

固相萃取-液相色谱串联质谱法测定鸡蛋中 16 种氨基甲酸酯类杀虫剂残留量

张 艳, 陈 国, 吴银良*

(宁波市农业科学研究院, 宁波 315040)

摘 要: **目的** 建立液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 16 种氨基甲酸酯类杀虫剂和 6 种代谢产物残留的分析方法。**方法** 样品用乙腈分 2 次提取, 提取液采用液液分配净化后再用氨基小柱净化, 净化液吹干复溶后进行液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)分析, 分析时液相色谱用 0.1%甲酸溶液和乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 22 种化合物均采用正离子模式进行监测, 外标法定量。**结果** 方法的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)分别在 0.02~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.05~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围之间。22 种化合物在 2.0~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内呈良好线性关系, 相关系数(r)均高于 0.9990, 在 1.0、5.0 和 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度水平下添加回收率在 78.7%~92.6%之间, 批内相对标准偏差为 1.3%~7.1%, 批间相对标准偏差为 2.5%~7.1%。**结论** 该方法简单、准确, 适用于鸡蛋样品中氨基甲酸酯类杀虫剂的确证分析。**关键词:** 鸡蛋; 氨基甲酸酯类杀虫剂; 代谢物; 固相萃取; 液相色谱串联质谱法; 残留

Simultaneous determination of 16 kinds of carbamate insecticides in egg by solid phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry

ZHANG Yan, CHEN Guo, WU Yin-Liang*

(Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 16 kinds of carbamate insecticides and 6 kinds of metabolites residues in egg samples by solid phase extraction (SPE) coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Methods** The egg sample was extracted twice with acetonitrile, purified by liquid-liquid extraction (LLE) and SPE method with aminopropyl SPE cartridge. The purified solution was dried and redissolved in 25% acetonitrile solution and then determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The sample was separated by gradient elution with a mixture of 0.1% formic acid solution and acetonitrile as the mobile phase. All of 22 kinds of compounds were monitored in the positive ion mode and quantified with external standard calibration curves. **Results** The limits of detection and limits of quantitation were in the range of 0.02–0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.05–1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The good linearities were obtained for the 22 compounds at a concentration range of 2.0–500 $\mu\text{g}/\text{L}$. The recoveries of the 22 compounds in egg samples were in the

基金项目: 农业行业标准制修订项目(2018-110)

Fund: Supported by the Agricultural Industry Standard Setting and Revision Program (2018-110)

*通讯作者: 吴银良, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品中农兽药残留分析。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

range of 78.7%–92.6% at 1.0, 5.0 and 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with intra-assay relative standard deviations of 1.3%–7.1% and inter-assay relative standard deviations of 2.5%–7.1%. **Conclusion** This method is simple and accurate, and it is suitable for determination and confirmation of carbamate insecticides in egg samples.

KEY WORDS: egg; carbamate insecticide; metabolite; solid phase extraction; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; residues

1 引言

氨基甲酸酯类杀虫剂是在有机磷杀虫剂之后因其具有选择性强、高效、广谱、对人畜低毒、易分解和残毒少的特点,在农业、林业和牧业等方面广泛应用的一类杀虫剂。然而随着使用量及范围的扩大,该类药物残留对人类健康和环境造成的危害越来越为人们所关注^[1,2]。世界上很多国家和地区对该类药物不仅在植物源性食品中制定了最大残留限量(maximum residue limits, MRLs),而且在动物源性食品中也制定了 MRLs^[3,4],如欧盟规定了克百威在禽蛋等动物性食品中的 MRLs 均为 0.10 mg/kg,我国虽未规定禽蛋中氨基甲酸酯类杀虫剂的 MRLs,但也在 GB 2763.1-2018《食品安全国家标准 食品中百草枯等 43 种农药最大残留限量》^[4]中规定了克百威在哺乳动物肉、内脏和脂肪中的 MRLs 均为 0.05 mg/kg,因此为了保证食品安全,有必要建立动物源性食品中的氨基甲酸酯类杀虫剂分析方法。

对于食品中氨基甲酸酯类杀虫剂的分析方法主要有:酶抑制法^[5,6]、酶联免疫吸附法^[7]、气相色谱法^[8]、高效液相色谱法^[9]、气相色谱-串联质谱法^[10,11]和液相色谱串联质谱法^[12-17],其中气相色谱-串联质谱法和液相色谱串联质谱法为主要的确证分析方法。目前已建立的食品中液相色谱串联质谱方法较多,但分析对象多数为植物源性食品,动物源性食品相对较少,且主要为肌肉^[16]。本研究考虑到目前液相色谱串联质谱分析方法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)为动物源性食品中药物残留确证分析首选方法^[12-17]以及部分氨基甲酸酯类杀虫剂(克百威、涕灭威、灭虫威和抗蚜威)残留量分析时需要测定代谢产物,拟通过鸡蛋中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢产物(3-羟基克百威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、灭虫威砒、灭虫威亚砒和去甲基抗蚜威)提取和净化条件的优化,建立快速、准确、灵敏的氨基甲酸酯类杀虫剂确证分析方法,为食品安全生产提控监控手段。

2 材料与方 法

2.1 试剂与材料

乙腈(色谱纯,美国 Fisher 公司);甲酸(色谱纯,美国 Tedia 公司);二氯甲烷、氯化钠、正己烷、无水硫酸钠、

甲醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);克百威(99.53%)、3-羟基克百威(96.32%)、涕灭威(98.71%)、涕灭威砒(98.34%)、涕灭威亚砒(97.6%)、灭多威(99.66%)、速灭威(99.78%)、灭除威(99.78%)、混杀威(98.85%)、灭虫威(99.35%)、灭虫威砒(99.99%)、灭虫威亚砒(98.85%)、抗蚜威(99.60%)、去甲基抗蚜威(99.26%)、乙硫苯威(98.59%)、异丙威(97.63%)、西维因(98.94%)、恶虫威(99.51%)、残杀威(99.9%)、仲丁威(98.4%)、苯氧威(99.69%)和茚虫威(97.37%)标准品,均购于德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司;鸡蛋样品均购于本地超市。

2.2 仪器与设备

Acquity UPLC-XevoTM TQ MS 超高效液相色谱串联质谱仪(美国 Waters 公司);Sigma 3K15 高速离心机(美国 Sigma 公司);SPE-24 固相萃取装置(美国 Supelco 公司);BS124S 分析天平(精度为 0.01 mg,北京赛多利斯仪器公司);PL1502E 电子天平(精度为 0.01 g,瑞士梅特勒-托利多公司);HQ-60-II 型旋涡混合仪(北京方正公司);Milli-Q 纯化系统(美国 Millipore 公司);0.22 μm 有机相针式滤器(天津津腾实验设备有限公司);氨基固相萃取小柱(500 mg/6 mL,美国 Agilent 公司),使用前用 4 mL 二氯甲烷-甲醇溶液(99:1, V:V)活化。

2.3 标准溶液的配制

标准储备液:准确称取各标准品约 10 mg 于 10 mL 棕色容量瓶中,加乙腈溶解并定容至刻度,配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液,−18 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

混合标准储备液:分别准确移取标准储备液各 1 mL,于 100 mL 棕色量瓶,用乙腈稀释至刻度,配制成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准储备液,−18 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

标准工作液:精密量取混合标准储备液适量,用 25% 乙腈溶液稀释,配制成浓度为 2、5、20、50、200 和 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的系列混合标准工作液。

2.4 样品的前处理

取试样 5 g,置于 50 mL 聚丙烯塑料离心管中,依次加入无水硫酸钠 5 g 和乙腈 15 mL,涡旋 1 min,振荡提取 30 min,5000 r/min 离心 5 min,收集上清液,残渣中加入乙腈 10 mL,同样步骤重复提取 1 次,合并提取液后依次加入饱和氯化钠溶液和正己烷各 10 mL,涡旋 1 min,

5000 r/min 离心 3 min, 用塑料吸管吸取中间层乙腈溶液于 50 mL 塑料离心管中, 40 °C 水浴氮吹至近干, 加二氯甲烷-甲醇溶液(99:1, V:V)6 mL 溶解残渣, 过氨基小柱, 收集洗脱液, 于 50 °C 水浴氮吹至近干, 用 25%乙腈溶液 1.0 mL 溶解残渣, 涡旋混匀, 过 0.22 μm 滤膜, 上机分析。

2.5 仪器条件

采用 Acquity BEH C₁₈(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离; 流动相: A 相: 0.1%甲酸溶液, B 相: 乙腈; 梯度洗脱条件见表 1; 柱温 35 °C; 进样量 10 μL。

表 1 梯度洗脱条件
Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	A/%	B/%	时间/min	A/%	B/%
0.0	75	25	9.0	15	85
1.5	75	25	9.1	75	25
7.5	15	85	10.0	75	25

质谱条件: 电喷雾离子源, 正离子模式; 多级反应检测(multiple reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 3.5 KV; 萃取锥孔电压: 30 V; RF 透镜电压: 0.5 V; 离子源温度: 150 °C; 脱溶剂气温度: 500 °C; 锥孔气流速: 50 L/h; 脱溶剂气流速: 1000 L/h; 倍增器电压: 650 V; 二级碰撞气: 氩气; 其他质谱条件详见表 2。

2.6 添加回收实验

利用经分析不含氨基甲酸酯类杀虫剂的鸡蛋样品进

行添加实验, 样品处理同 2.4, 22 种化合物的添加浓度为 1.0、5.0 和 50 μg/kg。样品称样后加入标准溶液, 涡旋混匀放置 0.5 h 后进行样品处理。

2.7 精密度实验

同 2.6 进行空白添加实验, 每一添加浓度进行 3 批次实验, 每批次 5 个平行样品, 批内结果计算批内相对标准偏差, 批间结果计算批间相对标准偏差。

3 结果与分析

3.1 提取条件的优化

对于食品中氨基甲酸酯类杀虫剂的分析方法, 提取溶剂通常采用乙腈^[12-17], 并常会同时加入适量无机盐进行盐析提取^[14,17]。本试验尝试在乙腈提取时加入饱和氯化钠溶液, 但发现鸡蛋样品易产生乳化现象, 导致有机相和水层难以有效分离, 上清液体积较少, 最终提取效果较差。实验进一步尝试在样品中加入无水硫酸钠的情况下用乙腈提取, 经不同体积(10、15、20、25 和 30 mL)乙腈提取 1 次, 实验发现 5 g 样品中添加 50 μg/kg 氨基甲酸酯类杀虫剂时, 所有化合物都随乙腈体积增加回收率增加, 但乙腈体积为 30 mL 时, 仍有 2 种化合物(去甲基抗蚜威和涕灭威亚砷)的提取回收率低于 85%; 为提高回收率, 实验将提取方式改为二次提取(第 1 次和第 2 次乙腈体积分别为 15 和 10 mL), 所有化合物的提取回收率都超过 90%, 因此形成了 2.4 中的提取条件。

表 2 氨基甲酸酯类杀虫剂的定性、定量离子对等质谱参数
Table 2 Qualitative ion pairs, quantitative ion pairs and other MS parameters of carbamate insecticides

化合物种类	定性离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	化合物种类	定性离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
去甲基抗蚜威	225.0/72.0*, 225.0>168.1	22	18, 14	恶虫威	224.0>109.0, 224.0>167.0*	18	16, 8
涕灭威亚砷	207.0>88.9, 207.0>131.9*	12	14, 6	克百威	222.0>123.0, 222.0>165.1*	18	20, 10
涕灭威砷	223.0>85.9, 223.0>148.0*	16	12, 10	西维因	202.0>145.0*, 202.0>127.0	12	26, 8
抗蚜威	239.0>72.0*, 239.0>182.0	22	20, 16	灭除威	180.0>95.0, 180.0>123.0*	12	20, 10
灭多威	163.0>88.0*, 163.0>105.9	10	8, 8	乙硫苯威	226.0>107.0*, 226.0>169.0	12	16, 6
灭虫威亚砷	242.0>122.0, 242.0>185.0*	18	28, 12	异丙威	194.0>95.0*, 194.0>152.0	14	14, 7
3-羟基克百威	238.0>163.0*, 238.0>181.0	16	14, 12	混杀威	194.0>109.0, 194.0>121.9*	14	20, 26
灭虫威砷	258.0>122.0*, 258.0>201.0	14	20, 8	仲丁威	208.0>95.0*, 208.0>151.9	14	14, 8
涕灭威	208.2>88.9, 208.2>116.0*	8	10, 6	灭虫威	226.1>121.1, 226.1>169.1*	14	18, 10
速灭威	166.0>90.9, 166.0>109.0*	26	20, 10	苯氧威	302.1>88.0*, 302.1>116.0	18	16, 10
残杀威	210.0>92.9, 210.0>111.0*	12	22, 14	恶虫威	527.9>150.0, 527.9>203.0*	20	20, 42

注: *为定量离子。

3.2 净化条件的优化

由于 LC-MS/MS 仪器分析的高灵敏度,通常对于氨基甲酸酯类杀虫剂的 LC-MS/MS 分析方法前处理相对比较简单,提取后用 PSA 等进行分散固相萃取净化^[14,17],定量时采用基质校准方法进行定量;但许文娟等^[14]研究表明不同的基质对该类杀虫剂的基质效应存在明显差异,这增加了定量工作的强度和难度。本研究采取的固相萃取净化主要参考 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》^[18]标准进行,实验时发现不经盐析步骤直接进行氨基固相萃取小柱净化,所有化合物的过柱回收率均能达到 85%以上,但抗蚜威、三羟基克百威等 8 种极性相对较强的化合物的基质校准标准工作液斜率与溶剂标准工作液斜率比值超出了 0.80~1.20 的范围,基质效应明显较强;而经盐析同时去脂后,收集到的乙腈中间层溶液约为 24 mL 左右,使所有 22 种化合物不仅回收均能达到 85%以上,且基质校准标准工作液斜率与溶剂标准工作液斜率比值在 0.92~0.99 之间,基质效应较小,因此本实验直接采用外标法进行定量,最终形成了 2.4 节中的样品净化条件,该净化条件较植物性食品中该类化合物的液质串联方法前处理相对复杂^[14,15,17],原因主要是本实验分析对象基质复杂,且方法

的定量限要达到 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且经本实验建立的净化方法净化后所有 22 种化合物基本无基质效应,无需配制基质标液,定量方便。

3.3 仪器条件的优化

已建立的氨基甲酸酯类杀虫剂的 LC-MS/MS 分析方法,因该类化合物含有酰胺基团均采用正离子模式进行监测^[12-17]。本实验利用浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液和仪器 Intellistart 软件进行了相关化合物子离子扫描,优化碰撞能量等参数,得到了表 2 中的条件。

流动相的组成是影响待测物质分离效果、保留时间及离子化效果的重要因素,实验考察了 0.1%甲酸溶液-甲醇和 0.1%甲酸溶液-乙腈 2 种流动相对 22 种化合物的分离效果,结果表明,2 种流动相条件下 22 种化合物峰型均较理想,但当 0.1%甲酸溶液-甲醇溶液作流动相时涕灭威、涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭虫威及 3-羟基克百威的离子化效果相对较差,导致分析灵敏度较差,而当 0.1%甲酸溶液-乙腈作为流动相体系时离子化效果均得到了明显的改善,满足定量限低于 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的分析要求,因此本实验最终采用表 1 的仪器条件进行分析。利用上述色谱和质谱条件获得的标准溶液图谱详见图 1。

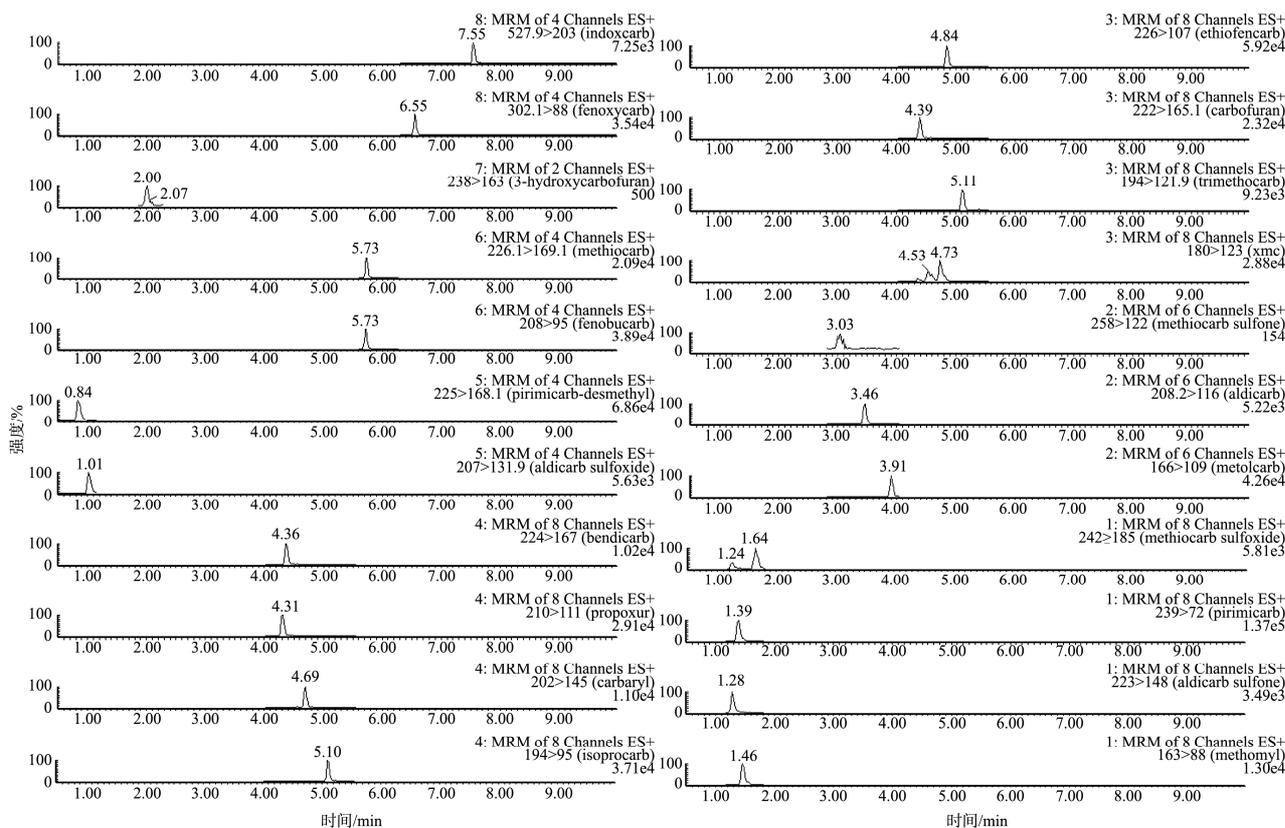


图1 混合标准工作溶液(5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$)MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 22 kinds of compounds in mixed working standard solution (5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$)

3.4 方法学验证

3.4.1 特异性

按照 2.4 和 2.5 中的前处理和仪器测定方法将购自超市的 20 个样品进行分析, 图谱详见图 2, 未发现含有氨基甲酸酯类杀虫剂检出, 也未发现在 22 种化合物保留时间存在明显的干扰峰, 由此可见, 方法特异性强, 选择性好。

3.4.2 线性关系

取 2.3 中的系列标准工作溶液, 进行 LC-MS/MS 分析。以定量离子对峰面积为纵坐标, 标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标, 绘制标准曲线, 结果详见表 3。从表 3 中可知各氨基甲酸酯类杀虫剂在 2.0~500 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内线性关系良好。

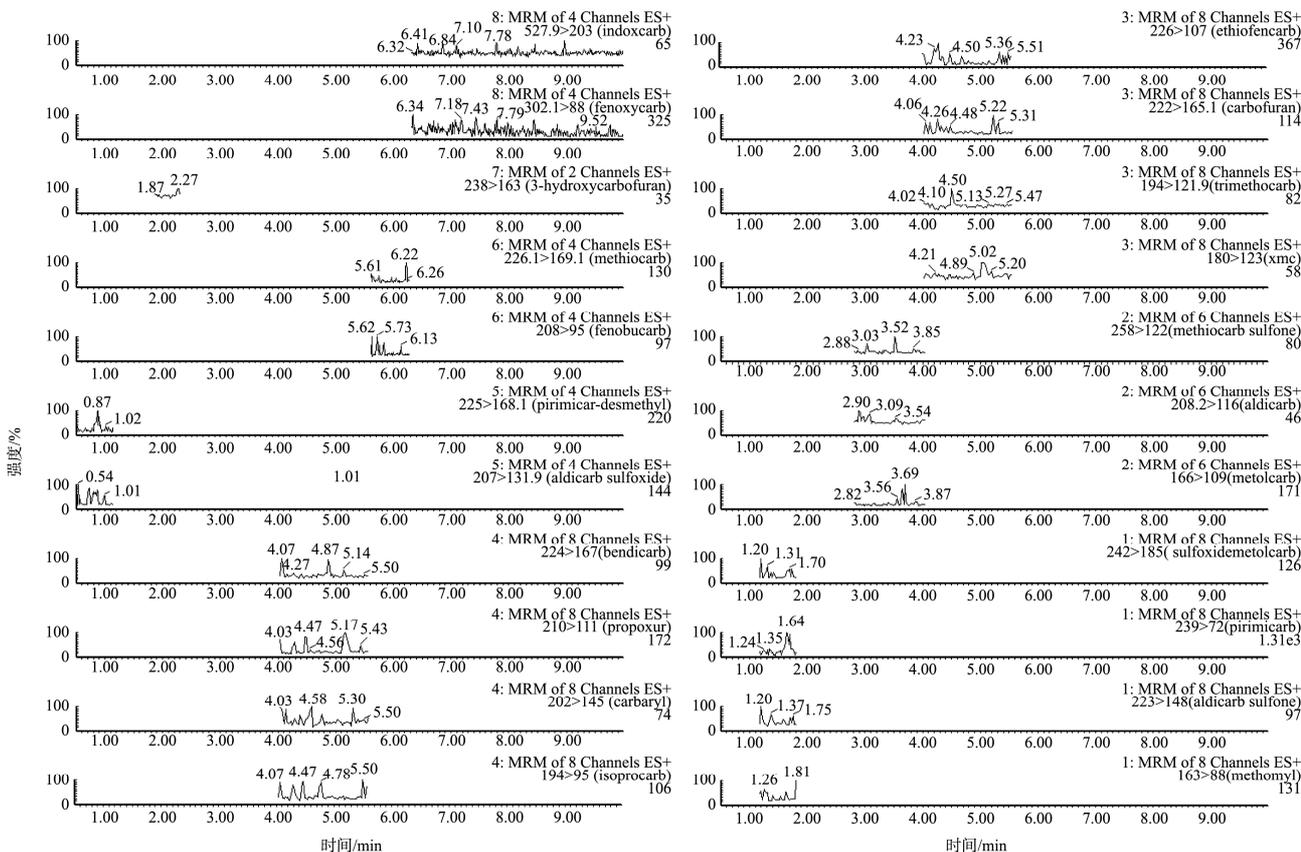


图 2 鸡蛋实测样品 MRM 色谱图

Fig.2 MRM chromatograms of 22 kinds of compounds in chicken sample from local market

表 3 22 种化合物的保留时间、线性方程和相关系数

Table 3 The retention times, linear equations and correlation coefficients of 22 kinds of compounds

化合物种类	保留时间/min	线性方程	相关系数(r^2)	化合物种类	保留时间/min	线性方程	相关系数(r^2)
灭多威	1.46	$Y=174.1X+141.4$	0.9995	残杀威	4.31	$Y=432.5X+136.4$	0.9998
涕灭威砒	1.28	$Y=53.6X+28.8$	0.9997	恶虫威	4.36	$Y=136.7X+66.7$	0.9998
速灭威	3.91	$Y=500.0X+212.9$	0.9996	涕灭威亚砒	1.01	$Y=83.1X+25.0$	0.9999
涕灭威	3.46	$Y=60.5X+42.3$	0.9999	去甲基抗蚜威	0.84	$Y=195.5X+58.47$	0.9997
灭虫威砒	3.03	$Y=3.963X+2.132$	0.9998	仲丁威	5.73	$Y=336.4X+347.4$	0.9996
灭除威	4.73	$Y=374.6X+132.3$	0.9997	灭虫威	5.73	$Y=190.1X+160.7$	0.9997
混杀威	5.11	$Y=101.9X+47.2$	0.9994	3-羟基克百威	2.00	$Y=6.202X+3.797$	0.9998
克百威	4.39	$Y=247.9X+145.4$	0.9997	抗蚜威	1.39	$Y=183.3X+168.8$	0.9997
乙硫苯威	4.84	$Y=724.2X+380.7$	0.9998	灭虫威亚砒	1.64	$Y=92.4X+40.5$	0.9995
异丙威	5.10	$Y=221.1X+212.5$	0.9998	苯氧威	6.55	$Y=324.5X+154.7$	0.9997
西维因	4.69	$Y=105.7X+56.8$	0.9995	茚虫威	7.55	$Y=59.4X+67.0$	0.9999

3.4.3 回收率、精密度和检出限

根据 2.6 中的浓度和方法进行回收实验, 外标法定量, 结果详见表 4, 实验添加样品图谱详见图 3。从表 4 中可见, 22 种化合物在鸡蛋中的平均回收率在 78.7%~92.6%之间, 批内相对标准偏差在 1.3%~7.1%之间, 批间相对标准偏差

在 2.5%~7.1%之间, 准确度和精密度较好; 同时从表 4 中可知, 以噪音信号的 3 倍和 10 倍确定的检出限和定量限范围分别在 0.02~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.05~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 而我国对该类杀虫剂的典型代表克百威规定的动物性食品中 MRLs 为 0.05 mg/kg , 可见灵敏度上完全能满足要求。

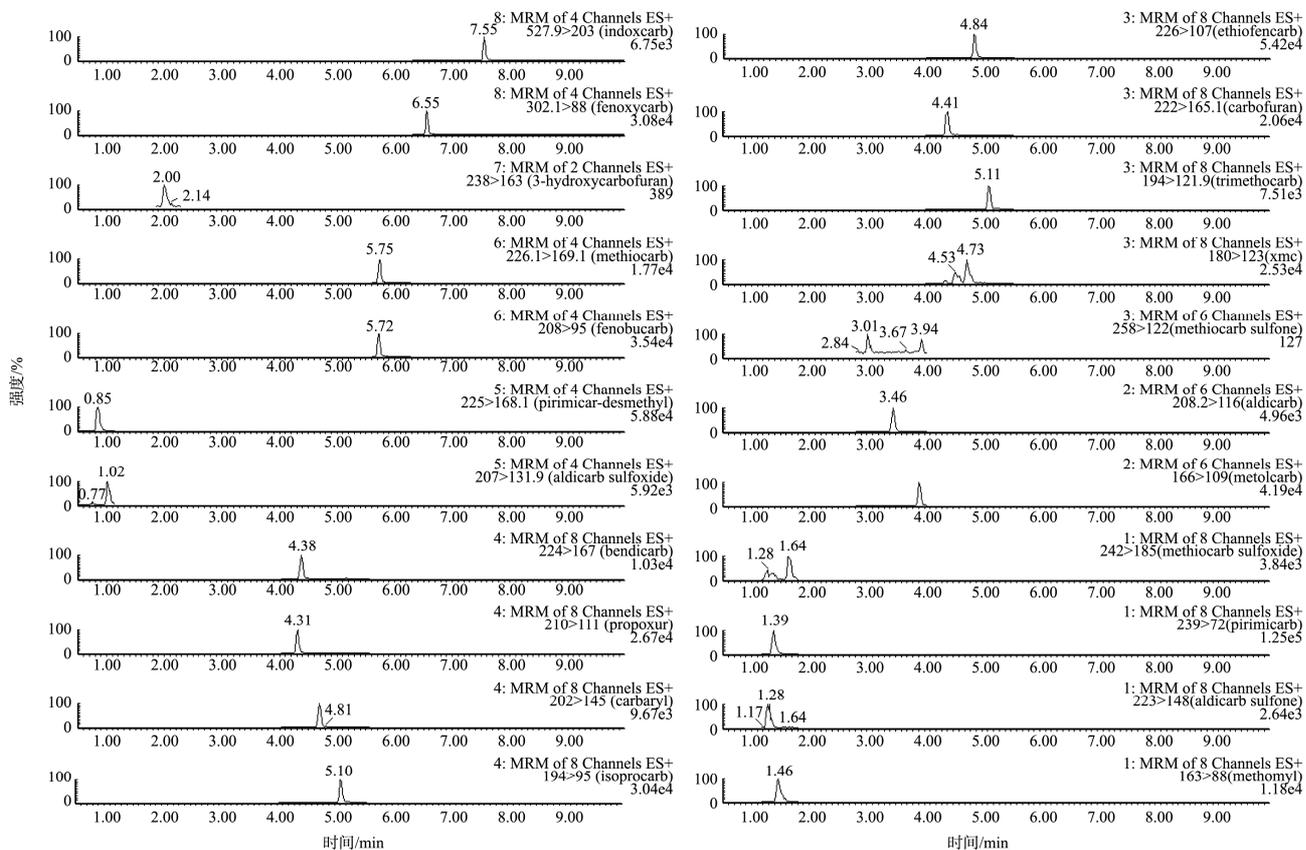


图 3 鸡蛋添加样品(添加浓度 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)MRM 色谱图

Fig.3 MRM chromatograms of 22 kinds of compounds in chicken fortified sample at 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$

表 4 鸡蛋中 22 种化合物的添加回收率、变异系数、检测限和定量限

Table 4 Recoveries, variation coefficients detection limits and quantitative limits of 22 kinds of compounds in eggs

化合物	批内平均回收率(% , n=5)			批内 RSD (% , n=5)			批间 RSD(% , n=15)			检测限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	1.0*	5.0	50	1.0	5.0	50	1.0	5.0	50		
灭多威	79.2	83.3	84.5	1.3	2.9	2.6	4.3	3.7	3.8	0.06	0.2
涕灭威砒	84.1	81.0	83.2	3.3	3.8	4.1	4.4	4.1	3.7	0.1	0.3
速灭威	87.6	86.9	85.7	3.0	4.0	3.7	3.2	2.9	3.1	0.02	0.05
涕灭威	80.7	82.1	83.5	2.2	3.7	3.4	3.4	3.3	3.6	0.1	0.3
灭虫威砒	81.3	79.4	82.4	3.2	7.1	5.1	7.1	6.7	5.5	0.3	1.0
灭除威	78.9	79.3	80.4	4.8	2.9	3.5	3.8	3.8	4.0	0.03	0.1
混杀威	85.5	84.0	81.6	2.9	5.0	3.8	3.8	5.5	4.7	0.1	0.3
克百威	83.5	83.2	84.7	3.1	3.8	4.0	2.5	3.3	3.6	0.03	0.1
乙硫苯威	88.9	82.5	85.0	1.8	4.6	2.8	3.6	3.3	3.8	0.02	0.05
异丙威	80.6	86.5	83.7	3.9	5.2	4.1	4.0	5.0	4.7	0.03	0.10
西维因	80.3	87.5	86.3	4.9	3.1	4.7	5.2	2.5	4.0	0.06	0.2

续表 4

化合物	批内平均回收率(% , n=5)			批内 RSD (% , n=5)			批间 RSD(% , n=15)			检测限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	1.0*	5.0	50	1.0	5.0	50	1.0	5.0	50		
残杀威	84.9	82.9	87.4	3.0	3.7	3.5	4.2	4.1	3.3	0.03	0.1
恶虫威	86.0	83.4	86.7	3.5	4.5	4.8	3.7	3.7	3.3	0.06	0.2
涕灭威亚砷	86.4	85.3	82.9	3.4	1.9	3.8	3.5	3.1	3.7	0.10	0.3
去甲基抗蚜威	90.9	89.0	88.5	4.4	4.7	4.2	3.7	4.7	4.8	0.03	0.1
仲丁威	88.0	87.7	86.9	3.3	2.8	4.1	3.4	3.9	4.0	0.03	0.1
灭虫威	92.6	85.9	87.7	4.2	4.1	4.7	3.2	3.8	3.9	0.03	0.1
3-羟基克百威	82.6	83.6	84.2	5.9	5.9	4.0	6.7	4.9	4.8	0.3	1.0
抗蚜威	88.0	89.0	86.8	2.8	3.3	3.1	2.6	3.1	3.5	0.02	0.05
灭虫威亚砷	78.7	83.3	82.9	3.2	3.3	3.5	4.4	3.7	4.6	0.1	0.3
苯氧威	81.7	83.4	82.5	3.6	3.1	3.4	4.1	3.0	3.8	0.03	0.1
茚虫威	87.1	84.2	86.4	3.1	4.1	3.8	3.5	3.4	3.7	0.06	0.2

注：“*”单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.5 方法应用

利用该方法测定了在 2019 年 12 月抽取的宁波市鄞州区超市所售的 20 个鸡蛋样品, 经检测均未检出相关氨基甲酸酯类杀虫剂, 原因很可能是氨基甲酸酯类杀虫剂不在动物生产中直接使用, 而通过植物性饲料原料到鸡蛋有一个吸收转化稀释的过程, 如要鸡蛋中检出该类杀虫剂, 需植物性饲料原料中有较高浓度的该类杀虫剂存在。

4 结 论

通过对前处理条件和仪器条件的优化建立了鸡蛋中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢产物的固相萃取-液相色谱串联质谱方法, 该方法准确度好、灵敏度高, 通过样品添加标准溶液和实际样品分析证明该方法适用于鸡蛋中该类杀虫剂及其代谢产物的定性定量分析。

参考文献

- [1] 隋海霞, 刘兆平, 张磊. 毒理学关注阈值方法在农药活性成分转化产物慢性膳食风险评估中的应用[J]. 中华预防医学杂志, 2013, 47(6): 569-572.
- [2] Sui H, Liu Z, Zhang L. Applicability of thresholds of toxicological concern in the chronic dietary risk assessment of transformation products of pesticide active substance [J]. Chin J Prev Med, 2013, 47(6): 569-572.
- [3] Rabindra NPADHY, Shakti RATH. Probit Analysis of carbamate-pesticide-toxicity at soil-water interface to N_2 -Fixing cyanobacterium *Cylindrospermum* sp. [J]. Rice Sci, 2015, 22(2): 89-98.
- [4] EU. EU Pesticides Database [Z].
- [4] GB 2763.1-2018 食品安全国家标准 食品中百草枯等 43 种农药最大残留限量[S].
- GB 2763.1-2018 National food safety standard-Maximum residue limits for 43 pesticides in food [S].

- [5] 李顺, 纪淑娟, 孙焕. 酶抑制法快速检测蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的研究现状及展望[J]. 食品与药品, 2006, 8(7): 29-30.
- Li S, Ji SJ, Sun H. Present situation and prospect of rapid detection of organophosphate and carbamate pesticide residues in vegetable with enzyme inhibition method [J]. Food Drug, 2006, 8(7): 29-30.
- [6] 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 QW, Shao JL, 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.
- [7] 朱国念, 杨挺, 吴银良. 抗克百威多克隆抗体的研制[J]. 中国农业科学, 2002, 35(8): 1025-1029.
- Zhu GN, Yan T, Wu YL. Development of anti-carbofuran antibodies [J]. Sci Agric Sin, 2002, 35(8): 1025-1029.
- [8] 万益群, 毛雪金, 鄢爱平. 微波辅助提取-气相色谱法同时测定中草药中有机磷和氨基甲酸酯农药残留[J]. 分析科学学报, 2009, 25(5): 537-541.
- Wan YL, Mao XJ, Yan AP. Determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in Chinese herbal medicines by gas chromatography and microwave-assisted extraction [J]. J Anal Sci, 2009, 25(5): 537-541.
- [9] 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 YW, Liu LL, et al. Determination of N-methylcarbamate insecticides in aquaculture the simultaneous by HPLC [J]. Food Mach, 2012, 28(6): 92-95.
- [10] 韩梅, 侯雪. 气相色谱串联质谱法测定香菇中几种氨基甲酸酯农药残留量[J]. 中国测试, 2013, 39(1): 52-55.
- Han M, Hou X. Determination of carbamate pesticide residues in Shiitake mushroom by GC-MS/MS [J]. China Meas Test Technol, 2013, 39(1): 52-55.

- [11] 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 YC, Fang L, Su DS, *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.
- [12] Zhang JM, Wu YL, Lv YB. Simultaneous determination of carbamate insecticides and mycotoxins in cereals by reversed phase liquid chromatography tandem mass spectrometry using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction procedure [J]. J Chromatogr B, 2013, 915: 13-20.
- [13] Moreno-González D, Huertas-Pérez JF, García-Campaa AM, *et al.* Determination of carbamates in edible vegetable oils by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a new clean-up based on zirconia for QuEChERS methodology [J]. Talanta, 2014, 128: 299-304.
- [14] 许文娟, 王振刚, 丁葵英, 等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法测定 5 种蔬菜中 17 种氨基甲酸酯类农药的基质效应研究[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 54-60.
Xu W, Wang Z, Ding KY, *et al.* Detection of matrix effects of 17 carbamate pesticides in 5 vegetables by QuEChERS/LC-MS/MS method [J]. J Instrum Anal, 2017, 36(1): 54-60.
- [15] 常海华, 卢忠魁, 尚轶迟, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 6 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 12: 3992-3997.
Chang HH, Lu ZK, Shang YC, *et al.* Determination of 6 kinds of carbamate pesticides and their metabolites in vegetables by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 12: 3992-3997.
- [16] 邓龙, 郭新东, 何强, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉组织中氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 209-213.
Deng L, Guo XD, He Q, *et al.* Simultaneous determination of carbamate insecticides and metabolite residues in animal muscle by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2012, 33(4): 209-213.
- [17] 刘旭凌, 李壹, 熊晓辉. 高效液相色谱-串联质谱法检测橘子中 10 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(9): 10-14.
Liu XL, Li Y, Xiong XH, *et al.* Determination of multi-residues for 10 carbamate pesticides by HPLC coupled with mass spectrometry [J]. Sci Technol Eng, 2015, 15(9): 10-14.
- [18] 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].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



张 艳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 2798886379@qq.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: wupaddyfield@sina.com