

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240911003

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 8 种糖皮质激素残留量

张丽姬, 邱小元, 黄 鑫, 刘亚林, 章莹莹, 吴学贵*

(海南威尔检测技术有限公司, 澄迈 571924)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 8 种糖皮质激素残留量的方法。**方法** 称取猪肉、牛肉、鸡蛋适量样品, 加入 1%甲酸-乙腈及兽药残留专用 QuRChERS 提取包提取、兽药残留专用 QuRChERS 净化管进行净化。提取液在 40 °C 水浴下氮气吹干后, 加入 20%乙腈水溶液定容, 以 0.5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸)-乙腈为流动相梯度洗脱, 经 Poroshell 120 EC-C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm)色谱柱分离, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式测定。**结果** 8 种糖皮质激素在 0.5~50.0 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.99, 方法检出限为 0.02~0.20 μg/kg, 定量限为 0.04~0.80 μg/kg, 回收率范围均在 60%~120%, 变异系数小于 15%。**结论** 该方法简单方便快捷, 减少处理步骤及缩短前处理时间, 检测结果稳定, 准确性高, 满足大批量样品的糖皮质激素残留量检测需求。

关键词: 动物源性; QuEChERS; 糖皮质激素; 超高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 8 kinds of glucocorticoids residues in food of animal origin by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Li-Ji, QIU Xiao-Yuan, HUANG Xin, LIU Ya-Lin,
ZHANG Ying-Ying, WU Xue-Gui*

(Hainan Willtest Technology Co., Ltd., Chengmai 571924, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 8 kinds of glucocorticoids residues in food of animal origin by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Appropriate samples of pork, beef and eggs were taken, and purified by adding 1% formic acid-acetonitrile and QuRChERS purification kit for animal residues and QuRChERS purification tube for animal residues. After drying with nitrogen in a water bath at 40 °C, the extract was added to 20% acetonitrile solution at constant volume and eluted with 0.5 mmol/L ammonium acetate solution (containing 0.1% formic acid) and acetonitrile as mobile phase gradient, separated by Poroshell 120 EC-C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm) column and determined by multiple reaction monitoring (MRM) mode. **Results** The 8 kinds of glucocorticoids had good linear relationships in the range of 0.5–50.0 ng/mL, and the correlation coefficient was greater than 0.99. The limits of detection were 0.02–0.20 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.04–0.80 μg/kg. The recoveries were all in the

*通信作者: 吴学贵, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 412992054@qq.com

*Corresponding author: WU Xue-Gui, Master, Senior Engineer, Hainan Willtest Technology Co., Ltd., Laocheng Hi-tech Industry Demonstration Zone, Chengmai 571924, China. E-mail: 412992054@qq.com

range of 60%–120%, and the coefficient of variation was less than 15%. **Conclusion** The method is simple, convenient and fast, reduces the processing steps and the pretreatment time, the detection result is stable and the accuracy is high, and it can meet the requirements of the detection of glucocorticoid residue in a large number of samples.

KEY WORDS: animal origin; QuEChERS; glucocorticoids; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

糖皮质激素又称“肾上腺皮质激素”，是由肾上腺皮质分泌的积累激素，参与脂肪和蛋白质的代谢，能促进畜禽的生长，同时又具有抗菌消炎及激发动物体内免疫的药理作用，激素类药物对机体生理过程起重要的调节作用，在临床医学上也有广泛应用^[1-2]。

随着农业养殖水平的日益完善，一些从业者为获取更大的利益，将激素类药物作为促生长剂用于畜禽养殖环节^[3-4]，各类激素的药物残留也引起广大社会群体的关注。许多数据显示，长期或过量食用含有激素的食品对人的身体健康有不可逆的危害，可能会引起食用者多种疾病，如肝功能、生殖系统、心血管系统和神经系统等^[5]可能会受到不同程度的损伤。

糖皮质激素不仅被用于治疗家畜的炎症反应、免疫性疾病^[5]，同时为了增加家畜的采食量，也会使用该类激素达到增重的目的。因此，世界各国都制定了对于动物源性食品中各类激素的最大残留量，欧盟第 96/22/EC 指令、美国食品与药品管理局、日本政府都禁止在食品源性动物中使用激素类药物。我国 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》规定，猪肉中地塞米松的最大残留量为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，倍他米松的最大残留量为 0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为了限制糖皮质激素药物的非法使用，确保食品安全，各国政府对糖皮质激素残留进行愈来愈严格的监测，而检测分析兽药残留是监控的基本手段；因此针对该类药物建立一种简便快捷、灵敏度高的检测分析方法尤为重要。

目前，关于糖皮质激素检测手段主要有气相色谱-质谱法^[6]、高效液相色谱法^[7-10]和液相色谱-质谱法^[11-17]。气相色谱-质谱法需要衍生过程，其操作步骤烦琐；而液相色谱法灵敏度低，选择性差，跑样时间长，如文献^[7-10]为了实现在各化合物有效分离及与杂质分离，保留时间需要 25 min 甚至更长。而液相色谱-质谱法灵敏度高，选择性和特异性好，是兽药残留分析的理想方法，但目前所报道液相色谱-质谱法的糖皮质激素检测中^[18]，多使用液液萃取^[5]、传统水解^[19]、固相萃取柱^[20-26]等进行前处理，此类前处理的缺点是液液萃取需反复萃取损失大；传统水解处理过程耗时长、有机试剂用量大；固相萃取柱成本高；

随着检测技术的日益发展，QuEChERS 前处理方法成为新趋势，它是在分散固相萃取技术基础上发展起来的，应用在很多药物残留分析领域^[27-32]，相对于液液萃取、传统水解、固相萃取而言，QuEChERS 具有快速、低成本、操作简单等优点；但目前所报道的 QuEChERS 方法用于动物源性食品中 8 种糖皮质激素类残留量的检测较少，且所检测的基质也比较单一，如王宁等^[12]对动物尿液中糖皮质激素类的检测，仵军红等^[16]对鱼肉基质进行糖皮质激素类的检测，对于抗生素类药物的检测研究较多^[27-32]。

鉴于此，本研究采用 QuEChERS 提取、净化，超高效液相色谱-串联质谱仪检测分析，建立了 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定猪、牛、蛋动物源性食品中 8 种糖皮质激素的残留量，为相关监管单位的日常监管工作提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent 1290-G 6470A 超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪、Poroshell 120 C_{18} 色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.9 μm)(美国 Agilent 公司); MS105DU 电子天平(精度为 0.01 mg)、PL 602-L 电子天平(精度为 0.01 g)(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); TTL-DCII 氮吹仪(北京同泰科技发展有限公司); LXJ-IIB 低速大容量多管离心机(上海安亭科学仪器厂); Milli-QA10 超纯水机[密理博(上海)贸易有限公司]; DC-100 多管涡旋混匀仪(深圳逗点生物技术有限公司)。

乙腈(色谱纯, 北京百灵威科技有限公司); 甲酸(色谱纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); 微孔滤膜(13 mm $\times$ 0.22 μm , 天津市津腾实验设备有限公司); 兽药残留专用 QuRChERS 提取包、兽药残留专用 QuRChERS 净化管(深圳逗点生物技术有限公司); 泼尼松(纯度 98.7%)、泼尼松龙(纯度 99.7%)、甲基泼尼松龙(纯度 98.7%)、氢化可的松(纯度 98.9%)、倍他米松(纯度 99.5%)、乙酸氟氢化可的松(纯度 99.7%)(上海安谱瑾世标准技术服务有限公司); 倍氯米松(纯度 99.7%, 北京曼哈格生物科技有限公司); 地塞米松(纯度 97.2%, 坛墨质检科技股份有限公司)。

猪肉、牛肉、鸡蛋样品均购置于本地超市和农贸市场。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

称取 2 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 1% (V/V) 甲酸-乙腈溶液[先加入 3 mL 1% (V/V) 甲酸-乙腈溶液, 用手将肉摇散后再加入 7 mL, 共 10 mL], 涡旋 1 min, 加入兽药残留专用 QuEChERS 提取包, 涡旋 2 min, 振荡 10 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液 7 mL 至兽药残留专用 QuEChERS 净化管中, 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取 5 mL 上清液至玻璃管中, 40 °C 水浴中氮气吹干后, 加入 1 mL 20% (V/V) 乙腈水溶解, 0.22 μm 微孔滤膜过滤后上机。

1.2.2 色谱条件

色谱柱: 安捷伦 Poroshell 120 C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样量: 5 μL; 流动相梯度见表 1。

表 1 梯度洗脱表
Table 1 Gradient elution table

时间 /min	流速 /(mL/min)	0.5 mmol/L 乙酸铵溶液 (含 0.1%甲酸)/%	乙腈/%
0	0.3	90	10
3.0	0.3	50	50
3.5	0.3	5	95
4.5	0.3	5	95
4.6	0.3	90	10

1.2.3 质谱条件

电离模式: 电喷雾负离子扫描; 扫描模式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)扫描; 毛细管电压 3500 V; 干燥器温度: 300 °C; 气体流量 10 L/min; 鞘气温度 350 °C。

1.3 数据处理

超高效色谱串联质谱仪测得的数据, 通过安捷伦

MassHunter Workstation 10.1 工作站生成标准曲线, 外标法定量, 采用 WPS Office Excel 2007 软件对数据进行统计、制表和绘图处理。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

分别将 8 种固体化学品配制成 1 mg/mL 标准储备液, 再将其稀释成 1 μg/mL 质量浓度的标准溶液, 首先在负离子模式下进行全扫描, 确定化合物的分子离子, 将分子离子作为母离子, 给予一定的碰撞能量和碰撞气体, 全扫描二级离子, 选取丰度较强、干扰较小的 2 个子离子分别作为定性及定量离子, 在 MRM 模式下采用自动优化或手动优化化合物的碎裂电压与碰撞电压, 最终确定 8 种糖皮质激素类药物的质谱参数, 如表 2 所示。

2.2 液相条件优化

流动相的组成会影响激素化合物的峰型、出峰时间和方法灵敏度。高盐流动相会引起仪器污染和管路系统堵塞, 故本研究分别使用水-甲醇和 0.5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸)-乙腈作为流动相, 以 1 μg/mL 标准溶液进样, 2 种流动相跑样结果峰型都很尖锐, 但重复性差异较大, 水-甲醇作流动相, 平衡 30 min 后连续进样 3 针, 峰面积变化大, 相对标准偏差大于 20%, 而用 0.5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸)-乙腈作为流动相时, 平衡 30 min, 连续进样 3 针, 峰面积变化较小, 相对标准偏差小于 10%, 0.5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸)仅含有 0.5 mmol/L 乙酸铵, 不会对仪器产生影响, 因此选用 0.5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸)-乙腈为流动相, 出峰快、效率高、结果稳定。

仪器条件优化后的色谱图如图 1。

表 2 8 种糖皮质激素化合物的质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters of 8 kinds of glucocorticoid compounds

序号	名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞电压/V
1	倍氯米松	3.317	451.1	377*	110	10
			451.1	297.1	110	30
2	倍他米松	3.130	437.2	292.1*	110	35
			437.2	361.3	110	15
3	甲基泼尼松龙	3.127	419.2	343.2*	112	14
			419.2	309.1	112	36
4	氢化可的松	2.829	407.2	331.3*	90	20
			407.2	282.3	90	40
5	泼尼松龙	2.789	405.2	329.3*	110	20
			405.2	295.1	110	40
6	泼尼松	2.807	403.2	327.2*	80	30
			403.2	285.0	80	35
7	地塞米松	3.207	437.1	361.2*	82	15
			437.1	307.1	82	35
8	乙酸氟氢可的松	3.615	467.1	421.2*	110	9
			467.1	349	110	20

注: *为定量离子对。

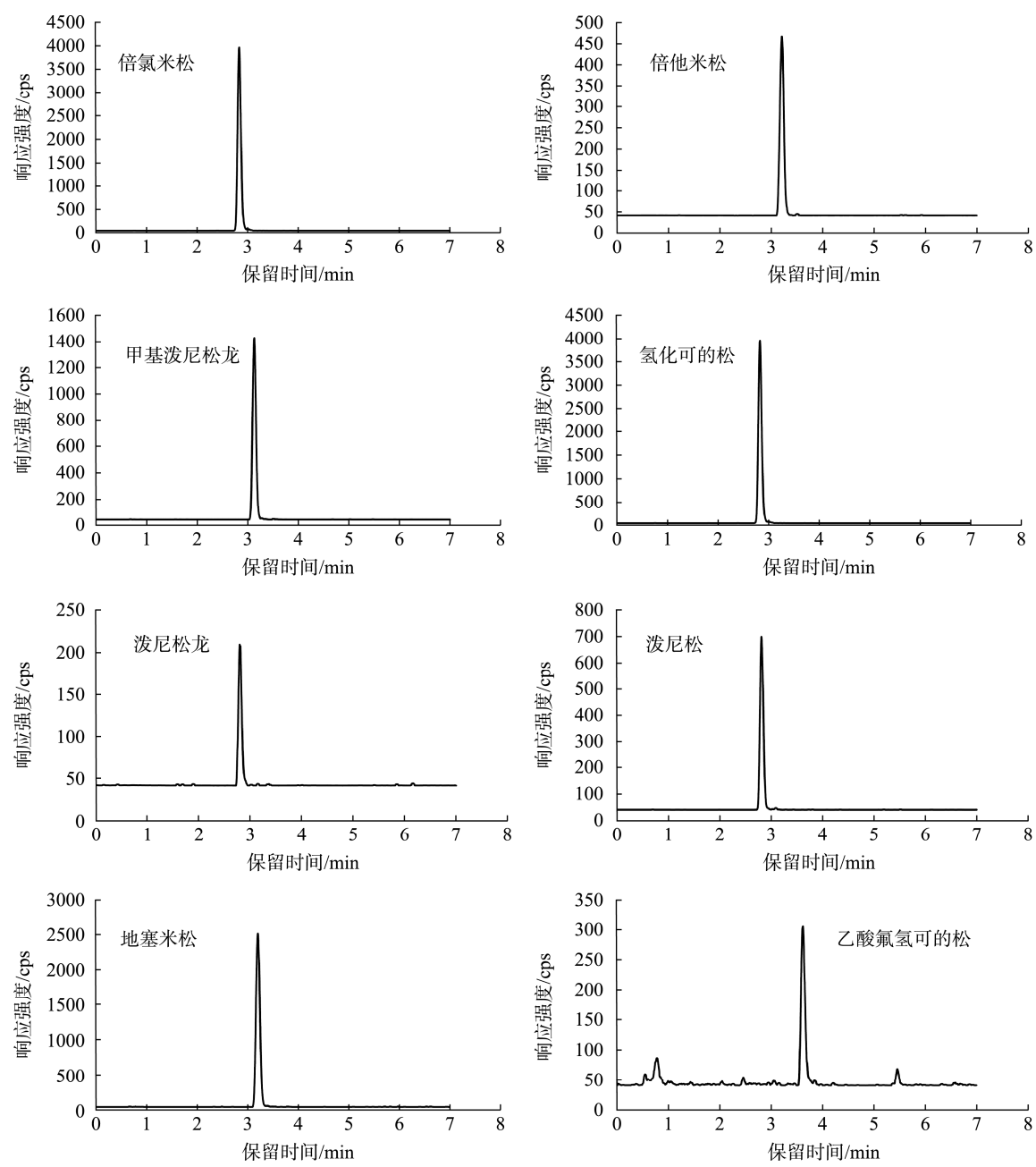


图 1 8 种糖皮质激素化合物 MRM 色谱图
Fig.1 MRM chromatograms of 8 kinds of glucocorticoid compounds

2.3 提取条件优化

称取称取 2 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10 μg/mL 混合标准工作液 5 μL,制成阳性样品。采用 2 种提取方式,(1)直接加入 10 mL 1% (V/V)甲酸-乙腈溶液涡旋混合;(2)先加入 3 mL 1% (V/V) 甲酸-乙腈溶液将样品摇散后,再加入剩余提取液 7 mL 涡旋混合,后续操作步骤相同。

结果显示第 1 种方式回收率低于第 2 种方式,泼尼松及氢化可的松尤为明显。原因为直接加入较多量的提取液后,导致样品瞬间凝团结块导致提取不够充分,而先加入 3 mL 摇散后,再加入 7 mL 提取,加大了提取试

剂与样品的接触,确保萃取的充分性,因此能够很好的提高目标物回收率,且相对标准偏差满足实验要求,回收率结果见表 3。因此选择先加入 3 mL 1% (V/V) 甲酸-乙腈溶液将样品摇散后,再加入剩余提取液 7 mL 涡旋混合的提取方式。

2.4 定容液优化

称取 2 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10 μg/mL 混合标准工作液 5 μL,制成阳性样本,按照 1.2.1 进行前处理,氮气吹干后,分别使用 1 mL 超纯水、20%乙腈水、50%乙腈水 3 种不同溶液进行定容,后续处理相同。

表 3 不同提取方式回收率比较(%)
Table 3 Comparison of recovery rates of different extraction methods (%)

基质类型	不同提取方式	泼尼松龙	泼尼松	氢化可的松	甲基泼尼松龙	地塞米松	倍他米松	倍氯米松	乙酸氟氢可的松
鸡蛋	方式①	82.8	78.4	79.4	89.0	103.3	102.9	101.3	77.0
	方式②	87.6	92.8	84.3	100.1	108.6	108.2	117.0	97.1
猪肉	方式①	86.3	104.8	92.6	91.8	103.0	102.6	87.1	103.9
	方式②	104.8	98.7	91.8	103	102.6	97.1	103.9	101.9
牛肉	方式①	100.9	108.7	104.0	96.5	110.5	110.1	112.1	76.7
	方式②	104.0	91.8	98.9	98.3	109.9	109.4	109.1	80.4

注: 方式①为直接加入 10 mL 提取液提取, 方式②为先加入 3 mL 提取液摇散样品后, 再加入 7 mL 提取液提取。

结果显示, 这 3 种溶液定容时峰型差异不大, 但响应值差异很大, 如图 2, 20%乙腈水、50%乙腈水二者作为定溶液均响应值都比超纯水高, 这个可能跟不同的溶剂对质谱离子源的离子化效果有不同的影响, 一般情况下, 含有机溶剂的离子化效果更好, 响应信号更高。当使用 20%乙腈水和 50%乙腈水作为定溶液时, 氢化可的松、甲基泼尼松龙用 20%乙腈水定容时响应相对较高, 其他化合物使用 2 种定溶液的信号差异不明显, 因此本研究最终选择 20%乙腈水作为定溶液。

2.5 方法学研究

2.5.1 线性关系及检测限

将 8 种化合物用空白基质配制成质量浓度为 0.5~50.0 ng/mL 混合标准工作液, 通过线性拟合得出线性回归方程及相关系数, 同时进行检出限及定量限验证, 以色谱峰 3 倍信噪比为检出限, 10 倍信噪比为定量限, 结果如表 4 所示: 8 种化合物在 0.5~50.0 ng/mL 浓度范围, 其相关系数均在 0.99 以上, 呈现出良好的线性关系, 方法检出限为 0.02~0.20 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.04~0.80 $\mu\text{g/kg}$, 参考农业部 1031 号公告-2-2008 检测标准, 标准中肌肉和蛋定量限为 0.5~4 $\mu\text{g/kg}$, 本方法灵敏度更高。

2.5.2 准确度与精密度

取猪肉、牛肉、鸡蛋样品, 每份称取 2.00 g 分别加入的 8 种糖皮质激素混合标准液浓度, 制成阳性样品, 使样

品中含有浓度氢化可的松的浓度分别为 4、20、80 $\mu\text{g/kg}$, 含乙酸氟氢可的松与倍氯米松浓度分别为 2、10、40 $\mu\text{g/kg}$, 含其他其他 6 种化合物浓度分别为均为 1、5、20 $\mu\text{g/kg}$ 。

按 1.2 实验方法进行提取、净化、微孔滤膜过滤后上机检测后进行定量分析。3 个添加水平的重复实验 6 次测定得到方法准确度和精密度, 由表 5 可得, 回收率范围为 68.6%~119.0%, 变异系数为 0.0%~14.7%, 结果均符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》标准被测组分含量小于 0.1 mg/kg 时回收率范围 60%~120%, 实验室内变异系数 15%的要求, 具体检测结果见表 5。

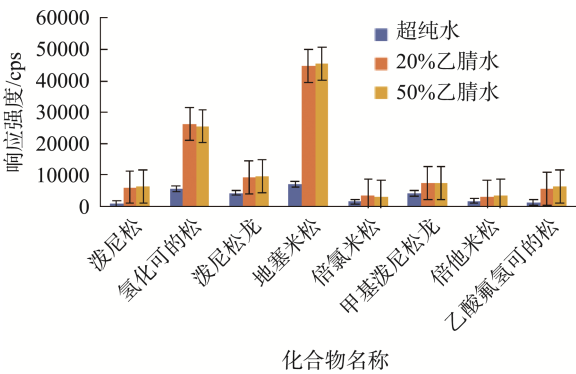


图 2 不同定溶液的峰面积比较(n=3)
Fig.2 Comparison of peak areas of different fixed solutions (n=3)

表 4 8 种化合物的线性方程、相关系数、检出限与定量限
Table 4 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of 8 kinds of compounds

序号	化合物	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g/kg}$)	定量限/($\mu\text{g/kg}$)
1	泼尼松龙	$Y=270.130463 X-19.554652$	0.99962047	0.02	0.04
2	泼尼松	$Y=149.964589 X+32.08547$	0.99973973	0.02	0.04
3	氢化可的松	$Y=232.307816 X-48.364998$	0.99977353	0.04	0.08
4	甲基泼尼松龙	$Y=327.625737 X+18.295617$	0.99994519	0.04	0.08
5	倍他米松	$Y=113.578249 X-18.414134$	0.99962484	0.02	0.04
6	地塞米松	$Y=1448.288804 X+110.265584$	0.99977273	0.02	0.04
7	倍氯米松	$Y=63.606794 X-30.655532$	0.99966287	0.02	0.04
8	乙酸氟氢可的松	$Y=33.386609 X+54.187468$	0.99634164	0.20	0.80

表 5 8 种化合物的回收率与变异系数
Table 5 Recoveries and coefficients of variation of 8 kinds of compounds

序号	化合物名称	样品基质	加标浓度/(μg/kg)	平均值/(μg/kg)	回收率/%	变异系数/%
1	泼尼松龙	牛肉	1	1.18	118.2	6.1
			5	5.34	106.8	6.7
			20	20.40	102.0	4.5
		猪肉	1	0.93	93.2	7.6
			5	4.79	95.9	2.4
			20	20.20	101.2	4.5
		鸡蛋	1	1.06	106.1	11.5
			5	5.02	100.4	4.3
			20	20.80	104.1	2.6
		牛肉	1	1.05	105.4	2.4
			5	5.44	108.9	3.7
			20	18.30	91.7	6.5
2	泼尼松	猪肉	1	0.69	69.3	0.8
			5	4.73	94.6	9.2
			20	20.00	100.0	1.7
		鸡蛋	1	0.81	80.9	10.8
			5	5.39	107.8	2.1
			20	21.00	105.1	5.4
		牛肉	4	4.04	101.0	1.8
			20	20.20	101.2	6.8
			80	77.90	97.4	2.1
		猪肉	4	3.48	87.0	9.5
			20	19.50	97.5	14.5
			80	79.10	98.9	5.6
3	氢化可的松	鸡蛋	4	4.01	100.2	1.7
			20	20.70	103.4	1.4
			80	80.90	101.1	2.3
		牛肉	1	0.89	89.3	14.2
			5	5.05	101.0	4.0
			20	20.00	100.2	1.4
		猪肉	1	0.70	70.1	7.0
			5	4.94	98.9	7.1
			20	19.70	98.7	5.8
		鸡蛋	1	1.03	103.4	14.7
			5	5.15	103.1	1.8
			20	20.60	102.9	3.5
4	甲基泼尼松龙	牛肉	1	0.69	68.6	3.4
			5	5.50	110.0	1.2
			20	20.50	102.4	0.5
		猪肉	1	0.73	72.5	6.8
			5	4.72	94.5	0.9
			20	19.40	97.1	0.8
		鸡蛋	1	0.96	96.0	2.2
			5	5.23	104.6	1.1
			20	20.90	104.7	2.6

表 6(续)

序号	化合物名称	样品基质	加标浓度/(μg/kg)	平均值/(μg/kg)	回收率/%	变异系数/%
6	地塞米松	牛肉	1	0.78	78.0	4.4
			5	5.20	104.0	3.0
			20	19.50	97.6	2.5
			1	0.86	86.0	3.2
			5	5.58	111.4	0.0
			20	20.50	102.5	1.8
		鸡蛋	1	0.82	82.0	1.9
			5	4.04	81.0	1.1
			20	18.90	94.5	2.6
			2	1.72	86.2	14.2
			10	11.20	111.5	3.0
			40	38.60	96.6	0.2
7	倍氯米松	猪肉	2	1.85	92.4	10.7
			10	9.57	95.7	14.5
			40	41.20	103.0	6.6
			2	2.32	115.9	4.2
			10	11.90	119.0	0.4
			40	39.30	98.3	7.0
		鸡蛋	2	1.91	95.7	14.3
			10	10.10	101.4	8.5
			40	43.50	108.8	4.0
			2	1.77	88.7	12.1
			10	9.17	91.7	1.4
			40	36.60	91.4	6.9
8	乙酸氟氢可的松	猪肉	2	1.87	93.5	2.6
			10	10.80	107.7	0.1
			40	37.60	94.1	11.4
		鸡蛋	10	10.80	107.7	0.1
			40	37.60	94.1	11.4
			40	37.60	94.1	11.4

注: 氢化可的松计算结果时需扣除空白值。

2.5.3 实际样品检测

从海南省澄迈县、海口市市场及农贸市场抽取 25 批次猪肉、25 批次牛肉、15 批次鸡蛋样品, 采用本方法进行检测, 结果显示 25 份牛肉及 25 份猪肉检出氢化可的松结果值在 1.5~17.0 μg/kg 之间, 其他化合物均未检出。15 份鸡蛋样品中均未检出 8 种糖皮质激素类药物。

2.5.4 方法验证

参加农业农村部畜禽屠宰质量安全风险监测糖皮质激素类药物能力验证, 定性药物正确, Z 值为 0.25, 回收率 99.0%, 考核结果合格。

3 结 论

本研究通过对液相色谱与质谱条件、提取条件、定溶液等因素进行优化, 建立 QuEChERS 前处理方法, 结合超高效液相色谱-串联质谱技术实现了对猪、牛、鸡蛋中 8 种

糖皮质激素残留量的同步检测。该方法在线性范围、灵敏度、准确度与精密度等方面得到良好的验证, 且使用该方法通过了农业农村部畜禽屠宰质量安全风险监测糖皮质激素类药物能力验证考核。本方法能够减少有机试剂的使用, 操作安全、步骤简单、处理高效、灵敏度和准确率高, 适用于大批量动物源食品中 8 种糖皮质激素残留量的检测。

参考文献

[1] 黄婷, 谭磊, 何玉榆, 等. 液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中糖皮质激素类药物残留[J]. 国外畜牧学(猪与禽), 2022, 42(6): 107-110.
HUANG T, TAN L, HE YY, *et al.* Determination of glucocorticoid residues in animal-derived food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anim Sci Abroad (Pigs Poult), 2022, 42(6): 107-110.
[2] 周贻兵, 毕珊, 吴玉田, 等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱串联质谱法测定“消”字号抑菌产品中 50 种糖皮质激素[J]. 分析试验室, 2024, 43(8): 1165-1171.

- ZHOU YB, BI S, WU YT, *et al.* Determination of fifty kinds of glucocorticoids in antibacterial products with “Xiao” brand by QuEChERS purification coupled with ultra high perfor. mance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2024, 43(8): 1165–1171
- [3] 刘卫娟, 杨幸子, 管理, 等. 动物源性食品中糖皮质激素残留检测方法研究[J]. *食品安全导刊*, 2022(3): 107–109.
- LIU WJ, YANG XZ, GUAN L, *et al.* Study on detection methods of glucocorticoid residues in animal source food [J]. *China Food Saf Magaz*, 2022(3): 107–109.
- [4] 吴嘉敏, 邓颖怡, 魏楚倩, 等. 蛋白同化雄性激素类固醇对青少年大脑功能的影响[J]. *生理学报*, 2019, 71(3): 463–470.
- WU JM, DENG YY, WEI CQ, *et al.* The effects of anabolic-androgenic steroids on behavioral, cognitive functions and nervous systems of adolescents [J]. *Acta Physiol Sin*, 2019, 71(3): 463–470.
- [5] 徐佳. 液相色谱-串联质谱法检测鸡肉中 7 种糖皮质激素残留量[J]. *福建分析测试*, 2015, 24(2): 42–47.
- XU J. Determination of glucocorticoids residues in chicken tissues by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Fujian Anal Test*, 2015, 24(2): 42–47.
- [6] JUNGJU S, HYE-YOUNG K, CHUL BC, *et al.* Simultaneous determination of anabolic steroids and synthetic hormones in meat by freezing-lipid filtration, solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1067(1-2): 303–309.
- [7] 欧贝丽, 赵佳丽, 邹娜, 等. HPLC 同时测定中成药及保健品中添加的 16 种糖皮质激素[J]. *中国现代应用药学*, 2016, 33(9): 1178–1182.
- OU BL, ZHAO JL, ZOU Y, *et al.* Simultaneous determination of 16 glucocorticoids added to Chinese patent medicine and health care products by HPLC [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*, 2016, 33(9): 1178–1182.
- [8] 李娟, 商少明, 陈新, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定化妆品中 6 种糖皮质激素[J]. *分析实验室*, 2013, 32(5): 77–80.
- LI J, SHANG SM, CHEN X, *et al.* Simultaneous determination of 6 glucocorticoids in cosmetics by solid phase extraction with high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2013, 32(5): 77–80.
- [9] 李兰, 索德成, 杜洪鸽, 等. 高效液相色谱法同时测定饲料中 5 种糖皮质激素方法研究[J]. *农产品质量与安全*, 2010(2): 35–37.
- LI L, SUO DC, DU HG, *et al.* Research on the method of simultaneous determination of five glucocorticoids in feed by high performance liquid chromatography [J]. *Qual Saf Agric Prod*, 2010(2): 35–37.
- [10] 赵晓亚, 林雁飞, 胡小钟, 等. 反相高效液相色谱法同时测定化妆品中的 9 种糖皮质激素[J]. *分析实验室*, 2009, 28(2): 111–115.
- ZHAO XY, LIN YF, HU XZ, *et al.* Determination of 9 glucocorticoids in cosmetics by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2009, 28(2): 111–115.
- [11] 康宗华, 周雨洁. 液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中糖皮质激素类药物的残留[J]. *食品安全导刊*, 2024(4): 59–61.
- KANG ZH, ZHOU YJ. Determination of glucocorticoid residues in foods of animal origin by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Food Saf Magaz*, 2024(4): 59–61.
- [12] 王宁, 阿斯喀·夏热甫汉, 李艳美, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物尿液中 14 种喹诺酮类和 8 种糖皮质激素类兽药残留[J]. *分析科学学报*, 2023, 39(4): 417–423.
- WANG N, ASKAR XRFH, LI YM, *et al.* Simultaneous determination of residues of 14 quinolones and 8 glucocorticoids in animal urine by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. *J Anal Sci*, 2023, 39(4): 417–423.
- [13] 庄玥, 刘亚雄, 董嘉媚, 等. 快速检测动物源食品中 63 种激素残留[J]. *分析实验室*, 2019, 38(1): 65–71.
- ZHUANG Y, LIU YX, DONG JM, *et al.* Rapid detection of 63 hormones residues in foodstuff of animal origin [J]. *Chin J Anal Lab*, 2019, 38(1): 65–71.
- [14] 佟芳获, 潘晓敏, 邱国林, 等. LC-MS/MS 检测动物源性食品中 12 种激素类、硝基咪唑类和酰胺醇类药物残留[J]. *食品安全导刊*, 2023(14): 53–57, 62.
- TONG FD, PAN XM, QIU GL, *et al.* Detection of residues of 12 hormone drugs, nitroimidazole drugs, and amphenicols drugs in animal derived foods by LC-MS/MS [J]. *China Food Saf Magaz*, 2023(14): 53–57, 62.
- [15] 杨光勇, 沙丽娜, 梁秋艳, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中 45 种糖皮质激素[J]. *分析实验室*, 2021, 40(8): 959–965.
- YANG GY, SHA LN, LIANG QY, *et al.* Determination of 45 glucocorticoids in cosmetics by QuEChERS-ultra performance convergence chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(8): 959–965.
- [16] 作军红, 李琦, 赵世红, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中 13 种糖皮质激素[J]. *食品安全导刊*, 2024(20): 76–79.
- WU JH, LI Q, ZHAO SH, *et al.* Determination of 13 glucocorticoids in fish by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Food Saf Magaz*, 2024(20): 76–79
- [17] 刘红, 杨飘飘, 李丽霞. 通过式高效净化/超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中 73 种糖皮质激素[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(9): 1112–1119.
- LIU H, YANG PP, LI LX. Detection of 73 glucocorticoids in cosmetics by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through column purification [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(9): 1112–1119.
- [18] 陈凤燕, 盘焯晖, 陆曼芝, 等. 食品中糖皮质激素残留检测方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7541–7548.
- CHEN FY, PAN ZH, LU MZ, *et al.* Research progress on the detection methods of glucocorticoids in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7541–7548
- [19] 龚兰, 陈明, 魏娟, 等. 高效液相-电喷雾串联质谱法测定动物肌肉组织中的糖皮质激素[J]. *分析化学*, 2016, 44(1): 74–80.
- GONG L, CHEN M, WEI X, *et al.* Determination of glucocorticoids in muscle tissues by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(1): 74–80.
- [20] 崔晓亮, 邵兵, 赵榕, 等. 超高效液相色谱-串联电喷雾四极杆质谱法同时测定牛奶中 12 种糖皮质激素的残留[J]. *色谱*, 2006(3): 213–217.
- CUI XL, SHAO B, ZHAO R, *et al.* Simultaneous determination of twelve glucocorticoids residues in milk by ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2006(3): 213–217.
- [21] 王伟萍, 张明玥, 蔺娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中 21 种糖皮质激素[J]. *药物分析杂志*, 2013, 33(5): 837–843.
- WANG WP, ZHANG MY, LIN J, *et al.* UPLC-MS/MS determination of

- 21 glucocorticoids in cosmetics [J]. *Chin J Pharma Anal*, 2013, 33(5): 837–843.
- [22] 陈晶燕, 陈万勤, 刘柱, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定鸡肉中 40 种糖皮质激素和 9 种非甾体抗炎药物残留[J]. *质谱学报*, 2019, 40(2): 123–130.
- CHEN JY, CHEN WQ, LIU Z, *et al.* Simultaneous determination of residues of 40 glucocorticoids and 9 non-steroidal anti-inflammatory drugs in chicken tissues by HPLC MS/MS [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2019, 40(2): 123–130.
- [23] 牛晋阳, 时宏霞. 液质法测定猪肉中八种糖皮质激素残留[J]. *食品科学*, 2010, 31(12): 212–214.
- NIU JY, SHI HX. Determination of Glucocorticoid Residues in Pork by HPLC-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2010, 31(12): 212–214.
- [24] 张秋云, 杨洪生, 沈美芳, 等. 超高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱法快速筛查草鱼中 39 种糖皮质激素残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5007–5012.
- ZHANG QY, YANG HS, SHEN MF, *et al.* Rapid screening of 39 kinds of glucocorticoids in ctenopharyngodonidellus using ultra performance liquid chromatography coupled with high resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 5007–5012.
- [25] 李飞, 谷丽丽, 张岩, 等. 液相色谱-串联质谱法检测速冻调制肉制品中糖皮质激素类药物残留[J]. *食品科学*, 2010, 31(2): 154–156.
- LI F, GU LL, ZHANG Y, *et al.* LC-MS/MS determination of glucocorticoids residues in quick-frozen meat products [J]. *Food Sci*, 2010, 31(2): 154–156.
- [26] 崔晓亮. 超高效液相色谱—电喷雾串联四极杆质谱法测定动物源性食品和尿液中糖皮质激素残留[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- CUI XL. Determination of glucocorticoids residues in animal derived food and urine by ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [27] 李宏, 向俊, 李丹, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定鸡肉中 80 种兽药残留[J]. *食品与机械*, 2023, 39(6): 48–54, 80.
- LI H, XIANG J, LI D, *et al.* Simultaneous determination of 80 veterinary drug residues in chicken by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. *Food Mach*, 2023, 39(6): 48–54, 80.
- [28] 孙思, 刘太阳, 杨梅, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 6 类 31 种兽药残留方法的建立[J]. *贵州畜牧兽医*, 2024, 48(2): 19–24.
- SUN S, LIU TY, YANG M, *et al.* Establishment of QuEChERS ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method for simultaneous determination of 31 types of veterinary drug residues in fish meat [J]. *Guizhou J Anim Husb Veter Med*, 2024, 48(2): 19–24.
- [29] 吴香伦, 周华, 姚熙霖, 等. 基于 QuEChERS 测定鸡肉中 22 种磺胺类药物残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2023, 33(14): 1686–1692.
- WU XL, ZHOU H, YAO XL, *et al.* Determination of 22 sulfonamides residues in chicken based on QuEChERS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2023, 33(14): 1686–1692.
- [30] 张静, 马丽娜, 刘茵茵, 等. 联合净化法结合高效液相色谱-串联质谱同时测定鸽蛋中 5 类 24 种兽药残留[J/OL]. *中国家禽*, 1-8. [2024-10-28].
- <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1222.s.20240702.1806.008.html>
- ZHANG J, MA LN, LIU YY, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of 24 veterinary drug residues in pigeon eggs by combined purification method coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. *China Poult*, 1-8. [2024-10-28].
- <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1222.s.20240702.1806.008.html>
- [31] 苏敏, 吴彦蕾, 邓惠玲, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 法快速检测鱼肉中 54 种兽药残留[J]. *食品与发酵科技*, 2023, 59(6): 135–141.
- SU M, WU YL, DENG HL, *et al.* QuEChERS-LC-MS/MS method for rapid detection of 54 kinds of veterinary drug residues in fish meat [J]. *Food Ferment Sci Technol*, 2023, 59(6): 135–141.
- [32] 张清, 冯序, 房翠兰, 等. QuEChERS-LC-MS/MS 法测定猪肉中 44 种兽药残留[J]. *中国标准化*, 2023(15): 223–227.
- ZHANG Q, FENG XU, FANG CL, *et al.* Determination of 44 veterinary drugs residues in pork by QuEChERS-LC-MS/MS method [J]. *China Standard*, 2023(15): 223–227.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



张丽姬, 助理农艺师, 主要研究方向为食用农产品。

E-mail: 648949038@qq.com



吴学贵, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 412992054@qq.com