

HILIC-MS/MS 法检测动物源运动营养品中 9 种抗病毒药物残留

Determination of the residues of 9 kinds of antiviral drugs in
animal-derived sports nutrition by HILIC-MS/MS

郭 巍

GUO Wei

(焦作大学, 河南 焦作 454000)

(Jiaozuo University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

摘要:目的:加强动物源性运动营养品中抗病毒药物残留的监控。方法:建立一种亲水交互作用色谱—串联质谱测定动物源运动营养品中 9 种抗病毒药物组分的方法。样品前处理采用 1% 乙酸—乙腈提取,经 PRiME HLB 小柱净化后检测。采用乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸)流动相体系,在梯度洗脱模式下,经 SIELC Obelisc R 柱分离,实现 9 种目标物组分的分离。结果:9 种抗病毒药物组分在 0.1~20.0 ng/mL 质量浓度范围内线性良好,检出限为 0.1~0.5 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 0.3~1.5 $\mu\text{g/kg}$,加标回收率达 82.3%~95.7%,相对标准偏差为 3.2%~5.9% ($n=5$)。结论:试验方法可以满足动物源运动营养品中 9 种抗病毒药物残留的检测需求。

关键词:固相萃取;亲水色谱;动物源;运动营养品;抗病毒类药物

Abstract: Objective: This study aimed to help with strengthening the monitoring of antiviral drug residues in animal-derived sports nutrition products. **Methods:** A method for determining the residues of 9 kinds of antiviral drugs in animal-derived sports nutrition was established, by using hydrophilic interaction chromatography tandem mass spectrometry. The samples were extracted by 1% acetic acid-acetonitrile and purified by PRiME HLB column. The mobile phase system of acetonitrile-10 mmol/L ammonium acetate solution (containing 0.1% formic acid) was separated by SIELC Obelisc R column in gradient elution mode to achieve the separation of nine target components. **Results:** The 9 kinds of antiviral drugs fractions had good linearity in the mass concentration range of 0.1~20.0 ng/mL, and the limit of detection was 0.1~0.5 $\mu\text{g/kg}$, with the limit of quantification of

0.3~1.5 $\mu\text{g/kg}$ and the spiked recovery of 82.3%~95.7%, and the relative standard deviation was 3.2%~5.9% ($n=5$).

Conclusion: The test method can meet the detection requirements of the residues of 9 kinds of antiviral drugs in the animal-derived sports nutrition.

Keywords: solid phase extraction(SPE); HILIC; animal derived; sports nutrition; residues of antiviral drug

抗病毒药物是一类用于预防和治疗人和动物病毒感染的药物,常用的有阿昔洛韦、奥司他美金刚、奈韦拉平等^[1-2]。由于抗病毒药物对畜禽的病毒性流感有一定的预防和治疗作用,且价格低廉,所以也常被用于畜禽养殖业^[3-4]。但因缺乏相应的科学规范以及安全可靠的数据支持,将人用抗病毒药物移作兽用,会在动物体内造成药物残留,还可能会使病毒菌株发生变异,危害人类健康^[5-6]。但是对抗病毒药物多组分的检测方法尚不完善,为了防止通过食物链引起中毒,尤其是动物源性运动营养品这类特殊食品,有必要建立一种快速检测这些目标组分的方法,加强动物源性运动营养品中抗病毒药物残留的监控。

运动营养品对产品的安全性要求较高,市场上以动物源为基质的运动营养品品种繁多,所占市场份额也越来越大。近年来,食品中兽药残留事件频频曝光,所以人们对这类特殊食品中的药物残留越来越重视,而抗病毒药物残留是研究的热点^[7-9]。目前食品中抗病毒药物残留的检测方法主要有酶联免疫法^[10-12]、高效液相色谱法^[13-14]、液相色谱—串联质谱法^[15-16]等。酶联免疫法由于仪器精度所限,检测灵敏度较低;高效液相色谱法较为常用,但是对于极性组分相近的物质,分离度较差;高效液相色谱—串联质谱法流动相中要使用离子对试剂,存在系统稳定性差以及抑制待组分电离的问题。亲水交互作用色谱

作者简介:郭巍(1981—),男,焦作大学讲师。

E-mail: bitachun740700@163.com

收稿日期:2022-02-11 改回日期:2022-09-23

(Hydrophilic interaction chromatography, HILIC) 是一种组分分离模式介于正相色谱和反相色谱之间的色谱技术, 适用于分析强亲水性和强极性化合物, 可解决样品中多种强极性组分分离难的问题^[17-18]。目前, 亲水交互作用色谱法在农产品抗病毒药物检测方面的应用较多, 而对运动营养品中抗病毒药物检测方面的研究较少。研究拟通过固相萃取净化技术, 结合亲水色谱分离技术对强极性较难分离的 9 种抗病毒药物组分进行提取, 通过亲水交互作用色谱—串联质谱法 (HILIC-MS/MS) 检测动物源运动营养品中 9 种抗病毒药物组分的残留, 以期对动物源运动营养品中抗病毒药物残留的分析和监控提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高效液相色谱—串联质谱仪: Xevo TQ-S 型, ZIC-HILIC 色谱柱 (4.6 mm×150 mm, 3.5 μm), 美国 Waters 公司;

InertSustain Amide 色谱柱 (3.0 mm×150 mm, 3.5 μm)、TSKgel Amide-80 色谱柱 (3.0 mm×150 mm, 2 μm); 日本岛津有限公司;

Obelisc R 色谱柱: 4.6 mm×150 mm, 5 μm, 美国 SIELC 科技公司;

奈韦拉平 (98.5%)、泛昔洛韦 (99.2%)、阿比多 (99.0%)、阿昔洛韦 (99.0%)、咪喹莫德 (99.5%)、美金刚 (99.0%)、金刚烷胺 (98.5%)、奥司他韦 (99.2%)、吗啉胍 (98.5%) 标准品; 上海安谱实验科学科技有限公司;

乙酸铵: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

甲醇: 色谱纯, 德国 Merck 公司;

MCX、MAX 以及 PRiME HLB 固相萃取小柱: 100 mg/3 mL, 美国 Waters 公司;

动物源运动营养品 (鸡胸肉源蛋白棒、牛肉源蛋白棒、乳清蛋白棒、鸡胸肉运动代餐粉、牛肉运动代餐粉、蛋白运动能量棒): 市售。

1.2 试验方法

1.2.1 色谱条件优化 参考文献^[19-20], 选择 4 种色谱柱 ZIC HILIC 色谱柱 (键合相为硅胶)、InertSustain Amide 色谱柱 (键合相为酰胺基)、TSKgel Amide-80 色谱柱 (键合相为酰胺基) 以及 SIELC Obelisc R 色谱柱 (键合相为含电荷的极性和非极性混合基团), 比较 9 种抗病毒药物组分的分离效果。

1.2.2 质谱条件 采用正离子电离模式扫描; 监测模式为多反应监测模式; 离子源温度 200 ℃; 脱溶剂气流量 20 L/min; 锥孔气流量 2.0 L/min。

1.2.3 仪器条件 Obelisc R 色谱柱, 流速 0.2 mL/min, 柱温 30 ℃, 进样量 2.0 μL; 流动相 A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液 (含 0.1% 甲酸), 流动相 B 为乙腈, 按表 1 进行梯度洗脱。

表 1 流动相梯度洗脱步骤

Table 1 Mobile phase gradient elution step

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	5	95
2.0	5	95
4.0	20	80
6.0	20	80
6.5	5	95
15.0	5	95

1.2.4 样品前处理 称取混合均匀的样品 (固体样品预先粉碎) 2.0 g, 加入 20 mL 提取液 (分别比较乙酸铵缓冲溶液、三氯乙酸溶液, 偏磷酸—甲醇溶液, 乙酸—乙腈溶液 4 种提取液), 涡旋 30 s, 使样品与提取液混合均匀, 超声 10 min, 5 000 r/min 离心 5 min, 过滤, 取 5.0 mL 滤液上样, 选择 3 种固相小柱 (MCX、MAX 以及 PRiME HLB), 固相萃取过程按照固相小柱操作步骤分别经活化、上样、淋洗、洗脱后收集滤液, 过 0.22 μm 滤膜后上机检测。

1.2.5 标准曲线绘制 称取适量的 9 种抗病毒药物组分标准品, 用甲醇超声溶解并配制 1 000.0 ng/mL 的储备液, 检测前以流动相配制成 0.1~50.0 ng/mL 质量浓度范围的标准混合溶液, 经仪器进行分析, 绘制标准曲线。

1.2.6 提取溶液的选择 参考文献^[21-22], 提取含 50 μg/kg 阳性样品的目标组分, 比较提取溶液 I: 20 g/L 乙酸铵溶液, 提取溶液 II: 1% 乙酸溶液, 提取溶液 III: 1% 乙酸—甲醇溶液 ($V_{\text{乙酸}}:V_{\text{甲醇}}$ 为 9:1), 提取溶液 IV: 1% 乙酸—乙腈溶液 ($V_{\text{乙酸}}:V_{\text{乙腈}}$ 为 9:1) 对 9 种组分提取的影响。

1.2.7 固相萃取柱的选择 采用固相萃取法进行净化提取液, 比较 HLB、MCX、MAX 3 种小柱对提取液的净化效果, 以各组分加标回收的峰面积为比较依据。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

由图 1 可知, ZIC HILIC 柱分离 9 种抗病毒药物组分效果不理想, 目标组分出峰重叠, 分离度较差; 而 TSKgel Amide-80 柱在乙腈—1% 甲酸为流动相梯度洗脱模式下, 可以实现部分抗病毒药物组分的分离; 在 InertSustain Amide 色谱柱上 9 种组分的保留效果较差, 在前 2 min 内有 6 种待测组分基本分离出峰, 而阿比多、阿昔洛韦、吗啉胍由于极性较大, 在此色谱柱上未保留, 整体分离效果也较差; 而 SIELC Obelisc R 色谱柱由于含极性基团和非极性混合基团, 所以对 9 种组分的分离效果较好, 出峰时间适宜, 各组分也有较好的分离度, 故选用 SIELC Obelisc R 色谱柱。

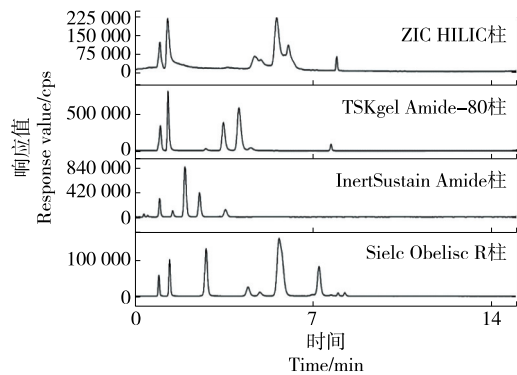


图 1 4 种色谱柱的分离效果比较

Figure 1 Comparison of purification of 4 kinds of chromatographic columns

2.2 质谱参数选择

9 种抗病毒药物组分结构中均含有胺基基团,在离子化过程中易与 H 离子结合后带有正电荷,所以采用正离子扫描模式对 9 种组分的混标溶液进行母离子和子离子的质谱扫描,并优化质谱参数,具体质谱分析参数见表 2。

2.3 流动相条件优化

甲醇—水、乙腈—水、乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液、乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.05% 甲酸)、乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸)和乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.2% 甲酸)等流动相在 Sielec

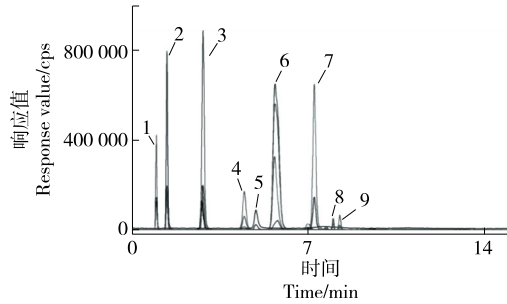
表 2 9 种组分的质谱参数[†]

Table 2 Mass spectrometry parameters of nine components

目标化合物	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞电压/V
奈韦拉平	267.0	198.2	28	23
		226.1 *		11
泛昔洛韦	322.1	136.1 *	32	27
		280.1		16
阿比多	477.8	279.4	42	25
		432.6 *		18
阿昔洛韦	226.2	135.1	36	19
		152.0 *		13
咪喹莫德	242.2	169.1	35	21
		186.7 *		15
美金刚	180.1	107.0	42	30
		163.9 *		18
金刚烷胺	152.5	77.2	32	24
		135.1 *		23
奥司他韦	313.2	166.1 *	42	18
		225.8		16
吗啉胍	172.6	113.2 *	36	21
		130.8		19

[†] * 为定量离子。

Obelisc R 亲水色谱柱上的总离子流图见图 2。由图 2 可知,流动相中含有一定比例的乙酸铵会维持流动相 pH 值的稳定性,能改善峰形,减少拖尾,洗脱效果最好;流动相中无甲酸存在的情况下,9 种抗病毒药物组分的电离效果不理想,出现峰型不对称性等现象,将流动相中水更换为甲酸溶液后,流动相体系为酸性,待测组分电离更充分,分离情况得到改善。当流动相中含 0.1% 甲酸时,各组分的响应值最高,因此选择以乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸)为流动相,并以梯度洗脱模式,保证各组分有良好的峰形、分离度及较强的响应值。



1. 奈韦拉平 2. 泛昔洛韦 3. 阿比多 4. 阿昔洛韦 5. 咪喹莫德 6. 美金刚 7. 金刚烷胺 8. 奥司他韦 9. 吗啉胍

图 2 9 种抗病毒药物组分的 TIC 图

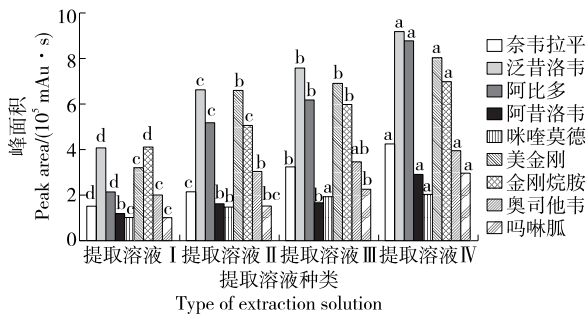
Figure 2 TIC diagrams of 9 kinds of antiviral drug components

2.4 提取溶液的选择

由图 3 可知,1% 乙酸—乙腈的提取效果整体优于其他 3 种提取溶液,能够有效提取 9 种组分,且不同提取溶液间提取效果差异显著($P < 0.05$)。这是因为在提取液偏酸且存在有机溶剂的溶液体系中,目标组分在提取液中的分配系数较高,样品中的干扰物易除去,实现较好的提取效果。结合流动相中含有乙腈组分,为了减少溶剂间的转化,因此选择 1% 乙酸—乙腈溶液作为样品的提取液。

2.5 固相萃取柱的选择

由图 4 可知,HLB 固相小柱的净化效果最好,各组分



字母不同表示差异显著($P < 0.05$)

图 3 不同提取溶液对峰面积的影响

Figure 3 Effects of different extraction solutions on peak area

的峰面积最高,与其他两款固相小柱的效果差异显著($P<0.05$)。这是因为 HLB 固相小柱适用范围广,特异性不强,适合大多数化合物,而 MCX 和 MAX 固相小柱特异性强,对部分抗病毒药物组分的保留性较差,因此选用 HLB 小柱进行净化提取液较合适。试验采用了新一代的 PRiME HLB 固相萃取柱,较传统 HLB 固相小柱,免去活化和洗脱步骤,缩短了试验时间,提高了效率,故选择 PRiME HLB 固相小柱。

2.6 方法的线性范围与灵敏度

将 9 种抗病毒药物组分的标准混合溶液以乙腈—10 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸)为流动相进行梯度洗脱,绘制标准曲线,结果见表 3,9 种组分在 0.1~

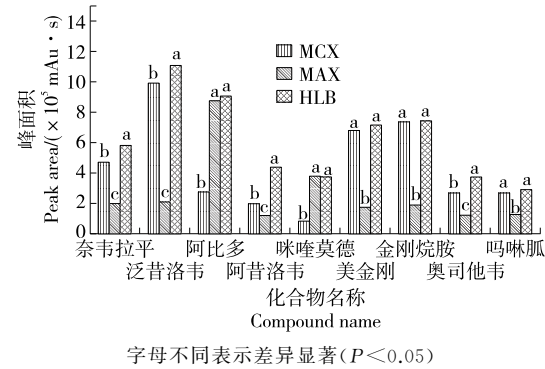


图 4 不同固相小柱对峰面积的影响
Figure 4 Effect of different solid phase columns on peak area

表 3 9 种组分的线性关系及相关系数

Table 3 Linear relationship and correlation coefficient of 9 components

目标化合物	线性范围/(ng · mL ⁻¹)	线性回归方程	R ²	检出限/(μg · kg ⁻¹)	定量限/(μg · kg ⁻¹)
奈韦拉平	0.1~20.0	Y=221 069X-35 936	0.999 4	0.1	0.3
泛昔洛韦	0.1~20.0	Y=481 534X+25 684	0.999 3	0.1	0.3
阿比多	0.1~20.0	Y=224 826X-136 721	0.999 6	0.1	0.3
阿昔洛韦	0.5~50.0	Y=89 648X+9 189	0.999 1	0.5	1.5
咪喹莫德	0.5~50.0	Y=81 125X+6 853	0.999 8	0.5	1.5
美金刚	0.1~20.0	Y=2 384 416X-13 521	0.999 5	0.1	0.3
金刚烷胺	0.1~20.0	Y=169 619X+33 374	0.999 1	0.1	0.3
奥司他韦	0.5~50.0	Y=54 436X-9 159	0.999 3	0.5	1.5
吗啉胍	0.5~50.0	Y=96 653X-3 215	0.999 2	0.5	1.5

50.0 μg/mL 质量浓度范围内线性关系良好,检出限为 0.1~0.5 μg/kg,定量限为 0.3~1.5 μg/kg,方法灵敏度高。

2.7 方法回收率与精密度

分别添加低、中、高 3 个水平的 9 种抗病毒药物标准品于样品中进行加标回收试验,结果见表 4。

由表 4 可知,9 种抗病毒药物组分的加标回收率为 82.3%~95.7%,RSD 为 3.2%~5.9%,说明试验检测数据的准确度和精密度可靠。

表 4 回收率及相对标准偏差

Table 4 Recoveries and relative standard deviations (RSD) (n=5) %

目标组分	2.0 μg/kg		10.0 μg/kg		50.0 μg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
奈韦拉平	87.9	3.5	89.2	5.1	91.3	3.8
泛昔洛韦	83.7	4.2	92.6	3.5	86.4	5.9
阿比多	92.5	3.6	87.4	3.6	91.0	3.7
阿昔洛韦	88.2	3.9	88.2	4.0	92.3	3.8
咪喹莫德	87.6	4.2	93.6	3.2	87.2	5.3
美金刚	90.5	3.7	87.4	4.1	91.0	3.9
金刚烷胺	86.2	3.9	88.2	4.0	92.0	3.6
奥司他韦	85.7	4.0	95.7	3.8	82.3	5.1
吗啉胍	91.5	3.7	87.4	3.9	91.0	3.7

2.8 实际样品分析

对 10 份不同品牌动物源运动营养品中 9 种抗病毒药物组分残留进行分析发现,9 种目标物组分含量均未检出,结果良好,符合国家标准要求。为验证方法的适用性和可靠性,对阴性样品进行加标处理后(2.0, 10.0, 50.0 μg/kg),分别用标准方法(SN/T 4253—2015)和试验方法进行比较,结果见表 5。由表 5 可知,试验方法所

表 5 方法的适用性†

Table 5 Applicability of the method μg/kg

目标组分	2.0 μg/kg		10.0 μg/kg		50.0 μg/kg	
	试验方法	标准方法	试验方法	标准方法	试验方法	标准方法
奈韦拉平	1.82	1.76	9.02	8.51	45.6	46.8
泛昔洛韦	1.75	—	9.11	—	43.2	—
阿比多	1.83	—	8.87	—	45.2	—
阿昔洛韦	17.10	ND	8.94	6.63	46.1	33.5
咪喹莫德	1.78	—	9.28	—	43.6	—
美金刚	1.80	1.56	8.65	7.68	45.5	39.9
金刚烷胺	1.82	1.68	8.76	8.36	46.0	43.1
奥司他韦	1.76	1.63	9.61	8.12	42.3	44.5
吗啉胍	1.86	1.74	8.85	7.92	45.5	45.2

† “ND”表示未检出;“—”表示暂无标准方法。

测定的结果与标准方法均在合理的误差范围内,表明试验方法适用于动物源运动营养品中 9 种抗病毒药物组分残留的测定。

3 结论

建立了一种亲水作用色谱—串联质谱法检测动物源运动营养品中 9 种抗病毒残留的分析方法。结果表明,样品经 1%乙酸—乙腈溶液提取后,选择 PRiME HLB 固相小柱净化处理,可实现对动物源运动营养品中 9 种目标物组分的有效检测,且与目前的标准方法相比,在保证准确性好、灵敏度高的同时,尽可能省去了复杂的前处理,降低了检测成本,提高了检测目标种类和效率。

参考文献

- [1] DAMES B, KARL J A, METMAN L V. High dose amantadine therapy may cause increased falling in patients with Parkinson's disease: A case report[J]. Clinil Parkinsonism Relat Disord, 2020, 3: 100-105.
- [2] DUDLEY C E, MORELL A J, DUFFEY M E, et al. Effects of amantadine on corneal endothelium[J]. Experim Eye Res, 2019, 181: 208-212.
- [3] 王承平, 秦宇, 候蓓蓓, 等. UPLC-MS/MS 检测生鲜牛奶中 72 种抗生素残留[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 74-76.
WANG C Q, QIN Y, HOU B B, et al. Determination of 72 antibiotics residues in raw milk by ultra-per-formance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2019, 35(9): 74-76.
- [4] 周艳华, 李涛, 张鹏飞. 超高效液相色谱—四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定草鱼中 7 种激素[J]. 食品与机械, 2020, 36(8): 72-116.
ZHOU Y H, LI T, ZHANG P F, et al. Rapid determination of 7 hormones in grass carp using QuEChERS coupled with UPLC-Q/Orbitrap MS[J]. Food & Machinery, 2020, 36(8): 72-116.
- [5] 李涛, 杨潇, 孙桂芳, 等. QuEChERS-UPLC-Q/Orbitrap MS 法快速测定草鱼中 14 种糖皮质激素类药物残留[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 100-104.
LI T, YANG X, SUN G F, et al. Rapid determination of 14 glucocorticoids in grass carp using QuEChERS coupled with UPLC-Q/Orbitrap MS [J]. Food & Machinery, 2019, 35 (12): 100-104.
- [6] SUO D, WANG P, LI Y, et al. Simultaneous determination of antibiotics and amantadines in animal-derived feedstuffs by ultra performance liquid chromatographic-tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr B, 2018, 1 095: 183-190.
- [7] XU Y J, REN C B, HAN D F, et al. Analysis of amantadine in Laminaria Japonica and seawater of Daqin island by ultra high performance liquid chromatography with positive electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr B, 2019, 697: 1 126-1 127.
- [8] WU S S, ZHU F F, HU L M, et al. Development of a competitive immunochromatographic assay for the sensitive detection of amantadine in chicken muscle[J]. Food Chem, 2017, 232: 770-776.
- [9] 马永轩, 张名位, 魏振承, 等. 运动营养食品的现状与趋势[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(14): 205-207.
MA Y X, ZHANG M W, WEI Z C, et al. The present situation and trend of sports nutritions food[J]. Food Res Dev, 2017, 38(14): 205-207.
- [10] 谭庶, 杨金易, 许吉华, 等. 鸡肉中金刚烷胺间接竞争 ELISA 检测方法的建立[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 304-310.
TAN Z, YANG J Y, XU J H, et al. Development of an indirect competitive enzyme linked immunoassay for the analysis of amantadine in chicken muscle[J]. Food Sci, 2020, 41(10): 304-310.
- [11] DONG B L, LI H F, MARI G M, et al. Fluorescence immunoassay based on the inner-filter effect of carbon dots for highly sensitive amantadine detection in foodstuffs [J]. Food Chem, 2019, 294: 347-354.
- [12] BHADORIYA A, RATHNAM S, DASANDI B, et al. Sensitive and rapid determination of amantadine without derivatization in human plasma by LC-MS/MS for a bioequivalence study [J]. J Pharm Anal, 2018, 8(3): 202-207.
- [13] 龚强, 丁利, 朱绍华, 等. 高效液相色谱串联质谱法检测乳制品中 10 种氨基糖苷类抗生素残留[J]. 色谱, 2012, 30(11): 1 143-1 147.
GONG Q, DING L, ZHU S H, et al. residues in milk and dairy products using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(11): 1 143-1 147.
- [14] ZHOU J, XU J J, CONG J M. Optimization for quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction of mycotoxins and veterinary drugs by response surface methodology for application to egg and milk[J]. J Chromatogr A, 2018, 1 532: 20-29.
- [15] 杨旭, 刘正才, 杨方, 等. 固相萃取 UPLC-MS/MS 法同时检测鸡肉中 8 种抗病毒药物的残留量[J]. 药物分析杂志, 2016, 36(3): 513-521.
YANG X, LIU Z C, YANG F, et al. Simultaneous determination of eight antiviral drug residues in chicken by solid phase extraction UPLC-MS/MS [J]. Journal of Drug Analysis, 2016, 36 (3): 513-521.
- [16] 段科, 刘刚, 娄喜山, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定动物组织中的金刚烷胺、金刚乙胺和盐酸美金刚[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(3): 652-658.
DUAN K, LIU G, LOU X S, et al. Determination of amantadine, rimantadine and memantine hydrochloride in animal tissues by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(3): 652-658.
- [17] 沈爱金, 郭志谋, 梁鑫淼. 亲水作用色谱固定相的发展及应用[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 10-18.
SHEN A J, GUO Z M, LIANG X M. Development and application of hydrophilic chromatographic stationary phases [J]. Chemical Progress, 2014, 26(1): 10-18.

(下转第 54 页)

- HUANG X L, ZHOU X D, HE X F, et al. Determination of 63 kinds of pesticide residues in *Lycopus lucidus* by QuEChERS-GC-MS/MS[J]. *China Brewing*, 2021, 40(3): 170-176.
- [23] 钱冲, 勾新磊, 周明强, 等. 气相色谱—质谱法在食品药品安全检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4 307-4 311.
- QIAN C, GOU X L, ZHOU M Q, et al. Application of gas chromatography-mass spectrometry in the safety detection of food and drug[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(11): 4 307-4 311.
- [24] 陶晓杰, 白龙律, 杜金凤, 等. 浅析 GC-MS/MS 在食品农残检测中的运用[J]. *食品界*, 2021(9): 101.
- TAO X J, BAI L L, DU J F, et al. Application of GC-MS/MS in the detection of agricultural residues in food[J]. *Food Industry*, 2021(9): 101.
- [25] MICHALIS K, FOTEINI K, VALERII R, et al. Serum levels of organochlorine pesticides in the general population of thessaly, greece, determined by HS-SPME GC-MS method[J]. *Environ Res*, 2016, 148: 318-321.
- [26] 李晓娟, 彭涛, 陈冬东, 等. 质谱法在食品样本农药残留分析中的应用进展[J]. *农药学报*, 2011, 13(16): 555-567.
- LI X J, PENG T, CHEN D D, et al. Application of mass spectrometry techniques for pesticides residue analysis in food matrix[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2011, 13(16): 555-567.
- [27] 李贵平, 胡广发, 黄家雄. 小粒种咖啡生产新技术[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2020: 3-10.
- LI G P, HU G F, HUANG J X. New techniques for the production of arabica coffee[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2020: 3-10.
- [28] 李萍萍, 吴小芳, 万瑶, 等. 固相萃取—气相色谱—串联质谱法测定大蒜中 19 种有机磷农药残留量[J]. *农药学报*, 2014, 16(6): 720-727.
- LI P P, WU X F, WANG Y, et al. Determination of 19 organophosphorus pesticide residues in garlic using solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2014, 16(6): 720-727.
- [29] 胡业琴, 烯存显, 曹淑瑞, 等. 介孔氧化铝净化—气相色谱法同时测定蔬菜、水果及茶叶中 16 种有机磷农药残留[J]. *色谱*, 2014, 32(7): 784-788.
- HU Y Q, XI C X, CAO S R, et al. Simultaneous determination of 16 organophosphorus pesticide in vegetables' fruits and tea by gas chromatography coupled with clean-up by mesoporous alumina as solid-phase extraction adsorbent [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(7): 784-788.
- [30] SIVAPERUMAL P, ANAND P, RIDDH L. Rapid determination of pesticide residues in fruits and vegetables, using ultra-high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2015, 168(1): 356-365.
- [31] 张卫国, 章晓麟. 残留农药分析中提取溶剂的选择方法[J]. *公安大学学报(自然科学版)*, 2001, 23(3): 9-12.
- ZHANG W G, ZHANG X L. Selection of extraction solvent for pesticide residue analysis[J]. *Journal of People's Public Security University of China (Science and Technology)*, 2001, 23(3): 9-12.
- [32] 宾婕, 王以鑫, 胡建林, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速测定香茅草中 33 种农药残留量[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(3): 466-473.
- BIN J, WANG Y B, HU J L, et al. Rapid determination of 33 pesticide residues in citronella by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2021, 41(3): 466-473.
-
- (上接第 46 页)
- [18] 蒲江华, 赵峡, 韩文伟, 等. 亲水作用色谱在糖类化合物分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2017, 12(3): 33-36.
- PU J H, ZHAO X, HAN W W, et al. Application of hydrophilic interaction chromatography in the analysis of sugars[J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2017, 12(3): 33-36.
- [19] 王立琦, 贺利民, 曾振灵, 等. 液相色谱—串联质谱检测兽药残留中的基质效应研究进展[J]. *质谱学报*, 2011, 32(6): 321-332.
- WANG L Q, HE L M, ZENG Z L, et al. Progress in matrix effect of veterinary drug residues analysis by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2011, 32(6): 321-332.
- [20] 刘永涛, 李乐, 徐春娟, 等. 固相萃取—高效液相色谱/串联质谱法测定水产品中硫酸新霉素残留量[J]. *分析科学学报*, 2017, 33(1): 6-10.
- LIU Y T, LI L, XU C J, et al. Determination of neomycin sulfate in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction[J]. *J Anal Sci*, 2017, 33(1): 6-10.
- [21] 钟水桥, 梁美艳. EMR-Lipid-超高效液相色谱—串联质谱法快速测定猪肉中多种氨基甲酸酯类农药残留量[J]. *现代食品*, 2020(6): 170-172.
- ZHONG S Q, LIANG M Y. Determination of multiple carbamate pesticide residues in pork by EMR-Lipid-UPLC-MS/MS[J]. *Mod Food*, 2020(6): 170-172.
- [22] 黄原飞, 姜晓祎, 周哲, 等. 分子印迹聚合物固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法检测水产品中 11 种氨基糖苷类药物残留[J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 454-461.
- HUANG Y F, LOU X W, ZHOU Z, et al. Determination of 11 kinds of aminoglycosides in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with molecularly imprinted polymers solid phase extraction[J]. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46(3): 454-461.