

# 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定 植物性食品中链霉素与双氢链霉素

李敏青<sup>1,2</sup>, 徐娟<sup>1,2\*</sup>, 王岚<sup>1,2</sup>, 安文佳<sup>1,2</sup>, 孙灵慧<sup>1,2</sup>, 何曼莉<sup>1,2</sup>

(1. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623; 2. 广东省动植物与食品进出口技术措施  
研究重点实验室, 广东 广州 510623)

**摘要:** 建立了植物性食品(苹果、芹菜、甜椒、干扁豆)中链霉素(Streptomycin, STR)和双氢链霉素(Dihydrostreptomycin, DHS)的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测方法。样品经磷酸盐缓冲溶液提取, 借助WCX固相萃取柱富集净化后, 采用Atlantis HILIC Silica亲水作用色谱柱(100 mm × 3.0 mm, 3 μm)分离, 乙腈-0.1 mol/L甲酸铵和0.1%甲酸溶液等度洗脱, 以电喷雾电离串联质谱多反应监测(MRM)正离子模式进行检测, 外标法定量。结果显示, 链霉素和双氢链霉素在10~120 μg/L质量浓度范围内线性良好, 相关系数( $r$ )均大于0.999, 定量下限均为125 μg/kg。本底空白的4种样品基质在3个添加水平(125、250、500 μg/kg)下的平均回收率为83.6%~101%, 相对标准偏差为2.3%~7.8%。该方法无需使用对LC-MS联用仪造成污染的离子对试剂, 且方法操作简便、快速、可靠、稳定, 能满足大部分植物性食品中链霉素和双氢链霉素的检测需要。

**关键词:** 植物性食品; 链霉素; 双氢链霉素; 高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)

**中图分类号:** O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)07-0859-06

## Determination of Streptomycin and Dihydrostreptomycin in Vegetable Foods by High Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

LI Min-qing<sup>1,2</sup>, XU Juan<sup>1,2\*</sup>, WANG Lan<sup>1,2</sup>, AN Wen-jia<sup>1,2</sup>, SUN Ling-hui<sup>1,2</sup>, HE Man-li<sup>1,2</sup>

(1. Technology Center of Guangzhou Customs, Guangzhou 510623, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** A method was established for the determination of streptomycin (STR) and dihydrostreptomycin (DHS) in vegetable foods (apple, celery, capsicum and lentil) based on high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC – MS/MS). The sample was extracted with phosphate buffer and cleaned up with a WCX solid phase extraction cartridge. The extracts were separated on an Atlantis HILIC Silica column (100 mm × 3.0 mm, 3 μm) using acetonitrile – 0.1 mol/L ammonium formate and 0.1% formic acid as mobile phases by isocratic elution, then detected by HPLC – MS/MS in positive ion mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode. An external standard method was used for quantitative analysis. The calibration curves for streptomycin and dihydrostreptomycin showed good linearity in the range of 10 – 120 μg/L with their correlation coefficients ( $r$ ) more than 0.999. The limits of quantitation (LOQs) were both 125 μg/kg. The average recoveries for streptomycin and dihydrostreptomycin at three spiked levels of 125, 250 and 500 μg/kg ranged from 83.6% to 101%, with the relative standard deviations (RSDs) of 2.3% – 7.6%. With no need of ion pair reagents resulting in the contamination of liquid chromatography – mass spectrometer, the method is simple, rapid, reliable and stable, and could meet the requirements for determination of streptomycin and dihydrostreptomycin residues in most vegetative samples.

**Key words:** vegetable foods; streptomycin; dihydrostreptomycin; HPLC – MS/MS

链霉素、双氢链霉素是一种广谱氨基糖苷类抗生素,双氢链霉素是将链霉素中链霉糖部分的醛基氧化后所获得的另一种链霉素衍生物,与链霉素有相似的功效。两者常被用于治疗细菌性感染,是防治果树火烧病的植物保护剂,可有效防治植物细菌病害,如苹果和梨的火疫病、黄瓜角斑病、菜豆霜霉病、芹菜细菌性疫病<sup>[1]</sup>。其作用机制为通过抑制肽链延长阻碍细菌合成蛋白质并致其死亡。但两者具有严重的耳毒性及肾毒性且易引发过敏反应,欧盟、美国、日本和中国香港等国家和地区均规定了其最大残留限量<sup>[2]</sup>。其中,中国《GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和欧盟标准对植物性食品中链霉素、双氢链霉素不作最大残留限量要求,而日本肯定列表和新西兰最大残留限量法则规定植物性食品计算链霉素残留量时应将双氢链霉素一同计入,因此在残留检测中应同时检测二者<sup>[3]</sup>。另外,中国香港《食物内残余除害剂规例》和美国最大残留限量标准对仁果类水果、土豆、芹菜、番茄、(甜)辣椒、干扁豆、红豆中链霉素或双氢链霉素的限量要求为0.25~0.50 mg/kg<sup>[4]</sup>。

目前,国内外对于链霉素和双氢链霉素的检测方法主要有微生物法<sup>[5]</sup>、免疫分析法<sup>[6]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[7]</sup>、液相色谱法<sup>[8-9]</sup>和液相色谱-质谱法(LC-MS/MS)<sup>[10-15]</sup>等。其中LC-MS/MS技术兼具灵敏度高、选择性强的优势,广泛应用于链霉素和双氢链霉素药物的分析,并取得了很好的效果,逐渐成为链霉素和双氢链霉素药物残留确证分析的主要方法。我国现行的检测链霉素和双氢链霉素的国家标准以及现有文献所涉及基质多为蜂王浆、奶制品、水产品、饲料、肉制品以及番茄制品、花粉等<sup>[16-20]</sup>,尚未见蔬菜、水果以及粮谷中链霉素和双氢链霉素的检验方法或标准。基于此,本文采用高效液相色谱-串联质谱技术建立了一种适用于多种蔬果及粮谷样品中链霉素和双氢链霉素残留的检测方法,以期为该药剂在植物生态系统中的合理安全用药提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Thermo TSQ Quantiva 液相色谱-串联三重四极杆质谱联用仪,配备电喷雾电离源(ESI)(美国 Thermo Fisher 公司); Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司); XP205 分析天平(感量0.01 g和0.000 1 g,瑞士 Mettler 公司); MiltiReax 型涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); Promax-2020 型水平往复振荡器(德国 Heidolph 公司)。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯,美国 Tedia 公司); 甲酸铵(色谱纯,上海 CNW 公司); 十二水合磷酸氢二钠、磷酸、乙酸(分析纯,广州化学试剂厂); WCX 固相萃取柱(60 mg, Waters 公司); 链霉素、双氢链霉素标准物质(纯度 $\geq$ 98.0%, Dr. Ehrenstorfer 公司); 有机微孔滤膜(0.22  $\mu$ m, 津腾公司); 实验用水为经 Milli-Q 纯水系统制备的超纯水(电阻率为18.2 M $\Omega$ ·cm)。

### 1.2 溶液配制

标准储备液:分别准确称取适量链霉素、双氢链霉素标准品,用水配制成质量浓度为100 mg/L 的标准储备液,于0~4  $^{\circ}$ C 避光保存。准确移取一定体积的链霉素、双氢链霉素的标准储备液,用水稀释配成10 mg/L 混合标准工作液,现用现配。

### 1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件 Atlantis HILIC Silica 色谱柱(100 mm  $\times$  3.0 mm, 3  $\mu$ m); 柱温:40  $^{\circ}$ C; 进样量:5  $\mu$ L; 流速:0.3 mL/min; 流动相为乙腈(A)-0.1 mol/L 甲酸铵(含0.1%甲酸)溶液(B)(体积比1:1),等度洗脱8 min。

1.3.2 质谱条件 离子源:电喷雾离子源(ESI); 扫描方式:正离子扫描,多反应监测模式(MRM); 电喷雾电压:3 500 V; 鞘气(氮气,纯度 $>$ 99.99%):40 Arb, 辅助气(氮气,纯度 $>$ 99.99%):8 Arb, 吹扫气(氮气,纯度 $>$ 99.99%):1 Arb; 离子源温度(TEM):350  $^{\circ}$ C; 传输管温度(TEM):350  $^{\circ}$ C。链霉素和双氢链霉素的保留时间、母离子和碎片离子、碰撞能量以及去簇电压参数见表1。

表1 链霉素和双氢链霉素的质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameters of streptomycin and dihydrostreptomycin

Analyte	Abbreviation	Retention time/min	Precursor ion(Q1) (m/z)	Product ion(Q3) (m/z)	Collision energy/V	RF Lens/V
Streptomycin	STR	3.63	582.21	263.0*, 246.0	32.1, 38.5	175
Dihydrostreptomycin	DHS	3.73	584.30	263.0*, 246.1	31.5, 42.1	237

\* quantitation ion

## 1.4 样品前处理

1.4.1 提取 称取约5.0 g(精确至0.01 g)试样于50 mL具塞塑料离心管中, 蔬果样品加入12 mL提取溶剂(0.02 mol/L磷酸氢二钠溶液, 用磷酸调至pH 7.0), 振荡提取10 min, 以4 500 r/min离心5 min, 收集提取液于25 mL塑料容量瓶中, 残渣再加入10 mL提取溶剂重复提取一次, 合并提取液并用提取溶剂定容至25 mL, 待净化; 豆类(干)样品加入25 mL提取溶剂, 振荡提取10 min, 以4 500 r/min离心5 min, 待净化。

1.4.2 净化 将弱阳离子交换柱WCX依次用3 mL甲醇、3 mL水活化后, 移取上述5 mL样液上柱, 依次用3 mL水、3 mL甲醇淋洗固相萃取小柱, 弃去所有流出液, 再用4 mL乙腈-2%乙酸溶液(体积比1:4)洗脱, 收集洗脱液并定容至5 mL, 涡旋混匀, 吸取1.5 mL溶液于微型高速离心管中, 以12 000 r/min离心5 min, 取上清液过滤膜至进样瓶中, 供LC-MS/MS分析测定。

1.4.3 基质提取标准工作液的制备 称取5份约5 g(精确至0.01 g)阴性试样于50 mL具塞塑料离心管中, 分别加入不同体积的混合标准工作液, 余下操作同“1.4.1”和“1.4.2”所述, 得到最终的定容质量浓度分别为10、25、50、100、120  $\mu\text{g/L}$ 的基质提取标准工作液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理条件的优化

2.1.1 提取溶剂的选择 由于链霉素和双氢链霉素是强极性物质, 易溶于水, 难溶于大多数有机溶剂, 常用的提取试剂有磷酸溶液和磷酸盐缓冲溶液。因此, 实验考察了水、稀磷酸溶液(pH 1.96)、磷酸盐缓冲液(pH 7.0)以及磷酸盐缓冲液+庚烷磺酸钠(0.025 mol/L磷酸钠+0.05 mol/L庚烷磺酸钠)4种溶剂的提取效果。结果发现, 用水和稀磷酸进行提取时的回收率较低(小于40%), 且目标物的峰形和灵敏度均不理想; 而磷酸盐缓冲溶液对样品的酸碱性有一定缓冲作用, 用磷酸调至pH 7.0时, 能保持链霉素和双氢链霉素以稳定阳离子状态存在, 有利于后续SPE柱净化时的离子交换。结果显示, 磷酸盐缓冲溶液(pH 7.0)对链霉素和双氢链霉素的提取效率更高, 而磷酸盐缓冲溶液添加庚烷磺酸钠后对目标化合物的回收并无明显优势, 因此, 本文选择磷酸盐缓冲溶液(pH 7.0)作为提取溶剂。

2.1.2 提取方式的选择 目前食品检测中常用的提取方法有匀浆提取、涡旋提取、超声提取、振荡提取、强化溶剂萃取等, 基于本方法的检测对象为苹果、土豆、芹菜、番茄、(甜)辣椒、干扁豆, 且综合考虑操作时间, 采用添加回收实验分别对超声提取和振荡提取进行了比较。结果显示, 对样品进行批量处理时, 超声提取的样品回收率稳定性较差, 这可能是超声过程中的水温未能持续保持在常温下所致, 因此本实验选择振荡提取。

2.1.3 净化小柱的选择 已有文献和标准中检测链霉素和双氢链霉素时多采用反相 $C_{18}$ 柱、离子交换柱或反相固相萃取柱串联离子交换柱净化, 因此, 本实验考察了 $C_{18}$ 柱、MCX(强阳离子交换)柱、WCX(弱阳离子交换)柱以及反相固相萃取柱串联WCX柱的净化效果。4种SPE柱均依次加入甲醇、水进行活化后, 移取样液上柱, 对于MCX柱、WCX柱和HLB串联WCX柱依次加入水和甲醇进行淋洗,  $C_{18}$ 柱则依次加入水和叔丁基甲基醚-正己烷(4:1, 体积比)进行淋洗, 弃去所有流出液,  $C_{18}$ 柱和MCX柱分别加入甲醇和5%氨水甲醇进行洗脱, 而WCX柱和HLB串联WCX柱则加入2%甲酸甲醇进行洗脱, 收集滤液并定容, 供LC-MS/MS分析测定。结果显示, WCX柱比 $C_{18}$ 柱、MCX柱对目标分析物的选择性更强, 保留能力更佳, 回收率及净化效果更好。另外, 比较了单一WCX柱和采用反相固相萃取柱串联WCX柱两种净化方式, 发现两者的回收率和净化效果相差不大, 均能满足净化要求。

相比于双柱净化,单柱净化简化了操作步骤,节省了分析时间及大量溶剂,具有简单、快速、净化效果好、回收率高等优点。因此,在满足本实验检测要求的前提下,并综合考虑检测成本,最终确定 WCX 柱作为净化小柱。

**2.1.4 洗脱液的选择** WCX(弱阳离子交换)柱中待测物的洗脱常用酸性甲醇溶液,若酸含量太少,不利于待测物洗脱,而酸的含量太多又可能会有较多的干扰物被洗脱下来。因此,实验考察了 2% 甲酸甲醇、5% 甲酸甲醇、10% 甲酸甲醇以及乙腈-2% 乙酸溶液(1:4, 体积比)4 种溶剂的洗脱效果。结果表明,目标物回收率未随溶剂中甲酸含量的升高而提高,4 种溶剂洗脱效果相当,由于 Atlantis Hilic Silica 色谱柱在使用时应尽量避免使用甲醇。因此,实验选用乙腈-2% 乙酸溶液进行洗脱。

## 2.2 色谱-质谱条件优化

**2.2.1 色谱柱的选择** 链霉素和双氢链霉素属于碱性化合物,易溶于水,极性很强,在传统的反相色谱柱上几乎无保留。已有文献大多采用离子对色谱分析方法,即在流动相中加入离子对试剂增加被测化合物的保留以获得满意的分离效果,但采用液相色谱-质谱法时,即使离子对试剂是易挥发的(如七氟丁酸)依旧难以避免其在质谱系统残留产生离子抑制作用,特别是对负离子检测模式的影响更加严重,且使用完离子对试剂后需长时间清洗方可使质谱仪恢复正常,在便捷性上具有较大局限。本研究采用 Spursil-C<sub>18</sub>(150 mm × 4.6 mm, 3 μm)、Inertsil ODS-4(150 mm × 2.1 mm, 3 μm)以及亲水作用的正相硅胶柱 Atlantis Hilic Silica(100 mm × 3.0 mm, 3 μm)3 种色谱柱在各自适用的优化色谱条件下对链霉素和双氢链霉素标准溶液进行测定。结果显示:链霉素在 Spursil-C<sub>18</sub>柱上的峰形很差,且响应及灵敏度低;在 Inertsil ODS-4 色谱柱上几乎无保留,约在 0.7 min 时即出峰;而在亲水作用的正相硅胶柱 Atlantis Hilic Silica 上的保留较好,出峰时间约在 4.6 min(图 1),因此选择 Atlantis Hilic Silica 色谱柱进行实验。

**2.2.2 流动相的选择** 由于本研究采用 Atlantis Hilic Silica 色谱柱进行分离,且在正离子模式下检测,依据 Waters 公司推荐,有机相常用乙腈溶液,水相一般为乙酸铵或甲酸铵的水溶液、乙酸或甲酸的水溶液,或者盐和酸同时使用的水溶液。由于液相色谱-质谱联用中盐的使用通常可改善待测物的峰形和灵敏度,因此实验考察了不同浓度(0.005、0.01、0.1 mol/L)甲酸铵和 0.1% 甲酸水溶液为水相时的检测效果,发现甲酸铵浓度为 0.1 mol/L 时,待测物的响应比 0.01 mol/L 时更高,且峰形更对称不拖尾,因此选择甲酸铵浓度为 0.1 mol/L。另外,质谱中测定正离子时,添加酸有利于提高待测物的离子化效率,提高检测灵敏度。实验考察了不同甲酸含量(0.1%、0.2%)对实验的影响,结果显示,甲酸含量为 0.2% 时,待测物的峰形拖尾明显,灵敏度更低,且过多的酸会损害色谱柱和质谱仪。因此,选择流动相为乙腈-0.1 mol/L 甲酸铵(含 0.1% 甲酸)溶液。此外,实验过程中还发现采用 Atlantis Hilic Silica 色谱柱进行梯度洗脱时,如果下一针没有达到流动相充分平衡,该柱的柱残留效应会很强,难以获得良好的重现性,需多次用空白溶液进样方式洗针方能消除上一针残留,因此,为消除柱残留效应以获得良好的重现性,流动相采用等度洗脱。

**2.2.3 质谱条件的优化** 根据欧盟(2002/657/EC)指令规定,质谱联用检测应在确定母离子的基础上选择 2 个以上的子离子。通过对链霉素和双氢链霉素的标准溶液进行一级质谱全扫描,确定其分子离

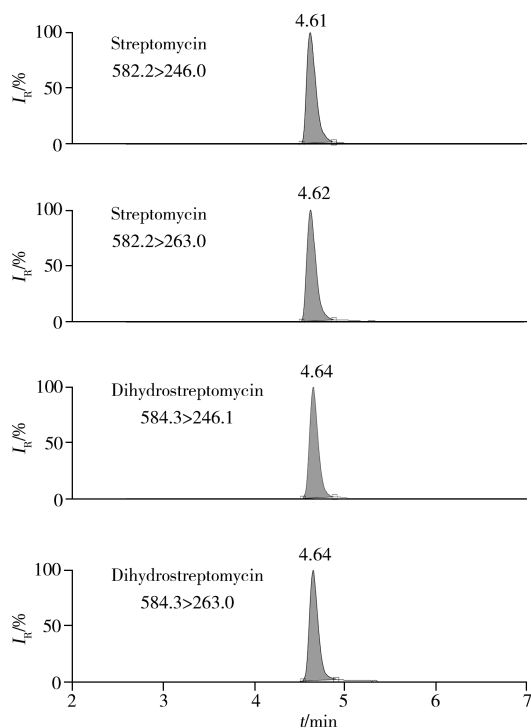


图 1 Atlantis Hilic Silica 色谱柱对链霉素和双氢链霉素分离的色谱-质谱图

Fig. 1 Separation of streptomycin and dihydrostreptomycin by Atlantis Hilic Silica chromatographic column

子峰 $[M+H]^+$ 分别为  $m/z$  582.2 和  $m/z$  584.3, 再对分子离子峰进行二级质谱全扫描, 发现链霉素的主要特征碎片为  $m/z$  263.0、246.0, 双氢链霉素为  $m/z$  263.0、246.1。同时对碰撞气能量、毛细管电压和去簇电压等质谱参数进行了优化, 结果见表1。

### 2.3 方法学验证

**2.3.1 标准曲线、线性范围与定量下限** 本实验采用阴性苹果加标 0.25 mg/kg 样品(重复 6 次测定)分别考察了在标准溶液工作曲线、基质匹配工作曲线和基质提取标准工作曲线 3 种曲线下的平均回收率(基质匹配工作曲线是指在样品处理后, 最终定容时加入各浓度标准溶液; 基质提取标准工作曲线则是指在样品称样后即加入各浓度标准溶液, 按样品处理)。实验结果表明, 6 份样品以标准溶液曲线计算得链霉素和双氢链霉素的绝对平均回收率为 33% 和 36%, 以基质匹配曲线计算分别为 55% 和 62%, 而以基质提取标准曲线计算为 92.3% 和 100%。由此可见, 植物性食品中的基质效应非常明显, 并且食品在提取和净化前处理过程中也存在较大损失, 目前由于未能找到合适的内标物来校正链霉素和双氢链霉素, 因此采用基质提取标准溶液考察其标准曲线。分别配制质量浓度为 10、25、50、100、120  $\mu\text{g/L}$  的链霉素和双氢链霉素基质提取标准工作液(见“1.4.3”所述), 以待测物峰面积对其质量浓度绘制标准曲线, 链霉素和双氢链霉素在苹果、芹菜、甜椒、干扁豆中的标准曲线见表2。结果表明, 4 种基质下的链霉素和双氢链霉素的线性良好( $r^2 \geq 0.999$ )。以方法的最低添加水平作为定量下限<sup>[21]</sup>, 得链霉素和双氢链霉素定量下限为 0.125 mg/kg, 低于中国香港《食物内残余除害剂规例》的最大残留限量 0.25 mg/kg<sup>[4]</sup>。

**2.3.2 回收率与相对标准偏差** 实验以苹果、芹菜、甜椒、干扁豆为空白样品基质, 分别进行 125、250、500  $\mu\text{g/kg}$  3 个浓度水平的加标回收试验, 每个浓度平行实验 6 次, 在优化条件下测定。结果显示, 链霉素和双氢链霉素在 3 个浓度水平下的平均回收率为 83.6%~101%, 相对标准偏差(RSD)为 2.3%~7.6%, 由此可见, 通过基质提取标准曲线校正后均可达到规定的回收率要求, 能够满足链霉素和双氢链霉素同时分析的要求。空白苹果样品中添加 125  $\mu\text{g/kg}$  链霉素和双氢链霉素的 MRM 图见图2。

表2 不同植物性食品中链霉素和双氢链霉素的线性方程、相关系数及加标回收率与相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )  
Table 2 Regression equations, correlation coefficients, average recoveries and relative standard deviation(RSD,  $n=6$ )

Matrix	Analyte	Regression equation	Correlation coefficient ( $r$ )	Spiked ( $\mu\text{g/kg}$ )	Recovery (%)	RSD (%)
Apple	Streptomycin	$y = 544.5x - 1.826$	0.999 6	125, 250, 500	90.4, 92.3, 86.2	4.2, 4.6, 4.0
	Dihydrostreptomycin	$y = 1\ 091x - 99.81$	0.999 7	125, 250, 500	95.8, 100, 87.7	4.9, 2.3, 4.9
Celery	Streptomycin	$y = 892.1x - 69.2$	0.999 6	125, 250, 500	91.0, 89.5, 86.3	4.5, 5.7, 4.3
	Dihydrostreptomycin	$y = 1\ 728x - 678.6$	0.999 9	125, 250, 500	92.9, 98.3, 88.8	4.2, 3.3, 5.6
Capsicum	Streptomycin	$y = 723.8x - 513.1$	0.999 8	125, 250, 500	84.9, 86.3, 83.6	3.1, 4.1, 4.2
	Dihydrostreptomycin	$y = 1\ 401x - 759.1$	0.999 7	125, 250, 500	92.6, 94.2, 92.4	4.3, 4.0, 5.2
Lentil	Streptomycin	$y = 545.9x + 579.6$	0.999 3	125, 250, 500	93.7, 89.8, 101	7.1, 6.9, 7.2
	Dihydrostreptomycin	$y = 929.4x - 546.9$	0.999 8	125, 250, 500	89.8, 89.7, 98.9	7.5, 7.1, 7.6

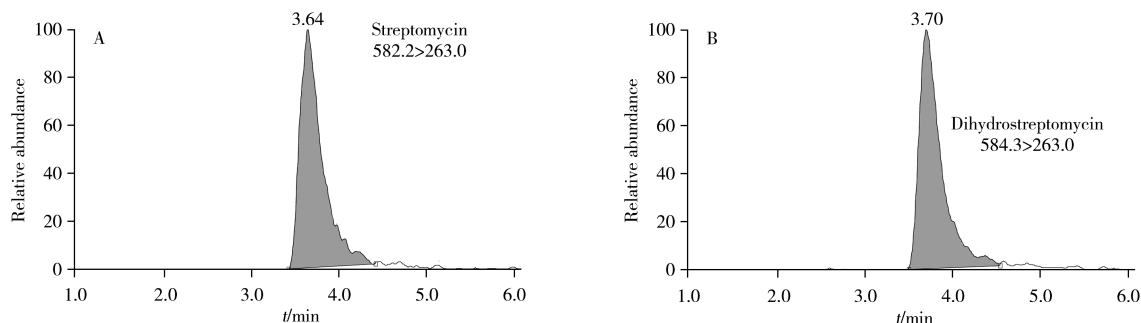


图2 空白苹果样品中添加 125  $\mu\text{g/kg}$  链霉素(A)和双氢链霉素(B)的 MRM 谱图

Fig.2 MRM chromatograms of apple spiked with 125  $\mu\text{g/kg}$  streptomycin and dihydrostreptomycin

**2.3.3 实际样品检测** 采用本方法对市售蔬菜(芹菜、甜椒和黄瓜)、水果(苹果、梨和西红柿)、粮谷(红豆和扁豆)共 30 个样品进行链霉素和双氢链霉素的残留测定, 结果显示, 在所有样品中均未检出链霉素及双氢链霉素残留。

### 3 结 论

本研究建立了植物性食品中链霉素和双氢链霉素的固相萃取/高效液相色谱-串联质谱测定方法。该方法采用单柱净化,具有样品前处理简单,线性范围宽,重现性好等特点。方法采用 WCX 固相萃取柱富集净化,乙腈-2% 乙酸水溶液洗脱,成本低,效果稳定,经亲水作用 HILIC 色谱柱分离,能避免离子对试剂抑制离子化效率,提高灵敏度,有效排除了复杂基质对目标物的干扰并满足目标物的定性和定量检测要求。

#### 参考文献:

- [1] Gong Z G, Su M, Ji X C, Li S Y, Wan Y P. *Chin. J. Chromatogr.* (巩志国, 苏敏, 季新成, 李世雨, 万宇平. 色谱), **2012**, 30(1): 33-38.
- [2] Lin F, Xi X L, Chen J, Xu J. *Food Safety Analysis and Testing Technology*. 1st ed. Beijing: Chemical Industry Press (林峰, 奚星林, 陈捷, 徐娟. 食品安全分析检测技术. 1 版. 北京: 化学工业出版社), **2015**: 121-122.
- [3] Ministry of Health, Labour and Welfare Notification No. 499. Positive List System Maximum Residue Limits(MRLs) List of Agricultural Chemicals in Foods(食品中农业化学品最大残留限量标准. 日本肯定列表 499 公号).
- [4] Hongkong - Pesticide Residues in Food Regulation. Hongkong - Regulations on Residual Pesticides in Food(中国香港 - 食物内除害剂残余规例. 香港特别行政区政府食品安全中心). **2014**.
- [5] Guo W X, Wang G Z, Li Z H, Yao C Z, Xue Q, Jin H R, Sun D. *Chin. J. Vet. Drug.* (郭文欣, 王国忠, 李朝华, 姚春翥, 薛强, 金慧然, 孙丹. 中国兽药杂志), **2010**, 35(2): 24-26.
- [6] Yu Q F, Chen C L, Sun L N, Lin X, Xie J H. *Prog. Agric. Prod.* (余奇飞, 陈翠莲, 孙莉娜, 林洵, 谢建华. 农产品加工), **2005**, 11(47): 72-75.
- [7] Martina P, Michael P. *J. Chromatogr. A*, **1999**, (840): 81-91.
- [8] Omar G, Graciela M. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2007**, (43): 625-630.
- [9] GB/T 21164-2007. Determination of Streptomycin and Dihydrostreptomycin Residues in Royal Jelly—Liquid Chromatography Method. National Standards of the People's Republic of China(蜂王浆中链霉素、双氢链霉素残留量测定 液相色谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [10] Wang Z J, Xie C, Yeung S, Wang J, Chow M S S. *J. Wiley.*, **2018**, doi: 10.1002/6mc.4408.
- [11] Du Y, Yang H Y, Xu W D. *Chin. J. Antibiot.* (杜玥, 杨慧元, 徐伟东. 中国抗生素杂志), **2009**, 34(11): 669-677.
- [12] Zhang W, Sheng Y G, Gu S Q, Deng X J, Chen S S. *J. Instrum. Anal.* (张伟, 盛永刚, 古淑青, 邓晓军, 陈舜胜. 分析测试学报), **2014**, 33(6): 688-692.
- [13] Liu X M, Zhao S J, Zhang J J, Cao Y P, Zhang S J, Sun H X. *J. Instrum. Anal.* (刘晓茂, 赵淑军, 张进杰, 曹亚平, 张守军, 孙海侠. 分析测试学报), **2008**, 27(12): 1351-1354.
- [14] He Q, Kong X H, Zhao J, Li J H, Le A S, Wu S M. *J. Instrum. Anal.* (何强, 孔祥虹, 赵洁, 李建华, 乐爱山, 吴双民. 分析测试学报), **2010**, 29(7): 691-694.
- [15] Huang J, Yin Y, Xu J Z, Liu Y, Chen G S, Zhang X Y, Yang W Q, Shen C Y, Chen H L, Zhang R. *Chin. J. Chromatogr.* (黄娟, 殷耀, 徐锦衷, 刘艳, 陈国松, 张晓燕, 杨雯笈, 沈崇钰, 陈惠兰, 张睿. 色谱), **2012**, 30(1): 33-38.
- [16] GB/T 21330-2007. Method for the Determination of Streptomycin Residues in Amminal Original Food Enzyme-linked Immunosorbent Assay. National Standards of the People's Republic of China(动物源性食品中链霉素残留量测定方法 酶联免疫法. 中华人民共和国国家标准).
- [17] GB/T 22945-2008. Determination of Streptomycin, Dihydrostreptomycin and Kanamycin Residues in Royal Jelly - LC - MS/MS Method. National Standards of the People's Republic of China(蜂王浆中链霉素、双氢链霉素和卡那霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [18] Ministry of Agriculture. No. 1077 Bulletin of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China(农业部. 中华人民共和国农业部公告第 1077 号). [2008-08-12]. <http://std.gd.ciq/gssw/stdinfo.jsp>.
- [19] SN/T 4521-2016. Determination of Streptomycin and Dihydrostreptomycin Residues in Tomato Paste for Export - LC - MS/MS Method. National Standards of the People's Republic of China(出口番茄酱中链霉素和双氢链霉素的测定 液相色谱-质谱/质谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [20] SN/T 4778-2017. Determination of Streptomycin and Dihydrostreptomycin in Pollen for Export - LC - MS/MS Method. National Standards of the People's Republic of China(出口花粉中链霉素和双氢链霉素的测定 液相色谱-质谱/质谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [21] Zhao M J, Guo H N, Shao H, Jin F, Jin M J, She Y X, Wang S S, Zheng L F, Wang J. *J. Instrum. Anal.* (赵民娟, 郭虹娜, 邵华, 金芬, 金茂俊, 余永新, 王珊珊, 郑鹭飞, 王静. 分析测试学报), **2018**, 37(11): 1316-1321.