

GCMS-TQ8050 检测鸡蛋中氟虫腈及其代谢物

GCMSMS-119

摘要：利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪，建立了鸡蛋中氟虫腈及其代谢物氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒的分析方法。结果表明，在 0.4~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各农药线性良好，线性相关系数 R 均在 0.999 以上。对 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的相对标准偏差小于 5%。方法检出限均小于 0.4 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度 5 ng/g 和 20 ng/g 时，平行试验 3 次，各组分的回收率在 109.09~119.54% 和 90.16~105.69% 之间。该方法前处理简单、灵敏度高，满足日常检测对鸡蛋中氟虫腈及其代谢物分析的要求。

关键词：三重四极杆气质联用仪 鸡蛋 氟虫腈及其代谢物

受杀虫剂氟虫腈污染的“毒鸡蛋”风波在欧洲愈演愈烈，引发了一场食品安全危机。“毒鸡蛋”还从欧洲流入了中国香港。2017 年 8 月 17 日，韩国也有 6 家农场生产的鸡蛋被查出含有氟虫腈。

氟虫腈 (Fipronil, 又名芬普尼) 是一种苯基吡唑类广谱杀虫剂，主要用于防治水稻螟虫、蚜虫、跳蚤、蝗、蟑螂和螨虫等。氟虫腈是一个相对较活泼的化合物，有研究表明氟虫腈在机体会通过水解、光解、还原作用产生降解，产生氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒等代谢产物。世界卫生组织表示，氟虫腈大量使用易引发肝、

肾和甲状腺功能损伤。

我国对氟虫腈残留物定为氟虫腈及其代谢物之和，《GB2763-2016 食品中农药最大残留限量》中规定了氟虫腈在 24 项植物源性食品中残留限量标准，限量在 0.02~0.1 mg/kg 之间。欧盟法规 (EU)No.1127/2014 中规定，氟虫腈在鸡蛋中的残留限量为 0.005 mg/kg。

本文采用简单的样品前处理，结合 GC-MS/MS 技术的 MRM 采集方式，建立了鸡蛋中氟虫腈及其代谢物氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒的分析方法。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_{25 $^{\circ}\text{C}$ /min} 125 $^{\circ}\text{C}$

_{10 $^{\circ}\text{C}$ /min} 300 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1 min)

高压进样：250 kPa

进样量：1 μL

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 (47.2 cm/sec)

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM(采集参数见表 1)

表1 氟虫腈及其代谢物保留时间及MRM参数

峰号	组分名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	电压 (v)	定性离子	电压 (v)	定性离子	电压 (v)
1	氟甲腈	205650-65-3	12.475	387.95>332.90	18	333.00>231.00	27	333.00>281.00	15
2	氟虫腈硫醚	120067-83-6	13.885	350.95>255.00	18	419.95>350.90	15	419.95>254.90	33
3	氟虫腈	120068-37-3	14.080	366.90>212.90	30	368.90>214.90	30	366.90>254.90	22
4	氟虫腈砒	120068-36-2	15.210	382.95>255.00	24	382.95>213.00	36	382.95>241.00	12

1.3 样品前处理

将鸡蛋打碎混匀，称取 2.0 g，加 5mL 1% 乙酸乙腈，手动振摇 1min，加入 WondaPakQuEChERS 多兽残专用提取包 (5010-050123 QuEChERS Extract Tubes for Vet Drugs In Foods 50/p)，手动振摇 1 min，室温 5000 rpm 离心 16 min，取 1mL 上清液转移至 WondaPakQuEChERS 多兽残专用净化包 (5010-002104 QuEChERS Dispersive Tubes for Vet Drugs In Foods 100/p) 中，涡旋混合 1min，12000 rpm 离心 2 min，取上清液，过 0.22 μm 微孔滤膜，进 GC-MS/MS 分析。

结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

100 $\mu\text{g/L}$ 氟虫腈及其代谢物标准溶液 MRM 图如图 1 所示。

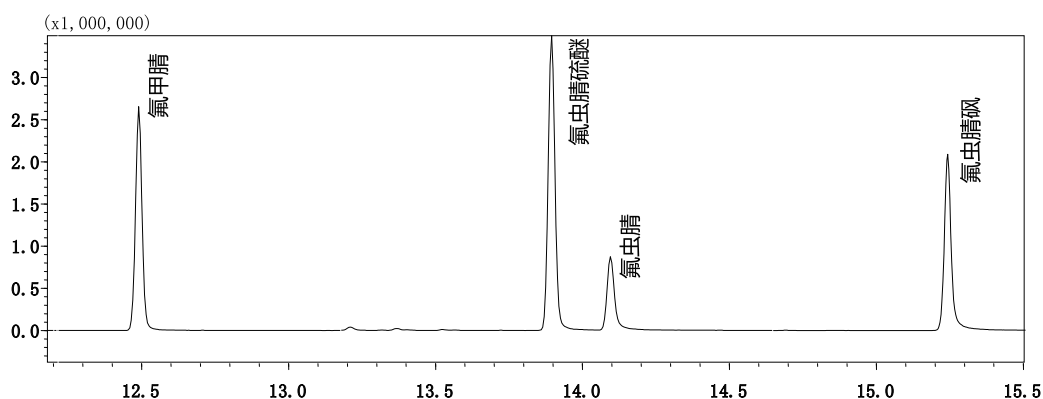
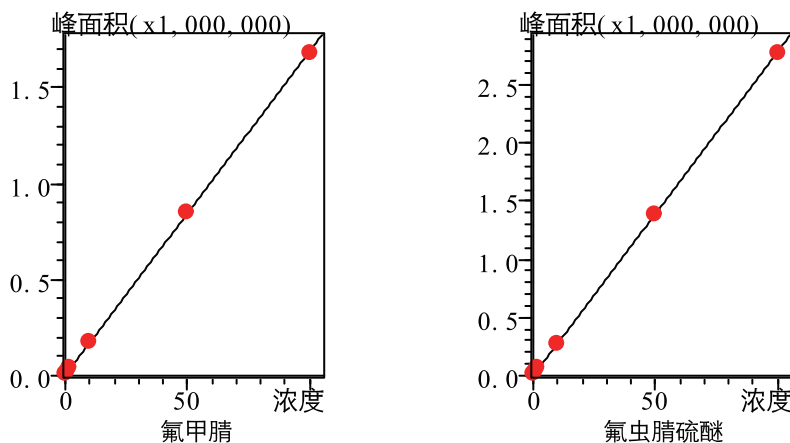


图1 100 $\mu\text{g/L}$ 氟虫腈及其代谢物标液的MRM图

2.2 标准曲线

用空白鸡蛋基质分别配制浓度为 0.4、1、2、10、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的氟虫腈及其代谢物标准溶液，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，检出限按照 3 倍的信噪比计算，峰面积的重复性以 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。氟虫腈及其代谢物的标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 2 所示。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 值见表 2。



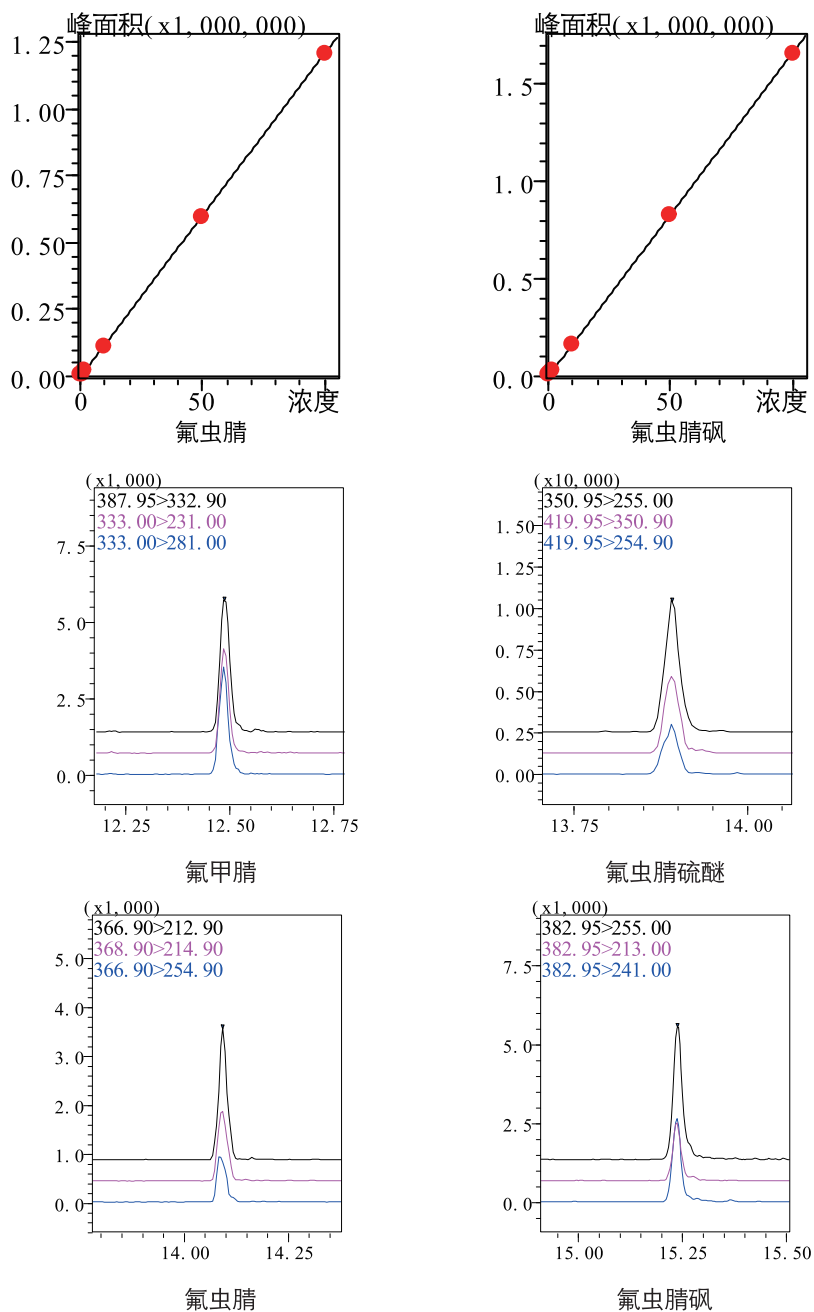


图2 氟虫腓及其代谢物的标准曲线及质量色谱图

表2 氟虫腓及其代谢物标准曲线相关系数、最低检出限及峰面积的RSD (%)

No.	组分名称	相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)	RSD%
1	氟甲腓	0.9999	0.014	2.84
2	氟虫腓硫酸酯	0.9999	0.377	2.84
3	氟虫腓	0.9999	0.024	2.40
4	氟虫腓砒	0.9999	0.035	4.81

2.3 回收率测试

在空白鸡蛋中加入氟虫腈及其代谢物混标，添加浓度为 5 ng/g 和 20 ng/g，每个添加水平 3 个重复。以基质校准曲线定量，鸡蛋中氟虫腈及代谢物加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表3 氟虫腈及其代谢物加标回收率及RSD%

No.	组分名称	加标浓度 5 ng/g		加标浓度 20 ng/g	
		平均回收率 (%)	RSD%	平均回收率 (%)	RSD%
1	氟甲腈	109.09	2.81	105.69	1.27
2	氟虫腈硫醚	119.00	2.87	94.06	2.83
3	氟虫腈	119.54	2.80	94.46	5.06
4	氟虫腈砒	116.83	1.67	90.16	1.62

2.4 实际样品测试

按照 1.3 处理鸡蛋样品，经测试未检出氟虫腈及其代谢物氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒。

结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪分析鸡蛋中氟虫腈及其代谢物氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒，该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高。在 0.4~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，各组分峰面积的 RSD% 均小于 5%，加标浓度 5 ng/g 时，各组分的回收率在 109.09~119.54% 之间；加标浓度 20 ng/g 时，各组分的回收率在 90.16~105.69%，满足日常检测对鸡蛋中氟虫腈及其代谢物分析的要求。实验表明，串联质谱的检测方法能够有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度。