

鸭肉中强力霉素残留的 SERS 快速检测

赵进辉, 袁海超, 胡琪, 彭义杰, 洪茜, 刘木华

(江西农业大学工学院, 生物光电及应用重点实验室, 江西南昌 330045)

摘要: 以表面增强试剂 OTR202 和 OTR103 作为表面增强拉曼光谱 (SERS) 的活性基底, 探索建立一种鸭肉中强力霉素(DC) 残留的 SERS 检测方法。首先对 DC 水溶液、鸭肉提取液和含 DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱特征进行了对比分析。然后研究了含 DC 的鸭肉提取液加入量和吸附时间分别对 SERS 信号强度的影响, 确定了含 DC 的鸭肉提取液加入量为 20 μL , 最佳吸附时间为 1 min。最后取 1270 与 1242 cm^{-1} SERS 信号强度比 (I_{1270}/I_{1242}) 来建立预测鸭肉提取液中 DC 残留的标准曲线。试验结果表明, 鸭肉提取液中 DC 质量浓度范围为 4~30 mg/L 时, 鸭肉提取液中 DC 质量浓度与 I_{1270}/I_{1242} 之间呈良好的线性关系。应用得到的标准曲线对含不同质量浓度 DC 的鸭肉提取液进行预测, 预测集的相关系数(r)和预测均方根误差(RMSEP)分别为 0.9762 和 3.0036, 鸭肉提取液中 DC 的检出限可达 1.346 mg/L, 这说明本文研究方法用于鸭肉中的 DC 残留快速检测是可行的。

关键词: 强力霉素; 表面增强拉曼光谱; 鸭肉; 快速检测

文章编号: 1673-9078(2017)2-238-242

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.2.036

Rapid Detection of Doxycycline Residues in Duck Meat Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy

ZHAO Jin-hui, YUAN Hai-chao, HU Qi, PENG Yi-jie, HONG Qian, LIU Mu-hua

(Optics-Electrics Application of Biomaterials Lab, College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: The surface strengthening agents OTR202 and OTR103 were used as active substrates for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), and a method for the detection of doxycycline residues in duck meat using SERS was established in this study. First, the SERS spectral characteristics of doxycycline aqueous solution, duck meat extract, and duck meat extract containing doxycycline were analyzed and compared. The effects of the amount of added duck meat extract containing doxycycline and the adsorption time on SERS intensity were then investigated, and the optimum amount of added duck meat extract containing doxycycline and optimum adsorption time were 20 μL and 1 min, respectively. A standard curve to predict the doxycycline residues in duck meat was established using the SERS intensity ratio at 1270 and 1242 cm^{-1} (I_{1270}/I_{1242}). The experimental results showed that a good linear relationship between the doxycycline concentration in duck meat extract and I_{1270}/I_{1242} was obtained when the doxycycline concentration in duck meat extract was between 4 and 30 mg/L. The obtained standard curve was utilized to predict the doxycycline concentration in the duck meat extract, and the correlation coefficient (r) and the root mean squared error of prediction (RMSEP) were 0.9762 and 3.0036, respectively. The detection limit of doxycycline in duck meat extract reached 1.346 mg/L. The experimental results showed that it was feasible to predict doxycycline residue levels in duck meat using the method described in this paper.

Key words: doxycycline; surface enhanced Raman spectroscopy; duck meat; rapid detection

鸭肉是中国仅次于鸡肉的第二大类禽肉消费品^[1]。但近年来, 鸭肉及其制品中的抗生素残留事件时

收稿日期: 2015-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31660485); 国家自然科学基金项目 (31101295); 江西省科技厅对外科技合作计划 (20132BDH80005); 江西省科技厅科技支撑项目 (20121BBG70058)

作者简介: 赵进辉 (1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事光谱分析与检测方面的研究

通讯作者: 刘木华 (1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事光谱分析与检测方面的研究

常发生。2012 年中央电视台和深圳卫视等媒体暴光的“28 d 速生鸭”事件报道; 2013 年发生了“鸭舌制品含甜蜜素”事件; 2014 年 12 月中央电视台暴光的“养鸭用抗生素滥用”事件报道。这些事件说明有必要研究出一种鸭肉中抗生素残留快速检测方法。强力霉素 (Doxycycline, DC) 是一种四环素类抗生素, 具有十二元并四苯的线性四环结构^[2]。DC 在鸭养殖中常被用于促进鸭生长和预防和治疗衣原体、支原体等病原体引起的疾病^[3]。但不合理的使用 DC 容易造成鸭肉中 DC 残留超标, 进而通过食物链对人体健康造成一

些潜在危害,如过量的 DC 残留会影响到儿童牙齿发育及骨骼生长。中国规定禽肉中 DC 的最大残留限量为 0.1×10^{-6} 。虽然酶联免疫分析法^[4-6],微生物法^[7,8]和理化检测法^[9]等常规方法可用于鸭肉中 DC 残留检测,但这些方法前处理繁琐、检测耗时长。基于此,进行鸭肉中 DC 残留快速检测方法研究是一项非常有意义的工作。

表面增强拉曼光谱(Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)作为一种灵敏度高的化学成分检测方法,具有操作简便,测试分析时间较短等诸多优点,因此其在农兽药残留检测方面的应用日益受到了广泛关注^[10,11]。J.F.Li 等^[12]利用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱技术进行了橘子皮中农药残留检测研究。马海宽等^[13]对两种磺胺类抗生素磺胺甲基嘧啶和磺胺二甲基嘧啶进行了 SERS 分析,检测限分别达到 0.16 和 0.59×10^{-6} 。Zhang 等^[14]对鱼产品中的恩诺沙星、呋喃唑酮和孔雀绿残留进行了 SERS 检测分析研究。目前,尚未见有关鸭肉中 DC 残留 SERS 检测的分析研究报告。因此,本研究尝试建立一种鸭肉中 DC 残留的 SERS 检测方法,可为实现鸭肉中 DC 残留的快速检测打下良好的基础。

本研究分析了 DC 水溶液、鸭肉提取液和含 DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱特征,研究了含 DC 的鸭肉提取液与吸附时间分别对 SERS 信号强度的影响,建立了预测鸭肉中 DC 残留的 SERS 线性回归方程,对鸭肉中 DC 残留快速检测的实现有着重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

麻鸭(购于江西农业大学菜市场);DC 标准品(纯度约为 98.7%,购于中国标准物质网);表面增强试剂 OTR202(金胶)、OTR103(购于欧普图斯光学纳米科技有限公司);乙酸乙酯;超纯水。

1.2 仪器设备

RamTracer®-200 型便携式拉曼光谱仪(欧普图斯光学纳米科技有限公司);T10 型实验室超纯水机(湖南科尔顿水务有限公司);JK-50B 型超声波清洗器(合肥金尼克机械有限公司);FA1004B 型电子天平(精度为 0.1 mg,上海上平仪器有限公司);VORTEX-5 漩涡混合器(海门市其林贝尔仪器有限公司);JW-1024 低速离心机(安徽嘉文仪器装备有限公司);JJ-2B 型组织捣碎匀浆机(江苏省金南仪器厂)。

1.3 实验方法

(1)制备鸭肉提取液^[15]:取 200 g 鸭胸脯肉用组织捣碎匀浆机充分捣碎均匀,并标明标记于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下密封冷冻保存。每次称取 5 g 均质试样放入 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙酸乙酯,涡旋混匀 2 min,超声振荡 10 min,4500 r/min 离心 15 min,取上清液;残留物再重复提取一次,合并上清液,混合均匀后用快速滤纸过滤。

(2)配制 DC 标准溶液:称取 5 mg 的 DC 标准品,用少量超纯水溶于 50 mL 棕色容量瓶中,超声溶解后再定容至刻度,得到 100 mg/L 的 DC 标准溶液。实验过程中用超纯水稀释成不同质量浓度的 DC 的标准工作液。

(3)配制鸭肉提取液中的 DC 加标样品:称取 5 mg 的 DC 标准品,用鸭肉提取液溶于 50 mL 棕色容量瓶中,超声溶解后再用鸭肉提取液定容至刻度,得到含 100 mg/L DC 的鸭肉提取液溶液备用。实验过程中用鸭肉提取液稀释成不同 DC 含量的鸭肉提取液溶液。

(4)将 500 μL OTR202、20 μL 不同 DC 含量的鸭肉提取液和 100 μL OTR103 依次加入到 2 mL 玻璃进样瓶中,混合均匀后放入样品池中进行 SERS 光谱采集。

(5)SERS 光谱的采集。使用便携式拉曼光谱仪采集不同 DC 质量浓度的鸭肉提取液加标样本的 SERS 光谱。每个样本采集 5 次 SERS 光谱,并取其平均值作为该样本的原始 SERS 光谱,并取区间 $400\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 进行 SERS 光谱分析。便携式拉曼光谱参数设置如下:光谱仪激光功率 200 mW,激光波长 785 nm,扫描光谱范围 $100\sim 3300\text{ cm}^{-1}$,分辨率 6 cm^{-1} ,信号相对强度范围 $0\sim 60000$,积分时间 10 s,积分 2 次平均。

2 结果与分析

2.1 SERS 光谱预处理

图 1 给出了含 15.0 mg/L DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱背景扣除效果图。从图 1 中的曲线 a 可以看出,原始的 SERS 光谱中不仅包含了被测样本的 SERS 信号,还包含了荧光与各种背景信号。为降低荧光与各种背景信号对 SERS 分析的影响,本研究采用自适应迭代重加权惩罚最小二乘法(Adaptive iteratively reweighted penalized least squares, air-PLS)来扣去荧光与各种背景信号。从图 1 中的曲线 c 可以

看出,在保持 SERS 光谱峰形的情况下,air-PLS 法可较好的扣除原始 SERS 光谱中的荧光与各种背景信号,为鸭肉中 DC 残留检测的 SERS 光谱分析打下了良好的基础。

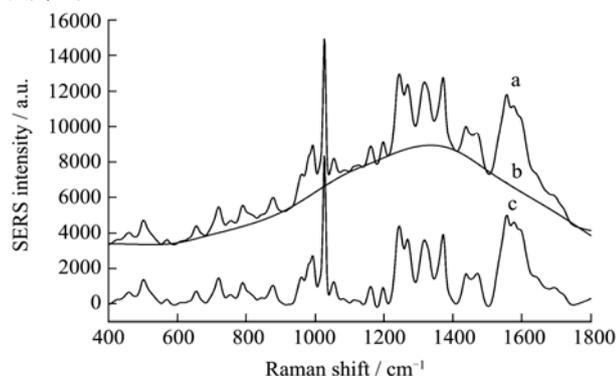


图1 基于 air-PLS 的背景扣除结果

Fig.1 Results of background subtraction using air-PLS

注: a, 原始 SERS 光谱; b, 拟合背景信号; c, 扣除背景信号后的 SERS 光谱。

2.2 样本的紫外-可见吸收光谱

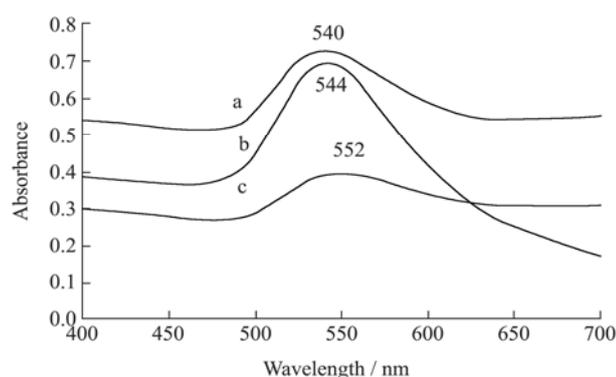


图2 OTR202+OTR103 (a)、OTR202 (b) 和 OTR202+DC+OTR103 (c) 的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-vis absorption spectra of (a) OTR202 + OTR103, (b) OTR202, and (c) OTR202 + DC + OTR103

图 2 给出了 OTR202+OTR103、OTR202 和 OTR202+DC+OTR103 的紫外-可见吸收光谱。从图 2b 可以看出,纳米金溶胶 OTR202 的紫外-可见吸收光谱的最大吸收峰在 544 nm 处,半峰宽约为 56 nm,较小的半峰宽说明该金纳米颗粒的形貌或粒径较为单一。由图 2a 可以看出,OTR202 与 OTR103 混合物的紫外-可见吸收光谱的最大吸收峰在 540 nm 处,相对于 OTR202 的最大吸收峰位置蓝移了 4 nm,这可能是由金纳米颗粒 OTR202 与 OTR103 结合后使金纳米颗粒的平均粒径发生变化导致的。从图 2c 可知,当 DC、OTR202 和 OTR103 混合后,其混合溶液的紫外-可见吸收光谱的最大吸收峰在 552 nm 处,相对于 OTR202+OTR103、OTR202 的紫外-可见吸收光谱的

最大吸收峰分别红移了 12 和 8 nm,且其半峰宽增大。这说明 DC 与 OTR202、OTR103 混合后,DC 已吸附到金纳米金颗粒表面上,并改变了其表面等离子体共振性质,金纳米颗粒的粒径大小或者聚集程度也发生了变化。

2.3 样本的拉曼光谱特征

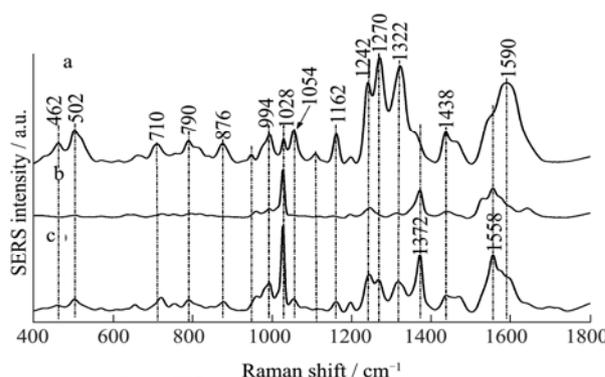


图3 DC 水溶液 (a)、鸭肉提取液 (b) 和含 DC 的鸭肉提取液 (c) 的 SERS 光谱

Fig.3 SERS spectra of (a) doxycycline aqueous solution, (b) duck meat extract, and (c) duck meat extract containing doxycycline

图 3 给出了 DC 水溶液、鸭肉提取液和含 DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱。由图 3a 可知,DC 水溶液的主要 SERS 特征峰有: 462、502、710、790、876、994、1028、1054、1162、1242、1270、1322、1438 和 1590 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$)。由图 3b 可知,鸭肉提取液的 SERS 光谱上出现了 1028、1372、1558 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) 等几个 SERS 特征峰。从图 3c 可以看出,876、1054、1162、1270 cm^{-1} 等 DC 水溶液的 SERS 特征峰出现在含 DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱上,同时这些 SERS 特征峰又没有与鸭肉提取液的 SERS 特征峰发生重合。基于此,876、1054、1162、1270 cm^{-1} 可以作为鸭肉提取液中 DC 鉴别的 SERS 特征峰,同时说明本研究方法用于鸭肉中 DC 残留检测是可行的。而这几个 SERS 特征峰又以 1270 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度最强,因此,本研究选择 1270 cm^{-1} 作为鸭肉中 DC 残留检测的 SERS 分析特征峰。SERS 特征峰 1270 cm^{-1} 主要是由苯环的伸缩振动产生的^[2,16]。

2.4 样品的加入量对 SERS 信号强度的影响

为了分析样品加入量对 SERS 信号强度的影响,向 2 mL 玻璃进样瓶中依次加入 500 μL OTR202,不同体积(10、15、20、25 和 30 μL)的含一定质量浓度 DC 的鸭肉提取液与 100 μL OTR103,混合均匀后采集混合体系的 SERS 光谱。图 4 给出了该混合体系特

征峰 1270 cm^{-1} 的 SERS 信号强度随含 DC 的鸭肉提取液加入量的变化情况。从图 4 可以看出, 不同体积的含 DC 的鸭肉提取液与金纳米颗粒混合, 1270 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度也不一样, 其强度随样品加入量的增加呈先增强后减弱的趋势。这可能是由于两者的混合比例对吸附效果产生了较大影响, 进而影响到 SERS 信号强度。当含 DC 的鸭肉提取液的加入量为 $20\text{ }\mu\text{L}$ 时, 1270 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度最强, 说明含 DC 的鸭肉提取液的加入量为 $20\text{ }\mu\text{L}$ 时金纳米颗粒对 DC 的吸附效果最佳。因此, 本研究确定含 DC 的鸭肉提取液的加入量为 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。

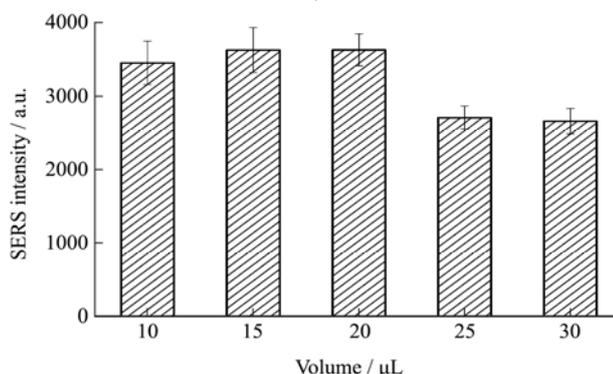


图 4 样品加入量对含 DC 的鸭肉提取液 SERS 信号强度的影响

Fig.4 Effect of the amount of added duck meat extract containing doxycycline on SERS intensity

2.5 吸附时间对 SERS 信号强度的影响

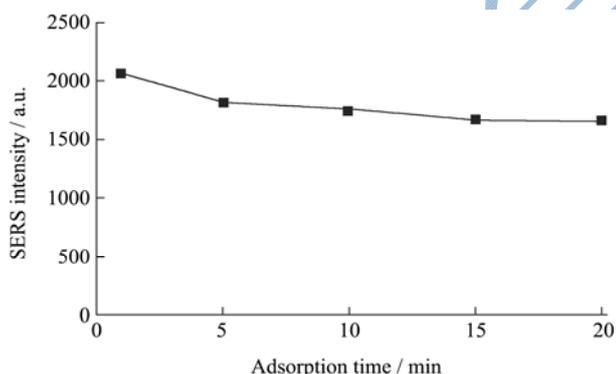


图 5 吸附时间对 SERS 信号强度的影响

Fig.5 Effect of adsorption time on SERS intensity

为研究吸附时间对 SERS 信号强度的影响, 考查了 $500\text{ }\mu\text{L}$ OTR202、 $20\text{ }\mu\text{L}$ 含同一质量浓度 (12 mg/L) DC 的鸭肉提取液和 $100\text{ }\mu\text{L}$ OTR103 的实验条件下的混合体系在特征峰 1270 cm^{-1} 处 SERS 信号强度随吸附时间变化情况。由图 5 可知, 随着含 DC 的鸭肉提取液与活性基底的吸附等待时间的增加, 混合物溶液的 SERS 信号强度在特征峰 1270 cm^{-1} 处强度逐渐降低。这可能是由于纳米金溶胶与含 DC 的鸭肉提取液混合后产生一定程度的聚集, 随着时间的增加, 决定 SERS

增强效果的活性热点与含 DC 的鸭肉提取液结合产生的增强效果逐步降低。当吸附时间为 1 min 时, 1270 cm^{-1} 处的 SERS 信号强度最强, 说明当金纳米颗粒聚集 1 min 时产生的活性热点能与待测样品结合产生的增强效果最佳。因此实验确定了最佳吸附时间为 1 min 。

2.6 标准曲线的确定与预测结果

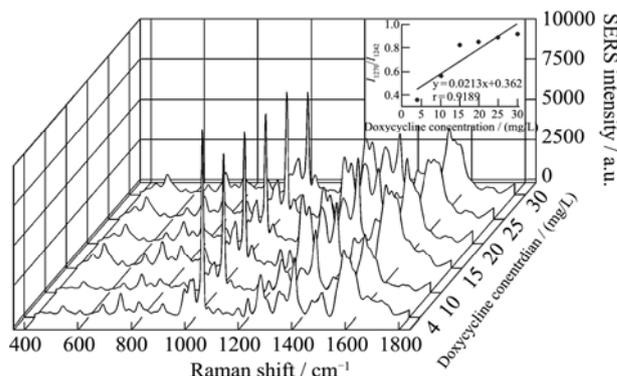


图 6 不同 DC 含量的鸭肉提取液的 SERS 光谱

Fig.6 SERS spectra of duck meat extract containing different amounts of doxycycline

注: 插图为 DC 质量浓度和 1270 与 1242 cm^{-1} SERS 信号强度比之间的线性关系。

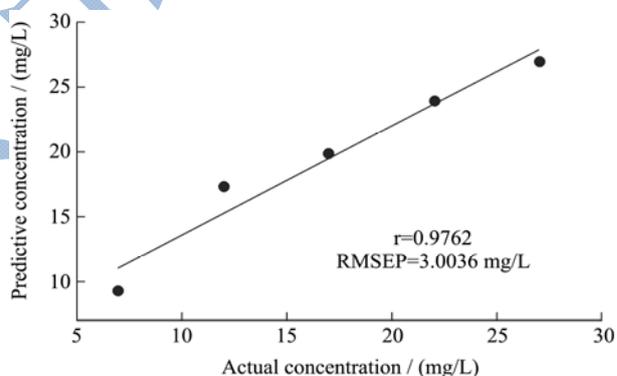


图 7 鸭肉中提取液中 DC 含量预测浓度与实测浓度之间的关系

Fig.7 Relationship between the actual concentration and predicted concentration of doxycycline in duck meat extract

图 6 给出了不同 DC 含量的鸭肉提取液的 SERS 光谱图。从图 6 可以看出, 含 4 mg/L DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱中还能观察到 DC 在 1270 cm^{-1} 处的 SERS 特征峰, 且峰位置比较稳定。这说明以表面增强试剂 OTR202 和 OTR103 作为活性基底检测鸭肉中的 DC 残留是可行的。因此, 可选择 1270 cm^{-1} 作为定性、半定量或定量分析鸭肉中 DC 残留的 SERS 特征峰。

为了减弱外界因素对 1270 cm^{-1} 处 SERS 信号强度的影响, 发挥比值效应作用, 取 1270 与 1242 cm^{-1} SERS 信号强度比 (I_{1270}/I_{1242}) 来建立鸭肉提取液中

DC 质量浓度与 I_{1270}/I_{1242} 之间的工作关系曲线。其中, 由图 3 可知 SERS 特征峰 1242 cm^{-1} 是在鸭肉提取液与 DC 共同作用下产生的。图 6 中的插图可知, 线性回归方程为 $y=0.0213x+0.362$, 相关系数(r)为 0.9189, 这说明鸭肉提取液中 DC 质量浓度范围为 4~30 mg/L 时, 鸭肉提取液中 DC 质量浓度与 I_{1270}/I_{1242} 之间呈良好的线性关系。其中, x 为鸭肉提取液中 DC 质量浓度, y 为 SERS 信号强度比 I_{1270}/I_{1242} 。应用得到的标准曲线对含不同质量浓度 DC 的鸭肉提取液进行预测, 预测结果图 7 所示, 由图 7 可知, r 为 0.9762, 预测均方根误差(RMSEP)为 3.0036。鸭肉提取液中 DC 的检出限可达 1.346 mg/L(信噪比取 3)。这说明本研究方法可用于鸭肉中 DC 残留快速测定。同液相色谱法相比, 本文研究方法具有前处理更简单, 操作更简便快捷等优点, 为实现鸭肉中 DC 残留的快速现场检测打下了良好基础。

3 结论

本研究对鸭肉中的 DC 残留进行 SERS 分析研究, 以实现鸭肉中 DC 残留快速检测。

3.1 分析了 DC 水溶液、鸭肉提取液和含 DC 的鸭肉提取液的 SERS 光谱, 确定 1270 cm^{-1} 作为鸭肉中 DC 残留检测的 SERS 分析特征峰。

3.2 分析了含 DC 的鸭肉提取液加入量和吸附时间分别对 SERS 信号强度的影响, 确定了含 DC 的鸭肉提取液加入量为 20 μL , 最佳吸附时间为 1 min。

3.3 取 I_{1270}/I_{1242} 来建立预测鸭肉提取液中 DC 残留的标准曲线, 获得线性回归方程为 $y=0.0213x+0.362$, r 为 0.9189, 这说明鸭肉提取液中 DC 质量浓度范围为 4~30 mg/L 时, 鸭肉提取液中 DC 质量浓度与 I_{1270}/I_{1242} 之间呈良好的线性关系。鸭肉提取液中 DC 的检出限可达 1.346 mg/L。应用得到的标准曲线对含不同质量浓度 DC 的鸭肉提取液进行预测, 预测集的 r 和 RMSEP 分别为 0.9762 和 3.0036。

参考文献

- [1] 每经网.中国畜牧业协会白羽肉鸭工作委员会正式成立[EB/OL].<http://www.nbd.com.cn/articles/2014-12-18/884628.html>,2014-12-18
NBD. White meat-type duck working commission for China Animal Agricultural Association was established [EB/OL]. <http://www.nbd.com.cn/articles/2014-12-18/884628.html>, 2014-12-18
- [2] 陈晓云.基于偏最小二乘的抗生素拉曼光谱分析研究[D].天津:天津大学,2012

- CHEN Xiao-yun. Study on antibiotics raman spectroscopy based on partial least squares [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012
- [3] 肖海斌,何秀文,赵进辉,等.基于 SSPA-同步荧光法的鸭蛋蛋清中强力霉素残留含量的检测研究[J].分析实验室,2013, 32(7):10-14
XIAO Hai-bin, HE Xiu-wen, ZHAO Jin-hui, et al. Study on determination of doxycycline content in duck egg white using SSPA and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(7): 10-14
- [4] ZHOU Yu, LI Chun-yuan, LI Yan-song, et al. Monoclonal antibody based inhibition ELISA as a new tool for the analysis of melamine in milk and pet food samples [J]. Food Chemistry, 2012, 15(4): 2681-2686
- [5] LI Jun, LIU Jing, ZHANG Hui-cai, et al. Broad specificity indirect competitive immunoassay for determination of nitrofurans in animal feeds [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 678(1): 1-6
- [6] YAN Xiao-dong, HU Xiu-zhi, ZHANG Hui-cai, et al. Direct determination of furaltadone metabolite, 3-amino-5-morpholinomethyl-2-oxazolindione, in meats by a simple immunoassay [J]. Food and Agricultural Immunology, 2012, 23(3): 203-215
- [7] Pham Kd, Degand G, Danyi S, et al. Validation of a two-plate microbiological method for screening antibiotic residues in shrimp tissue [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 672(1-2): 30-39
- [8] Nagel O G, Beltran M C, Molina M P, et al. Novel microbiological system for antibiotic detection in ovine milk [J]. Small Ruminant Research, 2012, 102(1): 26-31
- [9] 庞国芳.常用农药兽药残留量检测方法标准选编[M].北京:中国标准出版社,2009
PANG Guo-fang. Compilation of official methods of analysis for pesticide residues and veterinary drug residues [M]. Beijing: Standards Press of China, 2009
- [10] 陶琴,董健,钱卫平.表面增强拉曼光谱在定量分析中的应用[J].化学进展,2013,25(6):1031-1041
TAO Qin, DONG Jian, QIAN Wei-ping. Quantitative analysis of surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(6): 1031-1041
- [11] ZHANG Yuan-yuan, Yu Wan-song, PEI Lu, et al. Rapid analysis of malachite green and leucomalachite green in fish muscles with surface-enhanced resonance Raman scattering [J]. Food Chemistry, 2015, 169: 80-84
- [12] LI J F, HUANG Y F, DING Y, et al. Shell-isolated

- nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. Nature, 2010, 464: 392-395
- [13] 马海宽,韩晓红,张财华,等.鱼肉中磺胺类抗生素的表面增强拉曼光谱探测与分析[J].激光生物学报,2014,23(6):560-565
- MA Hai-kuan, HAN Xiao-hong, ZHANG Cai-hua, et al. The study of sulfonamide antibiotics in fish based on surface-enhanced Raman spectroscopy technology [J]. Acta Laser Biology Sinica, 2014, 23(6): 560-565
- [14] ZHANG Yuan-yuan, HUANG Yi-qun, ZHAI Fu-li, et al. Analyses of enrofloxacin, furazolidone and malachite green in fish products with surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2012, 135(2): 845-850
- [15] GB/T 21317/2007,动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法与高效液相色谱法[S] GB/T 21317/2007, Determination of tetracyclines residues in food of animal origin-LC-MS/MS method and HPLC method [S]
- [16] Leypold C F, Reiher M, Brehm G, et al. Tetracycline and derivatives-assignment of IR and Raman spectra via DFT calculations [J]. Phys. Chem., 2003, 5(6): 1149-1157