超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中 呋虫胺及2种代谢物残留量

池连学¹,冷 蕾²,张禧庆¹,李 立^{3*},王建华^{4*},王 丹⁵,张 岩⁵
(1. 山东杰诺检测服务有限公司,烟台 265231;2. 烟台杰科检测服务有限公司,烟台 265231;3. 中国检验检疫科学研究院,北京 100176;4. 青岛海关技术中心,青岛 266002;5. 龙大食品集团有限公司,烟台 265231)

摘要:目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)快速检测食品中呋虫胺及 2 种代谢物残留量的分析方法。方法 样品经乙腈超声提取, C₁₈固相萃取(solid-phase extraction, SPE)小柱净化,上清液氮吹至近干,经初始比例液相流动相复溶后,UPLC-MS/MS 测定,外标法定量。结果 在 0.1~200 µg/L 范围内线性相关系数 r²≥0.999,粮谷、水果、蔬菜、鱼、肉、蛋、奶等 22 种基质中呋虫胺及其 2 种代谢物在 5、10 和 50 µg/kg 3 个加标水平下,回收率为 71.2%~105.6%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.3%~9.8%。结论 该分析方法准确度和精密度高,均达到农药残留检测要求,适用于分析粮谷、水果、蔬菜、鱼、肉、蛋、奶中呋虫胺及代谢物残留量。

Determination of dinotefuran and 2 kinds of metabolites residues in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHI Lian-Xue¹, LENG Lei², ZHANG Xi-Qing¹, LI Li^{3*}, WANG Jian-Hua^{4*}, WANG Dan⁵, ZHANG Yan⁵

Shandong Jienuo Inspection Service Co., Ltd., Yantai 265231, China; 2. Yantai Jieke Inspection Service Co., Ltd., Yantai 265231, China; 3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 4. Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao 266002, China; 5. Longda Food Group Co., Ltd., Yantai 265231, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of dinotefuran and 2 kinds of metabolites residues in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, purified with C_{18} solid-phase extraction (SPE), dried by nitrogen, and dissolved by initial ratio of mobile phase. Then the samples were determined by UPLC-MS/MS and quantified by external standard method. **Results** The correlation coefficients of dinotefuran and 2 kinds of metabolites were 0.999 in the range of 0.1 to 200 µg/L, the recoveries were ranged from 71.2%–105.6% at 3 kinds of spike levels (5, 10 and 50 µg/kg), and the relative standard deviations (RSDs) were ranged from 1.3%–9.8%. **Conclusion** This method has high accuracy and precision, which meets the requirements of pesticide residue and is suitable for the analysis of

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0401105)、SN 行业标准计划项目(2016B356r)

Fund: Supported by the Key R&D plan of China (2016YFD0401105), and SN Industry Standard Program (2016B356r) *通信作者: 李立, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: Ytciqli@163.com

王建华,博士,研究员,主要研究方向为食品安全检测。E-mail: whywrs9@163.com

^{*}Corresponding author: LI Li, Professor, No.11 Ronghua South Road, Yizhuang Economic and Technological Development Zone, Beijing 100176, China. E-mail: Ytciqli@163.com

WANG Jian-Hua, Ph.D, Professor, No. 2 Zhongshan Road, Qingdao 266002, China. E-mail: whywrs9@163.com

dinotefuran and metabolite residues in grains, fruits, vegetables, fish, eggs and milk.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; dinotefuran; dinotefuran metabolites; pesticide residues

0 引 言

呋虫胺(dinotefuran)为日本三井公司研发的烟碱类杀 虫剂,与现有的烟碱类杀虫剂的化学结构不同,它的四氢呋 喃基取代了以前的氯代吡啶基、氯代噻唑基,并不含卤族元 素,化学名称为1-甲基-2-硝基-3-(四氢-3-呋喃甲基)胍。在动 植物体内代谢为 1-甲基-3-(四氢-3-呋喃甲基)二氢胍 (dinotefuran metabolite, DN)、1-甲基-3-(四氢-3-呋喃甲基)二氢胍 (dinotefuran metabolite, UF)等多个产物^[1]。2012 年联合国粮 农组织/世界卫生组织食品法典农药残留联席专家会议(Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR)报道通过茎 叶喷雾施药和土壤表面施药的方式研究了呋虫胺在水稻植 株、糙米、稻壳上的主要代谢产物为 UF 和 DN,并且规定 了呋虫胺在植物体内的残留定义为呋虫胺、UF 及 DN 之和, 以呋虫胺计^[2],在动物体内的残留定义为呋虫胺及 UF 之和, 呋虫胺及其 2 种代谢物的化学结构见表 1。

各国对呋虫胺在食品中的残留物及限量也大不相同: 美国规定了植物源性产品残留物包括呋虫胺、DN 和 UF, 动物性产品的残留物只有呋虫胺;澳大利亚、日本限量要 求及和我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农 药最大残留限量》中都规定了植物源性产品中残留物为呋 虫胺母体,动物源性食品包括 UF 和呋虫胺之和,以呋虫 胺表示。

目前,国内外报道呋虫胺的检测方法主要有高效液 相色谱法^[3-4]和高效液相色谱-串联质谱法^[5-19],但是,同 时分析呋虫胺及其代谢物 DN、UF 的方法报道较少。目前 报道了水稻^[12,17-18]、水果(柑橘^[3,16]、苹果^[18]、甜瓜^[19])以 及蔬菜(黄瓜^[9,14]、番茄^[9,18]、马铃薯^[9]、甘蓝^[9])等植物源 性食品中的残留分析方法, 而鱼、肉、蛋、奶等动物源性 食品中呋虫胺及其代谢物的残留分析方法未见报道。我国 现行有效的检测呋虫胺的标准检测方法有: GB 23200.51-2016《食品安全国家标准 食品中呋虫胺残留量 的测定液相色谱-质谱/质谱法》、GB 23200.37-2016《食品 安全国家标准 食品中烯啶虫胺、呋虫胺等 20 种农药残留 量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》和 GB/T 20770-2008 《粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色 谱-串联质谱法》,都没有涉及呋虫胺代谢物的检测。同时 分析多种基质中的呋虫胺及其代谢物, 其基质效应对方法 的定量限、结果准确性和精密度等带来严重影响,这给分 析方法的建立带来很大的挑战,因此本研究建立一种适用 于检测粮谷、水果、蔬菜、鱼、肉、蛋、奶等食品中呋虫 胺及代谢物残留的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS), 以期为食品中呋虫胺及代谢 物残留的监控提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

沃特世 I-class/Xevo TQ-XS 超高效液相色谱-串联质 谱联用仪[配有电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)]、ACQUITY HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); Allegra X-15R 型低速冷冻离心 机(4000 r/min,可控温4 ℃,美国贝克曼公司); Centrifuge 5424R 型高速离心机(14000 r/min,德国 Eppendorf 公司); Blixer 4型粉碎搅拌机(法国 Robot-coupe 公司); S300H型超 声波清洗机(德国 Elma 公司)。

Table 1 Chemical structure of dinotefuran and its metabolites									
化合物名称	分子式	分子量	美国化学文摘服务社登录号	结构式					
呋虫胺	$C_7 H_{14} N_4 O_3$	202.21	165252-70-0	CH ₂ -NH-C-NH-CH ₃ NNO ₂					
呋虫胺代谢物 DN	$C_{7}H_{15}N_{3}O$	157.21	457614-32-3	O NH NH NH					
呋虫胺代谢物 UF	$C_7 H_{14} N_2 O_2$	158.20	457614-34-5	ONH_NHCH ₃					

表 1 呋虫胺及其代谢物的化学结构 Table 1 Chemical structure of dinotefuran and its metabolit

呋虫胺(纯度 99.9%)、DN(纯度 97.6%)、UF(纯度 99.9%)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);实验室用水为Milli-Q 超纯水(美国 Millipore 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

标准溶液配制:分别精确称取适量 3 种标准物质(精确至 0.1 mg)于 50 mL 容量瓶中,用乙腈配制成 200 μg/mL 的标准储备液, 0~4 ℃保存备用。用 0.1%甲酸乙腈-0.1%甲酸水(5:95, V:V)逐级稀释混合标准溶液,配制成 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200 ng/mL 系列质量浓度的标准工作液,现用现配。

流动相 A: 0.1%甲酸水溶液:取 1.0 mL 甲酸,用水溶 解并定容至 1000 mL 混匀。

流动相 B: 0.1%甲酸乙腈溶液: 取 1.0 mL 甲酸, 用乙 腈溶解并定容至 1000 mL 混匀。

定容液: 流动相 A 与 B 按照(95:5, V:V)体积比混合均 匀, 备用。

1.2.2 样品前处理

采用四分法分样,用粉碎搅拌机均质化。准确称取 5g样品(精确至 0.01 g)至 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,涡旋混合、超声 10 min 提取,于 4000 r/min 离心 5 min,上清液转移至 25 mL 比色管中,残留物再用 10 mL 乙腈重复提取 1 次,合并提取液并用乙腈定容至 25 mL 刻度,混合均匀,吸取提取液 2.0 mL,直接过 C₁₈ 固相萃取柱(用 3.0 mL 乙腈、3.0 mL 水、2.0 mL 提取液 活化,并保持柱润湿),收集 1.0 mL 净化液,40 ℃水浴氮 气吹至近干,1.0 mL 定溶液复溶,加入 1.0 mL 用乙腈饱 和的正己烷溶液,涡旋振荡后于 10000 r/min 进一步离 心净化,吸取下层溶液,过 0.22 µm 聚四氟乙烯膜,供 UPLC-MS/MS 检测。

1.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

流速: 0.3 mL/min; 进样体积: 1 µL; 柱温: 30 ℃; 液 相色谱梯度洗脱程序: 0~0.6 min, 95%A; 4~6 min, 5%A; 6.1~6.5 min, 95%A。

(2)质谱条件

电喷雾电离正离子模式(ESI+);毛细管电压: 0.6 kV; 离子源温度: 150 ℃;脱溶剂气:氮气;脱溶剂气温度: 400 ℃;脱溶剂气流速: 1000 L/h;锥孔反吹气流速: 150 L/h;扫描模式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式。

2 结果与分析

2.1 与标准方法比较

按照现行有效的 3 个标准检测方法对马铃薯中呋

虫胺及 2 种代谢物进行添加回收验证,添加浓度为 0.01 mg/kg,由表 2 可见,现有标准检测方法对呋虫胺 2 种代谢物的回收率低于 50%,不适合检测呋虫胺的代谢物。

表 2 不同方法检测呋虫胺及其代谢物回收率 Table 2 Recovery rates of dinotefuran and its metabolites detected by different methods

项目	GB 23200.37	GB/T 20770	GB 23200.51
呋虫胺/%	89.10	84.50	90.20
呋虫胺 UF/%	26.20	35.00	42.10
呋虫胺 DN/%	10.50	9.50	15.30

2.2 质谱条件优化

在仪器上利用 MassLynx V4.2 软件, 建立并自动优化 各模块参数。质子化分子离子[M+H]⁺选作母离子用于 MS/MS分析, 呋虫胺及其 2 种代谢物子离子扫描质谱情况 如图 1 所示, 色谱图见图 2。对于呋虫胺, 文献^[7]报道采用 157 作为定量子离子, 但研究发现其在猪肝、肌肉、猪肉、 玉米、紫苏、菠菜基质中有干扰, 经过优化, 选择定量子 离子为 *m*/*z*=114, 其是[M+H]⁺丢失碎片[N₂O₂]和[CH₃N]形 成的, 定性子离子 *m*/*z*=129, 是[M+H]⁺丢失碎片[NO₂]和 [C₂H₄]形成的; 对于呋虫胺代谢物 UF, 其定量离子 *m*/*z*=67, 是[M+H]⁺丢失碎片[C₂H₃NO]形成的, 定性离子 *m*/*z*=67, 是[M+H]⁺丢失碎片[C₃H₇N₂O]形成的; 对于呋虫 胺代谢物 DN, 其定量离子 *m*/*z*=102, 是[M+H]⁺丢失碎片 [C₂H₄N₂]形成的, 定性离子 *m*/*z*=57, 是[M+H]⁺丢失碎片 [C₅H₁₁N₄O]形成的。最终确定 3 种农药的最佳质谱条件如 表 3 所示。

2.3 前处理条件优化

2.3.1 提取条件优化

乙腈作为一种通用的提取溶剂在残留检测方面得 到了广泛地应用,样品基质中含有一定量的水分,利 用乙腈和水的互溶性,水分的存在也增强了乙腈的浸 透能力^[5],故采用乙腈同时提取样品中的目标物和水 分,保留样品中的水分,有效地保证了呋虫胺代谢物 及的提取率。实验比较了不同比例的乙腈和水作为提 取液,发现提取液中乙腈含量低于 80%时,呋虫胺代 谢物 DN 的回收率低于 70%,随着乙腈比例的提高,回 收率也随之提高,见图 3。综合考虑,本研究采用 100% 乙腈直接提取。







Fig.2 Chromatograms of dinotefuran and its metabolites

2.3.2 净化条件优化

为提高净化效果、减少提取液中的杂质成分、降低仪器 维护成本,实验采用传统的 SPE 净化方式。比较了 Carb/NH₂、 HLB 柱、C₁₈ 柱、氧化铝小柱在各自最佳条件下对呋虫胺及 其代谢物的影响,见图4,发现Carb/NH₂对2种代谢物影响较 大,回收率低于 30%,HLB 柱、C₁₈ 柱、氧化铝小柱对呋虫胺 及其代谢物的影响不大,但 C₁₈ SPE 柱净化蜡质、脂类和色素 方面较 HLB、氧化铝小柱净化效果好,因此最终选用 C₁₈ SPE 柱进行净化处理。实验过程中发现,定容过膜后,个别基质会 出现浑浊现象,当加入乙腈饱和正己烷溶液,涡旋混匀后 10000 r/min 高速离心,能够得到澄清净化液。因此,为了进一 步减少杂质成分进入质谱系统、防止污染系统,过柱后,再用 乙腈饱和正己烷溶液进行净化处理。

2.4 线性关系及检出限

以峰面积(Y)为纵坐标,质量浓度(X, μ g/L)为横坐标 绘制标准工作曲线,由表 4 可见,在 0.1~200 μ g/L 范围 内线性相关系数 $r^2 \ge 0.999$,线性关系良好;根据 21 种 阴性基质中的添加回收,分别计算出呋虫胺及 2 种代谢 物的定量离子的信噪比,以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比分 表 3 呋虫胺及其代谢物的多反应监测质谱参数

别计算方法检出限和方法定量限,采用该实验的方法、 条件及仪器设备, DN 的方法定量限≤2.70 μg/kg, UF 的 方法定量限 \leq 1.03 μ g/kg, 呋虫胺的方法定量限 \leq 2.85 μ g/kg, 满足检测的要求。

Table 3 Optimized parameters of MRM for dinotefuran and its metabolites								
化合物	母离子 (m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV				
呋虫胺	203.1	114*	35	10				
	203.1	129	35	10				
呋虫胺代谢物 UF	159.1	67	35	16				
	159.1	102*	35	10				
呋虫胺代谢物 DN	158.1	57	35	15				
	158.1	102*	35	10				









图 4 不同 SPE 回相卒取任为对恢虽废及共气谢初回收举的 影响(*n*=3) Fig.4 Effects of different SPE on the recovery of dinotefuran and

its metabolites(n=3)

2.5 基质效应

在农兽药残留仪器分析过程中,通常会有基质效应 (matrix effect, ME),实验应采取有效措施,尽可能的降低 基质效应对定量结果的影响,最常用的方法基质匹配标准 曲线法、样品稀释法、减少进样量法等^[20-22]。基质效应计 算公式如下:

$$\mathrm{ME}(\%) = \left(\frac{A_{\mathrm{sample}}}{A_{\mathrm{Solvent}}} - 1\right) \times 100\%$$

其中, A_{Solvent}表示在纯溶剂中目标物响应值, A_{Sample}表示在基质中添加相同含量的目标物的响应值;最终结果为 正,表示基质增强效应;结果为负,表示基质抑制效应。本 研究考察 21 种样品中呋虫胺及代谢物 DN、UF 的基质效 应,分别用溶剂(0.1%甲酸乙腈-0.1%甲酸水,5:95, V:V)和 空白基质净化液配制标准溶液,连续测定 6 次。从表 5 中 可以看出,本研究中呋虫胺及代谢物 DN、UF 的基质效应 在-9.61%~9.3%之间,基质效应不显著,所以采用溶剂标 品进行定量。

2.6 回收率及精密度

在空白基质中做添加回收实验,添加水平分别为 5、 10 和 50 μg/kg,每个添加浓度水平下做 6 个平行样品,如 表 5 所示,回收率范围为 71.2%~105.6%,相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)的范围在 1.3%~9.8%,满 足农药残留检测的要求。

2.7 实际样品测定

计算呋虫胺的总量时,需要依据各个国家和地区的残 留定义要求进行计算,当残留物为母体和代谢物之和,以母 体计时,将 DN 和 UF 的含量依据各自摩尔质量转换为呋虫 胺的含量,再与呋虫胺的检出量加和。采用该实验方法,对 莱阳某输日食品加工企业的原料样品(胡萝卜 25 批、青刀豆 49 批、大葱 105 批、圆葱 56 批、芋头 58 批、土豆 60 批、 大头菜 40 批、菠菜 80 批、猪肉 40 批)中的呋虫胺及 2 种代 谢物残留量进行测定,其中有 4 批次菠菜未检出代谢物,只 检出呋虫胺母体,含量在 0.005~0.037 mg/kg,均小于日本规 定最大残留限量值 15 mg/kg,其他样品均未检出。

松口中氏	呋虫胺代	谢物 DN	呋虫胺代	谢物 UF	呋虫胺		
杆品基质	检出限/(µg/kg)	定量限/(µg/kg)	检出限/(µg/kg)	定量限/(µg/kg)	检出限/(µg/kg)	定量限/(µg/kg)	
小麦	0.17	0.57	0.11	0.38	0.23	0.76	
玉米	0.21	0.69	0.12	0.41	0.26	0.86	
大米	0.16	0.54	0.12	0.39	0.26	0.85	
花生	0.16	0.52	0.16	0.52	0.18	0.61	
胡萝卜	0.31	1.03	0.15	0.51	0.42	1.39	
青刀豆	0.42	1.39	0.06	0.21	0.64	2.13	
大葱	0.61	2.04	0.18	0.60	0.81	2.70	
圆葱	0.57	1.89	0.15	0.51	0.77	2.56	
芋头	0.40	1.33	0.18	0.60	0.47	1.56	
马铃薯	0.58	1.92	0.14 0		0.68	2.27	
大头菜	0.34	0.34 1.12 0.15 0.4		0.49	0.42	1.41	
苹果	0.59	1.96	0.10	0.35	0.43	1.45	
紫苏叶	0.73	2.44	0.20	0.66	0.49	1.64	
菠菜	0.81	2.70	0.18	0.61	0.86	2.85	
猪肉*	—	—	0.18	0.60	0.32	1.08	
鸡肉*	_	—	0.27	0.89	0.34	1.14	
马哈鱼*	_	—	0.25	0.85	0.29	0.95	
鲅鱼*	_	—	0.31	1.03	0.27	0.91	
猪肝*	_	—	0.25	0.83	0.84	2.80	
鸡蛋*	—	—	0.18	0.60	0.49	1.63	
牛奶*	—	—	0.21	0.72	0.42	1.39	
线性范围/(µg/L)	0.5~	250	0.5~	250	0.5~250		
标准曲线方程	<i>Y</i> =22845.9	9 <i>X</i> +206.2	<i>Y</i> =69986.9	9X+697.1	<i>Y</i> =3439.	1 <i>X</i> +389.6	
相关系数 r ²	0.999		0.9	99	1.000		

表 4 线性范围、线性相关系数、检出限和定量限 Table 4 Linear ranges, linear regression equations, correlation coefficients, limits of detections and limits of quantifications

注:*动物源性食品中呋虫胺总量为呋虫胺和呋虫胺代谢物 UF 总和,不计呋虫胺代谢物 DN 的量,所以未统计该项目数据;"—"表示不计。

表 5 呋虫胺及代谢物的基质效应、加标回收率及精密度 Table 5 Matrix effects, recoveries and precisions of dinotefuran and its metabolites from spiked samples

样品基质 -	基质效应/%		添加浓度	DN		UF		呋虫胺		
	DN	UF	呋虫胺	$/(\mu g/kg)$	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
				5	89.7	5.1	87.2	2.7	90.7	4.5
小麦	-9.61	-9.33	-1.69	10	85.2	6.3	85.9	3.1	89.6	4.9
				50	91.6	6.0	88.2	2.9	91.4	4.6

										表 5(续)	
	:	基质效应	/%	添加浓度	D	N	UF	7	呋虫胺		
杆品基质	DN	UF	呋虫胺	/(µg/kg)	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	
				5	92.0	7.1	87.3	4.2	92.3	5.6	
玉米	-8.49	-3.51	9.3	10	77.6	4.0	85.6	2.7	88.4	3.3	
				50	85.8	2.4	88.3	5.6	95.7	3.2	
				5	80.1	5.4	86.3	4.2	91.3	6.9	
大米	-6.14	-3.74	-2.16	10	76.6	4.7	83.8	5.0	89.1	6.1	
				50	79.2	3.4	82.1	8.9	91.9	1.7	
				5	89.9	4.3	83.0	3.7	86.8	3.5	
花生	-3.62	-2.87	-1.68	10	81.7	6.9	83.1	5.4	89.5	5.2	
				50	85.3	2.8	90.3	2.9	95.4	2.4	
				5	81.6	4.8	87.7	8.4	97.1	3.9	
胡萝卜	2.3	3.73	9.28	10	76.5	2.9	87.7	4.5	92.7	4.6	
				50	92.6	5.5	89.1	4.2	93.8	6.2	
				5	97.1	6.3	92.3	5.2	98.5	4.9	
青刀豆	-9.49	1.49	6.43	10	87.3	4.6	84.1	5.6	90.4	3.6	
				50	89.3	3.7	86.8	3.3	91.0	3.4	
				5	87.8	9.3	85.1	3.5	89.3	3.9	
大葱	-6.87	-5.37	2.4	10	91.1	4.1	92.3	9.8	105.6	5.4	
				50	98.7	2.7	89.2	6.0	97.6	7.9	
				5	90.6	6.7	83.8	6.7	92.1	2.2	
圆葱	2.3	3.73	9.28	10	92.6	5.8	86.4	6.6	93.1	5.0	
				50	91.0	3.9	89.8	8.7	101.1	5.7	
				5	79.1	7.7	83.2	7.8	91.7	4.7	
芋头	-6.72	-0.69	8.82	10	86.7	8.1	88.9	4.9	94.9	5.6	
				50	82.3	6.4	86.7	4.4	91.2	3.8	
				5	83.2	2.0	90.8	4.1	95.5	4.3	
马铃薯	0.02	2.74	5.37	10	87.9	4.6	85.3	4.9	90.6	8.0	
				50	86.1	5.5	91.2	7.6	99.7	5.3	
				5	92.1	5.5	84.1	6.7	92.0	6.1	
大头菜	-3.03	-2.94	9.29	10	89	6.3	88.0	5.8	94.8	5.1	
				50	94.4	2.0	84.9	6.4	91.3	4.3	

3649

										表 5(续)
投口井氏		基质效应/	/%	添加浓度	Dì	N	UF	;	呋	 由 胺
杆品基质	DN	UF	呋虫胺	/(µg/kg)	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
				5	89.9	5.6	86.7	5.8	92.8	5.3
苹果	-1.33	-1.31	-7.29	10	88.4	6.6	83.0	8.1	92.2	6.5
				50	87.9	6.3	85.0	6.4	91.7	3.1
				5	90.5	6.4	86.2	2.6	89	4.4
紫苏叶	-1.89	-0.71	-4.93	10	90.1	8.2	85.8	5.5	92.1	9.3
				50	88.2	1.3	83.8	5.5	90.1	4.9
				5	83.5	5.4	86.7	6.8	92.9	4.5
菠菜	-0.16	-4.23	2.18	10	90.9	4.9	88.6	4.9	94.4	3.3
				50	93.0	4.2	89.0	3.1	89.3	2.1
				5	90.5	4.0	90.2	5.1	96.2	6.9
猪肉*	_	-4.32	-4.68	10	_	_	85.3	5.3	91.4	4.5
				50	_	_	87.3	3.2	90.8	5.8
				5	_	_	86.5	3.3	90.3	8.1
鸡肉*	_	-6.87	-5.37	10	_	_	92.9	6.5	101.1	7.5
				50	_	_	86.8	5.9	92.8	6.8
				5	_	_	85.2	6.5	93.0	6.2
马哈鱼*	_	-7.59	-5.18	10	_	_	90.2	5.5	96.4	4.1
				50	—	_	84.7	4.3	89.6	6.3
				5	—	_	91.3	5.8	98.9	4.4
鲅鱼*	—	-9.49	1.49	10	_	_	90.3	7.2	98.7	3.1
				50	—	—	85.0	4.3	89.8	4.0
				5	—	—	71.2	5.8	74.5	4.4
猪肝*	—	-10.25	-9.87	10	—	—	73.4	7.2	73.5	3.1
				50	—	—	75.5	4.3	76.3	4.0
				5	—	—	77.6	5.8	84.1	4.4
鸡蛋*	—	-8.49	-8.75	10	_	—	76.7	7.2	83.9	3.1
				50	—	—	72.2	4.3	76.3	4.0
				5	—	—	87.5	7.8	92.8	8.4
牛奶*	—	-2.5	-4.1	10	—	—	89.4	5.4	93.4	4.5
				50			90.5	2.3	94.5	1.6

注:*动物源性食品中呋虫胺总量为呋虫胺和呋虫胺代谢物 UF 总和,不计呋虫胺代谢物 DN 的量,所以未统计该项目数据;"—"表示不计。

3 结论与讨论

本研究通过优化提取液体系,采用乙腈提取,有效保 证了多种基质中呋虫胺及 2 种代谢物的提取效率,通过优 化的固相萃取条件,采用 C₁₈ SPE 柱净化提取液,降低了 基质内源性干扰,通过优化色谱-质谱条件,分离目标物与 杂质干扰,提高了定性定量的准确性,有效降低了基质效 应。本方法回收率高、稳定性强,可满足粮谷、水果、蔬 菜、鱼、肉、蛋、奶等多种基质中呋虫胺及其代谢物的快 速筛查和定量分析要求,定量限均满足各国限量要求,可 以为制定相关检测标准提供技术依据。

参考文献

- WATANABE E, BABA K, MIYAKE S. Analytical evaluation of enzyme-linked immunosorbent assay for neonicotinoid dinotefuran for potential application to quick and simple screening method in rice samples [J]. Talanta, 2011, 84(4): 1107–1111.
- [2] CANDELARIO M, SALVADOR P. Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO core assessment group on pesticide residues rome [C]// Pesticide residues in food 2012 Italy, 11-20 September 2012: 199–140.
- [3] 韦婕, 邓婕, 黄慧俐, 等. 高效液相色谱检测呋虫胺在稻田水和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学学报, 2015, (2): 195-200.
 WEI J, DENG J, HUANG HL, *et al.* Residue and decline study of dinotefuran in paddy water and soil by high performance liquid chromatographic [J]. Chin J Pestic Sci, 2015, (2): 195-200.
- [4] 彭莎,杨仁斌, 邹蓉, 等. 高效液相色谱测定水稻和稻田中呋虫胺残留 分析法的建立[J]. 湖南农业科学, 2013, (7): 79–81.
 PENG S, YANG RB, ZOU R, *et al.* Establishment of high performance liquid chromatography analytic method for determining dinotefuran residue in rice and paddy field [J]. Hunan Agric Sci, 2013, (7): 79–81.
- [5] 李立,付建,初玉圣,等. 食品中呋虫胺残留量的 HPLC-MS/MS 检测 方法研究[J]. 食品科学, 2008, (11): 538–540.
 LI L, FU J, CHU YS, *et al.* Determination of dinotefuran residue in foods with HPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2008, (11): 538–540.
- [6] 刘炜, 刘行,杨晓凤,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测 定柑橘中呋虫胺和螺虫乙酯残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1902–1908.

LIU W, LIU X, YANG XF, *et al.* Determination of dinotefuran and spirotetramat residue in citrus by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1902–1908.

[7] 李清华, 尹明明, 陈福良, 等. 甜瓜、茄子及棉花 3 种作物叶片中呋虫 胺的超高效液相-串联质谱仪检测方法[J]. 世界农药, 2020, 42(2): 51-54.

LI QH, YIN MM, CHEN FL, *et al.* The method of dinotefuran determination in leaves of melon, eggplant and cotton by UPLC-MS/MS [J].

World Pestic, 2020, 42(2): 51–54.

- [8] 侯建波,谢文,张文华,等. 液相色谱-串联质谱法测定蜂王浆中新型 烟碱类药物及其代谢物残留量[J]. 质谱学报, 2019, 40(2): 139–150.
 HOU JB, XIE W, ZHANG WH, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides and two metabolites in royal-jelly by LC-MS/MS
 [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2019, 40(2): 139–150.
- [9] 吴延灿, 蒋冰心, 施艳红, 等. QuPPe-超高效液相色谱-串联质谱法测 定蔬菜中呋虫胺及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2018, 39(18): 262–266. WU YC, JIANG BX, SHI YH, *et al.* Simultaneous determination of dinotefuran and its metabolites in vegetables by QuPPe-UPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2018, 39(18): 262–266.
- [10] 王冬兰,简秋,郑尊涛,等.水稻和土壤中呋虫胺残留的固相萃取/液相色谱-串联质谱分析方法[J].分析测试学报,2016,35(3):351-354.
 WANG DL, JIAN Q, ZHENG ZT, *et al.* Analytical Method for determination of dinotefuran residues in rice and soil by SPE/HPLC-MS/MS
 [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(3): 351–354.
- [11] 张雯雯, 徐军, 张盈, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测棉花和土 壤中呋虫胺残留[J]. 植物保护, 2015, (2): 125–129.
 ZHANG WW, XU J, ZHANG Y, *et al.* Determination of dinotefuran residues in cottons and soils using UPLC-MS/MS [J]. Plant Prot, 2015, (2): 125–129.
- [12] 葛会林,谢德芳,郑雪虹,等. 呋虫胺及其代谢物在水稻生态系统中的 残留检测与消解动态[J]. 农药学学报, 2019, 21(2): 211–218.
 GE HL, XIE DF, ZHENG XH, *et al.* Residues determination and dissipation dynamics of dinotefuran and its metabolites in rice ecosystem [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(2): 211–218.
- [13] CHEN X, LIU X, DONG BS, et al. Simultaneous determination of pyridaben, dinotefuran, DN and UF in eggplant ecosystem under open field conditions: Dissipation behavior and residue distribution [J]. Chemosphere, 2018, 195: 245–251.
- [14] MAHA FA, LOBNA AH, NOHA F, et al. Novel potentiometric sensors for the determination of the dinotefuran insecticide residue levels in cucumber and soil samples [J]. Talanta, 2017, 164: 518–528
- [15] CHEN ZJ, SONG SM, MAO LY, et al. Determinations of dinotefuran and metabolite levels before and after household coffee processing in coffee beans using solid-phase extraction coupled with LC-MS/MS [J]. J Sci Food Agric, 2018, 99(3): 1267–1274.
- [16] YANG ZH, ZHANG KK, LIU B, *et al.* Determination of dinotefuran and its metabolites in orange pulp, orange peel, and whole orange using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J AOAC Int, 2017, 100(5): 1551–1558.
- [17] ZHANG Y, WU XH, DUAN TT, *et al.* Ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry method for determining dinotefuran and its main metabolites in samples of plants, animal-derived foods, soil, and water [J]. J Sep Sci, 2018, 41(14): 2913–2923.
- [18] CHEN X, DONG F, LIU X, et al. Enantioselective separation and determination of the dinotefuran enantiomers in rice, tomato and apple by HPLC (Article) [J]. J Sep Sci, 2012, 35(2): 200–205.

- [19] RAHMAN MM, PARK JH, ATY AM, et al. Feasibility and application of an HPLC/UVD to determine dinotefuran and its shorter wavelength metabolites residues in melon with tandem mass confirmation [J]. Food Chem, 2013, 136(2): 1038–1046.
- [20] 王连珠,王瑞龙,王登飞,等. QuEChERS-LC-MS/MS 测定果蔬中氟 吡呋喃酮方法优化及基质效应的消除[J].现代食品科技,2020,(8): 347-353.

WANG LZ, WANG RL, WANG DF, *et al.* Optimization of QuEChERS-LC-MS/MS for determination of flupyradifurone in fruits and vegetables and elimination of matrix effects [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, (8): 347–353.

[21] 李艳明. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中多种药物残留[J]. 食品科技, 2020, 45(7): 356–363

LI YM. Determination of multiple drug residues in egg by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2020, 45(7): 356–363.

[22] 苏萌,艾连峰.液相色谱-串联质谱基质效应及其消除方法[J].食品安 全质量检测学报,2014,5(2):511-515.

SU M, AI LF. Matrix effects and elimination methods of liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014,

5(2): 511-515.

(责任编辑:于梦娇)

作者简介





李 立,研究员,主要研究方向为食 品安全检测。 E-mail: Ytciqli@163.com

王建华, 博士, 研究员, 主要研究方向 为食品安全检测。 E-mail: whywrs9@163.com