

## 采用 QuEChERS 和 LC/MS/MS 方法检测橙汁中的多菌灵



近期，可口可乐公司在橙汁中发现未经许可的杀菌剂，并向美国食品与药物管理局(FDA)报告。此次检出杀菌剂多菌灵的橙汁，原料橙来自巴西，当地多菌灵多用于杀灭霉菌，但实验时发现，该物质有导致动物肝癌病变的高风险。这一事件引发了外界对中国橙汁饮料食品安全的担忧。中国是巴西橙汁第四大进口国，据悉，中国市场现售的熟知品牌橙汁，不同程度地兑入了巴西橙汁。

目前，国内对于果汁中多菌灵的检测主要依据SN/T 1753-2006《进出口浓缩果汁中噻菌灵、多菌灵残留检测方法高效液相色谱法》，赛分科技日前建立了采用QuEChERS和LC/MS/MS检测橙汁中多菌灵的方法，不仅操作上更加快速简单，而且大大提高了目标物质的检出限（多菌灵检测限达到ppb级）。

### 产品描述

ECQUEU750CT-MP 50 mL离心管，每袋包含4 g MgSO<sub>4</sub>，1g NaCl，500 mg 柠檬酸二钠和1 g 柠檬酸三钠  
CUMPSC18CT 2mL 微离心管装有 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA、50 mg 封尾 C18

### 样品前处理

1. 向 50mL 离心管中加入 10 mL 橙汁，涡流混匀、平衡 15 min。
2. 加入 10 mL 乙腈混合。加入盐包 (ECQUEU750CT-MP)，剧烈振荡 1min，然后在 20 °C，5000 rpm 转速下离心 5 min。下面是经过 QuEChERS 提取后的样品图片，上层是乙腈提取液。
3. 移取 1 mL 提取液至装有 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA、50 mg 封尾 C18 的 2 mL 微离心管中 (CUMPSC18CT)
4. 振摇 1 min 后在 10000 rpm 转速下离心 5 min。移取 0.5 mL 提取液至 2 mL 自动进样瓶。加入 25  $\mu$ L 1 ppm 三苯基磷酸酯 (TPP)，然后进行 LC/MS/MS 分析。



### 液相色谱-串联质谱条件

色谱柱: Sepax HP-C18, 2.1\*100 mm, 3  $\mu$ m, 120 Å

柱温: 室温

进样体积: 10  $\mu$ L (15 °C)

流动相:

A: 0.1% 甲酸溶液

B: 含 0.1% 甲酸的甲醇溶液

流速: 200  $\mu$ L/min

电离模式: 电喷雾离子源 (ESI)

离子极化方式: 正离子 ESI

电喷雾电压: 3000 V

流动相梯度程序

时间 (min)	%A	%B
0	50	50
3	0	100
8	0	100
9	50	50
14	50	0

离子传输毛细管温度: 350 °C

扫描方式: 选择反应监测 (SRM, 0-10 min)

碰撞诱导裂解 (CID) 条件: 1.5 mTorr 氦气



雾化气压力 (N<sub>2</sub>): 40 psi

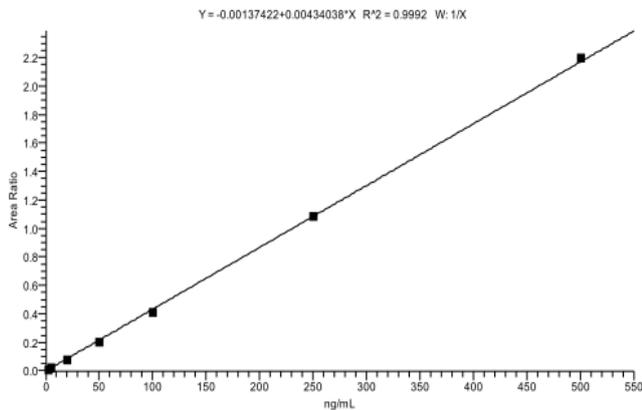
SRM模式下监测的跃迁过程如下:

辅助气(N<sub>2</sub>)压力: 10 psi

化合物	母离子	子离子1	碰撞能量(CE)	子离子2	碰撞能量(CE)	S-Lens	驻留时间 (s)
多菌灵	92.093	132.080	29	160.080	17	81	0.2
TPP (内标)	327.093	77.020	37	152.070	33	98	0.10

## 数据分析及实验结果

多菌灵的基质匹配校准曲线:



多菌灵的准确度和精密度数据

加标浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD%(n=4)
10	96.6	4.5
50	100.2	3.4
250	103.7	2.1

线性范围是2-500 ng/mL, R<sup>2</sup> = 0.9992。检出限 (LOD)

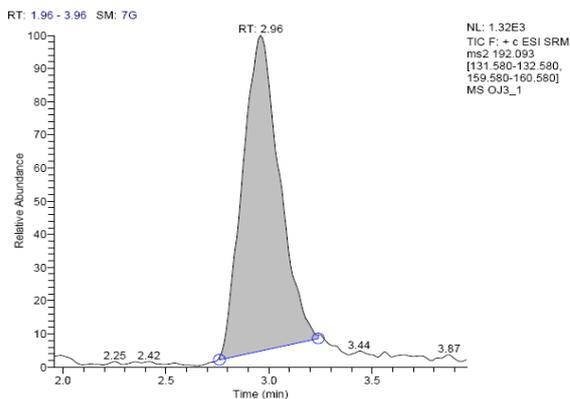
和定量限(LOQ)分别是0.4 和1.4 ng/mL。

按照优化的方法, 对三家知名品牌的橙汁进行了检测, 结果见下表:

样品	样品描述	检测到的多菌灵含量
样品1	100% 鲜橙汁-品牌A	< 1.4 ng/mL
样品2	橙汁-品牌B	< 1.4 ng/mL
样品3	含果粒的橙汁-品牌B	5.3 ng/mL
样品4	纯果乐 (低酸) -品牌C	< 1.4 ng/mL
样品5	橙汁-品牌B	< 1.4 ng/mL
样品6	纯果乐 (含一些果粒) -品牌C	< 1.4 ng/mL

这六种橙汁样品每种平行测定3次。仅在样品3 (含果粒的橙汁-品牌B) 中检出多菌灵, 含量为5.3 ng/mL, 远低于欧盟规定的最大允许量 200 ppb。图1为空白样品3 (a) 和加标样品3 (50 ng/mL) 中多菌灵的色谱图。

(a)



(b)

