

LC-MSMS 测定动物性食品中 β -受体激动剂残留量

LCMSMS-782

摘要：依据 GB 31658.22-2022《食品安全国家标准 动物性食品中 β -受体激动剂残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》，建立了使用岛津三重四极杆液质联用技术测定动物性食品中 β -受体激动剂残留量的方法。采用内标法建立校准曲线，在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好，相关系数大于 0.99。在 0.5、5、50 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度下，各化合物的保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.08~0.26% 和 0.67~7.35% 之间，仪器精密度良好。对空白猪肉样品进行了 0.5、1、5 $\mu\text{g/kg}$ 三个浓度水平的加标回收实验，回收率在 83.2%~110% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于动物性食品中 β -受体激动剂残留量的快速检测。

关键词：三重四极杆液质联用仪 动物性食品 β -受体激动剂

技术特点：

- ❖ 各 β -受体激动剂化合物灵敏度远高于标准要求。
- ❖ 分析速度快，4.5 分钟完成分析，优于标准方法。

β -受体激动剂是一类人工合成苯乙醇胺类药物，将其加入动物饲料中可提高饲料转化率，提高动物的肌肉生长。已有研究证明，含有 β -受体激动剂残留的动物组织被人类食用后，会产生头痛、胸闷、心悸、恶心、肌肉震颤等症状，并诱发心脑血管系统的疾病，甚至导致死亡。我国农业农村部 250 号公告明确规定，在食

用动物中禁止使用 β -受体激动剂类药物。

本文参考 GB 31658.22-2022《食品安全国家标准 动物性食品中 β -受体激动剂残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》，使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了动物性食品中 β -受体激动剂残留量的检测方法，可为相关从业人员提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A 5R
输液泵：	LC-30AD×2	柱温箱：	CTO-20AC
自动进样器：	SIL-30AC	质谱仪：	LCMS-8050
色谱工作站：	Labsolutions Ver. 5.109		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ HP (50 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm ，岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 227-30807-01)

流动相：A-2 mmol/L 甲酸铵 -0.1% 甲酸水溶液；B- 甲醇

进样体积：3 μL

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

流速：0.3 mL/min

洗针液：甲醇 / 水 = 1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 5%，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
0.50	泵	B Conc	5
2.50	泵	B Conc	80
2.51	泵	B Conc	5
4.50	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式：	ESI +	雾化气流速：	3.0 L/min
接口电压：	4 kV	干燥气流速：	10.0 L/min
接口温度：	350°C	加热气流速：	10.0 L/min
D L 温度：	250°C	碰撞气：	氦气
加热模块温度：	400°C	扫描模式：	多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

序号	中文名称	英文名	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE(V)	Q3 Pre Bias (V)
1	克仑特罗	Clenbuterol Hydrochloride	21898-19-1	277.00	168.10 203.00*	-11.0 -11.0	-30.0 -17.0	-18.0 -22.0
2	克仑特罗 -D ₉	Clenbuterol-D ₉	129138-58-5	286.00	204.10*	-14.0	-17.0	-16.0
3	莱克多巴胺	Ractopamine Hydrochloride	90274-24-1	302.00	106.95 164.15*	-10.0 -10.0	-32.0 -16.0	-22.0 -13.0
4	莱克多巴胺 -D ₃	Ractopamine-D ₆ Hydrochloride	1276197-17-1	305.10	167.15*	-15.0	-16.0	-19.0
5	沙丁胺醇	Salbutamol	18559-94-9	240.00	148.00* 222.00	-13.0 -14.0	-17.0 -10.0	-12.0 -18.0
6	沙丁胺醇 -D ₃	Salbutamol-D ₃	1219798-60-3	243.10	151.10*	-12.0	-18.0	-17.0
7	西马特罗	Cimaterol	54239-37-1	220.00	160.00 202.10*	-11.0 -13.0	-16.0 -9.0	-18.0 -16.0
8	西马特罗 -D ₇	Cimaterol-D ₇	1228182-44-2	227.10	161.20*	-11.0	-17.0	-13.0
9	齐帕特罗	Zipaterol Hydrochloride	119520-05-7	261.90	185.10* 201.90	-11.0 -11.0	-24.0 -20.0	-20.0 -21.0
10	齐帕特罗 -D ₇	Zipaterol-D ₇	1217818-36-4	269.00	185.20*	-13.0	-23.0	-15.0
11	氯丙那林	Clorprenaline	3811-25-4	214.00	118.10	-10.0 -13.0	-26.0 -18.0	-23.0 -28.0
12	氯丙那林 -D ₇	Clorprenaline-D ₇	/	221.00	155.10*	-11.0	-17.0	-18.0
13	特布他林	Terbutaline hemisulfate salt	23031-32-5	226.10	107.10 152.10*	-10.0 -10.0	-32.0 -17.0	-19.0 -30.0
14	特布他林 -D ₉	Terbutaline-D ₉	1189658-09-0	235.10	155.20*	-13.0	-16.0	-18.0
15	西布特罗	Cimbuterol	54239-39-3	234.00	143.20 160.20*	-10.0 -13.0	-24.0 -14.0	-17.0 -13.0
16	西布特罗 -D ₉	Cimbuterol-D ₉	1246819-04-4	243.10	161.20*	-13.0	-15.0	-19.0
17	马布特罗	Mabuterol Hydrochloride	54240-36-7	311.00	202.00 237.10*	-12.0 -10.0	-33.0 -19.0	-22.0 -26.0

18	马布特罗 -D ₉	Mabuterol-D ₉ Hydrochloride	1353867-83-0	320.00	238.20*	-16.0	-18.0	-19.0
19	溴布特罗	Brombuterol	41937-02-4	366.70	293.00*	-12.0	-19.0	-23.0
20	溴布特罗 -D ₉	BroMbuterol-D ₉	1353940-55-2	375.80	294.05*	-11.0	-19.0	-23.0
21	班布特罗	Bambuterol Hydrochloride	81732-46-9	368.40	72.20	-12.0	-31.0	-16.0
22	班布特罗 -D ₉	Bambuterol-D ₉ Hydrochloride	1794810-59-5	376.90	294.20*	-12.0	-18.0	-23.0
23	克仑丙罗	Clenproperol Hydrochloride	75136-83-3	263.10	203.00	-11.0	-18.0	-22.0
24	克仑丙罗 -D ₇	Clenproperol-D ₇	1173021-09-4	270.00	245.00*	-11.0	-13.0	-17.0
25	妥布特罗	Tulobuterol Hydrochloride	56776-01-3	228.00	204.10*	-14.0	-19.0	-16.0
26	妥布特罗 -D ₉	Tulobuterol-D ₉ Hydrochloride	1325559-14-5	237.00	118.10	-10.0	-28.0	-22.0
27	利托君	Ritodrine	26652-09-5	287.90	154.00*	-10.0	-17.0	-28.0
28	克仑赛罗	Clencyclohex- erol Hydrochloride	1435934-75-0	319.00	121.10*	-10.0	-23.0	-23.0
29	克仑赛罗 -D ₁₀	Clencyclohex- erol-D ₁₀	1346599-61-8	329.00	150.10	-10.0	-19.0	-16.0
30	马喷特罗	Mapenterol Hydrochloride	54238-51-6	325.00	132.10	-10.0	-33.0	-25.0
31	克仑潘特	Clenpenterol Hydrochloride	37158-47-7	291.00	203.00*	-11.0	-21.0	-22.0
32	羟甲基克仑特罗	HydroxyMethyl Clenbuterol Hydrochloride	37162-89-3	293.00	203.10*	-10.0	-22.0	-25.0
33	羟甲基克仑特罗 -D ₆	HydroxyMethyl Clenbuterol-D ₆	1346601-00-0	298.90	203.00*	-10.0	-17.0	-16.0

* 代表定量离子对

■ 样品前处理

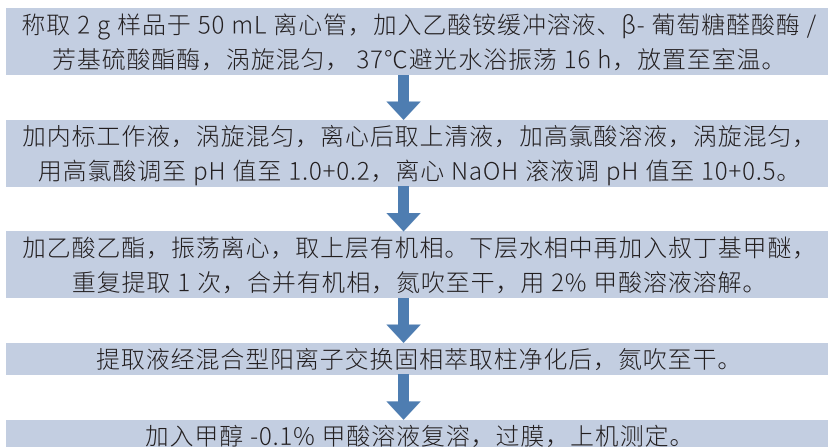


图 1 样品前处理步骤图

■ 结果与讨论

3.1 标准样品谱图

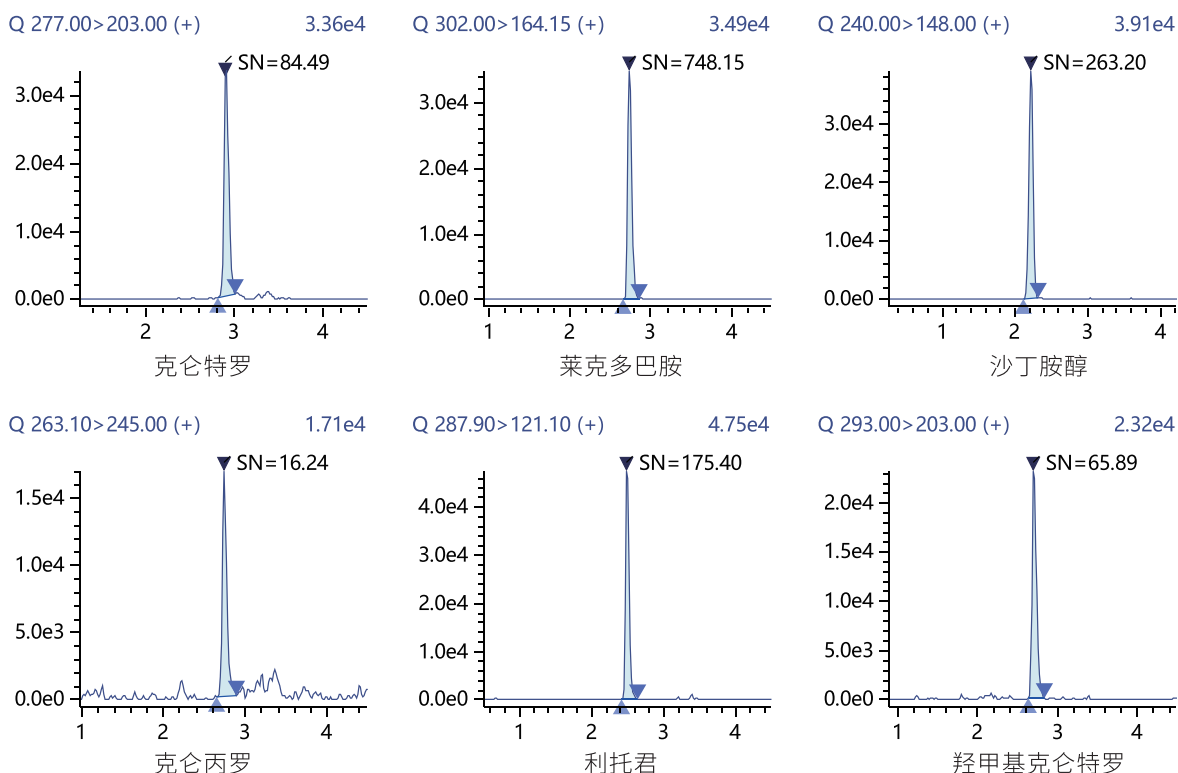


图2 部分 β-受体激动剂标准品 MRM 色谱图 (0.5 µg/L)

3.2 校准曲线和灵敏度

配制 0.5、1、2、5、20、50 µg/L 的系列标准工作液，其中同位素内标的浓度均为 5 µg/L，以定量离子峰面积比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲线如图 3 所示。根据 0.5 µg/L 标样数据，以 3 倍信噪比、10 倍信噪比计算检出限、定量限，结果如表 3 所示。

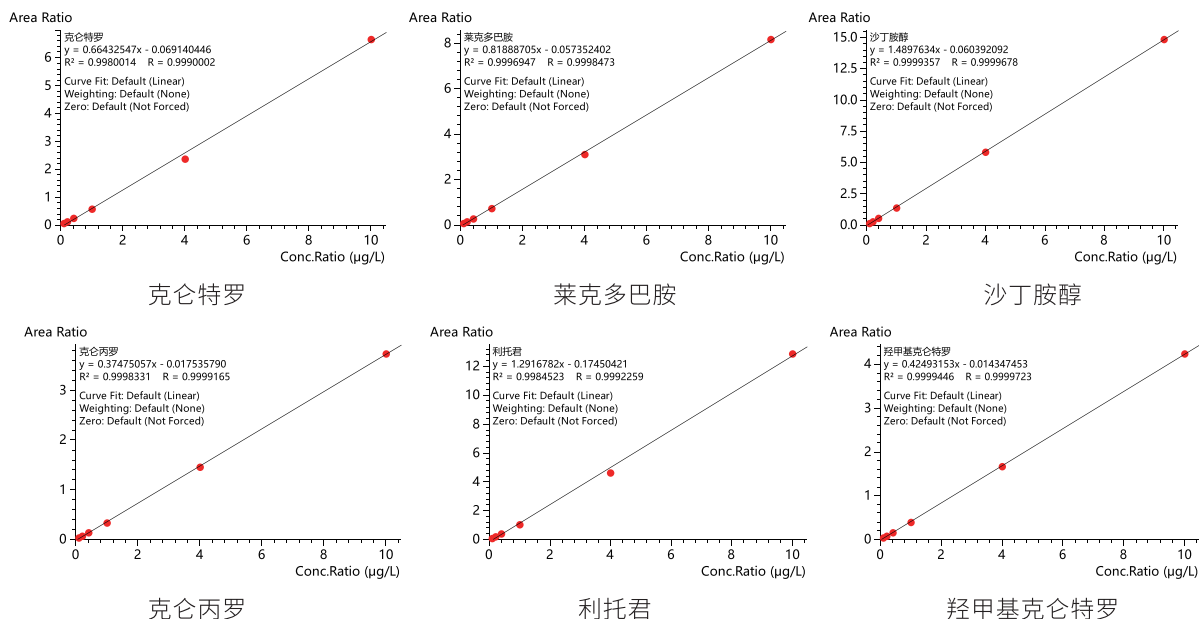


图3 部分 β-受体激动剂校准曲线

表 3 β -受体激动剂相关系数和灵敏度

序号	化合物	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)	序号	化合物	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	克仑特罗	0.999	0.018	0.053	10	溴布特罗	0.998	0.004	0.013
2	莱克多巴胺	0.999	0.002	0.006	11	班布特罗	0.998	0.002	0.006
3	沙丁胺醇	0.999	0.006	0.017	12	克仑丙罗	0.998	0.092	0.277
4	西马特罗	0.999	0.150	0.450	13	妥布特罗	0.997	0.009	0.026
5	齐帕特罗	0.998	0.041	0.123	14	利托君	0.999	0.009	0.026
6	氯丙那林	0.999	0.010	0.029	15	克仑赛罗	0.997	0.226	0.679
7	特布他林	0.996	0.016	0.049	16	马喷特罗	0.998	0.011	0.032
8	西布特罗	0.999	0.010	0.031	17	克仑潘特	0.999	0.010	0.030
9	马布特罗	0.998	0.003	0.009	18	羟甲基克仑特罗	0.998	0.023	0.068

3.3 重复性实验

取 0.5、5 和 50 $\mu\text{g/L}$ 标准工作液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果如表 4 所示：各化合物的保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.08~0.26% 和 0.67~7.35% 之间。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (0.5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	克仑特罗	0.10	2.52	0.10	3.48	0.09	1.52
2	莱克多巴胺	0.11	3.33	0.11	0.67	0.10	1.23
3	沙丁胺醇	0.16	4.39	0.16	2.68	0.18	1.28
4	西马特罗	0.17	5.61	0.18	2.40	0.26	1.20
5	齐帕特罗	0.20	4.46	0.18	3.17	0.19	1.47
6	氯丙那林	0.09	5.08	0.09	1.46	0.09	1.61
7	特布他林	0.15	6.29	0.16	1.60	0.19	1.18
8	西布特罗	0.16	2.72	0.14	2.79	0.14	0.73
9	马布特罗	0.10	4.33	0.10	4.25	0.08	2.37
10	溴布特罗	0.10	5.56	0.09	2.62	0.09	0.95
11	班布特罗	0.12	5.07	0.10	5.52	0.10	2.10
12	克仑丙罗	0.12	5.28	0.12	3.21	0.10	2.02
13	妥布特罗	0.11	4.21	0.09	3.07	0.09	1.97
14	利托君	0.12	2.56	0.14	1.44	0.12	2.10
15	克仑赛罗	0.12	7.35	0.14	2.35	0.12	1.09
16	马喷特罗	0.11	2.02	0.10	1.10	0.09	2.45
17	克仑潘特	0.10	3.75	0.10	1.53	0.09	2.05
18	羟甲基克仑特罗	0.11	4.39	0.11	2.71	0.11	2.48

3.4 加标回收率

将猪肉空白样品进行 0.5、1、5 $\mu\text{g/kg}$ 三个浓度水平加标，按照前处理方法处理后上机，每个水平重复测定 6 次，结果如表 5 所示：平均回收率在 83.2%~110% 之间，RSD 在 1.15%~6.80% 之间。

表 5 添加回收率结果 (n=6)

序号	化合物	低浓度 (0.5 µg/kg)		中浓度 (1 µg/kg)		高浓度 (5 µg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	克仑特罗	87.5	3.23	90.3	2.05	93.1	6.80
2	莱克多巴胺	110	2.28	104	2.88	95.4	4.98
3	沙丁胺醇	87.9	4.30	90.9	3.32	91.4	3.48
4	西马特罗	88.8	2.81	88.0	2.78	94.8	6.01
5	齐帕特罗	94.2	4.07	99.4	3.80	93.6	6.65
6	氯丙那林	105	1.53	103	2.06	92.0	3.97
7	特布他林	96.4	3.94	101	2.34	92.2	3.34
8	西布特罗	95.0	3.07	97.0	3.42	95.9	4.86
9	马布特罗	92.5	6.67	96.0	2.28	98.8	2.98
10	溴布特罗	96.3	3.97	97.0	3.44	93.8	3.32
11	班布特罗	92.9	4.01	90.4	2.46	95.4	5.78
12	克仑丙罗	93.8	5.65	94.8	4.47	92.9	3.36
13	妥布特罗	87.6	2.21	94.7	1.39	97.1	4.32
14	利托君	84.2	4.50	86.1	5.24	87.8	4.74
15	克仑赛罗	95.4	3.06	98.3	1.15	98.4	4.71
16	马喷特罗	94.0	2.46	88.9	4.65	85.3	2.85
17	克仑潘特	86.5	2.98	83.7	4.46	83.2	2.68
18	羟甲基克仑特罗	96.0	3.98	102	4.01	94.7	2.64

■ 结论

本文建立了一种使用岛津三重四极杆液质联用仪测定动物性食品中 β -受体激动剂残留量的方法。各目标物在线性范围在 0.5~50 µg/L 间, 相关系数 $R > 0.99$ 。在空白猪肉基质中添加 0.5、1、5 µg/kg 三个浓度混标, 回收率在 83.2%~110% 之间, RSD 在 1.15%~6.80%。该分析方法灵敏度高, 重复性好, 准确度高, 稳定可靠。可供相关行业检测人员参考使用。

岛津应用云

