DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250801002
引用格式: 殷耀, 马晶晶, 袁娟, 等. 氨基功能化磁性纳米材料净化-高效液相色谱-串联质谱法测定肉类中氟虫腈及其代谢物的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(1): 218–224.
YIN Y, MA JJ, YUAN J, *et al*. Determination of fipronil and its metabolites in meat by amino functionalized magnetic nanomaterials purification-high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(1): 218–224. (in Chinese with English abstract).

氨基功能化磁性纳米材料净化-高效液相色谱-串联质谱法测定肉类中氟虫腈及其代谢物的含量

殷 耀[1#], 马晶晶[1#], 袁 娟[1], 张晓燕[1], 黄佳敏[1], 李青飞[1], 刘 莹[1], 许 暄[1], 刘 芸[1*], 崔凤云[2]

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 南京 210001; 2. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100000)

摘 要: 目的 建立氨基功能化磁性纳米材料净化-高效液相色谱-串联质谱法测定肉类中氟虫腈及其代谢物的含量。**方法** 样品经乙腈-水超声提取, 提取液经氨基功能化磁性纳米材料净化, 氮吹后, 用乙腈水溶液 7:3 (*V*:*V*)定容并溶解残渣。待测液以甲醇和水为流动相, 采用 C_{18} 色谱柱作为分析柱, 在电喷雾负离子模式下, 用多反应监测模式进行数据采集, 外标法定量。**结果** 在所建立的条件下, 目标物质得到很好分离, 在质量浓度 1.0~20.0 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数(r^2)大于 0.99, 检出限为 0.2 μg/kg, 定量限为 0.5 μg/kg。通过加标验证, 3 个加标水平下的回收率范围为 79.94%~94.52%, 相对标准偏差为 2.95%~8.22%。**结论** 与传统前处理方法相比, 该方法利用磁吸架吸磁, 省去离心的操作步骤、节约时间、重现性好、检测成本低, 可以用于肉类中氟虫腈及其代谢物的测定, 为市场中肉类中氟虫腈及代谢产物的残留监测提供技术支撑。

关键词: 氟虫腈及其代谢物; 氨基功能化磁性纳米材料; 高效液相色谱-串联质谱法; 肉类

Determination of fipronil and its metabolites in meat by amino functionalized magnetic nanomaterials purification-high performance liquid chromatography-mass spectrometry

YIN Yao[1#], MA Jing-Jing[1#], YUAN Juan[1], ZHANG Xiao-Yan[1], HUANG Jia-Min[1], LI Qing-Fei[1], LIU Ying[1], XU Xuan[1], LIU Yun[1*], CUI Feng-Yun[2]

(1. *Animal*, *Plant and Inspection Center*, *Nanjing Customs*, *Nanjing* 210001, *China*; 2. *Science and Technology Research Center of China Customs*, *Beijing* 100000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of fipronil and its metabolites in meat by amino

收稿日期: 2025-08-01
基金项目: 海关总署科研项目(2024HK307); 南京海关科研项目(2024KJ25)
#殷耀和马晶晶为共同第一作者
第一作者: 殷耀(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: yinyao2300@126.com
马晶晶(1993—), 女, 工程师, 主要研究方向为农兽药残留分析。E-mail: 13721099372@163.com
***通信作者:** 刘芸(1985—), 女, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品掺假鉴别研究及农兽药残留分析。E-mail: 412502603@qq.com

functionalized magnetic nanomaterials purification-high performance liquid chromatography-mass spectrometry. **Methods** The samples were ultrasonically extracted with acetonitrile-water. The extract was purified by amino-functionalized magnetic nanoparticles, and then concentrated under nitrogen. The residue was dissolved in acetonitrile-water (7:3, *V*:*V*) to a final volume. The analyte solution was analyzed using a C_{18} column with methanol and water as the mobile phase under negative electrospray ionization mode. The data was collected using the multi reaction monitoring mode. The samples were analyzed based on the external standard method. **Results** Under the established conditions, the target substances were well separated and showed a good linear relationship within the range of 1.0–20.0 ng/mL, with a correlation coefficient (r^2) greater than 0.99. The limit of detection was 0.2 μg/kg and the limit of quantitation was 0.5 μg/kg. Through spiked recovery experiments, the recovery rates at 3 spiked levels ranged from 79.94% to 94.52%, with relative standard deviations of 2.95% to 8.22%. **Conclusion** Compared with traditional pretreatment methods, the proposed method utilizes a magnetic suction frame to absorb magnetism, which can eliminate the centrifugation steps, save time, ensure good reproducibility and reduce detection costs. The proposed method can be used to determine fipronil and its metabolites in meat. The establishment method can provide technical support for monitoring the residues of fipronil and its metabolites in meat on the market supervision.

KEY WORDS: fipronil and its metabolites; amino functionalized magnetic nanomaterials; high performance liquid chromatography-mass spectrometry; meat

0　引　言

氟虫腈属于一种在世界范围内被广泛应用的高效杀虫剂, 主要通过胃毒作用来杀灭害虫[1]。大剂量摄入会对人的肝脏、肾脏产生一定的危害[2–3]。氟虫腈在环境中化学性质不稳定, 可以通过图 1 等一系列化学反应, 生成氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈亚砜等代谢产物[4]。有研究表明, 氟虫腈其代谢物的毒性远高于其母体本身, 对人体的内分泌系统破坏性也更强, 且在环境中具有一定的持久性[5–6]。目前仍有报道我国农产品中有检出氟虫腈及其代谢物的情况[7–9], 表明我国的氟虫腈的使用及农产品的安全性仍然需要持续监控。尤其在畜禽养殖时, 农场主为了防止动物患病, 会超范围使用氟虫腈用于农场的杀灭寄生虫和清洁消毒。使用的氟虫腈会残留于饲料、环境、泥土和水中, 随后被畜禽吸收或食用进入体内, 并在动物体内不断积累, 最终造成畜禽及其产品中氟虫腈及其代谢物残留的现象。另外, 在养殖过程中, 动物接触或食用被氟虫腈污染的农产品, 也会造成目标物在体内积累, 通过食物链逐级富集, 最终对人类的人身安全产生危害[10–14]。因此对肉中氟虫腈及其代谢物的残留情况进行监控, 关系到人类的身体健康和畜禽养殖业的健康发展。

考虑到氟虫腈及其代谢物的危害性, 欧盟等国家和地区对于禽类食品设定了最大残留量(maximum residue limit, MRL)。国际食品法典委员会规定了肉中氟虫腈的 MRL 值为 0.02 mg/kg[15], 欧盟规定食品中氟虫腈和氟虫腈砜总计的 MRL 仅为 0.005 mg/kg[16], 美国的相关标准规定为 0.03 mg/kg[17]。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定肉类氟虫腈的最大残留限量 0.01 mg/kg, 但该标准中仅规定了肉中氟虫腈的残留限量, 但是没有提及肉中氟虫腈及其代谢物的检测标准。目前, 我国针对氟虫腈的检测标准包括 GB 23200.115—2018《食品安全国家标准 鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》、GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》、GB 23200.34—2016《食品安全国家标准 食品中涕灭砜威、吡唑醚菌酯、嘧菌酯等 65 种农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》等, 这些标准体系主要集中在鸡蛋、植物源性食品、水果和蔬菜等基质中氟虫腈的检测, 尚未有针对肉基质中氟虫腈及其代谢物的检测标准。目前暂无针对肉基质中氟虫腈及其代谢物的成熟稳定的检测方法可以被标准采用。因此, 建立肉中氟虫腈及其代谢物的检测方法非常有必要。

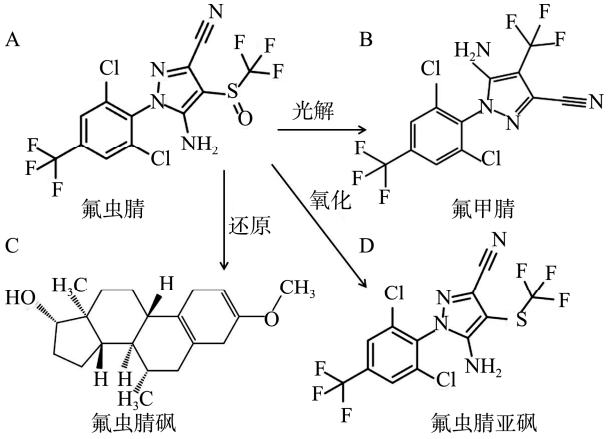

图 1　氟虫腈及其代谢物的结构

Fig.1　Structure of fipronil and its metabolites

查阅文献资料，发现针对氟虫腈及其代谢物的检测方法，主要有气相色谱法[18–21]、气相色谱-质谱法[22–25]、液相和液相色谱-质谱法[26–29]等。但针对肉基质中氟虫腈及其代谢物检测方法的文献报道并不多。戴尽波等[27]采用 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定禽类中的氟虫腈及代谢物；韦娜等[28]也采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测禽源性食品中氟虫腈及其代谢物。两者均采用了 QuEChERS 前处理方式。这种前处理方法用于肉中氟虫腈的检测，存在杂质干扰多、检测灵敏度低等问题，不能更好地满足检测分析要求，亟需开发一种新的前处理方法用于肉食品中氟虫腈及其代谢物的检测。基于此，本研究采用氨基功能化磁性纳米材料作为前处理方法结合高效液相色谱-串联质谱法开展了肉类中氟虫腈及其代谢物残留量的定性定量方法研究，为肉中氟虫腈及代谢产物的检测提供一种新的思路和方向。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

氟虫腈及其代谢物(氟甲腈、氟虫腈砜、氟虫腈亚砜)标准物质(质量浓度为 100 μg/mL、溶剂为乙腈(BePure)；甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)(上海安谱实验科技有限公司)；甲酸铵(色谱纯，南京化学试剂股份有限公司)；氨水(色谱纯，西陇科学股份有限公司)；甲酸(色谱纯)、C_{18} 粉末、乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary amine, PSA)填料(美国赛默飞世尔科技公司)；氯化钠(分析纯，天津市光复科技发展有限公司)；氨基功能化磁性纳米材料(中国海关科学技术研究中心)；PRIME HLB 固相萃取小柱[规格为 3CC (150 mg)，美国沃特世科技有限公司]；微孔滤膜(尼龙，0.45 μm，浙江哈迈科技有限公司)；试验用水：超纯水(自制)。

34 份肉样品，包括 8 份牛肉、8 份猪肉、8 份羊肉、5 份鸡肉和 5 份鸭肉(南京各大超市和集贸市场)。

1.2 仪器与设备

TSQ Fortis 三重四极杆质谱仪(配备 Vanquish 高效液相色谱仪和电喷雾离子源)、HERAEUS Multifuge X1R 离心机(美国赛默飞世尔科技公司)；SMATR 高纯水发生器(上海和泰仪器有限公司)；LPD2500 型多管涡旋混合仪(莱普特科学仪器有限公司)；R300 旋转蒸发仪(勒普拓仪器技术有限公司)；HERAEUS Multifuge X1R 离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)；AF-4 列阵水浴工作站(澳维仪器有限公司)；EVA 48 氮吹仪(北京普利泰科仪器有限公司)；Phenomenex Kinetex C_{18} 色谱柱(100 mm×4.6 mm, 2.6 μm，美国飞诺美公司)。

1.3 标准溶液的配制

混合标准中间溶液(质量浓度 1 μg/mL)：取混合标准储备液 100 μL(质量浓度 100 μg/mL)于 10 mL 容量瓶中，用乙腈定容至 10 mL，配制成质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准中间溶液，于 4 ℃以下冰箱中保存，有效期 3 个月。

标准工作溶液：吸取上述混合标准中间溶液 10、20、500、100、200 μL，用 7:3 (*V*:*V*)的乙腈-水溶液稀释并定容至 10 mL 容量瓶中，配制质量浓度为 1、2、5、10、20 ng/mL 的氟虫腈及其代谢物的系列标准工作溶液，现用现配。

1.4 样品前处理

氨基功能化磁性纳米材料前处理：称取 2 g 试样(精确到 0.01 g)置于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 80%乙腈-水溶液 10 mL(乙腈:水，8:2, *V*:*V*)，涡旋振荡 1 min，超声提取 20 min，以 10000 r/min 离心 5 min，收集上清液于装有 100 mg 磁性材料的 15 mL 离心管中，涡旋混合后用吸磁架吸磁，吸取全部清夜，氮吹至近干，加乙腈-水(7:3，*V*:*V*)定容至 1 mL，涡旋混合 30 s，过滤膜后装瓶，待测。

PRIME HLB 前处理：称取 2 g 试样(精确到 0.01 g)置于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 80%乙腈-水溶液 10 mL(乙腈:水，8:2, *V*:*V*)，涡旋振荡 1 min，超声提取 20 min，以 10000 r/min 离心 5 min，收集上清液直接加载到 6 cc (150 mg) PRIME HLB 上，收集流出液至氮吹管中，氮吹至近干，加乙腈-水(7:3, *V*:*V*)定容至 1 mL，涡旋混合 30 s，过滤膜后装瓶，待测。

QuEChERS 前处理：取 2 g 试样(精确到 0.01 g)置于 50 mL 离心管中，加入 1 g 氯化钠，加入 10 mL 80%乙腈-水溶液 10 mL(乙腈:水，8:2, *V*:*V*)，涡旋振荡 1 min，超声提取 20 min，以 10000 r/min 离心 5 min，收集上清液，将上清液转移到 50 mL 离心管中，加入基质分散固相萃取填料(50 mg C_{18}、900 mg $MgSO_4$)，涡旋混匀 3 min，离心，上清液收集至氮吹管中，氮吹至近干，加乙腈-水(7:3, *V*:*V*)定容至 1 mL，涡旋混合 30 s，过滤膜后装瓶，待测。

1.5 色谱及质谱条件

1.5.1 色谱条件

色谱柱：Phenomenex Kinetex C_{18} (100 mm×4.6 mm, 2.6 μm)；柱温：25 ℃；进样量：10 μL；流动相：A 相：水；B 相：甲醇；流速：0.6 mL/min；梯度洗脱程序：0~2.0 min, 60% B; 2.0~4.0 min, 60%~95% B; 4.0~6.0 min, 95% B; 6.0~6.5 min, 95%~60% B; 6.5~8.0 min, 60% B。

1.5.2 质谱条件

电喷雾离子源，模式为负离子；扫描方式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)；离子源温度为 300 ℃；毛细管电压为 3.5 kV；鞘气流速为 40 μL/min；辅助气流速为 15 μL/min；脱溶剂气温度为 350 ℃；4 种化合物的离子对参数见表 1。

1.6 数据处理

所有表格和图均采用 Office 2024 版本自带的 Word(版本号：14.0.7268.5000)、Excel(版本号：14.0.7268.5000)完成；

数据均采用 6 平行。

2　结果与分析

2.1　仪器条件的优化

2.1.1　质谱参数的优化

将氟虫腈及其 3 种代谢物的标准溶液采用流动注射方式直接进质谱, 首先由质谱的全扫描模式确定其目标物质的母离子, 再对选择的母离子扫描二级质谱, 从而得到产物离子, 继续优化参数, 得到目标物的二级质谱图。通过 MRM 选择丰度较高的离子对为定性定量离子对, 并对其碰撞能量等条件进行优化, 具体参数如表 1 所示。

表 1　目标物的离子对、碰撞能和保留时间参数
Table 1　Monitoring ion pairs, collision energy and retention times of target compounds

目标物	保留时间/min	母离子 (*m*/*z*)	子离子 (*m*/*z*)	碰撞能/eV
氟虫腈	4.82	434.9	249.8*	25
	4.82	434.9	329.8	10
氟甲腈	5.03	386.9	281.0*	30
	5.03	386.9	350.8	10
氟虫腈砜	5.23	450.9	243.8*	45
	5.23	450.9	281.8	20
氟虫腈亚砜	5.28	418.9	261.8*	25
	5.28	418.9	382.8	25

注: *为定量离子。

2.1.2　色谱条件的优化

氟虫腈及其代谢物的结构如图 1 所示, 其化学结构中均含有多个氟原子和氯原子, 在质谱中容易形成负离子, 因此选用电喷雾负离子模式分析氟虫腈及其代谢物。通常在负离子模式下, 流动相中适当填加氨水或者乙酸铵可以改善电离效果, 提高目标物的分析灵敏度。本研究分析比较了 4 种流动相体系的电离效果, 包括乙腈-水、甲醇-水、甲醇-0.03%氨水、甲醇-2 mmol/L 乙酸铵。将 4 种化合物在乙腈-水体系的峰面积做基准, 在其他流动相时目标物的响应值与其作比较, 得到相对峰面积。

如图 2 所示, 在甲醇-乙酸铵体系下, 4 种化合物的相对峰面积最低, 效果也最差; 氟虫腈和氟虫腈砜在甲醇-水和乙腈-水 2 种流动相中, 相对峰面积无显著性差异, 氟甲腈和氟虫腈亚砜在流动相为甲醇-水中的相对峰面积最高。因此最终选择甲醇-水作为流动相进行后续研究。

2.1.3　定容溶剂的优化

不同溶剂系统与色谱柱填料的相互作用力不同, 导致洗脱速度不一样, 从而峰面积也有差异。溶剂对峰面积有比较大的影响, 特别是在峰位出现位移时表现的更明显。因此, 在色谱分析中, 为了确保峰面积的准确性和重现性, 选择合适的定容溶剂至关重要。

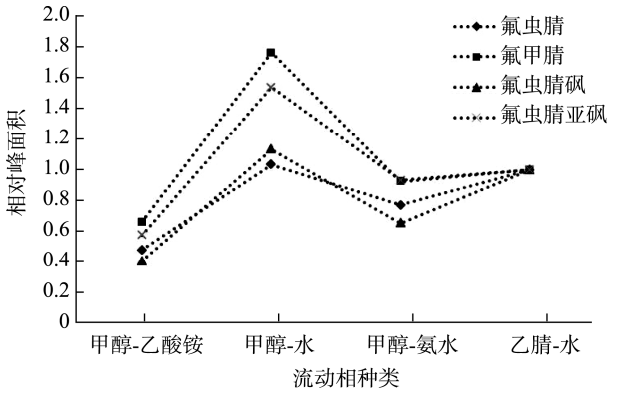

图 2　氟虫腈及其代谢物在 4 种不同流动相下的相对响应值
Fig.2　Relative response values of fipronil and its metabolites under 4 kinds of different mobile phases

本研究分析了不同比例乙腈-水(1:0、7:3、1:1、3:7、0:1, *V*:*V*)定容时氟虫腈及其代谢物的相对峰面积, 结果如图 3 所示。当乙腈-水比例小于等于 7:3 (*V*:*V*)时, 各个化合物的相对峰面积差异不大, 当乙腈-水比例为(7:3, *V*:*V*)时, 各个化合物的相对峰面积基本达到最大值; 当用纯乙腈定容时, 各化合物的相对峰面积反而最小。这种现象可能是溶剂效应引起的, 样品溶剂与流动相之间的极性不匹配, 导致色谱行为异常。因此最终选择乙腈-水比例为 7:3 (*V*:*V*)为定容溶液, 也与初始流动相比例相似。本研究与韦娜等[28]的乙腈-水(1:1, *V*:*V*)定容溶剂有所不同, 这可能与实验室条件有关系, 韦娜等[28]采用的是 waters 仪器, 而本研究采用的是赛默飞仪器; 韦娜等[28]采用的流动相为乙腈和水, 而本研究采用的流动相为甲醇和水, 这些都可能导致本研究的仪器条件下, 乙腈-水(7:3, *V*:*V*)作为定容溶剂, 各目标物响应值整体较高。

在优化的色谱质谱条件下, 氟虫腈及其代谢物的提取离子流色谱图如图 4 所示, 明显看出目标物质得到较好分离, 且在标准曲线最低点质量浓度为 1 ng/mL 时, 响应值均较高, 该条件可以用于后续分析。

2.2　前处理方法优化

2.2.1　提取溶剂的优化

根据氟虫腈及其代谢物化学结构可知, 目标物极性较小, 更容易溶解在有机溶剂中。国内标准中农药的提取大都选用乙腈作为提取溶剂, 因此本研究中首先考察纯乙腈作为提取溶剂。由于肉中蛋白质含量较高, 直接加入乙腈后, 样品呈现整个团装, 不易分散开来, 会导致溶剂跟样品接触不充分, 提取效果不理想。提取溶剂中加入一定量的水提取, 有助于试样中各种化合物的分散或溶解, 可明显提高溶剂对目标化合物的提取效率。最终选用 7:3 (*V*:*V*)

的乙腈-水溶液作为提取溶剂。

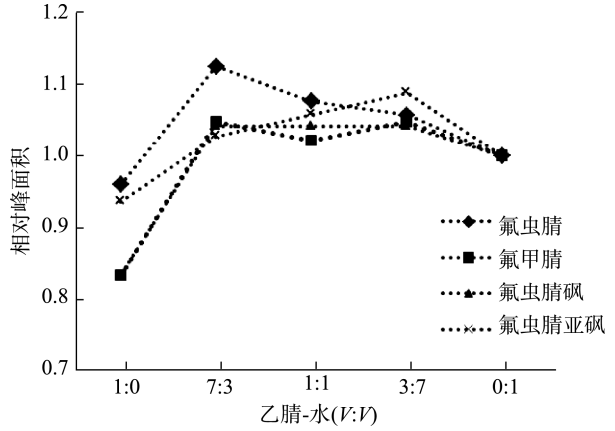

图 3 氟虫腈及其代谢物在不同比例定容溶剂的相对响应值

Fig.3 Relative response values of fipronil and its metabolites in different proportions of solvents

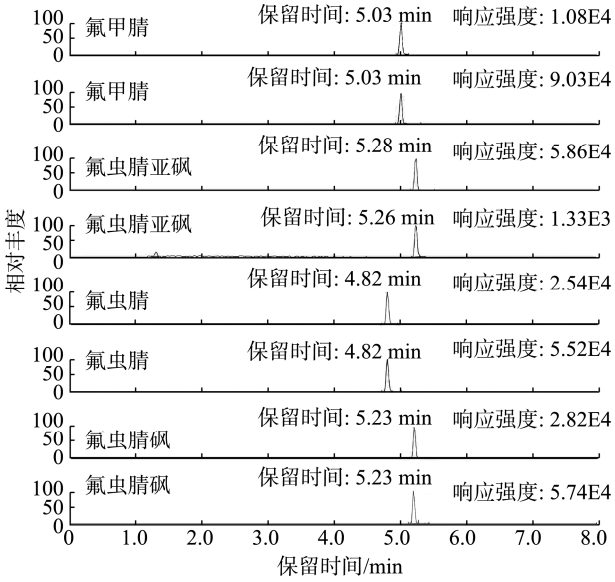

图 4 氟虫腈及其代谢物在优化条件下的色谱图

Fig.4 Chromatograms of fipronil and its metabolites under optimized conditions

2.2.2 氨基功能化磁性纳米材料质量的优化

氨基功能化磁性纳米材料主要用于富含脂肪类化合物食品的净化[30]。因此本研究考察了磁性纳米材料加入量为 30、60、100、150、200 mg 时对氟虫腈及其代谢物提取效率的影响，以回收率为评价指标。结果如表 2 所示，随着磁性材料的加入量增大，靶标物质的响应值也越大，其回收率也逐渐增大。当磁性纳米材料的加入量为 100 mg 时，除氟虫腈砜外，其他目标物的回收率达到最大，再增加磁性纳米材料的质量，回收率不再明显增加，因此，最终本研究选用的氨基功能化磁性纳米材料的加入量为 100 mg。

表 2 优化氨基功能化磁性纳米材料加入的量

Table 2 Optimize the amount of amino functionalized magnetic nanomaterials added

加入量/mg	回收率/%			
	氟虫腈	氟甲腈	氟虫腈砜	氟虫腈亚砜
30	68.9	67.7	66.1	70.3
60	84.4	85.9	85.6	86.8
100	94.5	93.8	94.0	96.1
150	93.7	93.1	94.2	95.8
200	94.0	92.8	93.7	95.5

2.2.3 与传统前处理方法的比较

传统除去样品中脂肪和蛋白质的方法有 QuEChERS 和 PRIME HLB 法，本研究对氨基功能化磁性纳米材料前处理与传统方法进行了比较，以氟虫腈及其代谢物的回收率作为评价指标，结果如图 5 所示，氨基功能化磁性材料前处理有明显的优势，回收率明显最高。氨基功能化磁性材料在前处理时，操作也较简单，可以利用吸磁架吸磁，节省操作时间。与传统的固相萃取技术相比，功能化磁性材料的使用可以省去样品离心的过程，简化了前处理步骤，且磁性材料可以经过适当丙酮和乙醇的冲洗重复使用，降低成本并减少废弃物的产生。

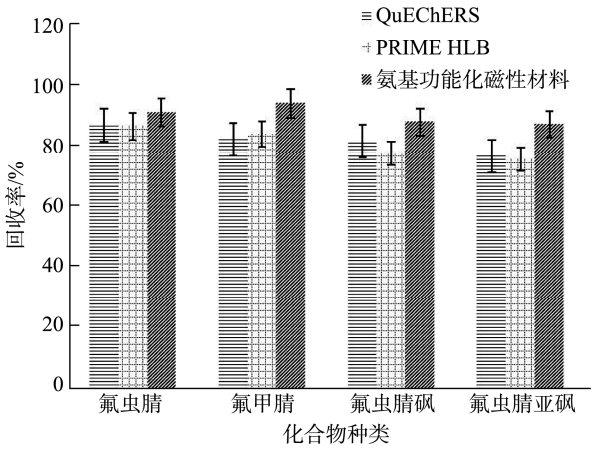

图 5 3 种前处理方法的比较

Fig.5 Comparison of 3 kinds of preprocessing methods

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围及检出限

在 1.5 色谱质谱条件下，对氟虫腈及其代谢物的标准溶液进行了测定，采用外标法定量。以靶标物质对应的质量浓度为横坐标(X, ng/mL)，靶标物质对应的定量峰面积为纵坐标(Y)，进行线性回归分析，并以信噪比 $S/N \geqslant 3$ 对应标准溶液的浓度为检出限(limit of detection, LOD)，以信噪比 $S/N \geqslant 10$ 对应标准溶液的浓度为定量限(limit of

quantitation, LOQ)。结果如表 3 所示, 氟虫腈及其代谢物在质量浓度为 1.0~20.0 ng/mL 范围内有良好的线性关系, 相关系数(r^2)值均大于 0.99, 该方法 LOD 为 0.2 μg/kg, LOD 为 0.5 μg/kg, 满足实验要求。

2.3.2　回收率和精密度

依据 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》进行低、中、高浓度水平加标试验。在空白牛肉样品中分别添入 0.5、2.5、10.0 μg/kg 等 3 个不同浓度水平的氟虫腈及其代谢物的混合标准溶液, 每个水平的样品做 6 个平行样测试, 结果表明: 3 个添加水平的平均回收率范围为 79.94%~94.52%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 2.95%~8.22%, 具体如表 4 所示。表明所建立的方法准确度和精密度均满足分析检测要求。

2.4　实际样品的检测

采用上述建立的方法对南京集贸市场上购置的 34 份肉样品, 对氟虫腈及其代谢物进行了分析检测。结果表明, 其中 2 份牛肉样品中均有检出氟虫腈及其代谢物, 具体数值如表 5 所示。根据 GB 2763—2024《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对肉中氟虫腈中的规定, 结果以 4 种化合物之和计算, 且最大残留限量为 0.01 mg/kg。虽然这两份牛肉样品中氟虫腈及其代谢物含量不超过 MRL 0.01 mg/kg, 但也给消费者和执法部门发出预警。在后续的市场监督风险监测中, 可以重点筛查肉中的氟虫腈及其代谢物, 保障消费者食品安全; 也给牧场厂主敲响警钟, 这一结果可能是牛在饲养过程中食用了被氟虫腈污染的环境或者饲料所致, 需要重点关注蓄禽的养殖环境及饲料安全。

表 3　氟虫腈及其代谢物的线性方程、相关系数(r^2)、LODs 和 LOQs

Table 3　Correlation equations, coefficients, LOQs and LODs of fipronil and its metabolites

分析物	回归方程式	相关系数(r^2)	线性范围/(ng/mL)	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
氟虫腈	Y=6.852 e^4X+3.522e^4	0.9966	1.0~20.0	0.2	0.5
氟甲腈	Y=6.441 e^4X+5.181e^3	0.9981	1.0~20.0	0.2	0.5
氟虫腈砜	Y=4.156e^4X+1.984 e^4	0.9993	1.0~20.0	0.2	0.5
氟虫腈亚砜	Y=4.740 e^4X+4.156e^4	0.9973	1.0~20.0	0.2	0.5

表 4　牛肉样品中氟虫腈及其代谢物加标回收率和精密度(n=6)

Table 4　Recovery rates and precision of spiked fipronil and its metabolites in beef samples (n=6)

分析物	0.5 μg/kg		2.5 μg/kg		10.0 μg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
氟虫腈	82.59	8.22	87.72	5.44	93.53	4.53
氟甲腈	80.33	7.89	88.54	4.89	93.30	3.89
氟虫腈砜	79.94	6.87	86.47	5.93	92.78	2.95
氟虫腈亚砜	81.58	7.59	87.44	4.74	94.52	4.02

表 5　实际肉中氟虫腈及其代谢物的检测数值(μg/kg)

Table 5　Detection values of fipronil and its metabolites in actual poultry meat (μg/kg)

样品名称	氟虫腈	氟甲腈	氟虫腈砜	氟虫腈亚砜	合计
牛肉样品-1	0.91	1.22	3.45	未检出	5.58
牛肉样品-2	2.20	2.27	4.23	未检出	8.70

3　结　论

本研究将新型氨基功能化磁性纳米材料肉类用于肉类样品前处理中。样品由乙腈-水超声提取, 提取液经氨基功能化磁性纳米材料净化, 氮吹后, 用比例为 7:3 (V:V)的乙腈水溶液定容并溶解残渣。目标物在电喷雾负离子模式下, 用 MRM 模式进行数据采集, 用甲醇-水为流动相进行色谱分离, 外标法定量。与传统 QuEChERS 和 PRIME HLB 前处理方法相比, 氨基功能化磁性材料前处理有明显的优势, 靶标物的回收率最高。氨基功能化磁性材料在前处理时, 操作也较简单, 可以利用吸磁架吸磁, 省去样品离心的过程, 节省操作时间。该方法可以用于实际肉样品中氟虫腈及其代谢物的测定。本方法前处理快速、操作简单、基质干扰小, 经方法学验证, 该方法的灵敏度、精密度、准确度均符合肉中氟虫腈及其代谢物残留检测的要求, 可以为市场中肉中氟虫腈及代谢产物的残留监测提供技术支撑, 为有效防范健康风险提供了一种高效、可靠的分析方法。

参考文献

[1] 郭宏斌, 彭侃霖, 吴金玲, 等. 鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留分析方法[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(4): 158–163.
GUO HB, PENG KL, WU JL, *et al*. Method for residual analysis of fipronil and its metabolites in eggs [J]. Food Research and Development, 2024, 45(4): 158–163.

[2] HURLEY PM, HILL RN, WHITING RJ. Mode of carcinogenic action of pesticides inducing thyroid follicular cell tumors in rodents [J]. Environmental Health Perspective, 1998, 106(8): 437–446.

[3] 马丽莎, 郑光明, 尹怡, 等. 固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定稻渔水体中氟虫腈及其代谢物[J]. 分析测试学报, 2022, 41(11): 1678–1683.
MA LS, ZHENG GM, YIN Y, *et al*. Determination of fipronil and its metabolites in rice fishing water samples by SPE-UPLC-MS/MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(11): 1678–1683.

[4] 朱小委. 气相色谱法测定菜心中氟虫腈及其代谢物[J]. 吉林农业, 2019(6): 65–66.
ZHU XW. Determination of fipronil and its metabolites in vegetable heart by gas chromatography [J]. Jilin Agriculture, 2019(6): 65–66.

[5] 崔新仪, 储晓刚, 王大宁. 氟虫腈及其代谢物的研究进展[J]. 农药, 2008, 47(2): 87–89.
CUI XY, CHU XG, WANG DN. Research progress on fipronil and its metabolites [J]. Agrochemicals, 2008, 47(2): 87–89.

[6] GUYTON KZ, LOOMIS D, GROSSE Y, *et al*. Carcinogenicity of penta-chlorophenol and some related compounds [J]. Lancet Oncology, 2016, 17(12): 1637–1638.

[7] TASIC A, NESIC K, PAVLOVIC M, *et al.* Development and validation of modified QuEChERS methods for the analysis of fipronil and its metabolites in chicken meat [J]. Earth and Enviromental Science, 2021, 854(1): 1–7.

[8] 丽莎, 谢文平, 尹怡, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定稻田水产品中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 308–314.
LI S, XIE WP, YIN Y, *et al.* QuEChERS high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determination of fipronil and tts metabolites residues in rice field aquatic products [J]. Food Science, 2021, 42(14): 308–314.

[9] 郭延胜. 液相色谱-串联质谱法测定豇豆中氟虫腈及其代谢物[J].农业与技术, 2024, 44(23): 31–34.
GUO YS. Determination of fipronil and its metabolites in cowpea by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Agriculture and Technology, 2024, 44(23): 31–34.

[10] 励炯, 郑锌, 王红青, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中氟虫腈及其代谢产物[J]. 色谱, 2017(5): 12–16.
LI J, ZHENG X, WANG HQ, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in poultry eggs by dispersed solid phase extraction ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chromatograph, 2017(5):12–16.

[11] 张仙, 胡西洲, 张隽娴. QuEChERS-气相色谱/质谱法测定牛奶中氟虫腈及其代谢物的残留量[J]. 分析科学学报, 2022, 38(4): 508–512.
ZHANG X, HU XZ, ZHANG JX. Determination of fipronil and its metabolites residues in milk by a QuEChERS-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(4): 508–512.

[12] GUO HB, LIU KY, LIU YH, *et al*. Molecularly imprinted solid phase extraction for the selective determination of valnemulin in feeds with high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879(2): 181–185.

[13] DUHAN AL, KUMARI B, DUHAN S. Determination of residues of fipronil and its metabolites in cauliflower by using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 94(2): 260–266.

[14] ZHANG MY, BIAN K, ZHOU T, *et al.* Determination of residual fipronil in chicken egg and muscle by LC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1014: 31–36.

[15] Commission Codex Alimentarius. Pesticide residues in food and feed [Z]. 2025.

[16] Commission European. Pesticide residues and maximum residue levels (Part A of Annex I to Reg.396/2005) [Z].

[17] Environnmental Protection Agency. Code of federal regulations (40 CFR Part 180) 180.517 Fipronil; Tolerances for residues [Z]. 2021.

[18] 戴金凤, 黄宇翔, 陈红军, 等. GC-ECD 测定禽畜肉类中氟虫腈及其代谢产物[J]. 农药, 2024, 63(8): 592–597.
DAI JF, HUANG YX, CHEN HJ, *et al.* GC-ECD determination of fipronil and its metabolites in livestock meat [J]. Agrochemicals, 2024, 63(8): 592–597.

[19] 郭敏, 单正军, 孔德洋, 等. 固相萃取-气相色谱法测定水体中 29 种农药的残留量[J]. 农药学学报, 2011(2): 187–192.
GUO M, SHAN ZJ, KONG DY, *et al.* Determination of 29 pesticide residues in water by solid phase extraction gas chromatography [J]. Journal of Pesticide Science, 2011(2): 187–192.

[20] ZHOU YL, YUE SW, CHENG BW, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in edible oil by pollen based solid-phase extraction combined with gas chromatography-electron capture detection [J]. Food Chemistry, 2022, 377: 132–140.

[21] 王爱军. 气相色谱法检测鸡蛋中氟虫腈的残留[J]. 农产品加工, 2019(14): 233–238.
WANG AIJ. Detection of residual fipronil in eggs by gas chromatography [J]. Processing of Agricultural Products, 2019(14): 233–238.

[22] ZHAO Q, ZHOU YL, YUE SW, *et al.* Combination of modified QuEChERS and disposable polyethylene pipet assisted DLLME based on low density solvent extraction for rapid and sensitive determination of fipronil and its metabolites in eggs by GC-MS [J]. Food Analytical Method, 2021, 14(5): 1021–1032.

[23] 乔庆东, 吴云钊, 张晨, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中氟虫腈及其代谢物残留[J].中国卫生工程学, 2024, 23(6): 733–736.
QIAO QD, WU YZ, ZHANG C, *et al.* QuEChERS ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of residual fipronil and its metabolites in fruits and vegetables [J]. Chinese Health Engineering, 2024, 23(6): 733–736.

[24] 陈浩. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法测定不同基质中氟虫腈及其 3 种代谢物残留量[J]. 分析检测, 2023(9): 93–97.
CHEN H. Determination of residual levels of fipronil and its three metabolites in different matrices by QuEChERS gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. Analysis and Testing, 2023(9): 93–97.

[25] 汪春明, 李淑娟, 芦云, 等. QuEChERS 分散固相萃取-气相色谱-负化学电离质谱法测定植物油中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 分析科学学报, 2023, 39(1): 40–46.
WANG CM, LI SJ, LU Y, *et al.* QuEChERS dispersion solid-phase extraction gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry for the determination of residual fipronil and its metabolites in vegetable oil [J]. Journal of Analytical Science, 2023, 39(1): 40–46.

[26] ZHANG QY, WANG XJ, WANG XM, *et al.* Development of a pass-through SPE cartridge for the rapid determination of fipronil and its metabolites in chicken eggs by LC-MS/MS [J]. Food Analytical Method, 2021, 14(5): 922–932.

[27] 戴尽波, 沈洁, 何啸峰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测禽源性食品中氟虫腈及其代谢物[J]. 食品科学 2021, 42(2): 325–332.
DAI JB, SHEN J, HE XF, *et al*. QuEChERS ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for detecting fipronil and its metabolites in poultry derived food [J]. Food Science, 2021, 42(2): 325–332.

[28] 韦娜, 秦富, 黄恺, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定食品中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 中国口岸科学技术, 2024(6): 70–82.
WEI N, QIN F, HUANG K, *et al.* Determination of residual fipronil and its metabolites in food by QuEChERS liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. China Port Science and Technology, 2024(6): 70–82.

[29] GUO Q Z, ZHAO S, ZHANG J, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in chicken egg, muscle and cake by a modified QuEChERS method coupled with LC-MS/MS [J]. Food Additives &Contaminants: Part A, 2018, 35(8): 1543–1552.

[30] QI Y, ZHANG J, SHAN WC, *et al.* Magnetic amino-rich hyper-crosslinked polymers for fat-rich foodstuffs pretreatment in nontargeted analysis of chemical hazards [J]. Food Chemistry, 2023(425): 1–10.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)