

超高效液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中 环氧虫啉和哌虫啉残留

刘俊俊¹, 李 菊², 余弯弯¹, 韩 颖¹, 马欣欣¹, 占春瑞¹,
李仕祥¹, 伍华雯¹, 胡 魁¹, 万建春^{1*}

(1. 南昌海关技术中心, 江西 南昌 330038; 2. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623)

摘要:本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时检测植物源性食品中环氧虫啉和哌虫啉 2 个非对映异构体残留量的分析方法,优化了干制水果和茶叶等基质的提取方式,确定了净化填料 C₁₈、PSA、GCB 和无水硫酸镁的最佳用量。样品经乙腈提取,氯化钠盐析分层,采用基质分散固相萃取净化,经 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 分离,外标法定量。结果表明:环氧虫啉和哌虫啉在各自范围内呈良好的线性关系,相关系数均大于 0.99,该方法的定量限为 0.01 mg/kg,满足 GB 2763-2021 和 GB 2763.1-2022 规定的限量要求。用建立的方法对植物源性食品(稻谷、糙米、小麦、大米、花生、葡萄干、甘蓝、生菜、四季豆、西红柿、土豆、香菇、苹果、柑橘和茶叶等)进行加标回收验证,结果表明:15 种基质在定量限 1 倍、2 倍、10 倍或 GB 2763 限量水平的加标平均回收率为 78%~110%, RSD 为 0~12.8%。用本方法对 100 批果蔬样品进行分析检测,结果显示,环氧虫啉和哌虫啉均未检出。该方法前处理简单,普适性强,可作为植物源性食品中环氧虫啉和哌虫啉的确证定量检测方法。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱法;环氧虫啉;哌虫啉;植物源性食品

中图分类号:O658

文献标识码:A

Determination of cycloxaprid and paichongding residues in foods of plant origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Junjun¹, LI Ju², YU Wanwan¹, HAN Ying¹, MA Xinxin¹, ZHAN Chunrui¹,
LI Shixiang¹, WU Huawen¹, HU Kui¹, WAN Jianchun^{1*}

(1. Technology Center of Nanchang Customs District, Nanchang 330038, China;

2. Technology Center of Guangzhou Customs District, Guangzhou 510623, China)

Abstract: Neonicotinoid insecticides play an important role in the prevention and control of pests in crops, such as rice, wheat, corn, and vegetables, because of their broad spectrum, high efficiency, low toxicity, and low residue formation. However, their widespread use poses potential threats to the environment and human health. Cycloxaprid and paichongding are two new classes of neonicotinoid insecticides. The National Food Safety Standard Maximum Residue Limits for Pesticides in Foods (GB 2763) specifies the maximum residue limits for paichongding and cycloxaprid in rice, brown rice, wheat, and cabbage. However, the established limits are only temporary. In addition, no detection standards have yet been specified, and no relevant standards have been established in China. Therefore, establishing a method for analyzing cycloxaprid and paichongding residues in food is of particular importance. In this study, an optimized method was established to determine the residues of cycloxaprid and two noncorresponding isomers of paichongding in plant foods using ultra performance liquid chromatography-

收稿日期:2024-05-04

* 通讯联系人.Tel: (0791) 86307477, E-mail: 1248775228@qq.com.

基金项目:海关技术规范制(修)订计划(2022B145).

Foundation item: Plan of Chinese Customs Technical Specifications Revision (No. 2022B145).

tandem mass spectrometry. The chromatographic conditions, matrix extraction methods for dried fruits and tea, and amounts of the purification materials C_{18} , PSA, GCB, and anhydrous magnesium sulfate were optimized. The pesticides were extracted using an acetonitrile solution and separated from water with the addition of sodium chloride. The samples were centrifuged at 5 000 r/min for 5 min, after which 1.00 mL of the supernatant was purified using 150 mg of anhydrous magnesium sulfate, 25 mg of C_{18} , 25 mg of PSA, and 10 mg of GCB. Cyclozaprid and paichongding were separated on a ACQUITY UPLC BEH C_{18} chromatographic column (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μ m) via gradient elution with 0.1% formic acid aqueous solution containing 5 mmol/L ammonium formate-acetonitrile as the mobile phase, and detected in electrospray positive ionization mode coupled with multiple-reaction monitoring (MRM) mode. Quantitative analysis was performed using an external standard method. Cyclozaprid and paichongding demonstrated good linear relationships within their respective concentration ranges, and the corresponding correlation coefficients were all above 0.99. The limits of detection ($S/N=3$) and quantification were 0.05 μ g/kg and 0.01 mg/kg, respectively, which meet the requirements specified in GB 2763-2021 and GB 2763.1-2022. The established method was used to validate the recoveries of cyclozaprid and paichongding spiked in foods of plant origin, such as paddy, brown rice, wheat, rice, peanut, raisin, cabbage, lettuce, green bean, tomato, potato, shiitake mushroom, apple, citrus, and tea substrates, at three levels. The spiked levels covered the limit levels specified in GB 2763-2021 and GB 2763.1-2022. The mean recoveries of the target substances added to the 15 substrates at concentrations of 1, 2, and 10 times the LOQ or the limit values specified in GB 2763-2021 and GB 2763.1-2022 were distributed between 78% and 110%, and the RSDs were within the range of 0–12.8%. One hundred batches of fruit and vegetable samples were analyzed using the developed method, and the results showed that the selected samples were not contaminated with either cyclozaprid or paichongding. The proposed method is simple, sensitive, and universal, and has wide coverage. Thus, it can be used as a confirmatory and quantitative detection method for epoxidine and piperidine in foods of plant origin.

Key words: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; cyclozaprid; paichongding; foods of plant origin

环氧虫啉 (cyclozaprid) 和哌虫啉 (paichongding) 是一类新烟碱杀虫剂^[1,2], 具有广谱、高效、低毒、低残留等优点, 对蚜虫、飞虱、粉虱、鞘翅目、双翅目等害虫有非常优异的杀虫活性, 其杀虫效果显著优于吡虫啉、吡蚜酮和啉虫脒等农药, 主要用于水稻、小麦、玉米、蔬菜等农作物中害虫的防治^[3]。我国 GB 2763-2021^[4] 和 GB 2763.1-2022^[5]《食品中农药最大残留限量标准》中规定了环氧虫啉和哌虫啉

在稻谷、糙米、小麦以及甘蓝中的最大残留限量, 均为临时限量, 但并未指定检测标准, 且国内外无相关检测标准。

哌虫啉含有 2 个手性中心, 包括 4 个立体异构体: (5*R*, 7*R*)-哌虫啉、(5*S*, 7*S*)-哌虫啉、(5*S*, 7*R*)-哌虫啉、(5*R*, 7*S*)-哌虫啉, 并以 2 对非对映异构体 ((5*R*, 7*R*)-哌虫啉和 (5*S*, 7*S*)-哌虫啉、(5*S*, 7*R*)-哌虫啉和 (5*R*, 7*S*)-哌虫啉互为对映异构体) 形式存

引用本文: 刘俊俊, 李菊, 余弯弯, 韩颖, 马欣欣, 占春瑞, 李仕祥, 伍华雯, 胡魁, 万建春. 超高效液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中环氧虫啉和哌虫啉残留. 色谱, 2025, 43(3): 261–268.

LIU Junjun, LI Ju, YU Wanwan, HAN Ying, MA Xinxin, ZHAN Chunrui, LI Shixiang, WU Huawen, HU Kui, WAN Jianchun. Determination of cyclozaprid and paichongding residues in foods of plant origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(3): 261–268.

在^[6]。目前国内外文献是主要针对环氧虫啉和啉虫啉在环境、土壤中降解以及防虫效果方面的研究^[7-9],而针对食品中环氧虫啉和啉虫啉残留量检测方法研究较少。张艳等^[10]利用超高效液相色谱-串联质谱法,建立了蔬菜中环氧虫啉等残留物质的检测方法。王霞等^[11]采用分散固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法建立了蔬菜中环氧虫啉等10种新烟碱类农药残留的检测方法。丛路静等^[12]分别利用二氯甲烷和乙腈提取,C₁₈固相萃取小柱净化,建立了高效液相色谱分析稻田水、糙米和稻壳中啉虫啉残留量的方法。文献调研结果显示,环氧虫啉和啉虫啉同时分析检测的报道较少,庄鹏等^[13]结合 QuEChERS,建立了高效液相色谱-串联质谱法同时检测环氧虫啉和啉虫啉的方法,所测基质为绿橙、荔枝、燕窝果、红毛丹等热带水果,无法覆盖国内流通量大的茶叶、稻谷等基质。本研究采用超高效液相色谱-串联质谱检测技术,结合 QuEChERS,建立了谷物、坚果、干制水果、果蔬、茶叶等基质中环氧虫啉和啉虫啉同时分析检测的方法,15种基质中方法最高检出限为0.05 μg/kg,其中苹果中啉虫啉检出限低至0.007 μg/kg。该方法前处理简单,普适性强,可为食品安全风险监测提供检测依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

U3000-TSQ Quantiva 型超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); IKA KS 4000ic 控温摇床(德国 IKA 公司); BSA2202S 型电子天平(德国 Sartorius 公司); ME155DU 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); TDL-5-A 型离心机(上海安亭科学仪器厂); ELGA Q15 型超纯水装置(英国 ELGA 公司)。

环氧虫啉标准品(CAS 号:1203791-41-6)、(5*R*,7*S*)-啉虫啉标准品(CAS 号:1214742-91-2)、(5*R*,7*R*)-啉虫啉标准品(CAS 号:1213785-98-8),纯度均>99.0%,天津阿尔塔科技有限公司。

乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司);氯化钠(分析纯,西陇科学股份有限公司);无水硫酸镁(分析纯,天津市大茂化学试剂厂,500℃灼烧4h,置于干燥器中保存);*N*-丙基乙二胺吸附剂(PSA,粒径40~63 μm,上海安谱实验科技股份有限公司);十八烷基键合硅胶吸附剂(C₁₈,粒径40~60 μm)、石墨化炭黑(GCB,粒径40~120 μm)(天津博纳艾杰尔科

技有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

分别精确称取环氧虫啉和啉虫啉标准品10 mg,用乙腈溶解定容至10 mL,配制成质量浓度为1.0 mg/mL 的标准储备溶液,使用前用乙腈稀释成适当质量浓度的标准中间液。

1.3 样品前处理

谷物油料基质:称取粉碎后的稻谷、糙米、小麦、大米、花生试样各2.5 g,分别加入7.5 mL 水,涡旋分散,静置30 min;干制水果基质:称取粉碎后的葡萄干试样2.5 g,加入7.5 mL 水,均质分散;果蔬基质:称取匀浆后的甘蓝、生菜、四季豆、西红柿、土豆、香菇、苹果、柑橘试样各10 g;特殊样品基质:称取粉碎后的茶叶试样2.0 g。向上述样品中加入10 mL 乙腈,涡旋分散,振荡提取5 min,加入5 g 氯化钠快速混匀(茶叶基质无需加氯化钠),于5 000 r/min 离心5 min,上清液待净化。

吸取1.00 mL 上清液至聚丙烯离心管中(内含150 mg 无水硫酸镁、25 mg C₁₈、25 mg PSA、10 mg GCB),涡旋混合30 s,于5 000 r/min 离心5 min,准确移取上清液0.50 mL,加入0.50 mL 水,混匀后过0.22 μm 微孔滤膜,上机测定。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm,美国 Waters 公司);流动相 A:乙腈,流动相 B:0.1% 甲酸水溶液(含5 mmol/L 甲酸铵)。梯度洗脱:0~1.0 min, 10% A;1.0~4.0 min, 10% A~50% A;4.0~5.5 min, 50% A~95% A;5.5~6.5 min, 95% A;6.5~6.51 min, 95% A~10% A;6.51~9.0 min, 10% A。柱温:35℃;流速:0.3 mL/min;进样量:5 μL。

1.4.2 质谱条件

离子源:ESI 源,正离子模式;电喷雾电压:3 500 V;离子源温度:400℃;离子传输管温度:350℃;鞘气流量:40 Arb;雾化气流量:10 Arb;反吹气流量:1 Arb;碰撞气:高纯氩气;碰撞气压力:0.2 Pa。多反应监测模式(MRM)扫描,其他质谱参数见表1。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

流动相采用0.1% 甲酸水溶液和乙腈,调节不同梯度洗脱条件,对比了 Waters ACQUITY UPLC

表 1 环氧虫啉、(5*R*,7*S*)-哌虫啉、(5*R*,7*R*)-哌虫啉质谱参数
Table 1 MS parameters of cycloxaprid, (5*R*,7*S*)-paichongding and (5*R*,7*R*)-paichongding

Compound	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	RF lens/V	Collision energy/eV
Cycloxaprid	323.1	126.0 *	80	46
		277.1		15
(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-Paichongding	367.2	263.1 *	79	17
(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-Paichongding	367.2	321.2		12
(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-Paichongding		263.1 *	79	17
(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-Paichongding		321.2		12

RF lens: radio frequency lens; * quantitative ion.

BEH C₁₈(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 和 Thermo Hypersil GOLD C₁₈(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm) 两款色谱柱对环氧虫啉和哌虫啉的分离效果。结果表明:环氧虫啉在两款色谱柱上分离效果较为接近,哌虫啉均未达到基线分离,但经 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱分离的峰形更尖锐,因此方法确定采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱继续进行流动相的优化。

实验尝试调整流动相组成,具体如下:配制混合标准溶液 0.5 mg/L(定容液为 50% 乙腈水溶液),分别用 0.1% 甲酸水(含 2 mmol/L 甲酸铵)-乙腈、0.1% 甲酸水(含 5 mmol/L 甲酸铵)-乙腈、0.1% 甲酸水(含 10 mmol/L 甲酸铵)-乙腈作为流动相进行分离。实验结果表明:流动相中加入甲酸铵后,哌虫啉两个异构体达到基线分离,甲酸铵浓度越高,分离

度越好;环氧虫啉随着甲酸铵浓度的提高,峰形前沿现象改善明显,50% 乙腈水溶液定容,流动相中含 2 mmol/L 的甲酸铵时,环氧虫啉双肩峰明显,流动相中甲酸铵浓度增至 5 mmol/L 时,环氧虫啉双肩峰消失,考虑盐浓度对方法灵敏度和仪器的影响,本方法确定流动相为 0.1% 甲酸水(含 5 mmol/L 甲酸铵)-乙腈。优化色谱条件下环氧虫啉和哌虫啉的提取离子色谱图如图 1 所示。

环氧虫啉极性稍强,受定容液中有机相比比例影响较明显,实验取标准溶液(1 mg/L,乙腈作为定容液)适量,加水稀释,使得标准溶液和水的体积比分别为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9,采用 1.4 节的分析条件对环氧虫啉进行分析。结果表明:当标准溶液体积小于水的体积时,环氧虫啉双肩峰和峰前沿情况消失,综合考虑色谱峰形和方法灵敏度,选择 50% 乙腈水溶液作为定容液。

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 提取条件的优化

本实验涉及的 15 种基质可分为含水量高的果蔬、含水量低的谷物、干制水果和茶叶基质。含水量高的果蔬基质,因水与乙腈互溶,此类基质的提取效果较好;含水量低的基质(如稻谷),加入乙腈后因吸湿性导致提取溶剂减少,高脂肪、高糖分样品黏性大,易结团,直接提取效果不理想,SANTE 11312/2021^[14] 中规定,为提高低水分样品基质(如谷物、干

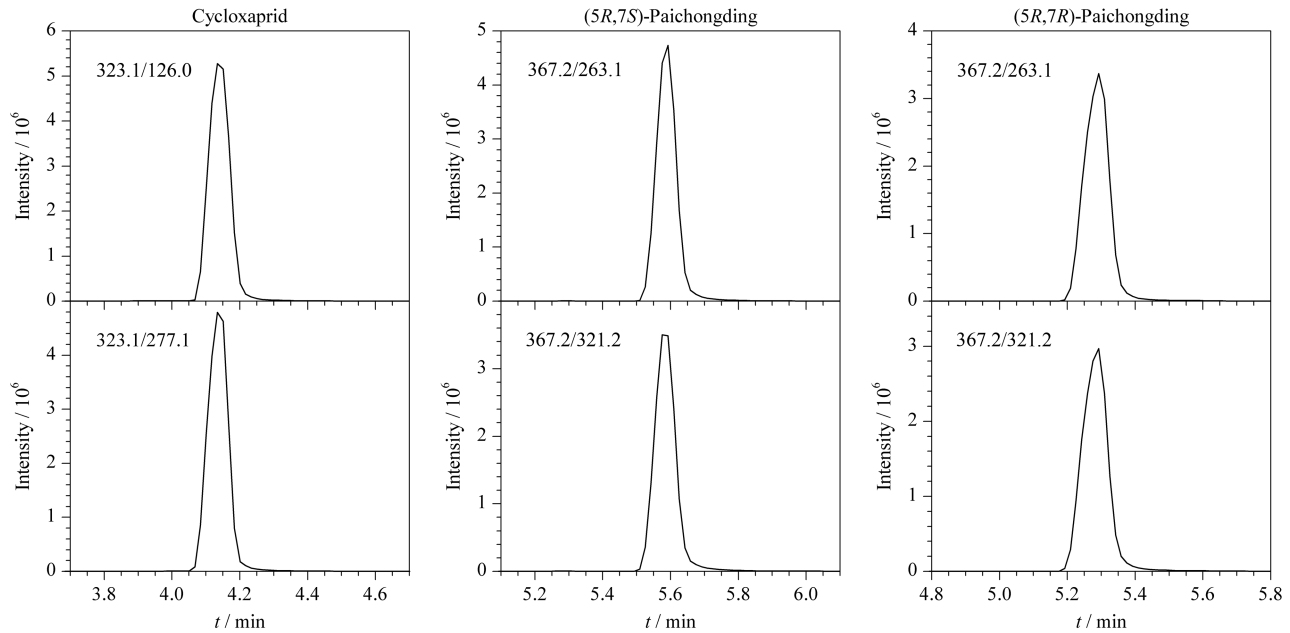


图 1 环氧虫啉、(5*R*,7*S*)-哌虫啉、(5*R*,7*R*)-哌虫啉的提取离子流色谱图

Fig. 1 Extracted ion current chromatograms of cycloxaprid, (5*R*,7*S*)-paichongding and (5*R*,7*R*)-paichongding

果等)的提取效率,需提取前在样品中加入水,因此本实验针对高脂肪基质花生、高糖分基质干果样品进行加水分散提取验证,采用静置振荡、均质方式进行比对,保证样品的分散性。实验方法如下:分别选择粉碎后的花生、葡萄干样品基质,按样品和水质量比为 1:3 的比例加水,浸泡 0、10、20、30 min,观察样品分散程度,再加入乙腈振荡提取 5 min,观察试样提取后的分散程度。实验结果表明,花生基质随着浸泡时间延长,样品从结块、逐渐浸润分散,到 30 min 后涡旋呈完全分散状态,加入乙腈振荡提取 5 min 后,样品呈均一状态;葡萄干样品随着浸泡时间的延长,样品逐渐扩散至水中,30 min 后仍有部分结块样品,加入乙腈振荡提取 5 min 后,结块样品变少,但仍未完全分散;粉碎后的葡萄干样品按上述比例加水直接均质处理后,样品分散成均一状态。综上所述,花生和葡萄干基质分别采用加水静置和加水均质方式分散,再加入乙腈进行振荡提取,含水量

少的谷物基质参照花生处理方式提取。

2.2.2 净化条件的优化

log *P* 值是指某物质在正辛醇和水体系分配系数的对数,禡学怡^[15]和 Toshio 等^[16]建议采用 log *P* 值作为药物的亲脂性参数,即 log *P* 值越大,该物质越亲脂。检索 ChemSpider 数据库可知环氧虫啉、哌虫啉的 log *P* 值分别为 2.44 和 3.72,属于亲脂性化合物,参考现行相关标准及文献^[17-31],本实验采用乙腈提取、基质分散固相萃取方式净化,净化填料选择范围包括 C₁₈、PSA、GCB、无水 MgSO₄,其组合方式及比例采用正交试验设计进行优化。选择典型基质西红柿(含水量大)、花生(含水量少,含油脂和淀粉)、茶叶(特殊样品)进行试验。前处理过程如下:称取茶叶粉末 2.0 g,加入水 8 mL,静置 30 min,提取、净化操作同 1.3 节,西红柿和花生样品称量、提取、净化操作同 1.3 节,净化填料组成见表 2,此时用溶剂标准溶液曲线进行定量。

表 2 净化填料组合的正交试验设计和极差分析结果

Table 2 Orthogonal experimental design and range analysis results of purification filler combination

No.	Influence factors				Recoveries/%		
	C ₁₈ /mg	PSA/mg	GCB/mg	MgSO ₄ /mg	Tomatoes	Peanuts	Tea
Test 1 (cycloxaprid)	0	0	0	150	128	121	61.4
Test 1 (paichongding)					110	147	90.6
Test 2 (cycloxaprid)	0	25	10	300	128	167	60.3
Test 2 (paichongding)					115	149	82.2
Test 3 (cycloxaprid)	0	50	25	600	124	163	57.6
Test 3 (paichongding)					111	144	71.4
Test 4 (cycloxaprid)	25	0	10	600	117	111	65.1
Test 4 (paichongding)					107	136	88.7
Test 5 (cycloxaprid)	25	25	25	150	137	161	56.3
Test 5 (paichongding)					109	146	79.7
Test 6 (cycloxaprid)	25	50	0	300	145	155	56.4
Test 6 (paichongding)					111	143	76.2
Test 7 (cycloxaprid)	50	0	25	300	133	109	58.8
Test 7 (paichongding)					104	137	82.2
Test 8 (cycloxaprid)	50	25	0	600	141	154	56.9
Test 8 (paichongding)					107	139	78.6
Test 9 (cycloxaprid)	50	50	10	150	143	143	56.2
Test 9 (paichongding)					110	142	74.6
$\overline{K_1}$ (cycloxaprid)/%	127 ^a , 151 ^b , 59.8 ^c	126 ^a , 114 ^b , 61.8 ^c	138 ^a , 143 ^b , 58.2 ^c	136 ^a , 142 ^b , 58.0 ^c			
$\overline{K_1}$ (paichongding)/%	112 ^a , 146 ^b , 81.4 ^c	107 ^a , 140 ^b , 87.2 ^c	109 ^a , 143 ^b , 81.8 ^c	110 ^a , 145 ^b , 81.6 ^c			
$\overline{K_2}$ (cycloxaprid)/%	133 ^a , 142 ^b , 59.3 ^c	136 ^a , 161 ^b , 57.8 ^c	130 ^a , 141 ^b , 60.5 ^c	135 ^a , 144 ^b , 58.5 ^c			
$\overline{K_2}$ (paichongding)/%	109 ^a , 142 ^b , 81.5 ^c	111 ^a , 144 ^b , 80.2 ^c	111 ^a , 142 ^b , 81.8 ^c	110 ^a , 143 ^b , 80.2 ^c			
$\overline{K_3}$ (cycloxaprid)/%	139 ^a , 135 ^b , 57.3 ^c	138 ^a , 154 ^b , 56.7 ^c	132 ^a , 144 ^b , 57.6 ^c	128 ^a , 143 ^b , 59.9 ^c			
$\overline{K_3}$ (paichongding)/%	107 ^a , 139 ^b , 78.5 ^c	111 ^a , 143 ^b , 74.1 ^c	108 ^a , 142 ^b , 77.8 ^c	109 ^a , 140 ^b , 79.6 ^c			
<i>R</i> (cycloxaprid)/%	12.4 ^a , 15.2 ^b , 2.47 ^c	11.3 ^a , 47.0 ^b , 5.03 ^c	8.50 ^a , 3.80 ^b , 3.00 ^c	8.60 ^a , 2.00 ^b , 1.90 ^c			
<i>R</i> (paichongding)/%	4.63 ^a , 7.40 ^b , 3.07 ^c	3.83 ^a , 4.33 ^b , 13.1 ^c	2.77 ^a , 0.633 ^b , 4.07 ^c	1.70 ^a , 4.83 ^b , 2.07 ^c			

a: tomatoes; b: peanuts; c: tea.

正交试验极差分析结果(表 2)表明,环氧虫啉在西红柿、花生中回收率普遍偏高, C_{18} 和 PSA 对回收率影响稍明显,尤其是花生基质中 PSA 对回收率有显著影响, C_{18} 和 PSA 用量较低时回收率更好,茶叶基质中回收率则偏低,且定性定量离子受基质干扰明显,影响结果的准确性;哌虫啉在西红柿中回收率正常,在花生中回收率较高, C_{18} 用量对其影响较显著,茶叶的回收率则略低,PSA 用量对其回收率影响较明显。

表 2 中,GCB、无水 $MgSO_4$ 在西红柿基质中对环氧虫啉虽不是最显著的影响因子(R),但值均在 8 以上,说明用量对回收率也有影响。

综合考虑,确定用 25 mg C_{18} 、25 mg PSA、10 mg GCB、150 mg 无水 $MgSO_4$ 对 1 mL 提取样液进行净化。

茶叶中环氧虫啉和哌虫啉受基质干扰严重,其干扰物可能来自水浸泡后的萃取物。实验设计对比茶叶称量后加水静置再乙腈提取和称量后直接乙腈提取,净化等步骤见 1.3 节。实验结果表明,乙腈直接提取,消除了环氧虫啉和哌虫啉定性定量离子受干扰的情况,说明茶叶加入水后,乙腈萃取的极性干扰物更多,对极性稍强的环氧虫啉形成了干扰。最终确定茶叶不加水直接用乙腈提取。

2.3 基质效应

质谱离子化效率受基体成分的影响,导致的基质效应(ME)可能对定量结果产生影响,本实验选择稻谷、茶叶、甘蓝、柑橘等典型样品基质进行了基质效应评价,实验方法如下:按本实验确定的样品前处理方法,制备稻谷、茶叶、甘蓝、柑橘空白基质溶液,配制系列基质标准溶液,同时用 50% 乙腈水溶液配制系列溶剂标准溶液,上机测定,分别拟合基质标准工作曲线和溶剂标准工作曲线,计算 ME。 $ME = (\text{基质匹配校准曲线斜率} / \text{溶剂标准曲线斜率}) \times 100\%$ 。当 ME 为 80%~120% 为弱基质效应,ME 为 50%~80% 或者 120%~150% 时为中等基质效应,ME $\leq 50\%$ 或 $\geq 150\%$ 时为强基质效应^[32,33]。

实验结果表明:环氧虫啉、(5*R*,7*S*)-哌虫啉和(5*R*,7*R*)-哌虫啉在稻谷、茶叶、甘蓝、柑橘样品中呈现基质效应不同,强度有差异,部分项目和基质效应远超 80%~120% 的要求(见表 3),因此本实验确定采用基质标准曲线定量。

表 3 环氧虫啉、(5*R*,7*S*)-哌虫啉和(5*R*,7*R*)-哌虫啉在稻谷、茶叶、甘蓝、柑橘样品中的基质效应
Table 3 Matrix effects (MEs) of cyclozaprid, (5*R*,7*S*)-paichongding and (5*R*,7*R*)-paichongding in rice, tea, cabbage and citrus substrates

Compound	MEs/%			
	Paddy	Tea	Cabbage	Citrus
Cyclozaprid	758	90	86	65
(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-Paichongding	819	89	92	81
(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-Paichongding	893	90	113	92

2.4 方法学评价

2.4.1 线性范围与检出限

取 1.2 节标准工作液适量,用空白基质提取溶液配制不同质量浓度的基质混合标准工作溶液,在 1.4 节的条件下,对基质混合标准工作溶液进样测定,以峰面积为纵坐标,目标物质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线,得到线性方程和相关系数。结果表明:15 种基质样品中环氧虫啉和哌虫啉在各自的线性范围内线性相关性良好,线性相关系数 > 0.99 。在空白样品中添加标准溶液,制得加标样品,以加标样品中测得目标物信噪比(S/N)等于 3 时的含量确定方法的检出限(LOD),为 0.05 $\mu\text{g/kg}$ (以茶叶基质代表);在满足 GB 2763-2021 和 GB 2763.1-2022 的限量检测要求下,方法的定量限为 0.01 mg/kg ,能充分适合各型号液相色谱-串联质谱仪的检测。15 种基质中目标物的线性范围、线性方程等见表 4。

2.4.2 回收率与精密度

按本实验确定的样品前处理方法和分析条件,对环氧虫啉和哌虫啉在 15 种基质样品中进行三水平加标回收验证($n = 6$),加标水平涵盖 GB 2763-2021 和 GB 2763.1-2022 的限量水平,具体加标水平及结果见表 4。实验结果表明:在 1 倍、2 倍、10 倍定量限添加水平下的平均回收率在 78%~110% 范围内,符合 GB/T 27404-2008^[34] 中规定的要求(在 0.01 mg/kg 和 0.02 mg/kg 添加水平的加标样品平均回收率在 60~120% 范围内,在 0.5 mg/kg 和 1.0 mg/kg 添加水平的加标样品平均回收率在 80%~110% 范围内)。

2.5 实际样品的检测

用本实验建立的方法对来自江西省内不同区域的 100 批果蔬样品进行处理和分析,结果表明:实际样品中均未检出环氧虫啉和哌虫啉残留,可能和这两种农药的登记使用时间不长、应用不广泛有关。

表 4 15 种基质中环氧虫啉和啉虫啉的线性范围、线性方程、加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)
Table 4 Linear ranges, linear equations, spiked recoveries and RSDs of cyclozaprid and paichongding in 15 sample matrices ($n=6$)

Matrix	Compound	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	Linear equation	Spiked/(mg/kg)	Recoveries/%	RSDs/%
Paddy	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=27650X-772.2$	0.01, 0.02, 0.1	88.2, 90.8, 99.0	4.73, 4.14, 6.76
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=39400X+14720$	0.01, 0.02, 0.5	94.8, 95.8, 100	3.91, 2.13, 2.65
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=27660X+9396$	0.01, 0.02, 0.5	94.7, 95.0, 101	3.18, 0, 1.08
Brown rice	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=28000X+347.2$	0.01, 0.02, 0.1	80.2, 85.8, 97.3	2.67, 4.39, 4.29
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=40090X-296.3$	0.01, 0.02, 0.5	101, 96.7, 100	3.76, 4.22, 2.33
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=28120X-1978$	0.01, 0.02, 0.5	97.0, 96.7, 102	3.45, 2.67, 2.48
Wheat	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=40550X-1487$	0.01, 0.02, 0.1	93.0, 93.3, 100	4.08, 5.53, 5.48
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=49730X-255.8$	0.01, 0.02, 0.1	103, 103, 103	5.00, 2.50, 7.74
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=37120X-2044$	0.01, 0.02, 0.1	103, 102, 105	5.00, 2.67, 5.22
Rice	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=42850X-2430$	0.01, 0.02, 0.1	96.0, 96.7, 97.8	5.47, 7.07, 3.79
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=51990X-4239$	0.01, 0.02, 0.1	104, 102, 104	6.11, 4.08, 6.66
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=38650X-3893$	0.01, 0.02, 0.1	105, 102, 108	5.72, 2.54, 3.77
Cabbage	cyclozaprid	20.0–1000.0	$Y=12870X+179800$	0.01, 0.02, 1.0	85.0, 85.0, 88.5	6.47, 4.80, 4.21
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=41000X+3059$	0.01, 0.02, 0.1	100, 100, 110	6.01, 2.58, 3.71
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=31190X+1515$	0.01, 0.02, 0.1	107, 105, 110	4.83, 1.94, 4.69
Lettuce	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=33740X+11180$	0.01, 0.02, 0.1	78.0, 80.0, 84.0	11.3, 9.41, 5.15
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=46650X+16280$	0.01, 0.02, 0.1	89.0, 90.0, 90.0	10.3, 6.09, 6.15
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=35340X+6440$	0.01, 0.02, 0.1	98.0, 105, 100	10.0, 3.98, 0.410
Green beans	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=27030X+28060$	0.01, 0.02, 0.1	88.0, 85.0, 85.0	12.8, 11.8, 11.2
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=39070X+8445$	0.01, 0.02, 0.1	103, 100, 90.0	7.93, 10.4, 7.73
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=47190X+45800$	0.01, 0.02, 0.1	102, 100, 100	4.00, 2.58, 1.10
Tomatoes	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=31030X+18740$	0.01, 0.02, 0.1	86.0, 90.0, 91.0	3.87, 4.18, 3.92
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=38840X+16750$	0.01, 0.02, 0.1	103, 100, 100	5.95, 6.65, 5.04
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=29760X+7596$	0.01, 0.02, 0.1	107, 105, 110	4.83, 4.26, 5.75
Potatoes	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=32970X+13220$	0.01, 0.02, 0.1	97.0, 85.0, 91.0	7.57, 4.80, 7.67
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=45520X+1512$	0.01, 0.02, 0.1	100, 95.0, 100	0, 4.40, 8.96
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=35240X-1882$	0.01, 0.02, 0.1	103, 95.0, 100	5.01, 8.81, 3.35
Shiitake mushrooms	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=28550X+10500$	0.01, 0.02, 0.1	82.0, 85.0, 86.0	4.61, 3.04, 2.37
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=39680X+6517$	0.01, 0.02, 0.1	101, 110, 100	5.38, 2.49, 6.65
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=30800X+1600$	0.01, 0.02, 0.1	102, 100, 100	4.00, 4.08, 5.89
Apples	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=37120X+10770$	0.01, 0.02, 0.1	91.0, 90.0, 89.0	4.02, 3.51, 2.40
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=48190X+4340$	0.01, 0.02, 0.1	101, 95.0, 100	7.99, 6.15, 1.63
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=37280X-4100$	0.01, 0.02, 0.1	103, 105, 110	11.8, 3.58, 4.98
Citrus	cyclozaprid	2.0–100.0	$Y=34250X+5456$	0.01, 0.02, 0.1	88.0, 90.0, 88.0	4.64, 4.18, 4.03
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=44810X+13580$	0.01, 0.02, 0.1	103, 100, 100	5.01, 5.16, 4.75
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	2.0–100.0	$Y=35520X+10500$	0.01, 0.02, 0.1	105, 105, 100	5.22, 3.58, 5.31
Peanuts	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=41570X-3084$	0.01, 0.02, 0.1	96.0, 100, 98.0	4.10, 3.76, 2.08
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=47450X-8206$	0.01, 0.02, 0.1	105, 105, 100	5.22, 1.94, 4.08
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=35400X-5972$	0.01, 0.02, 0.1	103, 100, 100	5.01, 3.76, 6.12
Raisins	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=43670X-7243$	0.01, 0.02, 0.1	93.0, 95.0, 95.0	4.70, 4.40, 9.38
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=54870X-7728$	0.01, 0.02, 0.1	98.0, 100, 100	8.24, 3.76, 4.67
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=40680X-7354$	0.01, 0.02, 0.1	104, 100, 100	6.82, 6.06, 4.52
Tea	cyclozaprid	0.5–20.0	$Y=26040X+1008$	0.01, 0.02, 0.1	89.0, 90.0, 83.0	5.98, 16.0, 11.7
	(5 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=39000X-2424$	0.01, 0.02, 0.1	91.0, 85.0, 80.0	9.32, 8.92, 4.84
	(5 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-paichongding	0.5–20.0	$Y=28160X-410$	0.01, 0.02, 0.1	86.0, 85.0, 80.0	12.3, 9.67, 5.90

Y: peak area; X: mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

3 结论

本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法定量分析植物源性食品中环氧虫啉和啉虫啉残留量的

方法,探讨了植物源性食品中环氧虫啉、(5*R*,7*S*)-啉虫啉、(5*R*,7*R*)-啉虫啉残留量同时测定的色谱分离技术和各类植物源性食品前处理技术,所建立的方法选择性强,灵敏度高,能够满足 GB 2763-2021

和 GB 2763. 1-2022 中规定的环氧虫啉和哌虫啉限量的检测要求,可为我国食品安全监管提供技术支持。

参考文献:

- [1] Nie H Y, Yang R B, Zhao Y L, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2016, 18(3): 352
聂红英, 杨仁斌, 赵运林, 等. 农药学学报, 2016, 18(3): 352
- [2] Xu X Y, Shao X S, Wu C Y, et al. World Pesticides, 2009, 31(4): 52
徐晓勇, 邵旭升, 吴重言, 等. 世界农药, 2009, 31(4): 52
- [3] Zhang J B. [MS Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014
张键波. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2014
- [4] GB 2763-2021
- [5] GB 2763. 1-2022
- [6] Li J Y. [MS Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014
李菊英. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2014
- [7] Xie H, Zhu L S, Tan M Y. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(1): 232
谢慧, 朱鲁生, 谭梅英. 土壤学报, 2016, 53(1): 232
- [8] Zhang Y L, An G S, Liu B S, et al. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(4): 66
张月亮, 安国顺, 刘宝生, 等. 江苏农业科学, 2021, 49(4): 66
- [9] Huang Q C, Dai C C, Zhang J P, et al. Xinjiang Agricultural Sciences, 2020, 57(11): 2050
黄庆超, 戴长春, 张建萍, 等. 新疆农业科学, 2020, 57(11): 2050
- [10] Zhang Y, Qu L J, Ling L, et al. Modern Preventive Medicine, 2024, 51(4): 722
张艳, 曲良娇, 凌莉, 等. 现代预防医学, 2024, 51(4): 722
- [11] Wang X, Zhang W Y, Wang M, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 42(7): 897
王霞, 张维谊, 王敏, 等. 分析试验室, 2023, 42(7): 897
- [12] Cong L J, Liu J S, Wang M Y, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(3): 912
丛路静, 刘纪松, 王美云, 等. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3): 912
- [13] Zhuang P, Ji S F, Xie H Y, et al. China Port Science and Technology, 2023, 5(3): 66
庄鹏, 纪少凡, 谢宏洋, 等. 中国口岸科学技术, 2023, 5(3): 66
- [14] SANTE 11312/2021
- [15] Xuan X Y. [MS Dissertation]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2015
禰学怡. [硕士学位论文]. 广州: 广东药学院, 2015
- [16] Toshio F, Junkichi I, Corwin H. J Am Chem Soc, 1964, 86(23): 5175
- [17] GB 23200. 121-2021
- [18] GB 23200. 113-2018
- [19] EN 15662: 2018
- [20] Kardani F, Jelyani A Z, Hashemi M, et al. J Food Compos Anal, 2023: 124
- [21] Song W, Liu K Y, Chen L J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(1): 52
宋伟, 刘开永, 陈莉君, 等. 色谱, 2024, 42(1): 52
- [22] Li J, Ju X, Wang Y L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(7): 610
李洁, 鞠香, 王艳丽, 等. 色谱, 2023, 41(7): 610
- [23] Xu R H, Xie Q W, Li X J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 469
许芮茜, 谢倩文, 李旭军, 等. 色谱, 2022, 40(5): 469
- [24] Yan X X, Tong K X, Zhu Z H, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(4): 590
严晓贤, 仝凯旋, 朱浙辉, 等. 分析测试学报, 2024, 43(4): 590
- [25] Peng J, Mu Y C, Yu Y L, et al. Food Science, 2024, 45(3): 185
彭婕, 穆迎春, 喻亚丽, 等. 食品科学, 2024, 45(3): 185
- [26] Zhang J W, Wang Y H, Liu J N, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(11): 1802
张婧文, 王禹衡, 刘俊宁, 等. 分析化学, 2023, 51(11): 1802
- [27] Zhang S P, Zhou J. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1301
张申平, 周静. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1301
- [28] Yuan H F, Song S W, Gao H W, et al. China Tea, 2023, 45(8): 39
袁荷芳, 宋淑文, 高蕙文, 等. 中国茶叶, 2023, 45(8): 39
- [29] Li J, Wang Y L, Li F F, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(10): 1693
李洁, 王艳丽, 李芳芳, 等. 分析化学, 2023, 51(10): 1693
- [30] Xue X H, Li T T, Liu P, et al. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(4): 337
薛新花, 李婷婷, 刘盼, 等. 食品工业科技, 2023, 44(4): 337
- [31] Liu J J, Wang L M. China Food Additives, 2023, 34(5): 274
刘进进, 王利民. 中国食品添加剂, 2023, 34(5): 274
- [32] Tong L Y, Xu B Z, Nie X M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(11): 986
童兰艳, 许博舟, 聂雪梅, 等. 色谱, 2023, 41(11): 986
- [33] Sapozhnikova Y, Lehotay S J. Anal Chim Acta, 2013, 758: 80
- [34] GB/T 27404-2008