

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250210001

引用格式: 谢蔓莉, 褚能明, 杨晓霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽产品中倍他米松和地塞米松的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 224–230.

XIE ML, CHU NM, YANG XX, *et al.* Determination of betamethasone and dexamethasone residues in livestock and poultry products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 224–230. (in Chinese with English abstract).

高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽产品中倍他米松和地塞米松的残留量

谢蔓莉, 褚能明, 杨晓霞, 舒 晓, 张雪梅, 孟 霞, 杨俊英*

(重庆市农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 重庆 401329)

摘 要: 目的 建立高效液相色谱-串联质谱法检测 3 种不同基质的畜禽产品中糖皮质激素(glucocorticoids, GCs)(倍他米松和地塞米松)残留量的方法。**方法** 样品采用乙酸乙酯提取, 通过 QuEChERS 净化方式, 后过 0.22 μm 有机微孔滤膜, 在正离子模式下采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 以 0.1% 甲酸水溶液和乙腈作为流动相, 经高效液相色谱-串联质谱仪进行定性定量分析。**结果** 在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数大于 0.9994, 回收率在 79.3%~105.8%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)在 1.4%~9.4%之间。倍他米松的检出限(limits of detection, LODs)为 4.4~4.8 $\mu\text{g/kg}$, 定量限(limits of quantitation, LOQs)为 14.6~15.9 $\mu\text{g/kg}$; 地塞米松的 LODs 为 2.7~3.4 $\mu\text{g/kg}$, LOQs 为 8.9~11.2 $\mu\text{g/kg}$ 。**结论** 该方法具有较高的灵敏度和准确性, 适用于测定畜禽产品中糖皮质激素类药物的残留量。

关键词: 畜禽产品; 糖皮质激素; QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of betamethasone and dexamethasone residues in livestock and poultry products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XIE Man-Li, CHU Neng-Ming, YANG Xiao-Xia, SHU Xiao, ZHANG Xue-Mei,
MENG Xia, YANG Jun-Ying*

(Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Chongqing Academy of Agricultural Sciences,
Chongqing 401329, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of glucocorticoids (GCs) (betamethasone and dexamethasone) in livestock and poultry products with 3 kinds of different substrates by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with ethyl acetate and purified by QuEChERS, filtered by 0.22 μm organic microporous membrane. The target analytes were subjected to qualitative

收稿日期: 2025-02-10

基金项目: 重庆市级财政项目(KYLX20240500155)

第一作者: 谢蔓莉(1993—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E mail: 2272243721@qq.com

*通信作者: 杨俊英(1971—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量安全。E mail: 736988090@qq.com

and quantitative analysis by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry under positive ion mode with multiple reaction monitoring (MRM) pattern, using a mobile phase consisting of 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile. **Results** The calibration curve showed a good linear from concentration 0–100 $\mu\text{g/L}$ and the correlation coefficient was greater than 0.9994. The recoveries were from 79.3% to 105.8%, and the relative standard deviations (RSDs) were between 1.4% and 9.4%. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of betamethasone were 4.4–4.8 $\mu\text{g/kg}$ and 14.6–15.9 $\mu\text{g/kg}$ respectively. The LODs and LOQs of dexamethasone were 2.7–3.4 $\mu\text{g/kg}$ and 8.9–11.2 $\mu\text{g/kg}$, respectively. **Conclusion** The method is suitable for the determination of glucocorticoid residues in livestock and poultry products with its high sensitivity and accuracy.

KEY WORDS: livestock and poultry products; glucocorticoids; QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

糖皮质激素(glucocorticoids, GCs)属于类固醇激素, 是一类最重要、最常用的抗炎、抗过敏和免疫抑制药物, 其被广泛应用到畜牧业中, 能够提高饲料的转化率, 促进畜禽的生长, 然而在动物生长过程中, 过量使用 GCs 会引起动物源性食品中残留量超标^[1]。人体过量摄入 GCs 会对大脑结构和神经功能造成不良影响, 导致骨质疏松、疲劳、体重增加等^[2]。因此, 加大对畜禽产品中 GCs 残留的检验检测十分重要。

GCs 包括天然的和合成的^[3]。其中地塞米松和倍他米松是差向异构体, 属于人工合成的 GCs, 彼此之间的区别仅在于 C_{16} 位置上甲基的方向^[4]。目前, 倍他米松和地塞米松的检测方法有薄层色谱法^[5]、液相色谱-串联质谱法^[6–10]、液相色谱-高分辨质谱法^[11]、气相色谱-串联质谱法^[12]、气相色谱-高分辨质谱法^[13]、间接竞争酶联免疫吸附法^[14]等。就方法适用性来看, 采用气相色谱-串联质谱法检测时, 由于 GCs 中含有多个羟基极性基团, 不易挥发、热稳定性差, 目标物需经过衍生化后才能被检测, 前处理较复杂^[1]; 而高分辨率质谱仪的使用成本较高, 普及率较低, 对分析水平要求高; 采用液相色谱-串联质谱仪来定性定量检测 GCs 更加普遍、方便。在前处理方面, 常用方法有液液萃取、固相萃取、QuEChERS、加速溶剂萃取、分散固相萃取和磁性固相萃取^[15], 其中液液萃取易造成目标化合物损失, 固相萃取柱成本较高。与传统的液液萃取和固相萃取技术相比, QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safety)代表更加“快速、简易、廉价、有效、稳定、安全”的净化方式, 近年来, 被广泛应用于农药残留^[16–18]、兽药残留^[19–20]、真菌毒素^[21]、活性成分^[22]等的检验检测中, 具有能够保证一定的回收率和抗样品基质干扰的优点。

本研究通过探索不同提取溶剂和净化方式, 优化液相和质谱条件, 确定了基于 QuEChERS 前处理方式同时检测畜禽产品中倍他米松和地塞米松的高效液相色谱-串联质谱法, 该方法解决了从畜禽产品提取这两种异构体化合

物的过程中基质复杂难分离的情况, 并开展了相关方法学验证。旨在为畜禽产品中 GCs 的检测提供一定的科学数据和市场安全监管提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鸡肉、鸡蛋、猪肝等样品均采购于当地农贸市场。

N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA, 美国安捷伦科技公司); 中性氧化铝(分析纯, 上海新诚精细化工有限公司); 无水硫酸镁(含量 99%, 上海安谱实验科技股份有限公司); 乙酸铵、甲醇、乙腈[质谱纯, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; 甲酸(色谱纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 乙酸乙酯(色谱纯)、丙酮(分析纯)(成都科隆化学有限公司); 氨水、氢氧化钠[分析纯, 重庆川东化工(集团)有限公司]; 正己烷(色谱纯, 天津市四友精细化学品有限公司); 地塞米松标准溶液(质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$)、倍他米松标准溶液(质量浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$)(中国计量科学研究院)。

1.2 仪器与设备

LCMS-8050 型高效液相色谱串联质谱仪(日本岛津公司); Quintix224-1CN 型万分位分析天平(精度 0.1 mg, 德国赛多利斯公司); H1850R 离心机(长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司); TTL-DCII型氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司); Waters ACQUITY UPLC BEH C_8 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm)、亲水亲脂共平衡型固相萃取柱(hydrophilic-lipophilic balance solid phase extraction column, HLB)(500 mg, 6 CC, 美国沃特世公司); 硅胶固相萃取柱(500 mg, 6 mL)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

地塞米松、倍他米松混合标准使用液: 分别准确移取 100 μL 和 10 μL 地塞米松和倍他米松标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准使

用液, -20 ℃保存备用。

1.3.2 样品前处理

样品提取: 将样品(鸡肉、鸡蛋、猪肝)匀浆, 称取 (2.0±0.5) g 样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 10 mL 提取液, 涡旋混匀, 振荡提取 20 min, 8000 r/min 冷冻离心 5 min, 移取提取液于另一离心管中。于残渣中加 10 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液, 混匀, 再加提取液重复提取一次, 合并两次提取液, 待净化。

样品净化:

① HLB 固相萃取柱。将上述提取液 40 ℃氮气吹干, 用 5 mL 乙腈-氨水(氨水:乙腈:水=3:5:92, *V:V:V*)溶解残渣, 涡旋混匀。过柱前, 分别用 6 mL 甲醇、水活化小柱, 将所有提取液过柱, 6 mL 乙腈-氨水溶液淋洗, 抽干; 最后用 6 mL 乙酸乙酯-甲醇溶液(6:4, *V:V*)洗脱, 收集洗脱液, 于 40 ℃氮吹至干。

② 硅胶固相萃取柱。将上述提取液 40 ℃氮气吹干, 用 1 mL 乙酸乙酯和 5 mL 正己烷溶解残渣, 涡旋混匀。过柱前, 用 6 mL 正己烷活化固相萃取柱, 将所有提取液过柱, 6 mL 正己烷淋洗, 抽干, 用 6 mL 正己烷-丙酮(6:4, *V:V*)洗脱, 收集洗脱液, 于 40 ℃氮吹至干。

③ QuEChERS。取 5 mL 提取液于 15 mL 离心管中, 加入 150 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁、300 mg 中性氧化铝, 涡旋混匀 1 min, 4000 r/min 离心 3 min, 取 4 mL 上清液于 10 mL 氮吹管中, 40 ℃氮吹干。

样品复溶上机: 在上述 3 种不同净化方式处理后的样品残渣中加入 1 mL 20%乙腈-水溶液(乙腈:水=2:8, *V:V*), 再加入 5 mL 正己烷, 涡旋混匀, 4000 r/min 离心 3 min, 移取下层溶液过 0.22 μm 有机滤膜到进样瓶中, 进高效液相色谱-串联质谱仪检测。

1.3.3 高效液相色谱条件

柱温 40 ℃; 进样量 2 μL; 流速 0.2 mL/min; 流动相: A 相 0.1%甲酸水溶液, B 相乙腈; 洗脱梯度: 0~9.00 min, 75%~65% A; 9.00~15.00 min, 65% A; 15.00~15.01 min, 65%~10% A; 15.01~17.00 min, 10% A; 17.00~18.00 min, 10%~75% A; 18.00~20.00 min, 75% A。

1.3.4 质谱条件

离子源类型: 电喷雾离子源(electrospray ionization

source, ESI); 扫描方式: 正离子扫描; 雾化气流速 3.0 L/min; 加热气流速 10.0 L/min; 干燥气流速 10.0 L/min; 接口温度 300 ℃; 加热模块温度 400 ℃; 脱溶管(desolvation line assembly, DL)温度 250 ℃; 碰撞气: 氦气 270 kPa; 其余质谱参数见表 1。

1.4 数据处理

通过 Labsolution 工作站进行原始数据的采集和预处理、生成标准曲线, 用外标法定量分析; 采用 Origin 2021 绘制图谱; Microsoft Excel 2016 软件对数据进行计算并制作表格。

2 结果与分析

2.1 方法优化

2.1.1 流动相及流动相梯度的优化

表 2 展示了 6 种不同流动相及梯度洗脱程序, 包括 3 种不同流动相, 每种流动相对应 2 种不同梯度洗脱程序, 图 1 为各梯度洗脱程序对应的 GCs 色谱图。从图 1 中 a~d 可以看出, 在流动相为 0.1%甲酸水+甲醇和 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1%甲酸)+乙腈时, 倍他米松和地塞米松在同一时间出峰, 未分离。流动相为 0.1%甲酸水+乙腈时, 两种 GCs 能够分开, 图 1e 分离效果不好, 可能是因为后运行时间不够, 流动相平衡时间太短, 液相条件不稳定, 导致色谱峰分离度不够, 保留时间飘移, 故在梯度洗脱条件 e 的基础上, 在洗脱条件最后以 75%流动相 A 保持 2 min 不变, 则倍他米松和地塞米松可以完全分离, 见图 1f, 因此, 选择条件 f 作为最终梯度洗脱程序。

2.1.2 流动相流速的优化

本研究比较了 0.20、0.25、0.30 mL/min 这 3 种流速下 GCs 的出峰时间、峰形等。图 2 展示了不同流动相流速下 GCs 的色谱图。结果表明流速越大, 目标化合物出峰时间越快, 系统压力越大; 流速为 0.20 mL/min 时, 色谱峰响应强度较好, 出峰时间较好, 流动相使用量最少, 节约成本; 而流速为 0.30 mL/min 时, 色谱峰响应强度最差, 流动相使用量最高; 3 种流速下的色谱峰分离度无明显差异, 综上, 流速选择 0.20 mL/min。

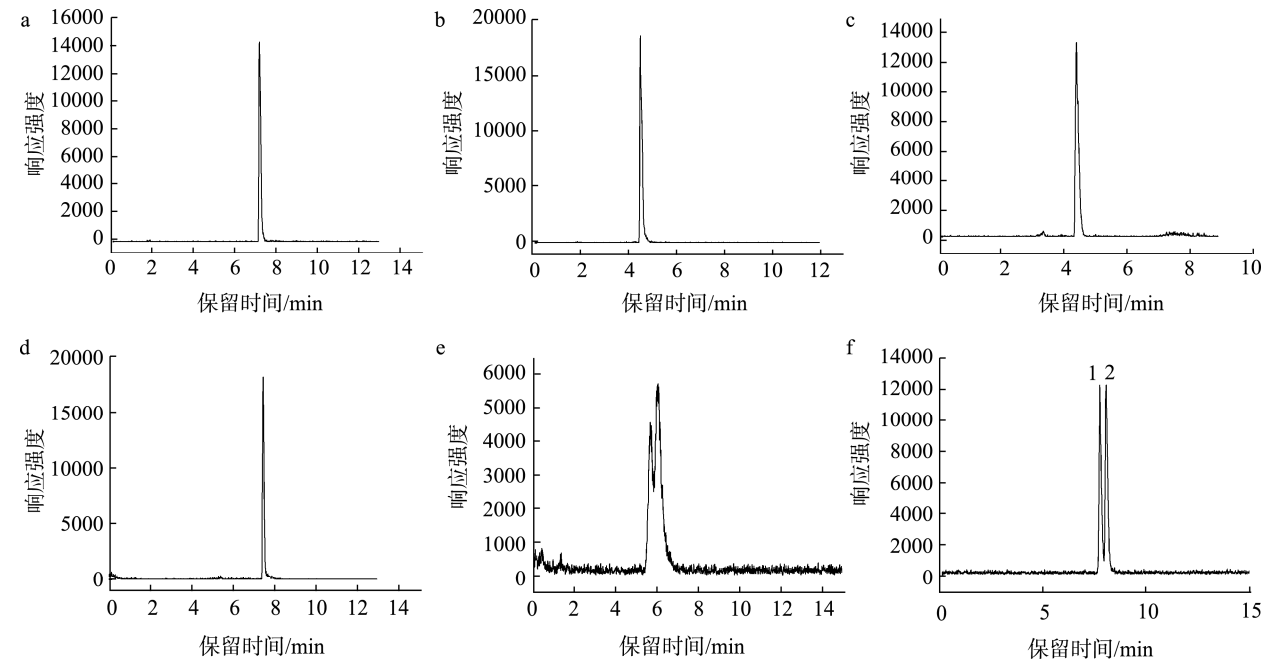
表 1 GCs 质谱参数
Table 1 Mass spectrum parameters of GCs

分析物	保留时间/min	前体离子(<i>m/z</i>)	产物离子(<i>m/z</i>)	Q1 Pre 偏差/V	碰撞能量/V	Q3 Pre 偏差/V
倍他米松	7.783	393.20	373.00*	-15	-9	-18
			355.10	-11	-12	-17
地塞米松	8.088	393.20	373.20*	-19	-9	-18
			355.10	-19	-13	-25

注: *为定量离子。

表 2 不同流动相梯度洗脱条件
Table 2 Gradient elution conditions of different mobile phase

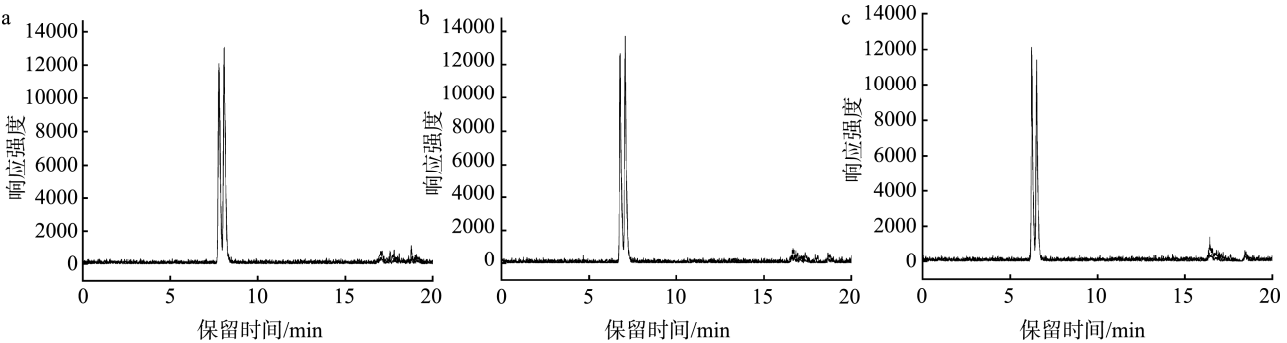
序号	梯度洗脱程序
a	流动相 A: 0.1%甲酸水, 流动相 B: 甲醇; 0~6.00 min, 90%~10% A; 6.00~10.00 min, 10% A; 10.00~12.00 min, 10%~90% A; 12.00~13.00 min, 90% A
b	流动相 A: 0.1%甲酸水, 流动相 B: 甲醇; 0~2.00 min, 90%~20% A; 2.00~7.00 min, 20% A; 7.00~8.00 min, 20%~40% A; 8.00~9.00 min, 40%~80% A; 9.00~10.00 min, 80%~90% A; 10.00~12.00 min, 90% A
c	流动相 A: 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1%甲酸), 流动相 B: 乙腈; 0~3.00 min, 90%~40% A; 3.00~5.00 min, 40% A; 5.00~7.00 min, 40%~90% A; 7.00~9.00 min, 90% A
d	流动相 A: 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1%甲酸), 流动相 B: 乙腈; 0~5.00 min, 90%~65% A; 5.00~7.00 min, 65%~10% A; 7.00~11.00 min, 10% A; 11.00~12.00 min, 10%~90% A; 12.00~13.00 min, 90% A
e	流动相 A: 0.1%甲酸水, 流动相 B: 乙腈; 0~9.00 min, 75%~65% A; 9.00~15.00 min, 65% A; 15.00~15.01 min, 65%~10% A; 15.01~17.00 min, 10% A; 17.00~18.00 min, 10%~75% A
f	流动相 A: 0.1%甲酸水, 流动相 B: 乙腈; 0~9.00 min, 75%~65% A; 9.00~15.00 min, 65% A; 15.00~15.01 min, 65%~10% A; 15.01~17.00 min, 10% A; 17.00~18.00 min, 10%~75% A; 18.00~20.00 min, 75% A



注: 1. 倍他米松; 2. 地塞米松。a~f. 对应表 2 中的洗脱条件。

图 1 不同流动相梯度洗脱条件下的 GCs 色谱图

Fig.1 Chromatogram of GCs under different mobile phase gradient elution conditions



注: a. 0.20 mL/min; b. 0.25 mL/min; c. 0.30 mL/min。

图 2 不同流动相流速下的 GCs 色谱图

Fig.2 Chromatogram of GCs at different mobile phase flow rates

2.1.3 提取溶剂的优化

以猪肝为基质,加标量为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,探讨了 5 种不同提取溶剂:1%甲酸-乙腈、乙酸乙酯、乙腈、甲醇、乙酸铵(2 mol/L)+甲醇(先用乙酸铵提取,再用甲醇提取)、乙腈-水($V:V=3:7$,含 0.1%甲酸)对地塞米松和倍他米松回收率的影响。结果表明,甲醇提取的目标物色谱峰响应不高,峰形不好,这是因为基质中的磷脂和蛋白质可能影响串联质谱中化合物电离并导致分析信号损失^[23-24],当使用甲醇代替乙腈作为有机溶剂萃取剂时,磷脂导致的信号损失可能更高^[25],故不使用甲醇作为 GCs 提取溶剂。同时,乙酸铵+甲醇和乙腈-水作提取溶剂时,提取液出现浑浊,且氮吹时间过长,成本较高,也不考虑这两种溶液作提取溶剂。此外,1%甲酸-乙腈在提取猪肝中的倍他米松时,回收率低于 60%,该提取溶剂也被排除。

图 3 展示了乙酸乙酯、乙腈 2 种提取溶剂对 3 种基质(猪肝、鸡肉、鸡蛋)中的 GCs 回收率的影响。从图 3 中可以看出,和猪肝、鸡肉相比,乙酸乙酯和乙腈提取鸡蛋中的 GCs 时,回收率最低。虽然乙腈对脂肪的溶解较低,有利于沉淀蛋白质^[26],但是乙腈在提取鸡蛋中地塞米松时,回收率最低,为 75.5%;乙酸乙酯对 2 种 GCs 的回收率均在 83%以上,这可归因于乙酸乙酯的脂溶性,它可以增加提取溶剂的渗透性,从而提高从动物组织中提取分析物的效率^[27]。因此,选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

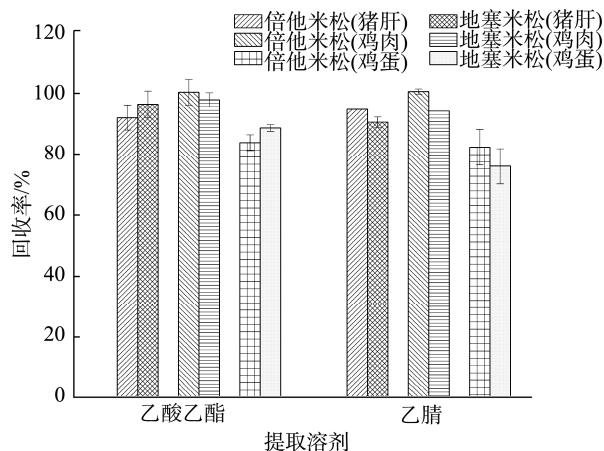


图 3 不同提取溶剂对 GCs 回收率的影响
Fig.3 Effects of different extraction solvents on the recoveries of GCs

2.1.4 净化方式的优化

图 4 展示了 3 种不同净化方式(QuEChERS、HLB 固相萃取柱、硅胶固相萃取柱)对 GCs 回收率的影响。由图 4 可知,硅胶固相萃取柱净化效果最好,2 种 GCs 的回收率均达到 83%以上。经 HLB 固相萃取柱净化后,GCs 在鸡蛋和猪肝中的回收率最低,在 48%~63%之间;在鸡肉中的回收率最高,倍他米松为 90.6%,地塞米松为 81.2%。经 QuEChERS 净化方式处理的样品,倍他米松和地塞米松的回收率均达到 70%以上,满足 GB/T 27404—2008《实验室

质量控制规范 食品理化检测》中对回收率的要求。

虽然固相萃取(solid phase extraction, SPE)是最常用的前处理净化方法,其对微量或痕量目标化合物的提取、分离能力较强,但是其操作烦琐、耗时、成本较高,不适于大批量样品的快速检测^[28];另一方面,QuEChERS 净化方式简单快速,可有效去除畜禽产品中的小分子杂质,PSA 能够去除提取液中的酸性物质、酚类以及极性色素等成分, C_{18} 对许多弱极性杂质有较好的清除作用,中性氧化铝具有良好的除脂能力,适量的无水硫酸镁可进一步去除提取液中的水分,减少水溶性基质组分的干扰^[29-30]。因此,本研究采用 QuEChERS 净化方式处理样品。

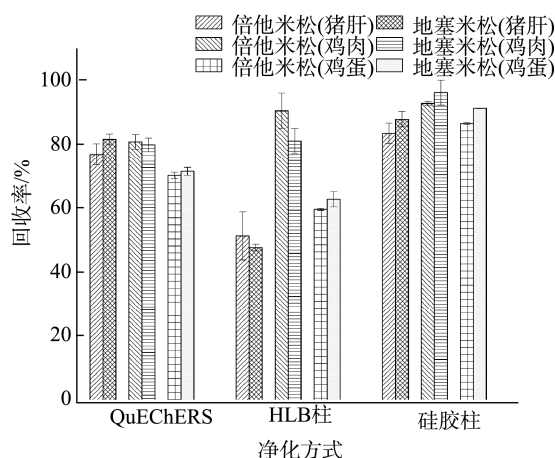


图 4 不同净化方式对 GCs 回收率的影响
Fig.4 Effects of different purification methods on GCs recovery

2.2 方法学验证

2.2.1 线性范围、检出限和定量限

用 20%乙腈-水溶液配制质量浓度分别为 0、2、5、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的倍他米松和地塞米松混合标准系列工作溶液,以质量浓度为横坐标(X , $\mu\text{g}/\text{L}$),峰面积为纵坐标(Y),绘制 2 种 GCs 的标准曲线,得到线性相关系数。倍他米松的回归方程为: $Y=2619.5X-707.2$, 相关系数为 0.9994; 地塞米松的回归方程为: $Y=4272.8X+150.3$, 相关系数为 0.9999, 曲线线性关系良好。

以信噪比为 3 ($S/N=3$)计算检出限(limits of detection, LODs), 信噪比为 10 ($S/N=10$)计算定量限(limits of quantitation, LOQs)。表 3 展示了在猪肝、鸡肉和鸡蛋 3 种不同基质样品中, 2 种 GCs 的 LOD 和 LOQ。结果显示, 倍他米松的 LODs 为 4.4~4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQs 为 14.6~15.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 地塞米松的 LODs 为 2.7~3.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQs 为 8.9~11.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 满足实验要求。

2.2.2 准确度和精密度

为了验证实验方案的可行性,以猪肝、鸡肉、鸡蛋为基质,开展 2 种 GCs 在样品中的加标回收率和精密度实验,添加含量分别为 5、10、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平行测定 6 次,计算平均加标回收率,结果见表 3。

表 3 不同基质样品中 GCs 的加标回收率、RSDs、LODs 和 LOQs 结果(n=6)
Table 3 Results of recoveries, RSDs, LODs, LOQs of GCs in different kind of samples (n=6)

激素	添加量 /(μg/kg)	猪肝				鸡肉				鸡蛋			
		回收率 /%	RSDs /%	LODs /(μg/kg)	LOQs /(μg/kg)	回收率 /%	RSDs /%	LODs /(μg/kg)	LOQs /(μg/kg)	回收率 /%	RSDs /%	LODs /(μg/kg)	LOQs /(μg/kg)
倍他米松	5	101.4	6.4	4.6	15.3	86.4	3.9	4.4	14.6	105.8	3.5	4.8	15.9
	10	104.3	3.1			87.0	9.4			85.7	7.9		
	50	104.7	1.4			88.1	3.0			79.3	2.6		
地塞米松	5	105.4	7.1	3.4	11.2	81.0	6.6	2.7	8.9	103.2	8.1	3.1	10.4
	10	103.9	3.8			93.7	5.8			97.9	5.5		
	50	105.6	3.9			93.0	2.1			87.8	2.8		

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

由表 3 可知, 2 种 GCs 的回收率在 79.3%~105.8%之间, 表明该分析方法对畜禽产品中倍他米松和地塞米松有较高准确度。RSDs 在 1.4%~9.4%之间, 表明该方法具有较高的精密度。

2.2.3 样品分析

采用本方法对 10 批市售的畜禽产品(包括猪肝、鸡肉、鸡蛋)中的倍他米松和地塞米松进行分析, 结果均为未检出。

3 结 论

本研究采用乙酸乙酯作为提取溶剂, QuEChERS 净化方式, 结合高效液相色谱-串联质谱仪, 建立了畜禽产品中地塞米松和倍他米松的快速检测确证的方法, 该方法提取 GCs 的回收率较好、精密度较高。同时, 该方法操作简单、高效便捷, 有利于快速测定畜禽产品中的 GCs, 在日常监测中对 GCs 的风险评估具有重要的应用价值, 对畜禽产品中 GCs 的检测分析提供参考价值。

参考文献

[1] 代娟, 陆家海. 动物源性食品中糖皮质激素残留检测方法的研究进展[J]. 中国兽医学报, 2010, 30(3): 428–432.
DAI J, LU JH. Research progress on detection of glucocorticoids residues in animal derived food [J]. Chinese Journal of Veterinary Science, 2010, 30(3): 428–432.

[2] MESZAROS K, PATOCS A. Glucocorticoids influencing Wnt/β-catenin pathway; multiple sites, heterogeneous effects [J]. Molecules, 2020, 25(7): 1489.

[3] WICKA M, GRUCZA K, KWIATKOWSKA KD. Determination of 27 glucocorticoids in urine by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using unispray™ source [J]. Chromatography, 2023, 10(3): 1–19.

[4] MALONE EM, ELLIOTT CT, KENNEDY DG, *et al.* Screening and quantitative confirmatory method for the analysis of glucocorticoids in bovine milk using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Aoac International, 2010, 93(5): 1656–1665.

[5] 高卫东, 吴立蓉, 江珊. 薄层色谱法快速鉴别抗风湿类中成药的多种

糖皮质激素[J]. 海峡药学, 2016, 28(4): 90–91.

GAO WD, WU LR, JIANG S. Rapid identification of glucocorticoids in chinese patent medicines for antirheumatic purposes by thin-layer chromatography [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2016, 28(4): 90–91.

[6] MA LL, FAN XJ, JIA L, *et al.* Multiresidue analysis of glucocorticoids in milk by LC-MS/MS with low-temperature purification and dispersive solid-phase extraction [J]. Journal of Separation Science, 2017, 40(13): 2759–2768.

[7] CHEN DM, TAO YF, LIU ZY, *et al.* Development of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method for the quantification of glucocorticoid residues in edible tissues of swine, cattle, sheep, and chicken [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2010, 27(10): 1363–1371.

[8] 杜远东, 穆思芊, 丁伟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测中药软膏剂中 9 种糖皮质激素[J]. 中国药业, 2022, 31(5): 96–99.
DU YD, MU SQ, DING W, *et al.* Simultaneous detection of 9 glucocorticoids in traditional Chinese medicine ointment by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Pharmaceuticals, 2022, 31(5): 96–99.

[9] 赵天珍, 宋长江, 何国成, 等. 通过式固相萃取柱/超高效液相色谱-串联质谱法快速检测饲料中 8 种糖皮质激素[J]. 现代畜牧兽医, 2023(11): 10–15.
ZHAO TZ, SONG CJ, HE GC, *et al.* Rapid detection of 8 kinds of glucocorticoids in feed by solid phase extraction column/ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2023(11): 10–15.

[10] 张丽姬, 邱小元, 黄鑫, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(22): 211–219.
ZHANG LJ, QIU XY, HUANG X, *et al.* Determination of 8 kinds of glucocorticoids residues in food of animal origin by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(22): 211–219.

[11] 何嘉雯, 温家欣, 刘亚雄, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查和确证凉茶中 167 种非法添加药物[J]. 色谱, 2022, 40(3): 253–265.
HE JW, WEN JX, LIU YX, *et al.* Rapid screening and identification of 167 illegally added medicines in herbal tea by ultra high performance liquid chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass

- spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(3): 253–265.
- [12] HOMER N, KOTHIYA S, RUTTER A, *et al.* Gas chromatography tandem mass spectrometry offers advantages for urinary steroids analysis [J]. Analytical Biochemistry, 2017, 538: 34–37.
- [13] GE YQ, LIU MP, DENG XJ, *et al.* Derivatization-enhanced analysis of glucocorticoids for structural characterization by gas chromatography-orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Molecules, 2024, 29(1): 200.
- [14] 吴钰瑶, 盘焯晖, 林浩标, 等. 间接竞争酶联免疫吸附法检测保健食品中糖皮质激素类药物[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(16): 45–54. WU YY, PAN ZH, LIN HB, *et al.* Determination of glucocorticoid drugs in health foods by indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(16): 45–54.
- [15] 陈秀英, 李爱军, 李明阳, 等. 动物源性食品中兽药残留前处理及检测技术研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2025(4): 1914–1923. CHEN XY, LI AIJ, LI MY, *et al.* Research progression pretreatment and detection of veterinary drug residues in food of animal origin [J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2025(4): 1914–1923.
- [16] 崔晓娜, 葛爱民, 郭礼强. QuEChERS 净化-液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中 11 种新烟碱类杀虫剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2025, 61(1): 39–45. CUI XN, GE AIM, GUO LQ. Determination of residues of 11 neonicotinoid insecticides in fish by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS purification [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2025, 61(1): 39–45.
- [17] 汤丽华, 朱燕燕, 郭阳, 等. 葡萄酒中 12 种农药残留分析及膳食风险评估[J]. 中国酿造, 2025, 44(3): 272–278. TANG LH, ZHU YY, GUO Y, *et al.* Analysis and dietary risk assessment of 12 pesticide residues in wine [J]. China Brewing, 2025, 44(3): 272–278.
- [18] 杜远芳, 赵天宇, 平华, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜废弃物中 70 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 154–161. DU YF, ZHAO TY, PING H, *et al.* Simultaneous determination of 70 kinds of pesticide residues in vegetable wastes by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 154–161.
- [19] 李红丽, 贺超, 苏敏, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定猪肉中 24 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 86–96. LI HL, HE C, SU M, *et al.* Simultaneous determination of 24 kinds of veterinary drug residues in pork by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 86–96.
- [20] 王秀丽, 周宏霞, 张梅超, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 11 种卡因类麻醉剂及其 3 种代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 127–136. WAN XL, ZHOU HX, ZHANG MC, *et al.* Simultaneous determination of 11 kinds of caine anesthetics and their 3 kinds of metabolites in aquatic products by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 127–136.
- [21] ZHAO L Y, LIU J, BAI B, *et al.* Natural deep eutectic solvent-based QuEChERS followed by magnetic beads ELISA for the analysis of ochratoxin A in cereal samples [J]. Food Control, 2024, 161: 110384.
- [22] 成璐瑶, 温雅君, 石文婷, 等. QuEChERS 结合 HPLC 检测辣椒及其制品中天然辣椒素、二氢辣椒素和合成辣椒素[J]. 食品科学, 2025, 46(2): 240–247. CHENG LY, WEN YJ, SHI WT, *et al.* Determination of natural capsaicin, dihydrocapsaicin and synthetic capsaicin in hot pepper and its products by QuEChERS combined with HPLC [J]. Food Science, 2025, 46(2): 240–247.
- [23] GUEDES-ALONSO R, SOSA-FERRERA Z, SANTANA-RODRÍGUEZ, *et al.* Determination of steroid hormones in fish tissues by microwave-assisted extraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 237: 1012–1020.
- [24] GUO X, LANKMAYR E. Phospholipid-based matrix effects in LC–MS bioanalysis [J]. Bioanalysis, 2011, 3(4): 349–352.
- [25] LAHAIE M, MESS JN, FURTADO M, *et al.* Elimination of LC-MS/MS matrix effect due to phospholipids using specific solid-phase extraction elution conditions [J]. Bioanalysis, 2010, 2(6): 1011–1021.
- [26] WANG CF, LI XW, YU FG, *et al.* Multi-class analysis of veterinary drugs in eggs using dispersive-solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2020, 334.
- [27] FAN YB, YIN YM, JIANG WB, *et al.* Simultaneous determination of ten steroid hormones in animal origin food by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2014, 142: 170–177.
- [28] 曹丽丽, 周鑫达, 张爱芝, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-大气压化学电离-串联质谱法测定多种动物源性食品中的地塞米松残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5080–5087. CAO LL, ZHOU XD, ZHANG AIZ, *et al.* Determination of dexamethasone residues in various animal derived foods by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(15): 5080–5087.
- [29] 赵洋, 王婷, 华蕾, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中同分异构体构型糖皮质激素[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1559–1564. ZHAO Y, WANG T, HUA L, *et al.* Determination of isomer configuration glucocorticoids in cosmetics by ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(6): 1559–1564.
- [30] 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 50 kinds of glucocorticoids in antibacterial products with “Xiao” brand by QuEChERS purification coupled with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(8): 1165–1171.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)