

同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定熟肉中 多组分 β -受体激动剂

曹忠波¹, 曹 歌², 张媛媛^{1*}, 刘晓晶¹, 华正罡¹

(1. 辽宁省疾病预防控制中心, 沈阳 110005; 2. 沈阳农业大学食品学院, 沈阳 110866)

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测熟肉制品中多种 β -受体激动剂残留量的方法。**方法** 样品经 β -葡萄糖醛苷酶/芳基硫酸酯酶酶解, 酶解液通过 MCX 固相萃取柱浓缩净化, 后用 5% 氨化乙酸乙酯洗脱, 经过双三甲基硅基三氟乙酰胺+1% (ϕ) 三甲基氯硅烷衍生, 用 GC-MS/MS 测定, 同位素内标法定量。**结果** β -受体激动剂在 0.05~1 mg/L 浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数 $r > 0.9994$, 回收率为 80.3%~109.5%, 精密度(RSD)在 10% 以内。**结论** 该方法精密度好、灵敏度高, 可简便、准确地测定熟肉中多种 β -受体激动剂的残留量。

关键词: β -受体激动剂; 熟肉; 同位素稀释; 气相色谱-串联质谱法

Determination of multi-residue β -agonists in cooked meat by isotope dilution-gas chromatography-tandem mass spectrometry

CAO Zhong-Bo¹, CAO Ge², ZHANG Yuan-Yuan^{1*}, LIU Xiao-Jing¹, HUA Zheng-Gang¹

(1. Center for Disease Control and Prevention of Liaoning, Shenyang 110005, China;
2. College of Food Science Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of residues of β -agonists in cooked meat products by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The sample was hydrolyzed by β -glucuronidase/arylsulfatase, concentrated and purified by MCX solid phase extraction column, eluted with 5% ammoniated ethyl acetate, and derivatized with bis (trimethylsilyl)-trifluoroacetamide+1% (ϕ) trimethylchlorosilane, and then determined by GC-MS/MS, and quantified by isotope internal standard method. **Results** The linear relationship of β -agonist was good in the range of 0.05-1 mg/L, the correlation coefficient $r > 0.9994$, the recoveries were 80.3%~109.5%, and the relative standard deviations (RSDs) were 2.1%~7.6%. **Conclusions** The method is accurate and sensitive, and can be used for the determination of residual β -agonists in cooked meat.

KEY WORDS: β -agonists; cooked meat; isotope dilution; gas chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

β -受体激动剂属于苯乙胺类药物, 在生物体内具有较强且持久的蛋白同化作用, 能显著提高动物酮体的瘦肉转

化率。但滥用该类药物会在动物组织中残留, 当人们食用后会产生肌肉震颤、行走不稳、心律失常等症状, 并有潜在的致癌和致畸风险^[1]。欧盟、美国等已经立法禁止在畜禽生产养殖上使用该类药物, 我国农业农村部第 250 号公

*通讯作者: 张媛媛, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全理化检测。E-mail: yuanyuande_1984@163.com

*Corresponding author: ZHANG Yuan-Yuan, Associate Chief Technician, Center for Disease Control and Prevention of Liaoning, Shenyang 110005, China. E-mail: yuanyuande_1984@163.com

告中 β -兴奋剂(β -agonists)类及其盐、酯为食品动物中禁止使用的兽药, 并规定在动物性食品中不得检出^[2]。

目前, 国内外 β -受体激动剂检测方法有: 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[3]、气质联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[4]、液质联用法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)^[5]、放射免疫法(radioimmunoassay, RIA)^[6]、酶联免疫吸附测定法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)^[7]等。酶联免疫吸附法检测“瘦肉精”快速便捷, 但假阳性率较高; HPLC 灵敏度相对较低, 容易受基底杂质的干扰, 满足不了痕量检测的要求。在对动物性食品检测的国家标准和农业部公告方法^[8-11]多采用高效液相色谱三重四级杆质谱联用仪(high performance liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometer, HPLC-MS/MS)法价格昂贵, 不适于基层广泛使用; NY/T 468-2006《动物组织中盐酸克伦特罗的测定气相色谱-质谱法》^[12]及农业部 958 号公告-4-2007^[13]和-8-2007^[14]方法中采用气相色谱-质谱法检测法, 而且每个方法只对 β -受体激动剂单一组份进行检测, 且目前研究主要集中在生鲜肉类、肝脏及尿液等(猪、牛、羊)等样品, 本研究用同位素标记试剂作为内标, 采用气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)多反应监测模式(multi reaction monitoring, MRM)检测熟肉中多种 β -受体激动剂的残留量, 建立高效、稳定, 能有效的排除熟肉中复杂基质干扰, 避免假阳性现象分析方法, 以期满足对市场动物性食品中 β -兴奋剂类药物监管的要求。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

GC-7890AMS/MS-7000B 气相色谱-串联质谱仪、固相萃取装置(美国 Agilent 公司); T25 型高速均质分散器(德国 IKA 公司); TurboVapII 全自动氮吹浓缩仪(美国 Caliper 公司); Milli-Q 型纯水系统(美国 Milipore 公司); XS205 电子天平(十万分之一)、SevenExcellencePH 计(美国 Mettler Toledo 公司); Oasis MCX 固相萃取柱(6 mL, 150 mg, 美国 Waters 公司); HNY-1102CW 恒温箱(天津欧诺仪器公司)。

乙酸钠、盐酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇、乙酸乙酯、甲苯(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 氨水(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); β -葡萄糖苷酶/芳基硫酸酯酶、双三甲基硅基三氟乙酰胺(bis trimethylsilyl-trifluoroacetamide, BSTFA)+1%(ϕ) 三甲基氯硅烷(trimethylchlorosilane, TMCS)(美国 Sigma 公司)。

克伦特罗、莱克多巴胺兽药残留质控样品(样品编号: CFAPAQC022B-2 CFAPAQC022B-3, 大连中食国实检测技术有限公司); 特布他林($\geq 99.0\%$)、克伦特罗(\geq

99.0%)、沙丁胺醇($\geq 98.5\%$)、马布特罗($\geq 99.8\%$)、班布特罗($\geq 99.0\%$)、克伦潘特($\geq 99.0\%$)、苯丙丙酚胺($\geq 99\%$)、莱克多巴胺($\geq 98.5\%$)、D3-沙丁胺醇($\geq 99.9\%$)(德国 DR.EhrenstorferGmbH 公司); 卡布特罗($\geq 99\%$)、D9-克伦特罗($\geq 99.8\%$)、D6-莱克多巴胺内标($\geq 99\%$)(加拿大 TRC 公司)。

2.2 仪器条件

色谱柱: DB-5MS Ultra Inert 超高惰性石英毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 μ m, 0.25 μ m); 升温程序: 起始温度 100 $^{\circ}$ C(保持 3 min), 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C(保持 10 min); 后运行: 300 $^{\circ}$ C, 保持 10 min; 载气: 高纯氮气(纯度 > 99.999%), 流速为 1.0 mL/min; 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 进样方式: 不分流进样。传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; 进样体积: 1 μ L; 电子能量: 70 eV; 电离模式: 电子碰撞(EI); 四级杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟: 10 min; 扫描模式: 多反应监测; 碰撞气: 高纯氮气(纯度 > 99.999%), 碰撞流量 1.5 mL/min; 淬灭流量: 2.25 mL/min。

2.3 实验方法

2.3.1 样品制备保存采集

取 200~500 g 熟肉(猪、牛、羊), 用组织捣碎机绞碎, 四分法取 50~100 g, 样品盒中, 放在-18 $^{\circ}$ C 冰箱内保存。

2.3.2 样品酶解

称取经绞碎均匀 5.00 g 样品于 50 mL 离心管中, 加 50 μ L 1.0 mg/L β -受体激动剂内标混合液, 静置 10 min, 加入 15 mL 0.2 mol/L pH 5.2 乙酸钠-醋酸缓冲液, 用匀质机匀质 20 s, 加入 50 μ L β -葡萄糖醛苷酶/芳基硫酸酯酶液, 在 37 $^{\circ}$ C 恒温箱中酶解 16 h 后取出冷却, 8000 r/min 离心 10 min, 分出上层溶液, 用 2.0 mol/盐酸溶液调节至 2.0 \pm 0.1, 再在 8000 r/min 离心 10 min, 分出上清液待用。

2.3.3 样品净化

Oasis MCX 固相萃取柱依次用甲醇 5 mL、水 5 mL、50 mmol/L 盐酸 5 mL 活化柱子, 后将 10 mL 上清液加到柱子上过柱, 再用 5 mL 水淋洗除杂, 真空泵抽干 5 min, 先用 5 mL 甲醇淋洗, 然后用 10 mL 5% 氯化乙酸乙酯洗脱收集, 在 50 $^{\circ}$ C 氮吹仪中氮气缓慢吹干。

2.3.4 样品衍生

向吹干收集管中加 0.1 mL 甲苯和 0.1 mL 双三甲基硅基三氟乙酰胺+1%(ϕ)三甲基氯硅烷, 充分涡旋混合, 在 60 $^{\circ}$ C 的恒温箱中衍生反应 1.0 h, 冷却至室温进行 GC-MS/MS 分析。

2.3.5 标准曲线的制备

标准储备液的配置(100 mg/L), 精确称取各标准品 1.000 mg, 用甲醇定容至 10 mL 容量瓶中, 冰箱 4 $^{\circ}$ C 保存备用。

内标使用液的配置(1.0 mg/L), 精确称取各内标标准品 1.000 mg, 用甲醇定容至 10 mL 容量瓶中配置成 100 mg/L 储备液, 再稀释成 1.0 mg/L 浓度的使用液。

标准工作液配置, 移取标准储备液的配置 100 mg/L 于 10 mL 容量瓶中, 加入 50 μ L 1.0 mg/L 内标使用液用, 甲醇定容, 配置成 0.05、0.1、0.25、0.5、1 mg/L 标准系列。

标准曲线的衍生步骤同样品的衍生(2.3.4)。

3 结果与分析

3.1 样品酶解

根据苯环上取代基的差异, β -受体激动剂可分为苯胺型和苯酚型。在动物组织中会以硫酸盐或葡萄糖醛酸盐等形式存在。如莱克多巴胺主要以葡萄糖醛酸盐形式存在, 特布他林和沙丁胺醇以硫酸盐的形式存在。因此样品要先进行水解, 使待测物游离或从组织中释放再进行后续的提取, 然后测定 β -受体激动剂的总量。常用的水解方法主要有酶水解^[15]、酸水解^[16], 本实验采用酶水解方式, 由于葡萄糖醛基/芳基硫酸酯酶在 pH5.2 时活性最佳, 因此采用在 pH5.2 的乙酸铵缓冲液中进行。

3.2 样品的净化

酱卤肉制品属生鲜肉类深加工肉制品, 多经调味料和香辛料一起煮制熟化和入味, 制备过程中发生多种化学反应, 包括美拉德反应、脂肪氧化、氨基酸及硫胺素的降解等过程^[17]。大分子物质会发生氧化水解, 生成脂肪酸、核苷酸及磷脂类物质等小分子化合物, 使其更易被消化吸收^[18]。酱卤肉制品和生鲜肉类的基质大有不同, 基质更加复杂。 β -受体激动剂残留量检测大多属于痕量分析, 所以样品中有效成分的提取和净化至关重要。

β -受体激动剂是一类碱性化合物(pKa 均大于 9.0), 混合阳离子交换固相萃取小柱 MCX 对碱性化合物(pKa 为 2~10)具有较高的选择性。在酸性条件下, MCX 小柱对具有一定弱碱性的 β -受体激动剂有很强的吸附作用^[19]。用 5% 氯化乙酸乙酯溶液使 β -受体激动剂呈非解离态后洗脱, 净

化效果良好。

3.3 衍生化温度和时间优化选择

用 GC/MS 测定 β -受体激动剂通常采用衍生化技术以提高检测灵敏度。最常用的衍生化技术是三甲基硅烷化(trimethyl silylation, TMS)^[20]。

本研究选取衍生温度为 60、70、80 $^{\circ}$ C, 衍生时间为 30、60 min, 在不同条件下进行衍生化反应条件优化, 将 3 种实验条件结果进行对比, 结果表明衍生温度 60 $^{\circ}$ C, 时间 60min 时结果响应值和稳定性明显优于其他条件。这可能是由于参加衍生反应的试剂总体积较小(200 μ L), 在温度较高时溶液易挥发, 易造成目标物损失, 从而影响了反应转化率及平行测试的重现性。

3.4 离子源温度选择

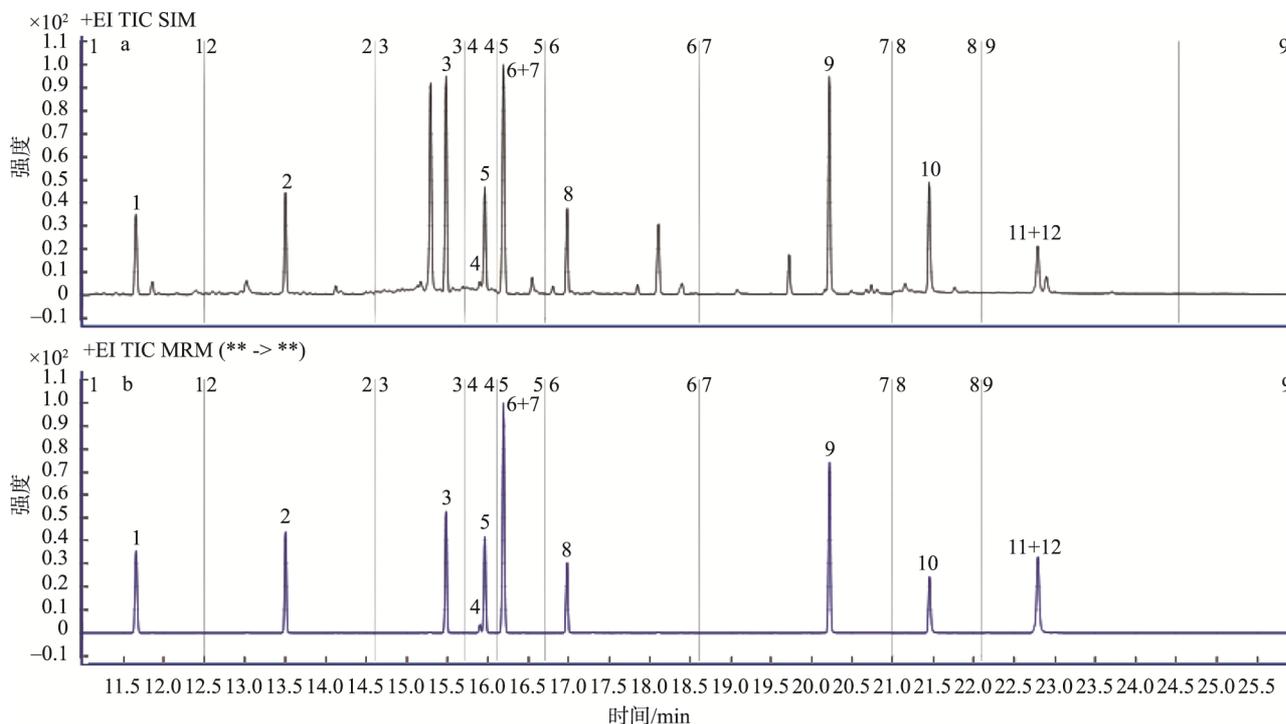
提高离子源温度, 可防止高沸点化合物残留在离子源上, 保护离子源的洁净度, 并且可提高一些化合物离子化效率^[21]。本研究考察了当离子源温度分别为 230、250、300 $^{\circ}$ C 时 β -受体激动剂的仪器响应值。实验结果对比表明当离子源温度升高时, β -受体激动剂衍生物的响应值并没有发生明显提高, 所以本实验仪器离子源检测温度设定为 230 $^{\circ}$ C。

3.5 质谱参数的优化

先对 β -受体激动剂的衍生物进行全扫描(scan), 选择其衍生物物质的一级碎片离子峰强度最高的离子作为母离子, 在多反应监测模式下, 优化衍生物的定性和定量离子对的碰撞能量, 使选定的母离子和子离子组成的特征离子对的丰度和比例达到最佳, 多反应监测模式参数见表 1。多反应监测模式总离子流图(b)的基线噪声明显优于选择离子(selection ion mode, SIM)检测模式总离子流图(a), 检测目标化合物附近干扰物质明显减少, 本底更加干净, 见图 1。各化合物色谱峰编号和保留时间及各化合物定量内标物见表 1。

表 1 β -受体激动剂衍生物多反应监测(MRM)模式参数
Table 1 Model parameters of multiple reaction monitoring (MRM) for β -agonist derivatives

序号	化合物名称	内标	保留时间/min	定量离子对	碰撞能量/eV	定性离子对	碰撞能量/eV
1	妥布特罗	D9-克伦特罗	11.655	86.0 > 30.0	10	86.0 > 57.0	10
2	马布特罗	D9-克伦特罗	13.497	86.0 > 30.0	10	86.0 > 57.0	10
3	特步他林	D9-克伦特罗	15.479	86.0 > 30.0	10	86.0 > 57.0	10
4	D9-克伦特罗	—	15.901	95.0 > 31.0	10	95.0 > 66.0	10
5	克伦特罗	D9-克伦特罗	15.963	86.0 > 30.0	10	86.0 > 57.0	10
6	D3-沙丁胺醇	—	16.181	372.0 > 73.0	25	86.0 > 30.0	10
7	沙丁胺醇	D3-沙丁胺醇	16.193	369.0 > 73.0	25	86.0 > 30.0	10
8	克伦潘特	D3-沙丁胺醇	16.977	100.0 > 43.0	20	100.0 > 30.0	20
9	苯氧丙酰胺	D6-莱克多巴胺	20.218	178.0 > 107.0	20	178.0 > 135.0	20
10	班布特罗	D6-莱克多巴胺	21.451	86.0 > 30.0	10	86.0 > 57.0	10
11	莱克多巴胺	D6-莱克多巴胺	22.790	250.0 > 58.0	15	179.0 > 73.0	15
12	D6-莱克多巴胺	—	22.793	256.0 > 62.0	15	267.0 > 73.0	15



注: a: 选择离子检测模式总离子流图; b: 多反应监测模式总离子流图, 色谱峰序号见表 2。

图 1 β -受体激动剂衍生物总离子图

Fig.1 Total ion chromatograms of β -agonist derivatives

3.6 基质效应

基质效应(matrix effects, ME)是由基质中的共提干扰物(非目标化合物)与目标化合物竞争电离所致, 从而引起待测物响应值增加或减少的现象^[22]。用空白基质配制标准溶液中目标化合物峰面积(A)与溶剂配制的标准溶液中目标化合物峰面积(B)的比值, $ME=A/B \times 100\%$, 来考察方法的基质效应(ME)。ME 大于 100 表示基质增强效应, 小于 100 表示基质抑制效应, ME 越接近 100, 表明基质效应越小, 净化效果越好^[23]。

采用 2.2 节仪器条件检测和 2.3 节前处理方法, 9 种 β -受体激动剂呈现显著的基质增强效应, ME 值在 113%~292%之间, 其中班布特罗 ME 值高达 292%, 见图 2。熟肉(猪、牛、羊)之间各 β -受体激动剂的基质效应差异均不显著($P > 0.05$)。所以为校正基质效应对定量结果的影响, 应选用相应的空白基质液配制标准工作曲线和同位素内标法定量, 能有效校正或补偿 β -受体激动剂残留测定中的基质效应。

3.7 方法的线性范围、相关系数、检测限和定量限

为消除基质效应对准确定量的影响, 标准衍生物用空白样品洗脱液定容配置, 同位素内标法定量。各 β -受体激动剂在 0.05~1 mg/L 浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数 $r > 0.9994$; 以信噪比 $S/N \geq 3$ 测得方法检出限(limit of detection, LOD)为 0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以 $S/N \geq 10$ 测得方法定量

限(limit of quantitation, LOQ)为 0.3~0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 见表 2。

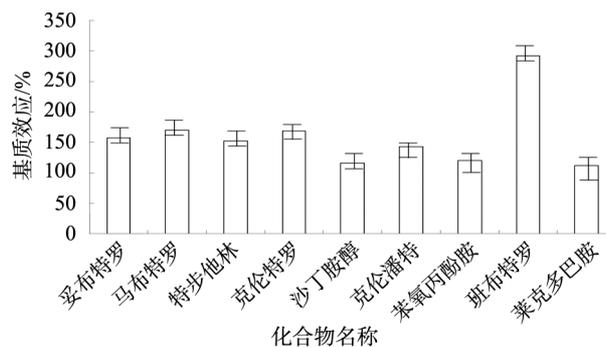


图 2 9 种 β -受体激动剂基质效应($n=5$)

Fig.2 Matrix effects of 9 kinds of β -agonists ($n=5$)

3.8 方法回收率和精密度

在熟牛肉中添加 3 个不同质量浓度的 9 种 β -受体激动剂标准溶液, 每个浓度水平进行 6 次平行实验, 考察方法的回收率和精密度, 结果见表 3。结果表明 3 种不同质量浓度的添加水平的回收率在 80.3%~109.5%之间, RSD 均在 10%以内。满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范-食品理化检测》^[24]要求。

利用同位素作为内标测定各物质, 可以有效地减少样品在前处理、衍生化以及仪器测定过程中产生的误差, 对样品检测过程进行质量控制。

表 2 方法的线性范围、相关系数、检测限和定量限
Table 2 Linear ranges, correlation coefficients, LODs and LOQs of the method

序号	化合物名称	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	妥布特罗	0.05~1	$Y=1.2279X+0.0082$	0.9998	0.2	0.6
2	马布特罗	0.05~1	$Y=1.1377X+0.0040$	0.9996	0.2	0.6
3	特步他林	0.05~1	$Y=1.3537X+0.0267$	0.9994	0.2	0.6
4	克伦特罗	0.05~1	$Y=1.0622X+0.0233$	0.9998	0.1	0.3
5	沙丁胺醇	0.05~1	$Y=0.9732X+0.0383$	0.9998	0.1	0.3
6	克伦潘特	0.05~1	$Y=0.3189X+0.0245$	0.9997	0.3	0.9
7	苯氧丙酚胺	0.05~1	$Y=1.2054X+0.0791$	0.9997	0.3	0.9
8	班布特罗	0.05~1	$Y=0.2948X-0.0141$	0.9997	0.3	0.9
9	莱克多巴胺	0.05~1	$Y=1.3814X-0.0526$	0.9994	0.3	0.9

表 3 方法的回收率和精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries and RSDs of the method ($n=6$)

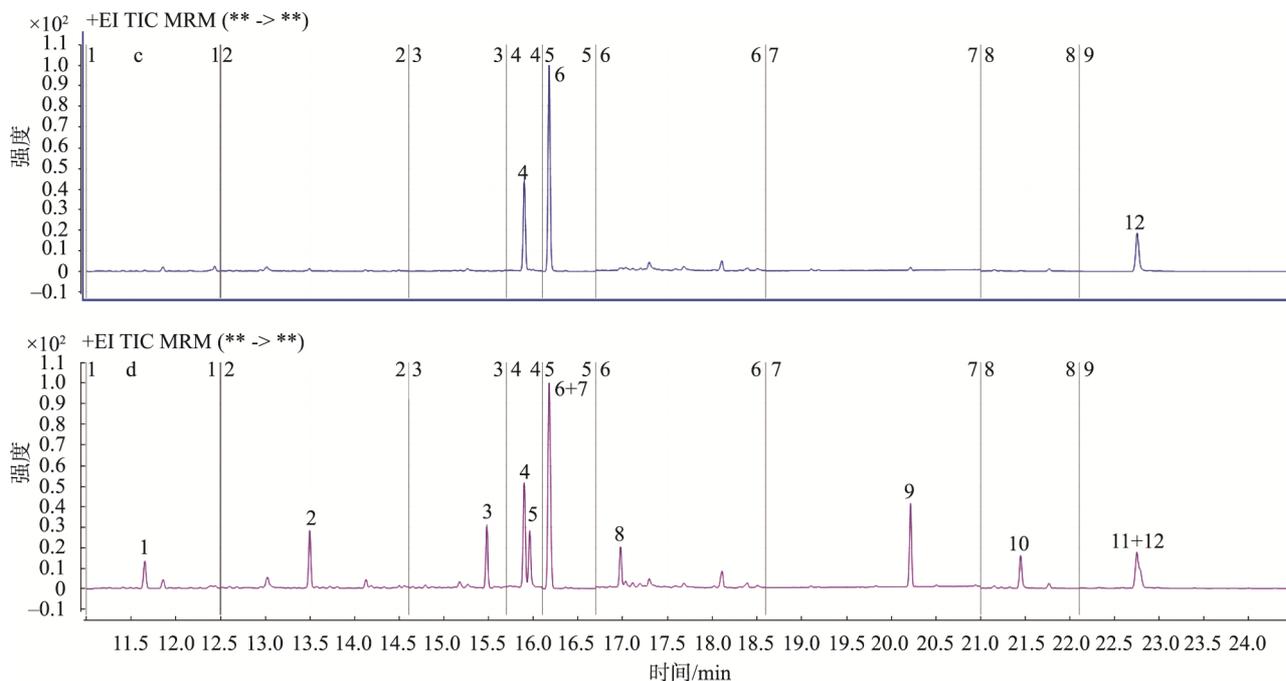
序号	化合物名称	2 $\mu\text{g}/\text{kg}$		4 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	妥布特罗	93.6	7.6	99.6	3.4	97.2	5.1
2	马布特罗	89.3	5.2	105.0	3.8	100.8	2.7
3	特步他林	108.2	4.9	109.5	3.4	94.8	4.2
4	克伦特罗	98.5	2.4	94.4	1.5	101.1	3.5
5	沙丁胺醇	105.4	4.3	102.5	3.3	106.6	2.6
6	克伦潘特	85.2	3.5	89.7	5.7	88.4	2.9
7	苯氧丙酚胺	93.6	6.3	104.1	2.8	102.0	4.3
8	班布特罗	80.3	5.1	97.9	6.4	96.2	3.7
9	莱克多巴胺	96.3	3.5	105.0	3.8	99.8	5.6

3.9 实际样品的检测

利用本方法对从市场上购买的定型包装熟肉食品共计 20 份(7 份熟牛肉、7 份熟羊肉、6 份熟猪肉)样品进行了检测, 结果发现 20 份样品中均未检出 β -受体激动剂残留。用测量质控样品进行质量控制, 对猪肉粉中克伦特罗、莱克多巴胺兽药残留质控样品进行了测定, 其结果均在标准值之内, 见图 3。

4 结 论

本文通过对样品前处理条件和质谱条件的优化, 建立了利用三重四极杆气质联用仪测定熟肉中 9 种 β -受体激动剂含量的方法, 采用多反应监测模式, 同位素稀释内标定量, 具有灵敏度高, 选择性和特异性好, 能有效消除假阳性现象等特点。可为食品安全的监管提供可靠准确检测结果, 保障食品安全和消费者健康。



注: c 样品多反应监测(MRM)总离子流图; d 样品加标的多反应监测(MRM)总离子流图, 色谱峰序号见表 2。

图 3 样品和样品加标的多反应监测(MRM)总离子流图

Fig.3 MRM total ion chromatograms of sample and spiked sample

参考文献

- [1] 王竹天, 杨大进. 食品安全与健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Wang ZT, Yang DJ. Food safety and health [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 中华人民共和国农业农村部第 250 号公告食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单[S].
Announcement No. 250th of the Ministry of agriculture of the People's Republic of China. List of prohibited drugs and other compounds in food animals [S].
- [3] 刘平年. HPLC-DAD 法测定猪肝中的盐酸克伦特罗[J]. 化学分析计量, 2005, 14(5): 33-35.
Liu PN. Determination of clenbuterol hydrochloride in pig liver by HPLC-DAD [J]. Chem Anal Metrol, 2005, 14(5): 33-35.
- [4] 吴银良, 李晓薇, 刘素英, 等. 气相色谱-质谱法测定肝脏组织中盐酸克伦特罗和盐酸莱克多巴胺[J]. 分析化学, 2006, (8): 1083-1086.
WU YL, Li XW, Liu SY, *et al.* Determination of clenbuterol hydrochloride and ractopamine hydrochloride in liver tissue by gas chromatography mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2006, (8): 1083-1086.
- [5] Shao B, Jia XF, Zhang J. Multi-residual analysis of 16 β -agonists in pig liver, kidney and muscle by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2009, 114: 1115-1121.
- [6] Collins S, Okeefe M, Smyth MR. Multi-residue analysis for β -agonists in urine and liver samples using mixed phase columns with determination by radioimmunoassay [J]. Analyst, 1994, 119: 2671-2674.
- [7] Haasnoot W, Stouten P, Lommen A. Determination of fenoterol and ractopamine in urine by enzyme immunoassay [J]. Analyst, 1994, 119(12): 2675-2680.
- [8] GB/T 21313-2007 动物源性食品中 β -受体激动剂残留检测方法液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB/T 21313-2007 Determination of β -agonist residues in animal derived foods by liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [S].
- [9] GB/T 22286-2008 动物源性食品中多种 β -受体激动剂残留量的测定液相色谱串联质谱法[S].
GB/T 22286-2008 Determination of β -agonist residues in animal derived foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry [S].
- [10] 农业部 958 号公告-3-2007 动物源性食品中莱克多巴胺残留量的测定高效液相色谱法-质谱法[S].
Announcement No. 958-3-2007 of the ministry of agriculture. Determination of ractopamine residue in food of animal origin by HPLC-MS [S].
- [11] 农业部 1025 号公告-18-2008 动物源性食品中 β -受体激动剂残留检测方法液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement No. 1025-18-2008 of the Ministry of agriculture. Determination of β -agonist residues in animal derived foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry [S].
- [12] 农业部 958 号公告-4-2007 动物组织及动物尿液中莱克多巴胺残留检测方法气相色谱-质谱法[S].
Announcement No. 958-4-2007 of the ministry of agriculture. Determination of ractopamine residues in animal tissues and urine by gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [13] 农业部 958 号公告-8-2007 牛可食性组织中克伦特罗残留检测方法气相色谱-质谱法[S].
Announcement No. 958-5-2007 of the ministry of agriculture. Determination of clenbuterol residues in bovine edible tissues by gas chromatography mass spectrometry [S].

- [14] NY/T 468-2006 动物组织中盐酸克伦特罗的测定气相色谱-质谱法 [S].
NY/T 468-2006 Determination of clenbuterol hydrochloride in animal tissues by gas chromatography mass spectrometry [S].
- [15] Haasnoot W, Piet, Arjen L, *et al.* Determination of fenoterol and rctopamine in urine by enzyme immunoassay [J]. *Analyst*, 1994, 119(12): 2675-2680.
- [16] 陈海玲, 谢维平, 王翠玲. 酸解法提取-液相色谱-串联质谱法测定猪肝中多种 β -受体激动剂[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(12): 1389-1393.
Chen HL, Xie WP, Wang CL. Determination of β -agonists in pig liver by acid hydrolysis extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(12): 1389-1393.
- [17] 周芳伊, 张泓, 黄峰, 等. 肉制品风味物质研究与分析进展[J]. *肉类研究*, 2015, 29(7): 34-37.
Zhou FY, Zhang H, Huang F, *et al.* Research and analysis of flavor compounds in meat products [J]. *Meat Res*, 2015, 29(7): 34-37.
- [18] 王亚男, 马龙彪, 赵晶, 等. 发酵肉制品的最新研究动态与前景展望[J]. *农产品加工(学刊)*, 2012, (8): 88-92.
Wang YN, Ma LB, Zhao J, *et al.* The latest development and prospect of fermented meat products [J]. *Agric Prod Process*, 2012, (8): 88-92.
- [19] 王远, 邢丽杰, 郝家勇, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定卤肉中 3 种 β -受体激动剂残留[J]. *食品科学*, 2013, 34(8): 216-219.
Wang Y, Xing LJ, Hao JY, *et al.* Determination of three β -agonist residues in stewed meat by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(8): 216-219.
- [20] 朱坚, 杨景贤, 李波, 等. 气相色谱-质谱法测定肝、肾和肉中 β -受体激动剂残留量[J]. *分析测试学报*, 2004, (S1): 223-225.
Zhu J, Yang JX, Li B, *et al.* Determination of β -agonist residues in liver, kidney and meat by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *JAnal Test*, 2004, (S1): 223-225.
- [21] 刘保献, 赵红帅, 王小菊, 等. 超声提取-气相色谱-串联质谱法测定 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃[J]. *质谱学报*, 2015, 36(4): 372-379.
Liu BX, Zhao HS, Wang XJ, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ by ultrasonic extraction gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Mass Spectrom*, 2015, 36(4): 372-379.
- [22] 卞愧, 林涛, 刘敏, 等. 气相色谱-质谱法测定猪可食性组织中 3 种 β -兴奋剂残留的基质效应[J]. *色谱*, 2014, 32(2): 162-168.
Bian K, Lin T, Liu M, *et al.* Matrix effects of three β -agonists residues in pig edible tissues determined by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(2): 162-168.
- [23] 任南, 赵文涛, 陈超, 等. 固相萃取联合超高效液相色谱-串联质谱法测定畜肉中 3 种儿茶酚胺类物质[J]. *食品科学*, 2019, 40(24): 300-305.
Ren N, Zhao WT, Chen C, *et al.* Determination of three catecholamines in meat by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2019, 40(24): 300-305.
- [24] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范-食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Specification for laboratory quality control-Physical and chemical testing of food [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



曹忠波, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全理化检测。

E-mail: 12243098@qq.com



张媛媛, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全理化检测。

E-mail: yuanyuande_1984@163.com