

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.08.013

超高效液相色谱—四级杆/静电场轨道阱 高分辨质谱法快速测定草鱼中 7 种激素

Rapid determination of 7 hormones in grass carp using QuEChERS coupled with UPLC-Q/Orbitrap MS

周艳华¹ 李涛² 张鹏飞³ZHOU Yan-hua¹ LI Tao² ZHANG Peng-fei³

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南长沙 410004; 2. 湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南长沙 410111;
3. 湖南湘典食品有限公司, 湖南长沙 410031)

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China;

2. Hunan Provincial Food Quality Supervision and Inspection Institute, Changsha, Hunan 410011, China;

3. Hunan Xiangdian Food Co., Ltd., Changsha, Hunan 410031, China)

摘要:采用 QuEChERS 前处理技术,通过超高效液相色谱—四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q/Orbitrap MS)建立了一种草鱼中 7 种激素药物残留的快速检测方法。结果表明:7 种激素在 1.0~100.0 ng/mL 浓度下具有良好的线性($R^2 \geq 0.998$),检出限为 0.04~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.2~1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率为 71.4%~106.9%, $RSD(n=6)$ 为 2.4%~7.8%。7 种激素呈基质抑制效应,通过空白基质匹配标准曲线补偿基质效应,获取准确结果,适用于大批量草鱼中雄激素、孕激素的快速检测。

关键词:QuEChERS;四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱;激素;草鱼

Abstract: A simple and rapid method for the simultaneous determination of 7 kinds of hormones in grass carp was developed by the QuEChERS method coupled with ultra performance liquid chromatography quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q/Orbitrap MS). The results indicated that the linearity of all the 7 hormones ranged from 1.0 ng/mL to 100.0 ng/mL with the correlation coefficients greater than 0.998. The LOD was in the range of 0.04~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the LOQ was in the range of 0.2~1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries were in the range of 71.4% to 106.9%, with the $RSD(n=6)$ in the range of 2.4%~7.8%. 7 hormones showed matrix inhibition

effects, and the matrix effects were compensated by blank matrix matching standard curve to obtain accurate results. The method is simple, rapid, accurate, and suitable for the rapid detection of glucocorticoids in grass carp.

Keywords: QuEChERS; quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (Q/Orbitrap MS); hormones; grass carp

草鱼为中国重要淡水经济养殖鱼类,年产量连续多年位居首位,水产品中药物残留一直是社会关注的热点。雄激素和孕激素是类固醇激素,能影响动物性别分化,具有强而持久的蛋白同化作用,可促进动物超常态生长,大幅提高养殖经济效益^[1-2],被广泛应用于养殖业^[3]。食用含有激素残留的水产品会干扰人体正常激素平衡,影响人体正常代谢功能,导致发育异常,具有潜在的致癌风险以及较大的危害性^[4-5]。为保障食品安全,农业部第 235 号公告和 GB 31650—2019 规定了水产品中不得检出雄激素、孕激素类药物残留。

目前,雄激素、孕激素检测主要有液相色谱法^[6-7]、气质联用法^[8-10]、液质联用法^[11-12]等。高效液相色谱法灵敏度低,检测项目单一,定性分析易受干扰;气质联用法需进行衍生化反应,操作繁杂;液质联用法具有灵敏度高、选择性好、抗干扰能力强等优点,但前处理方法繁杂,耗时较长,回收率低,而采用 QuEChERS 净化工艺,可大大缩短检测时间,提高检验效率。近年来,以四级杆/飞行时间质谱和四级杆/轨道阱质谱为代表的高分辨质谱技术具有高特异性、高准确度和高分辨率等优点^[13],已应用于农药残留^[14]、兽药残留^[15-16]及保健食品非法添加^[17]

基金项目:湖南省教育厅科学研究项目(编号:18C1798)

作者简介:周艳华,女,长沙环境保护职业技术学院副教授,硕士。

通信作者:李涛(1981—),男,湖南省食品质量监督检验研究院高级工程师,硕士。E-mail:boylitao@163.com

收稿日期:2020-03-15

等领域,但未见应用于草鱼中雄激素、孕激素的检测。

试验拟对草鱼基质中 7 种雄激素和孕激素类药物残留进行检验研究,优化其提取试剂与提取方法,采用 QuEChERS 净化工艺替代传统固相萃取净化法,并应用空白基质匹配法替代内标法,采用四级杆/轨道阱高分辨质谱替代传统液相质谱检测 7 种激素,建立一种草鱼中 7 种激素药物残留的快速检测方法,并进行方法有效性研究,评价其 7 种激素的基质效应,旨在为利用高分辨质谱测定雄激素、孕激素的方法提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

新鲜草鱼:市售;

Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱:150 mm×2.1 mm,3 μm,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

乙腈、甲醇:色谱纯,德国 CNW 公司;

甲酸:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;

NH₂ 萃取剂、C₁₈ 萃取剂、HLB 萃取剂:40~63 μm,60 A,德国 CNW 公司;

丙酸睾酮(CAS 57-85-2,纯度 99.7%)、甲睾酮(CAS 58-18-4,纯度 98.0%)、睾酮(CAS 58-22-0,纯度 98.5%)、勃地酮(CAS 846-48-0,纯度 98.5%)、诺龙(CAS 434-22-0,纯度 99.0%)、群勃龙(CAS 10161-33-8,纯度 96.3%)、孕酮(CAS 57-83-0,纯度 99.3%)标准品:德国 Dr 公司。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱串联四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱:Q Exactive Focus 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

电子分析天平:ME204E 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

高速冷冻离心机:JXN-26 型,贝克曼库尔德(美国)股份有限公司;

高速振荡器:CM-1000 型,东京理化器械株式会社。

1.3 质谱条件优化

HESI 离子源下,采用 PRM/Targeted-MS² 扫描,扫描范围 m/z 50~400,分辨率 35 000,毛细管电压 3 000 V;电喷雾离子源温度 325 °C,汽化温度 360 °C;鞘气压 0.24 kPa;辅助气压 0.091 kPa;离子传输管温度 325 °C;喷雾电压 4.0 kV。取标准溶液直接质谱,通过 Full MS 扫描确定电离模式和母离子 m/z ,通过 SIM 扫描确定定量离子和定性离子。

1.4 液相色谱条件优化

相同洗脱程序和色谱柱条件下,选择 0.1% 甲酸溶液为无机流动相,甲醇、乙腈、0.1% 甲酸—乙腈为有机流动相,考察分离效果。色谱柱 Hypersil Gold C₁₈ (150 mm×2.1 mm,3 μm),流动相 A 为无机流动相,流动相 B 为有机流动相;采用梯度洗脱模式(见表 1)进样;流速

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 HPLC gradient elution program

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	80	20
0.5	80	20
3.5	10	90
7.0	10	90
7.1	80	20
10.0	80	20

0.2 mL/min;柱温 35 °C;进样体积 5 μL。

1.5 样品前处理工艺优化

1.5.1 提取剂 取草鱼可食用部分充分匀浆,精密称取 2.0 g 于 50 mL 离心管中,平行样 6 份,加入提取剂 10 mL,振荡 1 min,超声 15 min,离心,取上清液,残渣加入 10 mL 提取剂,振荡摇匀 15 min,离心,合并上清液,混匀,冷冻 2 h,高速冷冻离心,上清液过 0.22 μm 滤膜,上机测定,计算平均回收率。分别选择甲醇、乙腈、1% 甲酸—乙腈进行优化,选择最佳提取剂。

1.5.2 净化剂 最优提取条件下获取样品提取液 4.0 mL,萃取剂种类选择分别加入 200 mg C₁₈、HLB、NH₂ 萃取剂,平行样 6 份,萃取剂用量组分别加入 100,200,300 mg C₁₈ 萃取剂,平行样 6 份,振荡混匀,高速离心,上清液过 0.22 μm 滤膜,上机测定,计算平均回收率。

1.6 线性范围、检出限和定量限测定

取空白样品按最优前处理工艺制备空白基质溶液,配制 1.0~100.0 ng/mL 基质标准溶液,以峰面积响应值为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标,制作标准曲线。在空白草鱼样品中添加低浓度混合标准溶液,按样品制备方式处理,进液质联用仪检测,化合物测定 $S/N \geq 3$ 的浓度为检出限, $S/N \geq 10$ 的浓度为定量限。

1.7 准确度和精密度测定

空白草鱼样品中加入 7 种激素混合标准溶液,加标后样品浓度分别为 2.0,4.0,20.0 μg/kg,每个浓度样品制备 6 份,测定 7 种激素含量,计算回收率和 RSD 值。

1.8 基质效应评价

取空白草鱼基质样品,按最优前处理工艺处理样品后,配制空白基质混合标准系列溶液,经液质联用仪测定后得空白基质标准曲线,同时取溶剂配制与基质标准曲线浓度一致的溶剂标准系列溶液,经液质联用仪测定得溶剂标准曲线^[18]。根据基质标准曲线与溶剂标准曲线的斜率比值来评价基质效应。

1.9 草鱼样品检测

依据上述最优样品前处理工艺进行处理,最优仪器

条件下检测样品中 7 种激素, 质谱采集数据采用保留时间进行定性, 结合离子丰度比和二级特征离子进行确证。

1.10 数据处理

采用 Excel 软件对试验数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

由表 2 可知, 7 种激素在正离子模式下响应值最高,

得到的化合物母离子质荷比均为 $[M+H]^+$ 。其中丙酸睾酮、甲睾酮、睾酮和孕酮具有相同的碎片离子, 且定量与定性离子相同。

2.2 液相色谱条件优化

由图 1 知, 甲醇、乙腈、0.1% 甲酸-乙腈均能分离 7 种激素, 且目标物在 10 min 内得到了有效分离, 其中 0.1% 甲酸-乙腈的分离效果及响应值最高。目标化合物极性小, 易与 C_{18} 色谱柱结合, 乙腈洗脱能力强于甲醇, 出

表 2 7 种激素的质谱参数表[†]

Table 2 The mass spectrum parameters of 7 hormones

化合物	母离子(m/z)	碰撞气能量/eV	电离模式	子离子(m/z)
丙酸睾酮	345.243 0	20,40,60	$[M+H]^+$	97.065 4*, 109.065 3
甲睾酮	303.232 2	20,40,60	$[M+H]^+$	97.065 4*, 109.065 3
睾酮	289.216 5	20,40,60	$[M+H]^+$	97.065 4*, 109.065 3
勃地酮	287.200 8	20,40,60	$[M+H]^+$	121.065 2*, 135.117 0
诺龙	275.200 8	20,40,60	$[M+H]^+$	109.065 3*, 83.049 9
群勃龙	271.169 4	20,40,60	$[M+H]^+$	199.112 0*, 107.049 1
孕酮	315.232 3	20,40,60	$[M+H]^+$	97.065 4*, 109.065 3

[†] * 为定量离子。

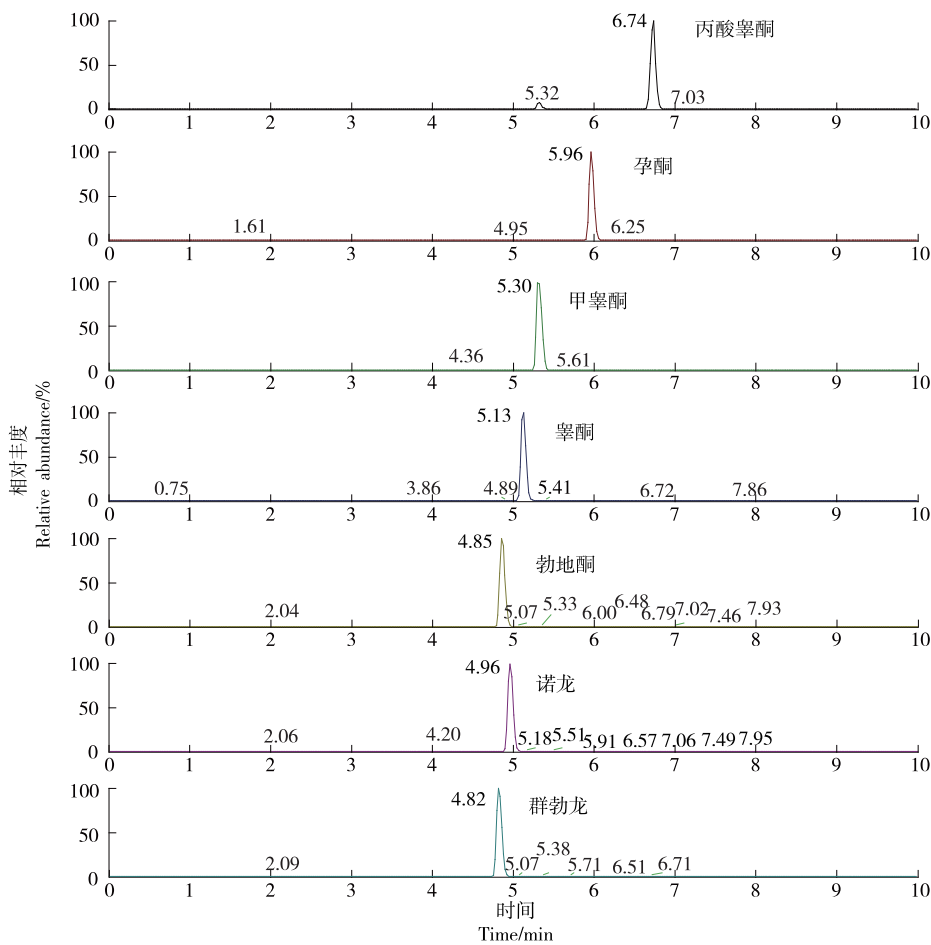


图 1 7 种激素混合标准溶液定量离子色谱图

Figure 1 The quantitative ion chromatogram of 7 hormones in standard solution (20 ng/mL)

峰时间更快,乙腈分离效果优于甲醇。目标化合物采用正离子模式分析,加入低浓度甲酸有利于提供正电荷,离子化效率大大提高,因此,0.1%甲酸-乙腈响应度高于乙腈。

2.3 提取剂优化

由图2可知,3种提取剂中,1%甲酸-乙腈提取的目标化合物回收率最高,甲醇提取的回收率最低。甲醇提取时,水溶性蛋白进入提取液影响了目标化合物的电离,回收率不高。乙腈具有沉淀蛋白作用,降低了提取液中基质的干扰,在酸性环境下更有利于雄激素和孕酮的提取。试验采用二次提取法,充分提取了样品中目标化合物,保证了最佳提取效果。样品提取液冷冻后,脂肪转换为固态,通过离心去除后可有效降低提取液中基质干扰,提高目标物回收率。

2.4 净化条件的优化

由图3可知,3种净化剂中,使用 NH_2 和 C_{18} 净化后,目标化合物回收率为75%~110%, C_{18} 净化剂净化后回收率高于 NH_2 ;而使用HLB净化剂后,仅丙酸睾酮回收率>60%,其他化合物回收率均<60%,表明HLB净化剂对目标化合物有吸附作用。 C_{18} 吸附剂能去除脂肪和酯

类等非极性干扰物,故选择 C_{18} 净化剂作为净化工序净化剂。

由图4可知,相同体积提取液中,当 C_{18} 净化剂用量为200 mg时,目标化合物回收率最高;当 C_{18} 净化剂用量为100 mg时,净化剂量少而净化效果差,目标化合物回收率最低;当 C_{18} 净化剂用量为300 mg时,目标化合物回收率低于净化剂用量为200 mg的,表明过多的净化剂会吸附部分目标化合物,且增加检测成本。故 C_{18} 净化剂的最适用量为200 mg。

2.5 线性范围、检出限和定量限分析

由表3可知,当激素浓度为1.0~100.0 ng/mL时,7种激素线性关系良好($R^2 \geq 0.998$),检出限为0.04~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为0.2~1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,表明利用基质溶液配制标准溶液能有效降低基质增强与抑制效应,可准确检测目标化合物含量。

2.6 准确度和精密度分析

由表4可知,当加标浓度为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,回收率为71.4%~103.5%, RSD 为4.8%~7.8%;当加标浓度为4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,回收率为79.4%~106.9%, RSD 为2.4%~7.6%;当加标浓度为20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,回收率为81.0%~

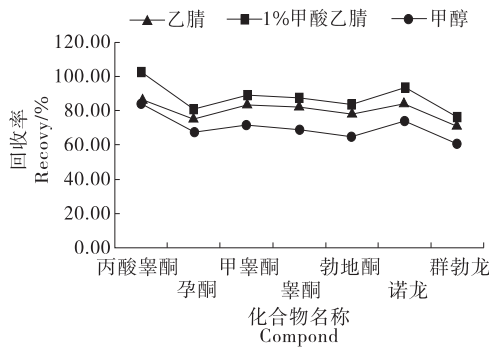


图2 提取剂对目标物回收率的影响

Figure 2 Effects of concentration of extractant on recovery of the target analytes

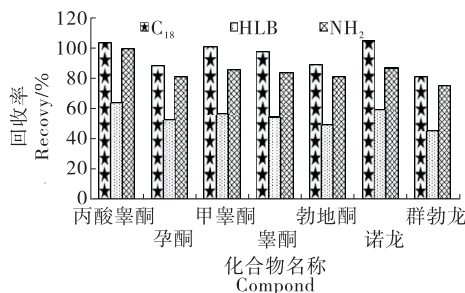


图3 吸附剂对目标物回收率的影响

Figure 3 Effects of adsorbents on recovery of the target analytes

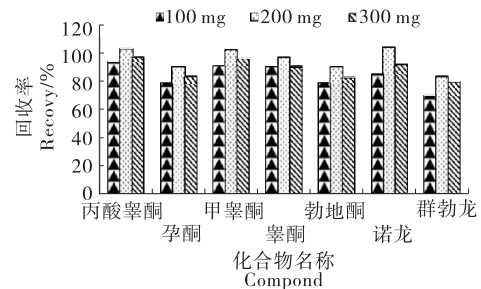


图4 C_{18} 吸附剂用量对目标物回收率的影响

Figure 4 Effects of adsorbent dosage on recovery of the target analytes

表3 7种激素的线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 3 Calibration curves, correlation coefficients, limits of detection and limit of quantitation of the 7 hormones

化合物	线性方程	相关系数 R^2	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
丙酸睾酮	$Y=46\ 304.2X$	0.999 7	0.50	1.5
甲睾酮	$Y=57\ 096.1X$	0.999 7	0.20	0.5
睾酮	$Y=73\ 345.3X$	0.997 2	0.10	0.3
勃地酮	$Y=104\ 253X$	0.998 4	0.10	0.3
诺龙	$Y=252\ 022X$	0.999 0	0.20	0.6
群勃龙	$Y=64\ 924X$	0.998 2	0.60	1.8
孕酮	$Y=499\ 144X$	0.998 2	0.04	0.2

表 4 7 种激素的回收率和精密度

Table 4 Spiked recoveries and precursorsions of the 7 hormones %

化合物	2.0 μg/kg		4.0 μg/kg		20.0 μg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
丙酸睾酮	71.4	7.1	79.4	7.6	106.5	4.6
孕酮	92.7	6.1	99.9	4.9	90.0	4.1
甲睾酮	99.8	7.8	105.9	2.6	96.5	5.2
睾酮	96.3	6.4	101.6	4.4	98.1	5.0
勃地酮	93.6	6.8	96.2	4.1	87.6	5.4
诺龙	103.5	4.8	106.9	4.4	99.3	4.8
群勃龙	97.1	7.2	98.0	2.4	81.0	6.2

106.5%，RSD 为 4.1%~6.2%。3 个梯度加标回收率和精密度良好，表明该方法具有较好的准确度和精密度，能满足草鱼实际样品中雄激素和孕激素的检测要求。

2.7 基质效应评价

由图 5 可知，7 种激素均表现为基质抑制效应，且比值均<80%，表明此方法检测草鱼中 7 种雄激素和孕激素呈强抑制效应。基质效应与液相串联质谱特性相关，不能完全消除基质效应，在评估基质效应的基础上，可通过优化样品前处理方法、使用合适的内标、采用基质标准溶液校正等方式降低和补偿基质效应，从而获得准确的定量结果。内标法成本昂贵，试验采用空白基质匹配标准曲线以补偿基质效应。

2.8 实际样品检测

采用试验建立的检验方法对市场采购的 20 批次鲜活草鱼进行检测，均未检出上述 7 种雄激素、孕激素。

3 结论

建立了一种超高效液相色谱串联质谱检测草鱼中 7 种雄激素、孕激素的方法，优化了前处理方法中的提取工艺与净化工艺，建立了 QuEChERS 样品处理方法，并对线性方程、检出限、定量限、回收率等方法学指标

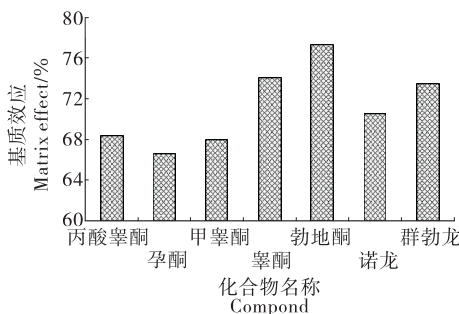


图 5 7 种激素的基质效应

Figure 5 Matrix effect of 7 hormones

进行了验证。结果表明，试验方法相较于 SN/T 4744—2017 和农业部 1031 号公告-1-2008 SPE 净化法，大大缩短了检验时间，降低了检验成本，且回收率更高，能满足草鱼实际样品中雄激素和孕激素的检测要求。试验在 QuEChERS 样品前处理工艺中缺少复配净化剂研究，检验方法的多基质样品适用性研究不够。

参考文献

[1] WALKER D J, SPENCER K A. Glucocorticoid programming of neuroimmune function[J]. General and Comparative Endocrinology, 2018, 256: 80-88.

[2] LUNDBERG U. Stress hormones in health and illness: The roles of work and gender[J]. Psychoneuroendocrinology, 2005, 30(10): 1 017-1 021.

[3] 房克艳, 赵超敏, 陈沁, 等. 超高效液相色谱—三重四极杆质谱法同时测定饲料中 8 种类固醇激素[J]. 食品工业科技, 2019, 40(13): 172-179.

[4] FORNES R, MALIQUEO M, HU M, et al. The effect of androgen excess on maternal metabolism, placental function and fetal growth in obese dams[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 8 066.

[5] 陈晓鹏. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定乳制品中 42 种类固醇激素残留的研究[D]. 广州: 广州大学, 2017: 12-13.

[6] HU Yin-fen, ZHANG Man, TONG Chang-lun, et al. Enrichment of steroid hormones in water with porous and hydrophobic polymer-based SPE followed by HPLC-UV determination[J]. Journal of Separation Science, 2013, 36(20): 3 321-3 329.

[7] 刘红菊, 闫冲, 刘宏果. 反相高效液相色谱法同时测定饲料中的 10 种性激素[J]. 中国饲料, 2010, 20(18): 34-36.

[8] 金伟, 黄斌, 王彬, 等. 气相色谱/质谱法测定水和沉积物中雄激素与孕激素[J]. 分析化学, 2013, 41(2): 205-209.

[9] CASALS G, MARCOS J, POZO O J, et al. Gas chromatography-mass spectrometry profiling of steroids in urine of patients with acute intermittent porphyria[J]. Clinical Biochemistry, 2013, 46(9): 819-824.

[10] MUNIZ VALENCIA R, CEBALLOS MAGANA S G, GONZALO LUMNERERAS R, et al. GC-MS method development and validation for anabolic steroids in feed samples[J]. Journal of Separation Science, 2015, 31(4): 727-734.

[11] 曾文灿, 关文瑜, 林应椿. 超高效液相色谱—串联质谱法分析测定鱼肉中性激素多残留的研究[J]. 海峡药学, 2013, 25(8): 51-55.

[12] 李向军, 于慧娟, 冯兵, 等. 高效液相色谱串联质谱法同时测定水产品中 24 种性激素[J]. 分析实验室, 2012, 31(5): 62-67.

(下转第 116 页)

[8] 邵春霖, 孟宪军, 毕金峰, 等. 不同干燥方式对蓝莓品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(11): 109-113.

[9] 王画, 杨旭海, 张茜. 绿叶蔬菜干燥技术研究进展[J]. 食品科技, 2017, 42(12): 88-92.

[10] 任海伟, 赵拓, 李金平, 等. 玉米秸秆与废弃白菜混贮料的发酵特性及其乳酸菌分离鉴定[J]. 草业科学, 2015, 32(9): 1 508-1 517.

[11] 李明珠, 冯金晓, 李辉. 内蒙古地区自制酸羊奶中乳酸菌的分离与鉴定[J]. 现代食品, 2019(2): 103-106.

[12] 崔国艳, 陈五岭, 周美红. 激光诱变选育耐高温耐乳酸菌[J]. 中国酿造, 2012, 31(10): 153-156.

[13] 张远志. 微波真空冷冻干燥中试装置改进探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 63-67.

[14] 徐振方, 吴才章, 郭顺生. 微波真空冷冻干燥中关键技术研究[J]. 农业机械, 2011(17): 126-128.

[15] CUI Zheng-wei, LI Chun-yang, SONG Chun-fang, et al. Combined microwave-vacuum and freeze drying of carrot and apple chips[J]. *Drying Technology*, 2008, 26(12): 1 517-1 523.

[16] 钱革兰, 张琦, 崔政伟. 真空微波和冷冻干燥组合降低胡萝卜片的干燥能耗[J]. 农业工程学报, 2011, 27(6): 387-392, 399.

[17] HUANG Jia-peng, ZHANG Min. Effect of three drying methods on the drying characteristics and quality of Okra[J]. *Drying Technology*, 2016, 34(8): 900-911.

[18] 卜召辉, 胡庆国, 陆宁. 真空微波与真空冷冻联合干燥金针菇的研究[J]. 包装与食品机械, 2011, 29(3): 16-19.

[19] JIANG Ning, LIU Chun-quan, LI Da-jing, et al. Evaluation of freeze drying combined with microwave vacuum drying for functional okra snacks: Antioxidant properties, sensory quality, and energy consumption[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 82: 216-226.

[20] 张海伟, 鲁加惠, 张雨露, 等. 干燥方式对香菇品质特性及微观结构的影响[J/OL]. 食品科学. (2019-09-20) [2020-02-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20190920.1025.023.html>.

[21] 叶晓梦. 铁棍山药冻干—微波真空联合干燥工艺研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2014: 6.

[22] DUAN Xu, LIU Wei, REN Guang-yue, et al. Comparative study on the effects and efficiencies of three sublimation drying methods for mushrooms[J]. *Int J Agric & Biol Eng*, 2015, 8(1): 91-97.

[23] FILIPPIN A P, LUCÍDIO M F, FADEL V, et al. Thermal intermittent drying of apples and its effects on energy consumption[J]. *Drying Technology*, 2018, 36(14): 1 662-1 677.

[24] 巨浩羽, 杨劲松, 赵海燕, 等. 真空—蒸汽脉动烫漂预处理对百合干燥特性的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 206-210, 216.

[25] 任广跃, 任丽影, 张伟, 等. 正交试验优化怀山药微波辅助真空冷冻干燥工艺[J]. 食品科学, 2015, 36(12): 12-16.

[26] 黄艳斌. 微波真空干燥对柠檬片干燥特性及品质的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017: 13-14.

[27] 段续, 刘文超, 任广跃, 等. 双孢菇微波冷冻干燥特性及干燥品质[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 295-302.

[28] KROKIDA M K, MARINOS-KOURIS D. Rehydration kinetics of dehydrated products[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 57(1): 1-7.

[29] 高若婉, 李丽, 梅树立, 等. 基于遗传算法的苦瓜子真空冷冻干燥工艺优化[J]. 农业机械学报, 2017, 48(增刊): 401-406.

[30] 李定金, 段振华, 刘艳, 等. 利用低场核磁共振技术研究调味山药片真空微波干燥过程中水分的变化规律[J]. 食品科学, 2019, 40(5): 116-123.

[31] 崔莉, 杜利平, 闫慧娇, 等. 皱皮木瓜真空冻干工艺优化及基于 LF-NMR 技术的复水特性研究[J]. 中国食品学报, 2019, 19(6): 124-133.

[32] 石芳, 肖星凝, 杨雅轩, 等. 基于低场核磁共振技术研究不同热风干燥工艺条件下香菇复水过程中的水分传递特性[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(10): 144-149.

(上接第 76 页)

[13] 李诗言, 王杨, 周凡, 等. 新型 QuEChERS 方法结合高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱法快速测定鱼肉中 14 种激素[J]. 中国渔业质量标准, 2016, 6(5): 52-59.

[14] MARTINEZ-DOMINGUEZ G, ROMERO-GONZALEZ R, FRENICH A G. Multi-class methodology to determine pesticides and mycotoxins in green tea and royal jelly supplements by liquid chromatography coupled to Orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2016, 197(Pt A): 907.

[15] 杨璐齐, 李蓉, 高永清, 等. UPLC-Q-Orbitrap HRMS 同时检测水产品中磺胺和喹诺酮类药物残留[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 38-43.

[16] 李涛, 杨潇, 孙桂芳, 等. QuEChERS-UPLC-Q/Orbitrap MS 法快速测定草鱼中 14 种糖皮质激素类药物残留[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 100-104.

[17] 洪灯, 谢文, 侯建波, 等. 高效液相色谱—四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查保健食品中的西布曲明及其 5 种衍生物[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1 173-1 178.

[18] 张科明, 梁飞燕, 邓鸣, 等. QuEChERS 结合液相色谱—串联质谱法快速测定猪肉中多类兽药残留[J]. 色谱, 2016, 34(9): 860-867.