

蜂蜜中兽药残留检测方法的研究进展

张璐*, 孔祥虹, 何强, 邹阳, 李莹, 付骋宇

(陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

摘要: 随着我国蜂业的发展, 蜂蜜中兽药残留问题日益成为食品安全领域的重要内容, 引起世界范围内的广泛关注。兽药残留不仅危害人体健康也对我国蜂蜜的出口带了严重的阻力。近年来国家质量监督检验检疫总局、农业部及卫生与计划生育委员会等对此加大重视程度。由于蜂蜜基质复杂, 其中兽药残留含量较低, 因此, 发展快速、简易、高灵敏度、高通量的兽药检测技术成为了目前迫切的需要。本文结合蜂蜜中兽药残留的现状, 对目前蜂蜜中兽药残留的不同检测方法(液相色谱-串联质谱法、免疫分析法、分子印迹法、毛细管电泳法等技术)进行了阐述, 并对兽药残留检测技术在未来的发展方向进行了进一步展望。

关键词: 蜂蜜; 兽药残留; 检测方法

Research advances on the detection method of veterinary drug residues in honey

ZHANG Lu*, KONG Xiang-Hong, HE Qiang, ZOU Yang, LI Ying, FU Cheng-Yu

(Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an, 710068, China)

ABSTRACT: With the development of apiculture, veterinary drug residues in honey have become a crucial issue in food quality and safety. Veterinary drug residues endanger the health of human being, and affect the export of bee products. Recently, the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China, Ministry of Agriculture of China, National Health and Family Planning Commission of China have paid more attention to the honey market. Because of the complexity of honey matrix and the trace amount of veterinary drug residues, therefore, it is necessary for the development of rapid, simple and easy, high sensitivity, high throughput of veterinary drug detection technology. In the paper, combined with the situation of veterinary drug residues in honey, the different detection methods of these veterinary drug residues in recently year were reviewed, including liquid chromatography-tandem mass spectrometry, immunoassay method, molecular imprinting method and capillary electrophoresis. The future direction of the development of veterinary drug residues detection technology was prospected.

KEY WORDS: honey; veterinary drug residues; detection method

基金项目: 陕西省科技计划项目(2012K02-13)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Shaanxi Province (2012K02-13)

*通讯作者: 张璐, 工程师, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测方法。E-mail: lindazhanglu@126.com

*Corresponding author: ZHANG Lu, Engineer, Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 10 Hanguang North Road, Xi'an, 710068, China, E-mail: lindazhanglu@126.com

1 引言

我国是蜂蜜出口量最大的发展中国家,其中大部分产品销往美国、欧盟、日本等国家,占我国蜂蜜总出口量的 80%,占全球出口总量的 25%^[1]。近年来,我国蜂蜜的主要出口国及地区的检测部门在对来自我国的蜂蜜进行抽检时屡次发现兽药残留超标问题^[2]。因此蜂产品的质量安全要从源头抓起,加大蜂产品质量控制及兽药残留检测监管。本文对蜂产品中兽药残留的来源、检测技术现状及未来检测方向进行分析,以期对蜂蜜兽药残留检测方法的开发提供一定理论基础。

2 蜂产品兽药残留的现状

2.1 药物残留的来源

蜂蜜中兽药残留一方面来源于养蜂过程中养殖户为预防蜜蜂疾病而使用违禁药物和/或长期超量使用兽药,又或在用药期仍然摇蜜或采浆,导致蜂产品中兽药残留超标^[3]。另一方面由于抗生素被广泛用于饲料添加剂中,因此会带入蜂蜜中导致产生一定残留^[4]。2002 年由于在从我国进口的蜂蜜中检出氯霉素、链霉素残留量超标(欧盟 2002/69/EC 禁令),欧盟以此为由,全面禁止中国蜂蜜进入欧盟市场,对中国蜂蜜产业造成了严重的经济损失^[5]。尽管在 2005 年恢复了中国蜂蜜对欧盟国家的出口,但欧盟成员国对中国蜂蜜执行十分严苛的检验监管政策。日本同样对我国出口的蜂产品实施严格的监管政策,对我国输日的蜂王浆中氯霉素实施批批检测的要求,并且要求氯霉素不得检出^[6]。上述问题的出现致使当年我国蜂产品加工、出口企业损失惨重。

2.2 常用的兽药种类

目前常用于养蜂业的兽药包括氯霉素、硝基咪唑类(甲硝唑、二甲硝唑、洛硝达唑)、氨基糖苷类(链霉素、双氢链霉素)、四环素类(四环素、金霉素、强力霉素、土霉素)、大环内酯类、喹诺酮类、磺胺类、头孢类、硝基呋喃及其代谢物。这些兽药在蜂蜜中残留量超标极大地影响了我国蜂蜜以及其他蜂产品的质量安全,威胁人体健康,如在对陕西出产的蜂蜜检测中发现氯霉素、四环素族、大环内酯类中的林可霉素、红霉素,磺胺类中的磺胺甲基噁唑的检出率较高,尤其是氯霉素的检出率在 15%左右^[7]。而且也极大影响到我国蜂产品在国际上的声誉。目前国外研究者高度重视蜂蜜中多种兽药残留的检测技术及方法研究^[8]。

2.3 药物残留的危害

蜂产品中兽药残留对人体造成的危害具有一定的隐蔽性,但却能造成实质性和不可逆的危害^[9],主要集中在

以下几个方面:

2.3.1 过敏反应

长期食用含有低剂量抗生素的蜂蜜,会导致由于反复受到抗生素的刺激而被致敏;被致敏后再次接触同种抗生素时,极易产生过敏反应^[10]。

2.3.2 细菌耐药性

经常食用含有抗生素残留的食品,可使某些菌株由于反复接触而产生抗药性,尤其是金黄葡萄球菌和肠杆菌科的细菌^[11]。由于耐药菌株的存在使得普通抗生素的疗效大大降低,需要借助于更高级的抗生素进行治疗,造成恶性循环。以感染甲氧西林金黄葡萄球菌(MRSA)为例,耐药性患者与非耐药性患者相比,死亡率高出近 64%^[12]。

3 蜂产品兽药残留检测方法

目前我国检测蜂蜜中兽药残留的检测技术主要有离线净化-液相色谱串联质谱技术^[13-15],在线净化-液相色谱串联质谱技术^[16],免疫分析技术^[17],分子印迹技术^[18,19],毛细管电泳技术。

3.1 离线净化-液相色谱串联质谱

离线净化-液相色谱串联质谱技术是目前应用最为广泛的针对动物源性食品中兽药残留检测的手段。该项技术可获得单一分析技术难以达到的效果,在实现色谱分离的基础上,利用待测化合物质荷比之间的差别进行高灵敏度的检测。目前我国对于蜂蜜及蜂产品中大多数兽药残留均制定了相关的国家标准^[20-28]、行业标准^[29,30]。液相色谱串联质谱不仅能应用于同一类兽药残留的检测,同时进行不同种类的兽药的同时检测。Galarini 等^[31]研究了利用液质联用技术检测蜂蜜中链霉素残留的方法,该方法利用水提取,HLB 小柱净化的,在 2.5、10、15、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 这 4 个加标水平上回收率均接近 100%,检出限可达 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Wang 等^[13]建立利用新型聚乙烯醇固相萃取技术测定蜂蜜中氨基糖苷类兽药残留的方法,该方法有良好的回收率,范围在 84%~112%之间,较好的相对标准偏差,方法的检出限为 7.8~19.4 ng/mL 。Shendy 等^[34]建立了 QuEChERS 结合液相色谱串联质谱技术检测蜂蜜中硝基咪唑类兽药残留的方法。该方法检出限为 3.0 g/kg ,在 0.5、1.0、1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个水平加标,回收率在 90.9%~104.8%之间。何强等^[32]建立了超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)同时检测蜂蜜中硝基咪唑、磺胺类、喹诺酮类兽药残留,利用缓冲盐溶液提取,固相萃取柱净化,在 ESI 正模式下进行分析。结果表明,这 36 种兽药的检出限在 0.4~4.0 ng/mL ,在 1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 这 3 个水平的加标回收率在 63.2%~125.5%之间,相对标准偏差低于 22%。侯建波等^[33]建立了固相萃取-液相色谱-串联质谱同时检测蜂蜜中磺胺类、硝基咪唑类、喹诺酮类、大环内酯类、林可酰胺类和吡嗪酮等 6 大类 54 种兽药残留的方法。该方法利用缓冲盐提取,HLB 小

柱净化, 同位素内标定量, 结果表明 6 大类兽药残留的检出限在 0.3~2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 总体回收率为 32.6%~114%之间。尽管上述报道存在标准偏差较大或某些化合物的回收率偏低等问题, 但可以实现对多种兽药残留的初步筛选。随着液相色谱-串联质谱联用技术进一步的发展, 其灵敏度将会继续提高。与此同时, 液相色谱-串联质谱联用技术也存在一定的问题。例如样品需要进行高度净化, 去除杂质、基质等的影响; 这就决定了其前处理过程较为复杂。分析我国目前制定的关于蜂蜜中兽药残留的检测方法, 发现大部分兽药残留, 需要先进行提取和固相萃取小柱净化后, 才能够进入仪器检测, 耗时长, 且液相色谱-串联质谱仪器的操作较为复杂对于检测人员要求较高。

3.2 在线净化-液相色谱串联质谱

在线净化(TF)技术是目前国际上集净化和检测为一体的新型检测技术。与传统的提取方法相比, 在线净化技术通过扩散溶解、尺寸排阻、柱层析等技术将蛋白等一些大分子物质滤掉, 保留目标小分子; 并通过与串联质谱联用, 简化前处理流程、在实现在线净化功能的同时保证了方法的检测灵敏度。目前张璐等^[16]利用该技术建立了在线净化-超高效液相色谱同位素稀释串联质谱法检测蜂蜜中硝基咪唑类及其代谢物的残留的方法, 该方法检出限为 0.1~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在 4 个添加水平的回收率为 73.7%~116.4%, RSD 为 1.1%~9.1%, 该方法可在 20 min 完成所有检测工作。艾连峰等^[35]建立了在线净化液相色谱串联质谱法测定动物源食品中金刚烷胺的残留的方法, 该方法检出限为 0.25~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 添加回收率为 83.3%~93.6%。该技术的优势在于可将样品净化和样品分离结合在一起, 在保证净化效果的前提下缩短检测周期。但是其缺点在于这类仪器一般价格较高, 不利于普及。目前利用该项技术开展蜂蜜中兽药残留检测研究的机构不多。

3.3 免疫分析法

免疫分析法是以抗原与抗体的特异性结合反应检测各种物质(药物、激素、蛋白质、微生物等)的分析方法, 具有特异性强, 灵敏度高(检出限到 1 pg~1 μg), 方便快捷, 分析成本低等优点。目前应用最多、最成熟的技术为酶联免疫吸附测定法(ELISA), 该方法已被广泛应用于动物源性食品、植物源性食品等的检测中。目前制定了利用该技术检测动物源性食品中玉米赤霉烯醇^[36]、蜂蜜中四环素族^[37]、糖皮质类^[38]、链霉素^[39]、蜂蜜中氯霉素^[40]等的国家及行业标准。国内外也有学者利用该项技术测定动物源性食品中兽药残留。Zhou 等^[41]建立了动物源性食品中磺胺类药物残留的酶联免疫检测方法, 该方法通过制备具有特异性的单克隆抗体实现对磺胺类药物的选择特异性检测。同时国外许多公司已将微生物法试剂盒商品化^[42,43]。但是 ELISA 不可避免地存在一定的缺陷: 对于试剂的选择性很

高, 很难实现同时检测多种成分的功能, 对于结构相似的化合物在一定程度上存在交叉反应, 在分析小分子和不稳定化合物方面有一定困难。

3.4 分子印记技术

分子印迹技术是通过人工合成手段将印迹分子与聚合物键合, 获得在空间结构上和结合位点与模板分子匹配的具有多重作用的空穴, 这种空穴对模板分子及其类似物具有选择识别性。该项技术目前应用于非法添加、药物、激素、蛋白质等的分离工作。戴晴等^[44]通过沉淀聚合法制备了对苏丹红 I 具有特异性吸附的分子印迹聚合物。Jin 等^[45]采用沉淀聚合, 以四环素为模板分子, 合成对四环素族类抗生素具有特异性识别的分子印迹聚合物, 以该分子印迹聚合物为固相萃取柱填料, 建立了分子印迹固相萃取-高效液相色谱串联质谱检测食品中四环素族残留的检测方法。与 C_{18} 、HLB 等固相萃取小柱相比较, 该分子印迹固相萃取柱具有更好的净化效果。对于四环素族残留的检测回收率范围为 94.51%~103.0%, 检出限为 0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。目前该方法仍处于实验室研究阶段还没有被广泛应用。

3.5 毛细管电泳法

毛细管电泳法已逐步成为分离科学中的新兴研究领域。具有操作简便、柱效高、分离速度快等特点。毛细管电泳利用样品在电场作用下形成带电粒子, 在电泳和电渗流的共同作用下, 带电粒子的迁移速度不同, 阳离子在负极最先流出, 中性粒子随后, 最后流出的是阴离子的特点, 从而实现对化合物的分离。毛细管电泳根据样品组分在缓冲溶液中所受作用的不同可分为: 毛细管区带电泳、毛细管凝胶电泳、胶束电动毛细管色谱、毛细管等电聚焦、毛细管等速电泳、毛细管电动色谱、毛细管微乳电动色谱等不用类型。但鉴于毛细管电泳法在测定时存在重现性不稳定的情况, 因此在实际检测中的应用受到一定限制。Ge 等^[46]利用毛细管电泳技术建立了测定氨基糖苷类药物的检测方法。样品经过 C_{18} 固相萃取柱净化后, 进入毛细管电泳-安培检测器检测。氨基糖苷类药物的检出限为 0.62~8.6 nmol/L。Santos 等^[47]利用毛细管电泳技术建立了同时检测氨苄西林、青霉素 G、阿莫西林、氯唑西林、四环素、氯霉素的方案。该方法在 $\text{pH}=8$ 的 $2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L KH}_2\text{PO}_4$, 及 $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合缓冲溶液体系中, 加载 18 kV 电压, 利用毛细管电泳-紫外检测器在 210 nm 下实现了不同类别抗生素的同时检测, 检测限为 2.5~5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。回收率均超过 72%。

4 展 望

综上所述, 在当今日益重视食品安全和环境保护的发展趋势下, 快速、便携的筛选性同步检测多残留技术将会成为未来食品检测技术的主流趋势。在未来将更加侧重

利用高效、高灵敏的检测技术开发多类残留物同时检测的方法。随着仪器分析技术的不断提高, 污染物质谱库的逐渐完善, 利用快速溶剂萃取、超临界溶剂萃取等样品前处理技术, 超高效液相色谱串联质谱、超高效液相色谱串联高分辨台式四极杆静电场轨道阱质谱等高分辨质谱技术, 可进一步完善检测技术, 提高分析效率, 降低检测成本。

参考文献

- [1] 惠兴辉. 中国蜂蜜出口问题分析[J]. 中国蜂业, 2010, 61 (10): 18–22.
Hui XH. Challenges analysis of China's honey exportation [J]. Apicult China, 2010, 61 (10): 18–22.
- [2] 曹彦忠. 蜂蜜兽药残留分析技术研究及现状[J]. 中国蜂业, 2011, 29: 62–65.
Cao YZ. Research of analysis technique of the veterinary drug residues in honey [J]. Apicult China, 2011, 29: 62–65.
- [3] 柳青, 罗红霞, 句荣辉, 等. 蜂产品农兽药残留检测技术研究进展[J]. 中国蜂业, 2015, 65: 51–54.
Liu Q, Luo HX, Ju RH, *et al.* Advances of studies on techniques for pesticide and veterinary drug residues determination in bee products [J]. Apicult China, 2015, 65: 51–54.
- [4] 徐书法, 曹坦, 辛广. 蜂产品中抗生素残留检测技术研究概况[J]. 现代科学仪器, 2009, 4: 134–139.
Xu SF, Cao T, Xing G, *et al.* Research situation on detection of antibiotic residues in bee products [J]. Mod Sci Instrum, 2009, 4: 134–139.
- [5] 刁青云, 王允中, 黄宇, 等. 世界主要生产国蜂蜜出口国际竞争力比较分析[J]. 世界农业, 2011, 10: 16–18.
Diao QY, Wang YZ, Huang Y, *et al.* Comparion of international competitiveness of honey exports in the word [J]. Word Agric, 2011, 10: 16–18.
- [6] 陈子剑, 孙蕾. 我国蜂产品出口应如何冲破绿色贸易壁垒[J]. 江苏商论, 2009, 3: 70–71.
Chen ZJ, Sun L. How to break through the green trade barrier in our country's bee products export [J]. Jiangsu Comm Forum, 2009, 3: 70–71.
- [7] Wallner K. Varroacids and their residues in bee products [J]. Apidologie, 1999, 30: 235–248.
- [8] Tremolada P, Bernardelli I, Colombo M, *et al.* Coumaphos distribution in the hive ecosystem study for modeling application [J]. Ecotoxicology, 2004, 13: 589–601.
- [9] Fennema OR. Food Chemistry [M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1985.
- [10] 朱蓓蕾, 李俊锁. 腐霉毒素安全性的毒理学评价[J]. 中国饲料, 1993, 8: 13–15.
Zhu BL, Li JS. Toxicological evaluation of the safety of the toxin [J]. China Feed, 1993, 8: 13–15.
- [11] 淳于加龙, 贾丽萍, 史湘铭, 等. 高效液相色谱法快速测定蜂蜜中四环素族抗生素[J]. 广东微量元素科学, 1997, 2: 66–68.
Chunyu JL, Jia LP, Shi XM, *et al.* Determination of tetracycline antibiotics in honey by HPLC [J]. Guangdong Trace Element Sci, 1997, 2: 66–68.
- [12] 张贤芝, 冯石献. 耐甲氧西林金黄色葡萄球菌感染现状及耐药性分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 8: 2072–2073.
Zhang XZ, Feng SX. The situation of infection and drug resistance analyze of methicilin-resistant staphy-lococcus aureus [J]. Chin J Health Lab Tech, 2011, 8: 2072–2073.
- [13] Wang Y, Ji SL, Zhang F, *et al.* A polyvinyl alcohol-functionalized sorbent for extraction and determination of aminoglycoside antibiotics in honey [J]. J Chromatogr A, 2015, 1403: 32–36.
- [14] Bargan'ska Z, S'lebioda M, Namies 'nik J. Determination of antibiotic residues in honey [J]. Tends Anal Chem, 2011, 30: 1035–1041.
- [15] Dubreil-Chéneau E, Pirottais Y, Verdon E, *et al.* Confirmation of 13 sulfonamides in honey by liquid chromatography–tandem mass spectrometry for monitoring plans: Validation according to European Union Decision 2002/657/EC [J]. J Chromatogr A, 2014, 1339: 128–136.
- [16] 张璐, 孔祥虹, 王茜, 等. 在线净化-超高效液相色谱同位素稀释串联质谱法检测蜂蜜中硝基咪唑类及其代谢物的残留[J]. 分析化学, 2014, 42: 1735–1742.
Zhang L, Kong XH, Wang H, *et al.* Determination of nitroimidazoles and their metabolites residues in honey by turboflow online purification-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42: 1735–1742.
- [17] Guilléna I, Gabaldón JA, Núñez-Delgado E, *et al.* Detection of sulphathiazole in honey samples using a lateral flow immunoassay [J]. Food Chem, 2011, 129: 624–629.
- [18] Lian WJ, Liu S, Wang L. A novel strategy to improve the sensitivity of antibiotics determination based on bioelectrocatalysis at molecularly imprinted polymer film electrodes [J]. Biosens Bioelectron, 2015, 73: 214–220.
- [19] Madiha Bougrini M, Florea A, Cristea C. Development of a novel sensitive molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metal-organic framework for tetracycline detection in honey [J]. Food Control, 2016: 59: 424–429.
- [20] GB/T 18932.19-2003 蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 18932.19-2003 Method for the determination of chloramphenicol residues in honey-LC-MS-MS method [S].
- [21] GB/T 18932.23-2003 蜂蜜中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定方法[S].
GB/T 18932.23-2003 Method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline residues in honey-LC-MS-MS method [S].
- [22] GB/T 20744-2006 蜂蜜中甲硝唑、洛硝达唑、二甲硝唑咪唑残留量的测定[S].
GB/T 20744-2006 Method for determination of metronidazole, ronidazole and dimetridazole residues in honey [S].
- [23] GB/T 22940-2008 蜂蜜中氨基磺酸盐残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 22940-2008 Determination of dapsone residues in honey-LC-MS-MS method [S].
- [24] GB/T 22941-2008 蜂蜜中林可霉素、红霉素、螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素、交沙霉素、吉他霉素、竹桃霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 22941-2008 Determination of lincomycin, erythromycin, spiramycin, tilmicosin, tylosin, josamycin, kitasamycin, oleandomycin residues in honey-LC-MS-MS method [S].
- [25] GB/T 23412-2009 蜂蜜中 19 种喹诺酮类药物残留量的测定方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB/T 23412-2009 Determination of residues of 19 quinolones in honey-LC-MS/MS method [S].

- [26] GB/T 22942-2008 蜂蜜中头孢唑林、头孢匹林、头孢氨苄、头孢洛宁、头孢唑肟残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 22942-2008 Determination of cefazolin, cephalixin, cephalaxin, cefalonium, cefquinome residues in honey- LC-MS-MS method [S].
- [27] GB/T22995-2008 蜂蜜中链霉素、双氢链霉素和卡那霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T22995-2008 Determination of streptomycin, dihydrostreptomycin and kanamycin residues in honey-LC-MS-MS method [S].
- [28] GB/T 23410-2009 蜂蜜中硝基咪唑类药物及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB/T 23410-2009 Determination of residues of nitroimidazoles and their metabolites in honey-LC-MS/MS method [S].
- [29] SN/T 1925-2007 进出口蜂产品中链霉素、双氢链霉素残留量的检测方法 液相色谱-串联质谱法[S].
SN/T 1925-2007 Determination of streptomycin and dihydrostreptomycin residues in bee products for import and export-LC-MS/MS [S].
- [30] SN/T 2062-2008 进出口蜂王浆中大环内酯类抗生素残留量的检测方法 液相色谱串联质谱法[S].
SN/T 2062-2008 Determination of macrolide antibiotics residues in royal jelly for import and export -LC-MS/MS method [S].
- [31] Galarini R, Saluti G, Giuseppe D, *et al.* Multiclass determination of 27 antibiotics in honey [J]. Food Control, 2015, 48: 12-24.
- [32] 何强, 孔祥虹, 李建华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蜂蜜中硝基咪唑类、磺胺类、喹诺酮类兽药残留[J]. 分析试验室, 2010, 29: 61-65.
He Q, Kong XH, Li JH, *et al.* Simultaneous determination of nitroimidazoles, sulfonamides and quinolones residues in honey by ultra performance liquid chromatography ionization tandem mass spectrometric detection [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29: 61-65.
- [33] 侯建波, 谢文, 陈笑梅, 等. 固相萃取-液相色谱-质谱/质谱法同时测定蜂蜜中的多类药物残留[J]. 色谱, 2011, 29: 535-542.
Hou JB, Xie W, Chen XM, *et al.* Simultaneous determination of multi-veterinary drug residues in honey by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29: 535-542.
- [34] Shendy AH, Al-Ghobashy MA, Alla SAG. 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 Chem, 2016, 190: 982-989
- [35] 艾连峰, 马育松, 陈瑞春, 等. 在线净化液相色谱串联质谱法测定动物源食品中金刚烷胺的残留[J]. 分析化学, 2013, 6: 1194-1198
Ai LF, Ma YS, Chen RC, *et al.* Determination of amantadine residues in foods of animal origin by on-line cleanup liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 6: 1194-1198.
- [36] SN/T 4143-2015 出口动物及其制品中玉米赤霉醇残留量检测方法 酶联免疫法[S].
SN/T 4143-2015 Method for determination of zearanol residues in foodstuffs of animal origin -enzyme-linked immunosorbent assay method [S].
- [37] GB/T18932.28-2005 蜂蜜中四环素族抗生素残留量测定方法 酶联免疫法[S].
GB/T18932.28-2005 Method for determination of tetracyclins antibiotics residues in honey -enzyme-linked immunosorbent assay method [S].
- [38] SN/T 1970-2007 进出口动物源性食品中地塞米松、倍他米松、氟强泼尼松龙和双氟美松残留量测定方法 酶联免疫法[S].
SN/T 1970-2007 Determination of dexamethasone, betamethasone, triamcinolone and flumethasone residues in foodstuffs of animal origin for import and export- enzyme-linked immunosorbent assay [S].
- [39] GB/T21330-2007 动物源性食品中链霉素残留量测定方法 酶联免疫法[S].
GB/T21330-2007 Method for determination of streptomycin residues in animal original food- enzyme-linked immunosorbent assay [S].
- [40] GB/T18932.21-2003 蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法 酶联免疫法[S].
GB/T18932.21-2003 Method for the determination of chloramphenicol residues in honey- enzyme-linked immunosorbent assay method [S].
- [41] Zhou Q, Peng DP, Wang YL, *et al.* A novel hapten and monoclonal-based enzyme-linked immunosorbent assay for sulfonamides in edible animal tissues [J]. Food Chem, 2014, 154: 52-62.
- [42] Scheer M. Studies on the antimicrobial agents five pathogens isolated in cave in the Netherlands [J]. Vet Quart, 1990, 12: 212-219.
- [43] Catharina YWA, Wenhong LA. Bridging study between liquid chromatography and microbial inhibition assay method for determining amoxicillin residues in catfish muscle [J]. J AOAC Inter, 1998, 81: 3-5.
- [44] 戴晴, 王妍, 包学伟, 等. 苏丹红 I 分子印迹聚合物的制备及其性能评价[J]. 色谱, 2009, 27: 764-768.
Dai J, Wang Y, Bao XW, *et al.* Preparation and evaluation of sudan red I molecularly imprinted polymer [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27: 764-768.
- [45] Jing T, Gao XD, Wang P, *et al.* Determination of trace tetracycline antibiotics in foodstuffs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with selective molecular-imprinted solid phase extraction [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 393: 2009-2018.
- [46] Ge SL, Tang WR, Han RB, *et al.* Sensitive analysis of aminoglycoside antibiotics via hyphenation of transient moving substitution boundary with field-enhanced sample injection in capillary electrophoresis [J]. J Chromatogr A, 2013, 1295: 128-135.
- [47] Santos SM, Hentiques M, Duarte AC, Esteves VI. Development and application of a capillary electrophoresis based method for the simultaneous screening of six antibiotics in spiked milk samples [J]. Talanta, 2007, 71: 731-737.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



张璐, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测方法。

E-mail: lindazhanglu@126.com