

QuEChERS-高效液相色谱串联质谱法快速筛查 分析食品中五氯酚酸钠残留

孙金影¹, 安丽红², 杨 敏¹, 刘金明¹, 徐小燕¹, 蔡志斌^{1*}

(1. 深圳市龙岗区疾病预防控制中心, 深圳 518172; 2. 天津经济技术开发区卫生防病站, 天津 300457)

摘 要: **目的** 建立动物性食品中五氯酚酸钠(pentachlorophenol sodium, PCP-Na)残留的高效液相色谱串联三重四级杆质谱(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)快速筛查分析方法。**方法** 样品采用 80%乙腈水溶液提取, 提取液经 QuEChERS 净化管净化、氮吹浓缩并以 40%甲醇定容。以甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液为流动相梯度洗脱, 经 Waters Acquity UPLC HSS T3(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 色谱柱分离, 质谱采用负离子电喷雾离子化(ESI)、多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式定性和定量。**结果** 方法线性范围为 0.3~20.0 μg/L($r>0.999$), 对于畜禽类动物性食品, 加标浓度为 2.0 μg/kg 和 10.0 μg/kg 时回收率范围为 68.5%~99.3%, 相对标准偏差为 1.7%~16.2%($n=6$)。方法检出限为 0.1 μg/kg, 定量限为 0.3 μg/kg。**结论** 本方法样品前处理快速、简单, 检测灵敏度高、选择性好, 适用于大批量动物性食品样品中痕量五氯酚酸钠残留的快速筛查分析。

关键词: 五氯酚酸钠; QuEChERS; 高效液相色谱串联质谱法; 电喷雾离子化; 多反应监测

Rapid screening analysis of pentachlorophenol sodium residue in foods by QuEChERS-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

SUN Jin-Ying¹, AN Li-Hong², YANG Min¹, LIU Jin-Ming¹, XU Xiao-Yan¹, CAI Zhi-Bin^{1*}

(1. Longgang District Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518172, China; 2. Tianjin Economic Technical Development Area Sanitation and Antiepidemic Station, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid screening analysis method for pentachlorophenol sodium (PCP-Na) residue in animal-origin foods by QuEChERS-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted with 80% acetonitrile aqueous solution, the extract was purified by QuEChERS purification tube, concentrated by nitrogen blowing and fixed with 40% methanol. Methanol-5 mmol/L ammonium acetate aqueous solution was used as mobile phase for gradient elution, and samples were separated by Waters Acquity UPLC HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) column. The mass spectrometry was qualitative and quantitative by negative ion electrospray ionization (ESI) and multiple reaction monitoring (MRM). **Results** PCP had good linear relationships in the range of 0.3~20.0 μg/L with the correlation coefficient higher than

基金项目: 深圳市龙岗区医疗卫生科技计划项目(LGKCYLWS2018000031)

Fund: Supported by the Medical Scientific and Technologic Project of Longgang District (LGKCYLWS2018000031)

*通讯作者: 蔡志斌, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: 1005754603@qq.com

*Corresponding author: CAI Zhi-Bin, Chief Technician, Longgang District Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518172, China. E-mail: 1005754603@qq.com

0.999. For animal-original food samples, recoveries ranged from 68.5% to 99.3% with relative standard deviations (RSDs) of 1.7%~16.2% ($n=6$). The limits of detection (LOD) ($S/N=3$) and limits of quantification (LOQ) ($S/N=10$) were 0.1 $\mu\text{g/kg}$ and 0.3 $\mu\text{g/kg}$, respectively. **Conclusion** The proposed method is of rapid, simplicity, high sensitivity and good selectivity, which is suitable for rapid PCP-Na residue screening analysis of large quantities animal-origin foods.

KEY WORDS: pentachlorophenol sodium; QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; electrospray ionization; multiple reaction monitoring

1 引言

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)及其钠盐五氯酚酸钠(pentachlorophenol sodium, PCP-Na)作为高效、廉价的有机氯农药,常用作杀菌剂、除草剂、木材防腐剂,也用于杀灭血吸虫宿主钉螺等^[1,2]。五氯酚酸钠易溶于水,容易造成水体和土壤的污染,并可进一步通过食物链进入动植物体内。PCP-Na 进入人体后转化为 PCP, PCP 同时具有酚和有机氯的毒性,能抑制生物代谢过程中氧化磷酸化作用,可对人体的肝、肾及中枢神经系统造成损害,并具有致畸、致癌和致突变作用,已被国际癌症研究机构和美国环境保护局分别列为 2B 类致癌物和持久性有机污染物^[3-5]。我国高度重视动物性食品 PCP-Na 残留可能引发的食品安全问题,2002 年农业部发布第 235 号公告,规定动物源性食品中不得检出 PCP-Na^[6],2018 年《国家食品安全监督抽检实施细则(2018 年版)》^[7]规定畜禽肉及其副产品中 PCP-Na 残留为抽检项目,2019 年 12 月中华人民共和国农业农村部又发布第 250 号公告《食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单》^[8],禁止对食品动物使用 PCP-Na。

目前液相色谱^[9]、气相色谱^[10,11]、液相色谱质谱联用^[12-14]、气相色谱质谱联用^[15-17]以及电化学^[18]等技术已用于环境、生物及食品等样品中 PCP 及其钠盐的检测。动物性食品含较多蛋白质、油脂、色素、糖类等,样品处理不干净会缩短色谱柱使用寿命且影响分析结果的准确性。固相萃取(solid phase extraction, SPE)方法选择性好并对待测组分有富集作用,常用于食品中 PCP-Na 检测的样品前处理,但样品处理时间长,需要专门固相萃取设备^[19,20]。QuEChERS(quick, easy, cheap, rug, safe)与 SPE 原理相似,通过吸附剂填料与样品中杂质相互作用达到净化的目的,但使用更方便、样品前处理更高效,过去多用于蔬菜、水果中多农残的同时分析。近年来随着 QuEChERS 方法研究的深入以及针对不同类型样品 QuEChERS 商品化试剂包的出现,该方法也逐渐用于动物性食品的样品前处理^[2,21,22]。目前食品特别是动物性食品中 PCP-Na 的 QuEChERS 样品前处理研究相对较少,本研究拟建立简便的 QuEChERS 样品前处理方法结合液相色谱三重四级杆质谱(QuEChERS-high performance liquid chromatography-

tandem mass spectrometry, QuEChERS-HPLC-MS/MS)用于动物性食品中 PCP-Na 残留的快速筛查分析,以期缩短样品前处理时间、简化样品前处理过程、提高大批量样品的筛查效率以及降低分析成本。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

AB SCIEX TRIPLE QUAD 4000 型高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪,配备安捷伦 1260 型液相色谱仪、Turbo VTM电喷雾离子源、API 4000 型三重四级杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司);GD-16 型高速组织研磨均质仪(深圳新锐科技发展有限公司);ALLEGRA X-12R 型大容量台式低温高速离心机(美国 Beckman 公司);孔径 0.22 μm 水系针头式过滤器(天津津腾实验设备有限公司);EVA32 型多功能样品氮吹浓缩仪、UMV-2 型多管旋涡混合器、PQS-1 型 QuEChERS 样品前处理试剂包(含萃取管、盐包和净化管)(北京普立泰科仪器有限公司)。

100 mg/L 五氯酚酸钠(农业部环境保护科研监测所);甲醇、乙腈(HPLC 级,德国 Fisher Chemical 公司);甲酸、乙酸铵(纯度 98.0%, HPLC 级,德国 CNW 公司);三乙胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)均由 Milli-Q 纯水设备制备,临用现制;方法验证用动物性食品猪肉、鸡肾、鱼肉、鸡蛋和牛奶购自当地超市,其余样品来自深圳市 2018 年度食品安全风险监测计划项目。

2.2 实验方法

2.2.1 样品提取

取 200 g 猪肉、鸡肾和鱼肉样品,去除不能食用的部分,其余剪成小块后用组织研磨均质仪粉碎均匀;取鸡蛋若干个,去壳后蛋黄蛋清一起搅拌均匀;牛奶混匀后直接取样。称取匀质后试样 2.00 g(精确至 0.01 g)置于 QuEChERS 提取管中,准确加入 20 mL 80%乙腈水溶液后采用多管旋涡混合器振摇 2 min,再加入盐包(含无水硫酸钠和氯化钠),同样采用多管旋涡混合器振摇 2 min,再以 5000 r/min、4 $^{\circ}\text{C}$ 离心 5 min,收集上清液 10 mL 于 QuEChERS 净化管中。

2.2.2 样品净化

将装有提取液的 QuEChERS 净化管置于多管旋涡混合器混合 2 min, 5000 r/min、4 °C 离心 5 min 后取上层清液全部转移至 15 mL 玻璃离心管中, 置于 50 °C 水浴、低速氮气流下浓缩至近干。再以 40% 的甲醇水溶液重新溶解残渣并定容至 1 mL, 经 0.22 μm 水系微孔滤膜过滤至样品瓶中作为样品溶液供测定。

2.2.3 工作曲线标准溶液配制

取浓度为 100 mg/L 的 PCP-Na 标准储备溶液 1.0 mL 至 10 mL 容量瓶中, 并用甲醇定容至刻度, 得到浓度为 10.0 mg/L 的 PCP-Na 标准溶液, 再取 10.0 mg/L PCP-Na 溶液 1.0 mL 用 40% 甲醇水溶液定容至 10 mL, 得到浓度为 1.0 mg/L 的 PCP-Na 标准使用溶液, 均置于 4 °C 避光冷藏保存。再用 40% 甲醇水溶液逐级稀释 1.0 mg/L 标准使用液, 配成以下浓度的 PCP-Na 标准溶液系列: 0、3、10、20、50、100、200 μg/L, 4 °C 避光冷藏保存。称取阴性样品 7 份, 每份 2.00 g, 按上述样品处理方法处理得到空白基质溶液, 吸取上述标准曲线溶液系列各 100 μL, 采用空白基质溶液定容至 1.0 mL, 得到浓度为 0、0.3、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg/L 的基质匹配标准工作溶液, 同时以 40% 甲醇水溶液代替空白基质溶液配制同浓度标准溶液系列。

2.2.4 色谱质谱条件

(1) 色谱条件

色谱柱: Waters Acquity UPLC HSS T3 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 °C; 流动相: 甲醇(A 相)、5 mmol/L 乙酸铵水溶液(B 相), 梯度洗脱程序如下: 0~1.00 min, 40%~100% A; 1.00~8.00 min, 100% A; 8.00~8.01 min, 100%~40%; 8.01~12.00 min, 40% A; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 10 μL。

(2) 质谱条件

电喷雾离子源、负离子模式(ESI-), 多反应监测(multiple reaction monitor, MRM)模式; 离子化电压: -5500 V; 雾化气压力(nebulizer gas, GS1): 55 psi; 辅助气压力(heater gas, GS2): 55 psi; 气帘气压力(curtain gas, CUR): 25 psi; 离子源温度: +550 °C; 碰撞气能量(collision energy, CE): -75 V; 去簇电压(declustering potential, DP): -50 V; 碰撞池出口电压(cell exit potential, CXP): -5.0 V; 定量离子对(m/z): 264.8 > 35.0; 定性离子对(m/z): 267.0 > 35.0、263.1 > 35.0、268.8 > 35.0、264.8 > 201.9。

3 结果与分析

3.1 HPLC-MS/MS 条件优化

3.1.1 色谱条件优化

Waters Acquity UPLC HSS T3 色谱柱以高强度硅胶颗粒为填料, 能耐受超高压力和 100% 水相流动相, 对水溶性好的有机小分子如 PCP-Na 保留较好。王连珠等^[2]对比了

Waters Acquity UPLC HSS T3 柱与 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 柱对 PCP-Na 的分析效果, 显示 PCP-Na 在 HSS T3 色谱柱上的响应比在 BEH C₁₈ 柱上高 38%。此外, 乙酸铵的加入可提高电喷雾离子化负离子模式下 PCP 的离子化效率, 增强其质谱响应。采用甲醇-5 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相、Waters Acquity UPLC HSS T3 色谱柱分离得到的 PCP-Na 峰形窄而尖锐, 保留时间合适。

3.1.2 质谱条件优化

PCP 结构中含酚羟基, 为有机酸类化合物, 电喷雾离子化采用负离子模式有利于提高其质谱响应。文献报道 PCP 为性质稳定的共轭结构, PCP 离子在碰撞室(collision cell, Q2)中较难被打碎, 特征离子不易获得^[14]。ESI 模式下将 100 μg/L PCP-Na 甲醇溶液以 10 mL/min 的速度通过注射泵注入质谱系统进行母离子全扫描(precursor ion scan, Q1), PCP 中含 5 个 Cl 原子, Cl 元素有 ³⁵Cl 和 ³⁷Cl 两种同位素, 在质谱中获得一系列质谱峰, 优化去簇电压(declustering potential, DP)和入口电压(entrance potential, EP)再对选定的母离子进行子离子(product ion scan, Q3)扫描, 优化碰撞能量(collision energy, CE)和碰撞池出口电压(cell exit potential, CXP)。PCP 分子结构中含 5 个 Cl 原子, Cl 元素有 ³⁵Cl 和 ³⁷Cl 两种同位素, 本研究选取 264.8 > 35.0 作为定量离子对, 267.0 > 35.0、263.1 > 35.0、268.8 > 35.0 和 264.8 > 201.9 作为定性离子对, 采用多反应监测模式进行高灵敏定性定量检测, PCP-Na 典型的多反应监测谱图如图 1 所示。

3.2 QuEChERS 样品前处理

3.2.1 提取条件优化

PCP-Na 易溶于水而 PCP 易溶于有机溶剂, 一般采用酸性溶液或碱性溶液两种方式提取动物性食品中的 PCP-Na, 提取液酸化后五氯酚酸钠全部以 PCP 形式存在, 而提取液碱化后则全部以 PCP-Na 形式存在。与甲醇为溶剂相比, 乙腈提取产物相对简单, 研究中分别以 80% 乙腈、含 1% 甲酸的 80% 乙腈和含 5% 三乙胺的 80% 乙腈为提取溶剂考察了不同溶剂对样品中 PCP-Na 的提取效果。结果显示 3 种提取溶剂对 PCP-Na 的提取效率相近, 可能与近中性条件下 PCP-Na 也全部以 PCP 的形式存在从而可被高浓度乙腈溶液提取有关。为简化操作, 直接以 80% 乙腈溶液提取样品中的 PCP 及其钠盐 PCP-Na。提取溶剂中乙腈除了能提取待测组分, 还可以沉淀样品中蛋白成分, 利于后续样品净化。

3.2.2 净化条件优化

动物性食品中含油脂、蛋白、糖类、有机酸等较多, 对色谱柱的使用寿命及检测结果的可靠性造成威胁。N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)能有效去除基质中的极性成分, 如脂肪酸、亲脂性色素和糖类等, C₁₈ 则对强疏水性成分如脂质有强吸附作用。本研究以 PSA 和 C₁₈ 为

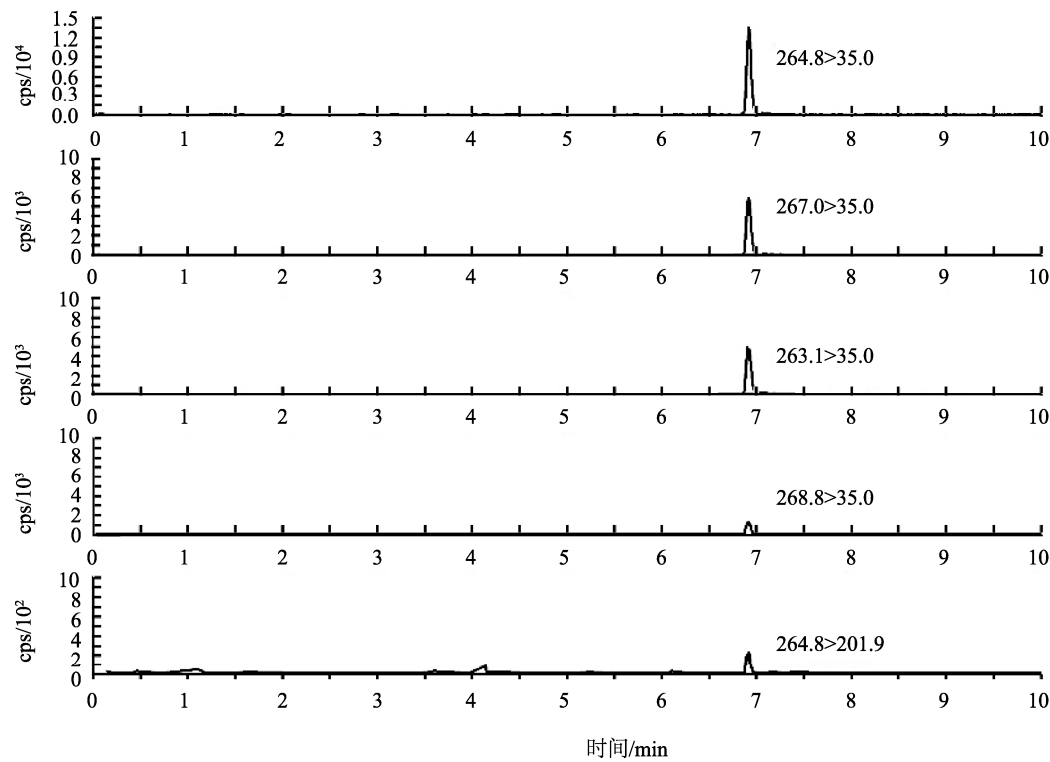


图 1 PCP-Na 标准溶液多反应监测谱图
Fig.1 MRM chromatography of PCP-Na standard solution

吸附剂去除不同食品基质中的干扰成分,同时 QuEChERS 净化管中含有无水硫酸钠以进一步去除提取液中的水分,利于后续净化液的氮吹浓缩处理。

3.2.3 基质效应考察

基质匹配标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率之比为基质因子,当基质因子在 0.8~1.2 范围内时可认为基质效应影响较小。以 40%甲醇溶液配制浓度为 0、0.3、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的 PCP-Na 标准溶液,作标准曲线,同时以同浓度的基质匹配标准溶液系列作工作曲线,6 条曲线线性相关系数均大于 0.995,且基质因子在 0.8~1.2 范围内,表明采用 QuEChERS 净化方式能有效消除基质效应。

3.3 方法的线性范围、检出限和定量限

在优化的实验条件下,对基质匹配标准溶液系列(0、0.3、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$)进样分析。以色谱峰响应的峰面积为纵坐标、相应 PCP 浓度为横坐标作图,PCP 在 0.3~20.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内具有良好线性关系,相关系数为 0.9993。通过逐渐降低加标浓度的办法,以 3 倍信噪比($S/N=3$)响应值对应的浓度作为检出限(LOD),10 倍信噪比($S/N=10$)对应的浓度值作为定量限(LOQ)。PCP-Na 检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.3 $\mu\text{g/L}$,按样品取样量为 2.0 g 计算,检出浓度下限为 0.1 $\mu\text{g/kg}$,定量浓度下限为 0.3 $\mu\text{g/kg}$,优于国标方法^[20],与文献方法结果相当^[2,14]。

3.4 回收率及精密度实验

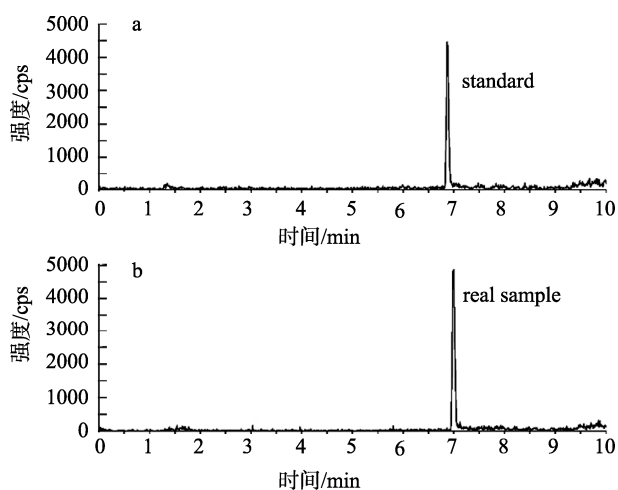
以不含 PCP-Na 的样品为基质,对 5 种不同基质空白样品进行 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 两个浓度水平的空白加标回收实验,每个水平平行制备 6 份样品,结果如表 1 示。PCP 加标回收率范围在 68.5%~99.3%之间,精密度介于 1.7%~16.2%之间。

表 1 5 种不同基质加标回收率及精密度试验结果($n=6$)
Table 1 Recoveries and precision results for five different matrices($n=6$)

样品	加标量/ $\mu\text{g/kg}$	回收率/%	RSD/%
猪肉	2.0	77.5	16.2
	10.0	75.0	7.5
鸡肾	2.0	79.5	14.6
	10.0	80.0	12.3
鱼肉	2.0	68.5	10.8
	10.0	76.1	13.8
鸡蛋	2.0	86.0	13.0
	10.0	93.0	6.9
牛奶	2.0	88.6	3.5
	10.0	99.3	1.7

3.5 实际样品测定

用本文建立的 QuEChERS 净化-HPLC/MS/MS 方法对深圳市食品安全风险监测中 80 份畜禽类动物性食品样品进行筛查分析, 显示 2 份样品中检出 PCP-Na, 1 份猪肉中检出浓度为 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 1 份鸡肾样品检出浓度为 0.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中 1 份猪肉样品的总离子流色谱图如图 2 所示。检测结果与 GB 23200.92-2016《食品安全国家标准 动物源性食品中五氯酚残留量的测定 液相色谱-质谱法》^[20] 进行对比, 两种方法结果一致, 表明本研究建立的分析方法具有良好的可靠性, 而检测过程更简便、快速。



注: (a) 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ PCP-Na 标准品溶液; (b) 实际样品。

图 2 实际样品的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatography of real sample

4 结 论

基于 QuEChERS 样品前处理和液相色谱串联三重四级杆质谱, 本研究建立了动物性食品中五氯酚酸钠残留的快速筛查检测方法。该方法对样品净化效果好, 检测灵敏度高、准确性好, 同时操作简单、分析成本低, 可用于动物性食品中五氯酚酸钠残留的定性定量测定, 亦可用于食品安全风险监测大批量样品的快速筛查分析, 筛查获得的阳性样品可通过 GB 23200.92-2016 做进一步确证和准确定量。

参考文献

- [1] 闵剑青, 陈梅兰, 陈晓红, 等. 离子液体超声辅助萃取/LC-MS 法测定环境中痕量五氯酚[J]. 分析测试学报, 2015, 34(4): 438-442.
Min JQ, Chen ML, Chen XH, *et al.* Determination of pentachlorophenol in environmental water by LC-MS with ultrasonic assisted extraction with ionic liquid [J]. J Inst Anal, 2015, 34(4): 438-442.
- [2] 王连珠, 方恩华, 王彩娟, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中痕量五氯酚及其钠盐[J]. 色谱, 2018, 36(6): 518-522.

- Wang LZ, Fang EH, Wang CJ, *et al.* Determination of trace pentachlorophenol and its sodium salt in animal-origin foods by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(6): 518-522.
- [3] 周丽新, 陈晓红, 金米聪. 五氯酚对人体的毒性及防治研究进展[J]. 卫生研究, 2014, 43(2): 338-342.
Zhou LX, Chen XH, Jin MC. The toxicity of pentachlorophenol to human health and progress in prevention and control [J]. J Hyg Res, 2014, 43(2): 338-342.
- [4] 潘胜东, 陈晓红, 何仟, 等. 超高效液相色谱高分辨质谱确证分析泥鳅体内五氯酚代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1245-1250.
Pan SD, Chen XH, He Q, *et al.* Confirmation and analysis of the metabolites of pentachlorophenol in loaches using ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(12): 1245-1250.
- [5] 唐晓琴, 胡黎黎, 顾万江. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法测定猪肉中的五氯酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(2): 139-154.
Tang XQ, Hu LL, Gu WJ. Detection of pentachlorophenol in pork by ultra-high-performance liquid chromatography-Q extractive mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(2): 139-154.
- [6] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第 235 号, 动物性食品中兽药最高残留限 (2002-12-24). <http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg-1/gg/200302/t20030226-59300.html>
Ministry of Agriculture. No 235 Bulletin of the Ministry of Agriculture of People's Republic of China(2002-12-24). <http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg-1/gg/200302/t20030226-59300.html>
- [7] 国家食品药品监督管理局. 国家食品安全监督抽检实施细则(2018 年版)(2018-01-24). <http://www.sda.gov.cn/WS01/CL1605/223270.html>
China Food and Drug Administration. Enforcement regulation for national food safety spot-check supervision (2018 edition) (2018-01-24). <http://www.sda.gov.cn/WS01/CL1605/223270.html>
- [8] 农业农村部. 中华人民共和国农业农村部公告第 250 号, 食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单(2019-12-27). http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/202001/t20200106_6334375.html
Ministry of Agriculture. Ministry of Agriculture and Rural Affairs, PRC announcement No. 250, List of drugs and other compounds prohibited from use in food animals. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/202001/t20200106_6334375.html
- [9] 马飞攀, 穆乃花, 王恒路, 等. 液液萃取高效液相色谱法分析水源水中酚类和苦味酸[J]. 工业水处理, 2018, 38(10): 95-97, 101.
Ma FP, Mu NH, Wang HL, *et al.* Determination of phenolic compounds and picric acid in water sources by HELC coupled with liquid-liquid extraction [J]. Ind Water Treatment, 2018, 38(10): 95-97, 101.
- [10] 张渊, 谢萍娟, 刘芬, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定尿中五氯酚[J]. 环境与职业医学, 2016, 33(12): 1187-1190.
Zhang Y, Xie PJ, Liu F, *et al.* Determination of pentachlorophenol in human urine by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. J Environ Occup Med, 2016, 33(12): 1187-1190.
- [11] 于雄胜, 柳勇, 楼骏, 等. 涡旋辅助-液液萃取-气相色谱法测定土壤中水和甲醇可提态五氯酚[J]. 分析化学, 2015, 43(9): 1389-1394.
Yu SX, Liu Y, Lou J, *et al.* Analyses of water and methanol extractable pentachlorophenol in soils using vortex-assisted liquid-liquid extraction

- and gas chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(9): 1389–1394.
- [12] 崔勇, 方赤光, 李青, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同时测定生活饮用水及水源水中 7 种有机污染物残留量[J]. *中国卫生工程学*, 2017, 16(2): 125–128.
- Cui Y, Fang CG, Li Q, *et al.* Simultaneous determination of seven organic contaminants residue in drinking water and source water by Ultra performance liquid chromatography-mass/mass spectrometry [J]. *Chin J Public Health Eng*, 2017, 16(2): 125–128.
- [13] 庄立, 闵剑青, 陈晓红, 等. 超声辅助固相萃取-超快速液相色谱串联质谱法测定尿液中五氯酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(22): 3209–3211.
- Zhuang L, Min JQ, Chen XH, *et al.* Determination of pentachlorophenol in urine by SPME-LC-MS/MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, 27(22): 3209–3211.
- [14] 夏宝林, 严秋钊, 杨娜, 等. 增强型除脂固相萃取技术结合超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中五氯酚残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(14): 4698–4705.
- Xia BL, Yan QF, Yang N, *et al.* Determination of pentachlorophenol residue in animal-origin foods by EMR-Lipid-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(14): 4698–4705.
- [15] 何雄, 周静峰, 汤海青. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定淡水鱼鱼肉中的五氯酚[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(9): 2096–2100.
- He X, Zhou JF, Tang HQ. Determination of pentachlorophenol in freshwater fish by solid phase extraction-gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(9): 2096–2100.
- [16] 史玉坤, 杨梅桂, 杨清华, 等. 气相色谱-质谱法快速检测水产品中五氯酚[J]. *中国食品卫生杂志*, 2015, 27(1): 19–21.
- Shi YQ, Yang MJ, Yang QH, *et al.* Rapid determination of pentachlorophenol in aquatic products by GC-MS [J]. *Chin J Food Hyg*, 2015, 27(1): 19–21.
- [17] 赵舰, 程莉, 唐晓琴, 等. 气相色谱-离子阱质谱(MS)同位素内标衍生法测定鸡肉和猪肉中的五氯酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(19): 2773–2775.
- Zhao J, Cheng L, Tang XQ, *et al.* Determination of pentachlorophenol in chicken and pork by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry (MS) coupled with isotopic internal standard derivatization [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(19): 2773–2775.
- [18] 赵永昕, 李莉, 王坤, 等. 石墨烯-壳聚糖修饰玻碳电极应用于环境水中五氯酚的测定[J]. *应用化学*, 2012, 29(10): 1206–1211.
- Zhao YX, Li L, Wang K, *et al.* Application of graphene-chitosan modified electrode for the detection of pentachlorophenol in environmental water [J]. *Chin J Appl Chem*, 2012, 29(10): 1206–1211.
- [19] 陈晓红, 潘胜东, 金米聪. 固相萃取-超快速液相色谱串联质谱测定食品中五氯酚[J]. *卫生研究*, 2018, 47(3): 440–445, 458.
- Chen XH, Pan SD, Jin MC. Determination of pentachlorophenol in food by solid phase extraction-ultra fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Hyg Res*, 2018, 47(3): 440–445, 458.
- [20] GB 23200. 92–2016 食品安全国家标准 动物源性食品中五氯酚残留量的测定 液相色谱-质谱法[S].
- GB 23200. 92–2016 National food safety standard-Determination of pentachlorophenol residue in animal-derived foods-Liquid chromatography-mass spectrometry [S].
- [21] 张景然, 张建柱, 杨影. 新型净化材料结合 QuEChERS 技术用于动物肌肉组织中 β -受体激动剂的快速检测[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3097–3105.
- Zhang JR, Zhang JZ, Yang Y. Rapid determination of β -agonists in meat by QuEChERS technology with a new purification material [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 3097–3105.
- [22] 臧国栋, 黄子敬, 陈孟君, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中 49 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(9): 2147–2153.
- Zang GD, Huang ZJ, Chen MJ, *et al.* Simultaneous determination of 49 kinds of pesticide and veterinary drug residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(9): 2147–2153.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



孙金影, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测技术。
E-mail: 873082495@qq.com



蔡志斌, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测技术。
E-mail: 1005754603@qq.com