

# 固相萃取净化-高效液相色谱串联质谱法测定鱼肉制品中链霉素、双氢链霉素、卡那霉素的含量

万译文<sup>1</sup>, 黄向荣<sup>1</sup>, 伍远安<sup>2</sup>, 肖维<sup>1</sup>, 索纹纹<sup>1</sup>

(1. 湖南省水产科学研究所, 湖南长沙 410153) (2. 水产健康生产湖南省协同创新中心, 湖南常德 415000)

**摘要:** 本文建立了一种简单、快速测定鱼肉制品中链霉素、双氢链霉素、卡那霉素的固相萃取净化-液相色谱串联质谱的分析方法。样品经庚烷磺酸钠和磷酸盐缓冲溶液提取, C<sub>18</sub> 固相萃取柱净化后, 在 ACQUITYUPLC BEH HILIC C<sub>18</sub> 色谱柱上以乙腈和 0.1% 甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱分离, 采用 HPLC-MS/MS 选择反应监测 (SRM) 模式测定进行定性、定量分析, 质谱采集模式为电喷雾正离子监测模式。结果表明: 在 5.0~100 µg/kg 范围内, 峰面积与浓度线性良好, 相关系数均大于 0.9992; 方法的检出限 (LOD) 为 2.5 µg/kg, 定量限 (LOQ) 为 5.0 µg/kg, 检测结果的相对标准偏差为 1.16%~7.35% (n=6); 平均加标回收率达到 77.4%~107.3%。该方法具有较高的重现性和选择性, 适用于鱼肉制品中链霉素、双氢链霉素、卡那霉素的残留分析检测。

**关键词:** 固相萃取; 液相色谱-质谱/质谱法; 链霉素; 双氢链霉素; 卡那霉素; 鱼肉制品

文章编号: 1673-9078(2018)08-255-259

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.8.037

## Simultaneous Determination of Streptomycin, Dihydrostreptomycin and Kanamycin Residues in Fish Products by Solid-phase Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

WAN Yi-wen<sup>1</sup>, HUANG Xiang-rong<sup>1</sup>, WU Yuan-an<sup>2</sup>, XIAO Wei<sup>1</sup>, SUO Wen-wen<sup>1</sup>

(1. Hunan Fisheries Science Institute, Changsha 410153, China) (2. Collaborative Innovation Center for Efficient and Health Production of Fisheries in Hunan Province, Changde 415000, China)

**Abstract:** A simple and quick analysis method was established for the determination of streptomycin, dihydrostreptomycin and kanamycin residues in fish products by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The sample was extracted with sodium heptanesulfonate and phosphate buffer, and cleaned with C<sub>18</sub>. The separation was carried out on a ACQUITYUPLC BEH HILIC C<sub>18</sub> column with a gradient elution using acetonitrile and 0.1% formic acid. The mass spectrometer was operated in the positive ion mode using selected reaction monitoring for the qualitative and quantitative analysis. The external standard calibration curve was used for the quantification. The linear ranges were from 5.0 to 100 µg/kg with a good linear relationship ( $R^2 > 0.9992$ ). The detection limit of this method was 2.5 µg/kg, and the limit of quantification was 5.0 µg/kg. The relative standard deviations ranged from 1.16%~7.35% (n=6) and the average recovery rates were from 77.4%~107.3%. The method was suitable for the identification and quantification of streptomycin, dihydrostreptomycin and kanamycin residues in fish products due to high reproducibility and selectivity.

**Key words:** solid-phase extraction; liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry; streptomycin; dihydrostreptomycin; kanamycin; fish products

收稿日期: 2018-03-19

基金项目: 湖南省科技重大专项资金 (2017NK1030); 湖南省农业科技创新资金 (2017XC02)

作者简介: 万译文 (1984-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事食品质量及环境监测工作

通讯作者: 黄向荣, 男, 副研究员, 研究方向: 水产品质量安全和渔业生态环境监测

链霉素、双氢链霉素及卡那霉素均属于氨基糖苷类抗生素,具有广谱类抗菌性,此类抗生素的效果好,对多种革兰氏阴性菌及革兰氏阳性菌具有显著的抗菌效果,在水产养殖中,常被渔民用来预防动物类疾病或者促进动物生长<sup>[1,2]</sup>。食品中抗生素的残留进入人体后有一定的副作用,主要体现在对人体的肾毒性和耳毒性<sup>[3]</sup>。各国已经禁止在动物养殖过程中违规添加氨基糖苷类药物,我国也明确规定该类抗生素在动物源性食品中最高残留限量<sup>[4,5]</sup>。2011年卫生部在动物源性食品残留物质监控计划中明确规定在咸鱼、腊鱼等食品中链霉素与双氢链霉素最高残留限量为10 µg/kg。农业部在2008年制定国家标准规定了河豚鱼和鳗鱼中链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的检出限均为10 µg/kg (GB/T 22954-2008)<sup>[6]</sup>。因此,对于鱼肉制品中链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的残留检测,建立一个方法简单、快捷、准确、灵敏度高的方法尤为重要。

目前,针对链霉素、双氢链霉素及卡那霉素残留的检测方法有微生物法<sup>[7]</sup>、酶联免疫法<sup>[8]</sup>、液相色谱法<sup>[9]</sup>和液相色谱-质谱联用法<sup>[10-12]</sup>。近年来,对不同基质中链霉素等抗生素残留的检测均采用液相色谱质谱联用法,由于这类氨基糖苷类抗生素含有糖苷键,具有较大的极性,在色谱柱中不易保留,在以往研究中多采用在流动相中添加庚烷磺酸钠、五氟丙酸等离子化试剂进行色谱优化<sup>[13-15]</sup>,容易污染质谱检测器,造成灵敏度降低。在前处理过程中,有文献采用双柱固相萃取来对样品进行净化,但是该类方法前处理比较复杂,需要使用大量有机溶剂,目标物的回收率也不太理想。本文采用0.45 µm滤膜快速过滤后经C<sub>18</sub>柱单柱净化,简化了操作步骤,方法简单快捷,能满足对鱼肉制品中链霉素、双氢链霉素及卡那霉素残留的快速检测,对监管在渔业养殖和渔业加工中非法添加抗生素的实际工作中提供有效的技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

链霉素、双氢链霉素、卡那霉素标准品:纯度均大于99.9%,美国Sigma公司;乙腈、正己烷、甲醇、二氯甲烷(均为色谱纯):德国Merk公司;C<sub>18</sub>固相萃取柱(60 mg, 3 mL):美国色谱科公司;磷酸、磷酸钠、冰乙酸、三氯乙酸、庚烷磺酸钠(分析纯):Alfa Aesar天津化学有限公司;超纯水,美国Milli-Q纯水系统制水。

### 1.2 仪器与设备

Thermo TSQ Quantum 高效液相色谱质谱联用仪,美国Thermo公司;超声波清洗器,昆山超声波仪器厂;氮吹仪,美国Organomation公司;高速冷冻离心机,美国Thermo公司;微型漩涡混合仪,江苏盛蓝分析仪器厂;固相萃取装置,美国SUPELCO公司;精密电子天平,梅特勒托利多有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 标准储备溶液配制

分别称取链霉素、双氢链霉素、卡那霉素标准品各10.0 mg,用水溶解后转移至100 mL棕色容量瓶中,定容配置成100 mg/L的标准储备液,在-18 °C下避光保存。

#### 1.3.2 提取溶液配制

磷酸盐缓冲溶液:准确称取10.1 g庚烷磺酸钠、4.1 g磷酸钠、加入5 mL磷酸,用水定容至1000 mL待用。

10%三氯乙酸溶液:准确称取三氯乙酸50 g,溶于500 mL水中,混匀待用。

#### 1.3.3 样品前处理方法

取样品5.00 g(精确到0.01 g)置于50 mL离心管中,加入10 mL磷酸盐缓冲溶液,2 mL 10%三氯乙酸溶液,5 mL正己烷,在漩涡混合仪上充分混合后超声振荡10 min,平衡后放入离心机8000 r/min离心10 min,取下层液体过0.45 µm滤膜待用。将上述上清液转移到已活化的C<sub>18</sub>固相萃取柱中(5 mL甲醇、5 mL水活化),用5 mL水淋洗小柱后抽干。用4 mL甲醇分2次洗脱,洗脱液于40 °C下氮气吹干。准确加入1.0 mL乙腈-0.1%甲酸水溶液(2:8, V/V)溶解残渣,再2.0 mL正己烷后漩涡混匀1 min,取下层液体过0.22 µm滤膜,供液质联用仪分析。

### 1.4 仪器条件

#### 1.4.1 色谱条件

表1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Elution process of the separation

| 时间/min | 流速/(mL/min) | 流动相比例/% |    |
|--------|-------------|---------|----|
|        |             | A       | B  |
| 0      | 0.30        | 30      | 70 |
| 1      | 0.30        | 30      | 70 |
| 1.01   | 0.30        | 10      | 90 |
| 4      | 0.30        | 10      | 90 |
| 4.01   | 0.30        | 30      | 70 |
| 5.5    | 0.30        | 30      | 70 |

色谱柱: WatersACQUITYUPLC BEH HILIC

C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 30 ℃, 流动相 A: 0.1%的甲酸水溶液; B: 乙腈; 进样量为 10 μL; 采用梯度洗脱程序见表 1。

### 1.4.2 质谱条件

离子化模式: 大气压电喷雾离子源 (ESI), 正离子模式; 喷雾电压: 3500 V; 鞘气流量: 10 L/min; 辅助气流量: 1.8 L/min; 选择反应监测模式 (SRM), 链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的监测离子对、碰撞能量、线性方程及相关系数见表 2。

表 2 3 种化合物的 SRM 采集参数

Table 2 SRM parameters for 3 drugs

| 编号 | 目标物   | 母离子<br>(m/z) | 子离子<br>(m/z) | 碰撞能量/eV |
|----|-------|--------------|--------------|---------|
| 1  | 链霉素   | 582          | 263*,246     | 30,36   |
| 2  | 双氢链霉素 | 584          | 263*,246     | 30,36   |
| 3  | 卡那霉素  | 485          | 163*,324     | 27,22   |

Note: The Parameters with \* are for quantitative ions.

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的选择

氨基糖苷类抗生素极性高, 难溶于乙腈、甲醇等有机溶剂, 易溶于水, 在鱼肉制品中与蛋白质相结合。因此, 采用合适的提取溶剂能水解样品组织, 沉淀蛋白质, 将目标物从组织中提取出来就更为重要。对于动物源性食品中链霉素、双氢链霉素等抗生素的提取, 目前已有文献报道采用的提取溶剂有磷酸、磷酸盐缓冲溶液和三氯乙酸等酸性溶液<sup>[2-15]</sup>。本文比较了这三种不同的提取溶液, 研究发现, 当采用磷酸溶液时对样品的提取效果不太好, 目标物的峰形和响应强度均不太理想, 净化后溶液较浑浊长时间使用造成质谱喷雾针堵塞。而采用三氯乙酸虽能较好的将鱼肉制品中的蛋白质沉淀下来, 目标物的提取效果和回收率均满足要求, 但是采用三氯乙酸提取后, 提取溶液的净化方式较为复杂, 需采用双柱固相萃取的方式才能达到较好的净化效果。

本文采用磷酸盐缓冲溶液中加入一定量的庚烷磺酸钠来提取, 庚烷磺酸钠能与目标物形成稳定的离子对, 增强了在 C<sub>18</sub> 固相萃取柱中的吸附能力, 提高目标物的回收率, 同时加入 2 mL 的三氯乙酸溶液用来沉淀鱼肉制品中的蛋白质, 正己烷用来溶解鱼肉制品中的脂肪和色素等杂质, 共同降低鱼肉制品的基质效应来减少对质谱造成的污染。

### 2.2 净化条件的选择

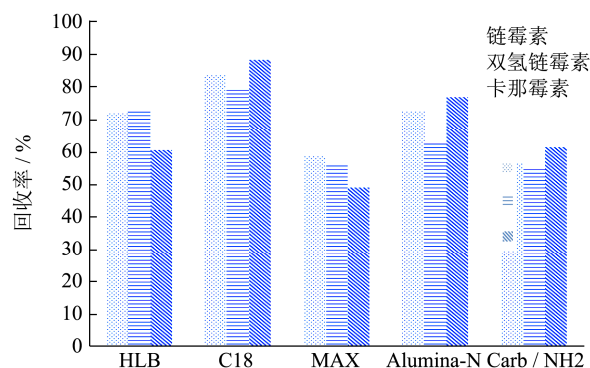


图 1 不同固相萃取柱的链霉素、双氢链霉素及卡那霉素回收率

Fig.1 Recoveries of metabolites of streptomycin, dihydrostreptomycin and kanamycin on different SPE columns

目前对鱼肉制品中常用的净化方式有使用正己烷去脂、固相萃取以及分散固相萃取等方式。由于市场上代售的咸鱼、腊鱼等鱼肉制品含有大量的脂肪、色素和蛋白质等杂质, 采用加入庚烷磺酸钠的磷酸盐缓冲溶液提取后, 样品中很多细小的颗粒物溶解在提取溶液中, 如果直接将提取溶液过柱, 过柱非常缓慢甚至造成小柱发生堵塞。

本文采用 0.45 μm 滤膜将提取液过滤后再通过固相萃取柱来净化, 不同的固相萃取柱由不同的填料所构成, 填料的类型决定了吸附能力的大小以及回收率的高低, 本文采用实验室常用的几种固相萃取柱有 HLB、C<sub>18</sub>、MAX、Alumina-N 及 Carb/NH<sub>2</sub> 进行比较。HLB 是一种亲水亲脂的固相小柱, 三个目标物的回收率均在 60%以上, 链霉素和双氢链霉素的回收率大于 70%; C<sub>18</sub> 是反相萃取柱, 用于净化非极性或极性较低的化合物, 链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的富集效果好, 洗脱后回收率符合要求, 回收率均大于 75%; MAX 是阳离子交换固相萃取柱, 对三种目标物的富集效率比较差, 回收率比较低, 目标物的平均回收率在 60%以下。

Alumina-N 为中性氧化铝固相萃取柱, 链霉素及卡那霉素的回收率均符合要求, 双氢链霉素的回收率偏低。Carb/NH<sub>2</sub> 固相萃取柱, 多用于从非极性溶剂中提取弱极性或者中等极性物质, 三种目标物在 Carb/NH<sub>2</sub> 柱上不易富集, 造成目标物的回收率较低。通过这五种固相萃取柱对链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的吸附能力进行比较, 发现采用 C<sub>18</sub> 柱净化后的链霉素、双氢链霉素及卡那霉素相对其他固相萃取小柱回收率更好, 并且比较稳定, 见图 1。

### 2.3 色谱条件的选择

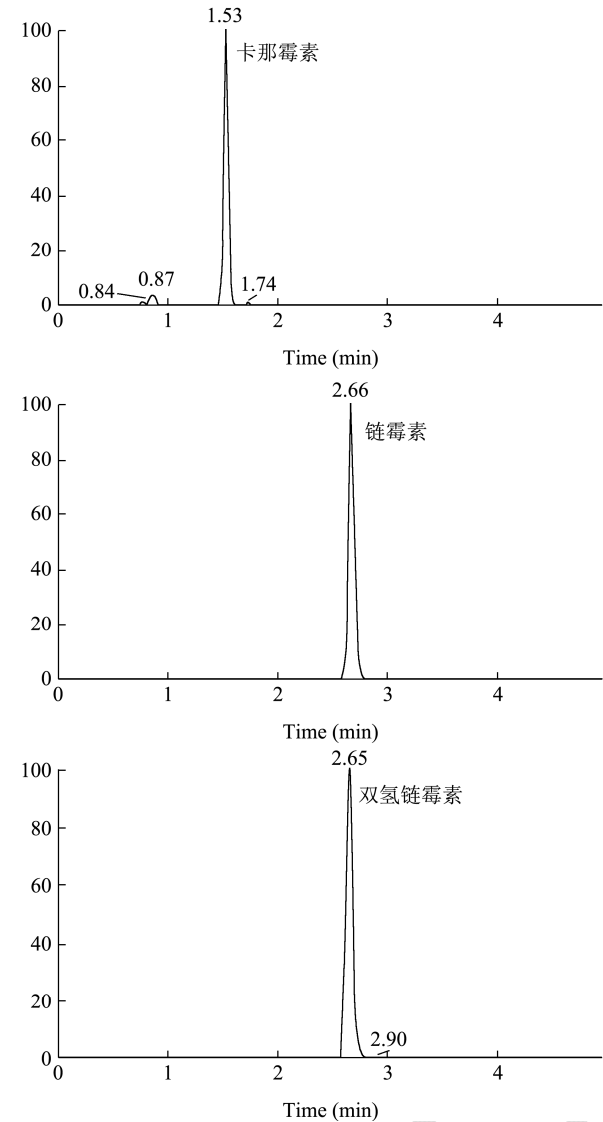


图2 链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的SRM图  
Fig.2 SRM of streptomycin, dihydrostreptomycin and kanamycin

链霉素、双氢链霉素及卡那霉素含糖苷键、极性较强，易溶于水，在常用的  $C_{18}$  反相色谱柱中难以保留，目前多采用在流动相中添加离子对试剂来加强待测物的保留效果<sup>[13,14]</sup>，但是离子对试剂会造成盐析影响离子化效率，污染质谱的离子源且难以去除，使质谱的灵敏度降低。

本文选择 HILIC 色谱柱对样品进行分离，能避免

使用离子对试剂对质谱离子源的污染，氨基糖苷类抗生素易溶于水，而流动相中甲酸水是强洗脱剂，乙腈是弱洗脱剂，这种流动相组合对链霉素、双氢链霉素和卡那霉素在 HILIC 色谱柱中有很好的保留和分离能力，同时本文比较了 0.1% 与 0.2% 的甲酸水溶液保留作用，实验发现，当采用 0.1% 的甲酸水溶液进行梯度洗脱时能使目标物的链霉素、双氢链霉素及卡那霉素色谱峰峰形尖锐、对称性好，色谱峰的响应强度高。链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的标准溶液 SRM 色谱图见图 2。

2.4 质谱条件的选择

根据链霉素、双氢链霉素和卡那霉素的结构特征，选择 ESI 正离子电离模式对三种目标物混合标液进行一级质谱全扫描分析，得到每个目标物的母离子。再选择丰度最大的二级碎片离子作为定量离子，丰度次强的碎片离子为定性离子。链霉素与双氢链霉素标样中子离子 263 的丰度值最大，卡那霉素标样中子离子 163 的丰度值最大，因此选用 263 和 163 作为定量离子。在使用液质法进行检测时，本方法选择的子离子均符合欧盟 657/2002/EC8 规定的识别点要求。

2.5 线性范围和测定低限

由于基质效应的影响，导致待测物发生离子增强或抑制作用，本实验的标准曲线采用基质加标法进行，称取相同基质的空白样品，分别加入不同体积的混合标准工作液，制备成含有链霉素、双氢链霉素、卡那霉素的质量浓度为 5.0、10、20、50、100  $\mu\text{g/kg}$  样品，按样品前处理方法操作，采用外标法定量，以待测物的质量浓度和待测物峰面积相对应制作标准曲线，回归方程及相关系数。用空白样品进行加标实验，通过计算目标物的信噪比 (S/N) 来确定检出限 (LOD) 及定量限 (LOQ)，见表 3。结果表明，链霉素、双氢链霉素及卡那霉素在相应浓度范围内线性关系良好，相关系数在 0.9992~0.9996 之间，按照本文建立的方法进行检测，这三种有机磷农药的方法检出限 (LOD) 为 2.5  $\mu\text{g/kg}$ ，方法的定量限为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ 。

表 3 3 种目标物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 3 compounds

| 编号 | 目标物   | LOD/( $\mu\text{g/kg}$ ) | LOQ/( $\mu\text{g/kg}$ ) | 线性方程                  | 相关系数   |
|----|-------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------|
| 1  | 链霉素   | 2.5                      | 5.0                      | $Y=24529.1 X -127521$ | 0.9992 |
| 2  | 双氢链霉素 | 2.5                      | 5.0                      | $Y=31366.5 X -120574$ | 0.9996 |
| 3  | 卡那霉素  | 2.5                      | 5.0                      | $Y=25619.2 X -243652$ | 0.9993 |

2.6 准确度和精密度

采用外标法定量，在空白样品中添加低浓度、中浓度、高浓度三个添加水平的目标化合物 (10、50、

100 μg/kg), 每个添加水平检测 3 次, 每次实验平行测定 6 次, 所得结果为回收率为 77.4%~107.3%, 相对标准偏差为 1.16%~7.35%, 由结果可知能满足有关的标准和法规的要求<sup>[17]</sup>, 结果见表 4。

表 4 3 种目标物在空白样品中的添加回收率和相对标准偏差

| 目标物   | 10 μg/kg |      | 50 μg/kg |      | 100 μg/kg |      |
|-------|----------|------|----------|------|-----------|------|
|       | Recovery | RSD  | Recovery | RSD  | Recovery  | RSD  |
| 链霉素   | 77.4     | 2.67 | 86.1     | 2.88 | 98.8      | 4.96 |
| 双氢链霉素 | 86.3     | 5.32 | 93.6     | 2.14 | 107.3     | 7.35 |
| 卡那霉素  | 80.5     | 3.09 | 94.4     | 6.92 | 94.0      | 1.16 |

2.7 实际样品测定

采用本文所建立的方法, 对长沙市农贸市场、超市代售的 12 份不同品牌的鱼肉制品(咸鱼、腊鱼和鱼罐头等)进行了抽样检测, 按照本文的前处理方法和仪器条件进行了上机测定。由结果可知, 双氢链霉素和卡那霉素在样品中均未检出, 有一份样品检出链霉素的残留量达到 12.5 μg/kg, 超出了国家标准规定的检出限<sup>[6]</sup>。

3 结论

本文建立的鱼肉制品中链霉素、双氢链霉素及卡那霉素的残留检测方法, 准确度和精密度较好, 满足对目标物的定性和定量的要求, 该方法并可为链霉素、双氢链霉素及卡那霉素在鱼肉制品中的消除规律及毒理评价提供灵敏、准确的分析手段, 对食品的安全工作提供了有力的保障。

参考文献

[1] 安东,王国民,李贤良,等.动物源性食品中氨基糖苷类药物残留检测方法研究进展[J].中国兽药杂志,2008,42(10):45-49  
AN Dong, WANG Guo-ming, LI Xian-liang, et al. Research progress on the assay of determination of aminoglycoside residues in animal-derived food [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2008, 42(10): 45-49

[2] 方益,李佩佩,严忠雍,等.超高效液相色谱-质谱法测定水产品中链霉素的研究[J].山东化工,2017,46(20):67-69  
FANG Yi, LI Pei-pei, YAN Zhong-yong, et al. Research on the determination of streptomycin in aquatic products by ultra-liquid chromatography-mass [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(20): 67-69

[3] 何强,孔祥虹,赵洁,等.奶粉中链霉素与双氢链霉素残留量的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J].分析测试学报,2010,29(7):691-694  
HE Qiang, KONG Xiang-hong, ZHAO Jie, et al. Determination of streptomycin and dihydrostreptomycin

residues in milk power by UPLC-MS/MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(7): 691-694

[4] 葛志容,李元平,黄冠胜,等.食品中农业化学品残留限量[M].北京:中国标准出版社,2006

[5] 林维宣.各国食品中农药兽药残留限量规定[M].大连:大连海事大学出版社,2002

[6] GB/T 22954-2008,河豚鱼和鳗鱼中链霉素、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[S]

[7] 蔡金华,刘雅妮,顾欣.链霉素在牛奶中残留的微生物学检测方法[J].中国兽药杂志,2004,38(11):7-9  
CAI Jin-hua, LIU Ya-ni, GU Xin. Determination of streptomycin residues in milk by microbiologic inhibition tests [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2004, 38(11): 7-9

[8] 赵秋伶,史素青,张尤华,等.酶联受体分析法检测动物源性食品中的卡那霉素残留[J].食品工业科技,2015,36(10):86-89  
ZHAO Qiu-ling, SHI Su-qing, ZHANG You-hua, et al. Enzyme-linked aptamer assay for detection of kanamycin residues in animal derived food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(10): 86-89

[9] 周萍,胡福良,章征天,等.高效液相色谱法测定蜂王浆中链霉素残留[J].中国蜂业,2006,57(7):5-6  
ZHOU Ping, HU Fu-liang, ZHANG Zheng-tian, et al. Study on the method of determine Streptomycin residue in royal jelly [J]. Apiculture of China, 2006, 57(7): 5-6

[10] GB/T 22969-2008,奶粉和牛奶中链霉素、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[S]

[11] Praveen Kumar, Antoni Rubies, Ramon Companyo, et al. A false positive case due to matrix interference in the analysis of ronidazole residues in muscle tissue using LC-MS/MS [J]. J Sep Sci, 2012, 35(1): 2710-2714

[12] Detlef A, Carolin S, Stachel P, et al. Confirmatory method for the determination of streptomycin in apples by LC-MS/MS [J]. Anal Chim Acta, 2010, 672(1-2): 103-106

[13] 张晓燕,徐锦忠,沈崇钰,等.高效液相色谱柱后衍生法测定

- 蜂王浆中的链霉素[J].色谱,2008,26(3):395-397
- ZHANG Xiao-yan, XU Jin-zhong, SHEN Chong-yu, et al. Determination of streptomycin residue in royal jelly by high performance liquid chromatography with post-column derivatization [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(3): 395-397
- [14] 巩志国,苏敏,员丽娟,等.加速溶剂萃取-液相色谱法测定五灵脂药材中原儿茶酸的含量[J].化学分析计量,2012,21(3): 35-38
- GONG Zhi-guo, SU Min, WU Li-juan, et al. Determination of protocatechuic acid in faecetogopterori by accelerated solvent extraction-liquid chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2012, 21(3): 35-38
- [15] 刘晓茂,张进杰,张守军,等.双柱固相萃取净化-液相色谱串联质谱法测定牛奶和奶粉中链霉素和双氢链霉素残留量 [J].分析实验室,2010,29(10):40-44
- LIU Xiao-mao, ZHANG Jin-jie, ZHANG Shou-jun, et al. Determination of streptomycin and dihydrostreptomycin residues in milk and milk powder using dual solid-phase extraction clean up-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(10): 40-44
- [16] SN1925-2007,进出口蜂产品中链霉素、双氢链霉素残留量的检测方法液相色谱-串联质谱法[S]
- [17] Commission of the European Communities. Implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and interpretation of results, 2002/657/EC