

气相色谱-串联质谱法测定蛋和蛋制品中氟虫腈及其代谢物残留量

柳 菡¹, 龚玉霞¹, 王绳芸¹, 余可垚¹, 李静静¹, 沈伟健¹, 丁 涛¹,
伊雄海², 邓晓军², 徐敦明³, 赵增运¹, 吴 斌¹, 张 睿¹, 韩 深⁴

(1. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210019; 2. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135;

3. 厦门出入境检验检疫局, 福建 厦门 361026; 4. 北京出入境检验检疫局, 北京 100026)

摘要:建立了气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)检测蛋和蛋制品中氟虫腈及其代谢物氟甲腈、氟虫腈硫醚和氟虫腈砜的残留量。蛋和蛋制品经水稀释, 涡旋混合均匀; 加入 0.1% 冰醋酸-乙腈溶液和氯化钠, 经充分涡旋和振摇后, 对样品进行超声提取、离心、提取上层清液; 残渣用 0.1% 冰醋酸-乙腈溶液再提取 1 次, 合并 2 次提取得到的上清液, 浓缩; 用乙腈溶解残渣, 分散固相萃取(*N*-丙基乙二胺、石墨化炭黑和十八烷基硅烷)净化后, 用气相色谱-串联质谱法测定, 外标法定量; 同时对提取溶剂、提取方式和分散固相萃取剂进行了优化。结果表明: 4 种化合物在 2~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内的线性关系良好, 相关系数 R^2 大于 0.99, 定量限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。在 1.0、2.0、4.0、20.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平下, 氟虫腈及其代谢物的回收率为 72.0%~109.5%, 相对标准偏差小于 16.0%。该方法准确、简单、快速, 可用于蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物的同时测定。

关键词: 氟虫腈及其代谢物; 蛋及蛋制品; 气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2019)01-0074-09

doi: 10.7538/zpxb.2017.0193

Determination of Fipronil and Its Metabolite Residues in Eggs and Egg Products by GC-MS/MS

LIU Han¹, GONG Yu-xia¹, WANG Sheng-yun¹, YU Ke-yao¹, LI Jing-jing¹,
SHEN Wei-jian¹, DING Tao¹, YI Xiong-hai², DENG Xiao-jun², XU Dun-ming³,
ZHAO Zeng-yun¹, WU Bin¹, ZHANG Rui¹, HAN Shen⁴

(1. Jiangsu Import & Export Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210019, China;

2. Shanghai Import & Export Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China;

3. Xiamen Import & Export Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China;

4. Beijing Import & Export Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China)

Abstract: Fipronil and its metabolite residues (fipronil-desulfinyl, fipronil sulfide and

收稿日期: 2017-12-19; 修回日期: 2018-03-27

基金项目: 长三角科技合作项目(17395810102, 16395810100); 国家认证认可监督管理委员会 2017 年标准紧急立项项目(2017B260j, 2017B261j)资助

作者简介: 柳 菡(1982—), 女(汉族), 江苏南京人, 高级工程师, 从事食品安全研究。E-mail: liuh3@jsci.gov.cn

网络出版时间: 2018-07-30; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180727.1038.002.html>

fipronil sulfone) in eggs and egg products were detected by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The samples were diluted by water, and vortexed to mix uniformly. Then acetonitrile containing 0.1% acetic acid was added, followed by sodium chloride. After vortexing and shaking vigorously, the samples were ultrasonic extracted. Then the samples were centrifuged, and the supernatant layer was taken. Then residues were extracted by acetonitrile containing 0.1% acetic acid again. The supernatant layer of twice extraction was put together and evaporated to dryness. Then acetonitrile was added to dissolve the residue. This solution was cleaned up by dispersive solid phase extraction powder (primary secondary amine, graphitized carbon black and eighteen alkyl silane), then was analyzed by GC-MS/MS. The extraction solvent (ethyl acetate, acetone, acetonitrile and acetonitrile containing 0.1% glacial acetic acid) and extraction mode (shaking, vortexing ultrasonic and oscillation) were optimized. The optimization of dispersive-solid phase extraction powders was carried out by orthogonal experiment. The matrix effects of four compounds in eggs and egg products were definitely declined by the purification of dispersive-solid phase extraction. The quantification was carried out by external standard method of matrix calibration curve. The linear ranges of four compounds are 2-100 $\mu\text{g/L}$ with the correlation coefficients more than 0.99. The limits of quantification of four compounds are 1.0 $\mu\text{g/kg}$. At four spiked concentration levels of 1.0, 2.0, 4.0 and 20.0 $\mu\text{g/kg}$, the recoveries are 72.0%-109.5% with the relative standard deviations (RSDs) less than 16.0%. This method is accurate, simple, quick, and suitable for simultaneous determination of fipronil and its metabolite residues in eggs and egg products.

Key words: fipronil and its metabolite; eggs and egg products; gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)

自欧洲“毒鸡蛋丑闻”^[1]被公开以来,大量鸡蛋及鸡蛋类产品从欧洲各大超市下架。欧盟十五国、瑞士、韩国、香港和台湾地区也都发现了被杀虫剂氟虫腈污染的鸡蛋。氟虫腈^[2]是一种苯基吡唑类杀虫剂,杀虫谱广,其作用机制为阻碍昆虫 γ -氨基丁酸控制的氯化物代谢,对鱼、虾、蜜蜂、家蚕高毒,持效期长,对环境极不友好。氟虫腈在中性和酸性溶液中稳定,在碱性溶液中缓慢水解,光照下缓慢降解,在水溶液中经光照可快速分解。氟虫腈有光解产物氟甲腈,氧化产物氟虫腈砒和还原产物氟虫腈硫醚 3 种主要的代谢产物^[3]。

欧盟对蛋中氟虫腈(以氟虫腈和氟虫腈砒之和计)限量为 0.005 mg/kg ^[4];日本对蛋中氟虫腈的限量要求为 0.02 mg/kg ^[5];中华人民共和国农业部等三部委第 1157 号公告^[6]规定,我国自 2009 年 10 月 1 日起禁用氟虫腈,卫生用、玉米等部分旱田种子包衣剂除外;GB 2763—

2016^[7]规定,粮谷、油料、蔬菜、水果、糖料和食用菌中氟虫腈(以氟虫腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒、氟甲腈之和计)的限量为 0.02~0.10 mg/kg 。

我国现有的氟虫腈检测方法标准有 SN/T 1982—2007^[8]、SN/T 4039—2014^[9]、GB 23200.8—2016^[10]、GB 23200.9—2016^[11]、GB 23200.7—2016^[12]等。上述标准主要针对植物源性产品,目标物只针对氟虫腈,采用气相色谱-质谱法和液相色谱-串联质谱法测定,定量限为 0.002~0.066 mg/kg 。目前,文献报道的氟虫腈检测方法^[13-20]多针对植物源性产品、血浆和尿液样品,采用乙腈或丙酮提取,分散固相萃取、固相萃取、固相微萃取或液-液萃取净化,气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法或液相色谱-串联质谱法测定。也有文献^[21-22]报道了水产品中氟虫腈及其代谢物的检测方法,分别采用乙腈水溶液和二氯甲烷-丙酮混合溶液提取,经分散固相萃取净化和液-液萃取-复合固相萃取柱净化,气相色谱-

谱或气相色谱-质谱法测定。但液-液萃取和复合固相萃取柱净化的操作较为繁琐,使用的有机溶剂量较大;复杂动物源性样品中干扰较多,气相色谱法的定性能力较弱,难以满足分析要求。

目前,蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物的检测方法有液相色谱-串联质谱法^[23]、气相色谱-质谱(负化学源)法^[24]和液相色谱-四极杆飞行时间质谱法^[25]。时逸吟等^[23]采用含0.1%甲酸的乙腈溶液提取鸡蛋、鸡肉等食品中的氟虫腈及其代谢物,经无水硫酸镁、氯化钠和柠檬酸钠盐析,分散固相萃取净化后,采用液相色谱-串联质谱法检测。沈伟健等^[24]采用乙腈提取鸡蛋和蛋制品中的氟虫腈及其代谢物,经分散固相萃取净化后,气相色谱-负化学源质谱法检测。郭德华等^[25]采用0.1%甲酸乙腈溶液提取鸡蛋、蛋糕等食品中氟虫腈及其代谢物,经固相萃取净化,液相色谱-四极杆飞行时间质谱法测定。但未见采用气相色谱-串联质谱法测定蛋和蛋制品中氟虫腈及其代谢物的报道。

本研究拟采用 QuEChERS 技术^[26]从提取溶剂、盐的选择和用量、分散固相萃取剂的选择和用量,对氟虫腈回收率的影响进行考察,优化前处理方法,采用气相色谱-串联质谱法检测氟虫腈及其代谢物的残留量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B-7000C 气相色谱-串联质谱仪:美国 Agilent 公司产品;KQ-250DE 超声仪:中国昆山市超声仪器有限公司产品;XW-80A 涡旋混匀器:中国上海医大仪器厂产品;LDZ5-2 离心机:德国 Sigma 公司产品;Milli-Q 去离子水发生器:美国 Millipore 公司产品;旋转蒸发仪:瑞士 Buchi 公司产品。

氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫醚和氟虫腈砒标准物质:纯度均大于 99%,德国 Sigma 公司产品;乙腈(色谱纯):德国 Merck 公司产品;乙腈、冰醋酸、氯化钠:均为分析纯,南京化学试剂有限公司产品;N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化碳黑(GCB)、十八烷基硅烷(C18):赛分科技有限公司产品;实验用水为 Milli-Q 去离子水;鸡蛋、蛋粉、冰蛋和皮蛋样品:均购自超市。

1.2 溶液的配制

1.2.1 标准储备液的配制 分别称取适量的标准物质,用乙腈溶解,配制成 1.0 g/L 的标准储备液,于-18℃避光保存。

1.2.2 混合标准溶液的配制 分别移取适量的标准储备液,用乙腈配制成 1.0 mg/L 的混合标准溶液,于-18℃避光保存。

1.2.3 基质标准工作溶液的配制 量取一定体积的混合标准溶液,根据需要用阴性样品提取净化后,将溶液稀释成适用浓度的基质标准工作溶液,现用现配。

1.3 前处理方法

1.3.1 提取 准确称取适量的样品(10 g 鲜蛋和冰蛋,5 g 蛋粉和皮蛋,精确至 0.01 g)至 50 mL 塑料离心管中,加适量的水(鲜蛋和冰蛋加 5 mL 水,蛋粉和皮蛋加 10 mL 水),涡旋 30 s,充分混合均匀;加入 25 mL 0.1%冰醋酸乙腈溶液,涡旋 1 min;加入 5 g 氯化钠,剧烈振摇 1 min;超声提取 15 min,以 8 000 r/min 离心 3 min,取上层清液至鸡心瓶中;向残渣中再加入 15 mL 0.1%冰醋酸乙腈溶液,剧烈振摇 1 min;超声提取 15 min,以 8 000 r/min 离心 3 min,取上层清液,合并 2 次上清液至鸡心瓶;于 40℃水浴中,旋转蒸发至干。

1.3.2 净化 向样品提取物中加入适量的乙腈(鲜蛋和冰蛋加 2.0 mL,蛋粉和皮蛋加 1.0 mL),涡旋 1 min,将溶液转移至预先加入 100 mg PSA、150 mg GCB、50 mg C18 的试管中,涡旋 1 min,过 0.22 μm 有机滤膜至进样小瓶,待 GC-MS/MS 分析。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 70℃,以 25℃/min 升至 300℃,保持 2.8 min;载气(He)流速 1.0 mL/min;进样量 1.0 μL;脉冲不分流进样(脉冲压力 1.72×10⁵ Pa),1.50 min 后打开分流阀;进样口温度 270℃。

1.4.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;接口温度 280℃;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;碰撞气:高纯氮气(≥99.999%);数据采集模式:多反应监测模式(MRM),详细信息列于表 1。

表 1 氟虫腈及其代谢物的多反应监测信息

Table 1 Multiple reaction monitoring (MRM) parameters of fipronil and its metabolites

农药 Pesticide	保留时间 Retention time/min	母离子 Precursor ions(<i>m/z</i>)	子离子 Product ions(<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy/eV
氟甲腈 Fipronil-desulfinyl	7.4	387.8	333.1*	20
		332.8	231.0	30
氟虫腈硫醚 Fipronil sulfide	8.0	420.0	350.9	10
		351.0	254.9*	20
氟虫腈 Fipronil	8.1	368.8	214.8	25
		366.8	212.8*	25
氟虫腈砒 Fipronil sulfone	8.6	384.8	256.8	20
		382.8	254.9*	20

注：* 表示定量离子

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

本研究采用 QuEChERS 法从提取溶剂、提取方式、盐的选择和用量、分散固相萃取剂的选择和用量 4 个方面进行优化。由于氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈、氟虫腈砒 4 种化合物中氟虫腈在 GC-MS/MS 上的响应最低,且 4 种化合物随条件变化的规律一致,故以氟虫腈为代表,通过比较不同条件下氟虫腈的回收率变化,优化前处理条件。

2.1.1 提取溶剂的选择 提取溶剂应对氟虫腈及其代谢物有较好的溶解性,而对样品基体里的杂质有尽量低的提取能力,同时具有沉淀蛋白的作用。根据氟虫腈及其代谢物的溶解性、极性和稳定性,本研究分别考察了乙酸乙酯、丙酮、乙腈、0.1%冰醋酸乙腈溶液作为提取溶剂的提取效果。丙酮和乙腈与水互溶,为了

改善沉淀蛋白的效果,促进待测物向有机溶剂中转移,需要在提取后加入适量的氯化钠,以除水并盐析。乙酸乙酯提取液比丙酮、乙腈、0.1%冰醋酸乙腈的提取液浑浊,可能是由于乙酸乙酯对油脂有一定的提取能力;丙酮提取液颜色比其他提取液深,可能是由于丙酮对色素的提取能力较强。GC-MS/MS 分析结果表明,经 4 种溶剂提取后,氟虫腈样品峰面积均大于等浓度标准溶液峰面积,即存在一定的基质增强效应。因此,配制各溶剂条件下同等浓度基质标准溶液,以单点法校正各溶剂条件下的加标回收率,结果列于表 2。实验最终选择 0.1%冰醋酸乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 提取方式的选择 为了尽量完全提取蛋及蛋制品中的氟虫腈及其代谢物,需要使样品充分稀释或分散,使提取溶剂充分渗透,并混合均匀。常用的提取方式有振摇、涡旋、超声、

表 2 不同提取溶剂对氟虫腈的提取效率(*n*=2)

Table 2 Extraction efficiency of fipronil with different extraction solvents (*n*=2)

提取溶剂 Extraction solvent	氟虫腈平均回收率 Average recovery of fipronil/%	
	溶剂曲线定量	基质标准溶液单点校正
	Calculated by standard in solvent	Calculated by standard in matrix solvent
乙酸乙酯	192	64
丙酮	155	72
乙腈	171	78
0.1%冰醋酸乙腈溶液	163	82

振荡等。鲜蛋和冰蛋样品含有一定的水分,向 10 g 样品中加入 5 mL 水可以充分稀释和混匀,加入提取溶剂后涡旋即可充分渗透,确保后续超声提取的效果。蛋粉和皮蛋样品中含水量较少,向 10 g 样品中加入 5 mL 水,仍呈较浓稠的糊状,加入提取溶剂后,涡旋、超声或猛烈振摇均不能实现充分渗透。故将蛋粉和皮蛋样品的称样量减至 5 g,加水量增至 10 mL,样品得到充分稀释,形成混悬液,加入提取溶剂后,涡旋能够使提取溶剂充分渗透,后续的超声提取完全。对超声提取时间进行考察,结果表明超声 10 min 以上时,回收率无显著增加,但为了保证充分提取,选择超声提取 15 min。

2.1.3 分散固相萃取剂的选择和用量

QuEChERS 法常使用分散固相萃取剂(如十八烷基硅烷(C18)、*N*-丙基乙二胺(PSA)和石墨化碳黑(GCB))以达到除杂净化的目的。C18 可除去基质中脂肪等弱极性化合物;PSA 可除去基质中有机酸等极性化合物;GCB 可吸附色素等物质。本研究以此为三因素,选择 50、100、150 mg 3 个质量水平,以正交实验法进行优化,实验设计和结果列于表 3。可以看出,各净化条件下均存在一定的基质增强效应,GCB 是影响净化效果最重要的因素,随着 GCB

量的增加,回收率降低,即基质增强效应减弱,故选择 GCB 加入量 150 mg;随着 PSA 量的增加,回收率降低,即基质增强效应减弱,当加入 100 mg 以上时,对回收率没有显著影响,故选择 PSA 加入量 100 mg;C18 量的增加对回收率没有显著影响,为在达到净化目的的前提下使用较少的净化剂,故 C18 加入量为 50 mg。

2.1.4 基质效应 按上述确定的净化条件配制基质标准溶液,同时配制未经净化的基质标准溶液,与溶剂标准溶液同时进行分析,峰面积结果列于表 4。净化后基质标准溶液中氟虫腈峰面积是同等浓度溶剂标准溶液峰面积的 140%,而未经净化的基质标准溶液中氟虫腈峰面积是同等浓度溶剂标准溶液的 261%。可见,采用优化后的分散固相萃取条件净化样品,基质增强效应可大幅度降低,但是仍存在一定的基质增强,为了定量的准确性,采用基质校正曲线定量。

2.2 仪器条件的优化

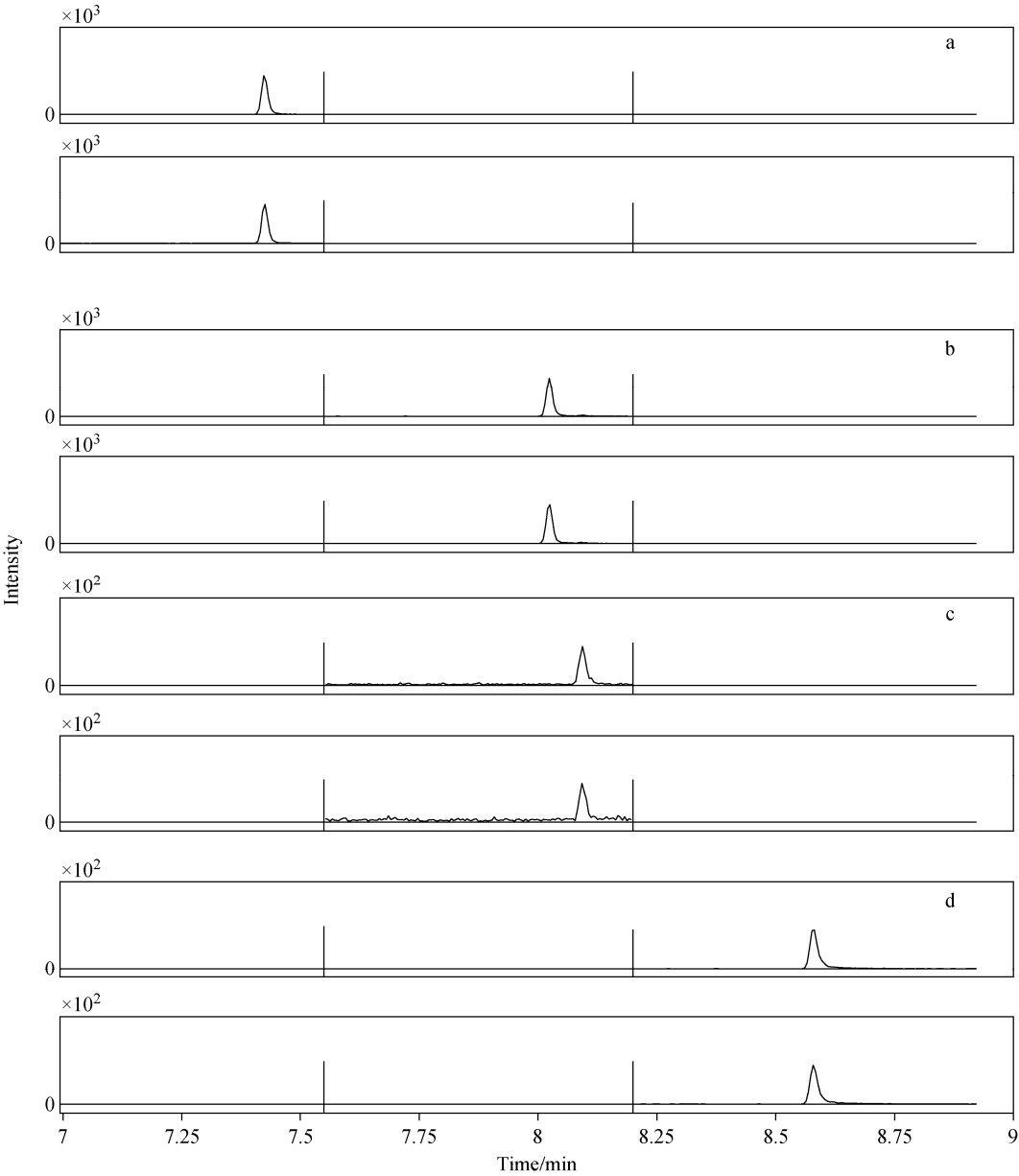
在不同的碰撞能量下,采用 GC-MS/MS 法分析氟虫腈及其代谢物标准溶液,优化后的最佳母离子/子离子对和碰撞能量列于表 1。阴性鲜鸡蛋基质标准溶液的 GC-MS/MS 谱图示于图 1。

表 3 正交实验的结果
Table 3 Results of orthogonal experiment

固相萃取剂 Solid phase extraction material	质量水平 Weight/mg									加和 Sum/mg			平均值 Average/mg			极差 Range
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	L1	L2	L3	L1	L2	L3	
PSA	50	50	50	100	100	100	150	150	150	448	420	413	149	140	138	11
GCB	50	100	150	50	100	150	50	100	150	489	411	381	163	137	127	36
C18	50	150	100	150	100	50	100	50	150	422	435	424	141	145	141	4
氟虫腈平均回收率/%	168	144	136	159	137	124	136	130	121							

表 4 样品净化前后的基质效应
Table 4 Matrix effect of sample before and after purification

溶液 Solvent	峰面积 Peak area	基质效应 Matrix effect/%
基质标准溶液 Standard in matrix solvent(50 μg/L)	未净化	87512
	净化	46935
溶剂标准溶液 Standard in solvent(50 μg/L)	33487	



注:a. 氟虫腈;b. 氟虫腈硫醚;c. 氟虫腈肟;d. 氟虫腈肟
图1 阴性鲜鸡蛋基质标准溶液(2.0 µg/L)的 GC-MS/MS 图
Fig.1 GC-MS/MS spectrum of fipronil and its metabolites
in negative chicken egg extraction solution (2.0 µg/L)

2.3 方法的线性范围、标准曲线和定量限

以标准品的峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x,µg/L)为横坐标,绘制标准曲线。在 2~100 µg/L 浓度范围内,氟虫腈及其代谢物具有良好的线性关系,线性相关系数 $R^2 \geq 0.99$ 。以信噪比等于 10 确定方法的定量限为 1.0 µg/kg。

2.4 方法的回收率和精密度

选择 1.0、2.0、4.0、20.0 µg/kg 四个加标水

平对鲜鸡蛋、全蛋粉、冰蛋和皮蛋进行加标实验,回收率为 72.0%~109.5%,精密度为 7.8%~15.8%,具体数据列于表 5。

2.5 实际样品检测

采用本研究建立的方法对市售的 200 批蛋和蛋制品进行检测,结果表明,氟虫腈及其代谢物均小于本方法的定量限。

表 5 4 种基质中虫虫腈及其代谢物的加标回收率和相对标准偏差 (n=6)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations of fipronil and its metabolites in four different matrices (n=6)

农药 Pesticide	添加水平 Spiked level/ (μg/kg)	鸡蛋 Chicken egg				蛋粉 Egg powder				冰蛋 Ice egg				皮蛋 Preserved egg			
		回收率 Recoveries/ %	日间精密度		回收率 Recoveries/ %	日间精密度		回收率 Recoveries/ %	日间精密度		回收率 Recoveries/ %	日间精密度		回收率 Recoveries/ %	日间精密度		回收率 Recoveries/ %
			日内精密度 Intra-day RSD/%	日间精密度 Inter-day RSD/%		日内精密度 Intra-day RSD/%	日间精密度 Inter-day RSD/%		日内精密度 Intra-day RSD/%	日间精密度 Inter-day RSD/%		日内精密度 Intra-day RSD/%	日间精密度 Inter-day RSD/%		日内精密度 Intra-day RSD/%	日间精密度 Inter-day RSD/%	
氟甲腈	1.0	76.4~104.8	12.5	14.4	74.2~98.7	13.0	15.4	75.1~102.4	12.6	14.9	73.6~103.3	13.9	15.6				
	2.0	80.5~108.3	11.5	13.1	77.0~104.0	12.2	14.1	78.5~104.5	11.3	14.0	79.0~108.5	12.3	14.1				
	4.0	82.2~106.0	9.2	12.2	78.0~101.2	9.5	11.4	79.2~104.8	9.7	11.8	78.2~104.8	10.3	12.4				
	20.0	82.6~102.4	7.9	9.8	78.3~102.0	9.2	11.3	82.0~101.8	7.8	10.1	78.8~102.2	9.8	12.1				
氟虫腈硫酸酯	1.0	76.2~102.5	11.4	13.7	74.1~96.7	12.0	14.8	75.8~99.4	12.1	13.9	74.7~101.3	12.9	14.7				
	2.0	79.0~104.5	10.7	12.6	77.5~101.5	10.6	13.0	77.0~101.5	11.4	13.5	76.0~100.5	11.6	13.3				
	4.0	81.2~106.8	9.4	11.7	77.8~98.5	8.9	11.6	79.8~105.8	10.7	12.5	78.5~105.8	11.2	12.8				
	20.0	80.6~101.8	9.0	11.5	77.8~101.4	10.8	11.9	80.4~100.9	8.7	10.7	80.2~104.0	9.7	11.4				
氟虫腈	1.0	75.5~104.1	13.4	15.8	73.5~99.9	12.3	14.7	76.4~102.7	12.9	14.3	74.6~102.6	13.6	15.7				
	2.0	76.0~99.5	11.0	14.1	78.0~103.5	11.7	13.8	77.5~103.0	11.8	13.7	80.5~109.5	11.5	13.8				
	4.0	77.0~98.8	9.0	12.5	76.5~100.8	10.6	12.5	78.2~101.0	9.1	11.2	79.8~106.0	9.3	11.9				
	20.0	77.7~96.2	8.2	10.7	82.2~103.0	8.4	10.6	78.9~97.4	8.0	10.4	76.1~103.0	9.9	11.5				
氟虫腈碱	1.0	74.3~100.7	12.7	14.3	72.0~97.4	12.5	14.6	73.5~102.3	13.8	15.4	75.7~98.4	11.3	14.1				
	2.0	75.5~101.0	11.4	13.9	76.0~99.0	10.2	13.4	76.5~103.5	11.7	13.6	79.0~99.5	10.0	12.7				
	4.0	78.2~103.8	9.7	12.0	76.2~98.8	9.7	12.2	78.8~105.0	10.1	12.3	80.5~102.2	8.5	11.2				
	20.0	80.2~102.1	9.3	11.2	79.4~100.4	9.2	11.6	79.8~101.6	8.7	11.0	80.6~99.8	8.7	10.8				

3 结论

本研究采用改进的 QuEChERS 法提取和净化样品,建立了蛋和蛋制品中氟虫腈及其代谢物残留量的 GC-MS/MS 检测方法。该方法准确、灵敏、简便,回收率和精密度均能够满足蛋和蛋制品中氟虫腈及其 3 种代谢物的检测要求,可为蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物残留量的测定提供方法参考。

参考文献:

- [1] 任彦.“毒鸡蛋”风波敲响欧洲食品安全警钟[EB/OL]. [2017-08-05]. <http://m.people.cn/n4/2017/0805/c3549-9658138.html>.
- [2] 刘长令.世界农药大全杀虫剂卷[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [3] 朱国念,吴金涛,刘乾开,等.氟虫腈在模拟稻田渗透系中降解途径的研究[J].农药学学报,2000,2(6):52-56.
ZHU Guonian, WU Jintao, LIU Qiankai, et al. Degradative routes of fipronil in the model paddy field ecosystem[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2000, 2(6): 52-56(in Chinese).
- [4] EU Pesticides database[EB/OL]. [2018-03-12]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.
- [5] Positive list system for agricultural chemical residues in foods[EB/OL]. [2018-03-12]. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>.
- [6] 中华人民共和国农业部工业和信息化部环境保护部第 1157 号公告[EB/OL]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwlwm/tzgg/gg/200902/t20090227_1226994.html.
- [7] GB 2763—2016.食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [8] SN/T 1982—2007.进出口食品中氟虫腈残留量检测方法气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [9] SN/T 4039—2014.出口食品中苯乙酰胺、吡草醚、乙虫腈、氟虫腈残留量的测定方法液相色谱-质谱/质谱法[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [10] GB 23200.8—2016.水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2016.

- [11] GB 23200.9—2016.粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [12] GB 23200.7—2016.蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [13] ZHOU P, LU Y T, LIU B F, et al. Dynamics of fipronil residue in vegetable-field ecosystem[J]. Chemosphere, 2004, 57(11): 1 691-1 696.
- [14] 周昱,徐敦明,陈达捷,等.固相微萃取-气相色谱法和气相色谱-质谱法测定茶叶中氟虫腈及其代谢物残留[J].色谱,2011,29(7):656-661.
ZHOU Yu, XU Dunming, CHEN Dajie, et al. Determination of fipronil and its metabolites in tea by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(7): 656-661 (in Chinese).
- [15] 徐敦明,卢声宇,陈达捷,等.加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 10 种吡唑和吡咯类农药的残留量[J].色谱,2013,31(3):218-222.
XU Dunming, LU Shengyu, CHEN Dajie, et al. Determination of ten pesticides of pyrazoles and pyrroles in tea by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(3): 218-222(in Chinese).
- [16] 丁立平,刘微,方光伟,等.改进 QuChERS-气质联用法测定蔬菜中氟虫腈和丁烯氟虫腈残留量[J].分析试验室,2013,32(8):117-120.
DING Liping, LIU Wei, FANG Guangwei, et al. Determination of fipronil and butane-fipronil residues in vegetable by improved QuChERS-GC/MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(8): 117-120(in Chinese).
- [17] 胡贝贞,蔡海江,宋伟华.茶叶中氟虫腈等 8 种农药残留的液相色谱-串联质谱法测定及不确定度评定[J].色谱,2012,30(9):889-895.
HU Beizhen, CAI Haijiang, SONG Weihua. Determination of eight pesticide residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and its uncertainty evaluation[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(9): 889-895 (in Chinese).
- [18] 林涛,樊建麟,杨东顺,等.低温液液萃取/超高效

- 液相色谱-串联质谱法快速测定鲜枣中氟虫腈及代谢物[J]. 分析测试学报, 2015, 34(12): 1 360-1 365.
- LIN Tao, FAN Jianlin, YANG Dongshun, et al. Determination of fipronil and its metabolites in fresh jujube by low temperature liquid-liquid extraction/ultra high liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(12): 1 360-1 365 (in Chinese).
- [19] LACROIX M Z, PUEL S, TOUTAN P L, et al. Quantification of fipronil and its metabolite fipronil sulfone in rat plasma over a wide range of concentrations by LC/UV/MS[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(22): 1 934-1 938.
- [20] MCMAHEN R L, STRYNAR M J, DAGNINO S, et al. Identification of fipronil metabolites by time-of-flight mass spectrometry for application in a human exposure study[J]. Environment International, 2015, 78: 16-23.
- [21] 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): 904-906.
- CHEN Zhitao, DING Liping, WU Wenfan, et al. Determination of fipronil and flufenprole residues in aquatic products by GC with dispersive solid phase extraction[J]. Agrochemicals, 2014, 53(12): 904-906(in Chinese).
- [22] 陈珊珊, 丁丞, 郭立新, 等. 气相色谱-负化学电离-质谱联用技术检测痕量氟虫腈及代谢物的漂移对池塘水和虾体的影响[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 274-281.
- CHEN Shanshan, DING Cheng, GUO Lixin, et al. The influence of fipronil and its metabolites drift in water pond and shrimp using GC-NCI/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 274-281(in Chinese).
- [23] 时逸吟, 李优, 伊雄海, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物的残留量[J]. 检验检疫学刊, 2017, 27(5): 1-7.
- SHI Yiyin, LI You, YI Xionghai, et al. Determination of fipronil and its metabolites in egg and egg products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2017, 27(5): 1-7(in Chinese).
- [24] 沈伟健, 柳菡, 张睿, 等. 气相色谱-负化学源质谱法测定禽蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1 224-1 228.
- SHEN Weijian, LIU Han, ZHANG Rui, et al. Determination of fipronil and its metabolites in eggs and egg products with gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1 224-1 228(in Chinese).
- [25] 郭德华, 时逸吟, 李优, 等. 固相萃取-液相色谱-四级杆飞行时间质谱法快速筛查禽蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1 216-1 223.
- GUO Dehua, SHI Yiyin, LI You, et al. Rapid screening of fipronil and its metabolites in egg and egg products by solid phase extraction-liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1 216-1 223(in Chinese).
- [26] LEHOTAY S J. Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach for determining pesticide residues[J]. Methods in Biotechnology, 2006, 19: 239-260.