

水产品中氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考、 氟苯尼考胺多残留的同时测定—GC/MS法*

邵会² 冷凯良¹ 周明莹¹ 高华³ 孙伟红¹
邢丽红¹ 苗钧魁¹ 刘坤^{3①}

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071; 2. 山东协和学院医学院 济南 250100;
3. 青岛大学医学院 青岛 266003)

摘要 采用气相色谱-质谱法建立基质加标标准曲线,对中国对虾、大菱鲆、鲫鱼、鳊鱼、蟹、甲鱼6种主要养殖水产品肌肉组织中氯霉素类药物:氯霉素(CAP)、甲砒霉素(TAP)、氟苯尼考(FF)及其代谢物氟苯尼考胺(FFA)的多残留同时进行检测。结果显示,CAP在2–200 ng/ml浓度范围内,线性关系良好;TAP、FF和FFA在5–200 ng/ml浓度范围内,线性关系良好,其相关系数均大于0.990。加标回收率在76.4%–94.3%之间,相对标准偏差在5.7%–13.9%之间。检出限:CAP为0.2 μg/kg, TAP、FF和FFA均为1.0 μg/kg。定量限:CAP为0.5 μg/kg, TAP、FF和FFA均为3.0 μg/kg。研究表明,该方法具有准确、高效、灵敏、特异性强的特点,可以满足水产品中CAP、TAP、FF和FFA多残留的同时检测的要求。

关键词 气相色谱-质谱法;氯霉素;甲砒霉素;氟苯尼考;氟苯尼考胺;水产品;多残留

中图分类号 X836 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2015)03-0137-05

氯霉素类药物是一类在兽医临床上用于治疗畜禽以及水产动物细菌性疾病的广谱抗生素(陶昕晨等, 2012),主要包括氯霉素(CAP)、氟苯尼考(FF)和甲砒霉素(TAP)。氯霉素虽有良好的抑菌作用,但会对人体产生严重的毒副作用,使人体产生再生障碍性贫血(李鹏等, 2006)。目前,氯霉素已被很多国家禁用于食源性动物中。甲砒霉素是氯霉素的同类药物,抗菌机制和抗菌谱均与氯霉素相似,但不会使人体产生再生障碍性贫血,将逐步成为氯霉素的替代药(刘智宏等, 2010)。氟苯尼考作为氯霉素类广谱抗菌药的一种新型药物,也是动物专用的抗生素类药物,具有广谱抑菌作用,且毒副作用明显降低。氟苯尼考在动物体内有多种代谢产物,其重要产物是氟苯尼考胺(FFA)。目前已有许多国家将氟苯尼考胺作为氟苯尼考的残留标示物(Xie *et al*, 2011; 丰培金, 2010; Neuhaus *et al*,

2002; 栾鹏等, 2012)。食品中氯霉素类药物残留不但严重危害人类健康,也较大限制了我国水产品的出口,水产品中氯霉素类药物残留问题一直备受人们关注。氯霉素类药物残留的检测方法有较多报道,主要包括气相色谱法(钟惠英等, 2006; 刘永涛等, 2007)、气相色谱-质谱法(李鹏等, 2006; 冷凯良等, 2007)、高效液相色谱法(张立军等, 2007; 林荆等, 2012)、液相色谱-串联质谱法(张小军等, 2010)、酶联免疫法(张胜帮等, 2006)、超临界流体萃取法(Liu *et al*, 2010)等,大多集中于检测一种或两种药物,同时检测可食性动物组织中氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考和氟苯尼考胺残留的方法国内外报道较少(Zhang *et al*, 2008; Shen *et al*, 2009)。本研究建立了水产品中氯霉素类药物及其代谢物氟苯尼考胺残留量同时检测的GC/MS法,为可食性水产品中氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考、氟

*“十二五”国家科技支撑计划(2012BAD29B06)资助。邵会, E-mail: shaohui0904@163.com

① 通讯作者: 刘坤, 教授, E-mail: kunliu@126.com

收稿日期: 2014-04-22, 收修改稿日期: 2014-07-11

苯尼考胺残留量的同时检测提供了准确性高、灵敏度高、特异性强的检测方法。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与材料

CAP、TAP、FF 和 FFA 标准品(含量均 $\geq 99\%$) (Sigma 公司); 衍生化试剂: N, O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA); 三甲基氯硅烷(TMCS)(99:1); 甲醇、甲苯、乙酸乙酯、正己烷、乙腈等试剂均为色谱纯; 不含待测物残留的鲫鱼、大菱鲆、河鳗、中国对虾、甲鱼和蟹 6 种水产品。

混合标准溶液配制: 先用甲醇配制浓度为 200 $\mu\text{g/ml}$ 的标准混合贮备溶液, 使用时再稀释成浓度为 1 $\mu\text{g/ml}$ 的标准工作液。

1.2 仪器与设备

气相色谱/质谱联用仪(Agilent 公司, 7890A/5975C); 旋转蒸发设备(日本 Tokyo Rikakikai 公司); 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 旋涡振荡器(德国 IKA 仪器公司); Milli-Q 超纯水仪(美国密理博公司); 离心机(德国 Sigma 公司), Oasis MCX 固相萃取柱(Waters, 60 mg, 3 ml), 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

1.3 样品检测条件

色谱条件: DB-5 ms 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 载气: 氮气(纯度 $\geq 99.999\%$); 流量: 1.0 ml/min; 进样量: 1 μl ; 进样方式: 无分流进样; 进样口温度: 220 $^{\circ}\text{C}$; 柱温: 程序升温模式: 初始柱温 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min), 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)。

质谱条件: 负化学源(NCI 源); 离子源温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 反应气: 甲烷(纯度 $\geq 99.99\%$); 检测模式: 特征离子检测(SIM)。各待测物特征离子见表 1。

表 1 CAP、TAP、FF 和 FFA 硅烷化衍生物特征离子质荷比(m/z)

Tab.1 The mass-to-charge ratio (m/z) characteristic ions of the silanization derivative of CAP, TAP, FF and FFA

待测物 Substances	m/z			
CAP	376	378	466*	468
TAP	409*	411	499	501
FF	339*	341	429	431
FFA	109	194	209*	210

*为定量离子 * Quantitative ion

1.4 提取与净化

鱼、虾、蟹等水产品去头部及鱼鳞(虾、蟹等去

外壳), 取其可食部分匀浆, 称取 5.0 g 样品于 50 ml 离心管中, 加乙酸乙酯-氨水(98:2) 20 ml, 涡旋 1 min, 超声提取 20 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液于 100 ml 鸡心瓶中, 残渣中加乙酸乙酯-氨水(98:2) 20 ml, 重复提取 1 次。合并两次上清液, 加入 5%乙酸溶液 3 ml, 振荡混匀, 40 $^{\circ}\text{C}$ 下旋转蒸发至约 1.5 ml, 转入 15 ml 的离心管中, 用 1.5 ml 5%乙酸洗涤鸡心瓶合并于离心管, 加正己烷 5 ml, 涡旋混合, 4000 r/min 离心 3 min, 弃掉上层正己烷相。下层水相再加正己烷 5 ml, 重复脱脂 1 次。

固相萃取柱依次用甲醇 3 ml、水 3 ml 活化, 将经正己烷脱脂后的提取液过柱, 用 5%乙酸溶液 3 ml 淋洗离心管和小柱, 弃去淋洗液, 小柱抽干后用甲醇-氨水(90:10) 6 ml 洗脱, 收集洗脱液于 10 ml 玻璃离心管中。于 50-55 $^{\circ}\text{C}$ 的砂浴中氮气吹至近干, 再依次用甲醇 1 ml、乙酸乙酯 1 ml 洗涤离心管壁, 氮气吹干。

1.5 衍生化

在氮气吹干的提取物中加入乙腈 200 μl 复溶, 再加入衍生化试剂 100 μl , 盖塞并涡旋混合 10 s, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应 30 min。取出冷却至室温, 在 50-55 $^{\circ}\text{C}$ 的砂浴中氮气吹干, 准确加入甲苯 0.5 ml, 涡旋混匀, 供气相色谱-质谱测定。

1.6 基质匹配标准曲线的绘制

准确移取 1 $\mu\text{g/ml}$ 氯霉素、甲矾霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺标准混合工作液适量, 分别加入 6 份经提取、净化后的空白试料残渣中, 混匀, 按衍生化步骤处理, 配制成浓度为 2、5、10、50、100、200 ng/ml 的基质匹配系列混合标准溶液, 供气相色谱-质谱仪测定。以测得定量离子峰面积为纵坐标, 对应的标准溶液浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品提取溶剂的选择

氯霉素类药物微溶于水, 易溶于有机溶剂如甲醇、乙醇、乙腈、丁醇、丙酮、乙酸乙酯等, 微溶于苯与石油醚。水产品检测中有用乙酸乙酯-氨水(98:2, v/v)、三氯乙酸和乙酸乙酯等作为氯霉素类药物的提取溶剂(刘智宏等, 2010; 刘永涛等, 2007; 李鹏等, 2006; 王志杰等, 2009; 殷平等, 2007)。但丙酮和乙腈对人体的危害比较大, 并且乙腈、丙酮挥发时间长、容易冒泡(陶昕晨等, 2012; 康继韬等, 2005)。本研究比较了乙酸乙酯、乙酸乙酯-氨水(98:2, v/v)两种提取溶剂, 结果显示, 乙酸乙酯-氨水(98:2, v/v)对 4

种药物的同时提取效率更高,且稳定性更强。所以确定本方法提取剂为98:2(v/v)的乙酸乙酯-氨水。

2.2 样品净化方法选择

水产品中残留药物的净化一般采用液-液萃取(LPE)和固相萃取(SPE)两种方法(康继韬等,2005)。氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考脂溶性强,而代谢物氟苯尼考胺极性较强。由于极性的差异,普通固相萃取柱对4种药物同时净化效果均不理想。本研究比较了阳离子交换固相萃取柱PCX、MCX柱以及反相吸附萃取柱HLB柱的净化效果,结果表明,Waters Oasis MCX柱净化效果较好,这与已有的研究结果(Zhang *et al.*, 2008; 张伟玮等,2012; 郭霞,2007)相符。Oasis MCX固相萃取柱具有强阳离子交换和反相吸附的双重吸附模式,CAP、TAP、FF具有脂溶性,可通过反相交换机理保留在MCX柱上;FFA在酸性条件下呈离子状态,可通过阳离子交换作用保留在MCX柱上。MCX柱可同时满足以上两种吸附要求,从而达到净化效果。

2.3 衍生化方式及定容试剂的选择

本研究比较了以下4种方式:(1)乙腈复溶,衍生化反应后,用0.5 ml 甲苯定容后上机检测;(2)乙腈复溶,衍生化反应后,再加0.5 ml 甲苯和1.0 ml 0.5 mol/L NaOH,混匀后离心,取有机层甲苯上机检测。(3)乙腈复溶,衍生化反应后,用0.5 ml 正己烷定容后上机检测;(4)不加乙腈复溶,衍生化反应后,用0.5 ml 正己烷定容后上机检测。从(3)、(4)的结果看出:不加衍生化介质乙腈,FFA响应值较低,CAP、TAP、FF、FFA 4种物质的线性都较差;从(1)、(3)的结果看出:用乙腈作为衍生化介质,对4种物质而言,用甲苯定容都较用正己烷定容响应值更高。所以本实验采用方式(1)进行衍生化及定容。

沈美芳等(2005)研究表明,当样品中含水量超过1%时,衍生化试剂即可失效。故在加入衍生化试剂之前,如果不能保证样品完全干燥,可将样品先置于80℃烘箱中干燥20 min,再进行衍生化反应,以保证衍生化试剂的高效性。

2.4 仪器条件选择

为了使4种物质的峰能够完全分开,本研究采用程序升温法:初始柱温50℃(保持1 min)以25℃/min升至280℃(保持5 min),可以实现4种物质的良好分离,且峰形良好。参考国家标准(农业部985公告14-2007),经多次试验,确定质谱条件为:负化学源;接口温度:250℃;离子源温度:150℃;反应气:甲

烷(纯度≥99.99%)。

由以上条件得到4种物质总离子流见图1。

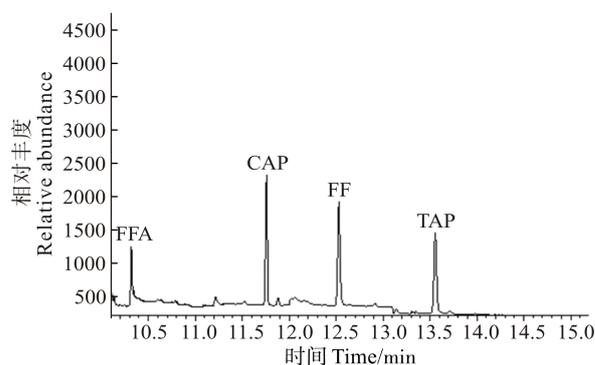


图1 CAP、TAP、FF和FFA标准品衍生总离子流
Fig.1 Total ion diagram of CAP, TAP, FF and FFA derivatives

2.5 监测离子的确定

卤素原子具有较强的电负性,故氯霉素类物质采用负化学源检测,不仅可避免样品基质的干扰,且灵敏度高,可得到峰形良好的色谱峰。方法将四极杆及离子源温度均设为150℃,得到的质谱图特征明显、分子离子和碎片离子的丰度较大。

对CAP、FF、TAP、FFA标准品硅烷化衍生物进行全扫描,每种物质选择4个特征离子,其中CAP: m/z 376、378、466、468;TAP: m/z 409、411、499、501;FF: m/z 339、341、429、431。与已有研究结果(李鹏等,2006;冷凯良等,2007)相符。FFA: m/z 209、194、210、109,与郭霞(2007)所述FFA的4个特征离子(m/z 194、209、210、229)不同,在研究过程中发现FFA: m/z 209、194、210、109,受其他杂质的干扰较小,定性准确,所以本研究确定FFA的特征离子为209、194、210、109。实验分别以 m/z 466、409、339、209分别作为CAP、TAP、FF、FFA的定量离子,标准曲线效果最好,因此分别以466、339、409、209作为4种药物的定量离子。

2.6 方法线性范围

选择阴性水产品样品各6份,每种水产品中分别加入CAP、TAP、FF、FFA的0.1 $\mu\text{g/ml}$ 混合标准中间液10、25、50、250、500、1000 μl (即浓缩浓度分别为2、5、10、50、100、200 ng/ml),按照方法1.4进行前处理,衍生化后GC/MS法测定。以被测物色谱峰响应值为纵坐标,被测物浓度为横坐标,建立基质加标标准曲线,可有效消除基质效应的影响。CAP在2–200 ng/ml ,TAP、FF和FFA在5–200 ng/ml 浓度范围内,其色谱峰响应值与其浓度均呈良好线性关

系, 相关系数均大于 0.990。

2.7 方法回收率、检出限和定量限

为考察方法的重现性和准确度, 本研究以阴性水产品为检测对象, 进行了加标回收率和精密度实验。分别按照组织中药物浓度 CAP 为 0.2、0.5、2.5、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, TAP、FF 和 FFA 为 1.0、3.0、15.0、30.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 进行添加, 每个浓度设 6 个平行, 混匀, 静置 15 min 后, 按照方法 1.4 和 1.5 进行处理, 取 1.0 μl GC-MS 测定。实验结果显示, 在上述加标浓度下, 鲫鱼、大菱鲆、河鳗、甲鱼、蟹、中国对虾 6 种水产品中氯霉素的平均回收率在 85.2%–99.6% 之间; 甲砷霉素、氟苯尼考和氟苯尼考胺的平均回收率分别为 81.1%–98.4%、80.1%–97.8%、77.1%–96.6%, 且变异系数均小于 15%, 结果重复性好, 添加回收率高, 方法的准确度和精密度可以满足药残检测的要求。

通过阴性水产品样品中添加标准品的方法进行检出限和定量限实验。结果显示, CAP 添加水平为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 平均信噪比 $S/N=3.9$, 由此可以确定, 本方法氯霉素的检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 当添加水平为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 本方法可定量检出, $S/N=12.5$, 由此可以确定本方法 CAP 的定量限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。TAP、FF 和 FFA 添加水平为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 本方法仍可定性检出, 3 种药物的 S/N 分别是 4.9、5.6 和 4.0, 由此可以确定本方法 TAP、FF 和 FFA 的检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 当添加水平为 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 本方法可定量检出, 3 种药物的 S/N 均大于 10, 由此可以确定本方法 TAP、FF 和 FFA 的定量限为 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结语

在阴性鲫鱼、大菱鲆、河鳗、甲鱼、蟹、中国对虾 6 种水产品样品中采用添加法进行实测, CAP 在 2–200 ng/ml 浓度范围内, TAP、FF 和 FFA 在 5–200 ng/ml 浓度范围内具有良好的线性关系, 其相关系数均大于 0.990。加标回收率在 76.4%–94.3% 之间, 相对标准偏差在 5.7%–13.9% 之间。检出限: CAP 为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, TAP、FF 和 FFA 均为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。定量限: CAP 为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, TAP、FF 和 FFA 均为 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结果重复性好, 添加回收率高, 可以满足水产品中 CAP、TAP、FF 和 FFA 多残留的同时检测的要求。

参 考 文 献

中华人民共和国国家标准. 农业部 958 号公告-14-2007. 水产品中氯霉素、甲砷霉素和氟苯尼考残留量的测定—气相色

- 谱—质谱法, 2007
- 王志杰, 冷凯良, 孙伟红, 等. 水产品中氯霉素、甲砷霉素和氟苯尼考残留量高效液相色谱—串联质谱内标测定方法的研究. 渔业科学进展, 2009, 30(2): 115–119
- 丰培金. 高效液相色谱在水产品药物残留检测中的应用. 食品研究与开发, 2010, 31(4): 165–169
- 白艳玲, 陈剑刚, 张彩虹, 等. 水产品中氯霉素残留量测定方法的研究. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 672–674
- 刘永涛, 李荣, 袁科平, 等. 气相色谱法同时测定水产品中氯霉素、氟苯尼考和甲砷霉素残留量. 淡水渔业, 2007, 37(2): 44–47, 52
- 刘智宏, 黄耀凌, 汪霞, 等. 水产品中甲砷霉素、氟苯尼考和氟苯尼考胺酶免疫多残留测定. 中国兽药杂志, 2010(12): 1–5
- 李鹏, 邱月明, 蔡慧霞, 等. 气相色谱—质谱联用法测定动物组织中氯霉素、氟苯尼考和甲砷霉素的残留量. 色谱, 2006, 24(1): 14–18
- 张小军, 郑斌, 李铁军, 等. 超高效液相色谱—串联四级杆质谱法测定水产品中氯霉素残留量. 分析实验室, 2010, 29(6): 115–117
- 张立军, 戎江瑞, 齐敏. 高效液相色谱法检测鱼中的氟苯尼考残留量. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(3): 438–439
- 张伟伟, 曾明华, 许世富, 等. 高效液相色谱—串联质谱法同时测定鸡肉中氯霉素类药物及其代谢物残留方法的建立. 安徽农业大学学报, 2012, 39(4): 641–645
- 张胜帮, 董士华, 刘继东, 等. 酶联免疫检测法测定水产品中残留氯霉素的研究. 中国食品学报, 2006, 5(6): 133–136
- 冷凯良, 孙伟红, 王志杰, 等. GC/MS 法同时测定水产品中氯霉素、氟苯尼考及甲砷霉素残留量. 海洋水产研究, 2007, 28(5): 95–99
- 沈美芳, 吴光红, 费志良, 等. 气相色谱法测定水产品中氯霉素残留前处理方法的比较. 水产学报, 2005, 29(1): 103–108
- 林荆, 张金虎, 林永辉, 等. 高效液相色谱法测定水产品中氟苯尼考和甲苯咪唑的残留量. 农药, 2012, 51(5): 364–368
- 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. 水产学报, 2003, 27(3): 278–282
- 钟惠英, 杨家峰, 徐开达. 气相色谱法定量分析水产品中氯霉素 (CAP) 残留量. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(2): 183–185
- 郭霞. 动物组织中氯霉素类药物多残留确证分析方法的研究. 北京: 中国农业大学, 2007, 14–27
- 殷平, 陈舜胜, 邓晓军, 等. 液质联用检测水产品中氯霉素、氟苯尼考和甲砷霉素的残留量. 现代食品科技, 2007, 23(10): 83–87
- 陶昕晨, 黄和. 水产品中氯霉素类药物残留检测技术的研究进展. 中国畜牧兽医, 2012, 39(7): 94–98
- 栾鹏, 王瑞雪, 王荻, 等. 氟苯尼考及氟苯尼考胺在鲤体内的残留. 水产学杂志, 2012, 25(2): 15–18
- 康继韬, 俞雪钧, 谢东华, 等. 气相色谱/质谱测定水产品中氯霉素残留量. 分析实验室, 2005, 24(7): 38–40
- Liu WL, Lee RJ, Lee MR. Supercritical fluid extraction *in situ*

- derivatization for simultaneous determination of chloramphenicol, florfenicol and thiamphenicol in shrimp. *Food Chem*, 2010, 121(3): 797–802
- Neuhaus BK, Hurlbut JA, Hammack W. LC/MS/MS analysis of chloramphenicol in shrimp. *Lab Inf Bull*, 2002, 4290: 1–13
- Shen J, Xia X, Jiang H, *et al.* Determination of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicol amine in poultry and porcine muscle and liver by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry. *J Chromatogr B*, 2009, 877(14): 1523–1529
- Xie K, Jia L, Yao Y, *et al.* Simultaneous determination of thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine in eggs by reversed-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J Chromatogr B*, 2011, 879(23): 2351–2354
- Zhang S, Liu Z, Guo X, *et al.* Simultaneous determination and confirmation of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine in chicken muscle by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B*, 2008, 875(2): 399–404

(编辑 刘丛力)

Simultaneous Determination of Chloramphenicol, Thiamphenicol, Florfenicol and Florfenicol Amine Residues in Aquatic Products with Gas Chromatography/Mass Spectrometry

SHAO Hui², LENG Kailiang¹, ZHOU Mingying¹, GAO Hua³, SUN Weihong¹,
XING Lihong¹, MIAO Junkui¹, LIU Kun^{3①}

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071; 2. Shandong Xiehe University, School of Medical College, Jinan 250100; 3. Medical College of Qingdao University, Qingdao 266003)

Abstract In this study we used major aquatic products in china (*Penaeus chinensis*, turbot, carp, river eels, crabs and turtles) as the experimental materials to explore the simultaneous detection of multiple residues of chloramphenicol drugs [Chloramphenicol (CAP), Thiamphenicol (TAP), Florfenicol (FF) and its metabolites-Florfenicol amine (FFA)] in the muscle tissues of aquatic products, and the method of Gas chromatography-Mass spectrometry was established. Samples were extracted with ethyl acetate and ammonium hydroxide ($v : v = 98 : 2$), degreased with *n*-hexane, and further defatted with the Oasis MCX solid phase extraction cartridge. Then the samples were derivatized with the silanization reagent and negative chemical ionization (NCI). The selected ion monitoring mode (SIM) was applied in the experiments. The selected ions of the four drugs were as below: CAP m/z 376, 378, 466*, 468; TAP m/z 409*, 411, 499, 411; FF m/z 339*, 341, 429, 341; FFA m/z 209*, 194, 210, 194 (*quantitative ion). The matrix spiked calibration curve was established. There was a clear linear relationship in the ranges of 2–200 ng/ml for CAP and 5–200 ng/ml for TAP, FF and FFA, and the correlation coefficients were more than 0.990. The recovery was 75%–110%, and the relative standard deviation was 5.7%–13.9%. The detection limit was 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for CAP, and 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for TAP, FF and FFA. These results indicated that the GC/MS method could be accurate, efficient, sensitive and highly specific. Therefore it may satisfy the simultaneous determination of the four target compounds in aquatic products.

Key words Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); Chloramphenicol; Thiamphenicol; Florfenicol; Florfenicol amine; Aquatic products; Multi-residue

① Corresponding author: LIU Kun, E-mail: kunliu@126.com