

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2017.9.07

猪肉中 92 种兽药残留的 UPLC-Qtrap 高通量筛查和定量方法的研究

孙雷¹, 王亦琳¹, 叶妮¹, 尹晖¹, 贾彦波², 王鹤佳¹

(1. 中国兽药药品监察所, 北京 100081; 2. SCIEX 公司, 北京 100015)

[收稿日期] 2017-04-10 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2017) 09-0036-07 [中图分类号] S859.84

[摘要] 结合简单快速的前处理方法和超高压液相色谱-三重四级杆/线性离子阱串联质谱 (UPLC-Qtrap) 技术, 建立了猪肉中 92 种兽药残留同时检测的高通量筛查和定量方法。样品经简单快速的前处理后, 经 Kinetex Core-Shell 色谱柱分离, 分析时间仅 13.5 min。质谱采用多反应监测-信息关联-增强子离子 (MRM-IDA-EPI) 采集方式及谱库检索技术, 通过化合物的保留时间、离子对丰度比以及 EPI 标准谱库检索对比, 可完成对 92 种兽药的快速筛查和确证。采用基质匹配标准溶液外标法定量。结果表明: 在 1~50 ng/mL 猪肉基质匹配标准溶液浓度范围内呈良好线性关系, 相关系数 R^2 均大于 0.990; 方法定量限均为 1 ng/g; 在 1~10 ng/g 的添加浓度范围内 92 种药物的回收率为 50%~120%, 批内批间相对标准偏差均小于 20%。

[关键词] 猪肉; 兽药残留; 筛查和定量; 超高压液相色谱-三重四级杆/线性离子阱串联质谱

The Study on High-throughput Screening and Quantitative Method for 92 Veterinary Drugs Residues in Pig Muscle by UPLC-Qtrap

SUN Lei¹, WANG Yi-lin¹, YE Ni¹, YIN Hui¹, JIA Yan-bo², WANG He-jia¹

(1. China Institute of Veterinary Drug Control, Beijing 100081, China; 2. SCIEX, Beijing 100015, China)

Abstract: A high-throughput screening and quantitative method by UPLC-QTRAP was established for the determination of 92 veterinary drugs residues in pig muscle. The sample preparation is simple and rapid. The separation of 92 veterinary drugs is performed on the column of kinetex core-shell and total run time is 13.5 min. The data is acquired by multiple reactions monitoring with information-dependent acquisition of enhanced product ion (MRM-IDA-EPI) mode followed with database searching. The veterinary drugs are screened and confirmed by retention times, ion ratio and the database searching by EPI library. The method is quantified by matrix matched-standard solution curves. The calibration curves were good linear between the peak areas and the concentrations of 1~50 ng/mL with the correlation coefficient $R^2 > 0.990$. The limit of detection of 92 veterinary drugs is 1 ng/g. The average recoveries from spiked pig muscle at the concentrations of 1~10 ng/g ranged from 50% to 120%. The intra- and inter-batch variation coefficients are both less than 20%.

作者简介: 孙雷, 副研究员, 从事兽药残留及安全评价等工作。

Key words: pig muscle; veterinary drug residues; screening and quantitative method; UPLC-Qtrap

随着我国畜牧业的不断发展和人们生活水平的不断提高,食品消费也从注重数量向注重质量转变。其中,兽药残留问题已成为影响我国动物性食品质量安全的重要因素之一,近年来我国发生的“瘦肉精”、“速成鸡”等事件,不仅严重危害人体健康,还给消费者造成极大的心理恐慌。目前,我国在畜牧养殖方面应用较广的兽药主要包括 β -内酰胺类、大环内脂类、林可胺类、四环素类等抗生素以及磺胺类、喹诺酮类等化学合成抗菌药物。氯霉素、硝基咪唑类、镇静剂类以及 β -受体激动剂类药物因其毒副作用较大,我国农业部已命令禁止其在兽医临床上的使用^[1-3]。如果临床上不遵循相关法规规定,乱用滥用这些药物很容易造成兽药残留的发生,最终通过食物链在人体内蓄积,对人体产生毒副作用^[4-5]。因此,对动物性食品进行兽药残留监控监测对保证食品安全具有重要意义。三重四级杆/线性离子阱质谱(QTrap)与传统的三重四级杆质谱相比,具有多反应监测-信息关联采集-增强子离子扫描(MRM-IDA-EPI)的检测模式,当MRM采集的信号强度超过预设值时,系统自动切换为线性离子阱模式进行EPI扫描,获得相应MRM通道中母离子的高质量MS/MS谱图,能够对未知化合物进行双重定性,大大排除了假阳性结果,提高了定性分析的准确度;并且能够利用高选择性和高灵敏度的MRM扫描获得化合物的峰面积信息,对化合物进行定量分析^[6-9]。

目前,相关标准和文献报道的多兽药残留同时检测的方法大多按照兽药种类分成若干种检测方法,多种类的兽药同时检测的标准或方法相对较少。本文以国内动物性食品生产量和消费量较大的猪肉样品为分析对象,对其中的14类共92种兽药使用超高压液相色谱-三重四级杆/线性离子阱串联质谱(UPLC-Qtrap)系统建立了高通量的筛查和定量方法,该方法前处理简单快速,分析时间短,并且质谱采用了MRM-IDA-EPI检测模式,不仅可以根据保留时间、离子对丰度比进行定性,还可以

通过EPI谱库进行库搜索,大大排除了假阳性结果,提高了筛查的准确度,同时利用高选择性和高灵敏度的MRM数据,对化合物进行定量分析。

1 材料与方法

1.1 仪器 Shimadzu 30A 超高压液相系统-Sciex 6500 Qtrap 液质联用仪,Sciex 公司;电子天平,Mettler Toledo 公司;涡旋混合器,IKA 公司,高速冷冻离心机,Heraeus 公司;氮吹仪,Jnc 公司。

1.2 药品和试剂 标准品,纯度均大于98.0%,来自中国兽医药品监察所和 Dr. Ehrenstorfer 公司或 Witega 公司;甲醇、乙腈、甲酸为色谱纯,Fisher 公司;所用水为超纯水。

1.3 标准溶液配制 精密称取各种类的兽药标准品约10 mg,于10 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配制成1 mg/mL的标准储备液。准确吸取0.1 mL各种类标准储备液至另一10 mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,配制成10 μ g/mL混合标准工作液。

1.4 样品前处理 准确称取(2 \pm 0.02) g 试料于50 mL离心管内,加入80%乙腈水溶液8.0 mL,涡旋1 min,高速振荡提取5 min,10000 r/min离心10 min,取上清液4.0 mL直接加载到PRiME HLB固相萃取柱中,无需活化和平衡,保持一秒一滴的流速,收集全部流出液。于45 $^{\circ}$ C下氮吹至体积小于1.0 mL,用10%甲醇水溶液定容至1.0 mL,涡旋混匀,吸取适量过0.2 μ m微孔滤膜后供超高压液相色谱-四级杆/线性离子阱串联质谱测定。

1.5 仪器条件

1.5.1 色谱条件 色谱柱为Phenomenex 公司 kinetex core-shell 色谱柱(50 \times 3.0 mm,2.6 μ m),流动相A相为0.1%甲酸水溶液,B相为0.1%甲酸乙腈溶液。流动相梯度为:0~1 min,保持3%的B相,1.1~9.5 min,B相由10%线性变化至60%B,9.6~11.5 min,保持95%的B相;11.6~13.5 min,保持3%的B相。流速为0.4 mL/min,柱温40 $^{\circ}$ C,进样量5 μ L。

1.5.2 质谱条件 离子源:除氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考为 ESI⁻外,其余均为 ESI⁺;检测方式:MRM-IDA-EPI检测模式;电喷雾电压(IS):5500 V;源温(TEM):550 ℃;气帘气(CUR):25 psi;碰撞气(CAD):Medium;辅助气 1(GS1):50 psi;辅助气 2(GS2):50 psi。

1.6 定性和定量 该方法定性要满足五个条件:①空白实验不出现与阳性对照相同的离子峰;②特征离子色谱峰信噪比(S/N)都在 3:1 以上;③试样色谱峰保留时间应与校正溶液的一致,容许偏差为 ±5%;④检测到的离子对丰度比与校正溶液的一致,容许偏差达到欧盟 2002/657/EC 中的规定。⑤EPI谱库搜索结果匹配度至少 80 分。定量时以 MRM 数据中响应强度最强的离子对作为定量离子对,采用基质匹配标准溶液外标法定量。采用 MultiQuant 3.0.2 定量软件,能够快速简便的对 92 种兽药同时进行准确的定性和定量。

1.7 线性考察 取 6 份空白猪肉经前处理氮吹干后的残余物,依次加入 1、2、5、10、20、50 ng/mL 的

92 种药物混合标准工作液 1 mL,充分溶解后制得空白猪肉基质匹配系列标准工作液,过 0.2 μm 微孔滤膜后,依次上机测定,每浓度进 3 针。以特征离子质量色谱峰面积平均值为纵坐标,基质匹配标准溶液浓度为横坐标绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 监测离子 根据欧盟 2002/657/EC 要求,要确证限用兽药至少需要 3 个识别点(IP),禁用兽药至少需要 4 个识别点(IP),因此,分别选择了母离子以及对应的两个响应较强的子离子作为定性定量依据,即一母离子 1 个 IP 点,对应两子离子分别 1.5 个 IP 点,共 4 个 IP 点,满足残留检测方法要求。92 种兽药保留时间、定性、定量离子对以及去簇电压和碰撞能量参考值见表 1。同时,采用 IDA-EPI 模式进一步增加了定性条件,以莱克多巴胺为例,EPI 图中有 6 个特征子离子,样品与 EPI 谱库全匹配,库检索结果(Purity) 96.3 分,共 10 个 IP 点,远超规定的 4 个 IP 点,大大提高筛查的准确度(图 1)。

表 1 92 种兽药保留时间、定性、定量离子对以及去簇电压和碰撞能量参考值

Tab 1 Confirmation and quantification ions, DP voltage and collision energy of 92 veterinary drugs

序号 SN	药物 Drugs	保留时间/min Retention time	母离子(<i>m/z</i>) Parention	子离子(<i>m/z</i>) Daughter ion	去簇电压/V DP Voltage	碰撞能量/eV Collisn Eenergy
1	甲硝唑 Metronidazole	2.33	172.2	127.9*,82	50	20,37
2	二甲硝唑 Dimetridazole	2.54	142.2	96*,81	65	21,36
3	洛硝哒唑 Ronidazole	2.66	201.2	140*,55	50	15,27
4	羟基甲硝唑 MNZOH	1.85	188.2	123*,126	50	19,23
5	羟甲基甲硝唑 HMMNI	2.29	158.2	140.1*,55	70	17,25
6	氯丙嗪 Chlorpromazine	7.74	318.3	256.1*,88	86	29,33
7	异丙嗪 Promethazine	6.18	285	86.2*,198.1	80	19,27
8	金刚烷胺 Amantadine	2.82	152.1	135*,93	70	25,38
9	金刚乙胺 Rimantadine	4.23	180.1	163*,81	80	21,30
10	莱克多巴胺 Ractopamine	3.6	302.2	164.1*,107.1	80	23,51
11	沙丁胺醇 Salbutamol	2.3	240.2	148.1*,222.1	70	24,15
12	特布他林 Terbutaline	2.32	226.2	152*,107.1	70	21,36
13	西马特罗 Cimeterol	2.38	220.0	202*,160	65	13,22
14	克伦特罗 Clenbuterol	4.04	277	203*,168.1	65	21,38
15	妥布特罗 Tulobuterol	3.86	228	154*,118	65	21,35
16	喷布特罗 Penbutolol	6.93	292.2	236.2*,201	73	23,28

续表

序号 SN	药物 Drugs	保留时间/min Retention time	母离子(m/z) Parention	子离子(m/z) Daughter ion	去簇电压/V DP Voltage	碰撞能量/eV Collisn Energy
17	氯丙那林 Clorprenaline	3.37	214	154.1 [*] , 118	73	23, 34
18	非诺特罗 Fenoterol	2.81	304.1	135.1 [*] , 107.2	100	23, 36
19	苯乙醇胺 A Phenylethanolamine A	6.28	345.1	327.3 [*] , 150.1	90	18, 30
20	班布特罗 Bambuterol	4.46	368.2	294.3 [*] , 72.2	100	26, 37
21	齐帕特罗 Zilpaterol	2.27	262.1	185 [*] , 202.1	80	32, 25
22	马布特罗 Mabutero	4.88	311.1	237.2 [*] , 202.1	110	24, 40
23	西布特罗 Cimbuto	2.75	234.1	160.1 [*] , 143	70	21, 34
24	溴布特罗 Brombutero	4.39	367	293 [*] , 349.2	90	24, 17
25	磺胺嘧啶 Sulfadiazine	2.81	251.1	156 [*] , 92	40	22, 38
26	磺胺甲噻唑 Sulfamerazine	3.17	265.2	156.1 [*] , 172.1	82	25, 25
27	磺胺二甲噻唑 Sulfamethazine	3.44	279.1	186.1 [*] , 156	60	23, 27
28	磺胺二甲基异噻唑 Sulfisomidine	2.7	279.1	124 [*] , 186.1	60	30, 23
29	磺胺对甲氧噻唑 Sulfameter	4.15	281.1	156.1 [*] , 108.1	70	25, 35
30	磺胺间甲氧噻唑 Sulfamonomethoxine	3.78	281.1	156 [*] , 126.1	75	25, 30
31	磺胺间二甲氧噻唑 Sulfadimethoxine	5.49	311.1	156.1 [*] , 218	70	28, 28
32	磺胺邻二甲氧噻唑 Sulfadoxine	4.44	311.1	156.1 [*] , 108.2	70	30, 37
33	磺胺甲噁唑 Sulfamethoxazole	4.69	254.1	156 [*] , 108	65	22, 36
34	磺胺异噁唑 Sulfisoxazole	4.89	268.1	156.1 [*] , 113.2	82	22, 25
35	磺胺喹恶啉 Sulfaquinoxaline	5.42	301.1	156 [*] , 108	80	24, 36
36	磺胺甲氧吡嗪 Sulfamethoxy-pyridazine	3.7	281	156 [*] , 126.1	75	25, 27
37	磺胺氯吡嗪 Sulfachloropyridazine	4.29	285.1	156 [*] , 108.1	65	22, 37
38	磺胺吡啶 Sulfapyridine	2.99	250.1	156.1 [*] , 108	40	23, 32
39	磺胺噻唑 Sulfathiazole	2.98	256.1	156 [*] , 108	40	22, 32
40	磺胺脒 Sulfaguanidine	1.08	215	156 [*] , 108	50	17, 35
41	氟甲喹 Flumequin	6.35	262.1	244.1 [*] , 202.1	77	23, 42
42	恶喹酸 Oxolinic acid	5.17	262	244.1 [*] , 216.1	70	26, 40
43	萘啶酸 Nalidixic acid	5.77	233.1	215 [*] , 187	68	18, 34
44	恩诺沙星 Enrofloxacin	4.04	360.1	316.1 [*] , 245.1	80	25, 35
45	环丙沙星 Ciprofloxacin	3.75	332.1	288.1 [*] , 245.1	80	25, 33
46	沙拉沙星 Sarafloxacin	4.54	386	342.3 [*] , 299	80	25, 38
47	二氟沙星 Difloxacin	4.64	400.1	356.1 [*] , 299.1	80	28, 41
48	麻保沙星 Marbofloxacin	3.5	363.1	320.3 [*] , 72	80	23, 46
49	洛美沙星 Lomefloxacin	3.84	352	265 [*] , 308.1	80	33, 28
50	氧氟沙星 Ofloxacin	3.63	362.2	318.1 [*] , 261.1	80	26, 38
51	培氟沙星 Pefloxacin	3.72	334.1	316.1 [*] , 290.2	80	27, 25
52	诺氟沙星 Norfloxacin	3.63	320.1	276.1 [*] , 233.1	80	26, 35
53	青霉素 G Penicillin G	5.62	335.2	176 [*] , 160	68	16, 19
54	青霉素 V Penicillin V	6.23	351.2	160 [*] , 114	74	14, 46

续表

序号 SN	药物 Drugs	保留时间/min Retention time	母离子(m/z) Parention	子离子(m/z) Daughter ion	去簇电压/V DP Voltage	碰撞能量/eV Collisn Energy
55	阿莫西林 Ampicillin	2.14	366.2	113.9 [*] , 208	60	26, 19
56	氨苄西林 Ampicillin	2.85	350.2	106 [*] , 160	65	30, 18
57	苯唑西林 Oxacillin	6.74	402.2	160 [*] , 243	80	19, 19
58	氯唑西林 Cloxacillin	7.21	436.1	160 [*] , 277	76	18, 19
59	萘夫西林 Nafcillin	7.26	415.2	199 [*] , 170.9	115	22, 53
60	头孢喹肟 Cefquinome	2.79	529.1	134 [*] , 396	60	19, 19
61	头孢氨苄 Cephalexin	2.86	348.0	157.9 [*] , 174	55	13, 21
62	头孢唑啉 Cefazolin	3.6	454.9	323 [*] , 155.8	60	15, 21
63	头孢哌酮 Cefoperazone	4.42	646.4	143 [*] , 530.2	70	38, 15
64	红霉素 Erythromycin	5.67	734.5	576.4 [*] , 158	30	26, 36
65	替米考星 Tilmicosin	5.19	869.5	696.5 [*] , 174.2	100	52, 52
66	泰乐菌素 Tylosin	6.04	916.6	174 [*] , 772.5	150	47, 43
67	克拉霉素 Clarithromycin	6.81	748.5	590.4 [*] , 158	40	29, 40
68	螺旋霉素 Spiramycin	4.46	843.3	142.2 [*] , 174.2	60	48, 50
69	竹桃霉素 Oleandomycin	5.43	688.4	158.2 [*] , 544.3	30	70, 42
70	阿奇霉素 Azithromycin	4.54	375.4	591.5 [*] , 158.1	30	20, 29
71	泰妙菌素 Tiamulin	6.67	494.3	192 [*] , 119.1	80	26, 54
72	沃尼妙林 Valnemulin	6.99	565.4	263.4 [*] , 147	80	22, 52
73	林可霉素 Lincomycin	2.6	407.3	126.1 [*] , 359.2	30	32, 27
74	克林霉素 Clindamycin	4.41	425.3	126.1 [*] , 377.1	50	32, 27
75	土霉素 Oxytetracycline	3.33	461.2	426.2 [*] , 443.2	80	25, 17
76	四环素 Tetracycline	3.63	445.1	410.2 [*] , 427.1	80	24, 19
77	金霉素 Chlortetracycline	4.49	479.1	462 [*] , 444	80	24, 28
78	多西环素 Doxycycline	4.84	445.1	428.1 [*] , 154.1	80	24, 35
79	QCA	3.39	175.1	129.2 [*] , 131	65	25, 18
80	MQCA	3.51	189.1	143.1 [*] , 145.2	55	23, 23
81	地塞米松 Dexamethasone	5.92	393.2	373.4 [*] , 355.2	80	15, 15
82	泼尼松 Prednisone	5.31	359.2	147.2 [*] , 341.2	80	35, 15
83	泼尼松龙 Prednisolone	5.15	361.2	343.2 [*] , 147.2	80	14, 34
84	倍他米松 Betamethasone	5.98	393.2	355.2 [*] , 337.3	80	15, 19
85	氢化可的松 Hydrocortisone	5.18	363.2	121.1 [*] , 105	80	31, 68
86	阿维菌素 Avermectin	10.29	895.5	751.4 [*] , 449.1	50	60, 60
87	伊维菌素 Ivermectin	10.52	897.5	753.2 [*] , 329.2	50	55, 70
88	多拉菌素 Doramectin	10.43	921.5	353.2 [*] , 449.1	50	70, 60
89	埃普利诺菌素 Eprinomectin	9.85	936.5	490.1 [*] , 352.1	55	70, 75
90	氯霉素 Chloramphenicol	4.93	321	152.1 [*] , 256.9	-75	-24, -17
91	甲矾霉素 Thiamphenicol	3.42	353.9	289.9 [*] , 184.9	-75	-18, -28
92	氟苯尼考 Florfenicol	4.62	356.1	119 [*] , 184.9	-80	-23, -12

* 为定量离子

band * is a quantitative ion

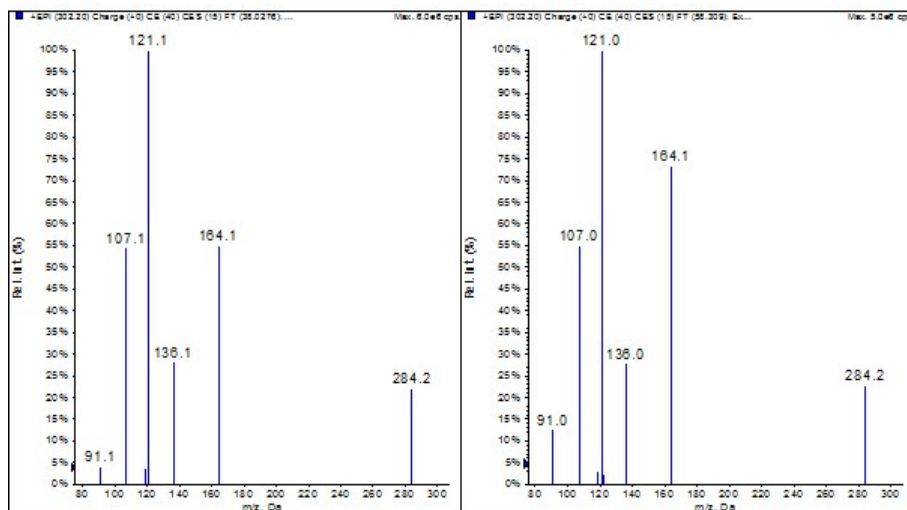


图 1 莱克多巴胺得到的 EPI 图,左边为样品,右边为 EPI 谱库

Fig 1 EPI mass spectrogram of Ractopamine, left is sample, right is EPI mass spectrometry library

2.2 线性结果 从空白猪肉基质匹配标准曲线、回归方程及相关系数 R^2 可以看出,在 1~50 ng/mL 的浓度范围内,各药物呈现良好的线性关系, R^2 均大于 0.990。

2.3 灵敏度和精确度 采用空白组织中添加目标化合物的方法,依据特征离子质量色谱峰信噪比 $S/N > 10$ 为方法定量限,得出各药物在猪肉中的定量限均为 1 ng/g。其中,5 ng/g 空白猪肉添加混合标

准溶液得到的总离子流色谱图见图 2。

采用标准添加法,在空白猪肉中添加 3 个不同浓度(1、5、10 ng/g)的药物进行回收率试验,各浓度进行 5 个样品平行试验,重复 3 次,计算批内、批间相对标准偏差。试验结果表明,本方法对猪肉样品在 1~10 ng/g 添加浓度范围内平均回收率范围均为 50%~120%。批内批间相对标准偏差均小于 20%。

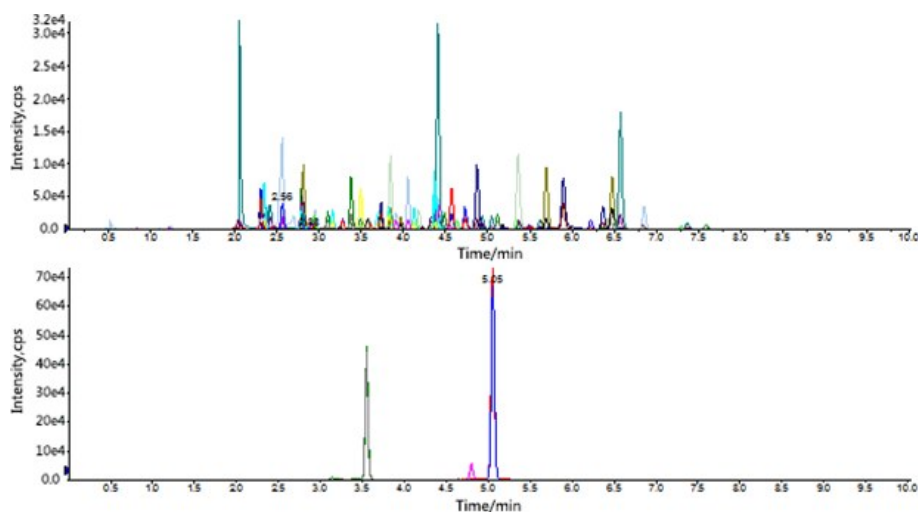


图 2 5 ng/g 空白猪肉添加混合标准溶液得到的总离子流色谱图

Fig 2 TIC of mix drugs in 0.5ng/g blank pig muscle spiked solution

3 小 结

本方法采用了 Phenomenex 公司最新的核-壳技术 Kinetex 高效色谱柱,极大的提高了 92 种兽药的分析速度、分离度和灵敏度。样品前处理采用了 waters 公司的 Oasis PRiME HLB 固相萃取小柱,无需活化和平衡步骤,有效去除蛋白、盐、磷脂等 95% 以上的基质干扰物,有效去除猪肉样品中的大部分基质干扰。质谱采用 MRM-IDA-EPI 扫描模式,不仅获得了化合物的 MRM 数据,用于定量分析,而且还获得了高质量的 EPI 图,用于 EPI 库检索,提高了筛查的准确度。

本方法通过对样品前处理条件的充分研究,建立了适用于猪肉中 14 类 92 种兽药残留同时检测的 UPLC-Qtrap 方法。方法前处理简便,仪器稳定,具有良好的可操作性和重现性,方法灵敏度和精确度均能满足兽药残留分析方面的要求,为加强动物性食品中兽药残留检测提供了重要的技术支持。

参考文献:

[1] 中华人民共和国农业部 176 号公告. 禁止在饲料和动物饮用水中使用的药物品种目录[S].
Announcement No. 176 of the Ministry of agriculture of the People's Republic of China. Catalogue of banned drugs used in feed and animal drinking water[S].

[2] 中华人民共和国农业部 193 号公告. 食品动物禁用的兽药及其他化合物清单[S].
Announcement No. 193 of the Ministry of agriculture of the People's Republic of China. List of veterinary drugs and other compounds banned by food animals[S].

[3] 中华人民共和国农业部 235 号公告. 动物性食品中兽药最高残留限量[S].
Announcement No. 235 of the Ministry of agriculture of the People's Republic of China. Maximum residue limit of veterinary drugs in animal derived food[S].

[4] 董义春. 食品安全与兽药残留监控[J]. 中国兽药杂志,2009,

43(10):24-28.
Dong Y C. Food Safety and Monitored Control of Veterinary Drug Residue[J]. Chinese Journal of Veterinary Drug,2009,43(10):24-28.

[5] 吴永宁,邵兵,沈建忠. 兽药残留检测与监控技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
Wu Y N, Shao B, Shen J Z. Detection and Monitored Control Technology of Veterinary Drug Residues[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2007.

[6] 郑姝宇,李凌云,林桓,等. 超快速液相色谱-串联质谱法快速筛查蔬菜中 176 种农药的残留量[J]. 色谱,2013,31(1):71-78.
Zheng S N, Li L Y, Lin H, et al. Rapid screening of 176 pesticide residues in vegetables by ultra fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography,2013,31(1):71-78.

[7] 于晓丽. Qtrap 在蔬菜农药残留量检测中的应用[J]. 食品工业,2014,35(7):245-247.
Yu X L. Application of Qtrap in determination of pesticide residues in vegetables[J]. Journal of the food industry, 2014,35(7):245-247.

[8] 金燕,刘瑜,李晓东,等. 液相色谱-串联质谱负离子模式数据库的构建及对水产品中多种兽药的筛查检测[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版),2014,32(4):496-501.
Jin Y, Liu Y, Li X D, et al. Development of veterinary drugs data library and screening method of negative mode by liquid chromatography-tandem mass spectrometry in aquatic products[J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science Edition),2014,32(4):496-501.

[9] 陈溪,程磊,曲世超,等. QuEChERS-液相色谱-质谱法快速筛查和确证大米中 205 种农药残留[J]. 色谱,2015,33(10):1080-1089.
Chen X, Cheng L, Qv Sh C, et al. Rapid screening and confirmation of 205 pesticide residues in rice by QuEChERS and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography,2015,33(10):1080-1089.

(编辑:侯向辉)