doi:10.11751/ISSN.1002 - 1280.2020.09.06

# 鸡、猪组织中甲砜霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺 残留量测定的 GC - MS 法建立

张丽萍1,孟蕾2,张盼盼2,吴宁鹏2,吴志明2\*

(1.河南农业大学牧医工程学院,郑州 450046;2. 河南省兽药饲料监察所,郑州 450008)

[ 收稿日期] 2020 - 03 - 17 [ 文献标识码] A [文章编号] 1002 - 1280 (2020) 09 - 0033 - 08 [中图分类号] S859.84

[摘 要] 为监控鸡和猪组织中酰胺醇类药物残留,保障畜禽产品质量安全,建立了同时测定鸡和猪组织中甲砜霉素(TAP)、氟苯尼考(FF)及其代谢物氟苯尼考胺(FFA)残留量的气相色谱 – 质谱法(GC – MS)。样品经 2% 氨化乙酸乙酯溶液提取,PEP – 2 固相萃取柱净化,N,O – 双三甲基硅烷三氟乙酰胺(BSTFA)衍生,气相色谱 – 质谱法测定,内标法定量。结果显示,甲砜霉素、氟苯尼考及其代谢物氟苯尼考胺在 5 ~ 5000  $\mu$ g/L 浓度范围内线性关系良好,相关系数 r 均大于 0.999。本方法在鸡、猪肌肉、皮 + 脂(脂肪)、肝脏和肾脏中的检出限均为 5  $\mu$ g/kg,定量限均为 10  $\mu$ g/kg,在鸡和猪各空白组织添加 10 ~ 5000  $\mu$ g/kg 浓度水平下,其平均回收率在 88.1% ~ 106.4% 之间,相对标准偏差在 1.5% ~ 10.8% 之间。结果表明:本方法准确可靠,普遍适用于鸡和猪各组织中 TAP、FF、FFA 残留量的检测。

[关键词] 甲砜霉素: 氟苯尼考: 氟苯尼考胺: 鸡、猪组织: 残留: 气相色谱 - 质谱法

# Determination of Thiamphenicol, Florfenicol and Florfenicol Amine Residues in Chicken and Swine Tissues by Gas Chromatography – Mass Spectrometry

ZHANG Li – ping<sup>1</sup>, MENG Lei<sup>2</sup>, ZHANG Pan – pan<sup>2</sup>, WU Ning – peng<sup>2</sup>, WU Zhi – ming<sup>2</sup>\*

(1. College of Animal Science and Veterinary Medicine, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450046, China;

2. Henan Institute of Veterinary Drug and Feed Control, Zhengzhou 450008, China)

 $Corresponding \ author: \ WU \ Zhi-ming, E-mail: Wuzhiming 6@ sina. \ compared to the contract of the contra$ 

**Abstract**: To monitor the residues of amphenical in chicken and swine tissues and ensure the safety of animal products, method for simultaneously determination of TAP, FF and its metabolite FFA residues in chicken and swine tissues was established by GC – MS. Samples were extracted by 2% ammoniated ethyl acetate, purified by PEP – 2 solid phase extraction column, derivated by BSTFA, determined by GC – MS and quantified by internal standard. Results showed that between the concentration of 5 ~ 5000 μg/L the linearity of TAP, FF, and its

作者简介: 张丽萍,硕士研究生,从事兽药残留检测研究。

通讯作者: 吴志明。E - mail: Wuzhiming6@ sina. com

metabolite FFA were fine and correlation coefficients were exceeding 0.999. The limit of detection in chicken and swine tissues including muscle, skin plus fat (fat), liver, kidney tissues were 5  $\mu$ g/kg and limit of quantification were 10  $\mu$ g/kg. Average recoveries ranged from 88.1% to 106.4% at the spiked level of 10 ~ 5000  $\mu$ g/kg in blank chicken and swine tissues. The relative standard deviations ranged from 1.5% to 10.8%. Results showed that the method was accurate, selective and was universally suitable for the determination of TAP, FF, FFA in chicken and swine tissues.

**Key words:** thiamphenicol; florfenicol; florfenicol amine; chicken and swine tissues; residue; gas chromatography—mass spectrometry

甲砜霉素(Thiamphenicol, TAP)、氟苯尼考 (Florfenical, FF)属于酰胺醇类药物,在兽医临床中 被广泛用于治疗畜禽副伤寒、黄白痢、败血症等疾 病[1]。由于养殖业生产中存在超剂量、超范围、不 遵守休药期规定使用兽药等现象,给生态环境、食 品安全和公共卫生安全带来了巨大风险[2-3]。因 此,为规范养殖业用药行为,减少因甲砜霉素、氟苯 尼考不规范使用所带来的不良影响,我国规定了甲 砜霉素、氟苯尼考在动物性食品中的最大残留限 量,其中氟苯尼考的最大残留限量以氟苯尼考及其 代谢物氟苯尼考胺(Florfenicol amine, FFA)之和 计[4]。目前,国内外报道的动物组织中酰胺醇类药 物的残留检测方法很多,但存在许多局限性,不能 满足当前动物性食品中酰胺醇类药物残留标准及 检测效率的需要。例如部分方法检测药物残留种 类覆盖不全,缺少对氟苯尼考的重要残留标示物氟 苯尼考胺的检测[5-8]:或者针对的动物组织不 全[9-12],适用范围有限:现有的液相色谱串联质谱 法[6,9,12]检测氟苯尼考胺时,由于氟苯尼考胺极性 较强,在C18色谱柱上保留极弱,易受杂质干扰,从 而影响结果定量。因此,针对以上方法存在的不 足,本研究拟建立普遍适用于鸡和猪的肌肉、皮+ 脂(脂肪)、肝脏、肾脏中甲砜霉素、氟苯尼考和氟苯 尼考胺残留量同时测定的气相色谱 - 质谱检测法, 以期为全面监控鸡和猪的各组织中甲砜霉素、氟苯 尼考和氟苯尼考胺残留提供技术支撑。

#### 1 材料与方法

1.1 仪器 气相色谱 - 质谱仪(TSQ Qunatum, 美国 Thermo Fisher 公司);分析天平(ES3200, 天津德

安特公司);电子分析天平(Y0826,瑞士 METTLER TOLEDO 公司);台式冷冻高速离心机(3-30KS,德国 Sigma 公司);氮气吹干仪(TTL-DC II,北京同泰联科技公司);涡旋混合器(MS 3 basic,德国 IKA公司);震荡混合机(VX-III,北京踏锦公司)。

1.2 材料、药品与试剂 甲砜霉素(含量 99.7%)、 氟苯尼考(含量 99.1%)购自中国兽医药品监察 所,氟苯尼考胺(含量 99.8%)购自德国 Witega 公司,甲砜霉素 - D<sub>3</sub>(含量 97.0%)、氟苯尼考 - D<sub>3</sub> (含量 98.5%)、氟苯尼考胺 - D<sub>3</sub>(含量 98.0%)均购自加拿大 TRC 公司;衍生试剂:BSTFA: TMCS (99:1,V:V),含量:99%,购自美国 Sigma 公司;甲苯、正己烷、乙酸乙酯、氨水和氯化钠,分析纯,均购自天津科密欧公司;甲醇、乙腈,色谱纯,购自德国 Merck公司;Cleanert PEP - 2 固相萃取柱(200 mg/6 cc),购自天津博纳 艾杰尔公司。试验用水为经Milli - Q净化系统(美国 Millipore 公司)制备的去离子水。

1.3 色谱条件 色谱柱:HP-5MS(30 mm×0.25 mm,0.25 μm);载气:氦气(纯度≥99.999%);载气流速:1.0 mL/min;进样口温度:220 ℃;柱温:初始柱温 50 ℃,保持 1 min,以 30 ℃/min 升至280 ℃,保持 8 min;进样方式:无分流进样;进样量:1 μL。

1.4 质谱条件 接口温度:280 ℃;离子源:负化 学源;离子源温度:150 ℃;反应气:甲烷(纯度≥ 99.99%);反应气流量:2.0 mL/min;测定方式:选 择离子检测模式。TAP、FF、FFA 及其氘代物的硅 烷化衍生物特征离子质核比见表 1。

## 表 1 TAP、FF、FFA 及其氘代物的硅烷化衍生物 特征离子质核比(m/z)

Tab 1 Characteristic ions mass – to – charge ratio (m/z) of silanization derivatives of TAP, FF, FFA and each deuterium substitutes

药物 Drugs	特征离子质核比 $(\mathit{m/z})$ Mass – to – charge ratio of characteristic ions
TAP	409 * 、411 、499 、501
FF	339 * 、341 、429 、431
FFA	194 、209 * 、210 、229
$\mathrm{TAP}-\mathrm{D}_3$	412 * 414 502 504
$\mathrm{FF}-\mathrm{D}_3$	342 * 、344 、432 、434
$FFA - D_3$	197 ,212 * ,213 ,232

带 \* 为定量离子 Quantitative ions are marked with \*

- 1.5 前处理条件 取试料 5 g(精确至 0.01 g)置 于50 mL 塑料离心管,加2% 氨化乙酸乙酯溶液20 mL, 涡旋混匀, 涡旋振荡 10 min, 8000 r/min 离心 5 min,取上清液于另一50 mL 离心管中。残渣用2% 氨化乙酸乙酯溶液 20 mL 重复提取一次,合并乙酸 乙酯层。将提取液于50℃水浴吹干,向残渣中加 入甲醇 0.5 mL, 再加入 4% NaCl 溶液 9.5 mL, 涡旋 混匀。然后加入正己烷 15 mL, 涡旋混合 30 s, 8000 r/min 离心 5 min,弃去正己烷,再加正己烷 15 mL 重复脱脂一次,下层水相加入氨水 0.5 mL 后备用。 PEP-2 柱依次用甲醇、水各 5 mL 活化,取备用液 全部过柱,依次用水、水-甲醇-氨水(180:19:1, V:V:V)各3 mL 淋洗后,抽干,用甲醇 - 氨水(95 :5,V:V)5 mL 洗脱,洗脱液于 50 ℃水浴氮气吹 干。残渣于80 ℃下烘干30 min 后,加入衍生试剂、 乙腈各 200 μL,60 ℃衍生 30 min, 于 50 ℃氮吹干, 用甲苯 0.5 mL 溶解残渣, 过 0.22 μm 有机滤膜后, 进气相色谱 – 质谱仪测定。
- 1.6 标准曲线制备 分别称取 TAP、FF、FFA、TAP  $-D_3$ 、FF  $-D_3$ 、FFA  $-D_3$  标准品约 10 mg (精确至 0.01 mg) 于 10 mL 容量瓶中,加乙腈定容并稀释至 刻度,配制成浓度均为 1 mg/mL 的标准和内标储备 液,置于 -20 ℃以下避光冷冻保存。再分别准确 移取适量标准和内标储备液,用乙腈稀释成浓度均

为 10  $\mu$ g/mL 的混合标准中间工作液和混合内标中间工作液。然后准确量取混合标准中间工作液和混合内标中间工作液适量,用乙腈稀释分别配制成 TAP、FF、FFA 浓度为 5、10、50、100、500、1000、5000  $\mu$ g/L,TAP – D<sub>3</sub>、FF – D<sub>3</sub>、FFA – D<sub>3</sub>浓度均为 100  $\mu$ g/L 的系列标准溶液,经衍生后,按 1.3 项和 1.4 项仪器条件进行测定。以测试药物和其对应的内标的特征离子质量色谱峰面积比为纵坐标,测试药物的浓度为横坐标绘制标准曲线。

- 1.7 检测限与定量限 分别称取 5 g(精确至 0.01 g)鸡、猪各空白组织,加入已知浓度的混合标准溶液。按 1.5 项样品前处理方法处理样品,再按 1.3 项和 1.4 项仪器条件进行测定。依据信噪比 S/N ≥ 3 作为检测限 (LOD), S/N ≥ 10 作为定量限 (LOQ)。
- 1.8 精密度与准确度 采用标准添加法进行加标 回收实验。分别在鸡、猪各空白组织样品中添加 LOQ、1/2MRL、MRL、2MRL 四个浓度水平的混合标准溶液,添加浓度详见表 2。按 1.5 项样品前处理 方法处理样品,再按 1.3 和 1.4 项仪器条件进行分析测定。每个浓度进行 5 个样品平行试验,重复 3 次。计算平均回收率和相对标准偏差。

#### 2 结果与分析

- 2.1 线性范围 实验结果表明, TAP、FF 和 FFA 三种药物在  $5 \sim 5000 \, \mu g/L$  的浓度范围内线性良好, 相关系数 r 均大于 0.999。 TAP、FF 和 FFA 三种药物的回归方程及相关系数如表 3 所示。
- 2.2 灵敏度 依据信噪比 S/N≥3 为检测限 (LOD),S/N≥10 为定量限(LOQ)。确定本方法的 LOD 为 5 μg/kg,LOQ 为 10 μg/kg。
- 2.3 精密度与准确度 结果显示,TAP、FF和FFA在鸡和猪的肌肉、皮+脂(脂肪)、肝脏和肾脏中的平均回收率在88.1%~106.4%之间,相对标准偏差在1.5%~10.8%之间。TAP、FF和FFA在鸡和猪的各组织中的平均回收率及相对标准偏差分别见表4~表5。混合标准溶液、空白鸡肝样品及空白鸡肝添加样品中TAP、FF和FFA及其氘代物的总离子流图和定量离子质量色谱图分别见图1~图3。

#### 表 2 鸡、猪各空白组织中 TAP、FF 和 FFA 的添加浓度值(μg/kg)

Tab 2 Adding concentration of TAP, FF, FFA in chicken and swine tissues (μg/kg)

			鸡				猪		
	_	Chicken/(μg·kg <sup>-1</sup> )				Swine/(μg·kg <sup>-1</sup> )			
		LOQ	1/2 MRL	MRL	2MRL	LOQ	1/2 MRL	MRL	2MRL
	肌肉 Muscle	10	25	50	100	10	25	50	100
甲砜霉素	皮+脂(脂肪) Skin plus fat(fat)	10	25	50	100	10	25	50	100
TAP	肝 Liver	10	25	50	100	10	25	50	100
	肾 Kidney	10	25	50	100	10	25	50	100
	肌肉 Muscle	10	50	100	200	10	150	300	600
氟苯尼考	皮+脂 Skin plus fat	10	100	200	400	10	250	500	1000
FF	肝 Liver	10	1250	2500	5000	10	1000	2000	4000
	肾 Kidney	10	375	750	1500	10	250	500	1000
	肌肉 Muscle	10	50	100	200	10	150	300	600
氟苯尼考胺 FFA	皮+脂 Skin plus fat	10	100	200	400	10	250	500	1000
	肝 Liver	10	1250	2500	5000	10	1000	2000	4000
	肾 Kidney	10	375	750	1500	10	250	500	1000

#### 表 3 回归方程及相关系数

Tab 3 Standard curve and correlation coefficient

	浓度范围/(μg・L <sup>-1</sup> )	回归方程	相关系数(r)
Drugs	Concentration range/( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	Regression equation	Correlation coefficient $(r)$
甲砜霉素 TAP	5 ~ 5000	y = 1.9334x + 0.7427	0.9996
氟苯尼考 FF	5 ~ 5000	y = 1.8691x + 1.2865	0.9992
氟苯尼考胺 FFA	5 ~ 5000	y = 0.8570x + 0.0166	0.9999

#### 表 4 鸡肌肉、皮 + 脂、肝脏、肾脏中 TAP、FF 和 FFA 平均回收率及相对标准偏差

Tab 4 Average recoveries and the relative standard deviations of TAP,FF,FFA in chicken muscle,skin plus fat,liver,kidney

药物名 Drug	添加浓度/ (μg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>-</sup> Added concentration	肌肉 Muscle		皮+脂 Skin plus fat		肝脏 Liver		肾脏 Kidney	
		回收率/% Recovery $\overline{X} \pm SD/\%$ (n = 15)	RSD/% (n = 15)	回收率/% Recovery X ± SD/% (n = 15)	RSD/% (n = 15)	回收率/% Recovery X ± SD/% (n = 15)	RSD/% (n = 15)	回收率/% Recovery X ± SD/% (n = 15)	RSD/% (n = 15)
甲砜霉素 TAP	LOQ	100.5 ± 5.5	5.5	99.6 ±7.7	7.7	100.9 ± 4.5	4.4	100.5 ± 4.0	4.0
	1/2 MRL	99.3 $\pm$ 6.1	6.2	$98.8 \pm 6.2$	6.3	$97.7 \pm 5.5$	5.7	99.8 $\pm 4.5$	4.5
	MRL	99.6 $\pm 4.3$	4.3	$97.5 \pm 7.4$	7.6	98.9 ±4.1	4.1	$100.4 \pm 2.8$	2.8
	2MRL	$98.0 \pm 3.9$	4.0	99.0 $\pm$ 8.8	8.9	$98.1 \pm 4.0$	4.1	98.1 ±1.5	1.5
氟苯尼考 FF	LOQ	99.4 ± 7.4	7.4	95.7 ±7.7	8.0	101.4 ± 4.7	4.6	101.2 ± 4.3	4.2
	1/2 MRL	$102.3 \pm 7.9$	7.7	$98.3 \pm 9.3$	9.5	$106.4 \pm 2.2$	2.1	$98.8 \pm 7.1$	7.2
	MRL	98.1 ±7.2	7.3	$95.3 \pm 8.0$	8.4	99.1 ± 6.8	6.9	$100.8 \pm 1.7$	1.7
	2MRL	$98.0 \pm 5.3$	5.4	$95.1 \pm 6.7$	7.0	$98.7 \pm 4.6$	4.7	$100.8 \pm 4.7$	4.7
氟苯尼 考胺 FFA	LOQ	98.2 ± 8.9	9.1	98.4 ± 10.1	10.3	98.2 ± 8.8	9.0	101.9 ± 3.9	3.8
	1/2 MRL	$96.7 \pm 5.3$	5.5	$94.7 \pm 7.0$	7.4	$99.4 \pm 4.7$	4.7	$99.2 \pm 3.9$	3.9
	MRL	$95.6 \pm 7.4$	7.7	$95.8 \pm 9.8$	10.2	$99.5 \pm 5.5$	5.5	$101.8 \pm 3.9$	3.8
	2MRL	99.3 ±4.4	4.4	97.4 ± 7.7	7.9	$96.8 \pm 7.1$	7.3	99.6 $\pm$ 3.3	3.3

表 5 猪肌肉、皮 + 脂(脂肪)、肝脏、肾脏中 TAP、FF 和 FFA 平均回收率及相对标准偏差

Tab 5 Average recoveries and the relative standard deviations of TAP,FF,FFA in swine muscle, skin plus fat(fat), liver, kidney

药物名 Drug	添加浓度/ (µg·kg <sup>-1</sup> ) Added concentration	肌肉 Muscle		皮+脂(脂肪) Skin plus fat(fat)		肝脏 Liver		肾脏 Kidney	
		回收率/% Recovery $\overline{X} \pm SD/\%$ (n = 15)	RSD/% (n = 15)	回收率/% Recovery X ± SD/% (n = 15)	RSD/% (n = 15)	回收率/% Recovery X ± SD/% (n = 15)	RSD/% (n = 15)	回收率/% Recovery X ± SD/% (n = 15)	RSD/% (n=15)
	LOQ	98.5 ± 7.2	7.3	94.9 ± 8.4	8.8	94.8 ± 8.2	8.6	93.4 ± 8.5	9.1
甲砜霉素 TAP	1/2 MRL	$98.2 \pm 6.9$	7.0	$88.4 \pm 7.8$	8.8	$93.8 \pm 7.1$	7.5	$91.9 \pm 6.6$	7.2
	MRL	$96.6 \pm 9.4$	9.7	$92.4 \pm 8.4$	9.1	$90.0 \pm 9.5$	10.6	$89.9 \pm 8.3$	9.2
	2MRL	$98.4 \pm 8.8$	8.9	$92.6 \pm 9.8$	10.5	$94.3 \pm 8.5$	9.0	91.7 ±9.9	10.8
氟苯尼考 FF	LOQ	95.7 ± 7.7	8.1	91.0 ± 9.3	10.2	90.6 ± 8.2	9.0	89.3 ±7.0	7.8
	1/2 MRL	97.9 ± 9.2	9.4	$95.7 \pm 7.3$	7.6	$94.9 \pm 7.6$	8.0	$96.4 \pm 6.9$	7.1
	MRL	$95.6 \pm 8.1$	8.4	$94.9 \pm 9.0$	9.5	$91.2 \pm 7.4$	8.1	$92.7 \pm 8.1$	8.8
	2MRL	$93.8 \pm 7.6$	8.1	$93.5 \pm 7.4$	7.9	94.9 ±7.1	7.5	94.1 ±7.1	7.6
氟苯尼考胺 FFA	LOQ	94.3 ± 8.3	8.8	94.2 ± 8.7	9.2	96.4 ± 7.4	7.6	96.0 ± 7.4	7.7
	1/2 MRL	$94.2 \pm 8.6$	9.1	$94.8 \pm 6.7$	7.1	$89.9 \pm 6.8$	7.6	$88.1 \pm 8.7$	9.9
	MRL	$93.2 \pm 7.2$	7.8	$92.7 \pm 8.4$	9.1	$91.7 \pm 8.7$	9.5	$92.1 \pm 8.4$	9.2
	2MRL	96.7 ± 7.1	7.3	$94.4 \pm 9.4$	9.9	$92.1 \pm 8.2$	8.9	94.1 ±8.6	9.1

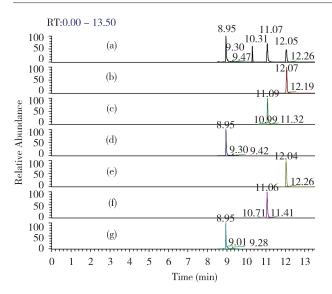
#### 3 讨论与结论

- 3.1 提取液的优化 为同时提取 TAP、FF、FFA 三种药物,大多采用氨水、乙酸乙酯、乙腈作为提取液<sup>[11-12]</sup>。本实验分别对乙腈 乙酸乙酯 氨水(25:4:1,V:V:V)、乙腈 乙酸乙酯 氨水(49:49:2,V:V)、乙酸乙酯 氨水(98:2,V:V)三种提取液进行考察。实验发现,三种提取液提取效率差别不大,但当提取液中含有较大比例的乙腈时,其浓缩效率会大大降低,因此,本研究最终选择乙酸乙酯 氨水(98:2,V:V)作为提取液,不仅毒性较小而且浓缩效率高。
- 3.2 净化条件的优化 分别比较了 C18<sup>[7]</sup>、MCX<sup>[10]</sup>和 PEP 2 柱对 TAP、FF、FFA 的净化效果和回收率。实验发现, FFA 在 C18 柱上不保留, MCX 柱虽净化效果最好,但 TAP 回收率不到 70%; PEP 2 柱对 TAP、FF、FFA 三种药物不仅净化效果好且目标物回收率均在 90% 左右, 因此, 本实验选择 PEP 2 柱。同时, 通过对不同浓度的洗脱液(2% 氨化甲醇、5% 氨化甲醇<sup>[11]</sup>、10% 氨化甲

醇<sup>[10]</sup>)对目标物的洗脱效率进行对比,结果表明,5% 氨化甲醇和 10% 氨化甲醇洗脱效率均在 95% 左右,但 5% 氨化甲醇洗脱吹干耗时更短,故最终选择 5% 氨化甲醇作为洗脱液。

3.3 衍生条件优化 因 BSTFA 衍生试剂在水分含量超过1%时会失效<sup>[13]</sup>,故在衍生前需对样品进行干燥处理。实验表明,80 ℃下干燥 30 min,目标物即可衍生完全。同时实验对是否加入衍生介质<sup>[7]</sup>以及加入衍生介质的种类<sup>[8]</sup>对衍生效率的影响进行了比较。结果表明,加入衍生介质后可显著提高衍生效率,而且使用乙腈作为衍生介质对 FFA 色谱峰干扰更少。

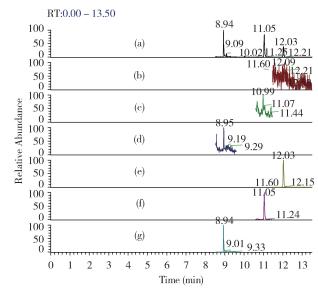
本研究建立了普遍适用于鸡和猪的肌肉、皮+脂(脂肪)、肝脏和肾脏组织中 TAP、FF、FFA 多残留同时测定的气相色谱-质谱法。本方法对 TAP、FF、FFA 三种药物在较宽检测浓度范围内线性良好,而且灵敏度、准确度和精密度高,在 TAP、FF、FFA 实际残留检测中具有较好的推广应用价值。



- (a) 50 μg/L 混合标准溶液中 TAP、FF、FFA 及其氘代物的总离子流图;
  - (a) total ion chromatogram of TAP, FF, FFA and each deuterium substitutes in 50  $\mu$ g/L mixed standard solution
    - (b) 50 μg/L 混合标准溶液中 TAP 定量离子质量色谱图;
      - (b) quantitative ion mass chromatogram of TAP in mixed 50 μg/L standard solution
    - (c) 50 μg/L 混合标准溶液中 FF 定量离子质量色谱图;
      - (c) quantitative ion mass chromatogram of FF in mixed  $$50~\mu\mathrm{g}/\mathrm{L}$$  standard solution
    - (d) 50 μg/L 混合标准溶液中 FFA 定量离子质量色谱图;
      - (d) quantitative ion mass chromatogram of FFA in mixed 50 μg/L standard solution
    - (e) 100 μg/L TAP D3标准溶液定量离子质量色谱图;
  - (e) quantitative ion mass chromatogram of 100  $\mu g/L~TAP$   $D_3$  standard solution
    - (f) 100 μg/L FF D,标准溶液定量离子质量色谱图;
  - (f) quantitative ion mass chromatogram of 100  $\mu g/L$  FF  $D_3$  standard solution
  - (g) 100 μg/L FFA D<sub>3</sub>标准溶液定量离子质量色谱图;
  - (g) quantitative ion mass chromatogram of 100  $\mu g/L$  FFA  $\mathrm{D}_3$  standard solution

## 图 1 混合标准溶液中 TAP、FF 和 FFA 及其氘代物 总离子流图和定量离子质量色谱图

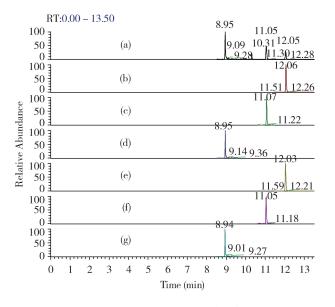
Fig 1 Total ion chromatogram and quantitative ion mass chromatogram of TAP, FF, FFA and each deuterium substitutes in mixed standard solution



- (a) 空白鸡肝样品中 TAP、FF、FFA 及其氘代物总离子流图;
- (a) total ion chromatogram of TAP,FF,FFA and each deuterium substitutes in blank chicken liver
  - (b) 空白鸡肝样品中 TAP 定量离子质量色谱图;
- (b) quantitativeion mass chromatogram of TAP in blank chicken liver(c) 空白鸡肝样品中 FF 定量离子质量色谱图;
- (c) quantitativeion mass chromatogram of FF in blank chicken liver (d) 空白鸡肝样品中 FFA 定量离子质量色谱图;
- (d) quantitativeion mass chromatogram of FFA in blank chicken liver
  (e) 空白鸡肝样品中 TAP D3定量离子质量色谱图;
  - (e) quantitative ion mass chromatogram of TAP –  $\mathrm{D_3}\,\mathrm{in}$  blank chicken liver
  - (f) 空白鸡肝样品中 FF D3 定量离子质量色谱图;
  - (f) quantitative ion mass chromatogram of  ${\rm FF}$  –  ${\rm D}_3$  in blank chicken liver
  - (g) 空白鸡肝样品中 FFA D3 定量离子质量色谱图;
  - (g) quantitative ion mass chromatogram of FFA –  $\mathrm{D}_3$  in blank chicken liver

## 图 2 空白鸡肝样品中 TAP、FF 和 FFA 及其氘代物 总离子流图和定量离子质量色谱图

Fig 2 Total ion chromatogram and quantitative ion mass chromatogram of TAP,FF,FFA and each deuterium substitutes in blank chicken liver



- (a) 空白鸡肝添加样品中 TAP、FF、FFA 及其氘代物总离子流图;
  - (a) total ion chromatogram of TAP, FF, FFA and each deuterium substitutes in added blank chicken liver
    - (b) 空白鸡肝添加样品中 TAP 定量离子质量色谱图;
    - (b) quantitativeion mass chromatogram of TAP in added
    - (c) 空白鸡肝添加样品中 FF 定量离子质量色谱图;
    - (c) quantitativeion mass chromatogram of FF in added blank chicken liver
    - (d) 空白鸡肝添加样品中 FFA 定量离子质量色谱图;
    - (d) quantitativeion mass chromatogram of FFA in added blank chicken liver
    - (e) 空白鸡肝添加样品中 TAP D3 定量离子质量色谱图;
    - (e) quantitative ion mass chromatogram of TAP –  $\mathrm{D}_3$  in added blank chicken liver
    - (f) 空白鸡肝添加样品中 FF D3 定量离子质量色谱图;
    - (f) quantitative ion mass chromatogram of  ${\rm FF}$  –  ${\rm D}_3$  in added blank chicken liver
    - (g) 空白鸡肝添加样品中 FFA D3 定量离子质量色谱图;
    - (g) quantitative ion mass chromatogram of FFA –  $\mathrm{D}_3$  in added blank chicken liver

# 图 3 空白鸡肝添加样品中 TAP、FF、FFA 及其氘代物 总离子流图和定量离子质量色谱图(LOQ)

Fig 3 Total ion chromatogram and each quantitative ion mass chromatogram of TAP,FF,FFA and each deuterium substitutes standard in added blank chicken liver (LOQ)

#### 参考文献:

- [1] 李先强. 氟苯尼考研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2016, 50 (11):5-8.
  - Li C Q. Advances on florfenicol study [J]. Chinese journey of veterinary drug, 2016, 50 (11):5-8.
- [2] 李春令. 三种氯霉素类药物对小鼠造血和免疫毒性的比较病 理学研究[D]. 泰安:山东农业大学,2016.
  - Li C L. Comparative pathological study on hematopoietic toxicity and immunotoxicity of three chloramphenicol dugs in mice [D]. Taian; Shandong agricultural university, 2016.
- [3] 韩飞,张曼,张周,等. 甲砜霉素临床应用及残留检测的研究进展[J]. 陕西农业科学,2014,60(7):55 58.

  Han F, Zhang M, Zhang Z, et al. Advances in clinical application and residue detection of thiamphenicol [J]. Shanxi Agricultural
- [4] 中华人民共和国农业部. 食品中兽药最大残留限量[S].

  The Ministry of Agriculture P. R. China. Maximum residue limit for veterinary drugs in foods[S].

Sciences, 2014, 60(7):55 - 58.

- [5] 高 婷,李应超,王亚芳,等.中兽药散剂中非法添加酰胺醇类药物的检测方法研究[J].中国兽药杂志,2019,53(9):49-56.
  - Gao T, Li Y C, Wang Y F, et al. Study on the detection method of illegal addition of Amphenicol in Chinese veterinary medicine powder [J]. Chinese journey of veterinary drug, 2019, 53 (9):49 –56.
- [6] 陈晓兰, 陈 未, 王帅兵,等. HPLC MS/MS 法测定鸭肉中氯霉素类药物残留[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(12):316-319.
  - Chen X L, Chen W, Wang S B, et al. Determination of chloramphenical residues in duck by HPLC MS/MS[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(12);316 319.
- [7] 中华人民共和国农业部958 号公告. 水产品中氯霉素、甲砜霉素、氟甲砜霉素残留量的测定 气相色谱 质谱法[S].

  The Ministry of Agriculture P. R. China. Determination of chloramphenicol, thiamphenicol folfenicol residual in fishery products
  - amphenicol, thiamphenicol, fol<br/>rfenicol residual in fishery products by GC MS[S].
- [8] Li P, Qiu Y, Cai H, et al. Simultaneous determination of chloramphenicol, thiamphenicol, and florfenicol residues in animal tissues by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(1):14-18.
- [9] Wang B, Zhao X, Xie X, et al. Development of an accelerated

solvent extraction approach for quantitative analysis of chloram-phenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicol amine in poultry eggs [J]. Food Analytical Methods, 2019, 12 (8):1 – 10.

- [10] 邵 会,冷凯良,周明莹,等.水产品中氯霉素、甲砜霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺多残留的同时测定 GC/MS 法[J]. 渔业科学进展,2015,36(3):137-141.
  - Shao H, Leng K L, Zhou M Y, et al, Simultaneous determination of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine residues in aquatic products with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Advances in Fishery Science, 2015, 36(3):137–141.
- [11] Shen J, Xia X, Jiang H, et al. Determination of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicolamine in poultry and porcine muscle and liver by gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry [J]. Journal of Chromatog-

raphy B, 2009, (877):1523-1529.

- [12] Xie X, Wang B, Pang M, et al. Quantitative analysis of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine in eggs via liquid chromatography – electrospray ionization tandem mass spectrometry. [J] Food Chemistry, 2018, 269:542 – 548.
- [13] 沈美芳,吴光红,费志良,等. 气相色谱法测定水产品中氯霉素残留前处理方法的比较[J]. 水产学报,2005,(1):104-109.

Shen M F, Wu G H, Fei Z L, et al, Comparison of pretreatment methods for determination of chloramphenical residue in aquaticproducts by gas chromatography [J]. Journal of Fisheries, 2005, (1):104-109.

(编辑:侯向辉)