

文章编号: 1674-7054(2018)04-0377-11

QuEChERS 方法在软体类海产品 兽药多残留检测中的应用

魏 祯¹, 曹献英¹, 陈 健¹, 刘桂华²

(1. 海南大学 食品学院, 海口 570228; 2. 深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518055)

摘 要: 采用 QuEChERS 样品前处理方法结合高效液相色谱串联质谱技术, 建立了针对牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼 4 种软体类海产品的磺胺类、四环素类、喹诺酮类以及孔雀石绿等 4 类 21 种药物和禁用化合物的快速、高效、高灵敏度的多残留初筛检测方法。21 种化合物在对应范围内线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.999 5, 回收率在 65.26% ~ 113.5% 的范围内, 相对标准偏差小于 6.78%, 方法重复性较好。日内、日间精密度分别小于 6.26% 和 6.02%。方法检出限均小于 $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 定量限均小于 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。应用该方法对广东省深圳、东莞、肇庆、汕头、茂名、江门、汕尾和惠州等 8 个地区的 150 份牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼中 21 种化合物残留情况进行检测, 均未有检出。综上所述, 该检测方法重现性好, 灵敏度较高, 为牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼 4 种软体类海产品中磺胺类、喹诺酮类、四环素类和孔雀石绿等 4 类 21 种化合物的残留检测提供参考。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS); 兽药残留; 软体类海产品

中图分类号: X 836

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2018.04.003

为了保护海产品安全和人类健康, 许多国家和组织都对相应的兽药使用做出明确的规定。欧盟将氯霉素、甲硝唑和硝基呋喃等 10 种物质列为禁止药物。同时, 欧盟理事会条例列出了动物源性食品中兽药的最大残留限量 (MRLs)。我国农业部于 2002 年发布的第 235 号文件中规定氯霉素、呋喃类、孔雀石绿等在动物性食品中的最高残留量为不得检出, 同时规定了磺胺类、大环内酯类、四环素类和喹诺酮类等部分药物在动物源食品中的最大残留限量。牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼等在养殖和日常饮食中较常见的软体类海产品均极易在养殖过程中造成多种兽药和违禁化合物等有害物质的残留。QuEChERS 是一种将农药残留的分离与净化相结合的方法。具体方法: 采用乙腈初步提取药物残留, 再用无水硫酸镁和其他盐类 (如氯化钠等) 促使提取物分层, 然后在上清液中加入净化粉等和无水硫酸镁来净化, 净化后的样品直接用于仪器分析。QuEChERS 方法相比于大部分传统方法具有以下优点: (1) 对大部分极性物质和难挥发性物质有较高的加标回收率 ($>85\%$); (2) 可针对不同基质成分的差异和含水量的不同, 采用内标物质进行校正, 使结果更加准确和精密; (3) 减少溶剂的使用量, 节约成本, 且不使用含氯化物的溶剂, 降低污染物的排放; (4) 加入乙腈后将容器密封进行萃取, 减少操作者与有机试剂的直接接触增加安全性。QuEChERS 样品前处理方法自发布以来, 在蔬菜^[1-2]、水果^[3-4]、土壤^[5-6]、中药材^[7]以及谷物^[8-9]等食品或相关物质^[10]的农药残留检测中获得了推广和应用。但由于兽药化学性质差异大和兽药残留的基质的复杂性, 决定了 QuEChERS 前处理方法在兽药残留领域的应用更复杂。近年来, 随着兽药多残留检测前处理技术的提升和发展, 以及检测人员对快速、高效、便捷的前处理方法的迫切需求, QuEChERS 前处理方法在兽药残留方面的应用日渐增长。QuEChERS 前处理方法主要应用于动物肝脏^[11]、肌肉组织^[12-13]、牛奶^[14-15]、蜂蜜^[16-17]、鸡蛋^[18]等食品中的磺胺类^[9]、喹诺酮类^[20]、四环素类^[21]、孔雀石绿^[22]等药物和违禁化合物的多残留检测。笔者建立了快速、高效、高灵敏度的针对 4 种软体类海产品牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼中磺

收稿日期: 2018-06-21

修回日期: 2018-10-19

作者简介: 魏祯 (1992-), 女, 海南大学食品学院 2016 级硕士研究生. E-mail: weizhen1711@163.com

胺类、喹诺酮类、四环素类以及孔雀石绿和其代谢产物隐色孔雀石绿等 4 类 21 种化合物兽药残留的 QuEChERS 前处理方法结合高效液相色谱串联三重四级杆质谱(HPLC-MS/MS) 检测的初筛方法,旨在为这 4 种软体类海产品中 4 类化合物的多残留检测提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料 QuEChERS 样品净化试剂盒(美国 Dikma 公司)。标准品:磺胺二甲嘧啶(Sulfamethazine, SM2)、磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺甲基异恶唑(Sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)、诺氟沙星(Norfloxacin, NOR)、氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)、培氟沙星(Pefloxacin, PEF)、洛美沙星(Lomefloxacin, LOM)、丹诺沙星(Danofloxacin, DAN)、恩诺沙星(Enrofloxacin, ENR)、色拉氟沙星(Sarafloxacin, SAR)、二氟沙星(Difloxacin, DIF)、噁唑酸(oxilinic acid, OXO)、氟甲喹(Flumequine, FLU)、环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)、土霉素(Oxytetracycline, OTC)、四环素(Tetracycline, TC)、金霉素(Chlortetracycline, CTC)、强力霉素(Doxycycline, DOX)、隐色孔雀石绿(Leuco malachite green, LMG)、孔雀石绿(Malachite green, MG),磺胺类除 SMM 购自日本 TCI 公司,其余购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,喹诺酮类购自美国 Sigma-Aldrich 公司,四环素类和孔雀石绿购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

ABI QTRAP 5500 液相色谱/串联质谱仪(High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) (美国 AB SCIEX 公司); Waters ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司); Allegra X-22R 高速冷冻离心机(美国 Beckman Coulter 公司)。

1.2 QuEChERS 样品前处理 称取解冻后的(2.00 ± 0.10) g 匀质样品,于 50 mL 聚丙烯离心管中,依次加入 12 mL 含 1% 乙酸的乙腈,4 g 无水硫酸钠,1 g 氯化钠,涡旋混合 1 min,超声提取 10 min,在高速冷冻离心机上 4 000 r · min⁻¹ 离心 5 min,将上清液转移至新的 50 mL 离心管中。残渣中加 8 mL 含 1% 乙酸的乙腈,重复提取 1 次,合并 2 次提取液。取 8 mL 提取液,并将其加入到预加入 400 mg 硅胶基伯胺仲胺键合相吸附剂(PSA)、400 mg C₁₈、1 200 mg 无水硫酸镁的 15 mL 聚丙烯离心管中,涡旋混合 1 min,4 000 r · min⁻¹ 离心 5 min。取 1 mL 上清液过 0.22 μm 有机系微孔滤膜,将滤液注入进样瓶中,待上机检测。

1.3 高效液相色谱条件 柱温 40 °C,流速 0.3 mL · min⁻¹,进样量 5 μL,色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18 柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司生产)。流动相 A 为含 0.1% 甲酸-水溶液;流动相 B 为纯乙腈。梯度洗脱程序:0 ~ 3 min, 10% B; 3 ~ 10 min, 10% ~ 80% B; 10 ~ 11 min, 80% ~ 100% B; 11 ~ 13 min, 100% B; 13 ~ 13.1 min, 100% ~ 10% B; 13.1 ~ 16 min, 10% B。

1.4 质谱条件 离子源为电喷雾离子源(Electrospray ionization, ESI),采用正离子扫描模式。扫描方式为多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM),利用保留时间和碎片信号比值判断定性结果。离子喷雾电压为 5 500 V,离子源温度为 550 °C,气帘气压力为 40 psi,雾化气压力为 50 psi,辅助气压力为 50 psi。21 种目标化合物的母离子、子离子、保留时间以及去簇电压、碰撞电压等参数见表 1。

1.5 方法学验证实验

1.5.1 标准工作曲线 取牡蛎、扇贝、墨鱼和鱿鱼空白基质加入标准品稀释液,配制成质量浓度梯度为 0, 2.5, 5, 10, 20, 50, 100 μg · L⁻¹ 标准样品待检测分析。以色谱图的峰面积为纵坐标 y,质量浓度为横坐标 x,绘制标准工作曲线,求线性回归方程及相关系数 r。

1.5.2 检出限和定量限 在空白基质中添加不同浓度水平的标准溶液,计算 3 倍信噪比(S/N = 3) 为检出限,10 倍信噪比(S/N = 10) 为定量限。

1.5.3 回收率 选取空白的牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼基质为检测对象,分别称取 2.00 ± 0.10 g 样品各 3 份,加入标准溶液,使得样品添加水平达到 5, 20, 50 μg · kg⁻¹,按照本方法检测分析。做 6 组平行样品,依据检测结果计算回收率和相对标准偏差(RSD)。

表1 测定21种化合物的质谱参考条件

Tab.1 Reference conditions of mass spectrometry for determination of 21 compounds

化合物	保留时间	母离子	子离子	去簇电压	碰撞电压
Compound	Retention time/min	Parent ion/(m/z)	Daughter ion/(m/z)	Declustering potential/V	Collision voltage/V
SM2	2.22	279.1	185.9 [*] , 156.2	170	23, 26
SMM	2.95	281.1	92.2 [*] , 156.0	180	40, 23
SMZ	3.47	254.1	156.0 [*] , 108.0	150	22, 36
SDM	4.81	311.2	156.1 [*] , 218.1	185	29, 26
NOR	2.24	320.1	276.0 [*] , 233.0	165	24, 34
OFL	2.27	362.1	318.2 [*] , 261.1	170	26, 38
PEF	2.34	334.1	316.0 [*] , 290.1	180	30, 24
LOM	2.61	352.1	265.2 [*] , 307.9	175	32, 24
DAN	2.66	358.3	340.3 [*] , 82.3	190	31, 80
ENR	2.81	360.1	316.2 [*] , 245.2	150	28, 36
SAR	3.28	386.0	368.2 [*] , 342.1	190	28, 27
DIF	3.36	400.2	356.2 [*] , 299.1	155	30, 42
OXO	4.25	262.0	216.1 [*] , 244.1	145	40, 47
FLU	6.13	262.1	244.0 [*] , 202.0	140	25, 42
CIP	7.47	332.3	240.0 [*] , 231.2	205	30, 46
OTC	2.27	461.2	426.2 [*] , 444.0	155	25, 23
TC	2.63	445.2	410.1 [*] , 428.1	140	25, 24
CTC	4.01	479.2	444.1 [*] , 462.0	145	28, 23
DOX	4.49	445.2	428.2 [*] , 154.0	140	26, 37
LMG	7.49	331.2	239.2 [*] , 315.2	170	46, 42
MG	8.67	329.2	313.2 [*] , 208.1	170	50, 58

注: * 为定量离子对

Note: * means quantitative ion pair

1.5.4 日内、日间精密度 日内精密度的测试,选取空白的牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼基质,加入4类21种化合物的标准溶液,使得样品添加水平达到5,20,50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,1 d内重复检测5次,计算RSD。日间精密度的测试选取同样3个添加浓度,连续检测3 d,计算RSD。

2 结果与分析

2.1 QuEChERS 样品前处理条件的确定 QuEChERS 前处理方法包括样品的提取和净化两部分。样品提取质量为2 g,少量的样品节省了样品用量和提取试剂用量,提取试剂与样品充分接触,保证了样品中目标物质被完全提取,显著提高了检测结果可靠性和准确性。在提取溶剂选择中,一般用四氢呋喃、乙腈和甲醇等溶剂去除脂类;用乙腈和丙醇等溶剂去除蛋白质类;用乙腈和甲醇等溶剂去除高疏水性化合物。本实验针对软体类海产品中的蛋白质含量高这一特性,选择乙腈作为提取溶剂,乙腈对蛋白质具有良好的沉淀、去除效果,对脂类、高疏水性化合物等杂质也具有良好的去除效果。溶剂中加入1%乙酸后,使提取剂pH偏向酸性,有助于目标检测物的提取。采用2次提取离心,使得目标检测物提取完全。样品净化时,试验了Dikma公司生产的型号为64506号和64514号2种适合海产品中兽药多残留检测提取的ProElut QuEChERS前处理净化试剂盒,对比了目标化合物的净化效果,对2种前处理条件下的检测结果进行比较,发现色谱图中峰型无明显变化。为使方法更具有简便性,选择不添加Carb试剂。直接选择已有的

试剂盒,提高了前处理效率,避免人工称量过程产生误差,有助于提高检测方法的准确度。实验过程免去了浓缩步骤,将提取、净化后含有目标检测物质的溶液离心,取适量上清液直接进入高效液相色谱串联质谱仪检测分析,提高了检测速度、增加操作的便捷性。

2.2 高效液相色谱分析条件的确定 喹诺酮类药物和四环素类药物都属于两性化合物,磺胺类药物含有氨基,容易与色谱柱填料中残留的硅羟基结合形成氢键,造成色谱峰的拖尾现象,峰宽增加,保留时间漂移等问题。本实验色谱柱选用了 ACQUITY UPLC BEH C18(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm) 柱,小颗粒色谱柱具有柱效高,可快速分离,提高分离效率,分辨率和灵敏度高等优点。其峰型更尖锐,且分离效果更好。优化了流动相的条件,水相选用含 0.1 % 甲酸-水溶液分离效果较好,在超纯水溶液中加入 0.1 % 的甲酸后,色谱的分离度和质谱的电离效率获得了显著提高,有效改善峰型;有机相分别比较了甲醇和乙腈,相比之下,乙腈具有更强的洗脱能力,缩短了保留时间。本方法采用了梯度洗脱,以此减少样品基质的干扰,进样量选取 5 μL,流速为 0.3 mL · min⁻¹。试验对比了不同洗脱时间长度、不同的梯度洗脱模式,洗脱时间从 24 min 到 16 min 进行了不断调整,并对梯度洗脱程序进行优化,最终确定梯度洗脱程序。在此条件下 4 类 21 种化合物中绝大多数物质的色谱图峰型良好,灵敏度较高。4 类 21 种化合物的分离情况,即多反应监测色谱图如图 1 所示。

2.3 质谱分析条件的确定 根据 4 类 21 种化合物的化学结构特征,选择了电喷雾离子源正离子扫描模式进行检测分析。对每种目标化合物,分别用串联四极杆质谱仪进行母离子和子离子扫描,获得相应的母离子和子离子碎片信息,进而选择合适的质谱定量离子和辅助定性离子,达到欧盟 2002/657/EC 指令规定质谱确证方法需要 4 个确证点的要求。对质谱分析的离子源、气体等参数和仪器条件进行优化,选择多反应监测(Multiple Reaction Monitoring, MRM) 模式,运用色谱保留时间以及质谱定量离子与辅助定性离子之丰度比值作为定性确证方法的判断依据。21 种化合物的总离子流色谱图依次如图 2 所示,质谱条件如表 1 所示。

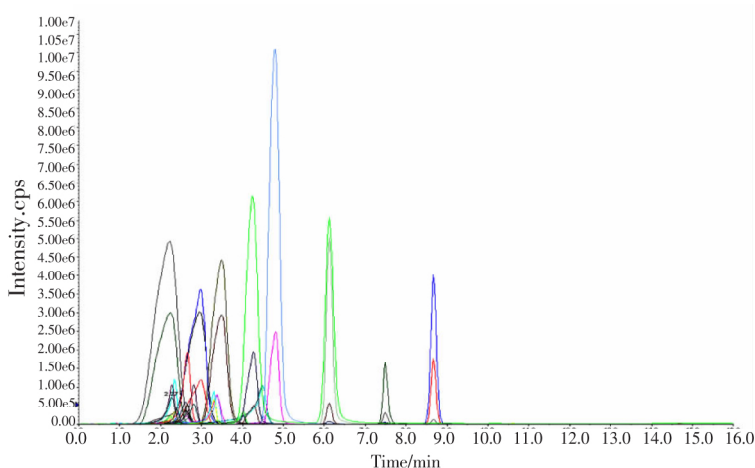


图 1 梯度洗脱程序下 21 种化合物的多反应检测色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 21 compounds in gradient elution program

观察图 2,21 种化合物中,绝大部分化合物的峰型尖锐,检测灵敏度高,符合检测要求。少数化合物,如 SM2, SMM 等物质峰型较宽。

2.4 检测方法验证

2.4.1 绘制标准工作曲线 在 4 种海产品中,21 种化合物的含量在 2.5 ~ 100 μg · kg⁻¹ 范围内的线性关系良好,相关系数 r 均大于 0.999 5。比较 4 种海产品对 21 种化合物的基质效应,发现牡蛎和扇贝对目标化合物的基质效应较强,鱿鱼和墨鱼较弱。21 种化合物在牡蛎中的标准工作曲线见表 2。

2.4.2 检出限和定量限 21 种化合物的检出限和定量限见表 2,检出限在 0.1 ~ 0.8 μg · kg⁻¹ 的范围内,定量限在 0.2 ~ 2.5 μg · kg⁻¹ 的范围内,低于目前已有的检测方法。考虑到 21 种化合物结构特点等因素的不同,并且各实验室的仪器灵敏度有所差异,最终确定方法的检出限为 0.8 μg · kg⁻¹,定量限为 2.5 μg · kg⁻¹。

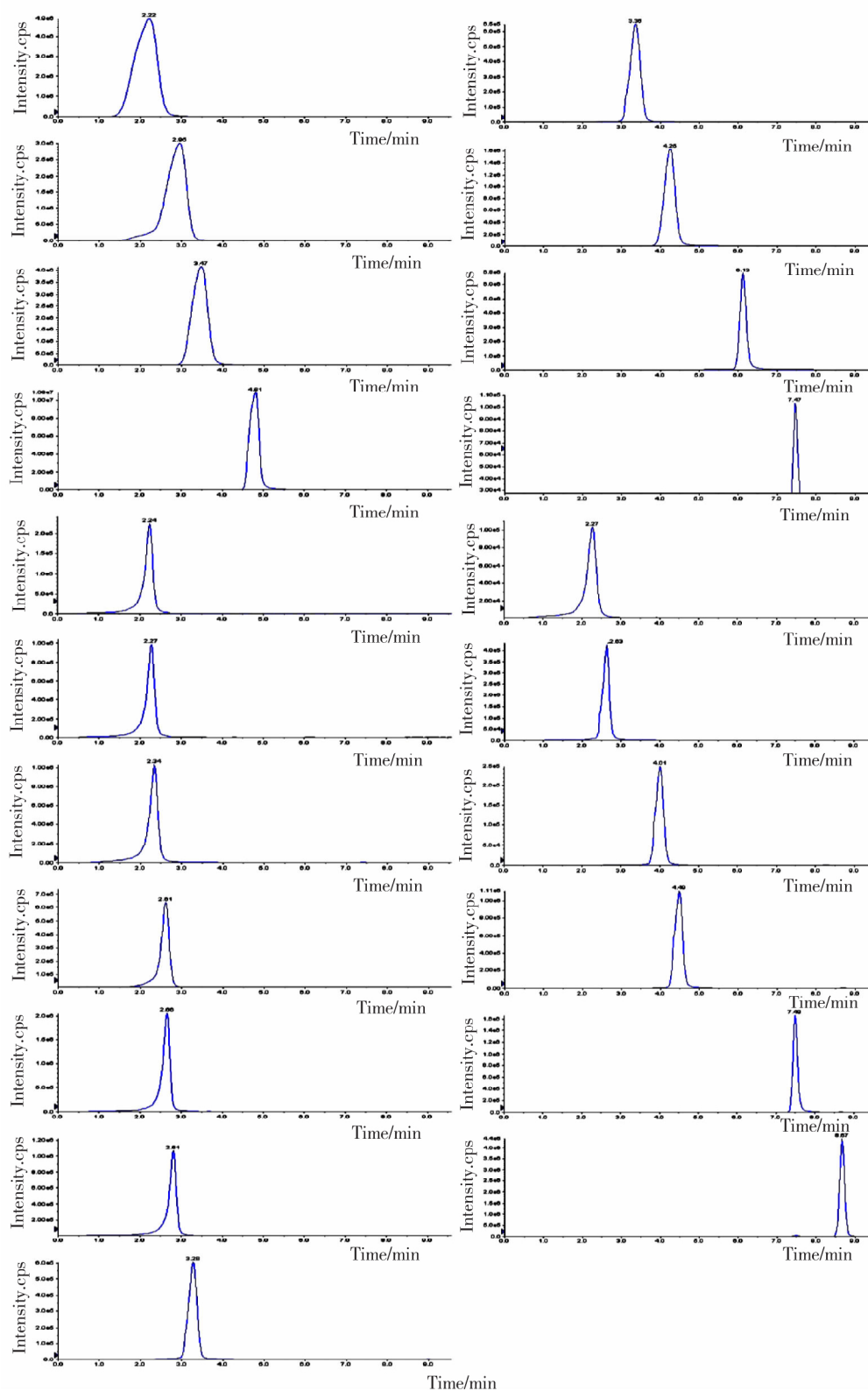


图2 HPLC-MS/MS 优化条件下 21 种化合物的离子流色谱图

图2 左侧 11 种化合物依次为 SM2,SMM,SMZ,SDM,NOR,OFL,PEF,LOM,DAN,ENR,SAR,右侧 10 种化合物依次为 DIF,OXO,FLU,CIP,OTC,TC,CTC,DOX,LMG,MG

Fig.2 The ion chromatograms of 21 compounds under optimized HPLC-MS/MS conditions

Eleven compounds from the left: SM2,SMM, SMZ, SDM, NOR, OFL, PEF, LOM, DAN, ENR, SAR; 10 compounds from the right: DIF, OXO, FLU, CIP, OTC, TC, CTC, DOX, LMG, MG

表 2 21 种化合物在牡蛎中的回归方程、检出限和定量限

Tab. 2 Regression equation, limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of the 21 analytes in oysters

化合物 Compound	回归方程 $y = ax + b$ Regression equation	相关系数 r Correlation coefficient	线性范围 / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) Linear range	LOD / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
SM2	$y = 1\,510\,000x - 493\,000$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.1	0.3
SMM	$y = 790\,000x - 267\,000$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.2	0.6
SMZ	$y = 1\,040\,000x - 351\,000$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.1	0.3
SDM	$y = 1\,170\,000x + 340\,000$	0.999 7	2.5 ~ 100	0.1	0.3
NOR	$y = 12\,300x - 4\,300$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.3	1.0
OFL	$y = 81\,900x + 16\,400$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.4	1.3
PEF	$y = 137\,000x - 248\,000$	0.999 5	2.5 ~ 100	0.3	1.0
LOM	$y = 42\,400x - 83\,600$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.3	1.1
DAN	$y = 184\,000x - 647\,000$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.7	2.2
ENR	$y = 63\,000x - 31\,800$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.4	1.2
SAR	$y = 45\,500x - 29\,900$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.6	2.0
DIF	$y = 89\,300x - 49\,100$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.4	1.4
OXO	$y = 230\,000x - 79\,400$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.3	0.9
FLU	$y = 639\,000x - 80\,700$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.2	0.5
CIP	$y = 13\,900x - 12\,900$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.1	0.2
OTC	$y = 7\,170x + 4\,360$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.4	1.4
TC	$y = 22\,600x - 21\,600$	0.999 7	2.5 ~ 100	0.8	2.5
CTC	$y = 32\,200x - 749$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.4	1.4
DOX	$y = 121\,000x - 10\,600$	0.999 9	2.5 ~ 100	0.2	0.5
LMG	$y = 172\,000x - 57\,500$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.1	0.2
MG	$y = 410\,000x - 119\,000$	0.999 8	2.5 ~ 100	0.1	0.2

2.4.3 目标化合物的回收率 4 种软体类海产品的回收率及其显著性分析见表 3 ~ 6。由表 3 可知,21 种化合物在牡蛎中 3 个浓度加标回收率在 67.17 % ~ 113.5 % 之间, RSD 小于 5.72 %。其中,ENR,DIF 和 CTC 3 种化合物的加标回收率最低,分别为 67.17 %,71.01 % 和 68.05 %。由表 4 可知,21 种化合物在扇贝中 3 个浓度加标回收率在 66.91 % ~ 109.3 % 之间, RSD 小于 6.39 %。其中,OXO,DIF 和 DOX 3 种化合物的加标回收率最低,分别为 73.96 %,68.53 % 和 66.91 %。由表 5 可知,21 种化合物在鲑鱼中 3 个浓度加标回收率在 65.26 % ~ 110.0 % 之间, RSD 小于 6.87 %。其中,DOX,DAN 和 DOX 3 种化合物的加标回收率最低,分别为 67.29 %,65.26 % 和 67.02 %。由表 6 可知,21 种化合物在墨鱼中 3 个浓度加标回收率在 67.84 % ~ 113.0 % 之间, RSD 小于 5.10 %。其中,CTC,CTC 和 DOX 3 种化合物的加标回收率最低,分别为 67.84 %,67.86 % 和 69.17 %。

综合分析表 3 ~ 6 中的检测结果可知,21 种化合物在牡蛎、扇贝、鲑鱼和墨鱼 4 种海产品中 5,20,50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3 个水平加标浓度下的回收率符合检测要求。本方法在牡蛎、扇贝、鲑鱼和墨鱼这 4 种海产品基质中的回收状况相近。21 种化合物中,除 DOX 的回收率最低,在 66.91 % ~ 79.17 % 之间外,整体回收率在 65.26 % ~ 113.5 % 之间。部分检测结果回收率大于 100 %,基质效应等因素产生的影响。 RSD 均小于 6.87 %,该方法重复性较高。

表3 牡蛎中21种化合物在不同加标水平下的回收率

Tab.3 Recovery of 21 compounds in oysters at different spiking levels

($\bar{x} \pm s, n=6$)

化合物 Compound	5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
SM2	101.7 $\pm$ 1.373 ^B	1.35	110.2 $\pm$ 2.938 ^A	2.67	103.0 $\pm$ 1.691 ^B	1.64
SMM	72.72 $\pm$ 2.036 ^C	2.80	79.83 $\pm$ 2.773 ^B	3.47	95.97 $\pm$ 5.316 ^A	5.54
SMZ	102.2 $\pm$ 0.429 ^B	0.42	106.0 $\pm$ 2.650 ^A	2.50	106.2 $\pm$ 1.001 ^A	0.94
SDM	109.2 $\pm$ 1.164 ^B	1.07	113.5 $\pm$ 0.946 ^A	0.83	109.1 $\pm$ 1.143 ^B	1.05
NOR	102.5 $\pm$ 0.997 ^A	0.97	100.7 $\pm$ 2.163 ^A	2.15	89.74 $\pm$ 0.724 ^B	0.81
OFL	83.84 $\pm$ 1.665 ^A	1.99	79.20 $\pm$ 1.025 ^B	1.29	79.27 $\pm$ 2.328 ^B	2.94
PEF	87.20 $\pm$ 0.855 ^A	0.98	80.31 $\pm$ 2.100 ^B	2.61	85.88 $\pm$ 0.732 ^A	0.85
LOM	86.06 $\pm$ 0.649 ^A	0.75	82.84 $\pm$ 0.958 ^B	1.16	82.81 $\pm$ 1.315 ^B	1.59
DAN	73.62 $\pm$ 0.827 ^A	1.12	73.41 $\pm$ 2.597 ^A	3.54	72.22 $\pm$ 0.538 ^A	0.75
ENR	67.17 $\pm$ 0.698 ^C	1.04	75.84 $\pm$ 0.576 ^B	0.76	84.20 $\pm$ 1.908 ^A	2.27
SAR	87.60 $\pm$ 4.565 ^A	5.21	77.92 $\pm$ 0.831 ^B	1.07	76.55 $\pm$ 2.676 ^B	3.50
DIF	77.45 $\pm$ 0.829 ^A	1.07	71.89 $\pm$ 1.072 ^B	1.49	68.05 $\pm$ 3.508 ^C	5.16
OXO	72.98 $\pm$ 0.446 ^B	0.61	78.15 $\pm$ 3.509 ^A	4.49	78.53 $\pm$ 1.524 ^A	1.94
FLU	104.8 $\pm$ 2.794 ^A	2.67	85.35 $\pm$ 1.391 ^C	1.63	92.16 $\pm$ 2.272 ^B	2.47
CIP	101.2 $\pm$ 2.515 ^A	2.48	88.83 $\pm$ 4.300 ^B	4.84	103.7 $\pm$ 1.347 ^A	1.30
OTC	83.73 $\pm$ 1.828 ^A	2.18	73.78 $\pm$ 1.417 ^C	1.92	77.92 $\pm$ 2.082 ^B	2.67
TC	74.54 $\pm$ 1.701 ^{AB}	2.28	74.06 $\pm$ 2.049 ^B	2.77	77.14 $\pm$ 1.679 ^A	2.18
CTC	79.84 $\pm$ 0.609 ^A	0.76	71.01 $\pm$ 2.870 ^B	4.04	68.12 $\pm$ 1.990 ^B	2.92
DOX	77.46 $\pm$ 2.762 ^A	3.57	74.80 $\pm$ 1.119 ^A	1.50	68.24 $\pm$ 2.545 ^B	3.73
LMG	77.16 $\pm$ 2.250 ^B	2.92	80.07 $\pm$ 4.577 ^B	5.72	97.16 $\pm$ 5.110 ^A	5.26
MG	107.6 $\pm$ 4.786 ^{AB}	4.45	101.9 $\pm$ 3.384 ^B	3.32	110.8 $\pm$ 2.925 ^A	2.64

注: 表中的大写字母代表同一化合物在不同添加水平下回收率的差异显著性($P < 0.01$), 下同

Note: Suppercase letters indicate significance in difference of recovery of the same compound at different spiking level. Similarly hereinafter

表4 扇贝中21种化合物在不同加标水平下的回收率

Tab.4 Recovery of 21 compounds in scallops at different spiking levels

($\bar{x} \pm s, n=6$)

化合物 Compound	5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
SM2	102.1 $\pm$ 1.115 ^A	1.09	101.0 $\pm$ 2.963 ^A	2.93	101.4 $\pm$ 1.651 ^A	1.63
SMM	82.07 $\pm$ 2.562 ^B	3.12	83.00 $\pm$ 3.872 ^B	4.67	94.40 $\pm$ 3.822 ^A	4.05
SMZ	107.4 $\pm$ 1.583 ^A	1.47	108.5 $\pm$ 1.828 ^A	1.68	109.2 $\pm$ 1.701 ^A	1.56
SDM	109.3 $\pm$ 4.444 ^A	4.07	104.0 $\pm$ 1.516 ^B	1.46	107.3 $\pm$ 0.782 ^{AB}	0.73
NOR	101.2 $\pm$ 0.216 ^A	0.21	101.8 $\pm$ 2.080 ^A	2.04	91.68 $\pm$ 1.042 ^B	1.14
OFL	89.20 $\pm$ 1.572 ^A	1.76	75.69 $\pm$ 0.333 ^B	0.44	69.56 $\pm$ 4.176 ^C	6.00
PEF	84.57 $\pm$ 1.009 ^A	1.19	80.50 $\pm$ 1.273 ^B	1.58	77.38 $\pm$ 4.256 ^B	5.50
LOM	92.99 $\pm$ 0.384 ^A	0.41	82.72 $\pm$ 0.575 ^B	0.69	82.55 $\pm$ 1.896 ^B	2.30
DAN	81.69 $\pm$ 1.412 ^A	1.73	77.27 $\pm$ 0.916 ^B	1.19	70.62 $\pm$ 0.622 ^C	0.88
ENR	79.19 $\pm$ 1.350 ^A	1.71	76.45 $\pm$ 0.456 ^B	0.60	78.39 $\pm$ 2.211 ^{AB}	2.82
SAR	88.29 $\pm$ 3.353 ^A	3.80	76.23 $\pm$ 1.285 ^B	1.69	68.48 $\pm$ 2.189 ^C	3.20
DIF	74.42 $\pm$ 1.700 ^A	2.28	68.53 $\pm$ 0.337 ^B	0.49	67.87 $\pm$ 2.565 ^B	3.78
OXO	73.96 $\pm$ 0.555 ^B	0.75	79.55 $\pm$ 2.679 ^A	3.37	76.22 $\pm$ 0.538 ^B	0.71
FLU	92.70 $\pm$ 3.045 ^A	3.29	87.35 $\pm$ 1.294 ^B	1.48	87.77 $\pm$ 3.069 ^B	3.50
CIP	103.8 $\pm$ 2.210 ^A	2.13	86.07 $\pm$ 4.601 ^B	5.35	88.07 $\pm$ 0.983 ^B	1.12
OTC	85.95 $\pm$ 2.221 ^A	2.58	70.66 $\pm$ 0.998 ^C	1.41	75.39 $\pm$ 2.781 ^B	3.69
TC	81.57 $\pm$ 1.431 ^A	1.75	79.79 $\pm$ 2.265 ^A	2.84	72.22 $\pm$ 1.168 ^B	1.62
CTC	74.55 $\pm$ 1.769 ^A	2.37	69.70 $\pm$ 2.486 ^B	3.57	67.41 $\pm$ 1.394 ^B	2.07
DOX	79.17 $\pm$ 3.760 ^A	4.75	74.90 $\pm$ 2.253 ^A	3.01	66.91 $\pm$ 2.462 ^B	3.68
LMG	93.48 $\pm$ 3.711 ^A	3.97	85.79 $\pm$ 2.954 ^B	3.44	97.01 $\pm$ 4.315 ^A	4.45
MG	106.0 $\pm$ 3.545 ^A	3.34	83.46 $\pm$ 5.335 ^B	6.39	107.3 $\pm$ 3.750 ^A	3.49

表5 鱿鱼中21种化合物在不同加标水平下的回收率

Tab.5 Recovery of 21 compounds in squid at different spiking levels

($\bar{x} \pm s, n=6$)

化合物 Compound	5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	回收率 Recovery / %	RSD / %	回收率 Recovery / %	RSD / %	回收率 Recovery / %	RSD / %
SM2	100.1 $\pm$ 0.781 ^A	0.78	100.3 $\pm$ 0.633 ^A	0.63	100.5 $\pm$ 0.558 ^A	0.55
SMM	74.75 $\pm$ 3.704 ^B	4.96	87.31 $\pm$ 1.162 ^A	1.33	92.25 $\pm$ 5.455 ^A	5.91
SMZ	110.0 $\pm$ 0.765 ^A	0.69	105.3 $\pm$ 1.856 ^A	1.76	106.4 $\pm$ 7.305 ^A	6.87
SDM	100.1 $\pm$ 0.675 ^B	0.67	103.4 $\pm$ 1.462 ^A	1.41	101.0 $\pm$ 1.108 ^B	1.10
NOR	103.9 $\pm$ 1.445 ^A	1.39	98.18 $\pm$ 1.285 ^B	1.31	93.89 $\pm$ 1.624 ^C	1.73
OFL	95.51 $\pm$ 1.812 ^A	1.90	89.93 $\pm$ 0.672 ^B	0.75	77.60 $\pm$ 2.556 ^C	3.29
PEF	81.71 $\pm$ 0.560 ^B	0.69	85.46 $\pm$ 2.471 ^A	2.89	85.34 $\pm$ 0.187 ^A	0.22
LOM	82.85 $\pm$ 0.434 ^B	0.52	86.72 $\pm$ 0.635 ^A	0.73	77.76 $\pm$ 4.004 ^C	5.15
DAN	78.37 $\pm$ 0.966 ^A	1.23	65.26 $\pm$ 1.928 ^C	2.95	67.76 $\pm$ 0.891 ^B	1.31
ENR	74.26 $\pm$ 1.077 ^A	1.45	68.83 $\pm$ 0.650 ^B	0.94	67.24 $\pm$ 4.009 ^B	5.96
SAR	82.59 $\pm$ 1.644 ^B	1.99	68.21 $\pm$ 1.338 ^C	1.96	87.07 $\pm$ 1.890 ^A	2.17
DIF	80.24 $\pm$ 2.066 ^A	2.57	78.38 $\pm$ 0.753 ^A	0.96	71.50 $\pm$ 1.407 ^B	1.97
OXO	68.21 $\pm$ 0.926 ^B	1.36	70.98 $\pm$ 1.915 ^B	2.70	74.01 $\pm$ 2.650 ^A	3.58
FLU	90.71 $\pm$ 4.710 ^A	5.19	82.96 $\pm$ 1.108 ^B	1.34	76.20 $\pm$ 2.063 ^C	2.71
CIP	98.85 $\pm$ 1.654 ^B	1.67	106.3 $\pm$ 5.288 ^A	4.98	101.8 $\pm$ 2.062 ^A ^B	2.02
OTC	87.45 $\pm$ 1.957 ^A	2.24	83.15 $\pm$ 1.037 ^B	1.25	75.63 $\pm$ 1.980 ^C	2.62
TC	70.37 $\pm$ 1.511 ^B	2.15	74.96 $\pm$ 2.139 ^A	2.85	72.07 $\pm$ 2.438 ^{AB}	3.38
CTC	72.36 $\pm$ 0.854 ^B	1.18	76.15 $\pm$ 3.203 ^A	4.21	75.22 $\pm$ 1.432 ^{AB}	1.90
DOX	67.29 $\pm$ 3.968 ^B	5.90	78.30 $\pm$ 0.463 ^A	0.59	67.02 $\pm$ 2.910 ^B	4.34
LMG	87.36 $\pm$ 1.916 ^C	2.19	96.80 $\pm$ 3.432 ^B	3.55	104.0 $\pm$ 4.719 ^A	4.54
MG	109.0 $\pm$ 2.566 ^A	2.36	104.2 $\pm$ 1.069 ^B	1.03	108.7 $\pm$ 3.464 ^A	3.19

表6 墨鱼中21种化合物在不同加标水平下的回收率

Tab.6 Recovery of 21 compounds in cuttlefish at different spiking levels

($\bar{x} \pm s, n=6$)

化合物 Compound	5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	回收率 Recovery / %	RSD / %	回收率 Recovery / %	RSD / %	回收率 Recovery / %	RSD / %
SM2	99.85 $\pm$ 0.649 ^A	0.65	99.96 $\pm$ 0.956 ^A	0.96	99.86 $\pm$ 0.287 ^A	0.29
SMM	76.77 $\pm$ 1.299 ^C	1.69	87.77 $\pm$ 0.670 ^B	0.76	97.61 $\pm$ 4.977 ^A	5.10
SMZ	104.5 $\pm$ 0.797 ^C	0.76	107.5 $\pm$ 1.656 ^B	1.54	113.0 $\pm$ 1.240 ^A	1.10
SDM	109.2 $\pm$ 1.021 ^A	0.93	101.7 $\pm$ 1.368 ^B	1.34	101.5 $\pm$ 0.638 ^B	0.63
NOR	105.2 $\pm$ 0.658 ^A	0.63	99.62 $\pm$ 1.325 ^B	1.33	95.61 $\pm$ 0.883 ^C	0.92
OFL	83.99 $\pm$ 1.775 ^A	2.11	84.89 $\pm$ 0.536 ^A	0.63	76.95 $\pm$ 1.838 ^B	2.39
PEF	88.15 $\pm$ 0.714 ^A	0.81	86.12 $\pm$ 0.933 ^B	1.08	84.09 $\pm$ 1.133 ^C	1.35
LOM	85.15 $\pm$ 0.382 ^A	0.45	80.24 $\pm$ 1.015 ^B	1.26	80.26 $\pm$ 1.401 ^B	1.75
DAN	81.60 $\pm$ 0.832 ^A	1.02	71.96 $\pm$ 0.848 ^B	1.18	70.68 $\pm$ 1.152 ^B	1.63
ENR	78.58 $\pm$ 1.580 ^A	2.01	81.09 $\pm$ 2.151 ^A	2.65	69.27 $\pm$ 2.684 ^B	3.87
SAR	86.52 $\pm$ 3.394 ^A	3.92	77.78 $\pm$ 0.514 ^B	0.66	78.61 $\pm$ 2.656 ^B	3.38
DIF	89.03 $\pm$ 1.600 ^A	1.80	79.77 $\pm$ 0.907 ^B	1.14	72.35 $\pm$ 1.159 ^C	1.60
OXO	68.58 $\pm$ 0.780 ^C	1.14	79.84 $\pm$ 1.949 ^A	2.44	71.38 $\pm$ 0.856 ^B	1.20
FLU	81.93 $\pm$ 2.950 ^B	3.60	95.43 $\pm$ 1.123 ^A	1.18	81.79 $\pm$ 0.618 ^B	0.76
CIP	85.17 $\pm$ 1.284 ^C	1.51	98.65 $\pm$ 3.420 ^B	3.47	103.88 $\pm$ 1.869 ^A	1.80
OTC	89.11 $\pm$ 2.797 ^A	3.14	72.89 $\pm$ 1.032 ^C	1.42	78.56 $\pm$ 1.819 ^B	2.32
TC	72.66 $\pm$ 1.620 ^A	2.23	72.77 $\pm$ 1.717 ^A	2.36	71.92 $\pm$ 1.958 ^A	2.72
CTC	67.84 $\pm$ 1.165 ^B	1.72	67.86 $\pm$ 2.491 ^B	3.67	75.98 $\pm$ 1.828 ^A	2.41
DOX	69.56 $\pm$ 2.853 ^B	4.10	77.69 $\pm$ 1.340 ^A	1.72	69.17 $\pm$ 1.842 ^B	2.66
LMG	94.38 $\pm$ 2.697 ^B	2.86	101.9 $\pm$ 4.284 ^A	4.20	104.7 $\pm$ 2.816 ^A	2.69
MG	107.4 $\pm$ 2.806 ^A	2.61	102.6 $\pm$ 1.174 ^B	1.14	105.8 $\pm$ 4.666 ^{AB}	4.41

2.4.4 日内、日间精密度 4 种海产品中 21 种化合物在 3 个水平添加浓度下的日内、日间精密度分别小于 6.26 % 和 6.02 %。其中,牡蛎中 21 种化合物的日内、日间精密度分别小于 5.73 % 和 5.89 %,扇贝中 21 种化合物的日内、日间精密度分别小于 6.26 % 和 6.02 %,鱿鱼中 21 种化合物的日内、日间精密度分别小于 4.95 % 和 5.98 %,墨鱼中 21 种化合物的日内和日间精密度分别小于 4.56 % 和 5.36 %。扇贝基质中 4 类 21 种化合物的精密度最小,墨鱼基质中的精密度最大。本方法对于牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼等 4 种海产品中 4 类 21 种化合物的日内和日间精密度均小于 6.26 %,重复性好,精密度高。

2.5 检测方法在广东省软体类海产品中的应用 应用本实验建立的 QuEChERS 前处理方法结合高效液相色谱串联质谱检测法,对广东省深圳、东莞、肇庆、汕头、茂名、江门、汕尾和惠州等 8 个地区的水产养殖场和海产品市场中进行抽样检测分析。总计采购样品 150 份,其中深圳 20 份、东莞 20 份、肇庆 15 份、汕头 15 份、茂名 20 份、江门 20 份、汕尾 20 份和惠州 20 份。150 份样品中,牡蛎 40 份,扇贝 13 份,鱿鱼 23 份,墨鱼 19 份,其他软体类海产品共计 55 份,均未有检出。深圳疾控中心近年来的检测结果中,孔雀石绿的检出量显著下降,表明广东省海产品监督管理模式日渐完善,海产品安全状况有了极大改善。

目前,对牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼等 4 种软体类海产品中的兽药多残留检测方法还较少,而这类海产品是沿海地区常见的食用海产品,并且体内容易蓄积兽药,造成残留。该方法的建立为软体类海产品的相关检测提供了相应技术依据。通过比较不同种软体类海产品的回收率,表明不同基质对目标检测物产生影响的程度不同,软体类海产品对 21 种化合物所产生的基质效应还需要更进一步的深入研究。

3 结 论

本实验采用 QuEChERS 样品前处理方法结合高效液相色谱串联质谱检测技术,建立了对牡蛎、扇贝、鱿鱼和墨鱼等 4 种软体类海产品中的磺胺类、喹诺酮类、四环素类和孔雀石绿等 4 类 21 种兽药和禁用化合物的快速、高效的多残留检测初筛方法。方法的检出限为 $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,定量限为 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,方法灵敏度较高。21 种化合物在相应浓度范围内线性关系良好, r 均大于 0.999 5。整体回收率在 65.26 % ~ 113.5 % 的范围内,相对标准偏差小于 6.78 %,方法重复性较好。为软体类海产品中兽药残留和禁用化合物的筛查提供了重要手段,更有利于食品安全监督和管理。

参考文献:

- [1] KOESUKWIWAT U, LEHOTAY S J, MIAO S, et al. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(43): 6692 - 6703.
- [2] LEHOTAY S J, KYUNGAE S, HYEYOUNG K, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(16): 2548 - 2560.
- [3] CUNHA S C, LEHOTAY S J, MASTOVSKA K, et al. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives [J]. Journal of Separation Science, 2007, 30(4): 620 - 632.
- [4] THANHDONG N, YU J E, DAEMYUNG L, et al. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2008, 110(1): 207 - 213.
- [5] MA S, HAN P, LI A, et al. Simultaneous determination of trace levels of 12 steroid hormones in soil using modified QuEChERS extraction followed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. Chromatographia, 2018, 81(3): 1 - 11.
- [6] PINTO C G, LAESPADA M E, MARTÍN S H, et al. Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds from soil samples [J]. Talanta, 2010, 81(1/2): 385 - 391.

- [7] TRIPATHY V, SAHA A, KUMAR J. Detection of pesticides in popular medicinal herbs: a modified QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry based approach [J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2017, 54(2): 1–11.
- [8] KOESUKWIWAT U, LEHOTAY S J, MASTOVSKA K, et al. Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flaxseeds, peanuts, and doughs [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(10): 5950.
- [9] LESUEUR C, KNITTL P, GARTNER M, et al. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method [J]. *Food Control*, 2008, 19(9): 906–914.
- [10] PAREJA L, CESIO V, HEINZEN H, et al. Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2011, 83(5): 1613–1622.
- [11] SAINT-HILAIRE M, INTHAVONG C, BERTIN T, et al. Development and validation of an HPLC-MS/MS method with QuEChERS extraction using isotopic dilution to simultaneously analyze chlordecone and chlordecol in animal livers [J]. *Food Chemistry*, 2018, 252: 147–153.
- [12] GÓMEZRAMÍREZ P, JIMÉNEZMONTALBÁN P J, DELGADO D, et al. Development of a QuEChERS method for simultaneous analysis of antibiotics in carcasses for supplementary feeding of endangered vultures [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626: 319.
- [13] VALESE A C, OLIVEIRA G A P, KLEEMANN C R, et al. A QuEChERS/LC-MS method for the analysis of ractopamine in pork [J]. *Journal of Food Composition & Analysis*, 2016, 47: 38–44.
- [14] LIU H Y, LIN S L, FUH M R. Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol in milk and honey using modified QuEChERS extraction coupled with polymeric monolith-based capillary liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2016, 150: 233–239.
- [15] REJCZAK T, TUZIMSKI T. QuEChERS-based extraction with dispersive solid phase extraction clean-up using PSA and ZrO₂-based sorbents for determination of pesticides in bovine milk samples by HPLC-DAD [J]. *Food Chemistry*, 2017, 217: 225–233.
- [16] SHENDY A H, AL-GHOBASHY M A, ALLA S A G, et al. Development and validation of a modified QuEChERS protocol coupled to LC-MS/MS for simultaneous determination of multi-class antibiotic residues in honey [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 982–989.
- [17] PAU C V, FEMANDO C, ENRIQUE S, et al. Efficiency of QuEChERS approach for determining 52 pesticide residues in honey and honey bees [J]. *Methodsx*, 2016(3): 452–458.
- [18] FRENICH A G, ROMERO-GONZÁLEZ R, GÓMEZ-PÉREZ M L, et al. Multi-mycotoxin analysis in eggs using a QuEChERS-based extraction procedure and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4349–56.
- [19] AMELIN V G, VOLKOVA N M, TIMOFEEV A A, et al. QuEChERS sample preparation in the simultaneous determination of residual amounts of quinolones, sulfanilamides, and amphenicols in food using HPLC with a diode-array detector [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 70(9): 1076–1084.
- [20] ZHU X, WU L, LEI H, et al. Simultaneous determination of nitroimidazoles and quinolones in honey by modified QuEChERS and LC-MS/MS analysis [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2018(4): 1–12.
- [21] XIE H B, WANG Y G, ZHOU M Y, et al. Simultaneous screening and determination of five kinds of 26 veterinary drug residues in pork by liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2014, 33(4): 373–379.
- [22] HASHIMOTO J C, PASCHOAL J A, QUEIROZ S C, et al. A simple method for the determination of malachite green and leucomalachite green residues in fish by a modified QuEChERS extraction and LC/MS/MS [J]. *Journal of Aoac International*, 2012, 95(3): 913–922.

The Application of QuEChERS Method in Multi-residue Detection of Veterinary Drugs in Marine Products

WEI Zhen¹, CAO Xianying¹, CHEN Jian¹, LIU Guihua²

(1. College of Food Science and Technology, Hainan University, 570228, Haikou, China;

2. Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, 518055, Shenzhen, China)

Abstract: The optimized QuEChERS sample preparation method and high performance liquid chromatography mass spectrometry method were used to establish a rapid, efficient, high-sensitivity detection method for early screening of multi-residues of veterinary drugs and banned compounds of 21 drugs in four groups, such as the sulfanilamides, quinolones, tetracyclines and Leucomalachite green in oysters, scallops, squid, and cuttlefish. The 21 compounds had a good linear relationship in the corresponding range, the correlation coefficient r was greater than 0.9995, the recovery was in the range of 65.26% to 113.5%, the relative standard deviation was less than 6.78%, and the method had good repeatability. The detection precision within and between days was less than 6.26% and 6.02%, respectively. The limit of detection was less than $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the limit of quantitation was less than $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. This method was applied to detect the residues of 21 compounds in four soft shellfish marine products including 150 accessions of oysters, scallops, squid and cuttlefish in 8 regions of Guangdong Province, such as Shenzhen, Dongguan, Zhaoqing, Shantou, Maoming, Jiangmen, Shanwei and Huizhou in Guangdong Province, and no residues was detected therein. In summary, this detection method is good in reproducibility, high in sensitivity, and reliable in detection results, and provides reference for detection of the residues of the 21 compounds such as sulfonamides, quinolones, tetracyclines, and malachite green in the 4 groups in oysters, scallops, squid, and cuttlefish.

Keywords: QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); residues of veterinary drugs; marine products

(责任编辑: 叶 静)