

LC-MS/MS快速检测可食组织兽药残留

Rapid determination of agricultural and veterinary drug residues in Edible animal tissue by LC-MS / MS

刘青¹, 张小刚¹, 杨总¹, 黄文杰², 李荷香², 刘冰洁¹, 郭立海¹

Liu Qing¹, Zhang Xiaogang¹, Yang Zong¹, Chen Qing², Huang Wenjie², Li Henxiang², Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX Application Support Center, China

² Jiangxi Huaxing Testing Co., Ltd

Keywords: 兽药; 可食组织; 吡利霉素; 抗球虫药物; 维吉尼亚霉素M1

引言

随着经济快速增长以及生活水平提高,消费者对食品质量安全的关注度日益上升。同时可食组织作为中国人特有的饮食习惯,其质量安全问题也受到人民群众的广泛关注和政府部门的高度重视。在这样的背景下,农业农村部、国家卫生健康委员会和国家市场监督管理总局公告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)国家标准颁布实施,并新增了可食组织的限量标准。本文采用高效液相色谱串联质谱建立了对于新颁布实施的可食组织产品的兽药检测标准进行了前处理和方法学验证工作,该方案的优势和特点。

- 方法全面:** 覆盖2022版本所有可食组织系列标准GB 31613.4、GB 31613.5、GB 31613.6中的化合物种类;
- 方法灵敏度高:** 可食组织基质中所有化合物的灵敏度均满足以上标准的限量要求;
- 紧扣标准:** 所有可食组织基质的前处理方法均与标准保持一致,满足检验需求,实用性强;

1 实验方法

1.1 样品前处理

本实验的前处理方法全部按照标准的要求进行;

方法1: GB 31613.4-2022牛可食性组织中吡利霉素残留量的测定液相色谱-串联质谱法

方法2: GB 31613.5-2022 鸡可食性组织中抗球虫药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法

方法3: GB 31613.6-2021猪和家禽可食性组织中维吉尼亚霉素M1残留量的测定液相色谱-串联质谱法

1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™ 系统

色谱柱: Phenomenex C18 (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)

流动相: A为0.1%的甲酸(5 mmol/L乙酸铵溶液), B为甲醇

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40°C

洗脱程序: 梯度洗脱

1.3 质谱条件

质谱系统: SCIEX 三重四级杆系统

扫描模式: 多反应监测MRM;

离子源: ESI源;

喷雾电压 (IS): 5500/4500V; 离子源温度 (TEM): 550°C;

气帘气 (CUR): 35 psi; 碰撞气 (CAD): Medium;

雾化气 (GS1): 55 psi; 辅助雾化气 (GS2): 55 psi;

MRM离子对见 (表1)。

2 实验结果与讨论

2.1 色谱条件优化

针对上述不同的实验的前处理，实验详细优化了色谱条件，比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相，有效的避开基质干扰，定量结果更准确。

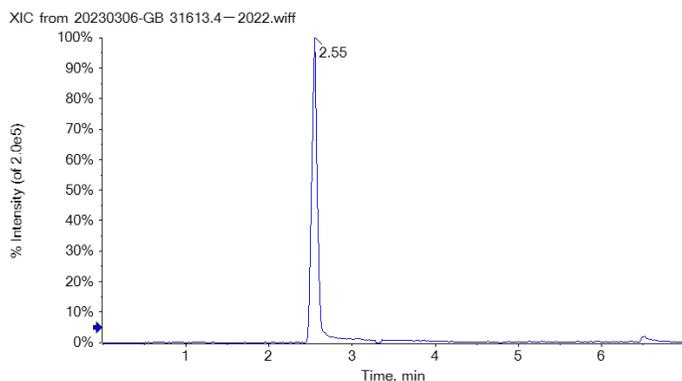


图1. 基质加标吡利霉素提取离子流图(GB 31613.4-2022)

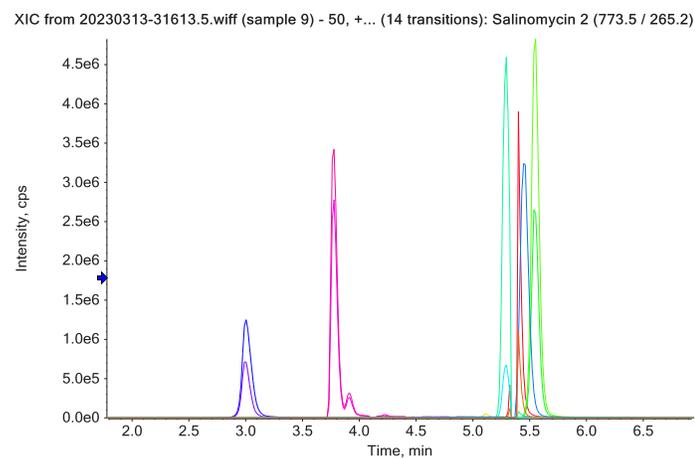


图2. 基质加标抗球虫药物残留量提取离子流图(GB 31613.5-2022)

2.2 方法考察了重复性、线性等

实验分别按照前述前处理方法，选取适用的可食组织空白基质添加比1倍和10倍地定量限两个浓度，每个浓度重复6次，准确度在80.48%-112.53%之间（ $n=6$ ），相对标准偏差小于2.15%（表2），实验结果表明该方法具有较好的准确度以及良好的稳定性。基质加标曲线相关系数均大于 $r>0.995$ （图4），表明线性良好。该实验方法完全满足标准定量检测的要求。

表2. 离子对信息

| 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 化合物名称 | 去簇电压(V) | 碰撞能量(eV) | 标准编号 |
|-----------|-----------|-------------|---------|----------|-----------------|
| 411.2 | 363 | 吡利霉素 1 | 60 | 20 | GB 31613.4-2022 |
| 411.2 | 112.1 | 吡利霉素 2 | 60 | 40 | GB 31613.4-2022 |
| 414 | 100 | 常山酮 1 | 90 | 46 | GB 31613.5-2022 |
| 414 | 120.1 | 常山酮 2 | 90 | 28 | GB 31613.5-2022 |
| 334 | 137.8 | 氯苯胍 1 | 110 | 30 | GB 31613.5-2022 |
| 334 | 154.8 | 氯苯胍 2 | 110 | 30 | GB 31613.5-2022 |
| 773.5 | 431.2 | 盐霉素 1 | 135 | 70 | GB 31613.5-2022 |
| 773.5 | 265.2 | 盐霉素 2 | 135 | 70 | GB 31613.5-2022 |
| 693.3 | 461.2 | 莫能菌素 1 | 80 | 46 | GB 31613.5-2022 |
| 693.3 | 479.3 | 莫能菌素 2 | 80 | 46 | GB 31613.5-2022 |
| 787.5 | 431.2 | 甲基盐霉素 1 | 140 | 69 | GB 31613.5-2022 |
| 787.5 | 531.3 | 甲基盐霉素 2 | 140 | 63 | GB 31613.5-2022 |
| 939.5 | 877.4 | 马度米星胺 1 | 80 | 45 | GB 31613.5-2022 |
| 939.5 | 895.5 | 马度米星胺 2 | 80 | 65 | GB 31613.5-2022 |
| 613.4 | 377.3 | 拉沙洛西 1 | 150 | 52 | GB 31613.5-2022 |
| 613.4 | 595.4 | 拉沙洛西 2 | 150 | 42 | GB 31613.5-2022 |
| 526.2 | 508.3 | 维吉尼亚霉素 M1 1 | 90 | 18 | GB 31613.6-2022 |
| 526.2 | 355.1 | 维吉尼亚霉素 M1 2 | 90 | 25 | GB 31613.6-2023 |

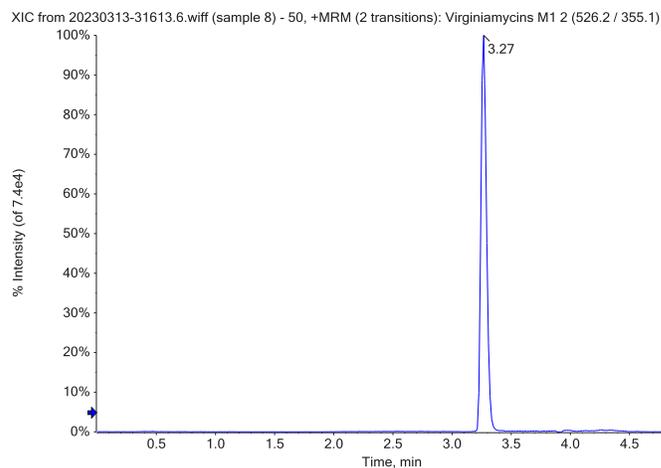


图3. 基质加标维吉尼亚霉素M1提取离子流图(GB 31613.6-2022)

表2. 回收率及重复性实验 (n=6)

| 化合物名称 | 添加浓度 (µg/kg) | 平均回收率 (%) | 相对标准偏差 (%) |
|----------|--------------|-----------|------------|
| 吡利霉素 | 2.0 | 102.71 | 1.96 |
| | 20.0 | 100.63 | 1.82 |
| 常山酮 | 5.0 | 110.38 | 1.23 |
| | 50.0 | 96.33 | 1.78 |
| 氯苯胍 | 5.0 | 112.53 | 2.12 |
| | 50.0 | 97.655 | 2.14 |
| 盐霉素 | 5.0 | 99.37 | 1.75 |
| | 50.0 | 99.38 | 1.98 |
| 莫能菌素 | 5.0 | 91.31 | 1.85 |
| | 50.0 | 87.03 | 1.64 |
| 甲基盐霉素 | 5.0 | 109.93 | 2.15 |
| | 50.0 | 107.95 | 2.01 |
| 马度米星胺 | 5.0 | 80.48 | 2.05 |
| | 50.0 | 109.04 | 0.85 |
| 维吉尼亚霉素M1 | 5.0 | 84.56 | 1.95 |
| | 50.0 | 90.23 | 1.83 |

● Calibration for Halofuginone 1: $y = 29377.77461x + 3.77041e4$ ($r = 0.99907$, $r^2 = 0.99815$) (weighting: $1/x$)

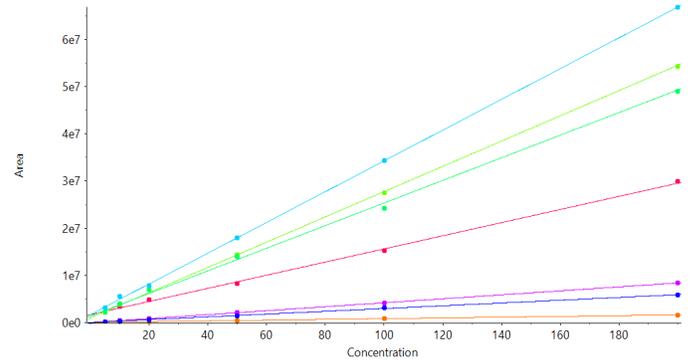


图5. 抗球虫药基质线性回归曲线GB 31613.5-2022)

3 小结

本文建立了高效液相色谱-串联三重四极杆质谱快速定量分析检测多类农兽药的方法。实验严格按照GB31650-2019配套相关标准进行, 确保了实验结果的有效性, 定量结果更准确。该方法足以满足2022系列标准GB 31613.4、GB 31613.5、GB 31613.6定量检测要求, 在可食组织食品的分析检测具有重要的参考意义。

SCIEX临床诊断产品仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15678-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)