

表3 方法的回收率试验( $n=6$ )

Table 3 Recoveries of salidorside

红景天苷本底值 /(mg/g)	红景天苷加标量 /(mg/g)	平均回收 率/%	RSD /%
	0.326	92.1	2.63
5.17	3.26	96.2	1.98
	6.53	98.4	3.26

技术规范》的方法,采用甲醇作为对照品的稀释液以及样品提取液,会使其色谱峰变形,影响定量。经改进后,采用50%甲醇作为对照品的稀释液及样品提取液,峰形对称尖锐;优化流动相条件及检测波长后,经方法学论证,该方法简便可行,定量准确。

## 参考文献

- [1] 刘志会. 红景天苷药理作用及机制[J]. 天津药学, 2016, 28(2): 67-69.
- [2] 张雪松, 李英. 红景天苷现代药理作用概述[J]. 中国中西医结合肾病杂志, 2014, 15(3): 262-264.

- [3] 徐峰, 陈星, 韩璐璐, 等. 对红景天抗疲劳作用机理的探讨[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 366-370.
- [4] 曹晓钢, 于刚, 王立军. 红景天苷研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(7): 48-51.
- [5] 郑钧丰, 陈洁, 顾艳艳, 等. 红景天苷的研究进展[J]. 西南国防医药, 2013, 23(12): 1386-1388.
- [6] 戚玮琳, 李勇, 陆洪芬. 红景天对裸鼠乳腺癌移植瘤的影响[J]. 中国癌症杂志, 2006, 16(9): 710-713.
- [7] 袁瑜, 张良, 李玉锋. 红景天活性成分及药理作用[J]. 食品与药品, 2007, 9(5): 54-57.
- [8] 王苏会, 闫荟, 王瑞, 等. HPLC测定四珍力维胶囊中红景天苷含量[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(5): 87.
- [9] 蔡伟江, 陈彩云. 高效液相色谱法测定益康胶囊中的红景天苷[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(8): 3055-3059.
- [10] 苏小军, 杨怀镜. 高效液相色谱法测定红景天胶囊中红景天苷含量[J]. 中国药业, 2016, 25(2): 66-67.
- [11] 王伟, 高倩倩. 高效液相色谱法测定红景天软胶囊中的红景天苷[J]. 长春师范大学学报, 2016, 35(4): 60-63.
- [12] 保健食品检验与评价技术规范[S]. 中华人民共和国卫生部, 2003: 246-247.

## 实验技术与方法

# 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定食品中 $\beta$ -受体激动剂

张瑞雨, 梁孟军, 赵丽, 梁志坚, 马晓年, 荣国琼  
(昆明市疾病预防控制中心, 云南昆明 650228)

**摘要:**目的 建立可靠的预处理方法,应用于高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法检测猪肉、猪肝中 $\beta$ -受体激动剂。方法 动物组织经过 $\beta$ -葡萄糖苷酶/芳基硫酸酯酶酶解,酶解液用固相萃取柱净化,采用Waters BEH C<sub>18</sub>柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7  $\mu$ m),梯度洗脱进行HPLC-MS/MS检测,试验中对固相萃取条件进行优化。结果 两种 $\beta$ -受体激动剂在0.5~10.0  $\mu$ g/L范围内响应值与浓度呈良好线性关系,相关系数均大于0.999,采用MCX和SCX两种固相萃取柱净化样品,加标回收率分别为81.4%~121.0%和97.0%~113.4%。沙丁胺醇和莱克多巴胺的检出限分别为0.13、0.14  $\mu$ g/kg,在不同基质浓度下的相对标准偏差(RSD)分别为5.9%~16.2%和6.4%~20.2%。结论 采用优化后的固相萃取方法通过HPLC-MS/MS检测,精密度和回收率较为理想,可用于动物源性食品中 $\beta$ -受体激动剂残留的检测。

**关键词:**  $\beta$ -受体激动剂; 高效液相色谱-串联质谱; 预处理; 兽药残留; 食品污染物; 猪肉; 猪肝

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2017)02-0167-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2017.02.011

## Determination of $\beta$ -agonists in food by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Rui-yu, LIANG Meng-jun, ZHAO Li, LIANG Zhi-jian, MA Xiao-nian, RONG Guo-qiong  
(Kunming Center for Disease Control and Prevention, Yunnan Kunming 650228, China)

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 昆明市卫生科技人才培养项目[sw(后备)-95]

作者简介: 张瑞雨 男 初级理化检验技师 研究方向为理化检验 E-mail: tuturandy@foxmail.com

通信作者: 梁志坚 男 主任技师 研究方向为理化检验 E-mail: 87150479@qq.com

**Abstract: Objective** To establish a reliable pretreatment method for  $\beta$ -agonists determination in pork and pork liver with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC/MS-MS) assay. **Methods** Animal tissue was treated with  $\beta$ -glucuronidase/aryl sulfatase enzyme, purified by solid phase extraction (SPE), and concentrated after elution for HPLC-MS/MS analysis. Experiment conditions on solid phase extraction were optimized. **Results** Two  $\beta$ -agonists showed good linear relationship within the range of 0.5-10.0  $\mu\text{g/L}$ , and the correlation coefficient was above 0.999. The samples were purified by solid phase extraction column, and the recoveries of ractopamine were 81.4%-121.0% with MCX, 97.0%-113.4% with SCX. The relative standard deviations for different matrix were 5.9%-16.2% for salbutamol and 6.4%-20.2% for ractopamine. The detection limits of salbutamol and ractopamine were 0.13 and 0.14  $\mu\text{g/kg}$  respectively. **Conclusion** SPE methods were optimized for HPLC-MS/MS detection. The precision and recovery was suitable for the detection of animal origin  $\beta$ -agonist residues.

**Key words:**  $\beta$ -agonists; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pretreatment; veterinary drug residues; food contaminants; pork; pig liver

$\beta$ -受体激动剂( $\beta$ -agonists)作为一类临床使用的平喘性药物,在医学或兽医学临床上主要用于扩张支气管和增加肺通气量,可治疗支气管哮喘、阻塞性肺炎、平滑肌痉挛和休克等病症<sup>[1]</sup>。在生物体内 $\beta$ -受体激动剂具有“再分配效应”,可使营养组分由脂肪组织向肌肉组织转移,能直接导致体内的脂肪分解代谢增强、蛋白质合成增加、明显提高酮体瘦肉率、提高饲料转化率,使得用药个体增重,因而常被一些动物饲养者使用。由于 $\beta$ -受体激动剂在动物体内有较长的残留时间,并且在短期内有较大残留量,可致食用者发生肌肉震颤、行走不稳、心律失常、恶心、晕眩等中毒症状,尤其对特殊人群,如孕妇、老人、体质虚弱者等的影响更加严重,因此各国在动物饲养过程中都严禁使用 $\beta$ -受体激动剂。本研究目标物主要以莱克多巴胺和沙丁胺醇两种最常见的非法添加 $\beta$ -受体激动剂为代表。

目前,国内外报道的动物源性食品中 $\beta$ -受体激动剂残留的检测方法主要有高效液相色谱(HPLC)法<sup>[2-3]</sup>、酶联免疫分析(ELISA)<sup>[4]</sup>、气相色谱-质谱(GC-MS)法<sup>[5-6]</sup>、高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法<sup>[7-8]</sup>等。高效液相色谱-串联质谱法因具有抗干扰能力好、灵敏度高、确证能力强等优点,已成为 $\beta$ -受体激动剂主要的检测和确证方法。 $\beta$ -受体激动剂检测中常用的样品预处理技术主要有液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)、免疫亲和色谱(IAC)以及凝胶渗透色谱(GPC)等方法<sup>[9]</sup>。固相萃取(SPE)是当前复杂基质中痕量残留检测最为常用的一种样品预处理净化技术,由于其具有操作快速简单、消耗有机溶剂少、样品回收率高、易于自动化等优点,目前被广泛应用于食品等复杂基体前处理中。本试验在GB/T 22286—2008《动物源性食品中多种 $\beta$ -受体激动剂残留量的测定液相色谱串联质谱法》<sup>[10]</sup>和SN/T 1924—

2011《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》<sup>[11]</sup>两种方法的基础上,通过对预处理方法的优化,采用固相萃取净化对动物源性食品中残留的 $\beta$ -受体激动剂进行高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)进行研究,建立适用于常规检测的预处理方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

本试验检测的样品购自昆明市各菜市及超市。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

QTRAP 4500 质谱分析仪(美国 AB SCIEX)、ultiMate3000 高效液相色谱仪(美国 Thermo)、GX-274 固相萃取自动净化系统(法国 Gilson)、高速冷冻离心机、均质器、震荡器、pH 仪、氮吹仪等。

$\beta$ -葡萄糖苷酸酶/芳基硫酸酯酶(德国 Merck KGaA, 1.04114.0002); LabQuick MCX0603 固相萃取柱(60 mg/3 ml)、Agela SC0603 固相萃取柱(60 mg/3 ml)均购自青岛普瑞邦生物工程有限公司; 莱克多巴胺标准品(SB05-202-2008; 100  $\mu\text{g/ml}$ )、沙丁胺醇标准品(SB05-201-2008; 100  $\mu\text{g/ml}$ )均购自农业部环境保护科研检测所; 内标物: D<sub>3</sub>-莱克多巴胺、D<sub>3</sub>-沙丁胺醇均购自加拿大 CDN, 纯度大于 99.0%; 乙腈、乙酸乙酯均为色谱纯; 浓氨水、浓盐酸、乙酸铵、乙酸钠、冰乙酸等试剂均为分析纯; 去离子水用纯水处理终端机制得。

乙酸钠-醋酸缓冲液(0.2 mol/L): 称取 13.6 g 乙酸钠, 用 500 ml 水溶解之后用乙酸调节 pH = 5.2。5% 氨化乙酸乙酯: 吸取 50 ml 浓氨水, 用乙酸乙酯定容至 1 000 ml 混匀, 现配现用。固相萃取淋洗液: 吸取 3.3 ml 浓盐酸与 1 000 ml 纯水混合配成浓度为 40 mmol/L 的盐酸溶液作为淋洗液。流动相乙酸

铵溶液(5 mmol/L):称取 0.39 g 乙酸铵,用 1 000 ml 水溶解,过膜后待用。

## 1.2 方法

### 1.2.1 标准溶液的配制

$\beta$ -受体激动剂混合标准溶液(100.0  $\mu\text{g/L}$ ):沙丁胺醇和莱克多巴胺标准品各取 100  $\mu\text{l}$  加入 100 ml 容量瓶中用甲醇定容至刻度。

$\text{D}_3$ -沙丁胺醇、 $\text{D}_3$ -莱克多巴胺(50  $\mu\text{g/mL}$ )内标液: $\text{D}_3$ -沙丁胺醇、 $\text{D}_3$ -莱克多巴胺各称取 5 mg(精确到 0.1 mg),分别加入 1 ml 甲醇溶解,吸取 100  $\mu\text{l}$ ,用甲醇定容至 10 ml。

$\beta$ -受体激动剂内标混合液(200  $\mu\text{g/L}$ ):吸取  $\text{D}_3$ -沙丁胺醇内标液、 $\text{D}_3$ -莱克多巴胺内标液各 1 ml,用甲醇定容至 250 ml。

### 1.2.2 样品的制备和保存

200 g 样品均质后,取 5 g(精确到 0.01 g)于具塞试管中,贴上标签,将剩余样品放在  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱冻藏。

### 1.2.3 酶解

在样品中加入 40  $\mu\text{l}$   $\beta$ -受体激动剂内标混合液静置 10 min,加入 15 ml 乙酸钠-醋酸缓冲溶液,振荡 20 s,加入 100  $\mu\text{l}$   $\beta$ -葡萄糖苷酸酶/芳基硫酸酯酶液,在  $37\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中水解 16 h 后取出冷却,9 000 r/min 离心 10 min,分出上层溶液,用 3.0 mol/L 盐酸溶液将 pH 值调节至  $(2.0 \pm 0.1)$ ,9 000 r/min 离心 10 min,分出上清液待净化。

### 1.2.4 净化

依次用 5 ml 水、5 ml 甲醇、5 ml 水、5 ml 盐酸溶液(40 mmol/L)活化平衡 MCX 及 SCX 固相萃取柱,然后取 5 ml 上述上清液至柱内,待样品过柱后,用 5 ml 水、5 ml 甲醇淋洗除杂,真空抽干柱内液体后加入 10 ml 5% 氯化乙酸乙酯洗脱收集于 10 ml 具塞试管内,在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中氮气吹干。先加入 0.1 ml 甲醇超声溶解残留物,再加入 0.9 ml 甲醇混匀,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后待 HPLC-MS/MS 分析。

### 1.2.5 仪器条件

液相色谱条件:色谱柱为 Waters BEH  $\text{C}_{18}$  柱(2.1 mm  $\times$  100 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ );柱温  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ;流速 0.2 ml/min;进样体积 5  $\mu\text{l}$ ;流动相 A 为乙酸铵溶液,B 为甲醇;梯度洗脱程序:0 ~ 0.5 min,5% B;0.5 ~ 2.0 min,50% B;2.0 ~ 3.0 min,95% B;3.0 ~ 5.5 min,95% B;5.5 ~ 6.0 min,5% B;6.0 ~ 8.0 min,5% B。

质谱条件:电喷雾离子源(ESI);毛细管电压 0.5 kV;离子源温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ;脱溶剂温度  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ;莱克多巴胺、沙丁胺醇、 $\text{D}_3$ -莱克多巴胺、 $\text{D}_3$ -沙丁胺醇

均为正离子扫描;多反应监测(MRM);雾化气、气帘气、碰撞气由氮气发生器产生,调节各气体流量以使质谱灵敏度达到检测要求;锥孔电压、碰撞能量等电压值优化至最优灵敏度;定性离子对、定量离子对、锥孔电压及碰撞能量见表 1。

表 1 各化合物质谱参数

Table 1 MS parameters for analytes

名称	母离子 /( $m/z$ )	子离子 /( $m/z$ )	锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV
莱克多巴胺	302.1	164.1*/284.1	59/62	21/16
沙丁胺醇	240.0	148.0*/222.0	46/46	24/13
$\text{D}_3$ -莱克多巴胺	305.0	167.0*/287.0	60/60	21/16
$\text{D}_3$ -沙丁胺醇	243.1	151.1*/225.2	53/55	24/15

注:\*表示定量离子。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品提取的优化

该方法与 GB/T 22286—2008<sup>[10]</sup> 和 SN/T 1924—2011<sup>[11]</sup> 的预处理方法比较,提取样品时减少了有机溶剂的使用,节约了成本,减少了工作量。高氯酸具有较强腐蚀性,为了降低操作风险,确保试验人员安全,本试验在调节 pH 值时使用盐酸代替高氯酸。

### 2.2 净化方法的选择

本方法所检测的样品为牛、羊、猪的肌肉组织和肝脏,样品基质较为复杂,在现有的实验室条件下,选择采用固相萃取净化样品,能有效将分析物与干扰组分分离,减少样品预处理过程,具有理想的回收率,两种  $\beta$ -受体激动剂平均回收率为 105.2%。

固相萃取的操作既可以手工进行,也可以使用仪器自动化完成。手工固相萃取难以精确控制流速,容易导致液体流干,造成回收率不稳定。操作时必须精神高度集中,尤其是柱预处理(活化)时要特别注意。本试验采用固相萃取自动净化系统,解决了手工过柱步骤繁琐、耗费时间、效率不高以及较难精确控制流速等问题。

### 2.3 固相萃取柱的选择

在确定回收率试验时,同时比较了不同厂家生产的阳离子交换树脂柱(MCX 和 SCX),结果表明两种固相萃取柱都具有较高的回收率,净化效果无明显差别,均可适用于该方法净化样品,结果见表 2。但在价格上有较大差距,MCX 柱与 SCX 柱价格分别为 1 200 和 800 元,SCX 柱性价比更高。

### 2.4 过柱 pH 值的选择

SHAO 等<sup>[12]</sup> 研究了 16 种  $\beta$ -受体激动剂中绝大多数物质过柱的酸碱度,确定了最佳过柱酸性条件

表2 两种固相萃取柱的回收率(%)

Table 2 Recovery rate of SPE

名称	莱克多巴胺	沙丁胺醇
MCX 固相萃取柱	81.4 ~ 121.0	106.6 ~ 115.8
SCX 固相萃取柱	101.0 ~ 101.6	97.0 ~ 113.4

的 pH 值为 4。本试验过柱前将样品 pH 值调节至 2.0 左右,回收率在 81.4% 以上,较为理想。且 pH = 2 时,溶液中有些溶解的杂质被析出,更有利于净化,也可以保证上样前小柱上的酸性环境,从而保证目标物能够更好地吸附在小柱上。

### 2.5 浓缩

氮吹是样品预处理中常见的浓缩技术,由于人为控制气压,气压过大就会将洗脱液吹溅出试管,造成样品中的物质损失或被污染,影响检测结果。经过重复测验,气压控制在 0.1 MPa 较为理想。采用旋转蒸发仪和 DryVap 定量浓缩仪能更好的控制浓缩时的飞溅损失问题,但由于设备价格昂贵,有条件的实验室可采用。

### 2.6 标准曲线与检出限

分别吸取 100 μg/L β-受体激动剂混合标准溶液 5、10、20、50、100 μl,加入 200 μg/L β-受体激动剂内标混合溶液 40 μl,用甲醇定容至 1.0 ml,制备成质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 ng/ml 的标准系列溶液(含 8 ng/ml 的内标溶液),分别注入高效液相色谱-串联质谱联用仪,按前述仪器条件进行测定,同时采用空白样品中添加目标化合物的

方法,3 倍信噪比确定 2 种 β-受体激动剂在取样量为 5.00 g 时的检出限在 0.13 ~ 0.14 μg/kg,10 倍信噪比确定定量限为 0.43 ~ 0.45 μg/kg,在 0.50 ~ 1.00 ng/ml 范围内响应值(y)与浓度(x)的线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.999,见表 3。

表3 两种 β-受体激动剂标准物质的回归方程、相关系数、检出限与定量限

Table 3 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients(r), limits of β-agonists

标准物质	回归方程	相关系数 r	检出限 / (μg/kg)	定量限 / (μg/kg)
莱克多巴胺	y = 0.9431x + 0.0116	0.999 1	0.13	0.43
沙丁胺醇	y = 0.8594x + 0.0083	0.999 5	0.14	0.45

### 2.7 不同基质回收率与精密度

分 3 组各取 6 份猪肝和 6 份猪肉空白样品,各加入 10、20、50 μl β-受体激动剂混合标准溶液,加标水平即为 0.2、0.4、1.0 μg/kg,再加入 40 μl 内标混合液(200 μg/L),按本方法处理后测定回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 4。该结果说明在上述试验条件和规范的试验操作下,该预处理方法的回收率和精密度均较好,满足 GB/T 27404—2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》<sup>[13]</sup> 回收率在 60% ~ 120%、精密度 30% 以内的要求,本方法适用于猪肝和猪肉中 β-受体激动剂的定量分析,沙丁胺醇、莱克多巴胺标准 MRM 色谱图和样品加标 MRM 色谱图见图 1。

表4 猪肉与猪肝样品的加标回收率和精密度(n=6,%)

Table 4 Average recoveries and RSDs of β-agonists in pork and pig liver

β-受体激动剂	样品	0.2 μg/kg		0.4 μg/kg		1.0 μg/kg	
		平均加标回收率	RSD	平均加标回收率	RSD	平均加标回收率	RSD
莱克多巴胺	猪肝	70.1	20.2	89.4	11.2	97.7	14.3
	猪肉	88.2	12.1	78.6	8.6	102.6	6.4
沙丁胺醇	猪肝	69.8	15.6	88.2	8.6	103.8	6.4
	猪肉	71.2	16.2	91.4	7.5	102.4	5.9

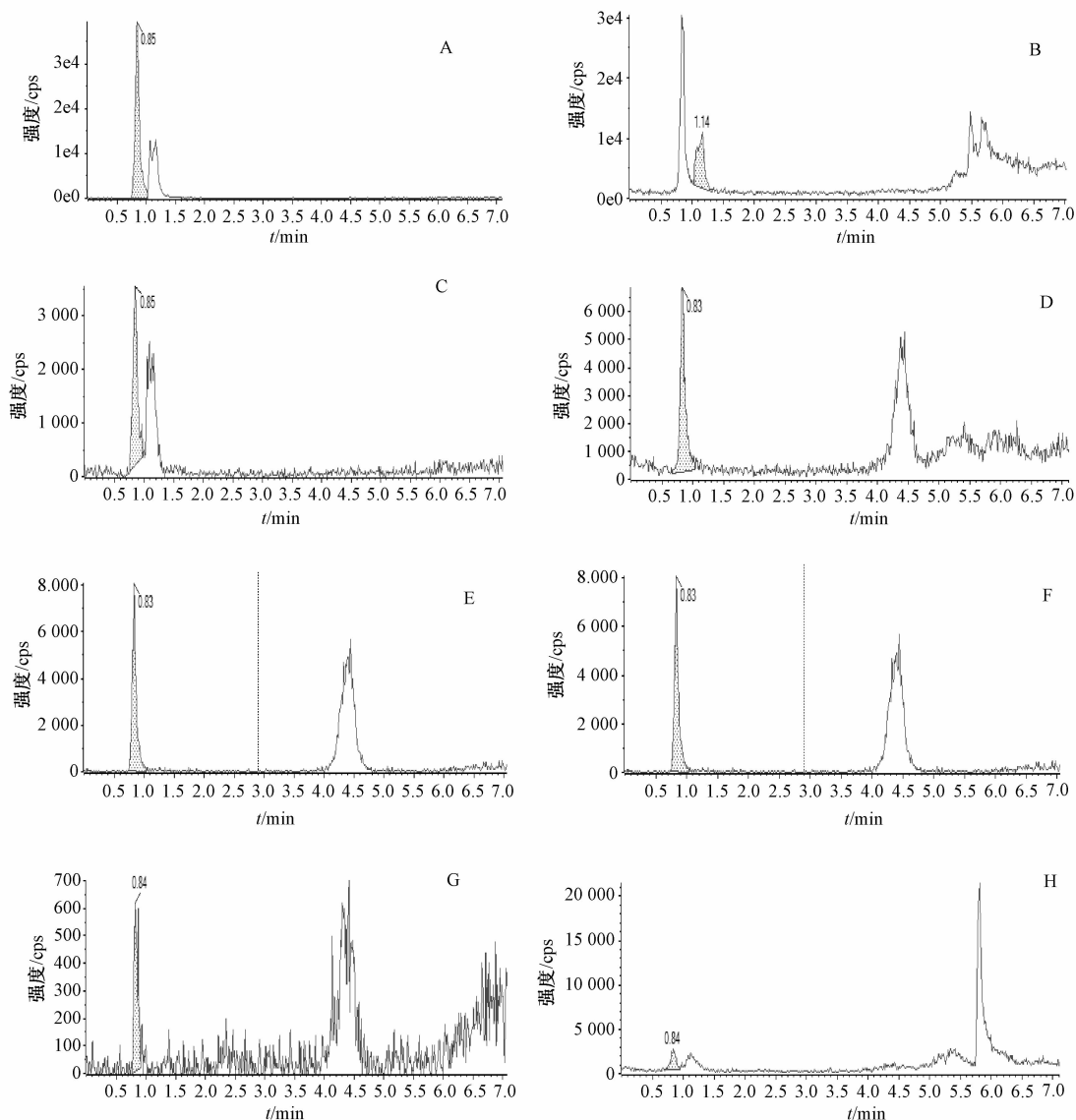
### 3 小结

本研究建立了同时测定猪肉、猪肝中 β-受体激动剂残留的预处理方法,样品经乙酸钠-醋酸缓冲液提取,MCX(SCX)小柱固相萃取,基质净化效果较好,经 HPLC-MS/MS 测定后,回收率和精密度较为理想,可用于动物源性食品中 β-受体激动剂残留的检测。

### 参考文献

[1] 李俊锁,邱月明,王超. 兽药残留分析[M]. 上海:上海科技出版社,2002.  
 [2] 吴平谷,王强,陈慧华,等. 同时检测动物肌肉中 26 种 β<sub>2</sub>-兴奋剂和激素残留[J]. 分析化学,2008,36(11):1476-1482.

[3] 王炼,黎源倩. 高效液相色谱法测定动物性食品中 4 种 β<sub>2</sub>-兴奋剂[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(7):1227-1230.  
 [4] 刘文卫,钮伟民,蒋立凤,等. 酶联免疫与气质联用法测定猪尿中的克伦特罗[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(5):564-565.  
 [5] 田苗. 猪组织中 10 种 β-兴奋剂类兽药残留量的气相色谱-质谱法检测[J]. 分析测试学报,2010,29(7):712-716.  
 [6] 宋永青,郭文萍,赵蓉,等. 气相色谱-质谱法测定动物性食品中三种 β-激动剂的残留量[J]. 肉类研究,2007(11):45-49.  
 [7] 金玉娥,郭德华,郑焯,等. 液质联用仪测定动物源性食品中 11 种 β<sub>2</sub>-受体激动剂的研究[J]. 质谱学报,2007,28(4):193-201.  
 [8] 叶培,岳振峰,肖陈贵,等. 液相色谱-串联质谱法检测猪肉中 28 种 β<sub>2</sub>-受体激动剂[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(3):682-688.  
 [9] NUNEZ O, GALLART A H, MARTINS C, et al. New trend in fast



注:A为沙丁胺醇标准图谱 240.0/148.0;B为沙丁胺醇标准图谱 240.0/222.0;C为沙丁胺醇加标样品图谱 240.0/148.0;D为沙丁胺醇加标样品图谱 240.0/222.0;E为莱克多巴胺标准图谱 302.1/164.1;F为莱克多巴胺标准图谱 302.1/284.1;G为莱克多巴胺加标样品图谱 302.1/164.1;H为莱克多巴胺加标样品图谱 302.1/284.1。

图1 沙丁胺醇、莱克多巴胺标准MRM色谱图和加标MRM色谱图

Figure 1 MRM chromatogram of salbutamol and ractopamine

liquid chromatography for food and environment analysis [J]. J Chromatogr A, 2012, 1228 (9): 298-323.

- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 动物源性食品中多种 $\beta$ -受体激动剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法: GB/T 22286—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 进出口动物源性食品中克伦特罗、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.

- [12] SHAO B, JIA X F, ZHANG J, et al. Multi-residual analysis of 16  $\beta$ -agonists in pig liver, kidney and muscle by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2009, 114 (3): 1115-1121.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.