



引用格式:弓丽华,李万鹏,郭良起,等. Oasis MCX 固相萃取柱结合内标法高效检测羊肉中瘦肉精残留量的方法研究[J]. 轻工学报,2017,32(3):14-20.

中图分类号:TS251 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.3.003

文章编号:2096-1553(2017)03-0014-07

Oasis MCX 固相萃取柱结合内标法高效检测羊肉瘦肉精残留量的方法研究

Study on the efficient determination of clenbuterol in lamb by using Oasis MCX SPE column combined internal standard method

弓丽华¹,李万鹏¹,郭良起¹,曲良苗¹,师敬敬¹,单素敏¹,
马伟伟²,张永辉²

GONG Li-hua¹,LI Wan-peng¹,GUO Liang-qi¹,QU Liang-miao¹,SHI Jing-jing¹,
SHAN Su-min¹,MA Wei-wei²,ZHANG Yong-hui²

1. 河南广电计量检测有限公司 食品实验室,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

1. Food Laboratory, He'nan GRG Metrology & Test Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

羊肉; 瘦肉精; Oasis MCX 固相萃取柱; 内标法

Key words:

lamb; clenbuterol; Oasis MCX SPE column; internal standard method

摘要:在以乙腈-0.1%甲酸溶液为流动相、5%氯化甲醇为洗脱剂、梯度洗脱、HPLC-MS/MS电喷雾正离子、多反应监测模式的检测条件下,利用高效液相色谱串联三重四级杆质谱仪,研究了 Oasis MCX 固相萃取柱结合内标法检测羊肉中克伦特罗(俗称瘦肉精)残留量的方法.结果表明,克伦特罗残留量在线性范围 0.050~5.000 ng/mL 内均具有良好的检出率,相关系数为 0.997 8,加标回收率为 98%~102%,相对标准偏差为 2.09%.该方法灵敏度高,检测结果准确度高,适用于羊肉中克伦特罗残留的定量检测,对其他肉质中克伦特罗的检测也具有一定的参考价值.

收稿日期:2017-02-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21301158);国家大学生创新创业训练项目(201510462065)

作者简介:弓丽华(1987—),女,河南省开封市人,河南广电计量检测有限公司助理工程师,主要研究方向为食品分析检测.

通信作者:张永辉(1981—),男,河南省宝丰县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为应用化学和功能纳米材料.

Abstract: The study aimed to establish the detection method of clenbuterol in lamb by using Oasis MCX SPE column combined internal standard method. The separation was performed by using acetonitrile - 0.1% formic acid solution as mobile phase and 5% ammoniated methanol as eluent. The detection was conducted by using HPLC-ESI-MS/MS in positive ion and multiple reaction monitoring (MRM) modes. The results showed that this method possessed satisfactory detecting rate for clenbuterol ranging from 0.050 ng/mL to 5.000 ng/mL. The coefficient was 0.997 8, the recovery rate was 98% ~ 102%, and the relative standard deviation was 2.09%. With high sensitivity and accuracy, this method could be used for detecting the clenbuterol in lamb, and it also had certain guiding significance for quantitative analysis of clenbuterol in other meat products.

0 引言

克伦特罗 (clenbuterol), 俗称瘦肉精, 分子式为 $C_{12}H_{18}Cl_2N_2O$, 是一种平喘药, 属于 β -受体激动剂的一种, 在家畜和人体内吸收良好. 与其他 β -受体激动剂相比, 克伦特罗的生物利用度较高, 能提高牲畜生长速度, 增加瘦肉率, 表现为毛色光亮, 皮肤红润, 收腹, 卖相好; 屠宰后, 肉色鲜红, 脂肪层极薄, 往往是皮贴着瘦肉, 瘦肉丰满. 肥牲畜饲喂瘦肉精后, 逐渐出现四肢震颤无力, 心肌肥大, 心力衰竭等症状. 而患有高血压、心脏病的人食用含瘦肉精的猪肉和内脏, 可能加重病情, 甚至导致死亡. 自 2002 年 9 月 10 起, 在中国境内禁止在饲料和动物饮用水中使用瘦肉精^[1-2].

国内外关于猪肉中瘦肉精残留量的检测方法很多, 主要有色谱法、质谱法, 酶联免疫法^[1-11]等, 其中色谱法主要指高效液相色谱法, 质谱法包括气相色谱-质谱联用法^[9-10]、液相色谱-质谱联用法^[11]等. 高效液相色谱法灵敏度较低, 达不到克伦特罗残留量的检出限; 气相色谱-质谱联用法的前处理过程比较复杂, 降低了检测结果的可信度; 酶联免疫法存在假阳性的现象. 而液相色谱-质谱联用法则具有较高的灵敏度, 是定量检测 β -受体激动剂残留量常用的方法, 并经常用来作阳性样品筛选后的确证. 杨娟等^[12]利用 MCX 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱技术, 建立了羊肉中克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇 3 种 β -受体

激动剂的测定方法.

在农业部组织开展的农产品质量安全例行监测工作中, 在羊肉中也监测到了克伦特罗等 β -受体激动剂兽药残留. 但目前这类报道较少. 羊肉具有与猪肉相似的基质效应, 样品前处理过程对检测结果的影响比较大, 因此选择一种合适的前处理过程对确保检测结果的准确性至关重要.

鉴于此, 本文拟采用高效液相色谱串联三重四级杆质谱仪, 选用 Oasis MCX 固相萃取柱进行净化处理, 结合内标法, 测定羊肉中瘦肉精残留量^[13], 以期对肉品安全检测提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: 羊肉购自某超市, 经绞碎处理后备用; 乙腈、甲醇、甲酸, 均为色谱级, 上海安谱实验科技股份有限公司产; 乙酸铵、氨水 (质量分数 25% ~ 28%)、三氯甲烷, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司产; 盐酸 (质量分数 36% ~ 38%, 优级纯), 北京化工厂产; 盐酸克伦特罗标准物质 (CAS 号为 21898-19-1, 纯度 99.1%, 0.1 g, 不确定度 ± 0.5), 盐酸克伦特罗-D9 内标 (CAS 号为 184006-60-8, 纯度 99.99%, 10 mg, 不确定度 0.1), 有机相针式滤器 (尼龙) (规格 13 mm, 0.22 μm), 上海安谱实验科技股份有限公司产.

仪器: Oasis MCX 固相萃取柱 (3 cc, 60 mg), Prime HLB 固相萃取柱 (6 cc, 200 mg),

Waters TQD 高效液相色谱 - 串联三重四级杆质谱仪配电喷雾离子源 (ESI), 美国 Waters 公司产; ME204E/02 分析天平, 上海梅特勒 - 托利多仪器有限公司产; CT14RD II 台式高速冷冻离心机, 上海天美生化仪器设备工程有限公司产; CNW 24 位固相萃取装置, GM - 1.0A 隔膜真空泵, 天津津腾实验设备有限公司产; Multi Reax 振荡器, 德国 Heidolph 公司产; DC - 24 24 位氮吹仪, 上海安谱实验科技股份有限公司产; AS 系列超声波清洗机, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司产; Milli - Q Advantage A10 纯水机, 盐城方圆环保科技有限公司产。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制 标准储备液: 准确称取一定量的标准物质, 用甲醇溶解分别配制成浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的克伦特罗和克伦特罗 - D9 内标标准储备液 10 mL, 置于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下避光保存。

中间储备液: 用甲醇分别稀释克伦特罗标准储备液至 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 100 ng/mL , 稀释克伦特罗 - D9 内标标准储备液至 50.0 ng/mL 。

其他溶液: 质量分数 0.1% 甲酸溶液; 0.01 mol/L 盐酸溶液; 质量分数 5% 氨化甲醇溶液。

1.2.2 色谱、质谱条件 色谱条件: 色谱柱选用 ACQUITY UPLC[®] HSS T₃ (1.8 μm , 2.1 mm \times 100 mm), 柱温 35 $^\circ\text{C}$; 流速 0.3 mL/min; 进样量 10 μL ; 流动相 A 选自质量分数 0.1% 甲酸溶液、水和 2 mmol/L 乙酸铵溶液, 流动相 B 选自乙腈、甲醇。采用梯度洗脱的方法进行分离, 梯度洗脱条件见表 1。

质谱条件: 采用电喷雾离子源、正离子扫描、多反应监测方式, 质谱参数为毛细管电压 3.5 kV, 去溶剂气温度 500 $^\circ\text{C}$, 去溶剂气流量 600 L/h, 锥孔气流量 20 L/h。克伦特罗的定性、定量离子对见表 2 (定性时, 相对离子丰度分别为 $>50\%$, $20\% \sim 50\%$, $10\% \sim 20\%$, $\leq 10\%$ 时,

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Conditions of gradient elution

| 时间/min | A 体积分数/% | B 体积分数/% |
|--------|----------|----------|
| 0.00 | 95 | 5 |
| 2.00 | 95 | 5 |
| 6.00 | 40 | 60 |
| 7.00 | 5 | 95 |
| 7.01 | 95 | 5 |
| 8.00 | 95 | 5 |

表 2 克伦特罗定性、定量离子对

Table 2 Qualitative and quantitative ion pair of clenbuterol

| 定量离子对 (m/z) | 定性离子对 (m/z) | 碰撞能量/V | 锥孔电压/V |
|-----------------|-----------------|--------|--------|
| 277.0/202.9 | 277.0/202.9 | 14 | 30 |
| | 277.0/131.9 | 28 | 30 |

允许的相对偏差分别为 $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$, $\pm 50\%$)。

1.2.3 目标物提取 1) 称取 2.00 g 制备好的羊肉样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL pH = 5.2 的乙酸铵溶液, 充分振荡 10 min, 超声 15 min 后再振荡 2 min, 在 4 $^\circ\text{C}$ 条件下以 8000 r/min 的速度离心 5 min, 取上清液于另一 50 mL 离心管中, 加入 5.0 mL 三氯甲烷 (除脂肪), 振荡 2 min, 在 4 $^\circ\text{C}$ 条件下以 8000 r/min 的速度离心 5 min, 取全部上清液 (1[#]) 过固相萃取柱净化。

2) 称取 2.50 g 制备好的羊肉样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 质量分数 80% 乙腈水溶液, 充分振荡 10 min, 超声 15 min 后再振荡 2 min, 在 4 $^\circ\text{C}$ 条件下以 10 000 r/min 的速度离心 5 min, 取全部上清液 (2[#]) 过固相萃取柱净化。

1.2.4 样品萃取净化 Oasis MCX 固相萃取柱净化: 使用之前依次用 3.0 mL 甲醇、3.0 mL 水、3.0 mL 盐酸溶液活化, 然后将 1[#] 上清液加入固相萃取柱中, 流速保持在 0.5 mL/min, 依次用 3.0 mL 水、3.0 mL 质量分数 50% 甲醇淋

洗小柱, 弃去淋洗液, 真空抽干 2 min, 用 6.0 mL 洗脱液进行洗脱, 收集洗脱液, 并将洗脱液置于 45 °C 下氮气吹干, 加入 1.0 mL $V(\text{流动相 B}) : V(\text{流动相 A}) = 5 : 95$ 的溶液充分溶解残渣, 过 0.22 μm 有机滤膜后, 用高效液相色谱串联质谱仪进行测定。

Prime HLB 固相萃取柱净化: 使用之前无需活化, 直接将 2[#] 上清液加入固相萃取柱中, 流速保持在 0.5 mL/min, 收集全部淋洗液, 取出 4.0 mL 淋洗液置于 45 °C 下氮气吹至近干, 用 $V(\text{流动相 B}) : V(\text{流动相 A}) = 5 : 95$ 的溶液定容至 1.0 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜后, 用高效液相色谱串联质谱仪进行测定。

2 结果与分析

2.1 流动相的确定

分别选用不同溶液作为流动相, 对 0.10 ng/mL 的克伦特罗标准溶液进行分离, 得到图 1 所示色谱图。由图 1 可知, 乙腈 - 0.1% 甲酸溶液作为流动相能够得到分离较好、峰型

较好、保留时间在 3.8 min 左右的色谱图, 而乙腈 - 水、乙腈 - 2 mmol/L 乙酸铵溶液作为流动相时没有得到相应的克伦特罗色谱峰图; 甲醇 - 0.1% 甲酸溶液作为流动相时能够得到保留时间在 4.3 min 左右的色谱峰, 同时在 6.0 min 左右发现了较大的干扰峰; 甲醇 - 水作为流动相时在 4.1 min 左右出现色谱峰, 峰型展宽并出现了分叉现象; 甲醇 - 2 mmol/L 乙酸铵溶液作为流动相时未得到克伦特罗色谱峰图。通过对比发现, 使用乙腈 - 0.1% 甲酸溶液梯度洗脱时, 克伦特罗的离子化效率最高, 色谱峰形最好, 响应值最高。因此, 决定选用乙腈为流动相 B, 0.1% 甲酸溶液为流动相 A。

2.2 洗脱剂的确定

针对 Oasis MCX 固相萃取柱, 选取合适的洗脱剂对试验结果的影响也至关重要。不同溶剂对目标物的洗脱能力不同, 分别选取常用的固相萃取柱洗脱剂甲醇、乙腈、5% 氨化甲醇、5% 氨化乙腈对克伦特罗进行洗脱, 发现 5% 氨化甲醇和 5% 氨化乙腈的洗脱能力较纯甲醇和

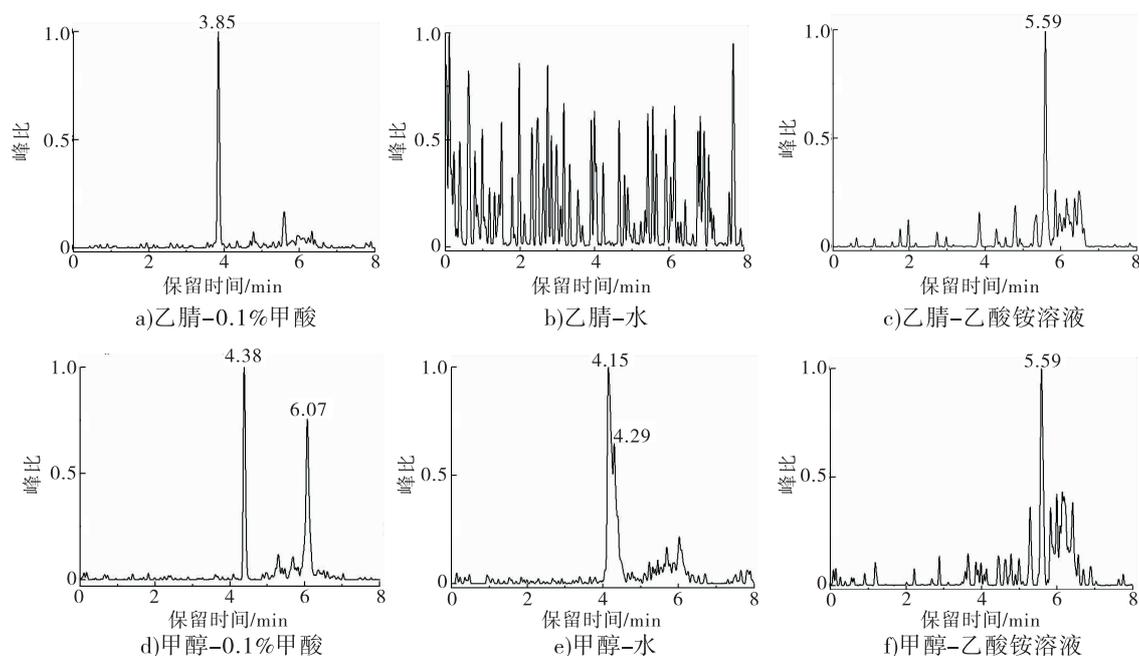


图 1 不同溶液作为流动相的 0.10 ng/mL 克伦特罗标准溶液色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 0.10 ng/mL clenbuterol standard solution by using different solutions as mobile phases

纯乙腈的洗脱能力更好,而5%氨化甲醇和5%氨化乙腈的洗脱能力相近,考虑到甲醇比乙腈的毒性弱一些,价格也比较低廉,因此本试验选用5%氨化甲醇作为洗脱剂。

2.3 线性范围和检出限的确定

配制克伦特罗标品溶液浓度分别为0.015 ng/mL, 0.050 ng/mL, 0.100 ng/mL, 0.500 ng/mL, 1.000 ng/mL, 2.000 ng/mL, 5.000 ng/mL进行分析,得到线性回归方程为 $y = 6490.4x + 487.89$, 相关系数 $R^2 = 0.9998$ 。

其中, x 为目标物的相对浓度, y 为对应的峰面积。在确定不含克伦特罗的阴性羊肉样品中添加回收,按照1.2.3试验方法1)对样品进行处理,分别以3倍和10倍的信噪比(S/N)计算得出克伦特罗检出限为0.015 ng/mL和0.050 ng/mL,保留时间均为3.68 min。图2为浓度0.050 ng/mL克伦特罗标准溶液色谱图,图3为阴性羊肉基质提取液的色谱图。从图2和图3可以看出,克伦特罗标准品在定量限0.050 ng/mL的出峰时间为3.68 min,同时在5~6 min之间存在一定的噪音信号,但两峰分离明显,对克伦特罗峰型并无明显的干扰。阴性羊肉基质提取液的色谱图只在5~6 min左右存在一定的噪音信号,无明显的克伦特罗色谱峰型。

2.4 Oasis MCX 和 Prime HLB 固相萃取柱的比较

使用1.2.3中两种试验方法,分别用Oasis

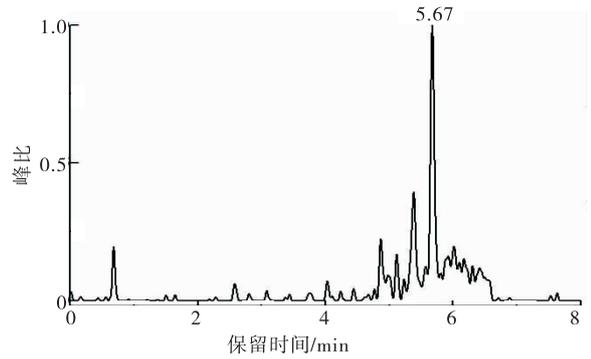


图3 阴性羊肉基质提取液的色谱图
Fig.3 Chromatogram of extract for negative lamb matrix

MCX 和 Prime HLB 固相萃取柱对加标样品进行前处理和分析测定。以阴性羊肉样品为空白基质,分别添加0.05 ng/mL, 0.25 ng/mL, 0.50 ng/mL 3个浓度水平的标准品,每个浓度水平进行3次测定,得到的回收率和相对标准偏差如表3和表4所示。

由表3和表4可知,标准品添加浓度越大,测定得到的结果相对标准偏差越小。在相同的添加浓度水平下,Oasis MCX 固相萃取柱处理后的样品回收率更高,为92.8%~108.0%,相对标准偏差更小,为1.52%~3.85%,因此,数据的准确性和重复性较好。其原因可能是,Oasis MCX 固相萃取柱处理样品的过程是吸附和解吸附的过程,目标性较强。而Prime HLB固相

表3 Oasis MCX 固相萃取柱处理后测定结果

Table 3 Determination results of Oasis MCX SPE column

| 添加量 /(ng · mL ⁻¹) | 测定值 /(ng · mL ⁻¹) | 回收率/% | 相对标准 偏差/% |
|----------------------------------|----------------------------------|-------|--------------|
| 0.05 | 0.052 | 104.0 | 3.85 |
| | 0.050 | 100.0 | |
| | 0.054 | 108.0 | |
| 0.25 | 0.241 | 96.4 | 2.08 |
| | 0.232 | 92.8 | |
| | 0.240 | 96.0 | |
| 0.50 | 0.495 | 99.0 | 1.52 |
| | 0.510 | 102.0 | |
| | 0.500 | 100.0 | |

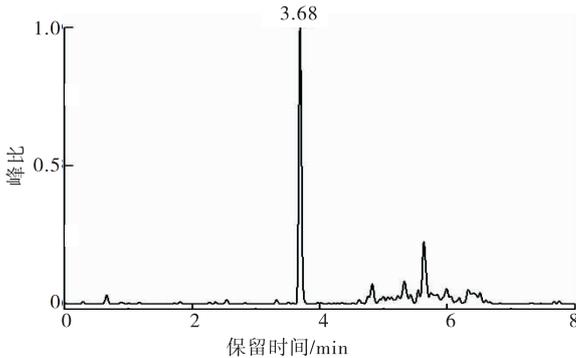


图2 0.050 ng/mL 克伦特罗标准溶液色谱图
Fig.2 Chromatogram of 0.050 ng/mL clenbuterol standard solution

表4 Prime HLB 固相萃取柱处理后测定结果

Table 4 Determination results of Prime HLB SPE column

| 添加量 /(ng · mL ⁻¹) | 测定值 /(ng · mL ⁻¹) | 回收 率/% | 相对标准 偏差/% |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------|--------------|
| 0.05 | 0.040 | 80.0 | 4.76 |
| | 0.044 | 88.0 | |
| | 0.042 | 84.0 | |
| 0.25 | 0.205 | 82.0 | 3.70 |
| | 0.215 | 86.0 | |
| | 0.200 | 80.0 | |
| 0.50 | 0.420 | 84.0 | 2.44 |
| | 0.400 | 80.0 | |
| | 0.410 | 82.0 | |

萃取柱的萃取模式是,样品溶液通过吸附剂时,主要干扰物被保留,目标物和部分杂质随溶剂流出,再加入适量溶剂将目标物完全洗出,该固相萃取柱在样品处理过程中仅起到了净化作用,可能会造成部分干扰物和目标物一同随溶剂流出,从而干扰目标物的测定,导致检测结果不够准确。

2.5 内标法和基质加标法的比较

选用 Oasis MCX 固相萃取柱,分别用内标法和基质加标法对同一个加标水平进行测定。

内标法:取克伦特罗中间储备液(1.00 μg/mL),克伦特罗-D9 内标中间储备液(50.0 ng/mL),以 V(乙腈):V(0.1% 甲酸溶液) = 5 : 95 的溶液为溶剂,分别配制 0.05 ng/mL, 0.10 ng/mL, 0.50 ng/mL, 1.00 ng/mL, 2.00 ng/mL 和 5.00 ng/mL 共 6 个浓度水平的标准溶液,每个浓度水平中内标

物的含量均为 2.50 ng/mL。以阴性羊肉样品为空白基质,添加 1.00 ng/mL 的标准溶液和 1.00 ng/mL 的内标物,分别做 3 个平行样品,采取 1.2.3 处理方法中的 1) 进行测定。

基质加标法:称取阴性羊肉样品 8 份,分别添加浓度水平为 0.05 ng/mL, 0.10 ng/mL, 0.50 ng/mL, 1.00 ng/mL, 2.00 ng/mL 和 5.00 ng/mL 的标准溶液,1 份阴性样品做空白,1 份阴性样品做加标回收,添加浓度水平为 1.00 ng/mL,分别做 3 个平行样品,采取 1.2.3 处理方法中的 1) 进行测定。

两种方法得到的检测结果如表 5 所示。由表 5 可知,在阴性样品中添加相同浓度水平的标准溶液,内标法定量得到的数据更加准确,回收率为 98% ~ 102%,相对标准偏差为 2.09%。而基质加标法定量得到的数据值均偏高,说明羊肉样品的基质效应比较明显,对准确定量造成了一定的正向影响。

2.6 Oasis MCX 固相萃取柱结合内标法检测验证

抽取市售羊肉 10 份,阴性羊肉加标样品 2 份,采用 Oasis MCX 固相萃取柱,内标法定量的方法进行前处理和检测分析,结果如表 6 所示(备注:N. D. 表示未检出)。由表 6 可知,市售的 10 份样品中均未检出克伦特罗残留,加标样 1[#] 和 2[#] 的检测结果分别为 0.997 ng/kg 和 2.020 ng/kg,加标回收率均在 98% ~ 102% 范围内,说明此方法能够应用于市售羊肉中克伦

表5 内标法和基质加标法测定检测结果

Table 5 Determination results of internal standard method and matrix-calibrated standard addition method

| 方法 | 线性方程 | 相关系数 R^2 | 加标量/(ng · mL ⁻¹) | 回收率/% | 相对标准偏差/% |
|-------|----------------------------|------------|------------------------------|-------|----------|
| 内标法 | $y = 11\,784.9x - 297.939$ | 0.997 8 | 1.020 | 102 | 2.09 |
| | | | 0.980 | 98 | |
| | | | 0.990 | 990 | |
| 基质加标法 | $y = 330.449x + 81.329\,4$ | 0.999 9 | 1.100 | 110 | 4.56 |
| | | | 1.180 | 118 | |
| | | | 1.200 | 120 | |

表6 市售10份羊肉样品的克伦特罗检测结果

Table 6 Determination results of clenbuterol contents in market lamb samples

| 样品名称 | 保留时间/min | 检测结果/(ng·kg ⁻¹) |
|--------------------------------|----------|-----------------------------|
| 1 [#] | 3.80 | N. D. |
| 2 [#] | 3.80 | N. D. |
| 3 [#] | 3.80 | N. D. |
| 4 [#] | 3.80 | N. D. |
| 5 [#] | 3.80 | N. D. |
| 6 [#] | 3.80 | N. D. |
| 7 [#] | 3.80 | N. D. |
| 8 [#] | 3.80 | N. D. |
| 9 [#] | 3.80 | N. D. |
| 10 [#] | 3.80 | N. D. |
| 加标回收1 [#] (1.0 ng/kg) | 3.80 | 0.997 |
| 加标回收2 [#] (2.0 ng/kg) | 3.80 | 2.020 |

特罗的检测。

3 结论

本文采用不同的样品前处理过程和高效液相色谱串联三重四级杆质谱仪,对羊肉中的克伦特罗残留量检测方法进行研究。结果表明,Oasis MCX 固相萃取柱的提取效率优于 Prime HLB 固相萃取柱,在以乙腈和-0.1%甲酸溶液为流动相、5%氨化甲醇为洗脱剂、梯度洗脱、HPLC-MS/MS 电喷雾正离子、多反应监测模式的检测条件下,克伦特罗在线性范围0.050~5.000 ng/mL 内均具有良好的检出率,相关系数为0.997 8,加标回收率为98%~102%,相对标准偏差为2.09%。可见,Oasis MCX 固相萃取柱检测限低、灵敏度高、回收率高、重现性好,与内标法相结合,能够实现羊肉中克伦特罗的准确检测,对于其他肉质中克伦特罗的检测也有参考价值。

参考文献:

[1] 汤轶伟,王硕,励建荣,等.β-兴奋剂盐酸克伦特罗残留检测方法最新研究进展[J].中国食品学报,2013,13(5):154.

[2] 王春民,张秋萍,吴春霞,等.动物性食品中4种β-兴奋剂的超高效液相色谱-串联质谱法测

定[J].中国卫生检验杂志,2016,26(21):3064.

[3] 黎娟,乔庆东,庄景新,等.改进的高效液相色谱-串联质谱方法同时测定动物性食品中4种β₂-受体激动剂残留[J].色谱,2016,34(2):170.

[4] 曲艺.猪肉中瘦肉精残留的危害及检测方法[J].现代畜牧科技,2016(7):178.

[5] 邸万山.高效液相色谱内标法测定动物饲料中盐酸克伦特罗[J].中国酿造,2016,35(6):170.

[6] 肖义坡,卢海艳,吕邵军,等.质谱快速分析猪肉中痕量沙丁胺醇及克伦特罗[J].分析化学,2016,44(11):1633.

[7] 陈曦,曹慧,徐斐,等.盐酸克伦特罗酶标抗原的制备及其ELISA检测[J].江苏农业学报,2013,29(2):458.

[8] ZHENG S L, SONG S Q, HUO L, et al. Newly combined method of molecularly imprinted solid-phase extraction with ELISA for rapid detection of clenbuterol in animal-tissue samples [J]. Analytical Letters, 2009, 42(3):600.

[9] 俞慧红. GC-MS 法测定动物组织中盐酸克伦特罗前处理方法的研究[J].安徽农业科学, 2016, 44(4):130.

[10] GARCIA I, SARABIA L, ORTIZ M C, et al. Three-way models and detection capability of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of clenbuterol in several biological matrices: the 2002/657/EC European decision [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 515(1):55.

[11] 孙清荣,李楠,郭礼强,等. HPLC-MS/MS 法测定猪肉中克伦特罗和莱克多巴胺[J].食品研究与开发, 2016, 37(20):154.

[12] 杨娟,吴星祥,冯敏玲,等.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定羊肉中3种β-兴奋剂[J].现代农业科技, 2012(5):347.

[13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.进出口动物源食品中克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇和特布他林残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法:SN/T 1924-2011[S].北京:中国标准出版社,2011.