

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241218004

引用格式: 李红丽, 贺超, 苏敏, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定猪肉中 24 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 86–96.

LI HL, HE C, SU M, *et al.* Simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in pork by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 86–96. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-超高效液相色谱-串联三重四极杆 质谱法同时测定猪肉中 24 种兽药残留

李红丽^{1*}, 贺超^{2*}, 苏敏¹, 吴彦蕾¹, 蔡小钦¹, 吴晓琴¹, 黄大亮¹, 吴雨消¹

[1. 重庆市食品药品检验检测研究院, 国家市场监管重点实验室(调味品监管技术), 重庆 401121;

2. 重庆山楂树科技有限公司, 重庆 401121]

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定猪肉中 24 种兽药残留快速检测方法。**方法** 样品经 0.1%甲酸乙腈溶液提取, 3 g 无水 MgSO₄ 和 2 g C₁₈ E 净化, Thermo-Fisher Hypersil GOLD aQ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.9 μm)分离, 乙腈和 0.1%甲酸水溶液梯度洗脱, 在电喷雾正离子扫描的模式下进行定性和定量的检测。**结果** 24 种兽药线性关系良好, 相关系数均达 0.9910 以上, 检出限范围为 0.2~10.0 μg/kg, 方法回收率范围为 70.2%~110.3%, 相对标准偏差为 1.2%~13.8%。**结论** 该方法简便、快速、准确、实用性强, 适用于猪肉中兽药残留的检测。

关键词: QuEChERS; 前处理技术; 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法; 基质效应; 多兽药残留

Simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in pork by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry

LI Hong-Li^{1*}, HE Chao^{2*}, SU Min¹, WU Yan-Lei¹, CAI Xiao-Qin¹, WU Xiao-Qin¹,
HUANG Da-Liang¹, WU Yu-Xiao¹

(1. Chongqing Institute for Food and Drug Control, Key Laboratory of Condiment Supervision Technology, State Administration for Market Regulation, Chongqing 401121, China; 2. Chongqing Hawthorn Tree Technology Ltd., Chongqing 401121, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid detection method for the simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in pork by QuEChERS technique combined with ultra performance liquid

收稿日期: 2024-12-18

基金项目: 重庆市市场监督管理局科研计划项目(CQSJKJDW2023035, CQSJKJDW2024037)

第一作者/*通信作者: 李红丽(1987—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 312645306@qq.com

*通信作者: 贺超(1987—), 男, 工程师, 主要研究方向为预防医学。E-mail: 233850010@qq.com

chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acidified acetonitrile, salted out by 3 g magnesium sulfate anhydrous and 2 g C₁₈ E, separated by Thermo-Fisher Hypersil GOLD aQ chromatographic column (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm) via gradient elution of acetonitrile and 0.1% formic acid aqueous solution. The gradient elution of acetonitrile and 0.1% formic acid in aqueous solution was performed in the mode of electrospray positive ion scanning. **Results** The linear relationship of 24 kinds of veterinary drugs was good, and the correlation coefficients were greater than 0.9910, and the detection limit ranged from 0.2–10.0 μg/kg. The spiked recoveries varied between 70.2%–110.3%, and the relative standard deviations were 1.2%–13.8%. **Conclusion** The method is simple, rapid, accurate, practical, and suitable for detection of multiple veterinary drug residues in pork.

KEY WORDS: QuEChERS; pretreatment technology; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; matrix effect; multiple veterinary drug residue

0 引言

我国是猪肉的消费大国^[1-3],随着经济的发展,猪肉的产值及规模不断扩大,为了防治动物疾病、改善畜产品质量,兽药的使用越来越普遍^[4-6],随之而来的安全问题也不容忽视。目前,各国对动物性食品中兽药残留检测的方法大部分以分类别的检测为主,一个样本要进行多次重复性检验,耗费大量的人力、物力。因此,建立一种检测时间短、通量大、准确性高、操作简单而且有效实用的动物性食品中多兽药残留同时分析方法,对食品安全具有重要的现实意义。

受兽药种类、前处理方法、基质干扰等因素影响,兽药残留检测面临诸多技术瓶颈^[7-9],QuEChERS前处理技术作为一种经典的前处理技术,起初运用于果蔬农药残留检测^[10-12],因其快速、简单、环保、价廉等优点被快速地运用于应用于畜肉、水产品中多种兽药检测中^[13-17],并取得较好的回收率,目前大多数报道都是同一类别化合物同时检测,但不同种类的兽药(磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类、抗病毒类、抗寄生虫类及拮抗剂)同时检测的工作较为少见。

鉴于此,本研究基于QuEChERS前处理技术,结合超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-MS/MS),以猪肉为例,优化提取溶剂,确定除水剂及其用量,探究不同净化剂的净化效果及基质效应,以为多兽药残留快速检测工作提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪肉样品采集自超市及农贸市场。

乙腈、甲醇、正己烷(色谱纯,德国Merck公司);甲酸(色谱纯,德国CNW公司);无水硫酸钠、氯化钠、无水硫酸镁[分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司];C₁₈E粉(美国Welch公司);ODS C₁₈粉、乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)(美国Agela公司),QuEChERS dSPE EMR-Lipid 除脂分散净化包(美国安捷伦科技有限公司)。

替米考星(tilmicosin, TIL)(纯度80.71%)、诺氟沙星-D5(norfloxacin-D5, NOR-D5)(纯度80.40%)、沙拉沙星(sarafloxacin, SAR)、金刚烷胺(amantadine, AMA)、金刚乙胺(rimantadine, RIM)、环丙沙星-D8(ciprofloxacin, CIP-D8)、恩诺沙星-D5(enrofloxacin-D5, ENR-D5)、诺氟沙星-D5[曼哈格(BePure)-南京泰谱瑞仪器设备有限公司];磺胺间二甲氧嘧啶-D6(sulfadimethoxine-D6, SDT-D6)、磺胺邻二甲氧嘧啶-D3(sulfadoxine, SDX-D3)(德国WITEGA公司);金刚烷胺-D15(amantadine-D15, AMA-D15)(上海安谱实验科技股份有限公司);红霉素-13C2(erythromycin-13C2, ERY-13C2)(默克SIGMA-ALDRICH公司),其余21种标准品均来自德国DR. Ehrenstorfer公司,纯度≥92%。

1.2 仪器与设备

TSQ Endura 三重四极杆串联质谱仪、Ultimate 3000 超高效液相色谱仪、Thermo-Fisher Hypersil GOLD aQ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.9 μm)(美国Thermo Fisher Scientific公司);VORTEX GENIUS3 涡旋仪(德国IKA公司);Milli-Q 全自动超纯水机(美国Millipore公司);SQP(PRACTUM612-ICN)电子天平(精度0.01 g)、MSE225P-ICE-DU型电子天平(精度0.01 mg)(德国Sartorius公司);Sin-QuEChERS Nano 兽药残留分析净化柱、m-PFC 高脂类超滤净化柱(北京绿绵科技有限公司);QuEChERS-HF 净化柱(河南华仁健康科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

分别称取适量标准品,用甲醇配制成 1 mg/mL 的标准储备液;准确移取一定量的各标准储备液,用甲醇稀释成 1 μg/mL 的混合标准工作液,现用现配;同法配制内标工作液。

1.3.2 样品前处理

称取猪前腿肉 5 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 2 mL 乙腈饱和正己烷;加入 10 mL 0.1%甲酸乙腈,3 g 无水硫酸钠,加盖涡旋 1 min,超声 5 min,8000 r/min 离心 5 min;取中间层提取液于含有 2 g C₁₈E 的净化管中,超声 5 min,4000 r/min 离心 3 min;准确移取 5 mL 上清液于氮吹管中,40 °C 氮吹至干,用 20%甲醇-水(V/V)定容至 1 mL,涡旋,过 0.22 μm 有机滤膜,供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: Thermo-Fisher Hypersil GOLD aQ 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.9 μm);柱温: 40 °C;流速: 0.4 mL/min;进样体积 5 μL;流动相 A: 0.1%甲酸水溶液,流动相 B: 乙腈,梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 90% A, 10% B; 0.5~3.0 min, 90% A~10% A, 10% B~90% B; 3.0~4.0 min, 10% A, 90% B; 4.1~5.0 min, 90% A, 10% B。

1.4.2 质谱条件

离子化模式: 电喷雾离子源,正离子模式;喷雾电压: 3500 V;鞘气: 45;辅助气: 13;吹扫气: 2;离子传输管温度: 350 °C;蒸发温度: 300 °C;碰撞气压力: 氦气 2 mTorr; Q1 半峰宽: 0.7 Da; Q3 半峰宽: 0.7 Da;扫描模式: 多反应监测。24 种兽药质谱参数见表 1。

表 1 各兽药保留时间及质谱参数
Table 1 Retention time and mass spectrometry parameters for each veterinary drug

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/V	射频电压/V
1	磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SMR)	1.29	265.0	156.0*,172.0	17.1,17.1	108
2	磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)	2.35	254.0	156.0*,108.2	16.6,25.0	105
3	磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SDM)	1.80	279.1	186.1*,124.2	17.6,25.6	116
4	SDT	2.61	311.1	156.1*,108.2	21.6,29.6	118
5	磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine, SMM)	2.20	281.1	156.1*,215.1	18.6,16.0	111
6	磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)	0.94	251.1	156.0*,108.2	15.6,24.6	93
7	磺胺喹恶啉(sulfachinoxalin, SQX)	2.62	301.1	156.1*,108.2	17.1,26.1	116
8	SDX	2.36	311.1	156.0*,108.1	18.6,26.6	119
9	磺胺氯吡啶(sulfachlorpyridazine, SCP)	2.22	285.0	156.0*,108.3	15.6,25.1	96
10	CIP	2.01	332.1	288.1*,245.1	18.1,26.6	140
11	ENR	2.15	360.2	316.2*,245.1	19.6,29.6	146
12	洛美沙星(lomefloxacin, LOM)	2.11	352.2	265.1*,308.1	22.0,16.0	150
13	NOR	1.92	320.1	276.2*,233.1	17.6,15.0	139
14	氧氟沙星(ofloxacin, OFL)	1.94	362.2	318.3*,261.2	18.0,27.0	150
15	培氟沙星(pefloxacin, PEF)	1.97	334.3	290.1*,233.1	16.0,15.0	142
16	SAR	2.29	386.1	342.1*,299.1	19.1,27.6	153
17	ERY	2.70	734.4	576.3*,158.1	15.3,30.1	204
18	林可霉素(lincomycin, LIN)	1.20	407.1	126.1*,359.1	23.3,15.1	153
19	罗红霉素(roxithromycin, ROX)	2.92	837.4	679.5*,158.2	16.9,36.4	214
20	TIL	2.57	869.4	696.5*,174.0	37.9,41.4	298
21	AMA	1.78	152.2	135.1*,93.2	15.0,25.5	77
22	RIM	2.49	180.2	163.2*,81.2	12.6,19.9	87
23	左旋咪唑(levamisole, LEV)	1.10	205.1	178.1*,91.1	20.1,37.7	101
24	甲氧氯普胺(metoclopramide, MET)	2.13	300.1	184.0*,212.0	31.3,30.4	121
25	SDT-D ₆	2.60	317.1	156.0	18.3	168

表 1(续)

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能/V	射频电压/V
26	SDX-D ₃	2.35	314.1	156.0	15.7	146
27	CIP-D ₈	2.01	340.1	296.2	15.7	146
28	ENR-D ₅	2.15	365.1	321.1	18.4	157
29	NOR-D ₅	1.91	325.1	307.1	20.4	138
30	ERY- ¹³ C ₂	2.70	736.4	160.1	31.1	199
31	AMA-D ₁₅	1.71	167.3	150.2	15.7	78

注: *为定量离子。

1.5 基质效应评价方法

溶剂标准曲线: 准确移取适量混合标准工作液, 用 20%甲醇-水(*V/V*)稀释成 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的混合标准系列溶液。基质匹配标准曲线: 称取阴性猪肉 5 g(精确至 0.01 g)按 1.3 处理, 获得空白基质溶液, 加入适量混合标准工作液, 配制成 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的基质匹配混合标准溶液。本研究在之前研究^[18]表明基质匹配标准曲线和内标法一样均能有效地补偿基质效应。在 1.4 的仪器条件下测定, 以浓度为横坐标(*X*, ng/mL), 色谱峰面积为纵坐标(*Y*)绘制标准曲线。离子抑制率公式(1)如下。

$$Is/\%=(\frac{K_2}{K_1}-1)\times 100\% \tag{1}$$

式中: *Is* 为离子抑制率, %; *K*₁ 为溶剂标曲斜率; *K*₂ 为基质匹配标曲斜率。

Is>0, 为基质增强^[19]; 当 *Is*<0, 为基质抑制^[20-21]; *Is* 绝对值越大, 基质效应越强。

1.6 数据处理

每项实验至少重复 3 次, 实验结果表示为(平均值±标准偏差); 采用 SPSS 20 软件进行显著性分析, 显著性差异水平为 *P*<0.05; 用 Microsoft Office Excel 2016 进行图表绘制。

2 结果与分析

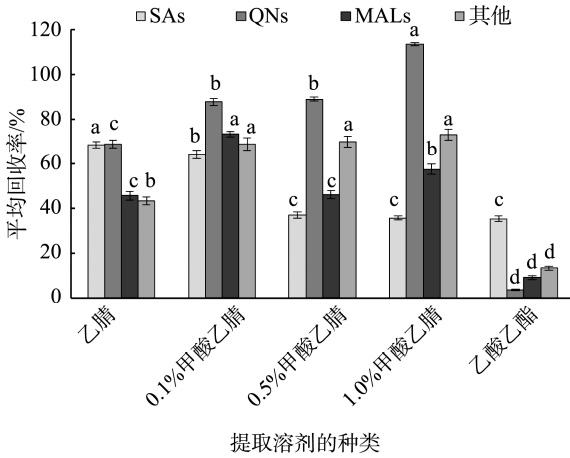
2.1 提取溶剂的优化

由于待测物的性质不同, 不同的溶剂有不同的提取效果。为了准确地测定猪肉组织中残留兽药的含量, 需通过合适的提取溶剂将残留兽药有效地提取。苏敏等^[22]用 0.5% 乙腈作为提取溶剂, 发现能有效提取鱼肉中 54 中兽药残留。李宏等^[23]用 1% 甲酸乙腈提取鸡肉中的兽药残留, 获得了较好的回收率。本研究考查了乙腈、0.1% 甲酸乙腈、0.5% 甲酸乙腈、1% 甲酸乙腈、乙酸乙酯 5 种溶剂对在猪肉中的 24 种兽药的提取效果, 结果以一类兽药的平均回收率统计, 如图 1。

由图 1 可知, *SAs* 类兽药随着甲酸浓度的增加, 其提

取效率逐步降低。以乙腈作为提取溶剂时, *SAs* 类兽药的加标回收率最高, 0.1% 甲酸乙腈次之。可能是 *SAs* 类兽药含有对氨基苯磺酰胺结构, 使其具有酸碱两性, 在甲酸做为介质时, 更易与蛋白质形成氢键, 不利提取; 也可能是加入甲酸后 *SAs* 在乙腈的溶解性变差。以乙酸乙酯作为提取溶剂时, 与 0.5% 甲酸乙腈、1% 甲酸乙腈无显著差异 (*P*>0.05), 但显著低于乙腈和 0.1% 甲酸乙腈 (*P*<0.05)。

QNs 类兽药则是随着甲酸浓度的增加其提取效率增加。1.0% 甲酸乙腈作为提取溶剂时提取率最高, 可能的原因是 *QNs* 类兽药 3 号位的羧基使其更易溶于酸性环境中。从图中可以看出, *QNs* 回收率均偏高, 除 *LOM*、*SAR* 外, 剩余 5 种均大于 100%, *PEF* 甚至达到 153.36%±2.07%, 主要原因是 *QNs* 受猪肉基质增强影响; 当乙酸乙酯作为提取溶剂时, *QNs* 类兽药的提取效率显著低于其他 4 种提取溶剂 (*P*<0.05)。



注: *SAs*: 磺胺类兽药(包括: *SMR*、*SMZ*、*SDM*、*SDT*、*SMM*、*SDZ*、*SQX*、*SDX*、*SCP*); *QNs*: 喹诺酮类兽药(包括: *CIP*、*ENR*、*LOM*、*NOR*、*OFL*、*PEF*、*SAR*); *MALs*: 大环内酯类兽药(包括: *ERY*、*LIN*、*ROX*、*TIL*); 其他(包括: *AMA*、*RIM*、*LEV*、*MET*); 同一类别兽药字母不同表示各组存在显著性差异 (*P*<0.05), 图 2~7 同。

图 1 不同类别兽药在 5 种提取溶剂中的回收率
Fig.1 Recovery of different kinds of veterinary drugs in 5 kinds of extraction solvents

MALs 类兽药以 0.1% 甲酸乙腈作为提取溶剂时, 回收率显著高于 ($P<0.05$) 其他 4 种提取溶剂。MLAs 类兽药提取效率依次为: 0.1% 甲酸乙腈>1.0% 甲酸乙腈>0.5% 甲酸乙腈>乙腈>乙酸乙酯。其他 4 种兽药在 0.1% 甲酸乙腈、0.5% 甲酸乙腈、1.0% 甲酸乙腈作为提取溶剂时, 无显著差异 ($P>0.05$), 但显著高于 ($P<0.05$) 乙腈和乙酸乙酯。

在用不同提取溶剂提取时, 随着甲酸含量的增加, 肌肉组织中的蛋白质更易抱团。加入 1.0% 甲酸乙腈溶剂分散肌肉组织, 抱团明显, 不易分散提取。甲酸含量越少, 肌肉组织越分散, 提取溶剂越能全面渗入肌肉组织, 提取效率就越高。这也从实验现象的角度说明, 加入 0.1% 甲酸乙腈溶剂的提取效率高于 1.0% 甲酸乙腈; 但如若要沉淀蛋白质, 则可不同程度地提高甲酸的含量。不同类别的兽药在 5 种提取溶剂的提取效率排序归纳见表 2。综上所述, 本研究初步选定 0.1% 的甲酸乙腈为 24 种兽药的提取溶剂。

表 2 不同类别的兽药在 5 种提取溶剂的提取效率排序			
Table 2 Order of extraction efficiency of different kinds of veterinary drugs in 5 kinds of extraction solvents			
兽药类型	最佳提取剂	次佳提取剂	较佳提取剂
SAs	乙腈	0.1% 甲酸乙腈	0.5% 甲酸乙腈
			1% 甲酸乙腈 乙酸乙酯
QNs	1% 甲酸乙腈	0.5% 甲酸乙腈 0.1% 甲酸乙腈	乙腈
MALs	0.1% 甲酸乙腈	1% 甲酸乙腈	0.5% 甲酸乙腈
其他	0.1% 甲酸乙腈	乙腈	乙酸乙酯
	0.5% 甲酸乙腈 1% 甲酸乙腈		

2.2 除水剂的优化

2.2.1 除水剂的选择

为除去提取环境中的水分, 促使有机相与水相的分离, 本研究考察了 NaCl、无水 Na₂SO₄、无水 MgSO₄ 的除水效果, 如图 2。由图 2 可知: SAs 类兽药以 NaCl 和无水 Na₂SO₄ 作为除水剂时, 回收率无显著差异 ($P>0.05$), 但显著高于无水 MgSO₄ ($P<0.05$)。QNs 类兽药以无水 Na₂SO₄ 作为除水剂时, 显著高于其他 2 种除水剂 ($P<0.05$), 研究发现 QNs 类兽药使用无水 MgSO₄ 做除水剂时, CIP 的回收率低至 16.40%±2.22%, 可能的原因是 QNs 易于 Mg²⁺ 形成螯合物, 不利萃取。MALs 类兽药以无水 Na₂SO₄ 作为除水剂时显著高于 ($P<0.05$) 其他 2 种除水剂, 研究发现 MALs 类兽药以无水 NaCl 做除水剂时, ERY 和 LIN 回收率分别低至 4.56%±0.06%、12.00%±0.24%, 可能的原因是与 Cl⁻ 发生了沉淀反应; 其他 4 种兽药以这 3 种无机盐做除水剂回收率无显著差异 ($P>0.05$); 故选择无水 Na₂SO₄ 作为除水剂。

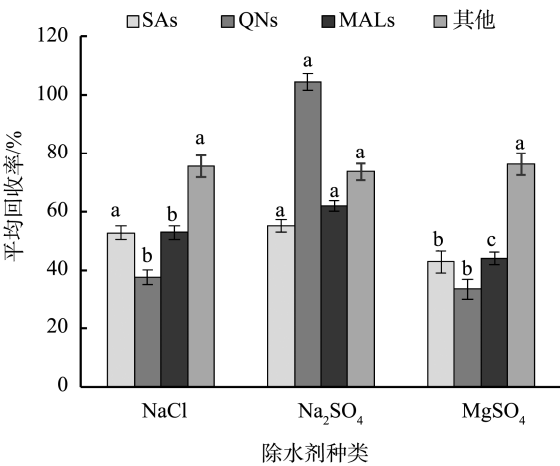


图 2 3 种除水剂对不同类别兽药的回收率影响
Fig.2 Effects of 3 kinds of dehydrating agents on the recovery of different types of veterinary drugs

2.2.2 无水 Na₂SO₄ 用量的考察

除水剂的用量会影响除水效果和提取回收率, 用量少, 除水不完全, 用量大可能会残留成为杂质, 影响检测的灵敏度; 朱丽萍等^[24]在测定猪肉中喹诺酮类兽药时发现 2 g 无水 Na₂SO₄ 可获得良好除水效果, 李蓉等^[25]在检测水产品中 64 种兽药残留中发现 4 g 无水 Na₂SO₄ 可获得良好除水效果; 本研究分别考察 1、2、3、4 g 无水 Na₂SO₄ 的除水效果。从图 3 可知, SAs 类兽药、MALs 类兽药、其他 4 种兽药以 3 g 无水 Na₂SO₄ 为用量时, 回收率显著高于 ($P<0.05$) 其他 3 种用量。QNs 类兽药在无水 Na₂SO₄ 用量为 1 g 和 3 g 时回收率无显著差异 ($P>0.05$), 但显著高于 2 g 和 4 g ($P<0.05$); 故选择 3 g 无水 Na₂SO₄ 作为本次研究的除水剂。

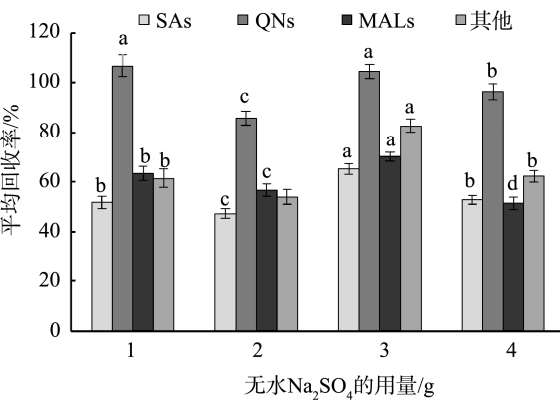


图 3 无水 Na₂SO₄ 用量对不同类别兽药的回收率影响
Fig.3 Effects of anhydrous Na₂SO₄ dosage on recovery of different kinds of veterinary drugs

2.3 净化条件的优化

猪肉样品经乙腈饱和正己烷、酸化乙腈、无水 Na₂SO₄

处理后,已经除去部分的脂肪、蛋白质以及水分等干扰物,提取溶剂除了能提取目标化合物和肌肉组织中的水分外,同时也能提取肌肉组织及内脏中蛋白质、碳水化合物、色素、脂肪和甾醇等^[26],故有效除去杂质的同时不吸附目标化合物,净化条件的选择尤为关键。

2.3.1 单种净化剂的比较

(1) 净化剂的选择

本研究考察了 PSA、ODS C₁₈、C₁₈E、硅藻土的净化效果,如图4。结果表明: SAs 类兽药、MALs 类兽药、其他4种兽药以 C₁₈E 作为净化剂时,回收率显著高于其他3种($P<0.05$)。QNs 类兽药以 C₁₈E 和硅藻土作为净化时,无显著差异($P>0.05$),但显著高于($P<0.05$) PSA 和 ODS C₁₈。故单种净化剂推荐 C₁₈E,与 GRESSLER 等^[27]的研究结果类似,其以 C₁₈E 净化猪内脏中的莱克多巴胺,回收率在 92.0%到 127%之间。

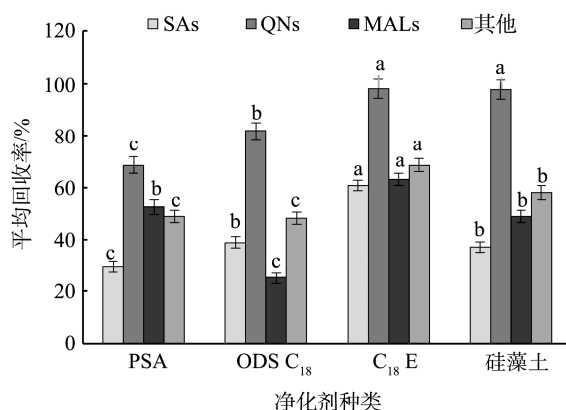


图4 4种净化剂对不同类别兽药的回收率影响

Fig.4 Effects of 4 kinds of purifying agents on the recovery of different types of veterinary drugs

(2) C₁₈E 的用量考察

净化剂的用量也会影响净化效果和回收率,用量少,会影响净化效果,也会影响基质效应,用量多,可能会吸附一部分待测物而降低回收率。本研究考察了 0.5、1.0、2.0 g C₁₈E 的净化效果,结果如图5。结果表明 SAs 类兽药、MALs 类兽药、其他4种兽药以 2 g C₁₈E 作为净化剂时,回收率显著高于 0.5 g 和 1.0 g ($P<0.05$)。QNs 类兽药随 C₁₈E 用量的增加无显著差异($P>0.05$)。故单种净化剂推荐 2.0 g C₁₈E。

2.3.2 混合净化剂的比较

根据各单种净化剂的效果,考察混合净化剂 POCD、POD、PCD 及 QuEChERS dSPE EMR-Lipid 除脂分散净化包的净化效果,如图6。由图6可知, SAs 类兽药、MALs 类兽药、其他4种兽药以 QuEChERS dSPE EMR-Lipid 除脂分散净化包作为净化剂时回收率显著高于($P<0.05$) POCD、POD、PCD 3种混合净化剂。QNs 类兽药在4种混

合净化剂净化条件下回收率无显著差异($P>0.05$)。故混合净化剂推荐 QuEChERS dSPE EMR-Lipid 除脂分散净化包。

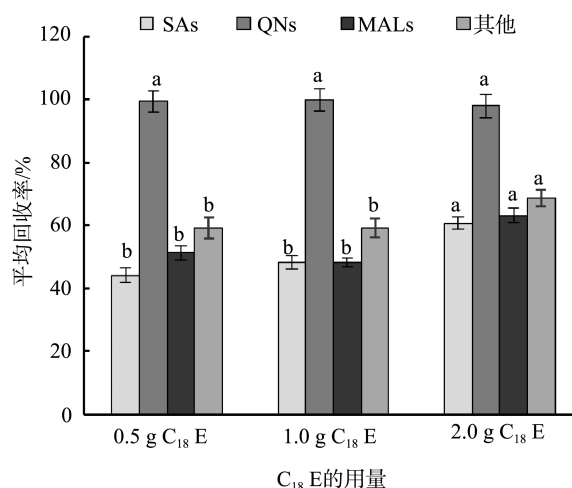


图5 C₁₈E 用量对不同类别兽药的回收率影响

Fig.5 Effects of C₁₈E dosage on recovery of different classes of veterinary drugs

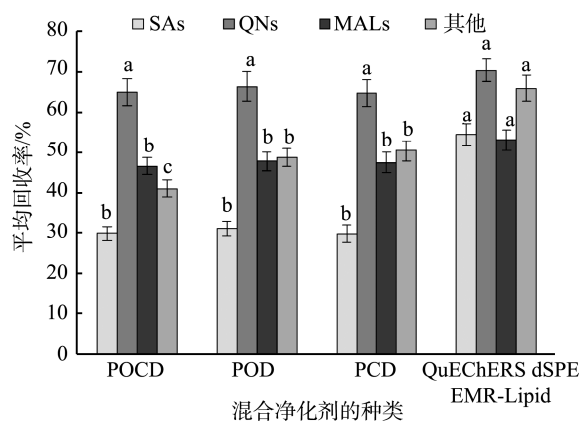


图6 4种混合净化剂对不同类别兽药的回收率影响

Fig.6 Effects of 4 kinds of mixed purifying agents on recovery rates of different classes of veterinary drugs

2.3.3 QuEChERS 净化柱净化效果比较

QuEChERS 净化柱是近几年在净化剂的基础上兴起的一种操作简单、处理快捷的净化方式,本研究考察了 Sin-QuEChERS Nano 兽药残留分析净化柱、QuEChERS-HF 净化柱、m-PFC 高脂类超滤净化柱的净化效果,如图7。由图7可知, SAs 类兽药、其他4种兽药以 m-PFC 高脂类超滤净化柱净化时,回收率显著高于 Sin-QuEChERS Nano 兽药残留分析净化柱($P<0.05$)、QuEChERS-HF 净化柱。QNs 类兽药及 MALs 类兽药以 m-PFC 高脂类超滤净化柱与 QuEChERS-HF 净化柱净化时,回收率无显著差异($P>0.05$),但显著高于($P<0.05$) Sin-QuEChERS Nano 兽药残留分析净化柱。故 QuEChERS 净化柱推荐 m-PFC 高脂类超滤净化柱。

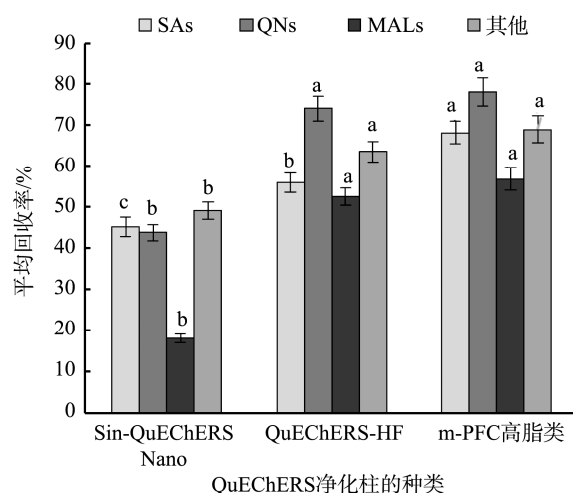


图 7 3 种 QuEChERS 净化柱对不同类别兽药的回收率影响
Fig.7 Effects of 3 kinds of QuEChERS purification columns on the recovery of different classes of veterinary drugs

以回收率为指标, 净化效果较好的有: 2 g C₁₈ E、QuEChERS dSPE EMR-Lipid 除脂分散净化包、m-PFC 高脂类超滤净化柱,通过离子抑制率考察不同净化条件下的基质效应, 选择基质效应最小的净化方式作为本次研究的净化条件。

2.3.4 不同净化条件的基质效应评价

净化剂会吸附样品和前处理带来的大部分杂质, 不同的净化方式除了净化效果不一样, 其净化后的基质效应也有所不一样^[28-30]。ME 在 $\pm 20\%$ 之间时, 为弱基质效应, 基本可以忽略不计; ME 范围在 $\pm 20\% \sim \pm 50\%$ 时, 为中等基质效应; ME $< -50\%$ 或 ME $> 50\%$ 时, 为强基质抑制或强基质增强; 基质效应越强, 对定量结果准确性的影响就越大。

本研究考察了 24 种兽药在净化前和不同净化剂净化后(2g C₁₈ E、m-PFC 高脂类超滤净化柱、QuEChERS dSPE EMR-Lipid 除脂分散净化包)的基质效应, 图 8 展示了 24 种兽药在 4 种不同净化方式下的基质效应分布情况。从图 8 可知, 净化处理可明显增加弱基质效应的兽药数目, 中等基质效应和强基质效应的兽药数目明显减少; 说明 3 种净化方式均能有效减少基质中干扰物对待测物的影响, 相对而言, 2 g C₁₈ E 的效果更优, 其弱基质效应的兽药数目最多(15 种), 强基质效应的兽药数目最少(4 种)。可能原因是: 肌肉组织基质中含有碳水化合物、蛋白质、脂肪和维生素等物质, C₁₈ E 是疏水性较强的硅胶基体净化剂, 对非极性化合物具有出色的保留特性, 对大多数有机物都有保留, 所以对于干扰物的整体保留容量要高于其他 2 种净化方式; 结合净化效果和基质效应的比较, 本次研究最终选择 2 g C₁₈ E 作为净化剂。

2.3.5 24 种兽药残留标准色谱图

24 种兽药标准溶液的总离子流如下图 9 所示。

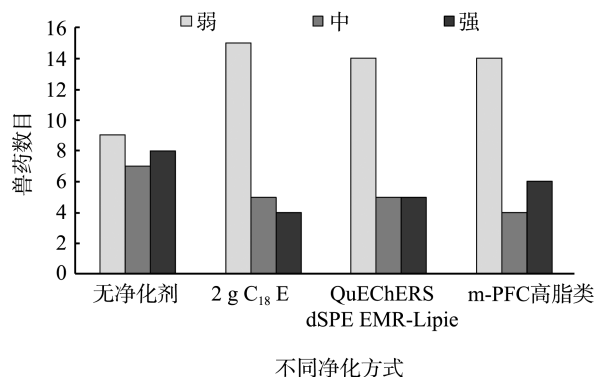


图 8 4 种不同净化方式下 24 种兽药的基质效应分布图
Fig.8 Matrix effect distribution of 24 kinds of veterinary drugs under 4 kinds of different purification methods

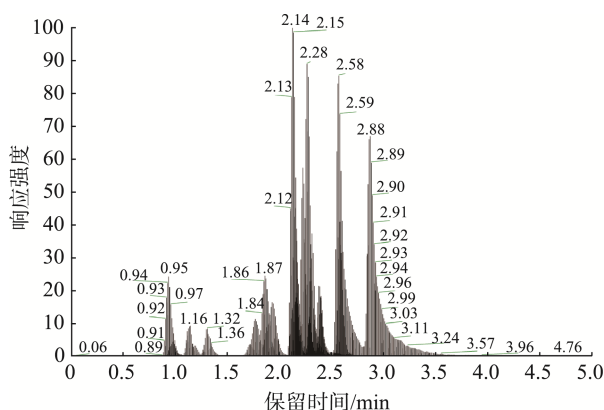


图 9 24 种兽药标准溶液总离子流图
Fig.9 Total ion flow diagram of the standard solutions of 24 kinds of veterinary drugs

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系、检出限及定量限

24 种兽药在不同的浓度范围之间呈良好线性关系, 其相关系数在 0.9910~0.9987 之间, 检出限(limit of detection, LOD)在 0.20~10.00 $\mu\text{g/kg}$ 之间。24 种兽药在猪肉的标准曲线、线性范围、相关系数、LOD 和定量限(limit of quantitation, LOQ)见表 3。

2.4.2 准确度与精密度

取阴性猪肉样品, 对 24 种兽药做 3 水平做加标实验, 见表 4。24 种兽药在猪肉中的平均回收率为 70.2%~110.3% ($n=6$), 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.2%~13.8%, 均 $\leq 13.8\%$ 。该方法符合兽药残留检测要求。

2.5 实际样品的测定

采用本方法对市售的 166 组猪肉进行检测, 其中 CIP 有 10 组检出, ENR 有 46 组检出, SMM 有 4 组检出, 依据 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》判定有 3 组不合格, 其他为未检出。故本次 166

组样品中, CIP 检出率为 6.02%, ENR 检出率为 27.7%, SMM 检出率为 2.41%, 不合格率为 1.81%, 详见表 5, 其他兽药均未检出未全部列出。由本次标本可总结出, 在养殖过程中, QNs 为常用的抗生素, 在监管过程中, 应对这类抗生素加强事前、事中、事后的控制, 以保证老百姓舌尖上的安全。

表 3 猪肉中 24 种兽药的线性方程、线性范围、相关系数、LODs 及 LOQs
Table 3 Linear equation, linear range, correlation coefficient, LODs and LOQs for 24 kinds of veterinary drugs in pork

兽药	线性方程	线性范围/(ng/mL)	相关系数(<i>r</i>)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
SMR	$Y=9426X+3552$	2.0~200.0	0.9974	1.50	4.50
SMZ	$Y=3459X-2880$	2.0~200.0	0.9952	1.50	4.50
SDM	$Y=28050X+26130$	1.0~100.0	0.9977	0.50	1.50
SDT	$Y=0.05514X-0.03152$	5.0~500.0	0.9959	3.75	11.25
SMM	$Y=4368X+1465$	2.0~200.0	0.9962	1.00	3.00
SDZ	$Y=7080X-1290$	2.0~200.0	0.9966	1.00	3.00
SQX	$Y=5209X+7109$	2.0~200.0	0.9950	1.50	4.50
SDX	$Y=0.01824X+0.006095$	1.0~100.0	0.9974	0.35	1.05
SCP	$Y=4943X+2716$	2.0~200.0	0.9961	1.25	3.75
CIP	$Y=0.01907X-0.001773$	2.0~200.0	0.9949	1.50	4.50
ENR	$Y=0.0167X+0.01084$	1.0~100.0	0.9968	0.40	1.20
LOM	$Y=15670X-10420$	1.0~100.0	0.9940	0.50	1.50
NOR	$Y=0.02841+0.01053$	5.0~500.0	0.9938	3.00	9.00
OFL	$Y=17300X-18420$	2.0~200.0	0.9922	1.00	3.00
PEF	$Y=14980X-15360$	2.0~200.0	0.9914	1.00	3.00
SAR	$Y=7766X-10900$	2.0~200.0	0.9941	1.50	4.50
ERY	$Y=0.06472X+0.129$	10.0~500.0	0.9910	5.00	15.00
LIN	$Y=44850X+1301$	1.0~100.0	0.9975	0.50	1.50
ROX	$Y=28960X+27330$	2.0~200.0	0.9954	1.25	3.75
TIL	$Y=5831X+2852$	10.0~500.0	0.9974	10.00	30.00
AMA	$Y=0.01712X+0.009924$	2.0~200.0	0.9974	1.50	4.50
RIM	$Y=45670X+8737$	2.0~200.0	0.9983	1.50	4.50
LEV	$Y=36910X-7324$	1.0~100.0	0.9979	0.50	1.50
MET	$Y=36080X+19560$	0.5~50.0	0.9987	0.20	0.60

表 4 猪肉中 24 种兽药回收率和精密度(*n*=6)
Table 4 Recovery and precision of 24 kinds of veterinary drugs in pork (*n*=6)

兽药	加标水平/(μg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%	兽药	加标水平/(μg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
SMR	5	81.4	2.4	NOR	9	109.9	4.1
	10	78.0	5.0		18	92.2	5.8
	50	84.8	3.0		90	108.7	5.0
SMZ	5	87.0	8.6	OFL	3	76.2	8.0
	10	75.2	7.4		6	76.7	8.7
	50	78.0	4.2		30	73.9	5.3
SDM	2	71.0	5.5	PEF	3	76.7	7.7
	4	74.8	6.2		6	77.8	7.8
	20	82.7	6.3		30	77.8	6.5
SDT	11	97.4	3.4	SAR	5	70.4	3.5
	22	100.5	3.4		10	70.2	8.0
	110	105.8	1.6		50	76.4	1.2
SMM	3	74.6	5.6	ERY	15	90.3	6.2
	6	73.6	5.5		30	98.7	8.4
	30	77.2	10.8		150	90.4	10.9

表 4(续)

兽药	加标水平/(μg/kg)	平均回收率 /%	RSDs/%	兽药	加标水平/(μg/kg)	平均回收率 /%	RSDs/%
SDZ	3	87.5	12.2	LIN	2	75.9	2.9
	6	80.7	5.9		4	76.7	1.6
	30	87.1	3.5		20	72.3	3.9
SQX	5	78.5	1.5	ROX	4	74.3	4.4
	10	73.6	7.7		8	71.6	5.3
	50	82.1	2.2		40	71.6	1.4
SDX	1	102.6	7.4	TIL	30	71.1	7.7
	2	98.5	13.8		60	70.6	3.8
	10	108.9	4.5		300	80.5	7.8
SCP	4	72.6	3.7	AMA	5	108.6	8.7
	8	78.2	7.3		10	102.6	11.0
	40	74.1	9.8		50	107.3	4.8
CIP	5	91.7	4.8	RIM	5	72.4	7.0
	10	109.1	2.6		10	72.8	4.5
	50	110.3	4.2		50	75.5	7.3
ENR	1	104.0	5.1	LEV	2	77.5	7.6
	2	108.3	8.8		4	78.3	6.5
	10	106.9	3.3		20	74.3	5.6
LOM	2	78.1	4.9	MET	1	70.9	6.5
	4	72.7	10.6		2	74.0	9.5
	20	79.3	4.2		10	72.8	7.2

表 5 市售有检出猪肉中兽药残留检测结果(μg/kg)
Table 5 Test results of veterinary drug residues in commercially available pork samples (μg/kg)

样品编号	CIP	ENR	SMM	样品编号	CIP	ENR	SMM
2024001	/	96.10	/	2024093	/	45.60	/
2024006	/	23.50	/	2024097	/	12.50	/
2024010	/	8.31	/	2024099	8.46	63.10	/
2024015	27.30	267.00	/	2024101	/	77.10	/
2024019	/	12.50	18.2	2024103	9.12	68.20	/
2024023	/	76.30	/	2024106	/	23.10	/
2024027	/	21.40	/	2024110	/	9.25	87.30
2024034	/	6.21	/	2024113	/	5.56	/
2024040	/	54.10	/	2024117	/	41.00	/
2024041	/	61.00	/	2024121	5.12	21.50	/
2024049	35.80	38.8×10 ³	/	2024124	/	42.60	/
2024053	/	12.00	/	2024125	/	8.11	/
2024060	/	9.32	/	2024131	/	33.20	/
2024067	/	5.08	/	2024135	/	18.50	/
2024069	/	12.40	/	2024140	12.00	491.00	24.10
2024072	/	13.50	/	2024144	/	6.12	/
2024075	10.10	34.60	56.3	2024147	/	6.50	/
2024078	/	95.10	/	2024152	/	14.20	/
2024080	/	10.60	/	2024155	/	12.00	/
2024081	/	21.30	/	2024157	/	9.91	/
2024086	/	16.10	/	2024161	6.03	35.60	/
2024089	/	20.10	/	2024162	/	24.80	/
2024091	6.11	74.60	/	2024164	10.12	55.90	/

注: /为未检出。

3 结 论

本研究建立了猪肉中 24 种兽药残留高通量 QuEChERS-UPLC-MS/MS 的检测方法。以猪肉为基质, UPLC-MS/MS 为检测手段, 回收率和离子抑制率为衡量指标, 优化了 QuEChERS 前处理技术, 实验选用了 0.1% 甲酸乙腈作为提取溶剂、3 g 无水 Na₂SO₄ 除水剂、2 g C₁₈E 为净化剂, 前处理过程操作简单、耗时短、有机溶剂用量少、成本低。24 种兽药在线性范围内相关系数在 0.9910~0.9987 之间, LODs 在 0.2~10.0 µg/kg 之间, 对 24 种兽药做 3 水平做加标实验, 平均回收率在 70.2%~110.3% 之间, RSDs 在 1.2%~13.8% 之间。适用于猪肉中高通量兽药残留的检测分析。

参考文献

- [1] 郭郡郡, 刘玉萍. 中国生猪生产的空间分布及其演变[J]. 统计与决策, 2024, 40(18): 138–143.
GUO JJ, LIU YP. Spatial distribution of hog production and its evolution in China [J]. Statistics & Decision, 2024, 40(18): 138–143.
- [2] KUMAR ST, ZHENG Y, XU J, *et al.* Transcriptome and metabolome insights into key genes regulating fat deposition and meat quality in pig breeds [J]. Animals, 2024, 14(24): 3560.
- [3] 佚名. 产销缺口近 280 万吨 猪肉价格或将持续维持高位[J]. 北方牧业, 2020(9): 10–11.
ANONYMITY. Production and marketing gap of nearly 2.8 million tons of pork prices or will continue to maintain a high level [J]. Northern Pastoralism, 2020(9): 10–11.
- [4] HE J, TANG Y, LIN C, *et al.* Electromembrane extraction of multi-class prohibited/restricted veterinary drugs from food samples—exploring liquid membrane composition [J]. Food Chemistry, 2024: 142680. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.142680
- [5] 佚名. 依法严惩危害食用农产品安全犯罪守护人民群众“舌尖上的安全” “两高”联合发布依法严惩危害食用农产品安全犯罪典型案例[J]. 中国防伪报道, 2024(12): 68–74.
ANONYMITY. The two high authorities jointly released typical cases of crimes against the safety of edible agricultural products [J]. China Anti-Counterfeiting Report, 2024(12): 68–74.
- [6] 程啟震. 兽药使用减量分析[J]. 安徽农学通报, 2024, 30(15): 55–58.
CHENG QZ. Analysis on reducing the use of veterinary drugs [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2024, 30(15): 55–58
- [7] WANG C, LI X, YU F, *et al.* Multi-class analysis of veterinary drugs in eggs using dispersive-solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2021, 334: 127598.
- [8] YE SB, HUANG Y, LIN DY. QuEChERS sample pre-processing with UPLC-MS/MS: A method for detecting 19 quinolone-based veterinary drugs in goat's milk [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131466.
- [9] 申佳璐, 王梁, 赵青余, 等. 畜禽肉及鸡蛋中多种兽药残留前处理技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(15): 4840–4849.
SHEN JL, WANG L, ZHAO QY, *et al.* Research progress on pretreatment technology of multiple veterinary drug residues in meat and eggs [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(15): 4840–4849.
- [10] GONZÁLEZ-CURBELO MÁ, VARELA-MARTÍNEZ DA, RIAÑO-HERRERA DA. Pesticide-residue analysis in soils by the QuEChERS method: A review [J]. Molecules, 2022, 27(13): 4323.
- [11] 陈满堂, 潘立宁, 陈黎, 等. 磁基 QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 法测定 10 种烟草农药残留[J]. 烟草科技, 2024, 57(6): 1–6.
CHEN MT, PAN LN, CHEN L, *et al.* Determination of 10 tobacco pesticide residues by magnetic QuEChERS combined with HPLC-MS/MS [J]. Tobacco Science & Technology, 2024, 57(6): 1–6.
- [12] CORTESE M, GIGLIOBIANCO MR, MAGNONI F, *et al.* Compensate for or minimize matrix effects? Strategies for overcoming matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry technique: A tutorial review [J]. Molecules, 2020, 25(13): 3047.
- [13] DESMARCHELIER A, BESSAIRE T, SAVOY MC, *et al.* Screening of 154 veterinary drug residues in foods of animal origin using LC-MS/MS: First action 2020. 04 [J]. Journal of AOAC International, 2021, 104(3): 650–681.
- [14] BESSAIRE T, MUJAHID C, BECK A, *et al.* Screening of 23 β -lactams in foodstuffs by LC-MS/MS using an alkaline QuEChERS-like extraction [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2018, 35(4): 662–674.
- [15] GOESSENS T, HUYSMAN S, DE TROYER N, *et al.* Multi-class analysis of 46 antimicrobial drug residues in pond water using UHPLC-Orbitrap-HRMS and application to freshwater ponds in Flanders, Belgium [J]. Talanta, 2020, 220: 121326.
- [16] 方从容, 高洁, 王雨昕, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 125 种兽药残留[J]. 色谱, 2018, 36(11): 1119–1131.
FANG CR, GAO J, WANG YX, *et al.* Determination of 125 veterinary drug residues in eggs by QuEChERS-ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(11): 1119–1131.
- [17] 黄永桥, 宋光林, 毛敏霞, 等. QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 法测定猪肉中 8 种抗真菌药物残留[J]. 食品科学, 2022, 43(12): 334–340.
HUANG YQ, SONG GL, MAO MX, *et al.* Determination of eight antifungal drug residues in meat by QuEChERS extraction coupled with UPLC-MS/MS [J]. Food Science, 2022, 43(12): 334–340.
- [18] 李红丽, 吴晓琴, 赵博, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定动物性食品中 24 种残留兽药的基质效应[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 253–259.
LI HL, WU XQ, ZHAO B, *et al.* Matrix effect of matrix effect in analysis of 24 veterinary drug residues in animal-derived foods by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(20): 253–259.
- [19] ALCÁNTARA-DURÁN J, MORENO-GONZÁLEZ D, GILBERT-LÓPEZ B, *et al.* Matrix-effect free multi-residue analysis of veterinary drugs in food samples of animal origin by nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2018, 245: 29–38.

- [20] 冯媛媛, 田治, 尹利辉, 等. 液质联用分析技术中的基质效应[J]. 中国新药杂志, 2024, 33(10): 1009–1020.
- FENG YY, TIAN Y, YIN LH, *et al.* Matrix effects in liquid-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of New Drugs, 2024, 33(10): 1009–1020.
- [21] 詹胜群, 刘钢, 葛城, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定婴幼儿配方奶粉中双酚 A 和壬基酚[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(12): 219–229.
- ZHAN SQ, LIU G, GE C, *et al.* Rapid determination of bisphenol A and nonylphenol in infant formula milk powder by UPLC-MS/MS [J]. China Food Additives, 2023, 34(12): 219–229.
- [22] 苏敏, 吴彦蕾, 邓惠玲, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 法快速检测鱼肉中 54 种兽药残留[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(6): 135–141.
- SU M, WU YL, DENG HL, *et al.* Rapid determination of 54 veterinary drug residues in fish by QuEChERS-LC-MS/MS [J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2023, 59(6): 135–141.
- [23] 李宏, 向俊, 李丹, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定鸡肉中 80 种兽药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(6): 48–54.
- LI H, XIANG J, LI D, *et al.* Simultaneous determination of 80 veterinary drug residues in chicken by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Food & Machinery, 2023, 39(6): 48–54.
- [24] 朱莉萍, 朱涛, 武娜, 等. 高效液相色谱法测定猪肉中氟喹诺酮类药物[J]. 肉类研究, 2011, 25(10): 29–31.
- ZHU LP, ZHU T, WU N, *et al.* Determination of fluoroquinolone residues in pork by HPLC [J]. Meat Research, 2011, 25(10): 29–31.
- [25] 李蓉, 杨璐齐, 张鹏云, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱同时检测水产品中 64 种兽药残留[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1266–1275.
- LI R, YANG LQ, ZHANG PY, *et al.* Determination of 64 veterinary drug residues in aquatic products by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1266–1275.
- [26] 钱卓真, 汤水粉, 梁焱, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产养殖环境沉积物中磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类抗生素[J]. 质谱学报, 2019, 40(4): 356–368.
- QIAN ZZ, TANG SF, LIANG Y, *et al.* Simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and macrolide antibiotics in aquaculture environmental sediments by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(4): 356–368.
- [27] GRESSLER V, FRANZEN ARL, DE LIMA GJMM, *et al.* Development of a readily applied method to quantify ractopamine residue in meat and bone meal by QuEChERS-LC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1015: 192–200.
- [28] 李名路, 辛丽娜, 梁飞燕, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定虾肉中 40 种精神类药物残留及基质效应[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(21): 172–179.
- LI ML, XIN LN, LIANG FY, *et al.* Determination of 40 psychotropic drug residues and matrix effects in shrimp meat by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Research and Development, 2024, 45(21): 172–179.
- [29] 潘苗, 苏建东, 黄择祥, 等. 烟草中 10 种农药在三种混合溶剂中基质效应评价 [J/OL]. 甘肃农业大学学报, 1–10. [2023-11-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1055.S.20231121.1354.006.html>
- PAN M, SU JD, HUANG ZX, *et al.* Evaluation of matrix effects of 10 pesticides in tobacco in three mixed solvents [J/OL]. Journal of Gansu Agricultural University, 1–10. [2023-11-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1055.S.20231121.1354.006.html>
- [30] 邵曼, 余晓琴, 黄丽娟, 等. 增强型脂质去除净化剂结合超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中 8 种大麻素类化合物[J]. 色谱, 2023, 41(5): 426–433.
- SHAO M, YU XQ, HUANG LJ, *et al.* Determination of eight cannabinoids in foods with enhanced matrix removal-lipid adsorbent by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(5): 426–433.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)