

同位素稀释质谱法测定鸡蛋中的三聚氰胺

汤桦¹, 陈大舟¹, 徐锐锋¹, 吴雪¹, 孙正君¹, 王覃²

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 2. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

Determination of Melamine in Egg by GC-IDMS

TANG Hua¹, CHEN Da-zhou¹, XU Rui-feng¹, WU Xue¹, SUN Zheng-jun¹, WANG Tan²

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100031, China;

2. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Abstract: The gas chromatograph-isotope dilution mass spectrometry method was presented for determination of melamine in egg. The sample was extracted by acetonitrile/water and derivatized at 70 °C for 1 h, then analyzed by GC-IDMS with VF-5 column. The detection limit is 1.5 ng·g⁻¹, and the recovery is 96.6%. This method is sensitive, accurate and suitable to determine melamine in egg.

Key words: melamine; egg; GC-IDMS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0134-02

三聚氰胺 (melamine), 是一种三嗪类含氮杂环有机化合物。是一种用途广泛的重要的氮杂环有机化工原料, 最主要的用途是作为生产三聚氰胺甲醛树脂 (MF) 的原料。研究表明, 动物长期摄入三聚氰胺会造成生殖、泌尿系统的损害^[1]。由于检测蛋白质含量一般采用凯氏氮定法, 即测定氮含量来推算蛋白质含量。只要饲料中氮含量增加, 蛋白质数值就会相应提高, 所以, 不法商人常通过添加氮含量较高三聚氰胺来提高饲料中粗蛋白的含量, 而鸡通过不断进食含三聚氰胺的饲料, 从而导致三聚氰胺聚积在鸡蛋中。

目前测定三聚氰胺的方法有高效液相色谱法^[2-5]、串联质谱检测方法^[5]、气相色谱法^[6]和气质联用法。气相色谱-质谱法测定三聚氰胺具有基质干扰较小, 重复性好, 灵敏度高等特点。本研究采用气相色谱-同位素稀释质谱法测定鸡蛋中的三聚氰胺, 采用水和乙腈作为提取溶剂, 乙腈同时沉淀蛋白, 衍生化后进行气相色谱-质谱测定。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

乙腈 (色谱纯): 默克公司产品; 吡啶 (化学纯): 北京化学试剂公司产品; 衍生化试剂 (BSTFA + 1% TMCS: bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide + 1% Trimethylchlorosilane): Supelco 公司产品。三聚氰胺纯品 (99.9%, 不确定度 0.5%, $k=2$): 中国计量科学研究院提供; 15N₃-三聚氰胺同位素标记物 (纯度 99%): Toronto Research Chemicals 公司产品。

1.2 仪器及条件

Sartorius ME 235S 天平 (最大称量 230 g, $d=0.01$ mg): 德国 Sartorius 公司产品。Agilent 6890N-5975 气相色谱-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司产品。

VF-5 色谱柱 (30 m×0.25 m×0.25 μm); 载气 (高纯氮气) 流速 1.0 mL·min⁻¹; 进样口温度 260 °C; 采用不分流进样方式, 进样量 1 μL; 程序升温: 初始温度 75 °C, 保持 1 min, 以 15 °C·min⁻¹ 速度升温至 260 °C, 保持 3 min。电子轰击 (EI) 离子源; 离子源温度 250 °C; 选择离

基金项目: 科技部专项科技工作项目 (21-08-1ZX) 资助

作者简介: 汤桦 (1977~), 女 (汉族), 山东荣成人, 助理研究员, 从事食品安全与环境中有有机污染物的质谱分析研究。E-mail: tanghua@nim.ac.cn

子检测 (SIM) 模式, 三聚氰胺检测离子 m/z 342, $^{15}\text{N}_3$ 三聚氰胺同位素检测离子 m/z 345。

1.3 实验条件

称取 5.0 g (精确至 0.001 g) 鸡蛋样品, 添加相应浓度水平的同位素稀释剂, 加入 10 mL 水, 混合均匀后, 加入 30 mL 乙腈, 涡旋混匀, 剧烈振荡 6 min, 以 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 用蒸馏水定容至 50 mL, 混匀后静置 5 min。取 1 mL 上层清液于小样品瓶中, $50\ ^\circ\text{C}$ 水浴氮气吹干, 加 300 μL 吡啶, 200 μL 衍生化试剂, 涡旋 1 min, 用封口膜密封好样品瓶口后, 在 $70\ ^\circ\text{C}$ 水浴衍生化 45 min, 待上机检测。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和最小检出限

在 $0.01\sim 1.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 在选定的色谱条件下测定各浓度的三聚氰胺标样, 得到的色谱峰面积与三聚氰胺的质量浓度呈线性关系, 其中 y 代表峰面积, x 代表三聚氰胺的系列标准溶液浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 三聚氰胺的回归方程和相关系数为 $y=829.3x-12\ 410$, $r=0.999$, 其线性响应范围完全满足测定的要求。逐级稀释标准溶液, 分别添加到样品中, 依照 1.3 方法进行前处理并测定, 按 3 倍信噪比的方法, 得到最低检出限为 $1.5\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 回收率和重复性

实验考察了添加浓度水平分别为 $10.0\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 三聚氰胺在鸡蛋中的回收率, 每个样品重复测定 6 次, 得到的平均回收率为 96.6%, 相对标准偏差 (RSD) 为 4.6%。

2.3 实际样品测定

从超市和农贸市场采集 12 个鲜鸡蛋样品, 采用上述方法测定, 均未检测出三聚氰胺。

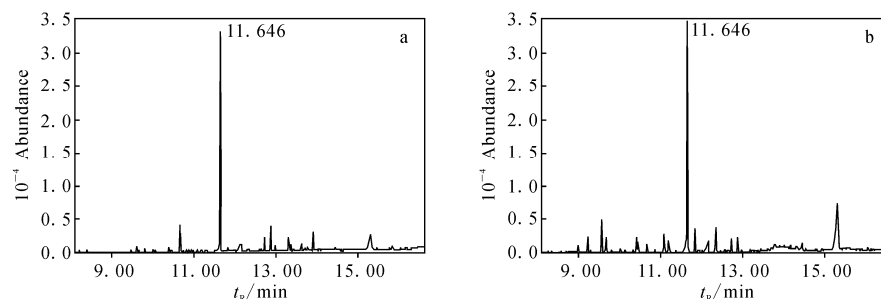


图 1 鸡蛋中添加三聚氰胺及其 $^{15}\text{N}_3$ 同位素稀释剂的选择离子质谱图

3 结论

本研究建立了鸡蛋中三聚氰胺检测的同位素稀释质谱法, 确定了标准曲线的直线范围为 $0.01\sim 1.00\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$, 方法最低检出限为 $1.5\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。利用本方法测定了鸡蛋样品, 结果表明: 本方法具有操作简便、准确、高效的特点, 能够满足鸡蛋中三聚氰胺残留的检测要求。

参考文献:

- [1] 职爱民, 邓瑞广, 刘庆堂, 等. 三聚氰胺的毒害作用及其残留检测[J]. 中国饲料, 2009, 2: 38-40.
- [2] ZHANG L, WU L L, WANG Y P, et al. Melamine-contaminated milk products induced urinary tract calculi in children[J]. 2009, 5(1): 31-35.
- [3] 国家饲料质量监督检验中心. NY/T 1372—2007饲料中三聚氰胺的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22388—2008原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 中国计量科学研究院, 陕西出入境检验检疫局. GB/T 22400—2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 许世富, 汤春莲. 高效液相色谱法和气相色谱质谱法测定生鲜牛乳中三聚氰胺残留量[J]. 中国兽药杂志, 2008, 12: 27-30.