

## 猪肉中 17 种激素类药物残留的测定

SGLC-LC/MS-030

**摘要：**建立了猪肉中 17 种激素类药物残留同时测定的方法。采用岛津的 SHIMSEN QuEChERS 产品对猪肉样品进行净化，Shim-pack Velox PFPP 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品进行 1.0 µg/kg 和 20.0 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，结果显示：猪肉 1.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 75.72%-121.12%，RSD 为 2.04%-11.41%；20.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 64.81%-103.59%，RSD 为 0.11%-8.07%，回收率高，重现性好。该方法适用于猪肉中 17 种激素残留的同时测定。

**关键词：**QuEChERS 激素 猪肉 LC-MS/MS

### 1. 实验部分

#### 1.1 实验仪器及耗材

Shimadzu LC-30A 与 LCMS-8050 联用系统；

色谱柱：Shim-pack Velox PFPP (2.1×50mm, 1.8µm; P/N: 227-32019-02; S/N: 18121193)；

SHIMSEN QuEChERS 净化管 (含 50 mg C18, 200 mg PSA, 500 mg 无水硫酸钠)；

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 Velox PFPP (2.1×50mm, 1.8µm; P/N: 227-32019-02; S/N: 18121193)

柱温：40℃

流速：0.3 mL/min

进样量：10 µL

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	2	12	13	14	14.1	15	15.1	16.5
A (%)	90	80	80	70	70	80	80	90	90
B (%)	10	20	20	30	30	20	20	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: 氮气 10 L/min

雾化气: 氮气 3 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

接口温度: 300 °C

DL 温度: 200 °C

加热模块温度: 400 °C

喷雾针位置: +2 mm

各化合物 MRM 参数见下表

序号	兽药名称	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	曲安西龙	395.05	357.00*	-14	-14	-23
		395.05	225.05	-13	-18	-21
2	氢化可的松	363.30	121.10*	-14	-24	-10
		363.30	327.15	-14	-17	-20
3	泼尼松龙	361.40	343.30*	-11	-10	-23
		361.40	147.15	-10	-27	-26
4	泼尼龙	359.30	341.15*	-13	-11	-20
		359.30	147.10	-13	-22	-25
5	可的松	361.30	163.10*	-13	-25	-15
		361.30	121.10	-14	-28	-19
6	6 $\alpha$ -甲基强的松龙	375.20	357.20*	-14	-10	-15
		375.20	161.30	-11	-21	-16
7	氟米松	411.30	253.10*	-10	-19	-25
		411.30	391.10	-12	-10	-16
8	倍他米松	393.30	373.25*	-11	-9	-22
		393.30	355.10	-15	-13	-21
9	地塞米松	393.30	373.30*	-30	-9	-16
		393.30	355.15	-11	-12	-11
10	倍氯米松	409.05	391.30*	-16	-12	-17
		409.05	147.10	-15	-29	-13
11	醋酸氟氢可的松	423.10	239.10*	-12	-25	-24
		423.10	121.10	-10	-36	-19
12	群勃龙	271.40	253.15*	-11	-20	-25

		271.40	199.15	-11	-24	-19
13	布地奈德	431.50	323.15*	-10	-17	-13
		431.50	413.15	-16	-11	-27
14	醋酸氟轻松	495.10	337.05*	-12	-18	-21
		495.10	121.10	-12	-37	-21
15	17 $\alpha$ -甲基睾酮	303.50	97.05*	-11	-27	-16
		303.50	109.00	-11	-28	-17
16	丙酸睾酮	345.20	109.10*	-10	-27	-16
		345.20	271.25	-13	-16	-26
17	苯丙酸诺龙	407.80	105.05*	-12	-28	-17
		407.80	258.20	-12	-18	-15

\*定量离子对

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 样品提取

称取样品 5.0 g，加 5 mL 0.2mol/L 盐酸水溶液，手动震荡 1min，加 10 mL 乙腈，手动振摇 1 min，加入 4 g 无水硫酸钠和 1 g 氯化钠，手动振摇 1 min，8000 rpm 离心 2 min，取 2 mL 上清液待净化。流程图见下图 1。

#### 1.3.2 样品净化

将 2 mL 提取液转移至 SHIMSEN QuEChERS 净化管（含有 50 mg C18，200 mg PSA，500 mg 无水硫酸钠）中，涡旋 1 min，8000 rpm 离心 2 min，取 1 mL 上清液于氮吹管中，35°C 氮吹至干，加 1 mL 50% 甲醇水溶液，涡旋复溶，过 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜，进 LC-MS/MS 分析。流程图见下图 1。

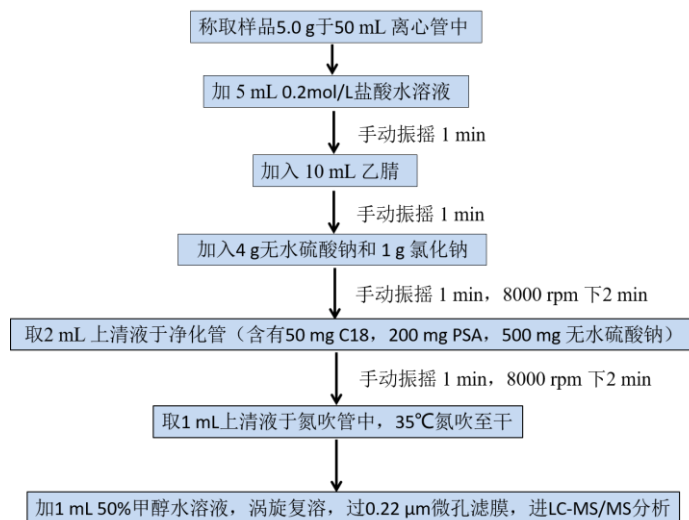


图 1 样品提取净化流程图

## 2. 结果及讨论

### 2.1 标准品的 MRM 色谱图

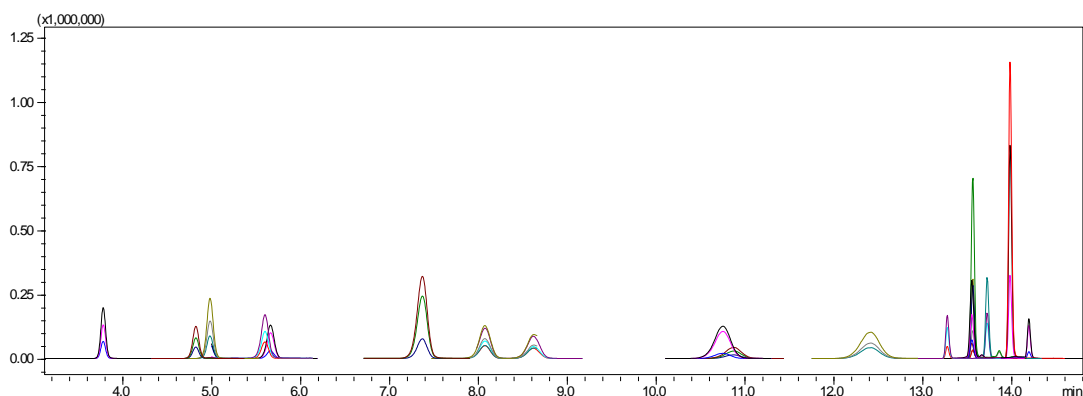


图 2. 17 个化合物混合标准溶液 MRM 色谱图 (10 µg/L)

### 2.2 猪肉中 17 种激素的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将猪肉空白样品 1.0 µg/kg 和 20.0 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：猪肉 1.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 75.72%-121.12%，RSD 为 2.04%-11.41%；20.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 64.81%-103.59%，RSD 为 0.11%-8.07%。

序号	目标物	猪肉（添加水平：20.0 µg/kg）		猪肉（添加水平：1.0 µg/kg）	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	泼尼龙	99.90	1.55	107.16	5.09
2	可的松	98.39	0.86	101.38	2.91
3	泼尼松龙	96.75	0.89	91.00	2.88
4	氢化可的松	95.11	1.48	101.46	1.75
5	地塞米松	102.70	0.11	103.74	2.04
6	倍他米松	100.55	0.54	101.26	4.84
7	氟米松	99.74	2.52	109.04	11.41
8	布地奈德	99.16	7.29	107.55	5.96
9	苯丙酸诺龙	64.81	8.07	77.29	3.77
10	丙酸睾酮	76.15	2.80	75.72	5.82
11	17 $\alpha$ -甲基睾酮	93.86	0.82	107.59	6.06
12	群勃龙	91.68	0.55	93.52	3.92
13	6 $\alpha$ -甲基强的松	97.47	3.42	97.90	9.12
14	曲安西龙	88.38	3.04	89.40	2.69
15	醋酸氟轻松	103.59	3.08	121.12	7.90
16	醋酸氟氢可的松	102.82	1.96	99.95	3.84
17	倍氯米松	102.38	1.52	113.14	5.65

### 3. 结论

建立了猪肉中 17 种激素类药物残留同时测定的方法。采用岛津的 SHIMSEN QuEChERS 产品对猪肉样品进行净化，Shim-pack Velox PFPP 色谱柱进行分离，串联质谱检测分析。对空白样品 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  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，结果显示，猪肉 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标浓度的加标回收率为 75.72%-121.12%，RSD 为 2.04%-11.41%；20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标浓度的加标回收率为 64.81%-103.59%，RSD 为 0.11%-8.07%，回收率高，重现性好。该方法适用于猪肉等样品中的 17 种激素的测定。