

# GC-MS/MS 测定动物源性食品中 12 种 $\beta$ -受体激动剂残留量

GCMSMS-139

**摘要：**本文建立了动物源性食品中氯丙那林、马布特罗、特布他林、沙丁胺醇、克伦特罗、等 12 种  $\beta$ -受体激动剂残留量的气相色谱 - 三重四极杆串联质谱的检测方法。样品采用酶解法将动物组织彻底分解后，以固相萃取小柱净化，净化液经衍生剂衍生后上 GC-MS/MS 分析，采用多反应监测模式 (MRM) 对目标物进行测定，以氘代同位素内标进行内标法定量，采用质控样品和加标回收率评价方法的准确度，以回收率的相对标准偏差评价方法的精密度。12 种  $\beta$ -受体激动剂在 0.5-50 ng 范围内线性良好，相关系数在 0.993~0.999 之间，检出限 0.2~0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，在 10 ng、20 ng 及 50 ng 的加标浓度下平均回收率为 65.5~110.7%，RSD 为 1.16~8.93%。该结果完全满足日常食品安全监管的要求，可为食品安全的质量监督提供可靠结果。

**关键词：** GC-MS/MS  $\beta$ -受体激动剂 猪肉 三重四级杆型气相色谱质谱联用仪

$\beta$ -受体激动剂，属苯乙醇胺类，为儿茶酚胺、肾上腺素和去甲肾上腺素的化学类似物。 $\beta$ -受体激动剂虽然有一定的药用价值，有防治支气管哮喘和支气管痉挛、促进体内营养重新分配等功能，但剂量过大，会对人和动物产生巨大副作用。目前，一些不法商贩将剂量加大至药用剂量的 5~10 倍，并延长使用期，以提高家畜的生成速度和瘦肉率，获取暴利。由于  $\beta$ -受体激动剂难分解，一旦被食用后，会产生明显中毒症状，会给消费者的健康带来危害。

近年来，国内外已经多次发生消费者残留  $\beta$ -受体激动剂的动物产品的中毒事件，各国政府对  $\beta$ -受体激动

剂在动物食品中的残留问题均高度重视。欧盟在 96/22/EC 指令中已经颁布法规禁止  $\beta$ -受体激动剂作为成长促进剂使用；我国发布的《禁止在饲料和动物饮用水中使用的药物品种名录》中明确将  $\beta$ -受体激动剂列入其中。

目前，对  $\beta$ -受体激动剂的检测方法有液相色谱法、免疫分析法、气相色谱 - 质谱法、液相色谱 - 串联质谱法等。涉及的样品种类有饲料、尿、血浆、内脏、肌肉等。本文利用气相色谱三重四极杆质谱联用仪测定猪肉中 12 种  $\beta$ -受体激动剂残留的检测方法，该方法快速、灵敏，有利用食品安全监管的快速应对。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱：VF-1701 MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：100 $^{\circ}\text{C}$  (3 min)\_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$ \_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_230 $^{\circ}\text{C}$ \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$  (7 min)

恒压压力：73 kPa

进样方式：不分流进样 (1 min)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样量：2  $\mu\text{L}$

溶剂延迟时间：8.5 min

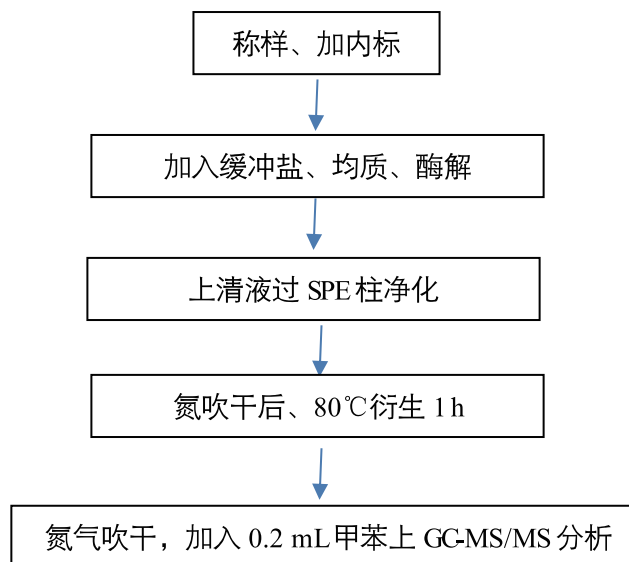
检测器电压：相对调谐电压 +0.5 KV

采集方式：MRM，见表 1

表1  $\beta$ -受体激动剂及内标的保留时间及检测离子

No.	化合物	内标	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	氯丙那林	D3-沙丁胺醇	9.718	72.00>30.10 (6)	72.00>43.10 (12)
2	马布特罗	D3-沙丁胺醇	12.040	86.00>30.10 (6)	72.00>57.10 (12)
3	特布他林	D3-沙丁胺醇	13.477	86.00>30.20 (6)	86.00>57.10 (12)
4	D3-沙丁胺醇		14.294	86.00>30.10 (6)	372.00>73.10 (21)
5	沙丁胺醇	D3-沙丁胺醇	14.308	86.00>30.20 (6)	369.00>73.10 (21)
6	D9-克伦特罗		15.065	95.00>31.10 (6)	95.00>66.20 (12)
7	克伦特罗	D9-克伦特罗	15.153	86.00>30.20 (6)	86.00>57.10 (12)
8	克伦潘特	D9-克伦特罗	16.490	100.00>30.10 (6)	100.00>43.10 (15)
9	西马特罗	D9-克伦特罗	17.208	72.00>31.10 (6)	72.00>43.10 (12)
10	齐帕特罗	D9-克伦特罗	19.230	308.00>218.20 (12)	308.00>73.10 (21)
11	苯氧丙酚胺	D3-莱克多巴胺	19.658	178.00>107.10 (15)	178.00>135.10 (9)
12	卡布特罗	D3-莱克多巴胺	21.087	325.00>73.10 (18)	86.00>30.10 (6)
13	D3-莱克多巴胺		22.840	252.00>60.20 (9)	268.00>73.10 (18)
14	莱克多巴胺	D3-莱克多巴胺	22.854	250.00>60.20 (9)	179.00>73.10 (12)
15	班布特罗	D3-莱克多巴胺	23.136	86.00>30.10 (6)	86.00>57.10 (12)

### 1.3 样品前处理



## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准样品色谱图

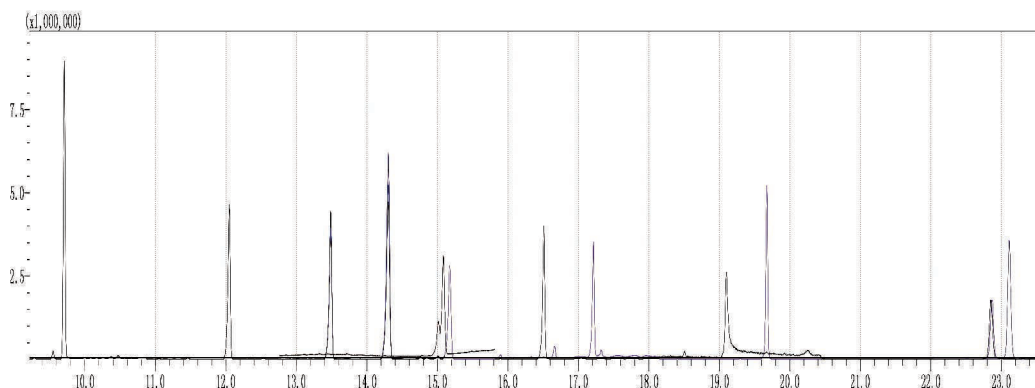


图1 12种β-受体激动剂及其3种内标TIC图(50 μg/L)

### 2.2 标准曲线

分别移取一定量的标曲系列混标，加入 50 μL 内标使用液，氮气吹干后加入 0.1 mL 双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA)+1%(φ) 三甲基氯硅烷 (TMCS)，在 80℃的烘箱中加热衍生 1.0 h，氮气吹干，加 0.2 mL 甲苯溶解，取 1.0 μL 甲苯溶液进行 GC-MS/MS 分析。以面积比作为横坐标，浓度比作为纵坐标，建立内标标准曲线，其线性方程、相关系数见表 2。以空白加标测定信噪比，重复测定 3 次，以 3 倍信噪比计算方法的检出限，以 10 倍信噪比计算方法的定量限，其结果见表 2 所示。

表2 12种β-受体激动剂组分回归方程、相关系数及检出限(n=3)

No.	化合物	回归方程	相关系数	检出限(μg /kg)	定量限(μg /kg)
1	氯丙那林	$y=3.33 \times 10^{-2}x-3.31 \times 10^{-2}$	0.9952	0.4	2.0
2	马步特罗	$y=2.31 \times 10^{-2}x+7.40 \times 10^{-2}$	0.9958	0.4	2.0
3	特布他林	$y=2.58 \times 10^{-2}x+2.40 \times 10^{-2}$	0.9993	0.2	1.0
4	沙丁胺醇	$y=1.54 \times 10^{-2}x+1.16 \times 10^{-2}$	0.9992	0.2	1.0
5	克伦特罗	$y=1.72 \times 10^{-2}x+1.83 \times 10^{-3}$	0.9995	0.4	2.0
6	克伦潘特	$y=1.62 \times 10^{-2}x+1.57 \times 10^{-2}$	0.9988	0.4	2.0
7	西马特罗	$y=1.58 \times 10^{-2}x-2.05 \times 10^{-2}$	0.9988	0.4	2.0
8	齐帕特罗	$y=6.60 \times 10^{-4}x-4.87 \times 10^{-3}$	0.9925	0.4	2.0
9	苯氧丙酚胺	$y=1.89 \times 10^{-2}x-1.12 \times 10^{-2}$	0.9926	0.4	2.0
10	卡布特罗	$y=1.69 \times 10^{-2}x-2.16 \times 10^{-2}$	0.9958	0.4	2.0
11	莱克多巴胺	$y=1.58 \times 10^{-2}x-7.32 \times 10^{-3}$	0.9976	0.4	2.0
12	班布特罗	$y=5.66 \times 10^{-2}x+2.27 \times 10^{-2}$	0.9969	0.4	2.0

### 2.3 回收率实验

在空白的动物组织样品中分别添加 3 个质量浓度水平的 12 种瘦肉精混合标准溶液，加标浓度分别为 1.0、10.0 和 50.0 μg/kg，每个浓度点重复测定 6 次，计算加标回收率及其相对偏差 (RSD)。结果表明 12 种瘦肉精的回收率为 65.5-110.7%；RSD 为 1.16-8.93%。见表 3。

表3 方法的回收率及精密度试验结果(n=6)

化合物	1.00 µg/kg		10.0 µg/kg		50.0 µg/kg	
	回收率	RSD%	回收率	RSD%	回收率	RSD%
氯丙那林	65.5	4.91	68.3	5.63	70.8	3.27
马步特罗	86.1	5.24	88.4	3.03	88.5	2.15
特布他林	110.7	1.99	109.5	1.48	111.4	2.76
沙丁胺醇	105.2	4.03	106.9	3.77	107.1	3.05
克伦特罗	97.7	6.10	98.2	3.59	100.3	3.32
克伦潘特	82.6	3.86	89.1	2.34	88.9	1.16
西马特罗	89.4	7.87	90.5	2.61	91.1	5.28
齐帕特罗	65.5	8.93	68.3	7.24	70.8	3.64
苯氧丙酰胺	92.6	6.62	95.8	3.14	101.4	3.07
卡布特罗	100.4	4.45	100.6	3.36	101.1	2.27
莱克多巴胺	96.4	3.68	97.3	5.31	99.8	2.84
班布特罗	103.6	1.52	105.3	2.78	108.7	1.59

#### 2.4 质控样品的测定

应用本方法对猪肉粉中克伦特罗兽药残留检测质控样品以及猪肉粉中莱克多巴胺兽药残留检测质控样品进行了测定。其测定结果见表4所示。

表4 质控样品测定结果

化合物	测定值 (µg/kg)	标准值±标准偏差 (µg/kg)
克伦特罗	33.34	23.59±10.83
莱克多巴胺	28.09	26.65±14.40

#### 2.5 实际样品的测定

应用本方法的条件,对从市场上购买的4份熟牛肉、3份熟羊肉、4份熟羊肝和4份猪肉制的香肠样品进行了测定。结果发现:15份样品中均未检测到目标成分。

### 结论

本文建立了利用三重四极杆气质联用仪(GC-MS/MS)测定动物源性食品中12种β-受体激动剂含量的方法,该方法利用GC-MS/MS独有的MRM采集模式,不仅灵敏度高,而且可以去除动物源性样品对目标化合物的干扰,有效消除假阳性现象,准确性更高。12种β-受体激动剂在0.5-50 ng范围内线性良好,相关系数在0.993~0.999之间,检出限0.2~0.4 µg/kg,在1.0、10.0和50.0 µg/kg的加标浓度下平均回收率为65.5~110.7%,RSD为1.16~8.93%。该结果完全满足日常食品安全监管的要求,可为食品安全的监管提供可靠结果。