

GCMS 法测定动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮的残留量

GCMS-413

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮的残留量的检测方法。结果表明：在 10~1000 ng/mL 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，方法检出限在 0.176~0.984 ng/mL。取浓度为 10 ng/mL 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.1%。加标量为 20.0 μ g/kg 时的加标回收率在 84%~111% 之间。本方法参考《食品安全国家标准 动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮残留量的测定 气相色谱 - 质谱法 报批稿》，可为动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮残留量的测定提供参考。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 动物性食品 类固醇激素类药物

类固醇激素具有强且持久的蛋白同化作用，可以促进动物超常态生长，大幅提高动物养殖经济效益，在养殖业中被大量使用。滥用该类激素会造成其在动物组织中不同程度的残留，导致机体代谢紊乱、发育异常或潜在致癌、致畸风险。2019 年 12 月 27 日，类固醇激素被列入食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单。因此，加强检测动物性食品中类固醇激素的残留，控制其滥用就显得极为重要。

本文参考《食品安全国家标准 动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮残留量的测定 气相色谱 - 质谱法 报批稿》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立分析动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮等类固醇激素类药物的检测方法，该方法经酶解、提取、净化和衍生步骤，灵敏度高，完全满足标准的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)

柱温程序：100 $^{\circ}$ C (1 min)_20 $^{\circ}$ C /min_200 $^{\circ}$ C (3 min)_

20 $^{\circ}$ C /min_260 $^{\circ}$ C (5 min)_20 $^{\circ}$ C /min_280 $^{\circ}$ C (3 min)

进样方式：不分流进样

进样量：1 μ L

进样口温度：220 $^{\circ}$ C

载气控制方式：恒线速度，37.2 cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}$ C

接口温度：280 $^{\circ}$ C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集模式：SIM，各化合物离子信息见表 1。

1.3 样品前处理

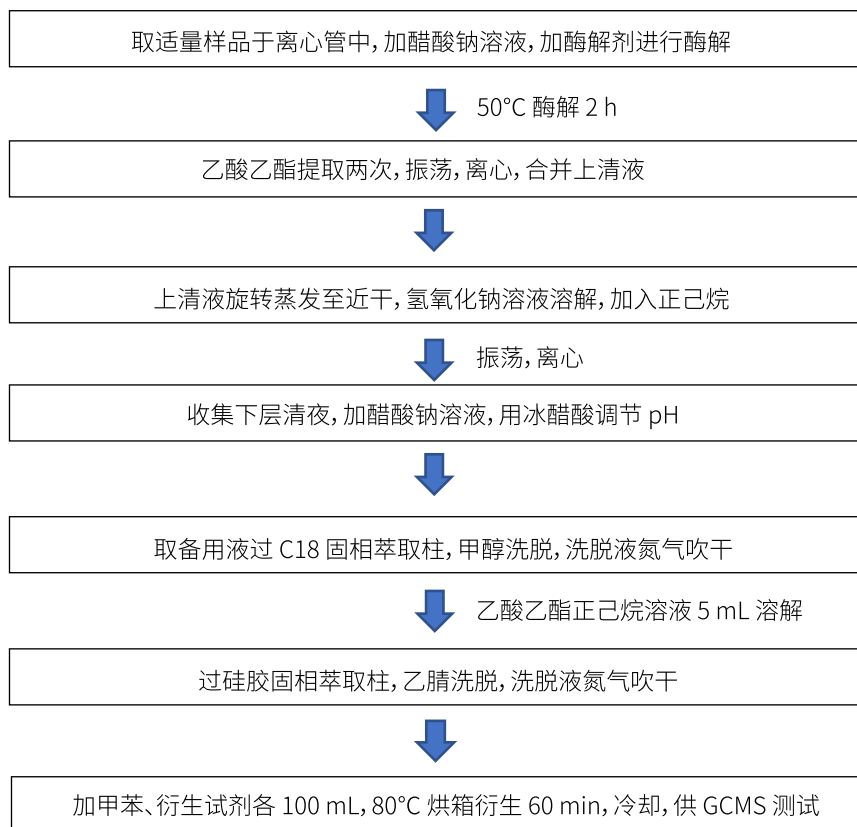


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

待测物标准品衍生物谱图见图 2, 相关化合物信息见表 1, 质量色谱图如图 3 所示。

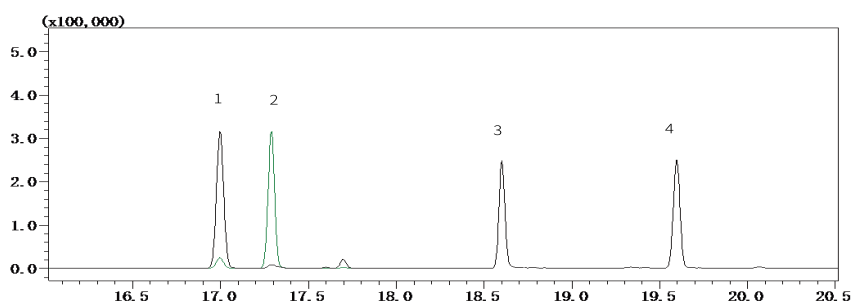


图 2 待测物标准品衍生物谱图 (500 ng/mL)

表 1 待测物化合物信息及其衍生物特征离子

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	保留时间 (min)	定性离子 (m/z)
1	雌酮	Estrone	200-164-5	17.003	414	399、309、231
2	17 β -雌二醇	17 β -Estradiol	50-28-2	17.292	416	285、326、232
3	炔雌醇	Ethinylestradiol	57-63-6	18.601	425	285、440、300
4	雌三醇	Estriol	50-27-1	19.604	504	311、414、345

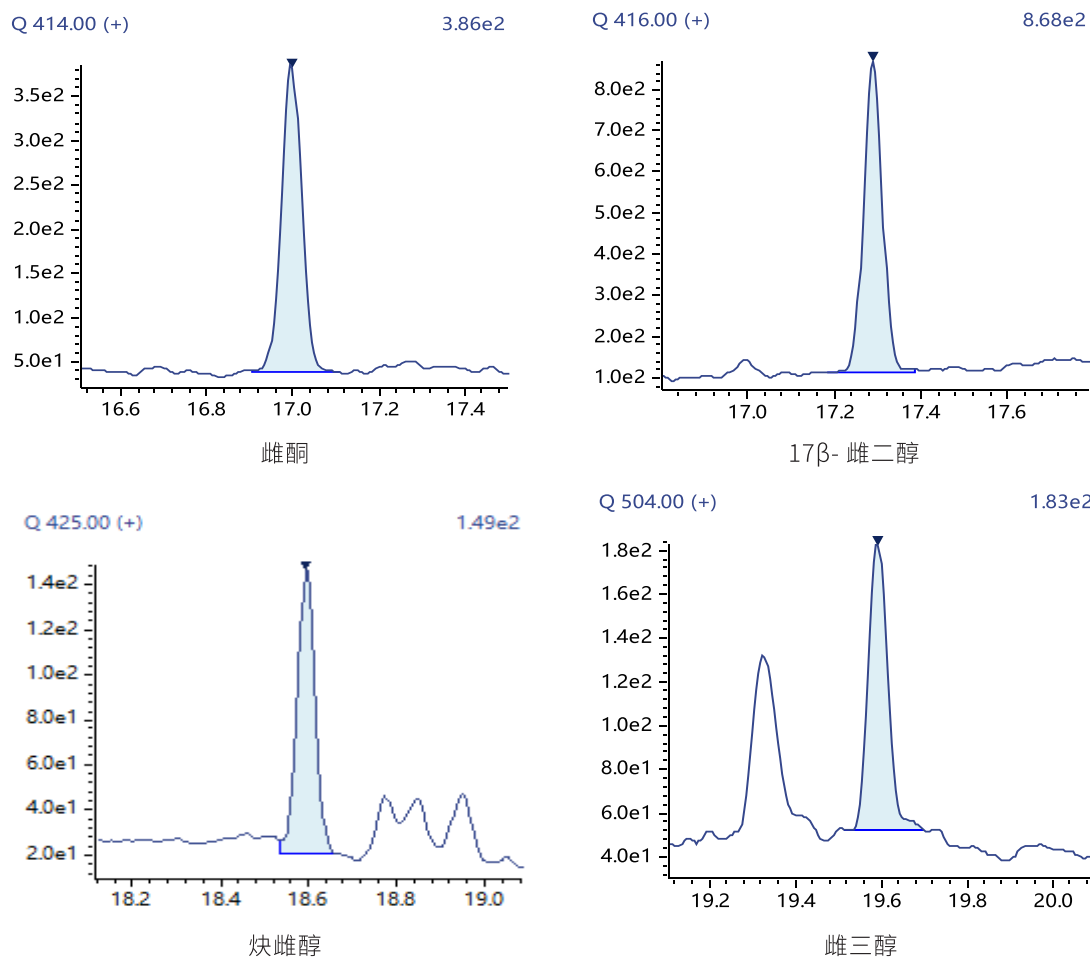


图 3 各组分质量色谱图 (10 ng/mL)

2.2 标准曲线

分别配制 10、50、100、200、500 和 1000 ng/mL 的类固醇激素类药物的混合标准溶液，50°C 水浴氮气吹干，加入甲苯、衍生化试剂各 100 μ L，振荡混合，80°C 烘箱衍生 60 min，冷却，上机分析，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线，各组标准曲线见图 4。根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算各组方法检出限。线性相关系数和检出限见表 2。

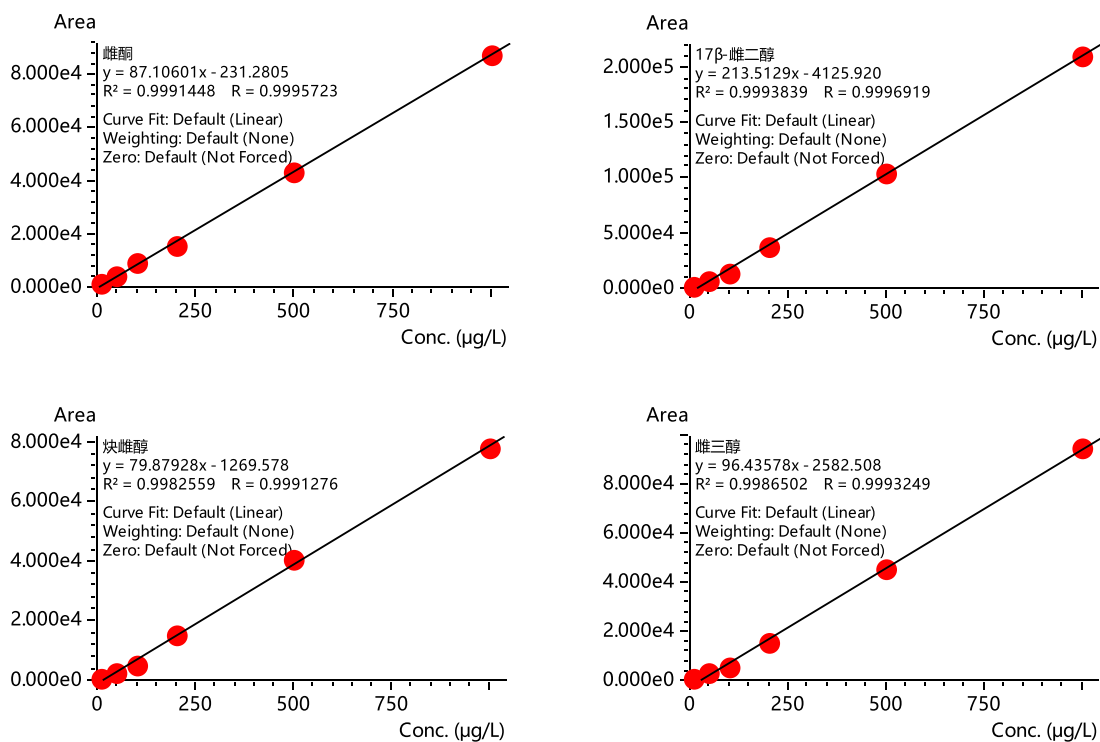


图 4 各组分标准曲线

表 2 各物质标准曲线线性系数和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	仪器检出限 (ng/mL)
1	雌酮	0.9995	0.197
2	17β-雌二醇	0.9996	0.176
3	炔雌醇	0.9991	0.984
4	雌三醇	0.9993	0.677

2.3 重复性结果

取校准曲线最低点溶液连续进样 6 次, 考察仪器重复性, 各组分峰面积 RSD % 见表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	雌酮	1015	1107	1001	1065	1021	1040	3.75
2	17β-雌二醇	1859	1912	1936	2013	2002	2051	3.67
3	炔雌醇	809	806	872	808	841	827	3.13
4	雌三醇	796	740	714	761	789	767	4.03

2.4 加标回收率

取 5 g 均质后的空白样品, 添加待测物混合标准溶液, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行处理 3 份, 样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	雌酮	20.0	20.0	19.7	19.6	98.7
2	17 β -雌二醇	20.0	17.3	16.9	16.7	84.8
3	炔雌醇	20.0	22.9	21.4	21.8	110.2
4	雌三醇	20.0	19.3	18.3	18.5	93.5

2.5 样品测试

取某超市采购的猪肝样品，均质后称取 5 g 样品，按照 1.3 步骤对样品进行处理，得到样品色谱图，如图 5，样品中未检测出 4 种类固醇激素类药物残留。

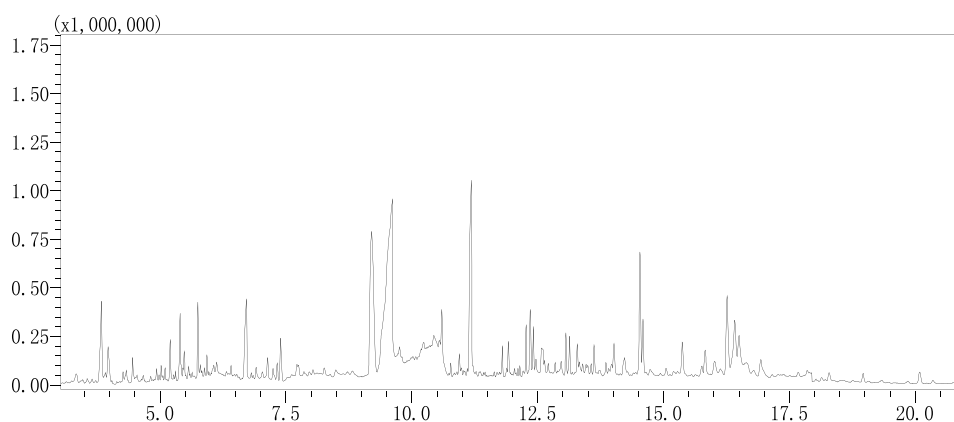


图 5 样品色谱图

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮的残留量，标准品衍生后溶液在 10~1000 ng/mL 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，方法检出限为 0.176~0.984 ng/mL。取校准曲线最低点溶液进样 6 针，峰面积 RSD 值均小于 4.1%。在 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 84.8-110.2 %。本方法准确、灵敏度高，能够有效的监测动物性食品中 17 β -雌二醇、雌三醇、炔雌醇和雌酮等类固醇激素类药物的残留量。

岛津应用云

