DOI:10.12441/spyswjs.20240914001 [文章编号] 1673-1689(2025)08-0041-08

# HPLC-MS/MS检测禽蛋中赛红霉素残留量的方法建立

常晨阳[1,2] 王粮子[3] 王 乐[2*] 常 凯[4] 单 娇[5] 王 晓[6] 郭礼强[7]

(1. 中华人民共和国聊城海关,山东 聊城 252027; 2. 济南海关技术中心,山东 济南 250002; 3. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心,上海 200135; 4. 青岛海关技术中心,山东 青岛 266114; 5. 中华人民共和国黄岛海关,山东 青岛 266300; 6. 中华人民共和国枣庄海关,山东 枣庄 277020; 7. 中华人民共和国潍坊海关,山东 潍坊 261031)

**摘要:【目的】**建立一种适用于禽蛋中赛红霉素残留量检测的高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry,HPLC-MS/MS)方法。**【方法】**选取鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋这4种禽蛋为研究基质,以Mcllvaine-$Na_2$EDTA缓冲液为提取溶剂,经亲水亲脂共平衡聚合物固相萃取(HLB)柱净化,以含体积分数0.1%甲酸的水溶液和乙腈为流动相,以C18色谱柱为固定相,采用多反应监测(MRM)模式结合HPLC-MS/MS外标法进行赛红霉素残留量测定。**【结果】**赛红霉素在色谱柱上分离效果良好,标准曲线在1~100 μg/kg的线性关系良好($R^2$≥0.999),检测限(LOD)为0.3 μg/kg,定量限(LOQ)为1.0 μg/kg;加标回收率为76.3%~102.6%,相对标准偏差(RSD)均小于15%($n$=6)。**【结论】**该方法操作简单、定性及定量准确,适用于禽蛋中赛红霉素残留量的快速筛查与定量分析。

**关键词:**禽蛋;赛红霉素;高效液相色谱-串联质谱

# Establishment of a HPLC-MS/MS Method for Determination of Cethromycin Residue in Poultry Eggs

*CHANG Chenyang*[1,2] *WANG Liangzi*[3] *WANG Le*[2*] *CHANG Kai*[4]
*SHAN Jiao*[5] *WANG Xiao*[6] *GUO Liqiang*[7]

(1. Liaocheng Customs of the People's Republic of China, Liaocheng 252027, China; 2. Technology Center of Jinan Customs, Jinan 250002, China; 3. Animal, Plant and Food Inspection and Quarantine Technology Center of Shanghai Customs, Shanghai 200135, China; 4. Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao 266114, China; 5. Huangdao Customs of the People's Republic of China, Qingdao 266300, China; 6. Zaozhuang Customs of the People's Republic of China, Zaozhuang 277020, China; 7. Weifang Customs of the People's Republic of China, Weifang 261031, China)

**Abstract:** [**Objective**] This study aims to establish a method for determining the residual amount of cethromycin in poultry eggs based on high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). [**Method**] Four representative poultry eggs (chicken eggs, duck eggs, goose eggs, and quail eggs) were selected as the research matrices. Cethromycin was extracted with Mcllvaine-$Na_2$EDTA buffer solution, purified by hydrophilic-lipophilic balanced polymer solid-phase extraction column (HLB), separated by a C18 column with 0.1% (volume fraction) formic acid water and acetonitrile as the mobile phase, and determined by HPLC-MS/MS in the multiple reaction monitoring (MRM) mode combined with an external standard method. [**Result**] Cethromycin was well separated on the chromatographic column. The standard curve had a good linear

**基金项目:**国家"十四五"重点研发计划项目(2022YFF1100802);海关技术规范计划项目(2023B228);聊城市重点研发计划政策引导类项目(2024YD09)。

**通信作者:**王乐(1982—),女,博士,研究员,主要从事农产品质量安全检测研究。E-mail:183825851@qq.com

**收稿日期:**2024-09-14 **修回日期:**2024-11-05

relationship ($R^2$≥0.999) in the range of 1~100 μg/kg. The limit of detection (LOD) was 0.3 μg/kg, and the limit of quantification (LOQ) was 1.0 μg/kg. The spiked recovery rates ranged from 76.3% to 102.6%, and the relative standard deviations (RSD) were all less than 15% ($n$=6). [**Conclusion**] The established method is simple to operate and accurate in qualitative and quantitative analyses. It can be used for the rapid screening and quantitative analysis of cethromycin in poultry eggs.

**Keywords:** poultry eggs; cethromycin; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

赛红霉素是美国 Abbott 公司于 2000 年研发的一种酮化大环内酯类抗生素，分子结构见图 1。该药物抗菌效果优异、副作用少，抗菌谱及体外抗菌活性与泰利霉素相似，属于第三代大环内酯类抗生素[1]。早期因研发成本较高，其成品药售价偏高，主要用于治疗人类感染性疾病。但随着药物逐渐普及，部分养殖户为规避常规抗生素监控检查，在动物养殖中滥用人用抗生素。近年来，国外多次从禽蛋中检测出赛红霉素残留，这一现象需引起国内检测机构的重视。

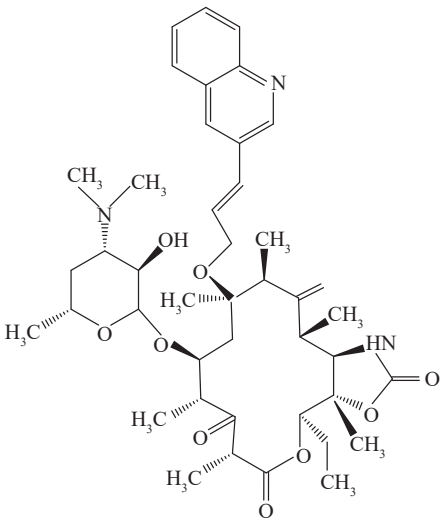


图 1　赛红霉素分子结构

Fig. 1　Molecular structure of cethromycin

禽蛋作为一种营养丰富、获取便捷的食品，在全球居民饮食结构中占据重要地位，其质量安全问题始终是公众关注的焦点[2]。然而，国外曾引发广泛关注的氟虫腈“毒鸡蛋”事件以及国内频繁出现的“假鸡蛋”问题，不仅影响了人们的日常生活，更对国民健康与外贸经济造成负面影响[3]。禽蛋作为国家重点监控的食品之一，建立禽蛋中潜在危害物的检测方法，对于保障我国国民饮食安全、维护经济贸易稳定具有重要意义[4]。

在出口贸易领域，欧盟对抗生素使用制定了严格的规定。2022/1255 号文件《指定保留用于治疗人类某些感染的抗菌剂或抗菌剂组》中明确规定：用于治疗人类感染的抗菌剂不得用于兽药产品，且禁止在动物体内使用含有这些抗菌剂的人用药品，如赛红霉素、螺旋霉素等大环内酯类抗生素[5]。同时，不同组织对这类药物的残留限量有严格要求，且新的抗生素正不断被纳入监控范围[6]。因此，建立新型抗生素的筛查方法，对突破国外技术壁垒具有推动作用。

目前，我国尚未制定动物源性食品中赛红霉素残留量的检测标准。对于赛红霉素所属的大环内酯类抗生素，已有文献报道可通过高效液相色谱法[7]、液质联用法[8]、气质联用法[9]、微生物法[10]、紫外-可见分光光度法[11]、免疫分析法[12]及电化学发光法[13]等多种方法检测。其中，紫外-可见分光光度法虽具有仪器操作简便、成本低的优势，但在微量目标物的检测中灵敏度略显不足；微生物法依赖微生物的生长与反应，对检测条件要求更为严格；免疫分析法特异性较高，但存在交叉反应等问题；电化学发光法虽具备一定的灵敏度，但在复杂基质样品检测中受到一定的限制。在方法的重复性和标准化方面，色谱技术具有不可比拟的优势。气质联用法主要适用于挥发性物质和半挥发性物质的分析，而对于赛红霉素这类非挥发性的大环内酯类抗生素，需进行烦琐的衍生化处理，这无疑增加了分析难度和误差；高效液相色谱法虽然能够实现多种物质的分离和分析，但仅依靠保留时间进行定性及定量，易产生假阳性结果[14]。相比之下，液质联用技术融合了液相色谱的高效分离能力与质谱的高灵敏度、高选择性[15-17]，使其分析复杂基质中的目标物时的效率更高。该技术适用范围广泛，已成为食品安全检测领域的首选技术，也是建立和推广检测标准的最佳选择。

该研究旨在建立一种适用于禽蛋中赛红霉素

残留量检测的HPLC-MS/MS方法。该方法的建立不仅能够满足出口食品监管的需求，为应对国外技术壁垒提供技术支持，还可补充我国动物源性抗生素残留检测相关标准，进一步完善我国食品安全监管体系。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与样品

甲醇、乙腈：分析纯，德国Merck公司；甲酸铵：色谱级，美国Thermo Fisher Scientific公司；磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4$）、柠檬酸、$Na_2EDTA$、氢氧化钠：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；HLB柱：日本岛津公司；赛红霉素标准品（纯度91.80%）：美国MCE公司；禽蛋样品：于聊城市华盛超市、聊城市湖西农贸市场、聊城市丰源特禽养殖场等地随机购买。

### 1.2 仪器与设备

HPLC-MS/MS仪：5804R型，日本Shimadzu公司；高速离心机：5804R型，德国Eppendorf公司；混匀仪：MS3型，德国IKA公司；刀式研磨仪：GM300型，德国Retsch公司；十万分之一天平：Cpa225d型，德国Sartorius公司；超声仪：L22-500型，上海皓庄公司；旋转蒸发仪：R215型，瑞士Buchi公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 溶液配制

1）标准溶液配制：称取赛红霉素标准品0.005 4 g，用甲醇溶解后定容至50 mL容量瓶中，涡旋振荡使其充分溶解，配制成100 μg/mL的标准储备溶液，于−80 ℃避光保存，有效期6个月。准确移取100 μg/mL标准储备溶液100 μL至10 mL容量瓶中，用甲醇定容，得到1 μg/mL的标准工作溶液，于−18 ℃冰箱中避光保存，有效期1个月。

2）0.1 mol/L的Mcllvaine-$Na_2EDTA$缓冲液配制：称取$Na_2EDTA$ 37.2 g、$Na_2HPO_4$ 10.9 g、柠檬酸12.9 g，用去离子水溶解后定容至1 000 mL，然后用1 mol/L的NaOH溶液调pH至4.0。

#### 1.3.2 样品处理

1）预处理：取新鲜的禽蛋样本，剥去外壳取可食用部分，置于刀式研磨仪中搅拌均匀，装入干净容器中密封保存，于4 ℃冰箱冷藏备用。

2）提取：精确称取预处理后的禽蛋样本2.00 g，置于50 mL离心管中，加入10 mL 0.1 mol/L的Mcllvaine-$Na_2EDTA$缓冲液。涡旋混匀后，超声提取5 min，然后以8 000 r/min的转速离心2 min；将上清液转移至新离心管中，向原离心管中再次加入10 mL提取溶剂，重复上述提取、离心步骤。合并2次上清液，加入5 mL正己烷，涡旋振荡30 s后以8 000 r/min的转速离心2 min，取下层清液经快速滤纸过滤，静置待净化。

3）净化：首先对HLB柱进行活化处理，依次用3 mL甲醇、3 mL去离子水活化。取10 mL待净化液过柱，控制流速为20滴/min；随后依次用3 mL去离子水、3 mL体积分数10%的甲醇水溶液淋洗，最后用5 mL体积分数5%的氨化乙腈洗脱，收集洗脱液。

4）浓缩：将洗脱液置于40 ℃水浴中旋转蒸发至近干，准确加入1 mL初始流动相溶解残渣，过0.22 μm滤膜，上机测试。

#### 1.3.3 色谱条件

色谱柱为Shim-pack GISS C18（50 mm×2.1 mm×2 μm），色谱柱温度为40 ℃，流量为0.4 mL/min，进样量为5 μL。流动相A为含体积分数0.1%甲酸的水溶液，流动相B为乙腈。洗脱条件为：0~1 min时，流动相B体积分数为10%；1~3 min时，流动相B体积分数为10%~90%；3~5 min时，流动相B体积分数为90%；5~7 min时，流动相B体积分数为10%。

#### 1.3.4 质谱条件

离子化模式为电喷雾离子源ESI正离子模式，扫描方式为MRM，接口温度300 ℃，DL温度260 ℃，加热单元温度400 ℃。碰撞用气体为高纯度氩气，流量为10.0 L/min；雾化气体为高纯度氮气，流量为3.0 L/min；干燥气体为氮气，流量为10.0 L/min。

#### 1.3.5 数据统计与分析

采用SPSS 22.0软件进行数据统计分析，用ANOVE和Duncan进行单因素方差分析，$P<0.05$表示差异显著[17]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 定性及定量离子的确认

目前，国内关于采用质谱方法检测赛红霉素的相关报道较少。为建立该物质检测方法所需的MRM数据集，首先在ESI正负离子模式下对赛红霉素进行母离子扫描[18-19]。结果显示，在正离子

模式下，与赛红霉素相对分子质量匹配的信号峰强度较强，其质核比（*m*/*z*）为 766.3。随后，以 *m*/*z* 766.3 为前体离子进行子离子扫描，并通过施加不同的碰撞能量，获得多个分子碎片对应的产物离子峰。其中，*m*/*z* 609.2、*m*/*z* 158.1、*m*/*z* 168.1 这 3 个离子峰的信号强度强且稳定性好。结合赛红霉素的分子结构可知，*m*/*z* 766.3 对应目标分子的主体结构。该分子经电离后，喹啉环、含氧六元杂环分别与主体大环连接处的 C—O 键发生断裂，进而生成 *m*/*z* 158.1 和 *m*/*z* 168.1 这 2 个小分子片段；而这 2 个小环断裂脱离后，主体大环对应的信号峰即为 *m*/*z* 609.2，产物离子峰的来源在分子结构层面得到充分验证。确定前体离子和子离子后，进一步通过 MRM 扫描模式对各离子对的碰撞能量、预杆电压等质谱参数进行自动优化[20]，见表 1。

**表 1　主要质谱参数**

Table 1　Main reference mass spectrum parameters

| 化合物 | 前体离子 *m*/*z* | 产物离子 *m*/*z* | 驻留时间/ms | Q1 预杆电压/V | 碰撞能量（CE）/eV | Q3 预杆电压/V |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 赛红霉素 | 766.3 | 158.1 | 100 | −28 | −37 | −28 |
| | | 168.1 | 100 | −28 | −49 | −30 |
| | | 609.2* | 100 | −28 | −31 | −40 |

注：“*”为定量离子。

在质谱参数确证技术中，通常选取 1 个母离子和 2 个产物离子作为定性、定量分析的依据。经过多方面严格验证，上述 3 组离子对在不同型号的质谱仪器上均能稳定检出，且其形成机制在化学结构上具备扎实的理论支撑；但因不同仪器的优化条件存在差异，可能导致各离子对的丰度有所不同。因此，在实际操作中，优先选择仪器上离子丰度最高的离子对作为定量离子对，其他 1~2 组离子对则作为定性离子对，用于赛红霉素检测方法的确认和优化。

## 2.2　色谱条件的优化

该研究对常用流动相体系进行了比较筛选，包括：含体积分数 0.1% 甲酸的水溶液分别与乙腈、甲醇组成的流动相体系，以及含 10 mmol/L 乙酸铵溶液的流动相体系。在正离子模式下，含体积分数 0.1% 甲酸的水溶液有助于创造电离环境。结果表明，以乙腈作为有机相时，赛红霉素的出峰、峰形比甲醇更稳定，尤其是在低质量浓度样品分析中，分离效果更优。理论上，在正离子模式下加入乙酸铵可增强离子间的有效碰撞，但经实际测试，向流动相体系中加入 10 mmol/L 乙酸铵后，并未对赛红霉素的出峰、峰形等产生进一步的优化作用。通过对流动相梯度条件的优化，最终确定以含体积分数 0.1% 甲酸的水溶液-乙腈作为流动相体系，并采用 1.3.3 所述的梯度洗脱条件。在此条件下，赛红霉素的保留时间为 3.33 min。10 μg/L 的赛红霉素在该色谱条件下对应的 3 组离子对色谱图见图 2。

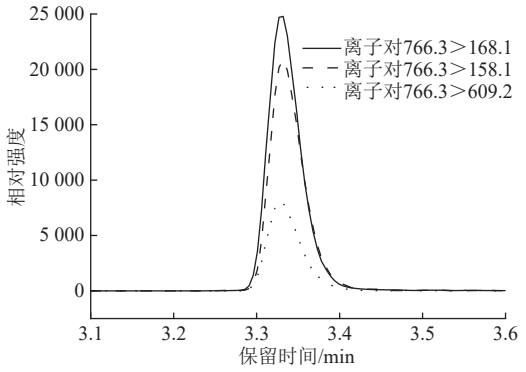



图 2　10 μg/L 赛红霉素的离子对色谱图

Fig. 2　Ion pair chromatogram of 10 μg/L cethromycin

## 2.3　提取原理分析

禽蛋基质具有富含蛋白质和脂类的特点。基于作者所在课题组前期开展的鸡蛋中药物残留前处理研究，利用 Mcllvaine-$Na_2$EDTA 缓冲液能有效提取鸡蛋中的多种有机目标分子[21]，特别是其中的柠檬酸盐，可使蛋白质沉淀；后续通过正己烷的除脂操作，能有效降低提取液中的油脂含量；固相萃取前经快速滤纸过滤，可除去蛋白质沉淀等大体积杂质，显著提升通过 HLB 柱的速率。根据相关文献报道[22]，在 pH=4 的酸性环境中，多种大环内酯类抗生素的回收率可达 80% 以上，且添加 EDTA 有助于进一步提高该物质的回收率。该研究采用 1.3.2 所述的提取步骤，显著提升了赛红霉素的提取效果。

### 2.4　提取溶剂的确定

选择Mcllvaine-$Na_2$EDTA缓冲液、体积分数0.2%氨水乙腈、体积分数0.5%甲酸乙腈作为提取溶剂进行考察，以赛红霉素回收率为评估指标，对比了在2、10、50 μg/kg这3个添加水平下的回收率，见图3。结果表明，使用Mcllvaine-$Na_2$EDTA缓冲液提取赛红霉素的效果最佳。作者所在课题组前期研究表明，采用Mcllvaine-$Na_2$EDTA缓冲液提取目标分子，结合HLB柱净化的操作，可用于鸡蛋中多种农药、兽药残留的同时测定，且能显著节省前处理时间。这一研究为赛红霉素纳入多残留高通量快速筛查方案提供了参考依据。

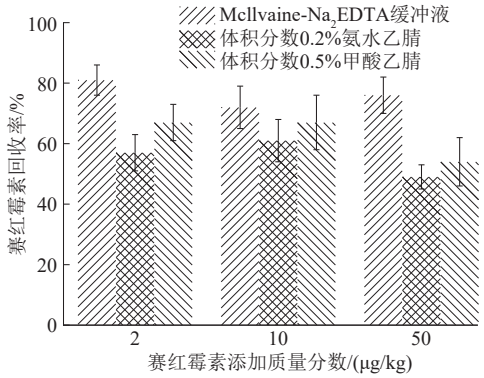



图3　提取溶剂对赛红霉素回收率的影响

Fig. 3　Effects of different extraction solvents on the recovery rate of cethromycin

### 2.5　提取溶剂体积的确定

提取溶剂体积会影响通过固相萃取柱的时间。理想情况下，应使用尽可能少的溶剂实现目标物质的完全提取。在本试验中，分别选取6、8、10、12 mL提取溶剂进行单次提取，随后再用相同体积的提取溶剂进行重复提取，结果见图4。当采用10 mL提取溶剂进行2次重复提取时，提取效果最为理想。该操作不仅能确保目标物质的高效提取，还能最大限度缩短试验时间。

### 2.6　固相萃取柱的选择

不同固相萃取柱对药物的提取效果存在差异。选择HLB柱、C18柱、MCX柱、中性氧化铝柱4种固相萃取柱进行对比，在20 μg/kg的添加水平下，比较不同固相萃取柱的提取效果，结果见图5。采用HLB柱时，赛红霉素回收率可达75%以上；而使用其他3种固相萃取柱时，赛红霉素回收率低于50%。因此，选择HLB柱用于本试验的固相萃取操作。

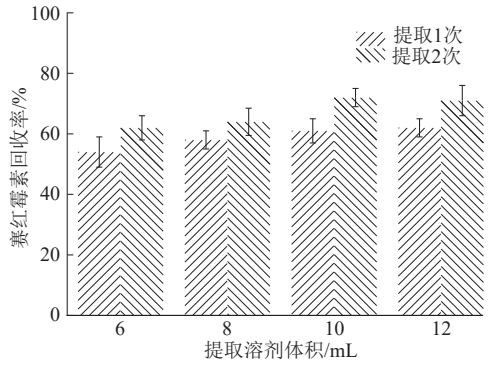



图4　提取溶剂体积对赛红霉素回收率的影响

Fig. 4　Effects of different volumes of extraction solvent on the recovery rate of cethromycin

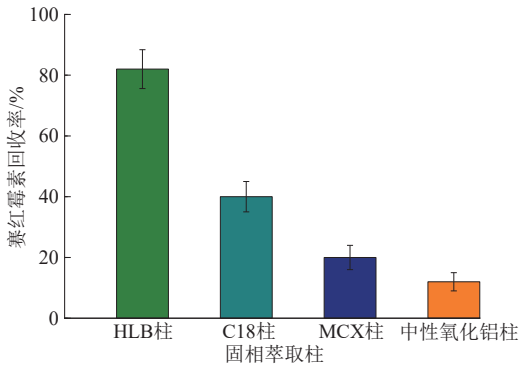



图5　固相萃取柱对赛红霉素回收率的影响

Fig. 5　Effects of different solid-phase extraction columns on the recovery rate of cethromycin

### 2.7　浓缩方式的选择

作者对旋转蒸发和氮气吹干2种浓缩方式进行了比较。结果显示，两者的浓缩效果差异较小。从操作效率来看，处理单个样品时，旋转蒸发的速度较氮气吹干快；若需处理较多数量的样品，采用平行蒸发仪或多孔氮吹仪进行批量操作，更有利于提升整体效率。因此，建议根据实验室现有仪器类型及实际处理的样品数量，选择适宜的浓缩方式。

### 2.8　洗脱液体积的确定

洗脱液过柱后需进行浓缩操作，因此洗脱液体积会直接影响浓缩处理时间；同时，洗脱液体积也与洗脱是否彻底密切相关，进而影响提取回收率。分别采用3、4、5、7、10 mL的洗脱液进行多次测试与比较。结果发现，使用5 mL洗脱液即可实现赛红霉素的完全洗脱。

### 2.9　复溶液的确定

分别选择1 mL含体积分数0.1%甲酸的水溶液-乙腈（体积比1∶9）、1 mL乙腈这2种溶液进行复

溶操作对比。结果显示，2 种复溶液对赛红霉素回收率的影响差异较小。考虑到当复溶液和流动相成分一致时，具有减少溶剂效应、提高峰形质量、降低流路残留、避免基线波动等优势。为进一步提高结果的准确性和重复性，选择初始流动相作为复溶液。

### 2.10 HLB 柱的淋洗条件和洗脱溶剂的确定

分别选用体积分数为 5%、10%、20%、25%、30%、40% 的甲醇作为淋洗溶剂，对赛红霉素进行洗脱并考察其回收率，见图 6。当淋洗液中甲醇的体积分数增至 20% 时，基本不会造成赛红霉素淋洗损失。选用体积分数 10% 的甲醇进行淋洗，其淋洗强度处于目标物无损失的安全阈值范围内，可有效避免目标物在淋洗阶段流失。

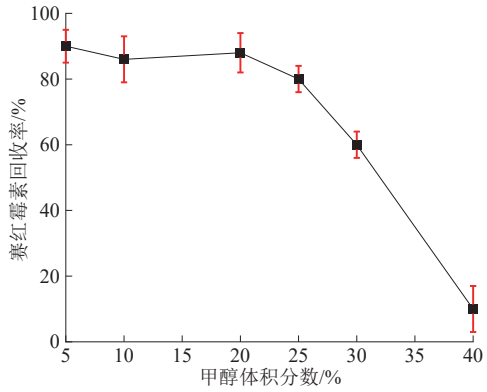



图 6 淋洗液中甲醇体积分数的优化

Fig. 6 Optimization of the volume fraction of methanol in eluent

甲醇、体积分数 5% 氨水甲醇、乙腈、体积分数 5% 氨化乙腈的洗脱效果见图 7。使用体积分数 5% 氨化乙腈时，洗脱效果最佳，这可能是由于该溶剂中的有机相与流动相的有机相成分一致，

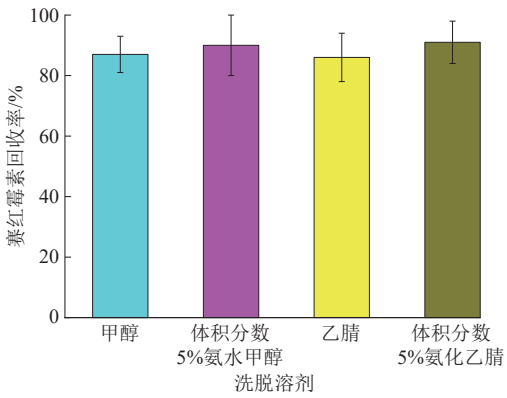



图 7 洗脱液对赛红霉素回收率的影响

Fig. 7 Effects of different eluents on the recovery rate of cethromycin

两者兼容性更好，从而有利于赛红霉素的洗脱。

### 2.11 基质效应（matrix effects，ME）评价

ME 用于衡量基质对目标物检测的影响程度，可通过基质标准曲线斜率与溶剂曲线斜率的比值来量化[23]。该研究考察了鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋 4 种常见禽蛋基质，基质标准曲线的各点是通过向空白禽蛋样品中添加不同质量分数的标准品，再经 1.3 所述方法处理后测定得到。结果表明，禽蛋中赛红霉素的 ME 为 0.74~0.87，见表 2。根据 ME 评价标准：ME<0.8 时，通常认为存在强 ME；ME 为 0.9~1.1 时，表示 ME 不明显。因此，使用该方法对禽蛋样品进行处理时，基质对赛红霉素测定的影响属于中等偏弱水平。目前尚无商业化的赛红霉素同位素内标产品，而常规结构类似物作为内标仅能修正进样误差，无法有效补偿 ME 带来的影响。因此，采用基质标准曲线对赛红霉素进行定量测定，可确保结果的准确性。

表 2 赛红霉素的 ME、准确度和精确度检测结果

Table 2 ME, accuracy, and precision in the detection of cethromycin

| 基质 | ME | LOD/（μg/kg） | LOQ/（μg/kg） | 平均加标回收率/% | | | RSD/% | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 2 μg/kg | 10 μg/kg | 50 μg/kg | 2 μg/kg | 10 μg/kg | 50 μg/kg |
| 鸡蛋 | 0.79 | 0.3 | 1.0 | 87.1 | 76.3 | 92.6 | 7.7 | 5.6 | 2.8 |
| 鸭蛋 | 0.87 | 0.3 | 1.0 | 90.7 | 86.4 | 102.6 | 4.8 | 2.7 | 3.2 |
| 鹅蛋 | 0.74 | 0.3 | 1.0 | 85.1 | 90.4 | 96.7 | 7.1 | 5.6 | 3.6 |
| 鹌鹑蛋 | 0.81 | 0.3 | 1.0 | 78.3 | 96.4 | 82.1 | 5.8 | 4.3 | 2.6 |

### 2.12 准确度和精密度结果

以禽蛋空白基质溶液稀释标准溶液，制备得到系列标准曲线样品。以赛红霉素质量分数为横坐标、对应峰面积为纵坐标，采用外标法绘制标准曲线。其中，LOD 和 LOQ 分别以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比对应的质量分数确定[16]。为考察该方法

的准确度与精密度，在阴性禽蛋样品中添加低、中、高3个水平的赛红霉素标准品，每组设置6次平行，计算回收率和RSD。结果显示，赛红霉素在质量分数为1~100 μg/kg时线性关系良好，线性方程为$y$=3 455.23$x$−1 197.93，$R^2$≥0.999。对2、10、50 μg/kg这3个标准品添加水平的阴性禽蛋样品进行加标回收试验，结果见表2。赛红霉素的平均回收率为76.3%~102.6%，RSD为2.6%~7.7%，均符合GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中关于回收率与RSD的规定，能够满足赛红霉素定性与定量检测的要求。欧盟是我国动物源性食品的主要出口地区之一，根据其相关规定，不得检出物质的LOD通常不高于1.0 μg/kg。该研究所建立检测方法的灵敏度可满足欧盟对动物源性食品中赛红霉素残留量的检测要求，适用于出口动物源性食品的赛红霉素残留筛查。

### 2.13 实际样品检测结果

采用该研究建立的检测方法，对从当地市场采购的鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋共40批次禽蛋样品进行检测，每批次样品重复检测2次。结果显示，所有样品均未检测到赛红霉素。该检测结果与我国当前赛红霉素药物获取难度较大、实际应用较少的现实情况相吻合。

## 3 结论

该研究建立了禽蛋中赛红霉素残留量的HPLC-MS/MS检测方法。通过优化色谱与质谱条件，实现了目标物的良好保留与分离，获得了清晰的色谱峰与质谱特征离子峰，并对方法的LOD、LOQ、回收率、稳定性进行了系统验证。该方法具有选择性强、准确度高的特点，可满足动物源性食品中赛红霉素残留量检测的要求。此外，该方法的建立有助于填补我国禽蛋中赛红霉素残留检测技术的空白，为食品安全风险监测及相关检测标准的制订提供了技术支撑。

## 参考文献


[1] 韩增影，叶家林，贾景雨，等. 赛红霉素的合成研究[J]. 化学研究与应用，2013，25(1)：105-110.
HAN Z Y，YE J L，JIA J Y，et al. Study on the synthesis of cethromycin [J]. Chemical Research and Application，2013，25(1)：105-110.(in Chinese)

[2] 常利民，张洋，汪春明，等. 鸡蛋、鸡肉及奶粉中22种有机氯农药残留的测定[J]. 食品与生物技术学报，2022，41(5)：98-105.
CHANG L M，ZHANG Y，WANG C M，et al. Determination of 22 organochlorine pesticides in egg，chicken and milk powder[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2022，41(5)：98-105.(in Chinese)

[3] 郭宏斌，彭侃霖，吴金玲，等. 鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留分析方法[J]. 食品研究与开发，2024，45(4)：158-163.
GUO H B，PENG K L，WU J L，et al. Analytical method of fipronil and its metabolites residue in eggs[J]. Food Research and Development，2024，45(4)：158-163.(in Chinese)

[4] 施祖灏，梁忠. 蛋品质量安全标准体系现状及抗生素残留风险状况[J]. 中国禽业导刊，2020，37(3)：46-51.
SHI Z H，LIANG Z. The present situation of egg product quality and the actuality of animal drug residue[J]. Guide to Chinese Poultry，2020，37(3)：46-51.(in Chinese)

[5] 杨卫海，何晓霞. 关注欧盟禁止人用抗菌药用于兽药产品法规[J]. 中国海关，2023(9)：48.
YANG W H，HE X X. Pay attention to EU regulations prohibiting the use of antibacterial drugs for human use in veterinary drug products[J]. China Customs，2023(9)：48.(in Chinese)

[6] 贾亚楠，唐忠. 中国和欧美国家养殖业抗生素使用负面问题及管理政策比较[J]. 农业环境科学学报，2024，43(6)：1205-1219.
JIA Y N，TANG Z. Comparison of negative issues and management policies regarding antibiotic use in aquaculture and livestock farming between China and European & American countries [J]. Journal of Agro-Environment Science，2024，43(6)：1205-1219.(in Chinese)

[7] 钮伟民，刘晔，戴军，等. 动物性食品中大环内酯类抗生素的HPLC分析[J]. 食品与机械，2007，23(6)：95-98.
NIU W M，LIU Y，DAI J，et al. High performance liquid chromatography analysis of macrolide antibiotic residues in animal derived food[J]. Food & Machinery，2007，23(6)：95-98.(in Chinese)

[8] XIAO H Z，SUN P，QIU J C，et al. Determination of lekethromycin，a novel macrolide lactone，in rat plasma by UPLC-MS/MS and its application to a pharmacokinetic study[J]. Molecules，2020，25(20)：4676.

[9] TAKATSUKI K，USHIZAWA I，SHOJI T. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of macrolide antibiotics in beef and pork using single ion monitoring[J]. Journal of Chromatography A，1987，391：207-217.

[10] 王温琪，唐志德，周燕，等. 应用益生菌监测牛奶抗生素残留[J]. 中国微生态学杂志，2019，31(7)：787-792.
WANG W Q，TANG Z D，ZHOU Y，et al. Screening of multiantibiotic residues in milk by using probiotics[J]. Chinese Journal of Microecology，2019，31(7)：787-792.

（in Chinese）

[11] 宋艳红，白小红，李英．紫外分光光度法测定替米考星的含量[J]．山西医科大学学报，2005，36(1)：71-73．
SONG Y H，BAI X H，LI Y．Determination of tilmicosin by ultraviolet spectrophotometry[J]．Journal of Shanxi Medical University，2005，36(1)：71-73．(in Chinese)

[12] 韩青，王静，徐豪，等．牛奶中替米考星间接竞争酶联免疫吸附检测法的建立[J]．中国畜牧兽医，2015，42(10)：2625-2630．
HAN Q，WANG J，XU H，et al．Establishment of indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for tilmicosin in milk[J]．China Animal Husbandry & Veterinary Medicine，2015，42(10)：2625-2630．(in Chinese)

[13] 史艳梅，刘转莉，田伟，等．毛细管电泳电化学发光检测大环内酯类抗生素及应用研究[J]．分析化学，2009，37(Z1)：126．
SHI Y M，LIU Z L，TIAN W，et al．Determination of macrolide antibiotics by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence and its application[J]．Chinese Journal of Analytical Chemistry，2009，37(Z1)：126．(in Chinese)

[14] 李成龙，王宇驰，孙样，等．高效液相色谱法测定喹红霉素的有关物质[J]．中国抗生素杂志，2015，40(4)：264-267．
LI C L，WANG Y C，SUN Y，et al．Determination of related substances in cethromycin by HPLC[J]．Chinese Journal of Antibiotics，2015，40(4)：264-267．(in Chinese)

[15] 孙娟，杨静，赵春晖，等．改进的QuEChERS结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中19种兽药残留[J]．食品与机械，2023，39(7)：40-47，240．
SUN J，YANG J，ZHAO C H，et al．Modified QuEChERS method combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of 19 quinolones and sulfonamides in aquatic products[J]．Food & Machinery，2023，39(7)：40-47，240．(in Chinese)

[16] 李占彬，赵丽君，黄永桥，等．MPFC-QuEChERS结合超高效液相色谱串联质谱法快速测定铁皮石斛中56种农药残留[J]．食品与机械，2023，39(7)：48-55，84．
LI Z B，ZHAO L J，HUANG Y Q，et al．Rapid determination of 56 pesticide residues in *Dendrobium officinale* by MPFC-QuEChERS method combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]．Food & Machinery，2023，39(7)：48-55，84．(in Chinese)

[17] 常凯，单娇，王晓，等．基于PRiME-HLB的高效液相色谱-串联质谱法测定啤酒中10种真菌毒素[J]．农产品质量与安全，2024(3)：74-78．
CHANG K，SHAN J，WANG X，et al．Determination of 10 mycotoxins residues in beer by HPLC-MS/MS based on PRiME-HLB[J]．Quality and Safety of Agro-Products，2024(3)：74-78．(in Chinese)

[18] REN Q L，CONTE J E Jr，ZURLINDEN E，et al．A high-performance liquid chromatographic-tandem mass spectrometric method for the determination of cethromycin (ABT-773) in human plasma，bronchoalveolar lavage fluid，and alveolar cells[J]．Journal of Chromatographic Science，2003，41(9)：494-499．

[19] 符灵梅，王玉健，徐莉，等．超高效液相色谱-串联质谱法快速分析氰霜唑及其代谢物CCIM在水果中的残留[J]．食品与生物技术学报，2022，41(9)：93-103．
FU L M，WANG Y J，XU L，et al．Rapid analysis of cyazofamid and CCIM residues in fruits by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]．Journal of Food Science and Biotechnology，2022，41(9)：93-103．(in Chinese)

[20] 张欣达，李娜，赵世瑾，等．免疫亲和注射器微萃取-高效液相色谱串联质谱法测定牛奶中玉米赤霉醇类化合物[J]．食品与生物技术学报，2023，42(5)：29-34．
ZHANG X D，LI N，ZHAO S J，et al．Determination of zeranols in milk using immunoaffinity microextraction in a packed syringe and high performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry[J]．Journal of Food Science and Biotechnology，2023，42(5)：29-34．(in Chinese)

[21] 常晨阳，韩焕美，潘迎芬，等．全自动SPE-LC-MS/MS法测定鸡蛋中的多种兽药残留[J]．中国动物保健，2020，22(10)：8-9．
CHANG C Y，HAN H M，PAN Y F，et al．Determination of veterinary drug residues in eggs by automatic SPE-LC-MS/MS method[J]．China Animal Health，2020，22(10)：8-9．(in Chinese)

[22] 杨栩，陈弘丽．水中大环内酯类、磺胺类和喹诺酮类抗生素前处理分析方法优化[J]．山西化工，2023，43(8)：201-203．
YANG X，CHEN H L．Optimization on pretreatment methods of macrolides，sulfonamides and quinolones antibiotics in water[J]．Shanxi Chemical Industry，2023，43(8)：201-203．(in Chinese)

[23] 沈霞．分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定食用菌中24种农药残留[J]．食品与机械，2023，39(3)：38-43，225．
SHEN X．Determination of 24 pesticide residues in fresh edible fungiby dispersive solid phase extraction-gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]．Food & Machinery，2023，39(3)：38-43，225．(in Chinese)

（责任编辑：刘冬梅）