

固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定 鸡蛋中 42 种农药残留

丁路阳¹, 张天超^{2*}, 龙锦林¹, 曹妍¹, 范瑞利¹, 吕宁¹

(1. 济南市食品药品检验检测中心, 济南 250102; 2. 山东医学高等专科学校药理学系, 济南 250002)

摘要: **目的** 建立固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡蛋中 42 种农药残留的检测方法。**方法** 样品加水分散后, 用乙腈提取, PRiME HLB 固相萃取柱进行净化处理, 采用 Shim-pack XR-ODSII 色谱柱(75 mm×2.0 mm, 2.2 μm)分离, 5 mmol/L 乙酸铵水溶液(A)-甲醇溶液(B)为流动相, 进行梯度洗脱; 质谱法选择电喷雾离子源 ESI, 正负离子分段扫描, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测, 基质匹配标准溶液外标法定量。**结果** 42 种农药的峰面积与质量浓度在 0.1~2.0 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数 r 均大于 0.994; 方法检出限为 0.04~0.4 μg/kg, 定量限为 0.1~1.0 μg/kg。在 1.0、2.0、5.0、10 μg/kg 4 个添加水平下, 42 种农药平均加标回收率为 61.0%~118.5%, 相对标准偏差为 0.8%~9.9%。**结论** 该方法具有操作简单、分析时间短、试剂用量少、灵敏度高且重复性好等特点, 适用于鸡蛋中农药残留的高通量快速检测分析。

关键词: 鸡蛋; 农药残留; 固相萃取; 高效液相色谱-串联质谱法

Simultaneous determination of 42 pesticide residues in eggs by solid phase extraction method combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

DING Lu-Yang¹, ZHANG Tian-Chao^{2*}, LONG Jin-Lin¹, CAO Yan¹, FAN Rui-Li¹, LV Ning¹

(1. Jinan Inspection and Testing Center for Food and Drug Control, Jinan 250102, China; 2. Department of Pharmacy, Shandong Medical College, Jinan 250002, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of 42 pesticide residues in eggs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were dispersed in water and extracted with acetonitrile, and purified by PRiME HLB. The analytes were separated on a Shim-pack XR-ODSII column (75 mm×2.0 mm, 2.2 μm) with 5 mmol/L ammonium acetate aqueous solution (A)-methanol solution (B) as the mobile phase using gradient elution. The identifications were achieved by mass spectrometry using electrospray ionization with positive and negative ions piecewise scanning mode in the multiple reaction monitoring (MRM). The quantifications were performed by matrix-matched extremely standard method. **Results** There was a good linear relationship between peak area and mass concentration of 42 pesticides in the range of 0.1~2.0 ng/mL, and correlation coefficients were all greater than 0.994. Limits of detection for pesticide residues was 0.04~0.4 μg/kg, and limits of quantitation was 0.1~1.0 μg/kg. The average standard recoveries of 42 pesticides were 61.0%~118.5%, and the relative standard deviations were 0.8%~9.9% at the 4 additive levels of 1.0, 2.0, 5.0, 10 μg/kg. **Conclusion** This

*通讯作者: 张天超, 硕士, 讲师, 主要研究方向为食品质量与安全, 药物分析。E-mail: zhangtianchao9006@163.com

*Corresponding author: ZHANG Tian-Chao, Master, Lecturer, Department of Pharmacy, Shandong Medical College, Jinan 250002, China. E-mail: zhangtianchao9006@163.com

method is simple, fast, sensitive, accurate and reproducible, which is suitable for rapid high-throughput detection of pesticide residues in eggs.

KEY WORDS: eggs; pesticide residues; solid phase extraction; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

我国是鸡蛋生产和消费大国,鸡蛋内部质量的好坏直接影响食用品质,因此,很多研究者针对鸡蛋的营养^[1]、贮存^[2]以及保鲜^[3]等方面开展了广泛的研究。近年来,一些不法生产者为了降低鸡的病死率,提高鸡蛋产量,在生产过程中滥用农药和兽药,造成鸡蛋的食用存在安全隐患。自 2017 年 8 月欧洲爆出大规模氟虫腈污染鸡蛋的食品安全事件^[4],更多的人开始关注鸡蛋的药物残留问题,包括抗生素^[5]、抗病毒药^[6]、杀虫剂^[7]等。我国高度重视农药在鲜蛋中残留的问题,在食品安全国家标准 GB 2763-2019《食品中农药最大残留限量》^[8]中对鲜蛋中农药残留量进行了严格的限定。然而,目前国内检测标准暂时只有 GB 23200.115-2018《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》^[9],尚未形成快速检测鸡蛋中农药残留的系统方法。因此,建立鸡蛋中农药残留简单、准确、快速、成本低的检测方法具有十分重要的意义。

目前关于鸡蛋中农药残留问题的研究比较少,只有关于鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留^[10,11]的研究相对多一些。现有文献报道关于食品中氟虫腈的测定方法主要有气相色谱法^[12]、气相色谱-质谱联用法^[13]、液相色谱-质谱联用法^[14]等。GB 23200.115-2018^[9]中规定使用 QuEChERS 方法结合液相色谱-质谱联用法测定鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量^[15]。但是,日常监测中发现部分农药不适用于 QuEChERS 方法,提取效率低、净化过程损失较大。本研究选取日常监测中风险较高的杀虫剂、杀菌剂和除草剂类等 3 大类 42 种药物,针对鸡蛋样品特性,对前处理提取和净化方法、串联质谱参数和流动相体系进行优化,研究建立一种固相萃取-高效液相色谱串联质谱法同时测定鸡蛋中 42 种农药残留的检测方法,以期满足日常监测需要,适用于大批量鸡蛋中多类别农药残留的定性定量分析,为鸡蛋风险监测提供有力的技术支撑。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

LCMS-8050 型高效液相色谱-质谱联用仪(配电喷雾离子源 ESI,日本岛津公司); 3K15 型冷冻离心机(美国 Sigma 公司); IKA-T18 型均质仪(德国科仪 IKA 有限公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); Oasis

PRiME HLB 型固相萃取柱(200 mg/6 cc, 美国 Waters 公司); REAX top 型涡旋混合仪(德国 Heidolph 公司)。

甲醇(高效液相色谱级,德国 Merck 公司); 乙腈(高效液相色谱级,美国 Fisher 公司); 乙酸铵(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); 实验室用水为一级水(经过 Milli-Q 超纯水机纯化); 氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 0.22 μm 有机微孔滤膜(博纳艾杰尔科技有限公司); 42 种农药标准溶液(质量浓度 100 mg/L,上海安谱公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

农药混合标准储备液: 分别移取各农药标准品适量,用甲醇定容,配制成质量浓度为 1 μg/mL 的 42 种农药混合溶液,于 -20 °C 条件下保存。

农药混合标准使用液: 准确吸取 1 mL 的 42 种农药混合标准储备液(1 μg/mL)置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀,置于 -20 °C 冰箱中保存。42 种农药混合标准使用液的浓度为 100 ng/mL。

农药混合标准工作曲线: 吸取适量的农药混合标准使用液置于 5 mL 容量瓶中,加入过 PRiME HLB 柱后的空白基质溶液 1.25 mL,最后用水定容,配制成 0.1~2.0 ng/mL 标准工作曲线。基质匹配标准溶液现用现配。

2.2.2 样品前处理

取约 1 kg 鸡蛋,去壳后蛋液用均质仪混合均匀,称取 5.0 g(精确到 0.01 g)混匀的蛋液于 50 mL 离心管中,准确加入 5 mL 水,涡旋 1 min 充分分散,再准确加入 10 mL 乙腈,涡旋混匀 2 min,超声提取 30 min,加入氯化钠 3 g,在 4 °C 条件下离心(8000 r/min)10 min,取上层清液 2 mL 通过 PRiME HLB(200 mg/6 cc)小柱,弃去上清液约 1 mL,剩余接至接收瓶中,准确移取 250 μL 加水定容至 1 mL,经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后,待上机测试。

2.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODSII 柱(75 mm×2.0 mm, 2.2 μm); 流动相 5 mmol/L 乙酸铵水溶液(A相)和甲醇(B相); 梯度洗脱程序: 0~3 min, 5% B; 3~10 min, 5% B→70% B; 10~15 min, 70% B→98% B; 15~19 min, 98% B; 19~19.5 min, 98% B→5% B; 19.5~24 min, 5% B; 流速: 0.2 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL; 外标法定量。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 检测方式: 多反应监测模式;

扫描方式: 正负离子分段扫描; 雾化气流量: 3.0 L/min; 干燥气流量: 10.0 L/min; 加热气流量: 10.0 L/min; 接口电压: 4.0 kV; 接口电流: 0.2 μ A; 接口温度: 300 $^{\circ}$ C; DL 管温度: 250 $^{\circ}$ C; 加热块温度: 400 $^{\circ}$ C; 转换打拿极电压: 10.0 kV; 检测器电压: 1.70 kV。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

3.1.1 提取溶剂的选择

本研究考察了甲醇、乙腈和乙酸乙酯等 3 种提取溶剂对 42 种农药的提取效果。通过对比发现, 采用甲醇为提取溶剂时, 鸡蛋中的蛋白质沉淀物松散, 离心后倾出上清液时沉淀物极易带出; 乙酸乙酯提取液的颜色最深且浑浊, 提取效果不佳, 42 种农药回收率均小于 50%; 乙腈作为提取剂时, 提取液清澈, 蛋白质沉淀完全, 回收率较高, 均在 60.0%~120.0%之间, 所以选择乙腈作为提取溶剂。

3.1.2 净化方法的选择

鸡蛋中含有大量蛋白质、脂肪和卵磷脂, 它们会对仪器性能和分析结果造成不利影响, 因此在 HPLC-MS 分析之前应去除这些成分。本研究考察了 QuEChERS 方法^[9]和 PRiME HLB 柱对样品净化的效果。图 1 结果表明, PRiME HLB 柱净化后样品澄清, 对脂质的去除率较好, 42 种农药均有检出, 且回收率在 60.0%~120%之间; QuEChERS 方法净化时样品澄清, 但是回收率较低, 且呋喃特、因灭汀、恶唑菌酮和哒螨灵等农药未检出。因此, 本研究中采用 PRiME HLB 柱进行除杂净化。

3.2 质谱条件优化

将各农药配制成 100 μ g/L 的标准溶液。将标准溶液在不接色谱柱的情况下直接注入质谱仪, 同时建立正负离子 2 种扫描模式, 对每种农药标准物质分别进行采集。根据全扫描谱图, 得到准确母离子, 首选 $[M+H]^+$ 或 $[M-H]^-$ 峰, 再考虑 $[M+NH_4]^+$ 峰。利用仪器自动优化功能, 筛选二级碎片离子信息, 获得碎片离子及质谱参数 Q_1 、 Q_3 和碰撞能量(collision energy, CE)等质谱优化参数, 并将母离子和 2 个信号较强且没有干扰的子离子组成监测离子对, 以 MRM 模式进行检测, 得到了最优的质谱条件见表 1。

3.3 色谱条件的优化

本研究考察了乙腈-水、甲醇-水、甲醇-甲酸水溶液和甲醇-乙酸铵水溶液等流动相在相同梯度洗脱条件下, 对 42 种农药分离度、灵敏度以及峰形的影响。结果表明, 甲醇-水作为流动相与乙腈-水相比, 可提高部分农药(如因灭汀)的质谱信号, 但大部分农药的质谱响应偏低。在甲醇-水中加入甲酸, 可增加正离子的电离程度, 但负离子(如氟虫腈)的电离受到影响。在甲醇-水溶液中加入乙酸铵, 大部分农药的灵敏度均明显提高, 表明甲醇-乙酸铵水溶液更适合作流动相。同时考察了不同浓度的乙酸铵(5.0、10.0、15.0、25.0 mmol/L)对检测结果的影响。结果表明, 随着乙酸铵浓度的增加, 大部分农药的响应降低, 且高浓度的乙酸铵会增加 ESI 源的清洗频次。因此最终采用甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液作为流动相, 得到最优的 42 种农药离子色谱图(详见图 2)。

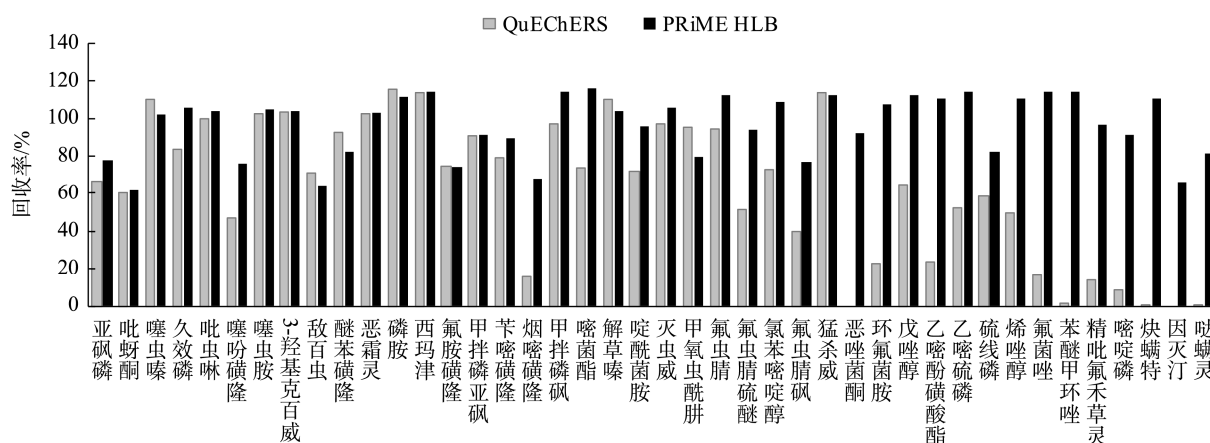


图 1 2 种净化方法对回收率的影响

Fig.1 Influence of 2 purification methods on recovery

表 1 42 种农药的质谱分析参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of 42 pesticides

农药	驻留时间/ms	定量离子(m/z)	碰撞能量/eV	定性离子(m/z)	碰撞能量/eV
亚砷磷	20	247.00/169.00	-20	247.00/105.05	-11
吡蚜酮	20	218.10/105.05	-20	218.10/78.10	-44
噻虫嗪	20	292.00/211.10	-11	292.00/181.10	-23
久效磷	20	224.10/127.05	-15	224.10/193.00	-8
吡虫啉	20	256.05/175.10	-17	256.05/209.05	-14
噻吩磺隆	20	388.10/167.05	-16	388.10/141.10	-22
噻虫胺	20	250.00/169.10	-12	250.00/132.00	-14
3-羟基克百威	20	220.10/163.10	-10	220.10/107.00	-27
敌百虫	20	256.90/108.95	-17	256.90/220.85	-10
醚苯磺隆	20	402.10/167.05	-18	402.10/141.10	-20
恶霜灵	20	279.10/219.05	-11	279.10/133.10	-21
磷胺	20	300.00/174.05	-12	300.00/127.00	-29
西玛津	20	202.10/132.00	-19	202.10/124.10	-17
氟胺磺隆	20	493.10/264.05	-20	493.10/96.10	-54
甲拌磷亚砷	20	277.00/97.00	-34	277.00/199.05	-9
苄嘧磺隆	20	411.05/149.15	-19	411.05/182.15	-20
烟嘧磺隆	20	411.10/182.10	-20	411.10/213.00	-17
甲拌磷砷	20	293.00/171.05	-9	293.00/115.00	-24
啶菌酯	20	404.10/372.05	-14	404.10/329.00	-31
解草啶	20	260.00/149.10	-16	260.00/134.05	-32
啶酰菌胺	20	343.00/307.10	-18	343.00/271.10	-30
灭虫威	20	226.10/169.10	-10	226.10/121.10	-18
甲氧虫酰肼	20	369.20/149.10	-16	369.20/313.10	-8
氟虫腈	20	435.00/329.70	15	435.00/249.90	27
氟虫腈硫醚	20	419.00/262.00	27	419.00/382.80	13
氯苯嘧啶醇	20	331.00/268.10	-22	331.00/259.10	-26
氟虫腈砷	20	451.00/414.80	15	451.00/281.90	26
猛杀威	20	208.20/109.10	-15	208.20/151.10	-8
恶唑菌酮	20	373.10/282.05	20	373.10/77.05	22
环氟菌胺	20	413.20/295.05	-16	413.20/203.00	-40
戊唑醇	20	308.10/70.10	-22	308.10/125.00	-38
乙嘧酚磺酸酯	20	317.10/108.00	-26	317.10/210.20	-23
乙嘧硫磷	20	293.00/265.00	-16	293.00/125.00	-24
硫线磷	20	271.10/159.00	-14	271.10/97.00	-37
烯唑醇	20	326.10/70.00	-25	326.10/159.00	-30
氟菌唑	20	346.05/278.05	-13	346.05/73.15	-17
苯醚甲环唑	20	406.10/251.00	-25	406.10/337.05	-17
精吡氟禾草灵	20	384.20/282.20	-21	384.20/328.10	-17
啶啉磷	20	334.00/198.05	-22	334.00/182.10	-22
炔螨特	20	368.20/231.20	-11	368.20/175.15	-17
因灭汀	20	886.50/158.10	-39	886.50/82.10	-55
哒螨灵	20	365.10/309.05	-12	365.10/147.10	-25

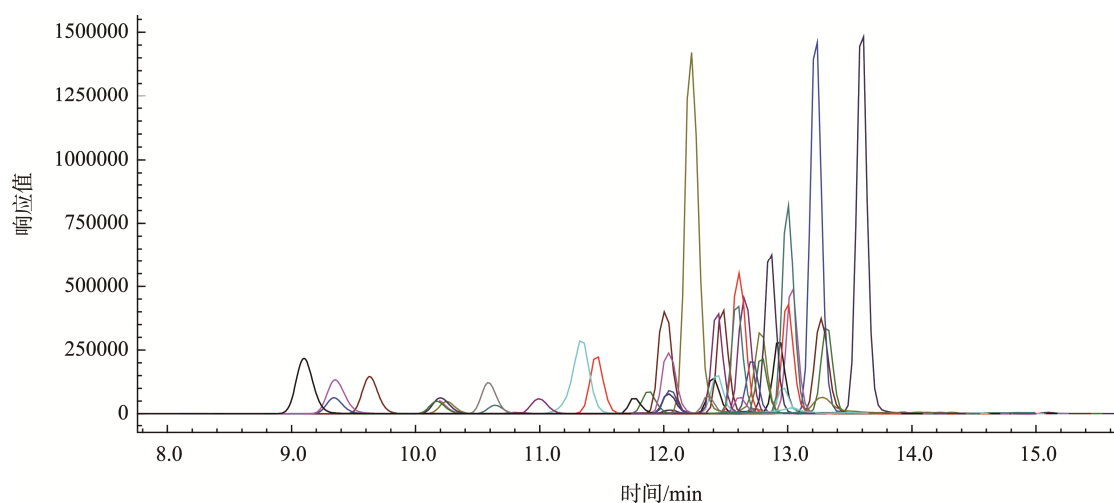


图 2 42 种农药的离子色谱图

Fig.2 Ion chromatograms of 42 pesticides

3.4 方法的线性范围、检出限及定量限

在优化的分析条件下, 42 种农药化合物各选择一个定量离子和一个定性离子进行分析。按照 2.2.1 标准溶液配制, 将 42 种农药配制质量浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 ng/mL 的系列混合标准溶液。以峰面积(Y)对质量浓度(X, ng/mL)作标准曲线, 得到 42 种农药的线性方程(详见表 2)。其中硫线磷的线性相关系数最低(0.9946), 其他农药化合物的线性相关系数都在 0.995 以上。结果表明, 42 种农药化合物在各自的线性范围内线性良好。

以添加样品信噪比(S/N) ≥ 3 时, 确定方法的检出限(limit of detection, LOD), 其范围为 0.04~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 以添加样品信噪比(S/N) ≥ 10 时, 确定方法的定量限(limit of quantitation, LOQ), 其范围为 0.1~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。42 种农

药的定量限均小于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结果表明, 该方法灵敏度高, 能满足实际样品的检测需要。

3.5 回收率及精密度实验

在鸡蛋空白基质中进行了 42 种农药化合物在 4 个水平的添加回收实验, 添加水平分别为 1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。每个添加水平进行了 6 次平行性测定。采取外标法进行定量分析, 得到每种农药在各添加水平下的回收率和精密度(详见表 3)。结果表明, 42 种农药的平均回收率为 61.0%~118.5%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.8%~9.9%, 方法的准确度和精密度均满足国家标准 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的残留检测要求^[16]。说明本方法的样品前处理和检测方法灵敏、有效, 适用于鸡蛋中 42 种农药残留同时快速检测。

表 2 42 种农药的保留时间、线性方程、相关系数、检出限、定量限
Table 2 Retention time, regression equation, correlation coefficient, LODs and LOQs for 42 pesticides

农药	保留时间/min	线性方程	相关系数	检出限(LOD) /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限(LOQ) /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
亚砷磷	9.09	$Y=810383X-4577.42$	0.9999	0.1	0.3
吡蚜酮	9.34	$Y=624664X-2005.29$	0.9999	0.04	0.1
噻虫嗪	9.34	$Y=181328X-703.824$	0.9984	0.1	0.3
久效磷	9.62	$Y=390439X-1730.50$	0.9998	0.04	0.1
吡虫啉	10.17	$Y=113848X-1784.21$	0.9999	0.4	1.0
噻吩磺隆	10.21	$Y=276069X-9996.44$	0.9996	0.1	0.3
噻虫胺	10.24	$Y=107299X+1666.55$	0.9983	0.1	0.3
3-羟基克百威	10.58	$Y=289981X+3730.41$	0.9978	0.1	0.3
敌百虫	10.64	$Y=102375X-1259.90$	0.9997	0.3	0.9

续表 2

农药	保留时间/min	线性方程	相关系数	检出限(LOD)/(μg/kg)	定量限(LOQ)/(μg/kg)
醚苯磺隆	11.00	$Y=166506X+688.517$	0.9997	0.3	0.9
恶霜灵	11.33	$Y=1073950X+1743.89$	0.9998	0.04	0.1
磷胺	11.45	$Y=602498X-7856.21$	0.9992	0.3	0.9
西玛津	11.76	$Y=113012X-3126.54$	0.9987	0.3	0.9
氟胺磺隆	11.88	$Y=238739X+4391.48$	0.9989	0.1	0.3
甲拌磷亚砷	11.99	$Y=880450X+45821.3$	0.9997	0.1	0.3
苄嘧磺隆	12.03	$Y=646013X-9321.69$	0.9986	0.1	0.3
烟嘧磺隆	12.03	$Y=277804X+5630.71$	0.9989	0.04	0.1
甲拌磷砷	12.04	$Y=190389X-4236.10$	0.9998	0.3	0.9
啶菌酯	12.21	$Y=4245902X-38294.1$	0.9987	0.3	0.9
解草啶	12.35	$Y=149574X+1372.30$	0.9951	0.3	0.9
啶酰菌胺	12.38	$Y=329489X+7724.25$	0.9994	0.3	0.9
灭虫威	12.42	$Y=659916X-17482.9$	0.9972	0.04	0.1
甲氧虫酰肼	12.43	$Y=346991X+26912.1$	0.9995	0.3	0.9
氟虫腈	12.58	$Y=1024680X-18220.9$	0.9986	0.04	0.1
氟虫腈硫酸酯	12.59	$Y=1093192X+49753.9$	0.9991	0.04	0.1
氯苯嘧啶醇	12.61	$Y=158260X-1366.45$	0.9985	0.3	0.9
氟虫腈砷	12.63	$Y=778552X+130593$	0.9993	0.04	0.1
猛杀威	12.65	$Y=940024X-15829.1$	0.9991	0.1	0.3
恶唑菌酮	12.70	$Y=63548.0X+1544.17$	0.9988	0.04	0.1
环氟菌胺	12.76	$Y=637212X+14200.8$	0.9994	0.1	0.3
戊唑醇	12.78	$Y=650669X-21229.3$	0.9992	0.1	0.3
乙嘧酚磺酸酯	12.80	$Y=359789X+10571.6$	0.9982	0.3	0.9
乙嘧硫磷	12.84	$Y=1019562X-31246.2$	0.9979	0.1	0.3
硫线磷	13.00	$Y=1501471X+279830$	0.9946	0.3	0.9
烯啶醇	13.06	$Y=298905X+2614.64$	0.9998	0.1	0.3
氟菌唑	13.08	$Y=1207722X-37540.6$	0.9997	0.1	0.3
苯醚甲环唑	13.17	$Y=858257X+10528.8$	0.9981	0.1	0.3
精吡氟禾草灵	13.26	$Y=1006553X+46421.3$	0.9959	0.3	0.9
啶啉磷	13.26	$Y=3482412X+74947.2$	0.9974	0.3	0.9
炔螨特	13.29	$Y=718549X+2112.40$	0.9998	0.1	0.3
因灭汀	13.44	$Y=1215561X+54879.3$	0.9994	0.04	0.1
哒螨灵	13.57	$Y=1884550X-23886.6$	0.9984	0.1	0.3

表 3 42 种农药平均加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Average recoveries and RSDs of 42 pesticides ($n=6$)

农药	1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
亚砷磷	77.6	4.1	81.1	7.5	71.8	5.7	63.0	8.0
吡蚜酮	61.9	6.6	66.7	9.5	61.0	6.4	61.1	5.6
噻虫嗪	101.7	5.5	109.4	6.3	103.7	5.0	93.5	4.3
久效磷	105.6	3.3	103.5	2.5	97.4	4.8	90.2	5.2
吡虫啉	104.0	3.7	106.9	4.7	106.7	3.5	92.2	3.4
噻吩磺隆	76.4	5.5	69.7	5.6	61.1	1.7	61.6	1.9
噻虫胺	104.5	8.3	109.9	7.0	111.8	2.3	97.3	5.8
3-羟基克百威	104.1	4.0	109.2	4.5	108.8	2.7	105.6	1.9
敌百虫	64.1	9.3	62.3	2.5	62.3	2.0	70.1	1.5
醚苯磺隆	82.3	6.2	94.4	4.0	94.3	1.4	86.6	6.2
恶霜灵	102.8	7.3	108.8	4.6	102.2	2.8	96.9	1.2
磷胺	111.9	1.5	116.8	1.3	107.2	1.4	105.7	3.9
西玛津	114.5	7.1	113.9	7.2	111.1	3.4	95.5	4.1
氟胺磺隆	74.5	6.2	69.3	6.2	97.5	1.2	71.3	6.6
甲拌磷亚砷	91.7	9.9	118.3	1.4	107.5	1.5	113.7	1.0
苄嘧磺隆	89.7	5.7	87.1	3.7	79.7	2.2	69.1	2.7
烟嘧磺隆	67.6	6.6	81.5	5.9	91.4	2.9	77.9	7.3
甲拌磷砒	114.5	6.0	113.3	5.8	115.7	1.7	113.8	2.8
噻菌酯	116.7	2.6	116.2	3.5	111.9	1.6	114.8	2.0
解草嗪	104.3	4.6	109.2	2.7	102.3	2.5	104.2	3.9
啶酰菌胺	95.7	5.3	100.4	5.7	107.4	2.1	112.7	2.8
灭虫威	105.3	6.4	107.5	4.6	97.7	2.1	87.0	3.4
甲氧虫酰肼	80.0	3.5	95.1	2.3	108.8	1.5	104.8	4.1
氟虫腴	113.2	3.9	116.1	2.4	108.2	1.8	116.5	2.5
氟虫腴硫醚	94.3	6.8	114.4	4.6	110.6	1.4	112.4	3.1
氯苯嘧啶醇	109.6	5.2	102.2	5.3	106.6	1.7	100.3	8.3
氟虫腴砒	76.8	6.0	111.1	3.5	118.5	0.9	115.7	2.2
猛杀威	112.9	4.2	114.4	1.1	103.7	3.2	100.1	2.9
恶唑菌酮	91.9	5.1	95.2	6.1	112.2	0.9	114.0	1.9
环氟菌胺	107.6	5.6	113.3	2.5	115.6	1.8	116.4	2.1
戊唑醇	113.1	4.5	112.3	2.7	105.1	1.9	104.1	3.8
乙嘧磺酰胺酯	110.8	3.0	114.3	6.9	112.8	1.1	115.1	0.8
乙嘧硫磷	114.3	4.2	111.0	4.9	108.7	2.5	106.3	1.7
硫线磷	82.3	9.5	99.1	3.5	113.8	1.9	114.8	3.3
烯唑醇	110.9	5.2	113.9	4.4	116.0	1.6	112.7	3.8
氟菌唑	114.1	2.7	115.1	3.9	115.6	1.9	114.7	4.6
苯醚甲环唑	114.1	2.7	115.1	3.9	115.6	1.9	114.7	4.6
精吡氟禾草灵	96.9	4.5	113.6	2.7	106.4	3.2	114.2	3.2
噻啶磷	91.5	4.7	102.0	7.4	113.4	1.8	107.5	5.6
炔螨特	110.7	3.1	113.5	2.9	110.7	2.7	113.8	1.3
因灭汀	66.7	5.1	99.7	2.4	88.0	4.5	93.3	3.1
哒螨灵	81.9	6.6	83.5	3.3	84.2	1.2	68.1	2.8

3.6 实际样品测定

应用所建立的方法对济南市及其周边的超市、农贸市场或农户所销售的 70 批次鸡蛋样品进行农药残留的快速检测。结果表明,济南市各场所中所销售的鸡蛋中含有氟虫腈砒、因灭汀、戊唑醇、久效磷和西玛津等 5 种农药,其他农药未检出。虽然 5 种农药在鸡蛋中有检出现象,但其含量都比较低,均小于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,符合 GB 2763-2019^[8]的最大残留限量要求。其中戊唑醇检出 2 个批次,含量在 2.4~4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间;因灭汀检出 1 个批次,含量为 0.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$;久效磷检出 2 个批次,含量在 0.8~3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间;西玛津检出 2 个批次,含量在 3.2~6.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

4 结 论

本研究通过对前处理方法和仪器条件的优化建立了鸡蛋中 42 种农药残留的固相萃取-高效液相色谱串联质谱高通量检测方法,该方法既确保了灵敏度、准确度和精密密度符合多残留检测技术的要求,又简化了前处理,缩短了检测周期,适合大批量样品的日常检测,为各食品检测机构鸡蛋中农药残留的日常监控提供了筛选方法。

参考文献

- [1] Wang J, Yue HY, Wu SG, *et al.* Nutritional modulation of health, egg quality and environmental pollution of the layers [J]. *Anim Nutr*, 2017, 3(2): 91-96.
- [2] Claudia TH, Susana de OEL, João PP, *et al.* Food safety behavior and handling practices during purchase, preparation, storage and consumption of chicken meat and eggs [J]. *Food Res Int*, 2019, 125(108631): 1-14.
- [3] 朱莉华, 李燕, 仝其根, 等. 大气滑动弧放电对沙门氏菌的灭活机制及在鸡蛋保鲜中的应用[J]. *食品科学*, 2017, (9): 140-144.
Zhu LH, Li Y, Tong QG, *et al.* Inactivation mechanism of salmonella by atmospheric gliding arc discharge and its application in the preservation of eggs [J]. *Food Sci*, 2017, 38(9): 133-137
- [4] 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 PJ. The "poisonous egg" crisis in Europe continues to ferment [N]. *People's Daily*, 2017-08-14(021).
- [5] Lu ZLZ, Deng FF, He R, *et al.* A pass-through solid-phase extraction clean-up method for the determination of 11 quinolone antibiotics in chicken meat and egg samples using ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Microchem J*, 2019, 151(104213): 1-7.
- [6] 齐凯, 汤晓艳, 王敏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析鸡蛋中利巴韦林及其代谢物残留[J]. *分析化学*, 2016, 44(6): 923-928.
Qi K, Tang XY, Wang M, *et al.* Analysis of ribavirin and its metabolites in fresh eggs by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44(6): 923-928
- [7] 张艳, 陈国, 吴银良. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(6): 1728-1735.
Zhang Y, Chen G, Wu YL, *et al.* Simultaneous determination of 16 kinds of carbamate insecticides in egg by solid phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1728-1735.
- [8] 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].
- [9] 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 standard-Determination of fipronil and metabolites residues in eggs liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [10] 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 RT, 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 Sci*, 2019, 40(2): 326-331.
- [11] 熊雯, 易路遥, 晏亮, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-质谱法测定鲜蛋中氟虫腈及其代谢物[J]. *分析仪器*, 2019, (3): 41-46.
Xiong W, Yi LY, Yan L, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in eggs by QuEChERS method combined with UPLC-MS/MS [J]. *Anal Instrum*, 2019, (3): 41-46.
- [12] 陈志涛, 丁立平, 吴文凡, 等. 分散固相萃取-气相色谱法测定水产品中氟虫腈和丁烯氟虫腈的残留[J]. *农药*, 2014, 53(12): 904-905
Chen ZT, Ding LP, Wu WF, *et al.* Determination of fipronil and flufenprole residues in aquatic products by GC with dispersive solid phase extraction [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(12): 904-905.
- [13] Ramandeep K, Kousik M, Rajinder K, *et al.* Analytical method for determination of fipronil and its metabolites in vegetables using the QuEChERS method and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Aoac Int*, 2015, 98(2): 464-471.
- [14] 成婧, 王美玲, 朱绍华, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中啶虫脒、吡虫啉和氟虫腈残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 131-137.
Cheng J, Wang ML, Zhu SH, *et al.* Determination of imidacloprid, acetamiprid and fipronil residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 131-137.
- [15] 贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 等. 典型全氟有机酸类化合物的样品前处理

与分析方法研究进展[J]. 色谱, 2020, 38(1): 86-94.

He JC, Zhang SY, Su YY, *et al.* Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(1): 86-94.

[16] GB/T 27404 - 2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].

GB/T 27404 - 2008 Criterion on quality control of laboratories—Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



丁路阳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 724813469@qq.com



张天超, 硕士, 讲师, 主要研究方向为食品质量与安全, 药物分析。

E-mail: zhangtianchao9006@163.com