

# UPLC-MS/MS 检测鸡蛋中胆酸及其衍生物

## Determination of cholic acid and derivative residues in eggs by UPLC-MS/MS

周艳华<sup>1</sup> 李涛<sup>2</sup> 徐文泱<sup>2</sup> 汪霞丽<sup>2</sup> 向俊<sup>2</sup> 杨俊伟<sup>2</sup>

ZHOU Yanhua<sup>1</sup> LI Tao<sup>2</sup> XU Wenyang<sup>2</sup> WANG Xiali<sup>2</sup> XIANG Jun<sup>2</sup> YANG Junwei<sup>2</sup>

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004; 2. 湖南省产商品质量检验研究院

食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410111)

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China;

2. Hunan Institute of Commodity Quality Inspection, Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha, Hunan 410111, China)

**摘要:**目的:建立式固相萃取结合超高效液相色谱—串联质谱法(UPLC-MS/MS)检测鸡蛋中胆酸、去氧胆酸和去氢胆酸的方法。方法:样品经甲醇提取,PRiME HLB净化后,经C<sub>18</sub>色谱柱(100 mm×2.1 mm,3.0 μm)分离,甲醇—0.1%氨水溶液(体积分数)为流动相,梯度洗脱,负离子扫描和选择反应监测模式(SRM)检测,外标法定量。结果:胆酸(CA)、去氧胆酸(DCA)、去氢胆酸(DHCA)在0.5~500.0 ng/mL质量浓度范围内呈良好的线性关系,相关系数>0.999。CA、DCA和DHCA的检出限为1.0 μg/kg,定量限为3.3 μg/kg。在加标水平为1~10 μg/kg,CA、DCA和DHCA加标回收率为93.7%~102.5%,RSD为1.8%~9.2%。对随机抽取的30批次鸡蛋进行检测,28批次样品检出胆酸。结论:该方法快速,灵敏度和准确度高,可作为鸡蛋中胆酸类药物及其衍生物的检测方法。

**关键词:**胆酸;去氧胆酸;去氢胆酸;鸡蛋;超高效液相色谱—串联质谱

**Abstract: Objective:** The pretreatment method of through-type solid-phase extraction was improved to be coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for detection of cholic acid, deoxycholic acid and dehydrochloric in eggs. **Methods:** The samples were extracted by methanol and purified by PRiME HLB, then separated on C<sub>18</sub> (100 mm ×

**基金项目:**湖南省自然科学基金项目(编号:2022JJ60098, 2022JJ90027)

**作者简介:**周艳华,女,长沙环境保护职业技术学院副教授/高级工程师,硕士。

**通信作者:**李涛(1984—),男,湖南省产商品质量检验研究院高级工程师,硕士。E-mail:boylitao@163.com

**收稿日期:**2023-04-25 **改回日期:**2023-09-13

2.1 mm,3.0 μm) column with methanol—0.1% ammonia as the mobile phase for gradient elution. Meanwhile, the samples were quantified by external standard with negative ion select reaction monitoring (SRM) mode. **Results:** The results showed that the linear relationships of cholic acid (CA), deoxycholic acid (DCA) and dehydrochloric acid (DHCA) were good in the range from 0.5 ng/mL to 500 ng/mL ( $R^2 > 0.999$ ). The detection limits and quantitative limits of CA, DCA and DHCA were 1.0 μg/kg and 3.3 μg/kg. The average recovery of CA, DCA and DHCA from 1.0~10 μg/kg were 93.7%~102.5%, with the RSD of 1.8%~9.2%. 30 batches of randomly selected eggs were tested, and cholic acid was detected in all 28 batches of samples. **Conclusion:** This method is rapid with high sensitivity, accuracy, and it can be used as a method for the determination of cholic acid and derivative residues in eggs.

**Keywords:** cholic acid; deoxycholic acid; dehydrochloric acid; egg; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

胆酸及其衍生物是一种具有类固醇结构的有机酸,有极强的乳化作用,在免疫调节、糖脂代谢、抗菌、促进动物生长和促进脂溶性维生素代谢等方面发挥信号分子作用<sup>[1-2]</sup>。中国于2014年将胆酸批准用于饲料,2022年农业农村部第614号公告,将胆酸适用范围扩大至产蛋鸡。研究表明,膳食胆酸会诱导大鼠产生糖脂代谢紊乱,一定量的去氧胆酸钠对鼻黏膜细胞有损伤作用,可抑制食管细胞的增殖能力<sup>[3-5]</sup>,摄入膳食胆酸改变了结肠细胞更新规律,并抑制了辐射后DNA受损伤的大肠上皮细胞的凋亡<sup>[6]</sup>。

目前,饲用胆酸研究集中于胆酸提升生长性能和功

效研究<sup>[7-8]</sup>,而胆酸及其衍生物检测方法主要以动物胆汁和中成药为研究对象,通常有 HPLC-ELSD法<sup>[9]</sup>、HPLC-CAD法<sup>[10]</sup>和 HPLC-MS/MS法<sup>[11]</sup>。HPLC-ELSD法专属性强,HPLC-CAD法定量准确,适用于样品中高含量胆酸定量检测,但色谱法灵敏度低,易出现假阳性问题,不能实现痕量检测。文献<sup>[12]</sup>报道了液质联用法测定鸡蛋中的药物残留,却未见鸡蛋中胆酸及其衍生物残留的相关研究。药物残留的前处理方式有液液萃取、固相萃取和 QuEChERS法等<sup>[13-15]</sup>,通过式固相萃取是一种新型样品净化方式,已被广泛应用于食品基质。研究拟以鸡蛋为研究对象,以胆酸(CA)、去氧胆酸(DCA)和去氢胆酸(DHCA)为目标物,样品经甲醇提取后,采用 PRiME HLB 净化,以建立 UPLC-MS/MS 法检测鸡蛋中的胆酸及其衍生物的方法,以期为鸡蛋中胆酸及其衍生物的快速筛查和确证提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

对照品 CA(CAS:81-25-4)、DCA(CAS:83-44-2)和 DHCA(CAS:83-44-2);含量均>98%,上海安谱科学仪器有限公司;

PriME HLB 固相萃取柱:60 mg/3 mL,美国 Waters 公司;

甲醇、乙腈、甲酸:色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司;

氨水:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

水为超纯水。

### 1.2 仪 器 与 设 备

超高效液相色谱—串联质谱联用仪:Vanquish UPLC-TSQ Quantis 型,配 HESI,美国 Thermo Scientific 公司;

分析天平:SECURA225D-1CN 型,精度为 0.01 mg,德国 Sartorius 公司;

分析天平:ME204E 型,精度为 0.1 mg,瑞士 Mettler Toledo 公司;

高速冷冻离心机:JXN-26 型,美国 Beckman Coulter 公司;

平行浓缩仪:M64 型,北京莱伯泰科仪器股份有限公司。

### 1.3 方 法

1.3.1 标准溶液配制 分别精密称取 CA、DCA 和 DHCA 约 10 mg,甲醇溶解并定容至 10 mL,混匀,配制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液,用 20% 甲醇—0.1% 氨水溶液(体积分数)稀释为标准系列溶液。

1.3.2 样品前处理 鸡蛋均质后,精密称取 2 g(精确至 0.1 mg)至 50 mL 离心管中,加入 10 mL 甲醇,振荡提取 15 min,10 000 r/min 离心 3 min,重复提取 1 次,合并上清液。取 3 mL 上清液过 PriME HLB 固相萃取柱,取

2 mL 上清液 45 °C 氮吹至近干,残渣用 1.0 mL 体积分数为 20% 甲醇—0.1% 氨水溶液复溶,过 0.22 μm 微孔滤膜,供 UPLC-MS/MS 测定。

1.3.3 液相色谱条件及质谱条件优化 选取 C<sub>8</sub> 和 C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm×2.1 mm,3.0 μm),比较不同色谱柱的分离效果;对比研究不同流动相体系对目标化合物的分离度和响应度,并研究目标化合物的溶剂效应,梯度洗脱程序:0~0.5 min,80% A;0.5~1.0 min,80%~10% A;1.0~4.0 min,10% A;4.0~4.1 min,10%~0% A;4.1~7.0 min,90% A;柱温 30 °C;流速 0.2 mL/min;进样体积 5 μL。在可加热电喷雾离子源(HESI)下,喷雾电压 2 500 V;离子传输管温度 350 °C;鞘气压 4.58 L/min;辅助气压 7.97 L/min,反吹气 1.5 L/min,通过标准物质优化胆酸类药物质谱参数。

1.3.4 方法学研究 采用标准添加法,在空白鸡蛋基质中添加适量浓度的胆酸及其衍生物混合标准溶液,经前处理后测定,以胆酸及其衍生物峰面积信噪比 S/N≥3 的最低浓度为检出限,峰面积信噪比 S/N≥10 的浓度为定量限。在空白鸡蛋中添加 3 个不同浓度的胆酸及其衍生物混合标准溶液进行回收率试验,每个浓度进行 3 个样品平行试验,重复 3 次,计算批间 RSD。

1.3.5 样品测定 应用试验建立的方法对市售 30 批次鸡蛋样品进行胆酸类药物及其衍生物检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 色 谱 条 件 优 化

选取 Thermo Hypersil GOLD C<sub>8</sub>(100 mm×2.1 mm,3 μm)和 Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm,3 μm)比较 2 种不同类型色谱柱对胆酸及其衍生物的响应值和分离效果的影响。结果表明,在以水—甲醇为流动相,梯度洗脱的条件下,C<sub>8</sub> 色谱柱保留能力较 C<sub>18</sub> 色谱柱的弱,Thermo Hypersil GOLD C<sub>8</sub>(100 mm×2.1 mm,3 μm)色谱柱的分离度较差,而 Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm,3 μm)色谱柱的峰形较好,分离度高,响应度高,能够实现快速高效检测目的,因此选择 Thermo Hypersil GOLD C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm,3 μm)色谱柱。

当甲醇为有机流动相时,响应度约为乙腈的 2 倍,因此选择甲醇为有机流动相。当无机流动相为 0.1% 氨水溶液时,胆酸化合物的响应度约为甲醇—0.1% 甲酸水溶液的 10 倍,当无机流动相中氨水浓度逐步增加时,胆酸化合物的响应度逐步减低,因此选择的最佳流动相为甲醇—0.1% 氨水溶液(体积分数)为流动相。

试验还比较了甲醇、50% 甲醇水溶液—0.1% 氨水溶液(体积分数)、20% 甲醇水溶液—0.1% 氨水溶液(体积分数)溶解混合标准溶液的溶剂效应。结果表明,以甲醇为

溶剂的 DHCA 出现 2 个色谱峰,以 50% 甲醇—0.1% 氨水溶液(体积分数)为溶剂的 CA 出现严重拖尾峰,因此选择 20% 甲醇—0.1% 氨水溶液(体积分数)为溶剂溶解标准品和复溶溶剂。

## 2.2 质谱条件优化

分别将 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 CA、DCA、DHCA 标准品溶液经过流动泵直接输入质谱仪,通过相对分子质量进行 SIM 扫描,切换正负离子扫描模式扫描,结果表明 CA、DCA 和 DHCA 在  $\text{ESI}^-$  模式下具有最高响应的  $[\text{M}-\text{H}]^-$  准分子离子峰。CA 具有类固醇结构,具有 1 个羧基和 3 个羟基, DCA 和 DHCA 是由羟基去氢离子或去氧离子形成,在  $\text{ESI}^-$  模式下 CA、DCA、DHCA 侧链的羧基脱氢电离为  $\text{R}-\text{COO}^-$ 。分别确定 CA、DCA、DHCA 母离子的  $m/z$  为 407.45, 391.45, 401.35, 通过 SRM 优化扫描,确定碰撞电压和透镜电压等质谱参数,在最优质谱参数条件下 SRM 扫

描得到多个子离子,选择响应最强的 2 个子离子作为定量定性依据,得到了优化后的质谱条件。胆酸及其衍生物的质谱检测参数见表 1,在最优色谱条件和质谱条件下,胆酸类及其衍生物标准溶液定量离子色谱图如图 1 所示。

表 1 胆酸类药物质谱参数

Table 1 MS parameters of cholic acid analytes

化合物	定性离子对	定量离子对	碰撞电压/eV	透镜电压/V
CA	407.45>343.375	407.45>343.375	33.22	191
	407.45>289.292		38.28	191
DCA	391.45>345.375	391.45>345.375	33.01	181
	391.45>343.375		38.57	181
DHCA	401.35>331.321	401.35>331.321	23.04	159
	401.35>249.238		29.85	159

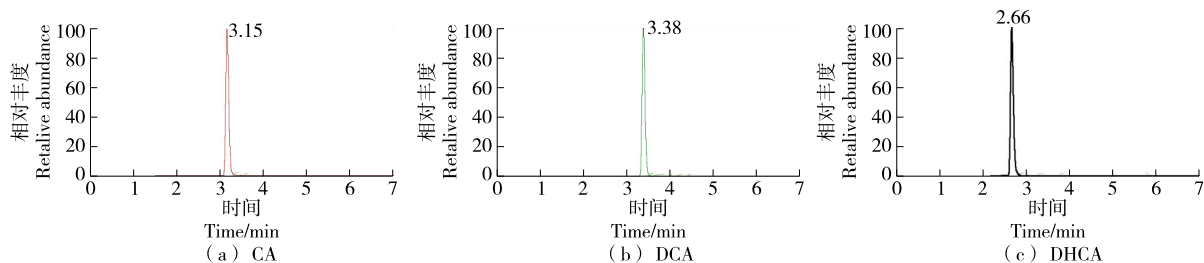


图 1 胆酸类药物及衍生物定量离子质量色谱图

Figure 1 Quantitative ion chromatogram of cholic acid analytes

## 2.3 前处理条件优化

选择乙腈、甲醇、1% 甲酸—乙腈(体积分数)、0.1% 氨水—乙腈(体积分数)、甲醇—乙腈( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}}$  为 1:1) 作为提取剂,比较提取效果。结果表明,上述提取剂提取 DHCA 时,回收率均符合要求。当以乙腈、1% 甲酸—乙腈(体积分数)、0.1% 氨水—乙腈(体积分数)作为提取剂时,CA 和 DCA 回收率 $\leq 30\%$ ;当以甲醇—乙腈( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙腈}}$  为 1:1)为提取剂时,CA 和 DCA 回收率 $\leq 50\%$ ;当以甲醇为提取剂时,CA 和 DCA 回收率符合要求,因此选择甲醇为鸡蛋中胆酸及衍生物的提取剂。

鸡蛋基质复杂,含有丰富的蛋白质和脂肪,净化处理可有效提高其检测准确度。试验选用 PRiME HLB 固相萃取柱净化提取液,净化后溶液透明清澈,氮吹后无明显干物质,表明除杂明显,净化效果明显。PRiME HLB 固相萃取柱可去除鸡蛋提取液中 95% 以上的蛋白和磷脂等基质干扰物,相比传统 HLB 固相萃取柱,PRiME HLB 固相萃取柱无需活化、平衡、淋洗等步骤,净化时间由 50 min 缩短至 5 min,大大提高了检验效率。复溶溶剂选择 20% 甲醇—0.1% 氨水溶液(体积分数),可有效减少溶剂效应,且不会溶解脂类物质,有效减少了基质干扰。

## 2.4 方法学研究

2.4.1 线性范围 分别精密量取混合标准使用液,用 20% 甲醇—0.1% 氨水溶液(体积分数)稀释成质量浓度分别为 1, 2, 5, 10, 20, 50  $\text{ng}/\text{mL}$  的混合标准工作液,以特征定量离子质量色谱峰面积为纵坐标,标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。由表 2 可知,CA、DCA 和 DHCA 在质量浓度为 0.2~500.0  $\text{ng}/\text{mL}$  范围内线性关系良好, $R^2 > 0.999$ 。

2.4.2 检出限和定量限 采用标准添加法,在空白鸡蛋基质中添加适量浓度的胆酸及其衍生物混合标准溶液,经前处理后测定,以胆酸及其衍生物峰面积信噪比  $S/N \geq 3$  的最低浓度为检出限,峰面积信噪比  $S/N \geq 10$

表 2 胆酸类药物线性方程及相关系数

Table 2 Linear equation and correlation coefficient of cholic acid analytes

化合物	线性范围/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回归方程	$R^2$
CA	0.2~500.0	$Y=2\ 391.55X-4\ 909.94$	0.999 7
DCA	0.2~500.0	$Y=5\ 226.48X-12\ 343.6$	0.999 7
DHCA	0.2~500.0	$Y=5\ 471.23X-14\ 226.2$	0.999 6

的浓度为定量限。结果表明,CA、DCA 和 DHCA 的检出限为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为 3.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.4.3 精密度和准确度 在空白鸡蛋中添加 3 个不同浓度的胆酸及其衍生物混合标准溶液进行回收率试验,计算 RSD,结果见表 3。由表 3 可知,CA 为 1~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内回收率为 93.7%~99.1%,RSD 在 3.5%~9.2%;DCA 在 1~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内回收率为 95.4%~102.5%,RSD 为 3.4%~6.6%;DHCA 在 1~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内回收率为 95.7%~98.5%,RSD 为 1.8%~3.7%;加标回收率和 RSD 均符合中国兽药残留检测技术规范要求。

表 3 不同浓度胆酸类药物加标回收率和精密度

Table 3 Average recoveries and precisions of cholic acid analytes ( $n=6$ )

化合物	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
CA	93.7	9.2	98.5	6.2	99.1	3.5
DCA	95.4	4.8	97.3	6.6	102.5	3.4
DHCA	95.7	3.7	95.8	1.8	98.5	2.7

2.4.4 实际样品测定 应用试验建立的方法对市售的 30 批次鸡蛋样品进行胆酸类药物及其衍生物的检测,结果表明:鸡蛋中未检出 DCA 和 DHCA,28 批次样品中均检出 CA,15 批次样品中 CA 含量 $<10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,最低含量为 1.06  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,13 批次样品中 CA 含量 $>10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,最高含量为 128  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 3 结论

研究建立了 UPLC-MS/MS 同时测定鸡蛋中胆酸及其衍生物的检测分析方法,该方法前处理简单高效,灵敏度和准确度高,可为鸡蛋中胆酸、去氧胆酸和去氢胆酸提供定量定性方法。研究将胆酸及其衍生物的检测范围扩展至鸡蛋基质,通过检测发现不同鸡蛋中胆酸含量存在较大差异,高含量胆酸鸡蛋中胆酸来源是内源性还是饲料添加后残留仍需进一步研究。

#### 参考文献

[1] JOYCE S A, MACSHARRY J, CASEY P G, et al. Regulation of host weight gain and lipid metabolism by bacterial bile acid modification in the gut[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(20): 7 421-7 426.

[2] 刘奕纯,翟振亚,牛凯敏,等.胆汁酸在猪禽营养中的研究进展[J].中国兽医学报,2022,42(5): 1 090-1 096.

LIU Y C, ZHAI Z Y, NIU K M, et al. Advances in bile acid in

swine and poultry nutrition [J]. Chinese Journal of Veterinary Science, 2022, 42(5): 1 090-1 096.

[3] 陈说,张帆,吴佩娴,等.膳食胆酸对大鼠糖脂代谢及肠道菌群的影响[J].吉林医学,2022,43(3): 581-583.

CHEN S, ZHANG F, WU P X, et al. Effects of dietary cholic acid on glycolipid metabolism and intestinal flora in rats [J]. Jilin Medical Journal, 2022, 43(3): 581-583.

[4] 李军.去氧胆酸钠、2,6-二氯苯腈和 LHRH-PE40 毒性的动物实验研究[D].汕头:汕头大学,2006: 3-33.

LI J. Study of toxicology of dichlobenil, sodium deoxycholate and LHRH-PE40 on animals [D]. Shantou: Shantou University, 2006: 3-33.

[5] 文卉,徐文,杨志豪,等.脱氧胆酸对正常食管细胞及食管癌细胞增殖能力的影响[J].临床消化病杂志,2020,32(6): 343-347.

WEN H, XU W, YANG Z H, et al. Effect and mechanism of deoxycholic acid on the proliferation of normal esophageal and esophageal cancer cells [J]. Chinese Journal of Clinical Gastroenterology, 2020, 32(6): 343-347.

[6] XU H, ISHIZUKA S, SONG H L. Effect of dietary cholic acid on apoptosis and proliferation of large intestinal epithelial cells in irradiation-exposed rats[J]. Food Science, 2010, 31(19): 375-380.

[7] 肖圆圆,袁琪,袁剑华,等.饲料添加胆汁酸对 16~23 周龄日本鹌鹑生产性能、蛋壳品质和钙磷表现代谢率的影响[J].动物营养学报,2022,34(11): 7 158-7 165.

XIAO Y Y, YUAN Q, YUAN J H, et al. Effects of dietary bile acid on performance, eggshell quality and apparent metabolic rates of calcium and phosphorus of Japanese quails from 16 to 23 weeks of age[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2022, 34(11): 7 158-7 165.

[8] 于爽,顾志敏,樊亚东,等.胆汁酸免疫调节作用及其与肠道、肝脏炎症性疾病相关性的研究进展[J].中国免疫学杂志,2022,38(16): 2 031-2 036.

YU S, GU Z M, FAN Y D, et al. Research progress on immunomodulatory effects of bile acids and their correlation with inflammatory diseases of intestinal tract and liver [J]. Chinese Journal of Immunology, 2022, 38(16): 2 031-2 036.

[9] 崔梦丽,刘雅敏,胡春月,等.高效液相色谱—蒸发光散射检测法(HPLC-ELSD)测定小儿清热宁颗粒中胆酸的含量[J].世界中医学,2016,11(5): 903-909.

CUI M L, LIU Y M, HU C Y, et al. Determination of cholic acid in Xiaoe qingning granule by HPLC-ELSD [J]. World Chinese Medicine, 2016, 11(5): 903-909.

[10] 林楚慧,柴瑞平,张璐,等.高效液相色谱—电雾式检测器测定牛黄解毒片中的 6 种胆汁酸[J].分析化学,2022,50(5): 764-771.

LIN C H, CHAI R P, ZHANG L, et al. Determination of six kinds of bile acids in niuhuang jiedu tablets using high performance liquid chromatography coupled with charged aerosol detector[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(5): 764-771.

(下转第 64 页)



- 33(6): 30-41.
- MA Y D. Deconstruction and reconstruction: Restarting the concept of "consumer"[J]. *Law Review*, 2015, 33(6): 30-41.
- [10] 辜明安, 梁田. 《食品安全法》惩罚性赔偿制度的适用与完善[J]. *西南民族大学学报(人文社科版)*, 2019, 40(12): 87-93.
- GU M A LIANG T. The application and improvement of the punitive damages system of the 'Food Safety Law'[J]. *Journal of Southwest University for Nationalities (Humanities and Social Sciences Edition)*, 2019, 40(12): 87-93.
- [11] 商红明. 职业打假人牟利性打假行为的司法认定: 基于已公开高级法院司法裁判的实证分析[J]. *法律适用*, 2019(8): 61-73.
- SHANG H M. Judicial determination of the profit-making behavior of professional counterfeiters: An empirical analysis based on the judicial judgment of the public high court[J]. *Journal of Law Application*, 2019(8): 61-73.
- [12] 周辉, 朱庚, 赵迎娣. (2021) 苏 13 民终 2807 号民事判决书[Z/OL]. (2021-11-03) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- ZHOU H, ZHU G, ZHOA Y D. (2021) Civil judgment No. 2807 of Su 13 Min end[Z/OL]. (2021-11-03) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- [13] 林秀榕, 官永琪, 魏昀. (2018) 闽 01 民终 4450 号民事判决书[Z/OL]. (2018-12-25) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- LIN X R, GUAN Y Q, WEI Y. (2018) Min 01 Min end No. 4450 civil judgment[Z/OL]. (2018-12-25) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- [14] 张明楷. 妥善对待维权行为 避免助长违法犯罪[J]. *中国刑事法杂志*, 2020(5): 3-19.
- ZHANG M K. Properly deal with rights protection behavior to avoid fueling illegal crime[J]. *Criminal Science*, 2020(5): 3-19.
- [15] 张娟. 对食品安全标准在食品检验中问题的思考[J]. *标准科学*, 2019(11): 68-71, 98.
- ZHANG J. Reflections on the problems of food safety standards in food inspection[J]. *Standard Science*, 2019(11): 68-71, 98.
- [16] 舒锐. (2017) 京 0102 民初 8840 号民事判决书[Z/OL]. (2017-12-18) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- SHU R. (2017) Beijing 0102 No. 8840 civil judgment[Z/OL]. (2017-12-18) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- [17] 孙建立, 曾群山, 米佳. (2021) 湘民申 813 号民事裁定书[Z/OL]. (2021-06-04) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- SUN J L, ZENG Q S, MI J. (2021) Civil ruling No. 813 Xiang Minshen[Z/OL]. (2021-06-04) [2022-09-05]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181010CARHS5BS3C/index.html?open=login>.
- [18] 宋亚辉. 食品安全标准的私法效力及其矫正[J]. *清华法学*, 2017, 11(2): 155-175.
- SONG Y H. The private law effect of food safety standards and its correction[J]. *Tsinghua University Law Journal*, 2017, 11(2): 155-175.
- [19] 杨菲儿. 职业打假人的法律思考[J]. *法制与经济*, 2016(6): 130-132.
- YANG F E. Legalthoughts on professional counterfeiters[J]. *Legal and Economy*, 2016(6): 130-132.

(上接第 41 页)

- [11] 葛坤, 王守丽, 达炜, 等. 超高效液相色谱—三重四极杆质谱定量人胃液胆汁酸[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(6): 726-734.
- GE K, WANG S L, DA W, et al. Quantification of bile acids in human gastric juice by ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2021, 37(6): 726-734.
- [12] 卜宁霞, 陈娟, 李永琴, 等. 鸡蛋中酰胺醇类药物及其代谢物残留检测超高效液相色谱—串联质谱法建立[J]. *药物分析杂志*, 2022, 42(9): 1 625-1 633.
- BU N X, CHEN J, LI Y Q, et al. Determination of amphenicol antibiotics and metabolite residues in eggs by UPLC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2022, 42(9): 1 625-1 633.
- [13] 周艳华, 李涛, 潘小红, 等. 液液萃取—超高效液相色谱—串联质谱法快速检测原料乳中 18 种喹诺酮类药物残留[J]. *食品与机械*, 2021, 37(8): 63-69.
- ZHOU Y H, LI T, PAN X H, et al. Simultaneous rapid determination of 18 quinolones residues in raw milk by liquid-liquid extraction and ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(8): 63-69.
- [14] 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): 71-77.
- ZHOU Y H, LI T, ZHANG P F. Rapid determination of 7 hormones in grass carp using QuEChERS coupled with UPLC-Q/Orbitrap MS[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(8): 72-77.
- [15] 张秋云, 杨洪生, 谭秀慧, 等. 液相色谱—串联质谱测定水产品中 15 种苯二氮卓类镇静剂的药物残留[J]. *食品与机械*, 2022, 38(11): 64-67.
- ZHANG Q Y, YANG H S, TAN X H, et al. Determination of the residues of 15 kinds of benzodiazepine sedatives in aquatic products by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(11): 64-67.