

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2021.08.04

QuEChERS – 超高效液相色谱 – 串联质谱法 检测牛奶中 11 种激素类药物残留

陈娟,李永琴,卜宁霞,马岩,杨奇*

(宁夏兽药饲料监察所,宁夏银川,750011)

[收稿日期] 2021-03-16 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2021) 08-0027-07 [中图分类号] S859.79

[摘要] 建立超高效液相色谱 – 串联质谱法 (UPLC – MS/MS) 测定牛奶中 11 种激素类药物残留的检测方法。样品经乙酸乙酯提取,氮气吹干,残留物用 0.1 % 甲酸 50 % 乙腈水溶液溶解后,经 Cleaner MAS – Q 净化管净化,滤膜过滤后用超高效液相色谱 – 串联质谱仪测定,基质外标法定量。在 0.5 ~ 100 ng/mL 的浓度范围内 11 种激素类药物峰面积与浓度呈良好的线性相关,相关系数均大于 0.998;方法的定量限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$;牛奶样品中 11 种激素类药物在 1.0 ~ 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平内的平均回收率在 60.3 % ~ 119.6 % 之间,批内、批间相对标准偏差在 0.2 % ~ 12.1 % 之间。该方法灵敏、准确、重现性良好,能够满足残留检测要求。

[关键词] 牛奶;激素类药物;超高效液相色谱 – 串联质谱法

Determination of 11 Hormones Residues in Milk Using QuEChERS by Ultrahigh – performance Liquid Chromatography – tandem Mass Spectrometry

CHEN Juan, LI Yong – qing, BU Ning – xia, MA Yan, YANG Qi*

(Ningxia Supervision Institute for Veterinary Drugs and Administration, Ningxia, Yingchuan, 750011, China)

Corresponding author: YANG Qi, E – mail: yangqmz@163.com

Abstract: A method for determination of 11 hormones residues in milk by Ultrahigh – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry was established. Samples were extracted with acetonitrile and then dried through nitrogen. The residues were dissolved with 50 % acetonitrile water (containing 0.1 % formic acid) and then purified by Cleaner MAS – Q, filtered with membrane and determined by ultrahigh – performance liquid chromatography mass spectrometer. In the concentration range of 0.5 ~ 100 ng/mL, the peak areas of 11 hormones showed a good linear correlation with the concentration, and the correlation were all higher than 0.998. The

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划重大 (重点) 项目“畜禽产品质量安全评估与监控技术应用研究” (2018BBF02002)

作者简介: 陈娟,高级兽医师,主要从事畜禽产品兽药残留监测和品质分析研究工作。

通讯作者: 杨奇。E – mail: yangqmz@163.com

detection limit of the method was 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries of 11 hormones in milk samples were between 60.3 % ~ 119.6 % at the addition level of 1.0 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The relative standard deviation (RSD) was between 0.2 % ~ 12.1 %. The method is sensitive, accurate and reproducible, which can meet the requirements of residue detection.

Key words: milk; hormones; ultrahigh – performance liquid chromatography – tandem mass

激素类药物对动物生理过程起着重要调节作用,可用于治疗动物疾病,促进动物生长发育、提高产量、增加蛋白沉积等^[1]。奶牛在哺乳期会分泌一定量的激素,但养殖者为了加速奶牛发育和延长哺乳期会人为加入外源激素,并通过血液循环在牛乳中积累^[2],牛乳中蓄积的激素药物会对人体健康造成较大危害,如增加生殖系统癌症风险^[3-4]、诱发免疫性疾病^[5]和影响儿童生长发育等^[6],因此欧盟禁止在动物生产中使用激素药物^[7],我国也在《食品安全国家标准动物性食品中兽药最高残留限量》(GB 31650-2019)和农业农村部第 250 号公告中分别对限用和禁用的激素类药物做出了相应规定^[8-9]。

目前,国内外激素类药物的检测方法主要有高效液相色谱法^[10]、气相色谱 – 质谱联用法 (GC – MS)^[11-12]、液相色谱 – 质谱联用法 (HPLC – MS)^[13-15]等,HPLC – MS 具有样品前处理简单、灵敏度高、特异性强等优势,已经广泛应用于激素类痕量药物残留测定。但针对牛奶中激素检测方法的相关研究较少,且检测药物种类少、覆盖面窄,Liu Kun^[10]等建立了牛奶中 5 种激素的自动在线固相萃取 – 高效液相色谱联用的检测方法,尤亮亮^[13]等利用固相萃取 – 高效液相色谱串联质谱法测定了牛奶中 9 种性激素残留。同时《食品安全国家标准 动物源食品中激素多残留检测方法液相色谱 – 质谱法》(GB/T 21981-2008)中对激素残留测定的前处理方法繁琐、费时、成本高^[16],不能够满足快节奏、大批量的检测需求。

QuEChERS 法是一种快速、简易、廉价、有效、稳定、安全的前处理方法,现已广泛应用于兽药残留检测领域^[17]。本研究利用 QuEChERS 法,通过

优化前处理方法,结合超高效液相色谱 – 串联质谱技术,实现对群勃龙、诺龙、甲基睾酮、睾酮、黄体酮、丙酸诺龙、苯丙酸诺龙、勃地龙、司坦唑醇、美雄酮、丙酸睾酮共 11 种药物快速、高效的定性定量测定,可为牛奶中激素类药物监控提供技术支撑,保障牛奶质量安全。

1 材料与方法

1.1 仪器 Waters ACQUITY UPLC – Xevo TQ – s micro 超高效液相色谱 – 串联质谱联用仪 (美国 Waters 公司); AE – 205 电子天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司); CT15RT 高速冷冻离心机 (日本 HITACHI 公司); 氮吹仪 (美国 Organomation Associates 公司); Milli – Q integra 5 超纯水仪 (美国 Millipore 公司); 多管涡旋振荡器 (安简 (北京) 科技有限公司)。

1.2 试剂与材料

1.2.1 标准品 群勃龙、诺龙、甲基睾酮、睾酮、黄体酮、丙酸诺龙、苯丙酸诺龙、勃地龙、司坦唑醇、美雄酮、丙酸睾酮药物标品 (纯度 $\geq 95\%$, 除苯丙酸诺龙来源于中国食品药品检定研究院、美雄酮来源于上海安谱公司外,其他标准品均来源于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.2.2 材料 Cleaner MAS – Q 净化管 (天津博纳艾杰尔有限公司); 乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙酸乙酯 (分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 甲酸 (质谱纯, 美国 Fisher 公司); 所用水为超纯水。

1.3 UPLC – MS/MS 分析条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱为美国 Waters BEH C18 (50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm); 流动相 A 相为乙腈, B 相为 0.1 % 甲酸水溶液; 流速为 0.3 mL/min; 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量为 2 μL 。流动相梯度见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱条件

Tab 1 Mobile phase and elution conditions		
时间/ min	A/ %	B/ %
0	30	70
5	95	5
5.1	30	70
7	30	70

1.3.2 质谱条件 离子源:电喷雾离子源;扫描方式:正离子扫描;检测方式:多反应监测;毛细管电压:1.0 kV;源温:150 ℃;脱溶剂气温度:500 ℃;雾化气流速:1000 L/h;锥孔气流速:50 L/h。11 种激素类药物定性、定量离子对及对应的锥孔电压和碰撞能量见表 2。

表 2 11 种待测药物物质谱条件

Tab 2 MS parameters of 11 analytes			
药物	监测离子 (m/z)	锥孔电压/v	碰撞能量/ev
群勃龙	271.258 > 199.097,	26	18,16
	271.285 > 253.185 *		
诺龙	275.353 > 82.972,	34	28,22
	275.353 > 108.986 *		
勃地龙	287.353 > 135.071,	22	10,18
	287.353 > 121.025 *		
睾酮	289.369 > 108.993,	38	18,18
	289.369 > 97.025 *		
美雄酮	301.369 > 149.103,	32	10,22
	301.369 > 121.015 *		
甲基睾酮	303.448 > 108.987,	36	20,20
	303.448 > 97.02 *		
黄体酮	315.448 > 97.017,	32	16,20
	315.448 > 109.044 *		
司坦唑醇	329.411 > 95.072,	32	42,44
	329.411 > 81.025 *		
苯丙酸诺龙	407.41 > 91.04,	30	20,26
	407.41 > 105.02 *		
丙酸睾酮	345.30 > 109,	48	26,50
	345.30 > 97.00 *		
丙酸诺酮	331.30 > 257.2,	38	12,25
	331.30 > 57.00 *		

注:“*”为定量离子

1.4 实验方法

1.4.1 样品提取 准确称取混匀后的牛奶样品(2±0.05) g,置于 50 mL 塑料离心管内,加入乙酸乙酯 10 mL,旋涡提取 5 min,10000 r/min 离心 5 min,取上清液于 15 mL 具塞玻璃试管中,45 ℃ 氮气吹至近干。残留物用 2 mL0.1 % 甲酸乙腈水溶液(乙腈:水=1:1)溶解。

1.4.2 样品净化 取上清液 1.5 mL 至 Cleanert MAS-Q 净化管中,涡旋振荡 1 min,10000 r/min 离心 5 min,取上清液过微孔滤膜后,供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.4.3 标准溶液的配制 标准储备液配制:分别精密称取 11 种激素类药物对照品各 10 mg,分别置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,配置成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液,-20 ℃ 可保存 6 个月。标准工作液:分别准确吸取标准储备液适量,置于同一 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释成适宜浓度的混合标准工作液。

1.4.4 标准曲线绘制 准确吸取混合标准工作液适量,用空白样品提取液配成浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、50、100 ng/mL 的基质匹配混合标准工作溶液,从低浓度到高浓度测定,每一浓度进样 3 针,以特征离子质量色谱峰面积为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 线性关系 精密量取标准工作液适量,用空白基质稀释成含各药物浓度分别为 0.5、1、2、5、10、50、100 ng/mL 的系列混合标准工作液,充分混匀,过微孔滤膜,作为基质匹配标准溶液上机测定。以特征离子质量色谱峰面积为纵坐标(y),基质匹配标准溶液浓度为横坐标(x),绘制标准曲线,拟合回归方程。图 1 为 0.5~100 ng/mL 基质匹配标准溶液标准曲线图,11 种激素类药物的回归方程及相关系数 r 见表 3,由表 3 可以看出,11 种药物在 0.5~100 ng/mL 的浓度范围内呈现良好的线性关系,r 均大于 0.998。

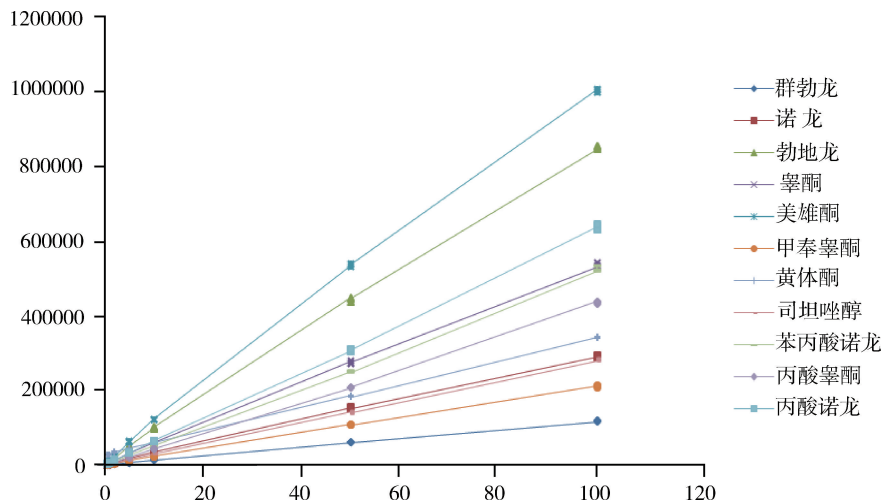


图 1 基质匹配标准溶液标准曲线图(0.5 ~ 100 ng/mL)

Fig 1 Standard curve of matrix matching standard solution (0.5 ~ 100 ng/mL)

表 3 11 种激素类药物线性回归方程及相关系数

Tab 3 Regression equations and correlation coefficients of 11 hormones		
药物	线性回归方程	相关系数(r)
群勃龙	$y = 1211.58x + 141.228$	0.9991
诺龙	$y = 2997.16x + 644.249$	0.9984
勃地龙	$y = 8728.02x + 1570.85$	0.9987
睾酮	$y = 5456.79x + 785.12$	0.9991
美雄酮	$y = 10397.4x + 2426.12$	0.9979
甲基睾酮	$y = 2151.24 + 346.715$	0.9994
黄体酮	$y = 3178.44x + 27043.3$	0.9986
司坦唑醇	$y = 2836.97x + 217.995$	0.9997
苯丙酸诺龙	$y = 5176.2x + 413.124$	0.9996
丙酸睾酮	$y = 4293.91x + 211.894$	0.9997
丙酸诺龙	$y = 6338.19 - 56.9304$	0.9997

2.2 定量限 添加适量 100 ng/mL 混合标准溶液于 2 g 空白牛奶中,前处理后测定,依据各工作溶液

对应峰的信噪比 $S/N > 10$ (按 PtP 算),确定出激素类药物的定量限为 1 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.3 方法精密度与准确度 在空白牛奶中分别添加适量标准溶液,制成 1、2、10 $\mu\text{g/kg}$ 三个不同浓度的空白添加试样,每批次同一浓度做 5 次平行试验,重复 3 次,进行回收率试验。试验结果见表 4,由表 4 可以看出,空白牛奶中添加 11 种激素类药物添加回收率均在 60.3 % ~ 119.6 %;批内相对标准偏差在 1.7 % ~ 10.9 %;批间相对标准偏差在 0.2 % ~ 12.1 %,完全符合我国关于兽药残留检测试验技术规范的要求^[23]。1 ng/mL 空白牛奶基质匹配标准溶液中 11 种激素类药物特征离子质量色谱图见图 2。

表 4 11 种激素类药物的加标回收率和精密度 (n=5)

Tab 4 Average recoveries and precisions of 11 hormones (n=5)				
药物	添加浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/ %	批内变异系数/ %	批间变异系数/ %
群勃龙	1,2,10	105.8,109.1,111.9	7.4,5.7,2.4	5.5,6.9,0.7
诺龙	1,2,10	105.9,111.9,112.7	7.9,3.4,2.6	5.6,2.1,1.0
勃地龙	1,2,10	111.6,114.5,114.7	3.6,3.6,1.7	3.4,0.9,0.2
睾酮	1,2,10	107.5,109.8,113.7	3.2,3.9,2.0	5.7,2.7,0.7
美雄酮	1,2,10	111.9,112.6,113.8	3.7,4.0,2.6	1.8,2.2,1.1
甲基睾酮	1,2,10	112.4,115.1,113.7	3.6,3.0,1.9	2.9,0.9,0.5
黄体酮	1,2,10	101.2,115.6,103.8	3.9,3.3,2.1	12.1,2.3,0.8
司坦唑醇	1,2,10	88.4,100.8,103.7	6.2,7.8,5.5	11.6,5.5,1.1
苯丙酸诺龙	1,2,10	64.3,68.5,67.4	5.4,9.4,9.8	5.4,4.3,2.3
丙酸睾酮	1,2,10	65.6,81.9,78.7	6.1,10.1,4.2	1.7,6.7,3.9
丙酸诺龙	1,2,10	72.2,82.2,78.8	7.7,10.9,3.7	6.1,6.5,3.4

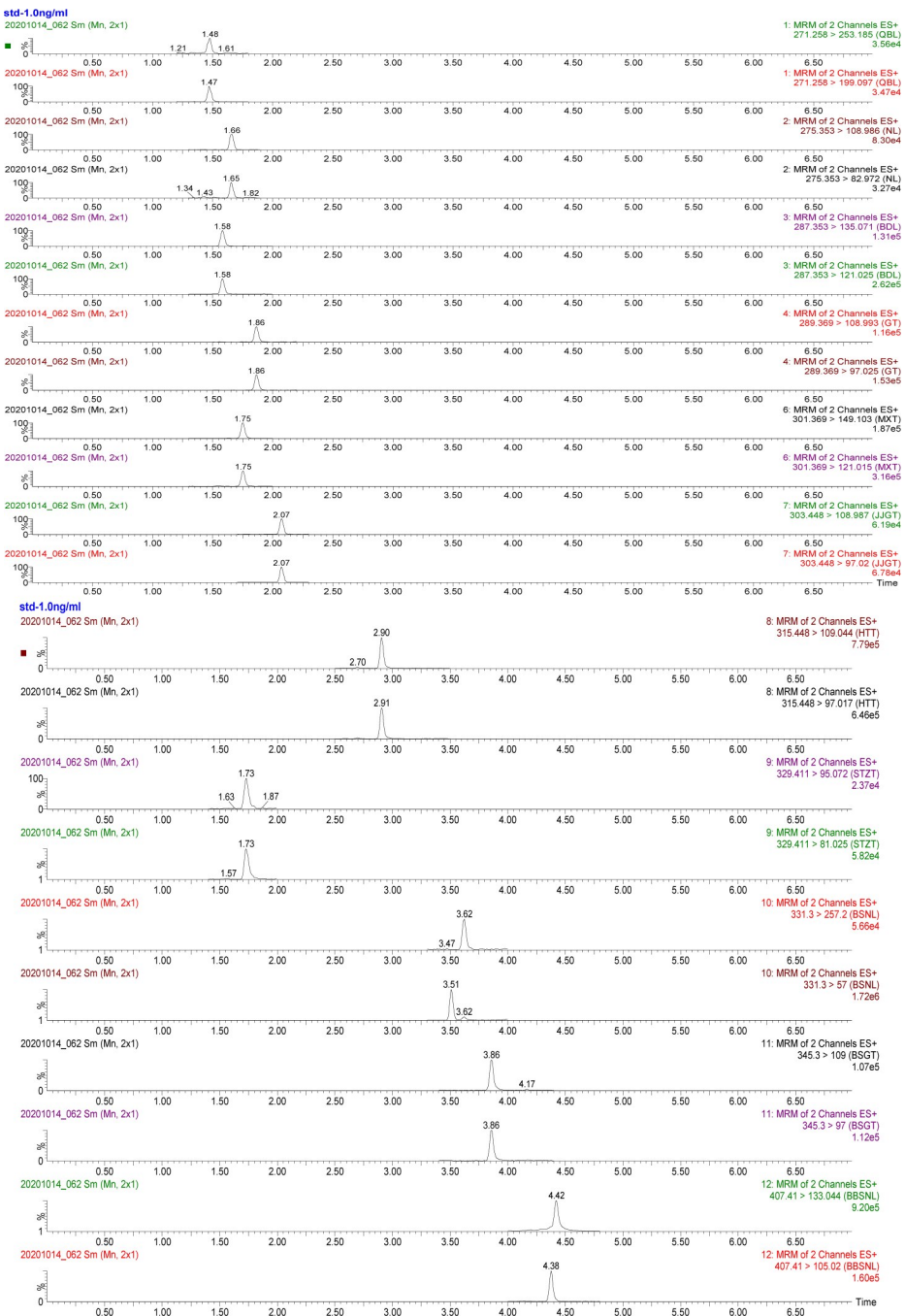


图 2 11 种激素类药物特征离子质量色谱图(1.0 ng/mL)
Fig 2 MRM chromatograms of 11 hormones (1.0 ng/mL)

3 讨论与结论

3.1 质谱条件的优化 实验采用各药物 0.2 μg/mL 的标准溶液分别在电喷雾离子源正、负离子模式下,采用流动泵连续进样方式进行全扫描,在多反应监测模式下对质谱条件进行优化。结果发现:这 11 种激素类药物均在正离子模式下响应强度大,在此

基础上选择丰度较强、干扰最少的两个子离子作为定性离子,其中丰度最强的子离子作为定量离子,同时确定出最佳碰撞能量和锥孔电压,具体质谱采集参数见表 2。

3.2 提取溶剂的确定 目前,国内外激素类药物残留检测常用的提取溶剂主要为乙腈^[10,18]、叔丁基

甲醚^[19]、乙酸乙酯^[20]等。因此,实验采用空白添加法,分别考察了乙酸乙酯、乙腈、1 % 甲酸乙腈溶液和叔丁基甲醚作为提取溶剂的提取效率。结果表明:叔丁基甲醚提取效率较低,乙酸乙酯和乙腈提取效率较高,但乙腈易使牛奶中的蛋白质变性、乳化和影响提取效果^[21],且作为提取剂也会将牛奶中的水分也提出,降低氮吹浓缩速度,因此选择乙酸乙酯为提取溶剂。

3.3 净化方法的确定 QuEChERS 净化方式所使用的吸附剂可将样品中的杂质、有机成分通过吸附、净化作用除去,减小样品基质对提取液中目标化合物的干扰,尤其是高蛋白、高脂肪的牛奶样品。实验采用 HLB 柱(500 mg/6 mL)、HLB 柱(60 mg/3 mL)和 Cleaner MAS-Q 净化管分别对样品进行净化处理,考察样品净化效果和目标药物回收率。结果发现,三种方法均能起到较好的净化效果,但采用两种 HLB 柱净化后,丙酸睾酮、丙酸诺龙、苯丙酸诺龙和司坦唑醇 4 种药物回收率较低(仅为 20 % ~ 50 %),而采用 Cleaner MAS-Q 净化管净化后,11 种药物回收率在 60 % ~ 120 %,这可能是因为 Cleaner MAS-Q 净化管中的吸附剂填料较为丰富,主要有 PSA、PC、C₁₈ 和 MgSO₄,其中 PSA 对脂类和糖类的去除效果较好,C₁₈ 可去除脂类等物质^[22],因此,为保证净化效果和回收率,实验选择 Cleaner MAS-Q 净化管净化样品,同时此方法还可在净化后直接收集上清液,过滤膜后上机检测,节省传统方法中的固相萃取和浓缩步骤,具有快速、节约、简单的优势。

研究建立了 QuEChERS 前处理方法结合超高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 11 种激素类药物残留的检测方法。样品用乙酸乙酯提取,离心后氮吹浓缩,经 0.1 % 甲酸 50 % 乙腈水溶液复溶后用 Cleaner MAS-Q 净化管净化,过微孔滤膜后供 UPLC-MS/MS 测定。该方法在优化前处理方式后具有快速、节约、简单的优势,并在 0.5 ~ 100 ng/mL 的浓度范围内呈现良好的线性关系, r 均大于 0.998。在 1 ~ 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下,药物添加回收率均在 60.3 % ~ 119.6 %,批内相对标准偏

差在 1.7 % ~ 10.9 %,批间相对标准偏差在 0.2 % ~ 12.1 %,定量限为 1 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法简捷、准确、灵敏度高,可满足对牛奶中多种激素药物残留监测的需要。

参考文献:

- [1] 张学亮,罗云敬,路勇,等.超高效液相色谱-串联四级杆质谱法同时测定牛肉与牛奶中 20 种中性激素残留[J].分析测试学报,2015,34(4),388-394.
- [2] Shenghua He, Rongchun Wang, Wei Wei, *et al.* Simultaneous determination of 22 residual steroid hormones in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. International Journal of Dairy Technology, 2020, 73(2), 357-365.
- [3] 屈雪寅,王家启,郑楠,等.牛奶质量安全主要风险因子分析 V. 激素类药物残留[J]. 中国畜牧兽医, 2012, 39(5), 7-13.
- [4] Ganmaa D, Cui X H, Feskanich D, *et al.* Milk, dairy intake and risk of endometrial cancer: a 26-year followup[J]. International Journal of Cancer, 2011, 130, 2664-2671.
- [5] Azzouz A, Jurado-Sánchez B, Souhail B, *et al.* Simultaneous determination of 20 pharmacologically active substances in cow's milk, goat's milk, and human breast milk by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(9): 5125-5123.
- [6] Cirkva A, StAstny K. Method for the determination of thyreostats in milk samples using LC-MS/MS[J]. Food additives & contaminants, 2013, 30(6): 983-986.
- [7] European Community Council Directive 2003/74/EC of 22 September 2003 (2003) amending Council Directive 96/22/EC concerning the prohibition on the use in stockfarming of certain substances having hormonal or thyreostatic action and of beta agonists [J]. Off J Eur Commun L 262: 17-21
- [8] GB 31650-2019. 食品国家标准 动物性食品中兽药最高残留限量[S].

GB 31650-2019. National food safety standard - Maximum resi-

- due limits for veterinary drugs in foods[S].
- [9] 中华人民共和国农业农村部公告第 250 号[S].
Announcement No. 250 of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China[S].
- [10] Liu K, Kang K, Li N, *et al.* Simultaneous determination of five hormones in milk by automated online solid – phase extraction coupled to high – performance liquid chromatography[J]. *Journal of AOAC International*, 2020, 103(1): 265 – 271.
- [11] 湛嘉, 俞雪钧, 李佐卿, 等. 黄鳝肌肉中的 20 种性激素同时测定的气质联用检测方法[J]. *食品科学*, 2008, 29(6): 298 – 303.
Zhan J, Yu X J, Li Z Q, *et al.* Simultaneous determination of residue of sex hormones in eel muscle by gas chromatography – mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2008, 29(6): 298 – 303.
- [12] IMatraszek – Zuchowska, Barbara Wozniak, Andrzej Posylniak. Determination of hormones residues in milk by gas chromatography – mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(3): 727 – 739.
- [13] 尤亮亮, 魏巍, 刘海燕, 等. 固相萃取 – 高效液相色谱串联质谱法测定牛奶中 9 种性激素残留[J]. *中国测试*, 2016, 42(5): 46 – 49.
You L L, Wei W, Liu H Y, *et al.* Solid – phase extraction followed by high – performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determination of 9 hormones residues in milk[J]. *China Measurement & Test*, 2016, 42(5): 46 – 49.
- [14] Peipei Li, Zhongyong Yan, Xiumei Sun, *et al.* Determination of steroid hormone residues in fish tissues using gel permeation chromatography and ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2018, 17(5): 1171 – 1177.
- [15] Fang Congrong, Gao Jie, Wang Yuxin, *et al.* Determination of 125 veterinary drugs residues in eggs by QuEChERS – ultra – high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(11): 1119 – 1131.
- [16] GB/T 21981 – 2008. 动物源食品中激素多残留检测方法液相色谱 – 质谱法[S].
GB/T 21981 – 2008. Determination of hormone multiresidues in foodstuffs of animal origin – LC – MS/MS method[S].
- [17] 田海伟, 冯浩彬, 李晋, 等. QuEChERS – 高效液相色谱 – 串联质谱法快速测定牛奶中 18 种糖皮质激素类药物残留[J]. *食品科学*, 2017, 38(12): 310 – 314.
Tan H W, Feng H B, Li J, *et al.* Rapid determination of 18 glucocorticoids in milk using QuEChERS coupled with liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2017, 38(12): 310 – 314.
- [18] 陈秋华, 张天闻, 傅红, 等. 超高效液相色谱 – 四极杆飞行时间质谱法快速筛查水产品中 16 种激素残留[J]. *食品科学*, 2018, 39(20): 337 – 343.
Chen Q H, Zhang T W, Fu H, *et al.* Rapid Screening of 16 Hormone Residues in Aquatic Products by Ultra Performance Liquid Chromatography Coupled with Quadrupole Time – of – Flight Mass Spectrometry[J]. *Food Science*, 2018, 39(20): 337 – 343.
- [19] 王飞, 宓捷波, 葛含光. 超高压液相色谱 – 串联质谱法快速测定牛肉、牛肾中 3 种甾类同化激素药物残留量[J]. *质谱学报*, 2019, 40(01): 83 – 89.
Wang F, Mi J B, Ge H G. Quick Determination of Three Hormones Residues in Beef and Kidney by HPLC – MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2019, 40(01): 83 – 89.
- [20] 庄玥, 刘亚雄, 董嘉媚, 等. 快速检测动物源食品中 63 种激素残留[J]. *分析试验室*, 2019, 38(01): 65 – 71.
Zhuang Y, Liu Y X, Dong J M, *et al.* Rapid detection of 63 hormones residues in foodstuff of animal origin[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(01): 65 – 71.
- [21] 张秋云, 杨洪生, 沈美芳, 等. 超高效液相色谱 – 高分辨飞行时间质谱法快速筛查草鱼中 39 种糖皮质激素残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5007 – 5012.
Zhang Q Y, Yang H S, Sheng M F, *et al.* Rapid screening of 39 kinds of glucocorticoids in *Ctenopharyngodon idellus* using ultra performance liquid chromatography coupled with high resolution time – of – flight mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(15): 5007 – 5012.
- [22] 吴远高, 房芳, 韩慧, 等. QuEChERS – 液相色谱 – 串联质谱法测定葵花籽中 30 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(03): 1032 – 1039.
Wu Y G, Fang F, Han H, *et al.* Determination of 30 pesticide residues in sunflower seeds by QuEChERS – liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(03): 1032 – 1039.
- [23] 中华人民共和国农业部[2003]1 号文, 兽药残留试验技术规范(试行)[S].
The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [2003] No. 1, Technical Specifications for Veterinary Drug Residue Testing (Trial) [S].