

QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定动物肌肉组织中喹乙醇及卡巴氧代谢物

何 悦^{1,2}, 严 华², 崔凤云², 韩 深², 刘韦华², 顾熟琴^{1*}, 张朝晖^{2*}

(1. 北京农学院食品科学与工程学院, 北京 102206;

2. 北京海关技术中心, 北京 100026)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱测定动物肌肉组织中喹乙醇及卡巴氧代谢物的方法。**方法** 样品经盐酸酸解, 乙酸乙酯提取, 无水硫酸镁和氯化钠盐析, 正己烷除脂净化。经 Waters ACQUITY UPLC BEH C18(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)色谱柱分离, 以 0.1%甲酸(A)和 0.1%甲酸-甲醇(B)作为流动相, 梯度洗脱。质谱(ESI+)多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 内标法定量。**结果** 该方法在 1~400 ng/mL 浓度范围内线性良好, 相关系数(r^2)大于 0.99。2 种代谢物在 0.5、1.0、5.0 μg/kg 的添加水平下, 回收率为 88.9%~109.2%, 相对标准偏差值在 2.18%~8.57%($n=6$)。方法检出限为 0.5 μg/kg。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 可用于动物肌肉组织中的喹乙醇及卡巴氧代谢物的快速检测。

关键词: 动物肌肉组织; 喹乙醇代谢物; 卡巴氧代谢物; 快速前处理; QuEChERS; 超高效液相色谱串联质谱法

Determination of olaquinox and carbadox metabolites in animal muscle tissue by QuEChERS-ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HE Yue^{1,2}, YAN Hua², CUI Feng-Yun², HAN Shen², LIU Wei-Hua², GU Shu-Qin^{1*}, ZHANG Zhao-Hui^{2*}

(1. School of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;

2. Beijing Customs Technology Center, Beijing 100026, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the detection of olaquinox and carbaxyloide metabolites in animal muscle tissue by QuEChERS-ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were hydrolyzed by hydrochloric acid, extracted by ethyl acetate, salted out by anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride, and fat removed by n-hexane. Separation was carried out on a Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm), with 0.1% formic acid (A) and 0.1% formic acid-methanol (B) as mobile phases for gradient elution. Mass spectrometry (ESI +) multiple reaction monitoring (MRM) and internal standard method were used for quantitative analysis. **Results** The method had good linearity in

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1605100)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2019YFC1605100)

*通讯作者: 顾熟琴, 硕士, 副教授, 主要研究方向为农产品加工及安全控制。E-mail: sq.gu@126.com

张朝晖, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

*Corresponding author: GU Shu-Qin, Master, Associate Professor, Beijing University of Agriculture, No.7, Beinong Road, Chang Ping District, Beijing 102206, China. E-mail: sq.gu@126.com

ZHANG Zhao-Hui, Ph.D, Professor, Beijing Customs Technology Center, No.6, Tianshuiyuan Street, Chaoyang District, Beijing 100026, China. E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

the concentration range of 1–400 ng/mL, and the correlation coefficient (r^2) was greater than 0.99. The recoveries of the 2 metabolites were 88.9%–109.2% and the relative standard deviations were 2.18%–8.57% ($n=6$) at the addition levels of 0.5, 1.0 and 5.0 $\mu\text{g/kg}$. The detection limit was 0.5 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusion** This method is rapid, accurate and sensitive, and can be used for the rapid detection of olaquinox and carbadox metabolites in animal muscle tissue.

KEY WORDS: animal muscle tissue; metabolite of olaquinox; metabolite of carbadox; rapid pretreatment; QuEChERS; ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

喹噁啉类药物是一类化学合成类的抗菌促生长剂,主要包括喹乙醇、卡巴氧、喹烯酮、乙酰甲喹等药物。20 世纪 80 年代以来,喹噁啉类药物作为一种比较理想的饲料添加剂,在家畜和家禽等的饲料中被广泛应用^[1]。动物使用喹噁啉类药物后,可提高饲料的转化效率,促进动物生长。动物实验表明,卡巴氧具有致突变和遗传毒性作用,喹乙醇及其代谢物具有光敏毒性^[2]、遗传毒性^[3]、致突变性、致癌作用、生态毒性^[4,5]等较强的毒性作用。由于卡巴氧的毒副作用较强,欧洲在 1998 年禁止其用于饲料添加剂^[6]。鉴于卡巴氧对猪痢疾与细菌性肠炎效果显著,美国、加拿大等国仍允许其作为治疗药物使用。2019 年,农业农村部规定猪肌肉和猪肝脏组织中喹乙醇残留标志物 3-甲基喹噁啉-2-羧酸 (3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid, MQCA) 的最大残留限量分别为 4 $\mu\text{g/kg}$ 和 50 $\mu\text{g/kg}$ ^[7]。2020 年,农业农村部公告规定卡巴氧及其盐、酯为食品动物中禁止使用的药品^[8]。喹噁啉类药物经脱单氧、脱双氧后生成喹噁啉-2-羧酸 (quinoxaline-2-carboxylic acid, QCA) 或 MQCA。研究表明, MQCA 是喹乙醇在动物体内代谢后的主要产物, QCA 是卡巴氧在动物体内代谢后的主要产物,且该产物在动物体内滞留时间较长。因其含量与总残留关系稳定,所以 MQCA 和 QCA 能反应残留总量^[9,10]。国际联合国粮农组织 (FAO)/世界卫生组织 (WHO) 食品添加剂联合专家委员会于 1995 年将 MQCA 和 QCA 确定为喹噁啉类兽药的残留标示物和监控对象。

目前有关 MQCA 和 QCA 的检测方法主要有液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、气相色谱法、酶联免疫法、荧光微球免疫层析法、电化学检测法、免疫胶体金法等。由于酶联免疫法和免疫胶体金法存在假阳性结果,只能用于初筛;荧光微球免疫层析法本底较高,定量测定困难;电化学检测法分析结果存在显著异质性;高效液相色谱法存在基质复杂、基线过高等问题,对定性及定量都存在影响。而液相色谱-串联质谱法具有分辨率高、灵敏度高、分析快速、抗杂质干扰效果好等特点,故本研究通过优化液相和质谱条件,使用液相色谱-串联质谱仪进行检测。目前样品前处理过程一般需经过酸、碱、酶水解等方法破坏动物肌肉组织^[11]、再经固相萃取净化等多个步骤^[12,13],检测步骤

繁琐,检测周期较长^[14-18]。因此,本研究通过优化前处理方法,开发了一种新的、快速、高效的样品前处理方法,结合液相色谱-串联质谱检测技术,以期实验室批量检测动物肌肉组织中 MQCA 和 QCA 的残留量提供方法依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

LC-30 超高效液相色谱仪系统 (配备 LC-30AD、SIL-30AC 自动进样器、CTO-20AC 柱温箱,日本岛津公司); QTRAP 6500 质谱仪 (配备电喷雾离子源、正离子扫描模式,美国 AB SCIEX 公司); Sigma 3-18K 高速冷冻离心机 (德国 Sigma 公司); 氮吹仪 N-EVAP 116 (美国 Organomation 公司); Milli-Q 纯水器 (美国 Millipore 公司); IKA MS 3 涡旋混匀器 (德国 IKA 公司)。

3-甲基喹噁啉-2-羧酸 (纯度 99.0%, 德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); 喹噁啉-2-羧酸 (纯度 99.0%, 德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); 3-甲基喹噁啉-2-羧酸-D4 (纯度 98.0%, 加拿大 TRC 公司); 喹噁啉-2-羧酸-D4 (纯度 98.0%, 加拿大 TRC 公司); 甲醇、乙腈、乙酸乙酯、正己烷 (色谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); 甲酸 (色谱纯, 美国 TEIDA 公司); 浓盐酸、氯化钠、无水硫酸镁 (分析纯, 上海国药集团); 0.22 μm 有机系滤膜 (美国 PALL 公司); 实验用水为 Milli-Q 超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

外标标准储备液配制: 分别准确称取 10 mg 的 MQCA 和 QCA 对照品到 10 mL 的容量瓶中, 用甲醇配成标准储备液, -20°C 保存。量取适量 MQCA 和 QCA 储备液, 置棕色容量瓶中, 用甲醇稀释成浓度为 10 mg/L 混合作液。

内标标准储备液配制: 精确称取 1 mg 的 MQCA-D4 和 QCA-D4, 用甲醇定容于 10 mL 容量瓶中, 配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 MQCA-D4 和 QCA-D4 混合标准储备液。

1 mol/L 盐酸溶液: 取 275 mL 水, 加入 25 mL 浓盐酸, 混匀。

乙腈-乙酸乙酯 (1:1, V:V) 溶液: 取 25 mL 乙腈, 加入 25 mL 乙酸乙酯, 混匀。

甲醇-水-甲酸 (1:9:0.1, V:V:V) 溶液: 取 180 mL 水, 加

入 20 mL 甲醇, 200 μ L 甲酸, 混匀。

甲醇饱和正己烷溶液: 150 mL 正己烷和适量甲醇摇匀混合, 静置待澄清分层。

2.2.2 样品前处理

畜禽样品去皮绞碎、均质。水产品样品, 鱼去鳞, 取肌肉, 绞碎, 并使均质。虾去头、去壳, 绞碎, 并使均质。

称取 5 g 样品(精确到 0.01 g), 置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 8 mL 1mol/L 盐酸溶液, 涡旋 1 min, 放置 30 min, 再加入 10 mL 乙酸乙酯, 涡旋 1 min, 然后加入 3 g 无水硫酸镁, 0.5 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 以 8000 r/min 离心 8 min。移取全部上清液于 15 mL 玻璃试管中, 于 40 $^{\circ}$ C 氮吹至近干, 用 1.0 mL 甲醇-水-甲酸(1:9:0.1, V:V)定容, 3 mL 甲醇饱和正己烷除脂, 过 0.22 μ m 滤膜至进样瓶中, 供超高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪测定。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1) 液相色谱条件

色谱柱: Waters Acquity UPLC BEH C_{18} 色谱柱 (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μ m); 流动相: A 为 0.1 %甲酸-水溶液, B 为 0.1%甲酸-甲醇。流速: 250 μ L/min; 柱温: 40 $^{\circ}$ C; 进样量: 10 μ L。梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 保持 20% B, 1.0~6.0 min, 20%~90% B, 6.0~8.0 min, 保持 90% B, 8.0~8.1 min, 90%~20% B, 8.1~12 min, 20% B。

(2) 质谱条件

正离子模式, MRM 分析条件: 电喷雾电压: 5500 V;

雾化气流速: 50 L/min; 气帘气流速: 20 L/min; 辅助气流速: 50 L/min; 离子源温度: 500 $^{\circ}$ C。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

对 MQCA、QCA 及其内标的质谱条件进行优化。在正离子模式下, 设定扫描范围为 150 m/z ~200 m/z , 进行一级质谱扫描, 确定 MQCA、QCA、MQCA-D4、QCA-D4 的分子离子质荷比 m/z 分别为 189.2, 175.1, 193.2 和 179.1。分别对其分子离子进行二级质谱分析, 设定扫描范围为 100 m/z ~200 m/z , 确定子离子的质荷比 m/z , 分别选取丰度较强的子离子作为定量离子, 次强子离子作为定性离子。优化碰撞电压、去簇电压等质谱条件。具体质谱参数见表 1。

3.2 液相色谱条件的优化

色谱柱选择 Waters Acquity UPLC BEH C_{18} 色谱柱, 可实现 MQCA 和 QCA 的有效分离。流动相的水相采用 0.1% 甲酸-水体系, 以增强离子化效率。比较了甲醇和乙腈两种有机相对分离和检测结果的影响。发现乙腈作为流动相时, MQCA 和 QCA 的保留时间分别为 5.2 min 和 5.4 min, 虽然出峰较快, 但在检测样品时存在杂质峰的干扰。甲醇作为流动相时, MQCA 和 QCA 的保留时间分别为 5.7 min 和 6.0 min(见图 1), 在检测样品时未受到杂质峰的干扰, 因此选择 0.1%甲酸-甲醇作为流动相。

表 1 MQCA 和 QCA 及其内标化合物的质谱参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of MQCA and QCA and their internal standard compounds

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/eV	去簇电压/V
MQCA	189.2	143.1*	22	40
		145.1	19	
MQCA-D4	193.2	147.1*	22	40
		149.1	19	
QCA	175.1	131.2*	19	40
		129.2	16	
QCA-D4	179.1	135.2*	19	40
		133.2	22	

注: *为定量离子。

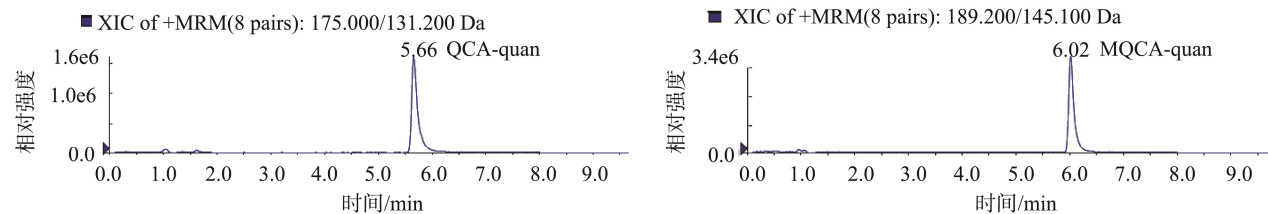
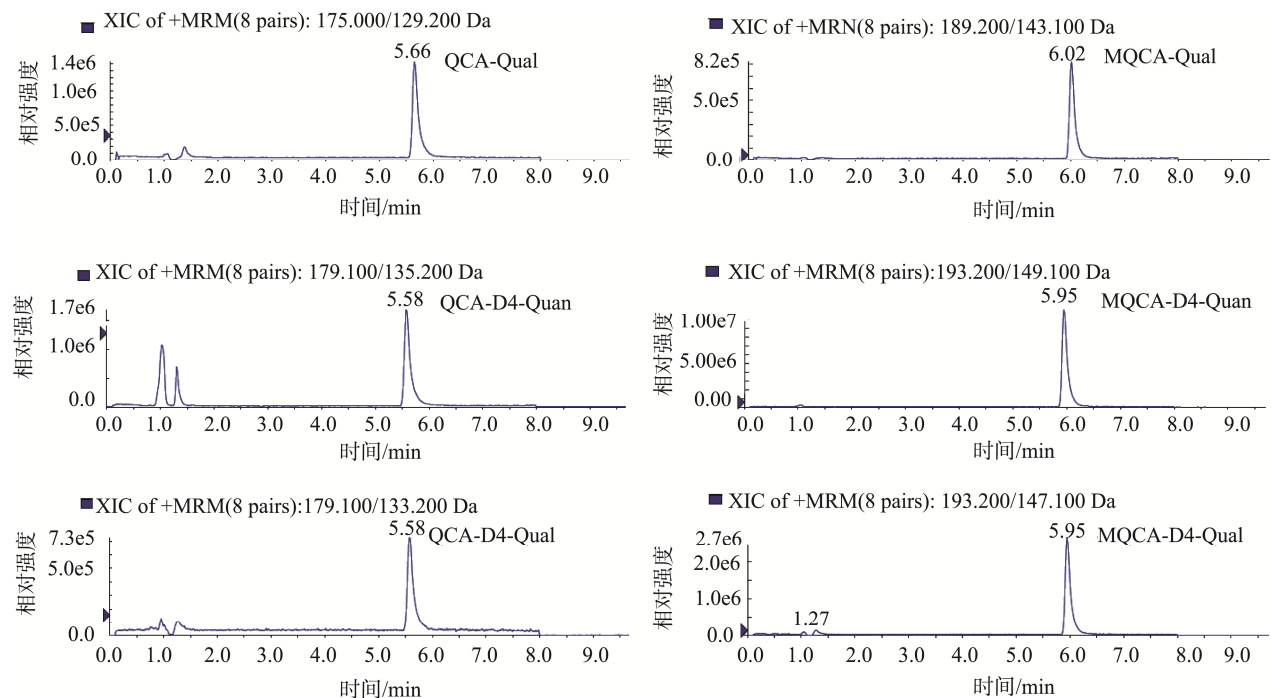


图 1 MQCA, MQCA-D4, QCA 和 QCA-D4 的 MRM 离子流图
Fig.1 MRM chromatograms of MQCA, MQCA-D4, QCA and QCA-D4



续图 1 MQCA, MQCA-D4, QCA 和 QCA-D4 的 MRM 离子流图
Fig.1 MRM chromatograms of MQCA, MQCA-D4, QCA and QCA-D4

3.3 前处理条件优化

3.3.1 酸化条件的优化

比较了盐酸酸解和不用盐酸酸解对检测结果的影响。对猪肉空白样品进行添加实验，通过回收率的大小来评价酸化效果。实验一组加 8 mL 1 mol/L 盐酸溶液酸化 30 min，一组加 8 mL 水放置 30 min，其余步骤与 2.2.2 相同。结果发现，不经盐酸酸解猪肉样品中 MQCA 和 QCA 的回收率分别仅为 0.32%和 0.58%，经过盐酸酸解后猪肉样品中 MQCA 和 QCA 的回收率为 54%和 47%。说明经盐酸酸解可有效地将猪肉组织样品中的 MQCA 和 QCA 离解出来。

比较了盐酸酸解温度对检测结果的影响。在 20、40、60 °C 3 种不同的温度下进行酸解，实验结果表明，在室温 20 °C下酸解即可将 MQCA 和 QCA 从肌肉组织中离解出来，温度升高对酸解效果影响不明显。因此选择在 20 °C下进行酸解。

进一步比较了酸化时间对检测结果的影响。酸化时间分别设置为 1、5、10、20、30、60、120 min，实验结果表明，酸化 10 min 以后，MQCA 和 QCA 的回收率达到比较稳定的状态，酸化时间超过 60 min，回收率反而有所下降。因此选择酸化时间在 30 min，可达到比较理想的结果。

3.3.2 提取试剂的选择

比较了甲醇、乙腈、乙酸乙酯、乙腈-乙酸乙酯(1:1, V:V)对提取效率的影响。采用甲醇作提取试剂时，甲醇和水互

溶，加盐后有机相和水相不能分层，因此弃去甲醇。比较乙腈、乙酸乙酯、乙腈-乙酸乙酯(1:1, V:V)对提取效率的影响，实验结果见图 2。结果表明，采用乙酸乙酯为提取试剂时，MQCA 和 QCA 的回收率最佳，其次是乙腈-乙酸乙酯(1:1, V:V)，乙腈提取时回收率较低。因此选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

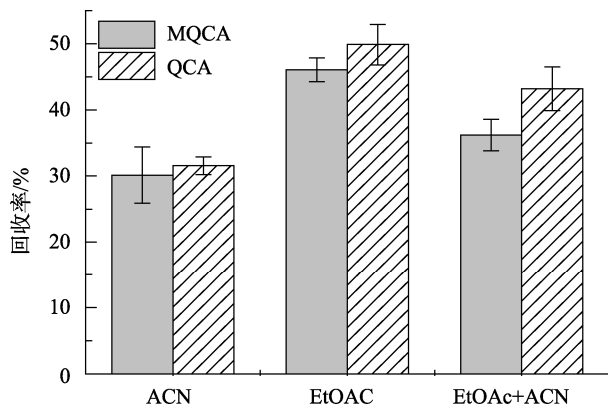


图 2 提取试剂对提取效率的影响(n=6)
Fig.2 Effect of extraction reagent on extraction efficiency(n=6)

3.3.3 无机盐用量的优化

样品经盐酸酸化及乙酸乙酯提取后，样品酸解液与有机相互溶呈乳浊状，因此需要通过加入一定比例的无水

硫酸镁和氯化钠进行盐析,使水相与有机相分离,同时样品基质与部分盐剂混合后在水相与有机相之间形成固体中间层。比较无水硫酸镁用量为 1、2、3、4、5 g 时氯化钠用量为 0、0.5、1、1.5、2 g 时对实验结果的影响,实验结果见图 3。结果表明,无水硫酸镁的用量为 3 g 时,氯化钠用量为 0.5 g 时,实验效果最佳。

3.4 方法的线性范围及检出限

配制质量浓度为 1、2.5、5、10、25、50、100、200、400 ng/mL 的标准工作液,内标浓度均为 5 ng/mL。记录不同浓度下各标准品浓度所对应的峰面积,MQCA 和 QCA 标准溶液在 1~400 ng/mL 之间线性范围良好,相关系数 $r^2>0.99$ 。用空白样品提取液添加低浓度水平的标准溶液,获得每种化合物对应信噪比等于 3(S/N=3)时的含量,以此为该化合物的检出限。MQCA 和 QCA 的检出限为 0.5 μg/kg,定量限为 1.5 μg/kg。

3.5 回收率及精密度实验

采用鸡肉、猪肉、牛肉、鱼肉、虾肉等空白样品作为基质,考察方法的准确度和精密度。添加水平分别为 0.5、1.0 和 5.0 μg/kg,每个水平平行 6 次,进行加标回收实验。平均回收率及相对标准偏差详见表 2。

3.6 实际样品测定

采用本研究方法对 200 余份北京地区出售的动物肌肉组织样品进行了检测,未检出阳性。对委托送检的一份猪肉阳性样品进行检测,测出其 MQCA 的含量为 2.0 μg/kg,该测试结果与采用 GB/T 20746-2006 规定方法的测试结果一致。使用本方法进行样品前处理,水解时间显著缩短,净化方法操作简便,样品前处理时间减少 50%。

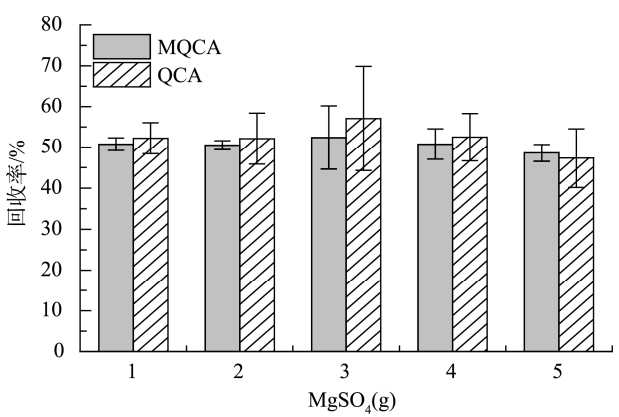


图 3 无水硫酸镁用量对提取效率的影响(n=6)
Fig.3 Effect of varying the dosage of anhydrous magnesium sulfate on extraction efficiency(n=6)

表 2 不同动物肌肉组织样品中 MQCA 和 QCA 的平均回收率及相对标准偏差(n=6)							
Table 2 Average recoveries and the relative standard deviations (RSDs) of MQCA and QCA in different animal muscle tissue(n=6)							
化合物名称	基质	0.5 μg/kg		1.0 μg/kg		5.0 μg/kg	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
MQCA	鸡肉	88.9	5.05	98.0	2.46	101.2	3.85
	猪肉	106.0	8.50	109.2	3.30	107.3	5.02
	牛肉	99.7	4.50	100.6	4.86	104.7	2.18
	鱼肉	93.9	7.88	98.9	7.88	101.5	2.55
	虾肉	93.7	4.50	100.6	4.86	104.8	2.18
QCA	鸡肉	95.2	4.02	95.4	3.68	101.1	2.41
	猪肉	97.7	5.82	95.1	7.96	107.0	2.37
	牛肉	94.5	3.97	99.9	5.38	98.7	5.55
	鱼肉	94.2	8.57	96.6	5.21	97.8	2.89
	虾肉	95.1	6.77	97.5	4.67	98.3	3.96

4 结 论

本研究采用改进的 QuEChERS 方法,建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时检测动物肌肉组织中喹乙醇及卡巴氧代谢物的分析方法,前处理操作简单、快速,回收率高、精密度好,可为喹乙醇及卡巴氧代谢物的批量检测

提供技术支持。

参考文献

[1] 程林丽. 动物组织中喹噁啉类药物残留检测方法研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2013.
Cheng LL. Studies on residue determination of quinoxalines in animal tissues [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013.

- [2] Schauder S, Schröder W, Geier J. Olaquinox-induced airborne photoallergic contact dermatitis followed by transient or persistent light reactions in 15 pig breeders [J]. *Contact Dermat*, 1997, 35(6): 344–354.
- [3] World Wealth Organization. Food additives series 27 carbadox [Z].
- [4] 徐韵, 李兆利, 陈海刚, 等. 兽药添加剂噻乙醇对水生生物的毒理学研究[J]. *南京大学学报*, 2004, (6): 728–733.
- Xu Y, Li ZL, Chen HG, *et al.* Toxicological studies of the veterinary additive olaquinox on aquatic species [J]. *J Nanjing Univ*, 2004, (6): 728–733.
- [5] 魏瑞成, 包红朵, 郑勤, 等. 粪源抗生素金霉素和噻乙醇在养殖水体中的残留及对锦鲤的生态毒理效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(9): 1800–1805.
- Wei RC, Bao HD, Zheng Q, *et al.* Chlortetracycline and olaquinox residues of manure-derived Antibiotics in the aquatic water and their ecotoxicological effects on koi carp [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2009, 28(9): 1800–1805.
- [6] EU. Commission regulation (ec) no. 2788/98 [J]. *J Eur Commun*, 1998, (L347): 3.
- [7] GB 31650–2019 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量[S].
- GB 31650–2019 National food safety standard-Maximum residue limits for veterinary drugs in food [S].
- [8] 中华人民共和国农业农村部公告 第 250 号[S].
- Announcement No. 250 of the Ministry of agriculture and rural affairs of the people's Republic of China [S].
- [9] Sin DWM, Chung LPK, Lai MMC, *et al.* Determination of quinoxaline-2-carboxylic acid, the major metabolite of carbadox, in porcine liver by isotope dilution gas chromatography-electron capture negative ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 508(2): 147–158.
- [10] FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain veterinary drug residues in food, Technical Series [R]. Geneva: World Health Organization, 1995.
- [11] 余海霞, 张小军, 杨会成, 等. 碱水解-高效液相色谱法测定草鱼组织中噻乙醇代谢物的残留[J]. *中国渔业质量与标准*, 2012, (1): 67–70.
- Yu HX, Zhang XJ, Yang HC, *et al.* Determination of olaquinox metabolite residue in grass carp tissue by alkaline hydrolysis-HPLC [J]. *Chin Fish Qual Stand*, 2012, (1): 67–70.
- [12] 郭霞, 孙振中, 戚隽渊, 等. 南美白对虾中噻乙醇及其代谢物 3-甲基噻恶啉-2-羧酸残留的高效液相色谱-串联质谱检测[J]. *中国农业大学学报*, 2014, 19(1): 156–160.
- Guo X, Sun ZZ, Qi JY, *et al.* Determination of residual olaquinox and methyl-3-quinoxaline-2-carboxylic acid in penaeus vannamei by HPLC-MS/MS [J]. *J China Agric Univ*, 2014, 19(1): 156–160.
- [13] Zhang XJ, Hang XJ, Zheng B, *et al.* Determination of marker residue of olaquinox in fish tissue by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Separat Sci*, 2011, 34(4): 469–474.
- [14] GB/T 20746–2006 牛、猪肝脏和肌肉中卡巴氧、噻乙醇及代谢物残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
- GB/T 20746–2006 Method for the determination of the residues of carbadox, olaquinox and related metabolites in bovine and porcine liver and muscle tissues LC-MS-MS method [S].
- [15] 宋丽丽. 噻乙醇标示残留物 MQCA 的 HPLC 检测方法的建立[J]. *中国化工贸易*, 2015, 7(24): 149.
- Song LL. A HPLC method for determination of MQCA the marker residue of olaquinox [J]. *J Chin Chem Trade*, 2015, 7(24): 149.
- [16] 李佩佩, 张小军, 严忠雍, 等. 免疫亲和柱净化-超高效液相色谱-串联质谱检测鱼虾中 3-甲基-噻恶啉-2-羧酸[J]. *食品科学*, 2016, 37(24): 257–261.
- Li PP, Zhang XJ, Yan ZZ, *et al.* Determination of methyl-3-quinoxaline-2-carboxylic acid in fish and shrimp samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with immunoaffinity column cleanup [J]. *Food Sci*, 2016, 37(24): 257–261.
- [17] 肖利龙, 花锦. 超高效液相色谱-串联质谱法测定兔肉中噻乙醇代谢物残留量[J]. *农产品加工(上半月)*, 2015, (12): 53–57.
- Xiao LL, Hua J. Determination of olaquinox metabolite residues in rabbit by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Proc Agric Prod (First Half)*, 2015, (12): 53–57.
- [18] 赵珊, 郭巧珍, 张晶, 等. 超高压液相色谱-串联质谱法测定鱼组织中卡巴氧及噻乙醇代谢物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(1): 124–128.
- Zhao S, Guo QZ, Zhang J, *et al.* Determination of metabolites of carbadox and olaquinox in fish tissue using ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(1): 124–128.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介

何 悦, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: hyaiwzyfe@163.com

顾熟琴, 硕士, 副教授, 主要研究方向为农产品加工及安全控制。

E-mail: sq.gu@126.com

张朝晖, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com