

# 超高液相色谱-串联质谱法测定淡水水产动物中 6种激素残留

宁方尧\*

(广西工业职业技术学院, 南宁 530000)

**摘要:** **目的** 建立超声提取-凝胶净化色谱(gel permeation chromatography, GPC)-超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测淡水水产动物中的雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮残留量的方法。**方法** 取淡水水产动物可食部分粉碎后,准确称取 5.0 g,置于 50 mL 离心管中,加甲醇超声提取,放冷,8000 r/min 离心 5 min。离心后的溶液净化后,氮吹至近干,残渣加甲醇溶解,过滤后上 UPLC-MS/MS 进行定性、定量检测。**结果** 各组分在 0.01~10.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.995;检出限为 0.121~0.285  $\mu\text{g/kg}$ ,定量限为 0.363~0.855  $\mu\text{g/kg}$ ;加标回收率均在 80.0%~110.0%范围内;重复性相对标准偏差均在 5.0%以内( $n=6$ )。**结论** 方法专属性好、灵敏度高,适用于淡水水产动物中极微量激素残留的检测。

**关键词:** 超声提取;凝胶净化色谱;超高液相色谱-串联质谱法;水产动物;激素

## Determination of 6 kinds of hormone residues in freshwater aquatic animals by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

NING Fang-Yao\*

(Guangxi Polytechnic of Industry, Nanning 530000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of estrone, norethindrone, ethinylestradiol, mifepristone, diethylstilbestrol and hydroxyprogesterone caproate residues in freshwater aquatic animals by ultrasonic extraction-gel permeation chromatography (GPC) purification-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** After the edible part of fresh water aquatic animals was crushed, 5.0 g was weighed accurately and put into a 50 mL centrifugal pipe, added with methanol ultrasonic extraction. After cooling, it was centrifuged for 5 min at 8000 r/min. After the centrifuged solution was purified, it was blown to near dry by nitrogen. The residue was dissolved with methanol, and then it was qualitative and quantitative tested by UPLC MS/MS after filtration. **Results** Each component had a good linear relationship in the range of 0.01–10.00  $\mu\text{g/mL}$ , and the correlation coefficients were greater than 0.995. The limits of detection were 0.121–0.285  $\mu\text{g/kg}$ . The limits of quantitation were 0.363–0.855  $\mu\text{g/kg}$ . The recoveries were in the range of 80.0%–110.0%. The relative standard deviation of repeatability was within 5.0% ( $n=6$ ). **Conclusion** The method is of good specificity and high sensitivity, which is suitable for the detection of trace hormone residues in freshwater aquatic animals.

**KEY WORDS:** ultrasonic extraction; gel permeation chromatography; ultra performance liquid chromatography-

\*通信作者: 宁方尧, 主要研究方向为食品检测。E-mail: 1253061466@qq.com

\*Corresponding author: NING Fang-Yao, Guangxi Polytechnic of Industry, Nanning 530000, China. E-mail: 1253061466@qq.com

tandem mass spectrometry; aquatic animals; hormone

## 0 引言

淡水水产动物,如鲫鱼、虾、胖头鱼等味道鲜美、营养丰富,含有许多人体必需的氨基酸、蛋白质、金属元素等,是老百姓经常食用的淡水水产品<sup>[1-4]</sup>。雌激素和孕激素,又称女性激素,常见的有雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮等,在淡水水产养殖行业中,养殖户为了水产动物增肥和促进生长,而广泛使用该类激素<sup>[5-7]</sup>。该类激素有强生物活性,会引起生物基因转录、组织损伤等,长期食用该类激素会导致人类器官如性腺发育异常,男性过多食用该类激素会影响雄激素水平、造成内分泌紊乱、引起睾丸结构变化,严重可能导致睾丸癌的发生;女性过多食用会引起月经失调、代谢的改变、高脂血症等,尤其对儿童和青少年影响较大<sup>[8-13]</sup>。因此,加强对淡水水产动物中雌激素和孕激素的监测,可以有目的地指导水产养殖行业投入品的使用,有效保障广大人民群众饮食安全。

目前关于水产品中雌激素和孕激素微量残留检测的研究报道较少,罗平<sup>[14]</sup>研究了高效液相色谱法测定地表水中 5 种雌激素残留的分析方法,王宏亮等<sup>[15]</sup>研究了超声提取法提取水产品中雌酮等激素,高效液相色谱法定量检测的分析方法。液相色谱法专属性较差,且灵敏度偏低,不适用于淡水水产动物中极微量雌激素和孕激素残留的检测<sup>[16-19]</sup>。上述研究均采用固相萃取法(solid phase extraction, SPE)对样品进行前处理,与凝胶净化色谱(gel permeation chromatography)方法比较,净化效果一般,且处理步骤烦琐。而高效液相色谱-串联质谱法通过母离子、定量离子和定性离子进行筛查和检测,不仅解决了高效液相色谱法假阳性的问题,且此方法灵敏度更高,定性、定量结果更为准确。但其他学者研究雌激素的类型较少,对于真实的监测淡水水产动物中雌激素含量水平存在一定差距。鉴于此,本研究采用超声提取-凝胶净化色谱法对样品进行前处理,建立超高液相色谱-串联质谱法检测淡水水产动物中的雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮残留量的分析方法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS),以期对相关机构检测淡水水产动物中极微量激素残留提供技术参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器设备

Triple Quad™ 4000 型三重四级杆串联质谱仪(美国 Rockwell Allen-Bradley 公司); LC-30A 型液相色谱仪(日本 SHIMADZU 公司); JP-120S 型水浴超声仪(深圳市洁盟

设备公司); XS-205 Du 电子天平(精度:十万分之一,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司); J2 Preplinc 型全自动凝胶净化色谱仪(美国 J2 Scientific 公司); T10 型均质器(广州艾卡仪器公司); Allegrax-22 型冷冻离心机(德国贝克曼仪器公司); Milli-Q Advantage A10 型超纯水制备仪(美国 Millipore 公司)。

### 1.2 标准物质和试剂

标准物质:雌酮(CAS: 100849-200501, 纯度: 99.8%)、炔诺酮(CAS: 100053-201807, 纯度: 99.4%)、炔雌醇(CAS: 100052-201210, 纯度: 99.4%)、米非司酮(CAS: 410003-201301, 纯度: 99.5%)、己烯雌酚(CAS: 100033-201308, 纯度: 99.5%)、己酸羟孕酮(CAS: 100032-201102, 纯度: 99.8%)(中国食品药品检定研究院); 甲醇、乙腈(HPLC 级, 美国默克试剂公司); 乙酸铵(分析级, 上海化学试剂厂); 实验用水均为超纯水。

实际样品均为农贸市场市售水产品。

### 1.3 溶液配制方法

#### 1.3.1 混合标准溶液配制

分别取雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮标准品,各准确称取 10 mg, 置 50 mL 烧杯中,加甲醇溶解,分别转移至 100 mL 棕色容量瓶中,加甲醇定容至刻度,混匀;分别精密移取上述溶液 1.0 mL,置同一支 10 mL 棕色容量瓶中,加甲醇定容至刻度,混匀,制得雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮的质量浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

#### 1.3.2 标准曲线溶液配制

取 1.3.1 混合标准溶液,分别精密移取 0.01、0.04、0.1、0.5、1.0、5.0 mL,分别置 10 mL 棕色容量瓶中,加甲醇定容至刻度,混匀,制备每 1 mL 溶液中含有雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮依次为 0.01、0.04、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0  $\mu\text{g}$  的标准曲线溶液,分别加甲醇定容,摇匀即得。

#### 1.3.3 样品溶液制备

取淡水水产动物,以鲫鱼为例,取鲫鱼可食部分,粉碎机粉碎后,准确称取 5.0 g 试样,置 50 mL 塑料离心管中,加 30 mL 甲醇,均质机均质后,置超声仪中超声提取 20 min(功率 200 W, 频率 50 kHz);取出放冷至室温,置高速冷冻离心机中离心 5 min(离心速率: 8000 r/min),离心后的溶液转移至 GPC 净化瓶中,按如下条件设置全自动凝胶净化色谱仪:溶剂为甲醇:乙腈=1:1 (V:V),流速: 3.0 mL/min,收集 90~420 s 的净化液;净化液于 45  $^{\circ}\text{C}$  水浴氮吹至近干,残渣加 1 mL 甲醇溶解,0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,即得。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 色谱参数

色谱柱: Waters BEH C<sub>18</sub> (150 mm×2.1 mm, 2.0 μm); 柱温: 30 °C; 流动相 A: 乙腈, 流动相 B: 10 mmol/L 乙酸铵溶液, 梯度洗脱; 流速: 0.25 mL/min; 进样体积: 10 μL。洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	15	85
1	15	85
5	63	37
7	87	13
8	87	13
9	15	85
11	15	85

### 1.4.2 质谱参数

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ion, ESI); 扫描方式: 正离子模式(+); 离子源温度: 550 °C; 离子喷雾电压: 5200 V; 气帘气压力: 156.32 kPa; 雾化器压力: 305.64 kPa; 碰撞气压力: 35.16 kPa; 检测模式: 多反应监测(multiple response monitoring, MRM)。

## 2 结果与分析

### 2.1 前处理方法的确定

目前用于淡水水产动物中激素残留检测前处理的方法, 主要有固相萃取法和凝胶净化色谱法等。固相萃取法是通过选择合适的固相萃取柱, 将提取液中待测物进行净化、洗脱的方法, 此法试剂消耗量较大, 操作步骤烦琐, 导致待测物在处理过程中损失较大, 因此检测准确度偏低。凝胶净化色谱法与液相色谱法类似, 是采用凝胶净化柱对提取液进行净化, 根据待测物出峰时间范围, 截取该出峰时间范围的洗脱液, 此方法操作简单、净化效果好、检测准确度较高。本研究分别采用上述 2 种前处理方法, 分别对加标浓度为 0.1 μg/mL 的样品进行处理, 平行制备 6 份, 保持其他条件不变, 分别上机分析。结果表明选择凝胶净化色谱法具有更好的回收率(见表 2)。

### 2.2 凝胶净化色谱条件的确定

凝胶净化色谱系统常用的净化色谱柱有: Bio-beads SX-3 柱(填料为聚苯乙烯凝胶)和 Sephadex LH-20 柱(填料为葡聚糖凝胶)。本研究选择的待测物雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮, 极性均较强, 在

甲醇中溶解性均较好, Sephadex LH-20 色谱柱是亲水亲脂型填料, 可以使用甲醇、乙腈等溶剂作为流动相, 更适用于本研究所研究待测物的洗脱。实验分别选择甲醇和乙腈作为流动相, 保持其他 GPC 条件不变, 选择甲醇作为流动相时, 己酸羟孕酮和米非司酮保留时间长, 检测效率偏低; 选择乙腈作为流动相时, 雌酮和炔雌醇保留时间较短, 净化效果偏差。实验选择甲醇和乙腈(V:V=1:1)作为 GPC 流动相时, 6 种待测物净化效果好, 且分析时间较短。因此实验确定 Sephadex LH-20 色谱柱作为分离柱, 甲醇:乙腈=1:1 (V:V)作为流动相。比较结果见表 3。

表 2 固相萃取法和凝胶净化色谱法平均回收率比较(% , n=6)  
Table 2 Comparison of average recovery of SPE and GPC (% , n=6)

组分	SPE 法		GPC 法	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
雌酮	83.8	3.23	88.9	2.87
炔诺酮	80.1	2.41	87.5	1.72
炔雌醇	78.8	1.95	87.9	2.61
米非司酮	81.4	2.87	91.3	3.04
己烯雌酚	81.1	4.19	92.6	3.38
己酸羟孕酮	83.9	3.32	89.9	2.19

表 3 流动相对待测物保留时间影响  
Table 3 Influence of flow rate on retention time of analytes

组分	保留时间/min		
	甲醇	乙腈	甲醇:乙腈=1:1 (V:V)
雌酮	3.245	2.116	2.812
炔诺酮	5.186	2.417	4.704
炔雌醇	3.608	2.305	3.529
米非司酮	10.726	5.492	7.089
己烯雌酚	8.099	4.917	6.552
己酸羟孕酮	12.449	6.702	8.147

### 2.3 离子对选择及优化

分别取上述待测物单标溶液, 设置质谱仪模式为全扫描, 找到待测物母离子; 根据待测物母离子, 设置质谱仪模式为产物离子扫描, 找到母离子对应的子离子; 选择响应较强的 2 个产物离子, 其中 1 个作为定量离子, 另外 1

个作为定性离子,分别对这2个子离子进行去簇电压和碰撞电压优化,优化完毕即建立MRM方法。离子对选择和优化结果见表4。

#### 2.4 标准曲线、相关系数和检出限

取“1.3.2”标准曲线溶液,按“1.4”方法项下色谱和质谱条件,分别进样分析,采集谱图;以待测物浓度为横坐

标(X),对应的响应值(峰面积)为纵坐标(Y)进行线性回归并计算曲线方程;以3倍信号噪音比值(S/N)计算检出限。结果见表5,典型谱图见图1。各物质在0.01~10.00 μg/mL质量浓度范围内,线性关系良好,相关系数(*r*)均大于0.995;检出限为0.121~0.285 μg/kg,定量限为0.363~0.855 μg/kg,方法灵敏度较高。

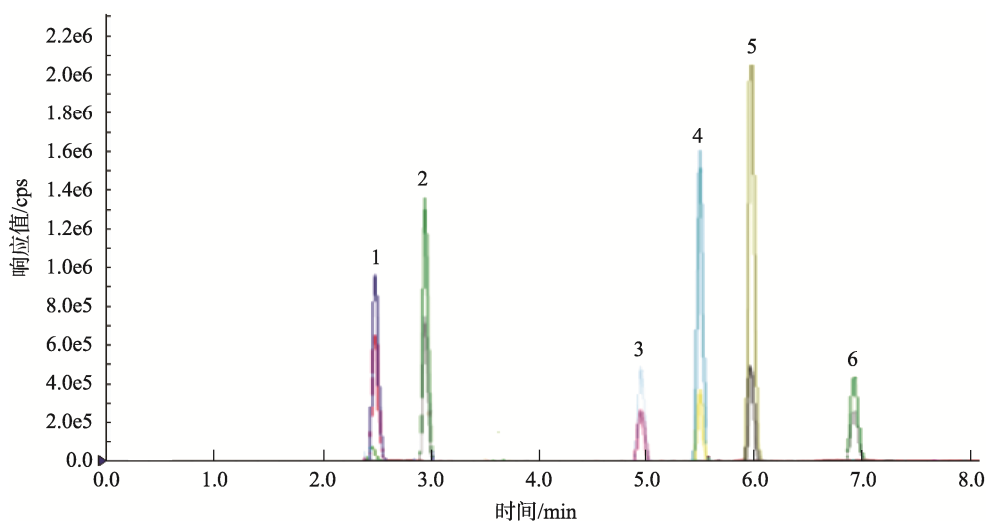
表4 MRM模式优化结果  
Table 4 MRM mode optimization results

组分	模式	母离子( <i>m/z</i> )	定量离子( <i>m/z</i> )	定性离子( <i>m/z</i> )	去簇电压/V	碰撞电压/V
雌酮	ESI+	269.7	146.1	159.9	60	45 <sup>*</sup> 50
炔诺酮		299.5	109.3	231.5	100	40 <sup>*</sup> 25
炔雌醇		295.1	144.9	158.8	48	48 <sup>*</sup> 40
米非司酮		430.7	134.5	372.6	80	42 <sup>*</sup> 30
己烯雌酚		267.2	237.1	251.2	48	40 <sup>*</sup> 36
己酸羟孕酮		429.4	313.2	271.3	75	25 <sup>*</sup> 30

注: \*定量离子的碰撞电压。

表5 线性方程、线性范围、检出限和定量限  
Table 5 Linear equations, linear range, limits of detection and limits of quantitation

组分	范围/(μg/mL)	曲线方程	相关系数 <i>r</i>	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
雌酮	0.01~10.00	$Y=119.68X+104.61$	0.9989	0.175	0.525
炔诺酮		$Y=428.19X+89.93$	0.9990	0.147	0.441
炔雌醇		$Y=715.49X+183.47$	0.9992	0.218	0.654
米非司酮		$Y=96.44X+201.76$	0.9988	0.135	0.405
己烯雌酚		$Y=176.81X+397.02$	0.9991	0.121	0.363
己酸羟孕酮		$Y=215.43X+260.56$	0.9987	0.285	0.855



注: 1.炔雌醇; 2.雌酮; 3.己烯雌酚; 4.炔诺酮; 5.米非司酮; 6.己酸羟孕酮。

图1 典型谱图

Fig.1 Typical spectrogram

## 2.5 加标回收率结果

取淡水水产动物,以鲫鱼为例,按“1.3.3”项下方法制备预处理样品,加“1.3.1”项下单标储备溶液适量,再加 30 mL 甲醇,后续按“1.3.3”项下样品溶液制备方法进行前处理,分别制备含炔雌醇、雌酮、己烯雌酚、炔诺酮、米非司酮和己酸羟孕酮质量浓度分别为 0.01、0.1 和 2.0  $\mu\text{g/mL}$  的 3 水平样品加标溶液,每个浓度点配制 5 份;按“1.4”方法项下色谱和质谱条件,分别进样分析,采集谱图,根据加入量和检测量计算加样回收率。结果见表 6。加标回收率均在 80.0%~110.0% 范围内,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.53%~4.49%,方法回收率和精密度较高。

## 2.6 方法重复性实验

取淡水水产动物,按“2.5”加标样品处理方法,制备含

炔雌醇、雌酮、己烯雌酚、炔诺酮、米非司酮和己酸羟孕酮质量浓度为 0.1  $\mu\text{g/mL}$  的重复性检查溶液,平行制备 6 份;按“1.4”方法项下色谱和质谱条件,分别进样分析,采集谱图,计算 RSD。结果见表 7。重复性 RSD 均在 5.0% 以内,方法重复性好。

## 2.7 实际样品检测

随机选取市售淡水水产动物(鲫鱼、虾、胖头鱼、黄鳝、螃蟹),分别按“1.3.3”项下样品溶液制备方法进行前处理,制备样品溶液;再按“1.4”方法项下色谱和质谱条件,分别进样分析,采集谱图,计算样品中炔雌醇、雌酮、己烯雌酚、炔诺酮、米非司酮和己酸羟孕酮的含量。结果鲫鱼、虾和黄鳝中均检出微量雌激素残留,结果见表 8。

表 6 加标回收率与精密度( $n=5$ )  
Table 6 Standard addition recoveries and precisions ( $n=5$ )

组分	添加水平/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率/%	RSD/%	添加水平/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率/%	RSD/%	添加水平/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率/%	RSD/%
雌酮	0.01	86.4	4.02	0.2	92.3	3.11	4.0	94.1	1.87
炔诺酮	0.01	87.3	2.95	0.2	91.5	2.24	4.0	89.6	1.89
炔雌醇	0.01	103.3	3.93	0.2	91.7	1.98	4.0	97.4	2.25
米非司酮	0.01	104.9	4.22	0.2	88.9	3.38	4.0	90.2	1.91
己烯雌酚	0.01	85.1	3.26	0.2	86.9	2.76	4.0	90.8	1.56
己酸羟孕酮	0.01	95.8	4.49	0.2	90.9	2.79	4.0	92.6	1.53

表 7 重复性实验结果( $n=6$ )  
Table 7 Repeatability test results ( $n=6$ )

农药名称	测定值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	RSD/%
高效氯氟菊酯	0.08921, 0.09265, 0.08758, 0.09026, 0.09351, 0.08911	0.09039	2.5
氟氯苯菊酯	0.08989, 0.09215, 0.09389, 0.08868, 0.09035, 0.08996	0.09082	2.1
联苯菊酯	0.09254, 0.09584, 0.09312, 0.08994, 0.09124, 0.09225	0.09249	2.0
甲氧菊酯	0.09325, 0.09651, 0.09051, 0.09261, 0.08999, 0.09133	0.09237	2.4
苯醚菊酯	0.08664, 0.09216, 0.09451, 0.09366, 0.09554, 0.09771	0.09337	3.8
溴氰菊酯	0.08569, 0.08695, 0.09021, 0.08386, 0.08899, 0.08167	0.08623	3.7
氰戊菊酯	0.08375, 0.08996, 0.09125, 0.09261, 0.08997, 0.09122	0.08979	3.5

表 8 检测结果  
Table 8 Test results

组分	鲫鱼/( $\mu\text{g/kg}$ )	虾/( $\mu\text{g/kg}$ )	胖头鱼/( $\mu\text{g/kg}$ )	黄鳝/( $\mu\text{g/kg}$ )	螃蟹/( $\mu\text{g/kg}$ )
雌酮	<检出限	24.36	<检出限	<检出限	<检出限
炔诺酮	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
炔雌醇	<检出限	<检出限	<检出限	5.67	<检出限
米非司酮	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限
己烯雌酚	12.57	<检出限	<检出限	10.19	<检出限
己酸羟孕酮	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限	<检出限

### 3 结论与讨论

本研究建立了超声提取-GPC 净化-UPLC-MS/MS 检测淡水水产动物中的雌酮、炔诺酮、炔雌醇、米非司酮、己烯雌酚和己酸羟孕酮残留量的分析方法, 对前处理 GPC 条件和方法进行选择和优化, 考察了方法的线性、加标回收率等, 并对市售淡水水产动物进行了方法应用, 研究结果证明该方法具有前处理操作简便、检测结果准确、重复性好等优点。但本研究虽然采用了更为先进的前处理和检测方法, 检测激素种类较其他研究略有增加, 但由于激素如雌激素、孕激素、皮质激素等种类较多, 本研究仍存在研究激素种类较少的缺陷, 未来研究将进一步扩大激素种类, 开发检测水产动物中更多种激素残留的方法。

#### 参考文献

- 关晓玲. 淡水鱼养殖对水质的要求及生产管理要点探究[J]. 农业与技术, 2018, 38(6): 145.  
GUAN XL. Water quality requirement of freshwater fish culture and key points of production management [J]. Agric Technol, 2018, 38(6): 145.
- 韩忠, 戴临雪, 余旭聪, 等. 鲫鱼营养汤的燃气煲汤工艺[J]. 现代食品科技, 2020, 36(6): 219-225.  
HAN Z, DAI LX, YU XC, *et al.* Gas cooking technology of crucian carp nutrition soup [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(6): 219-225.
- 田沁, 吴珂剑, 谢雯雯, 等. 鲢鱼头汤烹制工艺优化及烹饪模式对汤品质的影响[J]. 华中农业大学学报, 2014, 33(1): 103-111.  
TIAN Q, WU KJ, XIE WW, *et al.* Optimizing the cooking process of silver carp head soup and effects of cooking modes on the qualities of soups [J]. J Huazhong Agric Univ, 2014, 33(1): 103-111.
- 李勇, 夏苏东, 于学权, 等. 高密度养殖凡纳滨对虾的蛋白质生态营养需要量[J]. 中国水产科学, 2010, 17(1): 78-87.  
LI Y, XIA SD, YU XQ, *et al.* Ecological protein requirement of *Litopenaeus vannamei* cultured in high density [J]. J Fish Sci Chin, 2010, 17(1): 78-87.
- 尹怡, 朱新平, 郑光明, 等. 基质固相分散法与固相萃取法在检测水产品中己烯雌酚残留中的应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(4): 211-216.  
YIN Y, ZHU XP, ZHENG GM, *et al.* Application of matrix solid phase dispersion and solid phase extraction in the determination of diethylstilbestrol residues in aquatic products [J]. Anal Test Technol Instrum, 2011, 17(4): 211-216.
- 宋华丽, 孙效迎, 孔祥会, 等. RNA 干扰技术在水产动物抗病毒和抗寄生虫研究中的应用研究进展[J]. 生物技术通报, 2020, 36(2): 193-205.  
SONG HL, SUN XY, KONG XH, *et al.* The application of RNA interference technology in the research of antiviral and anti parasite in aquatic animals [J]. Biol Bull, 2020, 36(2): 193-205.
- 何正侃, 戚隽渊, 肖雨, 等. 黄鳝体内睾酮、雌二醇和炔诺酮含量的检测分析[J]. 水产科技情报, 2003, 20(2): 58-61.  
HE ZK, QI JY, XIAO Y, *et al.* Determination of testosterone, estradiol and norethisterone in *Monopterus albus* [J]. Fish Sci Technol Inform, 2003, 20(2): 58-61.
- 孙沛雯, 王中卫, 李翔宇, 等. 不同水体中环境类雌激素污染状况调查与分析[J]. 干旱环境监测, 2020, 34(1): 44-48.  
SUN PW, WANG ZW, LI XY, *et al.* Investigation and analysis of environmental estrogens pollution in different water bodies [J]. Arid Environ Monit, 2020, 34(1): 44-48.
- 郑鄂湘. 液质联用快速分析饮用水中环境激素方法研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2007.  
ZHENG EX. Rapid determination of environmental hormones in drinking water by LC-MS/MS [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2007.
- 解玮, 屈卫东, 朱惠刚. 自来水及水源水有机提取物类雌激素活性研究[J]. 卫生研究, 2003, 32(6): 541-543.  
XIE W, QU WD, ZHU HG. Estrogenic activity of organic extracts from tap water and source water [J]. J Hyg Res, 2003, 32(6): 541-543.
- 莫紫梅, 宁芯, 陈宁周, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测鸡鸭肉中己烯雌酚残留[J]. 肉类研究, 2019, 33(9): 48-52.  
MO ZM, NING R, CHEN NZ, *et al.* Rapid determination of diethylstilbestrol in chicken and duck meat by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Meat Res, 2019, 33(9): 48-52.
- 钱宗耀, 张维维, 刘河疆. 气相色谱-串联质谱法测定水中己烯雌酚残留[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(2): 50-52.  
QIAN ZY, ZHANG WW, LIU HJ. Determination of diethylstilbestrol residues in water by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Admin Technol Environ Monit, 2017, 29(2): 50-52.
- 肖永华, 毛翔, 革丽亚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中己烯雌酚及玉米赤霉烯酮[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3835-3839.  
XIAO YH, MAO X, GE LY, *et al.* Determination of diethylstilbestrol and zearalenone in milk powder by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(12): 3835-3839.
- 罗平. 高效液相色谱法测定地表水中 5 种雌激素残留[J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 78-81.  
LUO P. Determination of five estrogens residues in surface water by HPLC [J]. Chem Anal Meter, 2017, 26(5): 78-81.
- 王宏亮, 陈盼盼, 何计龙, 等. HPLC-DAD 法同时鉴别并测定水产品中 8 种雌激素[J]. 食品工业, 2015, 36(12): 252-255.  
WANG HL, CHEN PP, HE JL, *et al.* Simultaneous identification and determination of eight estrogens in aquatic products by HPLC-DAD [J]. Food Ind, 2015, 36(12): 252-255.
- 马丽莎, 戴晓欣, 谢文平, 等. QuEChERS/GC-MS 法同时测定鱼、虾中的雌二醇与己烯雌酚残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(1): 62-66, 72.  
MA LS, DAI XY, XIE WP, *et al.* Simultaneous determination of estradiol and diethylstilbestrol residues in fish and shrimp by QuEChERS/GC-MS [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(1): 62-66, 72.
- 隆雪明, 匡光伟, 陈福华, 等. 高效液相色谱法测定饲料中雌二醇、炔

- 雌醇和己烯雌酚的含量[J]. 饲料研究, 2017, 32(2): 27-29.
- LONG XM, KUANG GW, CHEN FH, *et al.* Determination of estradiol, ethinylestradiol and diethylstilbestrol in feed by HPLC [J]. Feed Res, 2017, 32(2): 27-29.
- [18] 殷秋妙, 何绮霞, 张展, 等. HPLC 法测定饲料中的炔雌醇[J]. 饲料研究, 2014, 30(23): 1-7.
- YIN QM, HE QX, ZHANG Z, *et al.* Determination of ethinylestradiol in feed by HPLC [J]. Feed Res, 2014, 30(23): 1-7.
- [19] 赵玮, 宋爽, 闫慧芳, 等. 工作场所空气中米非司酮测定的超高效液相色谱法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2020, 38(12): 937-940.
- ZHAO W, SONG S, YAN HF, *et al.* Determination of mifepristone in

workplace air by ultra performance liquid chromatography [J]. Chin J Ind Hyg Occu Dis, 2020, 38(12): 937-940.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

## 作者简介

宁方尧, 主要研究方向为食品检测。  
E-mail: 1253061466@qq.com