36
磺胺二甲异噁唑	5.0	100.03	2.58
	50.0	110.02	2.69
	300.0	107.52	2.57
磺胺甲基嘧啶	5.0	108.63	1.89
	50.0	99.56	1.99
	300.0	99.84	2.03

表 4 (续)

药物	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSDs/%
磺胺二甲嘧啶	5.0	98.88	1.95
	50.0	99.56	3.06
	300.0	99.48	1.88
磺胺甲氧嘧啶	5.0	105.05	2.01
	50.0	109.56	1.96
	300.0	112.35	1.85
磺胺甲基异恶唑	5.0	88.56	2.23
	50.0	87.26	3.01
	300.0	89.26	3.08
磺胺苯吡唑	5.0	95.18	2.56
	50.0	98.87	2.45
	300.0	98.99	2.31
磺胺嘧啶	5.0	96.12	1.89
	50.0	95.99	1.92
	300.0	97.56	1.98
磺胺吡啶	5.0	102.03	2.01
	50.0	100.06	1.89
	300.0	100.02	1.85
磺胺噻唑	5.0	88.56	1.95
	50.0	89.57	1.98
	300.0	90.03	1.95
磺胺间甲氧嘧啶	5.0	99.85	5.24
	50.0	98.77	5.21
	300.0	98.25	5.23
磺胺氯噻唑	5.0	99.03	1.29
	50.0	99.26	1.60
	300.0	99.85	2.31

3 结 论

本研究综合国家现行标准及相关文献研究^[23-28], 对鸭肉中 26 种禁用兽药残留的检测方法进行开发: (1) 针对正离子指标, 将 0.1% 甲酸乙腈作为提取试剂, 采用 QuEChERS 试剂包净化大分子杂质, 替代了传统单一提取试剂, 简化了净化步骤, 保证回收率的同时也提高了操作效率; (2) 针对三重四极杆质谱仪在酸性流动相的情况下对正离子物质扫描精确度更高的特性^[29-32], 流动相由 0.1% 甲酸水与乙腈组成, 梯度洗脱, 同时采用针对兽药分离度较好的 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱, 对本研究中 26 种兽药指标同时进行离子对扫描检测, 重现性佳。本方法可同时检测鸭肉中共 3 类 26 种兽药, 准确度高、精密性好, 适用于大批量鸭肉中禁用常规药物的同时快速筛查, 对于承担大批量禽肉产品风险监测任务的机构来说, 在提高检测效率与节约实验成本方面均提供了有效帮助。

参 考 文 献

- [1] 张倩勉, 黄海霞. 食品兽药残留检测现状分析及标准体系构建思路[J]. 饲料工业, 2024, 45(21): 169-176.
- [2] 劳柏豪, 张静娴, 于泓, 等. 动物源性食品中禁用兽药监管及检测策略

研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(22): 236-247.

- LAO BH, ZHANG JX, YU H, *et al.* Research progress on regulatory and detection strategies for prohibited veterinary drugs in animal-derived foods [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(22): 236-247.
- [3] 王佳琪, 李剑军, 李超, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测畜产品中 67 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(14): 93-104.
- WANG JQ, LI JJ, LI C, *et al.* Simultaneous determination of 67 kinds of veterinary drug residues in livestock products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(14): 93-104.
- [4] 刘华文, 梁飞燕, 辛丽娜, 等. 基于离子对竞争性结合作用于检测牛肉中 16 种氨基糖苷类兽药残留[J]. 肉类研究, 2024, 38(8): 42-47.
- LIU HW, LIANG FY, XIN LN, *et al.* Detection of 16 aminoglycoside residues in beef based on ion pair competitive binding [J]. *Meat Research*, 2024, 38(8): 42-47.
- [5] 董文婷, 曾勇, 王峻, 等. 湖北省乌骨鸡养殖用药及质量安全情况调查[J]. 中国兽药杂志, 2024, 58(12): 27-31.
- DONG WT, ZENG Y, WANG J, *et al.* Medicines for breeding black bone chickens in Hubei Province investigation of quality and safety situation [J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2024, 58(12): 27-31.
- [6] 孟蕾, 吕斌, 聂晓红, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法筛查鸡蛋中 165 种农药、兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(21): 73-86.
- MENG L, LV B, NIE XH, *et al.* Rapid screening of 165 kinds of pesticides and veterinary drugs residual in eggs by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(21): 73-86.
- [7] 解迎双, 王波, 雷春妮, 等. 复合式净化体系结合实时直接分析-串联质谱测定畜禽肉中 41 种兽药残留[J]. 色谱, 2023, 41(7): 622-631.
- XIE YS, WANG B, LEI CN, *et al.* Determination of 41 veterinary drug residues in livestock and poultry meat using a composite purification system coupled with direct analysis in real time-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(7): 622-631.
- [8] 肖曼, 钟仕花, 张微, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨率质谱法筛查水产养殖用投料中 36 种兽药[J]. 化学分析计量, 2023, 32(8): 45-50.
- XIAO M, ZHONG SH, ZHANG W, *et al.* Rapid screening of 36 veterinary drugs in inputs for aquaculture by ultra performance liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2023, 32(8): 45-50.
- [9] 张飞, 王远, 马小宁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测肉中 36 种兽药残留[J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 340-348.
- ZHANG F, WANG Y, MA XN, *et al.* Determination of 36 veterinary drug residues in cooked meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(13): 340-348.
- [10] 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 TR, WU WL, WAN YP, *et al.* Rapid screening of 45 kinds of veterinary drugs residues in animal liver using prime HLB purification/UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(7): 287-299.
- [11] 杨巧慧, 刘中良, 陈亚, 等. 一步净化结合超高效液相色谱串联质谱同时测定雅鱼中 13 类 54 种兽药残留[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 242-252.
- YANG QH, LIU ZL, CHEN Y, *et al.* One-step purification combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of residues of 54 kinds of veterinary drugs belonging to 13 classes in "Ya-fish" [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(3): 242-252.
- [12] 罗莉, 赵芳, 郝莉花, 等. 原为电离子质谱快速筛查猪肉中 23 种兽药残留[J]. 食品发酵与工业, 2023, 49(17): 291-298.
- LUO L, ZHAO F, HAO LH, *et al.* Rapid screening of 23 veterinary drugs residues in pork by direct analysis in real-time mass [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(17): 291-298.

- [13] 梁飞燕, 刘华文, 吕敏, 等. 多次相互作用检测猪肉中 16 种氨基糖苷类兽药残留[J]. 食品研究与开发, 2025, 46(1): 160–170.
LIANG FY, LIU HW, LV M, *et al.* Residue determination of 16 aminoglycoside veterinary drugs in pork by multiple secondary interactions [J]. Food Research and Development, 2025, 46(1): 160–170.
- [14] 程啟震. 兽药使用减量化分析[J]. 安徽农学通报, 2024, 30(15): 55–58.
CHENG QZ. Analysis on reducing the use of veterinary drugs [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2024, 30(15): 55–58.
- [15] 王伟, 任丽秋, 方志娟, 等. 超高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱结合 GNPS 分子网络技术检测抗生素类兽药残留[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(24): 321–330.
WANG W, REN LQ, FANG ZJ, *et al.* Detection method of antibiotic veterinary drug residues based on ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time of flight tandem mass spectrometry combined with GNPS molecular network [J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(24): 321–330.
- [16] 凌艺函, 王潇萌, 武首薰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测鸡组织及鸡蛋中新型兽药氟雷拉纳残留[J]. 肉类研究, 2024, 38(10): 30–35.
LING YH, WANG XM, WU SX, *et al.* Determination of residues of the novel veterinary drug fluralaner in chicken tissues and eggs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Meat Research, 2024, 38(10): 30–35.
- [17] 潘旺, 张中平, 王安琪, 等. 基于改性壳聚糖膜净化的超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱质谱法测定牛奶中 5 种兽药残留[J]. 色谱, 2024, 42(8): 758–765.
PAN W, ZHANG SP, WANG ANQ, *et al.* Determination of five veterinary drug residues in milk by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap mass spectrometry based on modified chitosan membrane purification [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(8): 758–765.
- [18] 邓惠丹, 肖英平, 杨伟康, 等. 畜禽产品中兽药残留的危害及防控策略[J]. 浙江农业科学, 2024, 65(3): 700–705.
DENG HD, XIAO YP, YANG WK, *et al.* Hazards and prevention and control strategies of veterinary drug residues in livestock and poultry products [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2024, 65(3): 700–705.
- [19] 仝凯旋, 常巧英, 谢瑜杰, 等. 一步 QUECHERS 结合液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱同时筛查与分析生牛乳中 153 种兽药残留[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1279–1290.
TONG KX, CHANG QY, XIE YJ, *et al.* Simultaneous screening and analysis of 153 veterinary drug residues in raw milk by one-step QuEChERS combined with liquid chromatography quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1279–1290.
- [20] 严祖浩, 李晓薇, 夏曦, 等. 牛奶中 69 种兽药残留的超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱快速筛查[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1309–1318.
YAN ZH, LI XW, XIA X, *et al.* Rapid screening of 69 veterinary drug residues in milk by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time-of flight mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1309–1318.
- [21] 程明明, 朱熠, 程微微, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定禽蛋中 6 种喹诺酮类兽药残留及 8 种新烟碱类杀虫剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(22): 188–195.
CHENG MM, ZHU Y, CHENG WW, *et al.* Rapid determination of 6 kinds of quinolone residues and 8 kinds of neonicotinoid insecticides in poultry eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(22): 188–195.
- [22] 朱万燕, 张鸿伟, 车立志, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定禽蛋中 31 种产蛋期禁用兽药[J]. 色谱, 2024, 42(5): 420–431.
ZHU WY, ZHANG HW, CHE LZ, *et al.* Simultaneous determination of 31 banned veterinary drugs during egg-laying period in poultry eggs of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(5): 420–431.
- [23] 许旭, 吕佳, 杨澜瑞, 等. 基于还原氧化石墨烯改性三聚氰胺海绵的改良 QUECHERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鸡蛋中 32 种兽药残留[J]. 分析化学, 2024, 52(1): 121–129.
XU X, LV J, YANG LR, *et al.* Rapid determination of 32 kinds of veterinary drug residues in eggs using modified QuEChERS based on reduced graphene chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(1): 121–129.
- [24] 陈海燕, 陈娟, 李永琴, 等. 配合饲料中 64 种药物超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱检测方法的研究[J]. 畜牧与饲料科学, 2024, 45(3): 11–19.
CHEN HY, CHEN J, LI YQ, *et al.* Establishment of an ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for simultaneous detection of 64 drugs in compound feed [J]. Animal Husbandry and Feed Science, 2024, 45(3): 11–19.
- [25] 季宝成, 杨澜瑞, 程迎新, 等. 改良 QUECHERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定乌鸡肉中 35 种兽药残留[J]. 质谱学报, 2023, 44(6): 808–819.
JI BC, YANG LR, CHENG YX, *et al.* Determination of thirty-five veterinary drug residues in black chicken by modified QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 44(6): 808–819.
- [26] 付雷明, 张欣达, 张伟, 等. 化学衍生化技术在兽药残留检测中的应用[J]. 动物医学进展, 2023, 44(10): 95–100.
FU LM, ZHANG XD, ZHANG W, *et al.* Chemical derivatization and its application in veterinary drug residue detection [J]. Progress in Veterinary Medicine, 2023, 44(10): 95–100.
- [27] 戴青, 杨星, 顾进华, 等. 高效液相色谱法同时测定兽药中有机砷、硝基苯酚和牛至油类化合物的研究[J]. 饲料研究, 2023, 46(12): 118–122.
DAI Q, YANG X, GU JH, *et al.* Study on simultaneous determination of organic arsenic, nitrophenol and oregano oil in veterinary drugs by high performance liquid chromatography [J]. Feed Research, 2023, 46(12): 118–122.
- [28] 谢瑜杰, 仝凯旋, 彭涛, 等. 液相色谱-四级杆/静电场轨道阱质谱快速筛查和确证畜禽肉及水产品中 160 种兽药残留[J]. 分析实验室, 2023, 42(6): 748–759.
XIE YJ, TONG KX, PENG T, *et al.* Rapid screening and confirmation of 160 kinds of drugs in livestock and poultry meat and aquatic products by liquid chromatography-quadrupole/orbitrap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 42(6): 748–759.
- [29] 蔡子雯, 孙志刚, 司晓慧, 等. 动物病原感染性呼吸系统疾病兽药研究进展及新药研发趋势分析[J]. 畜牧兽医学报, 2024, 55(11): 4872–4889.
CAI ZW, SUN ZG, SI XH, *et al.* Research progress of veterinary drugs for animal pathogenic infectious respiratory diseases and analysis of new drug research and development [J]. Acta Veterinaria et Zootechnica Sinica, 2024, 55(11): 4872–4889.
- [30] 冯月超, 王建凤, 乔祎娜, 等. 基于滤过型净化的液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中 89 种兽药残留[J]. 分析实验室, 2024, 43(6): 841–849.
FENG YC, WANG JF, QIAO YN, *et al.* Determination of 89 kinds of veterinary drugs in livestock and poultry meat by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on pass-through solid phase extraction purification [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(6): 841–849.
- [31] 张玉洁, 郝利华, 张璐, 等. 食品安全国家标准食品中 41 个兽药最大残留限量解读[J]. 中国兽药杂志, 2023, 57(5): 77–80.
ZHANG YJ, HAO LH, ZHANG L, *et al.* Decipherment of the national food safety standard maximum residue limits for 41 veterinary drugs in foods [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2023, 57(5): 77–80.
- [32] 叶妮, 王亦琳, 陈超超, 等. 我国限制使用的兽药在食品动物中的残留概况[J]. 中国兽药杂志, 2024, 58(1): 29–36.
YE N, WANG YL, CHEN CC, *et al.* Overview of residues of restricted veterinary drugs in food animals in China [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2024, 58(1): 29–36.

(责任编辑: 于梦娇 安香玉)