

LCMSMS 测定鱼肉中的氯硝柳胺含量

LCMSMS-579

摘要：本文参照《食品安全国家标准 水产品中氯硝柳胺残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》（报批稿），使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了鱼肉中氯硝柳胺的分析方法。鱼肉样品按照标准规定前处理步骤提取和净化后，进样分析。结果表明：氯硝柳胺在样品中的定量限低于 0.05 ng/mL，满足标准要求；处理后的空白样品中加入系列浓度氯硝柳胺，在 0.5-20 ng/mL 的线性范围内，外标法各校准点浓度准确度分别在 90.2-112.3% 之间，R 为 0.9979；残留考察结果表明 ULOQ 加标样品进样后无明显系统残留；空白样品添加不同浓度氯硝柳胺后进行处理，回收率在 80.1~83.4%，满足标准要求。该方法灵敏度和准确度高，适合鱼肉中的氯硝柳胺检测。

关键词：LCMSMS 鱼肉 氯硝柳胺

氯硝柳胺是一种人工合成的高效灭绦虫药，也可用作杀鳃剂和灭螺剂，为水杨酰胺类衍生物。氯硝柳胺在水产行业主要用来防治血吸虫，其在鱼肉中存在富集风险，且可能通过食物链富集从而对食用者的身体健康。

本文参照《食品安全国家标准 水产品中氯硝柳胺残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》（报批稿），使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了鱼肉中氯硝柳胺的分析方法。该方法灵敏度和准确度高，适合鱼肉中氯硝柳胺残留量的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40B X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-40

自动进样器：SIL-40C X3

输液泵：LC-40B X3

质谱仪：LCMS-8045

柱温箱：CTO-40S

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99 SP2

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack VP-ODS, 150 mm×2.0 mm I.D., 5 μm (岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 228-34937-94)

流动相：A- 水 ; B- 乙腈

柱温：35 °C

流速：0.30 mL/min

进样量：5 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 50%

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	50
2.50	Pumps	Pump B Conc.	90
7.00	Pumps	Pump B Conc.	90
7.10	Pumps	Pump B Conc.	50
10.00	Controller	Stop	

质谱条件:

分析仪器: LCMS-8045

离子源: ESI⁻

雾化气流速: 3.0 L/min

加热气流速: 10.0 L/min

干燥气流速: 10.0 L/min

加热模块温度: 300°C

DL 温度: 250°C

离子源温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

序号	化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE	Q3 Pre Bias (V)
1	氯硝柳胺	324.90	288.90*	22.0	17.0	30.0
			170.95	16.0	28.0	18.0

* 定量离子对

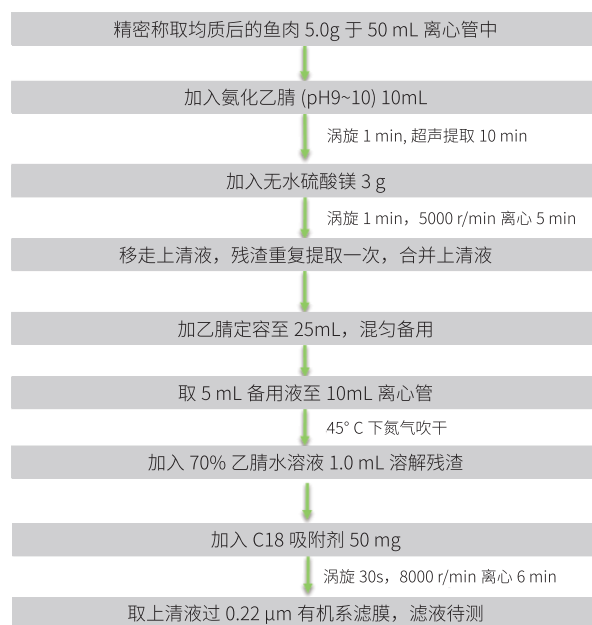


图 1 前处理过程

1.3 样品前处理

参照《食品安全国家标准 水产品中氯硝柳胺残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》(报批稿) 中“7.1 提取”和“7.2 净化”部分, 过程如图 1 所示。

■ 结果讨论

2.1 专属性和灵敏度

空白样品和空白加标 0.05 ng/mL 样品 (方法定量限浓度的 1/10) 的 MRM 色谱图如图 2 所示, 空白样品无干扰。

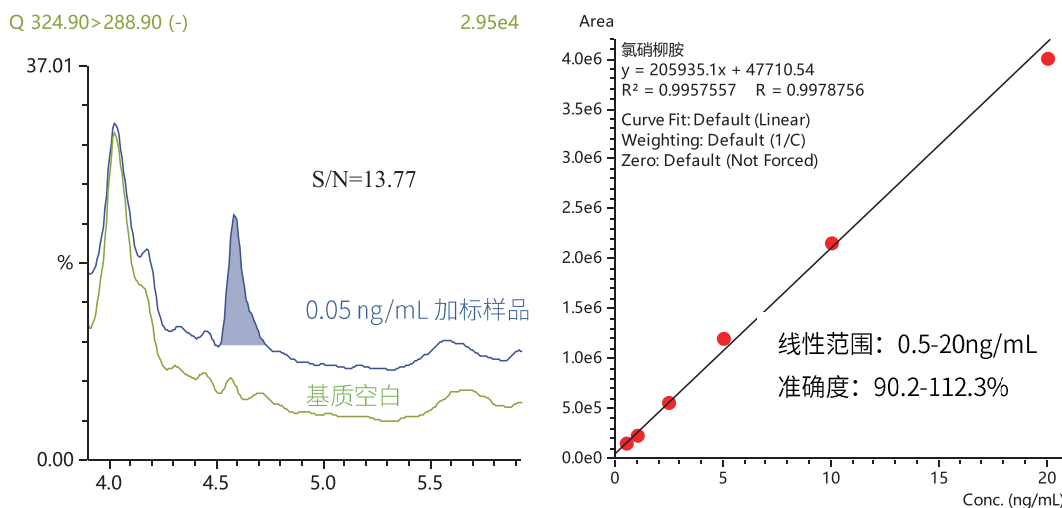


图2 空白样品和0.05 ng/mL 加标样品 MRM 色谱图

图3 校准曲线

2.2 校准曲线

处理后的空白样品中添加氯硝柳胺，得浓度分别为 0.5、1、2.5、5、10、20 ng/mL 的基质匹配标准溶液，外标法建立校准曲线如图 3 所示。

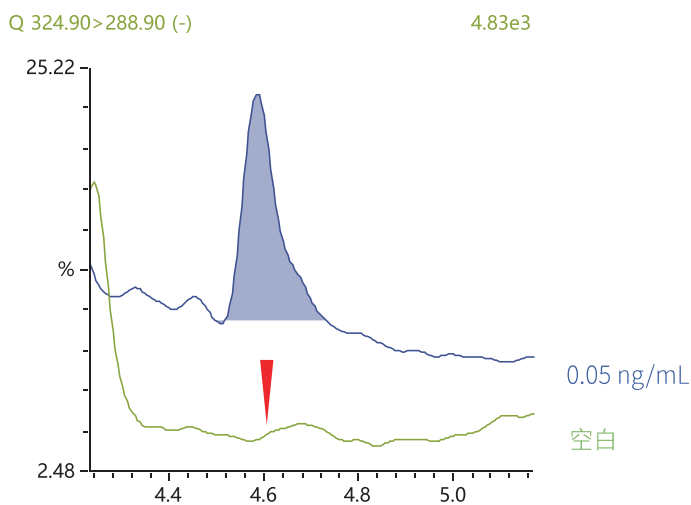


图4 残留考察

2.3 残留考察

ULOQ 加标样品进样后，空白样品进样分析所得色谱图如图 4 所示（黄线），氯硝柳胺保留时间处无明显色谱峰。

2.4 重复性考察

对不同浓度的基质加标样品分别连续分析 6 次，计算保留时间和峰面积的 RSD. 结果见表 3，保留时间 RSD 均不高于 0.26%，峰面积 RSD 均不高于 2.02%。

表 3 保留时间和面积 RSD (n=6)

名称	进样浓度 (ng/mL)	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD (%)
基质加标样品	0.5	0.26	2.02
	2.5	0.12	0.65
	500	0.10	0.37

2.5 回收率考察

空白样品中添加不同浓度的氯硝柳胺后进行前处理，上机测定，考察回收率。两浓度加标样品回收率分别为 80.1% 和 83.4%，符合标准中关于回收率在 70~110% 的要求。

表 4 回收率

No.	样品名称	检测值	加标浓度 (ng/mL)	加标测定值 (ng/mL)	回收率 (%)
1	鱼肉	N.D.	-	-	-
2	鱼肉加标 1	-	0.8	0.65	80.1
3	鱼肉加标 2	-	10	8.34	83.4

注：N.D. 代表未检出

■ 结论

本文参照《食品安全国家标准 水产品中氯硝柳胺残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》（报批稿），使用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了鱼肉中氯硝柳胺的分析方法。该方法灵敏度和准确度高，满足标准要求，适合鱼肉中的氯硝柳胺检测。

岛津应用云

