

LC-MS/MS 法测定婴幼儿配方奶粉中消毒剂残留

LCMSMS-859

摘要：本文参照 BJS 202007《食品补充检验方法 婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》，建立了婴幼儿配方奶粉中消毒剂残留测定的方法。结果表明：6 种消毒剂，C₁₂- 苯扎氯铵、C₁₄- 苯扎氯铵、C₁₆- 苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵和四丁基硫酸氢铵，在 1~50 µg/kg 的质量浓度范围内，线性关系良好，所得校准曲线相关系数在 0.994 以上，各校准点准确度在 91.4%~113.7% 之间。6 种消毒剂保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.35% 和 5.40% 以内，加标回收率在 80.2%~100.5% 之间。

关键词：LC-MS/MS 法 婴幼儿配方奶粉 消毒剂残留

技术特色：

- ❖ 与 BJS 202007《婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》相比，分析时间更短。
- ❖ 灵敏度高，进样体积 1 µL 即可满足定量要求。

季铵盐是一类阳离子表面活性剂，该类化合物具有良好的乳化、润湿、杀菌等性能，在抗菌和消毒等领域有广泛应用。乳制品生产过程中，为了使卫生达标，生产企业会使用含氯消毒剂、臭氧、季铵盐类消毒剂等对设备、容器等进行消毒，季铵盐类消毒剂因其副作用小、毒性低且价格低廉，在乳制品生产工艺中广受欢迎。常用的季铵盐类消毒剂成分有 C₁₂- 苯扎氯铵、C₁₄- 苯扎氯铵、C₁₆- 苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵和四丁基硫酸氢铵。目前世界大多数国家和国际组织尚未制定食品或婴儿乳粉中的季铵盐类化合物限量。2020

年 11 月，国家市场监督管理总局批准并发布了 BJS 202007《食品补充检验方法 婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》，适用于婴幼儿配方乳粉、婴幼儿谷物辅助食品及婴幼儿果泥中 6 种消毒剂残留的检测。

关于季铵盐类消毒剂的检测方法有毛细管电泳法、离子色谱法、高效液相色谱法和液相色谱 - 串联质谱法。本文采用岛津高效液相色谱串联质谱仪，参照 BJS 202007《食品补充检验方法 婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》，对婴幼儿配方奶粉中的 6 种消毒剂进行测定，本方法灵敏度高、重现性好，可为食品行业相关人员提供参考。

实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统。配置信息如下：

系统控制器：	SCL-40	输液泵：	LC-40B X3
自动进样器：	SIL-40C X3	柱温箱：	CTO-40C
质谱：	LCMS-8050	工作站：	LabSolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

1.2.1 液相条件

色谱柱：Shim-pack Velox (100 mm×2.1 mm I.D., 1.8 µm)，
岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 227-32007-03

流动相：A 相 - 水（含 0.1% 甲酸），B 相 - 乙腈

流速：0.3 mL/min 进样量：1 µL

柱 温 : 25°C

洗脱方式 : 梯度洗脱, B相初始浓度为60%, 洗脱程序见表1

表1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	B.Conc	95
5.00	Pumps	B.Conc	95
5.10	Pumps	B.Conc	60
8.00	Controller	Stop	

1.2.2 质谱条件

分析仪器 : LCMS-8050

接口温度 : 300°C

离子源 : ESI (+)

DL温度 : 200°C

雾化气流速 : 3.0 L/min

加热模块温度 : 400°C

干燥气流速 : 5.0 L/min

扫描模式 : 多反应监测 (MRM)

加热气流速 : 15.0 L/min

MRM参数 : 见表2

表2 MRM参数

序号	名称	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	C ₁₂ -苯扎氯铵	139-07-1	304.2	91.0*	-22	-30	-16
				212.3	-24	-22	-20
2	C ₁₄ -苯扎氯铵	139-08-2	332.3	91.1*	-16	-37	-16
				240.2	-16	-24	-24
3	C ₁₆ -苯扎氯铵	122-18-9	360.3	91.1*	-18	-41	-16
				268.3	-18	-25	-28
4	十二烷基三甲基溴化铵	1119-94-4	228.2	60.1*	-26	-24	-26
				57.0	-14	-28	-24
5	二癸基二甲基氯化铵	7173-51-5	326.3	186.1*	-16	-31	-34
				57.1	-16	-34	-24
6	四丁基硫酸氢铵	32503-27-8	242.3	100.1*	-12	-33	-16
				142.2	-12	-25	-24

注: *表示定量离子对

1.3 基质标准工作溶液的制备

参照 BJS 202007《食品补充检验方法 婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》, 采用 50% 甲醇 - 水将 C₁₂-苯扎氯铵、C₁₄-苯扎氯铵、C₁₆-苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵和四丁基硫酸氢铵标准品先后溶解、稀释, 配制成浓度为 0.1 µg/mL 的混合标准中间液 -1 和 1.0 µg/mL 混合标准中间液 -2。准确称取 1.0 g 空白样品, 分别加入 10 µL、20 µL 和 50 µL 的混合标准中间液 -1, 以及 10 µL、20 µL 和 50 µL 的混合标准中间液 -2, 按照“2. 样品前处理”操作, 配得质量浓度为 1 µg/kg、2 µg/kg、5 µg/kg、10 µg/kg、20 µg/kg、50 µg/kg 的基质标准工作溶液。

■ 样品前处理

样品前处理参照 BJS 202007《食品补充检验方法 婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》。

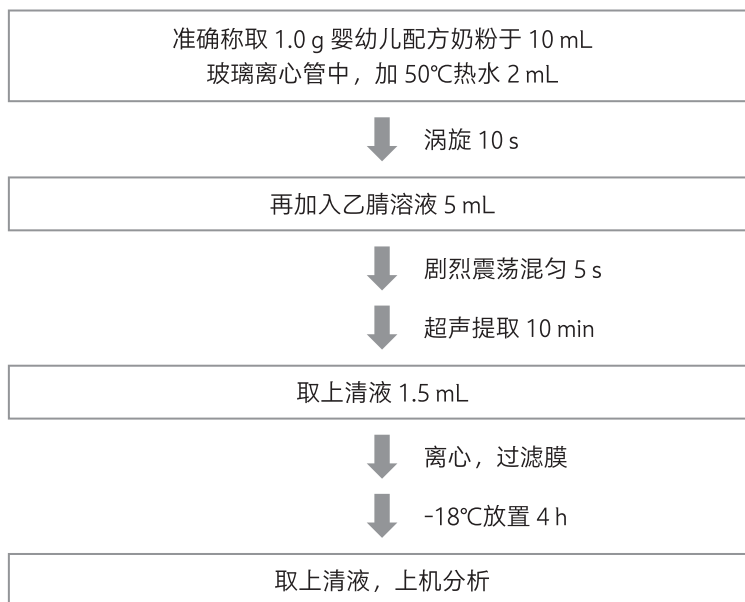


图 1 婴幼儿配方奶粉样品提取流程图

■ 结果与讨论

3.1 MRM 色谱图

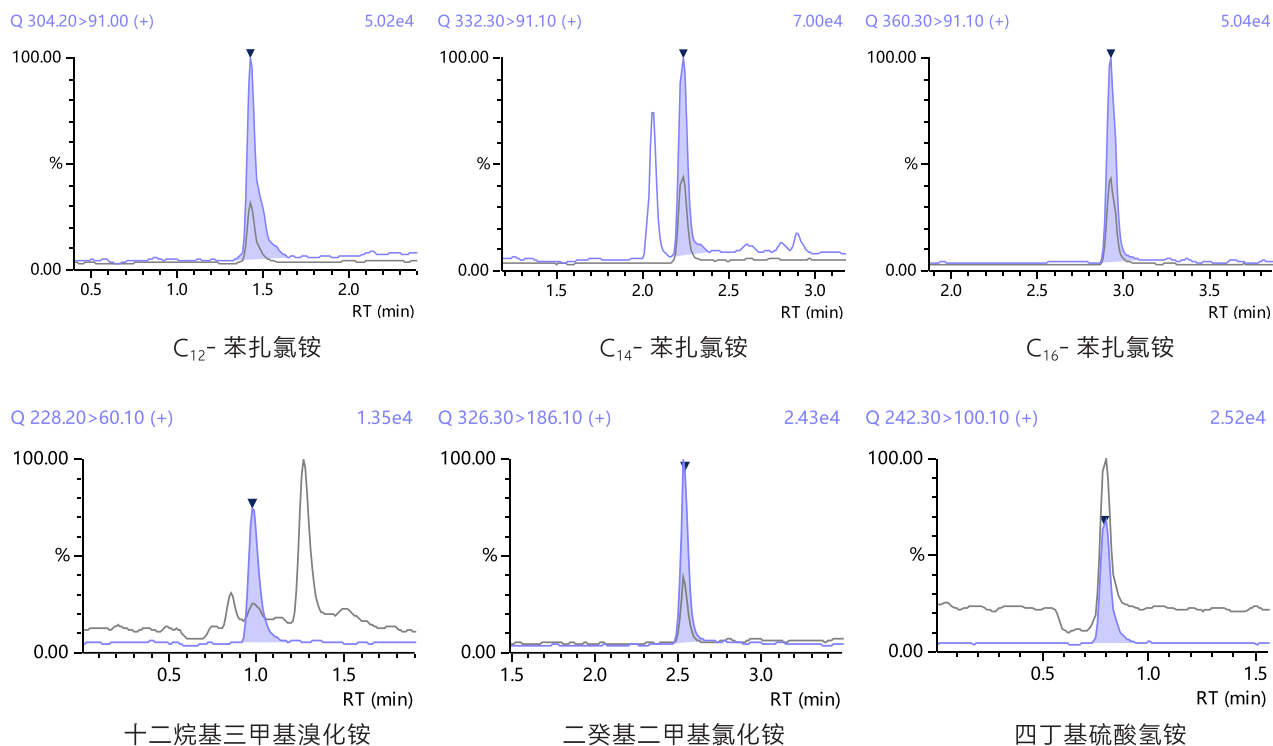


图 2 基质标准工作溶液 (1 μg/kg) MRM 色谱图

3.2 校准曲线、检出限及定量限

将“1.3 基质标准工作溶液”按“1.2 分析条件”进行测定。以目标物峰面积为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标,绘制校准曲线,如图3所示。所得校准曲线相关系数大于0.994,准确度在91.4%~113.7%之间,LabSolutions软件依据信噪比自动计算检出限(S/N=3)及定量限(S/N=10)。线性范围、检出限及定量限等结果见表3。

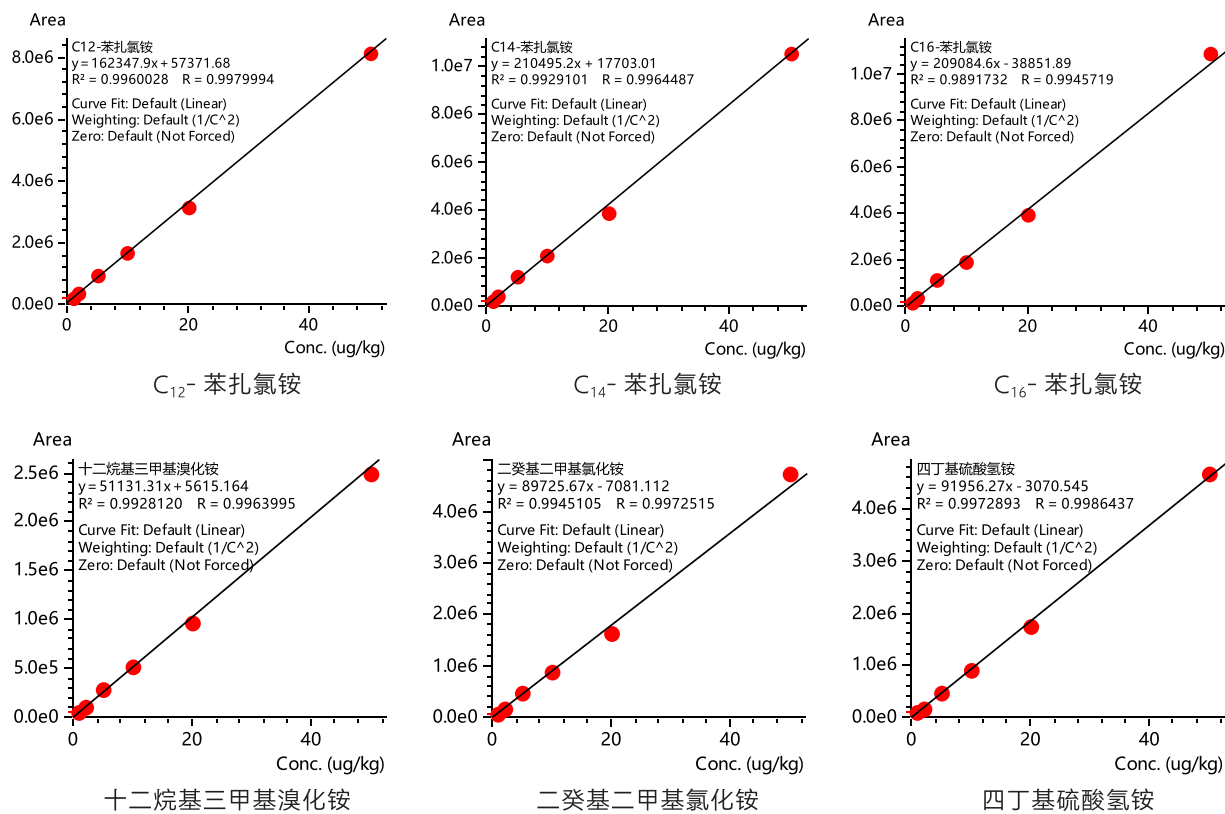


图3 校准曲线

表3 线性范围、检出限及定量限

序号	目标物	线性范围 (μg/kg)	相关系数 R	准确度 %	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
1	C ₁₂ - 苯扎氯铵	1~50	0.998	94.8~109.6	0.03	0.1
2	C ₁₄ - 苯扎氯铵	1~50	0.996	92.1~112.9	0.06	0.2
3	C ₁₆ - 苯扎氯铵	1~50	0.994	91.4~113.7	0.02	0.05
4	十二烷基三甲基溴化铵	1~50	0.996	93.7~113.2	0.1	0.3
5	二癸基二甲基氯化铵	1~50	0.997	91.6~107.3	0.03	0.1
6	四丁基硫酸铵	1~50	0.999	95.2~106.5	0.05	0.15

3.3 精密度结果

采用质量浓度为1 μg/kg的基质标准工作溶液连续测定6次,考察仪器的精密度。结果如表4所示,保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.35%和5.40%以内,显示仪器精密度良好。

表 4 精密度结果 (n=6)

序号	目标物	理论浓度 (μg/kg)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
1	C ₁₂ - 苯扎氯铵	1	0.35	2.06
2	C ₁₄ - 苯扎氯铵	1	0.12	1.71
3	C ₁₆ - 苯扎氯铵	1	0.07	3.85
4	十二烷基三甲基溴化铵	1	0.28	2.78
5	二癸基二甲基氯化铵	1	0.07	5.40
6	四丁基硫酸氢铵	1	0.14	3.82

3.4 加标回收率

准确称取婴幼儿配方奶粉空白样品 1.0 g, 向样品中加入低、中和高三个浓度的 6 种消毒剂混合标准溶液, 按照“2. 样品前处理”方法处理后上机分析, 加标回收率结果见表 5。结果显示: 不同加标浓度下, 6 种消毒剂的加标回收率在 80.2%~100.5% 之间。

表 5 加标回收率结果 (n=3)

序号	目标物	添加浓度 (μg/kg)	实测浓度 (μg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	C ₁₂ - 苯扎氯铵	1	0.92	91.9	5.89
		8	6.64	83.0	4.98
		40	32.1	80.2	0.95
2	C ₁₄ - 苯扎氯铵	1	1.00	100.5	5.52
		8	6.67	83.3	6.75
		40	32.4	80.9	1.47
3	C ₁₆ - 苯扎氯铵	1	0.97	97.2	3.68
		8	6.43	80.4	6.36
		40	33.0	82.6	5.14
4	十二烷基三甲基溴化铵	1	0.97	96.8	4.97
		8	6.79	84.8	3.65
		40	32.3	80.7	1.00
5	二癸基二甲基氯化铵	1	0.94	94.2	3.55
		8	6.54	81.7	3.88
		40	32.2	80.5	1.15
6	四丁基硫酸氢铵	1	0.96	96.4	5.32
		8	6.95	86.8	3.88
		40	33.3	83.3	1.56

■ 结论

本应用采用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统，参照 BJS 202007《食品补充检验方法 婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测》，建立了婴幼儿配方奶粉中 6 种消毒剂残留测定的方法，本方法灵敏度较高、重现性较好，可为食品行业相关人员提供参考。

岛津应用云

