

DES-UPLC-MS/MS 法测定水产品中 4 种四环素药物残留

Rapid determination of drug residues of four kinds of tetracyclines
using DES-UPLC-MS/MS in aquatic products

刘子雄¹ 谢国丹¹ 谭贵良²

LIU Zi-xiong¹ XIE Guo-dan¹ TAN Gui-liang²

郑鸿涛¹ 董海¹ 黄景辉³

ZHENG Hong-tao¹ DONG Hai¹ HUANG Jing-hui³

(1. 中山市食品药品检验所, 广东 中山 528437; 2. 电子科技大学中山学院,
广东 中山 528402; 3. 广东利诚检测技术有限公司, 广东 中山 528436)

(1. Zhongshan Institute for Food and Drug Control, Zhongshan, Guangdong 528437, China; 2. University
of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan, Guangdong 528402, China;
3. Guangdong Licheng Detection Technology Co., Ltd., Zhongshan, Guangdong 528436, China)

摘要:目的:建立低共熔溶剂萃取—超高效液相色谱—串联质谱法(DES-UPLC-MS/MS)快速检测水产品中四环素、土霉素、金霉素和强力霉素的分析方法。方法:对低共熔溶剂种类(组分摩尔比)、含水量及 pH 值等参数进行优化。结果:水产品中 4 种四环素类药物检测的最优低共熔溶剂条件为含水量 90%、含 0.1% 甲酸的氯化胆碱/丙三醇组合(摩尔比为 1:4),此条件下,4 种药物能得到较好分离,在 5.0~200.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好,相关系数 $>0.999\ 4$,检出限为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。各组分的平均回收率为 82.2%~102.8%,相对标准偏差(RSD) $<10\%$ 。运用该方法对 13 批市售水产品、1 批质控样及 1 批国际能力验证测试样品进行快速筛查,其中 1 批市售虾肉分别检出土霉素(64.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和强力霉素(25.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$),质控样和国际能力验证测试样品检出结果均在特性值区间范围内。结论:该方法前处理过程简单,分析时间短,准确可靠,适用于水产品中四环素类药物残留的定性与定量检测。

关键词:低共熔溶剂;超高效液相色谱—串联质谱;四环素;药物残留;水产品

Abstract: **Objective:** This study aimed to develop a method of rapid detection of tetracyclines including tetracycline, oxytetracycline, aureomycin and doxycycline in aquatic products with deep eutectic solvents (DES) extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods:** Different parameters of DES, such as the types of solvents, molar ratio of solvents, water content, and pH value were optimized. **Results:** The optimum deep eutectic solvent conditions for the medicament analysis of four tetracyclines in aquatic products were choline chloride-glycerol combination (molar ratio 1:4) with 90% moisture content and 0.1% formic acid. Under the control of these condition, the four types of tetracyclines could be significantly separated, with a linear correlation of 0.999 4 in the mass concentration range of 5.0~200.0 ng/mL and LOD of 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recovery of each target component ranged from 82.2% to 102.8%, and the RSD was less than 10%. The analytical method developed was used to detect four kinds of tetracyclines in different samples including 13 batches of commercially available aquatic products, one quality control (QC) sample, and one international proficiency testing sample. The result indicated that oxytetracycline and doxycycline could be detected in one batch of shrimp sample from the market with a concentration of 64.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 25.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, while the content of tetracyclines in QC sample and international proficiency testing sample were all within the limits of given char-

基金项目:广东省自然科学基金项目(编号:2020A1515011308);
中山市社会公益科技研究项目(编号:2019B2057,
2020B2033);中山市社会公益与基础研究重点项目(编
号:2020B2010);广东省教学质量与教学改革工程建设
项目(编号:SJD202001)

作者简介:刘子雄,男,中山市食品药品检验所工程师。

通信作者:谭贵良(1977—),男,电子科技大学教授级高级工程师,博士。E-mail:joe88tan@126.com

收稿日期:2021-09-08

acteristic values. **Conclusion:** The novel DES-UPLC-MS/MS method developed is feasible to both the qualitative and quantitative analysis of the tetracyclines in aquatic products, which an advantage of simple pre-processing and high accuracy and efficiency. **Keywords:** deep eutectic solvents; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); tetracyclines; drug residue; aquatic products

低共熔溶剂(DES)是由一定化学计量比的氢键受体(如季铵盐)和氢键给体(如醇、羧酸、氨基酸和糖等)通过分子间氢键作用组合而成的低共熔混合物^[1]。其毒性低、绿色环保、可生物降解,可以作为不同物质的萃取溶剂,且原料价格低廉、制作简便。Zhang 等^[2-4]将 DES 应用于食品中合成着色剂及非法添加工业染料的检测,张康迪等^[5]将氯化胆碱/乙二醇组成的 DES 用于食用大豆油中抗氧化剂 TBHQ 的检测,Zhao 等^[6]将脯氨酸/丙二醇组成的 DES 用于食品中农药残留的检测,Shishov 等^[7]将四丁基溴化铵/丙二酸/乙酸 3 组分组成的 DES 用于鸡肉中磺胺类兽药残留的检测;在天然产物分析^[8-13]和环境分析^[14-17]方面也有相关应用报道。但有关 DES 在食品中四环素类抗生素检测分析中的应用尚未见报道。

四环素类抗生素是一类由放线菌属产生的或半合成的广谱抑菌剂,包括四环素、土霉素、金霉素和强力霉素等,可作用于多数革兰氏阴性菌和革兰氏阳性敏感菌,临床上用于立克次体、衣原体和支原体等所致感染。水产养殖中,因四环素类药物对水产动物的嗜水气单胞菌、温和气单胞菌和杀鲑气单胞菌等病原菌有效,故被广泛用于预防和治疗水产动物疾病^[18]。当前,食品中四环素类抗生素定量检测的主流方法为高效液相色谱法和液相色谱—串联质谱法,其前处理过程分为两种:①使用 Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲液或酸化乙腈提取,再经固相萃取(SPE)小柱净化,浓缩复溶后上机检测^[19-21];②用酸化乙腈—水体系提取目标物,然后经 QuEChERS 方法净化后上机检测^[22-23]。两种方法均会使用较多的有毒有机试剂,对环境不友好,且用 SPE 小柱净化操作繁琐,耗时较长。试验拟使用 DES 这种新型、绿色萃取技术,结合超高效液相色谱—串联质谱(UPLC-MS/MS)法建立水产品中四环素类药物残留的检测分析方法,为实现市售水产品的快速定性和定量检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

虾、草鱼、白鲢、多宝鱼及三文鱼等 13 批水产品:市售;

虾肉中四环素定量分析质控样品:中国检验检疫科学研究院测试评价中心;

虾肉中四环素测定能力验证测试样品:英国 Fapas 分析实验室;

甲醇:色谱纯,德国 Merck 公司;

甲酸:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

氯化胆碱、乙二醇、丙三醇、丁二醇:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

标准物质 盐酸四环素(97.15%)、盐酸土霉素(96.02%)、盐酸金霉素(92.9%)及盐酸强力霉素(99.3%):德国 Dr Ehrenstorfer 公司。

1.1.2 主要仪器设备

超高效液相色谱—三重四级杆串联质谱仪:1290/6460C 型,带 Jet Stream 电喷雾离子源(JetESI),美国 Agilent 公司;

纯水系统:Milli-Q Integral 3 System 型,美国 Millipore 公司;

冷冻离心机:3-18 K 型,德国 Sigma 公司;

分散机:T25 easy clean digital 型,德国 IKA 公司;

超声波清洗仪:SCQ-7201E 型,上海声彦超声波仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 DES 的制备 选用氯化胆碱作为氢键受体,乙二醇、丙三醇和 1,4-丁二醇作为氢键给体,按不同化学计量比称量至 250 mL 鸡瓶中,置于旋转蒸发仪中,常压下、70 ℃水浴搅拌,直至形成透明均一的液体,最终得到 11 种不同类型的 DES,详见表 1。

1.2.2 标准储备液及工作液的配制 准确称取按其纯度折算为 100%质量的四环素、土霉素、金霉素和强力霉素各 10.0 mg,分别用甲醇溶解并定容至 10.00 mL,得质量浓度为 1 mg/mL 的储备液。再分别取适量四环素、土霉素、金霉素和强力霉素储备液,用甲醇定容至 10.00 mL,得质量浓度为 1 μg/mL 的混标中间工作液。绘制标准工作曲线时,根据样品情况用阴性基质提取液稀释中间工

表 1 不同类型的低共熔溶剂

Table 1 Different types of DES

编号	氢键受体	氢键给体	摩尔比
DES-1	氯化胆碱	乙二醇	1 : 2
DES-2	氯化胆碱	乙二醇	1 : 3
DES-3	氯化胆碱	乙二醇	1 : 4
DES-4	氯化胆碱	丙三醇	1 : 2
DES-5	氯化胆碱	丙三醇	1 : 3
DES-6	氯化胆碱	丙三醇	1 : 4
DES-7	氯化胆碱	1,4-丁二醇	1 : 4
DES-8	氯化胆碱	1,4-丁二醇	1 : 5
DES-9	氯化胆碱	1,4-丁二醇	1 : 6
DES-10	氯化胆碱	1,4-丁二醇	1 : 2
DES-11	氯化胆碱	1,4-丁二醇	1 : 3

作液至不同浓度,现配现用。

1.2.3 仪器分析条件

(1) 色谱条件:InfinityLab Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱(3.0 mm×150 mm,2.7 μm);流速 0.4 mL/min;柱温 30 ℃;进样体积 5 μL;流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液,B 为甲醇,梯度洗脱程序:0.0 min,95% A;2.5 min,85% A;6.9~7.0 min,80% A;9.0~12.5 min,40% A;13.0 min,95% A。

(2) 质谱条件:带 Jet Stream 电喷雾离子源(JetESI);多反应监测(MRM);ESI⁺ 模式扫描;鞘气流量11 L/min;鞘气温度 350 ℃;雾化气压力 0.31 MPa;喷嘴电压500 V(ESI⁺)/1 000 V(ESI⁻);毛细管电压 4 000 V(ESI⁺)/3 500 V(ESI⁻);驻留时间 20 ms,其他条件见表 2,质谱图见图 1。

1.2.4 样品前处理方法 称取 1.00 g 样品至 15 mL 带刻度塑料离心管中,加入 DES 提取液 3.0 mL,冰水浴 10 min,均质 1 min,冰水浴超声 10 min,5 ℃、

10 000 r/min 离心 5 min,将上清液转移至带刻度 15 mL 离心管中;残渣中加入 3.0 mL DES 提取液,重复提取 1 次,合并上清液,用初始流动相定容至 7.0 mL。过 0.22 μm 聚四氟乙烯(PTFE)针式滤膜,上机检测。

1.2.5 DES 条件优化

(1) DES 种类选择:在 1 g 阴性虾肉样品中添加 200 μL 的混标中间工作液(1 μg/mL),分别用制备好的 DES 进行提取,按 1.2.4 的方法进行检测,考察 DES 种类对分析药物提取效率的影响。

(2) DES 含水量:在最优 DES 中加入不同比例的水作为提取溶剂,按 1.2.4 的方法对 1 g 阴性加标样品(添加量 200 ng)进行检测,考察低共熔溶剂含水量(80%,85%,90%,95%)对分析药物提取效率的影响。

(3) DES 溶剂 pH:以虾肉中四环素测定质控样为样品,以最优含水量下的最优 DES 为提取溶剂 1(pH 8.56),在溶剂 1 中分别添加至含 0.1%,0.5%,1.0% 的甲酸后作为提取溶剂 2(pH 2.60)、溶剂 3(pH 2.25)和

表 2 四环素类药物的质谱信息[†]
Table 2 Mass parameters of tetracyclines

药物名称	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV	毛细管出口电压/V	保留时间/min
四环素	445.0	409.8 [*] /426.9	8, 16	120	9.564
土霉素	461.0	425.9 [*] /443.0	16, 8	120	9.693
金霉素	479.0	443.7 [*] /461.7	20, 16	145	10.379
强力霉素	445.0	427.8 [*] /154.0	12, 28	130	10.863

[†] * 为定量离子。

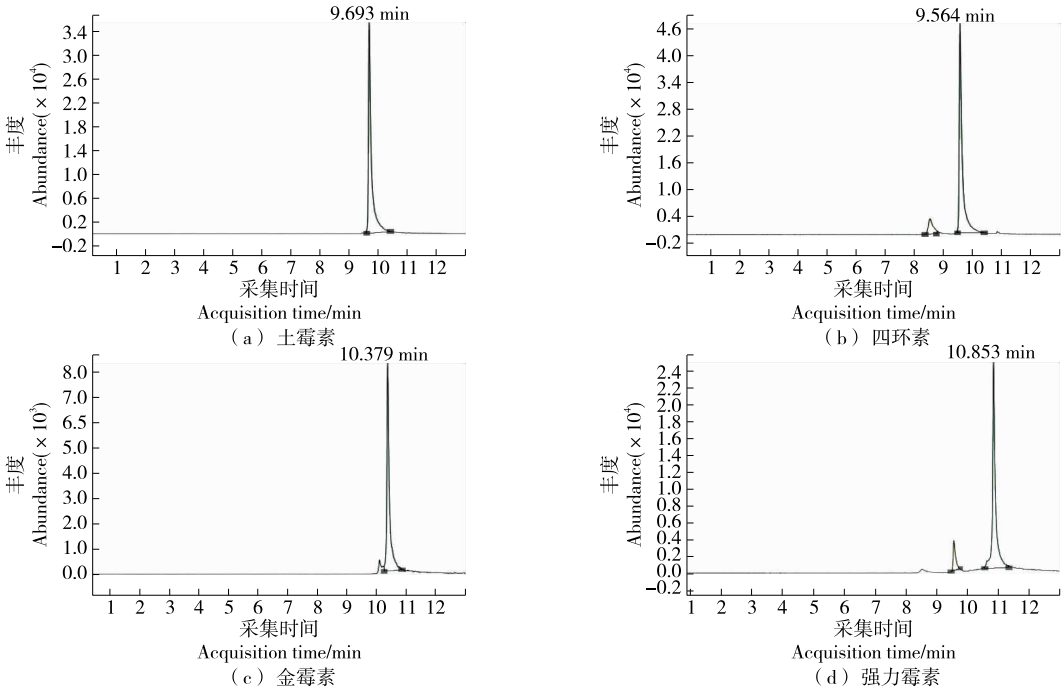


图 1 四环素类药物质谱图

Figure 1 Mass spectrum of tetracyclines

溶剂 4 (pH 2.07), 按 1.2.4 的方法进行检测; 将 GB/T 21317—2007 中 Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液 (pH 4.0) 作为提取溶剂 5, 考察低共熔溶剂 pH 对分析药物提取效率的影响。

1.2.6 线性 and 检出限的测定 取四环素类药物混合标准使用液, 用阴性基质提取液稀释配置成 5.0, 10.0, 20.0, 100.0, 200.0 ng/mL 的混合标准工作液, 按 1.2.3 的方法进样测定, 以质量浓度为横坐标, 各分析物定量离子的离子丰度为纵坐标, 绘制标准工作曲线, 考察标准工作曲线的线性范围和相关系数。试验条件下, 取阴性样品 1 g, 加入不同浓度的混标溶液, 按 1.2.4 的方法进行前处理, 上机检测, 依照信噪比为 3 (S/N=3) 计算检出限 (LOD)。

1.2.7 方法精密度和准确度的测定 方法精密度以相对标准偏差 (RSD) 表示, 按 1.2.4 的方法处理检测, 计算 6 次平行测定结果的 RSD, 以验证方法的精密度。准确度以样品加标回收率表示, 对试样进行 3 个浓度水平加标, 每个水平重复 3 次, 以验证方法的准确度。

1.2.8 数据处理 使用安捷伦 Date Acquisition、Qualitative Analysis 和 Quantitative Analysis 工作软件对研究的 4 种四环素类分析药物的定量定性离子进行数据处理, 保留时间和定性离子进行定性, 峰面积外标法定量; 用 Excel 软件对 DES 条件优化数据、精密度、回收率及样品含量数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法优化

2.1.1 DES 种类的选择 DES 制备过程中发现, 制备好的 DES-10 和 DES-11 冷却至室温 (25 ℃) 后会有结晶析出, 是因为随着温度的降低, DES 组分之间的氢键被破坏, 因此其不适用于室温以下对目标物的萃取, 而另外 9 种 DES 在室温条件下呈液态, 可用于后续研究。由图 2 可知, DES-3 和 DES-6 对 4 种四环素类药物有较优的提取效率, 但对于金霉素, DES-6 比 DES-3 有更优的提取效率, 所以选择 DES-6 (氯化胆碱/丙三醇, 摩尔比 1:4) 作为试验方法的最佳提取溶剂。

2.1.2 DES 含水量的选择 亲水性低共熔溶剂的黏度较大, 不适合直接提取, 且含水量是影响目标组分提取效果的重要因素, 加入适量的水可有效降低 DES 的黏度及调节其极性^[11-12]。由图 3 可知, 当低共熔溶剂含水量由 80% 上升至 95% 时, 四环素类药物提取率均发生显著变化, 四环素呈增加趋势, 土霉素、金霉素和强力霉素呈先增加后降低的趋势, 当含水量为 90% 时达最大值, 综合考虑选择含水量为 90% 的 DES-6 进行后续研究。

2.1.3 DES 溶剂 pH 的选择 四环素类药物在碱性条件下易生成异构体, 在较强酸性环境中 (pH<2) 易发生消去反应生成脱水物, 发生降解^[20-21]。由表 3 可知, 溶剂 1 处理结果远低于质控样的特性值, 是因为溶剂 1 的 pH 处于

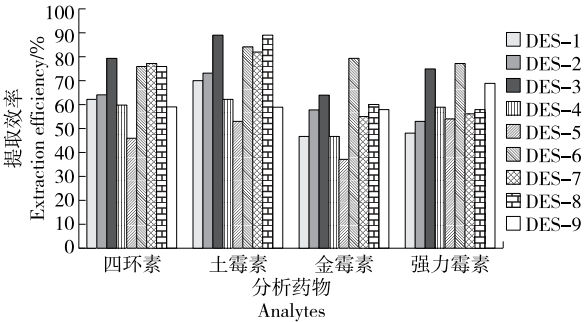


图 2 溶剂对分析药物提取效率的影响

Figure 2 Effect of solvent types on extraction efficiency of four analytes

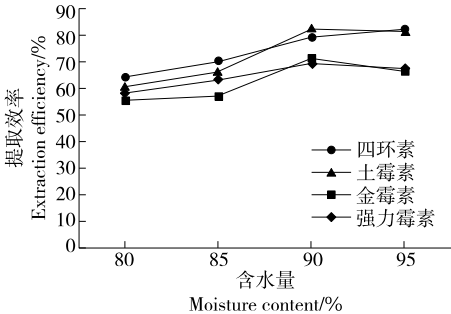


图 3 低共熔溶剂含水量对分析药物提取效率的影响

Figure 3 Extraction efficiency of analytes using DES with different moisture content

弱碱性, 四环素容易生成异构体, 从而影响结果; 溶剂 2、溶剂 3、溶剂 4、溶剂 5 处理结果均在特性值区间范围内, 符合要求, 且运用 DES 前处理和运用 GB/T 21317—2007 前处理结果无显著差异, 因此选择溶剂 2 (pH 2.60) 作为试验方法的最终提取溶剂。

2.2 方法的线性和检出限

由表 4 可知, 各分析药物均呈良好线性关系, $r \geq 0.9994$ 。分析药物的 LOD 为 20.0 $\mu\text{g/kg}$, 而 GB/T 21317—2007 中四环素、土霉素、金霉素和强力霉素的 LOD 均为 50 $\mu\text{g/kg}$ 。综上, 试验方法具有较高的灵敏度。

2.3 方法的精密度和准确度

由表 5 可知, RSD ($n=6$) 为 3.4%~5.2%, <10%; 4 种四环素类药物在 3 个加标水平下的加标回收率为 82.2%~102.8%, 符合日常分析检测的要求。

2.4 样品检测

运用试验方法对市售的 13 批水产品 (虾 6 批, 三文

表 3 pH 对四环素提取效率的影响

Table 3 Effect of pH on extraction efficiency of tetracycline $\mu\text{g/kg}$						
特性值	特性值区间	溶剂 1	溶剂 2	溶剂 3	溶剂 4	溶剂 5
129.8	91.2~168.4	40.2	137.0	136.4	137.5	121.6

表 4 分析药物的线性范围和检出限

Table 4 Linear equations and limits of detection(LOD) of the analytes

药物名称	线性方程	相关系数 r	线性范围/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
四环素	$y=1\ 653.457\ 732x-4\ 312.615\ 742$	0.999 5	5.0~200.0	20.0
土霉素	$y=1\ 178.828\ 929x-1\ 372.296\ 835$	0.999 4	5.0~200.0	20.0
金霉素	$y=208.507\ 508x-34.751\ 871$	0.999 6	5.0~200.0	20.0
强力霉素	$y=681.196\ 080x-433.559\ 353$	0.999 9	5.0~200.0	20.0

表 5 回收率和精密度

Table 5 Recovery and precision ($n=6$)

药物名称	本底值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	检出值/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
四环素	未检出	100.0	94.9	94.9	4.1
		200.0	196.2	98.1	
		400.0	411.2	102.8	
土霉素	未检出	100.0	83.1	83.1	5.1
		200.0	169.4	84.7	
		400.0	355.4	88.8	
金霉素	未检出	100.0	82.2	82.2	3.4
		200.0	178.8	89.4	
		400.0	369.2	92.3	
强力霉素	未检出	100.0	88.8	88.8	5.2
		200.0	198.0	99.0	
		400.0	380.4	95.1	

鱼 2 批,草鱼 3 批,白鲢及多宝鱼各 1 批)、1 批质控样及 1 批国际能力验证测试样品进行检测分析,结果表明,市售水产品中有 1 批次虾肉分别检出土霉素($64.8\ \mu\text{g}/\text{kg}$)和强力霉素($25.4\ \mu\text{g}/\text{kg}$),而质控样品和国际能力验证样品的检出值均在给定已知的特性区间范围内,说明试验建立的方法检测结果准确。

3 结论

建立了低共熔溶剂萃取—超高效液相色谱—串联质谱法(DES-UPLC-MS/MS)快速检测水产品中的四环素、土霉素、金霉素和强力霉素的分析方法。结果表明,与传统的 SPE 固相萃取净化技术相比,试验方法前处理具有有机试剂用量少、毒害小、操作步骤简便及处理时间短等特点,且分析系统具有良好的线性关系和更低的检出限,可用于水产品中四环素类药物残留的快速定性和定量检测。在 DES 条件优化中,低共熔溶剂氢键受体和氢键给体选择方面还是比较单一,后续可尝试更多的组合来制备 DES,从而寻求更优的试验方案。

参考文献

[1] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003, 9(1): 70-71.
[2] ZHANG K G, LIU C, LI S Y, et al. Vortex-assisted liquid-liquid mi-

croextraction based on a hydrophobic deep eutectic solvent for the highly efficient determination of Sudan I in food samples[J]. Analytical Letters, 2020, 53(8): 1 204-1 217.
[3] 刘慧强,陈美婷,王伟达,等. 低共熔溶剂萃取超高效液相色谱法检测调味油中酸性橙 II、碱性橙 21 和碱性橙 22[J]. 分析试验室, 2018, 37(8): 932-936.
LIU Hui-qiang, CHEN Mei-ting, WANG Wei-da, et al. Determination of acid orange II, alkaline orange 21 and alkaline orange 22 in flavoured oil by deep eutectic solvent extraction combined with ultra high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(8): 932-936.
[4] ZHU Shu-qiang, ZHOU Jia, JIA Hong-fang, et al. Liquid-liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent[J]. Food Chemistry, 2018, 243: 351-356.
[5] 张康迪,刘伟. 基于低共熔溶剂的液相微萃取-高效液相色谱法测定大豆油中的 TBHQ[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(5): 32-36.
ZHANG Kang-di, LIU Wei. Deep eutectic solvent based solvent microextraction-HPLC method for determination of TBHQ in soybean oil[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 38(5): 32-36.
[6] ZHAO Jing, MENG Zhao-rui, ZHAO Ze-xin, et al. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent as green and efficient media combined with functionalized magnetic multi-walled carbon nanotubes as

- solid-phase extraction to determine pesticide residues in food products[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125863.1-125863.8.
- [7] SHISHOV A, GORBUNOV A, BARANOVSKI E, et al. Microextraction of sulfonamides from chicken meat samples in three-component deep eutectic solvent [J]. Microchemical Journal, 2020, 158: 105274.
- [8] 王漫漫, 赵晶, 郭春晓, 等. DES-HPLC法同时测定桂枝中香豆素、桂皮酸和桂皮醛的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2018, 35(11): 956-960.
- WANG Man-man, ZHAO Jing, GUO Chun-xiao, et al. DES-HPLC to simultaneously determine the contents of coumarin, cinnamic acid and cinnamaldehyde in Cinnamomi Ramulus [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2018, 35(11): 956-960.
- [9] WANG Gen, CUI Qi, YIN Lu-jun, et al. Efficient extraction of flavonoids from flos sophorae immaturus by tailored and sustainable deep eutectic solvent as green extraction media[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 170: 285-294.
- [10] KOUTSOUKOS S, TSIKA A T, TZANI A, et al. Choline chloride and tartaric acid, a natural deep eutectic solvent for the efficient extraction of phenolic and carotenoid compounds[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 241: 118384.
- [11] 王程娅, 郑绪东, 雷萍, 等. 低共熔溶剂微萃取—高效液相色谱法测定烟叶中 β -胡萝卜素[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(8): 912-915.
- WANG Cheng-ya, ZHENG Xu-dong, LEI Ping, et al. HPLC Determination of beta carotene in tobacco leaves with deep eutectic solvent microextraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(8): 912-915.
- [12] 陈冉, 李德慧, 阮桂发, 等. 基于绿色低共熔溶剂法高效提取鸡骨草中的黄酮和皂苷[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(9): 1 632-1 640.
- CHEN Ran, LI De-hui, RUAN Gui-fa, et al. Green and efficient extraction of flavonoids and saponins from Abrus cantoniensis Hance by deep eutectic solvents[J]. Natural Product Research and Development, 2019, 31(9): 1 632-1 640.
- [13] 田富林, 黄文晶, 王展, 等. 植物多酚提取研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 211-216.
- TIAN Fu-lin, HUANG Wen-jing, WANG Zhan, et al. Research progress on the extraction of plant polyphenols[J]. Food & Machinery, 2020, 36(9): 211-216.
- [14] 赵桐桐, 张冬昊, 郭振福, 等. 低共熔溶剂液相微萃取技术测定5种杀菌剂农药残留分析方法[J]. 现代食品科技, 2019, 35(8): 281-286.
- ZHAO Tong-tong, ZHANG Dong-hao, GUO Zhen-fu, et al. A liquid-phase microextraction method based on deep eutectic solvents determination for five Kinds of fungicides residues[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(8): 281-286.
- [15] LIU Yong-jing, XU Wen, ZHANG Hua, et al. Hydrophobic deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous enantiomeric analysis of five β -agonists in the environmental samples[J]. Electrophoresis, 2019, 40(21): 2 828-2 836.
- [16] DI Xin, ZHAO Xiao-jun, GUO Xiao-li. Hydrophobic deep eutectic solvent as a green extractant for high-performance liquid chromatographic determination of tetracyclines in water samples [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(15): 3 129-3 135.
- [17] HU Xi-zhou, ZHANG Lu-yun, XIA Hong, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on a new hydrophobic deep eutectic solvent for the determination of phenolic compounds in environmental water samples[J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(7): 1 510-1 520.
- [18] 中华人民共和国农业部. 四环素类药物水产养殖使用规范: SC/T 1085—2006[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 1.
- Ministry of Agriculture of the PRC. Specification for the application of tetracyclines in aquaculture: SC/T 1085—2006[S]. Beijing: China agriculture press, 2006: 1.
- [19] 梅英杰, 史新宇, 董瑾, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法同时检测鸡肉中氯霉素、四环素、金霉素和土霉素[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(8): 240-245.
- MEI Ying-jie, SHI Xin-yu, DONG Jin, et al. Determination of chloramphenicol, tetracycline, chlortetracycline and oxytetracycline in chicken by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(8): 240-245.
- [20] 刑俊生, 张彬, 李倩. 食品虾仁中土霉素、四环素、金霉素含量测定方法的建立[J]. 中国药事, 2017, 31(10): 1 199-1 204.
- XING Jun-sheng, ZHANG Bin, LI Qian. Establishment of the method to determine terramycin, tetracycline and chlorotetracycline in shrimp meat[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2017, 31(10): 1 199-1 204.
- [21] 石春红, 曹向英, 曹美萍. 超高效液相色谱—串联质谱法分析动物源性食品中4种四环素类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 3 126-3 131.
- SHI Chun-hong, CAO Xiang-ying, CAO Mei-ping. Determination of 4 kinds of tetracycline drugs residues in food of animal origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(10): 3 126-3 131.
- [22] CHEN Jian, WEI Zhen, CAO Xian-ying. QuEChERS pretreatment combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of four veterinary drug residues in marine products[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(5): 1 055-1 066.
- [23] 王志显, 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.
- WANG Zhi-yu, ZHANG Gui-fang, ZHANG Xiao-yu, et al. Simultaneous determination of 15 quinolones and tetracyclines antibiotics in chicken gizzard and liver by QuEChERS-high performance liquid chromatography-mass Spectrometry[J]. Meat Research, 2020, 34(3): 51-57.