

样品前处理 QuEChERS 法及新型吸附材料在水产品中抗生素残留分析中的应用进展

洪妍妍^{1,2}, 陈海玲^{1,2*}, 王翠玲^{1,2}, 余艳明^{1,2}, 王敏杰^{1,2}, 李宝珠^{1,2}, 庄春红^{1,2}

(1. 泉州医学高等专科学校健康学院, 泉州 362011; 2. 食品安全检测福建省高校应用技术工程中心, 泉州 362011)

摘 要: 抗生素的不合理使用, 给水产品带来了一系列的潜在食用安全风险。品种繁多且痕量残留的抗生素也为食品安全检测带来了新的挑战, 发展准确、快速、简便、高效且安全的前处理方法尤为重要。QuEChERS 法作为一种新型样品前处理技术, 现已逐渐应用到水产品抗生素残留检测中, 并可实现较好的回收率。由于水产品中蛋白质和脂类含量高, 样品基质复杂, 使用经典 QuEChERS 法无法满足抗生素分析需求, 改良其提取方法和净化方法是保证分析结果准确的关键。本文综述 QuEChERS 法原理特点, 总结归纳其在水产品抗生素残留分析中的主要改良手段, 并就近十年来改良 QuEChERS 法在水产品抗生素残留分析中的应用进行文献归纳, 同时介绍新型吸附材料在该领域的使用, 为探索新的净化方式提供参考, 以期帮助检测人员持续优化改进 QuEChERS 法, 推动和扩大 QuEChERS 法在水产品抗生素残留分析中的应用范围。

关键词: QuEChERS; 抗生素残留; 水产品; 新型吸附材料

Application progress of sample pretreatment QuEChERS method and new adsorbents materials in the analysis of antibiotic residues in aquatic products

HONG Yan-Yan^{1,2}, CHEN Hai-Ling^{1,2*}, WANG Cui-Ling^{1,2}, YU Yan-Ming^{1,2},
WANG Min-Jie^{1,2}, LI Bao-Zhu^{1,2}, ZHUANG Chun-Hong^{1,2}

(1. School of Health, Quanzhou Medical College, Quanzhou 362011, China; 2. Fujian Provincial Universities' Applied Technology Engineering Center for Food Safety Testing, Quanzhou 362011, China)

ABSTRACT: The irrational use of antibiotics has brought a series of potential food safety risks to water products. A wide variety of antibiotics with trace residues also bring new challenges to food safety detection. It is particularly important to develop accurate, rapid, simple, efficient and safe pretreatment methods. QuEChERS method, as a new sample pretreatment technology, has been gradually applied to the detection of antibiotic residues in aquatic products, and can achieve a better recovery rate. Due to the high content of protein and lipid in aquatic products, the classical QuEChERS method cannot meet the needs of antibiotic analysis. The improvement of extraction method and purification method is the key to ensure the analysis results. This paper reviewed the principle characteristics of QuEChERS method, summarized the main methodological improvements for the analysis of antibiotics in aquatic products, and reviewed the literature on the application of the improved QuEChERS method for the analysis of

基金项目: 泉州市指导性科技计划项目(2021N125S)

Fund: Supported by the Quanzhou Guiding Science and Technology Plan Project (2021N125S)

*通信作者: 陈海玲, 副教授, 主要研究方向为食品卫生检验。E-mail: 22919610@qq.com

*Corresponding author: CHEN Hai-Ling, Associate Professor, School of Health, Quanzhou Medical College, NO.2 Anji Road, Luojiang District, Quanzhou 362011, China. E-mail: 22919610@qq.com

antibiotic residues in aquatic products in the last decade. Nevertheless, this paper introduced the use of new adsorbent materials in this field to provide a reference for exploring new purification methods. The purpose of this study was to help inspectors to continuously optimize and improve QuEChERS method, and promote and expand the application scope of QuEChERS method in the analysis of antibiotic residues in aquatic products.

KEY WORDS: QuEChERS; antibiotic residues; aquatic product; new adsorbents materials

0 引言

近些年抗生素滥用和残留对健康和环境的安全影响引起国内外的高度重视^[1-3]。水体生物对抗生素代谢能力有限且生物降解率低, 容易导致抗生素在体内逐代富集, 进而诱发抗性水平的提高^[4]。人类经常食用抗生素残留的水产品可能导致药物不良反应和抗生素耐药性等健康累积危害风险^[5-6]。水体长期低剂量的抗生素暴露可能会诱发水体中生物产生抗生素耐药细菌(antibiotic resistance bacteria, ARB)和抗生素耐药基因(antibiotic resistance genes, ARGs), 并随着排泄物排放进入水生生态系统后, 造成环境健康风险^[7-8]。

目前, 我国水产养殖业中允许使用的抗生素药物已达 42 种, 明令禁止使用的抗生素有 18 种^[5], 故寻找高效、快速且准确的抗生素残留分析方法对于水产品食品安全具有重要意义。从现有研究数据来看, 水产品中抗生素残留仍属痕量水平, 浓度多处于 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重), 通常采用具有高分离效能和高分辨率的高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)进行检测分析^[9], 而质谱仪器对于样品前处理的要求较高, 是否能高效提取目标物, 并尽可能的去除基质干扰是关键^[10-11]。目前, 水产品中抗生素残留检测的前处理方法主要为固-液提取、固相提取、基质固相分散提取、加压液体提取和微波辅助提取等^[12]。相较于上述传统方法, QuEChERS 法作为一种快速样品前处理技术, 进行样品处理时操作便捷、分析速度快, 同时有毒有机溶剂使用量少且对环境更友好, 故近年来该方法的研究热度逐渐增加。

迄今为止, 已有 QuEChERS 法在动物源性食品抗生素检测^[13]、动物源食品药物残留检测^[14]、食品检测^[15]和兽药残留检测^[16]等方面的综述。不同类型动物样品基质成分含量差异较大, 现有综述多针对禽畜肉类、蛋、奶类等动物源性基质等进行文献梳理, 针对水产样品的前处理技术回顾较少, 亟需进行系统性归纳总结。本文在阐述经典 QuEChERS 法的原理基础上, 总结归纳 QuEChERS 法在水产品抗生素分析中的主要改良手段, 并对近十年来 QuEChERS 法在水产品中抗生素残留分析中的应用进行文献综述, 同时介绍新型吸附材料在该领域的使用, 以期探讨其未来发展趋势及方法应用前景。

1 经典 QuEChERS 法概述

美国学者 ANASTASSIADES 等^[17]于 2003 年首次提出一种新型样品前处理技术, 即 QuEChERS 法, 该方法融合了液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)与分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)原理^[18-20], 并形成其独有的技术优势: 快速(Quick)、简单(Easy)、廉价(Cheap)、有效(Efficient)、可靠(Rugged)和安全(Safe), 故缩写简称“QuEChERS”。经典 QuEChERS 法的主要流程包括: (1)液-液萃取: 使用单乙腈溶剂进行提取, 加入无水硫酸镁和氯化钠盐析分层, 实现待测物从水相到有机相的转移; (2)分散固相萃取: 使用 N-丙基乙二胺(primary secondary amine sorbent, PSA)作为分散固相提取剂, 对提取液中的其他共存干扰物进行净化除杂, 离心后取上清液待测分析。

2 QuEChERS 法在水产品抗生素分析中的主要改良

QuEChERS 法在建立初期, 主要用于含水量高 80% 以上的植物样品中农药分析。近年来, 随着众多研究者对方法的不断改进和深入研究, QuEChERS 法已逐渐应用到水产品抗生素分析中。

与植物样品相比, 水产品基质效应明显, 直接使用经典 QuEChERS 法无法达到较好的分析效果, 故需对方法进行适当改良优化^[15]。目前, 水产养殖常用的抗生素主要有喹诺酮类、磺胺类、硝基呋喃、四环素、大环内酯类、林可胺类、 β -内酰胺类等^[9], 国内外学者针对上述抗生素分析需求进行方法改良, 在提取和净化方法上进行相应优化。

在提取方法上, 主要针对提取剂、pH 和盐析剂等条件上进行改良。抗生素的常用提取剂有甲醇、乙腈和酸化乙腈^[21]。与甲醇相比, 乙腈具有较低的基质干扰效应, 易于沉淀蛋白, 容易通过盐析从水相中分离出来, 且对亲脂性化合物干扰较小, 因此更适用于水产品基质^[18-19]。通常使用乙腈就能满足抗生素提取需求, 但在乙腈中加入其他溶液能实现更好的提取效果。目前, 现有方法多选择乙腈、酸化乙腈和乙腈水溶液等作为提取剂。研究表明, 酸化乙腈是磺胺类、喹诺酮类、四环素和酰胺醇类等抗生素的有效提取剂, 此外, 在提取剂中加入金属螯合剂也可有效避免氟喹诺酮类和四环素类抗生素与样品基质中的金属离子的络合^[13]。在 QuEChERS 的提取过程中, 需加入脱水盐来降低抗生素在水相中的溶解。目前, 常用的脱水盐包括无

水硫酸镁、氯化钠、硫酸钠等,其中最常用的是硫酸镁。

在净化方法上,使用单一吸附剂无法实现复杂基质样品的净化除杂,因此,寻找不同吸附剂组合,并对其吸附组分比例进行优化,才能达到最佳的净化目的。目前,QuEChERS 法常使用的吸附剂除了 PSA 外,还有十八烷基二氧化硅(octadecyl silica, C18)和石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)。PSA 可去除样品基质中的极性干扰物质;GCB 可用于清除基质中的色素干扰;C18 作为一种反向硅胶键合吸附剂,可较好地吸附脂肪,除去样品中脂类杂质。由于水产品中脂肪含量大约为 2%~20%^[19],因此,多数学者选择 PSA 和 C18 作为组合吸附成分^[13,20,22-23],以获得更高的净化效率。

3 QuEChERS 法在水产品抗生素检测中的应用

在集约化水产养殖过程中,抗生素常作为促生长剂和防治疾病剂而广泛使用^[24-25],既往研究数据显示,我国水产品肌肉组织中常检出的抗生素包括磺胺类、喹诺酮类、酰胺醇类和四环素类等^[5,26]。现有研究已建立了上述常见抗生素 QuEChERS 前处理方法,另外,QuEChERS 法作为基础的抗生素多类多残留分析方法也是近年来的研究热点。

3.1 常见抗生素分析

3.1.1 磺胺类抗生素

磺胺类抗生素抗菌谱广且价格低廉,在水产养殖中应用广泛,是目前研究较多的一类抗生素。利用 QuEChERS 法测定磺胺类抗生素时,使用酸化乙腈能获得较好的提取效果^[27-28]。但需要注意的是,提取液的酸性过高可使大部分磺胺类待测物发生一定程度的损失^[29-30]。张晓强等^[27]建立了 QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 分析方法,同时测定鱼肉中 22 种磺胺类抗生素。该方法在 5 g 罗非鱼肉样品中加入 20 mL 含 0.1%甲酸乙腈进行超声提取,使用 Cleanert MAS-Q 试剂管(50 mg PSA+50 mg C18+150 mg 无水硫酸镁)净化除杂。结果显示,方法平均回收率达 78.2%~118%。

在净化方法上,经典 QuEChERS 法所使用的 PSA 会导致磺胺类药物回收率大幅降低^[31-32],利用 C18 可以有效纯化提取物^[33]。李朔等^[32]采用 QuEChERS 分析基质效应更为复杂的鱼肉制品中 24 种磺胺类抗生素时发现,在比较了 PSA、C18 及无水硫酸镁 3 种净化剂及净化剂之间两两相互结合的净化效果时,以 PSA 或 PSA+无水硫酸镁作为净化剂时,15 种磺胺类抗生素回收率均低于 70%。该方法最终选用 300 mg C18+400 mg 无水硫酸镁作为净化剂,获得满意的回收率。

因此,在使用 QuEChERS 法进行水产品中磺胺类抗生素残留时,优化酸化乙腈的酸性条件,同时寻找以 PSA 和 C18 为吸附剂的最佳组合比例可以更好地提高分析结果。

3.1.2 喹诺酮类抗生素

喹诺酮类抗生素亦是水产养殖中常用的广谱抗菌药。

在提取剂的选择上,使用乙腈水溶液时,提取液中含有较多的蛋白质,影响后续净化和浓缩的效果,酸化乙腈整体除蛋白效果好且易于浓缩,亦是最佳提取剂^[34-35]。但与磺胺类抗生素相反,提取剂的酸性越高时,喹诺酮类抗生素的回收率会随之提升^[36-38]。因此,相较于乙酸,酸度更高的甲酸更适用于喹诺酮的提取^[37-38]。薛荣旋等^[38]使用 QuEChERS 检测水产品中 6 种氟喹诺酮类抗生素时,在考察 0.1%甲酸乙腈、1%甲酸乙腈、1%乙酸乙腈 3 种提取溶液时发现,甲酸乙腈的目标物回收率明显高于乙酸乙腈,最终选定 1%甲酸乙腈溶液作为提取剂。

在净化方法上,PSA 同样导致喹诺酮类抗生素的回收率降低,在吸附剂组合中加入 C18,是保证分析结果的关键。章红等^[34]建立水产品中 15 种喹诺酮类抗生素快速筛查方法,在设计正交实验寻找最优提取剂与 QuEChERS 净化组合时发现,PSA 对回收率影响最大,故选取 400 mg 氯化钠+50 mg PSA+50 mg C18 作为最佳吸附组合。LOMBARDO-AGÜÍ 等^[35]利用 QuEChERS 法分析了鱼类样品中的 8 种喹诺酮类抗生素,在比较两组吸附剂组合时发现,当添加 PSA 时,环丙沙星和达氟沙星的回收率均低于 50%,故该方法最终选用 150 mg C18+900 mg 无水硫酸镁作为吸附剂,建立了一种有效无干扰的净化方法。

多项研究表明,在乙腈提取液中加入酸度范围在 1%~5%的甲酸可以更好地提取水产品中喹诺酮类抗生素^[34-35,38]。通过设计正交试验对 PSA、C18 和无水硫酸钠等进行组合配比,能够获得适宜的吸附组合,实现理想的净化效果。

3.1.3 其他抗生素

酰胺醇类抗生素包括氟苯尼考、甲砒霉素和氯霉素等。目前,我国规定氟苯尼考和甲砒霉素可应用于水产养殖业中,但氯霉素为明令禁用药。在使用 QuEChERS 法检测水产品中酰胺醇类抗生素时,更多学者提到明显基质效应的影响^[39-41]。SHIROMA 等^[40]利用 QuEChERS 法检测罗非鱼肌肉中氟苯尼考时发现,其基质效应会对检测结果产生明显偏倚,建议引入基质曲线对定量结果进行校正。李丽春等^[41]利用 QuEChERS 法建立上述 3 种酰胺醇类抗生素同时检测方法时发现,基质浓度对基质效应有一定影响。因此在检测水产品中酰胺醇类抗生素时应同时考虑样品取样量的选择。

四环素类抗生素是我国水产养殖业的允许用药,现有研究报道我国个别水产品的四环素超标现象^[5]。四环素类抗生素极易与样品基质中的中二价或三价阳离子形成螯合物,因此在使用 QuEChERS 法进行提取时,在乙腈提取剂中加入重金属络合剂乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)可以显著提高提取效果,此外,调节体系的 pH 至偏酸性可以更进一步促进四环素的提取效率^[30]。GRANDE-MARTÍNEZ 等^[42]利用 QuEChERS 法测定鲑鱼类肌肉样品中 5 种常见四环素类抗生素时发现,EDTA-McIlvaine 缓冲液体积的选择在整个提取过程中起

到关键作用。该方法通过 Box-Behnken 设计方法优化提取体系, 最终确定最佳提取条件为 1.25 g 硫酸铵+2.2 mL EDTA-McIlvaine 缓冲液+5.0 mL 乙腈, 方法整体回收率高。

不同类型抗生素的性质差异大, 同时, 不同的水产品基质对抗生素的影响亦不尽相同, 因此, 当使用 QuEChERS 法进行水产品抗生素残留分析时应根据分析仪器条件、目标分析物和样品基质特点等, 对方法进行相应改良。

3.2 抗生素多类多残留分析

由于抗生素品种繁多且残留痕量, 目前国内外学者对于水产品中抗生素残留分析的研究重点已逐渐由分类检测转向多类多残留分析^[11,43]。

近年来, 以 QuEChERS 为前处理技术, 联合 UPLC-MS/MS 在抗生素多残留测定领域得到广泛应用。使用 QuEChERS 法进行水产品中多类抗生素分析时, 由于不同种类抗生素理化性质差异大, 仅使用单一乙腈溶剂难以实现良好的提取效果。SERRA-COMPTE 等^[44]在分析鱼、贝类样品中包括磺胺类、大环内酯类、四环素类、林可酰胺类 4 类抗生素在内的 23 种兽药时, 使用 10 mL 纯乙腈提取目标物, 配合 PSA+C18+无水硫酸钠净化组合。结果显示, 该方法的平均回收率仅为 30%~70%。因此, 研究者多在乙腈中加入酸、盐、缓冲体系和螯合剂等优化条件改进提取方法^[20]。SHIN 等^[45]在利用 QuEChERS 法同时检测水产品中包含磺胺、氟喹诺酮、四环素和大环内酯 4 类抗生素在内的 50 种兽药时, 在提取体系中加入醋酸铵缓冲液提高提取效果, 加入 EDTA- Na_2 水溶液避免四环素和氟喹诺酮类抗生素与金属离子的络合, 同时用含有甲酸铵的乙腈水溶液沉淀蛋白, 以实现 4 类抗生素的同时提取。结果显示, 该提取体系可使上述目标物回收率提高 20%。李文杰等^[30]研究青虾中磺胺类、氟喹诺酮类、酰胺醇类、四环素类时, 在 3% 甲酸乙腈的基础上, 在使用 EDTA 水溶液降低提取体系酸性, 保证磺胺类抗生素的回收率的同时, 利用螯合效应游离四环素和部分氟喹诺酮类化合物, 获得良好的回收率。

随着质谱技术的飞速发展, 具有高分辨质谱技术的高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(high performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS)目前也已逐渐应用到水产品多组分抗生素同时检测及快速筛查分析中。UPLC-Q-TOF-MS 能够对化合物离子的精确分子质量进行准确定性, 在极大程度上降低了对液相色谱的分离要求, 可帮助更好地排除复杂基质成分的干扰^[46]。由于降低了对共提取物的分离需求, 在多类抗生素同时检测时, 仅采用纯乙腈溶剂或酸化乙腈也可实现较好的分析效果^[36,43,47]。GAO 等^[36]运用 QuEChERS 法联合 UPLC-Q-TOF-MS 对草鱼、南美白对虾和锯缘青蟹 3 类水产品样品基质中 49 种抗生素多残留情况进行分析, 以 3% 乙酸乙腈作为提取剂, PSA-C18 为组合吸附剂, 同时采用正交实验设计优化盐析剂和吸附剂组分后, 获得

理想的回收率。朱万燕等^[43]利用 UPLC-Q-TOF-MS 平台, 使用 15 mL 乙腈、2 g 无水硫酸镁和 500 mg 中性氧化铝, 建立了一种简便快速的快速筛查方法, 同时检测水产品中包括磺胺类、喹诺酮类、四环素类、硝基咪唑类、大环内酯类、 β -内酰胺类等抗生素在内的 37 种兽药残留情况。

依托先进的质谱检测仪器是实现水产品抗生素的多类多残留分析的关键, 但需要注意的是, 由于不同抗生素间的性质差异, 在实际工作中很难保证所有目标分析物的高回收率。另外由于 QuEChERS 法的简单性和快速性, 可能导致基质中的非目标分析物未能完全净化, 当结合精密仪器进行痕量分析时, 很容易产生影响仪器性能的基质效应。因此, 为了最大限度地提高测定范围和提取效率, 有必要不断优化改良 QuEChERS 技术。

4 新型吸附材料在水产品抗生素检测中的应用

随着对 QuEChERS 法的不断深入研究, 一些新型吸附剂逐渐出现并应用于水产品抗生素检测中, 展现出更为出色的净化效果。

锆甲基吸附剂(zirconium dioxide based sorbents, Z-Sep)和增强基质去除脂质吸附剂(enhanced matrix removal lipid, EMR-Lipid), 均已证实可显著减小样品基质中脂质成分的吸附干扰^[10,18,48-50]。以氧化锆为基础的 Z-Sep 是一种可用于降低基质脂肪和色素水平的新型吸附材料。KALOGEROPOULOU 等^[48]使用经典 QuEChERS 提取方法, 利用 50 mg 的 Z-Sep 作为净化吸附剂, 利用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道离子阱质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap mass spectrometry, UHPLC-Q-orbitrap-MS)实现鱼类样品中包括磺胺类抗生素在内的 23 种药物的同时测定。EMR-Lipid 管是一种专注于去除脂类干扰的新型净化材料。张颖等^[49]建立养殖水产品中 15 种喹诺酮类抗生素快速检测方法。该方法以高脂肪含量的大黄鱼为检测对象, 使用 EMR-Lipid dSPE 管进行净化, 结果显示, 15 种喹诺酮类抗生素平均回收率达 75.8%~112.3%。CASTILLA-FERNÁNDEZ 等^[50]以高脂肪含量的鲑鱼肌肉为基质样品, 使用 EMR-Lipid dSPE 管改良 QuEChERS 净化方式, 建立了一种包括磺胺类和喹诺酮类抗生素在内的 105 种药物同时分析方法。结果显示, EMR-Lipid dSPE 管能有效去除脂类共提取物, 使基质效应得到明显改善。

纳米材料也是近年来成为受研究学者们关注的新型 QuEChERS 净化材料之一, 并已有学者将其应用到水产品抗生素残留分析中^[51]。石墨烯(graphene, G)作为一种具有超高比表面积和静电堆积功能的二维碳纳米材料, 在净化过程中可以更好地吸附和脱附各种原子和分子, 提高净化效率。LU 等^[28]基于 QuEChERS 法检测鱼肉中 12 种磺胺类抗

生素时,将石墨烯引入分散固相萃取过程中,使用 10 mg 石墨烯和 150 mg 无水硫酸镁作为净化剂与经典 QuEChERS 法相比较后发现,石墨烯能更好地降低样品基质效应。

多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 是一种由石墨烯片层卷曲而成的一维纳米材料,可作为一种 d-SPE 替代吸附剂,用于 QuEChERS 的净化过程,现已逐渐应用到抗生素分析中^[52]。在基于 MWCNTs 的研究上,不少学者开始探索开发更为便捷快速的半自动化净化装置。SONG 等^[53]报道了一种以 MWCNTs 为吸附材料的新型 d-SPE 装置,即快速滤过型净化装置 (multi-plug filtration clean-up, m-PFC), 可几秒内完成样品净化过程,实现高通量自动化分析。在 m-PFC 方法的基础上,出现了更多样化的新型半自动样品处理装置,并应用到水产品抗生素分析中。2022 年 MU 等^[54]以 m-PFC 为基础,开发出了一种半自动单步净化装置,实现快速定量鱼类样品

中 18 种抗生素残留情况,2 min 内即可完成 10 个样品的同时净化。ZHOU 等^[55]联合 QuEChERS 法和 m-PFC 方法,开发出了一种新颖的高通量半自动震荡净化装置,利用液相色谱-三重四级杆复合线性离子阱质谱法 (high performance liquid chromatography-triple quadrupole composite linear ion trap mass spectrometry, HPLC-QTRAP-MS/MS) 同时分析草鱼肌肉组织中包括磺胺类抗生素在内的 9 种药物。该方法操作简单,可实现 50 个样品同时净化过程。

另外,磁性纳米粒子 (magnetic nanoparticles, MNP)^[56]和三聚氰胺海绵 (melamine sponge, MS)^[57]等其他新型吸附材料也逐渐应用到改良 QuEChERS 法中,帮助检测牛奶和鸡蛋等动物源性基质中的抗生素残留分析,并表现出优异的净化效果,但该类材料尚未见应用于水产品基质中的抗生素残留检测,有待深入研究。目前国内外 QuEChERS 法在水产品中抗生素残留分析的研究情况见表 1。

表 1 国内外 QuEChERS 法在水产品中抗生素残留分析的研究情况
Table 1 Research situation of antibiotic residue analysis in aquatic products by QuEChERS method at home and abroad

样品 基质	目标 检测物	QuEChERS			平均回 收率/%	测定 方法	参考 文献
		提取剂	盐析剂 脱水剂	净化剂			
鱼肉	磺胺类 22 种 兽药	20 mL 0.1%甲酸乙腈	20 g 无水硫酸钠	50 mg PSA、150 mg C18、 150 mg 无水硫酸镁	78~118	UPLC-MS /MS	[27]
鱼肉	磺胺类 12 种 兽药	10 mL 1%乙酸乙腈	4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠	10 mg 石墨烯、150 mg 无水硫酸镁	71~101	UPLC-MS /MS	[28]
鱼肉制品	磺胺类 24 种 兽药	2 mL 纯水、 10 mL 乙腈	1.5 g 氯化钠	300 mg C18、400 mg 无水硫酸镁	80~116	UPLC-MS /MS	[32]
鱼、蟹类	喹诺酮类 15 种兽药	5 mL 5%甲酸乙腈	4 g 氯化钠	50 mg PSA、50 mg C18	72~102	HPLC-QT OF-MS	[34]
鱼肉	喹诺酮类 8 种兽药	10 mL 5%甲酸乙腈	4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸 钠、0.5 g 柠檬酸二钠 倍半水合物	150 mg C18、900 mg 无 水硫酸镁	72~108	UPLC	[35]
鱼肉	氟喹诺酮类 6 种兽药	10 mL 1%甲酸乙腈 (含 0.1 g EDTA-Na ₂)	-	50 mg PSA、150 mg C18、 900 mg 无水硫酸钠	87~120	UPLC-MS /MS	[38]
鱼肉	氟喹诺酮类 15 种兽药	8 mL 1%甲酸乙腈、2 mL 1%甲 酸水溶液 (甲酸:水=4:1, V:V)	增强去脂提取盐包	EMR-Lipid dSPE 管	76~112	UPLC-MS /MS	[49]
鱼肉	四环素类 5 种兽药	5 mL 乙腈、2.2 mL EDTA-McIlvaine 缓冲液	1.25 g 硫酸铵	50 mg C18	80~105	UPLC-MS /MS	[42]
鱼肉	酰胺醇类 2 种兽药	15 mL 1%乙酸乙腈	2 g 无水硫酸镁、0.5 g 氯化钠	50 mg C18、250 mg 无水硫酸镁	62~79	LC-MS/ MS	[40]
鱼肉	酰胺醇类 3 种兽药	10 mL 0.1% 甲酸乙腈	3 g 无水硫酸镁、2 g 氯化钠	150 mg PSA、300 mg 中性氧化铝	84~106	UPLC-MS /MS	[41]
鱼、虾类	β -内酰胺类 9 种兽药	5 mL 1%甲酸乙腈	2 g 硫酸钠	200 mg C18、500 mg 硫酸钠	85~113	UPLC-MS /MS	[21]
鱼、虾类	硝基咪唑类 8 种兽药	12 mL 乙腈、8 mL 纯水	4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠	-	75~92	UPLC-MS /MS	[58]
鱼肉	磺胺和酰胺 醇 2 类 23 种	10 mL 乙腈	4 g 无水硫酸镁、 1 g 氯化钠、1 g 柠檬 酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸氢二钠倍 半水合物	150 mg PSA、50 mg C18、 60 mg 无水硫酸镁	61~116	HPLC-MS /MS	[23]

表 1(续)

样品 基质	目标 检测物	QuEChERS			平均回 收率/%	测定 方法	参考 文献
		提取剂	盐析剂 脱水剂	净化剂			
青虾	磺胺、氟喹诺酮、酰胺醇、四环素 4 类类抗生素在内的 27 种兽药	1 mL 纯水、0.4 mL 0.1 mol/L EDTA 溶液、8.6 mL 3%酸化乙腈	-	50 mg PSA、150 mg C18、900 mg 无水硫酸钠	70~110	UPLC-MS/MS	[30]
鱼、虾类	磺胺、喹诺酮、大环内酯和林可酰胺 4 类抗生素在内的 49 种兽药	10 mL 3%乙腈乙酸	3 g 无水硫酸钠、1 g 氯化钠	200 mg C18 和 50 mg PSA	60~118	UPLC-Q-TOF-MS	[36]
鱼肉	磺胺、四环素、喹诺酮、大环内酯、林可酰胺 5 类抗生素在内的 30 种兽药	30 mL 0.1%甲酸乙腈	4 g 无水硫酸钠、1 g 氯化钠、1.5 g 二水柠檬酸三钠	50 mg PSA、150 mg C18、900 mg 无水硫酸钠	-	UPLC-MS/MS	[40]
鱼、贝、虾类	大环内酯、林可胺、硝基咪唑 3 类抗生素在内的 14 种兽药	10 mL 5%乙酸乙腈、2 mL 超纯水	4 g 硫酸钠、1 g 氯化钠	50 mg PSA、150 mg C18	70~97	UPLC-MS/MS	[59]
鱼肉	磺胺、喹诺酮、酰胺醇、硝基咪唑 4 类抗生素在内的 25 种兽药	16 mL 5%甲酸乙腈、4 mL 0.1 mol/L EDTA-Na ₂ -McIlvaine 缓冲溶液	4 g 无水硫酸钠、1 g 氯化钠	50 mg C18、300 mg 无水硫酸镁	72~107	HPLC-MS/MS	[31]
鱼、虾类	磺胺、氟喹诺酮、四环素、大环内酯 4 类抗生素在内的 50 种兽药	9 mL 2 mmol/L 甲酸铵-乙腈水溶液(乙腈:水=4:1, V/V)、1 mL 0.1 mol/L EDTA 在 50 mmol/L 醋酸铵缓冲溶液中(pH 4.0)	-	250 mg PSA、250 mg C18	68~111	LC-MS/MS	[45]
鱼肉	磺胺、喹诺酮、四环素、大环内酯、β-内酰胺、硝基咪唑 6 类抗生素在内的 37 种兽药	15 mL 乙腈	2 g 无水硫酸镁	500 mg 中性氧化铝	67~110	LC-Q-TOF-MS	[43]
鱼肝	磺胺、硝基呋喃、林可酰胺、酰胺醇 4 类抗生素在内的 17 种药物	12 mL 含 1%乙酸的乙腈水溶液(乙腈:水=84:16, V/V)	0.50 g 硫酸镁、0.15 g 醋酸钠	50 mg PSA、50 mg C18、150 mg 硫酸镁	76~99	HPLC-Q-TOF-MS	[47]
鱼、贝类	磺胺、大环内酯、四环素、林可酰胺 4 类抗生素在内的 23 种兽药	10 mL 乙腈	6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠	149.9 mg PSA、149.9 mg C18、900.2 mg 无水硫酸镁	30~70	UPLC-MS/MS	[44]
鱼肉	磺胺类抗生素在内的 23 种药物	10 mL 乙腈	4 g 硫酸钠、1 g 氯化钠	50 mg Z-Sep	62~107	UPLC-QOrbitrap-MS	[48]
鱼肉	磺胺和喹诺酮等 2 类抗生素在内的 105 种药物	10 mL 1% 乙酸乙腈	4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠	EMR-Lipid dSPE 管	70~120	UPLC-MS/MS	[50]
鱼肉	磺胺类抗生素在内的 9 种药物	10 mL 酸化乙腈水溶液(乙腈:乙酸:水=79:1:20, V/V/V)	6 g 氯化钠	含有 150 mg C18 的半自动振荡净化装置	101~119	HPLC-QTRAP-MS/MS	[55]
鱼、虾和贝类	磺胺、喹诺酮、酰胺醇、硝基咪唑 4 类抗生素在内的 50 种兽药	10 mL 1%甲酸乙腈	2.5 g 无水硫酸钠	100 mg PSA、50 mg C18、500 mg 无水硫酸镁	61~114	UPLC-MS/MS	[60]
鱼、贝类	磺胺、喹诺酮、四环素等 3 类抗生素在内的 21 种兽药	12 mL 1%乙酸乙腈	4 g 无水硫酸钠、1 g 氯化钠	400 mg C18、400 mg PSA、1200 mg 无水硫酸镁	65~114	UPLC-MS/MS	[61]

注: -表示无相关数据。

5 结束语

本文通过对近十年来的文献综述发现, QuEChERS 法已被证实适用于水产品抗生素残留分析。与传统方法相比, 使用该方法更加便捷省时, 对溶剂需求量少且可获得较高的回收率。当配合先进的质谱分析仪器时, 可以更好地发挥其优势, 为水产品中抗生素多残留分析和快速筛查提供强有力的帮助。但需要注意的是, 虽然 QuEChERS 法在效率和速度上都具有明显优势, 但由于目前水产品中抗生素残留痕量, 而 QuEChERS 法将提取过程进行了简化, 可能导致对部分共提取物的纯化不完整, 故其产生的基质效应是亟须攻克的一个难题。因此, 探索和发现更多新型吸附材料, 以实现更好的净化效果, 会是 QuEChERS 法未来的重要发展方向之一。相信通过对方法的不断优化, 未来 QuEChERS 法有望成为检测水产品抗生素的首选前处理技术。

参考文献

- [1] 杜实之. 环境中抗生素的残留、健康风险与治理技术综述[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(9): 37–48.
DU SZ. Research progress on antibiotic pollution, health risks and treatment technology in environments [J]. Environ Sci Technol, 2021, 44(9): 37–48.
- [2] POLIANCIUC S, GURZĂU A, KISS B, *et al.* Antibiotics in the environment: Causes and consequences [J]. Med Pharm Rep, 2020, 93: 231–240.
- [3] SHAHID A, ALI M, MUZAMMIL S, *et al.* Antibiotic residues in food chains; impact on the environment and human health: A review [J]. Appl Ecol Environ Res, 2021, 19(5): 3959–3977.
- [4] WANG X, LIN Y, ZHENG Y, *et al.* Antibiotics in mariculture systems: A review of occurrence, environmental behavior, and ecological effects [J]. Environ Pollut, 2022, 293: 118541.
- [5] 包樱钰, 李菲菲, 温东辉. 我国海水养殖业的抗生素污染现状[J]. 海洋环境科学, 2021, 40(2): 294–302.
BAO YY, LI FF, WEN DH. Antibiotic contamination in mariculture in China [J]. Mar Environ Sci, 2021, 40(2): 294–302.
- [6] 李贞金. 水产养殖典型抗生素的残留水平与分布特征研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
LI ZJ. Residual level and distribution characteristics of typical antibiotics in aquaculture [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.
- [7] LI W, SU H, CAO Y, *et al.* Antibiotic resistance genes and bacterial community dynamics in the seawater environment of Dapeng Cove, South China [J]. Sci Total Environ, 2020, 723: 138027.
- [8] LAI H, LI G, ZHANG Z. Advanced materials on sample preparation for safety analysis of aquatic products [J]. J Sep Sci, 2021, 44(6): 1174–1194.
- [9] XIAO Y, LIU S, GAO Y, *et al.* Determination of antibiotic residues in aquaculture products by liquid chromatography tandem mass spectrometry: Recent trends and developments from 2010 to 2020 [J]. Separations, 2022, 9(2): 35.
- [10] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, *et al.* QuEChERS-Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1070: 1–28.
- [11] SANTOS L, RAMOS F. Analytical strategies for the detection and quantification of antibiotic residues in aquaculture fishes: A review [J]. Trends Food Sci Technol, 2016, 52: 16–30.
- [12] 林嫚婷, 苏亚霞, 胡汉昆. 食品中抗生素残留的预处理及检测方法研究进展[J]. 食品与药品, 2020, 22(4): 304–309.
LIN MT, SU YX, HU HK. Advances in pretreatment and detection of antibiotic residues in foods [J]. Food Drug, 2020, 22(4): 304–309.
- [13] ZHANG C, DENG Y, ZHENG J, *et al.* The application of the QuEChERS methodology in the determination of antibiotics in food: A review [J]. Trac-Trend Anal Chem, 2019, 118: 517–537.
- [14] 刘权辉, 王彤彤, 王敏, 等. QuEChERS 在动物源食品药物残留前处理方法的进展[J]. 化学试剂, 2020, 42(12): 1424–1429.
LIU QH, WANG TT, WANG M, *et al.* Progress of QuEChERS in pretreatment method of drug residues in animal-derived foods [J]. Chem Reag, 2020, 42(12): 1424–1429.
- [15] 李俊超, 秦学磊, 吴圣江, 等. QuEChERS 前处理方法在食品检测中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(24): 206–212.
LI JC, QIN XL, WU SJ, *et al.* Progress in the applications of the QuEChERS method in the food determination process [J]. Food Res Dev, 2021, 42(24): 206–212.
- [16] 秦立得, 赵思俊, 宋翠平. QuEChERS 法在兽药残留检测中的优化与应用[J]. 中国动物检疫, 2020, 37(12): 98–107.
QIN LD, ZHAO SJ, SONG CP. Optimization and application of QuEChERS in detection of veterinary drug residues [J]. China Anim Health Inspect, 2020, 37(12): 98–107.
- [17] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S, STAJNBAHER D. 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, 2013, 86(2): 412–431.
- [18] KIM L, LEE D, CHO H, *et al.* Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals [J]. Trends Environ Anal, 2019, 22: e00063.
- [19] TARTAGLIA A, D'AMBROSIO F, RAMUNDO P, *et al.* Innovative approach to increase sensibility and selectivity in analytical chemistry: QuEChERS method [J]. Rev Sep Sci, 2020, 2(1): 19–34.
- [20] REJCZAK T, TUZIMSKI T. A review of recent developments and trends in the QuEChERS sample preparation approach [J]. Open Chem, 2015, 13: 980–1010.
- [21] LI L, YIN Y, ZHENG G, *et al.* Determining β -lactam antibiotics in aquaculture products by modified QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. Arab J Chem, 2022, 15: 103912.
- [22] LANKOVA D, KOCKOVSKA M, LACINA O, *et al.* Rapid and simple method for determination of hexabromocyclododecanes and other LC-MS-MS-amenable brominated flame retardants in fish [J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405: 7829–7839.
- [23] 张朋杰, 张宪臣, 容裕棠, 等. QuEChERS-高效液相色谱-质谱/质谱法同时测定水产品中磺胺类和氯霉素类药物[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(20): 5403–5409.
ZHANG PJ, ZHANG XC, RONG YS, *et al.* Simultaneous determination

- of sulfonamides and chloramphenicol residues in aquatic products by QuEChERS ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(20): 5403–5409.
- [24] BACANL M, BAŞARAN N. Importance of antibiotic residues in animal food [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 125: 462–466.
- [25] LIU X, STEELE J, MENG X. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review [J]. *Environ Pollut*, 2017, 223: 161–169.
- [26] LI J, WEN J, CHEN Y, *et al.* Antibiotics in cultured freshwater products in eastern China: Occurrence, human health risks, sources, and bioaccumulation potential [J]. *Chemosphere*, 2021, 264(1): 128441.
- [27] 张晓强, 张波, 方萍, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鱼肉中 22 种磺胺类药物残留[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(3): 369–374.
- ZHANG XQ, ZHANG B, FANG P, *et al.* Rapid determination of 22 sulfonamide residues in fish by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2015, 51(3): 369–374.
- [28] LU Y, CHENG Z, LIU C, *et al.* Determination of sulfonamides in fish using a modified QuEChERS extraction coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Method*, 2016, 9: 1857–1866.
- [29] 卞华, 秦宇, 虞成华, 等. 复合式提取净化体系结合超高效液相色谱-串联质谱法检测畜禽肉中 120 种抗生素药物残留[J]. *色谱*, 2019, 37(2): 162–176.
- BIAN H, QIN Y, YU CH, *et al.* Simultaneous determination of 120 veterinary antibiotics in meat by combined pretreatment system coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(2): 162–176.
- [30] 李文杰, 倪建秀, 丁春晖, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法同时测定青虾中 27 种兽药残留[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(24): 197–200, 212.
- LI WJ, NI JX, DING CH, *et al.* Simultaneous determination of 27 veterinary drug residues in freshwater shrimp by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2021, 49(24): 197–200, 212.
- [31] 刘进玺, 王铁良, 胡京枝, 等. QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 同时测定鱼肉中多种兽药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(19): 252–257.
- LIU JX, WANG TL, HU JZ, *et al.* Determination of veterinary drug residues in fish by QuEChERS method with HPLC-MS/MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(19): 252–257.
- [32] 李朔, 张璨, 马玲, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同步测定鱼肉制品中 24 种磺胺类抗生素[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(9): 301–308.
- LI S, ZHANG C, MA L, *et al.* Simultaneous determination of 24 sulfonamide antibiotics in fish products by QuEChERS ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(9): 301–308.
- [33] KUNG T, TSAI C, KU B, *et al.* A generic and rapid strategy for determining trace multiresidues of sulfonamides in aquatic products by using an improved QuEChERS method and liquid chromatography-electrospray quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2015, 175: 189–96.
- [34] 章红, 易路遥, 熊雯, 等. QuEChERS-四极杆飞行时间高分辨质谱法快速筛查典型水产品中的喹诺酮类药物残留[J]. *农产品质量与安全*, 2017, (4): 70–74.
- ZHANG H, YI LY, XIONG W, *et al.* Rapid screening of quinolones residues in typical aquatic products by QuEChERS-quadrupole time-of-flight high resolution mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2017, (4): 70–74.
- [35] LOMBARDO-AGÜÍ M, GARCÍA-CAMPAÑA AM, CRUCES-BLANCO C, *et al.* Determination of quinolones in fish by ultra-high performance liquid chromatography with fluorescence detection using QuEChERS as sample treatment [J]. *Food Control*, 2015, 50: 864–868.
- [36] GAO Y, ZHANG T, HUANG S, *et al.* Screening of 49 antibiotic residues in aquatic products using modified QuEChERS sample preparation and UPLC-Q-TOF-MS analysis [J]. *Peer J Anal Chem*, 2021, 3: e8.
- [37] GARCIA C, GOTAH A. Application of QuEChERS for determining xenobiotics in foods of animal origin [J]. *J Anal Methods Chem*, 2017, 2603067.
- [38] 薛荣旋, 卢丽明, 黄诚, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 6 种氟喹诺酮类抗生素残留量[J]. *中国食品卫生杂志*, 2020, 32(5): 519–523.
- XUE RX, LU LM, HUANG C, *et al.* Determination of six fluoroquinolones in aquatic products by QuEChERS-ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2020, 32(5): 519–523.
- [39] EMAMI S, TAHA A. Assessing the matrix effects of pigmented and non-pigmented salmon during multi-residue antibiotic analysis with liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Biorxiv*, 2021, 7(15): 452301.
- [40] SHIROMA L, QUEIROZ S, JONSSON C, *et al.* Extraction strategies for simultaneous determination of florfenicol and florfenicol amine in tilapia (*Oreochromis niloticus*) muscle: Quantification by LC-MS/MS [J]. *Food Anal Method*, 2019, 13: 291–302.
- [41] 李丽春, 刘书贵, 尹怡, 等. QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 法测定水产品中酰胺醇类抗生素残留及基质效应[J]. *中国渔业质量与标准*, 2018, 8(6): 32–39.
- LI LC, LIU SG, YI Y, *et al.* The amphenicols residues analysis in aquatic products and their matrix effects by QuEChERS method and UPLC-MS/MS [J]. *Chin Fish Qual Stand*, 2018, 8(6): 32–39.
- [42] GRANDE-MARTÍNEZ Á, MORENO-GONZÁLEZ D, ARREBOLA-LIÉBANAS FJ, *et al.* Optimization of a modified QuEChERS method for the determination of tetracyclines in fish muscle by UPLC-MS/MS [J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2018, 155: 27–32.
- [43] 朱万燕, 徐文远, 张伟. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法同时快速检测水产品中 37 种兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(2): 614–619.
- ZHU WY, XU WY, ZHANG W. Determination of 37 kinds of veterinary drugs residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(2): 614–619.
- [44] SERRA-COMPTE A, ÁLVAREZ-MUÑOZ D, RODRÍGUEZ-MOZAZ S, *et al.* Multi-residue method for the determination of antibiotics and some of their metabolites in seafood [J]. *Food Chem Toxicol*, 2017, 104: 3–13.
- [45] SHIN D, KANG HS, JEONG J, *et al.* Multi-residue determination of veterinary drugs in fishery products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Anal Method*, 2018, 11: 1815–1831.
- [46] 王珮. 液相色谱-飞行时间质谱法(LC-Q-TOF)对多种兽残同时检测方

- 法探究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- WANG P. Multiresidue screening method for veterinary drugs in aquaculture water by LC-Q-TOF [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [47] BAESU A, BALLASH G, MOLLENKOPF D, *et al.* Suspect screening of pharmaceuticals in fish livers based on QuEChERS extraction coupled with high resolution mass spectrometry [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 783: 146902.
- [48] KALOGEROPOULOU A, KOSMA C, ALBANIS T. Simultaneous determination of pharmaceuticals and metabolites in fish tissue by QuEChERS extraction and UHPLC Q/Orbitrap MS analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413: 7129–7140.
- [49] 张颖, 陈璐, 赵巧灵, 等. QuEChERS EMR-Lipid 结合 LC/MS/MS 测定水产品中 15 种喹诺酮类抗生素[J]. *食品工业*, 2021, 42(3): 299–302.
- ZHANG Y, CHEN L, ZHAO QL, *et al.* Determination of 15 kinds of quinolones antibiotics in aquaculture products employing QuEChERS EMR-Lipid combined with UPLC-MS/MS [J]. *Food Ind*, 2021, 42(3): 299–302.
- [50] CASTILLA-FERNÁNDEZ D, MORENO-GONZÁLEZ D, BOUZA M, *et al.* Assessment of a specific sample cleanup for the multiresidue determination of veterinary drugs and pesticides in salmon using liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2021, 130: 108311.
- [51] 陈美莲, 梅博, 章慧. 纳米材料在 QuEChERS 方法中的应用研究进展[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (6): 47–52.
- CHEN ML, MEI B, ZHANG H. Research progress on application of nanomaterials in QuEChERS method [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, (6): 47–52.
- [52] XU X, XU X, HAN M, *et al.* Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, 276: 419–426.
- [53] SONG L, ZENG W, LI A, *et al.* Automated multi-plug filtration cleanup method for analysis of 48 pesticide residues in green tea using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2022, 131: 108436.
- [54] MU S, TENG T, ZHOU R, *et al.* Development and evaluation of a semi-automatic single-step clean-up apparatus for rapid analysis of 18 antibiotics in fish samples [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 113: 104718.
- [55] ZHOU R, MU S, FENG T, *et al.* Development of a vortex oscillating clean-up column for high-throughput semi-automatic sample preparation of drug residues in fish muscle tissues [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 109: 104506.
- [56] LIU H, LIN T, LIN X, *et al.* QuEChERS with magnetic hydrophilic-lipophilic balanced adsorbent and its application in multi-class veterinary residues in milk by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chromatographia*, 2018, 81(2): 265–275.
- [57] JI B, ZHAO W, XU X, *et al.* Development of a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method based on melamine sponge for multi-residue analysis of veterinary drugs in milks by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1651: 462333.
- [58] GADAJ A, DI LULLO V, CANTWELL H, *et al.* Determination of nitroimidazole residues in aquaculture tissue using ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 960: 105–15.
- [59] 金钊, 孙延斌, 梅连瑞, 等. 水产品中 14 种抗生素药物残留检测方法的建立[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(17): 129–134.
- JIN Y, SUN YB, MEI LR, *et al.* Establishment of determination method of 14 veterinary drugs residues in aquatic products [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(17): 129–134.
- [60] 徐媛原, 林敏霞, 李凯华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 50 种兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6384–6392.
- XU YY, LIN MX, LI KH, *et al.* Determination of 50 kinds of veterinary drug residues in aquatic products by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(16): 6384–6392.
- [61] CHEN J, WEI Z, CAO X. QuEChERS pretreatment combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of four veterinary drug residues in marine products [J]. *Food Anal Method*, 2019, 12: 1055–1066.

(责任编辑: 黄周梅 韩晓红)

作者简介



洪妍妍, 助教, 主要研究方向为卫生检验, 食品检验。
E-mail: 191442702@qq.com



陈海玲, 副教授, 主要研究方向为食品卫生检验。
E-mail: 22919610@qq.com