

全新一代三重四极杆液质联用TSQ Quantis 检测鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留

王伟 吕辰
赛默飞世尔科技

关键词：

Thermo Scientific™ TSQ™ TSQ Quantis，固相萃取 SPE，
氟虫腈及其代谢物，鸡蛋

引言

氟虫腈又名锐劲特曾是广泛用于农业生产的一种苯基吡唑类高效杀虫剂，但近年来在禽类和蛋鸡上的非法使用，会导致禽肉和鸡蛋中氟虫腈残留，同时环境中残留的氟虫腈通过生物富集作用可以进入食物链，最终都会给人类健康带来潜在的危害，因此我国规定 2009 年 10 月 1 日起禁用氟虫腈。世界卫生组织将它列为“对人类有中度毒性”的化学品，大量进食含有高浓度氟虫腈的食品，会损害肝脏、甲状腺和肾脏。欧盟法律规定，氟虫腈不得用于人类食品产业链中的畜禽。但近日受杀虫剂氟虫腈污染的“毒鸡蛋”风波在欧洲愈演愈烈，西欧多国均遭波及，民众甚至“谈蛋色变”，而国内现行的检测氟虫腈的标准方法不适用于鸡蛋样品，因此建立简便、高效、准确的鸡蛋中氟虫腈及其代谢物的检测方法具有重要的现实意义。

本实验结合鸡蛋的成分特点，同时为了提高目标物的提取效率和最大限度的降低动物源性基质所带来的干扰，开发了 SPE 快速前处理方法结合 LC-MS/MS 仪器的检测方法。结果表明，该方法中氟虫腈及其代谢物在浓度 5pg/mL~100ng/mL 的范围内线性关系良好，线性相关系数 (R^2) 均大于 0.995，检出限均为 5 pg/mL，回收率范围为：88%~110 %。利用该方法能够针对鸡蛋中氟虫腈及其代谢物开展日常残留检测工作。



2. 实验条件

2.1 仪器装置

LC-MS/MS 分析采用 Thermo Scientific™ Vanquish™ Binary Horizon 超高压液相色谱串联 TSQ Quantis 质谱仪。

2.2 仪器方法

2.2.1 液相色谱方法

色谱柱：Thermo Scientific™ Hypersil™ Gold
(100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm)

柱温：30℃；进样量：5 μL

流动相 A 为水，B 为甲醇，梯度洗脱条件见表 1。

表 1. 梯度洗脱表。

Time(min)	Flow Rate (mL/min)	A%	B%
0.0	0.3	90	10
0.5	0.3	90	10
2.5	0.3	5	95
4.0	0.3	5	95
4.1	0.3	90	10
6.0	0.3	90	10

2.2.2 质谱方法

电喷雾离子源 (ESI)：负离子模式；监测模式：选择反应监控 (SRM)；喷雾电压：2800V；鞘气压力：40 Arb；辅助气压力：5 Arb；蒸发温度：400 °C；离子传输管温度：230 °C；碰撞气压力：2.0 mTorr。

选择反应监测离子对条件见表 2。

2.3 样品前处理

称取 2.5 g 鸡蛋，加入水 5 mL 涡旋分散均匀，依次加入 10 mL 0.1% 甲酸乙腈，2 g 氯化钠，充分涡旋 1 min 超声波提取 15 min，10000 r/min 低温 4 °C 下离心 5 min，待净化。

取 Thermo HyperSep Retain-PEP 固相萃取柱（依次用 3 mL 甲醇，3 mL 水活化），待水流尽后取 2 mL 上清液上样，收集中后段滤液，准确取 0.5 mL 至进样小瓶，再加 0.5 mL 水，涡旋混匀后进 LC-MS/MS 分析。

表 2. 化合物离子对信息。

Compound	Precursor (m/z)	Product (m/z)	CE (V)	RF Lens (V)
Fipronil 氟虫腈	434.912	249.917	27	136
		330.030*	16	
Fipronil desulfinyl 氟甲腈	386.912	282.042	31	152
		351.042*	13	
Fipronil sulfide 氟虫腈亚砷	418.912	382.988	13	171
		261.958*	28	
Fipronil sulfone 氟虫腈砷	450.912	243.988	48	200
		414.988*	16	

注：标 “*” 为定量离子

2.4 样品基质溶液

按照 2.3 的程序处理鸡蛋样品，得到基质样品溶液。

2.5 标准溶液的配制

取适量的氟虫腈类化合物标准品混合储备液，用样品基质溶液稀释成标准系列溶液，浓度分别为：5 pg/mL，10 pg/mL，50 pg/mL，100 pg/mL，1 ng/mL，50 ng/mL，100 ng/mL。

RT: 2.47 - 5.19 SM: 7G

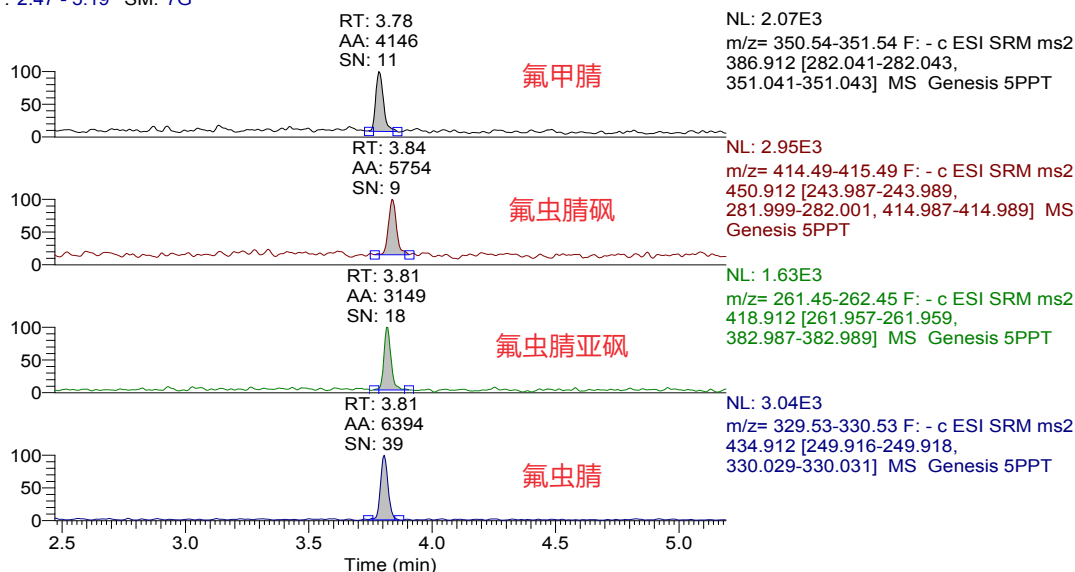


图 1. 氟虫腈及其代谢物 5 pg/mL 选择离子流提取图。

3. 结果与讨论

3.1 灵敏度测试

采用上述仪器分析方法，氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈亚砒、氟虫腈四种化合物的检出限均为 5 pg/mL，提取离子流图见图 1。

3.2 线性范围测试

采用上述仪器分析方法，氟虫腈砒、氟甲腈、氟虫腈亚砒、氟虫腈四种化合物的线性范围均为 5 pg/mL ~ 100 ng/mL，线性相关系数分别为 0.9981、0.9966、0.9980、0.9956，线性关系良好，线性方程见图 2。

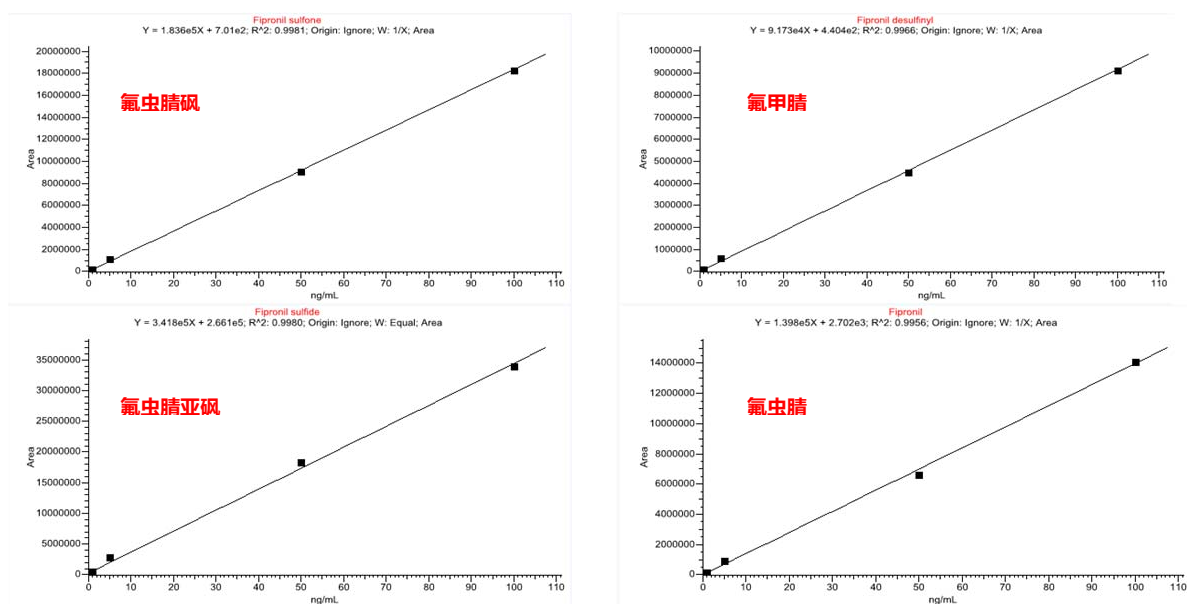


图 2. 氟虫腈及其代谢物线性范围。

3.3 回收率

Thermo Scientific™ HyperSep™ Retain-PEP 固相萃取柱可有效去除鸡蛋提取液中脂肪和磷脂等杂质，利用该方法检测鸡蛋中氟虫腈及其代谢物，回收率在 88 %~110 %，加标样品浓度 12 μg/kg 的提取离子流图见图 3。

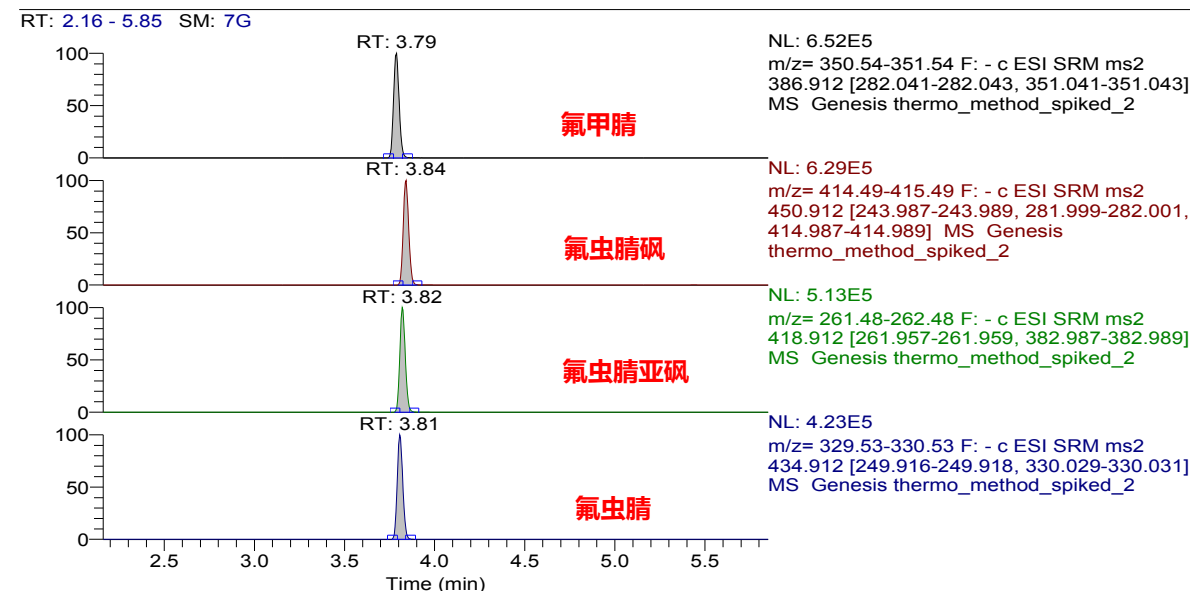


图 3. 鸡蛋基质加标浓度提取离子流图。

4. 结论

本文建立了固相萃取 SPE 前处理方法结合三重四极杆液质联用仪 (TSQ Quantis) 分析鸡蛋中氟虫腈及其代谢物的快速检测方法。该方法前处理简单便捷可以有效去除基质干扰满足高通量分析要求, 此外由实验结果可以看出, 基于 TSQ Quantis 建立的检测方法具有优异的灵敏度, 可用于鸡蛋中氟虫腈及其代谢物的日常分析检测。



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
与质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com