

基于固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中3种青霉素类的残留量

李琴,朱丽丽,朱盈蕊,李军霞

(郑州市产品质量检验检测中心,河南 郑州 450006)

摘要:为测定畜禽肉中苄青霉素、邻氯青霉素和氨苄青霉素3种青霉素的残留量,该文建立固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱(solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry, SPE-UPLC-MS/MS)法同时测定畜禽肉中3种青霉素残留量的分析方法。对影响固相萃取柱效率的洗脱剂的种类、洗脱剂用量以及上样速率进行优化;同时对样品的提取和净化条件进行考察。在3 mL/min的上样速率下,用6 mL乙腈洗脱可达到最佳的萃取效果。以0.1%甲酸水溶液-乙腈作为流动相进行梯度洗脱,在UPLC C18色谱柱上分离,电喷雾正离子模式下,以动态多反应监测采集数据,外标法定量。3种目标分析物的线性回归方程相关系数均大于0.999,检出限为0.05~0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (信噪比 $S/N=3$),定量限为0.1~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N=10$),加标回收率为82.7%~96.8%,相对标准偏差为1.92%~4.61%。SPE-UPLC-MS/MS方法具有精密度高、重复性好、分离度高、分析时间短等优点,适用于畜禽肉中青霉素定性定量测定。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱;固相萃取;青霉素;畜禽肉;残留

Determination of Three Penicillin Residues in Meat by Solid Phase Extraction-Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LI Qin, ZHU Lili, ZHU Yingrui, LI Junxia

(Product Quality Inspection and Testing Center of Zhengzhou, Zhengzhou 450006, Henan, China)

Abstract: A method for determining the residues of benzylpenicillin, cloxacillin, and ampicillin in meat was established based on solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-UPLC-MS/MS). The main factors affecting the efficiency of solid phase extraction, such as the type and volume of eluent and sample loading rate, were optimized. At the same time, the extraction and purification conditions of samples were investigated. The optimal purification effect was achieved at the sample flow rate of 3 mL/min with 6 mL acetonitrile. The HPLC separation was carried out in a UPLC C18 column with 0.1% formic acid aqueous solution-acetonitrile as the mobile phase for gradient elution. The data were collected by dynamic multiple reaction monitoring (MRM) in positive ion mode (electrospray ionization) and quantified by the external standard method. The correlation coefficients of the linear regression equations of the three target analytes were all greater than 0.999, and the limits of detection ($S/N=3$) and quantification ($S/N=10$) ranged from 0.05 to 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and from 0.1 to 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The average recovery of the 3 analytes varied within 82.7%~96.8% and the relative standard deviations were within 1.92%~4.61%. With high precision, high reproducibility, high resolution, and short analysis time, the established SPE-UPLC-MS/MS method is suitable for qualitative and quantitative determination of penicillins in meat.

Key words: ultra-high performance liquid chromatography mass spectrometry; solid phase extraction; penicillin; meat; residue

引文格式:

李琴,朱丽丽,朱盈蕊,等.基于固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中3种青霉素类的残留量[J].食品研究与开发,2025,46(2):194-200.

LI Qin, ZHU Lili, ZHU Yingrui, et al. Determination of Three Penicillin Residues in Meat by Solid Phase Extraction-Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Research and Development, 2025, 46(2): 194-200.

青霉素具有毒性低、杀菌性强、成本低等优点,因此,在畜禽养殖行业可能发生青霉素滥用现象^[1-3],过量的青霉素在畜禽体内代谢缓慢,常年累月不可避免地形成蓄积,这些青霉素残留不会伴随畜禽肉的加工而改变或减少,市场流通中无疑会给消费者带来巨大的安全健康风险^[4-7],食用含有青霉素残留的畜禽肉后可能产生耐药性进而破坏人体免疫力,同时还存在潜在的致敏作用,危害人们的身体健康^[8-11]。因此,对畜禽肉中常用的苄青霉素、邻氯青霉素、氨苄青霉素3种青霉素残留量进行高效、精准检测事关餐桌食品安全,是重大民生问题,开发青霉素残留快速便捷的检测方法不仅具有现实意义,更具有重大社会意义^[12-14]。

目前,国内外许多文献都对青霉素残留的分析方法进行了报道,最常用的有气相色谱-串联质谱(gas chromatography - mass spectrometry/mass spectrometry, GC-MS/MS)法^[15-17]、液相色谱(liquid chromatography, LC)法^[18-21]和液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry, LC-MS/MS)法^[22-25]等,其中 LC-MS/MS 法灵敏度较高、用途范围广、易于确证,在微量及痕量分析检测中应用逐渐广泛^[26-27]。而超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography - mass spectrometry/mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[28-30]法因用时较短、分析快速、准确高效,满足实际样品的检测需要。因此,本研究采用固相萃取(solid phase extraction, SPE)柱对畜禽肉中青霉素类残留进行净化、洗脱、过滤,建立超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法对其进行定性、定量分析检测,以期开展畜禽肉中3种青霉素类残留量调查分析和食品安全风险评估提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

Oasis Prime HBL 固相萃取小柱(200 mg/6 mL):美国 Waters 公司;10 批次猪肉、10 批次鸭肉、10 批次鸡肉样品:市售;苄青霉素、邻氯青霉素、氨苄青霉素标准样品(纯度均大于 99.9%):德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;超纯水:杭州娃哈哈集团有限公司;乙腈、甲醇(均为色谱纯):德国默克公司;甲酸(分析纯):济南鑫博化工有限公司。

1.2 仪器与设备

Xevo TQ-S UPLC-MS/MS 仪:美国 Waters 公司;Rocket 快速溶剂蒸发仪:英国 Genevac 公司;TG16-WS

高速台式离心机:湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;BF2000-15A 型氮气吹干仪:北京八方世纪科技有限公司;MS204TS 电子天平:瑞士 METTLER TOLEDO 公司;Multi Reax 多位点涡旋振荡器:德国 Heidolph 公司;PPM48 正压固相萃取仪:美国 J2 Scientific 公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

分别精确称取 3 种青霉素类标准品,用体积比为 40:60 的乙腈水溶液定容至 100 mL,均配成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液。

分别准确吸取 1 mL 苄青霉素、邻氯青霉素标准储备溶液和 2 mL 氨苄青霉素标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用体积比为 40:60 的乙腈水溶液定容,配制成标准中间储备混合液,避光冷藏保存。

1.3.2 样品制备

将 10 g 左右畜禽肉样品置入 50 mL 离心管,加入 20 mL 正己烷,在多位点涡旋振荡器振荡 3 min 使其混匀,6 000 r/min 离心 5 min,弃去正己烷有机层以除去脂肪;将样品再次捣碎,分两次向离心管中加入 20 mL 乙腈水溶液(40:60,体积比),振荡 1 min,6 000 r/min 离心 5 min,合并两次上清液,放至快速溶剂蒸发仪中于 40 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发除去乙腈,之后立即用乙酸盐缓冲液(pH5.5)溶解,待净化。

固相萃取柱的活化及上样:固相萃取柱依次用 3 mL 甲醇、1 mL 水活化后,将上述待净化液以 1 滴/s 速度上柱,再依次用 1 mL 超纯水淋洗、6 mL 乙腈洗脱,然后氮吹(设定 37 $^{\circ}\text{C}$)至干后,用 0.1% 甲酸水溶液定容至 1 mL,经 0.22 μm 滤膜过滤,立即上机进行检测。

1.3.3 样品提取和净化条件的优化

为获得较高的回收率,基于 3 种青霉素的性质,试验前期对样品的提取溶剂[超纯水、乙酸盐缓冲液(pH5.5)、乙腈-水(85:15,体积比)]和净化溶剂[超纯水、乙酸盐缓冲液(pH5.5)、0.1% 甲酸水溶液]进行了优化。考虑到基质的影响,样品提取和净化条件的优化均在空白样品基质中进行,即添加 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液。

1.3.4 固相萃取条件的优化

为获得较高的回收率,最大程度地对目标物进行富集净化,分别考察洗脱剂种类(丙酮、甲醇、乙腈)、洗脱剂用量(2、4、6、8、10 mL)、上样速率(1、2、3、4、5 mL/min)等因素对固相萃取效率的影响。考虑到基质的影响,固相萃取条件的优化均在空白基质中进行,即添加

0.5 μg/mL 标准溶液。

1.3.5 UPLC-MS/MS 法

色谱柱:UPLC C18(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm);流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液(乙酸铵溶液调节 pH4.5),流动相 B 为乙腈;柱温 35 °C;梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	0.3	95	5
0.5	0.3	90	10
1.5	0.3	60	40
3.0	0.3	70	30
5.0	0.3	90	10

质谱条件:电喷雾电离(electrospray ionization, ESI),正离子扫描,多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式,毛细管电压 0.95 kV,锥孔电压 90 V,脱溶剂温度 550 °C,锥孔气流速 150 L/h,雾化器流速 990 L/h,碰撞气流速 0.15 mL/min,驻留时间 0.3 s。3 种青霉素的定性离子对、定量离子对见表 2。

表 2 3 种青霉素的定性和定量离子对

Table 2 Qualitative and quantitative ion pairs of three penicillins

分析物	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)
苜青霉素	335.1, 160.0	335.1, 160.0
	335.1, 175.0	
邻氯青霉素	436.0, 277.0	436.0, 277.0
	436.0, 160.0	
氨苄青霉素	350.2, 160.0	350.2, 160.0
	350.2, 192.1	

1.3.6 方法学评价

1.3.6.1 标准曲线及检出限

分别取 0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0、5.0 mL 标准中间储备混合液,用 0.1% 甲酸水溶液定容于 10 mL 容量瓶中,配制系列标准工作溶液。扫描二级质谱图找到碎片离子信息,分别以 3 种青霉素的响应值为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线。以 3 倍信噪比(S/N=3)计算 3 种青霉素的检出限。

1.3.6.2 回收率和精密度

取均质后的阴性畜禽肉试样,分别加入 1.3.1 配制的苜青霉素、邻氯青霉素和氨苄青霉素标准储备溶液,取 3 种不同浓度进行加标回收试验,每种加标浓度做 5 次测试,数据处理求得平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.4 数据处理

采用 Excel 2016 软件进行数据分析,图表绘制采用 OriginPro 2022 和 Adobe Illustrator 2021 软件。

2 结果与分析

2.1 样品提取和净化条件的选择优化

2.1.1 样品提取条件优化

提取溶剂对 3 种青霉素回收率的影响如图 1 所示。

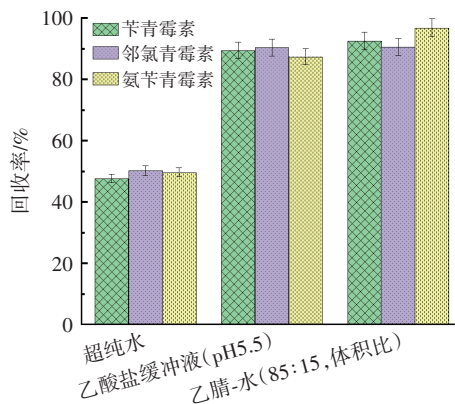


图 1 提取溶剂对 3 种青霉素回收率的影响

Fig.1 Effects of different extraction solvents on the recovery of three penicillins

由图 1 可知,乙酸盐缓冲液(pH5.5)、乙腈-水(85:15, 体积比)提取溶液对 3 种青霉素的提取效果较好。因乙腈对畜禽肉中的蛋白质和脂肪具有较好的沉淀效果,故选取乙腈-水(85:15, 体积比)作为最佳提取溶剂。

2.1.2 净化条件优化

净化溶剂对 3 种青霉素回收率的影响如图 2 所示。

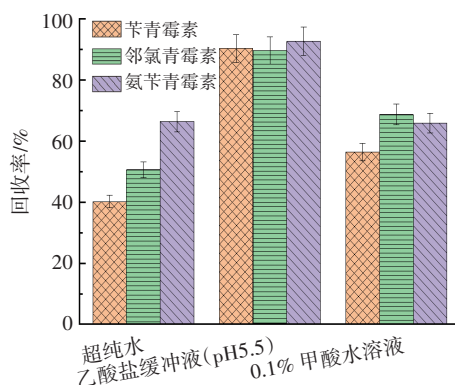


图 2 净化溶剂对 3 种青霉素回收率的影响

Fig.2 Effects of different purification solvents on the recovery of three penicillins

由图 2 可知,在酸性太弱或太强条件下回收率均较低,而乙酸盐缓冲液(pH5.5)能几乎完全溶解残渣,3 种青霉素在此条件下回收率也最高。因此,选择乙酸盐缓冲液(pH5.5)作为最佳净化溶剂。

2.2 固相萃取条件优化

2.2.1 洗脱剂种类

对目标分析物的洗脱能力取决于洗脱剂的种类,洗脱剂对 3 种青霉素回收率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,乙腈作为洗脱剂时,3 种青霉素的回收率最高,说明乙腈对目标物的洗脱能力最强,这是由

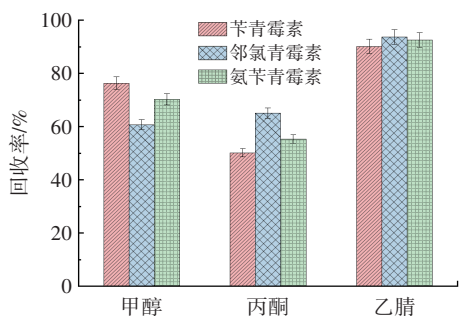


图3 洗脱剂对3种青霉素回收率的影响

Fig.3 Effects of different eluents on the recovery of three penicillins

乙腈与目标物之间的作用能力强所致,而甲醇和乙腈虽然极性相近,可能由于甲醇含有羟基,易与青霉素发生反应生成青霉噻唑酸酯,从而使青霉素的回收率降低。因此,选用乙腈作为最佳洗脱剂。

2.2.2 洗脱剂用量

洗脱剂用量对3种青霉素回收率的影响如图4所示。

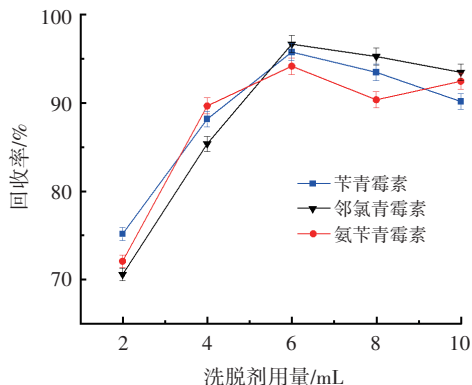


图4 洗脱剂用量对3种青霉素回收率的影响

Fig.4 Effects of eluent volume on the recovery of three penicillins

表3 3种青霉素的回归方程、相关系数、线性范围和检出限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges, and LODs for three penicillins

分析物	线性方程	相关系数(R ²)	线性范围/(μg/L)	检出限/(μg/kg)
苄青霉素	$y=4\ 759.98x+1\ 327.95$	0.999 2	1~50	0.05
邻氯青霉素	$y=3\ 967.52x-100.325$	0.999 2	1~50	0.05
氨苄青霉素	$y=40\ 025.2x+17\ 360.3$	0.999 5	2~100	0.10

从表3可以看出,3种青霉素分别在1~50 μg/L、2~100 μg/L范围内表现出良好的线性关系,相关系数均大于0.999,检出限为0.05~0.10 μg/kg。

2.3.2 回收率和精密度

畜禽肉中3种青霉素的加标回收率和相对标准偏差结果如表4所示。

由表4可知,3种青霉素的平均加标回收率为82.7%~96.8%,RSD≤4.61%。由此可见,该方法精密度和准确度良好,完全能够适用于畜禽肉样品中3种青霉素残留的定性分析和定量检测。

由图4可知,随着洗脱剂用量的增加,青霉素的回收率也明显升高,达到一定的程度后,持续增加洗脱剂用量,回收率有所下降,可能因为氮吹浓缩洗脱剂时耗费时间过长而引起目标物的损失。因此,选用6 mL乙腈作为最佳洗脱剂用量。

2.2.3 上样速率

上样速率对3种青霉素回收率的影响如图5所示。

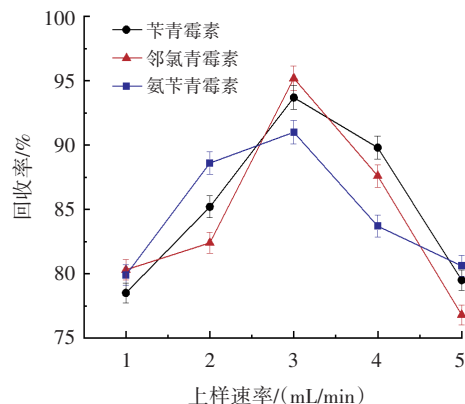


图5 上样速率对3种青霉素回收率的影响

Fig.5 Effects of sample loading rate on the recovery of three penicillins

由图5可知,随着上样速率的提高,3种青霉素的回收率升高至一定程度后,再继续提高上样速率,回收率呈明显下降趋势,可能是青霉素与固相萃取柱中填料的接触时间变短导致。因此,选用最佳上样速率为3 mL/min。

2.3 方法学考察

2.3.1 标准曲线及相关系数

3种青霉素的回归方程、相关系数、线性范围和检出限见表3。

表4 畜禽肉中3种青霉素的加标回收率和相对标准偏差(n=5)

Table 4 Recovery and RSDs of three penicillins spiked in meat (n=5)

分析物	加标量/(μg/L)	平均加标回收率/%	RSD/%
苄青霉素	1	83.8	2.23
	20	89.5	2.44
	50	94.6	3.95
邻氯青霉素	1	82.7	2.92
	20	89.9	3.09
	50	92.6	2.87
氨苄青霉素	2	89.5	1.92
	40	93.2	3.24
	100	96.8	4.61

2.4 方法比对

为考察本方法的有效性,本研究方法与标准方法的比较见表5。

表5 本方法与标准方法的比较

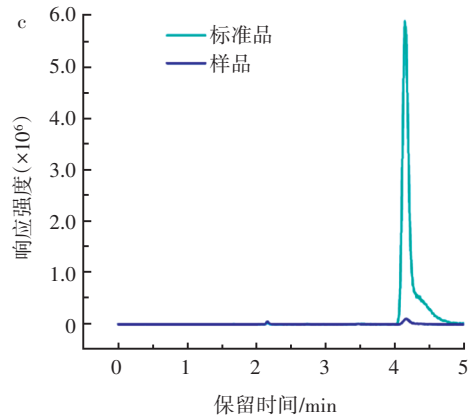
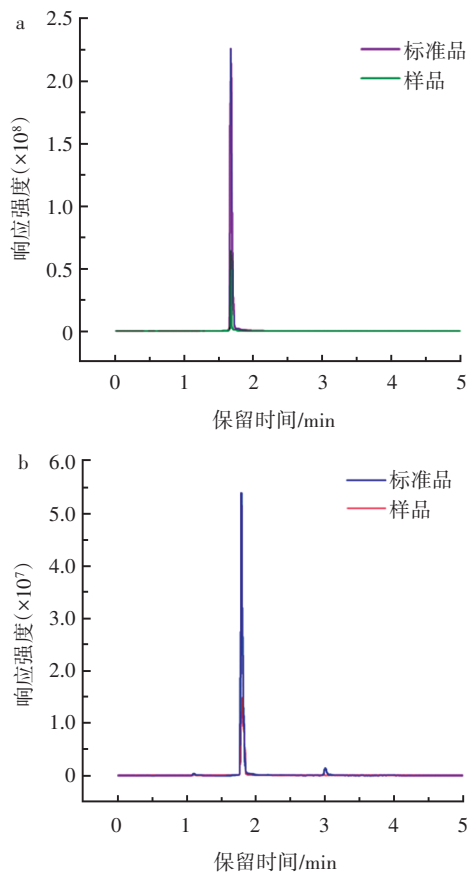
Table 5 Comparison between the established method and standard methods

分析物	样品制备	分析方法	定量限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	方法
苯青霉素	SPE	SPE-LC	5.0	70.0~110	农业部 958号公告- 7—2007 ^[9]
邻氯青霉素					
氨苄青霉素					
苯青霉素	SPE	LC-MS/MS	0.5~2.0	80.6~	GB/T 20755— 2006 ^[10]
邻氯青霉素				103.4	
氨苄青霉素					
苯青霉素	SPE	SPE-UPLC-	0.1~0.4	82.7~96.8	本研究方 法
邻氯青霉素		MS/MS			
氨苄青霉素					

由表5可知,本研究的方法采用固相萃取技术,利用超高效液相色谱与串联质谱法进行分析,可以获得较低的定量限和较高的回收率。

2.5 畜禽肉样品中3种青霉素的测定结果分析

本文所建方法对30批次畜禽肉样品中的青霉素类残留进行测定,样品检测均为阴性。3种青霉素在标准溶液和畜禽肉样品中的色谱图见图6。



a. 氨苄青霉素;b. 苯青霉素;c. 邻氯青霉素。

图6 3种青霉素在标准溶液和畜禽肉样品中的色谱图

Fig.6 Chromatograms of three penicillins in the standard solution and a meat sample

由图6可知,样品中的3种青霉素被分离度较高,干扰峰少,所用时间较短,全分析一次仅需5 min。结果表明,本方法完全可以为畜禽肉中青霉素残留检测提供技术方法支撑。

3 结论

本方法建立了快速测定畜禽肉中3种青霉素类残留量的SPE-UPLC-MS/MS检测新方法。采用UPLC C18色谱柱,以0.1%甲酸水溶液-乙腈作为流动相进行梯度洗脱,外标法定量。以0.1%甲酸水溶液(pH4.5)和乙腈分别作为流动相A、B进行梯度洗脱,外标法定量。经方法学验证,本方法线性范围在1~100 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均加标回收率为82.7%~96.8%,检出限为0.05~0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限0.1~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 优于SPE-LC、SPE-LC-MS/MS分析方法的定量限,适用于畜禽肉中3种青霉素类残留量的快速检验检测,在食品安全风险评估过程中,该方法快速、准确且高效,可以为市场监督管理从业人员提供检测方法技术支撑。

参考文献:

- [1] 吴明,马桂娟,朱燕燕,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中9种青霉素的残留量[J]. 食品科技, 2023, 48(8): 287-293.
WU Ming, MA Guijuan, ZHU Yanyan, et al. Determination of nine penicillin residues in livestock and poultry meat by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2023, 48(8): 287-293.
- [2] 吴剑平,严凤,张婧,等. 分散固相萃取结合UPLC-Orbitrap MS联用测定禽蛋中五氯苯酚残留量[J]. 中国兽药杂志, 2021, 55(4): 17-26.
WU Jianping, YAN Feng, ZHANG Jing, et al. Determination of pentachlorophenol residues in eggs by dispersive solid phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-orbitrap mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2021, 55(4): 17-26.
- [3] ZHANG Y H, MHUNGU F, ZHANG W W, et al. Probabilistic risk

- assessment of dietary exposure to pentachlorophenol in Guangzhou, China[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2023, 40(2): 262-270.
- [4] WAN Q X, WANG S H, WU Y L, et al. Synthesis of magnetic molecularly imprinted microsphere and development of an enhanced semi-homogeneous method for detection of pentachlorophenol in fish[J]. Microchemical Journal, 2023, 189: 108512.
- [5] 韩贵芝, 张春芝, 王文军, 等. 快餐炸鸡中青霉素、氯霉素、庆大霉素残留的检测分析[J]. 公共卫生与预防医学, 2018, 29(2): 112-114.
- HAN Guizhi, ZHANG Chunzhi, WANG Wenjun, et al. Surveillance and analysis on the remnant of penicillin, chloramphenicol and gentamicin in fast-food fried chicken[J]. Journal of Public Health and Preventive Medicine, 2018, 29(2): 112-114.
- [6] DE BARROS M R, WINIARSKI J P, DE MATOS MORAWSKI F, et al. A high-performance electrochemical sensor based on a mesoporous silica/titania material and cobalt(II) phthalocyanine for sensitive pentachlorophenol determination[J]. Mikrochimica Acta, 2022, 189(8): 269.
- [7] 钱琛, 李静, 陈桂良. 动物源性食品兽药残留分析中样品前处理方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1666-1674.
- QIAN Chen, LI Jing, CHEN Guiliang. Research progress of sample preparation methods in veterinary drug residue analysis for animal-derived foods[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(5): 1666-1674.
- [8] 谢星, 刘楚君, 陈晋元, 等. 柱前衍生-气相色谱-串联质谱法检测鹅肉中青霉素 G 残留量[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(11): 132-137.
- XIE Xing, LIU Chujun, CHEN Jinyuan, et al. Determination of penicillin G residues in goose meat by pre-column derivatization-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(11): 132-137.
- [9] 中华人民共和国农业部. 猪鸡可食性组织中青霉素类药物残留检测方法 高效液相色谱法: 农业部 958 号公告-7—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. High performance liquid chromatographic method for determination of penicillin residues in edible tissues of pig and chicken: Announcement No. 958 of the Ministry of Agriculture-7—2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 畜禽肉中九种青霉素类药物残留量的测定 液相色谱-紫外检测法: GB/T 20755—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Method for the determination of nine penicillins residues in livestock and poultry muscles-LC-MS-MS method: GB/T 20755—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [11] 史玉琴, 狄慧. 超高效液相色谱-串联质谱法检测鸡胸肉中青霉素及代谢产物[J]. 食品安全导刊, 2018(6): 83.
- SHI Yuqin, DI Hui. Determination of penicillin and metabolites in chicken breast by super high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. China Food Safety Magazine, 2018(6): 83.
- [12] 张燕, 舒平, 阚海勋, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定乳制品中 10 种青霉素类抗生素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(4): 1483-1491.
- ZHANG Yan, SHU Ping, KAN Haixun, et al. Determination of 10 residual penicillin in dairy products by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(4): 1483-1491.
- [13] 刘柏林, 谢继安, 赵紫薇, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中 11 种禁限兽药及代谢物[J]. 色谱, 2021, 39(4): 406-414.
- LIU Bolin, XIE Ji'an, ZHAO Ziwei, et al. Simultaneous determination of 11 prohibited and restricted veterinary drugs and their metabolites in animal-derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(4): 406-414.
- [14] 鞠守勇, 陈其国, 李莉. 利用青霉素结合蛋白检测青霉素类抗生素残留[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(15): 144-148.
- JU Shouyong, CHEN Qiguo, LI Li. Detection of penicillin antibiotic residues using penicillin binding protein[J]. Food Research and Development, 2018, 39(15): 144-148.
- [15] 张楠, 范赛, 薛颖, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测鸡肉中 8 种常见兽药残留[J]. 卫生研究, 2017, 46(1): 89-93.
- ZHANG Nan, FAN Sai, XUE Ying, et al. Rapid detection of 8 veterinary drug residues in chicken by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Hygiene Research, 2017, 46(1): 89-93.
- [16] 罗辉泰, 谢梦婷, 黄晓兰, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中 63 种兽药残留[J]. 色谱, 2015, 33(4): 354-362.
- LUO Huitai, XIE Mengting, HUANG Xiaolan, et al. Multiresidue analysis of 63 veterinary drugs in meat by dispersive solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(4): 354-362.
- [17] 梁飞燕, 张科明, 卢日刚. QuEChERS 方法净化 UPLC-MS 检测猪肉中 35 种兽药残留[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(25): 41-45, 61.
- LIANG Feiyan, ZHANG Keming, LU Rigang. Determination of 35 kinds of veterinary drugs residues in pork by QuEChERS purification-UPLC-MS[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(25): 41-45, 61.
- [18] 郝杰, 姜洁, 余建龙, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中多种兽药残留[J]. 食品科学, 2017, 38(12): 266-272.
- HAO Jie, JIANG Jie, YU Jianlong, et al. Simultaneous determination of multi-veterinary drug residues in animal-origin food by solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(12): 266-272.
- [19] 李娜, 张玉婷, 刘磊, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中 4 类 29 种禁限兽药残留[J]. 色谱, 2014, 32(12): 1313-1319.
- LI Na, ZHANG Yuting, LIU Lei, et al. Simultaneous determination of 4 kinds of 29 banned and restricted veterinary drugs in animal-derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and modified QuEChERS for sample preparation [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(12): 1313-1319.
- [20] 郭海霞, 肖桂英, 张禧庆, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测猪肉中 121 种兽药[J]. 色谱, 2015, 33(12): 1242-1250.
- GUO Haixia, XIAO Guiying, ZHANG Xiqing, et al. Simultaneous determination of 121 veterinary drugs in pork by QuEChERS and

- ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(12): 1242-1250.
- [21] 郝杰, 姜洁, 邵瑞婷, 等. 超高效液相色谱串联四极杆飞行时间质谱快速筛查猪肉中 29 种抗菌药物的残留[J]. 食品工业科技, 2016, 37(11): 293-298, 304.
- HAO Jie, JIANG Jie, SHAO Ruiting, et al. Rapid screening of 29 kinds of antibacterial drugs in pork by UPLC-Q-TOFMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(11): 293-298, 304.
- [22] ZHANG Y Q, LIU X M, LI X, et al. Rapid screening and quantification of multi-class multi-residue veterinary drugs in royal jelly by ultra performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Control, 2016, 60: 667-676.
- [23] FLAMMINI F, MINETTI S, MOLLICA A, et al. The effect of washing, blanching and frozen storage on pesticide residue in spinach [J]. Foods, 2023, 12(14): 2806.
- [24] DASENAKI M E, BLETSOU A A, KOULIS G A, et al. Qualitative multiresidue screening method for 143 veterinary drugs and pharmaceuticals in milk and fish tissue using liquid chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(18): 4493-4508.
- [25] 路杨, 王丽英, 秦振顺, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 4 种 β -内酰胺类抗生素及其主要代谢产物[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1662-1668.
- LU Yang, WANG Liying, QIN Zhenshun, et al. Determination of 4 kinds of β -lactam antibiotics and their main metabolites in milk by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(5): 1662-1668.
- [26] 李琴, 代书宇, 杨媛, 等. 共价三嗪骨架吸附剂-固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 3 种青霉素类残留[J]. 色谱, 2022, 40(11): 998-1004.
- LI Qin, DAI Shuyu, YANG Yuan, et al. Determination of three penicillin residues in milk by solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry using a covalent triazine framework sorbent[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(11): 998-1004.
- [27] FERNANDES R, AMADOR P, PRUDÊNCIO C. β -lactams[J]. Reviews in Medical Microbiology, 2013, 24(1): 7-17.
- [28] 李红丽, 吴晓琴, 赵博, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定动物性食品中 24 种残留兽药的基质效应[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 253-259.
- LI Hongli, WU Xiaoqin, ZHAO Bo, et al. Matrix effect in analysis of 24 veterinary drug residues in animal-derived foods by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(20): 253-259.
- [29] 张飞, 王远, 马小宁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测卤肉中 36 种兽药残留[J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 340-348.
- ZHANG Fei, WANG Yuan, MA Xiaoning, et al. Determination of 36 veterinary drug residues in cooked meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(13): 340-348.
- [30] 陈容, 刘育彤, 王泽林, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中 90 种禁用药物残留[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1291-1300.
- CHEN Rong, LIU Yuxing, WANG Zelin, et al. Determination of 90 prohibited drugs residues in poultry eggs by QuEChERS/ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1291-1300.

加工编辑:张昱
收稿日期:2023-12-28