

改良 QuEChERS/HPLC – 光化学在线衍生荧光 检测法测定猪肉中 18 种磺胺类药物残留量

许旭^{1,2}, 耿丹丹^{1,2}, 肖远灿^{1*}, 胡风祖^{1*}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 建立了猪肉中磺胺类药物的改良 QuEChERS/高效液相色谱-光化学在线衍生荧光检测方法。样品用 1% 乙酸-乙腈溶液提取, PSA, C₁₈ 和石墨化碳黑(GCB) 混合粉末作为吸附剂, QuEChERS 净化后进行 HPLC 分析, 以 Platisil ODS 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 分离, 在线光化学衍生后进入荧光检测器检测。选择激发波长为 320 nm, 发射波长为 450 nm, 柱温 36 °C, 流动相为 0.3% 冰乙酸-甲醇, 梯度洗脱, 可实现 18 种待测组分的基线分离。在优化实验条件下, 18 种磺胺类药物的质量浓度在 0.05 ~ 110.28 μg · mL⁻¹ 范围内与其峰面积呈良好线性, 相关系数均大于 0.992 0。方法检出限(S/N=3) 为 1 ~ 18 μg · kg⁻¹, 定量下限(S/N=10) 为 3 ~ 60 μg · kg⁻¹。加标水平为 0.02 ~ 4.49 mg · kg⁻¹ 时, 猪肉中 18 种磺胺类药物的平均回收率为 71.2% ~ 113.4%, 绝大部分集中在 80% ~ 100% 之间, 相对标准偏差(RSD) 为 0.8% ~ 8.7%。该方法前处理快速简便、选择性强、有机溶剂用量少, 检测可靠, 准确性和灵敏度高, 适用于猪肉中磺胺类药物残留的快速检测。

关键词: 猪肉; 磺胺类药物; QuEChERS; 光化学在线衍生; 高效液相色谱/荧光检测

中图分类号: O657.72; R978.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2015)07-0807-06

Determination of 18 Sulfonamide Residues in Pork by Modified QuEChERS/HPLC with Online Photochemical Derivatization and Fluorescence Detection

XU Xu^{1,2}, GENG Dan-dan^{1,2}, XIAO Yuan-can^{1*}, HU Feng-zu^{1*}

(1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A method was developed for the determination of 18 sulfonamide residues in pork by using modified QuEChERS/high performance liquid chromatography with online post column photochemical derivatization and fluorescence detector. The residues in the samples were extracted with 1% acetic acid acetonitrile solution, cleaned by QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) method using a mixture of PSA, C₁₈ and GCB as sorbent. The target compounds were separated by HPLC on a Platisil ODS column(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), and then treated by on-line photochemical derivatization and detected with a fluorescence detector. The optimal conditions were as follows: excitation wavelength: 320 nm, emission wavelength: 450 nm, column temperature: 36 °C, mobile phase: 0.3% acetic acid-methanol by gradient elution. Under the optimized conditions, a good baseline separation of 18 analytes was obtained. The calibration curves were linear in the range of 0.05 - 110.28 μg · mL⁻¹ for 18 sulfonamides, with correlation coefficients(*r*) larger than 0.992 0. The method detection limits(S/N=3) for target compounds ranged from 1 μg/kg to 18 μg/kg, the limits of quantitation(S/N=10) were in the range of 3 - 60 μg · kg⁻¹. The spiked recoveries of 18 sulfonamide residues varied from 71.2% to 113.4%, in which the majority recoveries were in the range of 80% - 100%. The relative standard deviations(RSDs) were 0.8% - 8.7%.

收稿日期: 2015-02-05; 修回日期: 2015-03-17

基金项目: 中国科学院仪器功能开发技术创新项目(Ig201308); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-EW-J-26); 青海省科技平台建设项目(2012-T-Y19)

* 通讯作者: 肖远灿, 工程师, 研究方向: 食品及药品分析, Tel: 0971-6132750, E-mail: yexiao@nwipb.cas.cn
胡风祖, 研究员, 研究方向: 天然药物化学, Tel: 0971-6132750, E-mail: hufz@nwipb.cas.cn

The method showed advantages of rapidness, simplicity, less organic solvents, reliability, good accuracy and precision, and could meet the requirements for qualification and quantification analysis of 18 sulfonamide residues in pork.

Key words: pork; sulfonamides; QuEChERS; online photochemical derivatization; HPLC/FLD

磺胺类药物是人工合成的具有对氨基苯磺酰胺结构的一类抗生素,因抗菌谱广、价廉、使用方便而广泛用于预防和治疗动物的多种细菌性疾病^[1-2]。但若使用不合理,磺胺类药物会在人体内蓄积,对人体造成过敏反应、细菌耐药性、变态反应、毒性反应、致畸致癌等潜在危害^[3]。因此,我国以及美国、欧盟等大多数国家对食品中磺胺类药物的最高残留量均有明确规定^[4-5],其中我国规定动物源性食品中磺胺类药物的最大残留量为 50~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前,磺胺类药物的检测方法主要有微生物法、分光光度法、毛细管电泳法、高效液相色谱法及其联用技术等,其中应用最普遍的是高效液相色谱法及其联用技术^[6-8]。样品的前处理方法直接影响检测方法的准确性和灵敏度,磺胺类药物前处理方法主要有液液萃取、固相萃取、基质固相分散萃取、加速溶剂萃取及 QuEChERS 法^[9-10]等,其中 QuEChERS 法作为一种快速、简单、廉价、高效、耐用和安全的样品处理方法,在各领域中得到广泛应用^[11-13],但 QuEChERS 方法主要是针对水果、蔬菜中农药的检测,而对于基质复杂的肉类需对方法进行改良方才适用。目前,QuEChERS 法结合光化学在线衍生法在猪肉中磺胺类残留检测方面的应用尚未见报道,本文通过改良后的 QuEChERS 法对所提取样品进行净化,并采用光化学衍生技术,建立了快速、灵敏、高效的猪肉中磺胺类药物残留的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Waters 1525 高效液相色谱仪,配 2475 荧光检测器(美国 Waters 公司);光化学柱后衍生反应器(紫外灯 8 W、反应管 15 m,新加坡 Pribolab 公司);离心机(上海安亭科学仪器厂);IKAT25 高速匀浆机、RV-10 旋转蒸发仪(德国 IKA 公司);XK80-A 快速混匀器(江苏新康医疗器械有限公司);AG135 型精密电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);优普 UPE-II-40L 型超纯水机(成都优普超纯科技有限公司)。

磺胺醋酰(Sulfacetamide, SCM)、磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SDZ)、磺胺噻唑(Sulfathiazole, STZ)、磺胺吡啶(Sulfapyridine, SPD)、磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine, SM1)、磺胺二甲嘧啶(Sulfamoxol, SMX)、磺胺二甲嘧啶(Sulfamethazine, SM2)、磺胺甲氧吡嗪(Sulfamethoxyypyridazine, SMP)、磺胺氯吡嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)、磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺间甲氧嘧啶钠(Sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺二甲异噁唑(Sulfisoxazole, SSX)、苯酰磺胺(Sulfabenzamide, SBZ)、磺胺苯吡唑(Sulfaphenazole, SPP)、磺胺氯吡嗪(Sulfaclozine, SPZ)、磺胺间二甲氧嘧啶(Sulfadimethoxine, SDM)、磺胺喹噁啉(Sulfaquinoxaline, SQX)、磺胺硝苯(Sulfanitran, SNT),上述标准品纯度均大于 98.0%,购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH;十八烷基键合硅胶(C_{18} , 40~63 μm)、丙基乙二胺吸附剂(PSA, 40~63 μm)、石墨化碳黑(GCB, 120~400 目)吸附剂(上海安普科学仪器有限公司);实验用水为超纯水;甲醇、乙腈为色谱纯;无水硫酸镁(MgSO_4)、无水乙酸钠(NaAc)等其余试剂为分析纯。

1.2 标准溶液的配制

分别称取一定量的磺胺类药物标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配成磺胺醋酰 750 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺嘧啶 805 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺噻唑 789 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺吡啶 691 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺甲基嘧啶 768 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺二甲嘧啶 703 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺二甲嘧啶 790 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺甲氧吡嗪 759 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺氯吡嗪 776 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺甲噁唑 714 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺间甲氧嘧啶钠 809 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺二甲异噁唑 758 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、苯酰磺胺 696 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺苯吡唑 770 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺氯吡嗪 775 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺间二甲氧嘧啶 743 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺喹噁啉 793 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、磺胺硝苯 764 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。根据每种药物在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准中间液中的浓度,使用前根据需要将标准储备液稀释成适当浓度的标准工作液,现配现用。

1.3 样品前处理

称取匀质的猪肉试样 5.00 g 于 50 mL 预先加入 6.00 g 无水 MgSO_4 、1.5 g NaAc 的聚丙烯离心管

中, 准确加入 10 mL 1% 乙酸-乙腈溶液, 高速匀浆 2 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 取 5 mL 上清液待净化。

将 5 mL 上清液置于 10 mL 离心管中, 离心管中预先加入 750 mg $MgSO_4$, 120 mg PSA, 120 mg GCB 和 360 mg C_{18} 。将离心管剧烈涡旋混合 1 min, 4 000 r/min 离心 1 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 待测。

1.4 色谱检测条件

色谱柱: Platisil ODS (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm); 流动相: 0.3% 冰乙酸 (A) - 甲醇 (B); 梯度洗脱: 0~32 min, 8%~40% B; 32~39 min, 40%~50% B; 39~41 min, 50%~60% B; 41~48 min, 60% B; 48~55 min, 60%~8% B; 流速 0.7 mL/min; 柱温 36 $^{\circ}C$; 进样量 10 μL ; 荧光检测器: 激发波长 320 nm, 发射波长 450 nm。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 流动相条件的优化 磺胺类药物含有氨基呈弱碱性, 流动相的酸碱度对 18 种磺胺类药物的分离具有较大影响。考察了水溶液和不同浓度 (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%) 的冰乙酸溶液作流动相时对磺胺类药物分离效果的影响。结果表明以水-甲醇溶液为流动相时, 只有前 12 种化合物能够得到良好的分离并保持较好的峰形; 流动相酸度较小 (0.1% 乙酸-甲醇为流动相) 时, 色谱峰分离度有明显改善, 但磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶等个别峰拖尾; 酸度较大 (0.4% 乙酸-甲醇为流动相) 时, 磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺嘧啶和磺胺硝苯不能完全分开。因此, 选择 0.3% 乙酸-甲醇溶液为流动相, 通过梯度洗脱可使 18 种化合物完全分离, 且峰形尖锐对称。图 1 为 0.3% 乙酸-甲醇溶液为流动相时, 18 种磺胺类药物的高效液相色谱图。

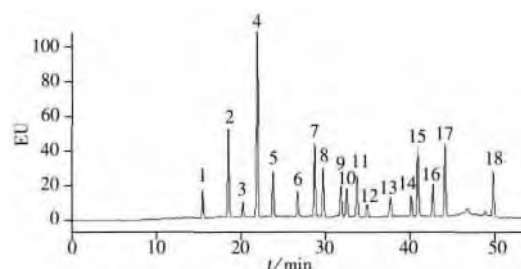


图 1 0.3% 乙酸-甲醇溶液为流动相时 18 种磺胺类药物的 HPLC 高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatogram of 18 sulfonamides with mobile phase of 0.3% acetic acid-methanol
1. SCM, 2. SDZ, 3. STZ, 4. SPD, 5. SMI, 6. SMX, 7. SM2, 8. SMP, 9. SCP, 10. SMZ, 11. SMM, 12. SSX, 13. SBZ, 14. SPP, 15. SPZ, 16. SDM, 17. SQX, 18. SNT

2.1.2 光化学在线衍生反应 磺胺类物质是两性化合物^[14], 本身无荧光, 其中的磺酰胺基属于光化学活性基团, 在紫外灯照射下可发生光化学反应, 使磺胺类物质具有荧光, 从而可被荧光检测器检测^[15-16]。不同取代基磺胺类药物的荧光强度不同, 综合比较磺胺类药物在不同波长下的谱图, 确定激发波长为 320 nm, 发射波长为 450 nm。

在确定波长下, 18 种磺胺类药物的荧光信号在光化学反应前后差异明显, 光化学反应器未开启时, 18 种磺胺类药物均无荧光响应信号; 光化学反应器开启后, 各种药物均有较强的荧光信号。

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 分散吸附剂的选择 本文对已有 QuEChERS 法进行改良。无水 $MgSO_4$ 作为有机相中水分的吸附剂^[17], 其用量对回收率存在一定的影响, 实验比较了加入 600~1 200 mg 无水 $MgSO_4$ 时的回收率, 结果发现, 当无水 $MgSO_4$ 的用量为 750 mg 时 18 种磺胺类药物的回收率最高, 因此以下均固定无水 $MgSO_4$ 的用量为 750 mg。目前, 应用最广泛的分散吸附剂主要是 PSA, C_{18} 和 GCB^[18], 本文考察了 3 种吸附剂的单独使用及组合使用时对加标猪肉中磺胺类药物的净化回收效果。加入 750 mg 无水 $MgSO_4$, 并将各种吸附剂在不同条件下均等量加入 250 mg, 结果表明: 3 种吸附剂对磺胺类药物均存在不同程度的吸附, C_{18} 和 GCB 只对极个别磺胺类药物的影响较大, 但 PSA 对 18 种磺胺类药物均存在不同程度的吸附, 在实际检测过程中, 可根据基质及目标化合物的性质选择合适用量。当同时加入 PSA, C_{18} , GCB 时, 回收率达到 73.1% 以上且净化效果满足检测要求, 而其他几种组合虽也能达到良好的净化效果但均有个别化合物的回收率小于 70%。这是因为不同吸附剂的净化作用不同, 单独加入某种吸

附剂并不能达到良好的净化效果且对回收率存在影响,因此选择 PSA + C₁₈ + GCB + MgSO₄ 组合作为本实验的净化剂。

2.2.2 分散吸附剂的用量 先加入无水 MgSO₄ 750 mg,并将其他3种吸附剂等量加入,考察其加入量分别为150,200,250,300,350 mg时18种磺胺类药物的加标回收率,结果发现3种吸附剂的加入量均为200 mg时18种磺胺类药物的回收率最高,并在此基础上根据基质特点增减用量。PSA作为最常用吸附剂,可以吸附保留极性及酸性的基质,C₁₈去除脂肪的能力比较显著,GCB能较好吸附色素^[19-20],而磺胺类药物为弱碱性且猪肉基质中含有较多脂肪类杂质,因此可适当增加C₁₈的用量。比较了4种组合吸附剂用量对回收率的影响:①PSA,C₁₈,GCB各200 mg;②PSA和GCB各120 mg,C₁₈360 mg;③PSA200 mg,C₁₈300 mg,GCB100 mg;④PSA100 mg,C₁₈300 mg,GCB200 mg。结果发现:当采用组合②时,提取液澄清透明、基质干扰小且加标回收率高,当采用组合①,③和④时,磺胺硝苯的回收率均小于65%,且多种化合物的回收率低于80%,不能满足要求。因此选择净化剂组合为:750 mg无水MgSO₄,360 mg C₁₈,PSA和GCB各120 mg。

2.2.3 分散剂对不同脂肪含量猪肉样品的影响 测定了上述优化的分散吸附剂用量对不同脂肪含量(2.7%,19.7%,32.4%,54.1%)猪肉样品的影响。猪肉样品经“1.3”方法净化处理后测定剩余的脂肪含量。结果表明:优化的分散剂用量对不同脂肪含量的猪肉样品影响不大,净化率均达到96%以上,净化效果好,对实验的干扰小。

2.3 线性关系与检出限

将系列混合标准工作液按“1.4”色谱条件进行分析,以待测物的质量浓度($X, \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)为横坐标,对应峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线。结果表明:18种磺胺类药物在0.05~110.28 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内线性关系良好($r \geq 0.9920$)。按3倍信噪比($S/N=3$)计算方法的检出限,10倍信噪比($S/N=10$)计算方法的定量下限,结果见表1。18种磺胺类药物的检出限为1~18 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,定量下限为3~60 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中7种药物的定量下限超过40 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 但均不大于60 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,满足磺胺类药物最高残留限量检测的要求,且灵敏度高,适用于磺胺类药物的定量分析。

表1 18种磺胺类药物的线性范围、回归方程、相关系数、检出限与定量下限

Table 1 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients(r), LODs and LOQs of 18 sulfonamides

Sulfonamide	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	Regression equation	r	LOD $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	LOQ $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
SCM	6.89~110.28	$Y=2.2 \times 10^4 X - 1.2 \times 10^5$	0.9966	18	60
SDZ	0.77~48.96	$Y=1.9 \times 10^5 X - 2.6 \times 10^5$	0.9982	13	45
STZ	3.21~102.76	$Y=4.3 \times 10^4 X - 1.3 \times 10^5$	0.9967	15	51
SPD	0.05~3.28	$Y=1.6 \times 10^6 X - 8.3 \times 10^4$	0.9980	1	3
SM1	0.60~38.64	$Y=2.1 \times 10^5 X - 2.4 \times 10^5$	0.9978	9	30
SMX	1.11~70.80	$Y=1.1 \times 10^5 X - 2.1 \times 10^5$	0.9969	16	52
SM2	0.60~38.56	$Y=2.2 \times 10^5 X - 2.4 \times 10^5$	0.9973	12	40
SMP	0.23~14.72	$Y=3.7 \times 10^5 X - 1.2 \times 10^5$	0.9964	3	11
SCP	0.13~8.48	$Y=6.1 \times 10^5 X + 4.6 \times 10^4$	0.9956	2	6
SMZ	1.16~74.48	$Y=1.1 \times 10^5 X - 7.8 \times 10^4$	0.9967	17	58
SMM	1.26~80.88	$Y=1.0 \times 10^5 X - 1.2 \times 10^5$	0.9974	7	23
SSX	2.46~78.56	$Y=4.7 \times 10^4 X - 1.3 \times 10^5$	0.9952	11	35
SBZ	1.96~62.60	$Y=3.0 \times 10^4 X + 7.1 \times 10^4$	0.9920	18	59
SPP	1.46~93.60	$Y=6.4 \times 10^4 X - 6.3 \times 10^4$	0.9982	14	47
SPZ	0.15~9.60	$Y=5.1 \times 10^5 X - 5.2 \times 10^4$	0.9985	1	3
SDM	1.64~52.48	$Y=9.0 \times 10^4 X + 8.4 \times 10^4$	0.9937	7	25
SQX	0.07~4.56	$Y=1.7 \times 10^6 X + 2.7 \times 10^4$	0.9970	1	5
SNT	1.12~35.92	$Y=1.5 \times 10^5 X + 9.3 \times 10^4$	0.9949	8	27

2.4 回收率与精密度

将空白猪肉样品按照“1.3”方法前处理并进行加标回收实验。向空白猪肉基质中添加0.02~4.49 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3个水平的标准工作液,每个加标水平平行测定3次(见表2)。结果表明:18种磺胺类药物的加标回收率为71.2%~113.4%,绝大部分集中在80%~100%之间,相对标准偏差(RSD)为0.8%~8.7%,可满足农药残留的检测要求。

表 2 加标猪肉样品的平均回收率及相对标准偏差 ($n=3$)
Table 2 Average recoveries and RSDs of 18 sulfonamides in pork samples ($n=3$)

Sulfonamide	Added $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Average recovery $\bar{R}/\%$	RSD $s_r/\%$
SCM	1.12, 2.25, 4.49	81.0, 87.6, 82.2	6.9, 4.2, 6.2
SDZ	0.42, 0.84, 1.68	96.1, 89.2, 79.5	5.0, 3.1, 8.6
STZ	0.39, 0.78, 1.56	87.4, 94.9, 88.2	8.4, 6.4, 5.8
SPD	0.02, 0.03, 0.07	76.4, 97.3, 72.0	4.3, 4.6, 7.3
SM1	0.15, 0.30, 0.60	90.7, 94.7, 75.6	6.8, 5.9, 8.0
SMX	0.43, 0.85, 1.71	71.6, 76.5, 71.8	1.9, 0.8, 2.6
SM2	0.20, 0.40, 0.80	90.2, 91.8, 76.4	3.3, 7.3, 7.9
SMP	0.05, 0.11, 0.21	104.1, 94.0, 92.8	2.5, 3.1, 7.0
SCP	0.03, 0.06, 0.12	75.3, 89.6, 113.4	5.4, 2.8, 5.1
SMZ	0.29, 0.58, 1.16	73.6, 90.9, 89.4	7.8, 7.7, 5.2
SMM	0.12, 0.23, 0.47	87.5, 95.4, 77.1	5.2, 5.6, 6.3
SSX	0.40, 0.80, 1.60	91.4, 94.2, 84.4	1.7, 8.3, 3.8
SBZ	1.06, 2.11, 4.23	97.6, 102.4, 86.3	6.9, 5.7, 4.7
SPP	0.23, 0.47, 0.93	92.1, 89.5, 89.9	6.1, 4.9, 4.3
SPZ	0.02, 0.03, 0.07	85.1, 93.4, 88.3	7.9, 6.6, 5.1
SDM	0.12, 0.25, 0.49	86.5, 95.8, 93.0	4.1, 8.7, 3.6
SQX	0.02, 0.05, 0.09	85.9, 99.7, 84.3	2.3, 4.4, 4.9
SNT	0.13, 0.27, 0.53	71.2, 94.1, 82.1	5.2, 6.3, 4.6

2.5 实际样品的测定

采用本方法对购自市场及超市的 4 份猪肉进行 18 种磺胺类药物残留的检测, 检出 1 份阳性样品, 其中含磺胺喹噁啉 $27.42 \mu\text{g}/\text{kg}$ (见图 2)。同时采用国家标准 29694-2013^[21] 对此阳性样品进行对照实验, 测得磺胺喹噁啉的含量为 $21.30 \mu\text{g}/\text{kg}$, 说明本文的改良 QuEChERS/高效液相色谱-光化学在线衍生荧光检测方法能够实现猪肉中磺胺类药物残留的检测。

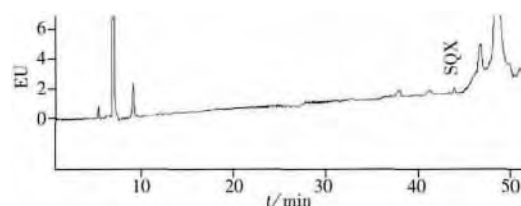


图 2 阳性猪肉样品中磺胺类药物的色谱图
Fig. 2 Chromatogram of sulfonamides in pork sample

3 结论

本文通过对原有 QuEChERS 方法进行改良, 建立了猪肉中 18 种磺胺类药物的 HPLC-光化学在线衍生荧光分析法。样品经 1% 乙酸-乙腈溶液提取, 以无水 $\text{MgSO}_4 + \text{PSA} + \text{C}_{18} + \text{GCB}$ 混合吸附剂 QuEChERS 法净化后直接进样分析。与其他国标方法相比, 本方法节省了浓缩时间, 且净化效果好; 进样后进行光化学在线衍生, 不增加额外的衍生试剂, 干扰小, 效率高且绿色环保。方法快捷、简便、高效且灵敏度高、结果可靠, 可满足猪肉中 18 种磺胺类药物的定性及定量分析要求, 适用于磺胺类药物残留的快速检测。

参考文献:

- [1] Bran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, (196): 1-15.
- [2] Antony Muthu Prabhu A, Venkatesh G, Rajendiran N. *J. Solution Chem.*, **2010**, (39): 1061-1086.
- [3] Reig M, Toldrà F. *Meat Sci.*, **2008**, (78): 60-67.
- [4] Delaunay-Bertoncini N, Hennion M C. *J. Pharm. Biomed.*, **2004**, 34(4): 717-736.
- [5] Şenyuva H Z, Gilber J. *J. Chromatogr. B*, **2010**, 878(2): 115-132.
- [6] Huang H, Chen J H, Feng N, Zhao J P, Xie W D, Jiang Y, Lu F. *Sci. Technol. Food Ind.* (黄华, 陈君慧, 冯楠, 赵俊平, 谢文东, 江英, 鲁绯. 食品工业科技), **2013**, 33(4): 378-381.
- [7] Hong L J, Shi L, Zhang Y L, Zhou X F, Zhu H G, Lin S S. *Environ. Sci.* (洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双. 环境科学), **2012**, 33(2): 652-657.
- [8] Ma Q, Wang C, Wang X, Bai H, Dong Y Y, Wu T, Zhang Q, Wang J B, Tang Y Z. *Chin. J. Anal. Chem.* (马强, 王超, 王星, 白桦, 董益阳, 武婷, 张庆, 王军兵, 唐英章. 分析化学), **2010**, 38(2): 197-201.
- [9] Wang X, Deng X J, Song G X, Hu Y M, Zhu J. *Food Sci.* (王翔, 邓晓军, 宋国新, 胡耀铭, 朱坚. 食品科学), **2009**, 30(7): 254-257.

- [10] You H, Yu H, Wu Y W, Chen S C. *J. Instrum. Anal.* (游辉, 于辉, 武彦文, 陈舜琮. 分析测试学报), **2010**, 29(10): 1087–1090.
- [11] Wang L Z, Huang X Y, Chen Y, Lin Z X, Wang G F, Zhou Y. *J. Instrum. Anal.* (王连珠, 黄小燕, 陈泳, 林子旭, 王根芳, 周昱. 分析测试学报), **2014**, 33(10): 1102–1108.
- [12] Qu B, Zhu Z Q, Lu G P, Jiang T M, Geng S W, Wu L. *Chin. J. Pharm. Anal.* (曲斌, 朱志谦, 陆桂萍, 蒋天梅, 耿士伟, 吴玲. 药物分析杂志), **2012**, 32(8): 1457–1464.
- [13] Lehotay S J, Son K A, Kwon H, Koesukiwat U, Fu W S, Mastovska K, Hoh E, Leepipatpiboon N. *J. Chromatogr. A*, **2010**, (1217): 2548–2560.
- [14] Li C, Jiang H Y, Wu Y L, Wang Z H, Zhao S J, Li J C, Shi Y X, Shen J Z. *Chin. J. Anal. Chem.* (李存, 江海洋, 吴银良, 王战辉, 赵思俊, 李建成, 石玉祥, 沈建忠. 分析化学), **2009**, 37(8): 1102–1106.
- [15] Chen W Q, Huang L Y, Chen X Z, Wang J, Zhang D L, Liu Z, Zhang S F. *Chin. J. Anal. Chem.* (陈万勤, 黄丽英, 陈小珍, 王瑾, 张东雷, 刘柱, 张水锋. 分析化学), **2014**, 42(4): 573–578.
- [16] Joshua H. *J. Chromatogr. B*, **1993**, (654): 247–254.
- [17] Liu F J, Guo X D, Weng Y B, Xian Y P, Peng Y, Chen J W, Huang J F, Lu Y J. *J. Instrum. Anal.* (刘付建, 郭新东, 翁乙斌, 洗燕萍, 彭莺, 陈纪文, 黄金凤, 卢宇靖. 分析测试学报), **2014**, 33(3): 329–333.
- [18] Yi J H, Duan Z J, Fang G Z, Cao M R, Wang S. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (易江华, 段振娟, 方国臻, 曹梅荣, 王硕. 中国食品学报), **2013**, 13(2): 153–158.
- [19] Gao Y, Xu Y M, Sun Y, Qin X. *J. Agric. Resour. Environ.* (高阳, 徐应明, 孙扬, 秦旭. 农业资源与环境学报), **2014**, 31(2): 110–117.
- [20] Qu B. *Food Sci.* (曲斌. 食品科学), **2013**, 34(5): 327–331.
- [21] GB 29694—2013. Determination of Sulfonamides Residues in Animal Derived Food by High Performance Liquid Chromatographic Method. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 动物性食品中13种磺胺类药物多残留的测定 高效液相色谱法. 中华人民共和国国家标准).

(上接第806页)

- [8] Juan C, Igualada C, Moragues F, León N, Mañes J. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(39): 6061–6068.
- [9] Wang X J, Zhang F, Ding F, Li W Q, Chen Q Y, Chu X G, Xu C B. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1278(22): 82–88.
- [10] Gao Z, Wu M T, Cao J M. *J. Instrum. Anal.* (高照, 吴侔天, 曹建民. 分析测试学报), **2012**, 31(1): 7–14.
- [11] Moragues F, Igualada C. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 637(1/2): 193–195.
- [12] Fiori M, Civitareale C, Mirante S, Magarò E, Brambilla G. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 529(1/2): 207–210.
- [13] Shishani E, Chai S C, Jamokha S, Aznar G, Hoffman M K. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 483(1/2): 137–145.
- [14] Jiang W F, Zhao S. *J. Instrum. Anal.* (蒋万枫, 赵珊. 分析测试学报), **2013**, 32(6): 675–680.
- [15] Salem A A, Wasfi I A, Al-Nassibi S S. *J. Chromatogr. B*, **2012**, 908(1/2): 27–38.
- [16] Liu S, Wang M M, Ai L F, Xing T, Hao Y L, Wang X S. *J. Instrum. Anal.* (刘珊, 王曼曼, 艾连峰, 邢涛, 郝玉兰, 王学生. 分析测试学报), **2013**, 32(5): 547–552.
- [17] Ministry of Agriculture Proclamation 1063–3–2008. Determination of β -Agonists Residues in Pig Urine Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. The Agricultural Ministry Standard of China(动物尿液中11种 β -受体激动剂的检测 液相色谱–串联质谱法. 中国农业部标准).
- [18] Ministry of Agriculture Proclamation 1031–3–2008. Determination of β -Agonists Residues in Swine Liver and Urine Gas Chromatography–Mass Spectrometry Method. The Agricultural Ministry Standard of China(猪肝和猪尿中 β -受体激动剂残留检测 气相色谱–质谱法. 中国农业部标准).