

## 草鱼中 9 种大环内酯类药物残留量的测定

SGL-LC/MS-046

**摘要：**本研究建立了草鱼中 9 种大环内酯类药物残留量的测定方法。参照 GB 31660.1-2019 前处理方法，采用岛津的 SHIMSEN Styra AI-N 产品对草鱼样品进行净化，Shim-pack Scepter C18-120 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品加标后（添加浓度：1.0 µg/kg），按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 80.96%-103.84%，RSD 为 1.26%-10.68%，回收率高，重现性好。该方法草鱼等水产品中 9 种大环内酯类药物残留量的测定提供参考。

**关键词：**SHIMSEN Styra AI-N 大环内酯 水产品 LCMSMS

### 1. 实验部分

#### 1.1 实验仪器及耗材

仪器配置：Shimadzu LC-30A 与 LCMS-8050 联用系统；

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120, 50×2.1 mm, 1.9 µm (P/N: 227-31012-03)；

固相萃取小柱：SHIMSEN Styra AI-N 2 g/12 mL (P/N: 380-00865-06) ；

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器 (P/N: 380-00341-05) ；

LC/MS 认证样品瓶 LabTotal Vial (P/N: 227-34001-01) ；

SHIMSEN Pipet 移液枪：SHIMSEN Pipet PMII-10 (P/N: 380-00751-02) ；

SHIMSEN Pipet PMII-100 (P/N: 380-00751-04) ；

SHIMSEN Pipet PMII-1000 (P/N: 380-00751-06) ；

#### 1.2 分析条件

##### UHPLC 条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120, 50×2.1 mm, 1.9 µm (P/N: 227-31012-03)

流 速：0.4 mL/min

进样量：10 µL

柱 温：40 °C

流动相： A: 0.1 % 甲酸水溶液

B: 乙腈

梯度洗脱程序如下：

时间 (Min)	0	1.5	4	5	6	6.1	8
A (%)	90	80	40	5	5	90	90
B (%)	10	20	60	95	95	10	10

### 质谱条件

离子化模式：ESI，正离子扫描

扫描模式：多反应监测(MRM)

碰撞气：氩气

加热气：干燥空气 10 L/min

雾化气：氮气 3 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

接口温度：300℃

DL 温度：250 ℃

加热模块温度：400 ℃

各化合物 MRM 参数见下表

No.	中文名	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	螺旋霉素	843.20>174.15	-22.0	-35.0	-29.0
		843.20>142.10	-22.0	-35.0	-12.0
2	替米考星	869.40>174.05	-20.0	-45.0	-30.0
		869.40>696.40	-20.0	-42.0	-32.0
3	吉他霉素	772.20>109.00	-22.0	-42.0	-17.0
		772.20>174.10	-22.0	-31.0	-15.0
4	红霉素	734.30>158.05	-20.0	-31.0	-25.0
		734.30>576.30	-20.0	-21.0	-26.0
5	交沙霉素	828.30>109.00	-20.0	-45.0	-17.0
		828.30>174.20	-20.0	-33.0	-16.0
6	阿奇霉素	749.50>591.40	-22.0	-31.0	-28.0
		749.50>158.10	-22.0	-40.0	-14.0
7	克拉霉素	748.50>158.20	-22.0	-29.0	-14.0
		748.50>590.40	-22.0	-20.0	-26.0
8	泰乐菌素	916.60>174.20	-22.0	-39.0	-16.0
		916.60>772.50	-20.0	-32.0	-36.0
9	竹桃霉素	688.40>158.20	-20.0	-27.0	-14.0
		688.40>544.40	-20.0	-17.0	-24.0

## 1.3 样品前处理

### 1.3.1 样品提取

取试料 5 g（准确至±20mg），于 50 mL 离心管中，加乙腈 20 mL，涡旋混匀，超声 5 min，于 4000 r/min 离心 5 min，取出上清液，下层残渣中继续加乙腈 15 mL 重复提取一次，合并两次上清液，混匀，

待净化。样品提取流程图见下图 1。

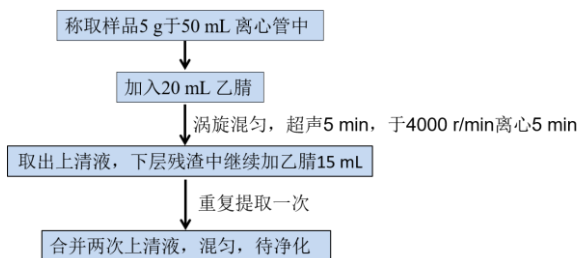


图 1 样品提取流程图

### 1.3.2 样品净化

SHIMSEN Styra AI-N 2 g/12 mL

5 mL 乙腈活化，弃去流出液；待净化液上样，收集流出液；4 mL 异丙醇洗脱，收集流出液；合并 2 次流出液，加乙腈定容至 40 mL，混匀，精密量取 750  $\mu$ L，加水 250  $\mu$ L，混匀，供 LC-MS/MS 分析。

净化流程图见图 2。

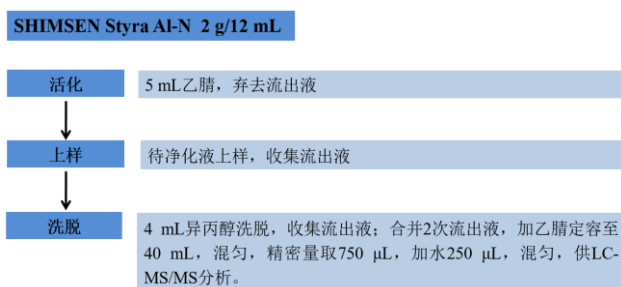
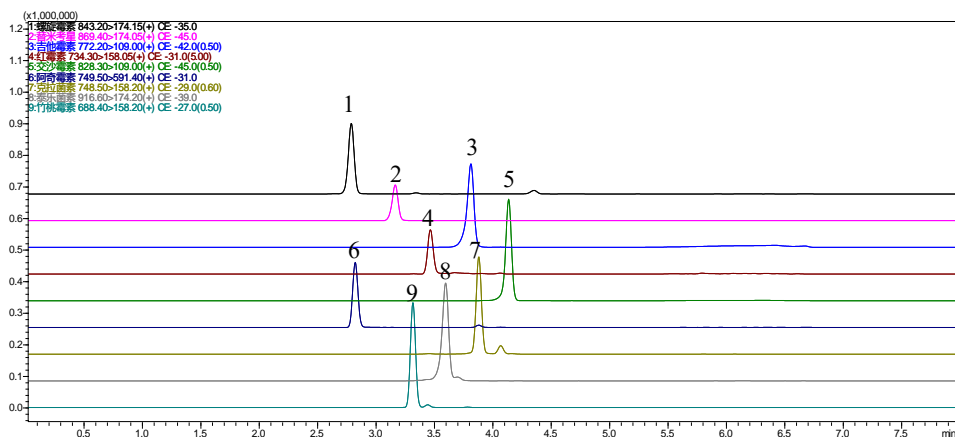


图 2 样品净化流程图

## 2. 结果及讨论

### 2.1 标准品的 MRM 色谱图



9 种大环内酯类药物混合标准品的 MRM 色谱图 (5  $\mu$ g/L)

- (1. 螺旋霉素； 2. 替米考星； 3. 吉他霉素； 4. 红霉素； 5. 交沙霉素；  
6. 阿奇霉素； 7. 克拉霉素； 8. 泰乐霉素； 9. 竹桃霉素)

## 2.2 草鱼中 9 种大环内酯类药物残留量的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将草鱼空白样品进行 1.0 µg/kg 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 具体结果如下: 1.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 80.96%-103.84%, RSD 为 1.26%-10.68%。

序号	化目标物	添加水平 (1.0 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD(%)
1	螺旋霉素	103.84	10.37
2	替米考星	80.96	10.68
3	吉他霉素	93.33	4.52
4	红霉素	85.43	7.13
5	交沙霉素	93.85	6.98
6	阿奇霉素	86.08	3.68
7	克拉霉素	94.65	8.10
8	泰乐霉素	99.06	1.26
9	竹桃霉素	93.71	3.14

## 3. 结论

本研究建立了草鱼中 9 种大环内酯类药物残留量的测定方法。参照 GB 31660.1-2019 前处理方法, 采用岛津的 SHIMSEN Styra AI-N 产品对草鱼样品进行净化, Shim-pack Scepter C18-120 色谱柱进行分离, 岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品加标后 (添加浓度: 1.0 µg/kg), 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示, 加标回收率为 80.96%-103.84%, RSD 为 1.26%-10.68%, 回收率高, 重现性好。该方法草鱼等水产品中 9 种大环内酯类药物残留量的测定提供参考。