

QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱法测定 大白菜中 10 种喹诺酮类药物残留

张碧琦¹, 姚奋增², 刘亿婕³, 高海荣², 王秀云², 张 聪³, 游菁菁³, 陈 亮^{3*}

(1. 福建申远新材料有限公司, 福州 350500; 2. 福建省药品审核查验中心, 福州 350000;

3. 福建省食品药品质量检验研究院, 福州 350000)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱法测定大白菜中 10 种喹诺酮类药物残留的分析方法。**方法** 大白菜样品经提取, 采用 QuEChERS 净化方法, 以诺氟沙星-D5 为内标, 用高效液相色谱-串联质谱法测定, 采用正离子电喷雾, 多反应监测模式, 内标法定量分析 10 种喹诺酮类药物残留的含量。**结果** 10 种喹诺酮类在 5~100 ng/mL 的质量浓度范围内线性良好, 检出限为 0.1~0.3 µg/kg, 定量限为 0.3~1.0 µg/kg, 平均回收率为 76.0%~107.0%, 相对标准偏差为 1.5%~8.1%。**结论** 该方法准确、可靠, 适用于大白菜中喹诺酮类药物残留的检测。

关键词: 大白菜; 高效液相色谱-串联质谱法; 喹诺酮类; 药物残留

Determination of 10 kinds of quinolones residues in cabbage by QuEChERS coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Bi-Qi¹, YAO Fen-Zeng², LIU Yi-Jie³, GAO Hai-Rong², WANG Xiu-Yun²,
ZHANG Cong³, YOU Jing-Jing³, CHEN Liang^{3*}

(1. Fujian Shenyuan New Materials Co., Ltd., Fuzhou 350500, China; 2. Fujian Provincial Center for Drug Inspection, Fuzhou 350000, China; 3. Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou 350000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 10 kinds of quinolones residues in cabbage by QuEChERS coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The cabbage samples were extracted, using the QuEChERS purification method and norfloxacin D5 as internal standard, and quantitatively determined by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The content of 10 kinds of quinolones residues were quantitatively analyzed by positive ion electrospray and multi-reaction monitoring mode. **Results** The 10 kinds of quinolones showed good linearity in the concentration range of 5–100 ng/mL, the limits of detection were 0.1–0.3 µg/kg, the limits of quantitation were 0.3–1.0 µg/kg, the average recoveries were 76.0%–107.0%, and the relative standard deviations were 1.5%–8.1%. **Conclusion** This method is accurate, reliable and suitable for the determination of quinolones residues in cabbage.

KEY WORDS: cabbage; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quinolones; drug residues

*通信作者: 陈亮, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。E-mail: 670493321@qq.com

*Corresponding author: CHEN Liang, Master, Engineer, Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fujian Fuzhou 350000, China. E-mail: 670493321@qq.com

0 引言

喹诺酮类抗生素具有高效低毒、抗菌广谱、价格便宜等优点^[1],被应用于禽类疾病防治。目前我国已成为世界上最大的畜禽养殖国,抗生素被大量应用于畜禽养殖过程,有些养殖户长期违规使用抗生素的现象普遍存在^[2]。然而抗生素只有少部分在畜禽体内代谢吸收,大部分以原药的形式随粪尿直接排出体外^[3],进入水体环境^[4]和土壤^[5]中。由于我国畜禽粪便产量巨大,且未经必要的处置措施随意处置,大量研究表明,在湖泊^[6]、河流^[7]、土壤^[8]以及植物体^[9]内检测出不同浓度的抗生素。禽类粪便在农业中被广泛应用为有机肥,尤其是在蔬菜的种植中用量大^[10],蔬菜种植中倘若长期施用抗生素残留量高的畜禽粪便可能会危害其健康^[11],有实验证明喹诺酮类抗生素残留在蔬菜中被检出^[12]。环境中残留的抗生素被农作物吸收蓄积,通过食物链进入人体,威胁公共健康,因此,研究蔬菜中喹诺酮类抗生素残留量是非常必要的。

目前,国内外检测喹诺酮类残留的方法主要是液相色谱法^[13]、液相色谱-质谱法^[14],且检测主要为动物源性食品^[15-16]、饲料^[17]等。QuEChERS 应用于提取液的净化,是一种简便、可靠的前处理技术^[18]。近年来也有报道将 QuEChERS 应用于喹诺酮类化合物的检测中,魏玉霞等^[19]建立了 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定淡水鱼和淡水虾中的 11 种喹诺酮类兽药残留的分析方法。王晓利等^[20]建立了一种基质分散固相萃取,高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中喹诺酮类抗生素残留的分析方法。针对性检测大白菜中兽药残留鲜有报道,因此本研究采用 QuEChERS 前处理净化,利用高效液相色谱-串联质谱法分析检测大白菜中 10 种喹诺酮药物残留,以期为国内食品监管部门监测大白菜中喹诺酮类残留提供一种可行的参考方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验仪器

TQ-S 三重四极杆液相质谱联用仪(美国 Waters 公司); CR21N 落地式高速冷冻离心机(日本日立公司); Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司); XSE204 电子分析天平、S220-K 酸度计(瑞士梅特勒有限公司); Turbo Vsp Lv 全自动氮吹仪(美国 Biotage 公司)。

1.1.2 试剂与材料

甲醇、乙腈(色谱纯,德国默克公司); 乙二胺四乙酸二钠、无水硫酸钠、磷酸氢二钠、柠檬酸、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 甲酸(质谱级,上海阿拉丁化学试剂有限公司); SelectCore™ N-丙基乙二胺

(N-propylethylenediamine, PSA) 50 μm、SelectCore™ C₁₈ 50 μm(纳谱分析有限公司技术); 恩诺沙星、氟罗沙星、环丙沙星、洛美沙星、诺氟沙星、培氟沙星、沙拉沙星、司帕沙星、氧氟沙星、依诺沙星对照品(纯度 98%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 诺氟沙星-D5(北京曼哈格生物科技有限公司); ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm, 美国 Waters 公司); 大白菜样品购买于本地超市。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

标准溶液的配制:用乙腈将诺氟沙星-D5 配制成 1 μg/mL 内标溶液,4℃避光保存;将 10 种喹诺酮类药物标准品用乙腈溶解配制成 1 μg/mL 混合标准溶液,4℃避光保存。

缓冲溶液(0.1 mol/L):准确称取 37.2 g 乙二胺四乙酸二钠、10.9 g 磷酸氢二钠和 12.9 g 柠檬酸于烧杯,加入 900 mL 水,搅拌使其溶解,使用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 至 4.0,定容至 1000 mL 容量瓶,摇匀。

酸化乙腈(含 1%甲酸的乙腈溶液, V:V):准确吸取 5 mL 甲酸于 500 mL 容量瓶中,用乙腈定容,混合均匀。

1.2.2 高效液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm),进样体积: 4 μL,流速: 0.3 mL/min,柱温: 35℃。液相色谱梯度洗脱程序如表 1。

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

	0.1%甲酸水(A)/%	乙腈(B)/%
0	90	10
1	90	10
3	10	90
4	10	90
4.5	90	10
6	90	10

(2)质谱条件

离子源:电喷雾电离正模式(positive electrospray ionization, ESI⁺),毛细管电压: 4.00 kV,离子源温度: 150℃;脱溶剂气温度: 500℃;脱溶剂气流量 950 L/h。扫描方式为多反应监测模式。

1.2.3 样品前处理

将样品充分混匀,粉碎,保存于聚丙烯塑料瓶中备用。

称取 10.0 g(精确至 0.0001 g)样品于 50 mL 具塞塑料离心管中,加入 50 μL 1 μg/mL 诺氟沙星-D5,加入 4 mL 缓冲溶液和 10 mL 酸化乙腈,涡旋 1 min 将样品

充分溶解混匀, 加入 10 g 无水硫酸钠涡旋混匀 1 min, 超声提取 10 min, 8000 r/min 低温离心 10 min, 移取上层液至另一 50 mL 离心管。往残渣中加入 10 mL 酸化乙腈, 重复提取一次, 合并 2 次上层清液^[21]。向提取液中加入 50 mg PSA、100 mg C₁₈ 吸附剂, 涡旋 2 min, 8000 r/min 低温离心 10 min, 上清液转移至另一离心管中, 氮吹至尽干, 用 1 mL 乙腈-水(10:90, V:V)复溶, 涡旋 30 s, 过 0.22 μm 的滤膜, 上机检测。同样方法制备加标回收待测溶液。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

将 10 种喹诺酮及诺氟沙星-D5 配制成 50 ng/mL 混合标准溶液, 在正离子模式下, 采用多反应监测模式, 确定 10 种喹诺酮及诺氟沙星-D5 的母离子、定性离子、定量离子、母离子电压、碰撞能量。10 种喹诺酮及诺氟沙星-D5 质谱条件参数优化结果见表 2。用空白基质配制的 50 ng/mL 11 种化合物的色谱图见图 1。

2.2 流动相的选择

本研究比较了甲醇-水、乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸水作为流动相时对各物质的响应的影响。实验发现乙腈-0.1%甲酸水作为流动相时更有利于各物质的离子化, 峰形较好, 响应较高, 喹诺酮是两性化合物, 在酸性条件下更容易提取^[22], 因此流动相选用乙腈-0.1 %甲酸水。

2.3 净化剂的选择

PSA、C₁₈ 及石墨化碳(graphitized carbon, GCB)等吸附剂常被用于 QuEChERS 方法, 可以有效净化蔬菜中的色素、有机酸和强阴离子等多种物质^[23]。大白菜中含有大量的色素、有机酸、纤维素等大分子化合物, 为有效地除去杂质的干扰, 净化过程是一个关键的步骤。本研究以 5 μg/kg 加标水平, 采用大白菜空白基质加标法比较 PSA、C₁₈、PSA+C₁₈ 3 种净化的效果, 实验发现 PSA+C₁₈ 混合使用时 10 种喹诺酮类化合物响应强度均最高。同时对 PSA、C₁₈ 用量进行了优化, 实验发现当 C₁₈ 用量到 100 mg、PSA 用量到 50 mg 之后, 随着用量的增加, 10 种喹诺酮的响应强比较接近, 因此本研究选择 C₁₈、PSA 的用量分别为 100、50 mg。

表 2 11 种化合物质谱参数
Table 2 Spectral parameters of 11 kinds of compounds

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/ms	电压/V	碰撞能量/V
恩诺沙星	360	316*	10	5	20
		245	10	5	25
氟罗沙星	370	326*	10	5	20
		269	10	5	25
环丙沙星	332	288*	10	5	15
		245	10	5	20
洛美沙星	352	265*	10	5	20
		308	10	5	15
诺氟沙星	320	233*	10	5	20
		276	10	5	15
培氟沙星	334	290*	10	5	25
		233	10	5	15
沙拉沙星	386	299*	10	5	25
		342	10	5	15
司帕沙星	393	349*	10	5	20
		292	10	5	25
氧氟沙星	362	261*	10	5	25
		318	10	5	15
依诺沙星	321	303*	10	5	20
		232	10	5	30
诺氟沙星-D5	325	307	10	5	20

注: *为定量离子。

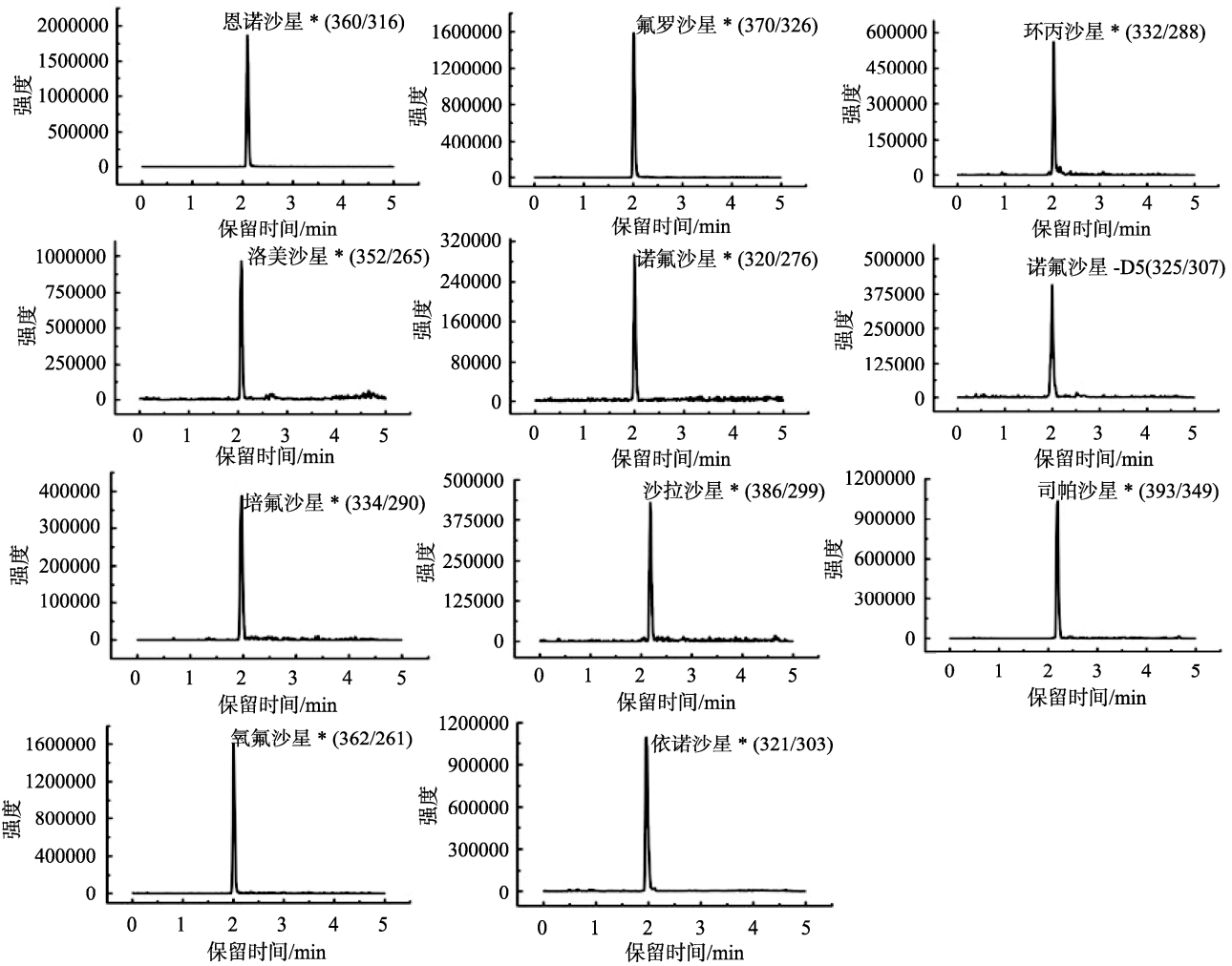


图 1 11 种化合物的色谱图(50 ng/mL)

Fig.1 Chromatograms of 11 kinds of compounds (50 ng/mL)

2.4 基质效应

基质效应(matrix effect, ME)主要是由于样品本身引入或者在前处理过程中引入的其他杂质与待测物在离子化时产生竞争,从而改变了分析物的响应强度。可以用同种待测分析物在样品基质与纯溶剂中的响应强度比值来评价基质效应的强弱,即 $ME=A/B$, A 表示待测分析物在空白基质中的响应强度, B 表示待测分析物在纯溶剂中的响应值。当 $ME > 1$ 时,说明为基质增强效应, $ME < 1$ 时,则为基质减弱效应^[24]。本研究以空白大白菜提取液和纯乙腈溶液配制 50 ng/mL 10 种喹诺酮类化合物混标考察基质效应,结果表明,ME 的值为 0.565~1.116,只有培氟沙星为基质增强效应,其余均为基质减弱效应,因此本研究采用基质配标消除因基质效

应对测定结果的影响。

2.5 方法的标准曲线、检出限和定量限

用不含 10 种喹诺酮类的大白菜作为样品空白基质溶液,用空白基质溶液配制不同浓度的 10 种喹诺酮类药物混合标准溶液,其质量浓度均为 5、10、20、30、50、100 ng/mL,诺氟沙星-D5 质量浓度均为 50 ng/mL。采用内标法进行定量,10 种喹诺酮类化合物在 5~100 ng/mL 线性关系均良好,具体结果见表 3。

对空白大白菜基质添加 10 种喹诺酮类药物混合标准品,用空白基质提取液逐级稀释,上机测定,以 3 倍信噪比($S/N=3$)和 10 倍信噪比($S/N=10$)分别作为方法的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ),具体结果见表 3。

表 3 10 种喹诺酮类化合物的线性方程、检出限及定量限
Table 3 Linear equations, LODs and LOQs of 10 kinds of quinolones

化合物	线性方程	相关系数(r)	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
恩诺沙星	Y=3.1738X-0.40964	0.999	0.1	0.3
氟罗沙星	Y=3.4933X+1.43503	0.999	0.1	0.3
环丙沙星	Y=0.9428X+0.69489	0.999	0.2	0.7
洛美沙星	Y=2.2488X+0.69650	0.999	0.3	1.0
诺氟沙星	Y=0.8437X+0.17074	0.999	0.2	0.6
培氟沙星	Y=1.2026X+0.54604	0.999	0.1	0.4
沙拉沙星	Y=1.1125X-1.43694	0.997	0.3	1.0
司帕沙星	Y=2.6278X+6.92660	0.996	0.1	0.4
氧氟沙星	Y=3.4813X+1.33591	0.999	0.1	0.4
依诺沙星	Y=1.4825X+0.63321	0.999	0.2	0.7

2.6 回收率与精密度

在空白大白菜样品中添加适量的 10 种喹诺酮类混合标准溶液, 每个加标浓度制备 6 个平行样, 计算其平均回收率与精密度, 10 种喹诺酮类药物的平均回收率为 76.0%~107.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.5%~8.1%之间, 实验结果表明本方法的回收率好、精密度高, 满足喹诺酮类多残留的检测。具体结果见表 4。

表 4 10 种喹诺酮类的回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 4 Recoveries and RSDs of 10 kinds of quinolones (n=6)

化合物	加标浓度/(μg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
恩诺沙星	1.0	93.0	6.3
	2.0	107.0	4.7
	5.0	91.3	6.0
氟罗沙星	1.0	87.9	6.5
	2.0	98.2	4.0
	5.0	94.4	5.1
环丙沙星	1.0	87.5	5.5
	2.0	84.7	6.7
	5.0	89.4	4.7
洛美沙星	1.0	95.9	4.0
	2.0	107.0	8.0
	5.0	103.0	7.7
诺氟沙星	1.0	76.0	3.5
	2.0	83.6	1.5
	5.0	89.3	4.7

表 4(续)

化合物	加标浓度/(μg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
培氟沙星	1.0	89.2	4.7
	2.0	103.0	6.5
	5.0	95.1	3.5
沙拉沙星	1.0	85.0	5.0
	2.0	77.9	7.4
	5.0	76.4	5.5
司帕沙星	1.0	78.5	2.3
	2.0	88.3	3.3
	5.0	83.1	3.9
氧氟沙星	1.0	89.1	6.4
	2.0	94.8	7.2
	5.0	96.9	8.1
依诺沙星	1.0	86.5	4.7
	2.0	107.0	5.1
	5.0	100.0	4.6

3 结论与讨论

本研究以诺氟沙星-D5 为内标, 采用 QuEChERS 净化方法与高效液相色谱-串联质谱法相结合, 建立了大白菜中 10 种喹诺酮类化合物残留的检测方法, 该方法操作简单、准确可靠、重现性好、灵敏度高, 能够满足日常检测要求, 可以作为测定大白菜中喹诺酮类药物残留的一种可行的方法, 以应对大批量样品的检测。

参考文献

- [1] 李佩佩, 郭远明, 陈雪昌, 等. 色谱法检测动物源食品中喹诺酮类药物残留研究进展[J]. 食品科学, 2013, 134(3): 303–307.
LI PP, GUO YM, CHEN XC, *et al.* Chromatographic detection of quinolones residues in animal tissues [J]. Food Sci, 2013, 134(3): 303–307.
- [2] 史奕, 赵牧秋, 王俊, 等. 设施菜地土壤-植物系统中有机肥源抗生素的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 240–244.
SHI Y, ZHAO MQ, WANG J, *et al.* Effect of antibiotic from organic manure on protected vegetable soil-plant system: A review [J]. J Agro-Environ Sci, 2010, 29(3): 240–244.
- [3] 勾长龙, 王雨琼, 张喜庆, 等. 高温堆肥对猪粪中四环素类抗生素及抗性基因的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1454–1460.
GOU CL, WANG YQ, ZHANG XQ, *et al.* Effects of high-temperature composting on tetracyclines and tetracycline resistance genes in swine manure [J]. Acta Sci Circumst, 2017, 37(4): 1454–1460.
- [4] 赵业, 唐永政, 李秉钧, 等. 四种典型抗生素对刺参幼参的急性毒性研究[J]. 海洋湖沼通报, 2019, 167(2): 134–140.
ZHAO Y, TANG YZ, LI BJ, *et al.* Acute toxic effects of four typical antibiotics on juvenile of sea cucumber [J]. Trans Oceanol Limnol, 2019, 167(2): 134–140.
- [5] 朱宇恩, 苗佳蕊, 郑静怡, 等. 汾河沿岸农田土壤喹诺酮类抗生素残留特征及风险评估[J]. 环境科学学报, 2019, 39(6): 1989–1998.
ZHU YE, MIAO JR, ZHENG JY, *et al.* Residual characteristics and risk assessment of quinolones in agricultural soil along the Fenhe river [J]. Acta Sci Circumst, 2019, 39(6): 1989–1998.
- [6] 武旭跃, 邹华, 朱荣, 等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4596–4604.
WU XY, ZOU H, ZHU R, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risk of antibiotics in surface water of the Gonghu bay, Taihu lake [J]. Environ Sci, 2016, 37(12): 4596–4604.
- [7] 周志洪, 赵建亮, 魏晓东, 等. 珠江广州段水体抗生素的复合污染特征及其生态风险[J]. 生态环境学报, 2017, 26(6): 1034–1041.
ZHOU ZH, ZHAO JL, WEI XD, *et al.* Co-occurrence and ecological risk of antibiotics in surface water of Guangzhou section of Pearl river [J]. Ecol Environ Sci, 2017, 26(6): 1034–1041.
- [8] 赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 等. 长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5237–5246.
ZHAO FK, CHEN LD, YANG L, *et al.* Composition and distribution of antibiotics in soils with different land use types in a typical peri-urban area of the Yangtze river delta [J]. Environ Sci, 2017, 38(12): 5237–5246.
- [9] 成玉婷, 吴小莲, 向垒, 等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评估[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1154–1161.
CHENG YT, WU XL, XIANG L, *et al.* Distribution and risk assessment of sulfonamide antibiotics in soil from organic vegetable farms in Guangzhou [J]. China Environ Sci, 2017, 37(3): 1154–1161.
- [10] 张彦才, 李巧云, 翟彩霞, 等. 河北省大棚蔬菜施肥状况分析与评价[J]. 河北农业科学, 2005, 9(3): 61–67.
ZHANG YC, LI QY, ZHAI CX, *et al.* The condition and appraisal of the vegetable apply fertilizer in green house in Hebei province [J]. J Hebei Agric Sci, 2005, 9(3): 61–67.
- [11] 李威, 李佳熙, 李吉平, 等. 我国不同环境介质中的抗生素污染特征研究进展[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2020, 44(1): 205–214.
LI W, LI JX, LI JP, *et al.* Research progress of antibiotic contamination characteristics in different environmental media in China [J]. J Nanjing Forest Univ Nat (Nat Sci Ed), 2020, 44(1): 205–214.
- [12] LI XW, XIE YF, LI CL, *et al.* Investigation of residual fluoroquinolones in a soil-vegetable system in an intensive vegetable cultivation area in northern China [J]. Sci Total Environ, 2014, 468–469(15): 258–264.
- [13] 程岁寒, 潘存锋, 张彦. 高效液相色谱法在兽用抗生素残留分析中的应用[J]. 国外医药抗生素分册, 2019, 40(1): 41–45.
CHENG SH, PAN CF, ZHANG Y. Application of high-performance liquid chromatography in the determination of veterinary antibiotic residues [J]. World Notes Antibiot, 2019, 40(1): 41–45.
- [14] 张昆仑, 陈晓明, 张晓光, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肉中四环素类和喹诺酮类抗生素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7724–7731.
ZHANG KL, CHEN XM, ZHANG XG, *et al.* Simultaneous determination of tetracyclines and quinolones antibiotics in chicken by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(22): 7724–7731.
- [15] 吴明, 徐飞. 液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中的喹诺酮类和四环素类抗生素[J]. 食品工业科技, 2019, 3(40): 249–260
WU M, XU F. Determination of quinolones and tetracyclines in egg by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 3(40): 249–260.
- [16] 杨雯莹, 张晓燕, 姚倩, 等. 液相色谱-串联质谱法检测雄蜂蛹粉中 50 种抗生素残留[J]. 色谱, 2019, 37(1): 58–65
YANG WQ, ZHANG XY, YAO Q, *et al.* Determination of 50 antibiotic residues in drone pupa powder by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(1): 58–65.
- [17] 史艳艳, 高琳, 李俊, 等. 液相色谱-串联质谱法检测饲料中洛美沙星, 培氟沙星, 氧氟沙星, 诺氟沙星残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3367–3375.
SHI YY, GAO L, LI J, *et al.* Determination of lomefloxacin, pefloxacin, ofloxacin and norfloxacin residues in feed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(11): 3367–3375.
- [18] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412–431.
- [19] 魏玉霞, 王芳, 左郡, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定淡水鱼和淡水虾中的 11 种喹诺酮类兽药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(7): 2906–2912.
WEI YX, WANG F, ZUO J, *et al.* Simultaneous determination of 11 quinolone residues in fresh water fish and shrimp by QuEChERS purification coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(7): 2906–2912.

- [20] 王晓利, 郭涛, 苑金鹏, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中喹诺酮类抗生素残留[J]. 分析试验室, 2019, (8): 916–920.
- WANG XL, GUO T, YUAN JP, *et al.* Determination of quinolones in vegetables by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2019, (8): 916–920.
- [21] 张嘉楠, 刘冰洁, 王爱卿. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 34 种抗生素[J]. 食品工业, 2019, 40(6): 282–286.
- ZHANG JN, LIU BJ, WANG AIQ. Determination of antibiotics residues in vegetables by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Ind, 2019, 40(6): 282–286.
- [22] 刘柏林, 谢继安, 赵紫薇, 等. 稳定同位素内标-超高压液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中 8 种抗生素残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(4): 461–467.
- LIU BL, XIE JAN, ZHAO ZW, *et al.* Simultaneous determination of eight antibiotics residues in animal food by ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry with stable isotope-labelled internal standards [J]. Chin J Food Hyg, 2016, 28(4): 461–467.
- [23] 张建莹, 邓慧芬, 李月梅, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 122 种香港规例农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(7): 849–857.
- ZHANG JY, DENG HF, LI YM, *et al.* Determination of 122 pesticide residues in fruits and vegetables from regulation of pesticides in Hong Kong by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2017, 36(7): 849–857.
- [24] 刘爽, 张娟, 朱海荣, 等. 气相色谱-质谱联用法测定水溶肥料中 10 种拟除虫菊酯类农药含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(10): 3287–3293.
- LIU S, ZHANG J, ZHU HR, *et al.* Determination of 10 kinds of pyrethroid pesticides in water-soluble fertilizer by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(10): 3287–3293.

(责任编辑: 王 欣 郑 丽)

作者简介



张碧琦, 硕士, 工程师, 主要研究方向为化工质量检测。

E-mail: 784411657@qq.com



陈 亮, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全质量检测。

E-mail: 670493321@qq.com