

# 液相色谱-串联四极杆质谱法测定鸡蛋中8种三唑类农药残留量

严敏鸣<sup>1</sup>, 张静余<sup>2</sup>, 杨卫军<sup>2</sup>, 贡松松<sup>3\*</sup>

(1. 上海市浦东新区动物疫病预防控制中心, 上海 201299; 2. 上海市浦东新区水产技术推广站, 上海 201202; 3. 上海市兽药饲料检测所, 上海 201103)

**摘要:** **目的** 建立液相色谱-串联四极杆质谱法测定鸡蛋中丙环唑、三唑酮、烯唑醇、抑霉唑、三唑醇、戊唑醇、氟硅唑和三环唑残留量的分析方法。**方法** 取均质后的鸡蛋样品经乙腈溶液提取, 加入无水硫酸镁和氯化钠进行脱水和盐析, 高速离心后, 取适量上层提取液经 0.1%(V:V)甲酸稀释后, 用中性氧化铝粉末净化并以 10000 r/min 离心取上清液, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后上机测定。使用反相色谱柱进行分离, 流动相为 0.1%甲酸与乙腈, 采用梯度程序进行洗脱, 串联四极杆质谱法进行定性定量分析。**结果** 8种农药在 2.5~250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内线性关系良好( $r \geq 0.995$ ), 方法的检出限为 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 添加回收率在 78.31%~88.53%内, 相对标准偏差低于 10%。**结论** 该方法具有较好的准确度与精密性, 适用于鸡蛋中丙环唑、三唑酮、烯唑醇、抑霉唑、三唑醇、戊唑醇、氟硅唑和三环唑的残留量测定。

**关键词:** 三唑类; 液相色谱-串联四极杆质谱法; 鸡蛋; 农药残留

## Determination of 8 triazoles pesticide residues in eggs by liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

YAN Min-Ming<sup>1</sup>, ZHANG Jing-Yu<sup>2</sup>, YANG Wei-Jun<sup>2</sup>, GONG Song-Song<sup>3\*</sup>

(1. Animal Disease Control Center of Shanghai Pudong New Area, Shanghai 201299, China; 2. Shanghai Pudong Aquatic Technology Promotion Station, Shanghai 201202, China; 3. Shanghai Municipal Supervisory Institute Veterinary Drugs and Feedstuff, Shanghai 201103, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of propiconazole, triadimefon, diniconazol, enilconazole, triadimenol, tebuconazol, flusilazole and tricyclazole residues in eggs by liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Methods** Homogenized egg samples were extracted with acetonitrile, and dehydrated and salted out with anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride. After high speed centrifugation, the extract was diluted by the 0.1% (V:V) formic acid and purified by the neutral alumina powder. After 10000 r/min centrifugation, the extract was filtered by 0.22  $\mu\text{m}$  film and then detected. The target was separated by gradient elution with a reverse phase column as the stationary phase and 0.1% formic acid and acetonitrile as the mobile phase. Triple quadrupole tandem mass spectrometry was used for qualitative and quantitative analysis. **Results** Eight triazoles had good linear relationships in the range of 2.5–250  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the correlation coefficients were

\*通信作者: 贡松松, 助理畜牧师, 主要研究方向为畜牧投入品和畜产品的质量安全管理。E-mail: hsxy-gss@163.com

\*Corresponding author: GONG Song-Song, Assistant Livest, Shanghai Municipal Supervisory Institute Veterinary Drugs Feedstuff, No. 30, Lane 855, Hongjing Road, Changning District, Shanghai 201103, China. E-mail: hsxy-gss@163.com

above 0.995. The limit of detection of the method was 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and the limit of quantitative was 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The recoveries were between 78.31% and 88.53%, with the relative standard deviations (RSDs) were lower than 10%.

**Conclusion** This method has good accuracy and precision, which is suitable for the determination of 8 triazoles residues in eggs.

**KEY WORDS:** triazole; liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; eggs; pesticides residues

## 0 引言

三唑类农药指的是一系列具有 2 个碳原子和 3 个氮原子所组成的五元杂环三唑环( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ , 结构见图 1)的有机化合物农药。这类化合物一般均具有杀菌和抑菌作用且具有生物内吸性, 其作用机制主要体现为影响麦角甾醇类生物合成, 使菌体细胞膜功能受到破坏, 一般除对鞭毛菌亚门中卵菌无活性外, 对子囊菌亚门、担子菌亚门和半知菌亚门的病原菌均有活性<sup>[1]</sup>。20 世纪 70 年代以三唑酮为代表的三唑类农药开始进入市场, 其后相继开发了一系列活性结构, 每个新品种的出现都让用药量和防治谱有所改进, 使其除抑菌作用外, 还具备植物生理效能调节、杀虫、除草等活性<sup>[2]</sup>。至 2012 年, 其在全球农药杀菌剂市场占有份额达到 20.7%, 仅次于甲氧基丙烯酸酯类, 成为全球用量第二大农药杀菌剂, 其中用量最大、使用范围最广的包括: 丙环唑、三唑酮、烯唑醇、抑霉唑、三唑醇、戊唑醇、氟硅唑和三环唑<sup>[3]</sup>。然而其对环境和食品的污染问题也在全世界范围内引起重视<sup>[4-5]</sup>, 欧盟、日本均对其在水果蔬菜中制定了严格的残留限量标准, 而我国在最新的 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药残留最大限量》<sup>[6]</sup>中在此基础上增加了其在粮食作物及动物可食性组织、奶和蛋中的残留限量标准, 除氟硅唑为 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  外, 其他各种三唑类农药残留的最高残留限量要求均为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。可见目前国内对其残留蓄积和迁移的问题已经非常重视, 但具体在鸡蛋中检测多种三唑类农药残留的检测方法尚未见报道。

目前, 常见的检测三唑类农药残留的对象一般主要为蔬菜、水果、中药材或粮食作物, 其主要采用的方法为气相色谱法、气相色谱-质谱法或液相色谱-串联质谱法<sup>[7-11]</sup>。虽然在农药残留检测领域气相色谱和气相色谱-质谱联用技术运用较多, 但是其相比于液相色谱-串联质谱法具有几个比较普遍的劣势: 1) 对于检测的目标化合物的沸点和热稳定性都有较高要求; 2) 电离源一般为电子轰击 (electron ionization, EI) 源, 检测到的一般多为化合物的碎片离子而非分子离子, 特异性较差; 3) 检测灵敏度也因为容易受基质中产生的近似目标物碎片干扰, 灵敏度较低。与之相比, 液相色谱-串联质谱法具有对目标物沸点和热稳定性要求低, 运用电喷雾离子源直接获得分子离子, 特

异性和灵敏度相较气相色谱-串联质谱更好的优势。据文献报道<sup>[12-13]</sup>, 目前分散固相萃取技术是检测前处理技术的一种发展趋势, 其具有处理速度快, 方法简便易操作, 选择性强, 成本低等特点。鸡蛋中富含蛋白质、卵磷脂和脂肪, 这些杂质不仅降低了目标物提取的效率, 还极易污染检测设备, 选择分散固相萃取技术作为前处理步骤可有效防止杂质的干扰和污染, 有利于更简便、稳定、高效地获得检测结果<sup>[14-15]</sup>。本研究建立了液相色谱-串联四极杆质谱法测定鸡蛋中丙环唑、三唑酮、烯唑醇、抑霉唑、三唑醇、戊唑醇、氟硅唑和三环唑 8 种三唑类农药残留量的分析方法, 以期对鸡蛋中三唑类农药残留的检测提供科学依据。

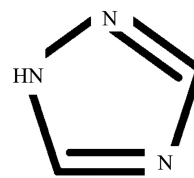


图 1 三唑环化学结构式  
Fig.1 Structure of triazole

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

Ultimate 3000RS 超高效液相色谱 Xcalibur 控制软件及数据处理系统、TSQ Endura 串联四极杆质谱带 H-ESI 电离喷雾源(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)、Allegra X-22R 高速冷冻离心机(美国 Beckman Coulter 公司)、AL204 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

### 1.2 材料与试剂

三唑类混合对照品溶液(批号: S035895, 99.9  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 天津阿尔塔科技有限公司); 鸡蛋(批号: PD20200078-80, 德国 Merk 公司); 甲酸、乙腈、甲醇、正己烷、异辛烷(色谱纯, 德国 Merk 公司); 碱性、中性、酸性氧化铝粉末(200 目, 天津博纳艾杰尔公司); 去离子水(电阻率  $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , 美国密理博公司)。

### 1.3 前处理条件

准确称取 2.00 g 样品置于 50 mL 离心管中, 加入

10 mL 乙腈,充分震荡 3 min, 8500 r/min 高速离心 3 min 后,精密量取 1.00 mL 上清液至试管中,加入 1.00 mL 去离子水,加 0.2 g 中性氧化铝粉末(200 目),涡旋混匀后 12000 r/min 高速离心,上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙滤膜后装入进样瓶,上机测定。

#### 1.4 色谱条件

色谱柱: Waters T3 C<sub>18</sub> 反相分析柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ); 柱温: 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 5  $\mu\text{L}$ ; 流动相: A 为乙腈, B 为 0.1% 甲酸, A:B=65:35(V:V) 等度洗脱。

#### 1.5 质谱条件

分别使用蠕动泵对 8 种 1  $\mu\text{g/mL}$  三唑类农药标准品甲醇溶液以 10  $\mu\text{L/min}$  流速持续进样。期间对电离电压、透镜电压、定性定量碎片离子和相应的碰撞能量通过仪器自带调谐软件进行优化, 所得结果如下: 电喷雾离子源正离子(electron

spray ionization, ESI+)模式, 源电压: 3500 V, 鞘气(sheath gas) 压力: 348 kPa, 辅助气(aux gas)流速: 5.0 L/min, 吹扫气(sweep gas)流速: 0.3 L/min, 离子传输管(ion transfer tube)温度: 320  $^{\circ}\text{C}$ , 雾化器(vapourizer)温度: 340  $^{\circ}\text{C}$ , 检测模式为选择反应监控模式(elective reaction monitoring, SRM), 一级母离子半峰宽设为 0.7 Da, 二级子离子半峰宽设为 0.7 Da(见表 1)。

#### 1.6 方法灵敏度实验

分别称取 2.00 g 鸡蛋空白样品各 3 份于离心管中, 其中空白基质 1 份, 已知浓度的标准工作液依次加入另外 2 份, 制成含 8 种三唑类农药浓度分别为 5  $\mu\text{g/kg}$  和 10  $\mu\text{g/kg}$  的添加样品。按 1.3 前处理条件处理后, 按 1.4 与 1.5 仪器条件进样测定。依据信噪比  $S/N$  不小于 3 得出检出限(limit of detection, LOD), 信噪比  $S/N$  不小于 10 得出定量限(limit of quantitation, LOQ)。

表 1 8 种三唑类农药质谱选择反应监控参数  
Table 1 Qualitative and quantitative ion pair for 8 triazoles

化合物	CAS 号	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	碰撞能量/eV	透镜电压/V
丙环唑	60207-90-1	342.18	159.09*	27.44	102
			69.20	19.91	
			204.86	17.33	
三唑酮	43121-43-3	294.18	197.04*	15.26	71
			225.00	10.25	
			69.15	20.32	
烯唑醇	83657-24-3	326.18	70.17*	24.92	95
			159.00	32.55	
			173.00	27.65	
抑霉唑	73790-28-0	297.36	159.00*	25.07	97
			254.93	18.34	
			200.93	17.08	
三唑醇	55219-65-3	296.18	70.18*	10.25	55
			99.10	14.35	
			227.07	10.25	
戊唑醇	107534-96-3	308.21	70.11*	23.90	80
			125.04	38.57	
			151.05	24.46	
氟硅唑	85509-19-9	316.21	246.93*	16.83	101
			165.04	26.58	
			219.02	28.96	
三环唑	41814-78-2	190.18	163.00*	23.15	100
			136.09	28.51	
			109.18	34.93	

注: 带\*为定量离子。

## 1.7 基质效应实验

精密称定标准品 10 mg, 用甲醇溶解并定容至 100 mL, 得 100  $\mu\text{g/mL}$  的标准品贮备液。称取 2.00 g 鸡蛋空白样品各 5 份, 按 1.3 方法处理后获得相应组织空白基质溶液。另取标准品贮备液用 0.1% 甲酸甲醇稀释至标准品工作溶液。取适量 100  $\text{ng/mL}$  的标准品工作溶液用空白基质溶液稀释至 10  $\text{ng/mL}$  基质标准品溶液, 另取适量标准品工作溶液用 0.1% 甲酸溶液稀释至 10  $\text{ng/mL}$  溶剂标准品溶液。将 10  $\text{ng/mL}$  的基质标准品溶液和溶剂标准品溶液按 1.4 与 1.5 的仪器条件进样分析。

## 1.8 线性定量范围

用 0.1% 甲酸甲醇溶液将 100  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准品贮备液稀释至 1  $\mu\text{g/mL}$  的标准中间溶液, 再以鸡蛋按 1.3 前处理方法处理所得的空白基质溶液稀释标准中间溶液获得 5、10、25、50、100、500  $\text{ng/mL}$  系列基质标准工作曲线系列溶液, 按 1.4 与 1.5 仪器条件进样分析。

## 1.9 方法精密度与准确度

取 3 批空白鸡蛋分别添加定量限 2.5  $\mu\text{g/kg}$ 、半最大残留限量(1/2 maximum residue limit, 1/2 MRL) 5  $\mu\text{g/kg}$ 、最大残留限量(maximum residue limit, MRL) 10  $\mu\text{g/kg}$  和 2 倍最大残留限量(2MRL) 20  $\mu\text{g/kg}$  含量水平, 测定添加回收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取剂的选择

在查阅了 8 种三唑类农药化合物的酸碱解离常数  $\text{pK}_a$  和油水分配系数  $\log P$  (数据来源于 [www.chemicalbook.com](http://www.chemicalbook.com) 与 [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com)), 按化合物特性在基质中尝试了多种提取液, 包括纯异辛烷、正己烷、酸化乙腈(含 1% 甲酸,  $V:V$ )、50% 酸化乙腈(含 1% 甲酸,  $V:V$ )、1% 甲酸水溶液进行提取。取 1  $\mu\text{g/mL}$  的标准中间溶液 100  $\mu\text{L}$  加入 2 g 空白试样中, 分别加入上述提取液进行振荡提取, 之后采用

1.3 中前处理条件进行净化, 实验结果如表 2。实验结果表明, 8 种三唑类农药酸度系数分布较宽( $\text{pK}_a=1.41\sim 13.70$ ), 除三唑醇、烯唑醇和戊唑醇碱性较强外其余 5 种均偏酸性, 其在酸性水溶液中水解被抑制, 主要以分子形式存在, 更易于被有机溶剂提取; 而三唑醇、烯唑醇和戊唑醇本身极性较弱( $\log P=4.23\sim 5.04$ ), 即使在酸性水溶液中电离后依旧易于被极性较强的有机溶剂提取; 8 种三唑类在酸性环境下属于极性中等偏强的化合物( $\log P=2.28\sim 4.97$ ), 在异辛烷中的提取效率几乎都接近 0, 而在 1% 甲酸溶液中只有 3 种碱性较强的化合物提取效率超过 10%, 但 8 种化合物在酸化乙腈溶液中的提取效率均超过 80%, 在正己烷或异辛烷这类极性小的溶剂中提取效率不超过 20%。这说明使用酸化乙腈作为提取剂还可沉淀除去样品中的大部分蛋白质和少部分磷脂, 既获得了较高的提取效率, 也能去除一部分杂质, 因此选择其作为提取剂。

### 2.2 分散相基质的选择

卵磷脂和蛋白质是鸡蛋中的主要干扰杂质, 无水硫酸镁和氯化钠可对样品提取液进行盐析, 其对基质中的磷脂类和蛋白质生物杂质也具备一定的破坏和沉降能力。乙腈在提取的同时也会改变蛋白质等电点造成其沉淀。经过酸化乙腈提取, 无水硫酸镁和氯化钠进行盐析后离心所得的提取液颜色偏黄, 在使用 0.1% 甲酸稀释后会出现浑浊现象, 表明鸡蛋中还含有一定量的核黄素等极性杂质会干扰仪器测定, 尝试了使用  $\text{C}_{18}$  粉末、PSA 粉末对样品提取液中的有色杂质进行吸附, 结果发现其同时会造成提取效率的大幅下降, 推测是  $\text{C}_{18}$  粉或 PSA 粉末对目标化合物也有较强的吸附能力, 因此改用吸附极性杂质的氧化铝粉末对其进行对比实验, 发现其中中性氧化铝对 8 种化合物均可获得回收率较高的结果, 实验结果见表 3。最后通过高速离心可以将经过处理的提取液中的蛋白、磷脂和核黄素沉降至管底, 取上层清液即可获得接近无色清澈, 杂质含量较少, 适合上机分析的样品溶液。

表 2 鸡蛋中 8 种三唑类化合物提取效率研究(%)  
Table 2 Research on extraction rate of 8 triazoles added in eggs (%)

化合物	酸碱解离常数	油水分配系数	异辛烷	正己烷	酸化乙腈	50%酸化乙腈	1%甲酸
丙环唑	2.94	3.88	0	15.7	89.1	46.5	6.1
三唑酮	1.41	2.77	0	7.4	90.7	57.9	5.8
烯唑醇	12.89	4.23	0	21.1	91.6	45.8	12.1
抑霉唑	6.53	3.58	0	15.8	93.2	46.3	6.0
三唑醇	13.31	5.04	0	31.0	91.3	34.8	11.5
戊唑醇	13.70	4.97	0	29.7	94.2	39.7	6.1
氟硅唑	2.50	3.84	0	21.3	90.6	51.0	12.7
三环唑	2.40	2.28	0	12.5	92.1	64.8	5.3

### 2.3 灵敏度

图 2 为方法检测限含量添加所得特征离子质量色谱, 实验结果表明方法在鸡蛋中检测 8 种三唑类农药残留时检测限可达  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限可达  $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。根据我国在最新的 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药残留最大限量》中对这些农药相应的最大残留限量要求, 除氟硅唑为  $100 \mu\text{g}/\text{kg}$  外, 其余 7 种均为  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。而日本厚生劳动省对于进口日本的农产品中的农药残留也提出了除有特

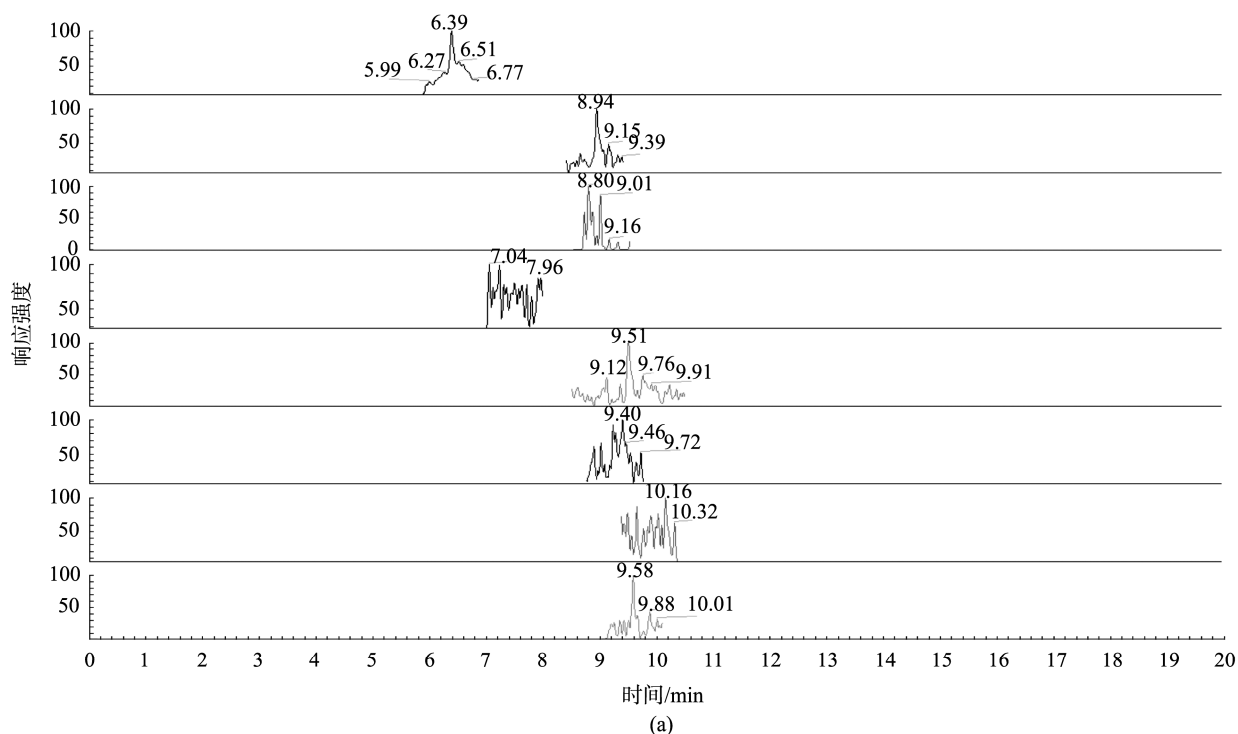
殊规定外一律按  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  执行。实验结果表明, 该方法灵敏度符合国内外相关要求。

### 2.4 基质效应

基质效应实验所测得 8 种三唑类农药峰面积均值和相对标准偏差如表 4 所示。实验结果表明, 鸡蛋基质标准品溶液与溶剂标准品相比都有不同程度的基质抑制作用, 因此后续实验均采用基质标准曲线进行定量校正。

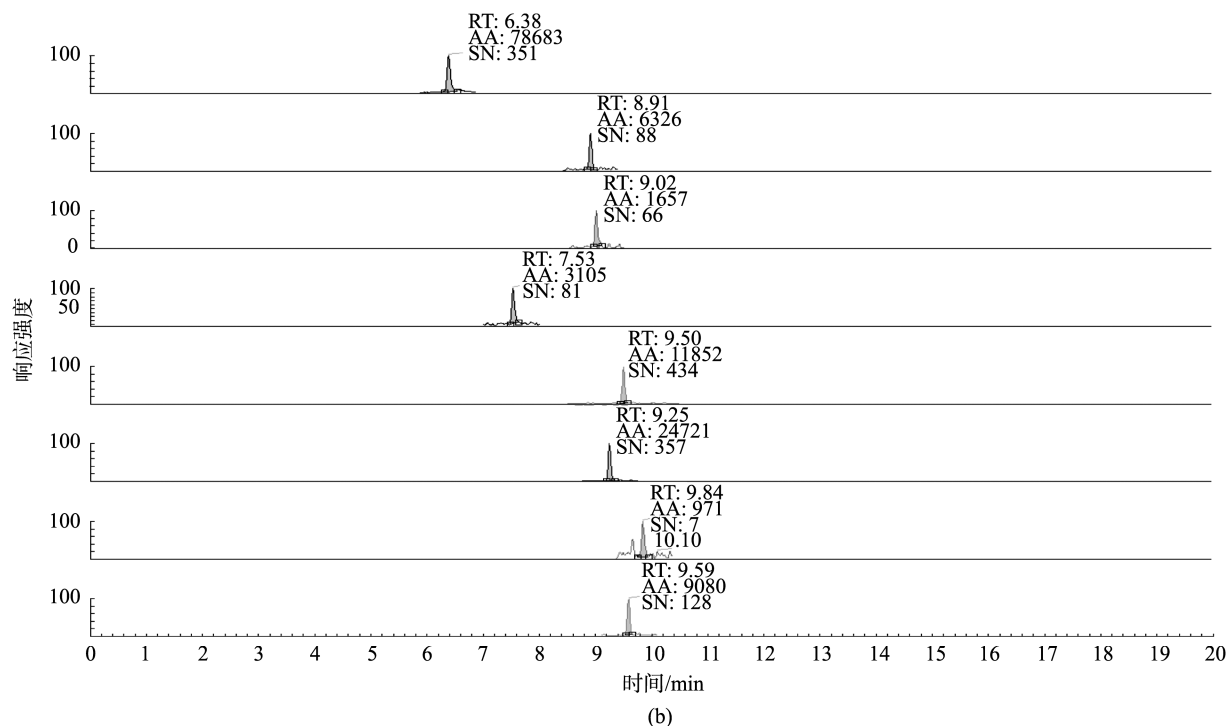
表 3 鸡蛋中 8 种三唑类分散固相净化效率研究(%)  
Table 3 Research on purification efficiency of 8 triazoles in eggs (%)

化合物	C <sub>18</sub>	PSA	碱性氧化铝	中性氧化铝	酸性氧化铝
丙环唑	55.4	49.1	60.2	88.6	82.9
三唑酮	67.2	41.7	52.7	82.1	83.7
烯唑醇	42.6	71.5	88.9	87.2	44.6
抑霉唑	57.1	68.8	80.7	91.0	42.9
三唑醇	40.5	75.8	90.1	87.4	41.7
戊唑醇	41.8	76.9	90.8	89.3	40.9
氟硅唑	52.3	40.3	53.9	85.5	85.9
三环唑	66.3	42.5	55.3	86.9	82.6



注: (a)鸡蛋空白样品图;

图 2 鸡蛋中 8 种三唑类化合物检测限含量添加特征离子质量色谱图  
Fig.2 SRM chromatogram of 8 triazoles limits of detection added in eggs



注: (b)鸡蛋检测限水平 1 μg/kg 添加图。

图 2(续) 鸡蛋中 8 种三唑类化合物检测限含量添加特征离子质量色谱图

Fig.2 SRM chromatogram of 8 triazoles limits of detection added in eggs

表 4 鸡蛋中检测 8 种三唑类农药的基质效应研究

Table 4 Study of matrix effect in determination of 8 triazoles in eggs

化合物	浓度/ (ng/mL)	峰面积均值 (n=5)		RSD/%	
		基质标准品	溶剂标准品	基质标准品	溶剂标准品
丙环唑	5	144874	169587	3.2	1.2
三唑酮	5	13766	16312	2.5	2.1
烯唑醇	5	3663	4101	5.1	4.5
抑霉唑	5	11228	13332	4.3	3.8
三唑醇	5	25810	27160	4.1	3.3
戊唑醇	5	53248	56158	5.0	4.1
氟硅唑	5	1537	1694	6.1	5.7
三环唑	5	22827	24120	4.8	4.1

### 2.5 线性关系

将所得定量通道色谱图积分后面积以  $Y$  表示, 进样浓度以  $(X, \text{ng/mL})$  表示, 所得回归曲线结果如表 5 所示, 其线性相关系数  $r \geq 0.995$ 。实验表明, 该方法检测 8 种三唑类农药在鸡蛋中 2.5~250 μg/kg 添加含量范围内线

性良好。

### 2.6 精密度与准确度

所得实验结果如表 6 所示, 结果表明, 添加回收率在 78.31%~88.53% 范围内,  $RSD < 10\%$ , 表明该方法具有较好的精密度与准确度。

表 5 鸡蛋中添加 8 种三唑类农药的标准曲线  
Table 5 Standard curve of 8 triazoles added in eggs

化合物	进样浓度范围/(ng/mL)	含量范围/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	斜率 <i>A</i>	截距 <i>B</i>	<i>r</i>
丙环唑	1.25~125	2.5~250	58242	-51904	0.996
三唑酮			29373	-27646	0.995
烯唑醇			4299	-5155	0.995
抑霉唑			27336	-25101	0.996
三唑醇			10765	-11872	0.995
戊唑醇			64494	-60410	0.997
氟硅唑			1302	-926	0.998
三环唑			10765	-11872	0.995

表 6 方法精密度与准确度  
Table 6 Precision and accuracy of the method

样品	添加量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	批次	均值/%	批内	批间
				RSD/%	RSD/%
丙环唑	2.5	I	84.46	8.61	7.41
		II	82.51	9.97	
		III	85.21	3.78	
	5	I	82.64	5.97	5.79
		II	85.45	5.63	
		III	81.39	5.88	
	10	I	82.38	5.55	5.14
		II	81.62	5.64	
		III	81.75	5.42	
	20	I	86.06	3.53	6.50
		II	80.30	6.84	
		III	81.63	7.66	
三唑酮	2.5	I	81.39	4.22	5.30
		II	82.04	8.19	
		III	82.74	3.45	
	5	I	87.10	4.41	6.32
		II	84.97	7.99	
		III	82.75	6.41	
	10	I	83.91	8.80	6.62
		II	88.53	1.59	
		III	81.70	5.89	
	20	I	80.53	5.25	5.70
		II	87.23	4.97	
		III	80.36	2.10	

表 6(续)

样品	添加量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	批次	均值/%	批内	批间	
				RSD/%	RSD/%	
烯唑醇	2.5	I	85.10	7.08		
		II	84.91	6.37	5.97	
		III	82.56	5.13		
	5	I	81.22	6.79		
		II	84.24	6.00		5.28
		III	82.06	2.57		
	10	I	82.60	7.78		
		II	82.62	4.87		6.24
		III	82.67	7.21		
	20	I	82.62	5.78		
		II	83.77	7.71		6.2
		III	84.52	6.39		
抑霉唑	2.5	I	82.06	4.66		
		II	82.47	5.05	5.71	
		III	87.74	5.53		
	5	I	81.09	2.49		
		II	84.78	7.13		5.85
		III	81.60	6.79		
	10	I	80.92	6.05		
		II	85.65	3.59		5.32
		III	87.20	3.76		
	20	I	80.45	4.38		
		II	88.23	2.61		6.06
		III	85.00	7.06		
三唑醇	2.5	I	82.54	5.47		
		II	84.42	8.17	5.94	
		III	85.69	4.25		
	5	I	82.12	7.00		
		II	80.44	6.22		6.82
		III	86.16	6.59		
	10	I	82.20	5.36		
		II	81.12	4.94		5.84
		III	85.17	7.01		
	20	I	83.95	8.64		
		II	82.72	6.44		5.95
		III	84.51	2.30		



表 6(续)

样品	添加量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	批次	均值/%	批内	批间
				RSD/%	RSD/%
戊唑醇	2.5	I	78.31	4.83	7.04
		II	84.58	6.92	
		III	82.32	7.87	
	5	I	84.63	4.85	5.76
		II	86.19	6.37	
		III	81.07	5.20	
	10	I	79.23	7.21	6.22
		II	83.18	6.38	
		III	82.24	5.26	
	20	I	84.93	8.10	6.91
		II	81.86	3.87	
		III	84.02	8.69	
氟硅唑	2.5	I	79.04	5.45	4.73
		II	83.18	3.71	
		III	81.06	4.37	
	5	I	84.99	4.63	3.79
		II	87.09	3.82	
		III	84.50	2.79	
	10	I	85.29	7.50	5.78
		II	84.85	5.63	
		III	84.25	5.27	
	20	I	85.98	5.60	6.74
		II	84.61	6.22	
		III	81.32	8.43	
三环唑	2.5	I	83.50	6.04	6.69
		II	82.89	6.85	
		III	81.50	8.38	
	5	I	80.58	7.03	6.68
		II	80.32	8.51	
		III	81.19	5.83	
	10	I	84.37	7.59	6.67
		II	80.93	5.81	
		III	82.96	7.24	
	20	I	84.37	6.51	5.13
		II	80.96	2.96	
		III	86.65	3.36	

## 2.7 实际样品测定

选择 20 份空白鸡蛋样品, 按优化条件进行处理后上机测定, 均未发现假阳性检测结果, 实验结果表明该方法的特异性良好。

## 3 结论与讨论

本研究建立了液相色谱-串联四极杆质谱法检测鸡蛋中 8 种三唑类农药残留量的分析方法。使用分散固相萃取法进行提取和净化作为前处理方法, 使用反相色谱柱进行分离, 使用三重四极杆质谱进行定性定量分析。经测定, 方法对每种农药的检出限 LOD 为 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限 LOQ 为 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 在 2.5~250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  定量范围内线性关系良好 ( $r>0.995$ ), 添加回收率在 74.39%~88.53%,  $\text{RSD}<10\%$ 。实验结果表明, 该方法具有较好的灵敏度、精密度与准确度, 可以用于鸡蛋中这 8 种三唑类农药残留的检测, 为鸡蛋中农药残留风险检测提供保障。

### 参考文献

- [1] 方利敏, 汪流伟, 熊丹, 等. 三唑类农药及其金属配合物对病原真菌抑制效果研究[J]. 生物灾害科学, 2020, 43(1): 19-25.  
FANG LM, WANG LW, XIONG D, *et al.* Study on antibacterial effect of triazole fungicides and their metal complexes on pathogenic fungi [J]. Biol Dis Sci, 2020, 43(1): 19-25.
- [2] 杨吉春, 关爱莹, 杨帆, 等. 国内外杀菌剂进展[J]. 现代农药, 2015, 14(5): 1-9, 17.  
YANG JC, GUAN AY, YANG F, *et al.* Progress of fungicides in China and abroad [J]. Mod Agrochem, 2015, 14(5): 1-9, 17.
- [3] 张文宾, 李国良, 郭金平, 等. 2019 年农药登记情况及未来登记趋势简析[J]. 农药市场信息, 2019, (22): 41-42.  
ZHANG WB, LI GL, GUO JP, *et al.* Brief analysis of pesticide registration situation and future registration trend in 2019 [J]. Pest Market News, 2019, (22): 41-42.
- [4] 任书瑶. 蔬菜中农药残留的种类、危害及应对措施[J]. 现代农业科技, 2015, (4): 282, 284.  
REN SY. Types, hazards and countermeasures of pesticide residues in vegetables [J]. Mod Agric Sci Technol, 2015, (4): 282, 284.
- [5] 宋卫国, 李宝聚, 赵志辉. 杀菌剂安全风险及解决途径[J]. 中国蔬菜, 2008, (9): 1-4.  
SONG WG, LI BJ, ZHAO ZH. Safety risks and solutions of fungicides [J]. China Veget, 2008, (9): 1-4.
- [6] 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 standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [7] 刘红梅, 李文英, 黎小鹏, 等. 全自动索氏提取-气相色谱法检测小麦粉中菊酯、取代苯类、三唑类农药残留[J]. 广东农业科学, 2012, 39(12): 93-95.  
LIU HM, LI WY, LI XP, *et al.* Determination of dimethrin, substituted benzene and triazole pesticides residues in flour by automated Soxhlet extraction-gas chromatography method [J]. Guangdong Agric Sci, 2012, 39(12): 93-95.
- [8] 李杨梅, 杨敏, 谭伟, 等. 多壁碳纳米管固相萃取-气相色谱法检测蔬菜中毒死砒、丙溴磷和三唑磷农药残留[J]. 食品工业科技, 2014, 35(19): 316-320, 325.  
LI YM, YANG M, TAN W, *et al.* Determination of chlorpyrifos, triazophos and profenofos in vegetables by gas chromatography with solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(19): 316-320, 325.
- [9] 赵森铭, 孟亚磊, 韩慧丽, 等. SPE-GC-MS/MS 法检测铁皮石斛中 5 种三唑类农药的残留量[J]. 广东药科大学学报, 2020, 36(2): 210-214.  
ZHAO SM, MENG YL, HAN HL, *et al.* SPE-GC/MS/MS method for determination 5 triazole pesticide residues in *Dendrobium officinale* [J]. J Guangdong Pharm Univ, 2020, 36(2): 210-214.
- [10] 吴剑平, 张婧, 周悦榕, 等. 超高效液相色谱-静电轨道阱质谱正负切换同时筛查定量谷物饲料中的 51 种农药残留[J]. 中国兽药杂志, 2018, 52(11): 47-58.  
WU JP, ZHANG J, ZHOU YR, *et al.* Synchronous screening and quantitation of 51 pesticides residue in grain feed by ultra performance liquid chromatography-orbitrap mass spectrometry with positive and negative switching mode [J]. Chin J Vet Drug, 2018, 52(11): 47-58.
- [11] 王菲, 李彤, 马辰. 超高效液相色谱-串联质谱法测定中药材中三唑类杀菌剂及三嗪类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(3): 191-199.  
WANG F, LI T, MA C. Determination of triazole fungicide and triazine herbicide residues in Chinese herbs by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(3): 191-199.
- [12] 吴剑平, 张婧, 贡松松, 等. 分散固相萃取结合液相色谱串联质谱法检测牛可食性组织中吡啶酮残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3379-3389.  
WU JP, ZHANG J, GONG SS, *et al.* Determination of praziquantel in edible bovine tissues by dispersive solid phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(11): 3379-3389.
- [13] 许秀敏, 龙朝阳, 黄伟雄, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时快速检测果蔬中 35 种甲氧基丙烯酸酯类和三唑类杀菌剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 1039-1047.  
XU XM, LONG CY, HUANG WX, *et al.* Simultaneous determination for 35 kinds of strobilurin fungicides and triazole fungicide in fruit and vegetable by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 1039-1047.
- [14] 武文英, 任丽媛, 赵文霁, 等. 分散液液微萃取-悬浮固化-液相色谱法测定杂粮中的 4 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2020, 36(2): 240-244.

WU WY, REN LY, ZHAO WF, *et al.* Determination of pesticide residues in minor grain crops by HPLC after dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop [J]. *J Anal Sci*, 2020, 36(2): 240–244.

[15] 李海飞, 聂继云, 徐国锋, 等. QuEChERS 样品前处理方法联合在线 GPC/GC-MS 测定水果中 15 种三唑类农药残留量方法评估[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(12): 1331–1338.

LI HF, NIE JY, XU GF, *et al.* Evaluation of QuEChERS method for the analysis of 15 triazole pesticides residues in fruits by online gel permeation chromatography gas chromatography- mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2015, 34(12): 1331–1338.

(责任编辑: 于梦娇)

### 作者简介



严敏鸣, 高级兽医师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。

E-mail: yanminming@sina.com

贡松松, 助理畜牧师, 主要研究方向为畜牧投入品和畜产品的质量安全分析。

E-mail: hsxy-gss@163.com

## “食品化学性风险及安全控制研究”专题征稿函

《食品安全质量检测学报》(半月刊)创刊于 2010 年, 是全国首本专注于食品安全与质量领域研究与开发的学术期刊, 连续入选中国科技核心期刊库、中国知网学术期刊网络出版总库、万方数据库等, 以及国际上英国 CABI、英国 FSTA、俄罗斯 AJ 等知名专业文献索引系统。在 2020 版《中国学术期刊影响因子年报(自然科学与工程技术-2020 版)》中的复合影响因子为 1.347, 质量水平和学术影响力增幅显著, 获得专家学者一致好评。目前为中国科技核心期刊。

农作物在生长过程中可能受到外来化学物质的污染, 包括环境中的污染物、生长过程中使用的农药和肥料等; 食物在从农场到餐桌的过程中经过加工也可能会发生一系列衍生性反应, 产生新的有害物质; 另外, 不法商贩的非法添加和成品的包装污染也会给食品带来化学性风险。由此可见, 加强宣传, 普及科学知识, 实施食品安全战略, 让全民参与到维护食品安全中来, 全面提升食品质量安全刻不容缓。

鉴于此, 本刊特别策划“食品化学性风险及安全控制研究”专题, 主要围绕食品化学性危害; 食品化学性风险、安全; (环境污染物、天然动植物毒素、食品供应链过程产生的污染和人为使用的非法物质等)等或您认为本领域有意义问题展开讨论, 计划在 2021 年 3/4 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心 吴永宁 研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力, 综述及研究论文均可。请在 2021 年 3 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题食品化学性风险及安全控制研究):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“2021 专题: 食品化学性风险及安全控制研究”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: 食品化学性风险及安全控制研究专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部