

鸡肉中 11 种喹诺酮类药物多残留的高效液相色谱检测

林保银*

(广州市农业标准与监测中心, 广东 广州 510305)

摘要 建立了用荧光检测器同时测定 11 种喹诺酮类药物(包括诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、达氟沙星、洛美沙星、二氟沙星、沙拉沙星、恶喹酸和氟甲喹)在鸡肉中的多残留的高效液相色谱检测方法。鸡肉样品用 10% 三氯乙酸-乙腈(体积比为 7:3)提取两次并稀释,随后用反相固相萃取柱净化。采用 Hypersil BDS-C₁₈ 色谱柱分离,以乙腈和水为流动相梯度洗脱,荧光检测器用程序编程检测波长检测。11 种喹诺酮类药物标准曲线的线性范围为 5 ~ 1 200 $\mu\text{g/L}$, 相关系数大于 0.998。在高、中、低三个添加水平下的回收率为 56% ~ 119%, 批内相对标准偏差为 0.4% ~ 16.1%, 批间相对标准偏差为 1.4% ~ 23.0%。检出限和定量限分别为 1 ~ 23 $\mu\text{g/kg}$ 和 4 ~ 40 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法快速、灵敏,达到了兽药残留检测的要求。

关键词 高效液相色谱法;固相萃取;喹诺酮类药物;鸡肉

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2009)02-0206-05 栏目类别:研究论文

Multi-residue determination of 11 quinolones in chicken muscle by high performance liquid chromatography with fluorescence detection

LIN Baoyin*

(Guangzhou Agricultural Standard and Supervisory Center, Guangzhou 510305, China)

Abstract: A high performance liquid chromatographic (HPLC) method with fluorescence detection was developed for the simultaneous determination of 11 quinolones (QNs) (norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacin, pefloxacin, lomefloxacin, danofloxacin, enrofloxacin, sarafloxacin, difloxacin, oxolinic acid and flumequine) residues in chicken muscle. The chicken muscle samples were extracted by 10% trichloroacetic acid/acetonitrile (7:3, v/v) twice, diluted and cleaned up by a reversed-phase solid-phase extraction (SPE) cartridge. The QNs were separated on a reversed-phase C₁₈ column (Hypersil BDS-C₁₈) with mobile phase gradient elution (acetonitrile and water as mobile phases) and detected by a fluorescence detector with a wavelength program. The linear ranges of quinolone calibrations were 5 - 1 200 $\mu\text{g/L}$ in chicken muscle with the correlation coefficients more than 0.998. The recoveries for chicken muscle fortified with 11 QNs at three levels were 56% - 119% with acceptable intra-batch relative standard deviations (RSD) (0.4% - 16.1%) and inter-batch RSD (1.4% - 23.0%). The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) were 1 - 23 $\mu\text{g/kg}$ and 4 - 40 $\mu\text{g/kg}$ for the 11 QNs, respectively. The sensitivity meets the quantification requirements for the residue analysis.

Key words: high performance liquid chromatography (HPLC); solid-phase extraction (SPE); quinolones (QNs); chicken muscle

喹诺酮类药物(quinolones, QNs)是一类高效、广谱的合成抗菌药物,在化学结构上属于吡啶酮酸(pyridonecarboxylic acid, PCA)衍生物。喹诺酮类药物通过抑制细菌脱氧核糖核酸(DNA)螺旋酶

而起作用,具有抗菌谱广、高效、低毒、组织穿透力强的特点,抗菌作用是磺胺类药物的近千倍,可与第三代头孢类抗生素相媲美。目前,我国已经批准恶喹酸(oxolinic acid, OXA)、氟甲喹(flumequine,

* 通讯联系人:林保银,硕士。Tel: (020)84288203, E-mail: linbaoyina@163.com.

基金项目:科技部科技攻关项目(2001BA804A18-04)。

收稿日期:2008-08-19

FLU)、诺氟沙星(norfloxacin, NOR)、二氟沙星(difloxacin, DIF)、达氟沙星(danofloxacin, DA-NO)、沙拉沙星(sarafloxacin, SARA)、恩诺沙星(enrofloxacin, ENRO)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIPRO)、氧氟沙星(ofloxacin, OFL)、洛美沙星(lomefloxacin, LOME)和培氟沙星(pefloxacin, PEF)等 11 种 QNs 可应用于畜禽和水产养殖。随着 QNs 应用的增加,其毒副作用和耐药性问题备受关注。食品中残留的 QNs 危害着人类的身体健康,为此各国政府都制定了相应的标准和法规。我国农业部在 2002 年第 235 号文件规定了部分 QNs 的最高残留限量(MRLs)。由于我国在兽医临床上使用的 QNs 的种类多,因此迫切需要建立多残留检测方法。根据结构的不同,喹诺酮类药物一般可分为含有哌嗪环的喹诺酮类药物^[1](如绝大部分的氟喹诺酮类药物)和不含哌嗪环的喹诺酮类药物(如氟甲喹、恶喹酸)。由于这两类喹诺酮类药物的酸碱性、极性和荧光性都有差异,因而给建立喹诺酮类药物多残留方法带来了一定的困难。在国内外已有大量 QNs 的多残留检测方法的报道(主要是高效液相色谱(HPLC)^[2-13]和液相色谱-质谱法(LC-MS)^[14-20])。但是大多数的 HPLC 方法都不能一次性同时检测被批准的用于我国兽医临床的 11 种 QNs。LC-MS 方法能同时检测和确证多种 QNs,但是在国内外,LC-MS 方法更常用于确证,而不是用于常规检测。本文采用梯度洗脱和程序波长建立了一种能够同时检测上述 11 种 QNs 多残留的 HPLC 方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters 2695-2475 高效液相色谱仪,配有荧光检测器(美国 Waters 公司);负压固相萃取装置(美国 Waters 公司);反相聚合物固相萃取(SPE)柱(Strata-X 填料,60 mg/3 mL,美国 Phenomenex 公司);AM-2 型组织匀浆机(ACE 公司);离心机(5415D 型,德国 EPPENDORF 公司);氮气浓缩仪(N-EVAPTM11 型,Organomation Associate 公司)多功能振荡器(HS250 Basic 型,马来西亚 IKA 公司)。

盐酸环丙沙星、盐酸洛美沙星、甲磺酸培氟沙星、甲磺酸达氟沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星对照品购于中国兽药药品监察所,恶喹酸标准品、氟甲喹标准品购于 Sigma 公司,盐酸二氟沙星为原料药(广州惠华动物保健品有限公司)。乙腈、甲醇均为色谱纯(Fisher 公司),其余试剂为

分析纯(广州化学试剂厂),流动相用水为蒸馏水(广州屈臣氏食品饮料有限公司)。

1.2 色谱条件

色谱柱为 Hypersil BDS-C₁₈(250 mm × 4.6 mm 5 μm,大连依利特分析仪器公司);流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.05 mol/L 柠檬酸-0.1 mol/L 乙酸铵缓冲液(pH 4.3~4.5),梯度洗脱条件:A 相在 30 min 内从 8% 增加到 55%,变化曲线为 9;流速为 2.0 mL/min。样品分析时间为 30 min;下一样品进样延迟时间:5 min。柱温为 50 °C,进样量为 20 μL。荧光检测器采用程序波长 0~23.6 min,激发波长 λ_{ex} 为 278 nm,发射波长 λ_{em} 为 465 nm;23.6~30.0 min λ_{ex} 为 312 nm λ_{em} 为 366 nm。

1.3 样品前处理过程

称取(1.0 ± 0.05)g 样品于 15 mL 聚丙烯离心管中,加入 5 mL 10% 三氯乙酸-乙腈(体积比为 7:3),旋涡混匀,置于摇床振摇 30 min;然后在 5 500 r/min 速率下离心 5 min,上清液倒入 50 mL 管中;加入 5 mL 提取液到下层的残余物中,重复提取一次。合并上清液,并用 20 mL 的磷酸缓冲液(PBS)(pH 7.4)稀释,供净化。

将反相聚合物 SPE 柱(Starta-X,Phenomenex)以 3 mL 甲醇活化,3 mL 0.05 mol/L PBS 缓冲液(pH 7.4)平衡。将提取液上样,保持流速为 1~2 滴/s;用 3 mL 10% 甲醇淋洗一次,真空抽干;用 3 mL 甲醇洗脱药物,保持流速为 1~2 滴/s,收集洗脱液。将洗脱液于 60~70 °C 下用空气流(或者氮气流)吹干,用 0.5 mL 乙腈-水流动相(体积比为 9:1)溶解残留物,旋涡混匀,于 10 000 r/min 离心 6 min。吸取约 450 μL 上清液至 2 mL 螺口自动进样瓶中供 HPLC 检测。

2 结果与讨论

2.1 梯度洗脱方法的优化

梯度洗脱的曲线类型可以分为 3 种:凸型、凹型和线性型。本文所用的仪器是 Waters 公司的 2695-2475 系统,仪器工作站所提供的梯度洗脱曲线有 11 种(见图 1),曲线 1~5 是凸型梯度曲线,曲线 7~11 是凹型梯度曲线,曲线 6 是线性型梯度曲线。

做线性梯度洗脱时,流动相的变化率不变;做凸型梯度洗脱时,流动相的洗脱能力前段时间变化比后段时间快;做凹型曲线梯度洗脱时,则反之。9 种氟喹诺酮类药物和氟甲喹、恶喹酸在反相 C₁₈ 分析柱上的保留能力很不一致,用等度洗脱不能实现在较合理的一个分析时间周期内把所有的药物峰分离开,而采用梯度洗脱却能弥补这个缺陷。实验结果

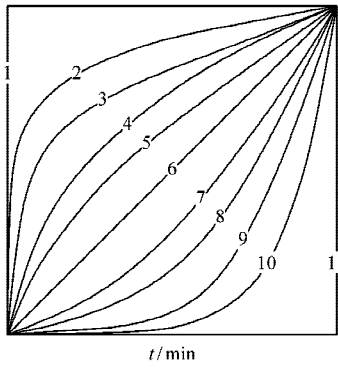


图 1 Waters 2695 工作站中 11 种梯度洗脱曲线类型
Fig. 1 Curve shapes of 11 gradient curves for gradient elution in Waters 2695 working station
 Concentrations of acetonitrile in the mobile phase will increase in the mode of curve 9 during the gradient elution in this study.

表明:乙腈在流动相中所占的比例超过 8%, 诺氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星和培氟沙星之间不能分离, 洛美沙星和达氟沙星不能分离。所以要分离以上 6 种 QNs, 在梯度洗脱时的前段时间内, 乙腈在流动相中所占的比例不能太高, 而保留时间较长的二氟沙星、氟甲喹和恶喹酸药物却需要流动相洗脱能力较大, 即需要乙腈在流动相中所占的比例较大。因此, 理论上本文应该采用流动相洗脱能力前段时间变化慢而后段时间变化快的凹型梯度曲线。通过试验曲线 7、曲线 8、曲线 9 和曲线 10, 结果表明曲线 9 使所有的药物峰的分度达到最好, 结果见图 2。按保留时间排列依次为诺氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星、培氟沙星、洛美沙星、达氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、二氟沙星、恶喹酸、氟甲喹。

2.2 检测波长的选择

所有的喹诺酮类药物都有较好的荧光性^[1]。本次实验中 9 种氟喹诺酮类药物的保留时间都在 23.6 min 内, 它们有相似的激发波长和发射波长, 因而都可设置为激发波长为 278 nm, 发射波长为 465 nm; 而氟甲喹、恶喹酸的保留时间都在 23.6 min 以后, 它们也有相似的激发波长和发射波长, 所以设置为激发波长为 312 nm, 发射波长为 366 nm。不同的实验条件下, 由于保留时间的波动, 波长变化的时间参数可作相应的调整。

2.3 样品前处理的选择

参考 Posyniak 等^[21]的样品前处理, 选择以 10% 三氯乙酸(TCA)-乙腈(体积比为 7:3)作为提取剂, 净化方法采用反相固相萃取(Strarta-X 柱)。对于反相机制的固相萃取来说, 提取液的极性越大, 洗脱液的极性越小, 回收率越高。所以用于反相固相萃取净化的提取液的极性不能太小, 也就是说提

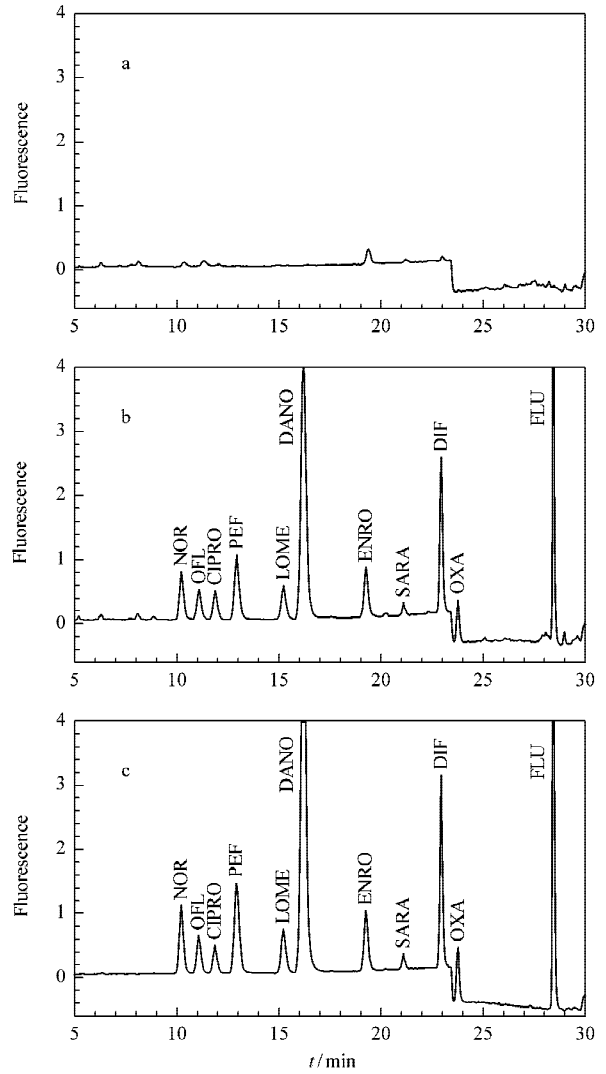


图 2 典型样品的色谱图
Fig. 2 Chromatograms of typical samples

a. blank muscle ; b. the muscle spiked with the standard mixture as c ; c. standard mixture of 11 QNs at 75 μg/L for DIF ; 125 μg/L for FLU ; 50 μg/L for NOR , OFL , PEF , LOME , DANO and OXA ; 25 μg/L for ENRO and CIPRO ; 10 μg/L for SARA.

取液中有有机溶剂的含量不能太大, 一般不宜超过 10%, 否则会造成回收率的大幅度下降。所以本方法中提取液在上样前必须用极性大的 PBS 液(pH 7.4)稀释 3 倍。

2.4 线性关系和方法的灵敏度

对空白样品中没有干扰的 QNs, 其检出限(LOD)以 3 倍信噪比来计算, 定量限(LOQ)以 10 倍信噪比来计算。对有干扰的恩诺沙星, 以 Q + 3SD(Q 为 20 个空白样品中恩诺沙星干扰物的实测浓度, SD 为标准偏差)作为其 LOD, 以 Q + 10SD 作为 LOQ。结果见表 1。由此可见, 在线性范围内除环丙沙星外, 其他 10 种 QNs 的回归方程的相关系数(r) > 0.999, 检出限都低于国内外的最高残留限量, 方法的灵敏度达到了残留检测的要求。

表 1 鸡肉基质中 11 种 QNs 的校正曲线、检出限及定量限

Table 1 Calibration curves, LODs and LOQs of the 11 QNs in chicken muscle

QN	MRL in China/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Linear range/ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Calibration curve ¹⁾	r^2	LOD ²⁾ / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ³⁾ / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
NOR (诺氟沙星)	- ⁴⁾	25 - 800	$A = 163.9C - 565.6$	0.9998	7	24
OFL (氧氟沙星)	-	25 - 800	$A = 85.5C - 258.1$	0.9996	12	40
CIPRO (环丙沙星)	-	12.5 - 400	$A = 138.9C - 1162.5$	0.9963	6	20
PEF (培氟沙星)	-	25 - 800	$A = 285.7C - 442.9$	0.9998	5	18
LOME (洛美沙星)	-	25 - 800	$A = 117.6C - 452.9$	0.9996	10	34
DANO (达氟沙星)	200	25 - 800	$A = 1250.0C - 6262.5$	0.9997	1	4
ENRO (恩诺沙星)	100 ⁵⁾	12.5 - 400	$A = 250.0C - 352.5$	0.9996	23 ⁶⁾	37 ⁷⁾
SARA (沙拉沙星)	10	5 - 160	$A = 117.6C + 131.8$	0.9997	7	23
DIF (二氟沙星)	300	37.5 - 1200	$A = 192.3C - 1707.7$	0.9996	3	10
OXA (恶喹酸)	100	18.75 - 600	$A = 156.3C - 571.9$	0.9997	8	27
FLU (氟甲喹)	500	31.25 - 1000	$A = 156.3C - 2870.3$	0.9993	3	9

1) A : peak area ; C : mass concentration , $\mu\text{g}/\text{L}$. 2) LOD : limit of detection , $S/N = 3$. 3) LOQ : limit of quantification , $S/N = 10$. 4) : without MRL. 5) The MRL value was the sum of enrofloxacin and ciprofloxacin. 6) The LOD value was calculated as $Q + 3SD$ (Q was the actual detectable concentration of the interfering components to ENRO for the 20 blank samples ; SD : the standard deviation). 7) The LOQ value was calculated as $Q + 10SD$ (Q and SD : the same as in 6).

2.5 回收率和相对标准偏差的测定

制备高、中、低 3 个浓度水平的鸡肉添加样品 , 每个浓度作 5 次重复测定 , 共测定 4 个批次 , 结果见表 2。氧氟沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、二氟沙星的

平均回收率大于 80% , 其余 7 种 QNs 在 66% ~ 82% 之间 , 批内相对标准偏差 (RSD) 在 0.4% ~ 16.1% 之间 , 批间 RSD 在 1.4% ~ 23.0% 之间。表明方法的准确性基本能够符合方法设计的要求。

表 2 4 个批次鸡肉样品中 3 个添加水平的 11 种 QNs 的回收率和测定精密度

Table 2 Recoveries and precisions of QNs spiked in chicken muscles at three levels for four batches

QN	Spiked level/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery \pm SD (RSD) / % ($n = 5$)				Recovery / % ($n = 20$)	RSD / % ($n = 20$)
		batch 1	batch 2	batch 3	batch 4		
NOR (诺氟沙星)	50	73 \pm 2.0 (4.8)	72 \pm 2.9 (9.1)	56 \pm 2.3 (9.3)	66 \pm 2.9 (9.8)	67	11.6
	100	73 \pm 1.8 (4.9)	73 \pm 2.0 (6.0)	67 \pm 2.5 (8.5)	71 \pm 2.4 (7.6)	71	4.1
	200	77 \pm 2.6 (6.7)	70 \pm 1.1 (3.6)	68 \pm 3.4 (11.1)	73 \pm 2.0 (6.0)	72	5.2
OFL (氧氟沙星)	50	94 \pm 3.1 (5.7)	79 \pm 1.2 (3.5)	80 \pm 1.9 (4.8)	79 \pm 4.7 (11.9)	83	8.8
	100	119 \pm 8.9 (14.9)	86 \pm 1.4 (3.6)	79 \pm 2.9 (8.2)	92 \pm 3.1 (6.8)	94	18.4
	200	111 \pm 3.3 (6.0)	84 \pm 0.7 (2.0)	85 \pm 4.3 (11.3)	92 \pm 3.5 (8.5)	93	13.3
CIPRO (环丙沙星)	25	82 \pm 4.3 (9.1)	100 \pm 1.3 (2.6)	61 \pm 2.2 (7.4)	70 \pm 1.6 (5.2)	78	21.6
	50	82 \pm 6.6 (16.1)	88 \pm 1.0 (2.4)	68 \pm 2.3 (7.5)	70 \pm 2.7 (8.5)	77	12.3
	100	83 \pm 1.1 (2.6)	81 \pm 1.8 (4.9)	76 \pm 2.1 (6.1)	76 \pm 1.5 (4.4)	79	4.3
PEF (培氟沙星)	50	75 \pm 1.7 (3.9)	68 \pm 0.6 (2.0)	57 \pm 1.6 (6.3)	62 \pm 1.8 (6.6)	66	11.6
	100	81 \pm 1.3 (3.2)	81 \pm 0.9 (2.4)	67 \pm 2.6 (8.6)	71 \pm 1.9 (6.1)	75	9.6
	200	86 \pm 1.2 (2.7)	80 \pm 0.5 (1.3)	75 \pm 3.0 (8.8)	78 \pm 2.0 (5.6)	80	5.7
LOME (洛美沙星)	50	72 \pm 0.7 (1.7)	76 \pm 1.2 (3.6)	66 \pm 2.7 (9.0)	63 \pm 1.1 (3.9)	69	8.5
	100	79 \pm 1.3 (3.4)	77 \pm 0.5 (1.6)	73 \pm 2.7 (8.4)	71 \pm 1.5 (4.7)	75	4.8
	200	83 \pm 0.5 (1.3)	70 \pm 0.9 (3.0)	78 \pm 2.0 (5.8)	76 \pm 1.7 (5.1)	77	7.2
DANO (达氟沙星)	50	73 \pm 1.7 (3.9)	68 \pm 0.2 (0.8)	59 \pm 1.8 (7.0)	62 \pm 0.7 (2.6)	66	9.3
	100	82 \pm 1.2 (2.8)	82 \pm 0.8 (2.2)	73 \pm 2.4 (7.3)	75 \pm 1.4 (4.2)	78	6.0
	200	87 \pm 0.6 (1.4)	81 \pm 0.2 (0.6)	80 \pm 1.7 (4.6)	80 \pm 1.7 (4.7)	82	4.0
ENRO (恩诺沙星)	25	78 \pm 1.4 (3.1)	80 \pm 1.3 (3.5)	97 \pm 3.7 (8.5)	104 \pm 1.5 (3.2)	90	14.6
	50	81 \pm 2.0 (5.0)	84 \pm 1.2 (3.2)	90 \pm 2.6 (6.5)	96 \pm 1.5 (3.5)	88	7.4
	100	87 \pm 0.8 (1.8)	83 \pm 0.2 (0.4)	91 \pm 1.2 (3.1)	89 \pm 2.0 (5.1)	88	4.2
SARA (沙拉沙星)	10	110 \pm 5.5 (8.6)	82 \pm 1.7 (4.6)	65 \pm 2.7 (9.3)	76 \pm 3.0 (8.8)	83	23.0
	20	89 \pm 2.2 (5.0)	90 \pm 3.0 (6.8)	72 \pm 2.3 (7.1)	77 \pm 2.5 (7.3)	82	11.0
	40	96 \pm 0.4 (0.7)	90 \pm 1.7 (4.1)	78 \pm 0.4 (1.1)	75 \pm 2.0 (6.1)	85	11.6
DIF (二氟沙星)	75	101 \pm 6.0 (10.3)	83 \pm 0.9 (2.6)	66 \pm 2.6 (8.9)	73 \pm 0.9 (2.8)	81	19.0
	150	89 \pm 1.3 (2.9)	84 \pm 1.3 (3.5)	74 \pm 2.0 (6.1)	78 \pm 1.2 (3.3)	81	8.0
	300	89 \pm 2.1 (4.8)	79 \pm 0.7 (1.8)	80 \pm 1.0 (2.8)	79 \pm 1.8 (5.0)	82	6.0
OXA (恶喹酸)	50	76 \pm 2.1 (4.8)	80 \pm 0.9 (2.4)	64 \pm 2.8 (9.6)	67 \pm 2.6 (8.6)	72	10.4
	100	77 \pm 1.6 (4.1)	77 \pm 1.0 (3.0)	69 \pm 1.0 (2.9)	65 \pm 2.7 (9.3)	72	8.2
	200	79 \pm 0.8 (2.0)	73 \pm 0.9 (2.7)	70 \pm 4.4 (14.0)	69 \pm 3.1 (10.2)	73	6.3
FLU (氟甲喹)	125	66 \pm 2.3 (6.0)	78 \pm 3.0 (8.6)	67 \pm 2.5 (8.3)	70 \pm 1.0 (3.3)	70	8.1
	250	68 \pm 1.9 (5.7)	75 \pm 1.6 (4.7)	71 \pm 2.1 (6.7)	70 \pm 1.2 (3.8)	71	3.8
	500	75 \pm 1.1 (2.8)	73 \pm 0.9 (2.9)	75 \pm 0.9 (2.7)	74 \pm 2.2 (6.7)	74	1.4

3 结论

本研究用梯度洗脱和程序荧光建立了一种 HPLC 方法,能够一次性分离和检测鸡肉中的 11 种 QNs。该方法快速、灵敏、稳定,达到了兽药残留检测的要求,为禽肉中 QNs 的多残留检测提供了一种较简便和快速的常规检测参考方法。

参考文献:

- [1] Hernández-Arteseros J A, Barbosa J, Compañó R, et al. *J Chromatogr A*, 2002, 945 : 1
- [2] Chu P S, Wang R C, Chu H V, et al. *Food Chem*, 2002, 50 : 4 452
- [3] Yorke J C, Froc P. *J Chromatogr A*, 2000, 882 : 63
- [4] Eng G Y, Maxwell R J, Cohen E, et al. *J Chromatogr A*, 1998, 799 : 349
- [5] Cinquina A L, Roberti P, Giannetti L, et al. *J Chromatogr A*, 2003, 987 : 221
- [6] Gigosos P G, Revesado P R, Cadahía O, et al. *J Chromatogr A*, 2003, 871 : 31
- [7] Zhan C R, Wen Z H, Pu Y G, et al. *Food Science* (占春瑞, 温志海, 卜延刚, 等. 食品科学), 2005, 20(10) : 172
- [8] Zhao S J, Li C, Jiang H Y, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (赵思俊, 李存, 江海洋, 等. 分析化学), 2007, 35(6) : 786
- [9] Liu J J, Lin L M, Jiang Z G, et al. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (刘靖靖, 林黎明, 江志刚, 等. 分析试验室), 2007, 26(8) : 5
- [10] Liao L, Rao Y, Yang G X, et al. *Scientia Agricultura Sinica* (廖兰, 饶勇, 杨桂香, 等. 中国农业科学), 2008, 41(8) : 2 419
- [11] Liu J H, Shi L M, Lu C Z, et al. *Chinese Journal of Veterinary Drug* (刘俊华, 石丽敏, 鹿翠珍, 等. 中国兽药杂志), 2008, 42(4) : 19
- [12] Li H Y, Li X W, Li N, et al. *Chinese Journal of Veterinary Medicine* (李海燕, 李小薇, 李娜, 等. 中国兽医杂志), 2008, 44(5) : 84
- [13] Yang C Z, Liu Y, Meng B B, et al. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (杨长志, 刘永, 孟冰冰, 等. 分析试验室), 2008, 27(9) : 82
- [14] Kennedy D G, McCracken R J, Cannavan A, et al. *J Chromatogr A*, 1998, 812 : 77
- [15] Toussaint B, Bordin G, Janosi A, et al. *J Chromatogr A*, 2002, 976 : 195
- [16] Peng T, Yong W, An J, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (彭涛, 雍炜, 安娟, 等. 分析化学), 2006, 34 (S1) : 10
- [17] Yue Z F, Lin X Y, Tang S B, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (岳振峰, 林秀云, 唐少冰, 等. 色谱), 2007, 25(4) : 491
- [18] Chen X H, Yao X P, Li X P, et al. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology* (陈晓红, 姚浔平, 李小平, 等. 中国卫生检验杂志), 2008, 18(7) : 1 239
- [19] Liu P Y, Jiang N, Wang Y, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (刘芃岩, 姜宁, 王英, 等. 色谱), 2008, 26 (3) : 348
- [20] Sun L, Zhu X L, Liu Q, et al. *Chinese Journal of Veterinary Drug* (孙雷, 朱馨乐, 刘琪, 等. 中国兽药杂志), 2008, 42(3) : 12
- [21] Posyniak A, Zmudzki J, Semeniuk S. *J Chromatogr A*, 2001, 914 : 89