

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240807004

引用格式: 王秀丽, 周宏霞, 张梅超, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 127-136.

WANG XL, ZHOU HX, ZHANG MC, *et al.* Simultaneous determination of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites in aquatic products by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 127-136. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品 中 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物残留量

王秀丽^{1,2*}, 周宏霞^{1,2}, 张梅超^{1,2}, 丁世杰^{1,2}, 王 妙^{1,2}

(1. 威海市食品药品检验检测研究院, 威海 264200;

2. 威海市食品药品质量评价与技术研究重点实验室, 威海 264200)

摘要: **目的** 建立一种 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物残留量的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 无水 $MgSO_4$ 和 $NaCl$ 除水, 再经 100 mg N-丙基乙二胺 (primary secondary amine, PSA) 进行净化, 后过 0.22 μm 有机微孔滤膜, 经液相色谱-串联质谱进行定性定量分析。**结果** 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在 0.01~5.00 $\mu g/L$ 质量浓度范围内呈良好的线性关系, 相关系数(r)为 0.99529~0.99989, 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的方法检出限(limit of detection, LOD)为 0.05~2.00 $\mu g/kg$, 方法定量限(limit of quantification, LOQ)为 0.15~5.00 $\mu g/kg$ 。在南美白对虾、鲤鱼、多宝鱼 3 种基质中, 分别进行 1 倍 LOQ、2~2.5 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 3 个水平的加标试验, 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在 3 种添加水平中的回收率分别为 71.3%~114.2%、71.2%~107.0%、70.4%~104.5%, 相对标准偏差分别为 0.7%~11.2%、0.5%~11.5% 以及 0.8%~14.2%。利用该方法对市售的 50 批次不同品种的水产品进行检测, 结果表明在 4 批次产品中有卡因类麻醉剂检出, 其余 46 批产品未检出, 检出率 8%; 检出的项目主要为三卡因、苯佐卡因、间氨基苯甲酸和对氨基苯甲酸, 含量在 5.68~90.80 $\mu g/kg$, 其余 10 种化合物均未被检出。**结论** 该方法操作简单快捷, 具有较高的灵敏度、准确度和精密度, 且可同时测定水产品中的多种卡因类麻醉剂, 适用于批量样品的测定, 具有较高的实际应用意义, 可为食品安全监测提供有力的技术支持。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 卡因类麻醉剂; QuEChERS; 水产品

Simultaneous determination of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites in aquatic products by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Xiu-Li^{1,2*}, ZHOU Hong-Xia^{1,2}, ZHANG Mei-Chao^{1,2}, DING Shi-Jie^{1,2}, WANG Miao^{1,2}

(1. Weihai Institute for Food and Drug Control, Weihai 264200, China;

2. Weihai Key Laboratory of Food and Drug Quality Evaluation and Technical Research, Weihai 264200, China)

收稿日期: 2024-08-07

第一作者/*通信作者: 王秀丽(1987—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: xlwang.happy@163.com

ABSTRACT: Objective To Establish a method for simultaneous determination of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites in aquatic products by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile, dehydrated by anhydrous $MgSO_4$ and $NaCl$, purified by 100 mg primary secondary amine (PSA), filtered by 0.22 μm organic microporous membrane, and qualitatively and quantitatively determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** The 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites showed a good linear relationship in the mass concentration range of 0.01–5.00 $\mu g/L$, and the correlation coefficients (r) were 0.99529–0.99989. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites were 0.05–2.00 $\mu g/kg$ and 0.15–5.00 $\mu g/kg$, respectively. The 3 kinds of substrates, white shrimp, carp and turbinus were performed at 3 levels: 1 times LOQ, 2–2.5 times LOQ and 10 times LOQ. The recoveries of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites in 3 samples were 71.3%–114.2%, 71.2%–107.0% and 70.4%–104.5%, and the relative standard deviations were 0.7%–11.2%, 0.5%–11.5% and 0.8%–14.2%. The method was used to detect 50 batches of different varieties of aquatic products in the market. The results showed that 4 batches of products were detected with caine anesthetic, and the other 46 batches were not detected, the detection rate was 8%. The detected items were mainly tricaine, benzocaine, m-aminobenzoic acid and p-aminobenzoic acid, the content of which were 5.68–90.80 $\mu g/kg$, and the other 10 kinds of compounds were not detected. **Conclusions** The method is simple and fast, has high sensitivity, accuracy and precision, and can simultaneously determine a variety of caine anesthetics in aquatic products. It is suitable for the determination of batch samples, and has high practical application significance, and can provide powerful technical support for food safety monitoring.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; caine anesthetic; QuEChERS; aquatic product

0 引言

水产品除含有丰富的人体所需微量元素外,还含有低脂且优质的蛋白质,因此水产品越来越受到广大消费者的喜爱。随着人们收入水平的提高,人们对水产品的质量 and 新鲜程度也提出了更高的要求。为了满足不同地区人们对水产品的消费需求,对水产品进行长途运输成了必不可少的途径,在运输过程中不可避免的会造成水产品的伤亡,从而带来经济损失,这也促使人们越来越关注水产品的运输过程及其对水产品品质的影响^[1-3]。针对此类问题,一些商家发现使用一些速效、低成本的麻醉剂可降低水产品的新陈代谢,降低其在应激过程中的应激反应,从而减少运输过程中因缺氧或碰撞导致的死亡,有效地提高了水产品的存活率,避免了经济损失^[4-6],因此麻醉剂在水产品运输过程中的应用也越来越广泛。

对水产品有保鲜作用的麻醉剂种类很多,卡因类麻醉剂因具有麻醉效果好、操作方便、可迅速麻醉和复苏等优点,成为目前应用最为广泛的渔用麻醉剂。卡因类麻醉剂通过在不同程度上抑制动物中枢神经系统功能而达到麻醉的效果,其主要包括间氨基苯甲酸乙酯甲磺酸盐(MS-222,又名三卡因)、苯佐卡因、普鲁卡因、利多卡因、辛可卡因、丁卡因、布比卡因、丙胺卡因、罗哌卡因等。其中,以MS-222和苯佐卡因最为常用^[7-9]。MS-222是美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration,

FDA)批准的唯一可用于食用鱼的麻醉剂,其具有对水产品麻醉作用见效快,麻醉时间短,麻醉持续长,复苏时间短,安全性高等特点,被鱼体吸收后可在一定时间内代谢为间氨基苯甲酸并排出体外^[1]。苯佐卡因是三卡因(MS-222活性成分)的异构体,作为渔用麻醉剂,使用早于MS-222,其在鱼体内的代谢物为对氨基苯甲酸和对乙酰氨基苯甲酸。

尽管卡因类麻醉剂被广泛使用,但其安全性有待进一步确证,因此在使用方面各国也持相对谨慎的态度,规定使用过麻醉剂的水产品需要经过一定时间的休药期并且对限量值也有一定的要求。例如,美国规定使用过MS-222麻醉的鱼在10℃以上暂养水中的休药期为21d,限量值应小于等于1 $\mu g/kg$;加拿大规定休药期为5d^[10-12],挪威也将苯佐卡因列入批准使用的麻醉剂之一^[13]。相对比而言,我国对于滥用麻醉剂的监管相对薄弱,GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》规定允许用于食品动物,但不需要制定残留限量的卡因类药物有利多卡因、普鲁卡因、丁卡因,其中利多卡因适用的动物种类为马,普鲁卡因、丁卡因适用的动物种类为所有动物食品。除以上3种卡因类麻醉剂外,其他卡因类麻醉剂的限量标准尚无规定。目前我国卡因类麻醉剂的使用缺少相应的标准,使用者多以经验确定使用量,而且多数水产品在没有经过一定时间的休药期便上市,麻醉剂在鱼体中的残留物进一步被人体摄入,造成人体中药物蓄积。因此,为保障消费者的健康研究适用于水产品中麻醉剂药物残留量的检测方法则尤为必要。

目前卡因类麻醉剂及其残留物的检测方法主要包括高效液相色谱法^[14-16]、液相色谱-串联质谱法^[17-20]、气相色谱-串联质谱法^[21-22]、离子色谱法^[23]等。其中高效液相色谱法准确度低、灵敏度低、抗干扰能力差,气相色谱-串联质谱法样品前处理烦琐,而液相色谱-串联质谱法相较于其他两种方法具有准确度高、灵敏度高、选择性高、检测时间短等特点,可满足多组分检测的要求。因此,本研究采用液相色谱-串联质谱法并结合 QuEChERS 前处理方法,建立了一种同时测定水产品中 MS-222 及其代谢物间氨基苯甲酸、苯佐卡因及其代谢物对氨基苯甲酸和对乙酰氨基苯甲酸、普鲁卡因、氯普鲁卡因、普鲁卡因胺、利多卡因、辛可卡因、丁卡因、布比卡因、丙胺卡因、罗哌卡因等 11 种卡因麻醉剂及其 3 种代谢物残留量的分析方法,并运用该方法对市场上采购的 50 批水产品进行了残留测定,可为水产品中卡因类麻醉剂的监管提供技术和数据双重支撑。

1 材料与方 法

1.1 材料、仪器与试剂

50 批次虾、淡水鱼、海水鱼等水产品采购自当地水产市场。

LC-30 AT 超高效液相色谱仪(日本岛津公司); AB SCIEX QTRAP 6500 三重四极杆-串联质谱仪(配有电喷雾离子源, electrospray ionization source, ESI 源)(美国 AB SCIEX 公司); Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国沃特世公司); Milli-Q10 超纯水机(美国密理博公司); SQP PRACTUM1102-1 CN 电子分析天平(感量 0.01 g)、G-16C 高速冷冻离心机(德国赛多利斯公司); UMV-2 多管涡旋混合器(烟台盈聚仪器仪表有限公司); KM-700DE 超声波清洗器(昆山美美超声仪器有限公司)。

甲醇、乙腈、乙酸铵(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); NaCl、无水 MgSO₄(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); MS-222 (CAS 号: 886-86-2)、间氨基苯甲酸(CAS 号: 99-05-8)、苯佐卡因(CAS 号: 94-09-7)、对氨基苯甲酸(CAS 号: 150-13-0)、对乙酰氨基苯甲酸(CAS 号: 556-08-1)、普鲁卡因(CAS 号: 59-46-1)、氯普鲁卡因(CAS 号: 3858-89-7)、普鲁卡因胺(CAS 号: 51-06-9)、利多卡因(CAS 号: 137-58-6)、辛可卡因(CAS 号: 85-79-0)、丁卡因(CAS 号: 94-24-6)、布比卡因(CAS 号: 2180-92-9)、丙胺卡因(CAS 号: 721-50-6)、罗哌卡因(CAS 号: 84057-95-4)标准物质(质量浓度均为 100 mg/L, 天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2 方 法

1.2.1 前处理方法

称取 2 g 样品(精确至 0.01 g), 置于 50 mL 离心管中,

加入 10 mL 乙腈、2 g 无水 MgSO₄ 和 1 g NaCl, 充分涡旋混匀 5 min, 再超声提取 10 min, 8000 r/min 下离心 5 min。取上层乙腈提取液 5 mL 于另一离心管中, 加入 100 mg PSA 进行净化, 后涡旋振荡 2 min, 8000 r/min 下离心 5 min。取部分上清液经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后, 待上机分析。

1.2.2 标准溶液配制

准确移取上述 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物标准溶液 500 μL, 于 50 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 配制成质量浓度为 1 mg/L 的混合标准储备液, 于-20 °C 冰箱保存。

1.2.3 液相色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相: A 相为 1 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 相为甲醇溶液, 梯度条件见表 1; 流速 0.3 mL/min; 柱温 40 °C; 进样量 2 μL。

表 1 流动相梯度条件

时间/min	1 mmol/L 乙酸铵/%	甲醇/%
0.00	80	20
2.00	30	70
6.00	30	70
8.00	10	90
9.00	80	20
10.00	80	20

1.2.4 质谱条件

离子源类型: ESI 源; 扫描方式: 正离子扫描; 离子电喷雾电压: 正离子 5500 V; 雾化气压力: 0.345 MPa; 辅助加热气压力: 0.345 MPa; 气帘气压力(curtaingas, CUR): 20 kPa; 离子源温度(temperature, TEM): 500 °C; 定性离子对、定量离子对见表 2。

1.3 数据处理

采用 Analyst[®] 软件采集原始数据, 采用 MultiQuant 3.0.2 软件对采集的原始数据进行分析 and 定量, 最后采用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行计算并制作图表。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

配制 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的混合标准溶液, 采用电喷雾质谱蠕动泵直接进样, 选择正离子模式, 优化去簇电压获得母离子的最高响应; 然后扫描子离子, 通过优化碰撞能找出响应值较强的 2 个特征离子为定性离子, 并以响应值最强的那个为定量离子。后再进行多反应监测优化每个化合物母离子和子离子的质谱参数, 具体质谱参数见表 2。

表 2 多反应监测模式下 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物质谱参数

Table 2 Mass spectrum parameters of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolic under multiple reaction monitoring mode

化合物名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/V	去簇电压/V
MS-222	3.42	166.0	138.0*, 93.9	23, 26	50
间氨基苯甲酸	3.38	138.3	77.0*, 64.9	23, 35	50
苯佐卡因	3.41	166.1	138.1*, 94.0	23, 27	50
对氨基苯甲酸	3.37	138.1	77.1*, 94.0	24, 21	50
对乙酰氨基苯甲酸	0.84	180.1	94.0*, 138.1	22, 21	50
普鲁卡因	1.98	237.1	100.1*, 120.0	20, 32	49
氯普鲁卡因	2.58	271.1	100.1*, 154.0	21, 28	49
普鲁卡因胺	1.40	236.2	163.0*, 120.0	24, 38	49
利多卡因	4.27	235.2	86.1*, 58.1	23, 52	49
辛可卡因	4.68	344.1	271.0*, 215.1	28, 40	49
丁卡因	4.26	265.1	265.1*, 176.0	18, 18	49
布比卡因	4.68	289.2	140.2*, 98.0	27, 49	49
丙胺卡因	3.44	221.1	86.0*, 136.0	16, 24	49
罗哌卡因	4.31	275.1	126.1*, 84.2	28, 61	49

注: *为定量离子。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 色谱柱选择

以甲醇-1 mmol/L 乙酸铵水溶液为流动相, 设置不同的梯度洗脱程序, 考察 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在 Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 柱(100 mm×3.0 mm, 2.7 μm)、Kinetex EVO-C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm)、Hypersil™ ODS-2 C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 3 μm)、Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)上的分离效果。结果表明: Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱对三卡因 (MS-222) 和苯佐卡因、对氨基苯甲酸和间氨基苯甲酸两对同分异构体无法有效分离且普鲁卡因胺峰形较宽; Kinetex EVO-C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm) 色谱柱对乙酰氨基苯甲酸无法有效保留; Hypersil™ ODS-2 C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3 μm) 色谱柱上多数化合物的峰有分叉且分离效果不佳; Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱各个化合物均能有效分离, 且峰形也均优于其他色谱柱。因此, 选择 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱, 各化合物的定量离子色谱图如图 1 所示。

2.2.2 流动相选择

在流动相的选择中, 比较了 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在甲醇-水、甲醇-0.1% 甲酸水、甲醇-1 mmol/L 乙酸铵水溶液、乙腈-水、乙腈-1 mmol/L 乙酸铵水溶液、乙腈-0.1% 甲酸水中响应值以及分离度。结果表明: 采用乙腈作为有机相对乙酰氨基苯甲酸无法有效保留; 采用甲醇-水作为流动相时, 各个化合物的响应值均低于甲醇-1 mmol/L 乙酸铵水溶液, 且有拖尾、分叉现象; 采用甲醇-0.1% 甲酸水作为流动相时, 丙胺卡因以及对乙酰氨基

苯甲酸峰形较宽。因此, 选择甲醇-1 mmol/L 乙酸铵水溶液作为流动相, 其总离子流图如图 1 所示。

2.3 前处理条件优化

2.3.1 提取试剂选择

卡因类麻醉剂根据其结构分为酰胺类和脂类^[8], 其具有较强的极性, 根据相似相溶原理, 常用的提取溶剂主要有甲醇、乙腈以及乙酸乙酯等。禚开智等^[16]在卡因类麻醉剂检测技术研究中报道使用乙酸乙酯的提取率只有 40%~60%, 提取效果远不及甲醇及乙腈。在甲醇与乙腈作为提取溶剂的对比中, 王展华等^[9]、李芹^[24]在研究中报道相对于甲醇来说, 乙腈可以有效地沉淀蛋白质, 且乙腈对糖类和脂肪的溶解度低于甲醇, 因此多数研究者均采用乙腈为提取溶剂。当用纯乙腈作为提取溶剂时, 有可能导致样品外部蛋白质快速变性, 产生包裹效应, 影响提取效果, 因此也有不少研究者例如吴少明等^[25]、郭旭茜等^[26]采用缓冲盐溶液作为提取溶剂, 但采用缓冲盐作为提取溶剂在样品净化时 QuEChERS 快速处理技术便不适用, 只能采取固相萃取方式进行, 使得前处理比较烦琐。

经综合考虑, 本研究选择虾空白样品进行 10 μg/kg 的加标试验, 主要探索乙腈以及不同体积比的乙腈-水(8:2, 6:4, V:V)或乙腈-0.1% 甲酸水(8:2, 6:4, V:V)溶液作为提取溶剂对提取效果的影响, 在保证回收率的同时简化前处理方法。不同卡因类麻醉剂的回收率如图 2 所示, 结果表明当提取溶剂为乙腈时 14 种化合物的回收率在 71.1%~112.6% 之间; 当提取溶剂为乙腈-水(8:2, V:V)混合溶液时 14 种化合物的回收率在 68.2%~125.6% 之间; 当提取溶剂为乙腈-水(6:4, V:V)混合溶液时 14 种化合物的回收率

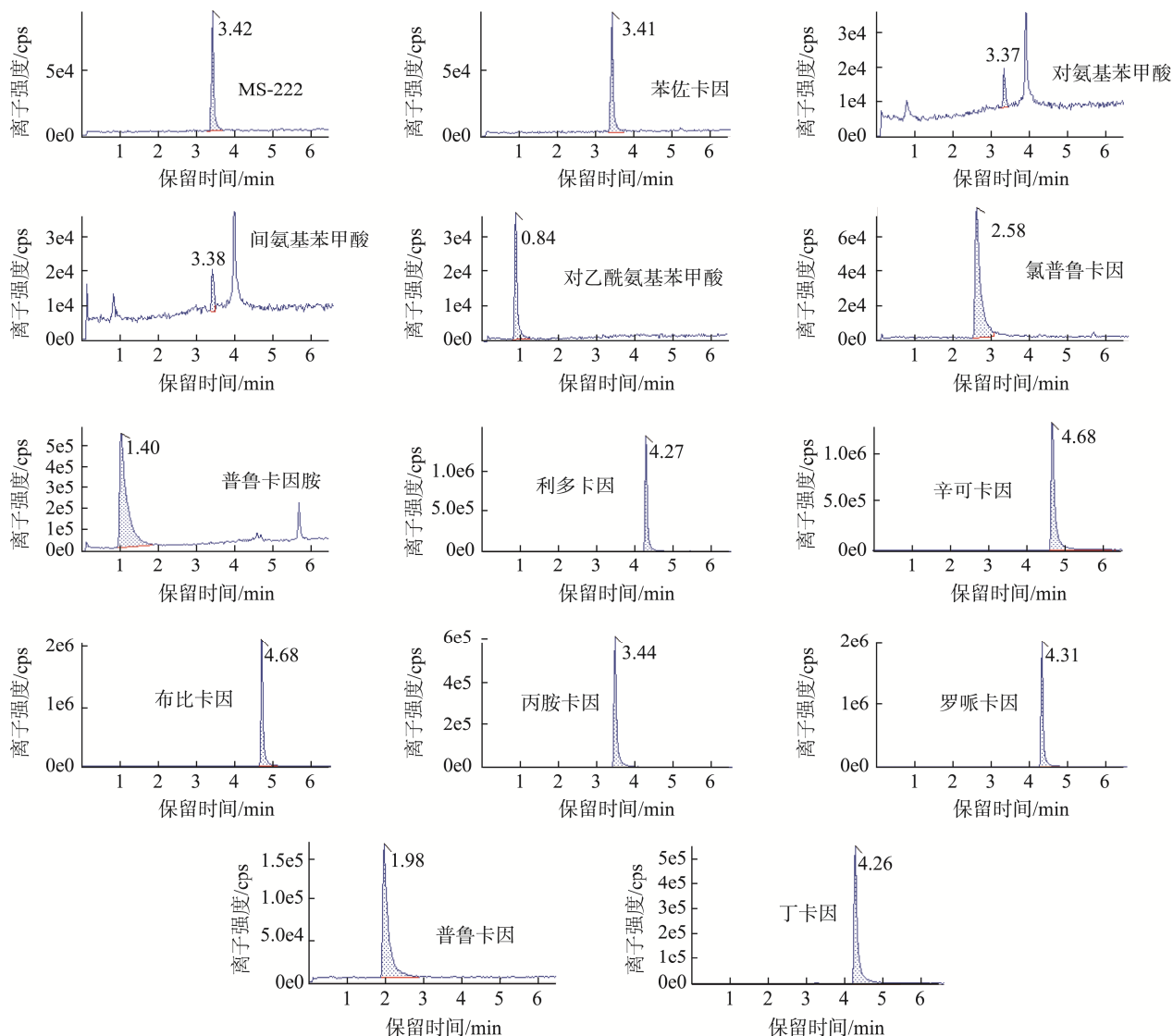


图 1 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的定量离子色谱图(c=5 ng/mL)

Fig.1 Quantitative ion chromatogram of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites (c=5 ng/mL)

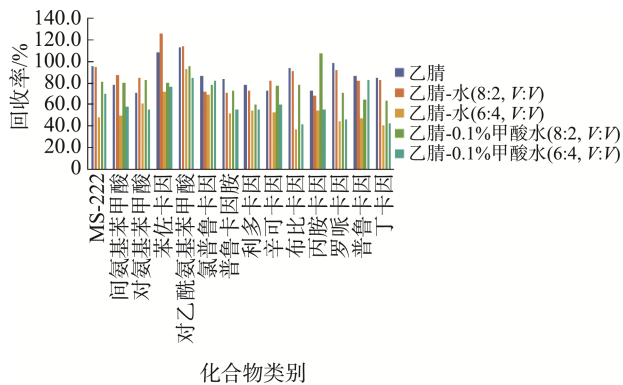


图 2 提取溶剂对 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物回收率的影响(n=3)

Fig.2 Effects of extraction solvent on recovery rates of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites (n=3)

除对乙酰氨基甲酸回收率为 92.6%外, 其余 13 种化合物的回收率在 37.0%~71.5%之间; 当提取溶剂为乙腈-0.1%甲酸水 (8:2, V:V)混合溶液时 14 种化合物的回收率在 55.9%~107.4%之间; 当提取溶剂为乙腈-0.1 甲酸水(6:4, V:V)混合溶液时 14 种化合物的回收率除对乙酰氨基甲酸、普鲁卡因、氯普鲁卡因的回收率超过 80%外, 其余 11 种化合物的回收率在 41.4%~76.4%之间。所有回收率的相对标准偏差小于 10%。综上可以得出以下结论, 当提取溶剂为纯乙腈时对 14 种化合物的提取效果相对来说最好, 随着加入水或 0.1%甲酸水溶液比例的增加, 提取效果下降明显。因此, 选用乙腈作为提取溶剂。

2.3.2 净化条件优化

QuEChERS 前处理法是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用, 通过分散固相萃取去除杂质, 多用于农药

残留分析检测中,近年来也有不少学者将其用于兽药残留分析检测中^[27]。常用的吸附剂有 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C₁₈、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)。PSA 是一种表面键合氨基的吸附剂,有较强的离子交换能力,与金属离子有较强的螯合作用,能够有效去除脂肪酸、糖类、金属离子等物质;C₁₈主要用于吸附基质中的非极性化合物,包括脂肪、蛋白质、挥发油和脂溶性物质等;GCB 主要用于吸附大部分的色素^[28]。由于卡因类麻醉剂主要用于动物基质,因此本研究主要考察 PSA、C₁₈以及 PSA+C₁₈作为分散固相吸附剂的净化效果。选择虾空白样品进行 10 μg/kg 的加标试验,分别考察 0、50、100、150、200 mg 的 PSA;0、50、100、150、200 mg 的 C₁₈以及 50 mg PSA+50 mg C₁₈、100 mg PSA+100 mg C₁₈、150 mg PSA+150 mg C₁₈的净化效果。经试验,不同卡因类麻醉剂的回收率如图 3 所示,结果表明:当提取溶液中加入 PSA 时,可以显著提高对乙酰氨基苯甲酸、普鲁卡因胺、丙胺卡因 3 种化合物的回收率,且当添加量为 100 mg 时,这 3 种化合物的平均回收率分别由 0 添加时的 50.2%、53.8%、64.6%提高到 85.2%、83.5%、79.3%,其他 11 种化合物平均回收率的范围为 77.9%~110.2%。当提取溶液中加入 C₁₈时,间氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸以及苯佐卡因的平均回收率范围为 100.4%~159.3%,而对乙酰氨基苯甲酸、普鲁卡因胺两种化合物的平均回收率范围为 35.3%~69.2%,以上 5 种化合物的平均回收率范围均不能满足 70%~120%的要求。所有回收率的相对标准偏差小于 10%。因此,选用 100 mg PSA 作为净化剂。

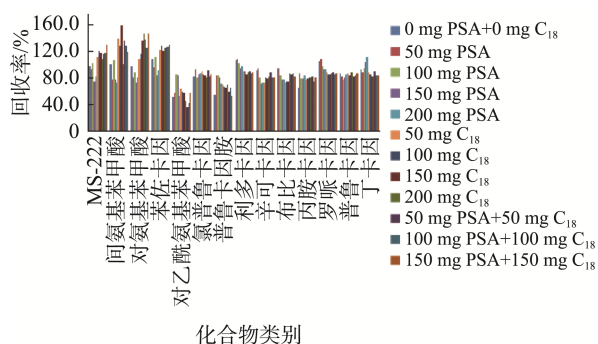


图 3 不同净化剂对 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物回收率的影响($n=3$)

Fig.3 Effects of different purification agents on recovery rates of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites ($n=3$)

2.4 基质效应评价分析

基质效应(matrix effects, ME)是指样品中除了待测物以外的其他基质成分对待测物测定值的影响,它源自色谱分离过程中与被测物共流出的物质对被测物离子化过程的影响^[29]。因此,在检测兽药残留时应评估不同品种的样品产生的基质效应强弱,以便保证检测结果的准确性。一般

采用相同浓度的基质标准工作液(A)与溶剂标准工作液(B)的峰面积的相对比值来评价 ME^[30]。当 $ME > 100\%$ 时,具有基质增强作用;当 $ME < 100\%$ 时具有基质抑制作用。若 $|ME-1| \leq 20\%$,则认为该基质有较弱的 ME;若 $20\% < |ME-1| \leq 50\%$,则认为该基质有中等强度的 ME;若 $|ME-1| > 50\%$,则认为有较强的 ME。

本研究以较常见的虾(以南美白对虾为代表)、淡水鱼(以鲤鱼为代表)、海水鱼(以多宝鱼为代表)3 种基质在 10 μg/kg 添加浓度下按照 1.2.1 前处理方法进行前处理后对基质效应进行了考察,结果见表 3。结果表明:南美白对虾对 14 种化合物均具有较弱的 ME,其中对 MS-222、苯佐卡因、对乙酰氨基苯甲酸、普鲁卡因胺 4 种化合物表现出较弱的基质抑制效应,对其余 10 种化合物表现出较弱的基质增强效应;鲤鱼对 MS-222、间氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸、苯佐卡因表现出较强的基质增强效应,对对乙酰氨基苯甲酸表现出较强的基质抑制效应,对其余 9 种化合物表现出较弱的基质增强或抑制效应;多宝鱼对 14 种化合物均具有较弱的基质效应,其中对 MS-222、间氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸、苯佐卡因、氯普鲁卡因、普鲁卡因表现出较弱的基质增强效应,对其余 8 种化合物表现出较弱的基质抑制效应。因此,在实际测定淡水鱼样本时,为减少 ME 的影响,应采用基质匹配的标准溶液进行后续实验,其余样本可采用乙腈作为有机相配制的标准溶液进行实验。

表 3 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在不同水产品中的 MEs
Table 3 MEs of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites in different aquatic products

化合物名称	(ME-1)/%		
	南美白对虾	鲤鱼	多宝鱼
MS-222	-4.1	65.2	4.2
间氨基苯甲酸	1.2	46.4	15.3
苯佐卡因	-6.5	59.7	2.1
对氨基苯甲酸	2.2	59.0	17.2
对乙酰氨基苯甲酸	-15.6	-61.3	-10.2
普鲁卡因	2.5	4.5	2.5
氯普鲁卡因	1.0	-2.4	5.2
普鲁卡因胺	-16.0	5.7	-9.1
利多卡因	0.6	-3.1	-18.8
辛可卡因	3.0	-4.7	-17.7
丁卡因	19.6	12.2	-18.1
布比卡因	0.6	-2.8	-15.7
丙胺卡因	0.6	-19.5	-15.7
罗哌卡因	0.2	-7.1	-15.7

2.5 方法评价分析

2.5.1 线性关系、检出限与定量限

结合上述 ME 分析,选取鲤鱼为代表样品,采用 1.2.1

前处理方法进行前处理, 用空白样品基质提取液, 配制质量浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 μg/L 的系列混合标准溶液。以各目标物的质量浓度(X)为横坐标, 以定量离子的峰面积(Y)为纵坐标, 绘制基质标准曲线, 得各目标物的线性回归方程和相关系数(r)。结果表明: 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在 0.01~5.00 μg/L 质量浓度范围内呈良好的线性关系, 相关系数(r)为 0.99529~0.99989。分别以 3 倍和 10 倍信噪比(S/N), 结合前处理方法, 分别计算各待测物的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ), 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的 LOD 为 0.05~2.00 μg/kg, LOQ 为 0.15~5.00 μg/kg, 结果表明该方法的 LOD 和 LOQ 足以满足日常检测需求, 具体

结果见表 4。

2.5.2 方法回收率和精密度

分别选取虾(以南美白对虾为代表)、淡水鱼(以鲤鱼为代表)、海水鱼(以多宝鱼为代表)3 种基质, 进行 1 倍 LOQ、2~2.5 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 3 水平的加标回收试验, 每个加标水平做 6 个平行试验, 考察方法的回收率和相对标准偏差, 具体结果见表 5。11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物在 3 种水产品中 3 个加标水平的平均回收率分别为 71.3%~114.2%、71.2%~107.0%、70.4%~104.5%, 相对标准偏差分别为 0.7%~11.2%、0.5%~11.5%以及 0.8%~14.2%, 该结果表明 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的平均回收率和相对标准偏差均满足相应的检测要求。

表 4 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的线性方程、相关系数(r)、LODs 及 LOQs

Table 4 Linear equations, correlation coefficients (r), LODs and LOQs of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites

化合物名称	线性方程	相关系数(r)	LODs/(μg/kg)	LODs/(μg/kg)
MS-222	$Y=1.45554e^5X+15908.86615$	0.99666	1.00	2.00
间氨基苯甲酸	$Y=13819.35673X+9929.30213$	0.99945	2.00	5.00
苯佐卡因	$Y=1.46566e^5X+28714.13329$	0.99855	1.00	2.00
对氨基苯甲酸	$Y=19246.49885X+10101.93498$	0.99529	2.00	5.00
对乙酰氨基苯甲酸	$Y=6.71797e^4X+9938.03743$	0.99675	2.00	5.00
普鲁卡因	$Y=1.03418e^6X+18460.81645$	0.99543	1.00	2.00
氯普鲁卡因	$Y=1.14693e^6X+1760.25513$	0.99776	2.00	5.00
普鲁卡因胺	$Y=1.54892e^6X-5.34233e^4$	0.99925	0.50	1.50
利多卡因	$Y=1.56556e^6X+9.16507e^5$	0.99656	0.05	0.15
辛可卡因	$Y=2.52834e^6X+15498.27201$	0.99795	0.05	0.15
丁卡因	$Y=3.56729e^5X+2.05890e^5$	0.99913	0.05	0.15
布比卡因	$Y=2.42997e^6X+3.38928e^4$	0.99868	0.05	0.15
丙胺卡因	$Y=1.12275e^6X+4.46100e^4$	0.99759	1.00	2.00
罗哌卡因	$Y=2.36278e^6X+4.81527e^4$	0.99989	0.05	0.15

表 5 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物的的平均回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 5 Average recoveries and relative standard deviations of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites (n=6)

化合物名称	加标量/(μg/kg)	平均回收率/%			相对标准偏差/%		
		南美白对虾	鲤鱼	多宝鱼	南美白对虾	鲤鱼	多宝鱼
MS-222	1.00	80.1	79.1	87.5	9.7	8.8	9.1
	2.00	82.3	76.9	92.5	7.3	4.9	11.7
	10.00	99.1	94.7	102.4	4.0	4.1	6.5
间氨基苯甲酸	2.00	78.8	78.2	70.6	11.2	9.8	8.7
	5.00	82.7	72.7	76.3	10.8	7.9	8.2
	20.00	81.8	87.5	81.1	6.6	11.1	7.7
苯佐卡因	1.00	96.3	77.2	77.7	4.5	8.9	8.0
	2.00	99.9	84.3	104.5	3.8	2.4	7.4
	10.00	101.9	90.1	87.5	3.5	4.3	3.4
对氨基苯甲酸	2.00	80.4	71.2	79.1	9.4	11.5	13.5
	5.00	73.4	74.5	75.0	8.9	10.4	14.2
	20.00	71.3	79.1	87.6	3.1	9.4	4.3

表 5(续)

化合物名称	加标量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%			相对标准偏差/%		
		南美白对虾	鲤鱼	多宝鱼	南美白对虾	鲤鱼	多宝鱼
对乙酰氨基苯甲酸	2.00	80.4	71.3	74.1	10.7	8.4	13.7
	5.00	87.9	79.8	75.9	9.5	9.4	7.9
	20.00	92.0	84.2	85.3	4.1	9.5	3.3
普鲁卡因	1.00	92.8	103.2	97.3	4.1	3.0	5.5
	2.00	94.2	102.8	95.5	2.6	3.9	4.3
	10.00	101.4	101.2	95.8	2.3	0.6	3.5
氯普鲁卡因	2.00	86.0	89.8	92.8	3.0	5.8	5.0
	5.00	76.8	92.0	90.5	1.9	3.1	2.8
	20.00	102.8	101.5	86.0	1.3	2.5	0.8
普鲁卡因胺	0.50	83.8	83.1	80.8	5.7	8.9	7.7
	1.50	76.8	87.7	78.6	3.8	2.9	3.5
	5.00	75.2	100.1	87.9	2.7	2.0	3.5
利多卡因	0.05	87.6	75.6	78.2	0.7	3.3	3.6
	0.15	93.1	85.3	77.1	1.0	3.2	3.1
	0.50	96.7	90.1	75.8	0.7	2.4	3.7
辛可卡因	0.05	111.9	87.8	75.6	1.8	2.4	6.3
	0.15	104.7	90.0	72.6	1.5	2.1	2.8
	0.50	105.6	84.7	70.4	1.5	2.2	3.8
丁卡因	0.05	111.0	98.8	95.8	2.9	3.0	2.0
	0.15	114.2	106.6	90.6	2.5	4.5	3.6
	0.50	112.8	107.0	81.6	3.3	2.6	4.0
布比卡因	0.05	100.7	85.6	75.6	1.4	1.2	1.5
	0.15	91.4	88.8	73.3	1.2	0.5	1.2
	0.50	101.1	88.4	75.4	1.8	0.5	2.5
丙胺卡因	1.00	86.3	81.3	79.7	4.2	4.6	6.9
	2.00	79.4	73.7	75.9	4.3	1.5	1.7
	10.00	91.1	79.5	73.7	2.2	1.2	1.2
罗哌卡因	0.05	94.5	81.3	76.2	1.1	0.7	1.3
	0.15	86.3	86.3	74.4	1.1	0.8	2.6
	0.50	97.5	87.7	72.5	0.9	0.9	3.2

2.6 样品检测

采用本研究建立的方法,对市售的 50 批次不同品种的水产品进行检测,主要包括虾(南美对虾、爬虾)、淡水鱼(鲤鱼、鲢鱼、鲫鱼、黄颡鱼)、海水鱼(鸦片鱼、黄花鱼、大菱鲆、多宝鱼)等。检测结果表明:黄颡鱼、鲤鱼、花鲢鱼、白鲢鱼 4 批次产品中有卡因类麻醉剂检出,其余 46 批产品未检出,检出率 8%,检出产品主要集中在淡水鱼上。其中黄颡鱼检出项目主要为 MS-222、苯佐卡因,鲤鱼检出项目为 MS-222、苯佐卡因、对氨基苯甲酸、间氨基苯甲酸,花鲢鱼检出项目为 MS-222、苯佐卡因、对氨基苯甲酸、

间氨基苯甲酸,白鲢鱼检出项目为 MS-222、苯佐卡因,检测值在 5.68~90.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。由此可见,水产品中尤其淡水鱼产品中卡因类麻醉剂及其代谢物的监测以及监管应引起相关的重视。

3 结论

本研究采用乙腈提取, QuEChERS 前处理方法进行净化,最后采用液相色谱-串联质谱法进行定性定量测定,建立了一种同时测定水产品中 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物残留量分析的方法。方法学验证表明所建立方法在一

定质量浓度范围内呈良好的线性关系、具有较低的 LOD 和 LOQ、较高的准确度和精密度, 并且在 ME 探究中发现虾(以南美白对虾为代表)和海水鱼(以多宝鱼为代表)的 ME 较弱, 淡水鱼(以鲤鱼为代表)的 ME 较强, 在定量检测时可根据样品类型确定是否采用基质标准溶液来进行定量。该方法在实际样品检测中也得到了很好地验证, 并发现了阳性样品。综上所述, 该方法快速、高效、准确且简便, 可以满足水产品中多种卡因类化合物及其代谢物检测的需求。

参考文献

- [1] 苏明明, 孙兴权, 杨春光, 等. 渔用麻醉剂 MS-222、丁香酚在鲜活水产品运输中的应用及检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 25–29.
SU MM, SUN XQ, YANG CG, *et al.* Progress of the research and application of fish anesthetics MS-222 and eugenol in fresh seafoods transportation [J]. Journal of Safety & Quality, 2015, 6(1): 25–29.
- [2] 梵刘平, 辛爽英, 范赛, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测鱼肉中 5 种渔用麻醉剂残留[J]. 卫生研究, 2019, 48(4): 640.
FAN LP, XIN SY, FAN S, *et al.* Determination of 5 kinds of fish anesthetics residues in fish by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Hygiene Research, 2019, 48(4): 640.
- [3] TEIXEIRA NDS, MARQUES LS, RODRIGUES RB, *et al.* Effects of anesthetic MS-222 on stress and reproduction of South American silver catfish (*Rhamdia quelen*) males [J]. Animal Reproduction Science, 2021, 225: 106, 669.
- [4] 陆亦宽, 卢瑛, 谢晶. 渔用麻醉剂检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3415–3421.
LU YK, LU Y, XIE J. Reserch progress on detection methods of fishing anesthetics [J]. Journal of Safety & Quality, 2020, 11(11): 3415–3421.
- [5] 李晓芹, 朱振华, 翟纹静, 等. 渔用麻醉剂使用现状和检测技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 570(29): 72–73, 170.
LI XQ, ZHU ZH, ZHAI WJ, *et al.* Review of application and detection of fish anesthesia [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2017, 570(29): 72–73, 170.
- [6] 刘长琳, 何力, 陈四清, 等. 鱼类麻醉研究综述[J]. 渔业现代化, 2007, 190(5): 21.
LIU CL, HE L, CHEN SQ, *et al.* A review of research on fish anesthesia [J]. Modernization of Fisheries, 2007, 190(5): 21.
- [7] 张博文, 李雪银, 江改青, 等. 水产品中常用麻醉剂及其检测方法的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2022, 344(15): 180–184.
ZHANG BW, LI XY, JIANG GQ, *et al.* Reserch progress on the common anesthetics and inspection methods in aquatic methods [J]. China Food Safety Magazine, 2022, 344(15): 180–184.
- [8] 周纯洁, 程辉跃. 卡因类非法添加物检测技术研究进展[J]. 中国药业, 2023, 32(19): 1–6.
ZHOU CJ, CHENG HY. Research progress on the detection technology of caine-type illegal additives [J]. China Pharmaceuticals, 2023, 32(19): 1–6.
- [9] 王展华, 梁晶晶, 施旻, 等. 通过式固相萃取结合 UPLC-MS/MS 同时检测水产品中麻醉剂及其代谢物残留[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(16): 2282–2287.
WANG ZH, LIANG JJ, SHI B, *et al.* Simultaneous determination of anesthetics and metabolites in aquatic products by UPLC-MS/MS coupled with pass-through solid phase extraction [J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2023, 40(16): 2282–2287.
- [10] 邓颖, 林青兰, 杜伟锋, 等. 分散固相萃取-气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速测定鲜鱼中的 5 种酚类麻醉剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(21): 8488–8493.
DENG Y, LIN QL, DU WF, *et al.* Rapid determination of 5 kinds of phenolic anesthetics in fresh fishes by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Journal of Safety & Quality, 2021, 12(21): 8488–8493.
- [11] WEYL O, KAISER H, HECHT T. On the efficacy and mode of action of 2-phenoxyethanol as an anaesthetic for goldfish, *Carassius auratus* (L.), at different temperatures and concentrations [J]. Aquaculture Research, 1996, 27(10): 757.
- [12] KIESSLING A, JOHANSSON D, ZAHL IH, *et al.* Pharmacokinetics, plasma cortisol and effectiveness of benzocaine, MS-222 and isoegenol measured in individual dorsal aorta-cannulated atlantic salmon (*Salmo salar*) following bath administration [J]. Aquaculture, 2009, 286(3–4): 301.
- [13] 吕书为, 雷红涛, 孙远明. 鱼用麻醉剂安全性研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(1): 267–270.
LU SW, LEI HT, SUN YM. Research progress in safety of fish anesthetics [J]. Food Science, 2012, 33(1): 267–270.
- [14] 石芳, 寿旦, 金米聪, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱法测定水产品中 7 种麻醉剂[J]. 色谱, 2022, 40(2): 139–147.
SHI F, SHOU D, JIN MC, *et al.* Dispersive solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography for determination of seven anesthetics in aquatic products [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(2): 139–147.
- [15] 高平, 陈日檬, 曾丹丹, 等. 新型 QuEChERS 结合固相萃取-高效液相色谱法测定水产品中 6 种麻醉剂[J]. 分析试验室, 2018, 37(1): 88–92.
GAO P, CHEN RM, ZENG DD, *et al.* Determination of six anesthetics in aquatic products by combination of novel QuEChERS and solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(1): 88–92.
- [16] 禚开智, 陈艺玮, 纪少凡. UPLC 双波长法同时测定水产品中 7 种麻醉剂的含量[J]. 江西农业大学学报, 2018, 210(4): 843–849.
XUAN KZ, CHEN YW, JI SF. Simultaneous determination of 7 anesthetics in aquatic products by UPLC dual wavelength method [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2018, 210(4): 843–849.
- [17] 禚开智, 梁振纲, 陈文慧, 等. QuEChERS 提取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 5 种麻醉剂的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(12): 1405–1409.
XUAN KZ, LIANG ZG, CHEN WH, *et al.* determination of 5 caine anesthetics in fish simultaneously by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(12): 1405–1409.
- [18] 杨建英, 朱虹, 徐宁, 等. QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱法测定护肤品中的 21 种麻醉剂[J]. 分析测试学报, 2023, 42(2): 189–196.
YANG JY, ZHU H, XU N, *et al.* Determination of 21 anesthetics in skin care products by QuECh-ERS/high performance liquid chromatography-

- tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(2): 189–196.
- [19] 高平, 杨曦, 莫彩娜, 等. 通过式固相萃取净化/高效液相色谱-串联质谱法快速测定水产品中6种麻醉剂残留[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(9): 1059–1065.
- GAO P, YANG X, MO CN, *et al.* Rapid determination of six anesthetics residues in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(9): 1059–1065.
- [20] 吴少明, 陈言凯, 刘文菁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中18种卡因类麻醉剂的残留量[J]. *食品科技*, 2023, 375(1): 285–291.
- WU SM, CHEN YK, LIU WJ, *et al.* Determination of 18 caine anesthetic residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Science and Technology*, 2023, 375(1): 285–291.
- [21] 翟纹静, 朱振华, 王莉莉, 等. 用三重四级杆气质联用仪测定水产品中多种麻醉剂[J]. *大连海洋大学学报*, 2018, 33(6): 769–774.
- ZHAI WJ, ZHU ZH, WANG LL, *et al.* Determination of anesthetic residues in fishery products by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Dalian Ocean University*, 2018, 33(6): 769–774.
- [22] 赵莹, 尹丹阳, 王玮, 等. 通过式固相萃取-气相色谱-三重四级杆串联质谱法同时测定淡水鱼中14种麻醉剂的残留量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022(10): 1130–1136.
- ZHAO Y, YIN DY, WANG W, *et al.* A method for the determination of residues of 14 anesthetics in freshwater fish by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022(10): 1130–1136.
- [23] 郭项雨, 赵卫哲, 王锋, 等. 离子色谱法和高效液相色谱法测定化妆品中的丁卡因及其盐类[J]. *日用化学工业*, 2020(9): 648–652.
- GUO XY, ZHAO WZ, WANG F, *et al.* Determination of tetracaine and its salts in cosmetics by IC and HPLC [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2020(9): 648–652.
- [24] 李芹. QuEChERS技术在水产品中利福平和12种镇静剂残留检测中的应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- LI Q. Application of QuEChERS technology in the detection of rifampicin and 12 kinds of sedatives residues in aquatic products [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [25] 吴少明, 欧阳立群, 孟鹏, 等. 固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定畜肉中18种卡因类麻醉剂[J]. *色谱*, 2023, 41(5): 434–442.
- WU SM, OUYANG LQ, MENG P, *et al.* Determination of 18 caine anesthetics in animal meat using solid phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(5): 434–442.
- [26] 郭旭茜, 叶子煜, 雷春娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中14种局部麻醉类药物残留[J]. *分析实验室*, 2021, 40(8): 948–953.
- GUO XQ, YE ZY, LEI CJ, *et al.* Determination of 14 local anesthetics in pork by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2021, 40(8): 948–953.
- [27] 王欢, 胡磊, 周明浩. 固相萃取与液相色谱质谱联用技术测定化妆品中7种局部麻醉药[J]. *日用化学品科学*, 2017, 40(9): 30–34.
- WANG H, HU L, ZHOU MH. Determination of 7 kinds of local anesthetics in cosmetics by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Detergent & Cosmetics*, 2017, 40(9): 30–34.
- [28] 张艳, 凌莉, 梁素丹. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定果蔬中33种农药残留[J]. *现代预防医学*, 2022(8): 1501–1505, 1536.
- ZHANG Y, LING L, LIANG SD. Determination of 33 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2022(8): 1501–1505, 1536.
- [29] 刘成文, 曾懿, 孙丽萍. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中硝基呋喃类代谢物、三苯甲烷类、磺胺类、喹诺酮类和酰胺醇类药物残留[J]. *农产品质量与安全*, 2023(4): 74–80, 93.
- LIU CW, ZENG Y, SUN LP. Simultaneous determination of nitrofurans metabolites, triphenylmethane, sulfonamides, quinolones and amide alcohols in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2023(4): 74–80, 93.
- [30] 牟丹, 梅英杰, 董瑾, 等. QuEChERS-GC-ECD测定13种农药在7种蔬菜中的基质效应的研究[J]. *现代食品*, 2022, 28(13): 212–215, 221.
- MU D, MEI YJ, DONG J, *et al.* Determination of matrix effects of 13 pesticides in 7 vegetables by QuEChERS-GC-ECD [J]. *Modern Food*, 2022, 28(13): 212–215, 221.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)