



## LC-MS/MS方法用于新兴食品污染物分析

SCIEX QTRAP® 6500+系统分析牛奶及婴幼儿配方奶方中农药1080 ( 氟乙酸钠 )

Matthew Noestheden and André Schreiber  
SCIEX Concord, Ontario (Canada)

### 概述

最近 ( 2014年11月 ) , 新西兰农业和乳品行业的领导们收到一封威胁信, 信中夹带的奶粉小包装被证明含有一定浓度的农药1080 ( 氟乙酸钠 ) , 发信者要求新西兰政府停止使用1080防治病虫害。氟乙酸钠是用来保护新西兰的本土植物和动物免受引进害虫像负鼠和雪貂的危害, 反对者认为, 氟乙酸钠也杀死了当地动物, 污染了环境<sup>[1-2]</sup>。

这样的威胁引发了潜在危险, 削弱了消费者对食品供应链的信任。为保证食品免受威胁, 急需准确和可靠的分析方法来监控食品原料和最终产品品质。

液相色谱质谱联用 ( LC-MS/MS ) 技术是分析复杂食品样本中极性分析物的理想分析技术。

本文我们开发一个方法用于检测牛奶和婴幼儿配方奶粉中得氟乙酸钠。样品制备方法和LC条件参照AOAC First Action Official Method 2015.03<sup>[3]</sup>, 样品用乙腈提取后, 用己烷去除脂肪; LC分离是使用HILIC色谱柱, 正相模式。质谱仪采用电喷雾电离 ( ESI ) 负离子模式, 多反应监测 ( MRM ) 模式, MRM模式可以同时检测分子离子及其特征碎片离子。同时检测多个碎片离子不仅可以定量, 而且定量离子与定性离子对的比值可以提高鉴定的可信度。

初步研究表明, 使用SCIEX QTRAP® 6500+ LC-MS/MS系统, 建立氟乙酸钠含量测定方法, 可以检测到浓度低于0.1 ng/mL ( 在基质样品中低于10ppb ) , 具有良好的准确性和重现性, 定量线性范围达到4个数量级 ( 0.02 ng/mL到500 ng/mL ) 。

### 实验条件

#### 标准品:

氟乙酸钠 ( PESTANAL® , 分析纯, Sigma-Aldrich #31220 ) 购自Sigma Aldrich。

内标氟乙酸钠 ( <sup>13</sup>C<sub>2</sub>, 99%; D<sub>2</sub>, 98% ) , 购自剑桥同位素实验室。



#### 样品前处理

样品制备方法参照AOAC First Action Official Method 2015.03<sup>[3]</sup>。

5g的婴幼儿配方奶粉与20 mL水充分混匀, 取5 mL溶液, 加入内标, 用10毫升的乙腈提取, 离心, 取上清液, 加入10 mL己烷清洗, 加入硫酸调整pH, 用QuEChERS盐 ( MgSO<sub>4</sub>和NaCl ) 提取, 稀释后用LC-MS/MS进样, 负离子分析。

#### 色谱条件

SCIEX ExionLC™ AC液相系统, 色谱柱BEH 氨基柱 ( 100 × 2.1 mm, 1.7 μm ) , 正相色谱, A相水含5 mM甲酸铵, 0.01% 甲酸, B相乙腈, 色谱梯度见表1, 进样体积20 μL。

表1. 液相色谱梯度。

时间 (min)	流速 (μL/min)	A (%)	B (%)
0.0	450	10	90
2.0	450	10	90
3.0	450	60	40
4.5	450	60	40
4.6	450	10	90
8.0	450	10	90

## 质谱条件

SCIEX QTRAP® 6500+ 系统, IonDrive™ 离子源, ESI负离子模式, MRM分析, 氟乙酸钠监测离子对77/57及77/33, 内标离子对81/60, 81/35。

离子源参数设置如下: CUR 30 psi, Gas1 50 psi, Gas2 60psi, TEM 650°C, IS -4500V, 碰撞气CAD 10。

## 结果与讨论

优化色谱条件减小潜在基质效应(如离子抑制), 典型色谱图见图1, 氟乙酸钠保留时间1.8min。

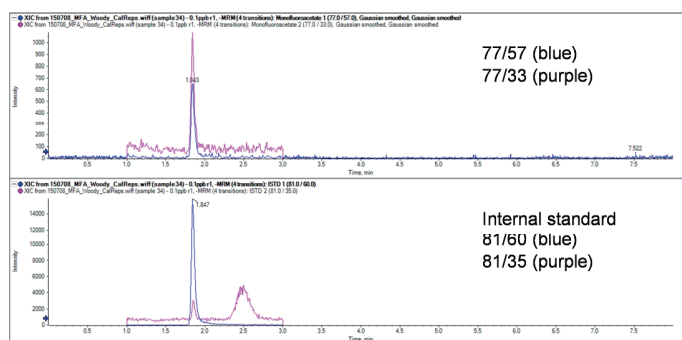


图1. 0.1 ng/mL氟乙酸钠标准品及内标典型色谱图。

0.1 ng/mL氟乙酸钠标准品准确度与重现性(%CV, n=3)见图2。

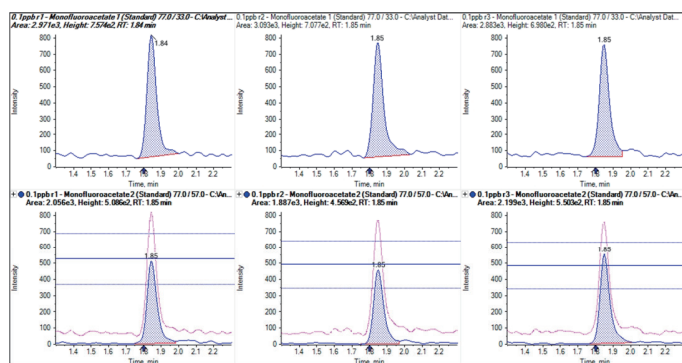


图2. 0.1 ng/mL氟乙酸钠标准品MRM定量离子对见上图, 定性离子对见下图, 参照欧盟农药残留分析质量控制标准SANCO/12571/2013 定量定性离子对比率30%MRM允许差异见图示。

参照欧盟食品检测标准SANCO/12571/2013<sup>[4]</sup>, 定量定性MRM离子对比率允许差异为30%, MultiQuant™软件(版本3.0.2)可以自动计算离子比率, 在峰浏览窗口可浏览色谱峰及允许差异范围, 见图2。

定量定性MRM离子对标准曲线见图3, 线性关系良好, 定量离子对标曲范围为0.02 ng/mL到500 ng/mL, 定性离子对标曲范围为0.05 ng/mL到500 ng/mL, 相关系数 $r > 0.999$ , 权重系数 $1/x$ 。

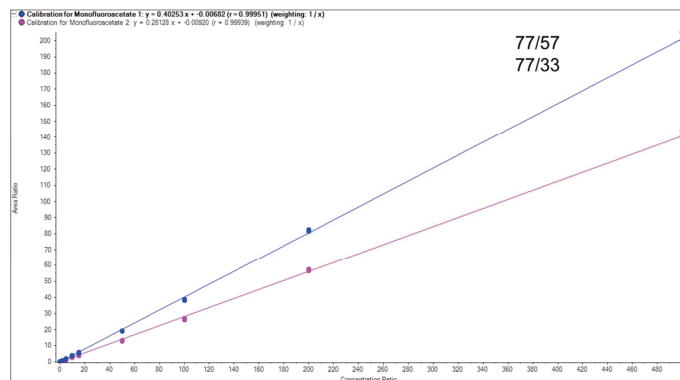


图3. 氟乙酸钠定量离子对(0.02 ng/mL到500 ng/mL, 蓝色)及定性离子对(0.05 ng/mL到500 ng/mL, 紫色)标准曲线。

氟乙酸钠各浓度水平重现性良好, 差异百分比CV<10%。

表2. 氟乙酸钠SCIEX QTRAP® 6500+ 重现性

(ng/mL)	%CV 定量 MRM	%CV 定性 MRM
0.1	4.37%	5.17%
1.0	0.66%	2.53%
10.0	1.62%	1.10%
100.0	0.64%	1.89%

## 应用开发方法测定食品样品中氟乙酸钠

应用已开发方法可以测得基质样品中氟乙酸钠的浓度低至10 ppb, 提取前与提取后分别在牛奶(脂肪含量2%)及雀巢婴幼儿奶粉中加入10 ppb, 测定结果见图4a及4b。

提取后添加标品的响应表明两种基质均存在约40-50%的离子抑制, 可以通过内标补偿。提取前添加标明回收率损失, 在牛奶中约30%, 婴幼儿奶粉为45%。

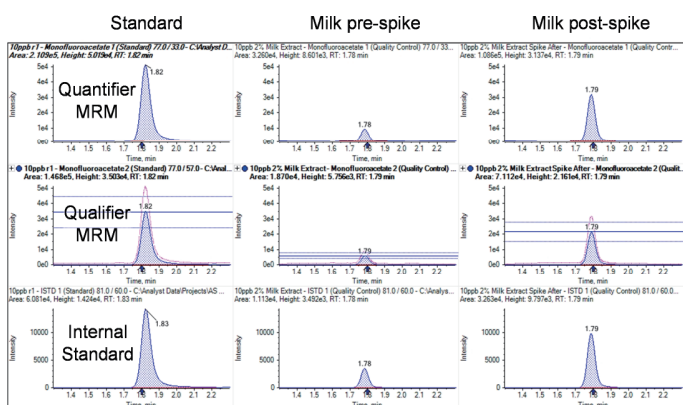


图4a. 在牛奶提取前后加入10 ng/mL标品色谱图（定量离子最上图，定性离子及离子比例允许范围见中图，内标最下图）。

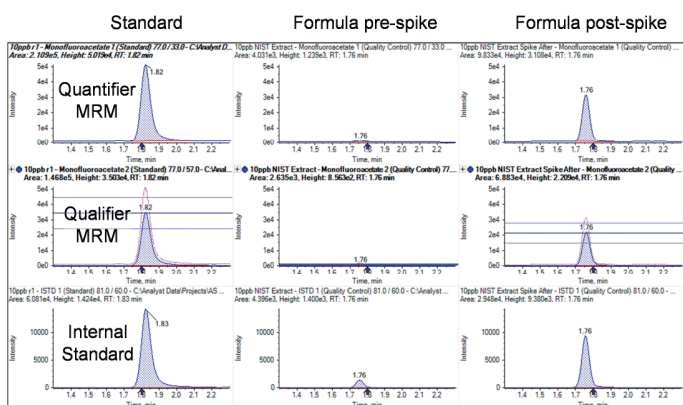


图4b. 婴幼儿配方奶提取前后加入10 µg/kg标品色谱图（定量离子最上图，定性离子及离子比例允许范围见中图，内标最下图）。

## 总结

本文首次使用SCIEX QTRAP® 6500+ LC-MS/MS系统建立氟乙酸钠测定方法。样品前处理仅采用乙腈提取，己烷脱脂，简单方便。色谱条件使用HILIC色谱柱，正相色谱，质谱采用MRM模式，定量限0.1 µng/mL（在牛奶及婴幼儿配方奶样品中最低10 µppb）。该方法准确度高，重现性好，线性范围达4个数量级。

进一步的实验计划简化样本提取，利用稀释提高回收率，进一步减少离子抑制。

## 参考文献

1. <http://www.nzherald.co.nz/business/news/article.cfm?id=3&objectid=11414980>
2. <http://www.nzherald.co.nz/nz/news/article.cfm?id=1&objectid=11415012>
3. AOAC INTERNATIONAL: 'Sodium Fluoroacetate by LCMS/MS' First Action Official Method 2015.03（3/30/2015）Rev2
4. SANCO Document: 'Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed' SANCO/12571/2013



Answers for Science. Knowledge for Life.™

AB Sciex is doing business as SCIEX.

© 2015 AB Sciex. For research use only. Not for use in diagnostic procedures. The trademarks mentioned herein are the property of the AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-3711-ZH-A

### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808 1388  
传真：010-5808 1390

上海公司及亚太区应用支持中心  
地址：上海市田林路888号  
科技绿洲一号楼102室  
电话：021-2419 7200  
传真：021-2419 7333

广州分公司  
地址：广州市体育西路109号  
高盛大厦15C  
电话：020-8510 0200  
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897 网址：www.sciex.com.cn 微博：@SCIEX

