

水产干制品中抗生素残留的液相色谱-串联质谱测定

黄碧慧¹, 高静¹, 徐晓琴¹, 陈猛², 洪家俊²

(1. 厦门市产品质量监督检验院 福建 厦门 361004;

2. 厦门大学环境与生态学院 福建 厦门 361005)

摘要 运用液质联用技术建立了水产干制品中40种抗生素的同时测定方法。含0.1%甲酸乙腈进行提取,考察了不同萃取溶剂及Na₂EDTA添加量对目标抗生素回收率影响。目标抗生素在0.1~100 μg/kg范围内线性良好,以基底匹配工作曲线进行定量,在高加标浓度下虾仁、鳗鱼干、红娘鱼干的加标回收率和RSD(n=4)分别为40.5%~138.6%和0.4%~19.4%、41.3%~134.5%和1.3%~11.6%、及40.3%~136.7%和0.1%~14.7%,方法检测限在0.1~0.5 μg/kg。方法快速、简便,已成功应用于厦门周边常见水产干制品的检测。

关键词 水产干制品 抗生素 多残留 液相色谱-串联质谱

中图分类号:TS207.53 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2014)02-0014-06

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2014.02.04

Simultaneous Determination of Multi-class Antibiotics Residues in Dried Aquatic Products by Liquid Chromatography-Tandem Mass (LC-MS/MS) Spectrometry

Huang Bi-hui¹, Gao Jing¹, Xu Xiao-qin¹, Chen Meng², Hong Jia-jun²

(1. Xiamen Bureau of Quality and Technical Supervision, Xiamen, Fujian 361004, China;

2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of 40 antibiotics in dried aquatic products was established using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Effects of experimental conditions, such as extraction solvents and Na₂EDTA adding on extraction efficiency were investigated. Under the optimized conditions, recoveries of 40 target drugs calculated by matrix match calibration curve at 20 μg/kg spiking level and RSD (n=4) were 40.5%~138.6% and 0.4%~19.4% for dried shrimp, 41.3%~134.5% and 1.3%~11.6% for dried ell and 40.3%~136.7% and 0.1%~14.7% for dried gurnard, respectively. Most of method detection limits of target antibiotics ranged from 0.1 to 0.5 μg/kg. The method was sensitive, accurate, fast and successfully applied in the analysis of residual antibiotics in typical aquatic products in Xiamen.

Keywords: dried aquatic products; antibiotics; multi-residues; LC-MS/MS

随着近年来水产养殖业的发展,越来越多的抗生素投入使用以提高水产品的质量与产量^[1-2]。由于季节性和地域性差异等原因,水产品加工成干制品以便于更好的保藏和运输^[3]。目前,残留在水产品中的抗生素引起了广泛关注,国际食品法典委员会、欧盟指令条例、日本肯定列表制度等对鲜冻水产品中多种抗生素规定了最大残留限量(MRL)^[4-5]。但是目

前研究多针对鲜活水产品中微生物的检验和一些干制水产品中重金属的残留研究^[6-13],鲜有干制品中兽药多残留的污染研究^[14],而干制过程可能无法去除残留在鲜活水产品中的抗生素,还有可能使其浓缩,因此,水产干制品中的抗生素残留问题值得关注和研究。本文选择多种类抗生素作为目标物,液相色谱-串联质谱进行分析检测,建立了其在水产

收稿日期 2013-11-14

作者简介:黄碧慧(1984-),女,工程师,从事分析化学和食品检测工作。Email 214188792@qq.com

干制品中灵敏、准确、快速的同时分析方法,为水产干制品中抗生素残留情况调查提供了技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

液相色谱-质谱联用仪:Agilent 6410 Triple Quad LC-MS/MS(Agilent,USA),包括Agilent 1260液相色谱系统和电喷雾电离源(Electronic Spray ionization,ESI)。色谱分离柱为100 mm×3 mm、2.6 μm粒径的Phenomenex Kinetex C₁₈(phenomenex,USA)。

水产干制品:虾仁、鳗鱼干和红娘鱼干(均为厦门市场上常见品牌)。

标准品分别购自德国奥格斯堡公司和美国Sigma公司,其中包括:17种磺胺类,6种喹诺酮类,3种β-内酰胺类,8种硝基咪唑及其代谢物衍生物类,3种氯霉素类和其它3类3种,具体项目见表1。

取适量抗生素标准品,以甲醇为溶剂,配成一定质量浓度的单标储备液,40种目标抗生素的混合标准溶液用甲醇为溶剂配制,置于-4℃冰箱中避光保存。

1.2 检测条件

1.2.1 色谱条件

柱温:30℃;流速:0.25 mL/min。进样量:10 μL。

目标物分为ESI+项目和ESI-项目两组,其中,ESI+项目组的流动相为:含0.10%甲酸的超纯水(A₁)和含0.10%甲酸的乙腈(B₁);梯度洗脱程序为:0~2 min,10%B;2~10 min,10%~15%B;10~12 min,15%B;12.01~16 min,25%B;16~24 min,25%~80%B;24~26 min,80%B;26.01~30 min,10%B。ESI-项目组的流动相为:超纯水(A₂)和乙腈(B₂);梯度洗脱程序为:0~1 min,25%B;1.01~5 min,45%B;5~9 min,45%~80%B;9~12 min,80%B;12.01~15 min,25%B。

1.2.2 质谱条件

离子源:ESI+和ESI-;离子源温度:350℃;毛细管电压:4000 V;雾化气流速:10 L/min;检测模式:多反应监测(Multiple Reaction Monitoring,MRM);目标抗生素的质谱参数优化结果见表1。

1.3 样品前处理

称取5.0 g经绞碎后的样品于80 mL聚乙烯离心管,先加入5 mL左右超纯水浸润。加入0.5 g

Na₂EDTA、30 mL 0.1%甲酸(v/v)的乙腈提取溶剂和20 mL乙腈饱和的正己烷,中速均质2~3 min后以3500 r/min离心5 min,取中间层乙腈溶液于150 mL旋转烧瓶中,残渣中再加入20 mL乙腈,超声萃取10 min,3500 rpm离心5 min后合并乙腈萃取液。

萃取液蒸发至干后,以含0.1%甲酸(v/v)的乙腈-水(1:4,v/v)作为定容溶剂定容至1.0 mL,再加入1.0 mL乙腈饱和正己烷净化除油,离心后取下层乙腈液,经滤膜过滤后,待LC-MS/MS检测。

2 结果与讨论

2.1 目标物质谱参数优化

以适当浓度目标物的单标溶液进行质谱参数优化。首先进行全扫描,优化目标物的[M+H]⁺或[M-H]⁻准分子离子峰响应,然后对准分子离子进行轰击,监测二次碎裂产生的子离子,最后将准分子离子和2~3个信号强度适宜的子离子组成监测离子对,以MRM模式进行检测。优化后的目标物母离子(Parent Ion,PI)、源内碎裂电压(Fragmenter Voltage,FV)、子离子(Daughter Ions,DI)、碰撞能(Collision Energy,CE)等质谱参数和以5倍信噪比计算的仪器测定限(Instrument Detection Limit,IDL)见表1。

2.2 色谱条件的优化

在流速0.25 mL/min、进样量10 μL的条件下,分别用流动相A₁和B₁来优化正离子目标抗生素的分离;用流动相A₂和B₂来优化负离子目标抗生素的分离。首先通过洗脱程序较长且梯度较缓的慢梯度程序确定各目标物的大致出峰时间顺序和分离情况,再分段调整梯度洗脱程序,实现最佳分离效果。优化后目标抗生素分组分析梯度程序见1.2.1,MRM谱图见图1。

2.3 水产干制品萃取条件优化

2.3.1 萃取溶剂优化

水产干制品中蛋白质和脂肪杂质较多,需要选择合适的萃取溶剂。本研究以鳗鱼干为基底,添加目标抗生素混标至10 μg/kg,参照1.3进行前处理,考察了含0.1%甲酸(v/v)的乙腈溶液、乙腈-柠檬酸-磷酸缓冲溶液(4:3,v/v)和乙腈-柠檬酸-磷酸缓冲溶液(9:1,v/v)对目标抗生素的萃取回收率,结果表明用含0.1%甲酸的乙腈进行萃取目标抗生素回收率最高,同时该溶剂也具有较好的蛋白质沉淀作

表1 目标抗生素的串联质谱检测参数和IDLs

Table 1 Tandem mass parameters and IDLs of target antibiotics

编号	目标抗生素	Target antibiotics	质谱参数				IDL(ng/mL)
			PI(m/z)	DI(m/z)	FV(V)	CE(eV)	
	磺胺类	Sulfonamides					
1	磺胺甲恶唑	Sulfamethoxazole	254.1	156.1* ,160.1	100	10 ,15	0.1
2	胺甲噻二唑	Sulfamethizole	271.0	156.0* ,108.1	100	10 ,20	0.02
3	磺胺吡啶	Sulfapyridine	250.0	156.0* ,184.1	100	10 ,15	0.1
4	磺胺噻唑	Sulfathiazole	256.0	156.0* ,108.0	100	10 ,20	0.1
5	磺胺喹恶啉	Sulfaquinoxaline	301.0	156.0* ,208.0	120	10 ,15	0.1
6	磺胺氯哒嗪	Sulfamonomethoxine	285.0	156.0* ,108.0	100	10 ,20	0.02
7	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	265.1	156.0 ,172.0*	110	10 ,10	0.1
8	磺胺二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	311.1	156.0* ,245.1 ,218.0	120	18 ,15 ,15	0.02
9	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamer	281.1	156.0* ,188.0	120	10 ,10	0.02
10	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	281.0	156.0* ,215.1	120	15 ,15	0.02
11	磺胺二甲基嘧啶	Sulfamethazine	279.1	156.0 ,186.0*	120	15 ,15	0.1
12	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	251.0	156.0* ,185.1	100	10 ,15	0.2
13	磺胺二甲基异嘧啶	Sulfaisodimidine	279.0	124.1* ,186.0	120	20 ,10	0.04
14	磺胺醋酰	Sulfacetamide	215.0	156.0* ,108.0	80	5 ,15	0.1
15	磺胺二甲异恶唑	Sulfisoxazole	268.0	156.0* ,113.0	100	10 ,10	0.02
16	磺胺硝苯	Sulfanitran	336.0	156.1* ,294.0	120	5 ,5	0.1
17	磺胺邻二甲嘧啶	Sulfamethoxypyridazine	281.0	156.0* ,126.0 ,108.0	120	10 ,15 ,20	0.1
	喹诺酮类	Quinolone					
18	诺氟沙星	Norfloxacin	320.1	302.1* ,276.1	120	15 ,10	1.0
19	恩诺沙星	Enrofloxacin	360.1	342.1* ,316.1	120	15 ,15	1.0
20	氧氟沙星	Ofloxacin	362.1	318.1* ,261.0	140	15 ,20	0.1
21	氟甲喹	Flumequine	262.0	244.0* ,202.0	100	15 ,20	0.04
22	麻保沙星	Marbofloxacin	363.1	345.1* ,320.0	120	15 ,20	1.0
23	恶喹酸	Oxolinic Acid	262.0	244.0*	100	12	0.1
	硝基呋喃及其代谢物类	Nitrofurans					
24	呋喃唑酮	Furazolidone	226.1	122.1* ,138.7	120	20 ,10	0.5
25	呋喃它酮	Furaltadone	325.1	252.1* ,281.1	100	10 ,5	1.0
26	呋喃妥因	Nitrofurantoin	239.0	222.0* ,122.0	120	10 ,20	1.0
27	呋喃西林	Nitrofurazone	199.1	182.0* ,139.1 ,136.1	80	5 ,5 ,10	1.0
28	NP-AOZ	NP-AOZ	236.0	134.0* ,104.0	100	5 ,20	1.0
29	NP-AMOZ	NP-AMOZ	335.1	291.1* ,262.1	100	5 ,10	1.0
30	NP-AHD	NP-AHD	249.0	134.0* ,178.1	100	5 ,10	1.0
31	NP-SCA	NP-SCA	209.0	192.0* ,166.0	80	5 ,5	0.5
	β -内酰胺类	β -lactams					
32	青霉素G	Penicillin G	367.1	217.1* ,160.1	100	15 ,10	0.1
33	苯唑青霉素	Oxacillin	434.1	160.0 ,186.0 ,144.0*	120	10 ,15 ,25	0.1
34	氯唑青霉素	Cloxacillin	468.1	160.0* ,436.0	120	15 ,10	0.02
	其他类	Dye Drugs					
35	结晶紫	Crystal Violet	372.2	356.2* ,340.1	200	40 ,50	0.002
36	乙胺嘧啶	Pyrimethamine	249.0	177.0* ,233.0	150	30 ,30	0.2
37	喹乙醇	Olaquinox	264.0	212.0* ,143.0 ,177.0	120	20 ,20 ,10	1.0
	氯霉素类	Chloromycetins					
38	氯霉素	Chloramphenicol	-321.1	257.0 ,151.0*	120	5 ,10	0.1
39	甲矾霉素	Thiamphenicol	-354.1	290.0 ,185.1*	130	5 ,15	0.1
40	氟甲矾霉素	Florfenicol	-356.1	336.2 ,185.0*	110	10 ,12	0.1

注: *定量离子 编号中的D、C后缀分别表示氘代物和¹³C代物 ,PI前的 - 表示负离子检测。

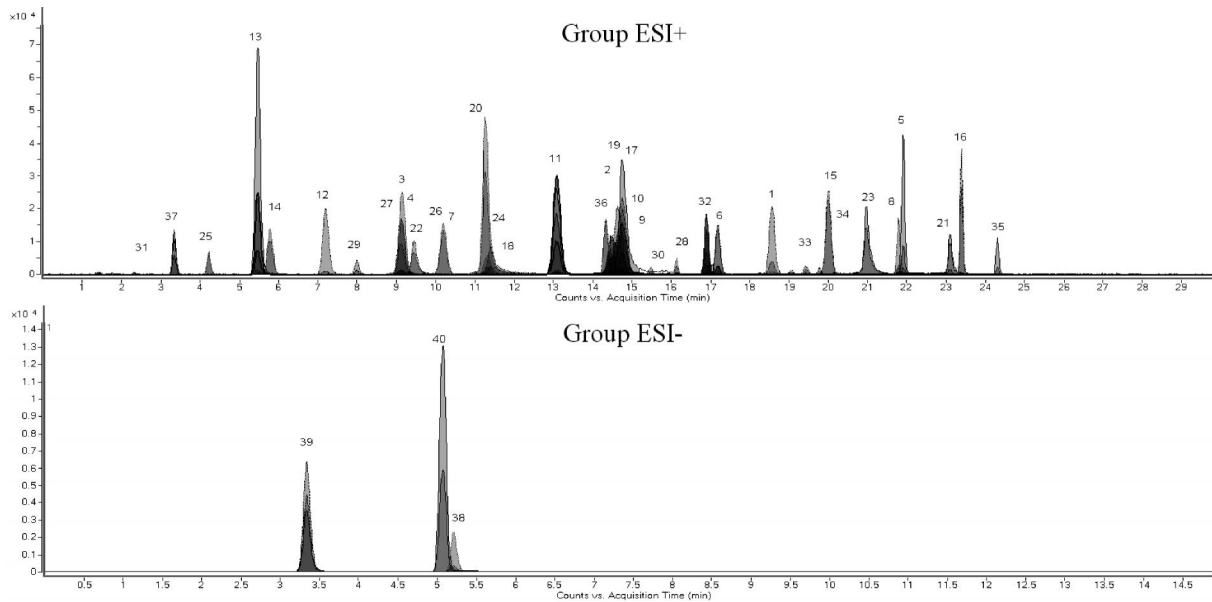


图1 目标抗生素分组分析的MRM谱图

Fig. 1 MRM chromatogram of grouped target antibiotics

注:图中序号对应目标抗生素见表1。

Note: The numbers matched antibiotics showed in Tab. 1

用的,能降低对色谱柱的损耗。

2.3.2 Na_2EDTA 添加量的优化

水产干制品中的重金属可能会对萃取效果产生影响,为了避免这些重金属与目标兽药发生反应而降低回收率,加入适量的 Na_2EDTA 络合其中富集的重金属。本研究以鳗鱼干为基底,添加目标抗生素混标至理论浓度 $10\ \mu\text{g}/\text{kg}$,加入 $0.0\ \text{g}$ 、 $0.5\ \text{g}$ 和 $1.0\ \text{g}$ 的 Na_2EDTA ,参照1.3进行前处理,结果显示添加 Na_2EDTA 后,样品中喹诺酮类和硝基咪唑类目标抗生素的回收率显著优于未添加组,而添加 $0.5\ \text{g}$ 和 $1.0\ \text{g}$ 时的回收率无明显区别,因此,后续研究选择在 $5.0\ \text{g}$ 样品萃取前加入 $0.5\ \text{g}\ \text{Na}_2\text{EDTA}$ 。

2.4 水产干制品基底加标回收率、重现性和方法检测限

在最优化的条件下,以1.1所述的水产干制品为基底,分别加入抗生素混合标准品(浓度及加标体积见表2)至高、低两种浓度,每个浓度平行4份(具体浓度见表2),参照1.3进行前处理,以基底匹配工作曲线法进行定量,克服基底效应干扰^[15-16],考察了目标抗生素的回收率与重现性,根据表1所列IDLs,综合考虑沉积物浓缩倍数和低浓度加标条件下的回收率情况最终确定MDLs,结果列于表2。

结果显示,少数目标抗生素在低浓度加标条件

下回收较差或者未能检出,如虾仁中磺胺甲噁二唑、麻保沙星、苯唑青霉素、氯唑青霉素和三种咪唑类,鳗鱼干中磺胺甲噁二唑、3种喹诺酮类、青霉素和NP-SCA,红娘鱼干中的6种磺胺类、青霉素G、苯唑青霉素和结晶紫,其回收率有高达 254.9% ~ 546.7% ,也有低至 $NA\sim 39.3\%$ 。究其原因,样品前处理过程中的酸解、水解效应以及仪器分析过程中的基质效应都会使一些目标抗生素的回收率降低。但结果显示其余目标抗生素在低加标浓度下的目标抗生素回收率较佳,同时在高加标浓度水平下的目标抗生素回收率也较高。虾仁、鳗鱼干和红娘鱼干的加标回收率分别为 $40.5\%\sim 138.6\%$ 、 $41.3\%\sim 134.5\%$ 和 $40.3\%\sim 136.7\%$;RSD($n=4$)分别为 $0.4\%\sim 19.4\%$ 、 $1.3\%\sim 11.6\%$ 和 $0.1\%\sim 14.3\%$;大部分抗生素的MDLs在 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$,能够满足水产干制品中多种类抗生素残留的检测要求。

2.5 方法应用

2013年3月,运用建立的方法对厦门市场上常见品牌水产干制品进行抗生素残留污染检测。对市售的虾仁、鳗鱼干、红娘鱼干各5个样品进行分析,结果显示上述15种水产干制品中均未检出目标抗生素。

表2 目标抗生素在典型水产品中的基底加标回收率和MDLs($n=4$)Table 2 Recoveries and MDLs of target antibiotics spiked in typical aquatic product samples ($n=4$)

目标抗生素	标准浓度 (mg/L)	虾仁回收率%(RSD%) MDL			鳗鱼干回收率%(RSD%) MDL			红娘鱼干回收率%(RSD%) MDL		
		4 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	($\mu\text{g}/\text{kg}$)
磺胺甲恶唑	1.0	85.3 (0.6)	92.4 (9.4)	0.1	107.6 (1.3)	95.9 (7.9)	0.1	94.6 (1.1)	101.2 (0.1)	0.1
胺甲噻二唑	1.0	28.9 (12.7)	53.9 (2.1)	0.5	28.7 (10.1)	50.5 (8.0)	0.5	88.5 (2.0)	81.6 (0.5)	0.5
磺胺吡啶	1.0	84.8 (2.0)	100.4 (5.9)	0.1	51.2 (7.1)	77.0 (8.9)	0.1	88.7 (0.3)	90.9 (0.6)	0.1
磺胺噻唑	1.0	60.1 (3.4)	72.6 (3.5)	0.1	41.3 (9.7)	48.9 (8.7)	0.1	97.8 (1.8)	79.5 (0.6)	0.1
磺胺喹恶啉	1.0	43.6 (4.6)	61.9 (3.6)	0.1	77.6 (1.9)	64.4 (9.4)	0.1	59.5 (1.2)	65.2 (2.0)	0.1
磺胺氯哒嗪	1.0	58.2 (2.6)	74.8 (1.5)	0.1	87.5 (2.0)	62.0 (9.7)	0.1	76.5 (1.0)	79.7 (1.3)	0.1
磺胺甲基嘧啶	1.0	81.6 (1.4)	100.3 (4.8)	0.1	87.4 (3.2)	48.7 (11.0)	0.1	58.7 (1.3)	65.9 (1.3)	0.1
磺胺二甲氧嘧啶	1.0	59.7 (2.5)	80.3 (3.3)	0.1	80.7 (3.1)	74.1 (10.2)	0.1	42.6 (2.0)	42.8 (2.9)	0.1
磺胺间甲氧嘧啶	0.2	59.4 (7.8)	83.1 (5.2)	0.02	63.2 (5.3)	55.1 (9.5)	0.02	41.5 (2.3)	44.3 (2.4)	0.02
磺胺对甲氧嘧啶	1.0	78.8 (5.8)	87.1 (3.0)	0.1	70.1 (2.3)	63.1 (9.4)	0.1	52.7 (2.1)	63.4 (1.1)	0.1
磺胺二甲基嘧啶	1.0	77.4 (0.9)	94.1 (2.1)	0.1	45.6 (8.9)	58.0 (9.5)	0.1	23.9 (2.3)	41.9 (3.1)	0.1
磺胺嘧啶	1.0	82.9 (2.7)	92.0 (8.0)	0.1	85.3 (3.7)	86.3 (7.9)	0.1	35.1 (1.6)	52.3 (1.7)	0.1
磺胺二甲基异嘧啶	1.0	74.1 (5.9)	99.4 (2.2)	0.1	83.2 (2.6)	63.1 (8.9)	0.1	21.4 (1.8)	44.3 (3.2)	0.5
磺胺醋酰	1.0	52.9 (2.5)	84.7 (6.4)	0.1	54.7 (4.5)	53.7 (8.1)	0.1	114.6 (1.8)	99.6 (0.5)	0.1
磺胺二甲异恶唑	1.0	63.6 (3.1)	80.0 (2.8)	0.1	95.2 (1.5)	67.5 (7.0)	0.1	25.0 (1.5)	40.3 (4.1)	0.5
磺胺硝苯	5.0	102.9 (5.6)	102.9 (9.4)	0.5	87.7 (4.9)	67.4 (2.1)	0.5	14.1 (0.9)	57.3 (3.1)	5.0
磺胺邻二甲嘧啶	1.0	81.9 (2.1)	92.0 (1.9)	0.1	104.7 (2.5)	76.9 (7.5)	0.1	5.5 (6.9)	50.0 (5.1)	5.0
诺氟沙星	1.0	78.7 (16.3)	43.7 (16.6)	0.1	NA (NA)	63.1 (4.6)	5.0	117.2 (12.5)	59.6 (5.8)	0.1
恩诺沙星	1.0	88.2 (1.1)	92.6 (1.5)	0.1	39.3 (6.3)	64.1 (3.7)	1.0	107.8 (6.5)	121.6 (8.0)	0.1
氧氟沙星	1.0	41.2 (10.1)	62.0 (12.4)	0.1	33.6 (6.0)	54.4 (2.8)	1.0	128.8 (6.2)	81.4 (7.3)	0.1
氟甲喹	0.4	87.0 (0.6)	88.3 (2.9)	0.04	94.7 (2.7)	87.2 (2.0)	0.05	82.3 (2.1)	43.6 (5.4)	0.04
麻保沙星	5.0	34.6 (5.6)	48.9 (9.0)	1.0	45.2 (2.3)	70.0 (3.0)	0.5	115.1 (5.5)	71.8 (9.6)	0.5
恶喹酸	1.0	87.0 (0.6)	88.3 (2.9)	0.1	94.7 (2.7)	87.2 (2.0)	0.1	47.9 (7.1)	60.0 (10.7)	0.1
呋喃唑酮	5.0	27.6 (12.8)	79.1 (17.9)	5.0	82.7 (10.2)	70.6 (11.1)	0.5	136.7 (12.6)	72.2 (2.1)	0.5
呋喃它酮	1.0	133.1 (2.6)	86.8 (2.7)	0.1	112.2 (2.6)	75.3 (7.1)	0.1	82.5 (14.3)	57.6 (0.2)	0.1
呋喃妥因	5.0	546.7 (3.6)	66.6 (18.5)	5.0	45.0 (4.4)	92.8 (11.6)	0.5	111.6 (7.1)	45.8 (7.2)	0.5
呋喃西林	5.0	117.0 (17.0)	48.4 (12.9)	0.5	75.4 (6.3)	89.1 (7.0)	0.5	125.4 (10.6)	124.5 (5.9)	0.5
NP-AOZ	1.0	48.4 (13.8)	133.8 (19.4)	0.1	82.9 (8.8)	93.4 (6.7)	0.1	84.5 (4.3)	41.1 (1.5)	0.1
NP-AMOZ	1.0	84.9 (2.7)	78.1 (4.1)	0.1	107.2 (2.0)	82.7 (7.2)	0.1	120.4 (9.8)	69.8 (0.7)	0.1
NP-AHD	5.0	31.5 (11.0)	83.3 (9.0)	5.0	85.3 (5.7)	42.5 (8.4)	0.5	86.3 (5.4)	52.0 (2.7)	0.5
NP-SCA	5.0	254.9 (6.2)	97.4 (8.4)	5.0	383.0 (2.5)	72.9 (5.6)	5.0	132.4 (13.3)	120.6 (11.1)	0.5
青霉素G	1.0	42.9 (6.5)	48.3 (13.1)	0.1	33.9 (1.9)	64.8 (6.8)	1.0	22.5 (10.8)	48.2 (0.3)	2.0
苯唑青霉素	1.0	32.2 (0.4)	44.5 (18.6)	1.0	49.7 (3.8)	71.4 (7.1)	0.1	17.5 (6.3)	44.6 (1.0)	2.0
氯唑青霉素	0.2	30.1 (12.2)	40.5 (12.8)	1.0	128.0 (7.4)	132.6 (5.0)	0.05	50.0 (10.6)	78.5 (1.3)	0.05
结晶紫	0.1	117.6 (10.1)	138.6 (16.8)	0.01	134.5 (3.6)	43.5 (4.4)	0.01	NA (NA)	96.0 (4.3)	0.2
乙胺嘧啶	1.0	54.9 (3.4)	54.3 (4.2)	0.1	84.4 (3.1)	55.6 (7.0)	0.1	52.8 (7.3)	58.4 (0.9)	0.1
喹乙醇	5.0	49.4 (2.8)	61.4 (2.6)	0.5	56.8 (1.8)	47.7 (9.4)	0.5	50.0 (13.5)	52.1 (3.2)	0.5
氯霉素	1.0	89.6 (2.7)	88.5 (6.5)	0.1	63.8 (2.2)	67.7 (2.2)	0.1	50.3 (3.6)	54.3 (0.7)	0.1
甲矾霉素	5.0	54.4 (4.8)	74.2 (4.1)	0.1	119.7 (2.5)	120.1 (2.3)	0.1	45.5 (4.6)	45.5 (0.6)	0.1
氟甲矾霉素	5.0	83.1 (1.6)	92.3 (2.8)	0.1	79.3 (1.7)	89.4 (2.1)	0.1	47.7 (2.2)	57.9 (0.8)	0.1

注 :NA表示由于目标物响应差未分析。

3 结论

选择含0.1%甲酸(v/v)的乙腈对水产干制品中多种目标抗生素进行萃取,优化 Na_2EDTA 的添加量,选择乙腈饱和的正己烷除油,基底匹配法定量,建立了灵敏、准确、快速的水产干制品中多种类抗生素残留的同时分析方法,成功应用于厦门市场上常见品牌水产干制品的检测。

参考文献

- [1] 庞国芳. 农药兽药残留现代分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007, 14-16.
- [2] Chen Y. S., Zhang H.B., Luo Y.M., et al. Occurrence and assessment of veterinary antibiotics in swine manures: A case study in East China[J]. Chinese science bulletin. 2012, 57(6):606-614.
- [3] 张鹏, 李岩. 我国水产干制品行业整体状况分析[J]. 科技风, 2010, 5: 74.
- [4] 陆婉清. 环境水样和水产品中多种类兽药残留的同时分析方法研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2010.
- [5] 郝凯. 水产品中甲砒霉素残留控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [6] 杨方, 庞国芳, 刘正才. 液相色谱-串联质谱法检测水产品中15种喹诺酮类药物残留量[J]. 分析试验室, 2008, 27(12): 27-33.
- [7] 刘正才, 杨方, 余孔捷, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测鳗鱼中磺胺类、喹诺酮类、四环素类抗生素药物残留[J]. 食品科学, 2009, 30(14): 167-170.
- [8] 田丰, 王飞, 吕鹏, 等. HPLC-ESI-MS/MS检测河豚鱼中5种抗生素残留的方法[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 206-210.
- [9] Samanidou V., Evaggelopoulou E., Trötz Müller M., et al. Multi-residue determination of seven quinolones antibiotics in gilthead seabream using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1203: 115-123.
- [10] GB/T 21316-2007 动物源食品中磺胺类药物残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [11] 刘正才, 杨方, 李耀平, 等. UPLC-MS-MS对鳗鱼中26种喹诺酮类及磺胺类抗生素药物残留的快速测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(11): 1171-1175.
- [12] 孙广大, 苏仲毅, 陈猛. 固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱同时分析环境水样中四环素类和喹诺酮类抗生素[J]. 色谱, 2009, 27(1): 54-58.
- [13] 谢家树, 葛庆华. LC/MS测定中生物样品的基质效应问题[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(8): 1386-1389.
- [14] 陈远惠. 我国水产干制品的质量状况及对策[J]. 监督与选择, 2005, 2: 260-61.
- [15] 王立琦, 贺利民, 曾振灵, 等. 液相色谱-串联质谱检测兽药残留中的基质效应研究进展[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 321-332.