

QuEChERS在动物源性食品兽药残留检测中的研究进展

曲 斌

(江苏省畜产品质量检验检测中心, 江苏 南京 210036)

摘 要: QuEChERS是基于分散固相萃取建立起来的一种农药多残留快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、高效(effective)、耐用(rugged)和安全(safe)的分析方法。其基本流程为采用乙腈或含体积分数1%乙酸的乙腈提取, 加入无水硫酸镁和氯化钠吸水并促使提取液分层, 上清液加入硅胶基伯胺仲胺键合相吸附剂(PSA)、C₁₈或石墨化炭黑(GCB)等吸附剂除去基质干扰物, 最后用气-质联用(GC-MS)或液-质联用(LC-MS/MS)分析测定。在兽药残留分析中, QuEChERS主要用于牛奶、动物源性食品肌肉或肝脏组织中磺胺类、喹诺酮类、苯并咪唑类等兽药的分析。本文对QuEChERS在兽药残留领域的应用进展做一综述, 以期对兽药残留分析方法及思路提供一定的参考。

关键词: QuEChERS; 兽药残留; 进展

Advances in Application of QuEChERS for Detection of Veterinary Drug Residues in Animal-Derived Foods

QU Bin

(Jiangsu Quality Inspection and Testing Center for Animal Products, Nanjing 210036, China)

Abstract: QuEChERS is a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for the analysis of multiple pesticide residues based on dispersive solid phase extraction. The approach involves the extraction of sample with acetonitrile or acetonitrile containing 1% (V/V) acetic acid, and simultaneous liquid-liquid partition by adding anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride. The supernatant was provided with adsorbents such as PSA, C₁₈, and GCB to remove matrix interference. Finally, the sample was analyzed by GC-MS or LC-MS/MS. In the field of veterinary drug residue analysis, QuEChERS was mainly applied to determine the residues of sulphonamides, quinolones and benzimidazoles in milk, tissues and livers of animal-derived foods. This paper will focus on the developments of QuEChERS in the field of veterinary drug residue analysis and provide a new idea and methodology to analyze veterinary drug residues.

Key words: QuEChERS; veterinary drug residues; development

中图分类号: TS251.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)05-0327-05

兽药残留是当前食品安全的重要问题, 目前, 有大约近百种兽药在使用, 大量的动物源性食品需要做兽药残留分析, 检验任务既繁重又时间紧迫。因此建立快速、有效、灵敏、可靠且实用的兽药残留分析方法对于食品安全具有重要的现实意义。2003年, Anastassiades等^[1]开发了一种快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、高效(effective)、耐用(rugged)和安全(safe)的农产品中农药多残留样品前处理方法, 并用首字母缩写将此种方法命名为QuEChERS。QuEChERS自发布以来, 因其简化了以前繁杂的萃取步骤并扩大了所萃取农药残留的范围, 被包括美国官定分析化学家协会(Association of Official Analytical Chemists, AOAC)在内的多个国际农药残留分析机构广泛采纳, 并在农药残留领域获得了大量的应

用。在兽药残留领域, 由于样品基质不同、兽药和农药的化学性质不同等因素, QuEChERS在兽药残留领域的应用还较有限, 本文在对QuEChERS做简要介绍的基础上, 对目前已开展的兽药残留检测工作做一综述, 为兽药残留分析方法及思路提供一定的参考。

1 QuEChERS方法简介

基质分散固相萃取(matrix solid-phase dispersion, MSPD)是在固相萃取(solid phase extraction, SPE)的基础上发展起来的一种可同时分散和萃取固体、半固体样品的前处理技术, 该方法将固相萃取材料与样品一起研磨, 将它们的混合物作为填料装入萃取柱, 用不同的溶

收稿日期: 2011-12-27

作者简介: 曲斌(1979—), 男, 兽医师, 博士, 研究方向为兽药残留分析方法学。E-mail: qubin2000@hotmail.com

剂将干扰物质淋洗和待测物洗脱。2003年, Anastassiades等^[1]在MSPD的基础上, 建立了一种新的样品前处理方法, 其基本流程为: 用乙腈(ACN)萃取样品中的残留农药, 用NaCl和无水MgSO₄盐析分层, 萃取液经无水硫酸镁和硅胶基伯胺仲胺键合相吸附剂(primary secondary amine, PSA)分散萃取(dispersive SPE, d-SPE)净化后, 用GC或GC-MS进行多残留分析。由于这种前处理方法具有快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、高效(effective)、耐用(rugged)和安全(safe)的特点, 因此他们用英文首字母将其命名为QuEChERS。

QuEChERS发布后, 很快受到广泛的认可和应用, AOAC和欧盟先后发布了基于QuEChERS的方法标准AOAC 2007.01^[2]和EN 15662:2008^[3], 美国Agilent、Waters等多个公司也推出基于以上两个标准的预称质量试剂盒产品, Anastassiades也建立了网站介绍、推广以及和世界各地的科研工作者交流QuEChERS方法的平台^[4]。各国分析工作者结合各自的待分析样品的性质, 开发了针对各种农作物^[5-6]、农产品^[7-8]以及与农药相关的土壤^[9]、中药材^[10]等特定基质的改进型QuEChERS方法。到目前为止, 在科学引文索引(SCI)上发表的有关QuEChERS的文章以及Anastassiades的原始文献^[1]被引频次均逐年增多(图1)。QuEChERS主要操作流程见表1。

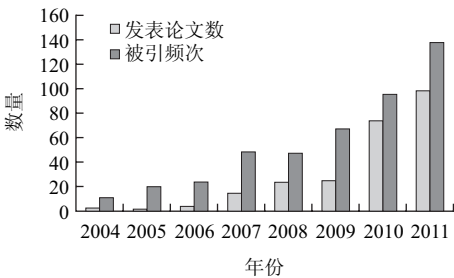


图1 SCI发表的有关QuEChERS的论文数和Anastassiades的原始文献^[1]的被引频次

Fig.1 The article numbers of QuEChERS published by SCI and the citation frequency of Anastassiades's original papers

在QuEChERS中, 样品前处理主要由两步完成: 1) 萃取: 乙腈是最适合萃取宽范围极性多残留农药的溶剂, 在某些情况下可选择加入体积分数1%乙酸的ACN作为萃取剂。在萃取的过程中, 加入无水MgSO₄、NaCl以除去萃取环境中的水分, 并促使待测物从水相转移到有机相; 硫酸镁吸水的同时也产生热量, 促进了农药的萃取; 加入醋酸钠(NaOAc)或柠檬酸钠(Na₃Cit)来调节萃取环境的pH值。2) 净化: 离心使得提取液与样品基质分层, 将样品萃取液通过d-SPE净化。在净化的过程中加入硫酸镁可吸取多余的水分, 加入PSA和C₁₈能清除许多基质成分, 如来自样品共萃取物的脂肪酸、某些色素和糖类; 为减少或去除叶绿素, 可额外使用GCB。

表1 QuEChERS的主要操作流程			
标准	2003年 初始方法	2007年 AOAC 2007.01	2008年 EN 15662
	10g样品	15g样品	10g样品
	↓	↓	↓
	10mL乙腈	15mL含体积分数1% 乙酸的乙腈	10mL乙腈
	4g无水MgSO ₄ + 1g NaCl	6g无水MgSO ₄ + 1.5g NaOAc	4g无水MgSO ₄ + 1g NaCl+
	↓ 振摇	↓ 振摇	1g Na ₃ Cit•2H ₂ O+
	↓ 离心	↓ 离心	0.5g Na ₃ Cit•1.5H ₂ O
操作流程	150mg/mL无水MgSO ₄ 25mg/mL PSA	150mg/mL无水MgSO ₄ 50mg/mL PSA	↓ 振摇
	↓	↓	↓ 离心
	振摇、离心	振摇、离心	150mg/mL无水MgSO ₄ + 25mg/mL PSA
			↓
			振摇、离心
备注	1)样品取样量和试剂用量可放大或缩小; 2)可在净化步骤中加入50mg/mL C ₁₈ 吸附剂去除脂质共萃取物; 3)为减少或去除叶绿素, 可使用2.5~7.5或50mg/mL石墨化炭黑(GCB)。		

与原有的农药残留分析方法相比, QuEChERS主要有以下优点: 1)作为一种多残留分析的方法, 可测定含水量较高的样品, 减少样品基质如叶绿素、油脂、水分等的干扰; 2)稳定性好, 回收率高, 对大量极性及挥发性农药的加标回收率均大于85%; 3)采用内标法进行校正, 精密度和准确度较高; 4)分析时间短, 能在30~40min完成10~20个预先称质量的样品测定; 5)溶剂使用量少, 污染小; 6)操作简便, 无需良好训练和较高技能便可很好完成; 7)所需空间小, 在小的、可移动的实验室便可完成。

2 QuEChERS在兽药残留中的应用

QuEChERS自从发布以来, 在蔬菜、水果、谷物、土壤、中药材等食品或相关物质中的农药残留检测获得了广泛的应用, 但QuEChERS在兽药残留领域的应用还比较有限, 国内外的主要研究和应用见表2。

目前, QuEChERS主要应用于牛乳、鸡蛋、肝脏、肌肉组织中的磺胺类、喹诺酮类、苯并咪唑类、阿维菌素类等兽药多残留检测。由于兽药残留的基质复杂、兽药化学性质各异, 各国分析工作者在使用QuEChERS用于兽药残留的检测中不断尝试各种探索。Xia^[19]、张毅^[34]等将QuEChERS改进后分别测定了饲料中环丙氨嗪和激素类物质; 魏杰等^[35]用H₃PO₄/医用酒精做为萃取剂, 商品化脂肪吸附材料(LAS)做为吸附剂, 建立了牛乳和乳粉中三聚氰胺的HPLC快速测定方法。

在分析方法上, 多数研究者使用乙腈或含1%乙酸的ACN作为萃取剂, 用无水MgSO₄和NaCl或醋酸钠盐析分层, 在分析四环素类药物时, 额外添加Na₂EDTA溶液。Stubbings等^[13]在检测鸡肉中多种兽药残留时, 使用无水硫酸钠作为盐析分散剂。Lombardo-Agui等^[21]在分析牛乳

表2 QuEChERS在兽药残留领域的国内外主要研究和应用
Table 2 Main research and application of QuEChERS in the field of veterinary drug residue analysis

被分析物	基质	QuEChERS萃取剂	QuEChERS净化剂	分析方法	分析结果	参考文献
喹诺酮类(4) 磺胺类(2) 大环内酯类(7) 驱虫药(4) 四环素(1)	牛乳	10mL 1%乙酸乙腈+ 10mL 0.1mol/L Na ₂ EDTA, 4g MgSO ₄ +1g NaOAc	—	LC-MS/MS	LODs: 1~4μg/kg; LOQs: 3~10μg/kg	[11]
驱虫药类(26) 杀吸虫剂(9) 硝基咪唑类(7) 磺胺类(16) 氟喹诺酮类(12)	牛乳 牛肝 鸡肉	10mL 乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl 15mL 1%乙酸乙腈, 5g无水Na ₂ SO ₄	150mg MgSO ₄ + 50mg C ₁₈ 500mg NH ₂	LC-MS/MS LC-MS/MS	LOQs: 5μg/kg	[12] [13]
苯并咪唑类(11)	牛乳	12mL乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl	1500mg MgSO ₄ + 500mg C ₁₈	SPR	LOD: 2.7μg/kg	[14]
驱虫药类(8) 四环素类(4) 喹诺酮类(5) 磺胺类(4) 大环内酯类(4) 苯并咪唑类(5) 喹诺酮类(4) 四环素(1) 磺胺类(4) 大环内酯类(4) 阿维菌素类(3)	鸡蛋 牛乳	10mL 1%乙酸乙腈+ 10mL 0.1mol/L Na ₂ EDTA, 4g MgSO ₄ +1g NaOAc 10mL 1%乙酸乙腈+ 10mL 0.1mol/L Na ₂ EDTA, 4g MgSO ₄ +1g NaOAc	25mg PSA —	LC-MS/MS LC-MS/MS	LOQs: 0.1~5.0μg/kg LODs: 0.1~4μg/kg; LOQs: 1~10μg/kg	[15] [16]
驱虫药类(38)	牛乳	12mL 乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl	1500mg MgSO ₄ + 500mg C ₁₈	LC-MS/MS	LOQs: 1μg/kg	[17]
驱虫药类(38)	牛肝	10mL 乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl	1500mg MgSO ₄ +500mg C ₁₈ 或150mg MgSO ₄ + 50mg C ₁₈	LC-MS/MS	LOQs: 1μg/kg	[18]
环丙氨嗪	鸡饲料	10mL 乙腈-乙酸 (75:25, V/V), 10mL H ₂ O, 6g MgSO ₄ +1.5g NaOAc	SPE-C ₁₈	LC-MS/MS	LOD: 0.028μg/kg; LOQ: 0.094μg/kg	[19]
左旋咪唑 氯羟柳胺	牛乳	12mL乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl	1500mg MgSO ₄ + 500mg C ₁₈	LC-MS/MS	LOQs: 1μg/kg	[20]
喹诺酮类(7)	牛乳	8mL 30mmol/L NaH ₂ PO ₄ (pH7.0)+ 10mL 5%甲酸乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl+1g Na ₂ Cit•2H ₂ O+0.5g Na ₂ Cit•1.5H ₂ O	900mg MgSO ₄ + 150mg C ₁₈	LC-LIF	LODs: 0.4~6.0μg/kg; LOQs: 1.4~20μg/kg	[21]
苯并咪唑类(15)	绵羊肝	12mL 乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl	1500mg MgSO ₄ + 500mg C ₁₈	SPR	LOD: 32~41μg/kg	[22]
霉菌毒素类(10) 孔雀石绿 甲苯咪唑 磺胺类(7) 甲氧苄啶 喹诺酮类(5) 磺胺类(9) 青霉素V 螺旋霉素	鸡蛋 虾 牛肉	10mL 1%乙酸甲酯-H ₂ O (8:2, V/V), 4g MgSO ₄ +1g NaOAc 10mL 1%乙酸乙腈, 4g MgSO ₄ +1.75g NaCl 15mL 1%乙酸乙腈, 5g MgSO ₄	— 250mg PSA+ 750mg MgSO ₄ 500mg PSA	LC-MS/MS LC-TOF/MS LC-MS/MS	LODs: 0.5~5μg/kg; LOQs: 1.0~10μg/kg LODs: 10~100μg/kg	[23] [24] [25]
青霉素(5), 酰胺醇类(3)	牛乳	—	200mg Strata-X, 150mg MgSO ₄ + 50mg PSA+ 50mg C ₁₈	HPLC-DAD	LODs: 7~15μg/kg; LOQs: 20~46μg/kg	[26]
硝羟碘苄腈 克球粉	牛乳	12mL乙腈, 4g MgSO ₄ +1g NaCl	150mg MgSO ₄ +50mg C ₁₈	LC-MS/MS	LOD: 0.24μg/kg	[27]
地克珠利 磺胺类(5)	鸡肉鸡肝	14mL乙腈-氯仿(10:1, V/V), 1mL 10% Na ₂ SO ₃ 溶液	C ₁₈ , PSA, 氧化铝	HPLC-UV	LODs: 0.05~0.1mg/kg	[28]
磺胺类(24)	牛乳	20mL 2%乙酸乙腈 5g Na ₂ SO ₄	300mg MgSO ₄ , 250mg PSA, 100mg C ₁₈	LC-MS/MS	LODs: 0.21~1.62μg/kg	[29]
阿维菌素类(6)	猪肉	15mL 乙腈, 5g MgSO ₄	150mg C ₁₈	LC-MS/MS	LODs: 1~2μg/kg; LOQs: 2~5μg/kg	[30]
苯并咪唑类(12)	牛乳	20mL 0.5%乙酸乙腈, 6g MgSO ₄ +1.5g NaOAc	50mg PSA	LC-MS/MS	LODs: 0.09~0.37μg/kg; LOQs: 0.27~1.10μg/kg	[31]
磺胺类(12) 喹诺酮类(19) 苯并咪唑类(8) 阿维菌素类(5) 地克珠利 妥曲珠利 雄性激素类(10) 孕激素类(11) 糖皮质激素类(10) 雌性激素类(5) 二羟基苯甲酸内酯类(5)	鸡肝 猪肉 猪肉 饲料	15mL 1%乙酸乙腈, 6g Na ₂ SO ₄ 15mL乙腈, 5g MgSO ₄ 15mL 2%乙酸-乙酸乙酯, 5g 醋酸钠 H ₃ PO ₄ /医用酒精(0.01%)5mL, 1g LAS	200mg NH ₂ 150mg C ₁₈ 400mg PSA, 50mg C ₁₈ , 600mg MgSO ₄	LC-MS/MS LC-MS/MS LC-MS/MS LC-MS/MS	LODs: 5μg/kg; LOQs: 10μg/kg LOQs: 0.123~2.72μg/kg	[32] [33] [34]
三聚氰胺	牛乳、乳粉	H ₃ PO ₄ /医用酒精(0.01%)5mL, 1g LAS	—	HPLC-UV	LODs: 0.05~0.1mg/kg	[35]
雌激素类(9)	乳粉	20mL 乙腈, 3g NaCl	SPE-NH ₂	LC-QTOF/MS	LODs: 0.11~0.3μg/kg; LOQs: 0.37~1.0μg/kg	[36]
磺胺类(7)	鸡肝	20mL乙腈, DisQuE萃取管(4g MgSO ₄ , 1g NaCl, 1g Na ₂ Cit•2H ₂ O, 0.5g Na ₂ Cit•1.5H ₂ O)	DisQuE净化管(900mg MgSO ₄ , 150mg PSA, 150mg C ₁₈)	LC-MS/MS	LOQs: 12.5μg/L	[37]

注：括号内的数字表示分析的该类化合物的数量；LC-MS-MS. 液相色谱串联三重四极杆质谱联用仪；LC-LIF. 液相色谱-激光诱导荧光检测法；SPR. 表面等离子体共振；LOD. 检测限；LOQ. 定量限；—. 无相关数据。

中的喹诺酮类药物时,在EN15662方法的基础上,使用pH7.0的 NaH_2PO_4 缓冲溶液和含5%甲酸的ACN做为萃取剂。张毅等^[34]在分析饲料中的激素类药物时,使用含2%乙酸的乙酸乙酯做为萃取剂。耿士伟等^[37]分析鸡肝中7种磺胺类药物时,以美国Waters公司基于EN15662:2008标准的含 Na_3Cit 的DisQuE萃取管进行萃取步骤,和已有的标准方法相比,此方法简便快速、易于操作。

在净化剂方面,多数使用无水 MgSO_4 和 C_{18} ,也有使用PSA或 MgSO_4 、 C_{18} 、PSA的不同比例组合。由于兽药残留基质不存在叶绿素,所以基本上不使用GCB。Stubblings^[13]、李锋格^[32]等在分析鸡肉和鸡肝中的磺胺类、喹诺酮类兽药残留时,改用 NH_2 吸附剂作为净化剂。董静等^[28]则选择 C_{18} 、PSA和氧化铝作为净化剂。Aguilera-Luiz^[11]、Vidal^[16]等在分析牛乳中多残留时,只选择使用QuEChERS中的萃取步骤,省略净化步骤,通过LC-MS/MS高灵敏度分析,同样可获得理想的结果。Karageorgou等^[26]在分析牛奶中青霉素时,创新性地将亲水亲脂固相萃取填料Strata-X与 MgSO_4 、PSA、 C_{18} 吸附剂结合,通过一步d-SPE净化完成前处理过程。Xia^[19]、王和兴^[36]等将QuEChERS与SPE结合,使用QuEChERS的萃取步骤,然后用传统的SPE净化。

和QuEChERS在农药残留使用GC或GC-MS不同,兽药残留多数使用三重四极杆的液质联用仪。Keegan等^[14,22]探索了经QuEChERS前处理后,应用SPR快速筛选的可行性,并与LC-MS/MS做了详细的比较。

3 结 语

食品安全问题日益被重视,使得食品检验机构面临大量的检测工作,QuEChERS以其独特的操作流程,以及快速、方便、易操作、成本低廉等优点,逐渐成为各个实验室的必选前处理方法。和QuEChERS在农药残留的广泛使用不同,QuEChERS对于高蛋白和基质更复杂的样品如牛奶、肝脏等的应用还比较有限,所测试的药物也较有限。因此,开发新型的萃取剂和净化剂,扩大样品前处理的范围,QuEChERS必将在兽药残留领域得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431.
- [2] Association of Analytical Communities. AOAC Official method 2007.01 Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate-gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry, first action 2007[S]. Maryland: AOAC International, 2007.
- [3] British Standards Institution. BS EN 15662:2008 Foods of plant origin-determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS-method[S]. London: BSI group, 2008.
- [4] ANASTASSIADES M. QuEChERS[EB/OL]. (2011-05-18) [2011-12-21]. <http://quechers.cvua-stuttgart.de/>.
- [5] NGUYEN T D, LEE B S, LEE B R, et al. A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007, 21(18): 3115-3122.
- [6] MORENO J L F, FRENICH A G, BOLANOS P P, et al. Multiresidue method for the analysis of more than 140 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2008, 43(9): 1235-1254.
- [7] THANH D N, YUN M Y, LEE G H. A Multiresidue Method for the determination of 118 pesticides in vegetable juice by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(21): 10095-10101.
- [8] WANG J, LEUNG D. Determination of 142 pesticides in fruit- and vegetable-based infant foods by liquid chromatography/electrospray ionization-tandem mass spectrometry and estimation of measurement uncertainty[J]. Journal of AOAC International, 2009, 92(1): 279-301.
- [9] LESUEUR C, GARTNER M, MENTLER A, et al. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry[J]. Talanta, 2008, 75(1): 284-293.
- [10] ZHOU L, DUAN C M, WANG M, et al. Analysis of residues of 81 pesticides on ginkgo leaves using QuEChERS sample preparation and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of AOAC International, 2011, 94(1): 313-321.
- [11] AGUILERA-LUIZ M M, VIDAL J L M, ROMERO-GONZALEZ R, et al. Multi-residue determination of veterinary drugs in milk by ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1205(1): 10-16.
- [12] KINSELLA B, LEHOTAY S J, MASTOVSKA K, et al. New method for the analysis of flukicide and other anthelmintic residues in bovine milk and liver using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 637(1): 196-207.
- [13] STUBBINGS G, BIGWOOD T. The development and validation of a multiclass liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) approach[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 637(1): 68-78.
- [14] KEEGAN J, WHELAN M, DANAHER M, et al. Benzimidazole carbamate residues in milk: detection by surface plasmon resonance-biosensor, using a modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) method for extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 654(2): 111-119.
- [15] FRENICH A G, AGUILERA-LUIZ M D, VIDAL J L M, et al. Comparison of several extraction techniques for multiclass analysis of veterinary drugs in eggs using ultra-high pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 661(2): 150-160.

- [16] VIDAL J L M, FRENICH A G, AGUILERA-LUIZ M M, et al. Development of fast screening methods for the analysis of veterinary drug residues in milk by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(7): 2777-2790.
- [17] WHELAN M, KINSELLA B, FUREY A, et al. Determination of anthelmintic drug residues in milk using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with rapid polarity switching[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(27): 4612-4622.
- [18] KINSELLA B, WHELAN M, CANTWELL H, et al. A dual validation approach to detect anthelmintic residues in bovine liver over an extended concentration range[J]. *Talanta*, 2010, 83(1): 14-24.
- [19] XIA K, ATKINS J, FOSTER C, et al. Analysis of cyromazine in poultry feed using the QuEChERS method coupled with LC-MS/MS[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(10): 5945-5949.
- [20] WHELAN M, CHIROLLO C, FUREY A, et al. Investigation of the persistence of levamisole and oxclozanide in milk and fate in cheese[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(23): 12204-12209.
- [21] LOMBARDO-AGUI M, GAMIZ-GRACIA L, CRUCES-BLANO C, et al. Comparison of different sample treatments for the analysis of quinolones in milk by capillary-liquid chromatography with laser induced fluorescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(30): 4966-4971.
- [22] KEEGAN J, O'KENNEDY R, CROOKS S, et al. Detection of benzimidazole carbamates and amino metabolites in liver by surface plasmon resonance-biosensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 700(1/2): 41-48.
- [23] FRENICH A G, ROMERO-GONZALEZ R, GOMEZ-PEREZ M L, et al. Multi-mycotoxin analysis in eggs using a QuEChERS-based extraction procedure and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4349-4356.
- [24] VILLAR-PULIDO M, GILBERT-LOPEZ B, GARCIA-REYES J F, et al. Multiclass detection and quantitation of antibiotics and veterinary drugs in shrimps by fast liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2011, 85(3): 1419-1427.
- [25] BLASCO C, MASIA A, GABRIEL-MORILLAS F, et al. Comparison of the effectiveness of recent extraction procedures for antibiotic residues in bovine muscle tissues[J]. *Journal of AOAC International*, 2011, 94(3): 991-1003.
- [26] KARAGEORGOU E G, SAMANIDOU V F. Development and validation according to European Union decision 2002/657/EC of an HPLC-DAD method for milk multi-residue analysis of penicillins and amphenicols based on dispersive extraction by QuEChERS in MSPD format[J]. *Journal of Separation Science*, 2011, 34(15): 1893-1901.
- [27] WHELAN M, BLOEMHOFF Y, FUREY A, et al. Investigation of the persistence of nitroxylin residues in milk from lactating dairy cows by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(14): 7793-7797.
- [28] 董静, 宫小明, 张立, 等. QuEChERS-高效液相色谱法同时检测动物组织中的克球酚、地克珠利和磺胺类药物残留量[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(1): 26-28.
- [29] 郭伟, 刘永, 刘宁, 等. 超高效液相色谱串联质谱分析牛乳中24种磺胺类药物残留[J]. *分析化学*, 2009, 37(11): 1638-1644.
- [30] 宫小明, 董静, 孙军, 等. 动物源性食品中阿维菌素类药物残留的QuEChERS-液质联用法测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9): 933-937.
- [31] 刘洪斌, 于洪侠, 刘佳佳, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶中多种苯并咪唑兽药残留[J]. *分析试验室*, 2011, 30(3): 13-17.
- [32] 李锋格, 苏敏, 李晓岩, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肝中磺胺类、喹诺酮类和苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J]. *色谱*, 2011, 29(2): 120-125.
- [33] 宫小明, 孙军, 董静, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中的阿维菌素类、地克珠利、妥曲珠利及其代谢物残留[J]. *色谱*, 2011, 29(3): 217-222.
- [34] 张毅, 蓝芳, 张峰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定谷物类饲料中的41种激素[J]. *色谱*, 2011, 29(6): 523-534.
- [35] 魏杰, 郭志谋, 沈爱金, 等. 基于QuEChERS前处理技术和弱阳离子交换色谱的牛奶和奶粉中三聚氰胺的快速检测方法[J]. *色谱*, 2011, 29(7): 687-690.
- [36] 王和兴, 周颖, 姜庆五. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱法同时分析奶粉中9种雌激素[J]. *分析化学*, 2011, 39(9): 1323-1328.
- [37] 耿士伟, 曲斌, 姜加华, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS快速测定鸡肝中七种磺胺类药物残留[J]. *中国兽药杂志*, 2011, 45(10): 16-19.