DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260202002
引用格式: 叶有芳, 麦运佳, 张雪梅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定海鸭蛋中 36 种兽药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(12): 137–144.
YE YF, MAI YJ, ZHANG XM, *et al*. Simultaneous determination of 36 kinds of veterinary drug residues in sea duck eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(12): 137–144. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定海鸭蛋中 36 种兽药残留量

叶有芳[1], 麦运佳[1], 张雪梅[1], 苏彩云[2], 黄 曦[1], 李 峰[1], 黄梓霞[1], 郑 艳[1], 梁国华[1*]

(1. 北海市公共检验检测中心, 北海 536000; 2. 北海市标准技术研究所, 北海 536003)

摘 要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定海鸭蛋中 36 种(包括 19 种磺胺类、13 种喹诺酮类和 4 种四环素类)兽药残留的分析方法。**方法** 海鸭蛋试样采用 10%亚铁氰化钾溶液 0.2 mL 和 20%乙酸锌溶液 0.2 mL 提取液进行提取, Oasis HLB 固相萃取柱净化, 0.1%甲酸水溶液、0.1%甲酸乙腈组成流动相进行梯度洗脱, 配合色谱柱 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 分离, 电喷雾正电离源模式, 以多反应监测方式采集数据进行定性与定量分析, 外标法定量。**结果** 磺胺类、喹诺酮类及四环素类药物在 5~250 μg/kg 浓度范围内线性相关性良好($r^2 \geq 0.9969$); 加标平均回收率为 87.8%~101.2%, 相对标准偏差为 1.02%~4.53%, 检出限和定量限分别为 0.05~5.11 μg/kg 和 0.18~17.04 μg/kg。**结论** 该方法快速简便, 灵敏可靠, 适用于大批量海鸭蛋快速完成磺胺类、喹诺酮类及四环素类兽药残留的定性和定量检测。

关键词: 海鸭蛋; 超高效液相色谱-串联质谱法; 磺胺类; 喹诺酮类; 四环素类

Simultaneous determination of 36 kinds of veterinary drug residues in sea duck eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YE You-Fang[1], MAI Yun-Jia[1], ZHANG Xue-Mei[1], SU Cai-Yun[2], HUANG Xi[1], LI Feng[1], HUANG Zi-Xia[1], ZHENG Yan[1], LIANG Guo-Hua[1*]

(1. *Beihai Public Inspection and Testing Center*, *Beihai* 536000, *China*;
2. *Beihai Institute of Standard Technology*, *Beihai* 536003, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the simultaneous determination of 36 kinds of veterinary drug residues (including 19 kinds of sulfonamides, 13 kinds of quinolones and 4 kinds of tetracyclines) in

收稿日期: 2026-02-02
第一作者: 叶有芳(1989—), 女, 主管药师, 主要研究方向为药物和食品及化妆品分析。E-mail: 1636799212@qq.com
***通信作者:** 梁国华(1972—), 男, 主任药师, 主要研究方向为药物和食品及化妆品分析。E-mail: 13878955538@139.com

sea duck eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Sea duck egg samples were extracted with 0.2 mL of 10% potassium ferrocyanide solution and 0.2 mL of 20% zinc acetate solution, and purified using an Oasis HLB solid-phase extraction column. Separation of the target analytes was performed on a Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} column using a gradient elution program. The mobile phase consisted of 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile containing 0.1% formic acid data acquisition for qualitative and quantitative analysis was carried out in the positive electrospray ionization mode using multiple reaction monitoring, with quantification by the external standard method. **Results** The linear correlations of sulfonamides, quinolones and tetracyclines were favorable in the concentration range of 5–250 μg/kg ($r^2 \geqslant 0.9969$). The average recoveries ranged from 87.8% to 101.2%, with relative standard deviations of 1.25%–4.53%. The limits of detection and limits of quantitation were 0.05–5.11 μg/kg and 0.18–17.04 μg/kg, respectively. **Conclusion** The established method is rapid, simple, sensitive and reliable, and is suitable for the simultaneous qualitative and quantitative detection of sulfonamide, quinolone and tetracycline veterinary drug residues in large batches of sea duck eggs.

KEY WORDS: sea duck eggs; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; sulfonamides; quinolones; tetracyclines

0 引 言

北海海鸭蛋是广西沿海城市的特色产品，但当前养殖环节中存在多种导致产品残留超标的问题。如兽药滥用、超量及超期使用等现象[1–2]，直接影响地方特色畜禽产业发展，也对消费者健康构成潜在风险。我国的养殖业生产规模较大，同时也是兽药使用量最大的国家[3]，因此兽药残留现象时常发生。兽药残留是动物在生长、预防疾病或者治疗疾病的过程中使用药物后，药物或其代谢产物在动物可食用部分以及排泄物中未代谢而蓄积的现象[4–6]。它主要通过食物链进入人体，并残留在体内，当蓄积量达到一定程度时，会对身体产生不同程度的危害[7–8]。

磺胺类、喹诺酮类和四环素类药物,都属于人工合成的抗生素药物，它具有抗菌谱广且高效、对组织细胞的杀伤力强、价格低廉、使用方便等特点[9–11]，在动物疾病治疗中被广泛使用。长期食用含有磺胺类药物的食品，会破坏人的造血系统，对肾脏和肝脏造成损伤等反应，喹诺酮类药物会导致关节软骨损伤、产生恶心、腹泻、大脑中枢神经兴奋、心脏毒性和光敏反应等，四环素类药物会导致四环素牙，影响牙齿骨骼发育，肝肾毒性等不良反应[12–15]。因此，我国需制定相应标准对蛋类产品兽药残留作出严格规定。

目前，针对兽药残留的检测方法有很多种，实验室应用较多的有高效液相色谱[16–17]、超高效液相色谱-串联质谱联用[18–21]、气相色谱-串联质谱联用[22–23]等方法。同时测定海鸭蛋中的磺胺类、喹诺酮类和四环素类的方法较少[24–26]。目前已有的文献报道[27–28]，基质品种少，无法同时测定海鸭蛋中 36 种兽药，难以满足当前海鸭蛋产品质量安全监管。本研究方法通过优化前处理条件、质谱参数，建立超高效液相色谱串联质谱的方法市现海鸭蛋中 36 种兽药残留的定量分析，以期为后续监管时大批量检测海鸭蛋中的磺胺类、喹诺酮类和四环素类这 3 类兽药残留提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

LCMS-8050 超高效液相色谱质谱联用仪(日本岛津公司)；MS3002S 万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)；XA205DU 十万分之一电子天平(瑞士梅特勒-特利多仪器有限公司)；AS30T 超声波清洗器(上海安莱立思仪器科技有限公司)；3-18K 高速冷冻离心机(德国 SIGMA 科技公司)；Aspecgx-274 全自动固相萃取仪(美国吉尔森科技公司)；Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm)(美国沃特世公司)。

1.2 材料与试剂

20 批次来源于不同采样单位的海鸭蛋样品信息见表 1。

19 种磺胺类药物混标(乙酰磺胺、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、磺胺甲嘧啶、苯甲酰磺胺、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺氯哒嗪、磺胺二甲异嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺二甲异噁唑、磺胺邻二甲氧嘧啶、酞磺胺噻唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺苯吡唑、磺胺甲氧哒嗪)、13 种喹诺酮类药物混标(氟甲喹、噁喹酸、诺氟沙星、环丙沙星、依诺沙星、达氟沙星、培氟沙星、恩诺沙星、麻保沙星、氧氟沙星、二氟沙星、沙拉沙星、洛美沙星)、4 种四环素类标准药物(四环素、土霉素、金霉素、多西环素)(质量浓度 100 μg/mL，天津阿

尔塔科技有限公司); 乙酸锌、亚铁氰化钾(分析纯, 天津化学试剂厂); 甲酸(色谱纯, 天津赛孚瑞科技有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 成都市科隆化学品有限公司); 氨水(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 乙酸胺(色谱纯, 成都市科隆化学品有限公司); 乙二胺四乙酸二钠(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, Na_2EDTA)(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司); OasisHLB 固相萃取柱(150 mg, 6 mL, 美国沃特世公司); 0.22 μm 微孔滤膜(天津市津腾实验设备有限公司); 纯水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

表 1　不同单位的海鸭蛋样品信息表
Table 1　Information table of different units of sea duck egg sample

单位	批号/生产日期	编号
北海市杰宝蛋品有限公司	2025-05-06	T1
北海鼎立蛋品有限公司	2025-04-28	T2
北海市多多乐食品有限公司	2025-05-10	T3
北海金谷食品有限公司	2025-05-13	T4
广西海仔仔食品有限公司	2025-05-06	T5
北海市海城区三少食品坊	2025-05-07	T6
北海市鸿富蛋品有限公司	2025-05-19	T7
合浦创顺蛋品有限公司	2025-08-21	T8
广西合天宝龙食品有限公司	2025-05-10	T9
广西腾信食品有限公司	2025-06-25	T10
合浦滋家乐食品有限公司	2025-08-12	T11
合浦县海之味食品有限公司	2025-08-26	T12
合浦县洪梅兄弟商贸有限公司	2025-08-24	T13
北海市合浦县许氏蛋品有限责任公司	2025-08-27	T14
广西宏洋食品有限公司	2025-11-12	T15
合浦县苏氏蛋品有限公司	2025-05-05	T16
北海开元食品有限公司	2025-05-19	T17
合浦海一方食品有限公司	2025-06-15	T18
合浦美坚蛋品有限公司	2025-08-22	T19
北海市回头客食品有限公司	2025-05-07	T20

1.3　方　法

1.3.1　样品前处理

称取均质试样 1.00 g(精确到±0.01 g)分别于 10 mL 具塞塑料离心管中, 加入 3 mL 饱和氯化钠溶液于漩涡混合器上混合使样品分散, 准确加入 2 mL 乙腈, 充分涡旋提取 2 min, 5000 r/min 离心 10 min, 吸出上层清液于另一 50 mL 具塞塑料离心管中, 下层氯化钠溶液用 2 mL 乙腈重复提取步骤一次, 合并两次乙腈提取液, 往提取液中准确加入 40 mL 高纯水, 混匀, 加入 10%亚铁氰化钾溶液: [称量 115 g $K_4Fe(CN)6 \cdot 3H_2O$ 固体, 用水溶解定容至 1 L] 0.2 mL, 混匀, 加入 20%乙酸锌溶液(称量 239 g $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ 固体, 用水溶解定容至 1 L) 0.2 mL, 混匀, 5000 r/min 离心 10 min, 清液待进行固相萃取小柱净化。取备用液过 OasisHLB 固相萃取柱(150 mg, 6 mL, 使用前分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 纯水预处理, 保持柱体湿润), 待样液完全流出后, 先用 5 mL 纯水对固相萃取柱淋洗, 除去部分杂质干扰, 接着用 5 mL 5%甲醇水溶液进行第二次淋洗, 待全部淋洗液流出后弃去, 为保证萃取柱的干燥, 再用 2.0 kPa 以下压力进行减压抽干 5 min, 保证柱内环境无水分。最后用 10 mL 甲醇-乙酸乙酯-氨水(甲醇 25 mL+乙酸乙酯 50 mL+氨水 2 mL)洗脱。收集洗脱液, 45 ℃水浴氮气吹干。用复溶液(水 40 mL+甲醇 5 mL+乙腈 5 mL+甲酸 0.05 mL)定容至 1 mL 溶解残渣, 14000 r/min 离心 5 min(温度低于 15 ℃), 经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后作为测定液。

1.3.2　基质加标工作溶液的制备

称取 6 份空白试样, 每份 1.0 g, 置于 50 mL 离心管, 各加入适量混合标准溶液, 制成质量浓度: 分别为 5、10、50、100、250 μg/kg 磺胺类、喹诺酮类、四环素类溶液; 与试样同步处理, 待上机检测。

1.3.3　对照品的制备

精密吸取四环素类、磺胺类、喹诺酮类混和标准溶液各 1 mL 加入其中, 混匀, 用甲醇定容至 10 mL, 制备成 36 种混合标准储备液。精密量取 1 mL 36 种混合标准储备溶液于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻线, 摇匀, 作为 36 种混合标准工作溶液。–18 ℃以下储存, 有效期 1 个月。

1.3.4　标准曲线制备

精密量取混合标准工作溶液 0.005、0.010、0.050、0.100、0.250 mL, 分别加入 5 份经提取和净化的空白样液中, 置 45 ℃水浴, 采用氮气吹干, 加入 1 mL 复溶液(水 40 mL+甲醇 5 mL+乙腈 5 mL+甲酸 0.05 mL)涡旋溶解残余物, 配制成质量浓度为 5、10、50、100、250 μg/L 的混合标准系列 S1~S5 溶液, 经微孔滤膜过滤, 超高效液相色谱-串联质谱测定。

1.3.5　仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm); 0.1%甲酸水溶液作为流动相 A, 0.1%甲酸乙腈作为流动相 B, 进行梯度洗脱。0 min 至 2 min, A 为 95%降至 85%; 2 min 至 5 min, A 为 85%将至 55%; 5 min 至 7 min, A 为 55%降至 5%; 7 min 至 9 min, 恢复到 95%, 流速 0.3 mL/min; 进样量 3 μL。

(2)质谱条件

离子源: 采用电喷雾正电离源模式, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式采集, 雾化器流量 3 L/min, 加热器流量 10 L/min, 接口温度 250 ℃, 脱溶剂气温度 444 ℃, 脱溶剂管温度 200 ℃, 加热模块温度 200 ℃, 干燥器流量 10 L/min, 碰撞气为高纯氩气。

1.4 数据处理

采用 Labsolutions (Varsion 5.118)软件进行数据处理, 用 WPS 表格(12.1.0.25225)进行数据整理和分析。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

海鸭蛋的脂肪和蛋白质等杂质较多, 在对待测物前处理提取时,杂质干扰, 导致难度加大, 对检测造成影响。因此, 本研究分别采用 10%亚铁氰化钾溶液和 20%乙酸锌溶液、纯乙腈、Na_2EDTA 进行提取, 并对这 3 种提取液的提取效果进行比较。结果表明, 后两种提取液提取效果不理想, 过柱子难度大, 检出限高于 6%, 回收率低于 60%, 而用 10%亚铁氰化钾溶液和 20%乙酸锌溶液作为提取液提取时, 才能有较理想的检出限和回收率, 检出限低于 6%, 回收率高于 80%。所以本研究选用了 10%亚铁氰化钾溶液和 20%乙酸锌溶液进行提取。

样品前处理经过高速冷冻离心的方法, 有效去除大部分杂质, 降低影响; 采用HLB固相萃取柱净化, 进一步去除其他杂质, 提高净化率, 同时节约时间和试剂耗材, 经过优化后, 各种待测物都有较理想的回收率, 样品重现性较好。

2.2 色谱条件优化

参考相关文献[29−31]与 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》, 本研究比较甲酸水溶液不同浓度为 0.1%、0.2%、0.5%, 乙酸铵水溶液不同浓度为 2、5、10 mmol 分别与甲醇、0.1%甲酸乙腈组成的不同流动相体系, 通过比较各比例流动相的色谱分离度、峰形、保留时间和响应值, 来选择最优的流动相。

结果表明, 0.1%甲酸水溶液、0.1%甲酸乙腈组成流动相进行梯度洗脱, 配合色谱柱 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 分离, 出峰时间合适、峰形对称和响应值较高, 因此, 选择 0.1%甲酸水溶液为流动相 A, 0.1%甲酸乙腈为流动相 B 36 种兽药总离子流图见图 1。

2.3 质谱条件优化

根据 3 类目标待测兽药的化学结构, 分别用 1.0 mg/L 的 36 种混合标准工作溶液, 采用正离子模式进行离子化, 对 36 种成分的质谱参数进行优化, 得到 36 种兽药多反应监测模式 MRM 质谱采集参数, 见表 2。

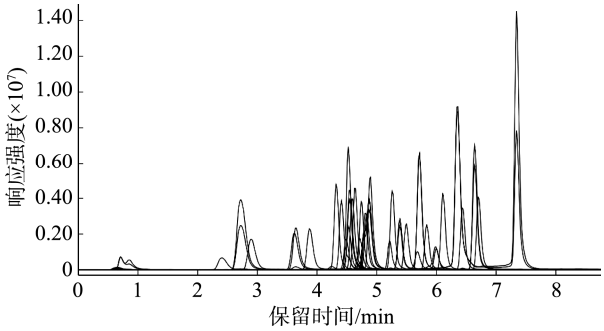


图 1 36 种兽药总离子流图

Fig.1 Total ion current diagrams of 36 kinds of veterinary drugs

表 2 36 种兽药多反应检测模式质谱采集参数

Table 2 Acquisition parameters of mass spectrometry with multi-response detection mode for the determination of 36 kinds of veterinary drugs

待测组分	母离子质荷比(*m*/*z*)	子离子质荷比(*m*/*z*)	Q1Pre 偏差/V	Q3Pr 偏差/V	碰撞能量/V
四环素	445.1	410.2*/427.2	–23/–22	–30/–12	–21/–14
金霉素	479.1	444.2*/154.0	–14/–25	–16/–16	–27/–22
土霉素	461.1	426.2*/443.2	–23/–27	–21/–18	–20/–14
多西环素	445.1	428.2*/410.2	–17/–23	–21/–29	–19/–21
乙酰磺胺	215.0	156.0*/108.0	–23/–22	–15/–18	–9/–22
磺胺吡啶	250.0	156.0*/108.0	–12/–12	–27/–20	–16/–24
磺胺嘧啶	251.0	156.0*/92.0	–12/–12	–15/–17	–14/–27
磺胺甲噁唑	254.0	156.0*/92.0	–28/–18	–15/–16	–15/–29
磺胺噻唑	256.0	156.0*/92.0	–27/–13	–15/–17	–14/–26
磺胺甲嘧啶	265.0	156.0*/92.0	–13/–30	–16/–17	–16/–28
磺胺二甲异噁唑	268.0	156.0*/92.0	–19/–10	–16/–18	–13/–27
磺胺甲噻二唑	271.0	156.0*/92.0	–30/–13	–10/–18	–14/–25
磺胺二甲异嘧啶	279.0	186.0*/124.0	–11/–19	–19/–12	–17/–23
磺胺二甲嘧啶	279.0	186.0*/92.0	–14/–11	–20/–18	–16/–34
苯甲酰磺胺	277.0	156.0*/108.0	–14/–29	–13/–21	–15/–21
磺胺对甲氧嘧啶	281.0	156.0*/92.0	–14/–14	–15/–18	–17/–29
磺胺甲氧哒嗪	281.0	156.0*/92.0	–20/–14	–28/–17	–17/–29
酞磺胺噻唑	404.0	256.0*/149.0	–21/–21	–18/–16	–16/–29
磺胺间甲氧嘧啶	281.0	156.0*/92.0	–14/–14	–16/–17	–17/–31
磺胺氯哒嗪	285.0	156.0*/92.0	–21/–21	–28/–16	–14/–29
磺胺苯吡唑	315.0	158.0*/92.0	–12/–15	–16/–18	–29/–36

表 2(续)

待测组分	母离子质荷比(*m*/z)	子离子质荷比(*m*/z)	Q1Pre 偏差/V	Q3Pr 偏差/V	碰撞能量/V
噁喹酸	262.0	244.0*/216.0	–27/–29	–17/–23	–18/–29
磺胺间二甲氧嘧啶	311.0	156.0*/92.0	–11/–15	–16/–17	–20/–33
磺胺邻二甲氧嘧啶	311.0	156.0*/92.0	–11/–15	–15/–16	–21/–32
氟甲喹	262.0	244.0*/202.0	–29/–10	–16/–20	–20/–32
诺氟沙星	320.1	302.0*/233.0	–22/–24	–20/–16	–23/–23
依诺沙星	321.1	303.0*/234.0	–16/–23	–22/–24	–19/–24
环丙沙星	332.1	231.1*/314.1	–17/–13	–22/–16	–24/–35
培氟沙星	334.1	316.1*/290.1	–17/–10	–21/–18	–23/–20
洛美沙星	352.1	265.1*/308.1	–17/–25	–25/–18	–18/–22
达氟沙星	358.2	340.2*/96.0	–13/–14	–24/–18	–25/–23
二氟沙星	400.2	356.1*/299.0	–10/–15	–25/–21	–20/–29
沙拉沙星	386.2	299.1*/342.1	–16/–15	–20/–25	–18/–27
恩诺沙星	360.2	316.1*/245	–14/–14	–22/–25	–21/–26
氧氟沙星	362.1	318.1*/261.1	–18/–18	–23/–18	–20/–28

注: *为定量离子。

2.4　回归方程、检出限和定量下限

以待测组分色谱峰面积为纵坐标(*Y*)为, 标准系列工作溶液质量浓度为横坐标(*X*, μg/mL), 线性范围为 5~250 μg/mL, 得到回归方程, 36 种兽药在各自质量浓度范围内, 线性相关($r^2 \geqslant 0.9969$)。选取空白试样, 向其中添加低浓度的 36 种混合标准工作溶液, 按照与待测样品一致的前处理方法, 色谱及质谱等条件进行测定, 检出限和定量限分别为信噪比的 3 倍和 10 倍, 经测定, 得到 36 种兽药的检出限范围为 0.05~5.11 μg/kg, 定量下限范围为 0.18~17.04 μg/kg, 均满足要求, 方法灵敏度良好, 可实现低浓度残留的检测。具体结果详见表 3。

2.5　回收率和精密度

取空白试样 18 份, 每 6 份, 分别制备 20、50、100 μg/kg 3 个不同浓度的加标试样, 按 2.1~2.3 的前处理方法和检测条件进行处理和测定, 结果表明, 36 种兽药在不同添加浓度下, 回收率为 87.8%~101.2%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.25%~4.53%, 回收结果较好, 精密度良好, 满足试验要求。详见表 4。

表 3　36 种兽药的回归方程、检出限和定量限

Table 3　Linear regression models, limit of detection and limit of quantitation of the 36 kinds of target veterinary residues

待测组分	回归方程	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)	待测组分	回归方程	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
四环素	*Y*=8260.550*X*–27950.23	1.21	4.03	磺胺氯哒嗪	*Y*=30385.18*X*–127070.0	0.34	1.15
金霉素	*Y*=4941.273*X*–39982.58	4.10	13.68	磺胺邻二甲氧嘧啶	*Y*=62279.51*X*+82390.81	1.71	5.69
土霉素	*Y*=6624.556*X*–32332.89	0.53	1.76	磺胺间二甲氧嘧啶	*Y*=73676.84*X*–393989.1	0.15	0.51
多西环素	*Y*=16092.28*X*–17042.24	0.58	1.94	磺胺苯吡唑	*Y*=40292.21*X*–151635.7	1.97	6.56
乙酰磺胺	*Y*=21786.57*X*–85585.36	1.21	4.03	酞磺胺噻唑	*Y*=8813.117*X*–56041.36	1.51	5.05
磺胺吡啶	*Y*=29083.60*X*+86165.05	0.32	1.07	噁喹酸	*Y*=200621.4*X*+663208.1	1.60	5.34
磺胺嘧啶	*Y*=27757.37*X*+50568.86	0.27	0.90	氟甲喹	*Y*=162757.2*X*–73813.12	4.11	13.70
磺胺甲噁唑	*Y*=21458.74*X*–50821.29	0.73	2.42	诺氟沙星	*Y*=5523.242*X*+7849.459	1.63	5.44
磺胺噻唑	*Y*=37213.32*X*+12900.57	0.24	0.79	依诺沙星	*Y*=78866.76*X*+790404.5	0.38	1.28
磺胺甲嘧啶	*Y*=26263.73*X*–14469.23	0.27	0.90	环丙沙星	*Y*=37566.19*X*–121665.1	0.05	0.18
磺胺二甲异噁唑	*Y*=24199.82*X*–93824.71	0.41	1.38	培氟沙星	*Y*=80363.68*X*+197027.3	0.78	2.62
磺胺甲噻二唑	*Y*=41656.26*X*–211773.8	0.21	0.70	洛美沙星	*Y*=51655.74*X*–176886.5	0.25	0.83
苯甲酰磺胺	*Y*=19800.67*X*–84611.74	0.64	2.13	达氟沙星	*Y*=41499.72*X*+59593.57	1.71	5.70
磺胺二甲异嘧啶	*Y*=21588.66*X*+44300.87	5.11	17.04	恩诺沙星	*Y*=56671.13*X*–173277.9	0.13	0.42
磺胺二甲嘧啶	*Y*=51815.23*X*–84911.10	1.29	4.30	氧氟沙星	*Y*=61223.34*X*+59956.38	0.10	0.34
磺胺间甲氧嘧啶	*Y*=55943.64*X*+37656.16	1.54	5.14	麻保沙星	*Y*=59873.02*X*–166106.9	0.92	3.06
磺胺甲氧哒嗪	*Y*=25454.34*X*–128138.5	2.90	9.72	沙拉沙星	*Y*=11298.87*X*–24946.25	0.71	2.36
磺胺对甲氧嘧啶	*Y*=50671.86*X*–9374.611	2.36	7.88	二氟沙星	*Y*=27029.84*X*–81284.84	0.12	0.41

表 4 36 种目标兽药的平均加标回收率与精密度

Table 4 Average spiked recoveries and precision of 36 kinds of target veterinary drugs

待测组分	加标量/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%	待测组分	加标量/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%
四环素	20	89.5	3.54	磺胺氯哒嗪	20	95.7	2.78
	50	91.2	4.12		50	95.2	2.35
	100	90.5	4.53		100	95.1	2.45
金霉素	20	90.2	2.57	磺胺邻二甲氧嘧啶	20	97.5	3.45
	50	91.5	2.35		50	97.8	3.02
	100	92.3	2.05		100	96.9	3.54
土霉素	20	95.2	3.56	磺胺间二甲氧嘧啶	20	99.7	2.78
	50	95.8	4.05		50	99.1	2.35
	100	96.7	3.57		100	99.5	3.12
多西环素	20	91.5	2.57	磺胺苯吡唑	20	98.5	2.34
	50	92.3	3.52		50	98.7	2.12
	100	91.5	2.75		100	97.8	2.02
乙酰磺胺	20	97.8	1.57	酞磺胺噻唑	20	98.5	4.02
	50	98.2	1.36		50	97.6	3.57
	100	98.5	1.25		100	97.9	3.67
磺胺吡啶	20	98.2	2.03	噁喹酸	20	94.7	3.59
	50	98.6	1.79		50	94.8	3.25
	100	98.1	1.98		100	93.9	3.02
磺胺嘧啶	20	96.6	2.05	氟甲喹	20	97.5	1.25
	50	96.7	2.35		50	98.5	1.35
	100	97.2	2.17		100	97.2	1.78
磺胺甲噁唑	20	99.8	3.52	诺氟沙星	20	96.5	2.57
	50	99.2	3.12		50	94.3	2.36
	100	100.2	2.79		100	95.7	2.47
磺胺噻唑	20	94.5	4.02	依诺沙星	20	94.3	2.53
	50	95.2	3.58		50	94.7	2.57
	100	95.7	4.12		100	93.9	3.02
磺胺甲嘧啶	20	96.2	1.23	环丙沙星	20	97.8	2.58
	50	96.8	1.25		50	98.2	3.59
	100	97.2	1.02		100	98.1	3.12
磺胺二甲异噁唑	20	96.7	2.56	培氟沙星	20	95.6	2.67
	50	96.5	2.35		50	96.2	2.35
	100	96.2	2.15		100	95.9	2.37
磺胺甲噻二唑	20	98.7	3.12	洛美沙星	20	93.5	3.67
	50	97.9	3.52		50	93.7	3.25
	100	98.5	3.25		100	94.1	3.05
苯甲酰磺胺	20	100.1	4.02	达氟沙星	20	95.7	3.25
	50	101.2	4.32		50	95.8	3.75
	100	99.9	4.15		100	95.1	3.67
磺胺二甲异嘧啶	20	94.6	2.57	恩诺沙星	20	96.5	2.58
	50	93.9	2.30		50	96.7	2.35
	100	94.5	2.56		100	96.1	2.47
磺胺二甲嘧啶	20	93.7	2.35	氧氟沙星	20	94.5	2.43
	50	93.2	2.63		50	95.2	2.30
	100	93.4	2.78		100	94.9	2.25
磺胺间甲氧嘧啶	20	87.8	2.78	麻保沙星	20	97.8	3.02
	50	87.9	2.59		50	97.2	3.15
	100	88.2	3.02		100	97.9	3.56
磺胺甲氧哒嗪	20	91.5	2.35	沙拉沙星	20	99.5	3.25
	50	91.7	2.12		50	99.1	3.75
	100	92.0	2.78		100	100.5	3.92
磺胺对甲氧嘧啶	20	97.6	1.25	二氟沙星	20	98.9	2.58
	50	97.2	1.35		50	99.2	2.34
	100	97.5	1.78		100	99.5	2.37

2.6 实际样品的检测

取 20 批的海鸭蛋样品，按照 1.3.1 下的方法制备供试品溶液，按照 1.3.5 项下条件测定，20 批海鸭蛋均未检出 19 种磺胺类、13 种喹诺酮类和 4 种四环素类兽药残留，符合 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》中对海鸭蛋兽药残留的要求。

3 结　论

本研究利用超高效液相色谱-串联质谱法快速、专属性强、灵敏度高等优势, 采用 10%亚铁氰化钾溶液 0.2 mL 和 20%乙酸锌溶液 0.2 mL 作为提取液进行提取, 能够有效分离杂质, 通过 OasisHLB 固相萃取柱净化, Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱分离, 建立了海鸭蛋中 36 种兽药残留的测定方法。本方法主要优势为: (1)覆盖范围更广, 可同时检测 36 种兽药残留, 较传统方法覆盖种类多; (2)检出限更低, 满足残留检测需求; (3)检测效率更高, 前处理时间缩短, 且能够批量快速检测, 降低检测成本与满足时限要求。本研究可应用于日常监督抽检, 为监管部门提供高效的技术支持, 提高检验检测效率, 有效节约资源。

参考文献

[1] 全贵阳, 刘茜. 畜禽养殖兽药使用中存在的问题及对策建议[J]. 现代畜牧科技, 2025, 53(2): 140–143.
QUAN GY, LIU Q. Problems and countermeasures in the use of veterinary drugs in livestock and poultry breeding [J]. Modern Animal Husbandry Science & Technology, 2025, 53(2): 140–143.

[2] 曹楠, 付旭东, 刘冰, 等. 鸡蛋中兽药残留分类及检测方法[J]. 今日畜牧兽医, 2025, 41(6): 53–55.
CAO N, FU XD, LIU B, *et al.* Classification and detection methods of veterinary drug residues in eggs [J]. Today Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2025, 41(6): 53–55.

[3] 黄雪玲, 陈雪婷, 张玉平. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产养殖水体中 17 种超痕量特征抗生素残留[J/OL]. 水产科技情报, 1–13. [2026-03-18]. https://link.cnki.net/urlid/31.1250.S.20251217.1446.002
HUANG XL, CHEN XT, ZHANG YP. Simultaneous determination of 17 ultra-trace characteristic antibiotic residues in aquaculture water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. Fisheries Science & Technology Information, 1–13. [2026-03-18]. https://link.cnki.net/urlid/31.1250.S.20251217.1446.002

[4] 王文琪. 食品检验检测中的兽药残留检测[J]. 现代食品, 2024, 20(61): 201–203.
WANG WQ. Detection of veterinary drug residues in food inspection and testing [J]. Modern Food, 2024, 20(61): 201–203.

[5] 程斌. 水产品中兽药残留检测技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(21): 107–116.
CHENG B. Research progress on detection technologies for veterinary drug residues in aquatic products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(21): 107–116.

[6] 常磊, 高森, 付晓鹤, 等. 动物性食品中兽药残留及实验室常规检测[J]. 中国禽业导刊, 2025, 42(2): 40–42.
CHANG L, GAO S, FU XH, *et al*. Veterinary drug residues in animal-derived food and routine laboratory detection [J]. Guide to Chinese Poultry, 2025, 42(2): 40–42.

[7] 张慧宁, 陈海燕, 马春芳, 等. 饲料中非法添加兽药的危害及检测方法研究进展[J]. 饲料博览, 2023, 5: 36–39.
ZHANG HN, CHEN HY, MA CF, *et al.* Research progress on hazards and detection methods of illegal added veterinary drugs in feed [J]. Feed Review, 2023, 5: 36–39.

[8] 丁建英. 动物性食品中兽药残留对人体健康的影响[J]. 中国畜牧杂志, 2006, 42(12): 4–6.
DING JY. Effects of veterinary drug residues in animal-derived food on human health [J]. Chinese Journal of Animal Science, 2006, 42(12): 4–6.

[9] 张健玲, 黄慧贤, 王志林, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鳗鱼中 32 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(23): 9013–9020.
ZHANG JL, HUANG HX, WANG ZL, *et al.* Simultaneous determination of 32 veterinary drug residues in eel by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(23): 9013–9020.

[10] 万译文, 邓克国, 刘丽, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中残留的12种喹诺酮和磺胺类药物[J]. 中国兽医学报, 2012, 32(12): 1886–1889.
WAN YW, DENG KG, LIU L, *et al.* Simultaneous determination of 12 quinolones and sulfonamides residues in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Veterinary Science, 2012, 32(12): 1886–1889.

[11] 颜嫦嫦, 宇盛好, 彭少杰. 2020—2023 年上海市市售甲鱼中禁限用药物的残留状况和膳食暴露评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(3): 193–201.
YAN CC, YU SH, PENG SJ. Residue status and dietary exposure assessment of prohibited and restricted drugs in soft-shelled turtles sold in Shanghai from 2020 to 2023 [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(3): 193–201.

[12] 张昆仑, 陈晓明, 张晓光, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉中四环素类和喹诺酮类抗生素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7724–7731.
ZHANG KL, CHEN XM, ZHANG XG, *et al.* Simultaneous determination of tetracyclines and quinolones antibiotics in chicken by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(22): 7724–7731.

[13] 孙良娟, 李红权, 刘益锋, 等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定水产品中 14 种喹诺酮类与磺胺类药物残留[J]. 化学试剂, 2012, 34(7): 633–636.
SUN LJ, LI HQ, LIU YF, *et al.* Determination of 14 quinolones and sulfonamides residues in aquatic products by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Chemical Reagents, 2012, 34(7): 633–636.

[14] 黄志伟, 李洪波, 刘利晓, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定饲料中的喹诺酮类和四环素类药物含量[J]. 中国饲料, 2021, 32(21): 75–79.
HUANG ZW, LI HB, LIU LX, *et al.* Simultaneous determination of quinolones and tetracyclines in feed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Feed, 2021(21): 75–79.

[15] 杨开智, 梁丹, 黄生林. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中残留的 8 种磺胺类药物[J]. 湖南饲料, 2022(4): 29–32.
YANG KZ, LIANG D, HUANG SL. Simultaneous determination of 8 sulfonamides residues in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Hunan Feed, 2022(4): 29–32.

[16] 姜兴华, 杨韶芸, 沈荣明. 高效液相色谱法测定鸡蛋中 4 种氟喹诺酮类药物的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 12(7): 4978–4981.
JIANG XH, YANG SY, SHEN RM. Determination of 4 fluoroquinolones in eggs by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(12): 4978–4981.

[17] 赵宇英. 高效液相色谱法同步测定水产品中 3 种四环素类抗生素残留量[J]. 现代食品, 2022, 20(51): 209–212.
ZHAO YY. Simultaneous determination of 3 tetracyclines antibiotics residues in aquatic products by high performance liquid chromatography [J]. Modern Food, 2022, 20(51): 209–212.

[18] 代姝, 王艳, 王森, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中的四环素类、喹诺酮类、磺胺类和甲氧苄啶药物残留[J]. 四川农业科技, 2025(7): 81–85.
DAI S, WANG Y, WANG M, *et al*. Determination of tetracyclines, quinolones, sulfonamides and trimethoprim residues in eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Sichuan Agricultural Science and Technology, 2025(7): 81–85.

[19] 陈永平, 成振华, 李楠, 等. QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 法同时测定水产品西洋、孔雀石绿、喹诺酮类、磺胺类药物残留[J]. 中国渔业质量与标准, 2025, 15(1): 26–36.
CHEN YP, CHENG ZH, LI N, *et al*. Simultaneous determination of diazepam, malachite green, quinolones and sulfonamides residues in aquatic products by QuEChERS combined with UHPLC-MS/MS [J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2025, 15(1): 26–36.

[20] 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 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.

[21] 张大为, 朱辉, 王骏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 105 种兽药残留[J]. 化学分析计量, 2024, 33(4): 60–66.
ZHANG DW, ZHU H, WANG J, *et al*. Simultaneous determination of 105 veterinary drug residues in fish meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(4): 60–66.

[22] 王旭堂. 禽肉、猪肉及禽蛋中替米考星残留气相色谱-串联质谱检测方法的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
WANG XT. Study on detection method of tilmicosin residues in poultry meat, pork and poultry eggs by gas chromatography-tandem mass spectrometry [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.

[23] 刘书余. 禽肉、猪肉和禽蛋中 4 种氟喹诺酮类药物残留气相色谱-串联质谱检测方法的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2024.
LIU SY. Study on detection method of 4 fluoroquinolones residues in poultry meat, pork and poultry eggs by gas chromatography-tandem mass spectrometry [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2024.

[24] 王延龙, 黄雷鹏, 韩学功, 等. HPLC-MS 法同时检测鱼肉中 32 种兽药残留[J]. 食品安全导刊, 2024(28): 66–70.
WANG YL, HUANG LP, HAN XG, *et al*. Simultaneous detection of 32 veterinary drug residues in fish meat by HPLC-MS [J]. Journal of Food Safety Guide, 2024(28): 66–70.

[25] 纪晴晴, 杨秦亮, 陈菲菲, 等. LC-MS/MS 方法同时测定鸡肉中 23 种兽药残留量[J]. 山东化工, 2025, 54(16): 93–95.
JI QQ, YANG QL, CHEN FF, *et al*. Simultaneous determination of 23 veterinary drug residues in chicken by LC-MS/MS [J]. Shandong Chemical Industry, 2025, 54(16): 93–95.

[26] 王军锋, 李安, 庞兴萍, 等. HPLC-MS 同时检测牛奶中喹诺酮和磺胺类药物的残留[J]. 化学工程师, 2024(8): 22–26.
WANG JF, LI AN, PANG XP, *et al*. Simultaneous detection of quinolones and sulfonamides residues in milk by HPLC-MS [J]. Chemical Engineer, 2024(8): 22–26.

[27] 肖健, 洪海燕, 王咏欣. 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 10 类 30 种农兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 3(17): 341–351.
XIAO J, HONG HY, WANG YX. Determination of 30 pesticide and veterinary drug residues in 10 categories of aquatic products by fully automated SPE-UPLC-MS/MS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 3(17): 341–351.

[28] 张永菊, 侯广月, 周莉莉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蛋制品中 23 种兽药残留[J]. 化学分析计量, 2026, 3(25): 81–88.
ZHANG YJ, HOU GY, ZHOU LL, *et al*. Simultaneous determination of 23 veterinary drug residues in egg products by UPLC-MS/MS [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2026, 3(25): 81–88.

[29] 陈何燊, 陈言凯, 蔡小明, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定饲料中 37 种兽药残留量[J]. 中国饲料, 2025(21): 125–131.
CHEN HS, CHEN YK, CAI XM, *et al*. Simultaneous determination of 37 veterinary drug residues in feeds by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. China Feed, 2025(21): 125–131.

[30] 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, 5(42): 420–431.
ZHU WY, ZHANG HW, CHE LZ, *et al*. Simultaneous determination of 31 prohibited veterinary drugs during the laying period in poultry eggs by UPLC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2824, 5(42): 420–431.

[31] 何健安. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 14 种兽药残留[J]. 福建分析测试, 2024, 33(6): 42–48.
HE JAN. Determination of 196 veterinary drug residues in eggs by UPLC-MS/MS [J]. Fujian Analysis & Testing, 2024, 33(6): 42–48.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)