

## 实验技术与方法

## 同位素内标-液相色谱-串联质谱法测定水果中 11 种农药残留量

王炼<sup>1</sup>,朱作芳<sup>2</sup>,羊雨婷<sup>2</sup>

(1.成都市疾病预防控制中心,四川 成都 610041; 2.成都中医药大学,四川 成都 611130)

**摘要:**目的 建立一种同位素内标-液相色谱-串联质谱测定水果中 11 种农药的方法。方法 样品用乙腈提取,离心后取上清液旋转蒸发浓缩,经过氨基固相萃取小柱净化后,旋转蒸发至干,流动相溶解样品,用 Waters XSelect<sup>®</sup> HSS T3 色谱柱(2.1 mm×50 mm,2.5 μm)进行分离,以乙腈和 0.2% 甲酸溶液作为流动相进行洗脱,内标法测定。结果 本研究建立的方法相对标准偏差(RSD)在 4.7%~9.4%之间,样品加标回收率在 78.6%~107.4%之间,定量限和检出限分别在 0.002~2.2 和 0.000 4~0.66 μg/kg。结论 本研究建立的分析方法操作简便、结果准确、灵敏度高,可满足实验室对食品中农药残留的检测要求。

**关键词:**液相色谱-串联质谱;水果;杀菌剂;氟虫腈;农药残留;同位素;内标

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)02-0209-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.02.014

Determination of 11 agricultural chemical in fruits by liquid chromatography tandem mass spectrometry with isotope internal standard

WANG Lian, ZHU Zuo-fang, YANG Yu-ting

(Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610041, China)

**Abstract: Objective** To establish a method for determination of 11 bactericides and fipronil residues in fruits by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile and then homogenized. The supernatants were separated after centrifuge and nearly dried with rotary evaporation. After the solid phase extraction of amino cartridge, the eluent was dried-up by the rotary evaporation. The analytes were dissolved by the mobile phase and determined by liquid chromatography tandem mass spectrometry. The conditions of separation and mass spectrometry were optioned. **Results** The relative standard deviations of detection were 4.7%-9.4%, the spiked sample recoveries were 78.6%-107.4%. The limits of quantification and detection were 0.002-2.2 and 0.000 4-0.66 μg/kg. **Conclusion** The method is simple, accurate, sensitive and could meet the determination requirements of pesticide residues in foods.

**Key words:** Liquid chromatography tandem mass spectrometry; fruit; bactericide; fipronil; pesticide residue; isotope; internal standard

水果是日常生活常用的食物,含有丰富的维生素和微量元素。杀菌剂和杀虫剂均属于农药,用于防治各种病原微生物引起的病害,在水果的栽植过程中会经常使用。据统计,2013 年我国杀菌剂和杀虫剂的使用量为 8.03 万吨<sup>[1]</sup>。杀菌剂和杀虫剂的大规模使用对保证果树的“稳产”、“高产”和“产品质量”有较大帮助,但同时也给人体健康带来危害,如过量食用此类农药含量超标的水果可能会影响中枢神经系统,引起急性中毒,长期低剂量摄入这些水果则可能通过遗传毒性,造成

畸胎或者发生器官病变<sup>[2]</sup>。世界各国都对杀菌剂和杀虫剂类农药在食品中的残留做了严格的规定,我国的国家或农业部的标准规定了部分杀菌剂和杀虫剂的最大残留限量。目前,杀菌剂和杀虫剂的检测方法主要有化学分析法<sup>[3]</sup>、生物化学法<sup>[4]</sup>、气相色谱法<sup>[5]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[6]</sup>、高效液相色谱法<sup>[7]</sup>、液相色谱-质谱联用法<sup>[8]</sup>等。虽然化学分析法简便快速,但灵敏度低;生物化学法灵敏度高,但可能存在假阳性结果,两种检测方法多用于快速检测中。多种杀菌剂和杀虫剂型农药同时检测的方法比较鲜见,并且一些方法的灵敏度过低无法满足检测要求。本研究采用同位素内标-固相萃取结合液相色谱-串联质谱法,选择 9 种水果,针对 10 种杀菌剂[多菌灵、甲基硫菌灵、甲霜灵、啞霉胺、烯酰吗啉、咪鲜胺、三唑酮、苯醚甲

收稿日期:2016-01-11

基金项目:中国博士后面上项目(2012M521703)

作者简介:王炼 男 副主任技师 研究方向为有机污染物残留分析

E-mail:septwolvesnjwl@163.com

环唑、腐霉利和乙撑硫脲(非内吸性)]以及1种吸性杀虫剂(氟虫腈),建立一种操作简便,灵敏度、准确度高的分析方法,适用于实验室对水果中杀菌剂和氟虫腈类农药残留量的检测。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

从大型超市、水果市场采集苹果、葡萄、柑橘、草莓、樱桃、枇杷、猕猴桃、油桃、西瓜样品共63份。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

Thermo Ultimate DGP-3600 高效液相色谱(美国 Thermofisher), AB Sciex QTrap 3200 串联质谱仪(美国 AB Sciex), Visiprep™ DL 固相萃取系统(美国 Sepulco), Waters XSelect® HSS T3 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 2.5 μm), Sep-Pak Vac 氨基固相萃取小柱(1 g, 6 ml)均购自美国 Waters, 全自动均质器, 旋转蒸发仪, 涡旋混匀器, 真空泵, 离心机。

多菌灵(CAS: 10605-21-7)、甲基硫菌灵(CAS: 23564-05-8)、甲霜灵(CAS: 57837-19-1)、啞霉胺(CAS: 53112-28-0)、烯酰吗啉(CAS: 110488-70-5)、咪鲜胺(CAS: 67747-09-5)、三唑酮(CAS: 43121-43-3)、苯醚甲环唑(CAS: 119446-68-3)、腐霉利(CAS: 32809-16-8)、乙撑硫脲(CAS: 96-45-7)、氟虫腈(CAS: 120068-37-3)、多菌灵-D<sub>3</sub>(CAS: 1255507-88-0)标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH, 氟虫腈-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>, <sup>15</sup>N<sub>2</sub> 标准品购自(F342202, 加拿大 TRC), 乙腈、甲醇、甲苯、甲酸均为色谱纯, 无水硫酸钠、氯化钠均为优级纯, 试验用水为蒸馏水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品前处理

取(20 ± 0.01) g 水果样品于 100 ml 离心管中, 加入 40 μl 混合内标应用液和 20 ml 乙腈; 18 000 r/min 均质器匀浆 1 min, 加入 5 g 氯化钠; 再加入 10 ml 乙腈, 以 18 000 r/min 均质器匀浆 1 min, 14 000 r/min 离心 5 min; 取 15 ml 上清液于旋转蒸发瓶 a 中, 40 °C 水浴中旋转蒸发至 1 ~ 2 ml, 待净化。氨基固相萃取小柱中加入约 2 cm 高的无水硫酸钠, 用 4 ml 乙腈-甲苯(3:1, V/V; 下同)活化, 待液面到达无水硫酸钠顶部时, 立刻将待净化的样品液移至小柱, 用旋转蒸发瓶 b 收集; 分别用 2 ml 乙腈-甲苯洗涤旋转蒸发瓶 a 两次, 并将洗涤液移入小柱中; 用 25 ml 乙腈-甲苯以 3.0 ml/min(约 1 滴/s)的速度洗脱小柱; 将旋转蒸发瓶 b 在 40 °C 水浴中旋转浓缩至干, 加入 1.0 ml 0.2% 甲酸-乙腈(9:1, V/V),

涡旋混匀, 经 0.2 μm 滤膜过滤, 待分析。

#### 1.2.2 标准曲线的制备

11 种标准物和两种同位素内标物用乙腈分别配置成浓度为 1 000 μg/ml 的储备液(多菌灵和多菌灵-D<sub>3</sub> 需要加 5% 甲酸和 2% 二甲基亚砷助溶); 配置混合内标应用液, 使两种同位素内标浓度均为 1.0 μg/ml。用不含待测物的样品经 1.2.1 前处理后的样品溶液配置 5 个浓度的混合标准应用液, 浓度分别为 0.000 4、0.002、0.01、0.05 和 0.4 μg/ml (考虑到灵敏度差异, 腐霉利的浓度分别为 0.05、0.2、0.4、1 和 2 μg/ml; 乙撑硫脲的浓度分别为 0.2、0.4、1、2 和 5 μg/ml)。

#### 1.2.3 仪器条件

液相色谱条件: 色谱柱: Waters XSelect® HSS T3 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 2.5 μm); 柱温 40 °C; 进样量 10 μl; 流速 300 μl/min; 流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为 0.2% 甲酸, 梯度洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Condition of gradient elution

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	10	90
1.00	48	52
10.00	48	52
10.01	90	10
11.00	90	10
11.01	10	90
12.50	10	90

质谱条件: 离子源及扫描方式: ESI<sup>+</sup> (0 ~ 8.599 min), ESI<sup>-</sup> (8.600 ~ 12.500 min); 气帘气压力 (CUR) 172.375 kPa; 碰撞气压力 (CAD) 34.475 kPa; 离子源电压: 5 500 V (ESI<sup>+</sup>), -4 500 V (ESI<sup>-</sup>); 离子源温度 550 °C; 雾化气压力 344.75 kPa; 辅助加热气压力 344.75 kPa; 扫描模式: 多反应离子监测 (MRM), 驻留时间 70 ms, 离子条件见表 2。11 种分析物和两种同位素内标的 MRM 图见图 1。

#### 1.2.4 定性和定量测定方法

保留时间结合质谱信息(1 个前体离子 + 2 个产物离子)定性。样品溶液在与标准溶液相同条件下测定, 保证其浓度在标准曲线浓度范围内。以最高丰度为基峰, 待测物离子与标准物质离子相对丰度变化在以下范围内可以定性确认为与标准物质一致[相对丰度 > 50% 时, 变化 ≤ 20%; 相对丰度为 20% ~ 50% 时, 变化 ≤ 25%; 相对丰度为 10% ~ 20% 时, 变化 ≤ 30%; 相对丰度 ≤ 10% 时, 变化 ≤ 50%]。内标法进行定量。

表 2 11 种杀菌剂和两种同位素内标的 MRM 条件  
Table 2 MRM condition of 11 bactericides and 2 internal standards

分析物	保留时间 /min	前体离子 /(m/z)	产物离子 /(m/z)	去簇电压 /V	入口电压 /V	碰撞室入口 电压/V	碰撞电压 /eV	碰撞室出口 电压/V
乙撑硫脲	0.51	103.1	60.2*	31	5.3	8	45	2.3
			86.0	30	5.3	10	26	2.3
多菌灵	1.51	192.2	160.2*	34	4.0	13	25	2.8
			132.0	34	4.0	80	43	3.5
甲基硫菌灵	3.13	343.2	151.0*	35	4.0	18	27	2.6
			311.1	30	4.0	11	13	3.5
嘧霉胺	3.52	200.2	168.2*	53	4.0	20	40	2.4
			107.1	64	4.0	20	33	2.5
甲霜灵	3.62	280.2	220.1*	32	3.8	9	17	2.5
			192.2	35	3.8	9	23	2.5
烯酰吗啉	4.26	388.3	301.1*	60	5.5	15	27	4.0
			165.2	60	5.5	19	43	2.5
咪鲜胺	4.88	376.0	308.1*	28	3.7	11	15	2.7
			266.1	28	3.7	15	21	2.7
三唑酮	5.27	294.2	197.0*	40	4.5	20	20	2.5
			225.2	40	4.5	29	14	3.0
腐霉利	6.46	284.3	67.1*	43	4.0	12	49	2.5
			95.4	43	4.5	12	30	2.5
苯醚甲环唑	8.37	406.1	251.2*	55	5.0	21	34	3.5
			337.2	55	5.0	14	20	3.5
氟虫腓	8.95	434.9	329.9*	-45	-5.5	-13	-21	-3.0
			250.0	-45	-5.5	-23	-39	-3.0
多菌灵-D <sub>3</sub>	1.43	195.1	160.1*	44	3.0	7	25	2.0
			132.1	44	3.0	7	43	2.0
氟虫腓- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> , <sup>15</sup> N <sub>2</sub>	8.92	438.7	334.1*	-33	-4.5	-15	-24	-3.0
			252.0	-30	-4.7	-25	-38	-2.0

注: \* 表示定量离子

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱柱的选择

根据分析物极性较强、偏碱性的特点,本试验选择 BEH Sheild C<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm)、Atlantis dC<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm, 3 μm) 和 HSS T3 (2.1 mm × 50 mm, 2.5 μm) 色谱柱。BEH Sheild C<sub>18</sub> 色谱柱在传统的三键键合烷基柱 (BEH C<sub>18</sub>) 的基础上内嵌了一个亲水的氨基甲酸酯官能团,理论上可以对碱性分析物提供了优异的峰形;Atlantis dC<sub>18</sub> 和 HSS T3 色谱柱分别是高纯度硅胶基质二键和三键键合的 C<sub>18</sub>, 配基密度低,可适用 100% 的水相,是反相色谱条件下对极性化合物分离的理想选择。通过试验发现,优化色谱条件后,3 支色谱柱都能将 11 种待测物良好分离,但对分析物多菌灵,使用 HSS T3 色谱柱的峰形明显优于 Sheild C<sub>18</sub> 和 Atlantis dC<sub>18</sub> 色谱柱,故试验选用 HSS T3 色谱柱用于分析。

### 2.2 甲酸浓度的影响

甲酸通常可以提高物质的离子化效率,增加灵敏度,ESI<sup>+</sup> 模式下更为明显。但也有少量化合物,甲酸浓度越高,灵敏度反而会下降;此外,甲酸浓度太高也会影响到色谱柱的寿命,因此甲酸浓度对结

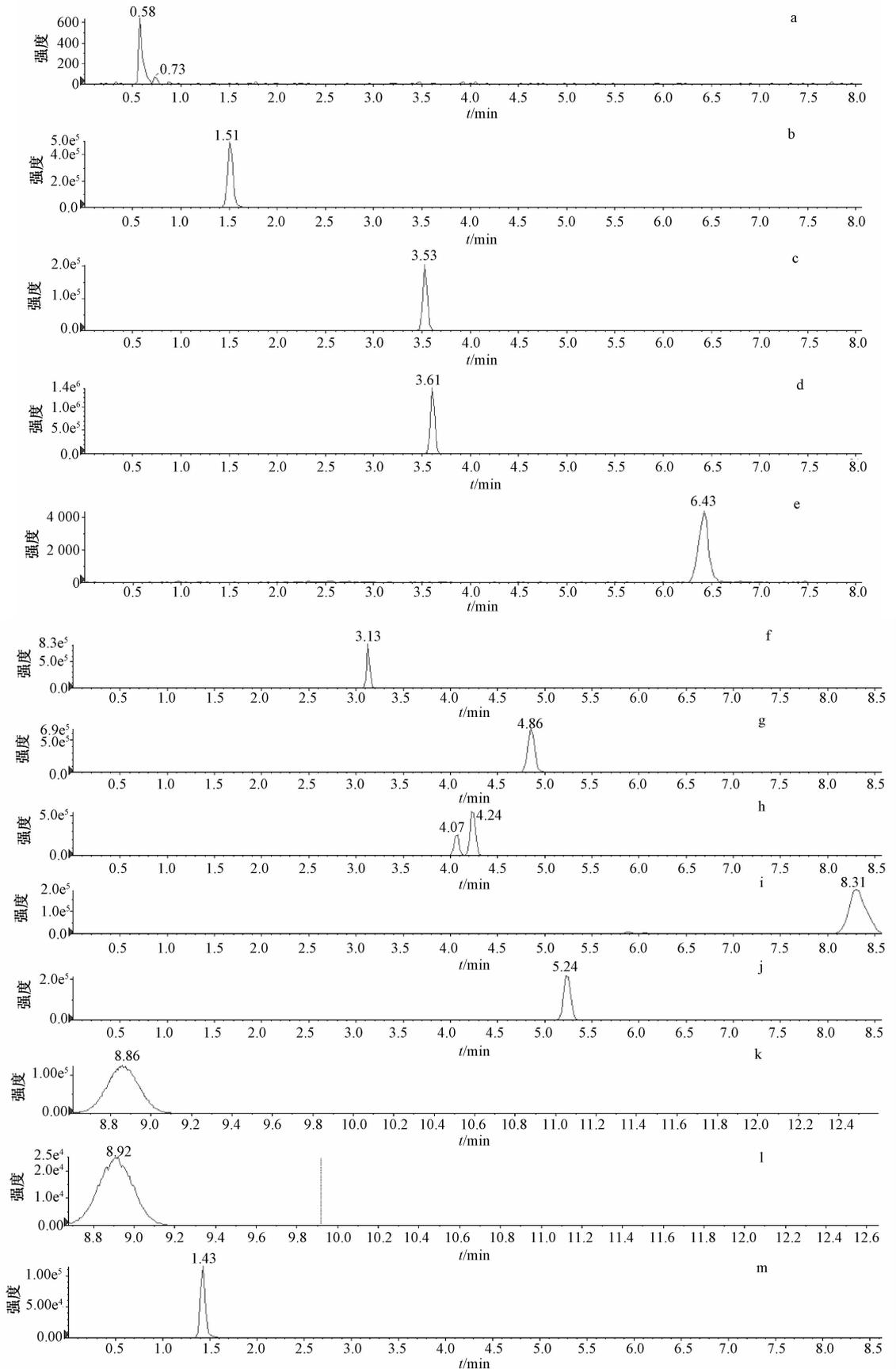
果影响较大。试验对流动相不含甲酸、0.05%、0.1%、0.15%、0.2% 和 0.3% 的甲酸浓度时,各待测物的灵敏度进行了考察,见图 2。从结果可以看出,腐霉利和乙撑硫脲的灵敏度相对较低,方法需要保证这两种物质的灵敏度,综合来看,甲酸浓度为 0.2% 时,大多数待测物能有较好的灵敏度,故本试验流动相选用 0.2% 甲酸。

### 2.3 流动相条件的优化

试验中发现苯醚甲环唑和氟虫腓的保留时间非常接近,很难达到完全分离,本课题组曾尝试用甲醇作为有机流动相,同样不能使二者完全分离;经过反复优化流动相比例,最终在 1.00 ~ 10.00 min,流动相乙腈-0.2% 甲酸比例为 48:52 时,两种待测物分离度可达到 1.51。

### 2.4 ESI 电离模式的选择

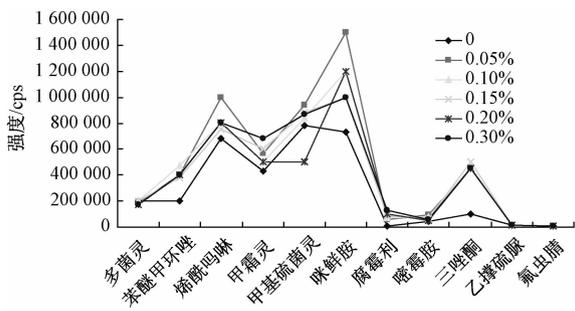
11 种分析物中,除氟虫腓外,10 种物质在 ESI 正离子条件下均表现出较高的灵敏度。氟虫腓则在 ESI 负离子时的响应值比正离子高约 100 倍,因此方法中采用正负离子切换。通过 2.3 部分流动相条件优化后,采用在 0.00 ~ 8.60 min 正离子模式检测,8.60 ~ 12.50 min 负离子模式检测可有效对 11 种分析物进行多反应离子监测 (MRM)。



注:a. 乙撑硫脲;b. 多菌灵;c. 咪霉胺;d. 甲霜灵;e. 腐霉利;f. 甲基硫菌灵;g. 咪鲜胺;h. 烯酰吗啉;  
i. 苯醚甲环唑;j. 三唑酮;k. 氟虫腓;l. 氟虫腓-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>, <sup>15</sup>N<sub>2</sub>;m. 多菌灵-D<sub>3</sub>

图1 11种分析物(浓度为200 ng/ml)和两种同位素内标物(浓度为1.0 μg/ml)的MRM图

Figure 1 MRM chromatograms of 11 bactericides and 2 internal standards



注:因版面关系,图中 11 种农药标注的横坐标与折线图  
点位置有偏差

图 2 甲酸浓度对灵敏度的影响

Figure 2 Optimization of concentration for formic acid

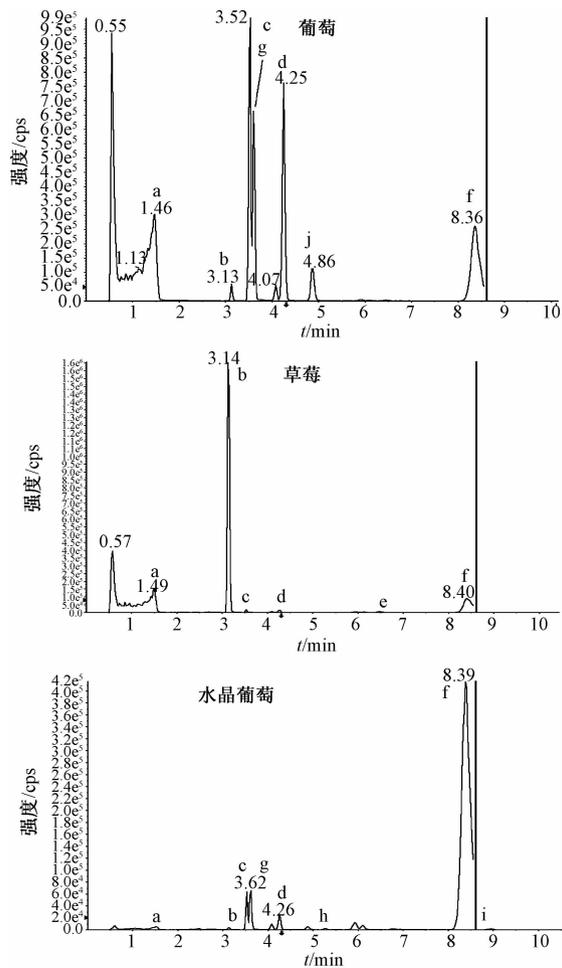
2.5 方法准确性和灵敏度

在优化的色谱和质谱条件下,9 种杀菌剂在 0.4 ~ 400 ng/ml,腐霉利在 50 ~ 2 000 ng/ml,乙撑硫脲在 200 ~ 5 000 ng/ml 的线性范围有较好的相关性;以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )所对应的样品中分析物浓度为检出限,以 10 倍信噪比( $S/N=10$ )所对应的样品中分析物浓度为定量限,得到 11 种分析物检出限范围为 0.000 4 ~ 0.66  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限范围为 0.002 ~ 2.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选择 40、5、0.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (乙撑硫脲和腐霉利由于灵敏度原因,分别选择 1.0 和 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )3 个浓度水平进行加标回收试验,按照 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检验》进行试验<sup>[9]</sup>,对已制定最高残留限量(MRL)的最大化学残留量的分析物,回收率应在方法定量限、MRL 进行 3 次水平试验,每个水平平行做 6 份,得到加标回收率为 78.6% ~ 107.4%、相对标准偏差(RSD)为 4.7% ~ 9.4%,见表 3。

2.6 实际样品检测

在 63 份水果(苹果、葡萄、柑橘、草莓、樱桃、枇杷、猕猴桃、油桃、西瓜)中检出 51 份多菌灵、41 份

甲基硫菌灵、30 份甲霜灵、21 份烯酰吗啉、19 份苯醚甲环唑、12 份噻霉胺、10 份三唑酮、7 份咪鲜胺、5 份氟虫脞、4 份腐霉利,均高于方法定量限,样品均未检出乙撑硫脲。图 3 列举了 3 份样品,共检出



注:a. 多菌灵;b. 甲基硫菌灵;c. 噻霉胺;d. 烯酰吗啉;e. 腐霉利;  
f. 苯醚甲环唑;g. 甲霜灵;h. 三唑酮;i. 氟虫脞;j. 咪鲜胺

图 3 阳性样品的 MRM 图

Figure 3 MRM chromatograms of the positive samples

表 3 方法的线性回归方程、相关系数、检出限、定量限、回收率和相对标准偏差

Table 3 Regression equations, correlation coefficient, limits of determination, limits of quantification, recoveries of samples and relative standard deviation of the method

分析物	回归方程	相关系数	检出限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/% (RSD/%)		
					1	2	3
乙撑硫脲	$y = 55.3x - 32.8$	0.999 6	0.23	0.76	78.6(7.6)	87.4(5.8)	97.8(4.9)
多菌灵	$y = 1650x + 1030$	0.998 3	0.003	0.01	82.6(8.7)	84.9(9.2)	101.4(5.2)
甲基硫菌灵	$y = 3140x - 1080$	0.997 6	0.001	0.004	79.0(7.7)	86.2(4.8)	107.4(4.7)
噻霉胺	$y = 11400x + 3710$	0.999 7	0.002	0.007	80.1(9.4)	86.3(5.7)	93.8(6.0)
甲霜灵	$y = 9770x - 2470$	0.997 9	0.002	0.007	81.5(9.1)	91.2(4.9)	91.4(5.9)
烯酰吗啉	$y = 4870x - 779$	0.998 0	0.003	0.01	82.9(6.8)	87.8(5.2)	88.4(5.0)
咪鲜胺	$y = 1730x + 724$	0.999 7	0.002	0.007	78.8(7.2)	85.1(7.0)	96.2(5.5)
三唑酮	$y = 4580x + 489$	0.999 8	0.004	0.014	80.4(5.0)	86.8(5.7)	96.9(6.3)
腐霉利	$y = 173x + 72.4$	0.997 4	0.66	2.2	79.2(9.0)	82.9(6.4)	87.8(7.4)
苯醚甲环唑	$y = 9810x + 1420$	0.999 8	0.000 4	0.002	80.3(8.2)	88.1(5.8)	89.4(5.9)
氟虫脞	$y = 5800x - 3130$	0.997 7	0.005	0.017	80.1(9.0)	83.3(7.0)	86.9(6.4)

注:1,2,3 表示因试验条件不同加标水平分别为 0.02、1.0、2.5、5、40  $\mu\text{g}/\text{kg}$

9种杀菌剂和氟虫腈。根据GB 2763—2014《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》<sup>[10]</sup>对结果进行判定,3份样品的农药残留量均未超出国家规定的限量值。

### 3 小结

本试验前处理采用固相萃取、旋转蒸发浓缩的技术,质谱检测模式上应用分段ESI<sup>+</sup>与ESI<sup>-</sup>扫描方式,建立了水果中10种常用杀菌剂和杀虫剂(氟虫腈)同位素内标-液相色谱-串联质谱同时检测的方法。方法简便、灵敏度高,满足我国实验室农药残留的检测要求。

### 参考文献

- [1] 束放,王强,韩梅. 2013年我国农药生产与使用概况[J]. 中国植保导刊,2013,34(12):49-53.
- [2] 黄文雯. 浓缩果汁中苯并咪唑杀菌剂及其中间转化产物的液相色谱-串联质谱分析方法的研究[D]. 南宁:广西大学,2013.

- [3] 张廷勇. 蔬菜农药残留的检测方法[J]. 现代农业科技,2014(15):144.
- [4] 吴书博,余东林. 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药的检测方法[J]. 农科研究,2014(1):47-48.
- [5] 周晓洁,赵良忠,夏湘,等. 在线净化/固相萃取-高效液相色谱法测定柑橘中多菌灵痕量残留量[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(11):3691-3698.
- [6] 马金凤. 凝胶渗透色谱-气相色谱质谱法测定花生中46种农药残留[D]. 济南:山东农业大学,2012.
- [7] 李培培,陈敏,王军. QuEChERS-高效液相色谱法检测红葡萄酒中多菌灵和甲霜灵杀菌剂残留[J]. 食品与发酵工业,2015,40(1):202-206.
- [8] 丁丽,曾绍东,魏晓奕,等. 超高效液相色谱-质谱法测定豆芽中多菌灵、2,4-二氯苯氧乙酸、恩诺沙星残留[J]. 食品科学,2014,35(22):169-175.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检验[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部. GB 2763—2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社,2014.

## 实验技术与方法

# 免疫亲和柱净化-高效液相色谱-串联质谱法 测定鱼肉和肝脏中河鲀毒素

岳亚军,张律,游杰,夏伟,陈戊申,张风雷

(深圳市罗湖区疾病预防控制中心,广东 深圳 518020)

**摘要:**目的 采用免疫亲和柱净化鱼肉和肝脏中的河鲀毒素,建立高效液相色谱-三重四级杆质谱串联(LC-MS/MS)方法检测鱼肉和肝脏中的河鲀毒素,为水产品中的河鲀毒素检测提供方法依据。方法 选用 Zic-Hilic 色谱柱(150 mm × 2.1 mm, 5 μm),以 10 mmol/L 甲酸铵-0.1% 甲酸-乙腈为流动相,采用梯度洗脱进行分离。样品用 1% 乙酸-甲醇沉淀蛋白提取,上清液加入 PBS 缓冲液后经免疫亲和柱净化,将洗脱液氮吹至干定容后上机测定。多重反应监测(MRM)方式检测。结果 河鲀毒素的线性范围为 1.0 ~ 1 000.0 ng/ml,鱼肉和肝脏中河鲀毒素的检出限分别为 0.3 和 0.2 μg/kg,回收率在 52.4% ~ 72.6% 之间。结论 本方法特异性强、提取效果好、无基质抑制效应,适用于鱼肉和肝脏中河鲀毒素的痕量检测。

**关键词:**河鲀毒素;鱼;肝脏;免疫亲和柱;液相色谱-串联质谱法;基质效应;检测

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)02-0214-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.02.015

## Immunoaffinity cartridge purification-determination of tetrodotoxin in fish organizations using liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry

YUE Ya-jun, ZHANG Lv, YOU Jie, XIA Wei, CHEN Wu-shen, ZHANG Feng-lei

(Luohu Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Shenzhen 518020, China)