

QuEChERS-UPLC-MS/MS法测定鸡蛋中19种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量

谭建林, 彭珍华, 赵秀琳, 马雪涛, 张雪媛, 刘晓林, 胡赠彬, 冯雷

Determination of 19 Carbamate Pesticide and Metabolites Residues in Eggs by QuEChERS-UPLC-MS/MS

TAN Jianlin, PENG Zhenhua, ZHAO Xiulin, MA Xuetao, ZHANG Xueyuan, LIU Xiaolin, HU Zengbin, and FENG Lei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030261>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中44种药物残留

Determination of 44 Drug Residues in Eggs by Purified Multi-wall Carbon Nanotubes-Ultra High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(10): 230-237

分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中6种喹诺酮类药物

Determination of 6 Kinds of Fluoroquinolones in Bean Sprouts Based on Dispersed Solid Phase Extraction UPLC-MS/MS Method

食品工业科技. 2020, 41(23): 260-265,271

固相萃取-UPLC-MS/MS法测定牛奶中氟虫腈及其代谢物残留量

Determination of Fipronil and Its Metabolites Residues in Milk by Solid-Phase Extraction-UPLC-MS/MS

食品工业科技. 2019, 40(8): 221-224

QuEChERS-UPLC-MS/MS测定火锅汤料中6种非法添加化学药物

Determination of Six Chemicals Illegally Added in Hot Pot Soup by QuEChERS Combined with UPLC-MS/MS

食品工业科技. 2020, 41(15): 256-260,267

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄中388种农药残留

Determination of 388 Kinds of Pesticide Residues in Grape by QuEChERS/UPLC-MS/MS

食品工业科技. 2019, 40(21): 256-261,267

QuEChERS-高效液相色谱柱后衍生法测定茶叶中10种氨基甲酸酯类农药残留

Simultaneous Determination of Ten Carbamate Pesticide Residues in Tea by QuEChERS-HPLC with Post-column Derivatization

食品工业科技. 2018, 39(14): 190-193



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

谭建林, 彭珍华, 赵秀琳, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法测定鸡蛋中 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 320-325. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030261

TAN Jianlin, PENG Zhenhua, ZHAO Xiulin, et al. Determination of 19 Carbamate Pesticide and Metabolites Residues in Eggs by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 320-325. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030261

QuEChERS-UPLC-MS/MS 法测定鸡蛋中 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量

谭建林, 彭珍华, 赵秀琳, 马雪涛, 张雪媛, 刘晓林, 胡赠彬, 冯雷*

(云南省产品质量监督检验研究院/国家热带农副产品监督检验中心, 云南昆明 650223)

摘要: 采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 同时测定鸡蛋中的 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量。鸡蛋样品通过乙腈提取, 分散固相萃取净化, UPLC-MS/MS 测定。19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留在 0.2~50 ng/mL 范围内线性良好 ($R^2 > 0.999$), 方法的检出限为 1.0~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在添加水平为 10、20、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 回收率为 69.3%~107.6%, 相对标准偏差低于 9.21%。该方法简单快速, 高效准确, 回收率高, 能够满足鸡蛋中 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留检测与确证的需要。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法, 分散固相萃取, 鸡蛋, 氨基甲酸酯类农药, 代谢物

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)01-0320-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030261



本文网刊:

Determination of 19 Carbamate Pesticide and Metabolites Residues in Eggs by QuEChERS-UPLC-MS/MS

TAN Jianlin, PENG Zhenhua, ZHAO Xiulin, MA Xuetao, ZHANG Xueyuan, LIU Xiaolin, HU Zengbin, FENG Lei*

(Yunnan Institute of Product Quality Supervision & Inspection, National Agricultural and Sideline Products Quality Supervision and Inspection Center, Kunming 650223, China)

Abstract: The residues of 19 carbamate pesticides and their metabolites in eggs were determined by QuEChERS-UPLC-MS/MS. Egg samples were extracted by acetonitrile, purified by dispersion solid phase extraction, and determined by UPLC-MS/MS. The linearity of 19 carbamate pesticides and their metabolites in the range of 0.2~50 ng/mL was good ($R^2 > 0.999$), and the detection limit of the method was 1.0~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries were 69.3%~107.6% and RSD was lower than 9.21% at 10, 20 and 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The method is simple, rapid, efficient and accurate with high recovery, and can meet the needs of detection and confirmation of 19 carbamate pesticides and their metabolites residues in eggs.

Key words: UPLC-MS/MS; dispersive solid phase extraction; eggs; carbamate pesticide; metabolites

氨基甲酸酯类农药杀虫效果明显, 在农业生产中应用广泛^[1], 但其对人畜有急性毒性作用, 同时农产品中残留氨基甲酸酯类农药对公众危害较大^[2-3]。因此, 我国和其他许多国家和地区对氨基甲酸酯类农药在食品中的残留制定了限量标准^[4-5], 欧盟规定禽蛋中涕灭威的最高残留量为: 0.01 mg/kg; 灭多威的最高残留量为: 0.02 mg/kg; 呋线威、丙硫克百威和残杀威的最高残留量为: 0.05 mg/kg^[3], 而我国 GB2763 规定了蛋类中丁硫克百威、灭多威、杀线威和霜霉威

的最大残留量分别为: 0.05、0.02、0.02 和 0.01 mg/kg, 其他氨基甲酸酯类杀虫剂并未作限量要求^[4]。

目前我国检测氨基甲酸酯类农药的标准主要有酶抑制法^[6-7]、液相色谱-柱后衍生法^[8-10]、气相色谱法^[11-12]、气相色谱-串联质谱法^[13-14]和液相色谱-串联质谱法^[15-19]。近年来, 一些生产者为了降低鸡的病死亡率, 在生产过程中滥用各种农药和兽药。从欧洲爆出鸡蛋中氟虫腈污染的食品安全事故^[20], 使人们对鸡蛋中农兽残的关注日益增加, 但是国内目前对鸡蛋中

收稿日期: 2021-03-22

作者简介: 谭建林 (1985-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品质量安全控制, E-mail: ynzjt@126.com。

* 通信作者: 冯雷 (1979-), 男, 硕士, 正高级工程师, 研究方向: 食品安全和理化检测, E-mail: kmfenglei@126.com。

农药残留的研究较少,主要采用气相色谱法^[21]。由于氟虫腈事件,关于鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留的研究和标准相对较多^[22-24],但目前还未有鸡蛋中氨基甲酸酯类农药的检测标准。此外,氨基甲酸酯类农药相关检测标准和应用中的前处理大多采用固相萃取小柱进行净化^[8-10,25-26],前处理成本高、耗时长、步骤繁琐,运用 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)方法对提取液进行净化,操作简单、效率高。本研究建立了同时测定鸡蛋中的 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的快速分析方法,为蛋类样品中农残标准的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鸡蛋 本地农贸市场采购(每批采购数量:1 kg);乙腈 色谱纯,德国默克集团;氯化钠 分析纯,四川西陇化工有限公司;甲酸铵 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;标准品(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):19 种氨基甲酸酯类农药(二甲威、恶虫威、残杀威、乙硫苯威、仲丁威、甲硫威、猛杀威、农虫威、甲萘威、灭多威、茚虫威、抗蚜威、乙霉威、霜霉威、丁硫克百威、异丙威、杀线威、克百威(3-羟基克百威)、涕灭威(涕灭威砜、涕灭威亚砜)) 坛墨质检科技股份有限公司。

LC-MS 8050 串联质谱仪 日本岛津公司;0.1 mg 和 0.01 mg 分析天平 瑞士梅特勒公司;TGL-20B 高速离心机 上海安亭科学仪器厂;Milli-Q 超纯水仪 德国默克化工技术有限公司;KQ-800DE 超声清洗仪 昆山市超声仪器有限公司;VORTEX2 涡旋振荡器 德国 IKA 集团;Research® plus 20~200 μL 、10~1000 μL 移液枪 德国 Eppendorf 公司;PSA/C18 净化管(100 mg/100 mg) 上海安谱实验科技股份有限公司;C18E 小柱(500 mg/6 mL) 月旭科技(上海)股份有限公司;HLB 小柱(200 mg/3 mL) 岛津(上海)实验器材有限公司;NH₂ 小柱(200 mg/3 mL) 上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 取 1 kg 鸡蛋去壳后混合均匀(GB 2763 附录 A),称取 2 g 试样至 50 mL 离心管,加入 2 g 氯化钠和 10 mL 乙腈,涡旋 2 min,冰浴冷却,8000 r/min 条件下离心 10 min,取 1.0 mL 上清液到 PSA/C18 净化管中,涡旋 1 min,静置 5 min,取上清液过 0.22 μm 有机微孔滤膜至样品瓶中,待测定。

1.2.2 标准溶液配制 标准储备液:准确移取各氨基甲酸酯类农药标准品(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

混合标准溶液:分别准确移取各氨基甲酸酯类农药标准储备液 1 mL 于 25 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成 400 ng/mL 的混合标准溶液,于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

标准工作溶液:准确移取适量混合标准溶液,用

乙腈稀释,配制成浓度为 0.2、1、5、10、20 和 50 ng/mL 的混合标准工作溶液。

1.2.3 仪器条件

1.2.3.1 色谱条件 采用 Phenomenex Kinetex 1.7 μm XB-C₁₈ 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm);柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;样品温度 8 $^{\circ}\text{C}$;流动相 A:10 mmol/L 甲酸铵溶液(含 0.1% 甲酸),流动相 B:乙腈;流速 0.4 mL/min;进样量 5 μL 。梯度洗脱程序:0 min,流动相 B:25%;0~2.8 min,流动相 B:25%~95%;2.8~4.0 min,流动相 B:95%~95%;4.1~6.0 min,流动相 B:25%~25%。

1.2.3.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI):多反应监测(MRM),雾化气流量:2.8 L/min;加热气和干燥气流量:10 L/min;接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$;DL 温度:250 $^{\circ}\text{C}$;加热块温度:400 $^{\circ}\text{C}$,接口电压:4.0 kV;碰撞气为氩气。定量离子对和定性离子对见表 1(定量及定性方法参考欧盟《食品饲料中农残分析的质量控制和方法确认的指导文件 SANTE/11945/2015》)。

1.3 数据处理

所有数据均在岛津公司的 LabSolutions Version 5.89 软件下进行采集以及对数据结果定量和定性分析,相对标准偏差实验重复为 6 次。采用 Excel 2010 进行数据统计和表格制作。

2 结果与讨论

2.1 流动相选择

一般来说,采用串联质谱法分析氨基甲酸酯类农药的流动相为 0.1% 甲酸水溶液/乙腈^[15-17],电喷雾离子源正离子模式下在流动相中加入一定量的甲酸、甲酸铵、乙酸铵等,可以增加目标离子的离子化状态,提高目标物离子化效率,改善峰形,提高分离度。本实验分别采用 A 组:0.1% 甲酸水溶液/乙腈、B 组:5 mmol/L 乙酸铵水溶液/乙腈和 C 组:0.1% 甲酸+10 mmol/L 甲酸铵溶液/乙腈作为流动相进行分析。如图 1 所示,以 5 mmol/L 乙酸铵水溶液/乙腈分析时,与 0.1% 甲酸水溶液/乙腈相比较,除霜霉威外的其他氨基甲酸酯类农药的出峰时间均缩短,灵敏度也在一定程度上提高,但霜霉威存在严重拖尾情况,这表明甲酸铵的加入可提高氨基甲酸酯类农药的灵敏度,为解决霜霉威的拖尾现象,在甲酸铵溶液中加入 0.1% 甲酸,很好的解决了该现象,最终以 0.1% 甲酸+10 mmol/L 甲酸铵溶液/乙腈作为流动相进行分析时,19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的响应相对是最高的,峰形最优,无拖尾情况,因而采用 C 组作为流动相。

2.2 净化小柱选择

本研究检测的农药在结构上有一定的相似性,但是极性相差很大,对净化小柱的选择尤为重要。HLB 小柱对碱性化合物具有高的选择性和灵敏度;NH₂ 小柱可以有效去除样品中的磺酸根离子等强阴离子和糖类等高极性有机化合物;PSA 吸附剂对脂肪族结构化合物具有较强的吸附作用;C18 可以去除

表1 化合物的离子对、线性方程、相关系数、回收率、相对标准偏差(n=6)、检出限和基质效应

Table 1 Ion pair, linear equations, correlation coefficients, recoveries, relative standard deviations (RSDs), LOD and ME for analytes (n=6)

峰号	名称	离子对 (m/z)	线性方程	相关系数 R^2	添加量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)	精密度 (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	基质效应 ME(%)
1	二氧威	224.0/122.9* 224.0/166.9	Y=8663.61X+3664.89	0.99931	10	80.3	3.59	2.0	-3.2
					20	81.5	3.16		
					50	77.2	2.14		
2	恶虫威	224.0/109.0* 224.0/166.9	Y=5361.97X+776.224	0.99979	10	80.0	9.21	2.0	-1.2
					20	81.3	6.45		
					50	72.9	3.36		
3	残杀威	210.0/110.9* 210.0/168.0	Y=9997.49X-4070.91	0.99996	10	89.8	4.30	2.0	-8.0
					20	85.6	4.02		
					50	82.9	3.09		
4	乙硫苯威	226.0/106.9* 226.0/164.0	Y=8048.64X-2944.32	0.99995	10	76.8	7.57	2.0	-7.2
					20	77.3	7.62		
					50	74.1	1.62		
5	仲丁威	208.0/94.9* 208.0/152.0	Y=5338.56X-2767.99	0.99970	10	86.6	6.92	2.0	-14.1
					20	84.7	4.53		
					50	82.9	3.54		
6	甲硫威	226.0/121.0* 226.0/169.0	Y=2985.48X-2512.39	0.99942	10	95.4	8.22	2.0	-19.7
					20	95.8	5.43		
					50	91.2	3.08		
7	猛杀威	208.0/108.9* 208.0/151.0	Y=9938.58X+1867.77	0.99963	10	78.4	7.02	1.0	-17.2
					20	81.6	3.98		
					50	80.5	4.82		
8	农虫威	400.0/238.0* 400.0/91.0	Y=98.6908X+170.701	0.99937	10	69.3	6.94	10	-19.7
					20	71.4	2.04		
					50	70.5	1.22		
9	甲萘威	202.1/145.1* 202.1/127.1	Y=2627.97X-1055.72	0.99963	10	72.9	7.28	4.0	-6.7
					20	74.8	2.47		
					50	73.2	2.60		
10	灭多威	163.1/88.1* 163.1/106.0	Y=3588.47X-944.267	0.99924	10	92.3	4.88	4.0	-6.4
					20	93.5	5.67		
					50	90.3	2.93		
11	茚虫威	528.0/150.0* 528.0/218.0	Y=2034.59X-2163.18	0.99960	10	104.8	7.36	4.0	7.4
					20	105.7	4.33		
					50	107.6	1.66		
12	抗蚜威	239.1/72.1* 239.1/182.1	Y=18827.5X+1809.84	0.99997	10	80.2	7.11	1.0	-0.1
					20	78.9	5.78		
					50	74.0	2.02		
13	乙霉威	268.1/1520* 268.1/180.1	Y=3883.34X-597.959	0.99980	10	84.3	7.26	2.0	1.7
					20	80.7	6.70		
					50	78.5	2.85		
14	霜霉威	189.1/102.0* 189.1/144.1	Y=15667.2X-29073.2	0.99909	10	87.3	4.43	1.0	-4.1
					20	88.7	1.95		
					50	85.3	2.32		
15	丁硫克百威	381.2/118.0* 381.2/160.0	Y=22275.4X+7638.82	0.99935	10	96.7	2.90	1.0	-19.8
					20	96.8	2.07		
					50	94.5	2.53		
16	异丙威	194.1/95.0* 194.1/137.0	Y=3414.21X-794.650	0.99997	10	71.4	5.11	2.0	-1.0
					20	73.2	2.18		
					50	73.7	1.71		
17	杀线威	237.1/71.9* 237.1/90.1	Y=3664.69X+1877.23	0.99927	10	78.4	3.22	4.0	-4.4
					20	76.9	2.56		
					50	74.0	1.28		
18	克百威	222.1/123.1* 222.1/165.2	Y=16336.7X+2901.76	0.99988	10	79.2	1.29	1.0	3.2
					20	80.1	1.42		
					50	76.3	0.40		
19	3-羟基克百威 ^a	238.1/181.1* 238.1/163.0	Y=3374.59X-1153.83	0.99999	10	82.2	4.80	4.0	-7.5
					20	79.3	5.57		
					50	82.4	3.37		
20	涕灭威	213.1/89.1* 213.1/70.1	Y=1447.29X+42.0054	0.99969	10	70.7	8.50	10	7.5
					20	73.1	6.42		
					50	75.8	4.40		
21	涕灭威砒 ^b	223.1/148.0* 223.1/86.0	Y=4437.15X+271.246	0.99976	10	74.3	7.75	4.0	-0.1
					20	75.8	6.48		
					50	74.0	3.98		
22	涕灭威亚砒 ^b	207.1/132.1* 207.1/89.1	Y=1383.09X+810.063	0.99979	10	73.2	2.53	10	-19.1
					20	71.7	3.45		
					50	72.6	2.57		

注: *为定量离子对, a为克百威代谢物, b为涕灭威代谢物。

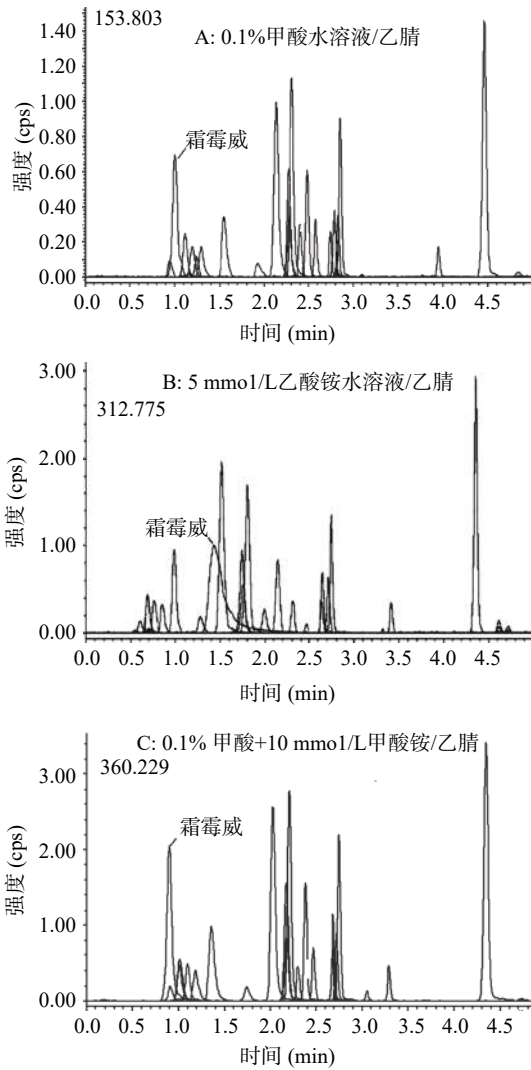


图 1 流动相选择

Fig.1 Mobile phase selection

非极性化合物。本实验采用四种不同类型填料的小柱分别进行净化, 四种净化小柱分别为: C18E 小柱、HLB 小柱、NH₂ 小柱和 C18/PSA 净化管。空白鸡蛋样品先加入 1 mL 的混合标准溶液(1 μg/mL), 经 1.2.1 方法处理, 提取完成后分别取 2 mL 用四种净化小柱进行净化(使用前活化), 以目标物回收率为评价指标比较不同的净化效果, 结果如图 2 所示。对

于氨基甲酸酯类农药来说, C18E 小柱回收率最差(回收率为 23.6%~67.2%, 最低为霜霉威: 23.6%, 最高为残杀威: 67.2%), 其次是 HLB 小柱(回收率为 53.2%~111.0%, 最低为棉铃威: 53.2%, 最高为霜霉威: 111.0%), NH₂ 小柱和 C18/PSA 净化管获得的回收率较好(NH₂ 小柱回收率为: 63.8%~126.2%, 最低为棉铃威: 63.8%, 最高为霜霉威: 126.2%; C18/PSA 净化管小柱回收率为: 66.5%~110.9%, 最低为异丙威: 66.5%, 最高为丁硫克百威: 110.9%), 22 种化合物, NH₂ 小柱对其中 3 种农药残留回收率最高, C18/PSA 对其中 18 种农药残留回收率最高, 相对于其他的三种净化方式, C18/PSA 净化效果好、回收率高, 且操作简单、前处理效率高, 适合大批量的样品检测, 同时可以有效吸附鸡蛋中脂肪等杂质。因此选用 C18/PSA 净化管作为鸡蛋中氨基甲酸酯类农药检测的净化方式。

2.3 基质效应

基质效应(ME: Matrix Effect)指样品中其他成分对目标待测物测定值的影响, 即基质对分析方法准确测定分析物能力的干扰^[24]。本实验采用乙腈对鸡蛋进行提取, 提取液中可能含有大量的脂肪、蛋白质、色素等物质, 均可能产生基质效应。采用提取后添加的方法, 通过比较以乙腈为溶剂和空白提取溶液为溶剂, 分别配制 0.2、1、5、10、20、50 ng/mL 的系列标准工作溶液, 以标准溶液浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准工作曲线。比较乙腈溶剂与基质标准曲线的斜率, 评估鸡蛋的基质效应。基质效应(%)=(空白基质标准曲线的斜率-溶剂标准曲线的斜率)/溶剂标准曲线的斜率×100^[27-28]。ME 值如果是正, 则是正效应, 基质可提高目标物效应, ME 值如果是负, 则是负效应, 基质可降低目标物效应。基质效应按其绝对值|ME|分为 3 个等级^[29-30]: 0%<|ME|≤20%, 是弱基质效应; 20%<|ME|≤50%, 是中等强度基质效应; |ME|>50%, 是强基质效应。从表 1 中可以看出, 鸡蛋样品不同的氨基甲酸酯类农药, 基质效应是不同的, 22 种化合物, 4 种 ME>0, 18 种 ME<0, 全部为弱基质效应(0%<|ME|≤20%)。因此, 本实验无

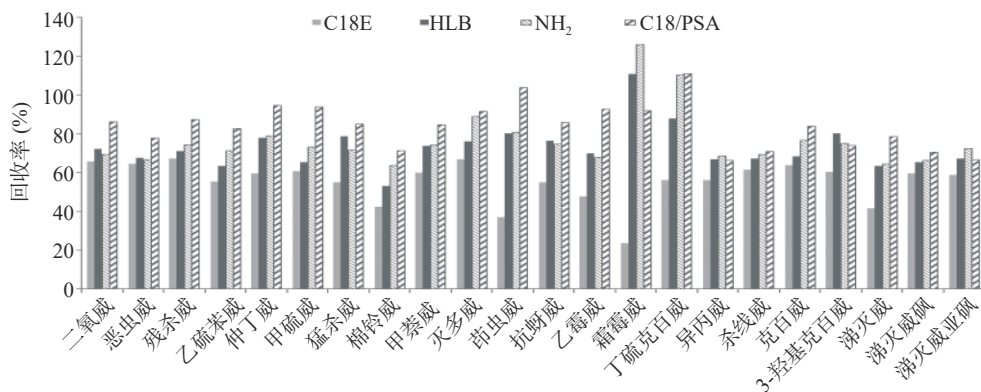


图 2 四种净化小柱对目标物回收率的影响

Fig.2 Effect of four kinds of purification columns on the recovery of target materials

需使用样品基质来配制基质标准工作曲线,有效的节约成本和缩短前处理时间。

2.4 方法评价

采用 1.2.3 仪器条件对 0.2~50 ng/mL 的氨基甲酸酯类农药混合标准溶液进行测定,由表 1 可见,各标准曲线相关系数(R^2)均大于 0.999,结果说明了本实验的检测方法在其线性范围内的线性相关性良好。标准物质色谱图见图 3,图中峰号所对应农药名称见表 1。

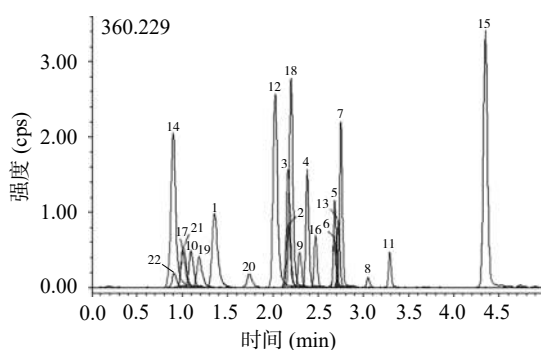


图 3 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物色谱图
Fig.3 Chromatogram of 19 carbamate pesticides and metabolites residues
注:峰号对应化合物见表 1。

方法检出限是依据 1.2.2 操作步骤,制备不含目标氨基甲酸酯类农药的空白基质样品提取液,逐级稀释氨基甲酸酯类农药混合标准溶液,当定量离子对和定性离子对的信噪比为 3 时所对应的含量为检出限。19 种氨基甲酸酯类农药因其理化性质不同,在色谱柱上保留时间和质谱上离子化效率不同,猛杀威、抗蚜威、霜霉威、丁硫克百威和克百威响应相对较好,检出限较低;其余氨基甲酸酯类农药离子化效率相对较小,因此检出限也较高。19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的检出限结果见表 1。

选取阴性的典型样品,向试样中添加氨基甲酸酯类农药混合标准溶液,分别进行 10、20、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (农虫威检出限、2 倍农虫威检出限和 5 倍农虫威检出限)的加标回收实验,每份样品检测 6 次,实验结果见表 1。实验结果表明本方法的回收率为 69.3%~107.6%,相对标准偏差小于 9.21%。说明该方法对鸡蛋中 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的测定,具有良好的准确度和精密度,符合农药残留分析的要求。

2.5 样品测定结果

采用本检验方法对市场上采购的 20 批鸡蛋进行 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留检测,以保留时间、定性离子对和离子对丰度比进行定性分析,以定量离子对进行定量分析。20 批鸡蛋样品均未检出 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留。

3 结论

本方法用乙腈进行提取,采用 QuEChERS 方式进行净化,优化了流动相和净化小柱,考察了不同的净化方式和鸡蛋样品的基质效应,建立了鸡蛋中

19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留的超高效液相色谱-串联质谱检测方法,该方法前处理过程快速简单,能实现大批量样品的快速处理,方法的检出限、精密度、稳定性和线性关系均满足 19 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留的分析检测要求。

参考文献

- [1] 郑桂玲,孙家隆.现代农药应用技术丛书:杀虫剂卷[M].北京:化学工业出版社,2014. [ZHENG G L, SUN J L. Series of modern pesticide application technology: Insecticide roll[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing, 2014.]
- [2] LI J K, ZHOU Y L, WEN Y X, et al. Studies on the purification and characterization of soybean esterase, and its sensitivity to organophosphate and carbamate pesticides[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2009, 8(4): 455-463.
- [3] NPADHY R, RATH S, BOTANY D O. Probit analysis of carbamate-pesticide-toxicity at soil-water interface to *N₂-Fixing cyanobacterium Cyndrospermum sp.*[J]. Rice Sci, 2015, 22(2): 89-98.
- [4] EC/396/2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin[S].
- [5] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. [GB 2763-2019 National food safety standards Maximum residue limits of pesticides in food[S].]
- [6] GB/T 5009.199-2003 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测[S]. [GB/T 5009.199-2003 Rapid determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables[S].]
- [7] 郑斌,黎其万,邵金良,等.温度对酶抑制法测定蔬菜有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的影响[J].广东农业科学,2012, 39(3): 108-109. [ZHENG B, LI Q W, SHAO J L, et al. Study on the influence of temperature on determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetable by enzyme inhibition methods[J]. Guangdong Agric Sci, 2012, 39(3): 108-109.]
- [8] GB 23200.112-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-柱后衍生法[S]. [GB 23200.112-2018 National food safety standards Determination of 9 carbamate pesticides and their metabolites residues in food of plant derived liquid chromatography-post-column derivatization method[S].]
- [9] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. [NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits[S].]
- [10] 洪波,万译文,刘伶俐,等.高效液相色谱法同时测定水产品中氨基甲酸酯类的残留[J].食品与机械,2012, 28(6): 92-95. [HONG B, WAN Y W, LIU L L, et al. Determination of N-methylcarbamate insecticides in aquaculture the simultaneous by HPLC[J]. Food Mach, 2012, 28(6): 92-95.]
- [11] GB/T 19373-2003 饲料中氨基甲酸酯类农药残留量测定 气相色谱法[S]. [GB/T 19373-2003 Determination of carbamate pesticide residues in feed gas chromatography[S].]
- [12] 李小燕,李敬波.气相色谱法同时检测农产品中有机磷类、

- 有机氮类和氨基甲酸酯类农药残留技术的研究[J]. 现代食品, 2020, 11(22): 186-189. [LI X Y, LI J B. Research on simultaneous detection of organic phosphorus, organic nitrogen and carbamate pesticide residues in agricultural products by gas chromatography[J]. Modern Food, 2020, 11(22): 186-189.]
- [13] BERNARDI G, KEMMERICH M, RIBEIRO L C, et al. An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up[J]. *Talanta*, 2016, 161: 40-47.
- [14] 余宇成, 方灵, 苏德森, 等. 气相色谱-串联质谱法测定乌龙茶中 5 种氨基甲酸酯类农药[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1586-1590. [YU Y C, FANG L, SU D S, et al. Determination of five carbamate pesticides residues in oolong tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(12): 1586-1590.]
- [15] GB 23200.90-2016 食品安全国家标准 乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留量的测定 液相色谱-质谱法[S]. [GB 23200.90-2016 National food safety standards Determination of multiple carbamate pesticide residues in milk and dairy products Liquid chromatography-mass spectrometry[S].]
- [16] ZHOU Y, GUAN J, GAO W W, et al. Quantification and confirmation of fifteen carbamate pesticide residues by multiple reaction monitoring and enhanced product ion scan modes via LC-MS/MS QTRAP system[J]. *Molecules*, 2018, 23(10): 2481-2496.
- [17] 杨坤, 张建炆, 周斌. QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-串联质谱法定高硫蔬菜中 16 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. *理化检验-化学分册*, 2021, 57(1): 45-51. [YANG K, ZHANG J T, ZHOU B. Determination of 16 carbamate pesticide residues in high-sulfur vegetables by UHPLC-MS/MS after preparation of sample with QuEChERS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2021, 57(1): 45-51.]
- [18] SHI Z H, LI Q, XU D, et al. Graphene-based pipette tip solid-phase extraction with ultra-high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry for the analysis of carbamate pesticide residues in fruit juice[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(22): 4391-4397.
- [19] ROBERTA S S, NAVICKIENE S. Multiresidue determination of carbamate, organophosphate, neonicotinoid, and triazole pesticides in roasted coffee using ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of AOAC International*, 2019, 102(1): 33-37.
- [20] 任彦, 暨佩娟. 欧洲“毒鸡蛋”风波持续发酵[N]. 人民日报, 2017-08-14(021). [REN Y, JI P J. European "poisonous egg" storm continues to ferment[N]. *People's Daily*, 2017-08-14(021).]
- [21] 段税优, 卢专, 杨昌彪, 等. QuEChERS 结合 GC-MS 法测定新鲜鸡蛋中 15 种农药残留[J]. *现代食品*, 2019, 14(40): 123-128. [DUAN S Y, LU Z, YANG C B, et al. Determination of 15 pesticide residues in fresh eggs by QuEChERS combined with GC-MS[J]. *Modern Food*, 2019, 14(40): 123-128.]
- [22] 郝杰, 邵瑞婷, 姜洁, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋、鸡肉中氟虫腈及其代谢物残留[J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 326-331. [HAO J, SHAO R T, JIANG J, et al. Determination of fipronil and its metabolites residues in chicken meat and eggs by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2019, 40(2): 326-331.]
- [23] 郭德华, 时逸吟, 李优, 等. 固相萃取-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查禽蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物[J]. *色谱*, 2017(12): 17-24. [GUO D H, SHI Y Y, LI Y, et al. Rapid screening of fipronil and its metabolites in egg and egg products by solid phase extraction-liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017(12): 17-24.]
- [24] 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[S]. [GB 23200.115-2018 National food safety standards Determination of fipronil and its metabolite residues in eggs Liquid chromatography mass spectrometry[S].]
- [25] 吴定芳, 王磊, 何茫茫, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中 19 种氨基甲酸酯类农药的残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(2): 142-147. [WU D F, WANG L, HE M M, et al. HPLC Determination of residual amounts of 19 carbamate pesticides in vegetables[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2020, 56(2): 142-147.]
- [26] 何华丽, 徐小民, 吕美玲, 等. 液相色谱-串联质谱法测定生姜中的氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(2): 197-202. [HE H L, XU X M, LV M L, et al. Determination of residues of carbamates and their metabolites in ginger by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2014, 33(2): 197-202.]
- [27] 刘华文, 苏海雁, 陆小康, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 28 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(2): 223-229. [LIU H W, SU H Y, LU X K, et al. Determination of 28 kinds of pesticide residues in tea by QuEChERS/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(2): 223-229.]
- [28] PUCCI V, PALMA S D, ALFIERI A, et al. A novel strategy for reducing phospholipids-based matrix effect in LC-ESI-MS bioanalysis by means of Hybrid-SPE[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, 50(5): 867-871.
- [29] KMELLÁR B, FODOR P, PAREJA L, et al. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1215(1/2): 37-50.
- [30] 宾婕, 王以鑫, 胡建林, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速测定香茅草中 33 种农药残留量[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(3): 471-479. [BIN J, WANG Y X, HU J L, et al. Determination of 33 pesticide residues in cymbopogon citratus by modified QuEChERS method and UPLC-MS/MS[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2021, 41(3): 471-479.]