

## LC-MS/MS快速检测畜禽类兽药残留

# Rapidly detection of veterinary drug residues in livestock and poultry by LC-MS / MS

刘青<sup>1</sup>, 陈情<sup>2</sup>, 黄文杰<sup>2</sup>, 李荷香<sup>2</sup>, 杨总<sup>1</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>

Liu Qing<sup>1</sup>, Chen Qing<sup>2</sup>, Huang Wenjie<sup>2</sup>, Li Henxiang<sup>2</sup>, Yang Zong<sup>1</sup>, Liu Bingjie<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>

SCIEX Application Support Center, China<sup>1</sup>

Jiangxi Huaxing Testing Co., Ltd<sup>2</sup>

**Keywords:** 兽药

### 引言

我国是世界上最大的畜、禽肉生产和消费大国，畜、禽肉的质量安全关系到消费者的身体健康。与此同时畜、禽药的危害日益严重，导致了毒理作用、动物源细菌耐药性、诱导变态反应以及环境污染等危害，因此禽、兽肉目前国家监管日趋严格。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)食品安全国家标准颁布实施。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禽、兽类产品的检测标准进行了前处理和方法学验证工作，该方法的优势和特点。

- 方法全面：**覆盖了2021版本的系列标准GB 31658.2、GB 31658.5、GB 31658.4、GB 31613.1、GB 31613.3、GB 31658.9、GB 31658.10、GB 31613.2、GB 31658.11、GB 31658.13、GB 31658.14、GB 31658.15、GB 31658.16所有的化合物种类；
- 方法灵敏度高：**畜、禽类基质中所有的化合物灵敏度足以满足以上标准的限量要求；
- 紧扣标准：**所有畜、禽类前处理方法与标准保持一致，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 31658.2-2021动物性食品中氯霉素残留量的测定

方法2: GB 31658.5-2021动物性食品中氟苯尼考及氟苯尼考胺残留量的测定

方法3: GB 31658.4-2021动物性食品中头孢类药物残留量的测定

方法4: GB 31613.1-2021牛可食性组织中氨丙啉残留量的测定

方法5: GB 31613.3-2021鸡可食性组织中二硝托胺残留量的测定

方法6: GB 31658.9-2021动物性食品及尿液中雌激素类药物多残留的测定

方法7: GB 31658.10-2021动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定

方法8: GB 31613.2-2021猪鸡可食性组织中泰万菌素和3-乙酰泰万菌素残留量的测定

方法9: GB 31658.11-2021动物性食品中阿苯达唑及其代谢物残留量的测定

方法10: GB 31658.13-2021动物性食品中氯苯胍残留量的测定

方法11: GB 31658.14-2021动物性食品中 $\alpha$ -群勃龙和 $\beta$ -群勃龙残留量的测定

方法12: GB 31658.15-2021动物性食品中赛拉嗪及代谢物2,6-二甲苯胺残留量的测定

方法13: GB 31658.16-2021-动物性食品中阿维菌素类药物残留量的测定

### 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%甲酸(5 mmol/L乙酸铵溶液), B为乙腈  
 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 三重四级杆质谱系统

扫描模式: 多反应监测MRM; 离子源: ESI源; 喷雾电压(IS): 5500/-4500 V; 离子源温度(TEM): 550 °C(阿维菌素类300°C); 气帘气(CUR): 35 psi; 碰撞气(CAD): Medium; 雾化气(GS1): 55 psi; 辅助雾化气(GS2): 55psi; MRM离子对见(表1)。

表1. 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
321	152.1	Chloramphenicol 1	-75	-24	31658.2
321	256.9	Chloramphenicol 2	-75	-17	31658.2
356	119	Florfenicol 1	-80	-23	31658.5
356	184.9	Florfenicol 2	-80	-12	31658.5
356	219.2	Florfenicol 3	-70	-16	31658.5
248.2	230.1	Florfenicol amine 1	50	16	31658.5
248.2	130.1	Florfenicol amine 2	50	30	31658.5
347.9	157.9	Cephalexin 1	55	13	31658.4
347.9	174	Cephalexin 2	55	21	31658.4
350	175.9	Cephadrine 1	55	17	31658.4
350	157.9	Cephadrine 2	55	13	31658.4
454.9	323	Cefazolin 1	60	15	31658.4
454.9	155.8	Cefazolin 2	60	21	31658.4
456	166.9	Cefotaxime 1	60	28	31658.4
456	125	Cefotaxime 2	60	70	31658.4
424.1	292	Cefapirin 1	45	21	31658.4
424.1	152	Cefapirin 2	45	29	31658.4
646.4	143	Cefoperazone 1	70	38	31658.4
646.4	530.2	Cefoperazone 2	70	15	31658.4
459	152	Cephalonium 1	55	26	31658.4
459	123	Cephalonium 2	55	15	31658.4
529	134	Cefquinome 1	60	19	31658.4

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
529	396	Cefquinome 2	60	19	31658.4
243.2	150.1	Amprolium 1	50	10	31613.1
243.2	94.1	Amprolium 2	50	10	31613.1
334	137.8	Robenidine 1	110	30	31653.13
334	154.8	Robenidine 2	110	30	31658.13
224	151	Dinitolmide 1	-80	-10	31613.3
224	181	Dinitolmide 2	-80	-10	31613.3
196.03	106.93	3-ANOT 1	75	18	31613.3
196.03	132.91	3-ANOT 2	75	23	31613.3
268.9	133.8	hexestrol 1	-86	-23	31658.9
268.9	118.7	hexestrol 2	-86	-52	31658.9
286.9	144.8	estriol-1	-128	-55	31658.9
286.9	170.9	estriol-2	-120	-51	31658.9
270.9	145	estradiol 1	-106	-55	31658.9
270.9	182.8	estradiol 2	-106	-57	31658.9
269	144.9	estrone 1	-130	-54	31658.9
269	159	estrone 2	-130	-47	31658.9
295	144.8	ethynyl estradiol 1	-130	-53	31658.9
295	268.8	ethynyl estradiol 2	-130	-43	31658.9
265.2	249	dienestrol 1	-115	-30	31658.9
265.2	235.1	dienestrol 2	-115	-30	31658.9
267.1	251.1	Diethylstilbestrol 1	-100	-20	31658.9
267.1	237.1	Diethylstilbestrol 2	-100	-25	31658.9
238.1	181.1	3-Hydroxycarbofuran 1	30	17	31658.10
238.1	163	3-Hydroxycarbofuran 2	30	23	31658.10
222.1	165	Carbofuran 1	40	17	31658.10
222.1	123	Carbofuran 2	40	28	31658.10
116.1	89	Aldicarb 1	25	14	31658.10
116.1	70	Aldicarb 2	25	14	31658.10
208	116	Aldicarb NH4 1	20	11	31658.10
208	89	Aldicarb NH4 2	20	22	31658.10
223	86	Aldicarb Sulfone 2	63	20	31658.10
223	148	Aldicarb Sulfone 1	63	12	31658.10
240.1	148	Aldicarb Sulfone NH4 1	25	17	31658.10
240.1	86	Aldicarb Sulfone NH4 2	25	24	31658.10
207	89	Aldicarb sulfoxide 1	51	20	31658.10
207	132	Aldicarb sulfoxide 2	51	10	31658.10
163	88	Methomyl 1	20	14	31658.10
163	106	Methomyl 2	20	15	31658.10

表1. 离子对信息 (续)

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
166.2	94.2	Metolcarb 1	56	37	31658.10
166.2	109.1	Metolcarb 2	56	15	31658.10
239.1	182.1	Pirimicarb 1	40	21	31658.10
239.1	195.1	Pirimicarb 2	40	20	31658.10
1042.4	109.1	Tylvalosin 1	141	85	31613.2
1042.4	814.3	Tylvalosin 2	141	47	31613.2
958.5	174.1	3-acetyltylosin 1	110	46	31613.2
958.5	814.4	3-acetyltylosin 2	110	45	31613.2
266.3	234	Albendazole 1	90	28	31658.11
266.3	190.9	Albendazole 2	90	44	31658.11
282.1	240	albendazole sulfoxide 1	70	19	31658.11
282.1	208	albendazole sulfoxide 2	70	34	31658.11
298	266	Albendazole Sulfone 1	86	29	31658.11
298	159	Albendazole Sulfone 2	86	49	31658.11
240.1	133.1	Albendazole-2-aminosulfone 1	110	37	31658.11
240.1	198	Albendazole-2-aminosulfone 2	110	25	31658.11
334	137.8	Robenidine 1	110	30	31658.13
334	154.8	Robenidine 2	110	30	31658.13
271	253.1	Trenbolone 1	90	27	31658.14
271	199	Trenbolone 2	90	33	31658.14
271	253.1	$\alpha$ -Trenbolone 1	90	27	31658.14
271	199	$\alpha$ -Trenbolone 2	90	33	31658.14
221.1	90	Xylazine 1	68	27	31658.15
221.1	164.1	Xylazine 2	68	35	31658.15
122.4	105.1	2,6-dimethylaniline 1	41	23	31658.15
122.4	77.3	2,6-dimethylaniline 2	41	25	31658.15
890.5	305.1	Avermectin B1a NH4 1	95	33	31658.16
890.5	145	Avermectin B1a NH4 2	95	58	31658.16
892.5	569.4	Ivermectin B1a 1	85	35	31658.16
892.5	307.3	Ivermectin B1a 2	85	35	31658.16
916.5	331.2	DOR 1	80	35	31658.16
916.5	593.3	DOR 2	80	22	31658.16
914.5	186.1	EPR 1	110	25	31658.16
914.5	154	EPR 2	110	62	31658.16

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 色谱条件优化

针对不同的实验, 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, 尤其对于 $\alpha$ -群勃龙和 $\beta$ -群勃龙进行了流动相优化, 能够进行很好的分离, 对于峰型不佳的氟苯尼考胺进行流动相优化, 保证了良好的峰型, 定量结果更准确。

XIC from 31658.2.wiff

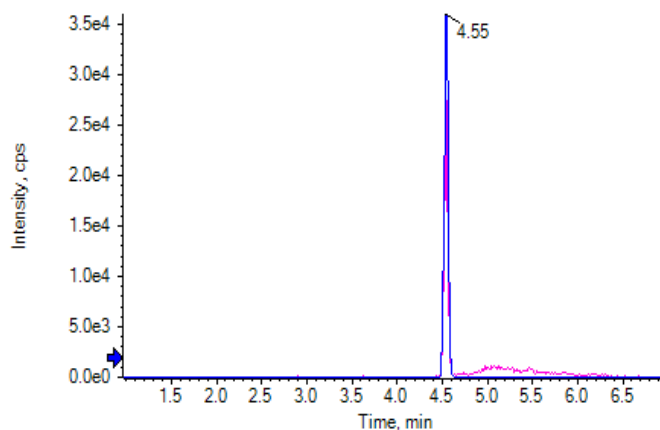


图1. 基质加标氯霉索残留量的提取离子流图 ( GB 31658.2-2021 )

XIC from 31658.5.wiff

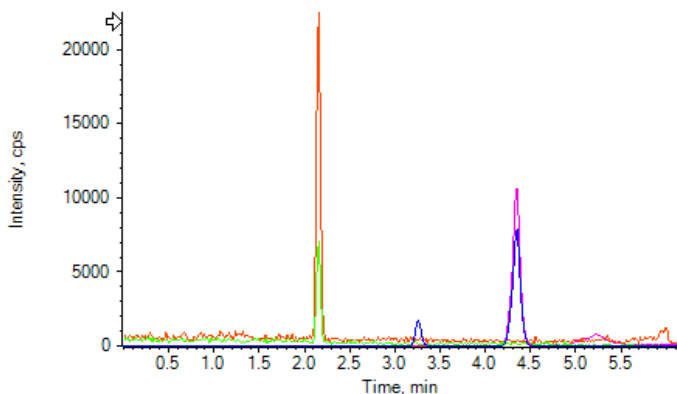


图2. 基质加标氟苯尼考及氟苯尼考胺残留量提取离子流图 ( GB 31658.5-2021 )

XIC from 2022-31658.4.wiff

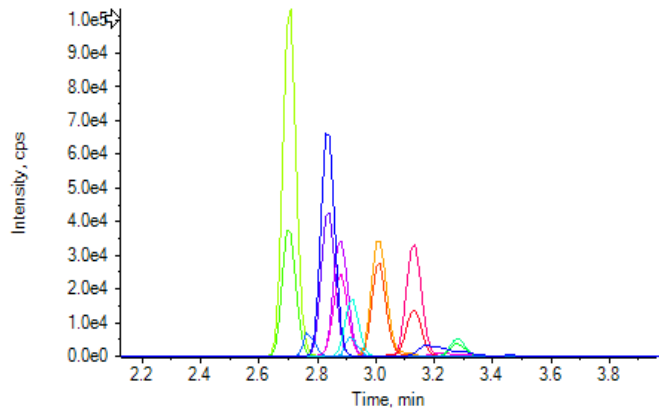


图3. 基质加标头孢类药物残留量的测定提取离子流图 ( GB 31658.4-2021 )

XIC from 31658.10-31656.8.wiff

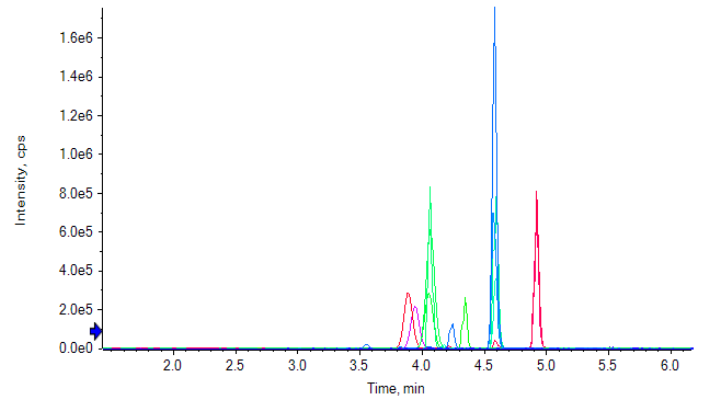


图6. 基质加标雌激素类药物多残留提取离子流图 ( GB 31658.9-2021 )

XIC from 31613.1.wiff

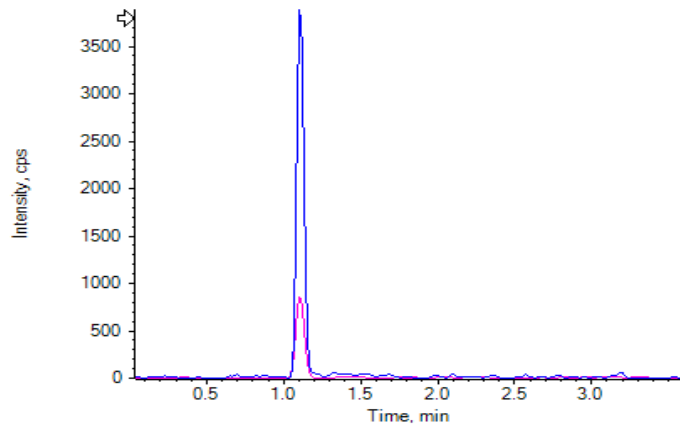


图4. 基质加标氨基丙啉残留量的提取离子流图 ( GB 31613.1-2021 )

XIC from 31658.10-31656.8.wiff

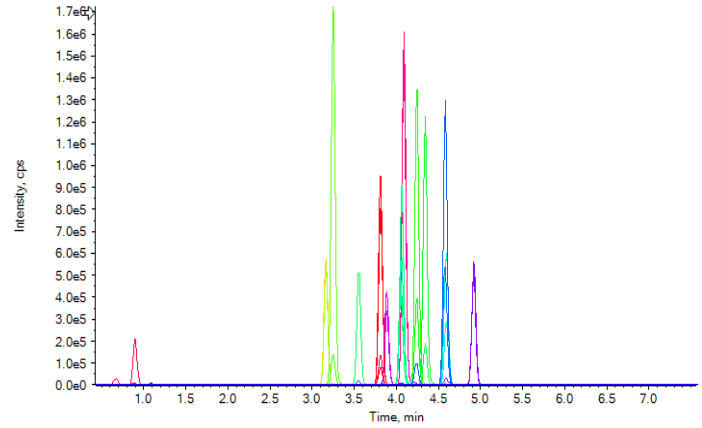


图7. 基质加标氨基甲酸酯类杀虫剂残留量提取离子流图 ( GB 31658.10-2021 )

XIC from 20220505.wiff

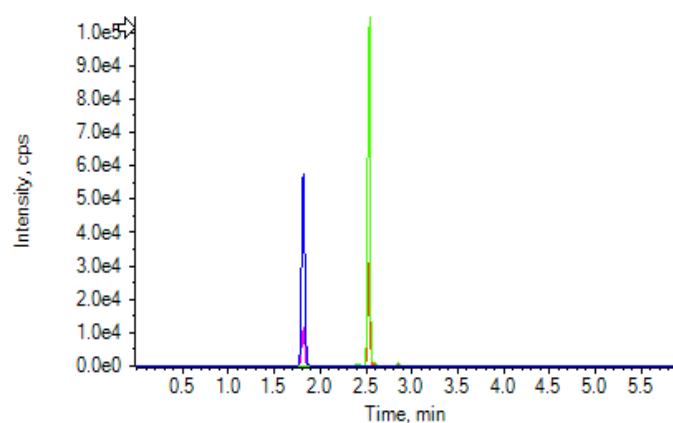


图5. 基质加标二硝托胺残留提取离子流图 ( GB 31613.3-2021 )

XIC from 316132.wiff

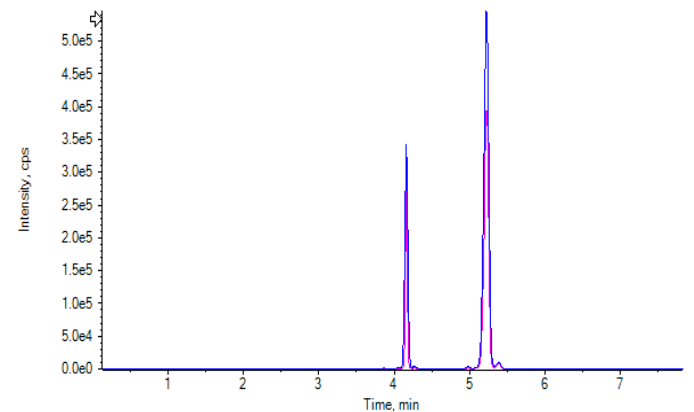


图8. 基质加标泰万菌素和3-乙酰泰万菌素提取离子流图 ( GB 31613.2-2021 )

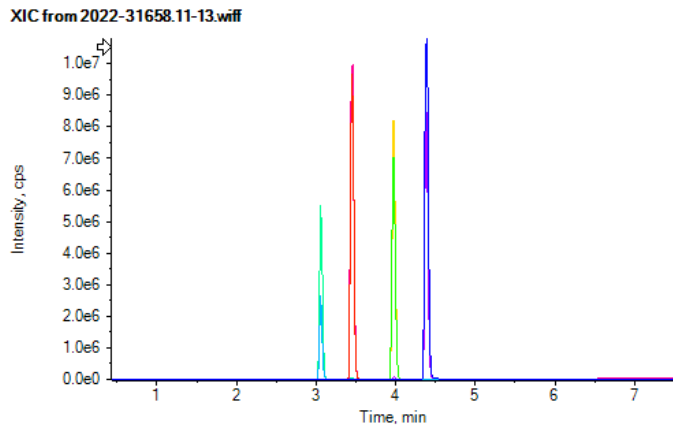


图9. 基质加标阿苯达唑及其代谢物提取离子流图 ( GB 31658.11-2021 )

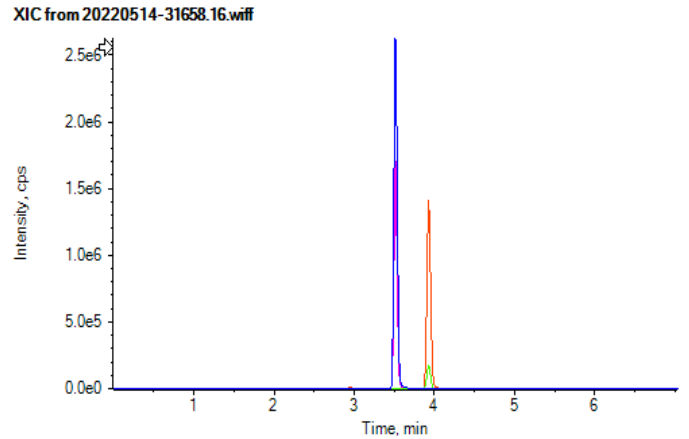


图12. 基质加标赛拉嗪及代谢物2,6-二甲苯胺提取离子流图 ( GB 31658.15-2021 )

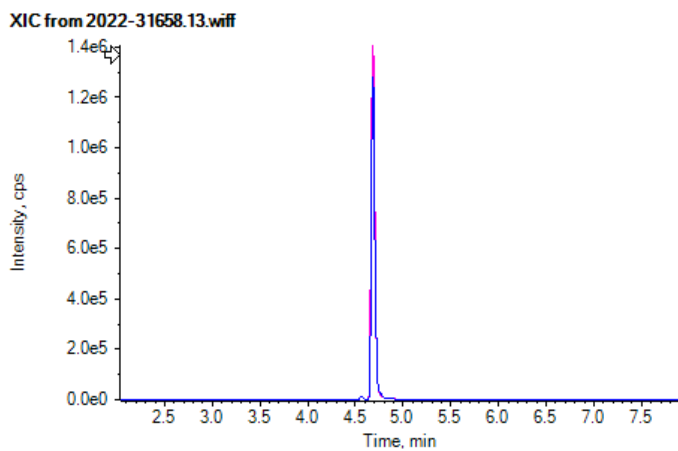


图10. 基质加标氯苯胍提取离子流图 ( GB 31658.13-2021 )

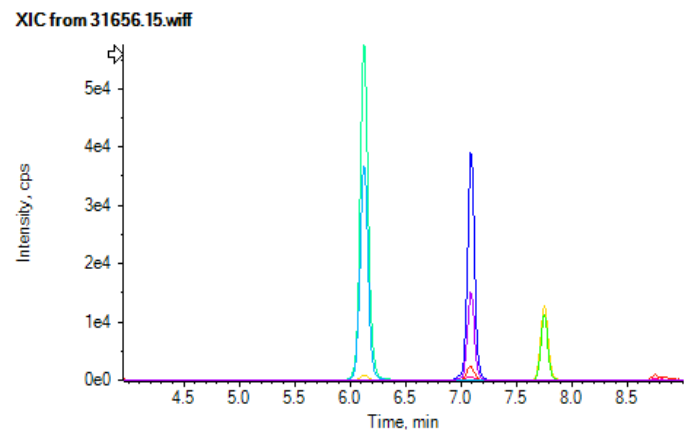


图13. 基质加标阿维菌素类药物提取离子流图 ( GB 31658.16-2021 )

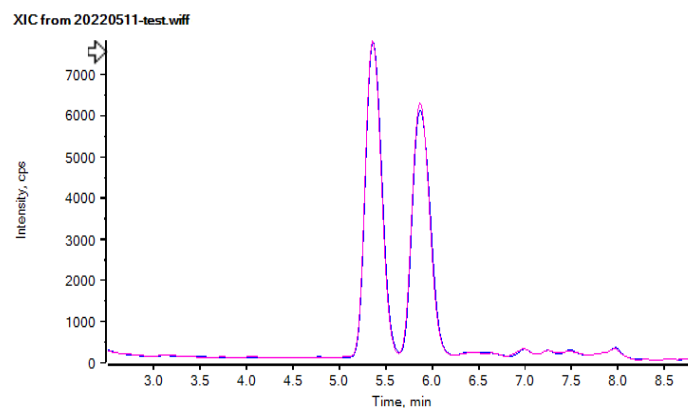


图11. 基质加标α-群勃龙和β-群勃龙提取离子流图 ( GB 31658.14-2021 )

## 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，选取适用的禽、畜肉空白基质添加1倍和5倍地定量限两个浓度，每个浓度重复6次，准确度在80.27%-110.67%之间 (n=6)，相对标准偏差小于2.73% (表3)，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2)，表明线性良好。该实验方法完全满足标准定量检测的要求。

Calibration for Carbofuran 1:  $y = 9254.08908 x \dots (r = 0.99927, r^2 = 0.99854)$  (weighting:  $1 / x$ )

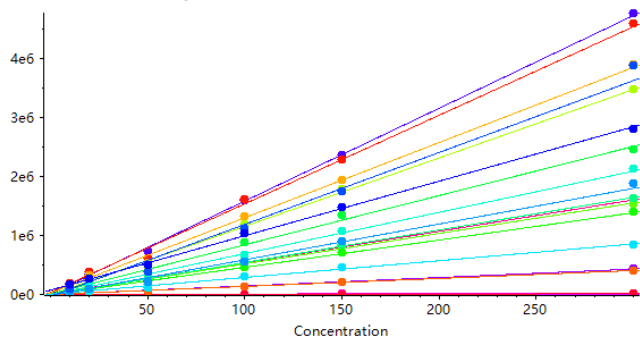


图14. 动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂线性回归曲线 (GB 31658.10-2021)

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 (%)	标准编号
氯霉素	0.2	92.51	1.24	31658.2
	1.0	89.76	1.78	31658.2
氟苯尼考	10	102.13	2.18	31658.5
	50	102.37	2.05	31658.5
氟苯尼考胺	10	98.34	1.84	31658.5
	50	89.35	0.96	31658.5
头孢氨苄	5.0	93.57	1.06	31658.4
	25.0	82.06	2.08	31658.4
头孢拉定	5.0	84.92	1.94	31658.4
	25.0	89.34	1.56	31658.4
头孢唑林	5.0	92.36	1.83	31658.4
	25.0	85.38	1.76	31658.4
头孢噻肟	5.0	88.27	2.01	31658.4
	25.0	83.56	1.95	31658.4
头孢匹啉	5.0	82.37	0.94	31658.4
	25.0	80.27	1.47	31658.4
头孢哌酮钠	5.0	83.45	1.73	31658.4
	25.0	82.36	1.39	31658.4
头孢洛宁	5.0	82.67	2.06	31658.4
	25.0	88.36	2.07	31658.4
头孢乙腈	5.0	83.46	1.98	31658.4
	25.0	85.78	1.86	31658.4
去乙酰基头孢匹林	5.0	83.64	2.73	31658.4
	25.0	82.69	2.04	31658.4

化合物名称	添加浓度 (µg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	标准编号
氯丙啉 (氯丙嘧啶)	25.0	92.67	2.43	31613.1
	125.0	102.67	1.94	31653.1
二硝托胺	100.0	100.28	0.96	31658.3
	500.0	95.82	1.56	31613.3
3-ANOT	100.0	102.28	2.45	31613.3
	500.0	100.37	1.86	31613.3
已烷雌酚	1.0	102.35	0.94	31613.9
	5.0	100.82	1.94	31658.9
雌二醇	1.0	83.56	2.38	31658.9
	5.0	86.47	1.95	31658.9
雌三醇	1.0	84.39	2.66	31658.9
	5.0	88.46	1.67	31658.9
雌酮	1.0	89.72	1.79	31658.9
	5.0	83.78	0.94	31658.9
炔雌醇	1.0	87.45	1.35	31658.9
	5.0	92.03	1.62	31658.9
己二烯雌酚	1.0	94.05	2.56	31658.9
	5.0	95.94	2.14	31658.9
己烯雌酚	1.0	92.45	0.73	31658.9
	5.0	96.39	1.28	31658.9
3-羟基克百威	1.0	108.25	1.16	31658.10
	5.0	106.93	1.53	31658.10
克百威	1.0	98.94	2.06	31658.10
	5.0	96.49	1.68	31658.10
涕灭威	1.0	89.37	1.75	31658.10
	5.0	88.47	1.93	31658.10
涕灭威砒	1.0	83.95	1.84	31658.10
	5.0	106.28	1.38	31658.10
涕灭威亚砒	1.0	105.67	2.01	31658.10
	5.0	97.35	2.19	31658.10
灭多威	1.0	94.65	2.62	31658.10
	5.0	96.39	2.03	31658.10
速灭威	1.0	89.36	1.85	31658.10
	5.0	102.28	1.21	31658.10
抗蚜威	1.0	110.68	1.93	31658.10
	5.0	105.38	0.96	31658.10
乙硫苯威	1.0	94.67	1.45	31658.10
	5.0	94.78	1.82	31658.10
异丙威	1.0	94.94	1.34	31658.10
	5.0	94.75	1.85	31658.10

表2. 回收率及重复性实验 (n=6) (续)

化合物名称	添加浓度 (µg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	标准编号
恶虫威	1.0	95.67	1.45	31658.10
	5.0	94.67	1.67	31613.2
残杀威	1.0	83.78	1.93	31613.2
	5.0	92.74	1.29	31613.2
仲丁威	1.0	95.67	1.59	31613.2
	5.0	97.59	1.38	31658.11
苯氧威	1.0	89.35	0.96	31658.11
	5.0	87.46	1.28	31658.11
茛虫威	1.0	85.83	0.87	31658.11
	5.0	93.47	1.86	31658.11
甲硫威 (灭虫威)	1.0	94.84	1.83	31658.11
	5.0	93.47	1.84	31658.11
甲硫威砒	1.0	94.67	2.43	31658.11
	5.0	93.46	2.05	31658.13
β-群勃龙	1.0/2.0	84.46/80.37	1.47/1.63	31658.14
	5.0/10.0	83.56/80.75	1.08/1.59	31658.14
α-群勃龙	1.0/2.0	86.38/82.47	1.75/1.84	31658.14
	5.0/10.0	87.37/83.47	1.76/1.92	31658.14
赛拉嗉	0.2	93.56	2.18	31658.15
	1.0	95.38	1.82	31658.15
2,6-二甲基苯胺	5.0	95.83	2.32	31658.15
	25.0	97.49	1.74	31658.15
阿维菌素	1.0	85.67	1.27	31658.16
	5.0	84.75	2.06	31658.16
伊维菌素	1.0	83.59	1.18	31658.16
	5.0	84.37	2.28	31658.16
多拉菌素	1.0	83.74	1.74	31658.16
	5.0	84.57	1.56	31658.16
乙酰氨基阿维菌素	1.0	84.73	2.16	31658.16
	5.0	85.37	1.85	31658.16

注: β-群勃龙和α-群勃龙肝脏加标为2.0和10.0 µg/kg, 其他基质1.0和5.0 µg/kg

### 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禽兽药的检测方法。实验严格按照标准进行, 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2021版本的系列标准GB 31658.2-2021、GB 31658.5-2021、GB 31658.4-2021、GB 31613.1-2021、GB 31613.3-2021、GB 31658.9-2021、GB 31658.10-2021、GB 31613.2-2021、GB 31658.11-2021、GB 31658.13-2021、GB 31658.14-2021、GB 31658.15-2021、GB 31658.16-2021的检测要求, 在禽兽药的分析检测具有重要的参考意义。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。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. 或在美和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14910-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: 021-2419-7200  
传真: 021-2419-7333  
官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州分公司  
广州市天河区珠江西路15号  
珠江城1907室  
电话: 020-8510-0200  
传真: 020-3876-0835  
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)