DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250914002
引用格式: 肖健, 洪海燕, 王咏欣. 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 10 类 30 种农兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(3): 341–351.
XIAO J, HONG HY, WANG YX. Determination of 10 class and 30 kinds of pesticide and veterinary drugs residues in aquatic products by automated solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(3): 341–351. (in Chinese with English abstract).

全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 10 类 30 种农兽药残留

肖　健, 洪海燕*, 王咏欣
(广州市越秀区疾病预防控制中心, 广州　510055)

摘　要: 目的　建立全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中磺胺类、四环素类、喹诺酮类、大环内酯类、硝基咪唑类、三苯甲烷类、*β*-内酰胺类、激素类、有机磷类、氨基甲酸酯类 10 类 30 种农兽药残留量的方法。**方法**　样品用甲酸乙腈溶液提取后, 使用 HLB 固相萃取小柱净化, 以 0.1%甲酸乙腈-0.1%甲酸水为流动相, Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱分离, 使用 SCIEX\Triple Quad 5500+串联三重四级杆质谱仪进行分析检测。**结果**　30 种化合物在质量浓度为 5~100 μg/L 范围内的线性关系良好, 相关系数在 0.9914~0.9998 之间, 检出限均小于等于 0.025 mg/kg, 定量限均小于等于 0.050 mg/kg。样品平均回收率为 62.8%~108.1%, 相对标准偏差为 1.0%~14.7% (*n*=6)。**结论**　该方法精密度高、准确性好、操作自动化程度高, 可用于水产品中农兽药残留的高通量检测。

关键词: 水产品; 农药残留; 兽药残留; 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 10 class and 30 kinds of pesticide and veterinary drugs residues in aquatic products by automated solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XIAO Jian, HONG Hai-Yan*, WANG Yong-Xin
(*Guangzhou Yuexiu Center for Disease Control and Prevention*, *Guangzhou* 510055, *China*)

ABSTRACT: Objective　To develop a method for the simultaneous determination of 30 kinds of pesticide and veterinary drug residues across 10 classes-including sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, nitroimidazoles, triphenylmethanes, *β*-lactams, hormones, organophosphorus compounds and carbamates in aquatic products by automated solid-phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods**　Samples were extracted with acetonitrile containing formic acid, purified using HLB solid-phase extraction cartridges, and separated on a Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} column with a mobile phase

收稿日期: 2025-09-14
第一作者: 肖健(1984—), 男, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: johnurseren@126.com
***通信作者:** 洪海燕(1988—), 女, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1049333291@qq.com

consisting of 0.1% formic acid in acetonitrile and 0.1% formic acid in water, and analyzed by a SCIEX\Triple Quad 5500+ tandem mass spectrometer. **Results** The 30 kinds of compounds exhibited good linearity within the concentration range of 5–100 μg/L, with correlation coefficients ranging from 0.9914 to 0.9998. The limits of detection were less than or equal to 0.025 mg/kg, and the limits of quantitation were less than or equal to 0.050 mg/kg. Mean recoveries for spiked samples ranged from 62.8% to 108.1%, with relative standard deviations of 1.0%–14.7% (n=6). **Conclusion** The method demonstrates high precision, good accuracy and a high degree of automation, making it suitable for high-throughput screening of pesticide and veterinary drug residues in aquatic products.

KEY WORDS: aquatic products; pesticide residues; veterinary drug residues; automated solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

在人口数量不断膨胀，食物供给日趋紧张的今天，在合理范围内使用兽药可以提高禽畜的产量和保证转运过程中禽畜的健康，但是超标准、超范围使用兽药会导致药物在动物体内残留和富集，在消费者食用过程中进入人体或者在食品生产、废弃时进入环境，从而造成对人类及环境的危害。这种危害大多数是慢性、远期和累积性的，会引起癌症、免疫抑制等疾病或者诱导产生耐药菌株[1–2]。动物源食品中的水产品特别是海水产品，因其难以在人工水体养殖，对环境敏感、易腐坏，许多养殖户对于科学养殖方面知识的匮乏或者因为经济利益的驱使，在对水产品疾病的治疗和防治时滥用药物[3]，同时，由于农药使用对养殖水体的污染，水产品在养殖过程中也会有富集作用。在人民生活水平不断提高的现在，食品安全已经越来越受到国家和人民的重视，水产品中的农兽药残留作为公认的农业、食品安全和环境问题，也受到越来越严格的监管[4–5]。

目前常见的兽药和农药种类繁多，且现行的标准方法多是检测某一类兽药或者农药残留，无法同时检测多种类型的兽药或者农药残留。如果同时检测多种类型兽药和农药残留，根据国家标准的要求需要采用不同的前处理方法和检测方法，不仅耗时费力，浪费大量检测试剂，这极大限制了我国食品安全风险监测的检测项目数量，无法满足现今食品风险监测对大批量样本高通量快速筛查的要求。因此，建立简便快捷、灵敏度高、检测通量大的多种药物残留检测技术，是水产品兽药和农药残留检测工作的迫切要求[6–8]。

目前，水产品中兽药或农药残留的检测方法主要为高效液相色谱-串联质谱法和超高效液相色谱-串联质谱法[3,9–14]。超高效液相色谱-串联质谱法分析速度快，检测灵敏度高且准确度高，更适合复杂基质中多组分的分离鉴定，因此在高通量检测中被广泛采用[15–20]。固相萃取是目前较通用的一种样品净化技术，试剂用量少，净化效率高且操作简单，被广泛应用于兽药和农药残留检测的净化步骤[1,21–22]。鉴于此，本研究选取 8 类兽药和 2 类农药作为研究对象。基于全自动固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法，建立了同时检测水产品中 10 类 30 种农药和兽药残留量的方法，为水产品中多种兽药和农药残留的快速筛查和风险分析提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

本研究实验室检测用水产品均从市场和超市采购。

H-Class 超高效液相色谱仪、Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)[沃特世科技(上海)有限公司]; SCIEX\Triple Quad 5500+串联三重四级杆质谱仪配备电喷雾离子源(上海爱博才思分析仪器贸易有限公司); FOTECTOR PLUS 全自动固相萃取仪、AUTOEVA-80 氮吹仪[睿科集团(厦门)股份有限公司]; 3K15 离心机[西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司]; BP211D 电子天平(0.01 mg, 北京赛多利斯仪器系统有限公司); HLB 固相萃取柱(上海安谱实验科技股份有限公司)。

6 种磺胺类、2 种喹诺酮类标准品(质量浓度 1000 mg/L)、4 种硝基咪唑类、4 种氨基甲酸酯类、2 种三苯甲烷、5 种有机磷类标准品(质量浓度 100 mg/L)、3 种四环素类、1 种大环内酯类、1 种 β-内酰胺类、2 种激素类标准品(纯度均大于 93%)、甲醇、甲酸(质谱纯)(上海安谱实验科技股份有限公司); 乙腈(质谱纯，美国赛默飞世尔科技公司); 无水硫酸钠(优级纯，广州化学试剂厂)。

1.2 方 法

1.2.1 样品前处理

样品制备: 将鳜鱼、鲍鱼、元贝和对虾样品去壳、去骨，用刀切碎剁烂后，取约 200 g 在粉碎机中粉碎成均匀的样本肉糜，置于样品罐中待称量。

样品提取: 准确称取 5.0 g样品，置于 50 mL 离心管中，加入 1%甲酸乙腈 10 mL，涡旋振荡 2 min，超声 10 min，离心(10000 r/min, 10min)，上清液转移至 25 mL 的比色管中，残渣中再加入 1%甲酸乙腈 10 mL，超声提取 10 min，离心

前振荡混匀, 离心合并上清液, 乙腈定容至 25 mL, 取 5 mL 40 ℃以下氮吹至小于 0.5 mL, 用 0.1%甲酸水定容至 5 mL, 待净化。

样品净化: 使用 HLB 固相萃取柱净化, 分别用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化固相萃取柱, 吸取 5 mL 待净化溶液上柱吸附, 然后用 3 mL 水洗涤, 6 mL 甲醇洗脱, 接收洗脱液, 将洗脱液置于 40 ℃水浴中氮吹至小于 0.5 mL, 然后用流动相定容至 5 mL, 过 0.22 μm 微孔聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)滤膜, 待上机分析。

1.2.2　标准溶液配制

空白基质溶液的制备: 称取 5.0 g 空白基质的鳜鱼样品, 按照 1.2.1 方法进行样品前处理, 得到 5 mL 的空白基质溶液。

标准储备液的配制: 分别准备称取或吸取 30 种农兽药标准物质用乙腈配制成质量浓度为 100 μg/mL 单标标准储备液。

混合标准使用液配制: 分别准确吸上述各单标标准储备液适量, 用乙腈逐级稀释配制成质量浓度为 0.1 μg/mL 的混合标准使用液。

基质标准工作的配: 准确吸取混合标准使用溶液用用空白基质溶液定稀释配制得到质量浓度为 5.0、10.0、20.0、50.0、80.0、100.0 μg/L 的基质标准工作曲线。

1.2.3　色谱条件

色谱柱为 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 流动相为 0.1%甲酸乙腈和 0.1%甲酸水; 流速为 0.4 mL/min; 进样量为 10 μL; 柱温为 30 ℃。梯度洗脱程序见表 1。

表 1　流动相梯度洗脱程序

Table 1　Gradient elution procedure of mobile phase

时间	0.1%甲酸乙腈/%	0.1%甲酸水/%
0.00	90	10
1.50	90	10
2.50	85	15
3.00	85	15
3.01	75	25
4.00	75	25
6.00	20	80
7.00	20	80
7.01	0	100
9.00	0	100
9.01	90	10
11.00	90	10

1.2.4　质谱条件

电离方式: 电喷雾电离离子源(electrospray ionization ion source, ESI), 正离子模式扫描, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 喷雾电压为 5500 V; 雾化温度为 550 ℃; 气帘气 30 psi; 碰撞气 9 psi; 雾化气 55 psi, 辅助气 55 psi。通过对毛细管电压、碰撞能量等质谱参数的优化, 最终确定检测 10 类 30 种农兽药的质谱条件, 如表 2 所示。

表 2　10 类 30 种农兽药物的质谱参数

Table 2　Mass spectrometry parameters for 10 class and 30 kinds of pesticide and veterinary drugs

编号	化合物	保留时间/min	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	去簇电压/V	碰撞能量/V
1	磺胺嘧啶	0.85	251.1	92.0, 156.0*	40	38, 22
2	磺胺噻唑	1.01	256.0	108.0, 156.0*	40	32, 22
3	磺胺吡啶	1.07	250.1	108.0, 156.1*	40	32, 23
4	磺胺甲基嘧啶	1.19	265.2	92.1*, 156.1	82	43, 25
5	磺胺二甲嘧啶	1.67	279.1	156.0, 186.1*	60	27, 23
6	磺胺甲噁唑	3.63	254.1	92.1, 156.0*	65	39, 22
7	金霉素	4.30	479.1	444.0*, 462.0	80	31, 24
			479.2	444.0*, 462.0	80	31, 24
8	土霉素	1.73	461.2	426.2*, 443.2	80	27, 19
9	四环素	2.29	445.1	410.2*, 427.1	80	27, 19
			445.3	410.2*, 427.1	80	27, 19
10	环丙沙星	2.03	332.1	288.1, 314.0*	120	25, 27
11	恩诺沙星	3.06	360.1	316.1, 342.0*	120	28, 30
12	交沙霉素	5.94	828.6	109.0, 174.1*	70	65.43
13	4-硝基咪唑	0.48	114.0	67.8*, 83.8	71	26, 19
14	羟基甲硝唑	0.55	188.2	123.0*, 126.1	65	19, 23
15	羟甲基甲硝咪唑	0.67	158.2	55.0, 140.1*	70	24, 17
16	洛硝哒唑	0.82	201.2	55.0, 140.0*	50	30, 15
17	孔雀石绿	6.06	329.3	208.0, 313.2*	101	46, 53

表 2(续)

编号	化合物	保留时间/min	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	去簇电压/V	碰撞能量/V
18	隐色孔雀石绿	5.74	331.3	239.1*, 315.3	76	45, 32
19	头孢唑啉	4.26	454.9	155.8, 323.0*	70	21, 15
20	甲基睾丸酮	6.14	303.2	97.1, 109.1*	112	35, 34
21	丙酸睾丸酮	7.16	345.3	97.1*, 109.1	115	29, 41
22	灭多威	1.16	163.1	88.0*, 106.0	50	12, 13
23	抗蚜威	2.44	239.1	137.1, 182.1*	80	32, 22
24	克百威	5.53	222.1	123.0, 165.1*	82	27, 16
25	甲萘威	5.72	202.1	127.1, 145.1*	70	39, 13
26	对硫磷	6.76	292.0	236.0*, 264.0	80	20, 15
27	马拉硫磷	6.52	331.0	127.0, 285.0*	130	17, 10
28	敌敌畏	5.23	221.0	109.0*, 127.0	70	23, 30
29	毒死蜱	7.29	349.9	197.9*, 321.9	62	25, 15
30	甲拌磷	6.92	261.0	47.0, 75.0*	80	42, 24

注: *为定量离子对。

1.3 数据处理

采用 Analyst®1.7.2 软件采集原始数据并对总离子流图中的色谱峰进行保留时间和色谱峰对齐校正、数据处理分析以及与数据库匹配计算。采用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行处理并制表、制图, 样品做 6 次平行实验。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

2.1.1 质谱条件优化

在 ESI 正离子监测模式下对质量浓度为 20 μg/L 的 30 种农兽药的单项标准溶液进行测定, 每种化合物选择响应最大、丰度最强、干扰最小的为定量离子、其次为定性离子, 以最终确定 30 种农兽药的母离子、定量离子和定性离子; 使用 Analyst®1.7.2 软件的质谱条件优化功能, 对质量浓度为 20 μg/L 的 30 种农兽药标准溶液进行测定, 优化去簇电压和碰撞能量, 确定每种化合物定量离子丰度最高的去簇电压和碰撞能量组合, 得出的最佳质谱方法见表 2。

2.1.2 色谱条件优化

磺胺类、四环素类、喹诺酮类、硝基咪唑类均呈酸碱两性, *β*-内酰胺类、有机磷类、氨基甲酸酯呈酸性, 因此选用乙腈+水作为流动相, 并在其中加入 0.1%的甲酸。在研究中尝试了乙腈+0.1%甲酸水和 0.1%甲酸乙腈+0.1%甲酸水, 结果发现, 在梯度洗脱中, 由于有机相和水相的比例是随程序设定不断变化的, 如果只在水相中加入 0.1%的甲酸, 大环内酯类、激素类、氨基甲酸酯类和有机磷类化合物由于对流动相的 pH 比较敏感, 会出现化合物之间不能完全分离或者保留时间长、峰型差的情况。因此, 在水相和有机相加入相同浓度的甲酸, 可以增加色谱柱的分离度, 大大改善峰型。最后确定, 选择 0.1%甲酸乙腈+0.1%甲酸水作为流动相。10 类 30 种农兽药混合标准溶液的总离子流图见图 1。

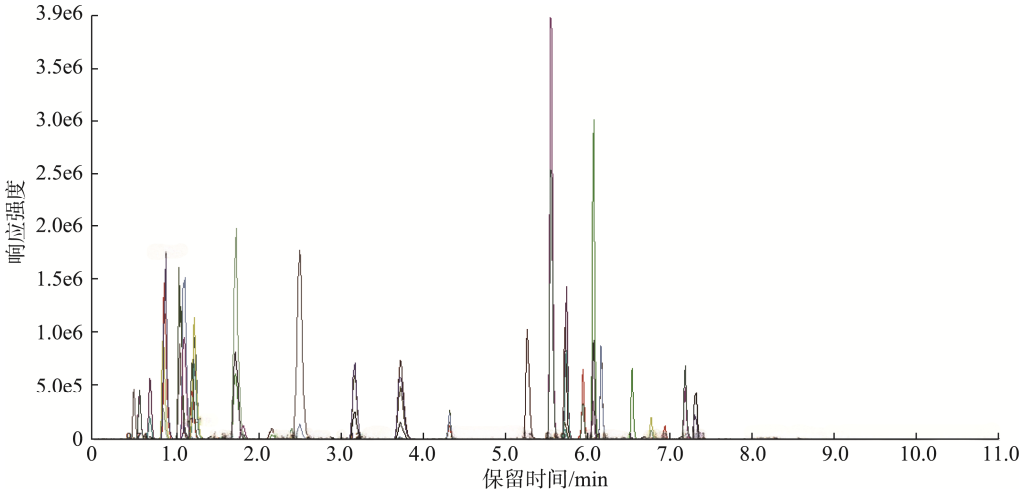


图 1 10 类 30 种农兽药混合标准溶液的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 10 class and 30 kinds of pesticide and veterinary drugs mixed standard solutions

2.2　前处理条件优化

2.2.1　提取溶剂的选择

同时提取磺胺类、四环素类、喹诺酮类、大环内酯类、硝基咪唑类、三苯甲烷类、β-内酰胺类、激素类等多种兽药的方法已有许多文献报道[1−11,23−26], 常用的提取试剂多为酸化的乙腈、甲酸乙腈、二氯甲烷、乙酸乙腈等。同时提取氨基甲酸酯类和有机磷类农药的方法也鲜见报道[15−20,27], 常用的提取试剂多为酸化的乙腈。同时提取多种兽药、氨基甲酸酯类农药和有机磷类农药的方法鲜有见报, 且同时测定的项目种类较少[4,28]。使用乙酸乙酯、二氯甲烷等溶剂进行提取时, 会将样品中的油脂同时提取出来, 增加后续净化的操作步骤[18]。而乙腈极性较大, 可以避免从样品中提取过多的油脂, 其对大多数的兽药、氨基甲酸酯类和有机磷类农药均具有较好的溶解性, 同时也具有很好的蛋白沉淀效果, 有助于提高后续净化的效果, 因此选择乙腈作为 10 类兽药和农药的提取试剂。考虑到磺胺类、四环素类、喹诺酮类、硝基咪唑类均呈酸碱两性, β-内酰胺类、有机磷类、氨基甲酸酯呈酸性, 在乙腈中加入甲酸或者乙酸可提高对上述化合物的提取效率, 同时, 王宁等[29]和吴彦蕾等[30]的研究均认为 1%甲酸乙腈对多种兽药提取效果最佳; 张梅超等[20]和李子豪等[31]的研究均认为 1%甲酸乙腈对氨基甲酸酯类农药和有机磷类农药提取效果最佳, 因此, 选用 1%甲酸乙腈作为样品提取溶剂。水产品中的双壳类花甲、扇贝等含有较多的水分, 为防止样品中的水溶性杂质随水分进入提取液中, 在样品提取前加入适量的无水硫酸钠, 起到脱水和盐析的作用[4,15−16,30]。综上所述, 本研究使用 1%甲酸乙腈作为水产品中 10 类 30 种农兽药的提取溶剂, 并在样品提取前加入无水硫酸钠作为脱水和盐析剂。

2.2.2　净化方式的选择

目前常用的净化方法为液液分配萃取和固相萃取两种净化方式。液液分配萃取使用容积量较大, 由于水产品在萃取过程中容易出现乳化现象, 影响萃取回收率。配备全自动固相萃取仪可以实现固相萃取操作的无人值守和批量进行, 通过对溶剂流速和体积的准确控制, 可以保证固相萃取结果的平行性和重现性。邓惠丹等[3]、王佳琪等[23]和张大为等[24]的研究认为 HLB 固相萃取柱对磺胺类、四环素类、喹诺酮类、大环内酯类、硝基咪唑类、三苯甲烷类、β-内酰胺类、激素类等多种兽药吸附洗脱效果较其他填料更好, 回收率更高; 杨雯等[21]、陶晶等[22]的研究认为 HLB 固相萃取柱对对氨基甲酸酯类农药和有机磷类农药吸附洗脱效果较其他填料更好, 回收率更高, 这是因为 HLB 固相萃取柱对酸碱两性或酸性化合物有较好的吸附能力, 能够减少目标物的损失, 同时除去提取液中的干扰物, 实验结果表明(表 3), 在 0.05~0.25 mg/kg 添加浓度范围内, 鳜鱼、鲍鱼、元贝和对虾样品中 10 类 30 种农兽药回收率为 62.8%~108.1%, 满足水产品中多种兽药和农药残留对回收率的要求, 因此选择 HLB 小柱作为净化柱。

2.3　方法学验证

2.3.1　线性关系

使用优化的色谱条件对质量浓度范围在 5~100 μg/L 的基质混合标准工作溶液进行测定, 以峰面积为纵坐标(Y), 质量浓度为横坐标(X, μg/L)绘制标准工作曲线, 结果表明线性关系良好, 相关系数在 0.9914~0.9998 之间。结果见表 3。

表 3　10 类 30 种农兽药的回归方程、相关系数、检出限、定量限、回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 3　Regression equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantitation, recoveries and relative standard deviations of 10 class and 30 kinds of pesticide and veterinary drugs (n=6)

化合物	回归方程	相关系数	样品名称	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.25 mg/kg	
						回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
磺胺嘧啶	Y=1.73065e^5X	0.9990	鳜鱼	0.00015	0.00050	84.4	5.9	87.5	7.7	81.4	5.2
			鲍鱼	0.00015	0.00050	85.5	9.9	80.5	9.8	79.6	7.5
			元贝	0.00015	0.00050	81.8	7.8	75.7	4.5	70.9	6.4
			对虾	0.00015	0.00050	87.3	4.8	77.1	7.6	75.8	8.3
磺胺噻唑	Y=1.66516e^5X	0.9988	鳜鱼	0.00015	0.00050	89.6	9.3	81.6	8.9	81.4	5.4
			鲍鱼	0.00015	0.00050	84.6	6.9	79.5	6.3	76.4	4.5
			元贝	0.00015	0.00050	78.2	5.4	75.5	8.8	69.9	6.4
			对虾	0.00015	0.00050	88.6	10.4	80.5	5.4	78.4	7.1
磺胺吡啶	Y=1.70300e^5X	0.9977	鳜鱼	0.00015	0.00050	82.2	8.7	79.5	8.2	79.4	6.4
			鲍鱼	0.00015	0.00050	81.4	7.5	80.7	2.5	78.6	7.8
			元贝	0.00015	0.00050	83.1	7.6	78.6	7.4	75.9	4.0
			对虾	0.00015	0.00050	82.5	8.6	78.4	6.4	75.6	4.8

表 3(续)

化合物	回归方程	相关系数	样品名称	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.25 mg/kg	
						回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
磺胺甲基嘧啶	Y=1.10078e^5X	0.9996	鳜鱼	0.00015	0.00050	85.7	11.4	82.1	9.6	80.3	6.9
			鲍鱼	0.00015	0.00050	82.5	3.2	80.2	3.9	74.9	9.6
			元贝	0.00015	0.00050	80.5	5.2	77.5	9.1	69.1	9.1
			对虾	0.00015	0.00050	81.4	4.8	78.2	6.6	71.2	6.0
磺胺二甲嘧啶	Y=2.73002e^5X	0.9965	鳜鱼	0.00015	0.00050	79.1	9.3	80.5	7.3	78.1	6.1
			鲍鱼	0.00015	0.00050	78.9	8.4	75.4	8.5	73.4	8.7
			元贝	0.00015	0.00050	82.4	7.9	74.6	8.1	72.9	6.5
			对虾	0.00015	0.00050	83.5	6.3	76.0	8.7	68.0	5.3
磺胺甲噁唑	Y=1.55458e^5X	0.9986	鳜鱼	0.00015	0.00050	79.3	9.6	75.7	7.7	73.4	7.6
			鲍鱼	0.00015	0.00050	80.5	6.6	75.8	6.2	73.0	2.1
			元贝	0.00015	0.00050	82.1	3.4	74.5	7.7	73.5	2.3
			对虾	0.00015	0.00050	81.1	4.1	77.4	8.0	72.9	5.1
金霉素	Y=2.13781e^4X	0.9997	鳜鱼	0.00100	0.00300	78.1	8.3	63.5	8.1	67.3	9.4
			鲍鱼	0.00100	0.00300	77.2	9.9	72.3	5.5	66.2	5.9
金霉素	Y=2.31465e^4X	0.9990	元贝	0.00100	0.00300	79.4	4.1	77.8	4.5	70.0	3.3
			对虾	0.00100	0.00300	75.4	2.7	72.9	14.0	70.5	4.6
土霉素	Y=2.73833e^4X	0.9996	鳜鱼	0.00100	0.00300	81.9	5.9	75.9	10.1	76.9	4.6
			鲍鱼	0.00100	0.00300	85.7	2.4	78.8	6.4	73.5	5.3
			元贝	0.00100	0.00300	84.0	7.9	81.6	8.0	77.6	8.7
			对虾	0.00100	0.00300	82.5	6.7	76.1	7.0	72.1	5.3
四环素	Y=1.17237e^4X	0.9980	鳜鱼	0.01000	0.02500	76.7	9.8	70.9	8.1	69.2	9.0
			鲍鱼	0.01000	0.02500	75.4	10.5	70.4	2.8	67.1	2.9
四环素	Y=6.65160e^3X	0.9988	元贝	0.01000	0.02500	76.1	2.5	72.6	4.7	66.8	6.5
			对虾	0.01000	0.02500	74.8	7.9	70.7	5.1	66.3	8.5
环丙沙星	Y=9.89524e^3X	0.9994	鳜鱼	0.01000	0.02500	73.7	6.9	70.4	8.1	68.5	4.7
			鲍鱼	0.01000	0.02500	78.8	6.4	75.5	7.1	72.1	7.8
			元贝	0.01000	0.02500	77.5	2.9	74.3	4.3	71.8	6.1
			对虾	0.01000	0.02500	79.5	6.2	75.5	5.7	73.9	6.6
恩诺沙星	Y=1.23319e^5X	0.9997	鳜鱼	0.00100	0.00250	85.3	6.8	81.0	4.6	77.5	1.6
			鲍鱼	0.00050	0.00150	86.2	7.4	83.1	2.1	79.4	1.1
			元贝	0.00100	0.00250	89.3	8.4	84.1	3.6	80.8	4.6
			对虾	0.00100	0.00250	88.1	6.8	82.8	3.6	79.5	2.4
交沙霉素	Y=6.82472e^4X	0.9970	鳜鱼	0.00025	0.00075	87.7	5.7	83.4	3.8	81.3	5.1
			鲍鱼	0.00050	0.00150	91.7	5.1	86.3	8.9	82.2	4.0
			元贝	0.00025	0.00075	89.2	4.2	84.6	5.9	80.2	4.1
			对虾	0.00025	0.00075	89.9	7.7	83.1	8.2	79.5	2.7
4-硝基咪唑	Y=4.67934e^4X	0.9979	鳜鱼	0.00250	0.00500	89.1	2.3	83.6	5.9	80.8	7.6
			鲍鱼	0.00250	0.00500	85.7	3.3	84.1	3.3	86.7	3.6
			元贝	0.00250	0.00500	85.6	7.1	78.1	4.3	77.6	3.6
			对虾	0.00250	0.00500	84.5	2.4	83.4	4.3	78.6	7.0
羟基甲硝唑	Y=5.25332e^4X	0.9987	鳜鱼	0.00050	0.00150	99.7	5.3	93.2	5.5	90.9	5.8
			鲍鱼	0.00050	0.00150	96.4	5.6	97.8	4.2	94.7	6.6
			元贝	0.00050	0.00150	97.2	1.6	93.2	3.4	92.0	3.9
			对虾	0.00050	0.00150	96.1	4.1	94.1	2.0	92.5	3.8

表 3(续)

化合物	回归方程	相关系数	样品名称	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.25 mg/kg	
						回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
羟甲基甲硝咪唑	Y=6.75508e^{4}X	0.9989	鳜鱼	0.00250	0.00500	104.6	6.1	103.9	5.1	99.5	2.6
			鲍鱼	0.00250	0.00500	100.0	5.7	99.0	8.6	97.8	2.6
			元贝	0.00250	0.00500	104.0	3.9	100.1	2.8	101.2	2.6
			对虾	0.00100	0.00250	97.9	2.7	99.2	3.0	98.4	2.9
洛硝哒唑	Y=1.01033e^{5}X	0.9991	鳜鱼	0.00050	0.00150	102.2	8.0	99.2	3.8	95.9	2.3
			鲍鱼	0.00050	0.00150	100.7	8.5	96.7	7.9	94.7	5.4
			元贝	0.00050	0.00150	104.9	5.9	101.0	6.8	97.7	5.1
			对虾	0.00050	0.00150	102.2	7.1	98.6	3.9	92.4	5.2
孔雀石绿	Y=3.48671e^{5}X	0.9947	鳜鱼	0.00025	0.00050	94.3	8.0	89.4	3.1	84.2	6.8
			鲍鱼	0.00025	0.00050	91.4	8.8	86.3	5.7	80.1	5.0
			元贝	0.00025	0.00050	93.9	5.2	88.1	4.7	84.9	6.5
			对虾	0.00025	0.00050	99.6	5.0	95.6	4.8	91.4	4.9
隐色孔雀石绿	Y=1.45637e^{5}X	0.9988	鳜鱼	0.00025	0.00050	89.1	7.7	84.0	7.8	78.8	2.8
			鲍鱼	0.00025	0.00050	84.7	5.8	81.2	4.6	78.6	6.9
			元贝	0.00025	0.00050	95.2	10.8	89.2	6.8	81.7	4.8
			对虾	0.00050	0.00100	91.5	14.7	86.9	5.2	83.0	6.1
头孢唑啉	Y=6.44258e^{3}X	0.9988	鳜鱼	0.02500	0.05000	95.7	1.5	91.8	3.4	87.7	3.8
			鲍鱼	0.02500	0.05000	90.5	2.1	87.5	8.4	83.5	7.5
			元贝	0.02500	0.05000	93.1	5.7	90.0	8.6	85.7	6.2
			对虾	0.02500	0.05000	94.4	4.8	88.7	6.8	81.8	3.0
甲基睾丸酮	Y=5.40748e^{4}X	0.9998	鳜鱼	0.00050	0.00100	88.2	5.3	87.1	3.6	84.6	4.1
			鲍鱼	0.00050	0.00100	85.7	3.6	81.8	6.3	78.6	4.6
			元贝	0.00100	0.00250	81.4	3.9	81.9	3.8	78.0	6.9
			对虾	0.00050	0.00100	89.0	4.2	83.0	5.1	75.9	9.7
丙酸睾丸酮	Y=3.89829e^{5}X	0.9997	鳜鱼	0.00150	0.00500	75.0	5.2	72.8	2.8	68.9	8.2
			鲍鱼	0.00150	0.00500	76.5	4.9	72.3	2.1	66.4	3.3
			元贝	0.00500	0.01500	76.3	5.0	74.6	2.6	75.2	5.3
			对虾	0.00150	0.00500	75.3	4.1	70.2	3.4	67.6	6.7
灭多威	Y=4.37174e^{5}X	0.9994	鳜鱼	0.00100	0.00250	100.5	2.7	99.2	2.3	93.4	6.1
			鲍鱼	0.00100	0.00250	103.5	4.7	95.1	4.1	87.7	8.1
			元贝	0.00100	0.00250	100.9	3.1	93.2	6.7	90.3	5.5
			对虾	0.00100	0.00250	102.8	1.0	95.8	1.8	85.8	7.5
抗蚜威	Y=1.29503e^{5}X	0.9982	鳜鱼	0.00025	0.00075	98.9	2.7	99.6	5.5	95.0	2.3
			鲍鱼	0.00025	0.00075	98.2	2.9	93.5	5.3	86.0	5.4
			元贝	0.00025	0.00075	95.4	6.7	92.2	0.8	87.5	5.5
			对虾	0.00025	0.00075	96.5	2.5	92.8	2.3	90.5	7.1
克百威	Y=2.0044.8e^{4}X	0.9991	鳜鱼	0.00025	0.00075	108.1	4.4	104.8	1.9	95.1	1.5
			鲍鱼	0.00025	0.00075	106.4	4.8	99.8	1.8	97.1	6.9
			元贝	0.00025	0.00075	102.7	2.7	96.0	3.8	95.1	6.8
			对虾	0.00025	0.00075	96.6	3.0	92.7	0.9	89.8	5.2
甲萘威	Y=5.29964e^{4}X	0.9971	鳜鱼	0.00025	0.00075	91.5	3.3	88.0	6.0	90.6	2.5
			鲍鱼	0.00025	0.00075	94.2	5.7	90.2	5.8	87.7	5.0
			元贝	0.00025	0.00075	93.0	8.7	88.7	7.7	82.0	2.0
			对虾	0.00025	0.00075	95.1	6.7	93.8	9.4	87.5	3.8

表 3(续)

化合物	回归方程	相关系数	样品名称	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.25 mg/kg	
						回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
对硫磷	Y=1.46945e^5X	0.9989	鳜鱼	0.00250	0.00750	76.2	7.2	70.3	6.5	71.9	2.2
			鲍鱼	0.00250	0.00750	78.9	6.2	76.0	7.5	71.4	1.3
			元贝	0.00500	0.01500	77.1	2.4	72.1	3.8	72.7	2.9
			对虾	0.00500	0.01500	73.1	7.4	68.9	4.0	62.8	3.3
马拉硫磷	Y=6.91870e^4X	0.9990	鳜鱼	0.00100	0.00250	77.6	2.8	73.0	5.5	70.6	6.9
			鲍鱼	0.00050	0.00100	76.1	3.8	73.1	5.0	69.9	6.0
			元贝	0.00050	0.00100	78.0	5.2	69.2	4.2	69.2	3.7
			对虾	0.00050	0.00100	79.5	3.4	78.9	3.4	72.5	8.1
敌敌畏	Y=1.4235e^4X	0.9914	鳜鱼	0.00100	0.00250	87.7	13.8	83.9	5.0	78.5	4.8
			鲍鱼	0.00250	0.00500	84.9	6.3	80.3	19.3	78.2	2.3
			元贝	0.00250	0.00500	87.6	6.1	83.2	8.8	81.7	5.0
			对虾	0.00100	0.00250	88.8	4.9	80.6	3.3	78.5	4.6
毒死蜱	Y=8.02714e^4X	0.9969	鳜鱼	0.00500	0.01500	77.6	1.8	73.9	9.5	71.2	4.8
			鲍鱼	0.00500	0.01500	76.4	2.9	71.4	7.1	68.0	5.3
			元贝	0.00500	0.01500	78.6	3.2	75.2	7.1	74.1	9.8
			对虾	0.00100	0.00250	76.5	4.5	66.7	2.6	69.8	7.5
甲拌磷	Y=5.71125e^4X	0.9989	鳜鱼	0.00150	0.00500	84.2	10.4	82.1	7.7	81.0	6.0
			鲍鱼	0.00150	0.00500	83.1	4.3	79.2	3.4	79.9	5.0
			元贝	0.00500	0.01500	87.4	10.2	76.3	6.1	73.3	5.0
			对虾	0.00150	0.00500	81.5	8.5	76.8	11.2	71.7	4.8

2.3.2 检出限和定量限

在鳜鱼、鲍鱼、元贝和对虾空白基质样品中添加混合标准溶液，得到浓度为 0.00010、0.00025、0.00050、0.00100、0.00250、0.00500、0.01000、0.02500、0.05000 mg/kg 的 30 种农兽药加标样品，按照 1.2 的方法进行前处理和测定。鳜鱼、鲍鱼、元贝和对虾空白基质总离子流图见图 2。

按照色谱峰高信噪比大于等于 10 (S/N≥10)时的浓度作为化合物的定量限，信噪比大于等于 3 (S/N≥3)时的浓度作为化合物的检出限的标准，本研究对鳜鱼、鲍鱼、元贝和对虾不

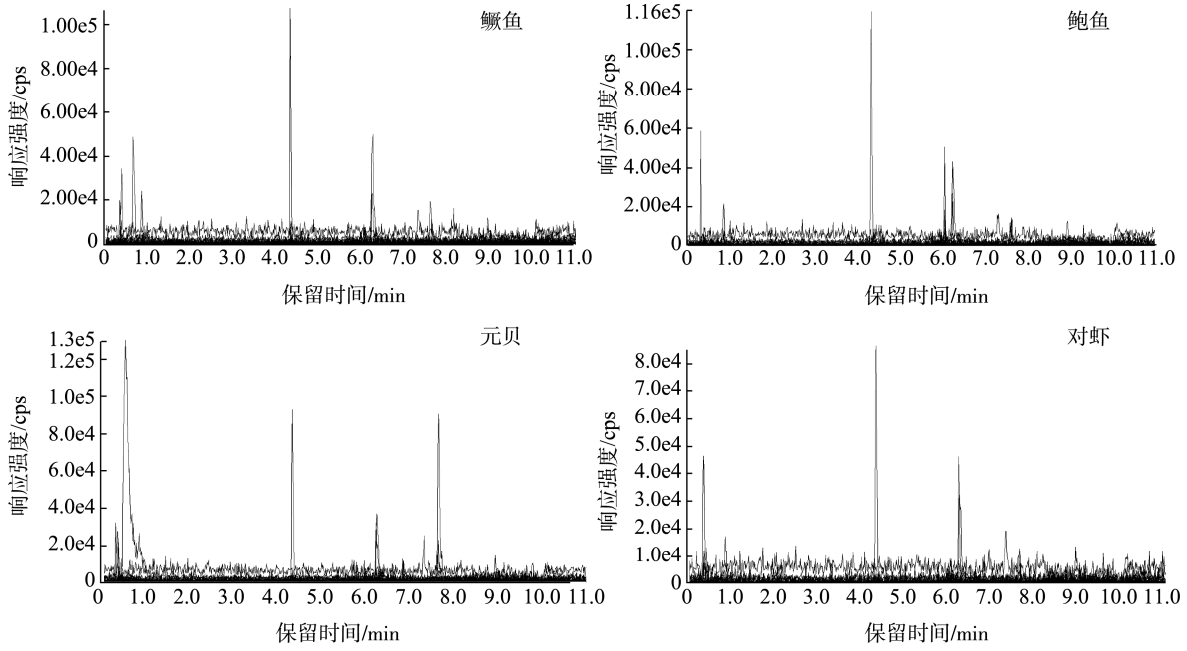


图 2 水产品样本空白基质总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of blank matrix of aquatic product samples

同浓度加标样本的测定结果进行计算和分析, 结果见表 3。由表 3 可以看出在上述 4 种水产品中, 30 种农兽药化合物的检出限和定量限, 检出限均小于等于 0.025 mg/kg, 定量限均小于等于 0.050 mg/kg, 符合方法学要求。

2.3.3　方法回收率

在鳜鱼、鲍鱼、元贝和对虾空白基质样品中添加混合标准溶液, 得到浓度为 0.05、0.10、0.25 mg/kg 的 30 种农兽药加标样品, 按照 1.2 的方法进行前处理, 每个浓度做 6 个重复, 得到本方法的平均回收率及紧密度, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出在上述 4 种水产品中, 30 种农兽药化合物的平均回收率为 62.8%~108.1%, 相对标准偏差为 1.0%~14.7% (n=6), 符合方法学要求。

2.4　实际样品的检测

使用建立的方法对市场和超市销售的淡水鱼样品 30 份, 海水鱼样品 30 份, 双壳类样品 30 份和腹足类样品 30 份共 120 份样品进行检测, 其中 5 份淡水鱼样品和 1 份海水鱼样品检出恩诺沙星, 检出浓度在 0.15~0.30 mg/kg 之间, 其余样品未检出。按照 GB/T 20366—2006《动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》标准方法对上述阳性样品进行检测, 检测结果值与本研究建立方法的检测结果值比较在误差允许范围内, 符合方法学要求。

3　结　论

本研究通过对仪器条件、提取溶剂和净化条件的优化, 建立了一种同时测定水产品中 10 类 30 种农兽药残留的检测方法。该方法中 30 种目标物在一定质量浓度范围内线性系数均大于 0.9900, 在 0.05~0.25 mg/kg 添加浓度范围内, 回收率为 62.8%~108.1%, 相对标准偏差为 1.0%~14.7% (n=6), 该方法操作简便、快速, 灵敏度高, 12 min 内完成 30 种目标物的仪器测定, 60 min 内完成全流程检测, 可满足水产品中多种兽药和农药残留的高通量快速筛查, 具有一定的应用价值。但本研究同一类药物中药物类别较少, 需要进一步扩展检测的药物数量, 优化检测方法条件, 以增加本研究的适用性。

参考文献

[1] 赵东豪, 王强, 王旭峰, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定水产养殖水体中49种兽药的残留量[J]. 中国渔业质量与标准, 2017, 7(3): 30–37.
ZHAO DH, WANG Q, WANG XF, *et al*. Determination of 49 veterinary drug residues in aquaculture water byultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2017, 7(3): 30–37.

[2] 万译文, 黄向荣, 伍远安, 等. 分散固相萃取/液相色谱串联质谱法测定水产品中磺胺类、喹诺酮类、青霉素类多种兽药残留[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2018, 41(3): 52–57.
WAN YW, HUANG XR, WU YAN, *et al*. Determination of multiple veterinary drug residues such as sulfonamides, quinolones and penicillins in aquatic products by dispersion solid-phase extraction/liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2018, 41(3): 52–57.

[3] 邓惠丹, 吉小凤, 肖英平, 等. 基于复合净化柱-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼、虾、蟹中 50 种兽药残留[J]. 色谱, 2025, 43(7): 767–778.
DENG HD, JI XF, XIAO YP, *et al*. Simultaneous determination of 50 veterinary drug residues infish, shrimp, and crabs using a composite purification columnultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(7): 767–778.

[4] 臧国栋, 黄子敬, 陈孟君, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中 49 种农兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2147–2153.
ZANG GD, HUANG ZJ, CHEN MJ, *et al*. Simultaneous determination of 49 kinds of pesticide and veterinary drug residues in aquatie produets by ultra performance liquidchromatography tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(9): 2147–2153.

[5] 朱万燕, 徐文远, 张伟. 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法同时快速检测水产品中 37 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 614–619.
ZHU WY, XU WY, ZHANG W. Determination of 37 kinds of veterinary drugs residues in aquatie products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(2): 614–619.

[6] 金钥, 孙延斌, 梅连瑞, 等. 水产品中 14 种抗生素药物残留检测方法的建立[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(17): 129–134.
JIN Y, SUN YB, MEl LR, *et al*. Establishment of determination method of 14 veterinary drugs residues in aquatic products [J]. Food Research and Development, 2018, 39(17): 129–134.

[7] 陈晓嘉, 陈茹, 韦誉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测水产品中多种兽药残留[J]. 食品安全导刊, 2022, 10: 106–112.
CHEN XJ, WEI Y, CHEN R, *et al*. Determination of veterinary drug residues in aquatic products by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Food Safety Magazine, 2022, 10: 106–112.

[8] HUERTAS-PEREZ JF, ARROYO-MANZANARES N, HAVLIKOVA L, *et al*. Method optimization and validation for the determination of eightsulfonamides in chicken musele and eggs by modified QuEChERS andliquid chromatography with fluoreseence detection [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2016, 124: 261–266.

[9] 张敏, 唐彬彬, 刘峰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定牛奶中多组分兽药和新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 34–45.
ZHANG M, TANG BB, LIU F, *et al*. Simultaneous determination of multi-component veterinary drug and neonicotinoid pesticide residues in milk by QuEChERS-ultra performanceliquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22):

34–45.

[10] 陈何燊, 陈言凯, 蔡小明, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定饲料中 37 种兽药残留量[J]. 中国饲料, 2025, 40(8): 47–56.
CHEN HS, CHEN YK, CAl XM, *et al*. Simultaneous determination of 37 veterinary drug residuesin feed by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. China Feed, 2025, 40(8): 47–56.

[11] 张凤艳, 韩建敏, 赵珊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡蛋中87种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(20): 129–139.
ZHANG FY, HAN JM, ZHAO S, *et al*. Simultaneous determination of 87 kinds of veterinary drug residues in eggsby ultra performance liquid chromatography-tandem mass speetrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(20): 129–139.

[12] 袁帅, 罗景阳, 宋健, 等. QuEChERS-液相色谱串联高分辨质谱法同时测定鸡蛋中 34 种杀虫剂的农药残留[J]. 食品科技, 2025, 50(8): 326–333.
YUAN S, LUO JY, SONG J, *et al*. Simultaneous detection of 34 pesticides residues in eggs by QuEChERS-liquid chromatography tandem high resolution mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2025, 50(8): 326–333.

[13] 姜俊, 吴珍珍, 马苏婷, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水环境中 47 种抗生素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2025, 61(8): 960–970.
JIANG J, WU ZZ, MA ST, *et al*. Simultaneous determination of 47 antibiotics in water environment by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometrywith solid phase extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2025, 61(8): 960–970.

[14] 朱万燕, 王金花, 倪永付, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定饲料中 6 类 21 种兽药[J]. 分析试验室, 2025, 16(22): 1–8.
ZHU WY, WANG JH, Nl YF, *et al*. Simultaneous determination of 6 kinds of 21 veterinary drugs in feeds by QuEChERS-ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025, 16(22): 1–8.

[15] 杨超, 黄敏, 陈扬鑫, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定薏仁米中 13 种农药残留量[J]. 现代农药, 2025, 24(2): 69–82.
YANG C, HUANG M, CHEN YX, *et al*. Simultaneous determination pesticides residues in myotonin by UPLC-MS/MS [J]. Modern Agrochemicals, 2025, 24(2): 69–82.

[16] 李红丽, 贺超, 苏敏, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定猪肉中 24 种兽药残[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 86–96.
LI HL, HE C, SU M, *et al*. Simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in porkby QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem triplequadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 86–96.

[17] 杜远芳, 赵天宇, 平华, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜废弃物中 70 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 154–161.
DU YF, ZHAO TY, PING H, *et al*. Simultaneous determination of 70 kinds of pesticide residues in vegetable wastes by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandemmass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 154–161.

[18] 姚凯, 高子寒, 张晶, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶饮料中 15 种有机磷酸酯和氨基甲酸酯农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2024, 36(12): 1349–1358.
YAO K, GAO ZH, ZHANG J, *et al*. Simultaneous determination of 15 kinds of organophosphate esters and carbamate pesticide residues in tea drinks by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2024, 36(12): 1349–1358.

[19] 李春霞, 邓春丽, 叶彩婷, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定柚花中 317 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 22–27.
LI CX, DENG CL, YE CT, *et al*. Simultaneous determination of 317 kinds of pesticide residues in pomeloflowers by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 22–27.

[20] 张梅超, 王秀丽, 周宏霞, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆_静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定水产品中 62 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(17): 83–91.
ZHANG MC, WANG XL, ZHOU HX, *et al*. Simultaneous determination of 62 kinds of pesticides in aquatie products by QuEChERS-high-performance liquid chromatography coupled withquadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(17): 83–91.

[21] 杨雯, 孙文芳, 许珊珊, 等.超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中农药及其代谢物的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(6): 701–707.
YANG W, SUN WF, XU SS, *et al*. Determination of pesticides and their metabolites in eggs by ultra-high performance liquid chromatographytandem mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2023, 59(6): 701–707.

[22] 陶晶, 李婷, 王春梅, 等. 饮用出厂水中 86 种农药的固相取-超高效液相色谱-串联质谱同时测定法[J]. 职业与健康, 2023, 39(23): 3174–3179.
TAO J, LI T, WANG CM, *et al*. Simultaneous determination of 86 pesticides in drinking factory water by solid phase extraction ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Occup and Health, 2023, 39(23): 3174–3179.

[23] 王佳琪, 李剑军, 李超, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测畜产品中 67 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(14): 93–104.
WANG JQ, LI JJ, LI C, *et al*. Simultaneous determination of 67 kinds of veterinary drug residues in live stock products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(14): 93–104.

[24] 张大为, 朱辉, 王骏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 105 种兽药残留[J]. 化学分析计量, 2024, 33(4): 60–66.
ZHANG DW, ZHU H, WANG J, *et al*. Simultaneous detection of 105 veterinary drug residues in fish by ultra-high performance liquid

chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(4): 60–66.

[25] 周雯鹂, 马腾洲, 清江, 等. 固相萃取一步式净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中 46 种兽药的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(12): 1415–1424.
ZHOU WL, MA TZ, QING J, *et al*. Simultaneous determination of residues of 46 veterinary drugs in live stock and poultry meat by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with one-step purification of solid phase extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(12): 1415–1424.

[26] LOMBARDO-AGUI M, GARCIA-CAMPANA AM, CRUCES.BLANCO C, *et al*. Determination of quinolones in fish by ultra-high performance liquid chromatography with fluorescence detection using QuEChERS as sample treatment [J]. Food Control, 2015, 50: 864–868.

[27] 吴丽荣, 王春, 王征, 等. 全自动 QuEChERS 法结合超高效液相色谱-串联质谱法同时检测茶叶中 41 种农药残留[J]. 福建分析测试, 2023, 32(4): 11–16.
WU LR, WANG C, WANG Z, *et al*. Simultaneous determination of 41 pesticide residues in tea by automatic QuEChERS combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Fujian Analysis & Testing, 2023, 32(4): 11–16.

[28] 孟蕾, 吕斌, 聂晓红, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法筛查鸡蛋中 165 种农药、兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(21): 73–86.
MENG L, LV B, NIE XH, *et al*. Rapid screening of 165 kinds of pesticides and veterinary drugs residual in eggs by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(21): 73–86.

[29] 王宁, 粟有志, 阿斯喀·夏热甫汉, 等. QuEChERS 净化-高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物尿液中 16 种磺胺类和 6 种大环内酯类抗生素的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(8): 802–809.
WANG N, SU YZ, ASIKA XRFH, *et al*. Simultaneous determination of residues of 16 sulfonamides and 6 macrolides antibiotics in animal urine by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS purification [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(8): 802–809.

[30] 吴彦蕾, 苏敏, 周纯洁, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测猪肉中76种兽药及其代谢物[J]. 食品工业科技, 2023, 44(20): 311–321.
WU YL, SU M, ZHOU CJ, *et al*. Simultaneous determination of 76 veterinary drugs and their metabolites in pork by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(20): 311–321.

[31] 李子豪, 高晖, 何强, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定生羊乳中 83 种农药残留[J]. 分析试验室, 2024, 43(10): 1435–1442.
LI ZH, GAO H, HE Q, *et al*. Simultaneous determination of 83 pesticide residues in raw goat milk using QuEChERS coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tan-dem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(10): 1435–1442.

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)