

## 实验技术与方法

## 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法检测猪肉中15种糖皮质激素残留

刘畅, 李晓雯, 王珂

(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

**摘要:**目的 建立猪肉中15种糖皮质激素残留的定性定量分析方法。方法 采用固相萃取技术处理样品,通过高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(HPLC-Q-TOF-MS)对猪肉中的15种糖皮质激素进行分离和检测,通过考察方法检测限、精密度、回收率等指标对方法学进行验证。建立糖皮质激素的精确相对分子质量数据库,并通过碎片离子的精确质量数推测碎片结构。结果 15种目标化合物检测限为0.1~1 μg/kg,化合物回收率在47.1%~110.3%之间,精密度在3.9%~19.0% ( $n=6$ )之间。建立了共15种糖皮质激素的精确相对分子质量数据库。结论 建立的方法准确、快速、灵敏度高,结合精确相对分子质量数据库,可对猪肉中糖皮质激素残留进行快速分析。

**关键词:** 高效液相色谱; 飞行时间质谱; 糖皮质激素; 猪肉; 兽药残留; 食品安全

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)02-0204-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.02.013

### Determination of 15 glucocorticoids residues in pork by high performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry

LIU Chang, LI Xiao-wen, WANG Ke

(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

**Abstract: Objective** To establish a novel analytical method to analyze 15 glucocorticoids residues in pork by high performance liquid chromatography-Q-time of flight mass spectrometry. **Methods** The analytes were extracted from the samples with acetonitrile and water. After cleaned up with  $C_{18}$  SPE column, samples were analyzed by HPLC-Q-TOF-MS with an electrospray interface in positive ionisation mode. The validation of the method consisted of limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), precision and recovery. The accurate mass database was established and the accurate mass of characteristic fragments indicated the structures of the fragments. **Results** The LODs for 15 validated compounds were 0.1-1 μg/kg, and the average recoveries were in the range of 47.1%-110.3% with the relative standard deviations (RSD) <20% ( $n=6$ ). **Conclusion** The results indicated that this method was simple, rapid, sensitive and suitable for the determination of glucocorticoids in pork.

**Key words:** High performance liquid chromatography; time of flight mass spectrometry; glucocorticoids residues; pork; residue of veterinary drug; food safety

糖皮质激素属类固醇激素,主要为皮质醇,具有调节糖、脂肪和蛋白质的合成及代谢的作用,并具有良好的抗免疫、抗炎、抗毒、抗休克等作用<sup>[1]</sup>。内源性糖皮质激素包括氢化可的松和可的松。合成类糖皮质激素药物具有增重及脂肪再分配作用,因此在家畜饲养过程中存在非治疗目的的过量或非法使用现象。长期摄入糖皮质激素可造成多种不良反应,如水盐代谢紊乱、消化系统及心血管系统并发症、骨质疏松及椎骨压迫性骨折、神经

精神异常等<sup>[2-4]</sup>。我国农业部第235号公告《动物性食品中兽药最高残留限量》中规定猪的肌肉和肾脏中的倍他米松最大残留量为0.75 μg/kg,氢化可的松仅作外用<sup>[5]</sup>。欧盟规定泼尼松龙在牛的肌肉、肝脏、肾脏中的最大残留量分别为4、10和10 μg/kg<sup>[6]</sup>。

糖皮质激素药物的检测方法主要有免疫分析法<sup>[7]</sup>、高效液相色谱法<sup>[8]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[9-11]</sup>等。高效液相色谱-飞行时间质谱联用技术作为一种快速、广谱系统化的高分辨质谱筛选检测技术已逐渐应用于兽药残留筛选<sup>[12-14]</sup>。高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(HPLC-Q-TOF-MS)具有高质量准确度、高质量分辨率的特点,能够对样品进行高灵敏、高质量精度的全扫描分析。HPLC-Q-

收稿日期:2015-10-02

作者简介:刘畅 女 副主任药师 研究方向为食品安全质量控制与amp;方法 E-mail:ccchangchong@hotmail.com

通信作者:王珂 男 主任药师 研究方向为食品、化妆品、药品分析 E-mail:wksifdc@163.com

TOF-MS 同时具备多级质谱功能,能获得化合物特征碎片离子的精确质量数信息,可通过软件分析出可能的分子式,对研究化合物的裂解规律及推测碎片的结构起重要作用。本研究以 15 种糖皮质激素作为研究对象,利用 HPLC-Q-TOF-MS 进行分析,旨在建立猪肉中 15 种糖皮质激素残留的快速筛查方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

API Triple TOF™ 5600 质谱系统(配有电喷雾离子源,美国 AB SCIEX)、LC30A 液相色谱仪(日本岛津)、Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore)、CR21G 型高速冷冻离心机、Sorvall ST 40R 型高速离心机、多位氮气浓缩仪(德国 Organomation)。

倍氯米松(CAS: 4419-39-0)、氟米松(CAS: 2135-17-3)、醋酸氟轻松(CAS: 67-73-2)、氟米龙(CAS: 426-13-1)均购自美国 Sigma,倍他米松(CAS: 378-44-9)、氢化可的松(CAS: 50-23-7)、甲基泼尼松龙(CAS: 83-43-2)、泼尼松龙(CAS: 50-24-8)、泼尼松(CAS: 53-03-2)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer,布地奈德(CAS: 51333-22-3)、丙酸氯倍他索(CAS: 25122-46-7)、醋酸氟氢可的松(CAS: 514-36-3)、醋酸可的松(CAS: 50-04-4)、曲安奈德(CAS: 76-25-5)均购置中国食品药品检定研究院,曲安西龙(CAS: 124-94-7,美国 USP),倍他米松-D<sub>5</sub>、倍氯米松-D<sub>5</sub>、泼尼松龙-D<sub>8</sub>均购自加拿大 TRC。乙腈、甲酸均为色谱级,去离子水由 Milli-Q 超纯水系统制得。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

标准储备液及内标标准储备液配制:分别准确称取各标准品 0.010 0 g,用甲醇溶解并定容至 100 ml,浓度均为 100 μg/ml, -20 °C 保存。

混合标准溶液配制:临用时,分别取配制的标准储备液,用甲醇稀释成 1 μg/ml 的混合标准溶液。

混合内标标准溶液配制:临用时,分别取配制的内标标准储备液,用甲醇稀释成 1 μg/ml 的混合内标标准溶液。

#### 1.2.2 样品前处理

准确称取均匀样品 2.0 g(精确至 0.01 g),置于 50 ml 离心管中,精密加入混合内标标准溶液 100 μl,再加入 6 ml 乙腈-水(8:2, V/V),振荡 10 min,以 4 600 r/min 离心 10 min。取 C<sub>18</sub> 固相萃取柱(500 mg, 6 ml),用 2 ml 乙腈-水(8:2, V/V)活化,将上清液转至 C<sub>18</sub> 固相萃取柱顶部,收集流出液,于 50 °C 下氮吹至近干。用 0.5 ml 0.1% 甲酸-乙腈

(95:5, V/V)溶解残渣,14 500 r/min 离心 5 min,将上清液转移至进样小瓶中,供 HPLC-Q-TOF-MS 检测。

#### 1.2.3 仪器条件

色谱条件:色谱柱:Agilent Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> 柱(2.1 mm × 150 mm, 2.7 μm);流动相:乙腈(A), 0.1% 甲酸水溶液(B);流速 250 μl/min;梯度洗脱程序:0~3 min, 5% 流动相 A;3~8 min, 流动相 A 线性增至 20%, 保持 3 min;11~20 min, 流动相 A 线性增至 90%, 保持 2 min;22~22.1 min, 流动相 A 线性降至 5%, 保持 5 min;柱温 40 °C;进样量 10.0 μl。

质谱条件:离子源:电喷雾离子源(ESI), CDS 校正系统使用大气压力化学离子源(APCI);扫描模式:正离子扫描;检测方式:全离子扫描;扫描范围  $m/z$  100~1 000;电喷雾电压 5 500 V;雾化气流量(GS<sub>1</sub>)和辅助气流量(GS<sub>2</sub>)均为 55 L/h;气帘气流速(CUR) 35 L/h;离子源温度 600 °C。去簇电压(DP) 80 V;碰撞能量(CE) 10 V。离子累积加速时间 0.25 s。在上述质谱条件下,增加信息相关扫描(information dependent acquisition, IDA),监测响应值超过 1 000 的化合物,得到其子离子信息,扫描范围  $m/z$  100~450, DP: 80 V; CE: 30 V;碰撞能量波动范围(CES) 15 V,离子累积加速时间 0.1 s。一级全扫描获得的高质量精度数据用于筛选及定量分析, IDA 全扫描获得的二级碎片离子信息用于定性确证。

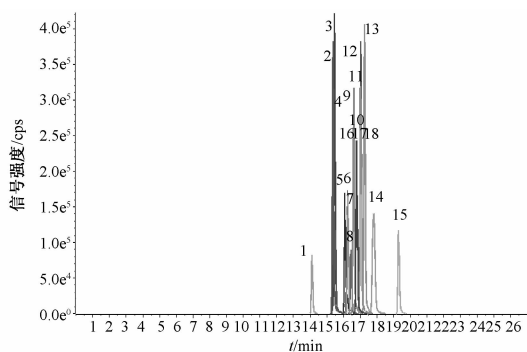
## 2 结果与分析

### 2.1 前处理方法的优化

由于猪肉中富含蛋白质、脂肪及多种矿物质,为了破坏残留药物与蛋白大分子之间的结合,本研究选用乙腈作为蛋白沉淀剂,且同时作为提取溶剂。由于采用乙腈作为提取溶剂时会有较强的基质效应,影响目标物的分离与离子化,采用 C<sub>18</sub> 固相萃取柱作为净化手段,可以较好地去除杂质干扰,处理后色谱图见图 1。

### 2.2 液相条件与质谱条件优化

根据化合物性质及文献报道,分别在正、负离子模式下考察化合物响应。结果表明,糖皮质激素在正、负模式下均能电离,且在正离子模式下,有  $[M+H]^+$  和  $[M+Na]^+$  等多种形式,其中大部分化合物以  $[M+H]^+$  形式响应最好。这可能是由于大部分待测化合物含有羰基等多电子基团,易在正离子模式下电离。由于测得化合物多为碱性化合物,所以本试验在流动相中加入适量甲酸,提高化合物响应。通过精确相对分子质量对得到的总离子流



注:1. 曲安西龙;2. 泼尼松;3. 氢化可的松;4. 泼尼松龙;5. 甲基泼尼松龙;6. 倍他米松;7. 氟米松;8. 倍氯米松;9. 曲安奈德;10. 氟轻松;11. 醋酸氟氢可的松;12. 氟米龙;13. 醋酸可的松;14. 布地奈德;15. 丙酸氯倍他索

图1 糖皮质激素基质加标提取离子流色谱图

Figure 1 High resolution extracted ion chromatograms of 15 GCs in spiked sample

图进行各化合物信号提取。该色谱柱能将试验中绝大部分化合物分离完全,且峰形良好(见图1),各化合物质量偏差均小于3 ppm,结果见表1。

### 2.3 精确相对分子质量数据的建立

数据库收录了本试验涉及的15种化合物的分子式及其理论相对分子质量。并通过对化合物标准品进行分析,获得保留时间及二级碎片离子等信息,用于筛选及进一步的定性确证。得到的高分辨质谱数据由PeakView™软件进行筛选。当筛选结果为阳性时,通过二级特征碎片离子对化合物进行确证。

大部分糖皮质激素化合物均得到精确分子质量为147.0804的碎片离子,如图2所示。经软件分析分子式为 $C_{10}H_{11}O$ ,推测与糖皮质激素类化合物中的环戊烷并多氢菲结构有关。可能为化合物

表1 各化合物信息

Table 1 Mass information of 22 GCs

名称	分子式	保留时间/min	$[M+H]^+$	母离子质量偏差/ppm	子离子	子离子质量偏差/ppm
倍氯米松	$C_{22}H_{29}ClO_5$	16.4	409.177 63	1.7	147.080 4	-1.4
倍他米松	$C_{22}H_{29}FO_5$	16.2	393.207 18	0.9	147.080 4	5.4
布地奈德	$C_{25}H_{34}O_6$	17.8	431.242 82	0.7	147.080 4	3.4
丙酸氯倍他索	$C_{25}H_{32}ClFO_5$	19.3	467.199 51	0.6	373.157 6	1.6
醋酸可的松	$C_{23}H_{30}O_6$	17.2	403.211 52	2.7	343.190 4	1.5
醋酸氟氢可的松	$C_{23}H_{31}FO_6$	17.0	423.217 74	1.8	378.220 1	-1.6
氟米松	$C_{22}H_{28}F_2O_5$	16.3	411.197 76	2.0	121.064 8	6.6
醋酸氟轻松	$C_{24}H_{30}F_2O_6$	16.8	453.208 32	0.4	433.202 1	-0.9
氟米龙	$C_{22}H_{29}FO_4$	17.0	377.212 26	2.2	321.184 9	4.0
氢化可的松	$C_{21}H_{30}O_5$	15.4	363.216 60	0.7	121.064 8	11.6
甲基泼尼松龙	$C_{22}H_{30}O_5$	16.1	375.216 60	-0.5	357.206 0	4.2
泼尼松龙	$C_{21}H_{28}O_5$	15.5	361.200 95	1.0	147.080 4	1.4
泼尼松	$C_{21}H_{26}O_5$	15.3	359.185 30	2.5	147.080 4	-0.7
曲安西龙	$C_{21}H_{27}FO_6$	14.1	395.186 44	2.1	357.169 7	3.4
曲安奈德	$C_{24}H_{31}FO_6$	16.6	435.217 74	0.9	397.201 0	5.8

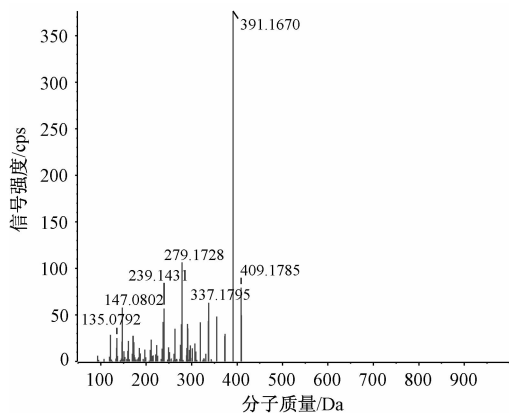


图2 倍氯米松二级碎片离子图

Figure 2 MS/MS full scan spectra of beclometasone

经裂解后,孕甾结构中A环与B环的结构。另外,甲基泼尼松龙检测到与原分子式相差 $H_2O$ 的结构(见图3),推测其结构失去羟基所致。曲安西龙与

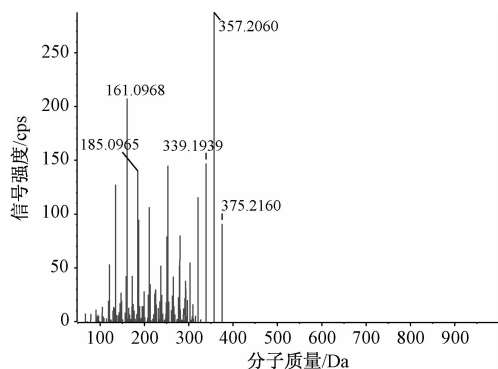


图3 甲基泼尼松龙二级碎片离子图

Figure 3 MS/MS full scan spectra of methylprednisolone

曲安奈德的碎片离子均与母离子相差 $H_3OF$ ,与文献报道一致<sup>[15]</sup>。氟轻松的碎片离子为433.2017,通过软件推测其分子式为 $C_{24}H_{30}O_6F$ ,为氟轻松失去F原子而得。另外,化合物碎片离子的质量偏差比一级全扫描时母离子的质量偏差大,可能是由于碎

片离子的相对分子质量较小,导致相对质量偏差偏大,如碎片 121.064 8,质量偏差为  $6.6 \times 10^{-6}$  和  $11.6 \times 10^{-6}$  ppm,而其他相对分子质量较大的碎片离子的质量偏差普遍小于  $5 \times 10^{-6}$  ppm。

## 2.4 方法学验证

### 2.4.1 检测限

取猪肉空白样品,分别加入不同体积混合标准溶液制备成浓度为 0.1、0.25、0.5、1.0、2.5、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品,涡旋混匀,避光静置 30 min 使其接触充分,按 1.2.2 样品前处理法制备,进样后计算信噪比。以信噪比  $\geq 3$  时的检出浓度作为检测限 (LOD),以信噪比  $\geq 10$  时的检出浓度作为定量限

(LOQ)。结果表明,倍他米松 LOQ 为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,小于农业部第 235 号公告中限量要求,其余糖皮质激素的 LOQ 均  $\leq 1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,能够满足日常检测需求。

### 2.4.2 线性范围

取猪肉空白样品,分别加入不同体积混合标准溶液制备成浓度为 0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10、50、100、250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品,加入内标,涡旋混匀,避光静置 30 min 使其接触充分,按 1.2.2 样品前处理法,并选择结构相似的同位素作为内标进行定量分析。结果表明,绝大部分化合物在 LOQ ~ 250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内,各化合物面积与内标峰面积的比值与浓度之间线性关系良好,见表 2。

表 2 各化合物的 LOD、LOQ、线性方程、*r*、线性范围、内标信息

Table 2 Data detailing the LOD, LOQ, linear range, intercepts and *r* for 15 GCs

名称	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	线性方程	<i>r</i>	线性范围/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	内标
倍氯米松	0.1	0.25	$y = 0.11924x + 0.02677$	0.999 05	0.25 ~ 250	倍氯米松-D <sub>3</sub>
倍他米松	0.25	0.5	$y = 0.25353x + 0.08787$	0.999 56	0.5 ~ 250	倍他米松-D <sub>3</sub>
布地奈德	0.1	0.25	$y = 0.82422x + 0.18454$	0.991 56	0.25 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>
丙酸氯倍他索	0.1	0.1	$y = 0.73891x - 0.03075$	0.998 29	0.1 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>
醋酸可的松	0.25	0.5	$y = 0.31076x + 0.05034$	0.999 37	0.5 ~ 250	倍他米松-D <sub>3</sub>
醋酸氟氢可的松	0.1	0.1	$y = 0.37892x + 0.02617$	0.996 55	0.1 ~ 250	倍氯米松-D <sub>3</sub>
氟米松	0.25	0.5	$y = 0.37847x + 0.04718$	0.995 55	0.5 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>
醋酸氟轻松	0.1	0.25	$y = 0.98694x + 0.16408$	0.998 32	0.25 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>
氟米龙	0.25	0.5	$y = 0.27465x + 0.04039$	0.999 57	0.5 ~ 250	倍他米松-D <sub>3</sub>
氢化可的松	0.25	0.5	$y = 0.25556x + 0.01602$	0.992 99	0.5 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>
甲基泼尼松龙	0.25	0.5	$y = 0.12955x + 0.02254$	0.999 81	0.5 ~ 250	倍他米松-D <sub>3</sub>
泼尼松龙	0.5	1	$y = 0.35664x - 0.01418$	0.993 26	1.0 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>
泼尼松	0.1	0.25	$y = 0.26546x + 0.02779$	0.999 77	0.25 ~ 250	倍他米松-D <sub>3</sub>
曲安西龙	0.25	0.5	$y = 0.05409x + 0.01172$	0.990 06	0.5 ~ 250	倍氯米松-D <sub>3</sub>
曲安奈德	0.1	0.25	$y = 0.83611x + 0.09268$	0.998 31	0.25 ~ 250	泼尼松龙-D <sub>8</sub>

### 2.4.3 精密度与回收率

称取同一来源的空白猪肉样品 18 份,每份 2.0 g,分别添加混合标准溶液及混合内标溶液,制成 1、5、50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  低、中、高 3 种浓度水平的添加样品各 6 份,按 1.2.2 样品前处理法,带入标准曲线计算回收率与精密度。统计结果表明本方法重复性与回收率均较好,结果见表 3。部分化合物如醋酸氟轻松、曲安西龙等回收率略低,其可能原因为使用内标结构与其结构存在差异,未来研究中将寻找更合适的同位素内标进行试验。

## 2.5 方法应用

按照本研究方法对 20 批猪肉进行糖皮质激素类药物残留进行测定,结果共有 1 批样品检出氢化可的松为 25.34  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (见图 4),表明本方法适用于猪肉中兽药残留的检测。

表 3 各化合物的平均回收率、精密度 ( $n = 6$ )

Table 3 Data detailing of the recoveries and precisions for 15 GCs

名称	回收率/%			RSD/%		
	1	2	3	1	2	3
倍氯米松	97.0	101.9	100.0	4.9	3.9	5.2
倍他米松	91.8	89.4	92.5	8.2	6.5	9.8
布地奈德	87.3	80.1	77.6	11.8	13.6	11.3
丙酸氯倍他索	85.9	68.3	65.4	6.5	10.5	17.0
醋酸可的松	98.2	82.6	82.6	13.6	9.0	7.8
醋酸氟氢可的松	72.7	84.3	80.6	12.1	13.0	5.9
氟米松	82.1	65.5	69.7	8.7	7.5	12.6
醋酸氟轻松	65.4	55.6	57.0	10.6	11.4	2.9
氟米龙	100.3	97.4	92.7	5.7	8.0	6.5
氢化可的松	58.1	80.1	90.1	6.7	6.5	5.0
甲基泼尼松龙	98.8	109.0	110.3	8.6	8.4	10.9
泼尼松龙	90.7	91.9	86.1	17.0	6.9	10.9
泼尼松	100.0	95.1	101.1	16.3	9.2	7.1
曲安西龙	47.1	60.6	77.2	19.0	19.6	9.5
曲安奈德	76.4	62.3	64.8	8.8	13.1	4.9

注:1,2,3 表示加标水平分别为 1、5、50  $\mu\text{g}/\text{kg}$



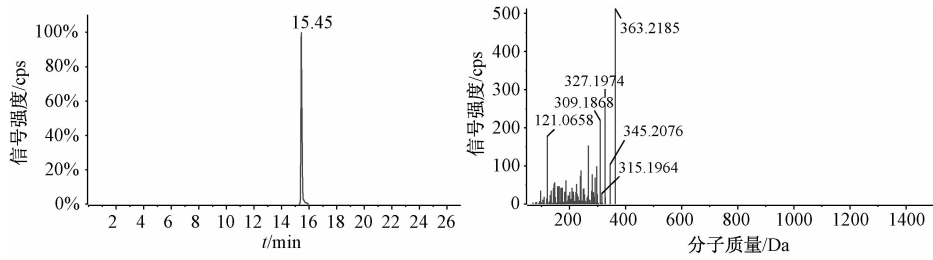


图4 阳性样品中氢化可的松提取离子流图及二级碎片离子图

Figure 4 Extracted ion chromatograms and MS/MS full scan spectra of hydrocortisone in the positive sample

### 3 小结

本文建立猪肉中15种糖皮质激素药物的高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱检测方法。样品经乙腈-水提取,  $C_{18}$ 固相萃取柱净化, 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法测定, 同位素内标定量。该方法前处理简单, 选择性高, 灵敏度好, 各化合物检测限在  $0.1 \sim 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 回收率在  $47.1\% \sim 110.3\%$  之间, 精密度在  $3.9\% \sim 19.0\%$  ( $n=6$ ), 保证方法的准确性, 能满足国内外对猪肉中相应药物的最大残留限量要求。

### 参考文献

- [1] 李飞, 谷丽丽, 张岩, 等. 液相色谱-串联质谱法检测速冻调制肉制品中糖皮质激素类药物残留[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 154-156.
- [2] 牛晋阳, 时宏霞. 液质法测定猪肉中八种糖皮质激素残留[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 212-214.
- [3] 徐佳. 液相色谱-串联质谱法检测鸡肉中7种糖皮质激素残留量[J]. 福建分析测试, 2015, 24(2): 42-47.
- [4] 班付国, 贾振民, 武宁鹏, 等. 猪尿中糖皮质激素类药物残留的UPLC-MS/MS检测方法的研究[J]. 中国农业科技导报, 2008, 10(S2): 22-26.
- [5] 中华人民共和国农业部. 动物性食品中兽药最高残留限量(农业部公告第235号)[Z]. 2002-12-24.
- [6] European Union. Commission regulation(EU) No 37/2010 of 22 December 2009[Z]. 2009-12-22.
- [7] 胡拥明, 王利兵, 袁媛, 等. 糖皮质激素 ELISA 检测方法的建立及筛选性抗体的筛选[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 331-336.
- [8] 赵晓亚, 林雁飞, 胡小钟, 等. 反相高效液相色谱法同时测定化妆品中9种糖皮质激素[J]. 分析实验室, 2009, 28(2): 111-115.
- [9] 徐锦忠, 张晓燕, 丁涛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测鸡肉和鸡蛋中合成类固醇类激素和糖皮质激素[J]. 分析化学研究报告, 2009, 37(3): 341-346.
- [10] 韩立, 宋善道, 李华岑, 等. 液相色谱-串联质谱法测定动物尿液中糖皮质激素类药物[J]. 中国兽药杂志, 2011, 45(5): 26-29.
- [11] Chiesa L, Nobile M, Panseri S, et al. Suitability of bovine bile compared to urine for detection of free, sulfate and glucuronate boldenone, androstadienedione, cortisol, cortisone, prednisolone, prednisone and dexamethasone by LC-MS/MS[J]. Food Chem, 2015, 188(4): 473-480.
- [12] 严华, 云环, 刘鑫, 等. UHPLC-LTQ Orbitrap MS 测定鸡肉组织中5种糖皮质激素残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(8): 909-914.
- [13] 王美玲, 颜鸿飞, 傅善良, 等. 高效液相色谱-离子阱飞行时间质谱对保健食品中激素类成分的快速筛查和确证[J]. 色谱, 2012, 30(10): 980-985.
- [14] 王云凤, 何佳, 常春燕, 等. 应用高分辨 Q Exactive 质谱仪对中成药中非法添加糖皮质激素的筛查和准确质量确证[J]. 分析实验室, 2014, 33(增刊): 81-83.
- [15] 翟立斐, 明红, 潘伟, 等. Q-Exactive 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱在筛查化妆品基质15种糖皮质激素中的应用[J]. 中国科技博览, 2013(12): 244-245.

欢迎投稿《中国食品卫生杂志》网址: [www.zgspws.com](http://www.zgspws.com)