

# GCMS 法测定水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂的残留量

## GCMS-388

**摘要：** 本文建立了一种气相色谱质谱法测定水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂残留量的分析方法。水产品样品用乙腈提取，经乙腈饱和正己烷除脂净化，采用选择离子扫描模式（SIM）进行检测，外标法定量。结果表明，6 种丁香酚类物质在 5.0~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性关系良好，标准曲线相关系数均大于 0.999，检出限在 0.029~0.254  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线次低浓度点的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5%。实际样品在含量为 0.04 mg/kg 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 79.9~99.1%。该方法简单方便，能够快速有效的监测水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂残留量。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 水产品 丁香酚 麻醉剂

鲜活水产品由于品种分布的多样性，产品需要跨地区、长时间的运输。为了保持水产品的鲜活、降低微生物感染概率，养殖业内普遍采取活鱼麻醉的方式来减缓其在运输途中的代谢及损伤。

丁香酚 (eugenol) 为苯丙素类化合物，自 20 世纪 70 年代初被发现对鱼类有强烈的麻醉作用后，由于其成本低、效果好、残留期短等特点而被广泛用于渔业生产、科学研究和活体运输等操作中。有数据显示，丁香酚类化合物（包括丁香油、丁香酚、甲基丁香酚、异丁香酚等）是致癌物或潜在的致癌物。世界癌症研究机构也因丁香酚具有潜在致癌性而将其划分为第 3 类致癌物。因此，建立水产品中多种丁香酚类化合物残留

的定性定量检测方法，对于保障水产品质量安全和人类身体健康有着重大的意义。

目前，我国暂无对丁香酚残留物检测的相关标准，只有补充检验方法 BJS201908《水产品及其水中丁香酚类化合物的测定》，该方法中提供了样品的前处理和仪器测试方法。

本文参考补充检验方法 BJS201908《水产品及其水中丁香酚类化合物的测定》，结合 QuEChERS 前处理技术，采用选择离子扫描模式（SIM）进行检测，建立一种水产品中 6 种丁香酚类化合物的分析方法，该方法操作简单，快速高效，灵敏度高，可为水产品中丁香酚类麻醉剂的检测提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm× 0.25  $\mu\text{m}$ )

进样口温度：280°C

进样方式：不分流进样

进样量：1  $\mu\text{L}$

柱温程序：40°C (1 min)\_25°C/min\_140°C\_10°C/  
min\_200°C\_25°C/min\_300°C(2 min)

控制模式：恒线速度控制

线速度：36.1 cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

接口温度：280°C

采集模式：SIM 模式

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

### 1.3 样品前处理

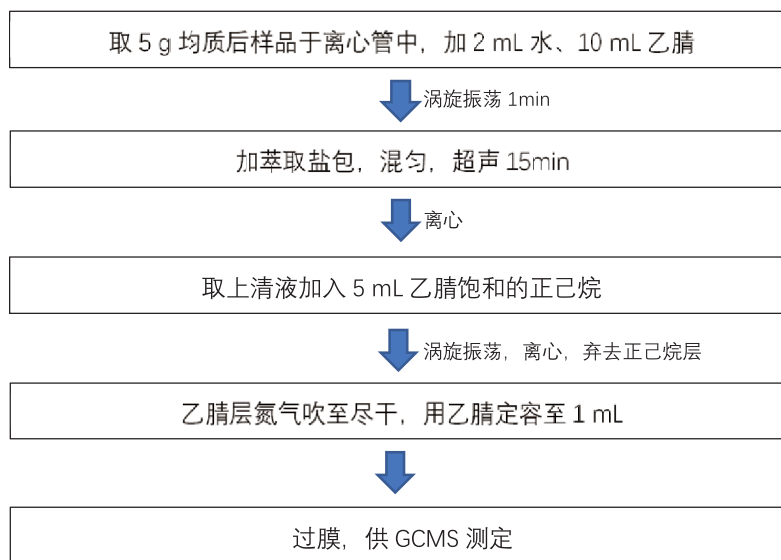


图 1 样品前处理流程

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

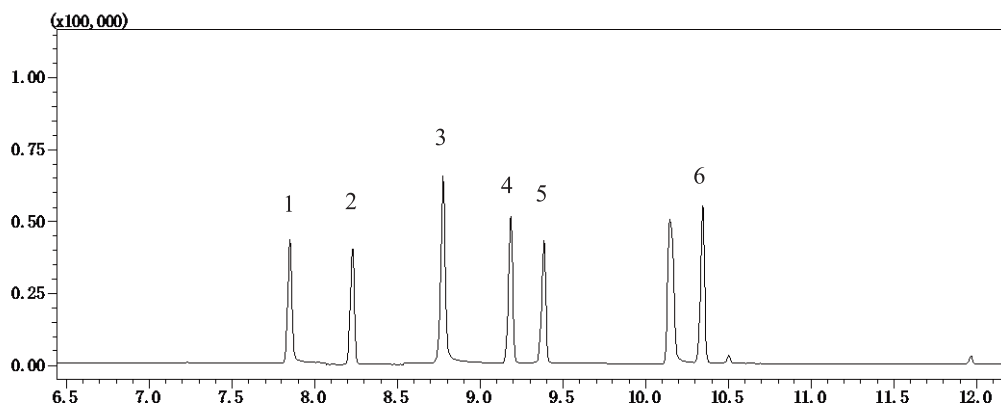


图 2 6 种丁香酚类物质标准色谱图（浓度为 50 µg/L）

表 1 6 种丁香酚类组分信息

编号	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丁香酚	Eugenol	97-53-0	7.847	164	77、103
2	甲基丁香酚	Methyl eugenol	93-15-2	8.225	178	107、147
3	异丁香酚	Isoeugenol	97-54-1	8.772	164	77、103
4	甲基异丁香酚	Methyl isoeugenol	93-16-3	9.182	178	107、163
5	乙酰基异丁香酚	Acetyl isoeugenol	93-29-8	9.381	164	149、131
6	乙酸丁香酚酯	Eugenol acetate	93-28-7	10.341	164	149、131

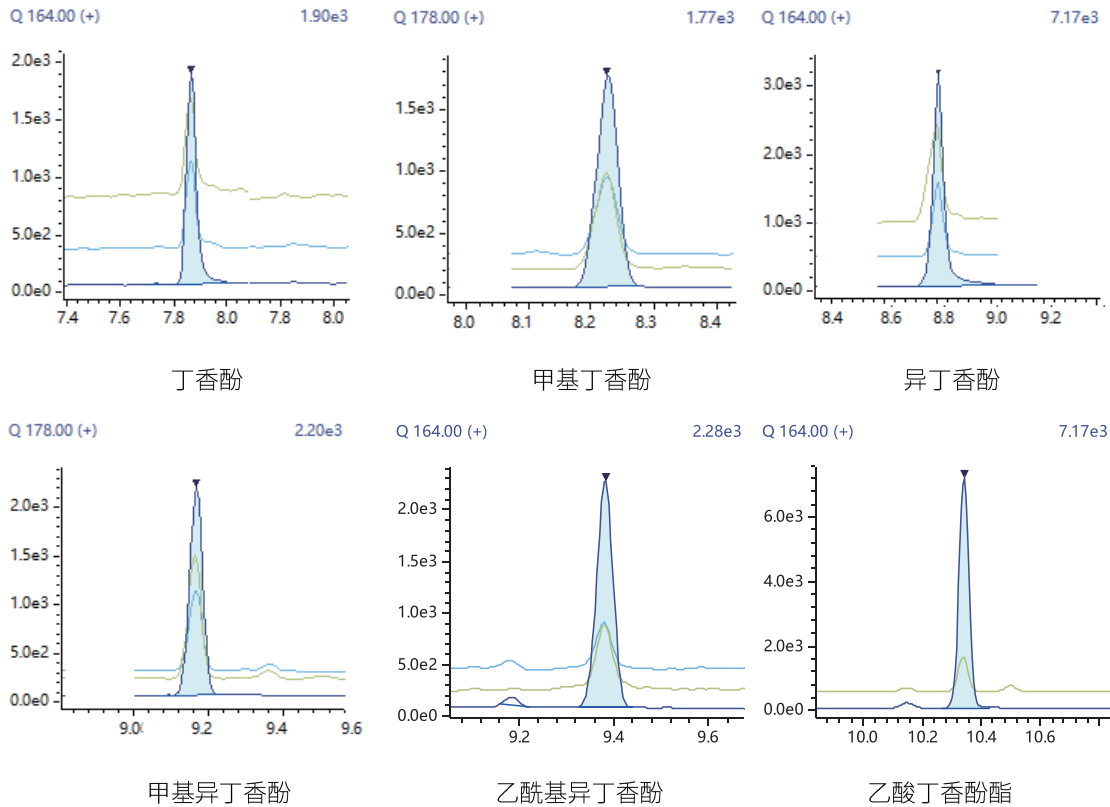
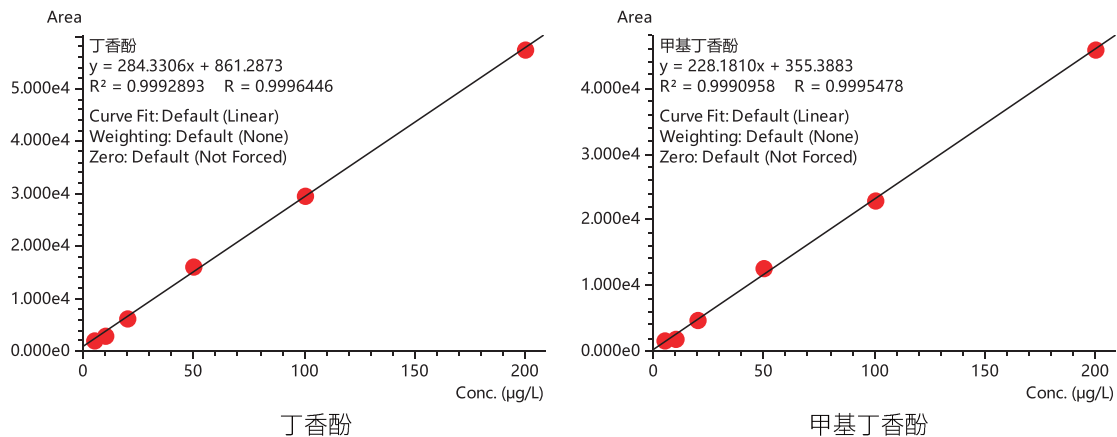


图3 6种丁香酚物质的质量色谱图 (浓度为 5.0 μg/L)

## 2.2 标准曲线和检出限

分别称取不含目标物的空白水产品样品 5 g, 按 1.3 方法进行样品前处理, 用基质提取液稀释标准溶液, 目标组分浓度分别为 5.0、10、20、50、100 和 200 μg/L。以浓度为横坐标, 定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合, 各组标准曲线如下所示。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限, 各物质检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示:



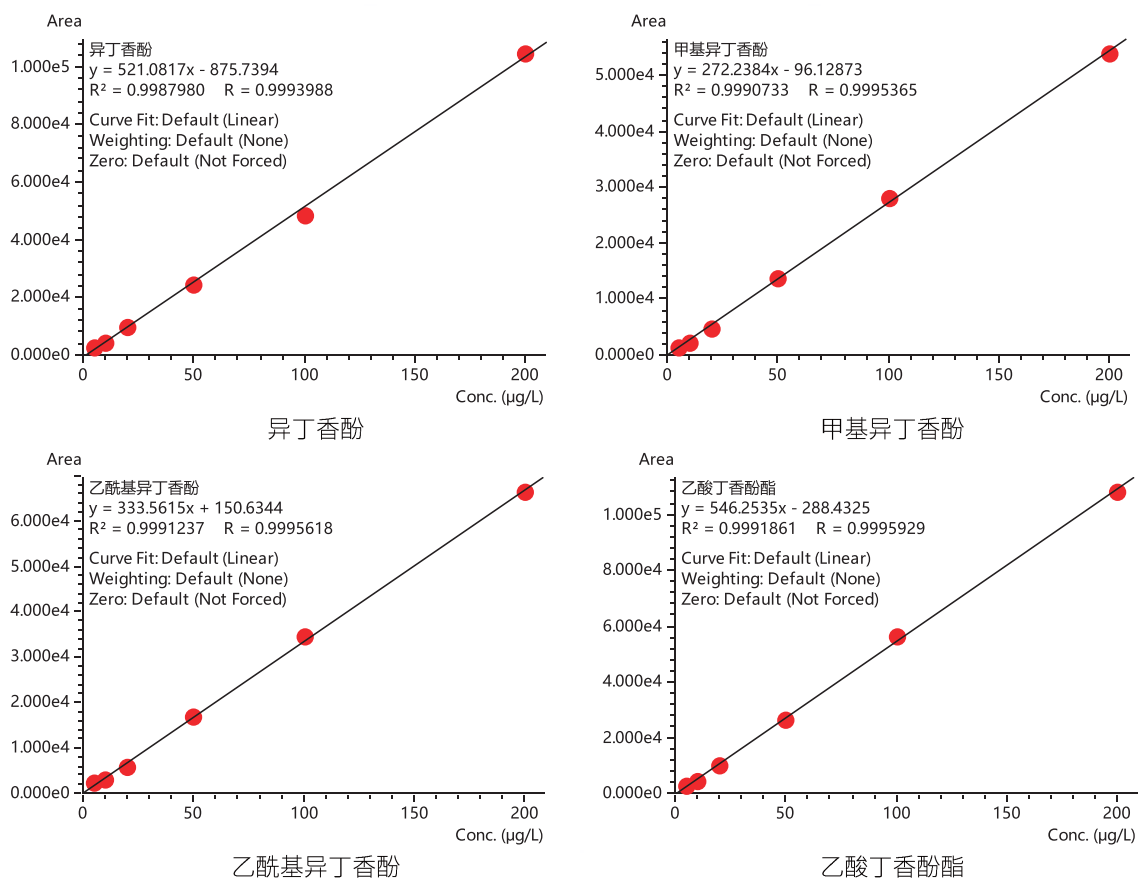


图4 6种丁香酚类物质标准曲线

表2 6种丁香酚类物质相关系数、检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)
1	丁香酚	0.9996	0.236
2	甲基丁香酚	0.9995	0.254
3	异丁香酚	0.9993	0.207
4	甲基异丁香酚	0.9995	0.049
5	乙酰基异丁香酚	0.9995	0.052
6	乙酸丁香酚酯	0.9995	0.029

### 2.3 重复性实验

取校准曲线浓度系列中的次低浓度点 10 µg/L 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表3 6种丁香酚类物质的重复性结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	丁香酚	3174	2915	3089	2932	2900	2984	3.66
2	甲基丁香酚	2562	2420	2563	2647	2726	2432	4.66
3	异丁香酚	6953	6412	6706	6957	6771	6839	2.99

4	甲基异丁香酚	2704	2642	2703	2947	2606	2805	4.54
5	乙酰基异丁香酚	3270	3555	3567	3506	3385	3552	3.45
6	乙酸丁香酚酯	5533	5379	5484	5957	5444	5649	3.74

## 2.4 样品加标回收率

取 5 g 均质后的空白样品，添加 6 种丁香酚类物质标准溶液，加标量为 0.04 mg/kg，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	测定结果 (mg/kg)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	丁香酚	0.031	0.029	0.041	84.6
2	甲基丁香酚	0.033	0.029	0.034	79.9
3	异丁香酚	0.039	0.038	0.040	97.4
4	甲基异丁香酚	0.035	0.033	0.042	91.9
5	乙酰基异丁香酚	0.030	0.035	0.042	88.7
6	乙酸丁香酚酯	0.038	0.037	0.043	99.1

## 2.5 实际样品测试

取某超市采购的市售鱼肉，采用 1.3 前处理方法进行 6 种丁香酚类物质的检测，得到该样品色谱图，如图 5，样品中均未检测出 6 种丁香酚类物质残留。

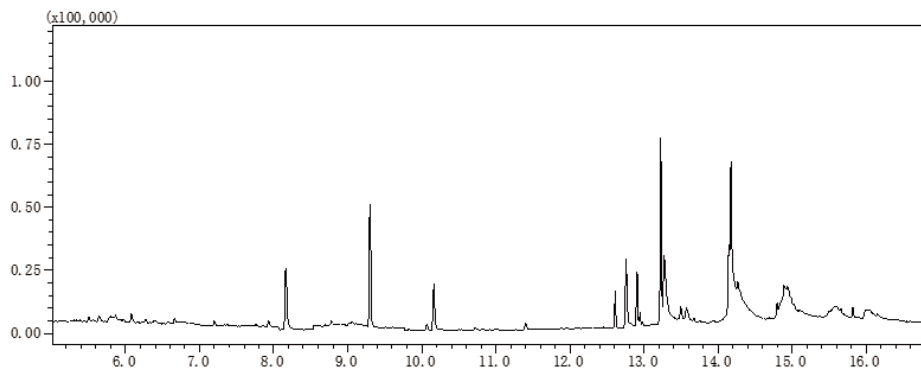


图 5 鱼肉样品色谱图

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪检测水产品中 6 种丁香酚类物质，在 5.0~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，检出限在 0.029~0.254  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线浓度系列的次低浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。在 0.04 mg/kg 的空白样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 79.9~99.1%。该方法简单方便，灵敏度高，能够有效监测水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂的残留量。

岛津应用云

