

超高效液相色谱-串联质谱法检测禽畜肉中 头孢曲松钠药物残留

黄美玲

(广电计量检测(福州)有限公司, 福建 福州 350001)

摘要: 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定禽畜肉中头孢曲松钠药物残留量的方法。禽畜肉样品经乙腈-水溶液(8:2, *V/V*)振荡涡旋, 超声提取, QuEChERS法净化, 通过BEH C₁₈色谱柱进行分离, 以0.1%甲酸和甲醇为流动相, 采用多反应监测模式分析, 电喷雾离子源正离子模式(ESI⁺)扫描, 外标法定量。结果表明: 头孢曲松钠线性关系良好, 相关系数(*R*²)大于0.999; 检出限为3.0 μg/kg, 定量限为9.0 μg/kg; 头孢曲松钠在不同禽畜肉基质中进行高、中、低3种添加水平的回收率实验, 平均加标回收率为87.17%~105.21%, 相对标准偏差为3.14%~6.13%。该方法简单、快捷、灵敏、准确、可操作性强, 适用于监管机构快速检测禽畜肉中头孢曲松钠残留量。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 头孢曲松钠; 禽畜肉; QuEChERS

Detection of Ceftriaxone Sodium Residue in Livestock and Poultry Meat by Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

HUANG Meiling

(GRG Metrology and Test Fuzhou Co. Ltd., Fuzhou 350001, China)

Abstract: In this study, an analytical method for the determination of ceftriaxone sodium residues in meat using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established. The samples were homogenized with acetonitrile-water (8:2, *V/V*) using a vortex mixer and ultrasonically extracted, and the extract was cleaned up by the quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) method, and separated on a BEH C₁₈ column using a mobile phase consisting of 0.1% formic acid and methanol. The analysis was performed under multiple reaction monitoring (MRM) in the positive electrospray ionization (ESI⁺) mode. The external standard method was used for quantification. The results showed that the calibration curve for ceftriaxone sodium had good linearity, with a correlation coefficient greater than 0.999. The detection limit was 3.0 μg/kg, and the quantification limit was 9.0 μg/kg. The average recoveries for different matrices spiked at three concentration levels were 87.17%–105.21% with relative standard deviations (RSDs) ranging from 3.14% to 6.13%. This method is simple, rapid, accurate, sensitive, highly operable, and suitable for the rapid detection of ceftriaxone sodium in meat.

Keywords: ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; ceftriaxone sodium; meat; quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS)

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20230505-037

中图分类号: TS251.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123(2023)07-0017-05

引文格式:

黄美玲. 超高效液相色谱-串联质谱法检测禽畜肉中头孢曲松钠药物残留[J]. 肉类研究, 2023, 37(7): 17-21.

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20230505-037. <http://www.rlyj.net.cn>

HUANG Meiling. Detection of ceftriaxone sodium residue in livestock and poultry meat by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Meat Research, 2023, 37(7): 17-21. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20230505-037. <http://www.rlyj.net.cn>

收稿日期: 2023-05-05

作者简介: 黄美玲(1983—)(ORCID: 0009-0009-5768-331X), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测。

E-mail: huangml@grgtest.com

头孢曲松钠有较强的杀菌作用，在头孢菌素类抗生素中属第3代，治疗革兰氏阴性细菌和革兰氏阳性球菌的效果均较好，属于广谱抗生素，在兽医临床和禽畜养殖中较常使用；但时常存在禽畜养殖场户不按规定用药、滥用抗生素、违规使用禁用药物等现象，导致在动物源性食品中残留大量兽药，危害人类健康^[1-2]，严重的甚至会引起死亡。人们生活中最主要的动物蛋白质来源是畜禽肉，但我国化学和生物污染问题非常严重，是影响禽肉食品安全最主要的因素，特别是禽畜肉中的兽药残留，严重危害人类健康、生活环境及动物疾病防控等。

畜禽肉类兽药残留也是严重影响畜禽肉类食品出口的主要因素。我国畜禽肉类产量连续多年位居世界首位，但2022年畜禽肉类出口量占比不到0.5%，兽药残留是制约出口的重要因素之一。目前我国GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》^[3]和GB 31650.1—2022《食品安全国家标准 食品中41种兽药最大残留限量》中未见头孢曲松钠的限量要求^[4]。因此，开展禽畜肉中头孢曲松钠药物残留研究具有十分重要的意义，能为我国头孢曲松钠等药物残留检测提供方法借鉴和技术指导。

头孢类抗生素检测有多种方法，已报道的主要有液相色谱法^[5-8]、气相色谱法^[9]、胶体金免疫检测法^[10]和超高效液相色谱-串联质谱（ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS）法等^[11-14]，前处理方法主要有固相微萃取^[15]、免疫亲和色谱^[16]、液-液萃取^[17]和固相萃取^[18-23]等；但目前对于禽畜肉中头孢曲松钠残留量的检测报道较少，且未见禽畜肉中头孢曲松钠残留量检测的相关检测标准，大部分兽药残留量检测方法也均较复杂，流程较繁琐，检测耗时长^[24-29]；QuEChERS（quick, easy, cheap, effective, rugged, safe）法溶剂用量少，毒性小，无需繁琐的活化、过柱、洗脱、浓缩等前处理步骤，已广泛应用于农药和兽药残留的检测^[30-35]，但QuEChERS法用于禽畜肉中头孢曲松钠残留检测的研究较少。因此本研究建立一种采用乙腈-水溶液（8:2, V/V）提取、QuEChERS法净化、UPLC-MS/MS法检测禽畜肉中头孢曲松钠的方法，该方法与常见的兽药残留量检测方法相比，摒弃了操作繁琐的前处理方法，采用简单、快速的QuEChERS法净化。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

牛肉、鸡肉、羊肉、猪肉和鸭肉等样品购自福州市仓山区盛景农贸市场。

头孢曲松钠标准品（纯度≥98%）北京振翔科技有限公司；乙腈（色谱纯）、甲酸（色谱纯）、

甲醇（色谱纯）德国默克公司；氯化钠（分析纯）国药集团化学试剂有限公司；C₁₈、N-丙基乙二胺（primary secondary amine, PSA）、NH₂吸附剂、石墨化炭黑（graphitized carbon blacks, GCB）净化剂 青岛普瑞邦生物工程有限公司；0.22 μm有机滤膜 北京中检维康技术有限公司。

1.2 仪器与设备

UPLC-Xevo TQ-S micro UPLC-MS/MS仪、ACQUITY UPLC BEH C₁₈色谱柱（2.1 mm×50 mm, 1.7 μm）美国Waters公司；LC-Vortex MF多模块旋涡混合器 湖南力辰仪器科技有限公司；TG16-WS高速离心机 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司；FJD-822超声波清洗机 深圳市富嘉达超声波设备有限公司；ME204E电子天平 梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

1.3 方法

1.3.1 溶液配制

标准溶液配制：准确称取头孢曲松钠适量（精确至0.001 mg）至容量瓶（10 mL）中，用乙腈溶解，并定容，最终标准溶液质量浓度为1 000 mg/L，于-20℃保存。

1.3.2 样品提取及净化

准确称取匀浆后的禽畜肉样品2 g（精确到0.01 g）于离心管（50 mL）中，加入10 mL乙腈-水溶液（8:2, V/V），高速涡旋振荡15 min，超声提取10 min，加入1 g NaCl振荡1 min，4 000 r/min离心5 min，取上清液于15 mL离心管中，加入100 mg NH₂吸附剂、100 mg C₁₈、100 mg PSA，立即振荡1 min，过有机滤膜（0.22 μm），上机测定。

1.3.3 UPLC条件

BEH C₁₈色谱柱（2.1 mm×50 mm, 1.7 μm），色谱柱温度30℃，进样量5 μL，流速0.4 mL/min，流动相组成及梯度洗脱程序见表1。

表1 UPLC洗脱程序
Table 1 UPLC gradient elution procedure

时间/min	甲醇体积分数/%	0.1%甲酸 体积分数/%
0.0	5	95
0.3	5	95
1.0	95	5
3.0	95	5
3.1	5	95
4.0	5	95

1.3.4 质谱条件

离子源类型：电喷雾离子源（electron spray ionization, ESI），正离子模式扫描；离子源温度150℃；毛细管电压3.5 kV；脱溶剂气温度500℃；脱溶剂气流速900 L/h；锥孔气流速20 L/h；监测模式：多反应监测（multiple reaction monitoring, MRM）；质谱参数见表2。

表2 目标物的质谱参数

Table 2 Mass spectrometric parameters for ceftriaxone sodium

目标物	扫描模式	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔 电压/V	碰撞 能量/eV
头孢曲松钠	ESI ⁺	554.85	395.91*	20	10
			166.88	20	15

注: *. 定量离子。

1.4 数据处理

采用MassLynx™处理软件(美国Waters公司)进行数据处理,得到试样溶液中相应目标物的质量浓度,样品中待测物含量按下式计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m}$$

式中: *X*为样品中待测物含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$); *V*为定容总体积/mL; ρ 为样品溶液中待测物的质量浓度/(ng/mL); ρ_0 为空白溶液中待测物的质量浓度/(ng/mL); *m*为称取样品质量/g。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

根据头孢曲松钠为弱极性化合物且结构中含氮的结构特点,采用ESI⁺模式。头孢曲松钠母离子通过蠕动泵注射入质谱,在ESI⁺模式下进行母离子全扫描,找到母离子,并通过手动调节毛细管电压,使母离子强度最大,记录毛细管电压;其次,打开碰撞气,找到强度最大的碎片离子,同时手动优化碰撞能量,使碎片离子强度最大,记录碰撞能量;将确定的离子对和质谱参数用于建立头孢曲松钠的MRM方法。

2.2 流动相优化

考察流动相的组分和比例,水相考察水和0.1%甲酸水溶液,有机相考察乙腈和甲醇。结果表明,流动相为0.1%甲酸-甲醇时,头孢曲松钠响应较高,峰形尖锐且对称,重复性较好,这可能与头孢曲松钠弱极性的结构特点有关,在流动相中添加适量的甲酸有助于头孢曲松钠的离子化,并改善峰形,因此选择0.1%甲酸-甲醇为流动相,同时为保证目标物峰形不展宽、不出现前沿峰或拖尾峰,选择梯度洗脱。

2.3 提取溶剂优化

表3 添加头孢曲松钠的牛肉样品在不同提取溶剂下目标物的回收率 (*n*=6)

Table 3 Average recoveries of ceftriaxone sodium from beef using different extraction solvents (*n* = 6)

提取溶剂	添加量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
乙腈-水 (9:1, <i>V/V</i>)	10.00	62.31	8.41
乙腈-水 (8:2, <i>V/V</i>)	10.00	87.39	5.64
乙腈-水 (6:4, <i>V/V</i>)	10.00	71.35	7.32
乙腈-水 (5:5, <i>V/V</i>)	10.00	80.12	6.98

乙腈为检测常用的提取溶剂,但纯乙腈提取会使禽畜肉样品中的蛋白质变性凝聚,提取时禽畜肌肉较难分散,较易提取不充分,因此本研究在乙腈中加入一定比例的水,增加样品的分散度,提高提取率。考察4种不同比例的乙腈-水溶液的提取效果,由表3可知,乙腈-水(9:1, *V/V*)提取溶液难以让肌肉彻底分散,乙腈-水(8:2, *V/V*)比乙腈-水(6:4, *V/V*)和乙腈-水(5:5, *V/V*)所得到的提取液较澄清,且回收率也较高。因此选择乙腈-水(8:2, *V/V*)作为提取溶剂。

2.4 净化效果比较

针对前处理净化方法进行优化,选择简便、快捷的QuEChERS法净化方式,通过调整净化组成(C_{18} 、PSA、 NH_2 吸附剂、GCB)和比例进行优化。

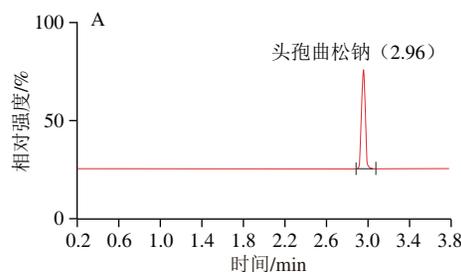
吸附剂GCB除色效果较好,一般应用于提取液颜色较深的样品,禽畜肉提取液一般无颜色,故不考虑使用GCB; C_{18} 对提取液中的脂类物质吸附性较好,PSA、 NH_2 吸附剂对提取液中的极性物质(脂肪酸等极性化合物)有较好的吸附性,故本研究选择 C_{18} 、PSA、 NH_2 吸附剂为QuEChERS法净化组成成分。

表4 不同净化方式的回收率 (*n*=6)

Table 4 Average recoveries of ceftriaxone sodium using different purification methods (*n* = 6)

C_{18} 添加量/mg	PSA 添加量/mg	NH_2 吸附剂 添加量/mg	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
50	50	50	60.31	8.42
100	50	50	75.42	4.51
150	50	50	70.31	6.84
100	100	50	78.87	4.53
100	150	50	80.71	5.87
100	150	100	83.53	5.11
100	100	100	89.94	4.93
100	100	150	80.33	5.97

在空白牛肉样品中添加头孢曲松钠,添加水平为10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,比较 C_{18} 、PSA、 NH_2 吸附剂不同组成比例的净化效果,由表4可知, C_{18} 、PSA、 NH_2 吸附剂添加量达到一定量后,目标化合物回收率会降低,其中 C_{18} 、PSA、 NH_2 吸附剂添加量均为100 mg时回收率较高,相对标准偏差较小,因此最终选择 C_{18} 、PSA、 NH_2 吸附剂添加量均为100 mg进行净化。空白牛肉样品和头孢曲松钠加标牛肉样品MRM色谱图见图1~2。



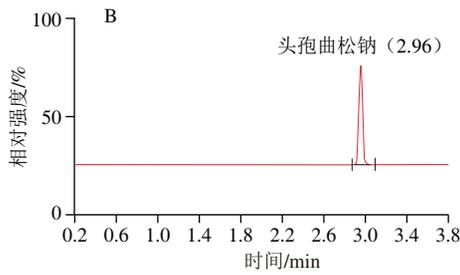


图1 添加10.0 µg/kg头孢曲松钠空白牛肉样品的提取离子色谱图
Fig. 1 Extracted ion chromatograms of beef spiked with ceftriaxone sodium standard solution (10.0 µg/kg)

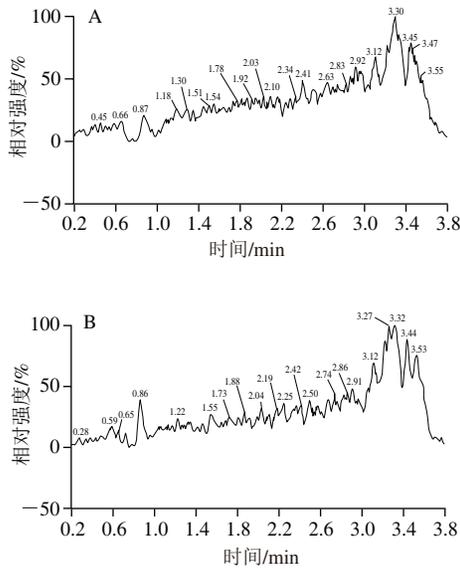


图2 空白牛肉样品的提取离子色谱图
Fig. 2 Extracted ion chromatograms of blank beef samples

2.5 线性关系、检出限及定量限

头孢曲松钠标准溶液用甲醇-0.1%甲酸 (5:95, *V/V*) 稀释, 配制标准曲线 (A) 所需溶液: 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 ng/mL; 空白牛肉样品提取后加标: 将头孢曲松钠标准溶液用牛肉阴性基质液稀释, 得到头孢曲松钠提取后加标的标准曲线 (B) 所需溶液: 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 ng/mL; 提取前加标: 称取空白牛肉样品后, 直接添加头孢曲松钠标准溶液, 按提取、净化步骤处理, 得到提取前加标的标准曲线 (C) 所需溶液: 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 ng/mL。

表5 头孢曲松钠标准溶液和基质标准溶液的线性方程及相关系数 (R^2)
Table 5 Linear equations and correlation coefficients (R^2) for ceftriaxone sodium and matrix-matched standard solutions

化合物	标准曲线	线性方程	线性范围/ (ng/mL)	R^2
头孢曲松钠	A	$y=629.57x+357.65$	0.5~20.0	0.999 612
	B	$y=574.17x+151.85$	0.5~20.0	0.999 126
	C	$y=548.99x+248.35$	0.5~20.0	0.999 053

由表5可知, 标准曲线A、B、C的相关系数 (R^2) 均大于0.999, 线性较好。本研究采用空白牛肉基质进行加标, 按照优化的前处理步骤和色谱条件测定目标物, 当添加量为3.0 µg/kg时, 头孢曲松钠的信噪比 ($R_{S/N}$) 大于3, 当添加量为9.0 µg/kg时, 头孢曲松钠的 $R_{S/N}$ 大于10, 因此检出限为3.0 µg/kg, 定量限为9.0 µg/kg。

2.6 加标回收率及精密度

表6 不同基质和不同添加量的平均加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)
Table 6 Average recoveries and RSD of ceftriaxone sodium from different spiked matrices ($n=6$)

样品名称	头孢曲松钠 加标量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	平均加标 回收率/%	相对标准 偏差/%
牛肉	9.0	88.03	3.92
	20.0	90.11	5.44
	100.0	95.24	4.13
鸡肉	9.0	87.17	3.64
	20.0	91.42	4.71
	100.0	105.21	5.82
羊肉	9.0	90.07	3.14
	20.0	96.83	5.57
	100.0	101.24	2.93
猪肉	9.0	89.62	3.20
	20.0	98.15	4.12
	100.0	102.91	3.74
鸭肉	9.0	86.72	4.92
	20.0	90.11	6.13
	100.0	103.57	5.31

对牛肉、鸡肉、羊肉、猪肉和鸭肉5种常见禽畜肉样品分别进行头孢曲松钠的加标回收实验, 加标量分别为9.0、20.0、100.0 µg/kg。按照优化后的前处理步骤处理, 每个加标量分别进行6次平行测定, 由表6可知, 平均加标回收率为87.17%~105.21%, 相对标准偏差为3.14%~6.13%。

2.7 实际样品测定

用优化后的检测方法进行实际样品测定, 测定不同类型禽畜肉: 鸡肉11份、鸭肉10份、兔肉9份、猪肉12份、牛肉13份、羊肉8份、鹅肉10份, 结果发现, 1份鸡肉和1份牛肉检出头孢曲松钠 (检出值5.41 µg/kg), 其他样品均未检出。

3 结论

分别优化了禽畜肉中头孢曲松钠提取方法、净化方法、色谱条件和质谱条件, 最终建立了禽畜肉中头孢曲松钠的UPLC-MS/MS检测方法, 样品经乙腈-水溶液 (8:2, *V/V*) 提取, QuEChERS法净化, 外标法定量。对不同基质 (鸡肉、牛肉、猪肉、羊肉、鸭肉) 进行头孢曲松钠的准确度和精密度实验, 平均加标回收率为

87.17%~105.21%，相对标准偏差为3.14%~6.13%，该方法操作简便，分析时间短，重现性好，准确度高，可以为禽畜肉兽药残留量检测提供简便且快速的检测方法，有助于有效控制禽畜肉中滥用抗生素的现象，并为检测机构提供一种简单、快速且准确的检测方法。

参考文献:

- [1] QUANG D A, LE T T N, DO M N, et al. A review on the determination of the veterinary drug residues in food products[J]. *Biomedical Chromatography*, 2022, 36(6): e5364. DOI:10.1002/BMC.5364.
- [2] WIDIYANTI P M, SUDARWANTO M B, SUDARNIKA E, et al. The use of enrofloxacin antibiotic as a veterinary drug and its residual hazards on public health[J]. *Indonesian Bulletin of Animal and Veterinary Sciences*, 2019, 29(2): 75. DOI:10.14334/wartazoa.v29i2.2015.
- [3] 中华人民共和国农业农村部, 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量: GB 31650—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [4] 中华人民共和国农业农村部, 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中41种兽药最大残留限量: GB 31650.1—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [5] MARIANA T D T, ANA C K C, HÉRIDA R N S. A clean, sustainable and stability-indicating method for the quantification of ceftriaxone sodium in pharmaceutical product by HPLC[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2022, 60(3): 260-266. DOI:10.1093/CHROMSCI/BMAB078.
- [6] 黄璐, 杨成雄, 刘生鹏, 等. 动物源性食品中3类抗生素类药物残留检测[J]. *分析试验室*, 2021, 40(6): 670-674. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2020.101605.
- [7] 陈晓燕, 周静峰, 施家威. 基质分散固相萃取-高效液相色谱-可变波长检测法测定新鲜牛奶中8种抗生素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(12): 4812-4817. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.12.016.
- [8] 魏秀丽, 常雪, 王艳芬, 等. 超高效液相色谱法测定头孢噻吩晶体注射液中头孢噻吩含量[J]. *中国兽药杂志*, 2020, 54(10): 10-15. DOI:10.11751/issn.1002-1280.2020.10.02.
- [9] 陈霞, 胡泽锴. 头孢地嗪钠中2-乙基己酸的残留检测[J]. *海峡学*, 2019, 31(2): 82-84. DOI:10.3969/j.issn.1006-3765.2019.02.029.
- [10] ZHU Yan, LI Lin, WANG Zhanhui, et al. Development of an immunochromatography strip for the rapid detection of 12 fluoroquinolones in chicken muscle and liver[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(14): 5469-5474. DOI:10.1021/jf800274f.
- [11] 李帅鹏, 郭春娜, 孟蕾, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶中头孢洛宁残留[J]. *色谱*, 2014, 32(5): 519-523. DOI:10.3724/SP.J.1123.2013.12028.
- [12] HARSH K, DINESH K, EUGENIE N, et al. Determination of colistin B in chicken muscle and egg using ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(5): 2651. DOI:10.3390/ijerph18052651.
- [13] CASEY C R, ANDERSEN W C, WILLIAMS N T, et al. Multiclass, multiresidue method for the quantification and confirmation of 112 veterinary drugs in game meat (bison, deer, elk, and rabbit) by rapid polarity switching liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(4): 1175-1186. DOI:10.1021/acs.jafc.0c01422.
- [14] 王志昱, 张桂芳, 张晓瑜, 等. QuEChERS-高效液相色谱-质谱联用法同时检测鸡肝和鸡肝中15种喹诺酮类和四环素类抗生素[J]. *肉类研究*, 2020, 34(3): 51-57. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20200131-023.
- [15] CHEN Xinwei, YE Nengsheng. Graphene oxide-reinforced hollow fiber solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of cephalosporins in milk samples[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(9): 2452-2462. DOI:10.1007/s12161-016-0435-4.
- [16] YANG Yamei, WANG Yadan, NIU Rui, et al. Preparation and characterization of chitosan microparticles for immunoaffinity extraction and determination of enrofloxacin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 93: 783-788. DOI:10.1016/j.jchroma.2008.08.116.
- [17] 罗瑞涟. 盐析液液萃取超高效液相色谱串联质谱法测定奶粉中四环素类抗生素[J]. *食品科学技术学报*, 2019, 37(1): 104-110. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.01.016.
- [18] 刘真, 王玉梅, 胡文彦. 基于通过式固相萃取净化的液相色谱-串联质谱法测定猪肉中5种肽类抗生素[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(2): 197-203. DOI:10.19969/j.fxcxb.22103102.
- [19] 章豪, 吴银良, 张宜文, 等. PRIME HLB固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂产品中10种头孢类药物的残留量[J]. *食品科学*, 2020, 41(22): 330-336. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190717-224.
- [20] BAGHERI N, LAWATI H, SHARJI N, et al. Magnetic zinc based 2D-metal organic framework as an efficient adsorbent for simultaneous determination of fluoroquinolones using 3D printed microchip and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2021, 224: 121796. DOI:10.1016/j.talanta.2020.121796.
- [21] 周慧娟, 刘艳, 贾丽, 等. 动物源性食品中头孢菌素及代谢物残留分析方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(1): 165-172. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2019.01.029.
- [22] 顾蓓乔, 梅光明, 张小军, 等. 多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-质谱法测定水产品中头孢菌素残留量[J]. *分析化学*, 2017, 45(3): 381-388. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.160633.
- [23] DASENAKI M E, BLETSOU A A, KOULIS G A, et al. Qualitative multiresidue screening method for 143 veterinary drugs and pharmaceuticals in milk and fish tissue using liquid chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(18): 4493-4508. DOI:10.1021/acs.jafc.5b00962.
- [24] 马俊美, 孙磊, 曹梅荣, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定猪肉中9种大环内酯类抗生素[J]. *食品科学*, 2020, 41(4): 273-279. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181026-306.
- [25] 钱琛, 李静, 陈桂良. 动物源性食品兽药残留分析中样品前处理方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015(5): 1666-1674. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2015.05.026.
- [26] 刘莉萍. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定牛乳和猪肉中5种青霉素类抗生素[J]. *食品科学*, 2014, 35(24): 308-311. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201424059.
- [27] 魏丹, 张菊, 国明. 基于混合吸附剂磁性固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定水中磺胺和喹诺酮类抗生素残留[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(2): 187-195. DOI:10.19969/j.fxcxb.21042402.
- [28] 林浩, 刘川, 张阳阳, 等. 固相萃取-同位素稀释/超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中甲硝唑、二甲硝咪唑和洛硝唑[J]. *食品科学*, 2023, 44(2): 357-363. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220304-058.
- [29] 丁晓倩, 惠腾, 白雪, 等. UPLC-MS/MS检测肉制品中16种杂环胺前处理方法筛选[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 230-237. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200610-134.
- [30] 金慧, 赵城, 郑光明, 等. QuEChERS技术结合高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中6种替考拉宁残留量[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(6): 835-842. DOI:10.19969/j.fxcxb.21121403.
- [31] 龚蕾, 黄徽, 韩智, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS测定果蔬中18种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂[J]. *食品科学*, 2021, 42(18): 261-268. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200528-345.
- [32] 黄永桥, 宋光林, 毛敏霞, 等. QuEChERS结合UPLC-MS/MS法测定畜肉中8种抗真菌药物残留[J]. *食品科学*, 2022, 43(12): 334-340. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210408-100.
- [33] 戴尽波, 沈洁, 何啸峰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测禽源性食品中氟虫腈及其代谢物[J]. *食品科学*, 2021, 42(2): 325-332. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200103-026.
- [34] 郝杰, 邵瑞婷, 姜洁, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋、鸡肉中氟虫腈及其代谢物残留[J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 318-323. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20170830-359.
- [35] 黄微, 王玉凤, 孟怡璠, 等. QuEChERS/气相色谱-串联质谱-内标前置法测定茶叶中37种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(8): 1221-1228. DOI:10.19969/j.fxcxb.22031607.