

冷鲜肉中 β -受体激动剂测定方法的比对及优化研究

周一冉^{1,2}, 张琳², 郭海涵¹, 王明林^{1*}

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 泰安 271001; 2. 济宁市食品药品检验检测中心, 济宁 272000)

摘要: **目的** 对盐酸克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇的现有检测方法进行比对, 并经优化得到一种基于超高效液相色谱-串联质谱 (ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 的检测方法。**方法** 对 2 种现行检测标准和 QuEChERS 方法进行方法确认比对, 并基于标准方法原理进行逐步优化。通过酶解、无机提取、调 pH、有机提取、固相萃取、浓缩过程进行前处理, 并通过 UPLC-MS/MS 对冷鲜肉中盐酸克伦特罗、莱克多巴胺和沙丁胺醇进行分析。**结果** 该优化方法定量限在 0.08~0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 区间, 3 个浓度的加标回收率在 81.4%~94.6% 区间, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 小于 8.1% ($n=5$)。**结论** 该方法相比标准方法, 前处理时间缩短一半以上, 仪器分析效率也有所提高; 相比于 QuEChERS 方法具有更低的定量限和更稳定的回收率。

关键词: 冷鲜肉; 盐酸克伦特罗; 莱克多巴胺; 沙丁胺醇

Comparison and optimization of methods for determination of β -receptor agonists in chilled meat

ZHOU Yi-Ran^{1,2}, ZHANG Lin², GUO Hai-Han¹, WANG Ming-Lin^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271001, China;
2. Jining Center for Food and Drug Control, Jining 272000, China)

ABSTRACT: Objective To compare the available methods for determination of clenbuterol hydrochloride, ractopamine and salbutamol, and obtain an optimized detection method based on high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Two kinds of available standard methods and QuEChERS methods were employed for validation and comparison, following optimization step by step based on the principle of standard method. Clenbuterol hydrochloride, lake dopamine and salbutamol in chilled meat were analyzed by pretreatment including enzyme hydrolysis, inorganic extraction, pH adjustment, organic extraction, solid phase extraction, concentration, and detected by UPLC-MS/MS. **Results** The limit of quantitation of method were 0.08-0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries at 3 spiked levels were 81.4%-94.6%, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 8.1% ($n=5$). **Conclusion** Compared with the standard method, the pretreatment time of this method is more than half, and the efficiency of instrumental analysis is improved. Compared with QuEChERS method, it has

基金项目: 山东省重点研发项目(2017GSF220017)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province (2017GSF220017)

*通讯作者: 王明林, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。E-mail: mlwang@sdau.edu.cn

*Corresponding author: WANG Ming-Lin, Professor, College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271001, China. E-mail: mlwang@sdau.edu.cn

lower limit of quantitation and more stable recovery rate.

KEY WORDS: chilled meat; clenbuterol hydrochloride; ractopamine; salbutamol

1 引言

β -受体激动剂是一类用于防治人和动物支气管哮喘疾病的药物, 近年来发现其被添加到饲料中可以显著提高畜类的瘦肉率而被大量使用, 被人们称为“瘦肉精”^[1]。由于其极易在动物组织中蓄积残留, 进而导致人类食用后出现肌肉震颤、心率加快、呕吐腹泻等不良反应, 因此其已经被欧盟、美国等国家和地区禁用, 我国农业部门也明令对其在畜禽养殖过程中禁用^[2]。因此, 以盐酸克伦特罗、莱克多巴胺和沙丁胺醇为代表的 β -受体激动剂已成为兽药非法使用和残留的重点监测对象。

目前, β -受体激动剂的液相色谱-质谱联用检测方法有多个国家推荐标准和行业推荐标准, 其中 GB/T 22286-2008^[3]和农业部 1025 号公告-18-2008^[4]是食品和农产品检测中最常用到的检测方法。在这 2 个标准中, 样品都是经过酶解、缓冲溶液提取、调酸调碱、换相提取、氮吹浓缩、SPE 净化、浓缩定容后进行仪器分析, 前处理过程十分繁琐, 成为制约检测效率的重要因素^[5], 对这类物质的检测方法的改进也是研究热点^[6,7]。近年来, 基于分散固相净化(disperse solid phase extraction, d-SPE)技术迅速发展的 QuEChERS(quick、effect、cheap、easy、rugged、safe)前处理方法, 自 2003 年被提出以来^[8], 已被广泛应用到农药残留分析^[9-12]、环境污染物和真菌毒素分析^[13-15]中。针对动物组织的基质特点, 国内外研究人员同样开发了适用于兽药残留^[16,17]和 β -受体激动剂检测^[18,19]的 d-SPE 前处理方法, 但方法的实际应用仍不多。

本研究旨在对上述标准方法和 QuEChERS 方法进行比对, 并选择更优的方法进行逐步改进优化, 在保证方法准确性和重复性的基础上, 缩短前处理时间, 降低检出限, 更好的解决实际检测操作过程中遇到的问题。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Acquity UPLC 超高效液相色谱仪、Quattro Premier XE 三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司); SB-800DT 超声波清洗机(宁波新芝科技有限公司); MS3 漩涡混合仪(德国 IKA 公司); 3-30K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); ASPECGX-271/406S 全自动固相萃取系统(英国 Gilson 公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

盐酸克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 甲醇)、3 种物质的同位素内标混合标准溶液

(10 $\mu\text{g/mL}$, 甲醇)(美国 AChemTek 公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 高氯酸、氢氧化钠、甲基叔丁基醚(methyl tertiary butyl ether, MTBE)、乙酸乙酯、甲酸、氨水(分析纯, 上海国药集团试剂有限公司); β -葡萄糖醛苷酶/芳基硫酸酯酶(99%, 德国 Sigma 公司); C_{18} 净化粉(40 μm , 山东青云公司); MCX 固相萃取柱(美国 Waters 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

β -受体激动剂标准溶液: 将盐酸克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇的混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)用甲醇稀释至 100 ng/mL ; 将克伦特罗 D-9、莱克多巴胺 D-3、沙丁胺醇 D-3 混合标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)稀释至 100 ng/mL , 均放于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存, 在使用时按需要配制标准曲线各浓度点。

0.2 mol/L 乙酸铵溶液: 称取 1.54 g 乙酸铵, 溶于水中, 并定容至 100 mL。

5%氨水-甲醇溶液: 量取 25 mL 氨水, 置于 500 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度。

1%甲酸-水溶液: 吸取 10 mL 甲酸, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度。

2.2.2 样品前处理

冷鲜肉样品通过粉碎机打碎成肉泥, 冷藏待用。称取 2.00 g 粉碎好的肉泥, 分别加入同位素内标物混合标准使用液 50.0 μL 、0.2 mol/L 乙酸铵溶液(pH=5.2) 8.0 mL 和 β -葡萄糖醛苷酶/芳基硫酸酯酶 20 μL , 涡旋混匀, 于 37 $^{\circ}\text{C}$ 下避光水浴振荡 16 h。酶解后, 涡旋 20 s 混匀, 加入高氯酸 0.15 mL, 在 10000 r/min 条件下离心 5 min。将上清液转移至另一离心管中, 加入 10 mol/L NaOH 溶液 0.25 mL, 随后加入 NaCl 0.5 g 和 MTBE-乙酸乙酯(1:1, V:V)混合提取液 8 mL, 涡旋 20 s 混合, 超声波提取 3 min, 在 10000 r/min 条件下离心 5 min。

转移上清液至另一离心管中, 加入甲酸 0.1 mL, 涡旋 5 s 混匀, 并通过 MCX 固相萃取柱进行净化(使用前用 4 mL 甲醇湿润活化小柱), 依次使用 4 mL 甲醇和 4 mL 甲酸-水(2:98, V:V)溶液进行淋洗, 并将小柱彻底抽滤干。随后, 使用 5%氨水-甲醇溶液 4 mL 洗脱柱子上待测成分, 流速控制在 0.5 mL/min, 并将洗脱液在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮气吹干。准确加入初始流动相 1%甲酸/水-乙腈溶液(95:5, V:V) 1 mL, 超声混匀, 过 0.22 μm 滤膜转移至进样瓶内, 准备上机操作。

2.2.3 标准曲线配制及空白实验

标准曲线采用基质匹配法进行配制。将按照本法进行了前处理和仪器分析后定性未发现目标化合物峰的样品,

在每批次测试时分别向其中加入混标 0.5、2、10、20、50 ng, 配制成 0.25、1.0、5.0、10、25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准序列, 并按 2.2.2 中的方法加入同位素内标溶液。另用该未检出的阴性样品进行伴随空白实验。

2.2.4 比对方法样品前处理

采用 GB/T 22286-2008^[3] 和农业部 1025 号公告-18-2008 方法^[4] 及郭海霞等^[19] 研究中的分散固相净化方法作为比对方法。

2.2.5 仪器分析条件

(1) 超高效液相色谱条件

Waters BEH-C₁₈ 液相色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 流速: 0.25 mL/min, 进样体积: 10 μL , 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相及梯度洗脱程序见表 1。

表 1 3 种 β -受体激动剂检测液相色谱梯度洗脱方法
Table 1 Gradient program of mobile phase for determination of 3 β -receptor agonists

时间/min	A: 1%甲酸-水/%	B: 乙腈/%
0	95	5
0.5	95	5
3.5	20	80
5.0	0	100
6.0	0	100
6.1	95	5
7.0	95	5

(2) 质谱条件

选用多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)正离子模式。其他所采用的参数包括脱溶剂气体流量和温度、源温

度、锥孔气流和毛细管电压分别设为 400 L/min、350 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、200 L/min 和 4 kV。目标化合物的保留时间、母离子、子离子、锥孔电压、碰撞电压参数见表 2。

3 结果与分析

3.1 现有方法的比对研究

本研究按照 2.2.4 中的 3 种现有方法对样品进行前处理, 并按照 2.2.5 仪器分析条件进行分析, 进行了方法确认, 结果见表 3。通过实验发现, 2 种标准方法在给定定量限(0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$)处信噪比较大, 均大于 15, 能够进一步下探。另外, 同位素内标物参与定量处理和不参与定量处理前后差别较大, 在不参与定量处理时各项数值均不理想。而 QuEChERS 实验方案在 1 ng/mL 处得到 11.6 的 S/N 信噪比, 说明定量限难以进一步下探; 线性范围为 1~20 ng/mL, r^2 分别为 0.996、0.997 和 0.995, 并不理想。另外, 由于上述 2 种标准方法为浓缩定容, 而 QuEChERS 方法为稀释定容, 检出限和定量限也是其比较明显的劣势。因此, 本研究选择标准方法采用的无机-有机两步萃取手段和固相萃取净化手段, 进行方法优化。

3.2 前处理方法的逐步优化讨论

本研究对 2 种标准方法进行了步骤拆分讨论, 并结合 QuEChERS 方法中的部分操作, 基于提升可操作性和节省时间的思路进行了改进:

(1) 保留酶解操作: 本研究采集到 5 个检测出目标物的样品(质控样本), 其中 1、2、3 含有盐酸克伦特罗, 4 和 5 含有沙丁胺醇, 并进行了添加/不添加酶解过程的测试。由图 1(a)的结果可以看出, 酶解过程对于阳性样品的真实结果的保证是十分重要的, 因此该步骤及相应条件得以保留。

表 2 β -受体激动剂保留时间、母离子、子离子、锥孔电压和碰撞能量
Table 2 Retention time, precursor ions, daughter ions, cone voltage and collision voltage for β -receptor agonists

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	对应内标物质
盐酸克伦特罗	2.44	277.3	203.2*	30	18	克伦特罗-D9
			259.2	30	10	
莱克多巴胺	2.22	302.3	164.2*	25	17	莱克多巴胺-D3
			264.2	25	12	
沙丁胺醇	1.61	240.3	148.2*	25	19	沙丁胺醇-D3
			222.2	25	10	
克伦特罗-D9	2.44	286.4	204.2	25	18	
莱克多巴胺-D3	2.22	305.4	167.2	25	15	
沙丁胺醇-D3	1.61	243.4	151.2	25	20	

注: *为定量离子。

表 3 3 种参考方法的方法学验证结果($n=3$)
Table 3 Certification results of 3 reference method($n=3$)

化合物	相关系数 r^2	给定定量限浓度 信噪比	0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标		1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标		5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
GB/T22286-2008								
盐酸克伦特罗	0.997	22.5	91.6	2.7	89.1	5.5	94.6	4.2
莱克多巴胺	0.997	31.8	87.3	5.6	93.7	4.7	89.8	1.5
沙丁胺醇	0.998	15.3	94.4	7.4	99.5	1.9	105.4	3.3
农业部 1025 号公告-18-2008								
盐酸克伦特罗	0.998	38.9	104.1	3.5	96.3	7.3	96.3	5.8
莱克多巴胺	0.997	25.6	95.3	6.1	103.4	2.5	91.7	1.6
沙丁胺醇	0.998	23.3	97.6	4.0	85.7	3.4	102.1	3.7
QuEChERS 方法								
盐酸克伦特罗	0.996	11.7	/	/	94.6	5.8	95.3	0.9
莱克多巴胺	0.997	8.5	/	/	108.5	3.7	86.4	8.3
沙丁胺醇	0.995	2.7	/	/	91.1	4.1	90.1	4.4

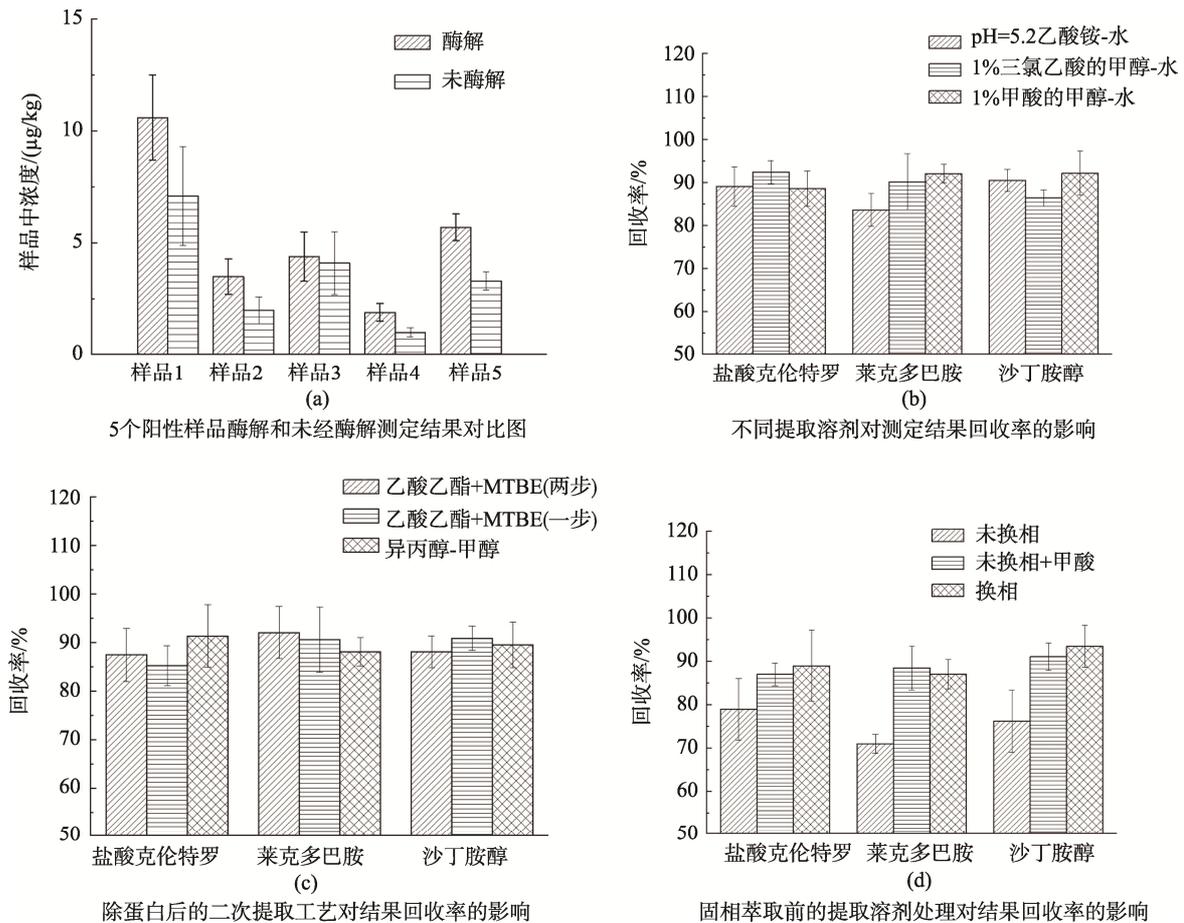


图 1 前处理工序优化讨论($n=2$)

Fig. 1 Optimization and discussion of process in pretreatment ($n=2$)

(2) 保留乙酸铵缓冲液提取操作: 本研究对比了 pH=5.2 的乙酸铵水溶液、1%三氯乙酸的甲醇-水溶液和 1% 甲酸的甲醇 3 种提取液进行比较, 在实际提取过程中发现, 采用乙酸铵水溶液可以使更为固-液两相混合更为均匀, 且提取液颜色较浅, 而在甲醇-水溶液和甲醇的提取过程中提取液略微偏红且出现固体结块现象。而 3 种溶剂的提取, 对目标化合物的回收率影响不大(图 1(b)), 因此本实验保留 pH=5.2 的乙酸铵水溶液进行提取。

(3) 简化标准方法中调酸除蛋白和二次 pH 调节操作: 本研究对调酸除蛋白过程进行了简化, 将几步操作标准化, 相比原方法省去一步离心、一步转移和使用 pH 计调节的过程。

(4) 改进有机相二次提取操作: 本研究尝试了两种的提取液的配比方法, 结果如图 1(c)所示, 可以看出 MTBE-乙酸乙酯的提取效果要优于异丙醇-甲醇及甲醇单独提取的效果, 且两步提取与一步提取几乎无差别, 因此本研究采用结合 NaCl 盐析的 MTBE-乙酸乙酯的一步提取。

(5) 简化提取液氮吹复溶操作: 本研究对有机提取液直接上柱和换相上柱进行了比对, 并考虑到固相萃取的阳离子交换的特点而向有机相中加入 0.1 mL 甲酸, 结果如图 1(d)所示。可以看出, 未换相的方法得到的莱克多巴胺和沙丁胺醇的回收率更低, 但甲酸的加入能有效控制损失。因

此, 本研究省去了萃取液氮吹复溶的操作步骤, 改为加入甲酸混合后直接上柱。

综上, 在表 4 中列举了改进方法及标准方法在酶解操作后的提取净化分步效率对比。相比之下, 本研究设计方法总时长由标准方法的 1.6~1.9 h 缩短至 0.7 h, 时间节省一半以上, 大大提高分析效率。

3.3 仪器分析方法的优化

仪器方法参考了标准方法中^[1,2]的较为成熟的梯度洗脱程序和质谱各项参数设置, 在此基础上进行了部分参数的优化, 包括离子源毛细管电压和碰撞电压等, 得到相对较快的分析时间和较好的分离度。1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下(加标回收测试实验中间浓度点)的总离子流图见图 2。

3.4 方法验证

本研究对设计的实验方法进行了验证, 包括线性范围及相关系数、定量限, 结果如表 5 所示。由于标准曲线为基质匹配标准曲线而无需换算, 因此直接采用 10 倍信噪比对应的浓度作为方法定量限(limit of quantitation, LOQ)。经验证, 方法定量限在 0.08~0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 线性范围为 0.25~25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相关系数分别为 0.996、0.994、0.996, 在 0.25、1.0、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个浓度加标回收率在 81.4%~94.6%范围内, RSD 不高于 8.1%。

表 4 标准方法与本研究采用改进方法的分步效率对比

Table 4 Comparison for efficiency(costing time) of modified procedure in this research and standard methods insteps.

检测方法	提取 1/min	调酸/min	提取 2/min	浓缩 1/min	固相萃取/min	浓缩 2/min	总时长/h
GB/T22286-2008	15	10	20	20	20	15	1.6
农业部 1025 号公告-18-2008	15	15	30	20	20	15	1.9
本研究改进方法	6	6	6	/	15	15	0.7

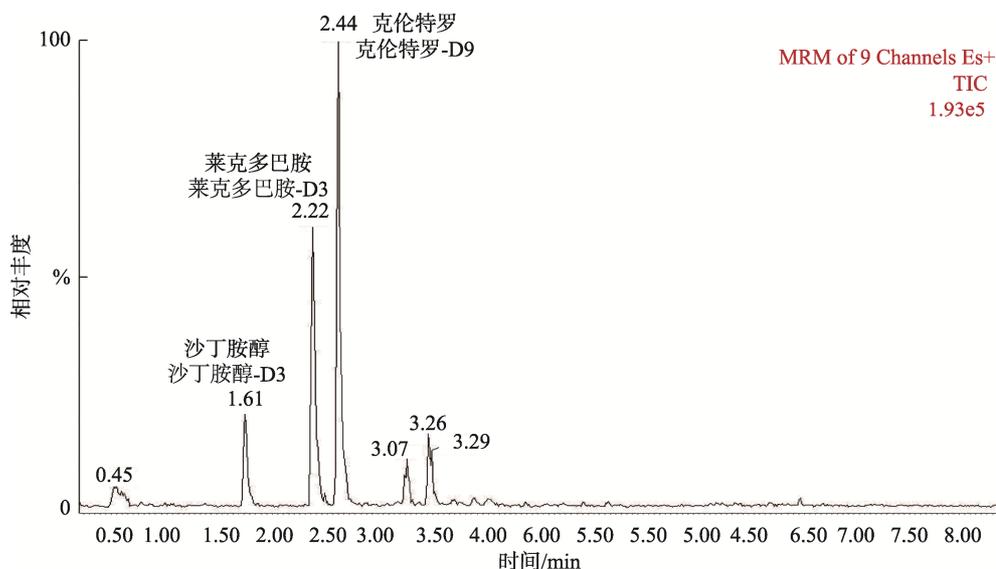


图 2 3 种 β -受体激动剂及对应同位素内标物的总离子流图($c=1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$)

Fig. 2 Total chromatography of 3 β -receptor agonists and corresponding internal standards ($c=1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$)

表 5 本研究优化方法的方法学验证
Table 5 Method validation of optimized procedure in this study

化合物	线性范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相关系数 r^2	加标回收率(RSD)/%, $n=5$		
				0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
盐酸克伦特罗	0.25~25	0.12	0.996	85.5(2.8)	88.4(2.1)	81.4(2.5)
莱克多巴胺	0.25~25	0.08	0.994	94.6(4.7)	88.6(3.4)	90.5(4.0)
沙丁胺醇	0.25~25	0.17	0.996	91.4(8.1)	85.7(7.0)	90.5(7.1)

3.5 实际样品测定

对济宁市任城区 3 处大型超市及 2 处农贸市场进行采样, 共采集 8 份冷鲜猪肉样本。采用本研究优化后的方法和 2.2.4 中采用的 3 种参考方法对上述 8 份冷鲜肉样本进行测定, 每个样本测试进行 2 次平行独立测定。通过 4 种方法对上述 8 批次样本进行测定, 均未发现阳性样品(含量低于各方法检出限), 但本研究方法在共同测试过程中相比于标准方法体现出快速、高效的特点, 且相比于 QuEChERS 方法获得了更优的离子流图。

4 结 论

本研究通过对基于固相萃取净化的 GB/T 22286-2008 和农业部 1025 号公告-18-2008 2 种标准方法和基于 QuEChERS 提取净化的方法进行比对, 确定了固相萃取方法为测定冷鲜肉中 β -受体激动剂较优的方法; 在标准方法基础上保留了酶解操作及标准方法中的乙酸铵缓冲液提取操作, 简化了标准方法中调酸除蛋白和二次 pH 调节操作, 改进了有机相二次提取操作, 简化了提取液氮吹复溶操作, 并优化了仪器分析方法和参数。将该方法进行了验证, 得到方法定量限在 0.08~0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 线性范围为 0.25~25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相关系数分别为 0.996、0.994、0.996, 在 0.25、1.0、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个浓度加标回收率在 81.4%~94.6% 范围内, RSD 不高于 8.1%。该方法相比标准检测方法, 能够达到相同的精密度和准确度水平, 且能够大幅缩短检测时间; 相比目前较热门的 QuEChERS 方法, 本研究方法具有更低的定量限、更优的线性参数。

参考文献

- [1] 孙雷, 张骊, 朱永林, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中残留的 9 种 β -受体激动剂[J]. 色谱, 2018, 26(6): 709-713.
Sun L, Zhang L, Zhu YL, et al. Simultaneous determination of nine β -agonist residues in animal derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 26(6): 709-713.
- [2] 张清安, 范学辉. 动物性食品中盐酸克伦特罗(瘦肉精)残留危害及其检测方法研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(9): 108-111, 119.
Zhang QA, Fan XH. Hazard of clenbuterol residual in animal food and research progress on its determination method [J]. Food Ferment Ind, 2004, 30(9): 108-111, 119.
- [3] GB/T 22286-2008 动物源性食品中多种 β -受体激动剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法[S].
GB/T 22286-2008 Determination of β -agonists residues in foodstuff of animal origin-Liquid chromatography with tandem-mass spectrometric method [S].
- [4] 农业部 1025 号公告-18-2008 动物源性食品中 β -受体激动剂残留检测液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement No. 1025 of the Ministry of agriculture-18-2008 Determination of β -agonists residues in animal derived food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [5] 高洁, 苗虹. 兽药残留检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 14-16.
Gao J, Miao H. Recent development of analytical methods for veterinary drug residues [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(1): 14-16.
- [6] 汤铁伟, 王硕, 励建荣, 等. β -兴奋剂盐酸克伦特罗残留检测方法最新研究进展[J]. 中国食品学报, 2013, 5(13): 155-160.
Tang YW, Wang S, Li JR, et al. Recent developments of detecting clenbuterol hydrochloride residues in different samples [J]. J Food Sci Technol, 2013, 5(13): 154-160.
- [7] Simon T, Shellaiah M, Steffi P, et al. Development of extremely stable dual functionalized gold nanoparticles for effective colorimetric detection of clenbuterol and ractopamine in human urine samples [J]. Anal Chim Acta, 2018, 1023: 96-104.
- [8] Lehotay S, Maštovská K, Yun S. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes [J]. AOAC Int, 2005, 88(2): 630-638.
- [9] González-Curbelo M, Socas-Rodríguez B, Herrera-Herrera A, et al. Evolution and applications of the QuEChERS method [J]. TrAC Trends Anal Chem, 2015, 71: 169-185.
- [10] Qin Y, Zhang J, Li Y, et al. Automated multi-filtration cleanup with nitrogen-enriched activated carbon material as pesticide multi-residue analysis method in representative crop commodities [J]. J Chromatogr A, 2017, 1515: 62-68.
- [11] 许秀敏, 龙朝阳, 黄伟雄, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时快速检测果蔬中 35 种甲氧基丙烯酸酯类和三类类杀菌剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 1039-1047.
Xu XM, Long CY, Huang WX, et al. Simultaneous rapid determination of 35 methoxyacrylate and triazole fungicides in fruits and vegetables by QuEChERS- ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 1039-1047.
- [12] 金婷, 孙欣, 李卓瓦, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法检测石榴中的 19 种含磷农药残留 [J/OL]. 食品与发酵工业.

- <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.015976>
Jin T, Sun X, Li ZW, *et al.* Determination of 19 pesticide residues in pomegranates using QuEChERS coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J/OL]. Food Ferment Ind, <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.015976>
- [13] González-Jartín JM, Alfonso A, Rodríguez I, *et al.* A QuEChERS based extraction procedure coupled to UPLC-MS/MS detection for mycotoxins analysis in beer [J]. Food Chem, 2019, 275: 703–710.
- [14] Santos AG, Regis ACD, Da-Rocha GO, *et al.* A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air [J]. J Chromatogr A, 2016, 1435: 6–17.
- [15] 李帅, 陈辉, 金铃和, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中 20 种全氟烷基化合物[J]. 色谱, 2017, 5(35): 495–501.
Li S, Chen H, Jin LH, *et al.* Determination of 20 perfluorated alkyl substances in honey by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 5(35): 495–501.
- [16] 陈磊, 吴赞琦, 赵志勇, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法快速测定土壤中 19 种氟喹诺酮类抗生素残留[J]. 分析测试学报, 2019, 2(38): 194–200.
Chen L, Wu YQ, Zhao ZY, *et al.* Rapid determination of 19 fluoroquinolones antibiotic residues in soil by quechers/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2019, 2(38): 194–200.
- [17] Delatour T, Racault L, Bessaire T, *et al.* Screening of veterinary drug residues in food by LC-MS/MS. Background and challenges [J]. Food Addit Contam A, 2018, 35(4): 632–645.
- [18] 曲斌, 耿士伟, 陆桂萍, 等. 新型 QuEChERS 方法结合液相色谱串联质谱法快速测定猪肝中 β -受体激动剂残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 12(6): 4748–4754.
- Qu B, Geng SW, Lu GP, *et al.* Rapid determination of β -agonists residuals in pig liver by liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with novel QuEChERS method [J]. J Food Saf Qual, 2015, 12(6): 4748–4754.
- [19] 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 HX, Xiao GY, Zhang XQ, *et al.* Simultaneous determination of 121 veterinary drugs in pork by QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(12): 1242–1250.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



周一冉, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。
E-mail: sfdazyr@163.com



王明林, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。
E-mail: mlwang@sdau.edu.cn