

# LC-MS/MS法快速测定植物源性食品中单氰胺残留物

## Rapid Determination of Cyanamide Residues in Plant-Derived Foods by LC-MS/MS

刘青<sup>1</sup>, 熊增星<sup>2</sup>, 杨总<sup>1</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>

Liu Qing<sup>1</sup>, ZhangQiang<sup>2</sup>, Yang Zong<sup>1</sup>, Liu Bingjie<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SCIEX Application Support Center, China

<sup>2</sup> 江西省检验检测认证总院食品检验检测研究院

<sup>2</sup> Food Inspection and Testing Research Institute, Jiangxi Provincial Inspection and Testing Research Academy

**Keywords:** Cyanamide; Pesticide; Derivatization; Dansyl chloride

### 引言

单氰胺, 作为一种在农业领域广泛应用的农药, 对于保障作物免受虫害侵袭发挥了重要作用。然而, 鉴于其潜在的健康威胁, 全球范围内, 特别是中国, 对食品中的单氰胺残留实施了严格的监控标准。依据中国食品安全国家标准GB 23200.118-2021, 针对植物源性食品中的单氰胺残留制定了明确的检标准。

本文基于SCIEX液相色谱串联三重四级杆液质仪器, 建立快速测定多个基质中单氰胺的方法, 该方法优势与特点如下:

- 前处理简单:** 通过优化衍生试剂的使用, 显著提升了衍生反应的效率, 有效克服了衍生效率低的问题;
- 仪器方法稳定:** 详细优化了色谱条件, 峰形更好, 保留更稳定, 有利于提高方法的耐用性
- 灵敏度高:** 灵敏度远低于标准检出限, 足以满足检测要求;
- 适用性强:** 经过多次验证, 该方法成功应用于蔬菜、谷物、香料、植物油等多种基质, 具有重要的参考意义;

### 实验方法

#### 1.1 样品前处理

##### 1.1.1 提取

蔬菜、水果基质

称取10.0 g (精确至0.01g) 试样于50 mL离心管中, 参考标准附录进行补水, 试不同基质加入10-30mL丙酮, 涡旋震荡5min, 超声10 min, 以40000 r/min离心5 min, 待净化。

谷物、坚果、油料作物、植物油类

称取5.0 g (精确至0.01g) 试样于50 mL离心管中, 参考标准附录进行补水, 静置30min后, 试不同基质加入10-30mL丙酮, 涡旋震荡5min, 超声10min, 以40000 r/min离心5 min, 待净化。

香辛料、茶叶类

称取2.0 g (精确至0.01g) 试样于50 mL离心管中, 参考标准附录进行补水, 加入8mL乙腈, 涡旋震荡5min, 超声10min, 以40000 r/min离心5 min, 待净化。

植物油

称取5.0 g (精确至0.01g) 试样于50 mL离心管中, 参考标准附录进行补水, 试不同基质加入30mL丙酮, 涡旋震荡5min, 超声10min, 以40000 r/min离心5 min, 待净化。

食用菌类

称取10.0 g (精确至0.01g) 试样于50 mL离心管中, 参考标准附录进行补水, 加入8mL乙腈, 涡旋震荡5min, 超声10min, 以40000 r/min离心5 min, 待净化。

##### 1.1.2 净化

蔬菜、水果基质

吸取1 mL提取液于含5 mg多壁碳纳米管的1.5 mL离心管中, 涡旋1 min后, 以10000 r/min离心1 min取上清液过0.22微孔滤膜, 待衍生化。

## 谷物、坚果、油料作物、植物油类

吸取1 mL提取液过0.22微孔滤膜，待衍生化。

## 香辛料、茶叶类

吸取2 mL提取液于5 mL离心管中，加入2 mL正己烷，涡旋3 min后，弃去正己烷层，重复净化1次，取乙腈层1 mL于10 mg多壁碳纳米管的1.5 mL离心管中，涡旋1 min，以10000 r/min离心1 min取上清液过0.22微孔滤膜，待衍生化。

## 食用菌类

吸取2 mL提取液于5 mL离心管中，加入2 mL正己烷，涡旋3 min后，弃去正己烷层，重复净化1次，取乙腈层1 mL于10 mg多壁碳纳米管的1.5 mL离心管中，涡旋1 min，以10000 r/min离心1 min取上清液过0.22微孔滤膜，待衍生化。

### 1.1.3 衍生化

取0.5 mL净化后的提取液直接于5 mL的离心管中，加入0.5 mL碳酸钠-碳酸氢钠混合溶液，混匀后再加入0.5 mL丹磺酰氯乙腈溶液，涡旋1 min，于50°C水浴中衍生1 h，衍生后以10000 r/min离心1 min，取上清液过0.22微孔滤膜，供检测。

## 1.2 液相条件

### 色谱条件

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18 (100 × 2.1 mm, 2.6 μm)；

流动相：A:0.1%甲酸水溶液；B:乙腈

流速：0.3 mL/min；柱温40°C；

梯度洗脱程序见表1：

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A (%)	B (%)
0.0	95	5
1.0	50	50
3.0	50	50
4.0	5	95
5.5	5	95
5.6	95	5
7.0	95	5

## 1.3 质谱条件

离子源：电喷雾离子源；离子扫描模式：负离子模式 (ESI<sup>-</sup>)；扫描方式：多反应监测 (MRM) 模式；离子源温度：500 °C；气帘气：40 psi；离子化电压：-4500 V；碰撞气：8 psi；辅助加热器 (GS2)：60 psi，雾化气 (GS1) :50psi具体参数见表2。

表2. 质谱参数

母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	化合物名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
单腈胺	274	258	-37	-29
	274	230	-37	-38

## 2. 实验结果与讨论

### 2.1 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件，由于标准采用等度洗脱，出峰时间比较早，同时基质干扰相对严重，本方案比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相，有效的避开基质干扰，并能够很好的实验化合物进行分离，从而保障了定量的准确性。

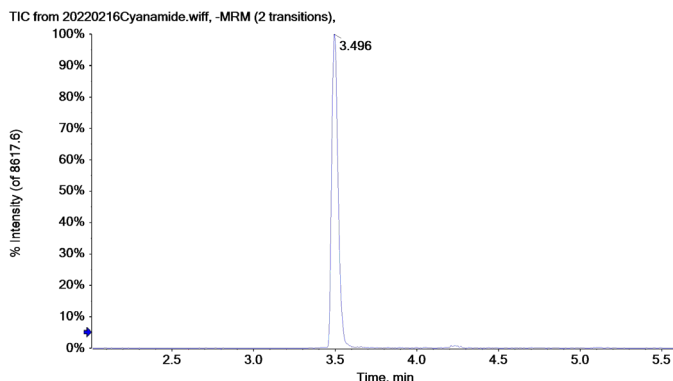


图1. 单腈胺提取离子流图

### 2.2 衍生条件优化

实验详细优化了衍生条件，由于标准丹磺酰氯丙酮溶液溶解性较差，会出现衍生化效率不高的情况，实验优化和丹磺酰氯的不同溶剂，由于丹磺酰氯稳定性较差，从而导致衍生效率较低，分别测试了单磺酰氯乙腈溶液和丹磺酰氯丙酮溶液的衍生化效率，发现丹磺酰氯的乙腈溶液比丙酮溶液衍生化效率更高，因此实验采用丹磺酰氯乙腈溶液进行衍生化。

### 2.3 方法考察了重复性、线性等

实验分别按照前述前处理方法，选取不同空白基质添加1倍，2倍和5倍地定量限三个浓度，每个浓度重复6次，准确度在84.21-114.15%之间，相对标准偏差小于1.84% (n=6) (表3)。实验结果表明该方法具有较好的准确度以及良好的稳定性。基质加标曲线相关系数大于 $r > 0.995$  (图2)，表明线性良好。该实验方法完全满足标准定量检测的要求。

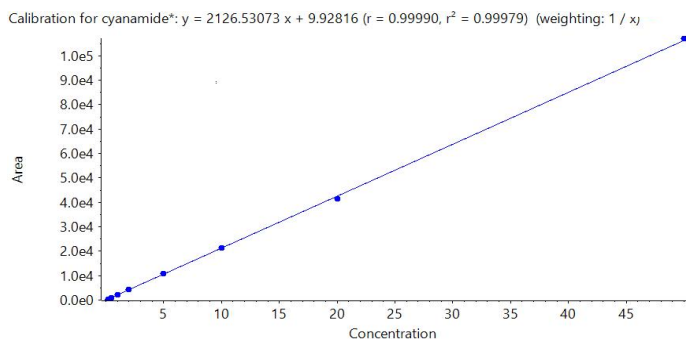


图2. 单腈胺性回归曲线

### 3. 小结

本文建立了基于高效液相色谱-串联三重四极杆质谱技术的快速定量分析方法，针对多种食品基质的广泛验证，包括蔬菜、谷物、香料及植物油等，确保了实验结果的有效性，定量结果准确性，对于植物源性食品检测分析检测具有重要的参考意义。

表3. 回收率及重复性实验 (n=6)

	基质名称	添加浓度 (µg/kg)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	蔬菜	0.1	100.15	1.60
		0.2	84.21	1.30
		1.0	94.32	1.32
2	谷物	0.2	106.15	0.93
		0.4	93.21	1.10
		2	96.32	1.84
3	茶叶	0.5	114.15	1.74
		1	95.36	1.56
4	香菇	5	96.32	1.45
		0.1	112.15	1.68
		0.2	95.36	1.84
		1.0	99.32	1.79

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-33057-A



#### SCIEX中国

北京分公司  
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  
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419-7201  
传真: 021-2419-7333  
官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州办公室  
广州国际生物岛星岛环北路1号  
B2栋501、502单元  
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)