

磁性一步式净化-高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱测定鲤鱼中 54 种兽药残留

文字鹏^{1,2}, 霍文迪^{2,3}, 张超英², 刘欢², 穆迎春², 吴立冬², 李晋成^{2*}

(1. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306; 2. 中国水产科学研究院, 农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141; 3. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617)

摘要:水产食品中含有脂肪、蛋白质等干扰物质,这些干扰物质不仅会影响目标化合物分析检测的结果,大大降低检测效率,也会对检测仪器造成污染。干扰物质的有效去除是食品质量检测领域的关键环节之一。为了降低水产品中干扰物质的影响,本研究采用磁性一步式净化,结合高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱(HPLC-QTRAP-MS/MS)建立了鲤鱼中 54 种兽药残留的检测方法。对样品前处理过程进行优化,添加一定量的四氧化三铁颗粒使得净化材料获得磁性,以金属有机骨架材料(ZIF-67)作为去除提取液中的脂肪酸和有机酸等干扰物质的净化剂,以十八烷基键合硅胶净化材料(C₁₈)作为去除非极性杂质的辅助净化剂材料,采用磁性一步式净化进行净化处理;借助超高效液相色谱实现快速分离,三重四极杆质谱仪进行测定,基质匹配外标法定量分析,实现快速、准确测定鲤鱼中 54 种兽药残留量。54 种兽药在 0.5~50.0 µg/L 范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均在 0.99 以上,其检出限和定量限分别为 0.5~1.0 µg/kg 和 1.0~2.0 µg/kg;在 2.0、5.0、20.0 µg/kg 3 个水平下,样品加标回收率为 81.34%~109.85%,精密度的考察结果显示日内及日间相对标准偏差均小于 10%。该方法可作为鲤鱼中兽药监测方法,其符合经济、简便、高效的要求,且灵敏度高,重复性好。

关键词:兽药;磁性一步式净化;高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱;鲤鱼

中图分类号:O658

文献标识码:A

Magnetic one-step purification-high performance liquid chromatography-triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometry for the determination of 54 veterinary drug residues in carp

WEN Yupeng^{1,2}, HUO Wendi^{2,3}, ZHANG Chaoying², LIU Huan², MU Yingchun²,
WU Lidong², LI Jincheng^{2*}

(1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China; 3. School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Aquatic food products contain interfering substances, such as fats and proteins, which affect the analysis and detection of target compounds by significantly reducing detection efficiency and contaminating detection instruments. Effectively removing interfering substances is a key step in the field of food quality testing. To reduce the influence of interfering substances in aquatic products, this study established a detection method for 54 veterinary drug residues in carp by using

收稿日期:2024-12-18

* 通讯联系人.E-mail:lijc@cafs.ac.cn.

基金项目:中国水产科学研究院基本科研业务基金(2025XT04);现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-48);中国水产科学研究院科技创新项目(2020TD75).

Foundation item: Basic Scientific Research Expenses of Chinese Academy of Fishery Sciences (No. 2025XT04); Special Funds for the Construction of Modern Agricultural Industrial Technology System (No. CARS-48); Science and Technology Innovation Project of Chinese Academy of Fishery Sciences (No. 2020TD75).

magnetic one-step purification combined with high performance liquid chromatography-triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometry (HPLC-QTRAP-MS/MS). The purification process uses solvothermally synthesized spherical magnetite as the magnetic material. This material is strongly magnetic and enables impurities to be efficiently separated and collected. Additionally, a metal-organic framework material with an amino-rich surface (ZIF-67) was self-assembled to serve as the purifying agent. ZIF-67 is particularly effective at removing polar impurities during the magnetic one-step purification process. Scanning electron microscopy confirmed the successful synthesis of both materials, ensuring their structural integrity and suitability for the intended application. Acetonitrile was chosen as the extraction solvent owing to its excellent solubilizing properties. Furthermore, formic acid was added to enhance the extraction efficiencies of acidic veterinary drugs. Anhydrous sodium sulfate was used to remove water from the matrix, thereby further improving the purity of the extract. The extract underwent magnetic one-step purification following centrifugation, which effectively removed interfering substances while preserving the target compounds. Chromatographic separation was achieved using the C₁₈ RRHD column (15 cm×4.6 mm, 2.7 μm), with 5 mmol/L ammonium acetate solution (containing 0.2% formic acid) and 0.2% formic acid in methanol used as mobile phases. HPLC-QTRAP-MS/MS was then used to separate and determine the analytes, with data collected in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The 54 veterinary drugs were quantitatively analyzed using matrix-matched standard curves, thereby ensuring accurate quantification even for complex matrices. Various parameters that affect the purification fillers were investigated to optimize the purification process. Octadecyl-bonded silica gel (C₁₈) was used as an auxiliary purification material as it is known to effectively remove non-polar impurities. Combining 60 mg of ZIF-67 with 50 mg of C₁₈ yielded the best purification results. All 54 compounds exhibited weak matrix effects after pretreatment and purification, with a value of only 18.11% recorded for the compound that exhibited the most significant matrix effect. The 54 veterinary drugs exhibited excellent linear relationships between response and concentration in the 0.5–50.0 μg/L range, with all coefficients of determination (r^2) above 0.99. Detection and quantification limits of 0.5–1.0 and 1.0–2.0 μg/kg were recorded, respectively. The performance of the method was evaluated by spiking blank carp matrix samples at three concentrations (2.0, 5.0, and 20.0 μg/kg). The recovery rates of the spiked samples ranged between 81.34% and 109.85%, and intra-day and inter-day relative standard deviations were less than 10%. The rapidity and accuracy of the developed method were assessed through comparisons with existing veterinary-drug detection methods, which revealed that the developed method is more sensitive and repeatable. Furthermore, the feasibility of the established detection method was verified by testing commercial aquatic products. No target veterinary drugs were detected in actual samples, which highlights the reliability of the developed method. In conclusion, the method developed in this study provides an effective means of monitoring veterinary drugs in carp. It meets the requirements of economy, simplicity, and efficiency while exhibiting high sensitivity and reproducibility. The developed approach represents a significant advancement in the field of aquatic food safety testing and is expected to ensure more accurate and reliable detection of veterinary drug residues.

引用本文: 文字鹏, 霍文迪, 张超英, 刘欢, 穆迎春, 吴立冬, 李晋成. 磁性一步式净化-高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱测定鲤鱼中 54 种兽药残留. 色谱, 2025, 43(11): 1209-1221.

WEN Yupeng, HUO Wendi, ZHANG Chaoying, LIU Huan, MU Yingchun, WU Lidong, LI Jincheng. Magnetic one-step purification-high performance liquid chromatography-triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometry for the determination of 54 veterinary drug residues in carp. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(11): 1209-1221.

Key words: veterinary drugs; magnetic one-step purification; high performance liquid chromatography-triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometry (HPLC-QTRAP-MS/MS); crap

随着我国经济的快速发展,居民在饮食健康方面的关注度也在不断提升。水产品因其营养丰富、低脂肪和高蛋白的特点,受到消费者的青睐。但是,个别养殖商家对合理用药缺乏足够的认识,其在防治动物病害的过程中,会有误用兽药或过量使用的操作,导致水产食品中兽药残留超标。这不仅直接影响水产动物的产品质量以及渔业的健康发展,还能通过食物链的传递作用间接影响人民群众的健康。我国《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》(GB 31650-2019)、《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)和中华人民共和国农业农村部公告第 250 号等标准和规范中对类固醇激素类、硝基咪唑类等药物的限量也进行了严格规定^[1,2]。因此,为了促进水产行业的高质量发展,开展水产品中兽药残留检测方法研究已经成为行业热点。

目前,水产品中兽药残留的检测方法主要有高效液相色谱法^[3]、高效液相色谱-质谱法^[4]、气相色谱法^[5]等。其中,高效液相色谱-质谱法凭借其灵敏度高、定性和定量准确的优点,成为目前检测水产品中兽药残留的主流方法。

研究人员虽然一直致力于发展水产品中兽药残留的检测方法,但由于水产品中含有较高含量的脂肪和蛋白质等干扰物质,因此仍需要采用复杂的样品前处理方法,如固相萃取^[6]、QuEChERS^[7]和磁性一步式净化方法^[8]等,进行提取液中目标化合物的净化、富集。磁性一步式净化方法凭借其简单、快速的优点,引起了关注。

磁性一步式净化是在传统 QuEChERS 萃取和分散固相萃取除杂净化的基础上发展而来的一种新型高效样品前处理技术^[9]。传统的 QuEChERS 萃取和分散固相萃取除杂净化均需采用高速离心以实现提取液与样品基质或净化填料的分离,无法用于大量样品的快速前处理。崔勇等^[10]发现在分散固相萃取除杂净化的过程中,将磁性功能材料作为净化吸附剂,可以快速完成净化液和样品基质的快速分离,建立了磁性一步式净化-超高效液相色谱-质谱测定 α -鹅膏毒肽的方法。刘真真等^[11]利用

磁性纳米材料 Fe_3O_4 -PSA 磁分离和净化的优势与超高效液相色谱-三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)定量分析的优势,建立了同时对猕猴桃中 52 种农药及相关农药代谢物进行快速分析的方法。除了磁性纳米材料,刘小琦等^[12]在磁性一步式净化中,将磁性纳米颗粒和 PSA 作为混合净化吸附剂以增强净化效果,建立了鱼中 13 种全氟及多氟烷基化合物高效液相色谱-质谱分析方法,加标回收率为 78.1%~118%。磁性材料是近年国内外研究的热点,其具有超顺磁性、易功能化修饰、易分离目标分析物等优势^[13,14]。在含有目标分析物的提取液中,将磁性净化材料直接添加到其中,分散的磁性净化材料会将提取液中的杂质吸附到表面;在外部磁力作用下,杂质可快速随材料聚集,从而实现高效的固液分离。这一过程省略了耗时的过滤或离心操作,显著提升了分离效率。在磁性材料的作用下,不仅净化效率得到提高,而且可以实现短时内处理高通量样品的目的。本研究通过自组装合成了表面富含氨基的金属有机骨架材料(ZIF-67)^[15],并选择其作为磁性一步式净化过程中极性杂质的净化剂。ZIF-67 由过渡金属和有机咪唑脂反应形成,其表面含有氨基,可通过离子交换作用去除提取液中的脂肪酸和有机酸等干扰物质^[16]。为了进一步增强净化效果,在磁性三氧化二铁、ZIF-67 的基础上,以十八烷基键合硅胶净化材料(C_{18})作为去除非极性杂质的辅助净化剂,从而获得效果优良的磁性一步式净化材料。基于此,本研究采用高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱(HPLC-QTRAP-MS/MS),以水产品中 54 种兽药残留为目标,以鲤鱼为研究对象,通过结合 ZIF-67 的磁性一步式净化方法,建立了鲤鱼中 54 种兽药的检测方法,为鲤鱼等鱼类产品中兽药残留的快速检测提供了技术支撑,也为其他种类水产品的兽药残留检测方法的开发提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

QTRAP® 5500 高效液相色谱-三重四极杆/复合

线性离子阱质谱仪(美国 SCIEX 公司);JC-FA3204 电子天平(青岛精诚仪器仪表有限公司);45 Position N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation Associates 公司);0.22 μm Nylon 针式过滤器(温州迈凯科技有限公司);L18-P631 多功能粉碎机(浙江红素实业有限公司);JL-PO2500S 多管振荡混匀仪(上海靳澜仪器制造有限公司);50 mL 水热合成高压反应釜(上海凌科实业发展有限公司)。

乙腈(HPLC 级)和甲醇(HPLC 级)均购自美国 Baker 公司;甲酸(分析纯)购自北京化工厂;乙酸铵(色谱级,99.0%)、无水硫酸钠(分析纯,99.00%)、乙二醇(分析纯,98%)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%)和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%)均购自上海阿拉丁生物科技股份有限公司;2-甲基咪唑(分析纯,99%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; C_{18} (40~60 μm)购自上海安谱实验科技股份有限公司;蒸馏水(杭州娃哈哈集团有限公司);54 种兽药混合标准溶液(100 mg/L)购自天津阿尔塔科技有限公司。鲤鱼样品购自北京市本地市场。

1.2 标准溶液的配制

溶剂混合标准工作溶液:以甲醇为溶剂,将 54 种目标化合物的标准储备溶液(100 mg/L)进行逐级稀释,得到质量浓度为 1 mg/L 的目标化合物混合标准工作液,配好后于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存。

基质混合标准溶液:将带皮肌肉经过前处理操作,得到空白基质提取液,对上述混合标准工作液进行稀释,得到质量浓度为 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 的系列基质匹配混合标准溶液。

1.3 磁性颗粒的制备

以溶剂热法在高温高压条件下合成了球形四氧化三铁,具体步骤:以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.06 g)、无水乙酸钠(3.60 g)和乙二醇(80 mL)为原料,将混合液进行 30 min 的磁力搅拌后,转移至 50 mL 高压反应釜内。然后,将最大承压能力为 2 MPa 的反应釜放置于烘箱中,烘箱内部的温度控制在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此条件下,进行 12 h 的反应。

1.4 ZIF-67 的制备

在 100 mL 蒸馏水中,倒入 4 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,搅拌溶液使其溶解混匀;在质量浓度为 15 g/L 的 400 mL 2-甲基咪唑溶液中,将硝酸钴溶液缓缓倒入。然后将混合物继续进行 12 min 的搅拌; $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中放置 20 h 后,生成紫色晶体。

1.5 样品制备方法

1.5.1 提取

取冷冻保存的鲤鱼样品解冻至室温,称取 (2.00 ± 0.01) g 样品于 15 mL 离心管中。然后,加入 10.0 mL 1% 甲酸乙腈,在 2 500 r/min 的条件下涡旋振荡 10 min;称取 3 g 无水硫酸钠加入离心管,再次涡旋振荡 10 min;在 8 000 r/min 的转速条件下离心 5 min;然后取上层清液至 15 mL 离心管中,待净化。

1.5.2 净化

移取 2 mL 上清液于 5 mL 离心管中(含有 200 mg 磁性颗粒、100 mg 无水硫酸钠、60 mg ZIF-67 和 50 mg C_{18})。涡旋振荡 1 min,磁分离;取上清液,氮吹浓缩后,复溶;过 0.22 μm 滤膜,待上机检测。

1.6 分析条件

1.6.1 色谱条件

色谱柱: C_{18} RRHD 色谱柱(15 cm $\times$ 4.6 mm,2.7 μm);柱温箱柱温为 $45\text{ }^\circ\text{C}$;流速为 0.40 mL/min;进样量为 10 μL ;洗脱程序:0~1 min,5%B;1~5 min,5%B~30%B;5~9 min,30%B~60%B;9~20 min,60%B~95%B;20~22 min,95%B;22~22.1 min,95%B~5%B;22.1~26 min,5%B;流动相 A 相为含 0.2% 甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵水溶液,流动相 B 相为 0.2% 甲酸甲醇溶液。

1.6.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI);离子化模式:正离子;数据采集模式:多反应监测模式;气帘气压力(CUR):0.21 MPa;喷雾电压(IS):5 500.0 V;离子源温度(TEM):650.0 $^\circ\text{C}$;雾化气压力(GS1):0.41 MPa;辅助气压力(GS2):0.38 MPa。54 种目标化合物的质谱参数见表 1。

表 1 目标化合物的保留时间和质谱参数

Table 1 Retention times and MS parameters of the target compounds

Compound	Retention time/min	Parent ion (m/z)	Product ion (m/z)	DP/V	CE/eV
Adamantane amine compounds (金刚烷胺类化合物)					
Amantadine (金刚烷胺)	9.30	152.1	135.2 [*]	105	23
		152.1	107.1	93	35
Rimantadine (金刚乙胺)	12.00	180.1	163.1 [*]	105	24
		180.1	81.1	90	30

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Compound	Retention time/min	Parent ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	DP/V	CE/eV
Steroid hormone compounds (类固醇激素类化合物)					
Prednisolone (泼尼松龙)	14.06	361.2	343.2*	80	14
		361.2	147.2	80	34
Hydrocortisone (氢化皮质醇)	14.10	363.2	121.1*	80	31
		363.2	105.0	80	68
Betamethasone (倍他米松)	14.70	393.2	355.2*	80	15
		393.2	337.3	80	19
Dexamethasone (地塞米松)	15.10	393.6	373.4*	80	15
		393.6	355.2	80	15
Fludrocortisone 2-acetate (氟氢可的松 2-醋酸盐)	15.30	423.2	343.2*	80	31
		423.2	239.2	80	34
Methylprednisolone (甲基泼尼松龙)	15.31	375.2	339.2*	66	14
		375.2	161.2	66	28
Trenbolone (群勃龙)	15.58	271.0	253.1*	90	27
		271.0	199.0	90	33
Testosterone (睾酮)	16.83	289.2	97.1	80	32
		289.2	109.0*	80	37
Methyltestosterone (甲基睾丸酮)	17.47	303.2	109.0*	106	30
		303.2	97.0	106	28
Megestrol acetate (醋酸甲地孕酮)	18.20	385.1	325.2*	86	21
		385.1	267.1	86	27
Chlormadinone acetate (醋酸氯地孕酮)	18.24	405.1	345.1*	80	14
		405.1	309.1	80	16
Melengestrol acetate (醋酸美伦孕酮)	18.52	397.2	279.2	80	22
		397.2	337.1*	80	14
Nadrolone Phenylpropionate (苯丙诺龙)	21.46	407.2	105.2	80	36
		407.2	257.2*	80	25
Macrolide compounds (大环内酯类化合物)					
Azithromycin (阿奇霉素)	10.83	749.9	591.5*	30	20
		749.9	158.1	30	29
Tilmicosin (替米考星)	11.73	869.5	696.5*	100	52
		869.5	174.2	100	52
Clindamycin (克林达霉素)	11.99	425.3	126.1	50	32
		425.3	377.1*	50	27
Oleandomycin (油霉素)	12.63	688.4	158.2	30	70
		688.4	544.3*	30	42
Erythromycin (红霉素)	13.97	734.4	158.1	116	33
		734.4	576.2*	116	27
Virginiamycin M1 (弗吉尼亚霉素)	15.24	526.1	508.1*	96	21
		526.1	355.1	96	27
Clarithromycin (克拉霉素)	15.37	748.5	158.0	40	40
		748.5	590.4*	40	29
β-Receptor agonist compounds (β-受体激动剂类化合物)					
Salbutamol (沙丁胺醇)	5.44	240.2	148.1	70	24
		240.2	222.1*	70	15
Cimaterol (西马特罗)	5.70	220.0	202.0*	65	13

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Compound	Retention time/min	Parent ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	DP/V	CE/eV
Cimbuterol (辛布特罗)	6.58	220.0	160.0	65	22
		234.0	160.0*	36	19
		234.0	143.0	36	35
Ritodrine (利托德林)	6.93	288.0	121.0	46	29
		288.0	270.0*	46	17
Clencyclohexerol (环己醇)	7.79	319.1	301.0*	80	17
		319.1	203.0	80	27
Clenproperol (克伦丙罗)	8.38	263.1	245.0*	80	14
		263.1	203.0	80	20
Ractopamine (莱克多巴胺)	8.48	302.2	164.1*	80	23
		302.2	107.1	80	51
Clorprenaline (氯丙肾上腺素)	9.10	214.0	154.1*	73	23
		214.0	118.0	73	34
Clenbuterol (克仑特罗)	9.30	277.0	203.0*	65	21
		277.0	168.1	65	38
Formoterol (福莫特罗)	9.39	345.0	149.0*	33	30
		345.0	120.9	40	20
Tulobuterol (图洛特罗)	10.00	228.0	154.0*	65	21
		228.0	118.0	65	35
Bromobuterol (溴特罗)	10.03	367.0	293.0	66	25
		367.0	349.0*	66	17
Isoxsuprine (异舒必利)	10.17	302.0	284.0*	56	27
		302.0	150.0	56	29
Mabuterol (马布特罗)	10.18	311.0	237.1*	40	15
		311.0	217.1	60	25
Bambuterol (班布特罗)	10.36	368.0	294.0*	80	20
		368.0	72.0	80	30
Labetalol (拉贝洛尔)	10.84	329.0	311.0*	60	19
		329.0	162.0	60	33
Salmetero (沙美特罗)	14.95	416.3	398.3*	80	15
		416.3	380.0	80	18
Penbutolol (喷布特罗)	14.96	292.2	236.2*	73	23
		292.2	201.0	73	28
Nitrobenzimidazole compounds (硝基苯并咪唑类化合物)					
Metronidazole (甲硝唑)	6.36	172.2	127.9*	50	20
		172.2	82.0	50	37
Ronidazole (罗硝唑)	6.44	201.2	140.0*	50	15
		201.2	55.0	50	27
Albendazole-2-aminosulfone (阿苯达唑-2-氨基磺)	7.17	240.1	133.1	110	37
		240.1	198.0*	110	25
5-Hydroxythiabendazole (5-羟基噻苯达唑)	7.45	218.0	191.0*	100	35
		218.0	147.0	100	45
5-Chloro-1-methyl-4-nitromidazole (5-氯-1-甲基-4-硝基咪唑)	7.62	162.0	145.0*	74	17
		162.0	116.3	74	17
Thiabendazole (噻苯达唑)	8.65	202.2	175.0*	60	37
		202.2	130.9	60	48
Mebendazole amine (甲苯咪唑胺)	10.57	238.1	105.1	74	27

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Compound	Retention time/min	Parent ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	DP/V	CE/eV
Albendazole-sulfoxide (阿苯达唑磺酰亚胺)	10.66	238.1	133.1 [*]	74	35
		282.1	240.0 [*]	70	19
		282.1	208.0	70	34
Oxfendazole (奥芬唑)	12.07	316.2	159.0	70	43
		316.2	191.1 [*]	70	27
Oxibendazole (奥昔苯达唑)	12.10	250.1	218.1 [*]	100	25
		250.1	176.0	100	35
Mebendazole (甲苯咪唑)	14.07	296.3	264.1 [*]	100	32
		296.3	77.1	100	76
Albendazole (阿苯达唑)	14.53	266.3	234.0 [*]	90	28
		266.3	190.9	90	44
Flubendazole (氟苯达唑)	14.65	314.1	282.0 [*]	90	32
		314.1	123.0	90	48
Triclabendazole (三氯苯达唑)	19.33	359.0	343.8 [*]	100	35
		359.0	199.1	100	55

DP: declustering potential; CE: collision energy; * quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 磁性颗粒和 ZIF-67 的表征

按照 1.3 节和 1.4 节方法所制备的磁性四氧化三铁颗粒和 ZIF-67 的扫描电镜图如图 1 所示。由图 1a 可以看出,四氧化三铁颗粒的外观尺寸均匀,且结构与球形相似。同时,从图中可以观察到颗粒呈现出聚集分布的现象,这是因为四氧化三铁颗粒具有磁性的特性。由图 1b 可以看出,ZIF-67 纳米材料呈十二面体结构,这是 ZIF 材料典型的晶体结构。由此可见,ZIF-67 纳米材料已制备成功。

2.2 仪器分析条件的优化

在本研究中,我们利用 HPLC-QTRAP-MS/MS 对 54 种目标化合物进行了色谱分离和质谱定性定

量分析。首先通过蠕动泵将目标化合物标准溶液注入 ESI 源,选用正/负离子切换全扫描模式对 54 种目标化合物进行全扫描,确定目标化合物母离子信息。实验结果表明,54 种目标化合物均在正离子模式下的响应强度较高,更易形成准分子离子峰。再基于碎片离子扫描结果,选取响应强度相对较高的两个特征离子分别作为每一种目标物的定性和定量离子。54 种目标化合物的质谱信息如表 1 所示。

采用 C₁₈RRHD 色谱柱(15 cm×4.6 mm, 2.7 μm)对 54 种目标化合物进行色谱分离。实验结果表明,采用浓度为 5 mmol/L 的乙酸铵水溶液(含有 0.2% 甲酸)作为 A 相,0.2% 甲酸甲醇作为 B 相,在梯度洗脱程序下,54 种目标化合物的色谱峰具有较高的响应强度,其在 MRM 模式下的色谱图见图 2。

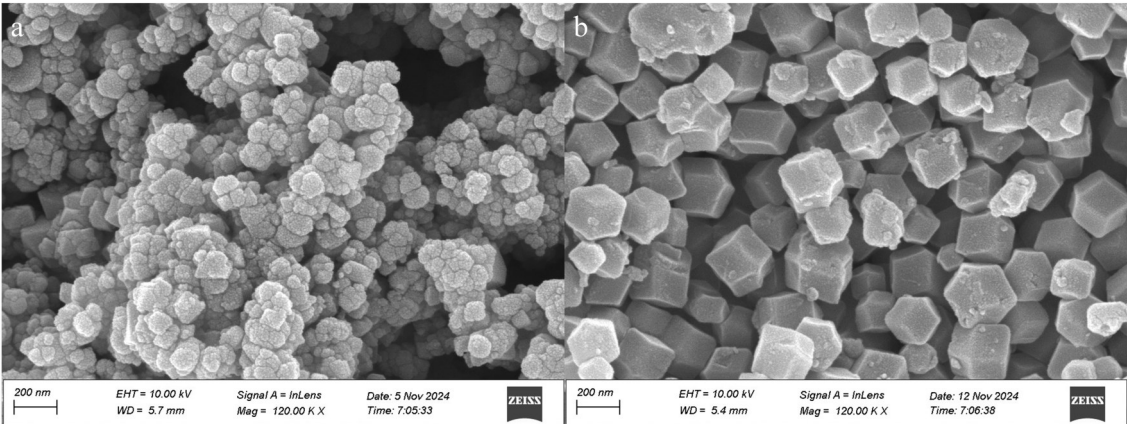


图 1 (a)磁性四氧化三铁颗粒和(b)ZIF-67的扫描电镜图
Fig. 1 Scanning electron microscopy images of (a) Fe₃O₄ and (b) ZIF-67

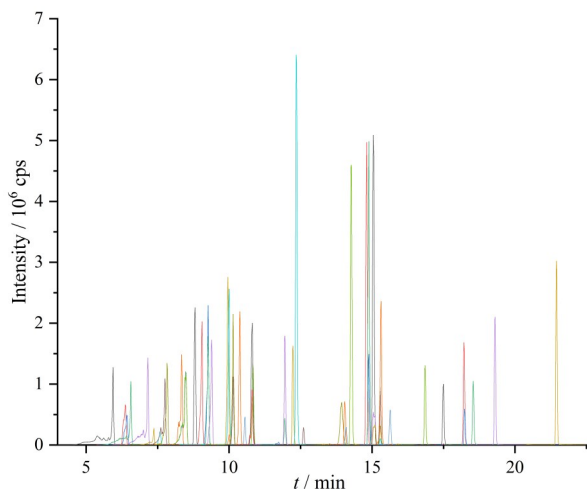


图2 54种兽药混合标准溶液(10.0 μg/L)的MRM色谱图

Fig.2 MRM chromatogram of the 54 veterinary drugs (10.0 μg/L) in the mixed standard solution

2.3 样品前处理条件的优化

2.3.1 净化材料质量的优化

为了降低干扰物质对检测结果的影响,本研究在上机前采用磁性一步式净化对样品提取液进行净化。ZIF-67 表面含有氨基,可通过离子交换作用去除提取液中的脂肪酸和有机酸等干扰物质。本文比较了 0、20、50、60、80 和 100 mg ZIF-67 对 54 种兽药的净化效果,实验结果详见图 3。结果表明,当使用 60 mg ZIF-67 作为净化材料时,样品提取液的净化效果最好,大部分目标物的回收率为 80%~110%,因此最终选择 60mg ZIF-67 作为净化材料。

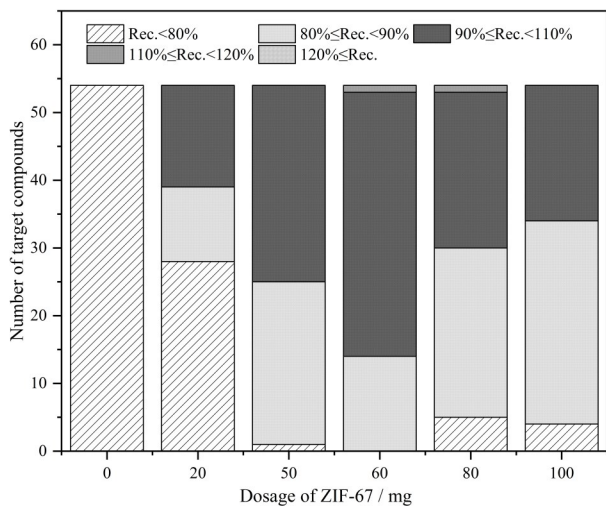


图3 不同用量的 ZIF-67 对 54 种兽药净化效果的影响

Fig.3 Effects of different dosages of ZIF-67 on the purification effect of the 54 veterinary drugs

Rec.: recovery.

2.3.2 辅助净化材料质量的优化

C₁₈ 是一种常用的除脂肪净化材料,其填料表面为疏水性的长链烷基基团,对提取液中的脂肪具有良好的吸附去除作用^[17]。为了提高提取液中脂肪去除效率,本文在采用 60 mg ZIF-67 作为净化填料的基础上,进一步引入 C₁₈ 组成复合净化材料。本文详细比较了不同质量(0、20、50、80、100、120、150 mg) C₁₈ 对 54 种兽药净化效果的影响,实验结果详见图 4。实验结果表明,当使用 60 mg ZIF-67 和 50 mg C₁₈ 作为净化材料时,样品提取液的净化效果最好,大部分目标物的回收率为 90%~110%,因此最终选择 60 mg ZIF-67 和 50 mg C₁₈ 作为净化材料组合使用。

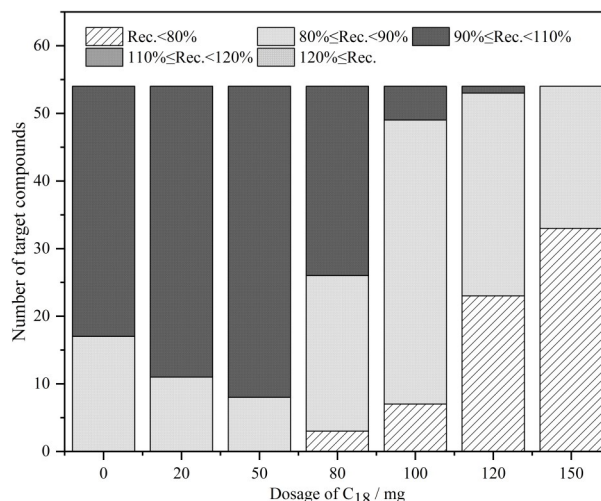


图4 不同用量的 C₁₈ 对 54 种兽药净化效果的影响

Fig.4 Effects of different dosages of C₁₈ on the purification effect of the 54 veterinary drugs

2.4 基质效应

在使用质谱对水产品中的残留药物进行分析时,样品提取液中的干扰物质会影响目标化合物的质谱响应,进而产生基质效应(ME),并影响目标化合物定量结果的准确性^[18]。在本研究中,为了评估基质效应对检测结果的影响,将 ME 定义为 $(A_m/A_s - 1) \times 100\%$; 其中, A_s 代表标准工作溶液的峰面积, A_m 代表基质匹配标准溶液的峰面积。实验结果表明,在 54 种化合物中,有 37 种化合物的 ME 小于 0,表现出基质抑制效应;其余 17 种化合物的 ME 大于 0,表现出基质增强效应。经过前处理净化操作之后,54 种化合物的 ME 均在 -20%~20% 范围内,表现为弱基质效应,基质效应最为明显的化合物的基质效应值仅为 18.11%。为了提高定量分析结果的准确性,本实验选择基质匹配校正法,可以在较大

程度上降低基质效应的影响。

2.5 方法学验证

2.5.1 线性方程、检出限和定量限

用空白样品基质提取液对 54 种兽药的混合标准工作溶液进行稀释,配制成系列质量浓度(0.5、1、2、5、10、20、50 $\mu\text{g/L}$)的基质匹配混合标准溶液,上机检测。以目标化合物的质量浓度为横坐标,峰面

积为纵坐标,绘制基质匹配标准曲线。结果表明,54 种兽药在 0.5~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均大于 0.99。以阴性鲤鱼样品为基质进行加标,分别以信噪比(S/N)等于 3 和 10 的样品含量作为 LOD 和 LOQ,结果显示,54 种兽药的 LOD 和 LOQ 分别在 0.5~1.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 1.0~2.0 $\mu\text{g/kg}$ 范围内(见表 2)。

表 2 54 种兽药的回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients (r^2), LODs and LOQs of the 54 veterinary drugs

Compound	Regression equation	r^2	LOD/($\mu\text{g/kg}$)	LOQ/($\mu\text{g/kg}$)
Chlormadinone acetate	$Y=1.56 \times 10^5 X + 1.32 \times 10^4$	0.9916	0.5	1.0
Melengestrol acetate	$Y=1.07 \times 10^5 X + 6.82 \times 10^3$	0.9976	0.5	1.5
Testosterone	$Y=4.47 \times 10^5 X + 4.95 \times 10^4$	0.9987	0.5	1.5
Megestrol acetate	$Y=3.06 \times 10^5 X + 2.97 \times 10^4$	0.9982	0.5	1.0
Betamethasone	$Y=6.16 \times 10^5 X + 8.89 \times 10^4$	0.9921	0.5	1.2
Prednisolone	$Y=1.10 \times 10^5 X + 5.34 \times 10^3$	0.9944	0.5	1.0
Hydrocortisone	$Y=2.56 \times 10^5 X + 1.12 \times 10^4$	0.9932	1.0	2.0
Methylprednisolone	$Y=2.16 \times 10^5 X + 1.37 \times 10^5$	0.9935	0.5	1.0
Methyltestosterone	$Y=5.67 \times 10^5 X + 9.73 \times 10^4$	0.9949	0.5	1.5
Nadrolone phenylpropionate	$Y=1.67 \times 10^5 X + 1.43 \times 10^4$	0.9968	0.5	1.5
Trenbolone	$Y=6.24 \times 10^5 X + 1.29 \times 10^5$	0.9963	0.5	1.2
Dexamethasone	$Y=8.34 \times 10^5 X + 1.95 \times 10^5$	0.9977	0.5	1.2
Fludrocortisone 2-acetate	$Y=2.75 \times 10^5 X + 1.45 \times 10^4$	0.9947	0.5	1.5
Tilmicosin	$Y=3.32 \times 10^5 X + 3.93 \times 10^4$	0.9995	0.5	1.0
Azithromycin	$Y=3.84 \times 10^5 X + 5.23 \times 10^4$	0.9915	0.5	1.0
Clarithromycin	$Y=1.61 \times 10^5 X - 6.73 \times 10^3$	0.9926	1.0	2.0
Erythromycin	$Y=5.34 \times 10^5 X + 6.77 \times 10^4$	0.9980	1.0	1.5
Clindamycin	$Y=2.01 \times 10^5 X + 7.37 \times 10^4$	0.9990	0.5	1.0
Oleandomycin	$Y=1.11 \times 10^5 X + 6.29 \times 10^5$	0.9973	0.5	1.2
Virginiamycin M1	$Y=1.45 \times 10^5 X + 1.12 \times 10^5$	0.9911	0.5	1.2
Clorprenaline	$Y=1.59 \times 10^5 X + 1.03 \times 10^5$	0.9961	0.5	1.0
Clenbuterol	$Y=1.22 \times 10^5 X + 1.53 \times 10^3$	0.9975	1.0	2.0
Penbutolol	$Y=6.63 \times 10^5 X + 2.05 \times 10^5$	0.9984	1.0	1.5
Cimaterol	$Y=1.53 \times 10^5 X - 1.78 \times 10^4$	0.9959	0.5	1.5
Salbutamol	$Y=6.17 \times 10^5 X + 2.19 \times 10^3$	0.9928	0.5	1.2
Tulobuterol	$Y=9.84 \times 10^4 X - 8.97 \times 10^3$	0.9942	0.5	1.0
Formoterol	$Y=2.90 \times 10^5 X + 8.84 \times 10^4$	0.9970	0.5	1.0
Mabuterol	$Y=1.15 \times 10^5 X + 1.97 \times 10^4$	0.9945	0.5	1.0
Salmetero	$Y=8.15 \times 10^4 X + 1.23 \times 10^4$	0.9971	0.5	1.0
Bambuterol	$Y=4.51 \times 10^5 X + 1.20 \times 10^5$	0.9986	0.5	1.2
Clencyclohexerol	$Y=5.78 \times 10^5 X + 2.42 \times 10^5$	0.9951	0.5	1.5
Clenproperol	$Y=5.52 \times 10^5 X - 1.07 \times 10^4$	0.9964	0.5	1.2
Cimbuterol	$Y=6.73 \times 10^5 X + 1.68 \times 10^5$	0.9938	1.0	2.0
Ritodrine	$Y=2.76 \times 10^5 X + 5.13 \times 10^4$	0.9999	0.5	1.0
Isoxsuprine	$Y=3.17 \times 10^5 X + 1.06 \times 10^5$	0.9997	0.5	1.0
Bromobuterol	$Y=1.61 \times 10^6 X + 1.73 \times 10^6$	0.9929	0.5	1.0
Labetalol	$Y=4.03 \times 10^5 X + 8.40 \times 10^4$	0.9984	0.5	1.0
Ractopamine	$Y=2.01 \times 10^5 X + 2.93 \times 10^4$	0.9989	0.5	1.2

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

Compound	Regression equation	r^2	LOD/($\mu\text{g/kg}$)	LOQ/($\mu\text{g/kg}$)
Albendazole	$Y=4.32\times 10^5X+5.45\times 10^4$	0.9953	0.5	1.5
Albendazole-sulfoxide	$Y=5.24\times 10^5X+7.56\times 10^4$	0.9918	0.5	1.5
Albendazole-2-aminosulfone	$Y=5.43\times 10^5X+1.98\times 10^5$	0.9950	0.5	1.5
Mebendazole	$Y=1.59\times 10^5X+8.36\times 10^3$	0.9936	0.5	1.5
Metronidazole	$Y=9.56\times 10^5X+3.43\times 10^5$	0.9991	0.5	1.2
Ronidazole	$Y=8.01\times 10^5X+1.13\times 10^5$	0.9958	0.5	1.0
Oxfendazole	$Y=1.36\times 10^5X+8.30\times 10^5$	0.9923	0.5	1.0
Oxibendazole	$Y=1.14\times 10^5X+2.04\times 10^4$	0.9956	0.5	1.5
Thiabendazole	$Y=3.68\times 10^5X+3.89\times 10^4$	0.9913	0.5	1.2
Triclabendazole	$Y=2.69\times 10^5X+7.54\times 10^4$	0.9967	0.5	1.2
Flubendazole	$Y=3.22\times 10^5X+3.99\times 10^4$	0.9992	0.5	1.2
5-Hydroxythiabendazole	$Y=3.26\times 10^5X+1.60\times 10^5$	0.9979	0.5	1.0
5-Chloro-1-methyl-4-nitromidazole	$Y=2.43\times 10^5X+2.07\times 10^3$	0.9993	0.5	1.2
Mebendazole amine	$Y=3.59\times 10^5X+3.41\times 10^3$	0.9930	0.5	1.2
Amantadine	$Y=3.27\times 10^5X+2.84\times 10^4$	0.9969	0.5	1.0
Rimantadine	$Y=1.05\times 10^5X+4.29\times 10^5$	0.9974	0.5	1.0

Y : peak area; X : mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

2.5.2 回收率和精密度

在空白鲤鱼基质中分别按照 2.0、5.0、20.0 $\mu\text{g/kg}$ 3 个水平加入对应的混合标准溶液。每个添加水平设置 6 组平行进行测定,连续测定 3 天,计算加标回收率、日内相对标准偏差和日间相对标准偏差,

具体结果详见表 3。结果显示,在 3 个加标水平下,54 种兽药的加标回收率为 81.34%~109.85%,日内及日间相对标准偏差均小于 10%,说明该方法准确度高,重复性好,能够满足水产品中兽药残留的检测需求。

表 3 54 种兽药的加标回收率、日内和日间精密度
Table 3 Spiked recoveries, intra- and inter-day RSDs of the 54 veterinary drugs

Compound	2.0 $\mu\text{g/kg}$			5.0 $\mu\text{g/kg}$			20.0 $\mu\text{g/kg}$		
	Rec./%	Intra-day RSD/% ($n=6$)	Inter-day RSD/% ($n=3$)	Rec./%	Intra-day RSD/% ($n=6$)	Inter-day RSD/% ($n=3$)	Rec./%	Intra-day RSD/% ($n=6$)	Inter-day RSD/% ($n=3$)
Chlormadinone acetate	97.13	1.89	2.64	96.75	2.94	2.19	95.60	2.51	4.40
Melengestrol acetate	100.82	2.93	3.07	102.97	3.92	3.98	94.97	2.36	3.79
Testosterone	98.98	5.56	3.58	91.16	6.31	4.45	94.02	2.43	3.58
Megestrol acetate	93.82	4.77	3.43	100.66	3.91	3.41	94.00	1.21	3.51
Betamethasone	93.40	2.80	4.26	86.61	1.35	7.17	96.34	5.21	4.25
Prednisolone	90.11	2.60	4.71	89.48	1.09	5.58	94.49	4.06	3.64
Hydrocortisone	88.34	2.71	6.78	87.19	4.55	6.41	91.83	3.24	3.23
Methylprednisolone	95.73	3.56	5.13	89.01	8.51	6.64	99.33	5.64	6.05
Methyltestosterone	102.09	6.36	5.06	103.18	3.97	4.10	96.40	2.91	4.46
Nadrolone phenylpropionate	109.85	5.58	7.49	91.19	1.08	3.20	96.92	1.28	4.01
Trenbolone	93.80	2.31	2.42	100.94	6.78	4.67	98.55	2.26	4.54
Dexamethasone	91.35	4.13	3.36	92.09	1.92	5.58	96.08	3.47	4.65
Fludrocortisone 2-acetate	96.70	4.52	5.29	104.36	7.19	7.42	92.16	3.58	3.57
Tilmicosin	88.09	4.69	5.86	90.11	6.81	9.53	86.60	4.50	5.33
Azithromycin	83.69	2.86	6.01	88.11	5.65	3.83	91.89	7.05	4.51
Clarithromycin	91.21	1.51	2.90	100.46	2.09	4.58	93.77	1.98	5.57
Erythromycin	96.06	1.49	1.89	99.12	2.05	2.46	93.60	2.10	4.28
Clindamycin	88.61	3.33	5.35	98.17	5.48	4.66	94.58	2.85	5.38

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

Compound	2.0 µg/kg			5.0 µg/kg			20.0 µg/kg		
	Rec./%	Intra-day RSD/% (n=6)	Inter-day RSD/% (n=3)	Rec./%	Intra-day RSD/% (n=6)	Inter-day RSD/% (n=3)	Rec./%	Intra-day RSD/% (n=6)	Inter-day RSD/% (n=3)
Oleandomycin	95.57	3.09	3.14	92.79	2.77	3.25	95.41	2.57	4.49
Virginiamycin M1	92.49	3.35	3.49	98.50	2.09	2.88	95.12	2.45	5.58
Clorprenaline	95.85	2.98	3.10	93.51	3.22	2.40	96.93	2.14	3.66
Clenbuterol	100.90	3.62	4.91	93.24	1.84	3.97	93.29	2.33	5.82
Penbutolol	97.48	4.12	3.13	98.41	3.85	3.04	96.97	3.30	5.06
Cimaterol	94.98	2.78	2.43	99.39	3.46	3.94	95.46	2.69	5.20
Salbutamol	93.14	4.49	4.75	97.69	4.21	6.61	95.83	5.81	6.64
Tulobuterol	98.08	2.01	1.85	96.91	2.45	2.30	99.52	2.91	5.64
Formoterol	96.30	3.67	3.36	96.23	3.94	3.09	95.91	2.49	5.24
Mabuterol	98.24	2.16	3.34	93.87	2.93	3.27	95.34	2.25	4.57
Salmetero	95.49	1.30	2.25	95.44	2.96	2.85	93.57	3.92	4.29
Bambuterol	97.38	1.32	2.64	93.08	2.41	2.89	96.21	2.55	3.85
Clencyclohexerol	96.12	3.74	2.87	91.78	2.84	4.95	93.54	4.15	6.19
Clenproperol	99.42	4.15	3.09	95.43	3.02	3.03	94.94	3.15	4.38
Cimbuterol	96.39	6.35	5.04	95.78	6.48	5.28	100.99	3.88	9.16
Ritodrine	92.73	4.75	4.98	101.09	6.95	7.08	99.78	5.39	8.27
Isoxsuprine	99.46	2.17	3.32	92.44	4.55	3.09	100.11	2.49	4.99
Bromobuterol	96.05	3.15	4.00	94.15	2.83	2.84	92.56	2.54	3.33
Labetalol	91.66	2.46	2.21	81.34	5.15	7.11	90.08	6.15	9.80
Ractopamine	94.06	3.13	4.12	94.00	3.53	3.83	92.55	2.81	4.25
Albendazole	94.81	1.47	2.41	93.62	7.91	5.05	100.11	4.01	6.39
Albendazole-sulfoxide	95.52	2.42	2.50	92.95	8.30	5.08	89.35	3.17	6.04
Albendazole-2-aminosulfone	99.49	2.07	3.25	98.00	3.17	5.70	98.83	2.31	3.32
Mebendazole	89.01	2.96	4.65	86.35	1.82	3.33	96.64	3.04	4.07
Metronidazole	83.79	1.69	4.14	94.21	7.79	4.54	93.66	3.25	6.27
Ronidazole	91.66	3.45	3.28	87.98	3.38	5.16	93.28	4.35	6.14
Oxfendazole	92.48	2.12	3.26	87.72	4.78	5.82	95.84	4.15	4.23
Oxibendazole	96.20	1.50	2.56	99.21	5.01	3.10	96.25	1.64	3.53
Thiabendazole	95.61	2.78	3.10	101.13	1.70	3.67	96.73	1.93	4.27
Triclabendazole	100.83	4.27	7.56	87.14	9.84	7.68	97.55	2.10	3.81
Flubendazole	83.47	4.02	7.22	89.04	3.39	6.51	97.06	4.17	4.86
5-Hydroxythiabendazole	91.78	2.14	3.16	100.68	3.18	3.90	93.76	1.13	3.72
5-Chloro-1-methyl-4-nitromidazole	103.75	3.86	5.61	101.43	2.62	4.65	94.71	2.39	5.30
Mebendazole amine	101.47	3.01	4.82	98.20	3.40	3.35	91.91	4.11	9.52
Amantadine	98.09	4.36	4.65	97.90	2.79	4.50	93.88	2.94	5.96
Rimantadine	100.97	2.72	5.23	98.91	4.25	7.87	90.11	3.49	6.21

2.6 与其他方法的比较

为了评估该方法的快速性和准确性,本文将其与现有的兽药检测方法进行了系统比较,具体信息详见表 4。在净化环节中,本研究通过引入磁铁实现了样品中杂质的快速高效分离。与传统方法相比,本方法有效解决了操作耗时较长的问题,通过

省略离心等复杂步骤,将净化时间显著缩短至 2 min 以内。此外,磁性净化材料的应用不仅提升了分离效率,还简化了操作流程,减少了目标化合物在净化过程中的损失。因此,本方法在目标化合物回收率和灵敏度方面均表现出显著优势。同时,本研究成功克服了传统方法中吸附剂难以回收的问

题,磁性颗粒的可重复利用特性提高了实验的环保性和经济性。综上所述,本研究为传统兽药检测技

术面临的挑战提供了更加高效、经济且可靠的解决方案。

表 4 与其他方法的比较
Table 4 Comparison with other methods

Number of veterinary drugs	Samples	Sorbent	Purification method	Purification time/min	Instrumental method	LOQ/($\mu\text{g/kg}$)	Rec./%	Ref.
26	fish and shrimp	EMR-Lipid	QuEChERS	13	HPLC-MS/MS	0.2–2.6	70.5–109.6	[19]
11	pork	C ₁₈	QuEChERS	15	HPLC-MS/MS	0.6–30.0	70.2–110.3	[20]
10	fish and shrimp	Al ₂ O ₃	SPE	20	HPLC-MS/MS	0.5–1.0	61.5–119.0	[21]
16	pork	PSA+C ₁₈	QuEChERS	12	HPLC-MS/MS	0.03–0.82	70.4–118.1	[22]
54	fish	Fe ₃ O ₄ +ZIF-67	modified QuEChERS	2	HPLC-QTRAP-MS/MS	1.0–2.0	81.34–109.85	this work

2.7 实际样品的检测

为了进一步验证本研究所建立的检测方法的可行性,对来自北京市市场随机抽取的 14 份鲤鱼实际样品的肌肉部分进行检测。结果显示,所检测的实际样品中未发现目标兽药的残留。

3 结论

本研究基于磁性一步式净化和 HPLC-QTRAP-MS/MS 技术,建立了鲤鱼中 54 种兽药残留物的快速分析方法。这种方法利用磁性复合材料的独特特性简化净化过程,从而显著提高了残留物检测的速度和准确性。同时,这些复合材料具备高吸附能力和选择性,表现出优异的净化性能,进一步提高了检测效率。该方法方便快捷,经济高效,灵敏度高,为鱼类产品中兽药残留监控、检测方法开发等方面提供了良好的理论依据和技术指导。

参考文献:

[1] Wang H J, Hao L H, Gu H, et al. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2021, 55(10): 64
王鹤佳,郝利华,谷红,等.中国兽药杂志,2021,55(10): 64

[2] Xie Y S, Wang B, Lei C N, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(7): 622
解迎双,王波,雷春妮,等.色谱,2023,41(7): 622

[3] Zhou X S, Zhang N, Ma X F, et al. Food Science and Technology, 2024, 49(12): 299
周晓双,张娜,马晓凤,等.食品科技,2024,49(12): 299

[4] Huang S L, Wang X L, Ren Y P. Tea in Fujian, 2024, 46(11): 26
黄圣亮,王兴龙,任一平.福建茶叶,2024,46(11): 26

[5] Liu T T, Han M Y, Zhang Y X, et al. Pesticide Science and Administration, 2024, 45(10): 21
刘婷婷,韩明月,张毓秀,等.农药科学与管理,2024,45(10): 21

[6] Li M L, Xin L N, Liang F Y, et al. Food Research and Development, 2024, 45(21): 172

李名路,辛丽娜,梁飞燕,等.食品研究与开发,2024,45(21): 172

[7] Wu X L, Zhou H, Yao X L, et al. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2023, 33(14): 1686
吴香伦,周华,姚熙霖,等.中国卫生检验杂志,2023,33(14): 1686

[8] Liu J J, Shi R R, Wang X Q, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(8): 1322
刘娟娟,史冉冉,王新全,等.分析化学,2023,51(8): 1322

[9] Wang J, Qi P P, Yu M, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(6): 1168
王娇,齐沛沛,虞森,等.农药学报,2021,23(6): 1168

[10] Cui Y, Zhang G Y, Liu Z. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2024, 23(5): 593
崔勇,张冠英,刘智.中国卫生工程学,2024,23(5): 593

[11] Liu Z Z, Qi P P, Wang X Q, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(8): 762
刘真真,齐沛沛,王新全,等.色谱,2016,34(8): 762

[12] Liu X Q, Liu Z Z, Wang M Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(8): 740
刘小琦,刘真真,王美玉,等.色谱,2024,42(8): 740

[13] Chai W B, Wang H J, Zhang Y, et al. Talanta, 2016, 149: 13

[14] Li Q L, Wang L L, Wang X, et al. J Chromatogr A, 2016, 1449: 39

[15] Wang X G, Zhan M K, Hu W P, et al. Chemical Research, 2024, 35(5): 410
王晓歌,占梦珂,胡卫平,等.化学研究,2024,35(5): 410

[16] Wei D Z, Wang M, Zhai W L. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(23): 7563
韦迪哲,王蒙,翟文磊.食品安全质量检测学报,2022,13(23): 7563

[17] Wei N G, Jia Y S, Fan F F, et al. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(9): 124
魏宁果,贾亦森,范芳芳,等.化学分析计量,2024,33(9): 124

[18] You M H, Yang N X, Zhang C Q, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(16): 156
尤明慧,杨宁霞,张长秋,等.食品安全质量检测学报,2024,15(16): 156

[19] Zang G D, Huang Z J, Chen M J, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(9): 2147

- 臧国栋,黄子敬,陈孟君,等.食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2147
- [20] Li H L, He C, Su M, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2025, 16(4): 86
- 李红丽,贺超,苏敏,等.食品安全质量检测学报, 2025, 16 (4): 86
- [21] Wan C B, Wan J C, Luo Q H, et al. Journal of Nanchang University, 2020, 44(6): 579
- 万承波,万建春,罗秋红,等.南昌大学学报, 2020, 44 (6): 579
- [22] Chen N N, Chen X M, Zhan Q, et al. Fujian Agricultural Science and Technology, 2024, 55(9): 51
- 陈楠楠,陈秀明,詹清,等.福建农业科技, 2024, 55 (9): 51