

GCMS (NCI) 法测定水产品中氟苯尼考及氟苯尼考胺含量

GCMSMS-389

摘要：本文参考 GB/T 22338-2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》标准，建立了 GCMS (NCI 负化学电离) 法测定水产品中氟苯尼考及氟苯尼考胺含量的分析方法。样品经提取、净化后，经衍生剂衍生后上机分析，并使用内标法定量。在 0.1~50 ng/mL 的浓度范围内，氟苯尼考及氟苯尼考胺的相关系数均大于 0.999；加标量在 0.2 ng/g 水平下平行处理 3 次，其目标物的平均回收率在 98.8~103.5% 之间，其 3 次平行的 RSD 均小于 3%。本方法经济实用，可用于水产品及动物源性食品中氯霉素类药物残留量的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 水产品 氟苯尼考 氟苯尼考胺

技术特点：

- ❖ 使用 GCMS 测定水产品中的氟苯尼考及氟苯尼考胺含量，仪器经济实惠，有利于方法的推广。
- ❖ 采用 GCMS-NCI 方式对氯霉素类药物残留有很好的选择性，方法灵敏度高，基质干扰小。

氯霉素类药物包括氯霉素、甲矾霉素、氟苯尼考等，常用来治疗牲畜和家禽的细菌性呼吸系统与肠道系统感染，疗效很好。但氯霉素因损害人体造血系统，相继被欧盟和我国列入动物源性产品禁用名单。氟苯尼考凭借其抗菌效果相当、价格便宜、毒副作用小等优势，成为氯霉素的替代品，被大量用于牲畜饲养、家禽养殖中预防和治疗疾病。然而，经研究表明氟苯尼考在畜禽体内具有胎盘毒性，人体长期摄入氟苯尼考及其代谢物氟苯尼考胺也会对健康产生威胁。

GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》规定，氟苯尼考的残留量以氟苯尼

考和氟苯尼考胺的含量之和计。目前氯霉素类药物的检测方法主要采用气相色谱法 (GC)、气相色谱 - 质谱联用法 (GCMS)、和液相色谱 - 质谱联用法 (LCMS) 等。采用 GCMS 负离子化学电离源法 (NCI 法) 的灵敏度高、检出能力强、设备价格便宜易于推广等优点被广泛用于氯霉素类药物残留的检测中。

本文参照 GB/T 22338-2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》标准，建立了 GCMS-NCI 测定水产品中氟苯尼考及氟苯尼考胺含量的分析方法。该方法经济实用，可作为氯霉素类药物残留日常监控的手段。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，配 NCI 源

1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-Rxi-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		
柱 温 程 序：	50°C (1 min)_25°C /min_280°C (5 min)		
进 样 口 温 度：	300°C	离子源温度：	200°C
进 样 方 式：	不分流进样	离子化方式：	NCI
不分流进样时间：	1 min	甲烷气压力：	300 kPa
柱 流 量：	1 mL/min	高压进样：	250 kPa (1 min)

进样量：1 μ L
控制模式：恒线速度

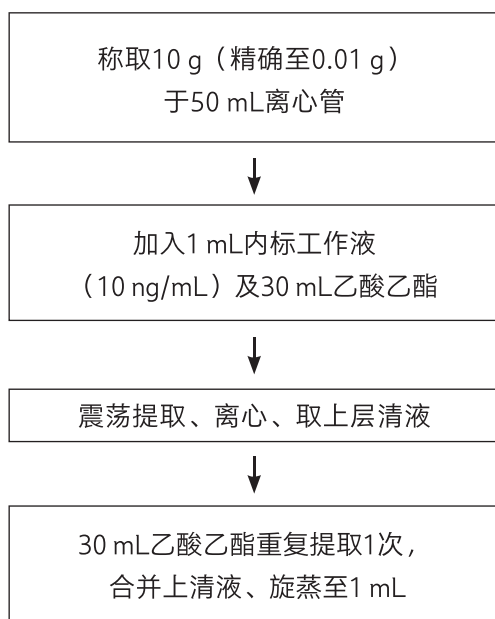
接口温度：250°C
采集方式：SIM，化合物信息见表1

表1 化合物信息表

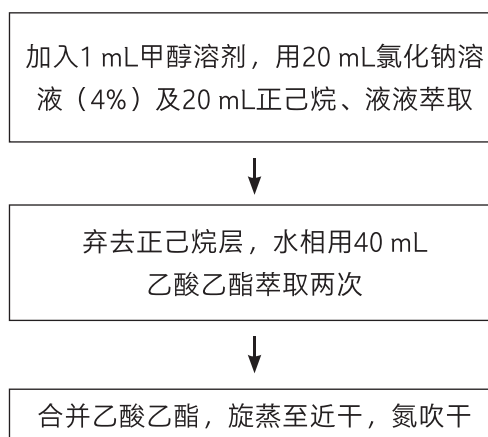
No.	化合物名称	化合物简写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	氟苯尼考胺	FFA	10.50	209	194、109
2	间硝基氯霉素 (内标)	m-CAP	11.735	466	468、470
3	氟苯尼考	FF	12.970	339	429、341

1.3 样品前处理

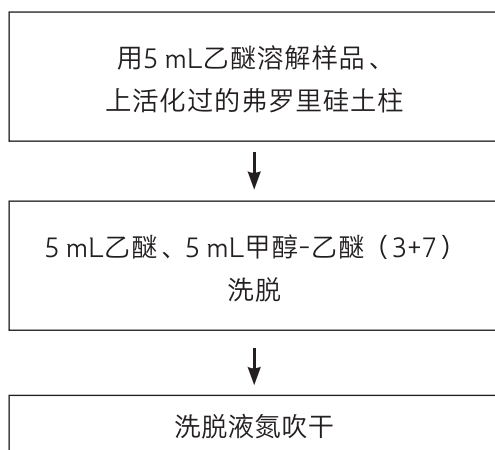
1.3.1 样品提取



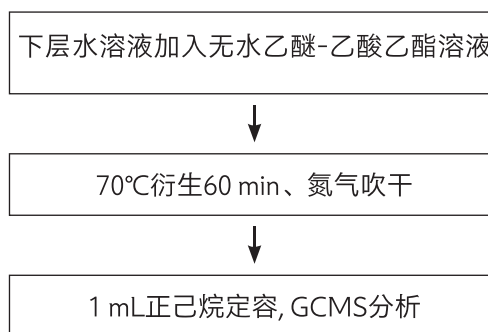
1.3.2 液液萃取



1.3.3 弗罗里硅土柱净化



1.3.4 衍生反应



■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

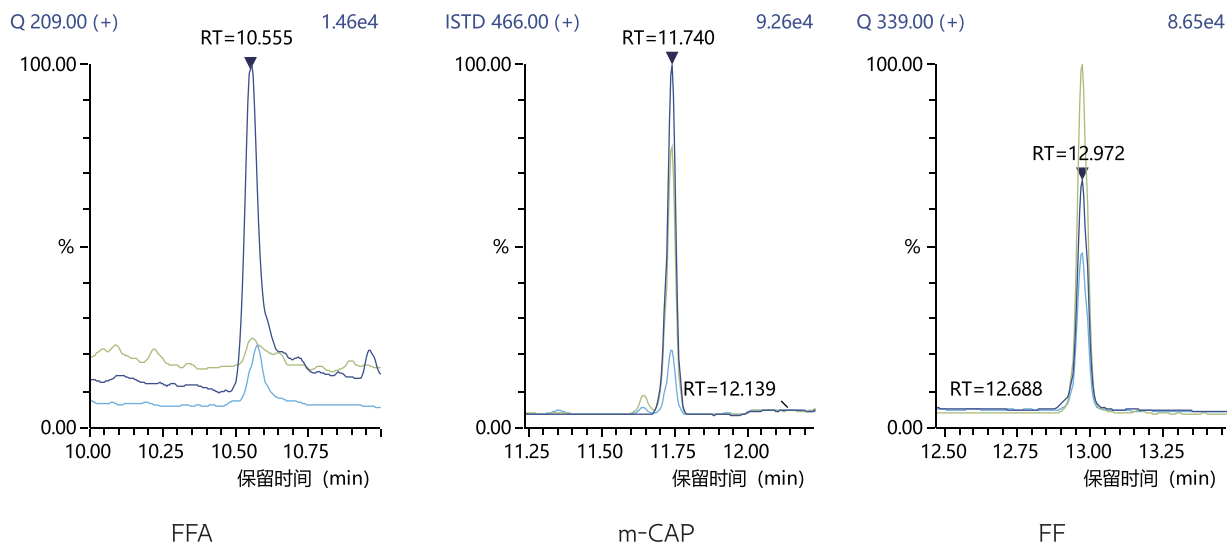


图1 目标标组分及内标质量色谱图 (浓度: 4 ng/mL)

2.2 标准曲线及检出限

选择不含氟苯尼考及氟苯尼考胺的空白样品 8 份, 分别添加 1 mL 内标工作溶液 (10 ng/mL), 并加入不同体积的混合标样储备液, 配制成浓度分别为 0.1、0.2、1、2、4、8、20 和 50 ng/mL 的标准溶液, 按照 1.3 的样品前处理进行提取、净化、衍生, 经 GCMS (NCI) 分析。以标准衍生液中标准品浓度与内标浓度比为横坐标, 以标准品与对应内标的峰面积比为纵坐标, 建立内标标准曲线, 如图 2 所示。其化合物相关系数 R 均大于 0.999; 按照最低浓度 (0.1 ng/mL) 标准溶液 3 S/N 计算其化合物的检出限, 其结果见表 2 所示。

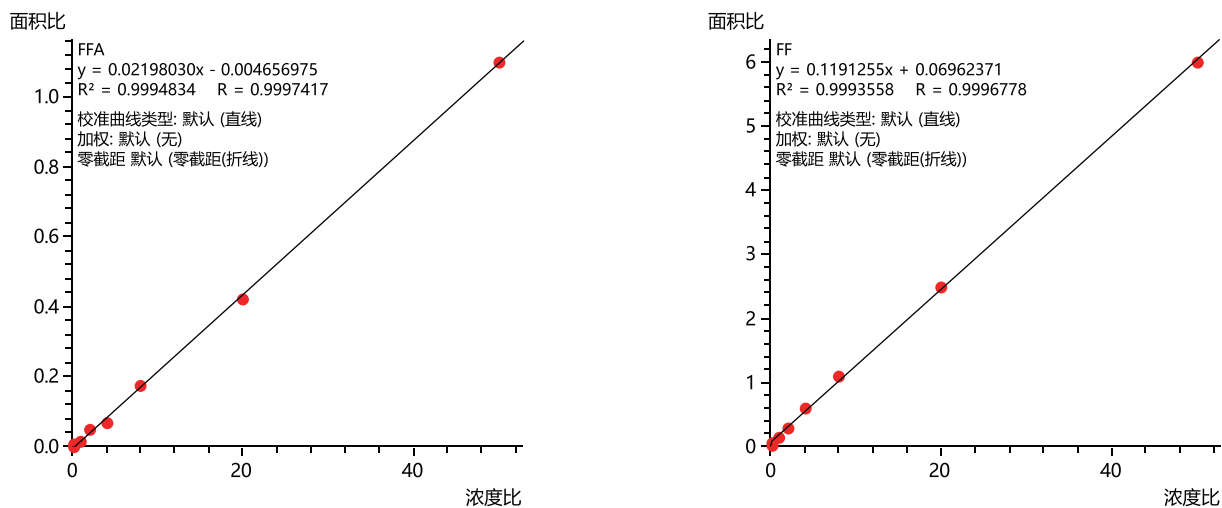


图2 化合物标准曲线

2.3 重复性测试

取上述处理完成的标准溶液，浓度为 4 ng/L，重复进样 6 次，以考察仪器重复性，各化合物的保留时间及峰面积的重复性结果见表 2。

表 2 化合物重复性结果及检出限

No.	化合物名称	保留时间 RSD%	面积比 RSD%	检出限 (ng/mL)
1	FFA	0.016	3.76	0.08
2	FF	0.006	1.96	0.03

2.4 加标回收率及精密度实验

选择空白虾肉样品基质，其色谱图见图 3 所示，添加 0.2 ng/g 浓度水平，按照 1.3 的前处理方式进行测定，其平均回收率在 98.8~103.5% 之间，3 次平行的 RSD 均小于 3%，如表 3 所示。

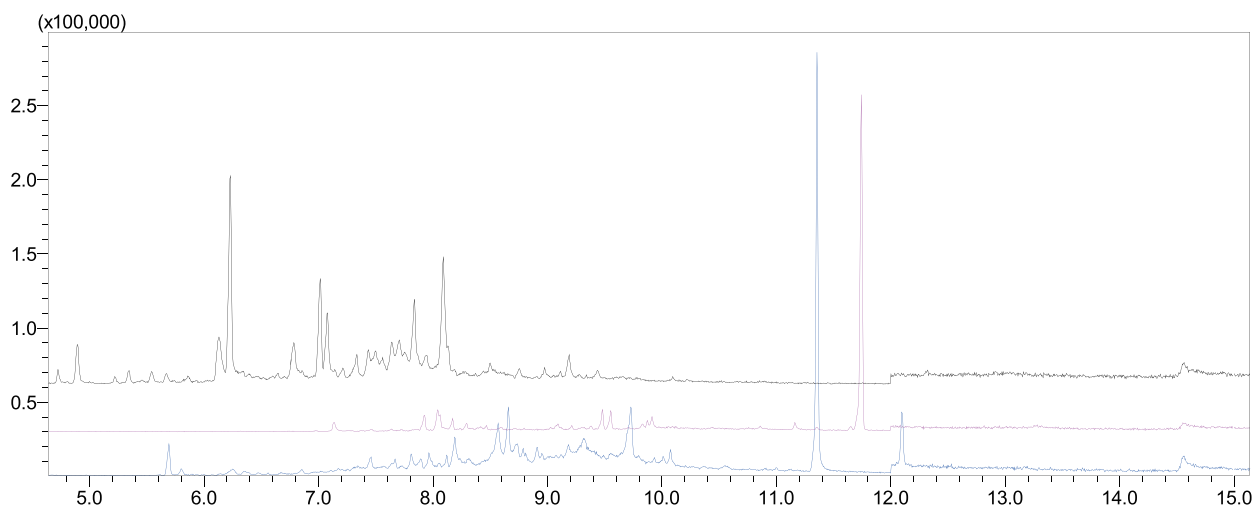


图 3 虾肉样品色谱图

表 3 加标回收及精密度结果

化合物名称	空白样品含量 (ng/g)	加标量 (ng/g)	平均回收率 (%)	RSD% (n=3)
FFA	0	0.2	103.5	2.86
FF	0	0.2	98.8	1.32

■ 结论

本方法采用岛津公司 GCMS-TQ8040 NX 气相色谱质谱联用仪配 NCI 负化学源，参考 GB/T 22338-2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》标准，建立了测定水产品中氟苯尼考及氟苯尼考胺含量的分析方法。样品经提取、净化后，经衍生剂衍生后上机分析，并使用内标法定量。在 0.1~50 ng/mL 的浓度范围内，氟苯尼考及氟苯尼考胺的相关系数均大于 0.999；加标量在 0.2 ng/g 水平下平行处理 3 次，其目标物的平均回收率在 98.8~103.5% 之间，其 3 次平行的 RSD 均小于 3%。本方法经济实用，可用于水产品及动物源性食品中氯霉素类药物残留量的测定。

岛津应用云

