

# GB 31650-2019 食品中兽药最大残留限量及兽残检测标准 应对解决方案



# 前言

畜牧业是我国社会经济发展中的重要行业，对于相关产业经济的发展有重要作用，也与人们的日常生活有密切联系。在畜产品的饲养过程当中，为了对畜牧疾病等进行有效的预防、治疗，或是有目的的调节动物生理机能，兽药的使用是无法避免的，但也要严格按照标准谨慎使用。兽药残留是畜禽产品质量的主要监控指标，它是指食品动物用药后，动物产品的任何可食用部分中所有与药物有关的物质的残留，包括药物原形和其代谢产物。现在不法商家为了追求利益，养殖过程中违规添加、滥用兽药的现象愈发严重，导致兽药残留超标问题日益突出。兽药残留不仅可以直接对人体产生急慢性毒性作用，引起细菌耐药性的增加，还可以通过环境和食物链的作用间接对人体健康造成潜在危害，而且兽药残留还影响我国养殖业的发展和国际市场的开拓。因此必须采取有效措施，减少和控制兽药残留量。

日前，农业农村部、国家卫生健康委员会、国家市场监督管理总局三部门联合发布的公告 2019 年第 114 号《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》(GB 31650-2019, 代替农业部公告第 235 号中的相应部分)及 GB 31660.1~9-2019 兽药残留检测方法国家标准,标准自 2020 年 4 月 1 日起正式实施。

针对兽药残留的检测，除了少量易挥发或衍生后易挥发的组分可使用气相色谱或气质联用系统分析外，液相色谱及液相色谱串联质谱仍是检测的首选仪器。岛津串联液质产品 LCMS-8050 实现离子源接口加热气→加热块→DL（脱溶剂管）的三重脱溶剂系统的组合，最大程度上提高了化合物的离子化效率和仪器的检测灵敏度；采用快速的 UF-Switching 专利技术，真正意义上实现了正、负离子同时采集；独创的超快速扫描技术 UF-Scanning 技术(扫描速度 30000u/sec)，能够在不损失灵敏度和质量检测范围的同时实现质量误差的最小化；独有的 UF-Sweeper III 超快速技术，实现了离子碰撞过程的超低串扰和高质量端检测的高灵敏度。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，始终秉承创始人岛津源藏“以科学技术向社会做贡献”的宗旨。自进入中国以来，一直关注国内外行业政策法规的颁布与实施，积极应对，及时提供全面、有效的解决方案。针对 GB 31650-2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》以及 GB 31660.1~9-2019 各类食品和动物组织中兽药残留检测的标准方法，岛津分析中心参考法规和标准，快速推出本解决方案，希望能对兽药领域的检测工作有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

相关法规介绍.....	4
兽药残留限量技术要求.....	8
岛津实验器材耗材包指南.....	17
兽药残留检测方案.....	20
LCMS-8045 检测鱼肉中大环内酯类抗生素.....	21
GCMS 法测定水产品中酚类和雌酮等环境雌激素类物质残留量.....	27
GC 法测定水产品中氟乐灵残留量.....	33
LCMS-8050 测定猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留.....	37
LCMS-8045 测定鸡肉中金刚烷胺的残留.....	42
LCMS-8050 测定猪肉中 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂.....	47
LCMS-8045 测定猪肉中赛庚啶和可乐定.....	53
LCMS-8045 测定牛奶中氮氨基菲啶残留量.....	59
Nexera LC-40 测定鸡肉组织中乙氧酰胺苯甲酯的残留量.....	63



# 相关法规介绍

日前,农业农村部与国家卫生健康委员会、国家市场监督管理总局联合发布 GB 31650-2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》及 GB 31660.1~9-2019 兽药残留检测方法国家标准,标准自 2020 年 4 月 1 日起实施。

## 一、GB 31650-2019 《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》介绍

此次发布的 GB 31650-2019《食品中兽药最大残留限量》规定了 267 种(类)兽药在畜禽产品、水产品、蜂产品中的 2191 项残留限量及使用要求,基本覆盖了我国常用兽药品种和主要食品动物及组织,标志着我国兽药残留标准体系建设进入新阶段。

此次新发布的标准有三大亮点。一是涵盖兽药品种和限量数量大幅增加。与此前发布的农业部公告第 235 号《动物性食品中兽药最高残留限量》相比,新标准规定的兽药品种增加 76 种、增幅 39.8%,残留豁免品种增加 66 种、增幅 75%,残留限量增加 643 项、增幅 41.5%,基本解决了当前评价动物性食品“限量标准不全”的问题。具体如下表所示:

新标准变化	具体项目
增加了阿维拉霉素等 13 种兽药及残留限量	阿维拉霉素、卡拉洛尔、氟氯氟菊酯、三氟氯氟菊酯、氯氟菊酯/ $\alpha$ -氯氟菊酯、地昔尼尔、乙酰氨基阿维菌素、氟佐隆、咪多卡、卡那霉素、莫昔克丁、吡利霉素、螺旋霉素
增加了阿苯达唑等 28 种兽药的残留限量	阿苯达唑、泰万菌素、氨丙啉、非班太尔/芬苯达唑/奥芬达唑、氟戊菊酯、醋酸氟孕酮、伊维菌素、黏菌素、达氟沙星、林可霉素、安乃近、莫能菌素、甲基盐霉素、新霉素、硝碘酚腈、碘醚柳胺、链霉素/双氢链霉素、磺胺类、磺胺二甲嘧啶、噻苯达唑、甲砒霉素、替米考星、托曲珠利、氯唑西林、多拉维素、多西环素、吉他霉素、三氯苯唑
增加了阿莫西林等 15 种兽药的日允许摄入量	阿莫西林、氨苄西林、氯唑西林、倍硫磷、氟胺氟菊酯、吉他霉素、拉沙洛西、马度米星胺、马拉硫磷、莫能菌素、甲基盐霉素、喹乙醇、氯苯胍、盐霉素、磺胺类
增加了醋酸等 73 种允许用于食品动物,但不需要制定残留限量的兽药	醋酸、安络血、氯化铵、青嵩琥珀、阿司匹林、苯扎溴铵、小檗碱、硼砂、磷酸氢钙、次氯酸钙、过氧化钙、含氯石灰、亚氯酸钠、氯甲酚、枸橼酸、硫酸铜、可的松、甲酚、癸甲溴铵、二巯基丙醇、二甲硅油、度米芬、干酵母、酚磺乙胺、甲酸、明胶、葡萄糖、甘油、月卞三甲氯铵、氢氯噻嗪、鱼石脂、苯噻唑、白陶土、乳酶生、氧化镁、硫酸镁、药用炭、蛋氨酸碘、亚甲蓝、萘普生、中性电解氧化水、烟酰胺、烟酸、去甲肾上腺素、辛氨乙甘酸、石蜡、过氧乙酸、垂体后叶、硫酸铝钾、氯化钾、高锰酸钾、过硫酸氢钾、硫酸钾、

	聚维酮碘、碘解磷定、黄体酮、溶葡萄球菌酶、东莨菪碱、血促性素、碳酸氢钠、二氯异氰尿酸钠、二巯丙磺钠、氢氧化钠、乳酸钠、亚硝酸钠、过硼酸钠、过碳酸钠、高碘酸钠、硫酸钠、软皂、维生素 C、维生素 K1、赛拉唑
修订了乙酰异戊酰泰乐菌等 17 种兽药的中文名称或英文名称	氨苯胂酸/洛克沙胂、阿维菌素、青霉素/普鲁卡因青霉素、黏菌素、促卵泡素、促黄体素、硫、非班太尔/芬苯达唑/奥芬达唑、氟苯达唑、拉沙洛西、马度米星铵、奥苯达唑、噻苯达唑、托曲珠利、三氯苯达唑、二硝托胺、泰万菌素
修订了安普霉素等 9 种兽药的日允许摄入量	安普霉素、氮哌酮、杆菌肽、克拉维酸、黏菌素、多拉菌素、恩诺沙星、红霉素、泰乐菌素
修订了阿苯达唑等 15 种兽药的残留标志物	阿苯达唑、泰万菌素、杆菌肽、黏菌素、红霉素、乙氧酰胺苯甲酯、非班太尔/芬苯达唑/奥芬达唑、氟苯尼考、氟苯达唑、马度米星铵、甲苯咪唑、甲基盐霉素、巴胺磷、泰妙菌素、维吉尼亚菌素
修订了阿维菌素等 29 种兽药的靶组织和残留限量	阿维菌素、阿莫西林、氨苄西林、达氟沙星、地塞米松、敌敌畏、多拉菌素、红霉素、氟戊菊酯、伊维菌素、林可霉素、安乃近、莫能菌素、甲基盐霉素、新霉素、噻啶酸、土霉素/金霉素/四环素、替米考星、三氯苯唑、泰乐菌素、维吉尼亚霉素、双甲脒、氮哌酮、头孢唑肟、达氟沙星、黏菌素、癸氧喹酯、地克珠利、二氟沙星
修订了阿莫西林等 23 种兽药的使用规定	阿莫西林、氨苄西林、青霉素/普鲁卡因青霉素、氯唑西林、环丙氨嗪、达氟沙星、地克珠利、二氟沙星、多拉菌素、氟甲喹、常山酮、左旋咪唑、苯唑西林、噻啶酸、巴胺磷、沙拉沙星、磺胺二甲嘧啶、磺胺类、甲砒霉素、替米考星、托曲珠利、甲氧苄啶、水杨酸钠
删除了蝇毒磷的残留限量	蝇毒磷
删除了氨丙啉等 6 个允许用于食品动物，但不需要制定残留限量	乙酰水杨酸、双甲脒、氨丙啉、碘有机化合物、呋喃、硫柳汞
不再收载禁止药物及化合物清单	氯霉素、克仑特罗、沙丁胺醇、西马特罗、氨苯砒、己烯雌酚、呋喃它酮、呋喃唑酮、林丹、呋喃苯烯酸钠、安眠酮、洛硝达唑、玉米赤霉醇、去甲雄三烯醇酮、醋酸甲孕酮、硝基酚钠、硝呋烯腙、毒杀芬（氯化烯）、呋喃丹（克百威）、杀虫脒（克死螨）、双甲脒、酒石酸锶钾、锥虫砷胺、孔雀石绿、五氯酚酸钠、氯化亚汞（甘汞）、硝酸亚汞、醋酸汞、吡啶基醋酸汞、甲基睾丸酮、群勃龙

新标准的第二大亮点是标准要求与国际全面接轨。新发布的标准全面采用 CAC（国际食品法典委员会）和欧盟、美国等发达国家或地区的最严标准，对农业部公告第 235 号涉及的残留标志物、日允许摄入量、残留限量值、使用要求等重要技术参数进行了全面修订，设定的残留

限量值与 CAC 兽药残留限量值一致率达 90%以上；对氧氟沙星等 10 多种存在食品安全隐患的兽药品种予以淘汰或改变用途。

第三大亮点是标准制定更加科学严谨。本次标准制定中充分考虑了我国动物性食品生产、消费实际和现行兽药残留限量标准实施中的关键问题，遵照国际通行做法开展了相关风险评估，广泛征求了行业、专家、消费者、社会公众、相关机构的意见，并接受了世界贸易组织成员的评议。

## 二、GB 31660.1~9-2019 食品安全国家标准介绍

目前，GB 31660 系列共包含以下 9 项兽药残留检测方法：

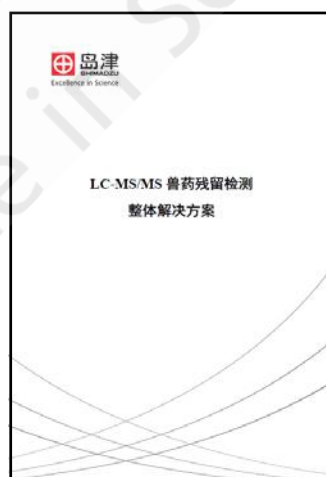
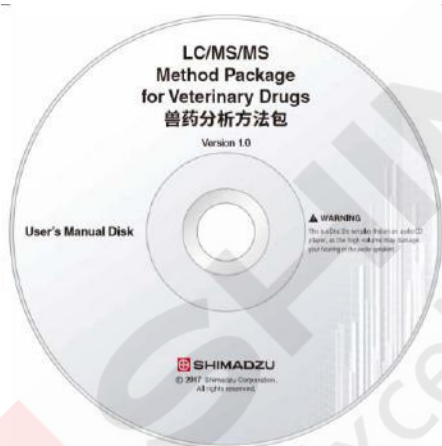
1. GB 31660.1-2019 食品安全国家标准 水产品中大环内酯类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法（本标准适用于水产品中鱼、虾、蟹、贝类等的可食组织中竹桃霉素、红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、吉他霉素、交沙霉素、螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素 9 种大环内酯类药物残留量的检测。）
2. GB 31660.2-2019 食品安全国家标准 水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法（本标准适用于鱼、虾、蟹、贝类、海参、鳖等水产品可食组织中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇残留量的检测。）
3. GB 31660.3-2019 食品安全国家标准 水产品中氟乐灵残留量的测定 气相色谱法（本标准适用于鱼、虾、蟹、鳖、贝类等水产品的可食组织中氟乐灵残留量的检测。）
4. GB 31660.4-2019 食品安全国家标准 动物性食品中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的测定 液相色谱-串联质谱法（本标准适用于猪、牛、羊肌肉、脂肪、肝脏、肾脏和牛奶中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的检测。）
5. GB 31660.5-2019 食品安全国家标准 动物性食品中金刚烷胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法（本标准适用于猪、鸡和鸭的可食性组织(肌肉、肝脏和肾脏)及禽蛋中金刚烷胺残留量的检测。）
6. GB 31660.6-2019 食品安全国家标准 动物性食品中 5 种 $\alpha$ 2-受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法（本标准适用于猪肌肉、肝脏和肾脏组织及鸡肌肉和肝脏组织中替扎尼定、赛拉嗪、溴莫尼定、安普乐定和可乐定残留量的测定。）
7. GB 31660.7-2019 食品安全国家标准 猪组织和尿液中赛庚啉及可乐定残留量的测定 液相

色谱-串联质谱法 (本标准适用于猪肌肉、肝脏、肾脏及尿液中赛庚啶和可乐定残留量的检测。)

8. GB 31660.8-2019 食品安全国家标准 牛可食性组织及牛奶中氮氨基菲啶残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 (本标准适用于牛肌肉、脂肪、肝脏和肾脏及牛奶中氮氨基菲啶残留量的检测。)

9. GB 31660.9-2019 食品安全国家标准 家禽可食性组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的测定 高效液相色谱法 (本标准适用于家禽肌肉、肝脏、肾脏组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的检测。)

兽药残留问题与人类健康密切相关，但由于基质复杂、待测物含量低等问题，相关检测一直困扰着广大分析工作者，这些标准的制定与实施更好的保证了人们“舌尖上的安全”。三重四级杆液质联用系统 (LC-MS/MS) 对痕量残留物质的定性定量检测有着独特的优势，一直以来在食品中兽药检测方面发挥重要的作用。为帮助从事兽药分析检测的用户更方便、更高效开展检测工作，岛津公司前期已推出《LC-MS/MS 兽药分析方法包》和《LC-MS/MS 兽药检测整体解决方案》。



最新版兽药分析方法包 (LCMSMS\_Veterinary Drugs\_Database) 已包含 445 种兽药化合物的中英文名称、分子式、质量数、CAS 编号、MRM 分析参数等化合物信息以及含类别划分的所有兽药化合物独立方法，用户可根据实际分析情况直接查找化合物相关参数或调用方法，灵活多变地快速实现多组分同时分析。《LC-MS/MS 兽药检测整体解决方案》共收录 18 篇兽药检测的应用报告，对动物源性食品中的 109 种兽药化合物进行了分析，考察了相关的 LC 分析条件、校准曲线、检出限、精密度以及加标回收率等。同时还提供了兽药的二级质谱库文件及化合物的结构图。用户可以根据目标化合物的二级质谱图进行质谱库的检索，依据谱库筛选出的化合物的质谱图匹配度对目标化合物进行定性，同时得到该化合物的各类信息。

# 兽药残留限量技术要求

GB 31650-2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》将兽药分为三大类，其中已批准动物性食品中最大残留限量规定的兽药 104 种，允许用于食品动物，但不需要制定残留限量的兽药 154 种以及允许作治疗用，但不得在动物性食品中检出的兽药 9 种。具体如下所示：

## 一、已批准动物性食品中最大残留限量规定的兽药

编号	化合物	兽药分类	日允许摄入量 (ADI)	残留标记物	化合物英文名
1-1	阿苯达唑	抗线虫药	0-50 µg/kg 体重	阿苯达唑亚砷	Albendazole S-oxide
				阿苯达唑砷	Albendazolesulfone
				阿苯达唑-2-氨基砷	Albendazole-2-aminosulfone
				阿苯达唑	Albendazole
1-2	双甲脒	杀虫药	0-3 µg/kg 体重	双甲脒	Amitraz
				2,4-二甲基苯氨基	2,4-DMA
1-3	阿莫西林	β-内酰胺类抗生素	0-2 µg/kg 体重	阿莫西林	Amoxicillin
1-4	氨苄西林	β-内酰胺类抗生素	0-3 µg/kg 体重	氨苄西林	Ampicillin
1-5	氨丙啉	抗球虫药	0-100 µg/kg 体重	氨丙啉	Amprolium
1-6	安普霉素	氨基糖苷类抗生素	0-25 µg/kg 体重	安普霉素	Apramycin
1-7	氨苯胂酸/洛克沙胂	合成抗菌药	/	氨苯胂酸/洛克沙胂	Arsanilic acid/Roxarsone
1-8	阿维菌素	抗线虫药	0-2 µg/kg 体重	阿维菌素 B1a	Avermectin B1a
1-9	阿维拉霉素	寡糖类抗生素	0-2000 µg/kg 体重	二氯异苔酸(DIA)	Dichloroisoevernic acid
1-10	氮哌酮	镇定剂	0-6 µg/kg 体重	氮哌醇	Azaperol
				氮哌酮	Azaperone
1-11	杆菌肽	多肽类抗生素	0-50 µg/kg 体重	杆菌肽 A	Bacitracin A
				杆菌肽 B	Bacitracin B
				杆菌肽 C	Bacitracin C
1-12	青霉素/普鲁卡因青霉素	β-内酰胺类抗生素	0-30 µg penicillin/人/天	青霉素	Benzylpenicillin
1-13	倍他米松	糖皮质激素类药	0-0.015 µg/kg 体重	倍他米松	Betamethasone
1-14	卡拉洛尔	抗肾上腺素类药	0-0.1 µg/kg 体重	卡拉洛尔	Carazolol
1-15	头孢氨苄	头孢菌素类抗生素	0-54.4 µg/kg 体重	头孢氨苄	Cephalexin
1-16	头孢喹肟	头孢菌素类抗生素	0-3.8 µg/kg 体重	头孢喹肟	Cefquinome
1-17	头孢噻唑	头孢菌素类抗生素	0-50 µg/kg 体重	去味喃头孢噻唑	Desfuroylcefthiofur
1-18	克拉维酸	β-内酰胺酶抑制剂	0-50 µg/kg 体重	克拉维酸	Clavulanic acid



1-19	氯羟吡啶	抗球虫药	/	氯羟吡啶	Clopidol
1-20	氯氰碘柳胺	抗吸虫药	0-30 µg/kg 体重	氯氰碘柳胺	Closantel
1-21	氯唑西林	β-内酰胺类抗生素	0-200 µg/kg 体重	氯唑西林	Cloxacillin
1-22	黏菌素	多肽类抗生素	0-7 µg/kg 体重	黏菌素 A	Colistin A
				黏菌素 B	Colistin B
1-23	氟氯氰菊酯	杀虫药	0-20 µg/kg 体重	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin
1-24	三氟氯氰菊酯	杀虫药	0-5 µg/kg 体重	三氟氯氰菊酯	Cyhalothrin
1-25	氯氰菊酯/a-氯 氰菊酯	杀虫药	0-20 µg/kg 体重	氯氰菊酯	Cypermethrin
				a-氯氰菊酯	alpha-Cypermethrin
1-26	环丙氨嗪	杀虫药	0-20 µg/kg 体重	环丙氨嗪	Cyromazine
1-27	达氟沙星	喹诺酮类合成抗菌药	0-20 µg/kg 体重	达氟沙星	Danofloxacin
1-28	癸氧喹酯	抗球虫药	0-75 µg/kg 体重	癸氧喹酯	Decoquinate
1-29	溴氰菊酯	杀虫药	0-10 µg/kg 体重	溴氰菊酯	Deltamethrin
1-30	越霉素 A	抗线虫药	/	越霉素 A	Destomycin A
1-31	地塞米松	糖皮质激素类药	0-0.015 µg/kg 体重	地塞米松	Dexamethasone
1-32	二嗪农	杀虫药	0-2 µg/kg 体重	二嗪农	Diazinon
1-33	敌敌畏	杀虫药	0-4 µg/kg 体重	敌敌畏	Dichlorvos
1-34	地克珠利	抗球虫药	0-30 µg/kg 体重	地克珠利	Diclazuril
1-35	地昔尼尔	驱虫药	0-7 µg/kg 体重	地昔尼尔	Dicyclanil
1-36	二氟沙星	喹诺酮类合成抗菌药	0-10 µg/kg 体重	二氟沙星	Difloxacin
1-37	三氮脒	抗锥虫药	0-100 µg/kg 体重	三氮脒	Diminazene
				二硝托胺	Dinitolmide
1-38	二硝托胺	抗球虫药	/	二硝托胺代谢物	3-amino-5-nitro-o-toluamide
1-39	多拉菌素	抗线虫药	0-1 µg/kg 体重	多拉菌素	Doramectin
1-40	多西环素	四环素类抗生素	0-3 µg/kg 体重	多西环素	Doxycycline
1-41	恩诺沙星	喹诺酮类合成抗菌药	0-6.2 µg/kg 体重	恩诺沙星	Enrofloxacin
				环丙沙星	Ciprofloxacin
1-42	乙酰氨基阿维 菌素	抗线虫药	0-10 µg/kg 体重	乙酰氨基阿维菌素 B1a	Eprinomectin B1a
1-43	红霉素	大环内酯类抗生素	0-0.7 µg/kg 体重	红霉素 A	Erythromycin A
1-44	乙氧酰胺苯甲 酯	抗球虫药	/	间氨基苯乙醚	Metaphenetidine
1-45	非班太尔/芬苯 达唑/奥芬达唑	抗线虫药	0-7 µg/kg 体重	非班太尔	Fenbanel
				芬苯达唑	Fenbendazole
				奥芬达唑	Oxfendazole
1-46	倍硫磷	杀虫药	0-7 µg/kg 体重	倍硫磷及代谢产物	Fenthion and metabolites

1-47	氟戊菊酯	杀虫药	0-20 µg/kg 体重	氟戊菊酯异构体之和	Fenvalerate (sum of RR,SS,RS and SR isomers)
1-48	氟苯尼考	酰胺醇类抗生素	0-3 µg/kg 体重	氟苯尼考 氟苯尼考胺	Florfenicol Florfenicol amine
1-49	氟佐隆	驱虫药	0-40 µg/kg 体重	氟佐隆	Fluazuron
1-50	氟苯达唑	抗线虫药	0-12 µg/kg 体重	氟苯达唑	Flubendazole
1-51	醋酸氟孕酮	性激素类药	0-0.03 µg/kg 体重	醋酸氟孕酮	Flugestone 17-acetate
1-52	氟甲喹	喹诺酮类合成抗菌药	0-30 µg/kg 体重	氟甲喹	Flumequine
1-53	氟氯苯氧菊酯	杀虫药	0-1.8 µg/kg 体重	氟氯苯氧菊酯	(Flumethrin (sum of trans-Z-isomers))
1-54	氟胺氧菊酯	杀虫药	0-0.5 µg/kg 体重	氟胺氧菊酯	Tau-Fluvalinate
1-55	庆大霉素	氨基糖苷类抗生素	0-20 µg/kg 体重	庆大霉素	Gentamycin
1-56	常山酮	抗球虫药	0-0.3 µg/kg 体重	常山酮	Halofuginone
1-57	咪多卡	抗梨形虫药	0-10 µg/kg 体重	咪多卡	Imidocarb
1-58	氮氨基菲啶	抗锥虫药	0-100 µg/kg 体重	氮氨基菲啶	Isometamidium
1-59	伊维菌素	抗线虫药	0-10 µg/kg 体重	23,23-二氢阿维菌素 B1a	22,23-Dihydro- avermectin B1a (H <sub>2</sub> B <sub>1a</sub> )
1-60	卡那霉素	氨基糖苷类抗生素	0-8 µg/kg 体重	卡那霉素	Kanamycin
1-61	吉他霉素	大环内酯类抗生素	0-500 µg/kg 体重	吉他霉素	Kitasamycin
1-62	抗球虫药	抗球虫药	0-10 µg/kg 体重	拉沙洛西	Lasalocid
1-63	左旋咪唑	抗线虫药	0-6 µg/kg 体重	左旋咪唑	Levamisole
1-64	林可霉素	林可胺类抗生素	0-30 µg/kg 体重	林可霉素	Lincomycin
1-65	马度米星铵	抗球虫药	0-1 µg/kg 体重	马杜霉素铵盐	Maduramicin ammonium
1-66	马拉硫磷	杀虫药	0-300 µg/kg 体重	马拉硫磷	Malathion
1-67	甲苯咪唑	抗线虫药	0-12.5 µg/kg 体重	甲苯咪唑等效物总和	Sum of mebendazole
1-68	安乃近	解热镇痛抗炎药	0-10 µg/kg 体重	4-氨基-安替比林	4-aminomethyl- antipyrine
1-69	莫能菌素	抗球虫药	0-10 µg/kg 体重	莫能菌素	Monensin
1-70	莫昔克丁	抗线虫药	0-2 µg/kg 体重	莫昔克丁	Moxidectin
1-71	甲基盐霉素	抗球虫药	0-5 µg/kg 体重	甲基盐霉素 A	Narasin A
1-72	新霉素	氨基糖苷类抗生素	0-60 µg/kg 体重	新霉素 B	Neomycin B
1-73	尼卡巴嗪	抗球虫药	0-400 µg/kg 体重	4,4-二硝基均二苯脲	N,N-bis-(4-nitrophenyl) urea
1-74	硝碘酚腈	抗吸虫药	0-5 µg/kg 体重	硝碘酚腈	Nitroxylin
1-75	喹乙醇	合成抗菌药	0-3 µg/kg 体重	3-甲基喹噁啉-2-羧酸	3-Methyl-quinoxaline-2- carboxylic acid, MQCA
1-76	苯唑西林	β-内酰胺类抗生素	/	苯唑西林	Oxacillin

1-77	奥苯达唑	抗线虫药	0-60 μg/kg 体重	奥苯达唑	Oxibendazole
1-78	噁喹酸	喹诺酮类合成抗菌药	0-2.5 μg/kg 体重	噁喹酸	Oxolinic acid
1-79	土霉素/金霉素 /四环素	四环素类抗生素	0-30 μg/kg 体重	土霉素	Oxytetracyclin
				四环素	Tetracycline
				金霉素	Aureomycin
1-80	辛硫磷	杀虫药	0-4 μg/kg 体重	辛硫磷	Phoxim
1-81	哌嗪	抗线虫药	0-250 μg/kg 体重	哌嗪	Piperazine
1-82	吡利霉素	林可胺类抗生素	0-8 μg/kg 体重	吡利霉素	Pirlimycin
				巴胺磷	propetamphos
1-83	巴胺磷	杀虫药	0-0.5 μg/kg 体重	脱异丙基巴胺磷	desisopropyl- propetamphos
1-84	碘醚柳胺	抗吸虫药	0-2 μg/kg 体重	碘醚柳胺	Rafoxanide
1-85	氯苯胍	抗球虫药	0-5 μg/kg 体重	氯苯胍	Robenidine
1-86	盐霉素	抗球虫药	0-5 μg/kg 体重	盐霉素	Salinomycin
1-87	沙拉沙星	喹诺酮类合成抗菌药	0-0.3 μg/kg 体重	沙拉沙星	Sarafloxacin
1-88	赛杜霉素	抗球虫药	0-180 μg/kg 体重	赛杜霉素	Semduramicin
1-89	大观霉素	氨基糖苷类抗生素	0-40 μg/kg 体重	大观霉素	Spectinomycin
				螺旋霉素	Spiramycin
1-90	螺旋霉素	大环内酯类抗生素	0-50 μg/kg 体重	新螺旋霉素	Neospiramycin
1-91	链霉素/双氢链 霉素	氨基糖苷类抗生素	0-50 μg/kg 体重	链霉素	Streptomycin
				双氢链霉素	Dihydrostreptomycin
1-92	磺胺二甲嘧啶	磺胺类合成抗菌药	0-50 μg/kg 体重	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine
1-93	磺胺类	磺胺类合成抗菌药	0-50 μg/kg 体重	磺胺类原型之和	Sulfonamides
				噻苯达唑	Thiabendazole
1-94	噻苯达唑	抗线虫药	0-100 μg/kg 体重	5-羟基噻苯达唑	5- hydroxythiabendazole
1-95	甲矾霉素	酰胺醇类抗生素	0-5 μg/kg 体重	甲矾霉素	Thiamphenicol
1-96	泰妙菌素	抗生素	0-30 μg/kg 体重	泰妙菌素/8-α-羟基 妙林的代谢物	Tiamulin/8-α- hydroxymutilin
1-97	替米考星	大环内酯类抗生素	0-40 μg/kg 体重	替米考星	Tilmicosin
1-98	托曲珠利	抗球虫药	0-2 μg/kg 体重	托曲珠利砒	Toltrazuril sulfone
1-99	敌百虫	抗线虫药	0-2 μg/kg 体重	敌百虫	Trichlorfon
1-100	三氯苯哒唑	抗吸虫药	0-3 μg/kg 体重	三氯苯哒唑酮	Ketotriclabnedazole
1-101	甲氧苄啶	抗菌增效剂	0-4.2 μg/kg 体重	甲氧苄啶	Trimethoprim
1-102	泰乐菌素	大环内酯类抗生素	0-30 μg/kg 体重	泰乐菌素 A	Tylosin A
1-103	泰万菌素	大环内酯类抗生素	0-2.07 μg/kg 体重	泰万菌素	Tylvalosin
				3-O-乙酰泰乐菌素	3-O-acetyltylosin
1-104	维吉尼亚霉素	多肽类抗生素	0-250 μg/kg 体重	维吉霉素 M1	Virginiamycin M1

## 二、允许用于食品动物，但不需要制定残留限量的兽药

编号	化合物	化合物英文名	动物种类
2-1	醋酸	Acetic Acid	牛、马
2-2	安络血	Adrenosem	马、牛、羊、猪
2-3	氢氧化铝	Aluminium hydroxide	所有食品动物
2-4	氯化铵	Ammonium Chloride	马、牛、羊、猪
2-5	安普霉素	Apramycin	兔、绵羊、猪、鸡
2-6	青蒿琥酯	Artesunate	牛
2-7	阿司匹林	Aspirin	牛、猪、鸡、马、羊
2-8	阿托品	Atropine	所有食品动物
2-9	甲基吡啶磷	Azamethiphos	鲑鱼
2-10	苯扎溴铵	Benzalkonium Bromide	所有食品动物
2-11	小檗碱	Berberine	马、牛、羊、猪、驼
2-12	甜菜碱	Betaine	所有食品动物。
2-13	碱式碳酸铋	Bismuth subcarbonate	所有食品动物
2-14	碱式硝酸铋	Bismuth subnitrate	所有食品动物
2-15	硼砂	Borax	所有食品动物
2-16	硼酸及其盐	Boric acid and borates	所有食品动物
2-17	咖啡因	Caffeine	所有食品动物
2-18	硼葡萄糖酸钙	Calcium borogluconate	所有食品动物
2-19	碳酸钙	Calcium carbonate	所有食品动物
2-20	氯化钙	Calcium chloride	所有食品动物
2-21	葡萄糖酸钙	Calcium gluconate	所有食品动物
2-22	磷酸氢钙	Calcium Hydrogen Phosphate	马、牛、羊、猪
2-23	次氯酸钙	Calcium Hypochlorite	所有食品动物
2-24	泛酸钙	Calcium pantothenate	所有食品动物
2-25	过氧化钙	Calcium Peroxide	水产动物
2-26	磷酸钙	Calcium phosphate	所有食品动物
2-27	硫酸钙	Calcium sulphate	所有食品动物
2-28	樟脑	Camphor	所有食品动物
2-29	氯己定	Chlorhexidine	所有食品动物
2-30	含氯石灰	Chlorinated Lime	所有食品动物
2-31	亚氯酸钠	Chlorite Sodium	所有食品动物
2-32	氯甲酚	Chlorocresol	所有食品动物
2-33	胆碱	Choline	所有食品动物
2-34	枸橼酸	Citrate	所有食品动物
2-35	氯前列醇	Cloprostenol	牛、猪、羊、马
2-36	硫酸铜	Copper Sulfate	所有食品动物
2-37	可的松	Cortisone	马、牛、猪、羊



2-38	甲酚	Cresol	所有食品动物
2-39	癸甲溴铵	Deciquam	所有食品动物
2-40	癸氧喹酯	Decoquinate	牛、绵羊
2-41	地克珠利	Diclazuril	山羊、猪。
2-42	二巯基丙醇	Dimercaprol	所有哺乳类食品动物
2-43	二甲硅油	Dimethicone	牛、羊。
2-44	度米芬	Domiphen	所有食品动物
2-45	干酵母	Dried Yeast	牛、羊、猪
2-46	肾上腺素	Epinephrine	所有食品动物
2-47	马来酸麦角新碱	Ergometrine maleate	所有哺乳类食品动物
2-48	酚磺乙胺	Etamsylate	马、牛、羊、猪
2-49	乙醇	Ethanol	所有食品动物
2-50	硫酸亚铁	Ferrous sulphate	所有食品动物
2-51	氟氯苯氧菊酯	Flumethrin	蜜蜂
2-52	氟轻松	Fluocinonide	所有食品动物
2-53	叶酸	Folic acid	所有食品动物
2-54	促卵泡素	Follicle stimulating hormone	所有食品动物
2-55	甲醛	Formaldehyde	所有食品动物
2-56	甲酸	Formic acid	所有食品动物
2-57	明胶	Gelatin	所有食品动物
2-58	葡萄糖	Glucose	马、牛、羊、猪
2-59	戊二醛	Glutaraldehyde	所有食品动物
2-60	甘油	Glycerol	所有食品动物
2-61	垂体促性腺激素释放 激素	Gonadotrophin releasing hormone	所有食品动物
2-62	月苳三甲氯铵	Halimide	所有食品动物
2-63	绒促性素	Human chorion gonadotrophin	所有食品动物
2-64	盐酸	Hydrochloric acid	所有食品动物
2-65	氢氯噻嗪	Hydrochlorothiazide	牛
2-66	氢化可的松	Hydrocortisone	所有食品动物
2-67	过氧化氢	Hydrogen peroxide	所有食品动物
2-68	鱼石脂	Ichthammol	所有食品动物
2-69	苯噻唑	Idazoxan	鹿
2-70	碘和碘无机化合物	Iodine and iodine inorganic compounds	所有食品动物
2-71	右旋糖酐铁	Iron dextran	所有食品动物
2-72	白陶土	Kaolin	马、牛、羊、猪
2-73	氯胺酮	Ketamine	所有食品动物
2-74	乳糖生	Lactasin	羊、猪、驹、犊

2-75	乳酸	Lactic acid	所有食品动物
2-76	利多卡因	Lidocaine	马
2-77	促黄体素	Luteinising hormone	所有食品动物
2-78	氯化镁	Magnesium chloride	所有食品动物
2-79	氧化镁	Magnesium Oxide	所有食品动物
2-80	硫酸镁	Magnesium Sulfate	马、牛、羊、猪
2-81	甘露醇	Mannitol	所有食品动物
2-82	药用炭	Medicinal Charcoal	马、牛、羊、猪
2-83	甲萘醌	Menadione	所有食品动物
2-84	蛋氨酸碘	Methionine Iodine	所有食品动物
2-85	亚甲蓝	Methylthionium Chloride	牛、羊、猪
2-86	萘普生	Naproxen	马
2-87	新斯的明	Neostigmine	所有食品动物
2-88	中性电解氧化水	Neutralized Eelectrolyzed Oxidized water	所有食品动物
2-89	烟酰胺	Nicotinamide	所有哺乳类食品动物
2-90	烟酸	Nicotinic Acid	所有哺乳类食品动物
2-91	去甲肾上腺素	Norepinephrine Bitartrate	马、牛、猪、羊
2-92	辛氨乙甘酸	Octicine	所有食品动物
2-93	缩宫素	Oxytocin	所有哺乳类食品动物。
2-94	对乙酰氨基酚	Paracetamol	猪
2-95	石蜡	Paraffin	马、牛、驹、犊、羊、猪
2-96	胃蛋白酶	Pepsin	所有食品动物
2-97	过氧乙酸	Peracetic Acid	所有食品动物
2-98	苯酚	Phenol	所有食品动物
2-99	聚乙二醇	Polyethylene glycols	所有食品动物
2-100	吐温-80	Polysorbate 80	所有食品动物
2-101	垂体后叶	Posterior Pituitary	马、牛、羊、猪
2-102	硫酸铝钾	Potassium Aluminium sulfate	水产动物。
2-103	氯化钾	Potassium Chloride	所有食品动物
2-104	高锰酸钾	Potassium Permanganate	所有食品动物
2-105	过硫酸氢钾	Potassium Peroxymonosulphate	所有食品动物
2-106	硫酸钾	Potassium Sulfate	马、牛、羊、猪
2-107	聚维酮碘	Povidone Iodine	所有食品动物
2-108	碘解磷定	Pralidoxime Iodide	所有哺乳类食品动物
2-109	吡喹酮	Praziquantel	绵羊、马。
2-110	普鲁卡因	Procaine	所有食品动物
2-111	黄体酮	Progesterone	母畜:马、牛、绵羊、山羊。
2-112	双羟萘酸噻嘧啶	Pyrantel embonate	马

2-113	溶葡萄球菌酶	Recombinant Lysostaphin	奶牛、猪。
2-114	水杨酸	Salicylic acid	除鱼外所有食品动物
2-115	东莨菪碱	Scopolamine	牛、羊、猪
2-116	血促性素	Serum Gonadotrophin	马、牛、羊、猪、兔
2-117	碳酸氢钠	Sodium Bicarbonate	马、牛、羊、猪
2-118	溴化钠	Sodium Bromide	所有哺乳类食品动物
2-119	氯化钠	Sodium chloride	所有食品动物
2-120	二氯异氰尿酸钠	Sodium dichloroisocyanurate	所有哺乳类食品动物和禽类。
2-121	二巯丙磺钠	Sodium Dimercaptopropanesulfonate	马、牛、猪、羊
2-122	氢氧化钠	Sodium Hydroxide	所有食品动物
2-123	乳酸钠	Sodium Lactate	马、牛、羊、猪
2-124	亚硝酸钠	Sodium Nitrite	马、牛、羊、猪
2-125	过硼酸钠	Sodium Perborate	水产动物
2-126	过碳酸钠	Sodium Percarbonate	水产动物
2-127	高碘酸钠	Sodium Periodate	所有食品动物
2-128	焦亚硫酸钠	Sodium pyrosulphite	所有食品动物
2-129	水杨酸钠	Sodium salicylate	除鱼外所有食品动物
2-130	亚硒酸钠	Sodium selenite	所有食品动物
2-131	硬脂酸钠	Sodium stearate	所有食品动物
2-132	硫酸钠	Sodium Sulfate	马、牛、羊、猪
2-133	硫代硫酸钠	Sodium thiosulphate	所有食品动物
2-134	软皂	Soft Soap	所有食品动物
2-135	脱水山梨醇三油酸酯	Sorbitan trioleate	所有食品动物
2-136	山梨醇	Sorbitol	马、牛、羊、猪
2-137	士的宁	Strychnine	牛
2-138	愈创木酚磺酸钾	Sulfogaiacol	所有食品动物
2-139	硫	Sulphur	牛、猪、山羊、绵羊、马
2-140	丁卡因	Tetracaine	所有食品动物
2-141	硫喷妥钠	Thiopental sodium	所有食品动物
2-142	维生素 A	Vitamin A	所有食品动物
2-143	维生素 B1	Vitamin B1	所有食品动物
2-144	维生素 B12	Vitamin B12	所有食品动物
2-145	维生素 B2	Vitamin B2	所有食品动物
2-146	维生素 B6	Vitamin B6	所有食品动物
2-147	维生素 C	Vitamin C	所有食品动物
2-148	维生素 D	Vitamin D	所有食品动物
2-149	维生素 E	Vitamin E	所有食品动物
2-150	维生素 K1	Vitamin K1	犊
2-151	赛拉嗪	Xylazine	牛、马

2-152	赛拉唑	Xylazole	马、牛、羊、鹿
2-153	氧化锌	Zinc oxide	所有食品动物
2-154	硫酸锌	Zinc sulphate	所有食品动物

### 三、允许作治疗用，但不得在动物性食品中检出的兽药

编号	化合物	动物种类	靶组织	残留标记物	化合物英文名
3-1	氯丙嗪	所有食品动物	所有可食组织	氯丙嗪	Chlorpromazine
3-2	地西洋	所有食品动物	所有可食组织	地西洋	Diazepam
3-3	地美硝唑	所有食品动物	所有可食组织	地美硝唑	Dimetridazole
3-4	苯甲酸雌二醇	所有食品动物	所有可食组织	苯甲酸雌二醇	Estradiol benzoate
3-5	潮霉素 B	猪、鸡	可食组织、鸡蛋	潮霉素 B	Hygromycin B
3-6	甲硝唑	所有食品动物	所有可食组织	甲硝唑	Metronidazole
3-7	苯丙酸诺龙	所有食品动物	所有可食组织	苯丙酸诺龙	Nandrolone phenylpropionate
3-8	丙酸睾酮	所有食品动物	所有可食组织	丙酸睾酮	Testosterone propionate
3-9	赛拉唑	产奶动物	奶	赛拉唑	Xylazine



# 岛津实验器材耗材包指南

岛津（上海）实验器材有限公司根据 9 项兽药残留检测标准要求，整理了相应的产品配置方案，从兽药残留标准品、样品前处理产品、色谱分析用色谱柱、通用消耗品等方面为您提供全方位的产品配置方案，为您的兽药残留检测保驾护航。

## 1. GB 31660.1-2019 食品安全国家标准 水产品中大环内酯类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	甲醇溶解并配制成浓度为 100 µg/mL 大环内酯类药物标准贮备液。	9 种大环内酯类抗生素混标溶液 (100 ppm, 1 mL)	380-03424
样品前处理	中性氧化铝固相萃取柱：2g/6mL，或相当者。	SHIMSEN Styra AL-N 2g/ 12 mL, 50/包	380-00865-06
色谱分析	C18 色谱柱 (150 mm×2.0 mm, 5 µm) 或相当者；	Shim-pack GIST C18 (150 mm×2.1mm, 5 µm)	227-30014-07
通用消耗品	尼龙微孔滤膜：0.22 µm	尼龙微孔滤膜	380-00321

## 2. GB 31660.2-2019 食品安全国家标准 水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17α-乙炔雌二醇、17β-雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	甲醇溶解并稀释至刻度，配成浓度为 1 mg/mL 的标准储备溶液。	8 种有机酚和甾体激素混标 (100 ppm, 1 mL)	380-03425
样品前处理	HLB 固相萃取柱：60 mg/3 mL，或相当者。	SHIMSEN Styra HLB 60mg /3mL, 50/包	380-00855-03
样品前处理	将 50%环己烷乙酸乙酯溶液 浸泡过夜的聚苯乙烯凝胶填料以湿法装入柱中。	Bio-Beads S-X3(凝胶净化柱)	1003-S-X3
色谱分析	HP-5ms 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 µm)，或相当者	SH-Rxi™-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 µm)	221-75954-30

## 3. GB 31660.3-2019 食品安全国家标准 水产品中氟乐灵残留量的测定 气相色谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	正己烷溶解并稀释至刻度，配制成浓度为 100 µg/mL 标准贮备液。	氟乐灵 (100 ppm, 1 mL)	380-03429
样品前处理	弗罗里硅土固相萃取柱：1g/6 mL，或相当者。	SHIMSEN Styra FL-PR 1g/ 6mL, 30/包	380-00862-07

色谱分析	HP-5ms 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 或相当者	SH-Rxi™-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)	221-75954-30
------	--	--	--------------

#### 4. GB 31660.4-2019 食品安全国家标准 动物性食品中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	乙腈溶解并配制成浓度为 0.1 mg/mL 的醋酸甲地孕酮、醋酸甲羟孕酮标准贮备液	2 种甾体激素混标 (100 ppm, 1 mL)	380-03426
样品前处理	混合阳离子固相萃取柱: 60 mg/3 mL, 或相当者。	SHIMSE Styra MCX 60mg/3mL, 50/包	380-00853-01
色谱分析	C18 色谱柱 (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 或相当者	Shim-pack GIST C18 (50 mm ×2.1mm, 2 μm)	227-30001-02
通用消耗品	微孔滤膜: 0.22 μm	尼龙微孔滤膜	380-00321

#### 5. GB 31660.5-2019 食品安全国家标准 动物性食品中金刚烷胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	甲醇溶解并配制成浓度为 1 mg/mL 的金刚烷胺标准贮备液。	盐酸金刚烷胺 (100 ppm, 1 mL)	380-03430
	甲醇溶解并配制成浓度为 1 mg/mL 的 D15-金刚烷胺标准贮备液。	盐酸金刚烷胺-D15 (100 ppm, 1 mL)	380-03431
样品前处理	PSA (乙二胺-N-丙基硅烷), 粒度 40 μm	SHIMSEN Styra PSA 200mg/3mL, 50/包	380-00859-04
色谱分析	C18 (150×2.1 mm, 3.5 μm), 或相当者	Shim-pack GIST C18-AQ (150 mm×2.1mm, 3 μm)	227-30721-07
通用消耗品	滤膜: 0.22 μm	PTFE 微孔滤膜	380-00331

#### 6. GB 31660.6-2019 食品安全国家标准 动物性食品中 5 种 α<sub>2</sub>-受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	甲醇溶解并配制成浓度均为 1 mg/mL 的盐酸替扎尼定、盐酸赛拉嗪、溴莫尼定、盐酸安普乐定和盐酸可乐定标准贮备液	5 种 α <sub>2</sub> -受体激动剂混标溶液 (100 ppm, 1 mL)	380-03427
样品前处理	固相萃取 MCX 柱: 60mg/3mL, 或相当者。	SHIMSEN Styra MCX 60mg/3mL, 50/包	380-00853-01
色谱分析	C18 (100 mm×3.0 mm, 粒径 1.8 μm), 或相当者	Shim-pack GIST C18 (100 mm×3.0 mm, 2 μm)	227-30001-04
通用消耗品	滤膜: 有机相, 0.22 μm	PTFE 微孔滤膜	380-00331

## 7. GB 31660.7-2019 食品安全国家标准 猪组织和尿液中赛庚啶及可乐定残留量的测定

### 液相色谱-串联质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	用甲醇溶解并配制成浓度分别为 1 mg/mL 的盐酸赛庚啶、盐酸可乐定、盐酸二苯拉林和盐酸可乐定-D4 标准贮备液。	3 种药物混标 (GB 31660.7-2019) (100 ppm, 1 mL)	380-03428
样品前处理	混合型强阳离子固相萃取柱, 60 mg/3 mL 或相当者	SHIMSEN Styra MCX 60 mg/3mL, 50/包	380-00853-01
色谱分析	C18 (100mm×2.1mm, 1.8 μm), 或相当者	Shim-pack GIST C18 (100 mm×2.1mm, 2 μm)	227-30001-04
通用消耗品	滤膜: 0.22 μm, 水相。	尼龙微孔滤膜	380-00321

## 8. GB 31660.8-2019 食品安全国家标准 牛可食性组织及牛奶中氮氨基菲啶残留量的测定

### 液相色谱-串联质谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	盐酸氮氨基菲啶 (C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>7</sub> , CAS 号:34301-55-8),	盐酸氮氨基菲啶 (CAS: 34301-55-8 ) 10 mg	380-03432
样品前处理	/	/	/
色谱分析	BEH C18 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)或相当者	Shim-pack Scepter C 18 (100 mm ×2.1mm, 1.9 μm)	227-31012-05
通用消耗品	滤膜: 0.22 μm	PTFE 微孔滤膜	380-00331

## 9. GB 31660.9-2019 食品安全国家标准 家禽可食性组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的测定

### 高效液相色谱法

产品类型	方法要求	产品描述	货号
标准品	加甲醇使溶解并稀释至刻度, 并配制成浓度 100 ppm 的标准储备液	乙氧酰胺苯甲酯 (CAS: 59-06-3) (100 ppm, 1 mL)	380-03433
样品前处理	硅酸镁固相萃取柱: 100mg/mL, 或相当者。	SHIMSEN Styra FL-PR 100mg/1mL, 100/包	380-00862-08
色谱分析	C18 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 或相当者	Shim-pack GIST C18 柱 (250 mm ×4.6 mm, 5 μm)	227-30017-08

## 兽药残留检测方案





# LCMS-8045 检测鱼肉中大环内酯类抗生素

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用快速测定鱼肉中大环内酯类抗生素的方法。鱼肉样品经处理后,用超高效液相色谱 LC-40 分离,三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 进行分析。9 种大环内酯类抗生素在 1-1000  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好,标准曲线的相关系数均在 0.997 以上;对 1  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$  和 250  $\mu\text{g/L}$  混合基质标准溶液进行精密度实验,连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02%~0.20% 和 0.72%~9.41% 之间,仪器精密度良好。加标浓度在 5  $\mu\text{g/kg}$  的鱼肉样品,回收率在 76.3%~96.7% 之间。

**关键词:** 大环内酯类抗生素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱

大环内酯类抗生素(Macrolide antibiotics, MALs)是由放线杆菌或小单孢菌产生的一类抗生素。MALs 已经成为全世界需求量和销售速度增长最快的抗生素之一。由于 MALs 具有广谱抗菌作用,可抵抗革兰氏阳性菌、支原体和部分革兰氏阴性菌,因此被广泛应用于治疗猪、牛、羊、虾及家禽的呼吸性和倡导传染性疾病,或在低剂量下作为饲料添加剂促进动物生长发育。大环内酯类药物残留可引起过敏反应和导致携带耐药因子的菌株扩散。和其他兽药一样,大环内酯类药物在动物源性食品中的残留监测与控制已经受到许多国家包括我国政府的高度重视。

《GB 31650-2019 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》规定,红霉素在鱼和其它动物组织中的最大残留限量(MRL)为 40~200  $\mu\text{g/kg}$ ; 吉他霉素、螺旋霉素、替米考星和泰乐菌素在动物组织的 MRL 分别为 200  $\mu\text{g/kg}$ 、200~800  $\mu\text{g/kg}$ 、50-2400  $\mu\text{g/kg}$  和 100-300  $\mu\text{g/kg}$ 。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用,参考《GB 31660.1-2019 水产品中大环内酯类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》建立了测定鱼肉中 9 种大环内酯类抗生素(竹桃霉素、红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、吉他霉素、交沙霉素、螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素)的方法,该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高,可供相关检测人员参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为 LC-40DX3  $\times$  2 输液泵, DGU-405 在线脱气机, SIL-40C X3 自动进样器, CTO-40C 柱温箱, SCL-40 系统控制器, LCMS-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

分析仪器: LC-40A 系统  
 色谱柱: Shim-pack GIS C18 (150 mm×2.1 mm I.D., 4 μm, SGLC, P/N: 227-30097-07)  
 流动相: A—0.1%甲酸水溶液; B—乙腈

流速: 0.3 mL/min  
 进样体积: 2 μL  
 柱温: 40°C  
 洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 15%。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time (min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	15
6.00	Pumps	Pump B Conc.	65
6.50	Pumps	Pump B Conc.	95
7.50	Pumps	Pump B Conc.	95
7.51	Pumps	Pump B Conc.	15
10.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源:	ESI, 正离子模式	DL 管温度:	250°C
离子源接口电压:	1.0 kV	加热模块温度:	400°C
雾化气:	氮气 3.0 L/min	接口温度:	300°C
干燥气:	氮气 10 L/min	扫描模式:	多反应监测(MRM)
加热气:	空气 10 L/min	MRM 参数:	见表 2
碰撞气:	氩气	驻留时间:	3~25 ms

表 2. MRM 参数

编号	名称	英文名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	螺旋霉素	Spiramycin	8025-81-8	843.5	174.1*	-24.0	-36.0	-12.0
					142.2	-24.0	-34.0	-15.0
2	替米考星	Tilmicosin	108050-54-0	869.6	174.2	-24.0	-45.0	-19.0
					696.6*	-24.0	-42.0	-26.0
3	竹桃霉素	Oleandomycin	7060-74-4	688.5	158.1	-20.0	-28.0	-17.0
					544.4*	-20.0	-17.0	-20.0
4	泰乐菌素	Tylosin	1401-69-0	916.6	174.2*	-26.0	-39.0	-12.0
					772.6	-26.0	-31.0	-30.0
5	克拉霉素	Clarithromycin	81103-11-9	748.5	158.1*	-32.0	-25.0	-12.0
					590.4	-32.0	-16.0	-20.0
6	阿奇霉素	Azithromycin	83905-01-5	749.5	158.1*	-22.0	-36.0	-30.0
					591.4	-22.0	-29.0	-22.0
7	红霉素	Erythromycin	114-07-8	734.4	158.2	-26.0	-32.0	-29.0

					576.3*	-26.0	-21.0	-28.0
8	交沙霉素	Josamycin	16846-24-5	828.5	109.1	-24.0	-35.0	-21.0
					174.2*	-24.0	-33.0	-18.0
9	吉他霉素	Sineptina	1392-21-8	772.5	109.1	-22.0	-41.0	-22.0
					174.1*	-22.0	-32.0	-12.0

\*表示定量离子

### 1.3 样品制备

标准溶液配制:

购买含竹桃霉素、红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、吉他霉素、交沙霉素、螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素 9 种标准物质的 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准贮备溶液。精密量取标准贮备液 1 mL, 于 10 mL 棕色量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 配制成浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  大环内酯类药物混合标准工作液。

精密量取混合标准工作液适量, 用空白样品提取液溶解稀释, 配制成大环内酯类药物浓度为 1 ng/mL、5 ng/mL、20 ng/mL、100 ng/mL、250 ng/mL、500 ng/mL 和 1000 ng/mL 的系列基质标准工作溶液, 现配现用。

样品前处理方法:

鱼肉样品的提取和净化参照《GB 31660.1-2019 食品安全国家标准 水产品中大环内酯类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

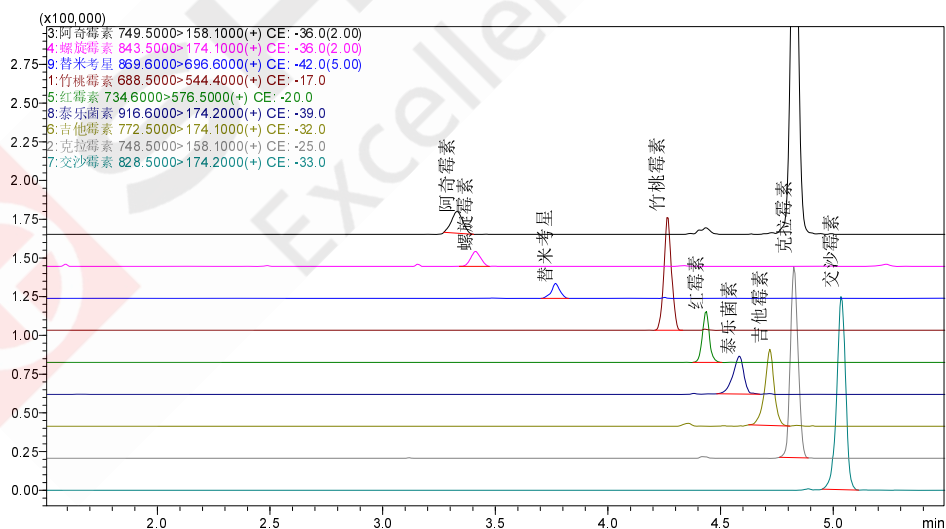


图 1. 大环内酯类抗生素基质标准样品的 MRM 色谱图 (5 ng/mL)

### 2.3 线性关系

精密量取混合标准工作液适量, 用空白样品提取液溶解稀释, 配成浓度为 1、5、20、100、250、500 和 1000  $\mu\text{g}/\text{L}$  的系列标准工作溶液, 按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如图 2 所示。9 种大环内酯化合物在 1-1000  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内线

性良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 3。

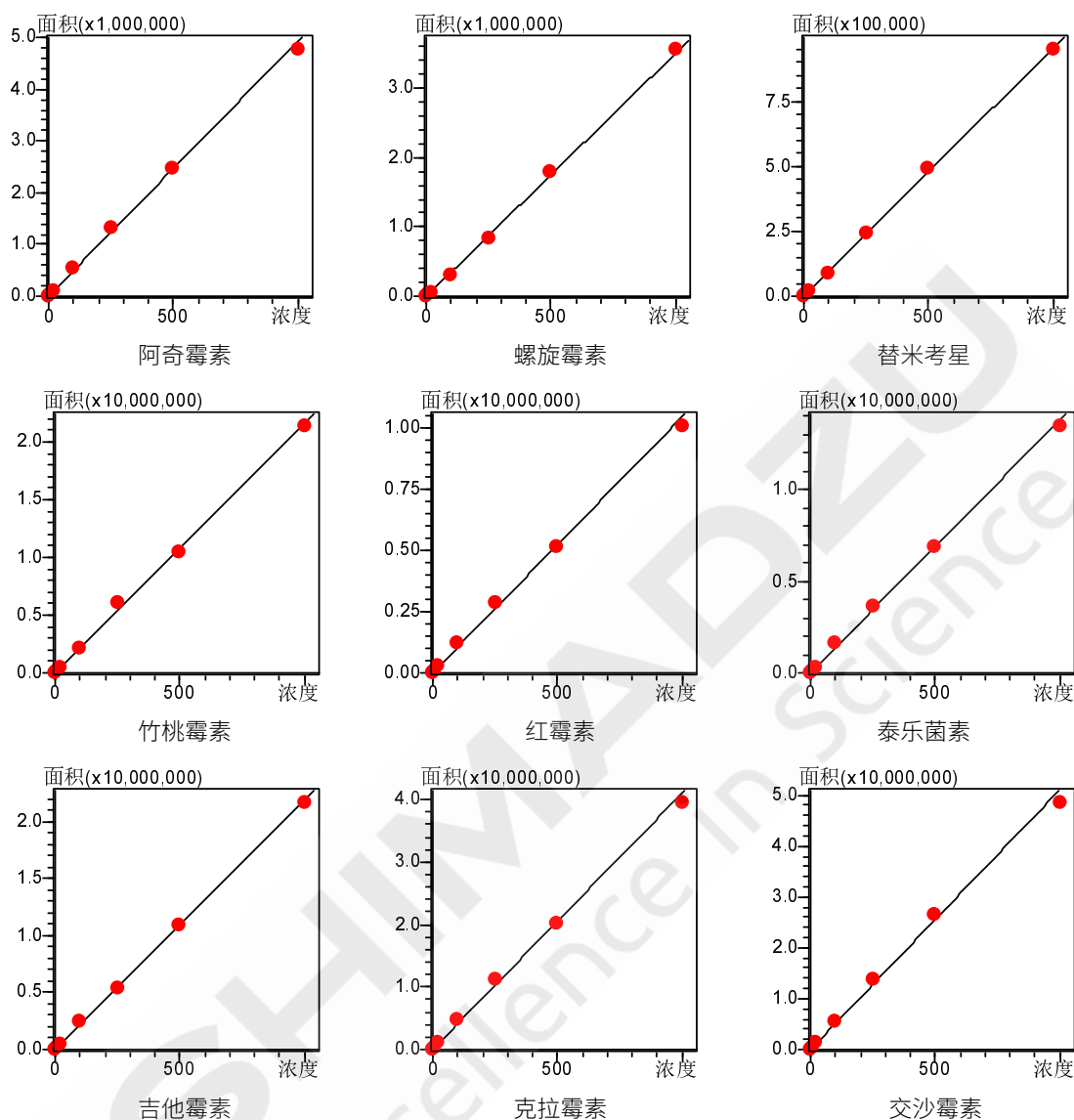


图 3.9 种大环内酯类抗生素的标准工作曲线

表 3.9 种大环类抗生素的校准曲线参数

No	名称	校准曲线	相关系数 r	准确度%	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	阿奇霉素	$Y = (4926.10)X + (2305.84)$	0.998	77.9~112.3	0.081	0.271
2	螺旋霉素	$Y = (3499.21)X + (-1287.64)$	0.9990	82.6~115.7	0.193	0.642
3	替米考星	$Y = (955.844)X + (-22.1847)$	0.9994	88.4~114.7	0.235	0.784
4	竹桃霉素	$Y = (21538.8)X + (21212.1)$	0.998	71.8~117.4	0.002	0.005
5	红霉素	$Y = (10443.0)X + (10719.7)$	0.997	75.3~116.7	0.020	0.067
6	泰乐霉素	$Y = (13773.0)X + (5926.66)$	0.998	79.0~115.5	0.029	0.096
7	吉他霉素	$Y = (21836.2)X + (15719.5)$	0.9993	77.6~114.3	0.025	0.083
8	克拉霉素	$Y = (40631.0)X + (51880.8)$	0.997	74.6~119.4	0.005	0.017
9	交沙霉素	$Y = (40631.0)X + (51880.8)$	0.997	85.6~124.7	0.011	0.037

## 2.4 精密度实验

对 1 µg/L、20 µg/L 和 250 µg/L 混合基质标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.20%和 0.72%~9.41 %之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (1 µg/L)		RSD% (20 µg/L)		RSD% (250 µg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
阿奇霉素	0.18	7.84	0.07	3.82	0.06	1.52
螺旋霉素	0.20	7.20	0.07	2.42	0.07	1.57
替米考星	0.09	9.41	0.06	4.40	0.05	1.98
竹桃霉素	0.04	6.13	0.05	4.01	0.09	1.46
红霉素	0.05	5.01	0.03	1.22	0.06	0.72
泰乐霉素	0.11	3.35	0.02	2.04	0.06	1.95
吉他霉素	0.06	5.04	0.04	1.64	0.05	0.97
克拉霉素	0.04	6.68	0.05	2.62	0.06	1.66
交沙霉素	0.04	4.59	0.04	1.63	0.05	1.03

## 2.5 基质加标实验

为了考察方法的准确度，在空白鱼肉基质中加标，加标浓度为 5 µg/kg，平行测定 3 次，然后再按照 1.3 中样品制备方法提取净化的鱼肉基质样品后分析，其回收率在 76.3%~96.7% 之间，具体数据见表 5。

表 5. 鱼肉加标回收率结果

	阿奇 霉素	螺旋 霉素	替米 考星	竹桃 霉素	红霉素	泰乐 霉素	吉他 霉素	克拉 霉素	交沙 霉素
回收率%	84.5	82.7	76.3	93.0	89.6	79.5	95.4	94.3	96.7
重复性%	8.65	9.77	11.44	4.37	8.46	7.87	6.83	6.40	5.49

## 2.5 实际样品分析

取市售鱼肉样品，平行制备两份，上机测定，样品未检出大环内酯类抗生素，如图 3 所示。



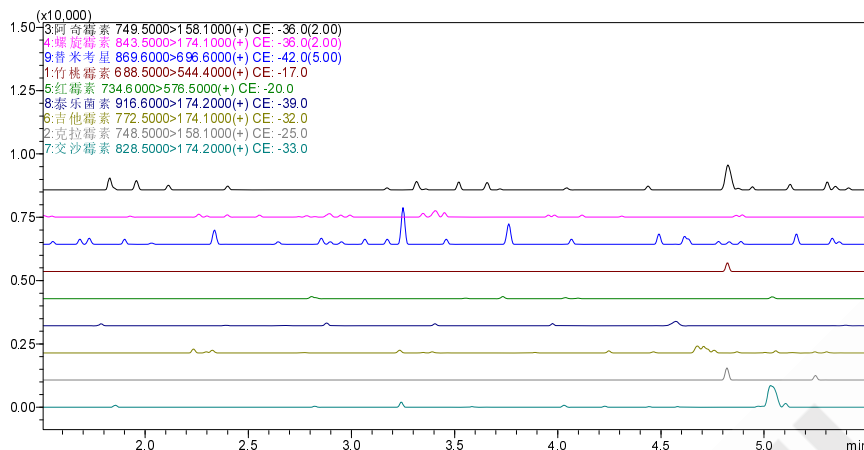


图 3. 实际样品鱼肉 MRM 色谱图

### 3 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定鱼肉中 9 种大环内酯类抗生素的方法。该方法分析速度快，灵敏度高，精密度良好；竹桃霉素、红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、吉他霉素、交沙霉素、螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素在 1-1000  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好，所有样品的标准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对 1  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$  和 250  $\mu\text{g/L}$  混合基质标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02% ~0.20%和 0.72% ~9.41 %之间，加标浓度为 5  $\mu\text{g/kg}$  的鱼肉样品，其回收率在 76.3%~96.7%之间。

# GCMS 法测定水产品中酚类和雌酮等环境雌激素类物质残留量

**摘要：**本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇残留量的分析方法。结果表明：在 3.0~200  $\mu$ g/L 的浓度范围内，各化合物的线性相关系数 R 均在 0.999 以上，线性关系良好。方法检出限为 0.002~0.233  $\mu$ g/L。取一标准品衍生后溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 3% 以下，精密度良好。实际样品在含量为 3.00~10.0  $\mu$ g/kg 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 74.5-108%。本方法参照标准 GB 31660.2-2019，操作简单、灵敏度高，可为水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇残留量的测定提供参考。

**关键词：**气相色谱-质谱联用仪 水产品 环境雌激素

环境雌激素类物质理化性质稳定、可经由食物链进行传递和浓缩、易于被动物体吸收和富集、难以被排除或降解，最终将进入海洋，污染海洋水和水产品。这类物质进入生物体后能破坏机体内环境的稳定，引起生殖障碍、发育异常和某些癌症，其危害已引起全世界广泛关注。

农业农村部在 2019 年 9 月 6 日首次发布 GB31660.2-2019《水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法》，该标准规定了水产品中环境雌激素类残留量检测的制样和气相色谱-质谱测定方法。

本文参考 GB31660.2-2019《水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立分析水产品中环境雌激素的检测方法，该方法操作简单、灵敏度高，完全满足标准的要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

#### GCMS 条件

色谱柱：Rtx-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)

柱温程序：120 $^{\circ}$ C(2 min)\_15 $^{\circ}$ C/min\_250 $^{\circ}$ C\_5 $^{\circ}$ C/min\_280 $^{\circ}$ C\_20 $^{\circ}$ C/min\_300 $^{\circ}$ C(2 min)

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

载气控制方式：恒线速度

线速度：37.5 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1  $\mu$ L

离子源温度: 200°C

扫描方式: SIM

接口温度: 280°C

检测器电压: 相对于调谐电压+0.3 KV

### 1.3 样品前处理

1.3.1 样品前处理流程见下图 1。

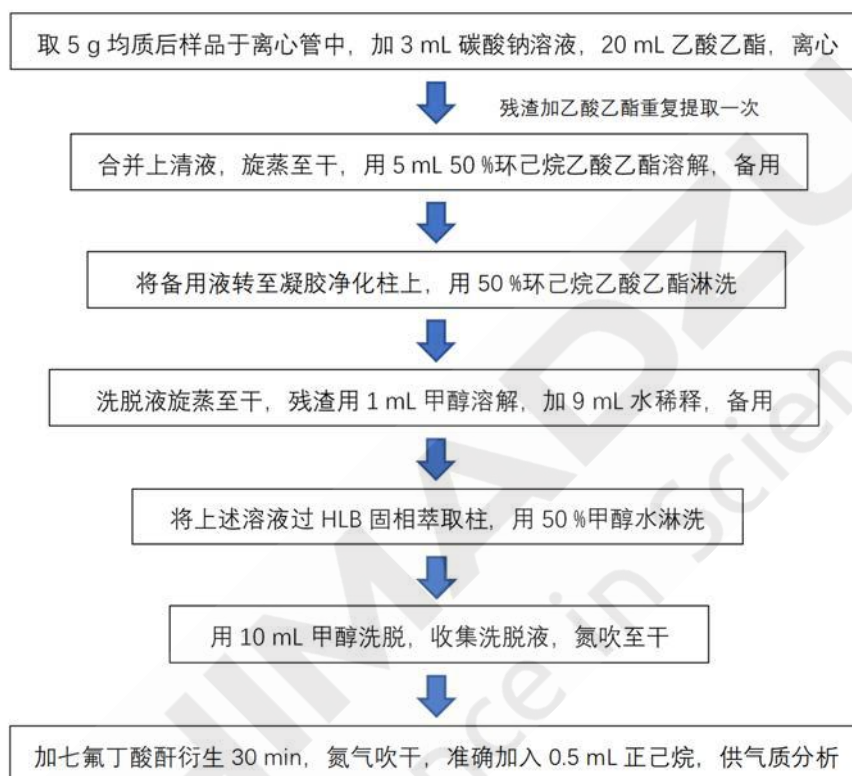


图 1 前处理流程图

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准品图谱

待测物标准品衍生物谱图见图2，相关化合物信息见表1，质量色谱图如图3所示。

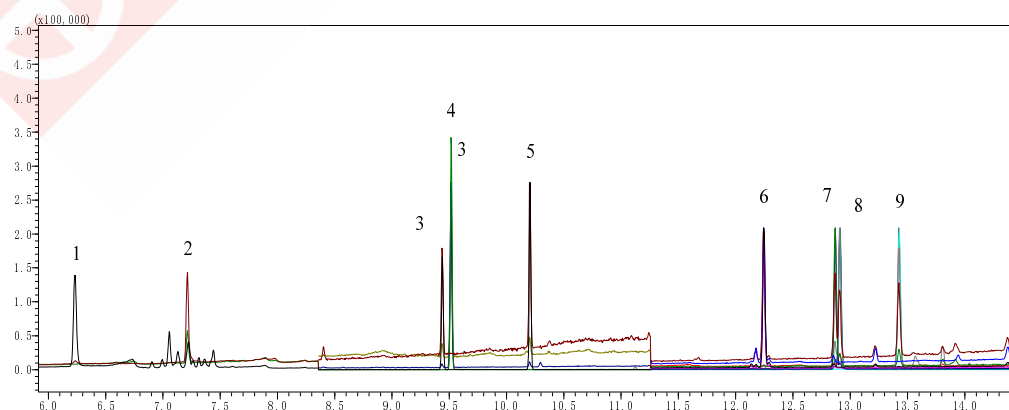


图 2 待测物标准品衍生物谱图 (60~200  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 待测物化合物信息及其衍生物特征离子

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	辛基酚	Octylphenol	140-66-9	6.269	303	402、345、275
2	壬基酚	Nonylphenol	25154-52-3	7.257	303	416、345、275
3	顺式-己烯雌酚	Diethylstilbestrol	6898-97-1	9.471	660	631、341、447
4	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	9.547	605	620、331、315
5	反式-己烯雌酚	Diethylstilbestrol	6898-97-1	10.237	660	631、341、447
6	17 $\alpha$ -乙炔雌二醇	17 $\alpha$ -ethinylestradiol	57-63-6	12.289	474	459、446、353
7	雌三醇	Estriol	50-27-1	12.915	449	663、409、356
8	17 $\beta$ -雌二醇	17 $\beta$ -estradiol	50-28-2	12.960	664	409、451、356
9	雌酮	Estrone	53-16-7	13.475	466	409、422、356

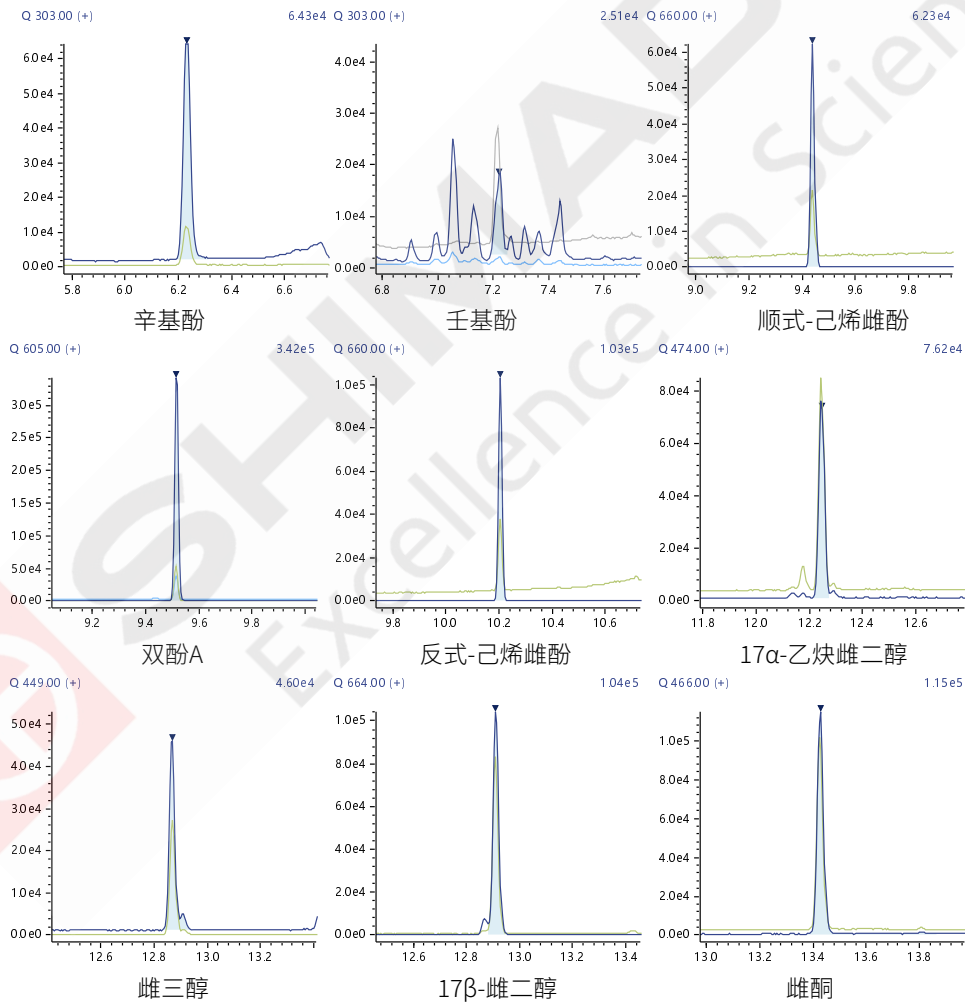


图3 待测物标准品衍生物的质量色谱图

## 2.2 标准曲线与检出限

配制5个不同浓度的标准品溶液，加入七氟丁酸酐衍生，制成辛基酚、己烯雌酚浓度均为5.0、10、25、50和100  $\mu\text{g/L}$ 的梯度系列，壬基酚、双酚A浓度均为3.0、6.0、15、30和60

μg/L的梯度系列, 雌酮、17α-乙炔雌二醇、17β-雌二醇、雌三醇浓度均为10、20、50、100和200 μg/L的梯度系列。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 各化合物标准曲线如图4所示。根据最低点标样数据, 以3倍信噪比(峰至峰)计算各组分方法检出限。线性相关系数和检出限见表2。

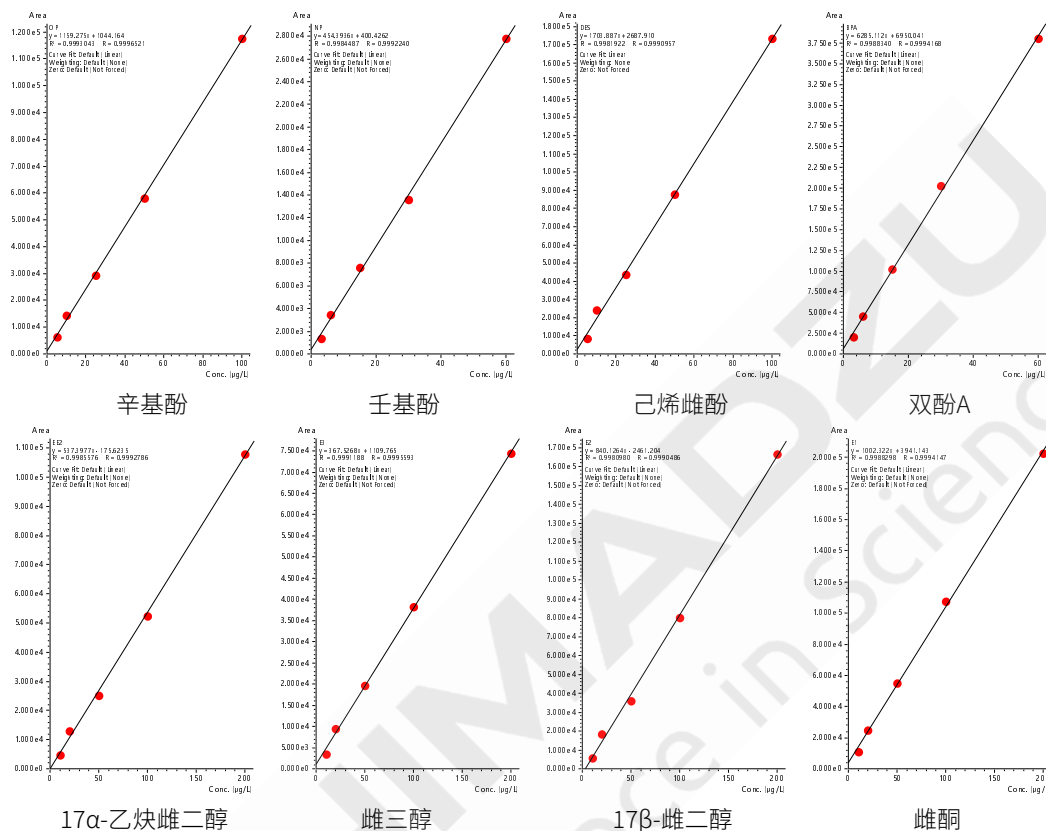


图4 待测物标准品衍生物的校准曲线

表2 各物质标准曲线线性系数和检出限 (μg/L)

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/L)
1	辛基酚	0.9996	0.049	5	17α-乙炔雌二醇	0.9992	0.155
2	壬基酚	0.9992	0.127	6	雌三醇	0.9995	0.233
3	己烯雌酚	0.9990	0.014	7	17β-雌二醇	0.9990	0.051
4	双酚A	0.9994	0.002	8	雌酮	0.9994	0.065

### 2.3 重复性结果

取校准曲线中次低点标准溶液, 重复进样6次, 各组分重复性结果见表3。



表3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	辛基酚	20135	20676	19933	19400	20718	20278	2.44
2	壬基酚	5063	4748	4922	4955	4912	4672	2.94
3	己烯雌酚	27544	27690	27401	27228	28060	28162	1.33
4	双酚 A	59900	61137	58289	59195	60616	59570	1.70
5	17 $\alpha$ -乙炔雌二醇	17091	17202	16576	16667	17508	17464	2.30
6	雌三醇	12312	12407	12354	12476	12095	12357	1.05
7	17 $\beta$ -雌二醇	26894	27288	26743	27460	27425	27830	1.46
8	雌酮	33681	34386	32693	32714	33815	33401	1.97

## 2.4 样品加标回收率

取 5 g 均质后的空白样品，添加待测物混合标准溶液，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	辛基酚	5.00	3.77	3.81	3.87	76.4
2	壬基酚	3.00	2.46	2.17	2.45	78.6
3	己烯雌酚	5.00	4.48	4.43	4.49	89.3
4	双酚 A	3.00	2.24	2.26	2.27	75.3
5	17 $\alpha$ -乙炔雌二醇	10.0	7.50	7.38	7.47	74.5
6	雌三醇	10.0	9.48	9.25	9.21	93.2
7	17 $\beta$ -雌二醇	10.0	10.8	10.8	10.7	108
8	雌酮	10.0	8.13	8.12	7.82	80.2

## 2.5 样品测试

取某超市采购的冰鲜鱼肉，均质后称取 5 g 样品，按照 1.3 步骤对样品进行处理，得到样品色谱图，如图 5，测试结果如表 5 所示。

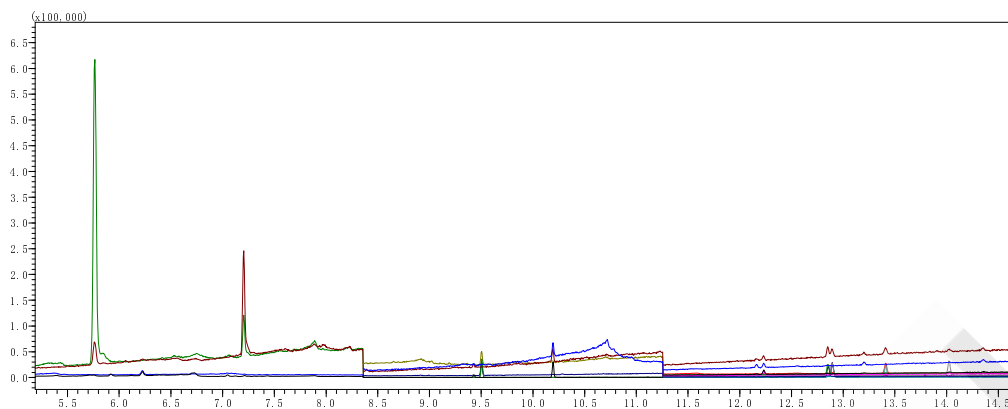


图 5 样品色谱图

表 5 样品测试结果

No.	组分名称	含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	No.	组分名称	含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	辛基酚	0.934	5	17 $\alpha$ -乙炔雌二醇	0.779
2	壬基酚	N.D	6	雌三醇	N.D
3	己烯雌酚	0.629	7	17 $\beta$ -雌二醇	2.60
4	双酚 A	0.502	8	雌酮	1.66

注：N.D 表示未检出

### 3. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇的残留量，标准品衍生后溶液在 3.0~200  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，方法检出限为 0.002~0.233  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。取一标准品衍生后溶液进样 6 针，峰面积 RSD 值均小于 3%。在 3.00~10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的空白样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 74.5-108%。本方法准确、灵敏度高，能够有效的监测水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇等环境雌激素类物质的残留量。

# GC 法测定水产品中氟乐灵残留量

**摘要:** 本文建立了气相色谱法测定水产品中氟乐灵残留量的分析方法。结果表明: 在 0.25~20  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内, 该化合物的线性相关系数 R 在 0.999 以上, 线性关系良好。5.0  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液重复进样 6 次, 峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 为 0.69%, 精密度良好。实际样品在含量为 5  $\mu\text{g/kg}$  的加标水平下, 该组分的基质加标回收率为 79.8%。本方法参照标准 GB31660.3-2019, 操作方便、灵敏度高, 可为水产品中氟乐灵残留量的测定提供参考。

**关键词:** 气相色谱仪 水产品 氟乐灵

氟乐灵是一种二硝基苯胺类除草剂, 主要用于防除棉花、饲用豆类田一年生杂草, 具有易挥发、易光解、水溶性极小和不易在土层中移动等特点。对人畜低毒, 对鱼类高毒, 其残留时间长, 不易降解, 具有蓄积性和迁移性, 已被世界卫生组织国际癌症研究机构列为 3 类致癌物质, 因此, 氟乐灵对水产品的污染越来越受到关注。

农业农村部在 2019 年 9 月 6 日首次发布 GB31660.3-2019 《水产品中氟乐灵残留量的测定 气相色谱法》, 该标准规定了水产品中氟乐灵残留量检测的制样和气相色谱测定方法。

本文参考 GB31660.3-2019 《水产品中氟乐灵残留量的测定 气相色谱法》, 采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪, 建立分析水产品中氟乐灵的检测方法, 该方法操作简单、灵敏度高, 完全满足标准的要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪, 配电子捕获检测器 (ECD)

### 1.2 分析条件

#### GC 参数

色谱柱: Rxi-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序: 70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)\_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_185 $^{\circ}\text{C}$ (2.5min)\_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式: 恒线速度

线速度: 26.9cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1  $\mu\text{L}$

检测器: ECD

检测器温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

### 1.3 样品前处理

1.3.1 样品前处理流程见下图 1。



图 1 样品前处理流程

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准品图谱

氟乐灵标准品色谱图如下图2所示。

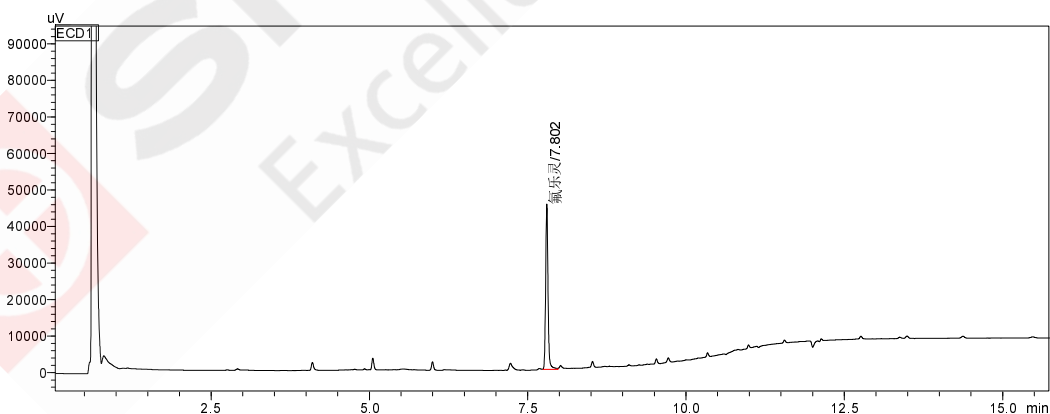


图 2 氟乐灵标准品色谱图 (20  $\mu\text{g/L}$ )

### 2.2 标准曲线与检出限

使用正己烷分别配制5个不同浓度的标准品溶液，制作校准曲线，目标组分浓度分别为0.25、1、5、10和20  $\mu\text{g/L}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，化合物标准曲线如图3所示。根据0.25  $\mu\text{g/L}$  标样数据，以3倍信噪比计算仪器检出限。线性相关系数和检

出限见表1。

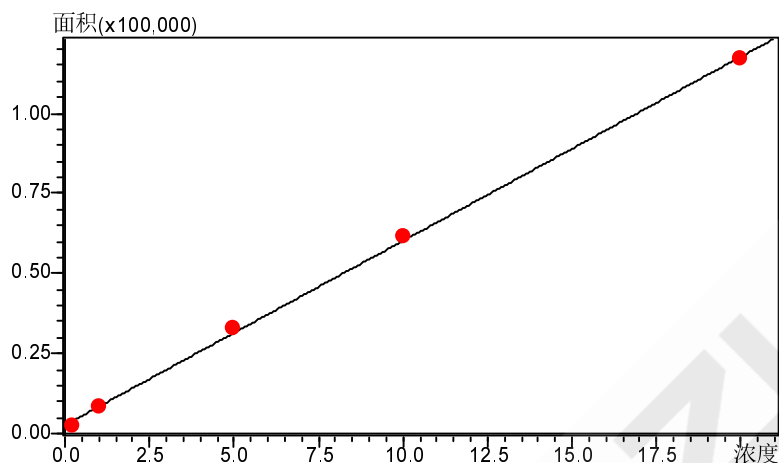


图3 氟乐灵标准品校准曲线

表1 氟乐灵标准曲线线性系数和检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )

化合物名称	回归系数(R)	检测限
氟乐灵	0.9996	0.06

### 2.3 重复性结果

取浓度为5.0  $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，重复进样6次，考察仪器重复性，化合物峰面积及RSD%见表2。

表2 重复性实验结果 (n=6)

组份	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	平均面积	RSD (%)
氟乐灵	35106	34737	34607	34584	34476	34952	34744	0.69

### 2.4 样品加标回收率

取2 g 均质后的空白样品，添加氟乐灵标准溶液，加标量为5  $\mu\text{g/kg}$ ，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理3份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表3。

表3 样品加标回收率结果

化合物名称	测定结果 ( $\mu\text{g/kg}$ )			平均回收率 (%)
	1	2	3	
氟乐灵	4.02	3.94	4.00	79.8

### 2.5 样品测试

取某超市采购的冰鲜鱼肉，均质后称取2 g 样品，按照1.3步骤对样品进行处理，得到样品色谱图，如图4，测试结果如表4所示。



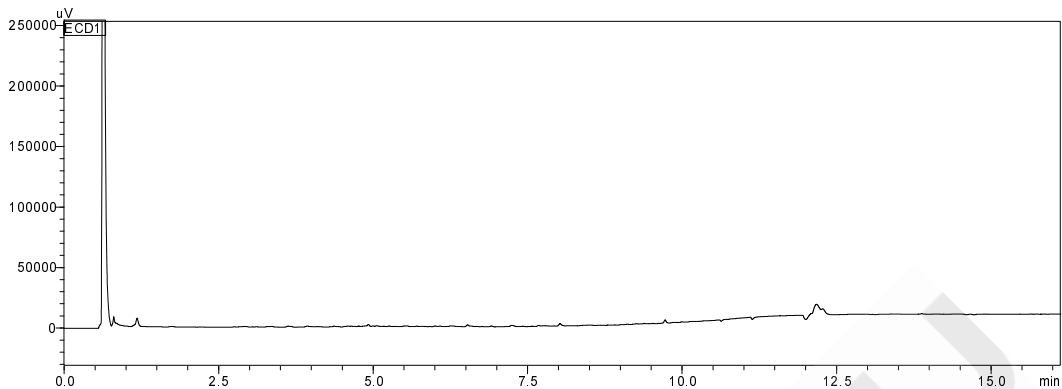


图 4 样品色谱图

表 4 样品测试结果

No.	化合物名称	保留时间(min)	样品含量( $\mu$ g/kg)
1	氟乐灵	7.802	N.D

注：N.D 表示未检出

### 3. 结论

本方法采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪检测水产品中氟乐灵的残留量，在 0.25~20  $\mu$ g/L 浓度范围内，标准曲线线性良好，相关系数 R 在 0.999 以上，方法检出限为 0.06  $\mu$ g/L。5.0  $\mu$ g/L 标准品溶液进样 6 针，峰面积 RSD 为 0.69%。在 5  $\mu$ g/kg 的空白样品加标水平下，该组分的基质加标回收率为 79.8%。本方法准确、灵敏度高，能够有效的检测水产品中氟乐灵的残留量。

# LCMS-8050 测定猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的方法, 该方法可在 4 min 内完成对待测物的检测。醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮在 1.0  $\mu\text{g/L}$ ~100.0  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 校准曲线线性相关系数  $r$  在 0.999 以上, 且精密度和回收率实验结果良好。该方法灵敏度高, 分析时间短, 结果准确, 可用于猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留的快速检测。

**关键词:** 三重四极杆质谱 猪肉 醋酸甲地孕酮 醋酸甲羟孕酮

食用动物饲养中促生长性激素的滥用已成为全球性的食品安全问题。醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮都是人工合成的甾体药物, 能促进畜禽生长, 提高饲料转化率, 有利于蛋白质沉积。但该类激素在动物食品中的残留可能会危害消费者健康, 甚至具有潜在的致畸性与致癌性。有研究表明儿童性早熟、妇女乳腺癌和子宫癌发病率上升也与食品中性激素残留有关。我国农业农村部早在 2002 年发布的第 235 号文件中就规定醋酸甲地孕酮不得在动物性食品中检出。

目前检测性激素的前处理方法主要有固相萃取法、QuEChERS 法、液液萃取法等。固相萃取法由于方法可靠、操作简单、成本低, 是目前最普遍采用的前处理方法。

本文参照国家标准检测方法 GB 31660.4 -2019《食品安全国家标准 动物性食品中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮的测定 液相色谱-串联质谱法》, 试样经乙腈提取, 正己烷除脂, 混合阳离子柱净化, 甲醇洗脱后使用岛津 LCMS-8050 液质联用系统测定, 内标法定量。此方法灵敏度高, 分析时间短, 结果准确, 可用于猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留的快速检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为 LC-40D X3  $\times$  2 输液泵, DGU-405 在线脱气机, SIL-40C X3 自动进样器, CTO-40C 柱温箱, SCL-40 系统控制器, LCMS-8050 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack GISS C18 (50 mm $\times$ 2.1 mm I.D., 1.9 $\mu\text{m}$ , SGLC, P/N: 227-30048-01)	流速: 0.30 mL/min
流动相: A 相-0.1%甲酸水溶液; B 相-0.1%甲酸乙腈溶液	进样体积: 10 $\mu\text{L}$
	洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 20%, 时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	20
1.50	Pumps	Pump B Conc.	90
2.00	Pumps	Pump B Conc.	90
2.50	Pumps	Pump B Conc.	50
3.00	Pumps	Pump B Conc.	20
4.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子源:	ESI, 正离子模式	DL 管温度:	250°C
离子源接口电压:	3.5 kV	加热模块温度:	400°C
雾化气:	氮气 3.0 L/min	接口温度:	300°C
干燥气:	氮气 10 L/min	扫描模式:	多反应监测(MRM)
加热气:	空气 10 L/min	MRM 参数:	见表 2
碰撞气:	氩气	驻留时间:	47 ms

表 2. MRM 参数

化合物名称	英文名称	化学式	CAS No.	监测离子对	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	595-33-5	385.40>267.30*	-11.0	-19.0	-19.0
				385.40>325.40	-11.0	-15.0	-23.0
醋酸甲羟孕酮	Medroxyprogesterone acetate	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	71-58-0	387.40>327.40*	-11.0	-13.0	-16.0
				387.40>285.40	-11.0	-19.0	-20.0
氘代醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate-D3	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> D <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	388.40>270.40*	-11.0	-18.0	-13.0

注: \*表示定量离子对

## 1.3 样品前处理方法

取试样 2 g (准确到±20 mg) 于 50 mL 离心管中, 加内标工作液(1 µg/mL)40 µL, 加 0.2 mol/L 乙酸铵缓冲液 4 mL, 涡旋混匀后加入β-盐酸葡萄糖醛苷酶/芳基硫酸酯酶 40 µL, 于 37°C 下避光水浴低速振荡, 酶解 12 h。试样经酶解后, 加乙酸乙酯 10 mL, 于旋涡振荡器上剧烈振荡 10 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液至梨形瓶中。残渣加乙酸乙酯 10 mL 重复提取 1 次, 合并上清液, 50°C 旋转蒸发至干。加乙腈 10 mL、正己烷 5 mL 使溶解, 转至 50 mL 离心管中, 低速涡旋 10 s, 3000 r/min 离心 2 min, 弃正己烷层, 下层液于 50°C 旋转蒸发至干, 加 30% 甲醇水溶液 3 mL, 溶解, 备用。混合阳离子固相萃取柱用甲醇、水各 3 mL 活化, 取备用液过柱, 依次用水、50% 甲醇溶液各 3 mL 淋洗, 抽干。用甲醇 5 mL 洗脱, 洗脱液于 50°C 下氮气吹干。用 0.2 mL 初始流动相溶液溶解残余物, 涡旋混匀, 15000 rpm 高速离心 10 min, 取

上清液上机测定。

## 1.4 标准溶液的配制

精密量取适量混合标准工作液及内标标准工作液，用流动相稀释配制浓度为 1、2、5、25、50 和 100  $\mu\text{g/L}$  的系列标准溶液（内标均为 20  $\mu\text{g/L}$ ）。以待测物与内标的特征离子质量色谱峰面积比为纵坐标，标准溶液浓度比为横坐标，内标法绘制标准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

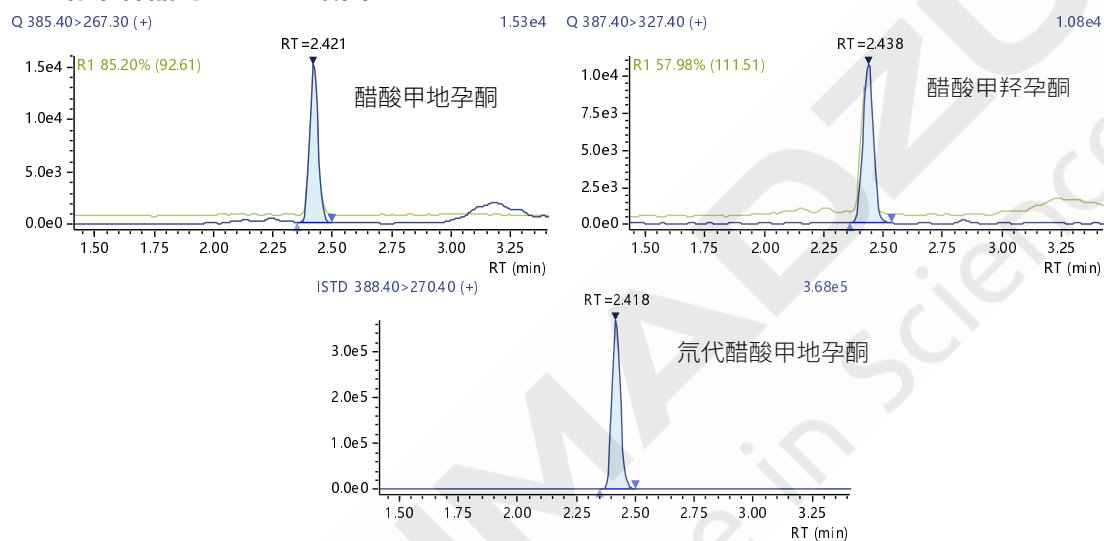


图 1. 1  $\mu\text{g/L}$  醋酸甲地孕酮、醋酸甲羟孕酮 MRM 色谱图（内标 20  $\mu\text{g/L}$ ）

### 2.2 标准曲线与检出限

将浓度为 2、5、25、50 和 100  $\mu\text{g/L}$  的醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮标准工作液（内标浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ ），按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作标准曲线，内标法定量，绘制校准曲线如图 2 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。图 3 为 0.2  $\mu\text{g/L}$  醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮的 MRM 色谱图。根据检出限  $\text{MDL} = 3.3 \text{ S/N}$ ，定量限  $\text{LOQ} = 10 \text{ S/N}$  计算检出限和定量限，结果见表 3。

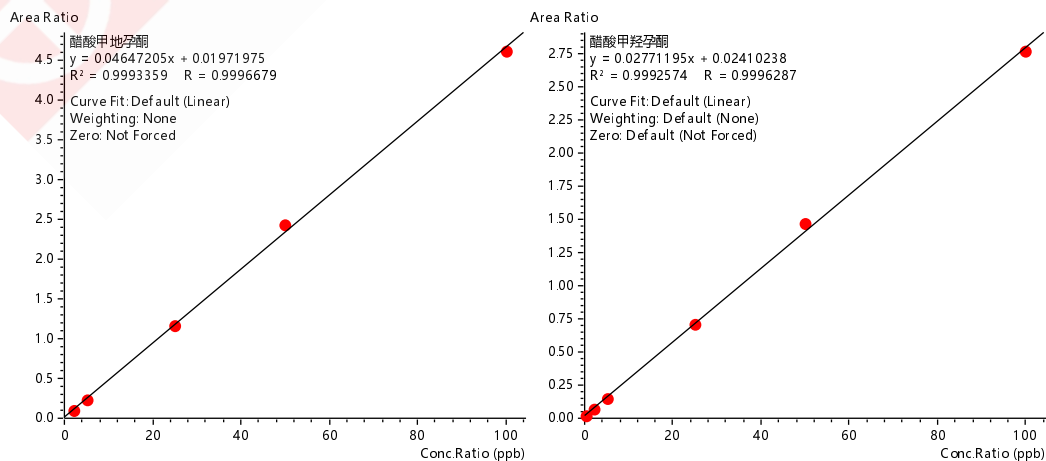


图 2. 醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮校准曲线

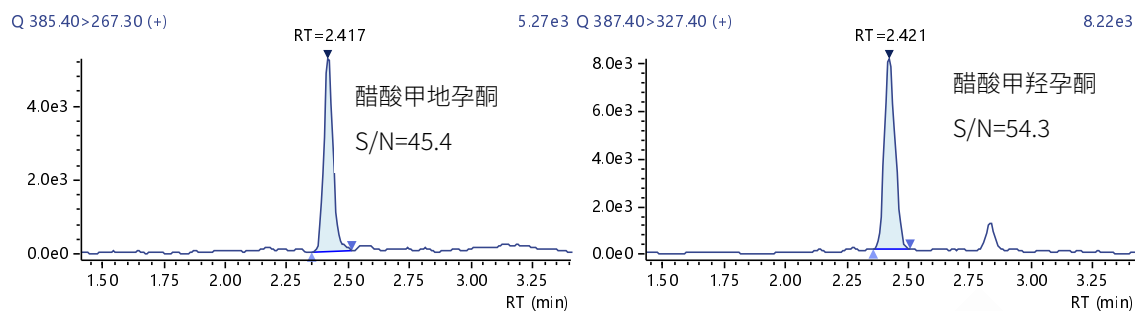


图 3. 0.2 µg/L 醋酸甲地孕酮、醋酸甲羟孕酮标样 MRM 色谱图

表 3. 标准曲线与检出限信息

化合物	校准曲线	R	线性范围 (µg/L)	准确度	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/L)
醋酸甲地孕酮	$Y = 0.0464X + 0.0197$	0.9997	2.0~100	87.3-104.4%	0.04	0.01
醋酸甲羟孕酮	$Y = 0.0278X + 0.0241$	0.9996	2.0~100	86.6-104.4%	0.04	0.01

### 2.3 精密度实验

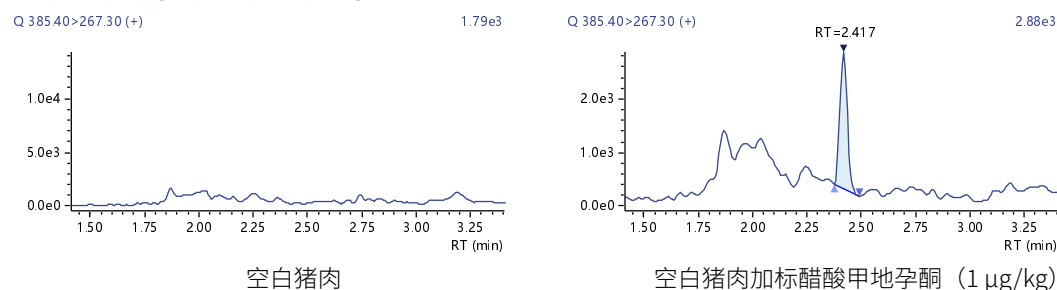
对浓度为 0.2 µg/L、2 µg/L 和 25 µg/L 的醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度样品中待测物保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.10%~0.18%和 1.25%~5.19% 之间，仪器精密度良好。

表 4. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

	0.2 µg/L		2 µg/L		25 µg/L	
	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)
醋酸甲地孕酮	0.18	5.19	0.13	2.50	0.10	1.85
醋酸甲羟孕酮	0.13	3.25	0.14	1.71	0.11	1.25

### 2.4 回收率实验

称取空白猪肉样品，加入醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮标准溶液，使加标浓度分别为 1 µg/kg，5 µg/kg 和 20 µg/kg。按照 1.3 样品前处理方法提取净化后，测定醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮的加标回收率。空白猪肉样品和加标浓度为 1 µg/kg 猪肉样品 MRM 色谱图如 3 所示，加标回收率结果见表 5。由结果可知，该方法灵敏度高，准确率高，可以满足猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留的快速检测。



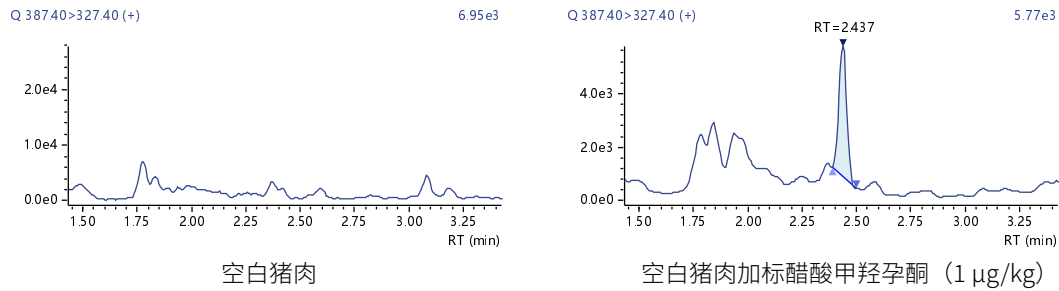


图 3. 空白猪肉及加标浓度为 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  猪肉样品 MRM 图谱

表 5. 醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮的加标回收率结果(n=3)

	平均回收率%		
	1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$
醋酸甲地孕酮	82.2	90.6	97.7
醋酸甲羟孕酮	81.7	85.8	89.2

### 3 结论

本文根据 GB 31660.4 -2019《食品安全国家标准 动物性食品中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮的测定》建立了使用岛津超高效液相色谱 LC-40 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的方法。该方法使用 Shim-pack GISS C18 色谱柱，可在 4 min 内完成对待测物的检测。醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮在 1.0~100  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内线性良好，校准曲线线性相关系数  $r$  在 0.999 以上，且精密度和回收率实验结果良好。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于猪肉中醋酸甲地孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的快速分析。



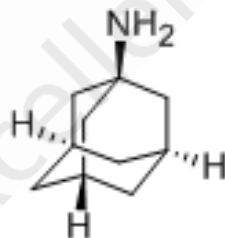
# LCMS-8045 测定鸡肉中金刚烷胺的残留

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津液相色谱串联质谱 LCMS-8045 测定鸡肉中金刚烷胺的方法。市售鸡肉样品经提取和净化后,用超高效液相色谱 LC-40 进行分离,三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 进行定性和定量分析。金刚烷胺在 2 μg/L~200 μg/L 浓度范围内线性良好,标准曲线的相关系数为 0.9999;对 2.0、10 和 100 μg/L 低中高不同浓度的标准工作液连续测定 6 次,保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.06%~0.09%和 0.46%~1.56%之间;添加浓度为 2、10 和 100 μg/kg 鸡肉样品,回收率在 89.7~95.6%之间,该方法可适用于鸡肉样品中金刚烷胺残留测定。

**关键词:** 鸡肉 金刚烷胺 三重四极杆质谱

近年来,伴随着畜禽规模化养殖,大量抗菌、抗病毒药物用于预防和治疗动物疾病。2012 年 12 月,山东一些地方养鸡场被曝违规使用金刚烷胺等抗病毒兽药养殖“速成鸡”,并供给肯德基、麦当劳,引起了巨大的轰动效应。早在 2005 年,我国农业部曾发出《关于清查金刚烷胺等抗病毒药物的紧急通知》,明确要求立即停止生产、经营和使用金刚烷胺、金刚乙胺等,违者按生产、经营假兽药和使用禁用兽药处理。

目前,金刚烷胺的检测多为柱前衍生化后,采用 HPLC-荧光法或 GC 法测定,不仅操作繁琐、费时,而且灵敏度不高。本文根据 GB 31660.5-2019《动物性食品中金刚烷胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》,建立了高灵敏度、高选择性的液相色谱-串联质谱方法,用于测定鸡肉中金刚烷胺的残留,供广大分析检测人员参考使用。



金刚烷胺的结构式

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为 LC-40D X3 × 2 输液泵, DGU-405 在线脱气机, SIL-40C X3 自动进样器, CTO-40C 柱温箱, SCL-40 系统控制器, LCMS-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相条件色谱柱:

Shim-pack GIST C18 (150 mm×2.1 mm I.D., 3 μm, SGLC, P/N: 227-30008-07)

流动相: A相-0.1%甲酸水溶液; B相-甲醇

流速: 0.30 mL/min

进样体积: 2 μL

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 10%, 时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	10
2.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.10	Pumps	Pump B Conc.	10
10.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子源:	ESI, 正离子模式	DL 管温度:	250°C
离子源接口电压:	0.5 kV	加热模块温度:	400°C
雾化气:	氮气 3.0 L/min	接口温度:	300°C
干燥气:	氮气 10 L/min	扫描模式:	多反应监测(MRM)
加热气:	空气 10 L/min	MRM 参数:	见表 2
碰撞气:	氩气	驻留时间:	74 ms

表 2 MRM 参数

化合物名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
金刚烷胺	Amantadine	768-94-5	152.1	135.2*	-10	-17	-24
				93.1	-10	-28	-16
D <sub>15</sub> -金刚烷胺	D <sub>15</sub> -Amantadine	/	167.1	150.2	-13	-19	-21

\*表示定量离子

### 1.3 标准品溶液的配制及样品前处理

标准工作溶液配制:

用甲醇配制 1 mg/L 的金刚烷胺和 D<sub>15</sub>-金刚烷胺的标准工作溶液, 再用 50%乙腈水溶液稀释成 2 μg/L、4 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、100 μg/L 和 200 μg/L 不同浓度的标准工作液, D<sub>15</sub>-金刚烷胺的浓度均为 20 μg/L。

鸡肉样品前处理:

称取试料 2g (准确至±20mg), 于 50 mL 离心管中, 加 D<sub>15</sub>-金刚烷胺标准工作液 20 μL, 加 1%乙酸乙腈溶液 10 mL, 漩涡 2 min, 3000 r/min 离心 5 min, 上清液转入另一 50

mL 离心管中，重复提取一次，合并两次上清液，备用。取备用液，加无水硫酸钠 3 g、正己烷 10 mL，涡旋 1 min，3000 r/min 离心 5 min，弃去正己烷层，剩余溶液转至 100 mL 鸡心瓶中，40°C 水浴下旋转蒸干，用 1.0 mL 甲醇溶解残渣。加入 PSA 50 mg，涡旋 30 s，取上清液过滤膜至 1.5 mL 试管中，量取滤液 0.5 mL 于离心管中，40°C 氮气吹干，加入 50% 乙腈水溶液 0.5 mL，涡旋 30s，10000 r/min 离心 5 min，取上清液供上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

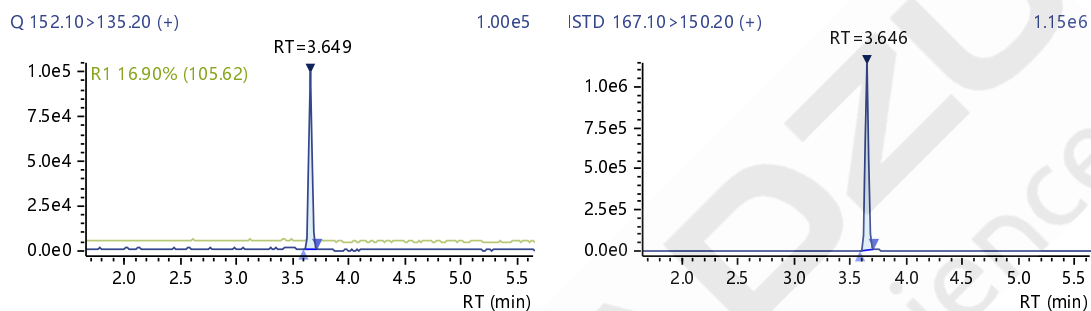


图 1. 2 μg/L 金刚烷胺标准样品的色谱图（内标 20 μg/L）

### 2.3 标准曲线

将 2、4、10、20、100 和 200 μg/L 不同浓度的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，内标法定量。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线如图 2 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程为  $Y = (0.0415)X - (0.0027)$ ；相关系数  $R^2 = 0.9999$ 。

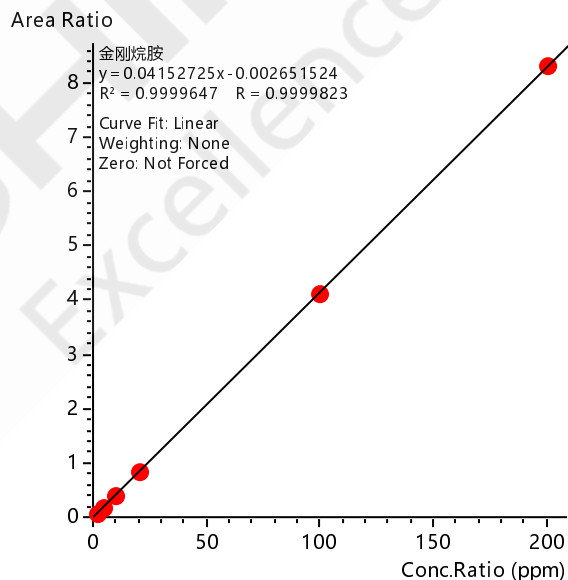


图 2. 金刚烷胺校准曲线

### 2.4 精密度试验

对 2 μg/L、10 μg/L 和 100 μg/L 三个浓度标准工作液连续测定 6 次，考察仪器精密度。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.06%~0.09% 和 0.46%~1.56% 之间，仪器精密度良好。

表 3 金刚烷胺保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

Conc.( $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (R.T.)	RSD%(Area)
1.0	0.06	1.56
10	0.09	0.46
100	0.07	0.52

## 2.5 灵敏度实验

图 3 为 0.1  $\mu\text{g/L}$  金刚烷胺的 MRM 色谱图。根据检出限  $\text{MDL}=3.3 \text{ S/N}$ , 定量限  $\text{LOQ}=10 \text{ S/N}$  计算检出限和定量限, 分别为 0.03 和 0.08  $\mu\text{g/L}$ 。

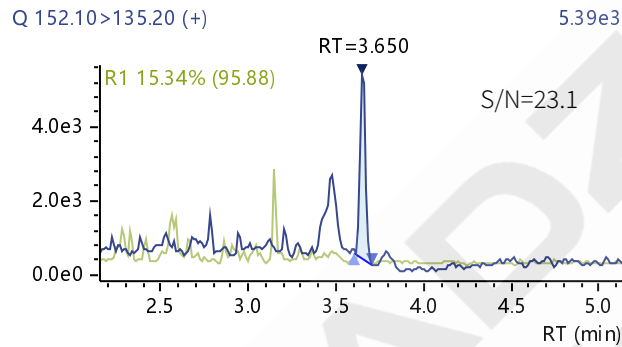


图 3. 0.1  $\mu\text{g/L}$  金刚烷胺标样 MRM 色谱图

## 2.6 基质加标实验

取空白鸡肉样品 2 g, 加入少量金刚烷胺标准工作液, 使加标浓度为 2、10 和 100  $\mu\text{g/kg}$ , 样品经提取与净化后, 按照 1.2 中的分析条件测定金刚烷胺的加标回收率, 回收率在 89.7~95.6%之间。图 4 为空白鸡肉的 MRM 色谱图, 加标浓度为 2  $\mu\text{g/kg}$  样品 MRM 色谱图如 5 所示。

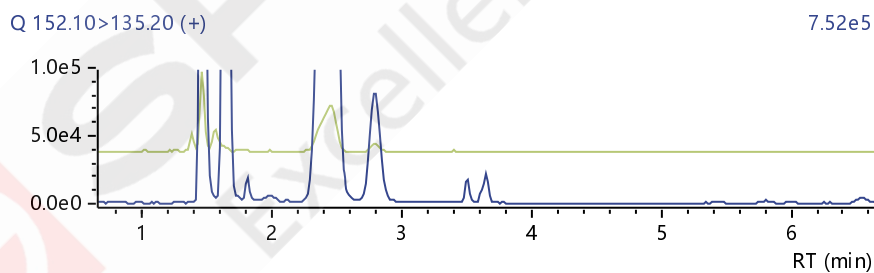


图 4. 空白鸡肉样品 MRM 色谱图

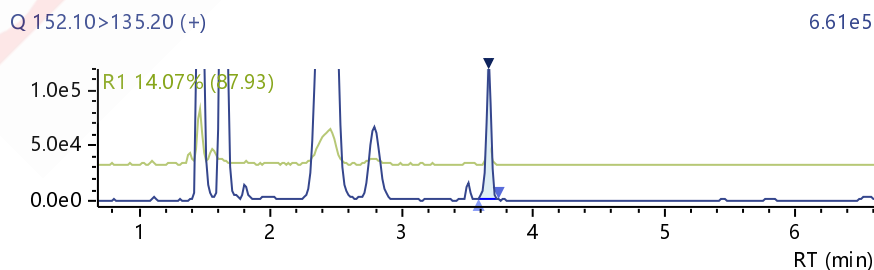


图 5. 2  $\mu\text{g/kg}$  加标样品 MRM 色谱图

### 3 结论

建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪LCMS-8045测定鸡肉中金刚烷胺残留的方法。鸡肉样品经提取和净化后，用超高效液相色谱LC-40进行分离，三重四极杆质谱仪LCMS-8045进行定性和定量分析。金刚烷胺在2  $\mu\text{g}/\text{L}$ ~200  $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内线性良好；对不同浓度的标准工作液连续测定6次，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.06%~0.09%和0.46%~1.56%之间。添加浓度为2、10和100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 鸡肉样品，回收率在89.7~95.6%之间。本方法操作简单，可用于鸡肉中金刚烷胺的快速高灵敏度检测。



# LCMS-8050 测定猪肉中 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂

**摘要：** 本文使用岛津超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，建立了动物源性食品中替扎尼定等 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂的测定方法。参考《GB 31660.6-2019 动物性食品中 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》食品安全国家标准，猪肉样品经用碳酸钠缓冲溶液、乙酸乙酯提取，SHIMSEN Styra MCX (岛津实验器材有限公司，P/N: 380-00853-01)固相萃取柱净化，液相色谱-串联质谱测定，外标法定量。结果显示该方法线性良好，标准曲线相关系数均 $\geq 0.995$ ，5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标回收率在 69.6%~91.8%之间，相对标准偏差(RSD) $< 5.7\%$ 。该方法可满足猪肉样品中 $\alpha_2$ -受体激动剂的定量。

**关键词：** LCMS-8050 兽药残留 猪肉  $\alpha_2$ -受体激动剂

社会各界对“瘦肉精”食品安全问题的关注，促使了 $\beta_2$ -受体激动剂的检测技术得到了飞速发展，从而有效遏止了 $\beta_2$ -受体激动剂在动物养殖中的非法使用。而 $\alpha_2$ -受体激动剂作为一种新型的具有促进生长及提高瘦肉率作用的药物也在逐步引起关注，且在饲料行业中已有非法添加使用的趋势。早在2010年，农业部1519号公告已明确把可乐定、赛庚啶等列入了农业部《禁止在饲料和动物饮水中使用的物质》清单。《GB 31650-2019 食品中兽药最大残留限量》规定，仅赛拉嗪可用于非产奶期的牛、马等动物，其他 $\alpha_2$ -受体激动剂均禁止用于畜禽养殖，且不得检出。《GB 31660.6-2019 动物性食品中5种 $\alpha_2$ -受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》食品安全国家标准，提供了替扎尼定、赛拉嗪、溴莫尼定、安普乐定和可乐定在猪、鸡肌肉及内脏中残留检测方法，该标准已于2020年4月1日正式实施。

本文参考《GB 31660.6-2019 动物性食品中5种 $\alpha_2$ -受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》食品安全国家标准，建立了基于LCMS-8050的猪肉中5种 $\alpha_2$ -受体激动剂的测定方法。该方法快速、稳定，适合动物性食品中替扎尼定等5种 $\alpha_2$ -受体激动剂的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱仪联用系统 LCMS-8050。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 (输液泵)，DGU-20A<sub>5R</sub> (在线脱气机)，SIL-30ACMP (自动进样器)，CTO-30A (柱温箱)，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.91 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack Velox C18 (100 mm $\times$ 2.1 mm I.D., 1.8  $\mu\text{m}$ ) SGLC, P/N: 227-32010-04  
流动相：A-0.2%甲酸水溶液 B-乙腈



流速：0.3 mL/min

进样量：5  $\mu$ L (co-injection, 15  $\mu$ L 0.2%甲酸

柱温：35°C

水)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	30
4.00	Pumps	Pump B Conc.	30
4.50	Pumps	Pump B Conc.	80
5.50	Pumps	Pump B Conc.	80
5.60	Pumps	Pump B Conc.	10
8.00	Controller	Stop	

#### 质谱条件：

分析仪器：LCMS-8050

加热模块温度：300°C

离子源：ESI+

DL 温度：250°C

雾化气流速：3.0 L/min

离子源温度：400°C

加热气流速：10.0 L/min

扫描模式：多反应监测(MRM)

干燥气流速：10.0 L/min

MRM 参数：见表 2

表 2. MRM 参数

序号	化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE	Q3 Pre Bias (V)
1	替扎尼定	254.00	44.10*	-19.0	-26.0	-16.0
			210.00	-10.0	-28.0	-20.0
2	赛拉嗪	221.10	90.00*	-16.0	-23.0	-16.0
			164.10	-17.0	-26.0	-29.0
3	溴莫尼定	292.00	170.00*	-11.0	-35.0	-17.0
			212.00	-22.0	-28.0	-21.0
4	安普乐定	245.00	174.10*	-18.0	-28.0	-17.0
			209.00	-10.0	-23.0	-21.0
5	可乐定	230.00	159.90*	-17.0	-34.0	-28.0
			213.00	-18.0	-24.0	-21.0

\*定量离子对

### 1.3 标准品及试剂

标准品：盐酸替扎尼定 (Tizanidine hydrochloride, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>5</sub> · HCl, CAS:64461-82-1)、溴莫尼定 (Brimonidine, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>5</sub>, CAS:59803-98-4)、盐酸安普乐定 (Apraclonidine hydrochloride, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> · HCl, CAS:73218-79-8) 和盐酸可乐定 (Clonidine hydrochloride, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, CAS:4205-91-8), 含量均 $\geq$ 98%, 购自中检院。盐酸赛拉嗪 (Xylazine Hydrochloride, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, CAS:7361-61-7), 含量 $\geq$ 98%, 购自 TRC 公司。

试剂：SHIMSEN Styra MCX(SGLC 货号，380-00853-01)固相萃取柱，室温保存。

乙腈：色谱级，室温保存。

超纯水：蒸馏水由 Milli-Q Plus 水净化系统经去离子与二次净化制得。

甲酸：色谱级，纯度 98 %，室温保存。

碳酸钠缓冲溶液：取无水碳酸钠 10.6 g，用水溶解并稀释至 100 mL，为 A 液；取碳酸氢钠 8.4 g，用水溶解并稀释至 100 mL，为 B 液。取 A 液 90 mL、B 液 10 mL，混匀，现用现配。

## 1.4 样品及标准曲线配制

### 1.4.1 样品制备

参考《GB 31660.6—2019 动物性食品中 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》标准前处理方法：取试料 2 g（准确至 $\pm 20$ mg），于 50 mL 离心管中，加碳酸钠缓冲液 5 mL，振荡混匀，加乙酸乙酯 10 mL，充分振荡，于 8000 r/min 离心 5 min，取上清液于鸡心瓶中，下层溶液中加乙酸乙酯 10 mL 重复提取一次，合并两次上清液。于 55 $^{\circ}$ C 旋转蒸发至干，加初始流动相溶液 4.0 mL 溶解残余物，备用。SHIMSEN Styra MCX(SGLC 货号，380-00853-01)固相萃取柱依次用甲醇、水各 3 mL 活化。取备用液过柱，用水 3 mL、甲醇 3 mL 分别淋洗，抽干，5%氨水甲醇溶液 6 mL 洗脱，收集洗脱液，并用 5%氨水甲醇定容至 6 mL，上机。

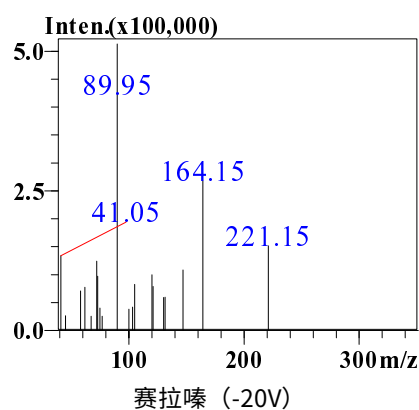
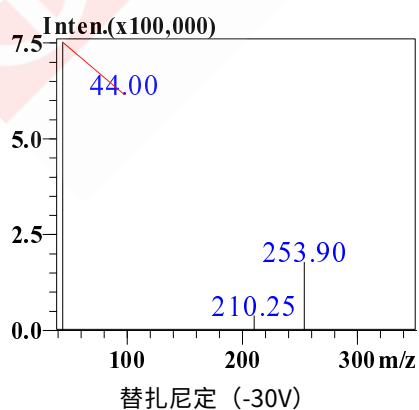
### 1.4.2 标准曲线制备

分别精密量取混合标准工作液适量，用初始比例流动相稀释配制成浓度为 0.5、1、2、10、50 和 100  $\mu$ g/L 系列混合标准工作液，临用现配。

## 2 结果讨论

### 2.1 标品质谱图与色谱图

将 100  $\mu$ g/L 混标溶液进样分析，采用产物离子扫描模式确认替扎尼定等 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂的碎片离子，如下图 1 所示，可找到标准推荐的产物离子。对空白溶剂和 0.5  $\mu$ g/L 混标溶液分析，MRM 色谱图如图 2 所示，空白溶剂无干扰，且 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂在 4 min 内实现了良好分离。



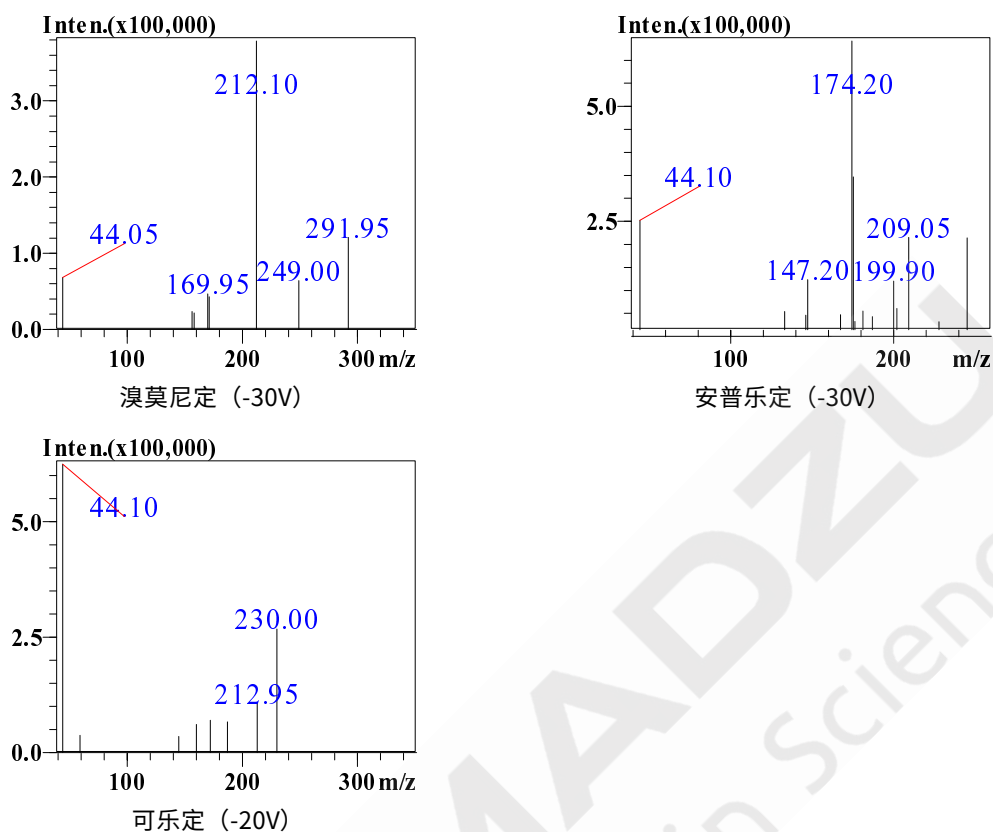


图 1.5 种  $\alpha_2$ -受体激动剂 MS2 质谱图

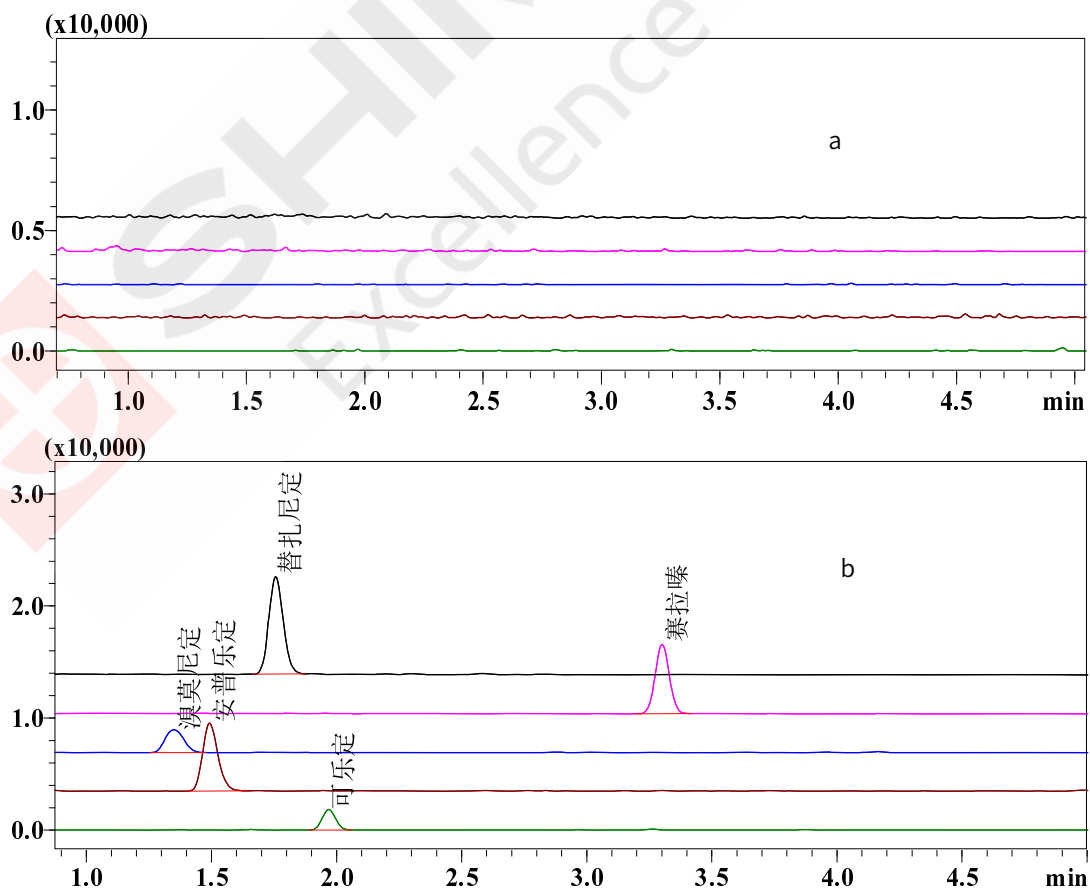


图 2. 空白溶剂 (a)、0.5  $\mu\text{g/L}$  混标 (b) 色谱图

## 2.2 线性关系及检出限、定量限

对系列混合标准曲线溶液进行分析，以面积为纵坐标，浓度为横坐标，进行线性拟合。结果如表 3 和图 3 所示，替扎尼定等 5 种目标物在 0.5-100  $\mu\text{g/L}$  范围内，线性良好，线性相关系数均  $\geq 0.995$ 。以 0.5  $\mu\text{g/L}$  数据为依据，根据信噪比  $S/N=3$ 、 $S/N=10$  计算检出限 (LOD)、定量限(LOQ)，检出限和定量限均低于 0.44  $\mu\text{g/kg}$ ，满足标准要求。

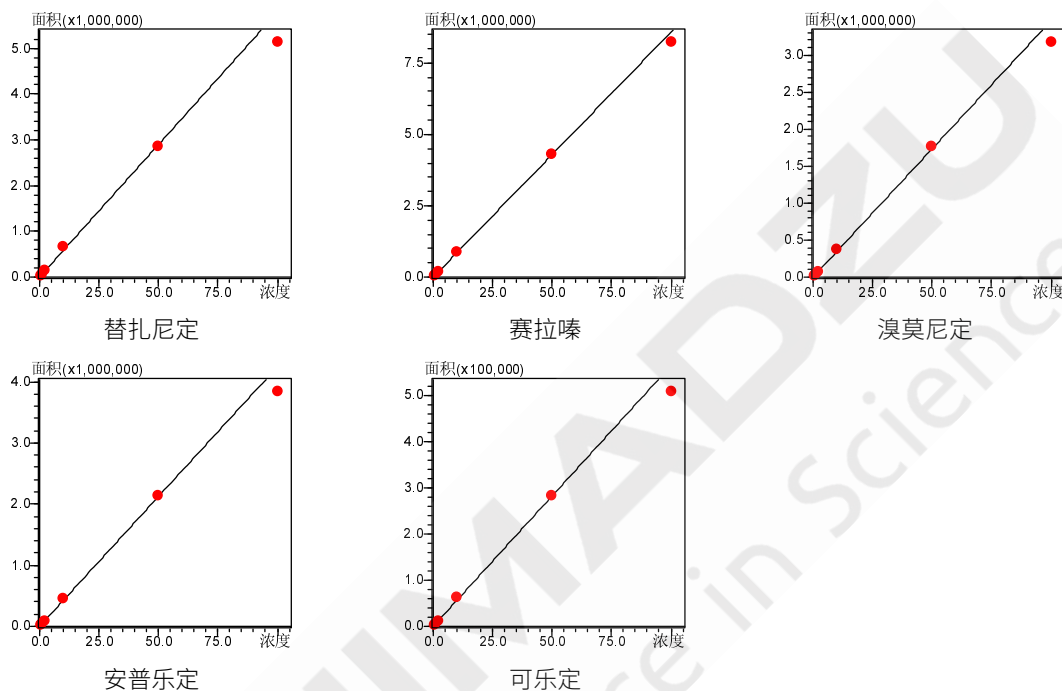


图 3. 标准曲线

表 3. 标准曲线、检出限及定量限

序号	中文名称	线性方程	相关系数 r	准确度 (%)	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/kg}$ )
1	替扎尼定	$Y = (58001.0)X + (8238.45)$	0.995	89.0-111.4	0.04	0.10
2	赛拉嗪	$Y = (85806.3)X + (6096.82)$	0.999	95.7-104.2	0.02	0.06
3	溴莫尼定	$Y = (34668.4)X + (3641.28)$	0.998	91.7-107.6	0.04	0.12
4	安普乐定	$Y = (42533.9)X + (4399.56)$	0.997	90.7-108.8	0.06	0.18
5	可乐定	$Y = (5687.90)X + (666.671)$	0.997	90.7-110.3	0.14	0.44

## 2.3 重复性考察

对 1  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续分析 6 次，计算保留时间和峰面积的 RSD。结果见表 4，保留时间  $RSD < 0.27\%$ ，峰面积的  $RSD < 4.86\%$ 。仪器稳定性良好。

表 4. 保留时间和面积 RSD

序号	中文名称	保留时间 RSD(%)	面积 RSD (%)
1	替扎尼定	0.08	1.69
2	赛拉嗪	0.05	1.91
3	溴莫尼定	0.17	4.05
4	安普乐定	0.27	4.86
5	可乐定	0.08	4.81

## 2.4 加标回收率考察

在空白猪肉样品上进行 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标回收试验, 平行 3 份。结果见表 5, 替扎尼定等 5 种目标物平均回收率在 69.6%~91.8%之间, RSD 均<5.7%。完全满足标准对于回收率的要求(60%~100%)。

表 5. 猪肉加标回收率结果

序号	中文名称	低水平 (2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
		加标回收率/%	重复性/%
1	替扎尼定	87.2	3.3
2	赛拉嗪	78.7	2.7
3	溴莫尼定	81.9	3.5
4	安普乐定	69.6	2.7
5	可乐定	91.8	5.6

## 3 结论

本文使用岛津超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪 LCMS-8050, 参考 GB 31660.6-2019 标准, 建立了猪肉中 5 种 $\alpha_2$ -受体激动剂测定方法。该方法可供相关行业参考。

# LCMS-8045 测定猪肉中赛庚啶和可乐定

**摘要：**本文使用岛津超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪 LCMS-8045，建立了动物源性食品中赛庚啶和可乐定分析方法。参考《GB 31660.7-2019 猪组织和尿液中赛庚啶和可乐定残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》食品安全国家标准，猪肉样品经酸性乙腈提取，氮吹浓缩，流动相初始比例溶液复溶，液相色谱-串联质谱测定，内标法定量。结果显示赛庚啶和可乐定线性良好，标准曲线相关系数均 $\geq 0.995$ ，1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度的加标回收率在 70.6~97.6%之间，加标回收率相对标准偏差(RSD) $< 5.6\%$ 。该方法可满足猪肉样品中赛庚啶和可乐定的定性定量测定。

**关键词：**LCMS-8045 兽药残留 猪肉 可乐定 赛庚啶

赛庚啶是一种H1受体拮抗剂，临床上用于荨麻疹、湿疹、过敏性和接触性皮炎，同时，赛庚啶具有抗5-羟色胺的作用，可抑制下丘脑饱觉中枢而刺激食欲增加体重，用于畜禽养殖可以促进生长。可乐定是一种 $\alpha_2$ 受体激动剂，属于咪唑啉衍生物，在临床上，具有显著促进激素水平升高的作用，在畜禽养殖中使用可促进腺垂体生长激素分泌，提高生长性能，改善胴体品质。这两种化合物是市场上发现的新型违禁添加物。

早在2010年，农业部1519号公告已明确把可乐定、赛庚啶等列入了农业部《禁止在饲料和动物饮水中使用的物质》清单。2019年10月发布了《GB 31650-2019 食品中兽药最大残留限量》，将“不再收载禁止药物及化合物清单”，2020年4月1日起执行。这表明，赛庚啶和可乐定均不得用于动物养殖，且不应在动物性产品中检出。

本文参考《GB 31660.7-2019 猪组织和尿液中赛庚啶和可乐定残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》食品安全国家标准，建立了基于岛津LCMS-8045的猪肉中赛庚啶和可乐定的测定方法。该方法快速、稳定，适合动物性食品中赛庚啶和可乐定的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱仪联用系统 LCMS-8045。具体配置为 LC-20AD<sub>XR</sub>×2（输液泵），DGU-20A<sub>5R</sub>（在线脱气机），SIL-20ACMP（自动进样器），CTO-20AC（柱温箱），CBM-20A 系统控制器，LCMS-8045 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.91 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack Velox C18（100 mm×2.1 mm I.D., 1.8  $\mu\text{m}$ ）SGLC, P/N: 227-32010-04

流动相：A-0.1%甲酸水溶液 B-乙腈

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C



进样量：2  $\mu$ L

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.00	Pumps	Pump B Conc.	60
4.50	Pumps	Pump B Conc.	95
5.50	Pumps	Pump B Conc.	95
5.60	Pumps	Pump B Conc.	20
8.00	Controller	Stop	

#### 质谱条件：

分析仪器：LCMS-8045  
离子源：ESI+  
雾化气流速：3.0 L/min  
加热气流速：10.0 L/min  
干燥气流速：10.0 L/min  
加热模块温度：300°C  
DL 温度：250°C  
离子源温度：400°C  
扫描模式：多反应监测(MRM)  
MRM 参数：见表 2

表 2. MRM 参数

序号	化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE	Q3 Pre Bias (V)
1	赛庚啉	288.20	191.00*	-13.0	-30.0	-19.0
			215.00	-14.0	-51.0	-20.0
2	二苯拉林(内标)	282.20	116.10	-12.0	-32.0	-11.0
3	可乐定	230.10	159.80*	-19.0	-37.0	-28.0
			213.00	-16.0	-23.0	-21.0
4	可乐定-D4 (内标)	234.10	216.90	-11.0	-26.0	-22.0

\*定量离子对

### 1.3 标准品及试剂

标准品：盐酸赛庚啉 (Cyproheptadine hydrochloride,  $C_{21}H_{21}N \cdot HCl$ , CAS号:969-33-5)、盐酸可乐定 (Clonidine hydrochloride,  $C_9H_{10}Cl_3N_3$ , CAS号:4205-91-8)：含量均 $\geq$ 98.0%，购自中检院。盐酸二苯拉林 (Diphenylpyraline,  $C_9H_{13}NO \cdot HCl$ , CAS号:61-76-7)、盐酸可乐定-D4 (Clonidine-D4 hydrochloride,  $C_9H_6D_4Cl_3N_3$ )：含量均 $\geq$ 98%，购自TRC公司。

试剂：WondaSep C18 粉末，购自岛津实验器材有限公司 (SGLC)，室温保存。

乙腈：色谱级，室温保存。

实验用水：由 Milli-Q Plus 水净化系统经去离子与二次净化制得。

甲酸：色谱级，纯度 98%，室温保存。

### 1.4 样品及标准曲线配制

#### 1.4.1 样品制备

参考《GB 31660.7—2019 猪组织和尿液中赛庚啶和可乐定残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》标准前处理方法：取试料 2 g（准确至±20 mg），于 50 mL 离心管中，加 50  $\mu$ L 混合内标工作液，加 C18 粉 0.5 g，振荡混匀，加 1%甲酸乙腈 10 mL，充分振荡，于 8000 r/min 离心 5 min，取上清液，于离心管中，50°C 水浴氮气吹干。加流动相初始比例溶液 1.0 mL 使溶解，0.22  $\mu$ m 滤膜滤过，液相色谱-串联质谱仪测定。

#### 1.4.2 标准曲线配制

##### 1.4.2.1 标准储备液（1 mg/mL）

取盐酸赛庚啶、盐酸可乐定、盐酸二苯拉林和盐酸可乐定-D4 标准品各约 10 mg，精密称定，分别于 10 mL 量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，配制成浓度分别为 1 mg/mL 的盐酸赛庚啶、盐酸可乐定、盐酸二苯拉林和盐酸可乐定-D4 标准储备液。4°C 下保存，有效期 6 个月。

##### 1.4.2.2 混合标准工作液（10 $\mu$ g/mL）

分别精密量取盐酸赛庚啶和盐酸可乐定标准储备液各 1 mL，于 100 mL 量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，制成浓度为 10  $\mu$ g/mL 的盐酸赛庚啶和盐酸可乐定标准工作液。4°C 下保存，有效期 3 个月。

##### 1.4.2.3 混合内标中间液

分别精密量取盐酸二苯拉林储备液 100  $\mu$ L、盐酸可乐定-D4 储备液 1 mL，于 100 mL 量瓶中，用甲醇稀释至刻度，配制成含盐酸二苯拉林 1  $\mu$ g/mL 和盐酸可乐定-D4 10  $\mu$ g/mL 的混合内标中间液。于 4°C 下保存，有效期 1 个月。

##### 1.4.2.4 混合内标工作液

精密量取混合内标中间液 1 mL，于 10 mL 量瓶中，用乙腈-0.1%甲酸溶液稀释至刻度，配制成含盐酸二苯拉林 100 ng/mL 和盐酸可乐定-D4 1  $\mu$ g/mL 的混合内标工作液，临用现配。

##### 1.4.2.5 标准曲线制备

精密量取混合标准工作液和混合内标工作液适量，用乙腈-0.1%甲酸溶液稀释成赛庚啶和可乐定浓度为 0.5、1、5、10、50 和 100  $\mu$ g/L 系列混合标准工作液，其中含盐酸二苯拉林的浓度和盐酸可乐定-D4 的浓度分别为 5  $\mu$ g/L 和 50  $\mu$ g/L，临用现配。

## 2 结果讨论

### 2.1 标品质谱图与色谱图

对 100  $\mu$ g/L 混标溶液进行分析，采用产物离子扫描模式确认赛庚啶、可乐定及其内标的碎片离子，如下图 1 所示。对空白溶剂和 0.5  $\mu$ g/L 混标溶液分析，MRM 色谱图如图 2 所示，色谱响应高，空白溶剂无干扰，赛庚啶和可乐定在 4.5 min 内实现了良好分离。

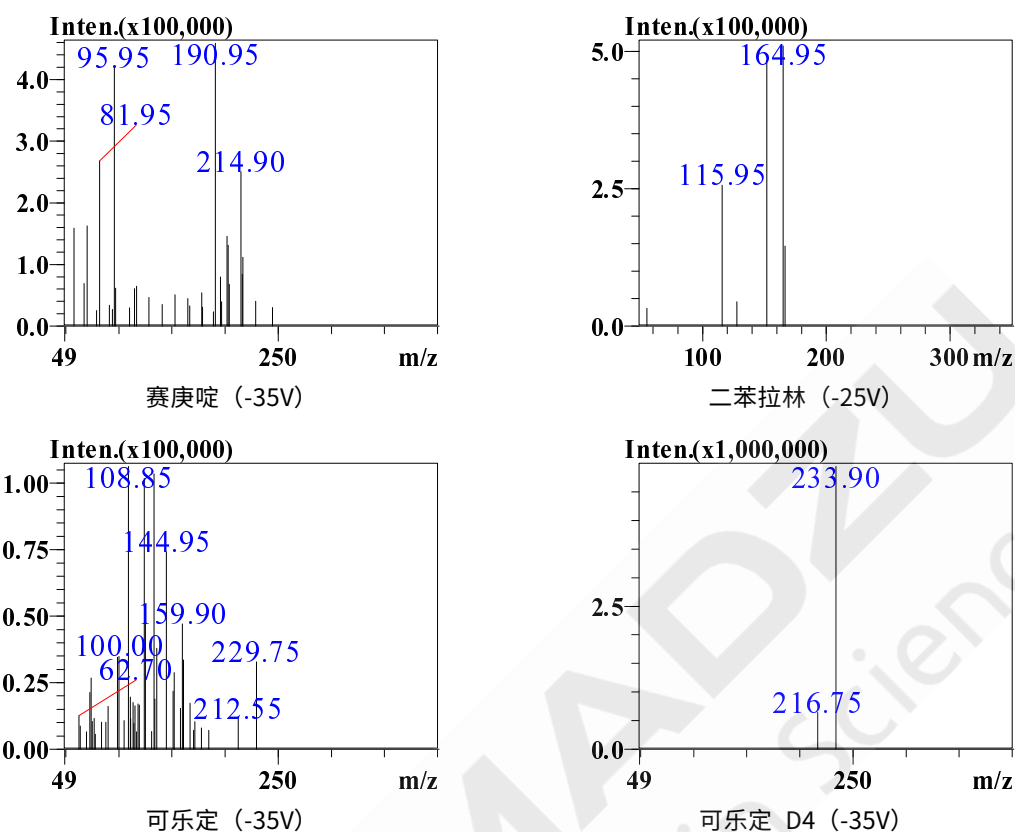


图 1. 赛庚啉和可乐定及相应内标 MS2 质谱图

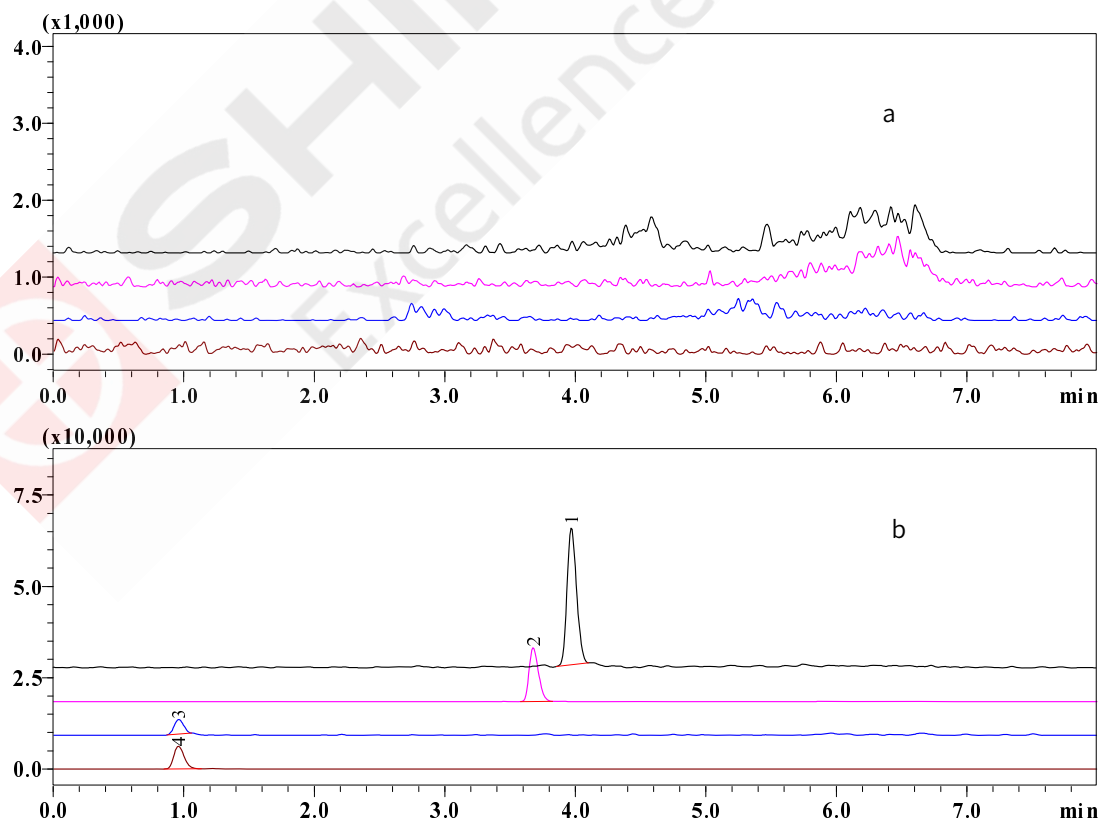


图 2. 空白溶剂 (a)、0.5  $\mu\text{g/L}$  混标 (b) 色谱图 (1、赛庚啉, 2、二苯拉林, 3、可乐定, 4、可乐定-D4)

## 2.2 线性关系及检出限、定量限

对系列混合标准曲线溶液进行分析，以面积比为纵坐标，浓度比为横坐标，进行线性拟合。结果如表 3 所示，赛庚啶及可乐定在 0.5-100  $\mu\text{g/L}$  范围内，线性良好，线性相关系数均  $>0.995$ 。以 0.5  $\mu\text{g/L}$  数据为依据，根据信噪比  $S/N=3$ 、 $S/N=10$  计算检出限 (LOD)、定量限(LOQ)，检出限和定量限均低于 0.5  $\mu\text{g/kg}$ ，完全满足标准要求。

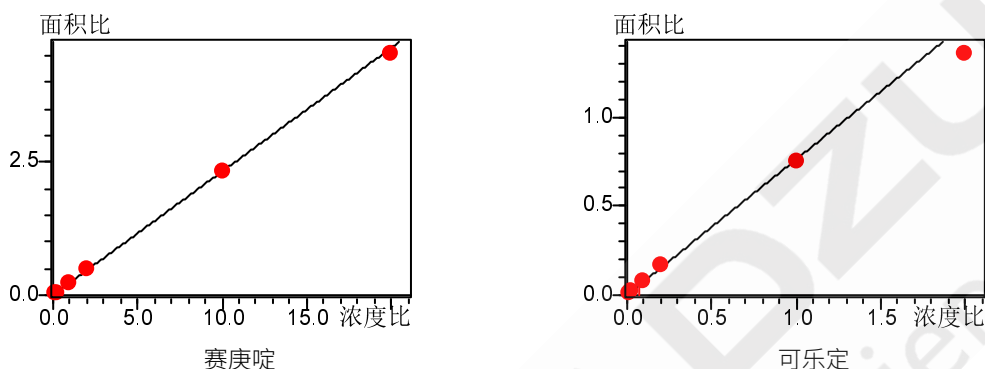


图 3. 赛庚啶和可乐定标准曲线

表 3. 标准曲线、检出限及定量限

中文名称	线性方程	相关系数 r	准确度 (%)	检出限( $\mu\text{g/kg}$ )	定量限( $\mu\text{g/kg}$ )
赛庚啶	$Y = (0.232364)X + (0.004906)$	0.999	96.7-104.7	0.01	0.03
可乐定	$Y = (0.760552)X + (0.00230698)$	0.997	90.4-108.2	0.12	0.36

## 2.3 重复性考察

对 5  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续分析 6 次，计算保留时间和峰面积的 RSD。结果见表 4，赛庚啶、可乐定的保留时间  $\text{RSD} < 0.2\%$ ，峰面积的  $\text{RSD} < 4.1\%$ 。仪器稳定性良好。

表 4. 保留时间和面积 RSD

序号	中文名称	保留时间 RSD(%)	面积 RSD (%)
1	赛庚啶	0.08	0.81
2	二苯拉林(内标)	0.10	0.75
3	可乐定	0.19	4.05
4	可乐定-D4(内标)	0.12	1.17

## 2.4 加标回收率考察

在空白猪肉样品上进行低、高水平 (1  $\mu\text{g/kg}$ 、10  $\mu\text{g/kg}$ ) 的加标回收试验，每个浓度平行 3 次。结果见表 5，赛庚啶及可乐定平均回收率在 70.6~97.6%之间，RSD 均小于 5.6%。

表 5. 猪肉加标回收率结果

中文名称	低水平 (1 µg/kg)		高水平 (10 µg/kg)	
	加标回收率/%	重复性/%	加标回收率/%	重复性/%
赛庚啉	70.9	1.7	70.6	4.3
可乐定	97.6	5.6	95.4	4.8

## 2.5 实际样品测定

取 2 份猪肉样品，各平行制备两份，上机测定，两份样品均未检出赛庚啉和可乐定，如图 4 所示。

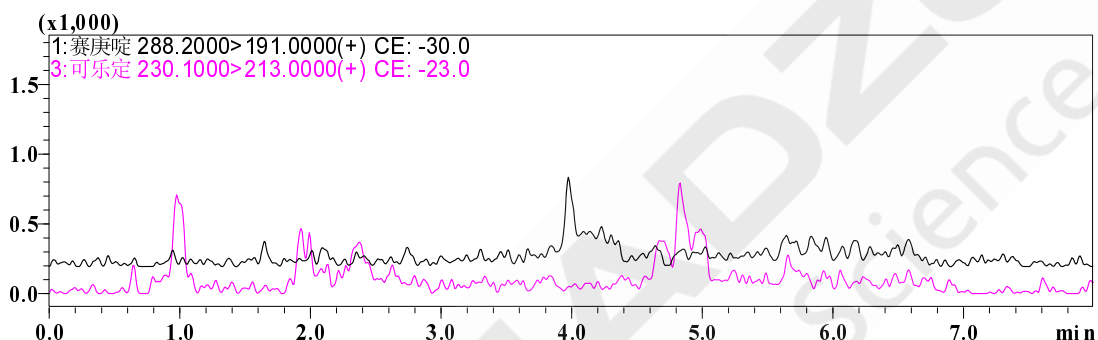


图 4. 猪肉样品色谱图

## 3 结论

本文使用岛津超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪 LCMS-8045，参考《GB 31660.7-2019 猪组织和尿液中赛庚啉和可乐定残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》食品安全国家标准，建立了猪肉中赛庚啉和可乐定的测定方法。该方法可供相关行业参考。

# LCMS-8045 测定牛奶中氮氨基菲啶残留量

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定牛奶中氮氨基菲啶残留量的方法。结果表明：该方法在 4 min 内完成对氮氨基菲啶的检测。氮氨基菲啶在 20 ng/mL~1000 ng/mL 浓度范围内线性良好，校准曲线线性相关系数  $r$  在 0.999 以上，且精密度和回收率实验结果良好。此方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，且操作简单，可用于牛奶中氮氨基菲啶残留量的快速检测。

**关键词:** 三重四极杆质谱 牛奶 氮氨基菲啶

氮氨基菲啶(isometamidium, ISM)是目前国内外应用最广泛的治疗锥虫感染的药物之一。由于氮氨基菲啶可有效抑制锥虫细胞内的 RNA 和 DNA 聚合酶活性，干扰锥虫核酸的合成，常被用于牛羊等动物寄生虫病的预防和治疗。在养殖过程中，由于对治疗用量、使用次数和休药期认识不足或忽视，容易导致氮氨基菲啶药物在动物可食性下游产品中残留，进而随着食物链进入人体，对公众的健康造成潜在威胁。近年来，食品安全问题引起了全社会的广泛关注，而兽药残留问题是影响动物源食品安全的主要因素之一。我国《GB 31650—2019 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》规定：牛肉和牛奶中氮氨基菲啶的最大残留限量值为 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前，国内外关于氮氨基菲啶残留检测的报道较少，主要测定方法有高效液相色谱法(HPLC)和高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)等。其中，LC-MS/MS 法具有很高的选择性和灵敏度，适合于复杂基体中的痕量物质分析，且准确度高。本文参照国家标准检测方法 GB 31660.8—2019《食品安全国家标准 牛可食性组织及牛奶中氮氨基菲啶残留量的测定》，采用乙腈和甲酸铵-甲醇溶液提取，正己烷脱脂，使用岛津超高效液相色谱与 LCMS-8045 质谱仪联用系统对牛奶中氮氨基菲啶残留量进行测定。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于牛奶中氮氨基菲啶残留量的快速测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8045 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.91 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：SHIMADZU Shim-pack GISS-HP C18 (50 mm $\times$ 2.1 mm I.D., 1.9  $\mu\text{m}$ ) (P/N: 227-30048-01)



流动相：A 相-0.1%甲酸水溶液；B 相-0.1%甲酸乙腈溶液

流 速：0.50 mL/min

进样体积：1  $\mu$ L

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 20%，时间程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
3.50	Pumps	Pump B Conc.	90
3.60	Pumps	Pump B Conc.	20
4.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：	ESI，正离子模式	脱溶剂管温度：	250 $^{\circ}$ C
离子源接口电压：	4.0 kV	加热模块温度：	400 $^{\circ}$ C
雾化气：	氮气 3.0 L/min	接口温度：	300 $^{\circ}$ C
干燥气：	氮气 10 L/min	扫描模式：	多反应监测(MRM)
加热气：	空气 10 L/min	MRM 参数：	见表 2
碰撞气：	氩气	驻留时间：	100 ms

表 2. MRM 参数

化合物名称	CAS No.	监测离子对	Q1 pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
氮氨菲啶	4174-69-0	460.2>298.1*	-34	-54	-22
		460.2>313.1	-34	-45	-24

注：\*表示定量离子对

### 1.3 样品前处理方法

参考 GB 31660.8—2019《食品安全国家标准 牛可食性组织及牛奶中氮氨菲啶残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》。

### 1.4 基质标准溶液的配制

精密量取 10  $\mu$ g/mL 氮氨菲啶标准工作溶液适量，于经提取蒸干后的空白牛奶样品残余物中，用适量 80%甲醇溶液溶解并稀释至 2.0 mL，使氮氨菲啶浓度为 20、50、100、250、500、1000 ng/mL，滤过，制成系列基质匹配标准工作溶液，供液相色谱-串联质谱仪测定。以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 标准样品的 MRM 色谱图

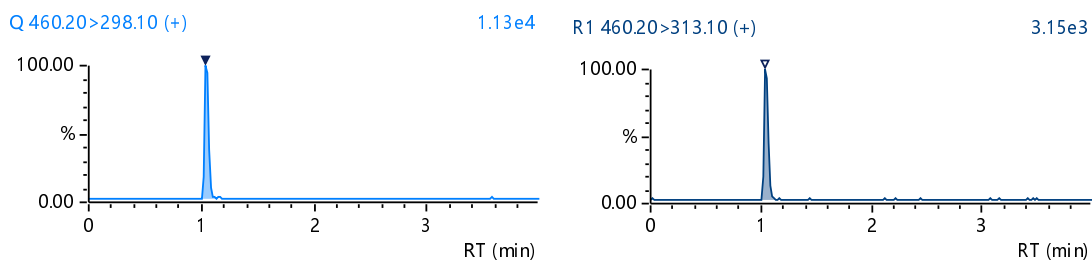


图 1. 氮氨菲啶基质匹配标准样品的 MRM 色谱图(20 ng/mL)

## 2.2 标准曲线与检出限

将不同浓度的氮氨菲啶基质匹配标准工作液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 2 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

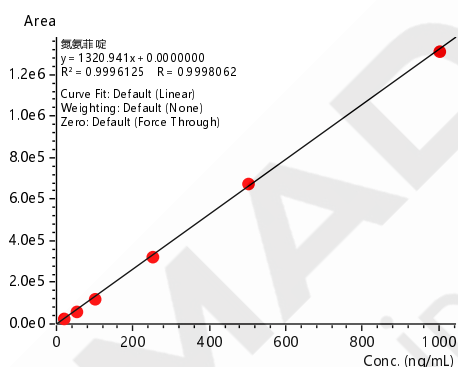


图 2. 氮氨菲啶校准曲线

表 3. 标准曲线与检出限信息

化合物	校准曲线	r	线性范围 (ng/mL)	准确度	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
氮氨菲啶	$Y = (1320.94)X$	0.9998	20~1000	90.2-102.5%	8	2.5

## 2.3 精密度实验

对 50 ng/mL、100 ng/mL 和 200 ng/mL 不同浓度的氮氨菲啶基质标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度样品中氮氨菲啶保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.24% ~ 0.39% 和 0.80% ~ 1.03% 之间，仪器精密度良好。

表 4. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

Conc. (ng/mL)	RSD% (R.T.)	RSD%(Area)
50	0.37	0.80
100	0.24	1.03
200	0.39	0.92

## 2.4 回收率实验

称取空白牛奶样品，加入少量氮氨基菲啶标准溶液，使加标浓度分别为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。按照 1.3 样品前处理方法提取净化后，测定氮氨基菲啶的加标回收率。空白牛奶样品 MRM 色谱图如 3 所示，10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品 MRM 色谱图如 4 所示，加标回收率结果见表 5。由结果可知，该方法灵敏度高，准确率高，可以满足国家标准检测方法 GB 31660.8—2019《食品安全国家标准 牛可食性组织及牛奶中氮氨基菲啶残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》检测要求。

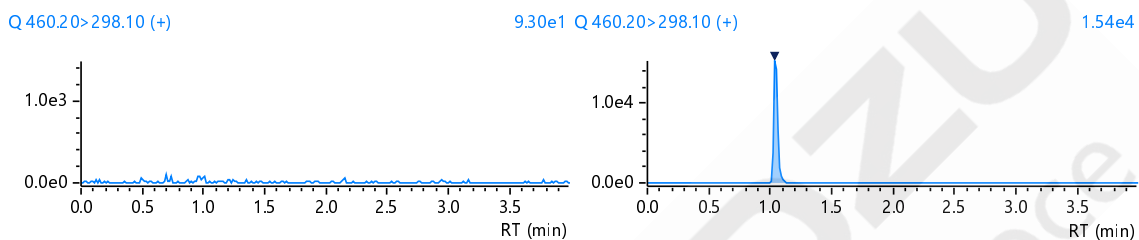


图 3. 空白牛奶样品 MRM 图谱

图 4. 氮氨基菲啶的加标样品 MRM 图谱(10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

表 5. 氮氨基菲啶的加标回收率结果(n=3)

名称	加标水平( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率%
氮氨基菲啶	10	103.4
	40	91.4
	80	88.2

## 3. 结论

采用 LC-MS/MS 法测定牛奶中氮氨基菲啶残留量，具有定性定量结果准确、灵敏度高的优点，在食品安全检测领域得到了越来越多的应用。本研究建立了一种使用岛津超高效液相色谱 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用测定牛奶中氮氨基菲啶残留量的方法。该方法使用 Shim-pack GISS C18 色谱柱，在 4min 内完成对氮氨基菲啶的检测。氮氨基菲啶在 20  $\text{ng}/\text{mL}$ ~1000  $\text{ng}/\text{mL}$  浓度范围内线性良好，校准曲线线性相关系数  $r$  在 0.999 以上，且精密度和回收率实验结果良好。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，且操作简单，可用于牛奶中氮氨基菲啶的快速分析。

# Nexera LC-40 测定鸡肉组织中乙氧酰胺苯甲酯的残留量

**摘要:** 本文建立了高效液相色谱法测定鸡肉组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的方法。样品参照国标《GB 31660.9-2019》中的前处理方式, 分别进行提取、净化, 然后进行上机分析。乙氧酰胺苯甲酯在 0.05-5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内具有较好的线性关系, 线性相关系数  $r > 0.9998$ , 检出限为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标回收实验回收率在 82.3-85.6%之间, 连续 6 次进样保留时间 RSD%为 0.016-0.029%、峰面积 RSD%为 0.012-0.614%, 系统精密度良好。

**关键词:** 高效液相色谱法 乙氧酰胺苯甲酯 鸡肉组织

乙氧酰胺苯甲酯作为抗球虫药的增效剂, 可有效抑制鸡排出感染的巨型艾美耳球虫卵。但过量的药物使用可能会在动物体内滞留或蓄积, 人食用动物组织后随之进入人体系统, 严重危害人体健康。

2020年4月1号开始《GB 31660.9-2019 家禽可食性组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的测定 高效液相色谱法》标准开始实施, 该标准中严格规定了乙氧酰胺苯甲酯在家禽肌肉组织中的检测限为20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 在肝脏和肾脏组织中的检测限为50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本实验参照标准中的实验条件, 使用岛津Nexera LC-40超高效液相色谱仪对鸡肉组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量进行测定, 结果表明, 该方法检测灵敏度高, 重复性好, 可以满足标准中的检测要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 液相色谱仪, 包括 CBM-40Lite 系统控制器, LC-40B X3 输送泵, SIL-40C X3 自动进样器, CTO-40S 柱温箱, SPD-40 检测器, LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

色谱柱: Shim-pack GIST C18 (250 mm x 4.6 mm I.D., 5 $\mu\text{m}$ , P/N:227-30017-08)	柱温: 40°C
流动相: A: 水; B: 乙腈	检测波长: 270 nm
流速: 1 mL/min	进样体积: 10 $\mu\text{L}$
	洗脱方式: 等度洗脱, A: B=70: 30

### 1.3 标准品与试剂

标准品: 购于天津阿尔塔科技有限公司, 于-20°C冰箱保存, 备用。

试剂: 硅酸镁固相萃取柱 (1 g / 6 mL), 购于上海安谱。

乙腈: 色谱级, 室温保存。

实验用水：由 Milli-Q Plus 水净化系统经去离子与二次净化制得。

## 1.4 样品前处理

提取：称取5 g鸡肉组织，于50 mL离心管中，依次加入15 mL乙腈、10 g无水硫酸钠、10 mL正己烷，盖上离心管盖，涡旋混匀1 min，震荡5 min。4000 r/min下离心10 min。取下层乙腈于离心管中，沉淀中再加入乙腈15 mL，重新提取一次，合并两次乙腈提取液，45°C旋转蒸发至近干。加入正己烷-丙酮（9:1）5 mL使其溶解，超声30 s，摇匀后转移至10 mL离心管，4000 r/min离心10 min，取上清液备用。

净化：硅酸镁固相萃取柱用6 mL甲醇预洗，取上清液1 mL过柱，6 mL正己烷淋洗，然后用6 mL甲醇洗脱，收集洗脱液，浓缩至1 mL，过0.45 μm微孔滤膜后上机分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图和标准曲线

精密量取乙氧酰胺苯甲酯标准品适量，用甲醇稀释成浓度为0.05、0.1、0.25、0.5、1、2.5、5 μg/mL七个浓度的标准溶液，按1.2中的分析条件进行测定，乙氧酰胺苯甲酯标准品溶液色谱图如图1所示。

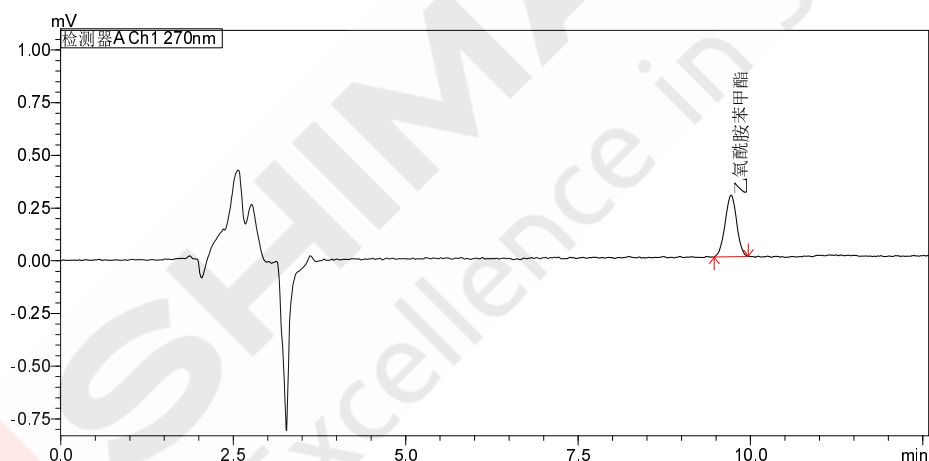


图 1. 标准品溶液色谱图 (0.1 μg/mL)

以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图2所示。所得曲线线性关系良好，线性方程、线性范围、相关系数和检出限见表1。

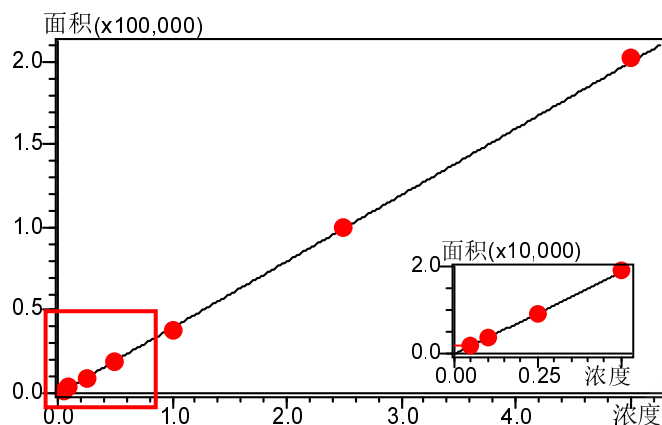


图 2. 乙氧酰胺苯甲酯标准品校准曲线

表 1. 校准曲线参数

中文名称	标准曲线	相关系数 r	线性范围 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
乙氧酰胺苯甲酯	$Y = 40013.7X - 485.487$	0.9998	0.05-5	10	20

## 2.2 精密度实验

按照1.2分析条件测定，选择浓度为0.1、0.5和2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准品溶液分别连续进样测定6次，重复性色谱图如图3所示。乙氧酰胺苯甲酯的保留时间RSD%为0.016-0.029%；峰面积RSD%为0.012-0.614%，结果见表2。精密度实验结果表明，Nexera LC-40超高效液相色谱仪具有良好的精密度。

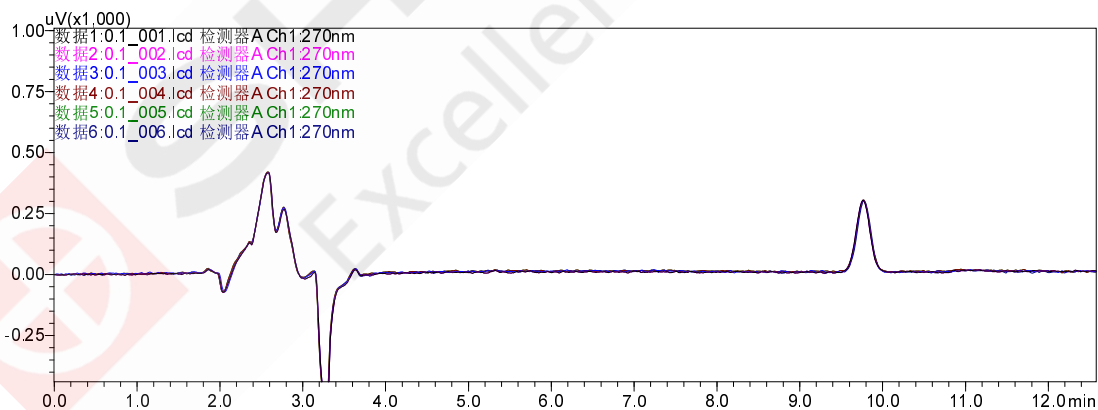


图 3. 标准品溶液 6 针重复性色谱图 (浓度 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表 2. 乙氧酰胺苯甲酯保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD% (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )		RSD% (0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )		RSD% (2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
乙氧酰胺苯甲酯	0.029	0.614	0.026	0.311	0.016	0.012

### 2.3 回收率试验

称取空白鸡肉样品，加入一定量乙氧酰胺苯甲酯标准品，使加标浓度为 100、500、1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照 2.中所述前处理方式处理加标样品，然后按 1.2 中条件进行测试，计算平均回收率。空白鸡肉样品色谱图见图 4，空白基质中未检出乙氧酰胺苯甲酯。500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品的回收色谱图见图 5，各添加水平的平均回收率在 82.3-85.6%之间，满足该标准中规定的肌肉组织中 50-1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  添加水平的回收率为 70.0%-110%，结果详见表 3。

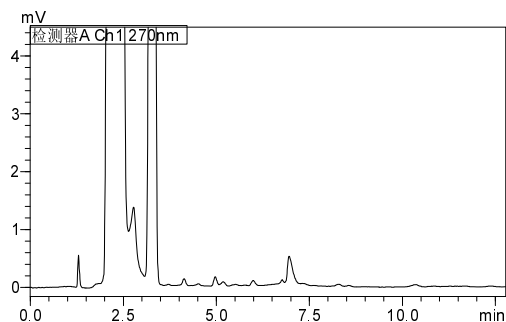


图 4. 空白样品色谱图

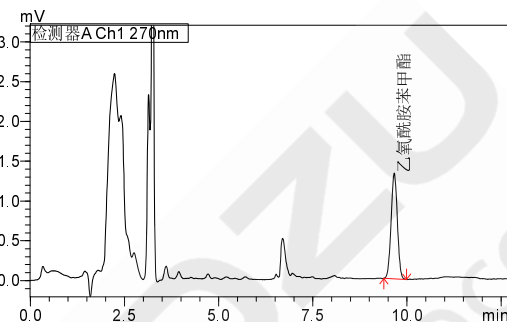


图 5. 加标样品色谱图 (加标量 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

表 3. 加标回收率 (n=3)

名称	加标水平( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率%
乙氧酰胺苯甲酯	100	82.3
	500	84.5
	1000	85.6

### 3 结论

本文采用岛津 Nexera LC-40 超高效液相色谱系统，参考《GB 31660.9-2019 家禽可食性组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的测定 高效液相色谱法》中规定的检测方法，建立了一种测定鸡肉组织中乙氧酰胺苯甲酯残留量的方法。该方法检测灵敏度高，重复性好，乙氧酰胺苯甲酯在 0.05-5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内具有较好的线性关系，线性相关系数  $r > 0.9998$ ，检出限为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加标回收实验回收率在 82.3-85.6%之间，连续 6 次进样保留时间 RSD%为 0.016-0.029%、峰面积 RSD%为 0.012-0.614%，系统精密度良好。实验表明，该方法完全满足标准中的各项规定，可用于鸡肉组织中乙氧酰胺苯甲酯的检测。





本公司三条工厂获得 ISO 认证

## ⊕ 岛津企业管理 ( 中国 ) 有限公司 / 岛津 ( 香港 ) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F  
 邮政编码: 100020  
 电话: (010) 8525-2310/2312  
 传真: (010) 8525-2326/2329

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
 邮政编码: 200233  
 电话: (021) 3419-3888  
 传真: (021) 3419-3666

### 沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11F  
 邮政编码: 110016  
 电话: (024) 2325-5577  
 传真: (024) 2383-6378

### 四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层  
 邮政编码: 610015  
 电话: (028) 8619-8421/8422  
 传真: (028) 8619-8420

### 武汉

湖北省武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
 邮政编码: 430060  
 电话: (027) 59080488  
 传真: (027) 59080470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦4-5楼  
 邮政编码: 510656  
 电话: (020) 37183888  
 传真: (020) 37183804

### 西安

陕西省西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
 邮政编码: 710000  
 电话: (029) 6273-7878  
 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座  
 邮政编码: 830000  
 电话: (0991) 230-6271/6272  
 传真: (0991) 230-6273

### 昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室  
 邮政编码: 650021  
 电话: (0871) 315-2987  
 传真: (0871) 315-2991

### 南京

南京市鼓楼区汉中路2号金陵饭店亚太商务楼27层B单元  
 邮政编码: 210005  
 电话: (025) 8689-0258  
 传真: (025) 8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室  
 邮政编码: 400010  
 电话: (023) 6380-6057/6058  
 传真: (023) 6380-6551

### 深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼P2.6-1C  
 邮政编码: 518042  
 电话: (0755) 8340-2852  
 传真: (0755) 8389-3100

### 河南

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
 邮政编码: 450007  
 电话: (0371) 8663-2981  
 传真: (0371) 8663-2982

### 香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City,  
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong  
 电话: (00852) 2375-4979  
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证  
 注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知