

基于中性解吸-电喷雾萃取电离质谱 直接检测蜂蜜中的四环素

邓敏¹, 方小伟², 郭夏丽¹, 黄学勇¹, 刘星星^{1,2}, 于腾辉¹, 罗丽萍¹

(1. 南昌大学生命科学学院, 南昌 330031; 2. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013)

摘要 基于中性解吸-电喷雾萃取电离质谱(ND-EESI-MS)建立了无需样品预处理即可直接检测蜂蜜中四环素的方法. 测定结果表明, 加标蜂蜜四环素样品在 20 ~ 1000 ng/mL 浓度范围内线性关系良好($R^2 > 0.997$), 检出限为 1.08 ng/mL; 加标浓度为 50, 500 和 1000 ng/mL 蜂蜜样品的回收率分别为 94.26%, 98.38% 和 103.00%, 精密度(RSD)分别为 3.28%, 1.39% 和 1.12%. 应用此方法对 8 种市售蜂蜜进行检测, 发现 2 种蜂蜜中含有痕量的四环素, 其余蜂蜜均未检出, 而应用高效液相色谱法在这 8 种市售蜂蜜中均未检出四环素. 本方法无需经过复杂的样品预处理, 灵敏度高、精密度好、分析速度快且特异性强, 能够承受蜂蜜中复杂基体的影响, 是一种快速检测蜂蜜中四环素的方法.

关键词 中性解吸-电喷雾萃取电离; 质谱; 四环素; 蜂蜜; 直接检测

中图分类号 O652.1

文献标志码 A

四环素(Tetracycline, TC)是由链霉菌产生的一种广谱抗生素, 为四环素类抗生素(TCs)中的一种, TCs 主要还包括土霉素(Oxytetracycline, OTC)、金霉素(Chlortetracycline, CTC)等^[1]. 由于其广谱的抗菌作用和低廉的价格, 现已被广泛应用于动物性疾病的防治^[2]. 养蜂生产中, 蜂农常用抗生素防治蜜蜂病虫害以及蜜蜂采集了农作物上携带药物残留的花粉和花蜜, 都易造成蜂产品中抗生素的残留^[3]. 长期大量使用 TCs 可损害肝脏, 造成肝肿大、变性及坏死等, 也有可能引起肾功能衰竭^[4]. 鉴于 TCs 残留的危害, 一些国家对蜂蜜中 TC 残留设定了最大残留限量值(Maximum residue limit, MRL), 另一些国家禁止对蜜蜂使用四环素类抗生素, 中国对蜂蜜中 TC 残留的 MRL 值要求为 50 ng/g^[5].

目前, 检测蜂产品中 TCs 残留的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-质谱法(LC-MS)和酶联免疫分析(ELISA)等. Fujita 等^[6]将样品经 Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲溶液提取后, 过柱净化富集, 进行高效液相色谱-荧光(HPLC-FLD)检测, TC 的检出限(LOD)为 0.70 ng/g; Peres 等^[7]将样品经单固相萃取, C_8 色谱柱分离, 应用 HPLC-FLD 检测蜂蜜中 TC 的 LOD 为 8.00 mg/kg; 叶有标等^[8]建立了 LC-MS 测定蜂王浆中 TC 残留的方法, 样品经提取、过柱净化, 然后采用 LC-MS 进行测定, 该方法对蜂王浆中 TCs 的 LOD 为 10.00 ng/g; 曹慧等^[9]采用多壁碳纳米管固相萃取-UPLC-MS/MS 串联质谱技术同时测定蜂蜜中的磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类和四环素类等 52 种兽药残留, 定量限为 1.50 ~ 7.50 mg/kg. Chen 等^[10]应用 ELISA 法检测蜂蜜中的 TC, 其动态检测范围为 0.26 ~ 2.00 $\mu\text{g/L}$, IC_{50} 值为 0.72 $\mu\text{g/L}$; Wang 等^[11]应用 ELISA 方法测得蜂蜜中 TC 的 LOD 为 0.0096 $\mu\text{g/L}$. 总体来看, 这些方法需要对样品进行提取、净化和富集处理, 可能存在分析时间长、操作复杂、背景干扰及样品净化不完全等不足, 难以实现对蜂蜜中 TC 的快速检测.

中性解吸-电喷雾萃取电离质谱(Neutral desorption-extractive electrospray ionization mass spectrometry, ND-EESI-MS)技术是一种适用于复杂基体分析的方法, 已被广泛地用于分析各种形态的复杂基体

收稿日期: 2016-03-03. 网络出版日期: 2016-07-11.

基金项目: “十二五”国家科技计划课题(批准号: 2012BDA29B01)、国家自然科学基金(批准号: 31071551)、长江学者和创新团队发展计划项目(批准号: IRT13054)和江西省科技厅项目(批准号: 20121BDH80020)资助.

联系人简介: 罗丽萍, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事植物学新技术、新方法和植物次生代谢产物方面的研究.

E-mail: lluo2@126.com

样品, 在蜂蜜、奶酪、牙膏以及化妆品等黏性样品检测上有良好效果. Liu 等^[12]和 Zhang 等^[13]采用 ND-EESI-MS 对黏性化妆品中的磺胺类药物、激素和非法防晒剂等进行了检测, 该方法的检测范围为 0.001 ~ 1.00 ng/g.

本文采用 ND-EESI-MS 技术, 无需样品预处理即可直接检测蜂蜜中的 TC 残留. 为蜂蜜中 TC 残留的检测提供了一种直接、快速的方法, 也为其它复杂食品体系中农药化学残留的检测提供了参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TC 标准品(纯度 98.8%, 阿拉丁试剂公司); 乙醇、乙酸乙酯和乙腈(色谱纯, 迪马科技有限公司); 甲醇(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 乙酸(色谱纯, 如意科技有限公司); 无水磷酸氢二钠、柠檬酸、乙二胺四乙酸二钠、丙酮、甲酸和草酸均为国产分析纯; 洋槐蜂蜜由江西农业大学蜜蜂研究所提供.

中性解吸装置和 EESI 离子源(江西省质谱科学与仪器重点实验室研制); LTQ-XL 线性离子阱质谱仪(美国 Finnigan 公司), 配有 Xcali-bur 数据处理系统; Agilent 1200 型高效液相色谱仪(配有 DAD 检测器, 美国 Agilent 科技公司); SPE 固相萃取仪(月旭科技公司); DSC-18Lt 固相萃取小柱(美国 Supelco 公司); 精密电子天平(Mettler Toledo 公司); 纯水制备仪(美国 Thermo Fisher 公司).

1.2 ND-EESI-MS 检测

1.2.1 溶液的制备 TC 标准溶液的配制: 取适量 TC 标准品, 用超纯水配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 TC 储备液, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存; 用超纯水稀释储备液, 得到相应浓度的 TC 标准溶液, 现配现用.

加标蜂蜜的配制: 参照文献[14]方法, 经多次称量计算蜂蜜密度为 1.44 g/mL , 分别称取 27.30 g (19.00 mL) 蜂蜜(精确至 0.01 g)置于 50 mL 锥形瓶中, 用保鲜膜封口, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 5 min, 加入 1 mL 一定浓度的 TC 标准溶液于锥形瓶中, 制成加标蜂蜜, 冷却至室温, 待测.

1.2.2 ND-EESI-MS 条件 对 ND-EESI-MS 的实验条件进行了初始优化, 设定 EESI 离子源^[12]样品通道口与质谱口水平夹角 β 保持 150 $^{\circ}$, 2 条喷雾通道夹角 α 保持 60 $^{\circ}$, 2 条喷雾通道口与质谱口距离为 0.50 cm (图 1); 采用正离子检测模式, 质量范围 m/z 50 ~ 600; 进行 CID(Collision-induced Dissociation) 实验时, 母离子隔离宽度 1.1, 碰撞能量 25%. 中性解吸剂和萃取剂为甲醇, 电喷雾电压为 3.5 kV, 流速为 4 $\mu\text{L}/\text{min}$, 雾化气(氮气, 纯度 99.999%)压力为 1.2 MPa, 样品辅助端气压(氮气)为 1.2 MPa, 离子传输管温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 其它条件由系统自动优化^[14,15].

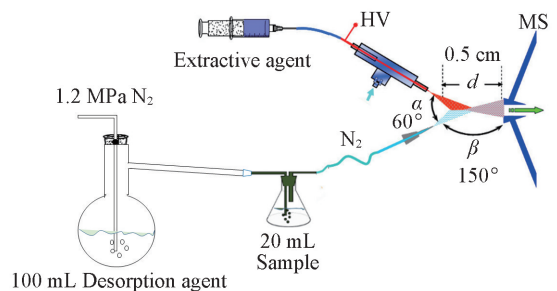


Fig. 1 ND-EESI-MS experimental device for TC detection in spiked honey

1.3 HPLC 检测

1.3.1 溶液的配制 McIlvaine 缓冲溶液的配制: 将 1000 mL 0.1 mol/L 柠檬酸溶液与 625 mL 0.1 mol/L 磷酸氢二钠溶液混合, 必要时用氢氧化钠或盐酸溶液调节 $\text{pH}=4.0 \pm 0.05$.

Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲溶液的配制. 称取 60.50 g Na_2EDTA 加入 1625 mL McIlvaine 缓冲溶液中, 使其溶解, 摇匀, 得到 0.1 mol/L 的 Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲溶液.

1.3.2 蜂蜜中 TC 的提取和净化 准确称取 5.00 g 蜂蜜置于 50 mL 的离心管中, 加入 15 mL Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲液, 混匀, 静置, 以 3500 r/min 转速于 10 $^{\circ}\text{C}$ 离心 15 min, 将上层清液转移到另一个 50 mL 离心管中, 待净化. 将 DSC-18Lt 净化柱依次用乙腈、10 mmol/L 草酸($\text{pH}=3.0$)各 5 mL 活化, 然后用 5 mL Na_2EDTA -McIlvaine 缓冲液过柱. 将提取样液上柱, 待液体全部流出后用 3 mL 10 mmol/L 草酸($\text{pH}=3.0$)淋洗, 用 3 mL 流动相 [$V(\text{乙腈}):V(\text{甲醇}):V(10 \text{ mmol/L 草酸溶液})=2:1:7$] 洗脱, 用 10 mL 离心管收集洗脱液, 过 0.45 μm 滤膜, 供 HPLC 检测^[7].

HPLC 条件: C_{18} 色谱柱(150 mm \times 4.6 mm, 5 mm); 流动相: $V(\text{乙腈}):V(\text{甲醇}):V(10 \text{ mmol/L 草$

酸溶液)=2:1:7, 现配现用; 流速 1.00 mL/min; 紫外检测器波长 350 nm; 进样量 20 mL; 柱温 25 °C.

2 结果与讨论

2.1 加标蜂蜜的 ND-EESI-MSⁿTC 定性分析

在正离子模式下, 对 TC ($M_w=444$, m/z 445) 标准品溶液 (500 ng/mL) 进行 EESI-MSⁿ 扫描^[16]. 在 TC 的二级质谱图 (图 2) 中, 获得了目标质谱峰 m/z 427, 428 和 410, 可分别归属为 $[M+H-H_2O]^+$, $[M+H-NH_3]^+$ 和 $[M+H-H_2O-NH_3]^+$ ^[17~20]. 在相同条件下, 分别对未加标和加标蜂蜜 (500 ng/mL) 进行 ND-EESI-MSⁿ 扫描, 并与 EESI-MSⁿ 进行对照分析. 结果表明, 加标蜂蜜中 TC 的 ND-EESI-MS² 谱图中存在 m/z 427 和 428 碎片离子峰, 与 TC 标准品溶液 EESI-MS² 的碎片相同, 可选用丰度较高的 m/z 427 碎片离子作为 TC 的定量离子.

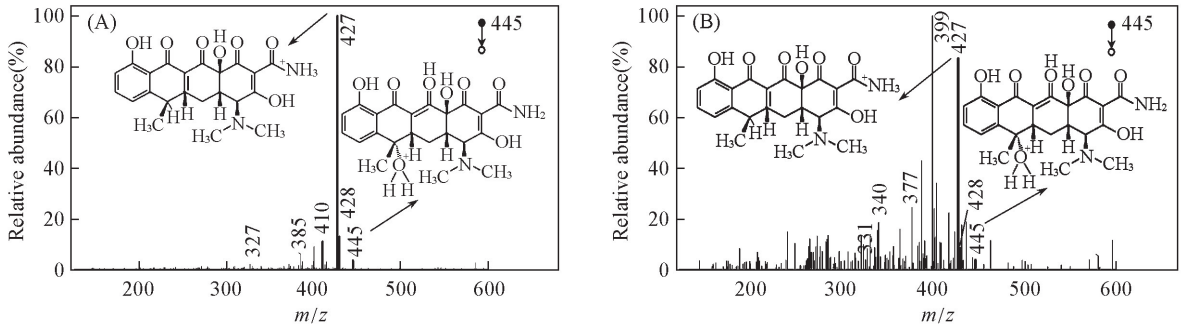


Fig. 2 EESI-MS² (A) and ND-EESI-MS² (B) spectra of tetracycline

(A) TC standard solution (500 ng/mL); (B) the spiked honey sample (500 ng/mL).

2.2 ND-EESI-MS 实验条件的优化

选择 TC 的 m/z 445 二级丰度高的特征离子 m/z 427 进行定量分析. 以加标蜂蜜 (500 ng/mL) 为检测对象, 以 m/z 427 净响应信号平均值为指标, 对萃取剂、中性解吸剂、电喷雾电压、离子传输管温度和萃取剂流速等实验参数进行了优化.

2.2.1 萃取剂的优化 分别以甲醇、乙醇、水、甲醇/水、乙醇/水、丙酮、乙腈和乙酸乙酯作为萃取剂, 进行优化实验. 结果表明, 以水、乙酸乙酯、乙腈、丙酮、甲醇/水、甲醇和乙醇作为萃取剂时, 定量离子 m/z 427 的信号强度为 0 ~ 5.79; 以乙醇/水作为萃取剂时 m/z 427 的信号强度为 13.28. 加酸可以提高样品质子化效率, 故分别向乙醇/水中加入不同体积分数 (1%, 5%, 10%, 15% 和 20%) 的甲酸和乙酸作为萃取剂. 结果表明, 随着乙酸浓度的增大, m/z 427 信号强度先减小后增大, 在乙酸浓度为 20% 时达到最高, 为 18.93; 而甲酸浓度无论大小, m/z 427 信号强度都为 0. 因此选择 20% 乙酸的乙醇/水作为萃取剂.

2.2.2 中性解吸剂的优化 采用最佳萃取剂, 以甲醇、乙醇、水、甲醇/水及乙醇/水作为中性解吸剂进行优化实验, 结果表明, 以甲醇/水为解吸剂时, m/z 427 信号强度较高; 进一步对不同配比的甲醇/水 (体积比为 0:10, 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 和 10:0) 进行解吸剂优化, 结果表明, 当以甲醇/水 (体积比 9:1) 为解吸剂时, m/z 427 信号强度最高, 为 40.98. 因此, 选用甲醇/水 (体积比 9:1) 为解吸剂.

2.2.3 其它参数的优化 采用最佳萃取剂和吸剂, 分别对电喷雾电压、离子传输管温度及萃取剂流速等参数进行了优化. 结果表明, 在各个参数下 m/z 427 信号强度均先增大后减小. 经优化获得的最佳参数: 电喷雾电压 3.5 kV, 离子传输管温度 200 °C, 萃取剂流速 4 μ L/min.

2.3 ND-EESI-MS 检测的标准曲线和检出限

2.3.1 标准曲线和检出限 按 1.2.1 节加标蜂蜜的配制方法配制 10 ~ 1000 ng/mL 系列梯度浓度的加标蜂蜜四环素溶液, 在最优条件下进行 ND-EESI-MSⁿ 检测, 每个浓度的加标蜂蜜平行测定 6 次, 以加标蜂蜜 TC 的浓度为横坐标, m/z 427 净响应信号平均值为纵坐标绘制标准曲线 (图 3). 结果表明, 加标蜂蜜 TC 浓度在 20 ~ 1000 ng/mL 范围内线性关系良好, 线性方程为 $y=0.0908x+6.2204$ [y 为 m/z 427

信号强度, x 为 TC 浓度 (ng/mL), 相关系数 $R^2 = 0.997$, 检出限为 1.08 ng/mL .

2.3.2 回收率和精密度 在 $20 \sim 1000 \text{ ng/mL}$ 范围内分别添加 $50, 500$ 和 1000 ng/mL 3 个浓度的加标蜂蜜四环素溶液, 按优化后的 ND-EESI-MS 实验方法进行回收率实验, 每个浓度的加标蜂蜜平行测定 6 次, 得到加标回收率分别为 94.26% , 98.38% 和 103.00% , 精密度 (RSD) 分别为 3.28% , 1.39% 和 1.12% .

2.4 HPLC 检测结果

配制 $20 \sim 1000 \text{ ng/mL}$ 系列梯度浓度的加标蜂蜜四环素溶液, 经提取和净化后进行 HPLC 检测, 每个浓度的加标蜂蜜平行测定 5 次, 以加标蜂蜜四环素的浓度为横坐标, 峰面积平均值为纵坐标绘制工作曲线. 结果表明, 加标蜂蜜四环素在 $50 \sim 1000 \text{ ng/mL}$ 范围内线性关系良好, 线性方程为 $y=0.0114x+0.8983$ [y 为峰面积; x 为四环素浓度 (ng/mL)], 相关系数 $R^2 = 0.999$, 检出限为 3.46 ng/mL . 在 $50 \sim 1000 \text{ ng/mL}$ 范围内添加 $50, 500$ 和 1000 ng/mL 3 个浓度的加标蜂蜜四环素溶液, 按相同方法进行回收率实验, 得到加标回收率分别为 105.56% , 96.51% 和 97.38% , 精密度 (RSD) 分别为 2.31% , 1.44% 和 0.65% . 分别用 ND-EESI-MS 和 HPLC 检测蜂蜜中的四环素都获得了较好的回收率和精密度, 但 ND-EESI-MS 的检出限和线性范围略好于 HPLC.

Table 1 Comparison of tetracycline detection in spiked honey samples using ND-EESI-MS and HPLC

Method	Linear range/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	R^2	LOD/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Recovery of spiked honey (%)			RSD of spiked honey (%)		
				50 ng/mL	500 ng/mL	1000 ng/mL	50 ng/mL	500 ng/mL	1000 ng/mL
ND-EESI-MS	20—1000	0.997	1.08	94.26	98.38	103.00	3.28	1.39	1.12
HPLC	50—1000	0.999	3.46	105.56	96.51	97.38	2.31	1.44	0.65

2.5 ND-EESI-MS 和 HPLC 检测市售蜂蜜中四环素残留

分别采用 ND-EESI-MS 和 HPLC 法对购自南昌当地超市的苜蓿蜜、百花蜜、槐花蜜、枣花蜜、芙蓉蜜、油菜蜜、紫云英蜜和杂花蜜等蜂蜜样品中的四环素进行检测. ND-EESI-MS 检测结果显示, 除油菜蜜和杂花蜜检出痕量四环素外, 其余蜂蜜中均未检出; 采用 HPLC 法在 8 种市售蜂蜜中均未检出四环素.

综上所述, 建立了蜂蜜中四环素残留的 ND-EESI-MS 检测方法, 对蜂蜜中四环素的检出限为 1.08 ng/mL , 回收率 $94.26\% \sim 103.00\%$, 精密度 $\geq 3.28\%$; 采用 ND-EESI-MS 和 HPLC 检测蜂蜜中的四环素都有较好的回收率和精密度, ND-EESI-MS 的检出限和线性范围略优于 HPLC; 采用 ND-EESI-MS 从 8 种市售蜂蜜样品中的油菜蜜和杂花蜜中检出了痕量四环素, 而 HPLC 均未检出. ND-EESI-MS 无需样品预处理, 在常温常压下即可直接检测蜂蜜中残留的四环素. 本方法为实现直接、快速、原位检测蜂蜜中四环素残留提供了一条新途径, 也为其它复杂食品体系中农药化学残留的检测提供了参考.

参 考 文 献

- [1] Wang S., Liu J. H., Yong W., Chen Q. L., Zhang L. Y., Dong Y. Y., Su H. J., Tan T. W., *Talanta*, **2015**, *131*, 562—569
- [2] de Almeida M. P., Rezende C. P., Ferreira F. D., de Souza L. F., de Assis D. C. S., de Figueiredo T. C., de Oliveira L. M., de Vasconcelon C. S., *Talanta*, **2015**, *144*, 922—932
- [3] Xu S. F., Cao T., Xin G., Zhao J., *Mod. Sci. Instr.*, **2009**, *4*, 134—140 (徐书法, 曹坦, 辛广, 赵静. 现代科学仪器, **2009**, *4*, 134—140)
- [4] Li L., Hou Y. Z., Zhang G. P., Zhi A. M., *Chin. J. Publ. Heal.*, **2013**, *29*(2), 302—305 (李靓, 侯玉泽, 张改平, 职爱民. 中国公共卫生, **2013**, *29*(2), 302—305)
- [5] National Standard of the People's Republic of China, *Hygienic Standard for Honey*, GB 14963-2011 (中华人民共和国国家标准, 蜂蜜卫生标准, GB 14963-2011)
- [6] Fujita K., Ito H., Ishihara M., Inukai S., Tanaka H., *J. Food. Hyg. Soc. Jan.*, **2008**, *49*(3), 196—203
- [7] Peres T. G., Rath S., Felix G., Reyes R. F. G., *Food Control*, **2010**, *21*(5), 620—625

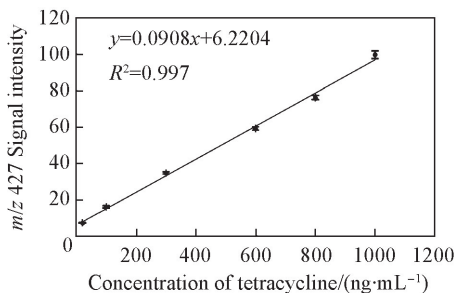


Fig. 3 Calibration curve of tetracycline in spiked honey

- [8] Ye Y. B. , Zhu Z. T. , Zhang Y. J. , Liu G. Q. , *Science and Technology Innovation Herald*, **2015**, (9), 18(叶有标, 祝子铜, 章应俊, 刘国群. 科技创新导报, **2015**, (9), 18)
- [9] Cao H. , Chen X. Z. , Zhu Y. , Li Z. G. , *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(12), 2710—2715(曹慧, 陈小珍, 朱岩, 李祖光. 高等学校化学学报, **2013**, 34(12), 2710—2715)
- [10] Chen Y. N. , Kong D. Z. , Liu L. Q. , Song S. S. , Kuang H. , Xu C. L. , *Food Anal. Methods*, **2016**, 9, 905—914
- [11] Wang S. , Yong W. , Liu J. H. , Zhang L. Y. , Chen Q. L. , Dong Y. Y. , *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 57, 192—198
- [12] Liu Y. , Zhang X. L. , Ouyang Y. Z. , Hu Z. , Ma L. , Zhang J. H. , Li J. M. , Chen H. W. , *J. Mass Spectrom.*, **2011**, 46(8), 794—803
- [13] Zhang X. L. , Liu Y. , Zhang J. H. , Hu Z. , Hu B. , Ding L. Y. , Jia L. , Chen H. W. , *Talanta*, **2011**, 85(3), 1665—1671
- [14] Huang X. Y. , Fang X. W. , Zhang X. , Dai X. M. , Guo X. L. , Chen H. W. , Luo L. P. , *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406(29), 7705—7714
- [15] Deme P. , Azmeera T. , Kanjilal S. , Jonnalagadda P. , Upadhyayula V. R. , *Food Anal. Methods*, **2013**, 6(4), 1162—1169
- [16] Chen H. W. , Yang S. P. , Li M. , Hu B. , Li J. Q. , Wang J. , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3053—3056
- [17] Zhu W. X. , Yang J. Z. , Wang Z. X. , Wang C. J. , Li Y. F. , Zhang L. , *Talanta*, **2016**, 148, 401—411
- [18] Giannetti L. , Longo F. , Buiarelli F. , Russo M. V. , Neri B. , *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 398(2), 1017—1023
- [19] Liu Z. F. , Zhong Q. S. , *J. Mol. Diagn. Ther.*, **2015**, 7(6), 416—421(刘兆峰, 钟启升. 分子诊断与治疗杂志, **2015**, 7(6), 416—421)
- [20] Delphine D. , Guy D. , Marie F. G. L. , *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391(3), 1011—1020

Direct Detection of Tetracycline in Honey by Neutral Desorption-Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry[†]

DENG Min¹, FANG Xiaowei², GUO Xiali¹, HUANG Xueyong¹,
LIU Xingxing^{1,2}, YU Tenghui¹, LUO Liping^{1*}

(1. School of Life Sciences, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract A novel platform of neutral desorption-extractive electrospray ionization mass spectrometry (ND-EE-SI-MS) for direct and rapid detection of tetracycline (TC) in honey sample without any sample pretreatment was constructed. The results showed that the limit of detection was 1.08 ng/mL with a linear working range from 20 to 1000 ng/mL ($R^2 > 0.997$) toward TC in honey; the recoveries and relative standard deviations of TC from spiked samples, at three fortification levels (50, 500, 1000 ng/mL), were 94.26%, 98.38%, 103.00% and 3.28%, 1.39%, 1.12%, respectively. Eight common commodity honey samples were detected by this method and the results reveal that 2 of them contain traces of TC, while TC is not found in the rest samples. HPLC was also applied for TC detection in the same honey samples, and TC is not found. Therefore, this ND-EE-SI-MS method is sensitive, rapid and specific for quantitative analysis of TC in honey without any sample pretreatment.

Keywords Neutral desorption-extractive electrospray ionization; Mass spectrometry; Tetracycline; Honey; Direct analysis

(Ed.: N, K)

[†] Supported by the 12th Five-Rural Areas of the National Science and Technology Plan Project of China (No. 2012BDA29B01), the National Natural Science Foundation of China (No. 31071551), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of China (No. IRT13054) and the Project of Science and Technology Department of Jiangxi Province of China (No. 20121BDH80020).