

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2023.07.10

动物源性食品中酰胺醇类兽药残留检测的样品 前处理技术研究进展

汪海珍, 许红霞, 李 朔, 潘源虎, 陈冬梅*

(华中农业大学动物医学院, 国家兽药残留基准实验室(HZAU), 武汉 430070)

[收稿日期] 2023-01-04 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2023) 07-0068-09 [中图分类号] S859.84

[摘 要] 本文阐述了近几年应用于动物性食品中酰胺醇类兽药残留的液液萃取、固相萃取、基质固相分散萃取、分子印迹法、加速溶剂萃取和 QuEChERS 技术, 此外, 还对新型分散液液微萃取、磁性固相微萃取、亚临界水萃取和织物相吸附萃取等前处理技术的特点进行了综述, 并对动物源性食品中酰胺醇类药物前处理技术在未来的发展方向做了进一步展望。

[关键词] 酰胺醇类药物; 动物源性食品; 样品前处理技术

Research Progress of Sample Pretreatment Technology for Detection of Amphenicols Drugs Residues in Animal - Derived Food

WANG Hai - zhen, XU Hong - xia, LI Shuo, PAN Yuan - hu, CHEN Dong - mei *

(Huazhong Agricultural University School of Veterinary Medicine, National Standard Laboratory of

Veterinary Drug Residues (HZAU), Wuhan 430070, China)

Corresponding author: CHEN Dong - mei, E - mail: dmchen1027@163.com

Abstract: In this paper, the liquid - liquid extraction, solid - phase extraction, matrix solid - phase dispersion extraction, molecular imprinting, accelerated solvent extraction and QuEChERS technologies applied to the residues of amphenicols drugs in animal foods in recent years are reviewed. In addition, the characteristics of new pretreatment technologies such as dispersed liquid - liquid microextraction, magnetic solid - phase microextraction, subcritical water extraction and fabric phase adsorption extraction are also reviewed, The future development of the pretreatment technology of amphenicols drugs in animal derived foods was also prospected.

Key words: amphenicols drugs; animal food; sample pretreatment technology

酰胺醇类药物(Chloramphenicols, CAPs)是一类高 效广谱抗生素药物, 包括: 氯霉素(Chloramphenicol, CAP)、甲矾霉素(Thiamphenicol, TAP)、氟苯尼考(Florfenicol, FF)、氟苯尼考胺(Florfenicol amine,

作者简介: 汪海珍, 硕士, 从事兽药残留与食品安全研究。

通讯作者: 陈冬梅, E - mail: dmchen1027@163.com

FFa)、琥珀氯霉素、棕榈氯霉素等。酰胺醇家族中最古老的成员是 CAP,因其抗菌效果好,价格低廉,被广泛用于动物细菌疾病的预防,但 CAP 存在严重的毒副作用。美国、欧盟以及包括中国在内的许多国家和地区均规定动物性食品中不得检出 CAP。因此,TAP 和 FF 被相继开发出来作为 CAP 的替代品,主要用于治疗牛、猪和家禽的呼吸道和消化道传染病。近年来,该类药物的大量以及不合理使用,造成在动物性食品中的一定程度的残留,对人体健康造成了严重威胁。因此,为了预防和控制动物性食品中的污染,加强对酰胺醇类药物检测方法的研究具有重要意义。样品前处理技术是动物性食品中兽药残留分析的关键环节,直接影响检测的效率和准确度。本文对近几年应用于动物性食品中酰胺醇类兽药残留的样品前处理技术进行综述,以期对动物性食品中酰胺醇类兽药残留检测提供依据。

1 常见的样品前处理技术

1.1 液液萃取 (Liquid - liquid extraction, LLE)

LLE 利用同一物质在两种不相溶的溶剂中溶解度不同,从而达到分离、提取或纯化的目的。在动物源性食品的 CAPs 检测分析中,乙酸乙酯和乙腈是应用最多的提取溶剂。通常单独或者作为混合物用于酰胺醇类药物提取^[1-2]。但液液萃取方法存在萃取剂使用量较大、同时易产生乳化现象等问题,因此出现了新型的液相萃取技术。

离子液体 - 盐水双相体系通常是由一种有机盐(亲水性离子液体)、一种无机盐(如磷酸盐、碳酸盐、氢氧化物等)和水相组成,它综合了离子液体和双水相体系的优点。Yao 等^[3]报道了用聚氧乙烯十二烷基醚 - 盐水双相萃取系统提取鸡蛋、牛奶和蜂蜜中的 TAP,该方法的回收率可达 99.59%。Sichilongo 等^[4]用 THF - 水溶液提取牛肌肉组织中 CAP、TAP 和 FF,THF - 水溶液具有比乙腈 - 水溶液和甲醇 - 水溶液更高的提取效率。

1.2 分散液液微萃取 (Dispersive liquid - liquid microextraction, DLLME) DLLME 是基于样品溶液、萃取剂(与水互不相溶)和分散剂(与水相和萃

取剂混溶)组成的三重溶液系统开发的一种新型液相微萃取技术。与 LLE 相比,其基本原理相似,但实现了液液萃取的微型化,减少了有机溶剂的使用。DLLME 方法具有操作简便、快速、富集效率高、萃取剂使用量少、环境友好型等优点。

DLLME 与其他提取净化方法结合,用于提取样品中的 CAP,能够提高萃取效率。Campone 等^[5]采用超声辅助 DLLME 提取蜂蜜中的 CAP,超高效液相色谱 - 串联质谱 (Ultra - performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry, UPLC - MS/MS)测定。三氯甲烷为萃取剂,乙腈为分散剂,用 10% NaCl 提高离子强度。该方法的回收率为 54% ~ 60%,相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 小于 5%,检测限 (Limit of detection, CC α) 和定量限 (Limit of quantification, CC β) 分别为 0.0115 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.0364 $\mu\text{g/kg}$ 。Amelin 等^[6]结合 DLLME 和 QuEChERS 方法同时提取净化食品中 CAP 和 TAP。样品用乙腈 - 甲酸提取,加入无水 MgSO_4 和 NaCl 等无机盐,离心后移取上清液,用 PSA 和 C18 净化,二氯甲烷为萃取剂进行 DLLME 萃取。方法回收率为 64% ~ 87%,RSD 小于 9%。

1.3 加速溶剂萃取 (Accelerated solvent extraction, ASE) 加速溶剂萃取方法是采用常规溶剂,在较高温度下用溶剂对固体或半固体样品进行萃取的样品前处理技术。ASE 的基本原理是利用升高温度和压力,增加物质溶解度和溶质扩散速度,提高萃取效率。与传统的提取方式相比,ASE 具有萃取快速、萃取溶剂用量少、样品回收率高,提取过程自动化等特点。Wu 等^[7]建立了 ASE 萃取结合液相色谱 - 质谱联用 (Liquid chromatography - mass spectrometry, LC - MS) 检测家禽羽毛中 TAP、CAP、FF 残留分析方法。该方法的回收率 60.4% ~ 107.6% 之间。检测限 (Limit of detection, LOD) 为 0.2 ~ 3.0 $\mu\text{g/kg}$,定量限 (Limit of quantification, LOQ) 为 0.5 ~ 8.3 $\mu\text{g/kg}$ 。王波等^[8-9]采用 ASE 方法萃取鹌鹑蛋和鸽蛋中 CAP、TAP、FF 以及 FFa。该实验将样品置于硅藻土研磨后,装入萃取池,萃取溶剂为甲醇:氨水:水溶液 (97:2:1, V/V/V),萃

取温度为 80 ℃,压力为 1.034×10^4 kPa,静态萃取时间 5 min。方法 LOD 为 0.04 ~ 0.5 μg/kg,LOQ 为 0.08 ~ 1.5 μg/kg,平均回收率为 90.26% ~ 105.73%,RSD 均低于 3.29%。Wang 等^[10]用 ASE 法提取禽蛋中 TAP、FF 和 FFa,用乙腈 - 氨水 (98:2, V/V) 萃取样品,用乙腈饱和正己烷脱脂。LOD 和 LOQ 分别为 1.8 ~ 4.9 μg/kg 和 4.3 ~ 11.7 μg/kg,回收率均在 80.1% 以上。

1.4 亚临界水萃取 (Subcritical water extraction, SWE) 亚临界水萃取是一种环保的萃取技术,也称为加压热水萃取 (Pressurized hot water extraction, PHWE)。SWE 是一种从固体和半固体样品中定量萃取极性和非极性化学物质的方法。SWE 基于在 100 ℃和 374 ℃(水的临界点,374 ℃和 22 MPa)之间的温度下使用水作为萃取溶剂,并且在足够高的压力下使其保持液态。

Xiao 等^[11]利用亚临界水萃取家禽组织中的 CAP、TAP、FF 和 FFa。将样品加入硅藻土混合研磨

后,装入不锈钢萃取池中。萃取流程如下:0.2% 氢氧化铵水溶液作为萃取溶剂,萃取温度为 150 ℃,压力为 100 bar,萃取时间为 3 min,两个静态循环。萃取完成后,用 UPLC - MS/MS 检测。平均回收率为 86.8% ~ 101.5%,RSD 低于 7.7%;LOD 为 0.03 ~ 0.5 μg/kg,LOQ 为 0.1 ~ 2.0 μg/kg。徐万邦等^[12]基于 SWE,开发了一种用于测定动物源性食品中氯霉素、土霉素和四环素的快速分析方法。方法的回收率在 92.1% ~ 104.8% 之间,RSD 值在 0.3% ~ 0.5% 之间。

1.5 固相萃取 (Solid - phase extraction, SPE) 与 LLE 相比,SPE 具有不需要使用大量有机溶剂,处理过程中不会出现乳化现象,样品处理简单,耗时短等特点。SPE 中关键步骤是固相萃取吸附剂的选择,吸附剂可以影响选择性、亲和性以及容量。目前,用于 CAPs 残留分析的 SPE 柱填料种类较多,主要有 C18、HLB、MCX、Chem Elut、Florisil 和硅胶等,目前常用的萃取柱见表 1。

表 1 酰胺醇类药物常用的固相萃取柱

Tab 1 Solid phase extraction columns commonly used for amphenicols drugs					
基质	化合物	前处理方法	参数	检测方法	文献
鸡肉、鸡蛋	FF 和 FFa	提取:氨化乙酸乙酯; 净化:C 18 SPE 柱	回收率:76.0% ~ 108%; 回收率:82.1% ~ 96.2%;	UPLC - MS/MS	[13]
鸡蛋及其制品	包括 CAP、TAP 和 FF 在内 8 种药物	提取:80% 乙腈 (含 0.1% 甲酸); 净化:PRIME HLB 柱	RSD:2.13% ~ 5.97%; LOD:0.3 ~ 5.0 μg/kg; LOQ:1.0 ~ 10.0 μg/kg	LC - MS/MS	[14]
鲑鱼和罗非鱼	FFa	提取:乙腈; 净化:MCX 柱	回收率:89% ~ 106%	LC - MS/MS	[15]
蜂蜜	CAP	提取:40 mmol · L ⁻¹ 盐酸; 净化:SCX 柱	回收率: > 88.0%; LOD:0.01 μg/kg	UPLC - MS/MS	[16]
香鱼	CAP、TAP 和 FF	提取:90% 乙腈; 净化:Florisil 柱、羟基化苯乙烯 - 二乙烯基基共聚物萃取柱	回收率:85% ~ 103%; RSD:5% ~ 13%	LC - MS/MS	[17]
鱼肌肉	CAP 和 FF 等 12 种药物	提取:Na ₂ EDTA 和 乙腈:0.1% 甲酸水; 净化:Captiva ND 柱	回收率:83.8% ~ 110.1%; LOQ: < 4.3 μg/kg	LC - MS/MS	[18]
鸡蛋、鸡肉和猪肉	CAP、TAP、FF 和 FFa	提取:乙腈:氨水 (98:2, V/V) 和 乙酸乙酯 净化:CNWBOND Si 柱	回收率:70.6% ~ 112.3%; RSD:1.5% ~ 14.5%	UPLC - MS/MS	[19]
猪肉、牛肉、羊肉和 鸡肉及其产品	CAP、TAP 和 FF	提取:乙酸乙酯和氨水 (98:2, V/V); 净化:CNW Si SPE 柱	回收率:72% ~ 120%; LOD:0.03 ~ 1.50 μg/kg; LOQ:0.05 ~ 5.00 μg/kg	UPLC - MS/MS	[20]
猪肉	CAP、TAP 和 FF	提取:乙腈 净化:Captiva EMR - Lipid 柱	回收率:97.50% ~ 117.00%; RSD:5.55% ~ 8.93%; LOD:0.10 ~ 0.14 μg/kg; LOQ:0.25 ~ 0.47 μg/kg	LC - MS/MS	[21]

1.6 基质固相分散萃取 (Matrix solid - phase dispersion, MSPD) MSPD 是将涂有 C18 等多种聚合物的固相萃取材料与样品一起研磨,制得半干状态的混合物并将其作为填料装柱,然后采用类似 SPE 的方法,用不同的溶剂淋洗萃取柱,将各种待测物洗脱。MSPD 是在 SPE 基础上改进后的处理方法,与 SPE 比较,其优点在于:浓缩了传统样品前处理过程中的提取和净化过程,操作简单。

Pan 等^[22]建立了基于 MSPD 的 UPLC - MS/MS 方法测定鱼肉中的 CAP、TAP 和 FF 的含量。肌肉组织与 C18 分散剂混合研磨,制成固相萃取柱,用乙腈 - 水 (50:50, V/V) 洗脱。CAP、TAP 和 FF 的 CC α 和 CC β 范围分别为 0.02 ~ 0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.11 ~ 0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均回收率为 84.2% ~ 99.8%, RSD 低于 16.6%。Tao 等^[23]建立了测定虾和鱼中 CAP、TAP、FF 和 FFa 的 LC - MS/MS (Liquid chromatography - tandem mass spectrometry, LC - MS/MS) 方法。样品采用 MSPD 萃取净化,将样品与 C18 填料混合装入 MSPD 柱。方法的 CC α 和 CC β 分别为 0.01 ~ 0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.04 ~ 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 83.8% ~ 98.8%, RSD 低于 13.7%。

1.7 磁性固相萃取法 (Magnetic solid - phase extraction, MSPE) 磁性固相萃取技术是以磁性或可磁化的材料作为吸附剂的一种分散固相萃取技术。在 MSPE 过程中,磁性吸附剂不直接填充到吸附柱中,而是被添加到样品的溶液或者悬浮液中,将目标分析物吸附到分散的磁性吸附剂表面,在外部磁场作用下,目标分析物随吸附剂一起迁移,最终通过合适的溶剂洗脱被测物质,从而与样品的基质分离开来。相较常规 DSPE 填料相比,纳米颗粒的比表面积大,扩散距离短,具有非常高的萃取能力和萃取效率。Vuran 等^[24]使用 MSPE 方法提取并净化牛奶样品中的 CAP,高效液相色谱 - 二级线性阵列检测器法 (High - performance liquid chromatography - diode array detector, HPLC - DAD) 检测。作者首先合成了磁性碳纳米纤维,将其作为吸附剂用于吸附 CAP。样品用缓冲液提取,离心后,提取液中加入制

备好的磁性碳纳米纤维吸附 CAP,用 ACN:MeOH (1:1, V/V) 洗脱。方法的 LOD 为 3.02 $\mu\text{g}/\text{L}$,回收率为 94.6% ~ 105.4%, RSD 低于 4.0%。Zhang 等^[25]制备了一种新型的适配体修饰的磁性介孔碳,用于 MSPE 方法净化鱼和鸡肉样品中 CAP。方法 LOD 为 0.94 pmol/L,回收率为 87.0% ~ 107%, RSD 为 3.1% ~ 9.7%。Huang 等^[26]合成了一种新型核酸适配体功能化磁性吸附剂,用于选择性富集食品中的 CAP、TAP 和 FF。首先采用溶胶 - 凝胶法合成磁性二氧化硅包覆的 Fe_3O_4 微球 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$), 然后加入 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷 (3 - Aminopropyltriethoxysilane, APTES) 试剂形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, 再与琥珀酸酐反应形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{COOH}$, 最后加入 EDC/磺基 - NHS 偶联剂,合成了一种非常稳定的吸附剂,用于检测 CAP、TAP 和 FF。该吸附剂基于适配体对分析物的高亲和力,可以特异性地同时识别并富集一些复杂食品基质中的 CAP、TAP 和 FF。

1.8 QuEChERS 方法 QuEChERS (Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 具有快速、简便、价廉、高效、耐用和安全等优点。近年来在动物源性食品中兽药等残留检测领域应用广泛。Mou^[27]采用 QuEChERS 方法提取禽肉和牛肉中 CAP。样品用水:乙腈 (1:1, V/V) 提取, MgSO_4 、PSA 和 C18 吸附剂净化, UPLC - MS/MS 的分析方法测定。LOD 和 LOQ 分别为 0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 99% ~ 111%, RSD 为 0.48% ~ 12.48%。赵浩军等^[28]采用 QuEChERS 方法提取猪肌肉中 CAP 和 FF。以乙腈为提取溶剂,正己烷除脂, C18 吸附剂净化, LC - MS/MS 测定。方法 LOD 为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 81.1% ~ 115.8%, RSD 为 4.2% ~ 11.8%。Jung 等^[29]利用 LC - MS/MS 同时检测牛肉、猪肉、鸡肉、虾、鳗鱼和比目鱼中的 CAP、TAP、FF 和 FFa。通过 QuEChERS 萃取方法进行萃取, PSA 和 MgSO_4 进行样品净化。回收率为 64.26% ~ 116.51%, LOQ 为 0.02 ~ 10.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.9 分子印迹技术 (Molecular imprinting technology, MIT) MIT 是将要分离的目标分子与功能单体通过共价或非共价作用进行预组装,与交联剂共聚物

制备得到聚合物。分子印迹聚合物 (Molecularly imprinted polymer, MIP) 制备简单,能够反复使用,机械强度高,稳定性好。因此,非常适合用于 SPE 的填充剂或 SPME 的涂层填料或 DSPE 的吸附剂来分离复杂样品中的分析物。Samanidou 等^[30]以 CAP 为模板分子,3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 和三乙氧基苯基硅烷 (Triethoxyphenyl silane, TEPS) 为功能前体,原硅酸四甲酯 (Tetramethyl orthosilicate, TMOS) 为交联剂,异丙醇为溶剂/致孔剂,盐酸作为溶胶-凝胶催化剂,合成印迹溶胶-凝胶二氧化硅基无机聚合物吸附剂(溶胶-凝胶 MIP)。合成的 MIP 作为萃取牛奶中 CAP 分子印迹固相萃取 (Molecularly imprinted solid-phase extraction, MISPE) 的吸附剂,LC-MS 检测。方法 RSD 小于 13%,回收率为 85%~106%。Jia 等^[31]以 CAP 作为模板,甲基丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯 (Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) 为交联剂和偶氮二异丁腈 (Azobisisobutyronitrile, AIBN) 为引发剂,甲醇-乙酸 (8:2, V/V) 为溶剂/致孔剂,合成了 MIP (CAP-MIP),用于检测鸡肉、猪肉和鱼肉中的 CAP。方法的 LOD 为 5.0 pg/g,回收率为 71.5%~94.4%。Li 等^[32]建立了一种以磁性分子印迹聚合物 (Magnetic molecularly imprinted polymer, MMIPs) 为 SPE 吸附剂,选择性地提取食品中 CAP 的分析方法。由修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒为支撑材料,CAP 为模板分子,甲基丙烯酸/或丙烯酰胺为功能单体,EGDMA 为交联剂,AIBN 为引发剂,制备了 MMIPs。方法 LOD 为 10 $\mu\text{g/L}$,回收率为 95.31%~106.89%。该方法的优点在于选择性强、灵敏度高、可重复利用等,但该方法仅限于单一化合物的检测,不适于同时检测基质中多种化合物。

1.10 织物相吸附萃取 (Fabric phase sorptive extraction, FPSE) 织物相吸附萃取 (FPSE) 是一种新一代绿色微萃取技术,通过溶胶-凝胶法将吸附剂化学键合在具有大量活性基团的织物基材表面,可

显著提高涂层的热稳定性、化学稳定性和溶剂稳定性。FPSE 是一种高效、简单、快速、绿色的微萃取技术。Samanidou 等^[33]利用 FPSE 提取净化原料奶中的 TAP、FF 和 CAP。使用短链聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG) 创建了一种高极性聚合物涂层 FPSE 介质。TAP、FF 和 CAP 回收率分别为 44%、66.4% 和 81.4%。Chu 等^[34]开发出一种基于填充纳米纤维固相萃取 (Solid phase extraction of filled nanofibers, PFSPE) 方法,用于测定牛奶中的 CAP。采用静电纺丝法制备了聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮 (Polystyrene polyethylene pyrrolidone, PS-PVP) 复合纳米纤维。方法回收率为 97.5%~104.0%,LOD 为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

综上所述,LLE、ATPS、DLLME、SWE、ASE、SPE、MSPD 等是国内外动物性食品中酰胺醇类兽药残留常见样品前处理技术,它们具体的优缺点见表 2。

2 展望

酰胺醇类药物被广泛地应用于畜禽以及水生动物疾病的预防、治疗等其他方面,对畜牧业的发展起到重要的作用,但不合理的使用易造成动物源性食品中兽药的残留。此外,一定比例的药物以母体药物或代谢物的形式通过粪便和尿液的排出进入环境中,对环境以及人类健康造成严重威胁。现如今,虽然色谱、质谱分离检测技术得到了很大的改善,但高效的样品前处理技术对于分析的准确度、目标化合物的响应以及前处理时间的长短影响很大。优秀的样品前处理方法能节约分析时间、最大程度去除基质干扰并使分析结果更加准确,从而获得可靠的检测数据。目前,对于动物性食品中酰胺醇类药物及其代谢物的样品前处理技术有 ATPS、DLLME、SWE、ASE、SPE、MSPD、MSPE、QuEChERS、MIT、FPSE 等方法,已经逐步取代传统的样品前处理法。酰胺醇类药物及其代谢物的样品前处理技术逐渐向自动化、更少的溶剂使用量、更高的样品分析通量以及更适合于复杂基质的方向发展。

表 2 动物性食品中酰胺醇类兽药残留 10 种常见样品前处理技术优缺点比较

Tab 2 Comparison of the advantages and disadvantages of 10 common sample pre – treatment techniques for amphenicols drugs residues in animal food				
前处理方法	简称	优点	缺点	文献
液液萃取	LLE	操作简单;分析性能好;实验条件和仪器要求低	有机溶剂使用量大;样品易污染、灵敏度低;自动化困难,耗时、环境不友好	[35]
水性两相系统萃取	ATPS	高选择性;避免使用有机溶剂;成本低	聚合物的浓度、温度和 pH 对提取效率影响大	[36]
分散液液微萃取	DLLME	操作快速、简单、样品量少、成本低;提取效率高、环境友好、无记忆效应	溶剂选择性低且有限;萃取体积优化困难、基质干扰准确度。	[37 – 38]
加速溶剂萃取	ASE	快速;溶剂用量少;回收率高;自动化	实验条件、仪器要求高	[10]
亚临界水萃取	SWE	绿色溶剂替代有机溶剂萃取;环境友好	高温高压处理,操作要求高	[11, 39]
固相萃取	SPE	安全、高效,较 LLE 有机溶剂使用量少	步骤多、耗时;浓缩导致分析物损失;选择性低;溶剂消耗大;成本高	[40 – 41]
基质固相分散萃取	MSPD	简单;快速性;选择性;溶剂消耗少;无需多次提取	自动化困难;多样本提取耗时	[42]
磁性固相萃取	MSPE	操作简单、快速;廉价;环境友好;提取效率高;可重复性;大体积样品制备	对仪器要求较高	[43]
QuEChERS 方法	QuEChERS	快速、简单、便宜、有效、耐用和安全	选择性低,导致部分待测物回收率低	[44]
分子印迹技术	MIT	选择性强、灵敏度高、可重复性	模板渗漏会导致样品污染,结合位点异质性	[45]
织物相吸附萃取	FPSE	高效、简单、快速、绿色、稳定	纤维布预处理、涂层的制备复杂	[46 – 47]

参考文献:

[1] Liu B, Xie J, Zhao Z, *et al.* Simultaneous determination of 11 prohibited and restricted veterinary drugs and their metabolites in animal – derived foods by ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry coupled with solid phase extraction[J]. *Se Pu*, 2021 , 39 (4) : 406 – 414.

[2] Chen X, Lin T, Liu X, *et al.* Rapid determination of multiple prohibited and restricted veterinary drug residues in fish and shrimp by ultra high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *Se Pu*, 2020, 38 (5) : 538 – 546.

[3] Yao H, Lu Y, Han J, *et al.* Separation, concentration and determination of trace thiamphenicol in egg, milk and honey using polyoxyethylene lauryl ether – salt aqueous two – phase system coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015 , 26 (6) : 1098 – 1110.

[4] Sichilongo K, Kolanyane P. Chloride adduct tandem mass spectrometry for the quantification of thiamphenicol and florfenicol in bovine muscle[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 87 : 103428.

[5] Campone L, Celano R, Piccinelli A L, *et al.* Ultrasound assisted dispersive liquid – liquid microextraction for fast and accurate analysis of chloramphenicol in honey [J]. *Food Research International*, 2019, 115 : 572 – 579.

[6] Amelin V G, Volkova N M, Repin N A, *et al.* Simultaneous determination of residual amounts of amphenicols in food by HPLC with UV – detection[J]. *Journal of Analytical Chemistry (New York, N. Y.)*, 2015, 70 (10) : 1282 – 1287.

[7] Wu H, Zhou M, Xu J, *et al.* Determining a wide range of antibiotics and pesticides in poultry feathers using selective accelerated solvent extraction – liquid chromatography – mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2022, 14 (3) : 250 – 258.

[8] 王波,赵霞,谢恺舟,等. 加速溶剂萃取/液相色谱 – 串联质谱法测定鹌鹑蛋和鸽蛋中氯霉素类药物残留[J]. *分析科学学报*, 2019, 35 (4) : 443 – 448.

Wang B, Zhao X, Xie K Z, *et al.* Determination of chloramphenicol residues in quail and pigeon eggs by accelerated solvent extraction/liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2019, 35 (4) : 443 – 448.

[9] 王波,赵霞,谢恺舟,等. 鸽蛋中氯霉素甲砒霉素氟苯尼考及其代谢物氟苯尼考胺同时检测的超高效液相色谱 – 串联质谱法的建立[J]. *中国兽医学*, 2019, 49 (3) : 393 – 402.

Wang B, Zhao X, Xie K Z, *et al.* Establishment of an ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of chloramphenicol thiamphenicol and its metabolite florfenicol in pigeon eggs[J].

- Chinese Journal of Veterinary Sciences, 2019, 49 (3): 393–402.
- [10] Wang B, Xie X, Zhao X, *et al.* Development of an accelerated solvent extraction – ultra – performance liquid chromatography – fluorescence detection method for quantitative analysis of thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine in poultry eggs [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1830.
- [11] Xiao Z M, Song R, Rao Z H, *et al.* Development of a subcritical water extraction approach for trace analysis of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicol amine in poultry tissues [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1418: 29–35.
- [12] 徐万帮, 胡音, 洪建文, 等. 亚临界水萃取 – HPLC 法测定动物源食品中土霉素、四环素和氯霉素残留量[J]. *中国药房*, 2013, 24(25): 2356–2358.
- Xu W B, Hu Y, Hong J W, *et al.* Determination of oxytetracycline, tetracycline and chloramphenicol residues in animal food by subcritical water extraction HPLC [J]. *China Pharmacy*, 2013, 24 (25): 2356–2359.
- [13] 王丽英, 任贝贝, 路杨, 等. 超高效液相色谱 – 串联质谱法测定鸡肉、鸡蛋中氟苯尼考和氟苯尼考胺残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5056–5061.
- Wang L Y, Ren B B, Lu Y, *et al.* Determination of florfenicol and florfenicolamine residues in chicken and egg by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2020, 11 (15): 5056–5061.
- [14] 高敏, 孔兰芬. 固相萃取 – 高效液相色谱 – 串联质谱法同时检测鸡蛋及其制品中 8 种兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6377–6383.
- Gao M, Kong L F. Simultaneous determination of 8 veterinary drug residues in eggs and their products by solid phase extraction high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2021, 12 (16): 6377–6383.
- [15] Sin D W, Ho C, Wong Y. Phenylboronic acid solid phase extraction cleanup and Isotope dilution liquid chromatography – tandem mass spectrometry for the determination of florfenicol amine in fish muscles[J]. *Journal of AOAC International*, 2015, 98(3): 566–574.
- [16] 高何刚. 超高效液相色谱 – 串联质谱法测定蜂蜜中氯霉素和甲硝唑残留[J]. *广东化工*, 2017, 44(15): 255–256.
- Gao H G. Determination of chloramphenicol and metronidazole residues in honey by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44 (15): 255–256.
- [17] Minatani T, Sakamoto Y, Nagai H, *et al.* Determination of residues of phenicol drugs in *plecoglossus altivelis* by LC – MS/MS[J]. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 2017, 58 (3): 143–148.
- [18] Monteiro S H, Francisco J G, Campion T F, *et al.* Multiresidue antimicrobial determination in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) cage farming by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Aquaculture*, 2015, 447: 37–43.
- [19] 陈涛, 倪建秀, 陈桂芳, 等. 超高效液相色谱 – 串联质谱检测鸡蛋、鸡肉和猪肉中酰胺醇类药物残留[J]. *畜牧与兽医*, 2020, 52(6): 66–75.
- Chen T, Ni J X, Chen G F, *et al.* Determination of Amide Alcohol Residues in Eggs, Chicken and Pork by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. *Livestock and Veterinary Medicine*, 2020, 52 (6): 66–75.
- [20] Wu X Y, Shen X X, Cao X Y, *et al.* Simultaneous determination of amphenicols and metabolites in animal – derived foods using ultrahigh – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 2021: 3613670.
- [21] 王东鹏, 叶诚, 李小莎. Captiva EMR – Lipid 固相萃取结合高效液相色谱 – 串联质谱法同时测定猪肉中氯霉素类药物残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7660–7666.
- Wang D P, Ye C, Li X S. Simultaneous determination of chloramphenicols residues in pork by Captiva EMR Lipid solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2021, 12 (19): 7660–7666.
- [22] Pan X D, Wu P G, Jiang W, *et al.* Determination of chloramphenicol, thiamphenicol, and florfenicol in fish muscle by matrix solid – phase dispersion extraction (MSPD) and ultra – high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2015, 52: 34–38.
- [23] Tao Y, Zhu F, Chen D, *et al.* Evaluation of matrix solid – phase dispersion (MSPD) extraction for multi – fenicols determination in shrimp and fish by liquid chromatography – electrospray ionisation tandem mass spectrometry[J]. *Food chemistry*, 2014,

- 150; 500 – 506.
- [24] Vuran B, Ulusoy H I, Sarp G, *et al.* Determination of chloramphenicol and tetracycline residues in milk samples by means of nanofiber coated magnetic particles prior to high – performance liquid chromatography – diode array detection [J]. *Talanta*, 2021, 230; 122307.
- [25] Zhang Q, Zhou Q, Yang L, *et al.* Covalently bonded aptamer – functionalised magnetic mesoporous carbon for high – efficiency chloramphenicol detection [J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(13); 2610 – 2618.
- [26] Huang S F, Gan N, Liu H B, *et al.* Simultaneous and specific enrichment of several amphenicol antibiotics residues in food based on novel aptamer functionalized magnetic adsorbents using HPLC – DAD [J]. *Journal of Chromatography B*, 2017, 1060; 247 – 254.
- [27] Mou S A, Islam R, Shoeb M, *et al.* Determination of chloramphenicol in meat samples using liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(10); 5670 – 5675.
- [28] 赵浩军, 杨青梅岭, 张燕, 等. QuEChERS – 高效液相色谱 – 串联质谱法同时测定猪肉中氯霉素、氟苯尼考和五氯酚的残留量 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11 (12); 4121 – 4126.
- Zhao H J, Yang Q M L, Zhang Y, *et al.* Simultaneous determination of chloramphenicol, florfenicol and pentachlorophenol residues in pork by QuEChERS high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2020, 11 (12); 4121 – 4126.
- [29] Jung H N, Park D H, Choi Y J, *et al.* Simultaneous quantification of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicol amine in animal and aquaculture products using liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 8; 812803.
- [30] Samanidou V, Kehagia M, Kabir A, *et al.* Matrix molecularly imprinted mesoporous sol – gel sorbent for efficient solid – phase extraction of chloramphenicol from milk [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 914; 62 – 74.
- [31] Jia B J, Huang J, Liu J X, *et al.* Detection of chloramphenicol in chicken, pork and fish with a molecularly imprinted polymer – based microtiter chemiluminescence method [J]. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2019, 36(1); 74 – 83.
- [32] Li Z W, Chan L, Na W, *et al.* Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers with double functional monomers for the extraction and detection of chloramphenicol in food [J]. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2018, 1100 – 1101; 113 – 121.
- [33] Samanidou V, Galanopoulos L D, Kabir A, *et al.* Fast extraction of amphenicols residues from raw milk using novel fabric phase sorptive extraction followed by high – performance liquid chromatography – diode array detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 855; 41 – 50.
- [34] Chu L L, Deng J J, Kang X J. Packed – nanofiber solid phase extraction coupled with HPLC for the determination of chloramphenicol in milk [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(46); 6499 – 6506.
- [35] Khatibi S A, Hamidi S, Siahi – Shadbad M R. Application of liquid – liquid extraction for the determination of antibiotics in the foodstuff; recent trends and developments [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2022, 52(2); 327 – 342.
- [36] Dimitrios B, Abuzar K, Marcello L, *et al.* Food sample preparation for the determination of sulfonamides by high – performance liquid chromatography: state – of – the – art [J]. *Separations*, 2018, 5(2); 1 – 26.
- [37] Saad S M, Aling N A, Miskam M, *et al.* Magnetic nanoparticles assisted dispersive liquid – liquid microextraction of chloramphenicol in water samples [J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(4); 200143.
- [38] Pastor – Belda M, Campillo N, Arroyo – Manzanares N, *et al.* Determination of amphenicol antibiotics and their glucuronide metabolites in urine samples using liquid chromatography with quadrupole time – of – flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2020, 1146; 122122.
- [39] Cheng Y, Xue F, Yu S, *et al.* Subcritical Water Extraction of Natural Products [J]. *Molecules*, 2021, 26(13); 4004.
- [40] Perez – Rodriguez M, Pellerano R G, Pezza L, *et al.* An overview of the main foodstuff sample preparation technologies for tetracycline residue determination [J]. *Talanta*, 2018, 182; 1 – 21.
- [41] Rozaini M, Yahaya N, Saad B, *et al.* Rapid ultrasound assisted emulsification micro – solid phase extraction based on molecularly imprinted polymer for HPLC – DAD determination of bisphenol A

- in aqueous matrices[J]. *Talanta*, 2017, 171: 242–249.
- [42] Khatibi S A, Hamidi S, Siahi – Shadbad M R. Current trends in sample preparation by solid – phase extraction techniques for the determination of antibiotic residues in foodstuffs; a review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 61(20): 3361–3382.
- [43] Nasir A, Yahaya N, Zain N, *et al.* Thiol – functionalized magnetic carbon nanotubes for magnetic micro – solid phase extraction of sulfonamide antibiotics from milks and commercial chicken meat products [J]. *Food Chemistry*, 2019, 276: 458–466.
- [44] Liu B, Xie J, Zhao Z, *et al.* Simultaneous determination of 11 prohibited and restricted veterinary drugs and their metabolites in animal – derived foods by ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry coupled with solid phase extraction[J]. *Se Pu*, 2021, 39(4): 406–414.
- [45] Sara C C, José O F. Extraction techniques with deep eutectic solvents[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 225–239.
- [46] Kabir A, Samanidou V. Fabric Phase Sorptive Extraction: A Paradigm Shift Approach in Analytical and Bioanalytical Sample Preparation[J]. *Molecules*, 2021, 26(4): 865.
- [47] 杨雨希, 康天惠, 孙雪纯, 等. 基于织物相吸附萃取技术测定藿香正气水中浸出物及风险评估[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(12): 1681–1689.
- Yang Y X, Kang T H, Sun X C, *et al.* Determination and risk assessment of the extracts from Huoxiang Zhengqi water based on fabric phase adsorption extraction technology [J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2021, 40 (12): 1681–1689.

(编辑:侯向辉)