DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250801003
引用格式: 龚蕾, 汪薇, 韩智, 等. 固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉组织中 46 种抗生素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(7): 47–57.
GONG L, WANG W, HAN Z, *et al*. Determination of 46 kinds of antibiotic residues in animal muscle tissues by solid-phase extraction purification-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(7): 47–57. (in Chinese with English abstract).

固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉组织中 46 种抗生素残留

龚 蕾[1,2,3], 汪 薇[1,2,3*], 韩 智[1,2,3], 冀威昊[1,2,3], 范小龙[1,2,3], 李 越[1,2,3], 李 帆[1,2,3]

[1. 湖北省食品质量安全监督检验研究院, 武汉 430075; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 武汉 430075; 3. 湖北时珍实验室, 武汉 430065]

摘 要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物肌肉组织中 22 种磺胺类、15 种喹诺酮类、9 种硝基咪唑类, 共 46 种抗生素残留检测方法。**方法** 样品经 90%乙腈水溶液提取, 通过 PRiME HLB 固相萃取柱净化, 经氮吹浓缩并转换溶剂, 采用超高效液相色谱-串联质谱仪进行测定。使用 0.1%甲酸水-乙腈为流动相进行梯度洗脱, 采用多反应监测模式进行检测, 外标法定量。**结果** 46 种抗生素在各自浓度范围内线性关系好, 定量限为 1~5 μg/kg, 平均回收率为 60.2%~106.8%, 相对标准偏差为 0.2%~12.2%。**结论** 该方法具有检测效率高、通量高等特点, 能满足动物肌肉组织中磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类药物快速筛查需求。

关键词: 喹诺酮; 磺胺; 硝基咪唑; 超高效液相色谱-串联质谱法; 固相萃取净化; 肌肉组织

Determination of 46 kinds of antibiotic residues in animal muscle tissues by solid-phase extraction purification-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

GONG Lei[1,2,3], WANG Wei[1,2,3*], HAN Zhi[1,2,3], JI Wei-Hao[1,2,3], FAN Xiao-Long[1,2,3], LI Yue[1,2,3], LI Fan[1,2,3]

(1. *Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test*, *Wuhan* 430075, *China*; 2. *Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food*, *State Administration for Market Regulation*, *Wuhan* 430075, *China*; 3. *Hubei Shizhen Laboratory, Wuhan* 430065, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 46 kinds of antibiotic residues including 22 kinds of sulfonamides, 15 kinds of quinolones, 9 kinds of nitroimidazoles in animal muscle tissues by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by 90% acetonitrile aqueous solution, purified by PRiME HLB solid-phase extraction column, concentrated

收稿日期: 2025-08-01
基金项目: 湖北省市场监督管理局科技计划项目(Hbscjg-KJ2024004); 国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK087)
第一作者: 龚蕾(1991—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: gonglei406@163.com
***通信作者**: 汪薇(1989—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为食品分析。E-mail: wangwei_hbqt@163.com

by nitrogen blowing and converted to solvent, and determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The mobile phase consisted of 0.1% formic acid in water and acetonitrile, with gradient elution. Detection was performed in multiple reaction monitoring mode, and quantification was carried out using the external standard method. **Results** The 46 kinds of antibiotics showed good linear relations within their respective concentration ranges, with limits of quantitation ranging from 1-5 μg/kg. The average recovery rates were 60.2% to 106.8%, and the relative standard deviations were 0.2% to 12.2%. **Conclusion** This method features high detection efficiency and high throughput, and can meet the rapid screening requirements of sulfonamides, quinolones and nitroimidazoles in animal muscle tissues.

KEY WORDS: quinolones; sulfonamides; nitroimidazole; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; solid-phase extraction purification; muscle tissues

0 引 言

喹诺酮类、磺胺类、硝基咪唑类药物均属于广谱抗生素，可有效预防及治疗多种传染病，降低动物病死率，广泛应用于畜禽养殖业中[1–2]。喹诺酮类药物用于治疗动物的皮肤感染、呼吸道感染等[3–4]；磺胺类药物用于治疗动物多种细菌感染性疾病[5–6]；硝基咪唑类药物具有抗病毒和抗原虫活性[7–8]。长期摄入含有喹诺酮类、磺胺类、硝基咪唑类的动物性食品，可能导致泌尿系统和肝脏损伤等健康危害[9]。动物性食品中抗生素残留一直是国家食品安全监督抽检重点关注对象，磺胺类(总量)、喹诺酮类(恩诺沙星、沙拉沙星、培氟沙星、氧氟沙星、诺氟沙星)、硝基咪唑类(甲硝唑、地美硝唑)均被列入抽检计划。据各地市场监督管理局公布的抽检不合格信息显示，恩诺沙星、磺胺类(总量)、甲硝唑等项目的不合格率较高[10–11]。

目前,《全国食品安全监督抽检实施细则》中针对磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类的检测标准繁多，GB/T 20366—2006《动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》适用于禽、兔、鱼、虾等动物源产品中 11 种喹诺酮类残留；GB/T 21316—2007《动物源性食品中磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》适用于肝、肾、肌肉、水产品和牛奶等动物源性食品中 23 种磺胺的检测；GB 31658.23—2022《食品安全国家标准 动物性食品中硝基咪唑类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》适用于猪、牛、羊和鸡的肌肉、肝脏和肾脏组织中 4 种硝基咪唑类药物残留检测；GB 31658.17—2021《食品安全国家标准 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》适用于牛、羊、猪和鸡的肌肉、肝脏和肾脏组织中 13 种喹诺酮、19 种磺胺、4 种四环素类药物检测。这些检测方法在日常的食品安全监督抽检中扮演重要作用，为检测数据的合法性、准确性提供了可靠的依据。但是，这些标准存在适用基质较少，目标物覆盖不全，操作复杂等问题，在实际检测过程中检测周期过长，需要大量检测人员，并不能满足新形势下的食品安全应急快筛、案件稽查、重大活动食品安全保障等检验需求[12–14]。本研究以动物肌肉组织中为对象，研究了 15 种喹诺酮类(氟罗沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、依诺沙星、环丙沙星、恩诺沙星、洛美沙星、丹诺沙星、奥比沙星、双氟沙星、沙拉沙星、司帕沙星、恶喹酸、氟甲喹、培氟沙星)，22 种磺胺类(磺胺脒、甲氧苄啶、磺胺二甲异嘧啶、磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺噻唑、磺胺甲嘧啶、磺胺二甲唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺甲噻二唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯达嗪、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺异恶唑、磺胺苯酰、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺喹恶啉、磺胺苯吡唑)，9 种硝基咪唑类(羟基甲硝唑、2-甲基-5-硝基咪唑、1-甲基-5-硝基-2-羟甲基咪唑、甲硝唑、洛硝哒唑、地美硝唑、5-氯-1-甲基-4-硝基咪唑、5-硝基苯并咪唑、异丙硝唑)的快速检测方法，以期实现同时对 46 种药物残留量的检测，旨在为食品安全应急快筛、案件稽查、重大活动食品安全保障的运行提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

15 种喹诺酮混合标准溶液、22 种磺胺合标准溶液、9 种硝基咪唑混合标准溶液(质量浓度均为 100 μg/mL，坛墨质检科技股份有限公司)；甲酸、乙腈(色谱纯，德国 Meker 公司)；PRiME HLB 固相萃取小柱(200 mg，6 mL，美国 Waters 公司)。

猪肉、牛肉、鸡肉、鱼肉：市售。

1.2 仪器与设备

MultiVortex 涡旋混合器(广州得泰仪器科技有限公司)；Auto EVA 80 全自动氮吹仪(厦门睿科集团股份有限公司)；CLT55 低速常温离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)；UPLC/TQ-S MS/MS 液相色谱串联质谱仪(含 Masslynx 软件，美国 Waters 公司)；Milli-Q 超纯水仪(法国密理博公司)；ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×50 mm，1.7 μm，

美国 Waters 公司); ME204E 型电子分析天平[梅特勒-托利多(上海)有限公司]。

1.3 方　法

1.3.1　标准溶液的配制

取 15 种喹诺酮、22 种磺胺、9 种硝基咪唑各 1.000 mL 于 100.00 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇定容到刻度, 配制成质量浓度为 1.0 μg/mL 混标标准中间液, 转移到棕色瓶中, 于–20 ℃冰箱中保存。临用时, 取出混标标准中间液, 恢复室温, 移取适量中间液, 用 0.1%甲酸水溶液-乙腈(95:5, *V*:*V*)配制标准工作曲线, 质量浓度范围为 1~100 ng/mL。

1.3.2　样品前处理

(1)提取

称取均质样品 2 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 准确加入 90%乙腈水溶液 10 mL, 加入一包均质子, 3000 r/min 涡旋提取 10 min, 4000 r/min 离心 5 min, 上清液备用。

(2)净化

将 PRiME HLB 小柱(6 mL, 200 mg)用 1 mL 乙腈润湿后, 取全部上清液过柱, 待全部流出后, 再加 1 mL 乙腈洗柱, 并抽干固相萃取柱, 收集全部滤液于刻度氮吹管中, 于 45 ℃氮吹下氮吹至尽干(<1.0 mL), 加 0.1%甲酸水-乙腈(95:5, *V*:*V*)至 2 mL, 涡旋混匀, 过 0.22 μm 有机滤膜于进样瓶中, 待测。

1.3.3　高效液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm), 流动相: A 为体积分数为 0.1%甲酸水溶液, B 为乙腈; 流速 0.3 mL/min, 柱温 35 ℃, 进样量 2 μL, 梯度洗脱具体条件见表 1。

表 1　46 种抗生素梯度洗脱条件

Table 1　Gradient elution conditions for 46 kinds of antibiotics

时间/min	流动相 A 体积分数/%	流动相 B 体积分数/%
0	95	5
2.0	85	15
5.0	60	40
7.0	5	95
7.1	95	5
9.0	95	5

(2)质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)正离子扫描, 毛细管电压 3.0 kV; 锥孔电压 40 V; 脱溶剂温度 450 ℃; 脱溶剂气流量: 800 L/h; 监测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。监测离子对和质谱参数见表 2。

表 2　46 种抗生素的质谱参数

Table 2　Mass spectrometry parameters of 46 kinds of antibiotics

序号	化合物	母离子(*m*/z)	子离子(*m*/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/V
1	磺胺脒	215.1	156.0*, 108.0	30	16, 30
2	甲氧苄啶	291.2	123.1*, 261.1	30	27, 28
3	磺胺二甲异嘧啶	279.1	124.1*, 186.0	30	21, 16
4	磺胺醋酰	215.0	155.9*, 108.0	17	12, 18
5	磺胺嘧啶	251.1	156.0*, 92.1	25	15, 27
6	磺胺吡啶	250.1	156.0*, 92.0	28	16, 30
7	磺胺噻唑	256.0	156.0*, 92.1	23	15, 25
8	磺胺甲嘧啶	265.1	156.0*, 92.1	26	15, 28
9	磺胺二甲唑	268.1	156.0*, 113.0	30	22, 24
10	磺胺二甲嘧啶	279.1	186.1*, 92.1	30	16, 28
11	磺胺甲氧哒嗪	281.1	156.2*, 126.0	28	15, 22
12	磺胺甲噻二唑	271.0	156.0*, 92.0	19	15, 30
13	磺胺对甲氧嘧啶	281.1	156.0*, 92.0	27	15, 30
14	磺胺间甲氧嘧啶	281.0	92.0*, 156.0	27	35, 22
15	磺胺氯达嗪	285.0	156.0*, 92.1	22	15, 28
16	磺胺邻二甲氧嘧啶	311.1	156.0*, 92.1	27	15, 32
17	磺胺甲恶唑	254.1	92.1*, 156.0	25	26, 16
18	磺胺异恶唑	268.1	156.0*, 92.0	22	13, 28
19	磺胺苯酰	277.1	155.9*, 92.1	30	17, 24
20	磺胺二甲氧嘧啶	311.1	156.0*, 92.1	27	15, 32
21	磺胺喹恶啉	301.1	156.0*, 92.0	30	16, 30
22	磺胺苯吡唑	315.1	158.1*, 92.0	27	28, 42
23	氟罗沙星	370.1	326.1*, 269.1	34	19, 25

表 2(续)

序号	化合物	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碎裂电压/V	碰撞能量/V
24	氧氟沙星	362.1	318.1*, 261.1	31	20, 25
25	诺氟沙星	320.1	233.0*, 276.1	32	25, 20
26	依诺沙星	321.1	303.1, 233.9	30	19, 22
27	环丙沙星	332.1	288.1*, 314.1	32	18, 22
28	恩诺沙星	360.2	245.0*, 316.1	32	20, 22
29	洛美沙星	352.1	265.1*, 308.1	31	22, 16
30	丹诺沙星	358.2	96.0*, 314.1	32	25, 20
31	奥比沙星	396.1	352.0*, 295.0	20	17, 24
32	双氟沙星	400.2	356.1*, 299.0	37	21, 27
33	沙拉沙星	386.2	299.1*, 342.1	37	27, 18
34	司帕沙星	393.2	349.1*, 292.1	37	20, 24
35	恶喹酸	262.0	244.0*, 216.0	30	19, 30
36	氟甲喹	262.1	244.0*, 202.0	30	21, 32
37	培氟沙星	334.1	316.1*, 390.1	34	19, 19
38	羟基甲硝唑	188.0	126.0*, 123.0	30	15, 15
39	2-甲基-5-硝基咪唑	128.0	81.9*, 111.0	30	16, 14
40	1-甲基-5-硝基-2-羟甲基咪唑	158.0	140.0*, 55.0	30	12, 15
41	甲硝唑	172.0	128.0*, 82.0	30	15, 21
42	洛硝哒唑	201.0	140.0*, 55.0	30	10, 20
43	地美硝唑	142.0	96.0*, 81.0	30	15, 22
44	5-氯-1-甲基-4-硝基咪唑	162.0	116.0*, 144.9	20	17, 15
45	5-硝基苯并咪唑	164.0	118.0*, 91.0	18	18, 32
46	异丙硝唑	170.0	124.0*, 109.0	32	16, 25

注: *为定量离子对。

1.4 数据处理

本研究所列出的抗生素药物的离子对定性识别及定量分析均在 Waters Masslynx V4.2 软件中完成。所有检测结果均通过至少 2 次测定后取其平均值(加标实验为 6 次平行)进行分析。采用 WPS Office 2023 进行数据处理与统计学分析, 采用 Origin 9.0 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

本研究中共有 4 对同分异构体, 无法在质谱上进行分离, 需在色谱上实现完全分离才可以准确定性及定量, 因此需通过改变洗脱梯度, 显著增强目标化合物间的保留时间差异, 从而实现结构相似的同分异构体在色谱柱中的选择性分离。本研究参考 GB 31658.17—2021 流动相及洗脱梯度, 选用 0.1%甲酸水和乙腈作为流动相, 通过改变有机相比例和洗脱时间, 使得 46 种化合物相互干扰少, 定量准确。此外, 为提高定性定量的准确度, 需确保每对离子对有足够采样点数, 因此需要在 MRM 基础上进行分段扫描, 具体扫描时间为每种化合物保留时间前后 30 s。图 1 为优化后 46 种抗生素定量离子叠加图。同分异构体通过单标确认保留时间, 图 2 为空白样品对照图, 图 3 为母离子为 *m*/*z* 268.1 的磺胺二甲唑和磺胺异恶唑色谱分离图, 保留时间分别为 3.09 min 和 4.56 min; 图 4 为母离子为 *m*/*z* 279.1 的磺胺二甲异嘧啶和磺胺二甲嘧啶色谱分离图, 保留时间分别为 1.73 min 和 3.08 min, 图 5 为母离子为 *m*/*z* 281.1 的磺胺甲氧哒嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶的色谱分离图, 保留时间分别为 3.28、3.38 和 3.86 min; 图 6 为母离子为 *m*/*z* 311.1 的磺胺邻二甲氧嘧啶和磺胺二甲氧嘧啶的色谱分离图, 保留时间分别为 4.25 min 和 5.09 min。

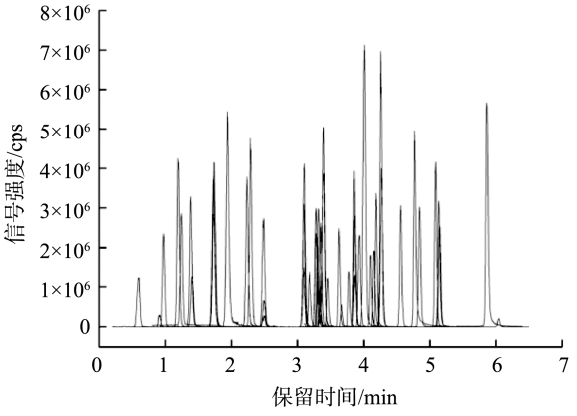


图 1 46 种抗生素的定量离子叠加图

Fig.1 Overlay plot of quantitative ions for 46 kinds of antibiotics

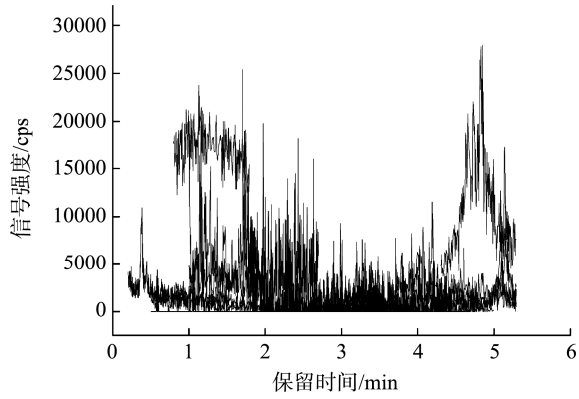


图 2　46 种抗生素的空白样品叠加图

Fig.2　Overlay plot of blank samples for 46 kinds of antibiotics

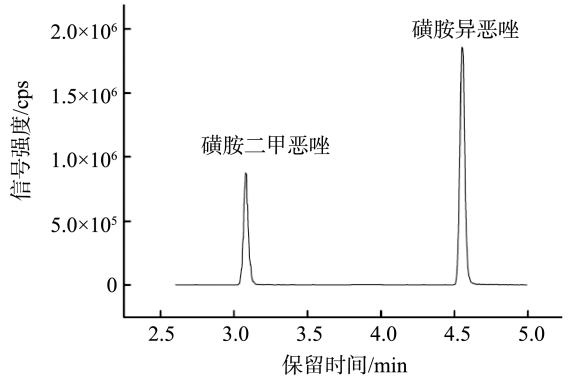


图 3　磺胺二甲唑和磺胺异恶唑的色谱分离图

Fig.3　Chromatographic separation diagram of sulfamoxole and sulfisoxazole

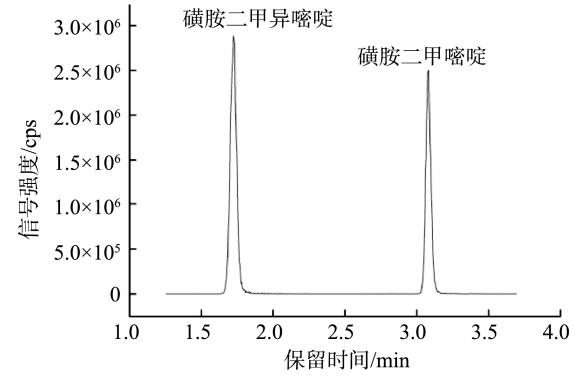


图 4　磺胺二甲异嘧啶和磺胺二甲嘧啶色谱分离图

Fig.4　Chromatographic separation diagram of sulfisomidine and sulfadimidine

2.2　质谱条件优化

Waters 公司 TQ-S 液相色谱串联质谱仪自带 Quanpedia 化合物数据库, 含有部分抗生素的母离子、子离子、锥孔电压和碰撞能等参数, 这些化合物的质谱参数本研究直接采用。而羟基甲硝唑、2-甲基-5-硝基咪唑、5-氯-1-甲基-4-硝基咪唑、5-硝基苯并咪唑、异丙硝唑质谱参数在 Quanpedia 中并未存在, 因此采用流动注射方式, 利用 Masslynx V4.2 软件中的 IntelliStart 功能优化上述物质的质谱参数, 包含碎裂电压和碰撞能量。按照上述色谱条件和质谱条件, 46 种抗生素的标准溶液色谱图见图 1, 质谱具体参数见表 2。

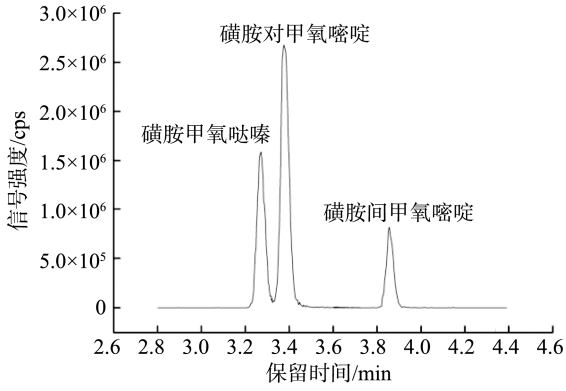


图 5　磺胺甲氧哒嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶的色谱分离图

Fig.5　Chromatographic separation diagram of sulfamethoxypyridazine, sulfametoxydiazine and sulfamonomethoxine

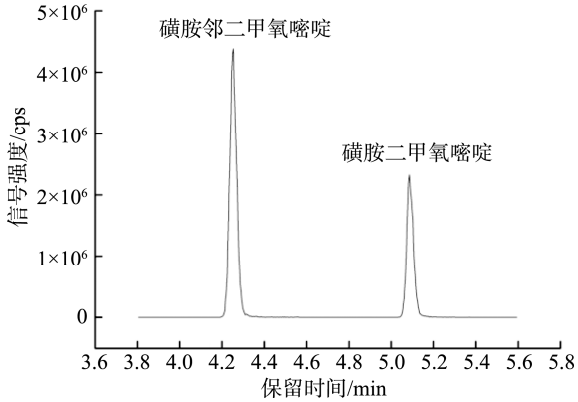


图 6　磺胺邻二甲氧嘧啶和磺胺二甲氧嘧啶的色谱分离图

Fig.6　Chromatographic separation diagram of sulfadimethoxine and sulfadoxine

2.3　样品前处理方法的选择

2.3.1　提　取

乙腈具有沉淀蛋白、油脂相容性差等特点, 是提取动物源性食品中兽药残留最常见的提取溶剂[15–16]。本研究考察了乙腈、90%乙腈、80%乙腈的提取效果[17–18]。研究发现乙腈对极性较大的物质, 如磺胺脒、羟基甲硝唑、磺胺醋酰, 提取效率不高, 尤其是磺胺醋酰, 使用纯乙腈提取, 其提取率低于 50%, 这可能是因为磺胺醋酰分子中含有磺酰胺基(-SO_2NH_2)和乙酰基(-$COCH_3$), 整体极性较强, 且分子间存在氢键作用, 导致其在非极性或弱极性溶剂中溶解度较低, 而乙腈作为非质子溶剂, 对强极性化合物的

溶解能力有限，不能很好将磺胺醋酰提取，导致提取效率低下[19–20]。而 90%乙腈水和 80%乙腈水均能有效兼顾不同极性的目标物质，磺胺类物质使用 90%乙腈溶液提取回收率整体高于 80%乙腈水，使用 3 种不同试剂提取对喹诺酮类化合物影响较小，因此以上因素，选择 90%乙腈水作为提取溶剂。

2.3.2 净 化

动物肌肉组织中含有大量的脂溶性杂质、色素等物质，容易干扰仪器检测，为了保护仪器、减小基质效应，上机前需进行净化[21–24]。目前针对动物肌肉组织中药物残留主流的净化方式有固相萃取[25]、QuEChERS[26]、液液分散萃取[27]等，通过式固相萃取小柱净化具有免活化、操作简单的特点[28]，备受欢迎，是近年来动物性食品中兽药残留检测的首选净化方法。本研究参照文献[29–30]后，直接选取 PRiME HLB (200 mg, 6 mL)净化，考察回收率效果，发现能够满足所有 46 种化合物的检测。

2.4 基质效应

基质效应(matrix effects, ME)是指分析物在空白溶剂中与在基质中质谱响应之间的差异，这些效应通常源于基质中的内源性成分，它们可能会影响目标化合物的色谱行为和电离过程，从而导致离子抑制或离子增强，影响检测结果的准确性[21–24]。ME=(基质匹配标准曲线斜率/空白溶剂标准曲线斜率–1)×100%。ME 在±20%之间为弱 ME，影响可忽略不计，ME 在±20%~±50%之间为中度 ME，ME>50%或者 ME<–50%为强 ME，ME 越强，对定量的影响结果越大[22]。以鸡肉基质为代表，按照 1.3 方法检测，结果显示 46 种抗生素 ME 在±20%之间，说明基质效应弱，可通过溶剂标准曲线校准定量。

2.5 线性关系与定量限

按照步骤 1.3 的方法对系列混合标准溶液进行检测，以各标准物质的质量浓度为横坐标(X, ng/mL)，以相应的定量离子峰面积为纵坐标(Y)，绘制标准曲线，由表 3 可知，当 46 种抗生素质量浓度在 1~100 ng/mL 范围时，线性关系良好，r^2 均大于 0.99。采取在空白试样中逐级稀释加标浓度的方式确定定量限。不同基质中定量限水平下各化合物的定量离子对信噪比均大于 10，具体线性关系和定量限见表 3。结果表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。

2.6 加标回收率和精密度

按照 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》，分别称取猪肉、牛肉、鱼肉、鸡肉空白基质样品，按照定量限、2 倍定量限、10 倍定量限进行 3 水平加标实验(n=6)，按照 1.3.2 方法对样品进行处理，考察所确定方法的回收率和精密度。如表 4 所示，本研究的回收率为 60.2%~106.8%)，相对标准偏差为 0.2%~12.2% (n=6)，表明本方法准确性好，RSDs 较低，数据重复性及精密度高，根据 GB/T 27404—2008 对检测方法确认的技术要求，本方法回收率满足 60%~120%的要求。由此可知，本研究检测过程合理，实验检测结果可靠。

表 3 方法的标准曲线方程、相关系数及定量限

Table 3 Standard curve equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of the method

序号	化合物名称	线性回归方程	相关系数	定量限/(μg/kg)
1	磺胺脒	Y=4832X+1337	0.9986	5
2	甲氧苄啶	Y=6138X+5236	0.9947	5
3	磺胺二甲异嘧啶	Y=13276X+9853	0.9967	5
4	磺胺醋酰	Y=3800X+2952	0.9974	5
5	磺胺嘧啶	Y=7568X+6954	0.9945	5
6	磺胺吡啶	Y=9229X+1220	0.9975	5
7	磺胺噻唑	Y=9449X+4035	0.9934	5
8	磺胺甲嘧啶	Y=6065X+2305	0.9954	5
9	磺胺二甲唑	Y=2636X+1240	0.9927	5
10	磺胺二甲嘧啶	Y=9023X+9341	0.9910	5
11	磺胺甲氧哒嗪	Y=5997X+5365	0.9970	5
12	磺胺甲噻二唑	Y=6835X+3418	0.9945	5
13	磺胺对甲氧嘧啶	Y=9859X+9822	0.9917	5
14	磺胺间甲氧嘧啶	Y=3138X+1257	0.9968	5
15	磺胺氯达嗪	Y=6734X+948	0.9996	5
16	磺胺邻二甲氧嘧啶	Y=15748X+9326	0.9972	5
17	磺胺甲恶唑	Y=6846X+2330	0.9963	5

表 3(续)

序号	化合物名称	线性回归方程	相关系数	定量限/(μg/kg)
18	磺胺异恶唑	Y=7694X–793	0.9992	5
19	磺胺苯酰	Y=6209X+974	0.9993	5
20	磺胺二甲氧嘧啶	Y=8872X+956	0.9983	5
21	磺胺喹恶啉	Y=7330X+1241	0.9990	5
22	磺胺苯吡唑	Y=7365X+1747	0.9980	5
23	氟罗沙星	Y=4762X–1096	0.9967	2
24	氧氟沙星	Y=4414X+307	0.9936	2
25	诺氟沙星	Y=1850X–435	0.9945	2
26	依诺沙星	Y=4282X–1462	0.9951	2
27	环丙沙星	Y=2619X–1292	0.9951	2
28	恩诺沙星	Y=3612X–2129	0.9945	2
29	洛美沙星	Y=5177X–842	0.9962	2
30	丹诺沙星	Y=1143X–1004	0.9973	2
31	奥比沙星	Y=5487X–3589	0.9997	2
32	双氟沙星	Y=3931X–1402	0.9971	2
33	沙拉沙星	Y=3616X–1020	0.9986	2
34	司帕沙星	Y=6875X–813	0.9988	2
35	恶喹酸	Y=17995X+2629	0.9956	2
36	氟甲喹	Y=16685X+2693	0.9983	2
37	培氟沙星	Y=3368X–1058	0.9901	2
38	羟基甲硝唑	Y=5055X–1635	0.9988	1
39	2-甲基-5-硝基咪唑	Y=1959X+4035	0.9933	1
40	1-甲基-5-硝基-2-羟甲基咪唑	Y=6884X+2324	0.9975	1
41	甲硝唑	Y=11151X+1538	0.9977	1
42	洛硝哒唑	Y=10597X+1996	0.9910	1
43	地美硝唑	Y=11220X–2213	0.9985	1
44	5-氯-1-甲基-4-硝基咪唑	Y=1447X+6331	0.9945	1
45	5-硝基苯并咪唑	Y=22823X–1241	0.9982	1
46	异丙硝唑	Y=24454X+943	0.9968	1

表 4　方法加标回收率及 RSDs (n=6)

Table 4　Spiked recoveries and RSDs of the method (n=6)

化合物	添加	猪肉		牛肉		鸡肉		鱼肉	
	水平/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
磺胺脒	5	85.1	1.9	89.4	1.7	83.4	2.2	87.6	6.4
	10	78.6	2.8	82.5	3.7	77.0	3.5	80.9	5.8
	50	80.2	1.6	84.2	1.8	78.6	4.4	82.6	4.4
甲氧苄啶	5	79.8	1.2	83.8	1.5	78.2	3.5	82.2	2.7
	10	80.9	3.1	84.9	1.4	79.3	6.5	83.3	4.8
	50	91.2	0.5	95.8	1.4	89.4	2.5	93.9	5.1
磺胺二甲异嘧啶	5	82.3	1.4	86.4	2.0	80.7	4.3	84.7	4.1
	10	82.7	1.8	86.8	1.6	81.0	4.2	85.1	3.0
	50	87.6	1.0	92.0	2.4	85.8	1.0	90.2	3.4
磺胺醋酰	5	63.6	3.6	66.8	2.1	62.3	1.7	65.5	4.7
	10	61.5	0.7	64.6	2.3	60.3	6.6	63.3	4.2
	50	69.5	1.8	73.0	1.4	68.1	1.9	71.6	3.3
磺胺嘧啶	5	77.2	2.5	81.1	1.8	75.7	4.0	79.5	3.0
	10	73.9	3.4	77.6	6.9	72.4	1.7	76.1	4.9
	50	82.1	1.7	86.2	1.4	80.5	2.3	84.5	5.6
磺胺吡啶	5	76.1	1.7	79.9	1.8	74.6	1.6	78.3	8.8
	10	61.7	1.7	64.8	3.7	60.5	1.5	63.5	4.3
	50	72.1	3.0	75.7	5.1	70.7	1.4	74.2	6.6
磺胺噻唑	5	81.2	0.9	85.3	1.9	79.6	1.7	83.6	6.2
	10	79.1	3.0	83.1	2.8	77.5	3.7	81.4	6.7
	50	87.1	4.2	91.5	1.6	85.4	1.8	89.7	5.0

表 4(续)

化合物	添加水平/(μg/kg)	猪肉		牛肉		鸡肉		鱼肉	
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
磺胺甲嘧啶	5	89.1	5.1	93.6	1.2	87.3	1.5	91.7	4.3
	10	101.7	1.9	106.8	3.1	99.7	1.4	104.7	4.5
	50	98.1	2.8	103.0	0.5	96.1	1.4	101.0	6.9
磺胺二甲唑	5	84.2	5.6	88.4	1.4	82.5	2.0	86.7	4.7
	10	84.8	4.7	89.0	1.8	83.1	1.6	87.3	3.2
	50	77.4	2.2	84.4	1.0	75.9	2.4	82.7	7.8
磺胺二甲嘧啶	5	70.2	3.0	76.5	3.6	68.8	2.1	75.0	9.5
	10	71.2	0.4	77.6	0.7	69.8	2.3	76.1	4.2
	50	73.6	0.4	80.2	1.8	72.1	1.4	78.7	6.7
磺胺甲氧哒嗪	5	74.5	3.1	81.2	2.5	73.0	1.8	79.6	4.9
	10	72.1	0.2	78.6	3.4	70.7	6.9	77.1	5.5
	50	70.2	0.5	76.5	1.7	68.8	1.4	75.0	6.1
磺胺甲噻二唑	5	84.8	0.4	92.4	1.7	83.1	1.8	90.6	3.2
	10	86.1	2.7	93.8	1.7	84.4	3.7	92.0	12.2
	50	88.2	8.0	96.1	3.0	86.4	5.1	94.3	9.8
磺胺对甲氧嘧啶	5	83.9	7.3	91.5	0.9	82.2	3.5	89.7	6.6
	10	85.1	4.3	92.8	3.0	83.4	2.9	91.0	4.9
	50	87.5	5.0	95.4	4.2	85.8	1.3	93.5	4.1
磺胺间甲氧嘧啶	5	81.2	2.4	83.6	5.1	80.0	3.6	79.1	5.0
	10	76.2	3.7	78.5	1.9	75.1	2.5	74.3	6.4
	50	79.2	3.8	81.6	2.8	78.1	2.2	77.2	2.9
磺胺氯达嗪	5	80.2	3.0	82.6	5.6	79.0	2.2	78.2	3.8
	10	87.1	3.3	89.7	4.7	85.8	2.3	84.9	4.2
	50	81.3	4.6	83.7	2.2	80.1	1.9	79.2	3.4
磺胺邻二甲氧嘧啶	5	87.1	8.9	89.7	3.0	85.8	1.7	84.9	4.8
	10	81.2	2.7	83.6	0.4	80.0	1.4	79.1	7.6
	50	83.5	3.7	86.0	0.4	82.3	3.5	81.4	3.2
磺胺甲恶唑	5	85.6	7.1	88.2	3.1	84.4	3.6	83.4	3.2
	10	85.3	3.4	87.9	0.2	84.1	1.8	83.1	1.8
	50	78.2	3.3	80.5	0.5	77.1	2.2	76.2	7.1
磺胺异恶唑	5	82.1	9.3	84.6	0.4	80.9	1.5	80.0	1.4
	10	82.7	3.8	85.2	2.7	81.5	3.3	80.6	6.9
	50	87.2	3.5	89.8	8.0	85.9	3.0	85.0	1.7
磺胺苯酰	5	89.2	4.5	91.9	7.3	87.9	1.4	86.9	4.2
	10	85.6	3.4	88.2	4.3	84.4	3.8	83.4	1.4
	50	82.1	5.0	84.6	5.0	80.9	1.5	80.0	1.9
磺胺二甲氧嘧啶	5	79.2	4.6	81.6	2.4	78.1	2.5	77.2	1.3
	10	90.3	3.4	93.0	3.7	89.0	2.0	88.0	1.2
	50	91.2	3.3	93.9	3.8	89.9	1.1	88.9	1.1
磺胺喹恶啉	5	85.3	5.3	87.9	3.0	84.1	4.5	83.1	1.8
	10	92.1	4.1	94.9	3.3	90.8	4.8	89.8	3.5
	50	81.2	0.8	83.6	4.6	80.0	4.5	79.1	1.7
磺胺苯吡唑	5	85.1	1.0	87.7	8.9	83.9	3.2	82.9	1.2
	10	96.1	3.0	99.0	2.7	94.7	5.2	93.6	1.4
	50	81.2	1.0	83.6	3.7	80.0	3.3	79.1	1.2
氟罗沙星	2	87.2	3.7	89.8	7.1	85.9	4.4	85.0	2.1
	4	89.8	1.7	92.5	3.4	88.5	4.2	87.5	1.4
	20	83.2	1.0	85.7	3.3	82.0	3.6	81.1	2.4
氧氟沙星	2	92.2	0.2	95.0	9.3	90.9	4.7	89.8	2.1
	4	98.4	1.8	101.4	3.8	97.0	3.2	95.9	1.3
	20	95.1	1.5	98.0	3.5	93.7	3.1	92.7	1.2
诺氟沙星	2	90.2	5.5	92.9	4.5	88.9	3.6	87.9	3.4
	4	94.2	3.1	97.0	3.4	92.8	4.6	91.8	5.3
	20	90.3	1.1	93.0	5.0	89.0	4.5	88.0	1.3
依诺沙星	2	93.6	0.7	96.4	4.6	92.3	3.7	91.2	3.2
	4	94.5	0.8	97.3	3.4	93.1	3.9	92.1	5.3
	20	99.1	0.7	102.1	3.3	97.7	4.3	96.6	3.4

表 4(续)

化合物	添加水平/(μg/kg)	猪肉		牛肉		鸡肉		鱼肉	
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
环丙沙星	2	89.4	3.7	92.1	5.3	88.1	3.1	87.1	1.9
	4	86.4	3.5	89.0	4.1	85.2	4.8	84.2	1.6
	20	91.2	1.4	93.9	0.8	89.9	5.8	88.9	1.4
恩诺沙星	2	98.2	1.2	101.1	1.0	96.8	4.9	95.7	1.9
	4	99.4	1.1	102.4	3.0	98.0	3.4	96.9	2.4
	20	95.2	3.1	98.1	1.0	93.8	2.7	92.8	2.9
洛美沙星	2	92.9	1.9	95.7	3.7	91.6	7.3	90.5	2.0
	4	96.9	1.2	99.8	1.7	95.5	5.1	94.4	3.5
	20	90.5	0.4	93.2	1.0	89.2	3.7	88.2	2.6
丹诺沙星	2	95.4	1.1	98.3	0.2	94.0	4.4	93.0	3.6
	4	90.2	2.6	92.9	1.8	88.9	3.1	87.9	2.7
	20	99.2	1.9	102.2	1.5	97.8	2.7	96.7	3.0
奥比沙星	2	94.2	2.0	97.0	5.5	92.8	3.6	91.8	1.5
	4	88.6	1.1	91.3	3.1	87.3	3.0	86.3	2.3
	20	86.3	4.5	88.9	1.1	85.1	3.5	84.1	3.5
双氟沙星	2	85.6	6.2	88.2	0.7	84.4	2.8	83.4	2.2
	4	90.9	0.8	93.6	0.8	89.6	4.4	88.6	1.3
	20	88.3	4.6	90.9	0.7	87.0	4.5	86.0	1.9
沙拉沙星	2	87.2	2.5	89.8	3.7	85.9	4.8	85.0	2.3
	4	83.1	4.9	85.6	3.5	81.9	3.0	81.0	1.8
	20	95.2	2.6	98.1	1.4	93.8	2.4	92.8	2.2
司帕沙星	2	83.1	3.6	85.6	1.2	81.9	4.0	81.0	3.2
	4	92.6	1.0	95.4	1.1	91.3	2.9	90.2	2.4
	20	94.2	3.1	97.0	3.1	92.8	2.8	91.8	2.3
恶喹酸	2	71.1	1.6	73.2	1.9	70.1	3.5	69.3	1.3
	4	71.9	1.6	74.1	1.2	70.9	3.4	70.1	3.6
	20	71.5	5.0	73.6	0.4	70.5	3.6	69.7	5.6
氟甲喹	2	66.2	7.6	68.2	1.1	65.2	6.5	64.5	1.4
	4	60.9	0.9	62.7	2.6	62.9	4.4	63.3	3.4
	20	61.8	6.7	63.7	1.9	60.9	2.9	60.2	5.6
培氟沙星	2	90.1	3.9	92.8	2.0	88.8	3.8	87.8	3.6
	4	99.1	1.8	102.1	1.1	97.7	3.3	96.6	2.0
	20	96.8	2.5	99.7	4.5	95.4	3.8	94.3	1.7
羟基甲硝唑	1	79.4	2.4	81.8	6.2	78.3	7.2	77.4	1.5
	2	86.8	11.1	89.4	0.8	85.6	2.7	84.6	2.0
	10	87.6	6.3	90.2	4.6	86.3	3.2	85.4	2.5
2-甲基-5-硝基咪唑	1	86.1	3.3	88.7	2.5	84.9	2.7	83.9	3.0
	2	83.9	2.1	86.4	4.9	82.7	4.8	81.8	2.1
	10	83.5	4.4	86.0	2.6	82.3	2.2	81.4	3.7
1-甲基-5-硝基-2-羟甲基咪唑	1	88.3	2.3	90.9	3.6	87.0	4.7	86.0	2.7
	2	81.1	4.2	83.5	1.0	79.9	4.4	79.0	3.8
	10	87.3	3.2	89.9	3.1	86.0	2.2	85.1	2.8
甲硝唑	1	91.5	2.2	94.2	1.6	90.2	2.2	89.2	3.2
	2	91.2	3.5	93.9	1.6	89.9	3.6	88.9	1.6
	10	90.1	4.4	92.8	5.0	88.8	3.2	87.8	2.4
洛硝哒唑	1	83.6	3.5	86.1	7.6	82.4	4.6	81.5	3.7
	2	86.3	6.5	88.9	0.9	85.1	5.4	84.1	2.3
	10	83.1	2.5	85.6	6.7	81.9	4.3	81.0	1.4
地美硝唑	1	90.5	4.3	93.2	3.9	89.2	4.0	88.2	2.0
	2	86.5	4.2	89.1	1.8	85.3	3.6	84.3	2.4
	10	87.5	1.0	90.1	2.5	86.2	3.7	85.3	1.9
5-氯-1-甲基-4-硝基咪唑	1	80.1	1.7	82.5	2.4	78.9	3.4	78.1	2.3
	2	86.2	6.6	88.8	11.1	85.0	3.6	84.0	3.4
	10	75.6	1.9	77.9	6.3	74.5	5.0	73.7	2.5
5-硝基苯并咪唑	1	69.3	4.0	71.4	3.3	68.3	4.4	67.5	2.4
	2	69.7	1.7	71.8	2.1	68.7	3.7	67.9	1.3
	10	70.8	2.3	72.9	4.4	69.8	3.8	69.0	3.7
异丙硝唑	1	78.9	1.6	81.3	2.3	77.8	3.4	76.9	5.8
	2	78.9	1.5	81.3	4.2	77.8	3.9	76.9	1.4
	10	82.3	1.4	84.8	3.2	81.1	4.3	80.2	3.5

注: 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

2.7 实际样品检测

采用本方法对市售猪肉、鸡肉、牛肉、鱼肉共 64 批次样品进行检测，结果用平行测定的算术平均值表示。结果显示，5 批次鱼肉中检测到恩诺沙星，含量为 15.3~356.0 μg/kg；3 批次鱼肉中检测到环丙沙星，含量为 11.3~79.1 μg/kg；1 批次猪肉检测到磺胺间甲氧密啶，含量为 355.0 μg/kg，同时，使用 GB 31658.17—2021 对阳性样品进行复测，其结果与本研究建立的方法测得结果偏差小于 10%，验证了结果的准确性。

3 结 论

本研究通过优化液相洗脱程序、质谱参数、提取溶剂，验证净化方式，建立了通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱的检测方法。该方法灵敏度高、重现性好，经过系列方法学验证 46 种抗生素在各自浓度范围内线性关系好，定量限为 1~5 μg/kg，平均回收率为 60.2%~106.8%，相对标准偏差为 0.2%~12.2%。实际样品检测结果表明动物肌肉组织中存在磺胺类、喹诺酮类化合物的残留超标现象，应该予以高度关注。该方法具有耗时短、检测通量大、灵敏度高、操作简单、实用性高等优点，能有效缩减提取净化步骤、节省检验时间、增加检测通路、提高检测效率的同时仍然保证数据的准确度和阳性发现率，为案件稽查定性、重大活动食品安全保障、食品应急检验快速筛查等提供强有力支撑。

参考文献

[1] GETAHUN M, ABEBE RB, SENDEKIE AK, *et al*. Evaluation of antibiotics residues in milk and meat using different analytical methods [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2023(1): 4380261.

[2] 郑耀林, 林秋凤, 杨乐, 等. 液相色谱-高分辨质谱技术在兽药残留检测中的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 359–365.
ZHENG YL, LIN QF, YANG L, *et al*. Progress on liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the determination of veterinary drug residues: A review [J]. Food Science, 2023, 44(3): 359–365.

[3] HYUNG SW, LEE CH, KIM B. Development of certified reference materials for accurate determination of fluoroquinolone antibiotics in chicken meat [J]. Food Chemistry, 2017, 229: 472–478.

[4] 管凡荀, 高鹏飞, 汤亚云, 等. 基于液相色谱和液质联用法的动物源性食品中氟喹诺酮类与酰胺醇类药物残留检测研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 448–458.
GUAN FX, GAO PF, TANG YY, *et al*. Research progress on residue detection of methods of fluoroquinolones and amphenicols in animal-derived foods based on liquid chromatographic and liquid chromatographic mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(6): 448−458.

[5] KLAUDIA S, JOANNA W, AGATA J, *et al*. Application of UHPLC-MS/MS method to monitor the occurrence of sulfonamides and their transformation products in soil in Silesia, Poland [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(52): 112922–112942.

[6] XU RY, YANG C, HUANG L, *et al*. Broad-specificity aptamer of sulfonamides: isolation and its application in simultaneous detection of multiple sulfonamides in fish sample [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(37): 11804–11812.

[7] PLOTNIKOVA K, DUBENSKA L, RYDCHUK P, *et al*. Voltammetric determination of 5-nitroimidazole derivatives in honey and HPLC-MS/MS confirmation [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, 16(1): 891–900.

[8] 凌莉, 曲良娇, 梁素丹, 等. 同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中氯霉素及 5 种硝基咪唑[J]. 现代预防医学, 2023, 50(20): 3785–3789.
LING L, QU LJ, LIANG SD, *et al*. Determination of chloramphenicol and 5 nitroimidazoles residues in honey by isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2023, 50(20): 3785–3789.

[9] 李振环, 朱英, 胡小键, 等. 抗生素的人体健康风险、内暴露特征及检测技术研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(12): 4051–4066.
LI ZH, ZHU Y, HU XJ, *et al*. Research progress on human health risk, internal exposure characteristics and analysis technologies of antibiotics [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(12): 4051–4066.

[10] 海南省市场监督管理局. 海南省市场监督管理局关于10批次不合格食品情况的通告(2024 年第 16 期)[EB/OL]. (2024-07-22) [2024-12-05]. https://amr.hainan.gov.cn/zw/spcjxx/202407/t20240722_3701535.html
Hainan Provincial Administration for Market Regulation. Notice of regulation on 10 batches of substandard food (Issue 16, 2024) [EB/OL]. (2024-07-22) [2024-12-05]. https://amr.hainan.gov.cn/zw/spcjxx/202407/t20240722_3701535.html

[11] 山东省市场监督管理局. 山东省市场监督管理局关于 23 批次食品不合格情况的通告2024年第40期(总第484期)[EB/OL]. (2024-11-19) [2024-12-05]. http://amr.shandong.gov.cn/art/2024/11/19/art_76551_ 10311604.html
Shandong Provincial Administration for Market Regulation. Notice on the non-conformity of 23 batches of food (Issue 40, 2024 [EB/OL]. (2024-11-19) [2024-12-05]. http://amr.shandong.gov.cn/art/2024/11/19/art_76551_10311604.html

[12] 季宝成, 杨澜瑞, 韩雨, 等. 动物源性食品兽药多残留检测中基质净化与液相色谱-质谱联用技术研究进展[J]. 轻工学报, 2023, 38(5): 8–16.
JI BC, YANG LR, HAN Y, *et al*. Research progress on matrix purification combined with LC-MS methodfor the detection of veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. Journal of Light Industry, 2023, 38(5): 8–16.

[13] 万建春, 韩颖, 马欣欣, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪尿中12 种禁用兽药残留[J]. 色谱, 2024, 42(5): 474–480.
WAN JC, HAN Y, MA XX, *et al*. Determination of 12 prohibited veterinary drug residues in pig urine by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(5): 474–480.

[14] 翟洪稳, 马红玉, 曹梅荣, 等. 在线样品制备技术耦合液相色谱-质谱系统在食品危害物检测中的应用进展[J]. 色谱, 2023, 41(12): 1062–1072.
ZHAI HW, MA HY, CAO MR, *et al*. Application progress of on-line sample preparation techniques coupled with liquid chromatography-mass

spectrometry system in the detection of food hazards [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(12): 1062–1072.

[15] 刘川, 李佳佳, 吴雪莹, 等. 通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 30 种食源性兴奋剂[J]. 食品科学, 2024, 45(4): 289–299.
LIU C, LI JJ, WU XY, *et al*. Simultaneous determination of 30 kinds of foodborne stimulant drug residues in animal-derived foods by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction [J]. Food Science, 2024, 45(4): 289–299.

[16] JIA T, OUYANG S, CHEN W, *et al*. Develop an external standard method for high-flux determination of veterinary drug residues liquid milk without solid phase extraction [J]. Food Chemistry, 2024(433): 137269.

[17] 李红丽, 贺超, 苏敏, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定猪肉中 24 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 86–96.
LI HL, HE C, SU M, *et al*. Simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in pork by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 86–96.

[18] 王磊, 刘延平, 王鲁霞, 等. 采用不同提取方法、利用超高效液相色谱-串联质谱检测鸡肉中喹诺酮类药物残留的影响[J]. 肉类工业, 2021(1): 36–39.
WANG L, LIU YP, WANG LX, *et al*. Effect of different extraction methods on the determination of quinolones residues in chicken by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Meat Industry, 2021(1): 36–39.

[19] 李利荣, 关玉春, 吴宇峰, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定环境土壤和沉积物中 7 类抗生素[J]. 环境化学, 2025, 44(2): 380–394.
LI LR, GUAN YC, WU YF, *et al*. Simultaneous determination of 7 categories of antibiotics in environmental soil and sediment by HPLC-MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(2): 380–394.

[20] 秦宇, 薛峰, 俞君杰, 等. 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氟喹诺酮和磺胺类药物残留[J]. 食品与机械, 2025, 41(1): 63–73.
QIN Y, XUE F, YU JJ, *et al*. Determination of quinolones and sulfonamides residues in aquatic products and livestock products with enhanced matrix removal-lipid adsorbent by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food & Machinery, 2025, 41(1): 63–73.

[21] 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.

[22] 李云萱, 王璐璐, 陈颖, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定淡水鱼虾中 11 种苯并咪唑类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(5): 207–214.
LI YX, WANG LL, CHEN Y, *et al*. Determination of 11 kinds of residues of benzimidazole drugs in freshwater fish and shrimp by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(5): 207–214.

[23] 彭婕, 穆迎春, 喻亚丽, 等. 改良 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中扑草净及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2024, 45(3): 185–192.
PENG J, MU YC, YU YL, *et al*. Determination of residues of prometryn and its metabolites in aquatic products by modified QuEChERS method combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2024, 45(3): 185–192.

[24] 王敬, 张海超, 贾海涛, 等. QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 14 种蛋白同化激素残留[J]. 食品工业科技, 2022, 43(20): 291-299.
WANG J, ZHANG HC, JIA HT, *et al*. Determination of 14 anabolic androgenic steroids in animal derived foods by QuEChERS-High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(20): 291–299.

[25] 任晓伟, 范力欣, 何亮娜, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中的 13 种利尿剂[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 360–367.
REN XW, FAN LX, HE LN, *et al*. Determination of 13 kinds of diuretics in animal-derived foods by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2023, 44(14): 360–367.

[26] 潘永波, 赵静, 万娜, 等. 改进的 QuEChERS/液相色谱-质谱联用法测定椰汁饮料中 90 种农药及其代谢物残留量[J]. 分析测试学报, 2025, 44(7): 1338–1345
PAN YB, ZHAO J, WAN N, *et al*. Determination of 90 pesticide and their metabolites residues in coconut meat juice by modified QuEChERS/LC-MS/MS method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(7): 1338–1345.

[27] 李名路, 梁飞燕, 刘华文, 等. 动物源性食品兽药残留监控要素分析及研究进展[J]. 现代食品科技, 2025, 41(4): 382–395.
LI ML, LIANG FY, LIU HW, *et al*. Analysis and research progress of monitoring factors of veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 382–395.

[28] 许炳雯, 孙程鹏, 葛祥武, 等. 通过型固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测海参中 105 种农药及兽药残留[J]. 水产科学, 2025, 44(4): 601–611.
XU BW, SUN CP, GE XW, *et al*. Simultaneous determination of 105 residues of pesticides and veterinary drugs in sea cucumber by filtered solid phase extraction-UPLC-MS/MS [J]. Fisheries Science, 2025, 44(4): 601–611.

[29] 张丽芳, 肖琎, 李宁, 等. 液相色谱—串联质谱法测定猪可食用组织中氨茶碱残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 62–67.
ZHANG LF, XIAO J, LI N, *et al*. Determination of aminophylline residues in edible tissues of pig by highperformance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food & Machinery, 2023, 39(7): 62–67.

[30] 张秋云, 杨洪生, 谭秀慧, 等. 液相色谱-串联质谱测定水产品中 15 种苯二氮卓类镇静剂的药物残留[J]. 食品与机械, 2022, 38(11): 60–67, 94.
ZHANG QY, YANG HS, TAN XH, *et al*. Determination of the residues of 15 kinds of benzodiazepine sedatives inaquatic products by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food & Machinery, 2022, 38(11): 60–67, 94.

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)