

文章编号:1000-0615(2005)01-0103-06

气相色谱法测定水产品中氯霉素残留前处理方法的比较

沈美芳, 吴光红, 费志良, 高钰一

(江苏省水产质量检测中心, 江苏 南京 210017)

摘要:研究了气相色谱法测定水产品肌肉组织中氯霉素残留的前处理方法。在综合分析比较现有国内外有关气相色谱法及气-质法检测动物源性食品中氯霉素残留前处理方法的基础上,对加标溶剂选择及样品提取方式、净化方法、SPE小柱活化方法对回收率的影响,硅烷化的时间等进行了比较研究。结果表明:用蒸馏水作加标溶剂,回收率高,平行性较好,可代替甲醇作为加标溶剂。采用乙酸乙酯作为提取剂,用正己烷脱脂,水溶液直接过SPE小柱(小柱依次用5mL甲醇和5mL水活化)净化,硅烷化试剂衍生20~30min后测定的前处理方法,步骤少,试剂省。该方法0.1~20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 加标水平的回收率为67%~115%,适合水产品中氯霉素残留分析。

关键词:水产品;氯霉素;气相色谱;前处理

中图分类号:TS207.3

文献标识码:A

The effects of sample pretreatment on chloramphenicol residue determination in aquatic products by gas chromatography

SHEN Mei-fang, WU Guang-hong, FEI Zhi-liang, GAO Yu-yi

(Aquatic Products Analysis and Testing Center of Jiangsu Province, Nanjing 210017, China)

Abstract: The effects of sample pretreatments on chloramphenicol residue measurement in aquatic products by gas chromatography was studied. Such factors as extraction solvents used, method of extraction, sample cleanup, SPE activation and the derivatization time for chloramphenicol were studied in the sample pretreatment, and also their effects on chloramphenicol recovery were compared in this paper. The experimental results showed that ethyl acetate was the best solvent used for chloramphenicol extraction and *n*-hexane for lipids removal. The sample cleanup procedure was preferably conducted on a ENVI-18 SPE cartridge with water as solvent. The optimal time for derivatization with BSTFA-TMCS was 20 to 30 min. Subsequently, the derivatized chloramphenicol was measured by capillary GC with ECD. The average recoveries ranged from 67% to 115% at spiking levels of 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ to 20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: aquatic product; chloramphenicol; gas chromatography; sample pretreatment

水产品中氯霉素(chloramphenicol, CAP)残留是目前国内申报无公害产品及水产品出口的必检项目。据目前国内现有检测技术水平及仪器设备状况,气相色谱法是检测机构采用的主要方法。但是由于气相色谱法样品前处理过程复杂,操作技术要求较高,易出现回收率偏低的现象。为进一步提高方法的回收率和简化前处理步骤,节省测定时间和成本,在综合分析比较现有国内外有关气相色谱法及气-质法检测动物源性食品中氯

霉素残留方法的基础上^[1-6],对前处理所用提取溶剂的选择、净化、固相萃取小柱(SPE)活化方法、硅烷化的最适时间等进行了研究,与赵文亚等^[7]及行业标准SC/T 3018^[8]进行了比较。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

主要仪器与设备 Agilent 6890N/5973N 气质联用仪,配有⁶³Ni 微电子俘获检测器(μ -ECD);

收稿日期:2004-02-12

资助项目:江苏省“十五”科技攻关资助项目(BE2001385);江苏省公益研究项目(BM2003704)

作者简介:沈美芳(1968-),女,江苏昆山人,副研究员,主要从事水产动物营养需要与检测技术研究。Tel:025-86581579, E-mail:

mfshe2000@sina.com

布奇公司 R - 205 增强型旋转蒸发器; Allegra™ 21R 台式高速冷冻离心机; WH - 861 VORTEX SHAKER 旋涡混合器; N - EVAP™ 111 氮吹仪; KQ - 250B 型超声波清洗器; 美国 Supelco 固相萃取装置; ULTRA - TURRAX T₁₈ 分散机。

药品与试剂 氯霉素标准品 (Sigma C - 0378), 含量 99.5%; 乙酸乙酯 (分析纯); 甲醇 (色谱纯); 氯化钠 (分析纯); 正己烷 (色谱纯); 三氯甲烷 (分析纯); 乙腈 (色谱纯); 硅烷化试剂: BSTFA + TCMS (99 - 1) (美国 Supelco 公司); 固相萃取小柱 (SPE): ENVI - 18 (3mL, 美国 Supelco 公司)。

样品及其制备 实验中所采用的样品为鱼 (鲫、鳊、鲮)、虾 (青虾、对虾)、中华绒螯蟹。鱼, 去鳞, 沿背脊取天然组成的可食部分; 虾, 去头、去壳, 取肌肉部分; 蟹取可食部分。用高速万能试样粉碎机打成匀浆, 放置冰箱中冷冻贮存, 测定前将其室温解冻供前处理用。

1.2 方法

标准贮备液、中间工作液及标准使用液的配制 标准贮备液: 准确称取 0.025 g、0.010 g 氯霉素标准品各一份, 分别用甲醇、蒸馏水配制成 1 mg · mL⁻¹ 的氯霉素甲醇标准贮备液和 0.1 mg · mL⁻¹ 氯霉素水标准贮备液。中间工作液及标准使用液: 分别用甲醇、蒸馏水将上述标准贮备液分别配制成 10 μg · mL⁻¹ 氯霉素甲醇中间工作液和 1 μg · mL⁻¹ 氯霉素水中间工作液。使用时再吸取中间工作液分别用甲醇、蒸馏水稀释成适当浓度标准使用液。

标准曲线的制作 吸取氯霉素甲醇中间工作液, 用甲醇稀释配制成浓度分别为 0.5、20、50、100、200 和 500 μg · L⁻¹ 的氯霉素标准使用液, 加入 100 μL 硅烷化试剂 60 衍生 30 min 后进样, 测定其峰高响应值, 以峰高值对质量浓度做工作曲线, 求得线性回归方程及相关系数。

色谱条件 色谱柱: DB - 35MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。进样口温度: 260。检测器温度: 300。柱温: 采用程序升温, 初温 80, 维持 1 min; 30 · min⁻¹ 升至 200, 维持 0 min; 然后 6 · min⁻¹ 升至 250, 维持 5 min; 最后设定 30 · min⁻¹ 升至 270, 维持 5 min 以确保所有的化合物已经流出。载气: 99.999%, 高纯氮气; 流量: 1.2 mL · min⁻¹; 线速度: 31 cm · s⁻¹。尾吹气:

99.999% 高纯氮气, 流量: 60 mL · min⁻¹。进样方式: 不分流进样; 吹扫开始时间: 0.75 min; 进样量: 1 μL。

加标用溶剂对加标回收率的影响 向 5g 空白样品中分别添加以甲醇、蒸馏水为溶剂配制 100 μg · L⁻¹ 氯霉素标准使用液 30、50、500 μL, 每个浓度做 3 个平行。静止 30 min 后按文献[7]方法进行氯霉素含量测定。比较在 3 个浓度水平下用甲醇、蒸馏水配制氯霉素标准溶液对加标回收率的影响。

乙酸乙酯萃取氯霉素回收率的研究 分别吸取用蒸馏水配制的 5、20 和 100 μg · L⁻¹ 3 种浓度的氯霉素标样各 1 mL 于 50 mL 具塞离心管中, 分别加入 4 mL 蒸馏水后, 再加入 15 mL 乙酸乙酯, 用涡旋混合器混合 1 min, 5 000 r · min⁻¹ 离心 4 min, 将乙酸乙酯相转移到另一 50 mL 具塞离心管中。再向水溶液中加入 15 mL 乙酸乙酯, 重复上述提取步骤, 合并乙酸乙酯提取液, 于 45 水浴旋转蒸发至干。将所得的残余物加入硅烷化试剂进行衍生分析, 考察乙酸乙酯萃取水溶液中氯霉素的回收率。

净化方法对回收率的影响 向 5g 空白样品中分别添加用蒸馏水配制 100 μg · L⁻¹ 氯霉素标准使用液 50 μL、200 μL、1 mL。静止 30 min 后, 按乙酸乙酯萃取氯霉素的提取方法进行提取, 旋转蒸发干后, 采用两种方法对样品进行净化: 方法 (二步净化法) 参照赵文亚等^[7]及行业标准 SC/T 3018[8]的处理方法; 方法 (一步净化法) 为笔者简化方法。比较两种方法对样品回收率的影响。

方法 (二步净化法) 用 1 mL 甲醇, 25 mL 4% 的氯化钠溶液溶解残余物, 用 2 × 10 mL 正己烷混匀离心后, 弃去正己烷相。向水相中加入 2 × 10 mL 乙酸乙酯提取氯霉素, 将乙酸乙酯吸取合并, 45 旋转蒸发至干。用 3 mL 乙腈/水 (5/95, V/V) 将残余物溶解后过 ENVI - 18 柱。小柱预先依次用 5 mL 甲醇、5 mL 三氯甲烷、5 mL 甲醇和 10 mL 水进行活化。加入样品提取液, 用 5 mL 乙腈/水 (5/95) 淋洗。用 2 × 2 mL 乙腈洗脱, 收集洗脱液, 用氮吹仪吹干后衍生。

方法 (一步净化法) 用 10 mL 4% 的氯化钠溶液超声溶解残余物, 用 2 × 10 mL 正己烷混匀离心后, 弃去正己烷相; 直接吸取水相加入 ENVI - 18 柱中进行净化, 用 5 mL 蒸馏水进行淋

洗。小柱的活化、洗脱方法同方法。

ENVI-18 小柱活化方法对回收率的影响
向 5g 空白样品中分别添加用蒸馏水作溶剂配制 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 氯霉素标准使用液 50 μL 、200 μL , 静止 30 min 后, 按上述方法进行提取、净化。ENVI-18 小柱则采用两种方法进行活化, 方法: 依次用 5 mL 甲醇、5 mL 三氯甲烷、5 mL 甲醇和 10 mL 水进行活化, 方法: 依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水进行活化, 比较二种小柱活化方法对回收率的影响。

提取方式对回收率的影响
向 5g 空白样品中分别添加用蒸馏水作溶剂配制 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 氯霉素标准使用液 50 μL 、200 μL , 静止 30 min 后, 分别采用分散机分散提取和旋涡混合器混匀提取二种提取方式, 其余测定步骤按上述方法进行, ENVI-18 小柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化。比较用分散机分散提取和旋涡混合器混匀提取二种提取方式对回收率的影响。

最适衍生化时间的确定
吸取用甲醇作溶剂配制 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 氯霉素标准使用液 1 mL 分别于 18 个 10 mL 具塞离心管中, 用氮气吹干后, 分别加入 100 μL 硅烷化试剂, 盖塞并混合 5s, 固定衍生化温度为 60, 其中 3 份分别按 5, 10, 15, 20, 30, 40 和 60 min 进行衍生。确定适宜的衍生化时间。

2 结果

2.1 氯霉素标准曲线及标准色谱图

氯霉素标准曲线见图 1, 在 0.5 ~ 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ 范围内氯霉素标准曲线线性良好, 相关系数为 0.9998; 氯霉素标准色谱图见图 2, 氯霉素出峰时间为 15.78 min。

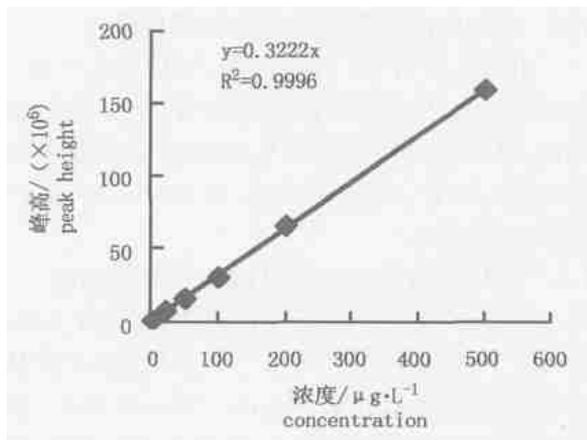


图 1 氯霉素标准曲线

Fig. 1 The standard curve of CAP

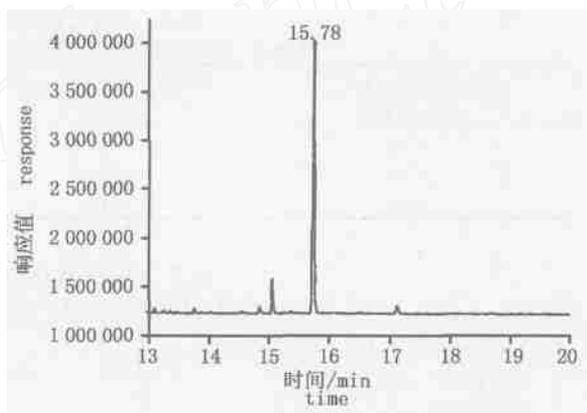


图 2 氯霉素标准色谱图

Fig. 2 The Chromatogram of CAP standard

2.2 加标溶剂对加标回收率的影响

由表 1 可知, 当样品中加标浓度为 $0.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ 时, 采用甲醇、蒸馏水两种加标溶剂的回收率分别为 67% 和 83%, 两者差异显著 ($P < 0.05$)。当样品中加标浓度为 1 和 $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ 时, 两种加标溶剂回收率分别为 80%、91% 和 80%、96%, 两者差异不显著。

表 1 甲醇和蒸馏水两种溶剂对加标回收率的影响

Tab. 1 The effects of methanol and water on recovery (n = 3)

加标浓度 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) spiking level	甲醇 methanol			蒸馏水 distilled water		
	测定值(平均) ($\mu\text{g kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD	测定值(平均) ($\mu\text{g kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD
0.6	0.4	67	15	0.5	83	5
1.0	0.8	80	13	0.8	80	13
10.0	9.1	91	23	9.6	96	13

注: RSD 为 relative standard deviation 的英文缩写

Notes: RSD is abbreviation of relative standard deviation

2.3 乙酸乙酯萃取氯霉素回收率的研究

由表 2 中可知,乙酸乙酯自水溶液中对 1、4 和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯霉素萃取效率分别为 100%、115%和 112%,将氯霉素从水溶液中提取出来的效率令人满意。适合水产品(样品中含有水分)中氯霉素的提取。

2.4 净化方法对回收率及净化效果的影响

由表 3 可知,当样品中加标浓度为 1、4 和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,采用方法 (二步净化法)对样品进行净化时回收率分别为 70%、70%和 94%,采用方法 (一步净化法)进行净化时回收率分别为 80%、85%和 98%,浓度为 1 和 4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时两种

方法的回收率差异显著 ($P < 0.05$),20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时两种方法的回收率差异不显著。由图 3 和图 4 可以看出,采用两种方法进行净化,氯霉素出峰处都无干扰峰。采用方法 进行净化操作简便。

2.5 SPE 小柱活化方法对回收率的影响

方法 :依次用 5 mL 甲醇、5 mL 三氯甲烷、5 mL 甲醇、10 mL 水活化

方法 :依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水活化

由表 4 可知,当样品中加标浓度为 1 和 4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,采用二种 SPE 小柱活化方法,样品中氯霉素的回收率分别为 90%、92%和 90%、98%,两种方法对回收率影响差异不显著。

表 2 乙酸乙酯萃取水溶液中氯霉素的回收率
Tab.2 Recovery of CAP extracted by ethyl acetate from water(n = 3)

加标浓度($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) spiking level	测定值(平均)($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) found	回收率(%) recovery	相对标准偏差(%) RSD
1.0	1.0	100	2
4.0	4.6	115	3
20.0	22.3	112	6

表 3 一步净化法和二步净化法对回收率的影响
Tab.3 The effects of two cleanup methods on recoveries(n = 3)

加标浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) spiking level	方法 Method			方法 Method		
	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD
1.0	0.7	70	11	0.8	80	7
4.0	2.8	70	9	3.4	85	7
20.0	18.7	94	14	19.5	98	8

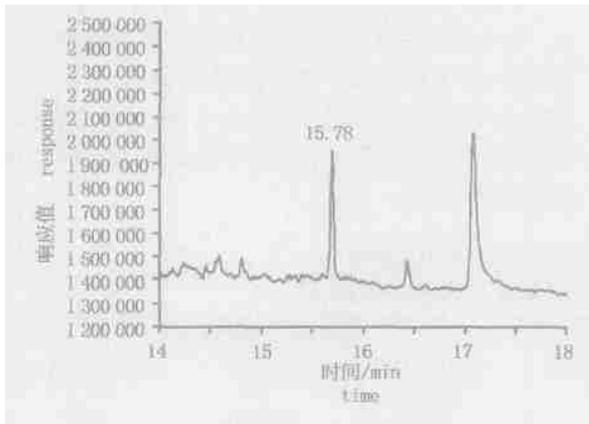


图 3 方法 的净化效果色谱图

Fig.3 The Chromatogram from Method

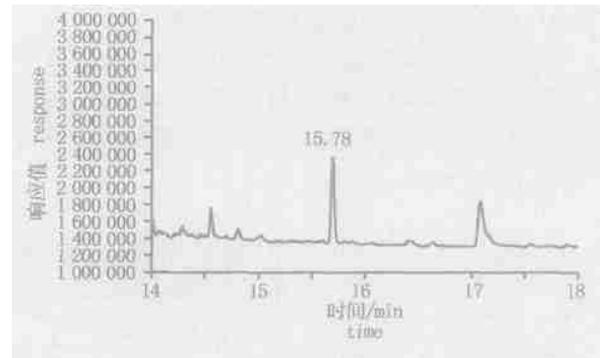


图 4 方法 的净化效果色谱图

Fig.4 The Chromatogram from Method

2.6 不同提取方式对回收率的影响

从表 5 结果来看,当样品中加标浓度为 1 和 4

$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,采用分散机和涡漩混合器两种提取方式,样品中氯霉素的回收率分别为 80%、88%和 80%、82%,差异均不显著。

表 4 SPE 柱活化方法对回收率影响

Tab. 4 The effects of SPE activation methods on recoveries(n = 3)

加标浓度 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) spiking level	方法 Method			方法 Method		
	测定值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD	测定值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD
	1.0	0.9	90	11	0.9	90
4.0	3.7	92	3	3.9	98	6

表 5 分散机和涡漩混合器提取效果比较

Tab. 5 The effects of extraction methods on recoveries(n = 3)

加标浓度 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) spiking level	旋涡混合器 vortex shaker			分散机 dispersing shaker		
	测定值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD	测定值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) found	回收率 (%) recovery	相对标准偏差 (%) RSD
	1.0	0.8	80	19	0.8	80
4.0	3.5	88	11	3.3	82	7

2.7 衍生化时间对衍生结果的影响

由图 5 可知,在 60 条件下,氯霉素只需要 20 min 即可衍生完全。

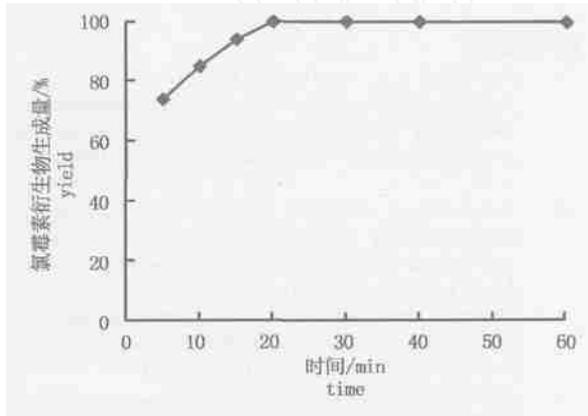


图 5 氯霉素衍生化反应时间对衍生结果的影响

Fig. 5 The effect of reaction time on derivatization of CAP

3 讨论

3.1 加标溶剂的选择

文献报道的氯霉素加标回收率试验均采用添加有机溶剂配制的标样。但在本文研究过程中却发现,当添加甲醇或丙酮配制的氯霉素标样做回收率试验时,有时回收率较低,而且平行性相对较差。其原因可能是由于甲醇、丙酮与水与乙酸乙酯均互溶,这样由于分配平衡的原因,(乙酸乙酯+甲醇或丙酮):(水+甲醇或丙酮)体系较乙酸乙酯:水体系提取效果要差一些。本文采用甲醇、蒸馏水两种加标溶剂的回收率分别为 67%、80%、

91%和 83%、80%和 96%。氯霉素易溶于有机溶剂如甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、乙酸乙酯、丙二醇等,在乙醇中的溶解度可达 $400 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;稍溶于乙醚,不溶于苯及石油醚;略溶于水,在水中的溶解度为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,其水溶液稳定(在低温下配制氯霉素水溶液,可适当加热助溶),可冷藏保存几个月,煮沸 5h 也无改变。因此,本文在以后的加标试验均采用水作为溶剂配制的标样,这样回收率较高,平行性也较好。

3.2 提取溶剂及提取方式的选择

提取水产品中氯霉素最常用的溶剂为乙酸乙酯^[2,5,6]、甲醇^[10]、乙腈^[3]。甲醇、乙腈这两种溶剂对人体有毒,乙酸乙酯与水微溶,对人体毒性小,容易挥干。本文对用乙酸乙酯直接从水溶液中提取 1、4 和 $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 3 个浓度的氯霉素进行研究,结果表明回收率分别为 100%、115% 和 112%,说明乙酸乙酯的提取效果良好。乙酸乙酯又容易挥干,有利于浓缩。因此本文以乙酸乙酯为提取水产品中氯霉素的首选溶剂。

文献报道提取动物性食品中氯霉素常用的有分散机分散(或匀质器匀浆)提取^[1-3,6,8]和旋涡混合器混匀提取^[4,5,9]。本文对采用分散机和旋涡混合器提取样品中氯霉素的回收率进行比较研究,结果表明两者差异不显著。并发现,最先使用的 XW-80A 微型旋涡混合器对于虾仁样品混匀效果不好,改用太仓科教材器材厂 WH-866 旋涡混合器,效果较理想。因此,笔者认为,已匀浆样品,可以用适合的旋涡混合器提取代替分散机分散

(或匀质器匀浆)提取,且操作简便。

3.3 净化方法

生物样品中的干扰成分很多,因此在处理过程中要进行净化处理。未衍生的氯霉素不溶于正己烷,因此可采用正己烷去除脂类物质,进一步的净化采用 ENVI-18 柱。本试验采用两种方法对样品进行净化,方法 主要参考赵文亚等^[7]及 Robert 等^[6]测定虾中氯霉素残留、Tomoko 等^[2]测定黄尾鱼中氯霉素残留中的处理方法,都再次用乙酸乙酯提取水相中氯霉素,再过 SPE 柱,步骤比较烦琐,回收率偏低;方法 直接将水相过柱,简化了样品处理步骤,提高了回收率,节省了溶剂,净化效果也能满足分析要求。

3.4 关于 SPE 柱的活化及操作

采用 SPE 柱对氯霉素进行净化,SPE 柱的操作对氯霉素的回收率及净化效果影响非常大。应注意在加样前不要让柱干燥,要在固相萃取小柱上始终保留约 1mm 高的淋洗液,并在加样和洗脱时注意控制流速每秒 1 滴。本研究中比较了二种 SPE 小柱活化方法对回收率的影响。结果表明:依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化 SPE 柱的方法省时省溶剂,且回收率好,完全可代替赵文亚等^[7]及行业标准 SC/T 3018^[8]等依次用 5 mL 甲醇、5 mL 三氯甲烷、5 mL 甲醇和 10 mL 水进行活化的方法。

3.5 衍生时间及试剂使用要求

衍生化试剂 BSTFA-TMCS 对潮气非常敏感,遇水自行分解失效,因此进行衍生化反应时,应特别注意以下几点,以免影响衍生效果:确保洗脱剂吹干;加衍生化试剂时空气湿度不能高,必要时使用空调进行抽湿;衍生化试剂最好使用 0.1 mL 包装产品,其余包装产品开封后如有剩余应密封保存在干燥处。

用 BSTFA-TMCS 进行衍生时,衍生温度一般设定为 50~60℃,少数用 70℃,而对衍生时间的范围(10~60 min)比较宽。本研究对 60℃ 条件下,进行 5,10,15,20,30,40 和 60 min 的衍生试验,在 5~20 min 内,氯霉素衍生物生成量随着时间延长而增加,而后就不再增加。笔者认为 60℃ 条件下用 BSTFA + TCMS (99:1) 作衍生化试剂,衍生时间为 20~30 min 为宜。

3.6 器皿的清洗

所用器皿均采用 95% 乙醇浸泡,在超声波清洗器中超声洗涤 30 min 左右,再用蒸馏水超声洗涤 30 min,取出后用蒸馏水冲洗 3~5 次,晾干或烘干后使用。

4 小结

研究表明:在进行加标回收率中,完全可用蒸馏水代替甲醇作溶剂,回收率高,平行性较好;乙酸乙酯可作为提取水产品中氯霉素的首选溶剂;水溶液直接过 SPE 小柱的一步净化方法(方法)可代替从水相中用乙酸乙酯再次提取氯霉素的二步净化方法(方法);SPE 小柱只需依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化方法即可;加硅烷化试剂后衍生反应时间以 20~30 min 为宜。用该简化方法对鲫、鳊、鲮、青虾、对虾、中华绒螯蟹加标回收率试验,0.1~20 μg·kg⁻¹ 加标水平的回收率为 67%~115%,适合水产品中氯霉素残留分析。

参考文献:

- [1] Van Ginkel L A, Van Rossum H J, Zoontjes P W, *et al.* Development and validation of a gas chromatographic-mass spectrometric procedure for the identification and quantification of chloramphenicol[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990,237: 61-69.
- [2] Tomoko Nagata, Hisao Oka. Detection of residual chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol in yellowtail fish by capillary gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*,1996,44:1280-1284.
- [3] Weber L. Trace analysis of chloramphenicol residues in egg powders by capillary gas chromatography-electron capture detection[J]. *J Chrom Sci*,1990,28:501-504.
- [4] Borner, Hildburg F, Gabor B, *et al.* Conformation of chloramphenicol residues in egg by gas chromatography/high resolution mass Spectrometry and comparison of quantitation with gas chromatography-electron capture detection [J]. *J AOAC International*, 1995,78(5): 1153-1160.
- [5] 王建华,陈世山. 同时测定鱼肉中氯霉素和甲砒霉素残留量的毛细管气相色谱法[J]. *分析测试学报*,2001,20(3): 89-91.
- [6] Robert K, David C, Holiand J E. Gas chromatographic determination of chloramphenicol residues in shrimp: interlaboratory study[J]. *J AOAC Int*,1994,77(3):596-601.
- [7] 赵文亚,沈美芳,徐幸莲,等. 气相色谱法测定水产品中氯霉素残留[J]. *水产学报*,2003,27(3): 278-282.
- [8] 中华人民共和国水产行业标准. 水产品中氯霉素残留量的测定[S]. 气相色谱法, SC/T 3018-2004.
- [9] 中华人民共和国进出口商品检验行业标准. 出口肉及肉制品中氯霉素残留量检验方法[S]. SN 0341-95.
- [10] 李兰生,王勇强. 氯霉素在对虾体内的动力学研究[J]. *色谱*,1997,15(5):431-434.