

液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物残留量

崔悦*, 刘墨一, 曹冬, 陈岳溪

(北京市海淀区疾病预防控制中心, 北京 100094)

摘要: **目的** 建立液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物残留量的分析方法。**方法** 样品经氨化乙酸乙酯提取, 通过DPC-2固相萃取柱净化, 采用Poroshell 120 EC-C₁₈柱分离, 以10 mmol/L乙酸铵溶液-乙腈为流动相进行梯度洗脱, 电喷雾正/负离子切换, 多反应监测模式检测, 同位素内标法定量。**结果** 氟苯尼考在0.2~30 μg/L时具有良好的线性关系, 相关系数大于0.999, 检出限为0.05 μg/kg, 回收率为85.5%~116.3%, 相对标准偏差小于10%。氟苯尼考胺在1~30 μg/L时具有良好的线性关系, 相关系数大于0.999, 检出限为0.3 μg/kg, 回收率为85.6%~113.5%, 相对标准偏差小于10%。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适用于蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物残留量的测定。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 氟苯尼考; 氟苯尼考胺; 蜂蜜

Determination of florfenicol and its metabolite residues in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CUI Yue*, LIU Mo-Yi, CAO Dong, CHEN Yue-Xi

(Center for Disease Control and Prevention of Haidian District, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of florfenicol and its metabolite florfenicol amine in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with ammoniated ethyl acetate, and cleaned with DPC-2 SPE column. The target analytes were separated on a Poroshell 120 EC-C₁₈ column with gradient elution using a mobile phase consisting acetonitrile and 10 mmol/L ammonium acetate solution. The samples were determined by mass spectrometry with electrospray ion source in the positive and negative mode, monitored by the multiple reaction monitoring mode, and then quantified by the matrix matching of internal standard calibration. **Results** Florfenicol had a good linear relationship at 0.2-30 μg/L, and the correlation coefficient was greater than 0.999. The limits of detection were 0.05 μg/kg, the recoveries were 85.5%–116.3%, and the relative standard deviations were less than 10%. The florfenicol amine had a good linear relationship at 1–30 μg/L, and the correlation coefficient was greater than 0.999. The limits of detection were 0.3 μg/kg, the recoveries were 85.6%–113.5%, and the relative standard deviations were less than 10%. **Conclusion** The method is rapid, sensitive and accurate, and suitable for the determination of florfenicol and its metabolites in honey.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; florfenicol; florfenicol amine; honey

*通信作者: 崔悦, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: cuiy76163@163.com

*Corresponding author: CUI Yue, Deputy Chief Technician, Haidian Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100094, China. E-mail: cuiy76163@163.com

0 引言

蜂蜜是营养丰富的益生食品,在医药领域和农牧领域中具有广泛的应用,被誉为“大自然中最完美的营养食品”^[1]。目前我国对蜜蜂病虫害疾病的防治主要是以施用抗生素类药物为主,养蜂过程中不合理和滥用抗生素,导致蜂蜜中抗生素残留超标,影响了蜂蜜的质量安全也威胁着人体健康,蜂蜜中抗生素的残留已经成为食品安全焦点问题。我国农业农村部250号公告将氯霉素列入了《食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单》^[2],规定其不允许在动物食品中有残留。而氟苯尼考作为氯霉素禁用后的替代药物越来越多地受到关注,蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物残留量检测已被列为国家食品安全风险监测项目。

氟苯尼考又名“氟甲砜霉素”,是氯霉素的氟化衍生物,其主要代谢物为氟苯尼考胺,由于抗菌活性和安全性优于氯霉素,氟苯尼考已成为氯霉素主要替代品种在养殖业中普遍应用^[3]。但是食用氟苯尼考超标的动物源性食品容易造成人体造血机能损害、粒细胞缺乏、溶血性贫血,甚至死亡。GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》^[4]规定氟苯尼考的残留标志物为氟苯尼考与氟苯尼考胺之和。

目前,动物性食品中甲硝唑、氯霉素、氟苯尼考及其代谢物的常用的检测方法有酶联免疫法^[5-6]、气相色谱法^[7-9]、液相色谱法^[10-11]、气相色谱串联质谱法^[12]、液相色谱串联质谱法^[13-15]等,大多是应用于水产品及动物肌肉组织的检测,但蜂蜜中氟苯尼考残留量的检测鲜有报道,尤其是对其代谢物氟苯尼考胺的研究较少。鉴于此,本研究拟通过优化样品前处理方法和色谱质谱条件实现蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物的同时测定,采用氨化乙酸乙酯提取样品,通过DPC-2固相萃取柱进行净化,以期为蜂蜜中氟苯尼考和氟苯尼考胺药物残留的监控提供快速准确的分析方法。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

1290超高效液相色谱-6460三重四极杆串联质谱仪(美国Agilent公司);2-16PK高速冷冻离心机(德国Sigma公司);MS3涡旋振荡器(德国IKA公司);TTL-DCII氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司)。

标准物质:氟苯尼考(flornfenicol, FF)标准溶液(100 mg/L, 甲醇溶剂,农业部农产品质量标准研究中心);氟苯尼考-D₃(flornfenicol-D₃, FF-D₃)标准溶液、氟苯尼考胺(flornfenicol amine, FFA)标准溶液、氟苯尼考胺-D₃(flornfenicol-D₃ amine, FFA-D₃)标准溶液(100 mg/L, 甲醇溶剂,天津阿尔塔科技有限公司)。

甲醇、乙腈、乙酸乙酯、正己烷(色谱纯,美国Sigma

公司);氨水(优级纯)、氯化钠、乙酸铵(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司);DPC-2固相萃取柱(柱容量12 mL,迪马科技有限公司);实验室用水为Milli-Q超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

分别移取氟苯尼考标准溶液和氟苯尼考胺标准溶液1 mL于100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配成氟苯尼考和氟苯尼考胺质量浓度均为1000 μg/L的标准储备液,-20℃冰箱保存。

准确移取混合标准储备液10 mL至50 mL容量瓶中,用10%乙腈水溶液定容至刻度,配成氟苯尼考和氟苯尼考胺质量浓度均为200 μg/L的混合标准工作液,临用现配。

分别移取氟苯尼考-D₃标准溶液和氟苯尼考胺-D₃标准溶液1 mL于100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配成氟苯尼考-D₃和氟苯尼考胺-D₃质量浓度均为1000 μg/L的内标储备液,-20℃冰箱中保存。

准确移取混合内标储备液10 mL至50 mL容量瓶中,用10%乙腈水溶液定容至刻度,配成氟苯尼考-D₃和氟苯尼考胺-D₃质量浓度均为200 μg/L的内标工作液,临用现配。

将混合标准工作液用乙腈-10 mmol/L乙酸铵溶液(10:90, V:V)稀释成0.2~30 μg/L浓度的系列混合标准工作液,内标浓度为10 μg/L,临用现配。

1.2.2 样品前处理

(1) 试样制备

蜂蜜未结晶的样品将其用力搅拌均匀;有结晶析出的样品,可将样品置于不超过60℃的水浴中温热,待样品全部融化后,搅匀,迅速冷却至室温以备检验用。

(2) 提取

称取试样4 g(精确至0.01 g)于50 mL具塞聚丙烯塑料离心管中,加入混合内标工作液(200 μg/L)100 μL,再加入4 mL 4%氯化钠溶液,振荡混匀,加入10 mL 5%氨化乙酸乙酯振荡10 min,6000 r/min,4℃离心4 min,取全部上清液于50 mL离心管中。再加入10 mL 5%氨化乙酸乙酯重复提取,合并上清液于以上离心管中,50℃氮气吹干,加入10 mL 90%乙腈水溶解,振荡2 min,6000 r/min离心4 min,取下层清液约10 mL待净化。

(3) 净化

直接将待净化液加入DPC-2固相萃取柱中,接收5 mL流出液,将接收的流出液在40℃水浴条件下氮吹至0.1 mL左右,用乙腈-10 mmol/L乙酸铵溶液(10:90, V:V)定容至1 mL,过0.22 μm滤膜后,供液相色谱-串联质谱仪分析。

1.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1) 液相色谱条件

色谱柱:Poroshell 120 EC-C₁₈柱(3 mm×100 mm,

2.7 μm); 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 10 μL ; 流动相: A 为乙腈, B 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液; 液相色谱梯度洗脱程序: 0~2.0 min, 90% B; 2.0~6.0 min, 90%~25% B; 6.0~8.0 min, 25%~10% B; 8.0~8.5 min, 10%~90% B; 8.5~11.0 min, 90% B。

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI), 正/负离子切换扫描; 扫描方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 喷雾电压: 3000 V; 鞘气流量: 10 L/min; 干燥气温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 雾化器压力: 40 psi。

1.2.4 结果计算

样品中待测物残留量的结果按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: X 为试样中待测物残留量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; c 为由标准曲线得到的试样溶液中待测物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; V 为样液最终定容体积, mL; m 为试样溶液所代表试样的质量, g。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

氟苯尼考和氟苯尼考胺的极性差别很大, 为了获得更高的分离度和灵敏度, 本研究选用了具有多孔层、实心

核和窄粒径填料的 Poroshell 120 EC- C_{18} 柱(3 mm \times 100 mm, 2.7 μm)。氟苯尼考通常采用碱性流动相进行分离, 氟苯尼考胺通常采用酸性流动相进行分离, 在流动相中加入乙酸铵, 可以促进目标化合物电离, 提高灵敏度。本研究比较了含有不同浓度的乙酸铵溶液-乙腈或甲醇作为流动相对分析物离子化效率和色谱峰形的影响, 结果表明采用 10 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈为流动相离子化效率较高, 峰形较好。此外氟苯尼考胺在酸性溶液中以离子型态存在, 高比例有机相会抑制离子的形成, 导致峰形变宽或分叉, 响应值变小, 因此要降低流动相中有机相的起始比例, 采用梯度洗脱的方式可获得理想的分离效果, 标准溶液总离子流图见图 1。

2.2 质谱条件优化

分别将氟苯尼考和氟苯尼考胺及 2 种内标的标准溶液配制成 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度的标准溶液, 在电喷雾正/负离子扫描模式下进行优化, 根据化合物的保留时间确定正/负离子切换扫描的时间为 5.0 min, 先通过一级质谱扫描, 对锥孔电压和毛细管电压进行优化, 确定分子离子, 然后以分子离子作为母离子进行二级质谱分析, 对碰撞能量等质谱参数进行优化, 选取丰度较高的 2 个离子作为定量离子和定性离子, 优化后的质谱条件见表 1。

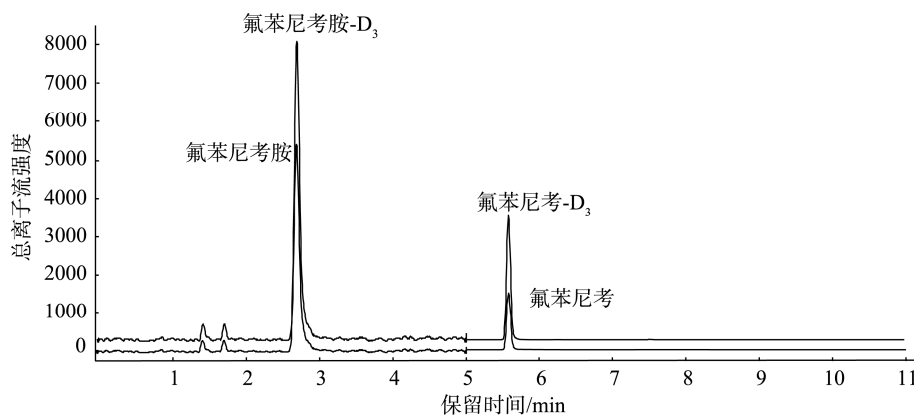


图 1 氟苯尼考(4 $\mu\text{g}/\text{L}$)、氟苯尼考胺(4 $\mu\text{g}/\text{L}$)、氟苯尼考- D_3 (10 $\mu\text{g}/\text{L}$)、氟苯尼考胺- D_3 (10 $\mu\text{g}/\text{L}$)总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of florfenicol, florfenicol amine, florfenicol- D_3 and florfenicol- D_3 amine

表 1 氟苯尼考、氟苯尼考胺、氟苯尼考- D_3 和氟苯尼考胺- D_3 质谱参数

Table 1 Chromatogram parameters of florfenicol, florfenicol amine, florfenicol- D_3 and florfenicol- D_3 amine

化合物	前体离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/V	离子模式
氟苯尼考 (FF)	356	*336 185	120	5 15	负
氟苯尼考- D_3 (FF- D_3)	359	*185 119	100	20 20	负
氟苯尼考胺 (FFA)	248.1	*230 130	100	5 21	正
氟苯尼考胺- D_3 (FFA- D_3)	251	*233 130	100	10 20	正

注: *为定量离子。

2.3 前处理条件优化

氟苯尼考和氟苯尼考胺均属于弱碱性化合物,提取溶剂主要有甲醇、乙腈和乙酸乙酯等有机溶剂,其中乙酸乙酯的提取效率最高。此外代谢物氟苯尼考胺在碱性条件下溶于有机溶剂,因此本研究选用氯化乙酸乙酯作为提取溶剂。蜂蜜中含有大量易溶于水的糖类物质,为了减少干扰,用氯化乙酸乙酯提取前一般先将蜂蜜样品加水溶解^[16],考虑到加入氯化钠溶液可以加快水相和有机相的分层,使得待测物质在有机相中的分配更多,从而增加乙酸乙酯的提取效果,为了比较不用溶剂的溶解效果,采用纯水、4%氯化钠溶液和 10%氯化钠溶液分别溶解蜂蜜样品,每种溶剂分别溶解 6 份样品,每份样品取样量为 4 g,均加入混合标准工作液(200 μg/L) 100 μL,提取和净化后测定比较 2 种化合物的响应值,结果见表 2。测定结果显示采用纯水、4%氯化钠溶液和 10%氯化钠溶液溶解的蜂蜜样品中氟苯尼考的响应值差别不大,用 4%氯化钠溶液溶解的蜂蜜样品中氟苯尼考胺的响应值最高,因此本方法选择用 4%氯化钠溶液溶解蜂蜜样品。单纯采用氯化乙酸乙酯提取会带入蛋白质、有机酸和酶等杂质,基质干扰大,本研究先用氯化乙酸乙酯提取 2 次,提取液经吹浓缩后采用乙腈复溶,离心去除蛋白质等固形物,可以有效地减少杂质干扰。经固相萃取柱净化后可以更有效地去除部分可溶于水的极性小分子物质,提高氟苯尼考胺的电离。本研究将同一蜂蜜空白样品(标准添加 2 μg/kg)经提取后分别通过 MCS 和 DPC-2 固相萃取柱净化后测定比较 2 种化合物的响应值,见图 2,从谱图中可以看出 DPC-2 固相萃取柱净化后的样品提取液中氟苯尼考胺周围的杂峰明显减少,氟苯尼考胺的响应值更高。而且 DPC-2 小柱是一种通过式的固相萃取柱,只需上样后收集流出液,能够保证氟苯尼考和氟苯尼考胺同时测定,避免了使用 LC-Si 等固相萃取小柱需要活化、淋洗、洗脱等烦琐的操作^[17-18]。本研究考察了样品基质效应的影响,用空白蜂蜜样品按照 1.2.2 的前处理方法制得空白基质液,用乙腈-10 mmol/L 乙酸铵溶液(10:90, V:V)和空白基质液分别配制标准曲线系列溶液进行测定,基质效应(matrix effect, ME)ME=(基质曲线斜率/标准曲线斜率)×100%进行计算,得到的氟苯尼考和氟苯尼考胺的基质效应分别为 76%和 60%,基质抑制效应明显。本方法采用稳定同位素内标法可以有效地校正样品提取的不完全性,抵消基质效应。

2.4 方法的线性范围及检出限

氟苯尼考浓度在 0.2~30 μg/L 范围内(相当于添加浓度 0.1~15 μg/kg),氟苯尼考胺浓度在 1~30 μg/L 范围内(相当于添加浓度 0.5~15 μg/kg),内标浓度均为 10 μg/L,以定量离子对于内标物的峰面积比值(Y)对标准系列浓

度(X, μg/L)进行回归分析,结果表明 2 种化合物线性关系良好,线性相关系数(r)均大于 0.999。以 3 倍信噪比确定本方法的检出限(limit of detection, LOD),以 10 倍信噪比确定本方法的定量限(limit of quantitation, LOQ)。氟苯尼考的检出限为 0.05 μg/kg,定量限为 0.2 μg/kg;氟苯尼考胺的检出限为 0.3 μg/kg,定量限为 1 μg/kg,方法的灵敏度较高。

表 2 不同溶剂溶解的样品中氟苯尼考和氟苯尼考胺的响应值(n=6)

化合物 溶剂	氟苯尼考 (FF)	氟苯尼考胺 (FFA)	
纯水	信号强度	987~1114	1788~1911
	相对标准偏差/%	5.0	2.7
4%氯化钠	信号强度	1108~1248	3208~3439
	相对标准偏差/%	5.1	2.6
10%氯化钠	信号强度	983~1107	2207~2488
	相对标准偏差/%	4.6	4.0

2.5 回收率及精密度实验

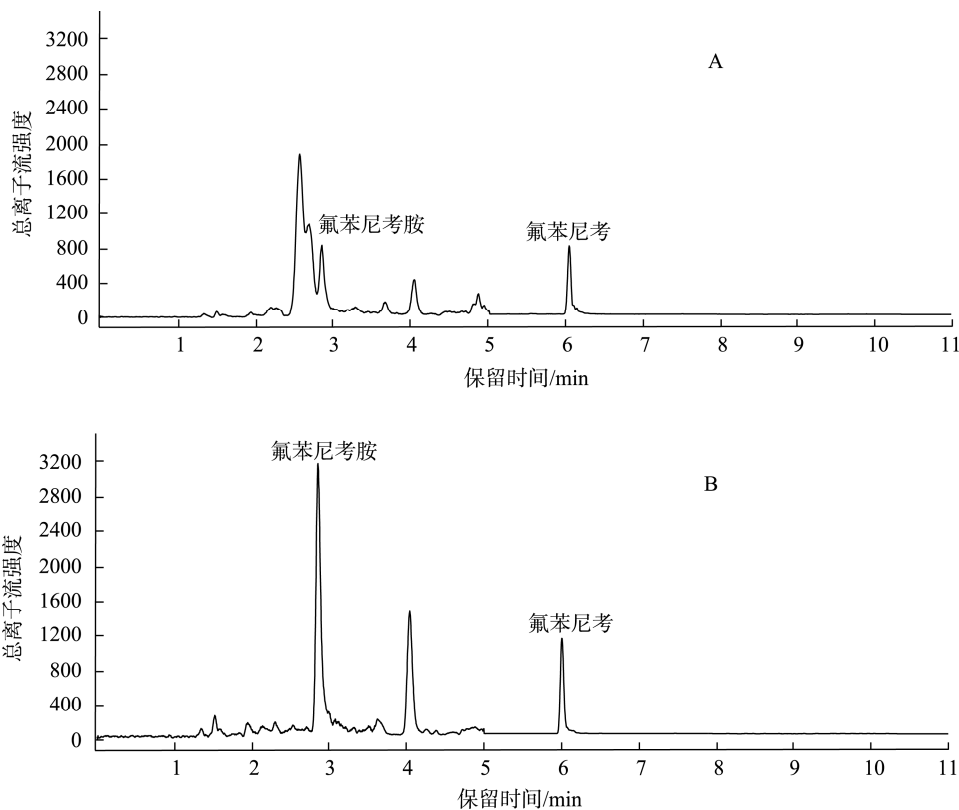
在空白样品中添加高、中、低 3 个浓度的标准溶液,每个加标样品连续进行 6 次测定,结果见表 3。回收率在 85.5%~116.3%,相对标准偏差为 0.8%~5.4%。表明本方法精密度高(相对标准偏差<10%),准确度好。

2.6 实际样品检测

采用本方法对市售 50 份蜂蜜样品进行检测,氟苯尼考及其代谢物均未检出。在之后的工作中应采用蜂蜜中氟苯尼考和氟苯尼考胺的质控样品进行测定,进一步验证方法的准确性。

3 结论

本研究建立了液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物残留量的方法,采用氯化乙酸乙酯提取,通过 DPC-2 固相萃取柱净化,最大程度减少了基质干扰;采用同位素内标法有效地校正了样品提取的不完全性;通过质谱电喷雾正负离子切换多反应监测模式实现了氟苯尼考和氟苯尼考胺的同时测定。本方法灵敏度高、定量准确,方法检出限能够满足食品安全风险监测的要求,适用于蜂蜜中氟苯尼考及其代谢物药物残留量的检测。



A: MCS 固相萃取柱净化后空白样品加标的总离子流图(2 μg/kg); B: DPC-2 固相萃取柱净化后空白样品加标的总离子流图(2 μg/kg)。
图 2 MCS 和 DPC-2 固相萃取柱净化效果比较

Fig.2 Comparison of purification effects between MCS and DPC-2 solid phase extraction columns

表 3 氟苯尼考及其代谢物的线性关系、回收率、精密度(n=6)
Table 3 Linear regression results, recoveries, and precisions of florfenicol and florfenicol amine (n=6)

化合物	加标量/(μg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%	线性方程	相关系数
氟苯尼考(FF)	0.2	93.3~103.1	4.7	Y=0.211148X-0.097773	0.9997
	0.5	85.5~97.9	5.4		
	2.0	104.2~116.3	2.1		
氟苯尼考胺(FFA)	1.0	85.6~93.5	3.6	Y=0.160178X-0.021028	0.9995
	2.0	105.4~113.5	2.3		
	10	102.6~104.2	0.8		

参考文献

[1] 汪思凡, 曹振辉, 潘洪彬, 等. 蜂蜜化学成分及其主要生物学功能研究进展[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(1): 176-181.
WANG SF, CAO ZH, PAN HB, et al. Research progress on chemical composition and major biological function of honey [J]. Food Res Dev, 2018, 39(1): 176-181.

[2] 中华人民共和国农业农村部. 食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单[EB/OL]. [2019-12-27]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/xmsyj/202001/t20200106_6334375.htm?keywords=+第250号 [2020-01-06]. Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. List of drugs and other compounds prohibited in food animals. [EB/OL]. [2019-12-27]. [http://www.moa.gov.cn/govpublic/xmsyj/202001/t20200106_6334375.htm?keywords=+Number 250](http://www.moa.gov.cn/govpublic/xmsyj/202001/t20200106_6334375.htm?keywords=+Number250). [2020-01-06]

[3] 李先强. 氟苯尼考研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2016, 50(11): 5-8.
LI XQ. Advance in the research of florfenicol [J]. Chin J Vet Drug, 2016, 50(11): 5-8.

[4] 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 of veterinary drugs in food [S].
- [5] 刘智宏, 黄耀凌, 汪霞, 等. 水产品中甲砒霉素、氟苯尼考和氟苯尼考胺酶联免疫多残留测定[J]. 中国兽药杂志, 2010, 44(12): 1-5.
LIU ZH, HUANG YL, WANG X, *et al.* Multi-residue detection of thiamphenicol, florfenicol and florfenicol-amine in aquatic product by ELISA [J]. Chin J Vet Drug, 2010, 44(12): 1-5.
- [6] 李然, 林泽佳, 杨金易, 等. 酶联免疫法检测动物组织及尿液中氟苯尼考与甲砒霉素的残留[J]. 分析化学, 2018, 46(8): 1321-1328.
LI R, LIN ZJ, YANG JY, *et al.* An indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for simultaneous determination of florfenicol and thiamphenicol in animal meat and urine [J]. Chin J Anal Chem, 2018, 46(8): 1321-1328.
- [7] 孙丰云, 张素霞, 沈建忠, 等. 虾肉中氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考及氟苯尼考胺残留气相色谱-微电子捕获检测法[J]. 中国兽医杂志, 2006, 42(10): 66-68.
SUN FY, ZHANG SX, SHEN JZ, *et al.* Detection of chloramphenicol, methionmycin, florfenicol and florfenicol-amine residues in shrimp meat by gas chromatography-microelectron capture method [J]. Chin J Vet Med, 2006, 42(10): 66-68.
- [8] 杨秋红, 艾晓辉, 李荣, 等. 固相萃取-气相色谱法同时检测水产品中的氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考和氟苯尼考胺[J]. 分析试验室, 2015, 34(5): 533-537.
YANG QH, AI XH, LI R, *et al.* Simultaneous determination of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol and florfenicol-amine in aquatic products by gas chromatographic method with solid phase extraction [J]. Chin J Anal Lab, 2015, 34(5): 533-537.
- [9] 胡红美, 郭远明, 雷科, 等. 分散固相萃取净化-气相色谱法测定水产品中氯霉素和氟苯尼考[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 231-235.
HU HM, GUO YM, LEI K, *et al.* Determination of chloramphenicol and florfenicol in fishery products by using dispersive solid phase extraction and gas chromatography [J]. Food Sci, 2014, 35(8): 231-235.
- [10] 张立军, 戎江瑞, 齐敏. 高效液相色谱法检测鱼中的氟苯尼考残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(3): 438-439.
ZHANG LJ, RONG JR, QI M. Determination of florfenicol residue in fish by HPLC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(3): 438-439.
- [11] 刘永涛, 艾晓辉, 李荣, 等. 水产品中氟苯尼考和氟苯尼考胺的高效液相色谱荧光法同时测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(3): 316-318.
LIU YT, AI XH, LI R, *et al.* Simultaneous detection of florfenicol and florfenicol amine in aquatic products by HPLC-FD [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(3): 316-318.
- [12] 邵会, 冷凯良, 周明莹, 等. 水产品中氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺多残留的同时测定 GC/MS 法[J]. 渔业科学进展, 2015, (3): 137-141.
SHAO H, LENG KL, ZHOU MY, *et al.* Simultaneous determination of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine residues in aquatic products with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Prog Fish Sci, 2015, (3): 137-141.
- [13] 邹森, 冯静, 陈曦, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定液态奶中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7598-7602.
ZOU S, FENG J, CHEN X, *et al.* Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol in milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(20): 7598-7602.
- [14] 谢文, 丁慧瑛, 黄雷芳, 等. 高效液相色谱-电喷雾三重四级杆质谱检测动物源食品中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考残留量[J]. 分析试验室, 2006, 25(12): 1-7.
XIE W, DING HY, HUANG LF, *et al.* Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residue in original animal food by HPLC-ESI-MS/MS [J]. Chin J Anal Lab, 2006, 25(12): 1-7.
- [15] 王志杰, 冷凯良, 孙伟红, 等. 水产品中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考素残留量高效液相色谱-串联质谱内标测定方法的研究[J]. 渔业科学进展, 2009, 30(2): 115-119.
WANG ZJ, LENG KL, SUN WH, *et al.* Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residues in aquatic products by HPLC-MS with internal standard method [J]. Prog Fish Sci, 2009, 30(2): 115-119.
- [16] 图雅, 崔建平, 赵宏, 等. 同位素内标-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中氯霉素及甲硝唑[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(4): 450-452.
TU Y, CUI JP, ZHAO H, *et al.* Determination of chloramphenicol and metronidazole in honey by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry with isotope-labelled internal standards [J]. Chin J Food Hygi, 2017, 29(4): 450-452.
- [17] 张静, 高玉时, 周倩, 等. 高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱法测定鸡肉、鸡蛋中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考药物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2211-2218.
ZHANG J, GAO YS, ZHOU Q, *et al.* Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residues in chicken and egg by high performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(6): 2211-2218.
- [18] 李文杰, 陈涛, 倪建秀, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同位素内标法测定水产品中氟苯尼考及其代谢物残留量的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7928-7934.
LI WJ, CHEN T, NI JX, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of florfenicol and its metabolite in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with isotope-labelled internal standards [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(21): 7928-7934.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



崔悦, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: cuiy76163@163.com