

超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶和茶汤中 茚虫威对映体及 7 种降解产物

钟青^{1,2}, 黎洪霞^{1,2}, 罗逢健^{1,3}, 陈宗懋^{1,3}, 张新忠^{1,3}

(1. 中国农业科学院茶叶研究所, 农产品质量安全研究中心, 浙江 杭州 310008;

2. 中国农业科学院研究生院, 北京 100081; 3. 农业农村部茶叶质量安全控制重点实验室, 浙江 杭州 310008)

摘要:通过比较不同酸碱度的提取溶剂、不同 SPE 柱富集净化、不同上样体积以及不同溶剂清洗净化的效果,建立了茶鲜叶、绿茶、红茶、绿茶汤和红茶汤中茚虫威对映体及其降解产物的残留分析方法。采用乙腈-水溶液提取茶鲜叶、红茶、绿茶,盐析后,经 C18 与 GCB 分散固相萃取净化,浓缩近干,以甲醇-水溶液(9:1, V/V)定容;采用 PRP SPE 柱富集净化茶汤,甲醇-水溶液(4:6, V/V)清洗后,甲醇洗脱接收,浓缩近干,以甲醇-水溶液(9:1, V/V)定容;采用 Lux[®] 3 μ m Cellulose-2 柱对茚虫威对映体及其 7 种降解产物进行分离,超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱(UPLC-MS/MS)基质外标法定量测定。茚虫威对映体及其降解产物在 0.005~5 mg/L 浓度范围内的不同基质标准曲线相关系数 r 均在 0.999 1 以上;在低、中、高 3 个浓度添加水平下,平均回收率在 76.9%~108.4%之间,相对标准偏差(RSD)小于 16.4%;在茶鲜叶、红茶、绿茶中检出限(LOD)为 0.001 mg/kg,红茶汤、绿茶汤中 LOD 为 0.2 μ g/L;在鲜叶、红茶和绿茶中定量限(LOQ)不大于 0.01 mg/kg,茶汤中 LOQ 不大于 1 μ g/L。结果表明,该方法的标准曲线、相关系数、回收率和精密度均能满足残留分析要求,可用于茚虫威对映体及其降解产物的残留筛查检测。

关键词:茶;茚虫威;手性对映体;降解产物;超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱(UPLC-MS/MS)

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2021)02-0140-14

doi:10.7538/zpxb.2020.0081

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of Indoxacarb Enantiomers and its Seven Metabolites in Tea and Tea Infusion by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHONG Qing^{1,2}, LI Hong-xia^{1,2}, LUO Feng-jian^{1,3},

CHEN Zong-mao^{1,3}, ZHANG Xin-zhong^{1,3}

(1. Research Center of Quality Safety for Agricultural Products, Tea Research Institute,

收稿日期:2020-07-14;修回日期:2020-09-19

基金项目:国家重点研发计划子课题(2016YFD0200207-2);国家自然科学基金面上项目(31772077);中国农业科学院科技创新工程资助

共同第一作者:钟青(1994—),男(汉族),江西赣州人,硕士研究生,茶叶质量安全专业。E-mail: tsingchung@qq.com

黎洪霞(1995—),女(汉族),贵州遵义人,硕士研究生,茶叶质量安全专业。E-mail: lihongxia@tricaas.com

通信作者:张新忠(1982—),男(土家族),湖南张家界人,副研究员,从事农药残留分析研究。

E-mail: zxz.1982@163.com

Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

3. Key Laboratory of Tea Quality and Safety Control,

Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hangzhou 310008, China)

Abstract: A residual analysis method of indoxacarb enantiomers and its seven kinds of degradation products in fresh leaves, green tea, black tea, green tea infusion and black tea infusion was established, followed by comparing the extraction solvent with different pH, purification and enrichment capacity of different solid phase extraction column, different loading volume and different proportion of eluting solvent. Fresh tea leaves, black tea and green tea samples were extracted by acetonitrile and water, purified by C18 and GCB dispersive solid phase extraction. After concentrated nearly to dry, methanol-water (9 : 1, V/V) was used to resolve the sample. PRP SPE column was used for the enrichment and purification of green tea infusion and black tea infusion, then methanol-water (4 : 6, V/V) was used to cleanup pigments and other impurities. Finally, the analytes were eluted by methanol, and after rotary to dryness, reconstituted with methanol-water (9 : 1, V/V). The indoxacarb enantiomers and its degradation products were separated by Lux[®] 3 μ m Cellulose-2 column and quantified by UPLC-MS/MS using matrix external standard method. In the concentration ranged of 0.005-5 mg/L, the correlation coefficients of different matrix standard curves were above 0.999 1. The average recoveries of indoxacarb enantiomers and degradation products at three spiked concentration levels ranged from 76.9% to 108.4% with the relative standard deviation (RSD) less than 16.4%. The limits of detection (LODs) in fresh leaves, black tea and green tea were 0.001 mg/kg, and that in black tea infusion and green tea infusion were 0.2 μ g/L. The limits of quantification (LOQs) in fresh leaves, black tea and green tea were not higher than 0.01 mg/kg, and that in black tea infusion and green tea infusion were not more than 1 μ g/L. The results show that the standard curves, correlation coefficients, recoveries and precisions of this method can meet the requirements of pesticide residue analysis, and it can be used for the determination and screening of indoxacarb enantiomers and degradation products in tea and other samples.

Key words: tea; indoxacarb; chiral enantiomers; degradation product; ultra performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS)

我国是茶叶的起源地,也是世界第一茶叶生产国和消费国。茶叶是一种绿色健康饮料,其品质和质量安全关系着茶产业的长期可持续发展。茶叶生长喜湿热环境,容易发生病虫害,喷施化学农药是防治茶树病虫害最快、最有效的方法。茚虫威结构独特新颖、蒸气压低(2.5×10^{-5} mPa, 25 $^{\circ}$ C)、水溶解度小(0.20 mg/L, 20 $^{\circ}$ C)、杀虫效果好且用量低,是一种对茶树鳞翅目害虫假眼小绿叶蝉

等有很好的防治效果,且对天敌安全的噁二嗪类手性结构农药^[1]。茚虫威通过在昆虫体内代谢为一种 N-去甲氧羰基代谢物(DCJW, IN-JT333),从而不可逆地阻断 Na⁺通道,逐渐使目标害虫神经麻痹,影响摄食等活动直至死亡^[2]。2013年我国对茶叶中茚虫威的最大残留限量(MRL)规定为 5 mg/kg,并促成国际食品法典委员会 CAC 制定此 MRL 值,使欧盟的 MRL 值从 0.05 mg/kg 修订为 5 mg/kg。

近年来提倡使用茶园水溶性农药, 茛虫威作为有机磷类高毒农药、新烟碱类高水溶解度农药的替代品, 越来越广泛地用于茶园害虫的防治^[1,3-4]。

随着科学研究的不断深入, 农产品和食品中农药代谢降解产物受到关注。国际农药残留联席会议JMPR的评估报告^[5]将茛虫威残留物定义为茛虫威-S体和茛虫威-R体的总量, 同时给出了一些代谢降解产物, 除IN-JT333外, 还有羟基化代谢物、噁二嗪开环代谢物等^[6]。关于茛虫威残留的研究, 前期主要集中在其外消旋体的检测方法, 包括气相色谱法^[7-9]、气相色谱-串联质谱法^[10-12]、液相色谱法^[13-14]和液相色谱-串联质谱法^[15-22]等。2007年以来, 逐渐有采用不同固定相制成的色谱柱对不同样品基质中的茛虫威对映体进行手性分析的报道^[23-26], 如采用万古霉素晶体代谢物柱^[27]、(S)- α -甲基苯基氨基甲酸修饰的直链淀粉柱^[28]、直链淀粉-三-(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)(Chiralpak AD-RH)柱^[29]和纤维素-三-(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)(Chiralcel OD-H)柱^[30]等。本课题组前期建立了茶叶等基质中茛虫威对映体的残留分析方法^[23], 并用于田间实际样品分析, 发现茶鲜叶中茛虫威对映体之间存在降解差异^[26]。但这些研究均只关注茛虫威母体, 很少涉及其降解产物。

本工作拟采用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱(UPLC-MS/MS)法分析鲜叶、绿茶、红茶、绿茶茶汤和红茶茶汤中茛虫威手性对映体及其7种降解产物, 希望为研究茛虫威对映体在茶叶生长加工冲泡过程中的降解代谢及在其他农产品中的代谢分析提供方法参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与设备

UPLC/Quattro Premier XE超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪: 美国Waters公司产品, 配有电喷雾电离(ESI)源, MassLynx 4.1质谱工作站; Lux[®] 3 μ m Cellulose-1、Lux[®] 3 μ m Cellulose-2(3 μ m \times 150 mm \times 2 mm)手性色谱柱; Strata-X 33 u PRP (polymeric reversed phase) SPE柱(500 mg/6 mL): 美国

Phenomenex公司产品; BondElut C18 SPE柱(500 mg/6 mL): 美国Agilent公司产品; 3K-5冷冻高速离心机: 德国Sigma公司产品; R-210旋转蒸发器: 瑞士BUCHI Labortechnik AG公司产品; KQ-250DB型数控超声波清洗器: 昆山市超声仪器有限公司产品; Vortex Genie2型涡旋振荡器: 美国Scientific公司产品; T-18高速均质匀浆器: 德国IKA公司产品; DFT-200手提式高速万能粉碎机: 浙江温岭市林大机械有限公司产品; 电子分析天平(0.000 1 g): 瑞士Mettler-Toledo公司产品; Filter Unit滤膜(0.22 μ m): 天津博纳艾杰尔科技有限公司产品; 2 mL进样瓶: 美国Agilent公司有限产品。

1.2 材料与试剂

无水硫酸镁、氯化钠: 均为分析纯, 上海试四赫维化工有限公司产品; 石墨化炭黑(Graphitized carbon black, GCB)填料(120~140目): 天津博纳艾杰尔科技有限公司产品; 十八烷基键合硅胶(Octadecylsilane, C18)填料: 40~60 μ m, 天津博纳艾杰尔科技有限公司产品; 丙酮: 色谱纯, 美国Honey Well公司产品; 甲醇: 色谱纯, 德国Merck公司产品; 甲酸、乙酸铵: 色谱纯, 上海安普实验科技股份有限公司产品; 纯净水: 杭州娃哈哈有限公司产品; 茛虫威标准品(R:S=1:1, 纯度98%): 德国Dr. Ehrenstorfer公司产品; IN-JT333、IN-MK638、IN-MF014、IN-KG433、IN-MN470、IN-MK643和IN-JU873纯品: 纯度均大于95%, 委托合成制备。

1.3 样品提取净化

1.3.1 鲜叶、茶叶 称取经食品粉碎机磨碎后的5.00 g鲜叶(或2.00 g绿茶或红茶)于50 mL离心管中, 加入5 mL纯净水, 充分涡旋混匀后静置20 min, 再加入10 mL乙腈, 涡旋混匀后静置2 h, 然后加入5 g NaCl, 以17 400 r/min均质1 min, 涡旋混匀振荡5 min, 以5 000 r/min离心5 min。吸取7 mL上层有机相溶液, 加入装有0.525 g C18和0.087 5 g GCB的10 mL离心管中, 涡旋振荡净化1 min, 以5 000 r/min离心5 min, 吸取5.0 mL过膜后的上清液于50 mL鸡心瓶中, 旋转浓缩近干后, 加入1.0 mL甲醇-水溶液(9:1, V/V)定容, 超声辅助溶解, 过0.22 μ m滤膜至进样瓶

中,待 UPLC-MS/MS 测定。

1.3.2 茶汤 按照茶水比 1:50 的标准用沸水冲泡茶叶,10 min 后滤纸抽滤,获得茶汤。先用 5 mL 甲醇、5 mL 水依次预淋洗活化 PRP 柱,吸取 100 mL 茶汤样品上样,待过柱完毕后,加入 5 mL 甲醇-水溶液(4:6,V/V)清洗 PRP 柱,弃去流出的上样液和清洗液,缓速气流吹干 PRP 柱 2 min,再用 20 mL 甲醇洗脱柱内待测目标物,接收洗脱液至 100 mL 鸡心瓶中,旋转蒸发浓缩近干后,加入 1.0 mL 甲醇-水溶液(9:1,V/V)定容,超声辅助溶解,过 0.22 μm 滤膜,待 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Lux[®] 3 μm Cellulose-2 色谱柱(3 μm ×150 mm×2 mm);柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;进样量 5 μL ;流速 0.30 mL/min;流动相:A 为 0.1%甲酸-甲醇溶液,B 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液;梯度洗脱程序:0~4.5 min(70%~80%A),4.5~5.2 min(80%~98%A),5.2~9.2 min(98%A),9.2~9.4 min(98%~70%A),9.4~12 min(70%A)。茚虫威对映体及其降解产物的保留时间列于表 1。

1.4.2 质谱条件 电喷雾电离正离子多反应监测模式(ESI⁺-MRM);毛细管电压 3.5 kV;离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气(N₂)温度 350 $^{\circ}\text{C}$,流速 750 L/h;锥孔反吹气(N₂)流速 50 L/h;碰撞气(Ar)流速 0.25 mL/min;电子倍增器电压 700 V;二级母离子驻留时间 0.040 s。茚虫威对映体及其降解产物的二级质谱参数列于表 1。

1.5 标准溶液的配制与标准曲线

分别称取一定量的茚虫威及其降解产物标准品于 50 mL 容量瓶中,用乙腈溶解定容,配制成 200 mg/L 的标准储备液,-18 $^{\circ}\text{C}$ 保存。将标准储备液用甲醇-水溶液(9:1,V/V)稀释成 20 mg/L 混合标准溶液,然后用 1.3 节方法处理后得到的茶鲜叶、红茶、绿茶、红茶茶汤和绿茶茶汤基质以及甲醇-水(9:1,V/V)溶剂配制成 10、5.0、2.50、1.0、0.50、0.25、0.10、0.050、0.025 和 0.01 mg/L 系列标准溶液(对映单体浓度为 一半),UPLC-MS/MS 分析。每个浓度测定 3 次,以浓度为横坐标(x),峰面积平均值为纵坐标(y),得到茚虫威对映体及降

解产物的标准曲线和线性相关系数。

基质效应(matrix effect):

$$ME = (A/B - 1) \times 100\%$$

式中:A 为基质标准曲线的斜率,B 为溶剂标准曲线的斜率。若 ME 大于 0,说明存在基质增强效应;若 ME 小于 0,说明存在基质减弱效应。

1.6 添加回收率、精密度与方法定量限

称取(量取)经测定不含茚虫威及其降解产物的茶鲜叶、绿茶、红茶、绿茶茶汤、红茶茶汤空白样品,分别添加 0.005、0.050、0.50 mg/kg 3 个浓度水平的混合标准溶液,涡旋混匀后放置 2 h 以更接近实际样品中农药残留情况,然后按照 1.3 节方法加入水和乙腈进行提取净化,每个浓度重复 6 次;同时将处理得到的空白茶鲜叶、绿茶、红茶、绿茶茶汤和红茶茶汤样品溶液加入相应浓度的标准溶液后定容,配制成相应的基质标准溶液,计算添加回收率、相对标准偏差、检出限和定量限。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 茶鲜叶和茶叶提取条件的优化 提取溶剂的酸碱性直接影响样品中残留化合物的提取效果。参考前期方法^[22,26]进行提取时,发现 IN-JT333 等化合物的回收率无法满足需要。因此,分别称取 5.0 g 茶鲜叶,加入 1.0 mL 1 mg/L 茚虫威及其降解产物混合标样,涡旋静置 1 h,对比 4 种提取方式的提取效果,即 A:加入 5 mL 2%甲酸-水溶液,涡旋浸泡 20 min,再加入 10 mL 5%氨水-乙腈提取;B:加入 5 mL 纯水,涡旋浸泡 20 min,再加入 10 mL 5%氨水-乙腈提取;C:加入 5 mL 纯水,涡旋浸泡 20 min,再加入 10 mL 乙腈提取;D:加入 5 mL 纯水,涡旋浸泡 20 min,再加入 10 mL 2%甲酸-乙腈提取。按照 1.3 节方法净化后,各化合物的提取回收率示于图 1。结果表明,虽然 5%氨水-乙腈提取液相对更干净,但对 IN-JT333、IN-JU873 和 INKG433 的回收率较低;乙腈和酸化乙腈都能得到较好的回收率,但是酸化乙腈提取重复间偏差较大,因此选择方案 C。本实验最终采用 5.0 mL 水和 10.0 mL 乙腈提取 5.0 g 茶鲜叶,茚虫威对映

表 1 茚虫威对映体及其降解产物相关信息和色谱、质谱参数
 Table 1 Information and UPLC-MS/MS parameters of indoxacarb enantiomers and its metabolites

化合物名称 Compound	化学文摘登记号 CAS	化学结构 Chemical structure	分子式 Molecular formula	保留时间 t_R /min	母离子 Parent ion (m/z)	子离子 Daughter ion (m/z)	锥孔电压 Voltage/ V	裂解能量 CE/ eV
S-indoxacarb	144171-61-9		$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$	7.13 7.50	528	249 150	25	20 32
R-indoxacarb	144171-39-1		$C_{20}H_{15}ClF_3N_3O_5$	7.55 8.95	470	267 207	15	15 25
IN-MN470	/		$C_{10}H_{11}O_3N_2F_3$	1.62	265	62	20	25
IN-MK643	/		$C_8H_5F_3N_2O_2$	1.84	219	191 133	25	35 30
IN-MK638	82971-90-2		$C_8H_7F_3N_2O_2$	1.74	221	178	30	15
IN-MF014	/		$C_{10}H_{10}F_3N_3O_4$	1.83	294	92 91	15	25 20
IN-KG433	526224-31-7		$C_{21}H_{17}ClF_3N_3O_7$	4.64	516	59 281 263	30	25 20 25
IN-JU873-1	144172-25-8		$C_{19}H_{15}ClF_3N_3O_5$	4.86 5.12	458	255 149	30	15 25

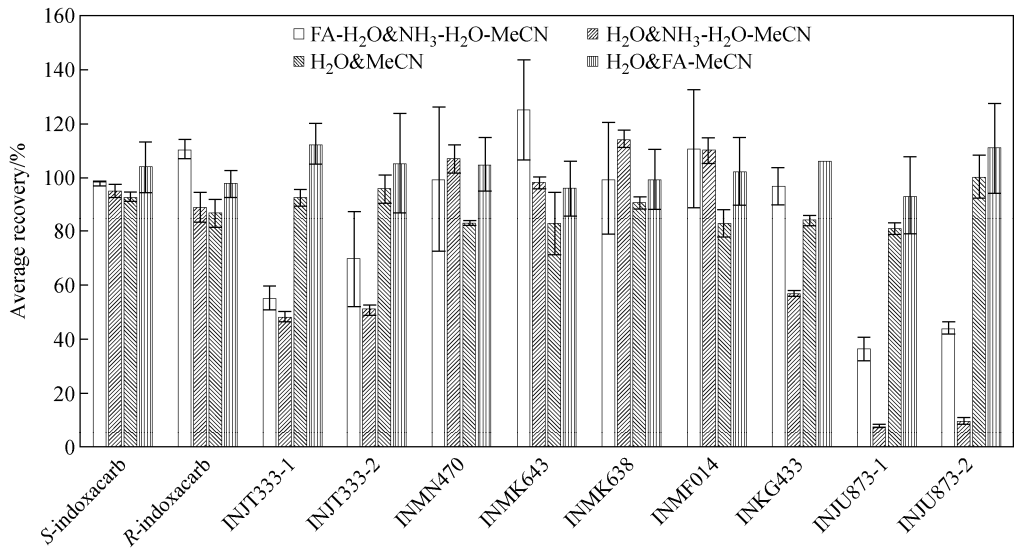


图1 4种不同提取溶剂提取鲜叶中茚虫威及其降解产物的对比结果

Fig. 1 Comparison results to indoxacarb and its metabolites extracted by four kinds of extractants

体及其降解产物的回收率和精密度均能满足要求,同时也适用于茶叶的提取。

2.1.2 茶汤富集净化条件的优化 参考前期方法^[22]选择固相萃取柱和上样量,选择茚虫威、IN-JT333和IN-MK638三种极性不同的化合物,采用Bond-Elut C18-SPE柱和PRP-SPE柱,上样25、50、100 mL茶汤进行对比研究,回收率结果列于表2。虽然C18柱对茚虫威的保留富集较好,但是对IN-JT333和IN-MK638的保留富集较差,尤其是IN-MK638的回收率无法满足要求。从上样量变化带来的结果看,C18柱吸附能力不足。PRP柱采用高聚合物填料,能够增强对IN-MK638等弱极性化合物的吸附富集,从而提高回收率,满足残留分析

要求。因此,最终选择PRP柱对100 mL茶汤中的茚虫威及其降解产物进行富集净化,最大限度提高富集倍数和方法灵敏度。

2.1.3 PRP柱净化洗脱溶剂的优化 将茶汤样品上样至PRP柱之后,柱内吸附较多咖啡碱、色素等杂质,如果上样后采用甲醇直接洗脱,会带来很多共流出杂质,影响待测物响应。因此在不影响目标物质的情况下,将一部分咖啡碱、色素等杂质先淋洗下来,再洗脱目标化合物,从而降低基质效应,减少杂质影响。将茚虫威、IN-JT333和IN-MK638的混合标准溶液、茶汤分别上样至PRP柱,依次吸取5 mL不同比例(0:10、1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1、10:0,V/V)的甲醇-水溶液

表2 不同SPE柱和不同上样量时,3种代表性化合物的回收率

Table 2 Recoveries of indoxacarb, IN-JT333, IN-MK638 with different SPE columns and different sample volumes

固相萃取柱 SPE column	上样体积 Sample volume/mL	平均回收率±标准偏差 Average recovery ±SD/%		
		Indoxacarb	IN-JT333	IN-MK638
C18	25	100.7±9.1	70.9±6.4	61.0±3.6
	50	92.7±3.3	83.6±4.6	46.7±1.0
	100	104.2±1.4	125.7±7.8	31.6±0.4
PRP	25	78.1±1.9	72.2±1.6	84.0±2.1
	50	95.7±9.4	87.0±3.2	94.6±2.0
	100	101.0±2.7	99.1±8.5	107.0±2.9

进行洗脱,测定过柱后各部分洗脱液中的目标物浓度,绘制洗脱曲线,示于图 2。茶汤过柱后在不同比例洗脱溶剂下的颜色对比示于图 3。结果表明,大部分水溶性色素在前期水比例较高的淋洗中被洗脱下来;随着甲醇比例的升高,IN-MK638 最先被洗脱下来,当甲醇-水溶液比例上升至 5 : 5 时开始有检出,在 6 : 4 时全部流出,之后在 8 : 2 开始有茚虫威洗脱,最后是 IN-JT333 被洗脱下来,在纯甲醇时被全部洗脱下来。因此,既要尽量去除样品中咖啡碱、色素等杂质,又要避免目标物损失,最终确定上样后最佳清洗溶剂为 5 mL 甲醇-水溶液 (4 : 6, V/V),然后用甲醇洗脱待测目标化合物。

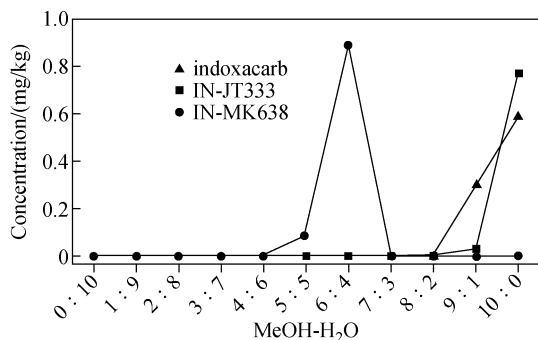


图 2 不同比例甲醇-水溶液洗脱下茚虫威及其两种降解产物在 PRP 柱上的流出曲线

Fig. 2 Elution curves of indoxacarb and its metabolites on PRP column by MeOH-H₂O with different ratios

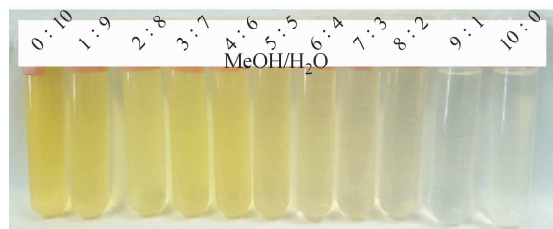


图 3 不同比例甲醇-水溶液洗脱 PRP 柱上茶汤样品的净化效果

Fig. 3 Purification effect of tea infusion sample on PRP column by MeOH-H₂O with different ratios

2.2 色谱-质谱条件的优化

在前期研究^[23]中,虽然采用 Lux[®] 3 μ m Cellulose-1 柱实现了对茚虫威对映体的拆分,也明确了乙腈拆分效果不如甲醇。但是本研究

中发现 Lux[®] 3 μ m Cellulose-1 柱很难实现对 IN-JT333 对映体的拆分。通过重新对比其他手性柱的效果,发现 Lux[®] 3 μ m Cellulose-2 既能实现对茚虫威对映体的拆分,又能实现对 IN-JT333 对映体的拆分和对 IN-JU873 对映体的基本并肩峰分离;两种色谱柱上茚虫威的 2 个对映体流出顺序不同,在 Lux[®] 3 μ m Cellulose-1 柱上茚虫威-R 体比茚虫威-S 体先洗脱出来,而在 Lux[®] 3 μ m Cellulose-2 柱上则相反,这主要是由两种色谱柱填料中苯环取代基及位置不同而造成的选择性分离差别。最终选择 Lux[®] 3 μ m Cellulose-2 柱实现对茚虫威对映体及其降解产物的分离。

采用 UPLC-ESI⁺-MS/MS 对茚虫威及其 7 种降解产物进行分析,优化锥孔电压和喷雾电压,分别得到准分子离子峰 $[M+H]^+$, 对准分子离子峰进行二级质谱子离子扫描,得到碎片离子信息,优化碰撞裂解能量,20 eV 碰撞能量下茚虫威及其 7 种降解产物的 ESI⁺-MS/MS 质谱图示于图 4, 最终优化后二级质谱条件列于表 1。

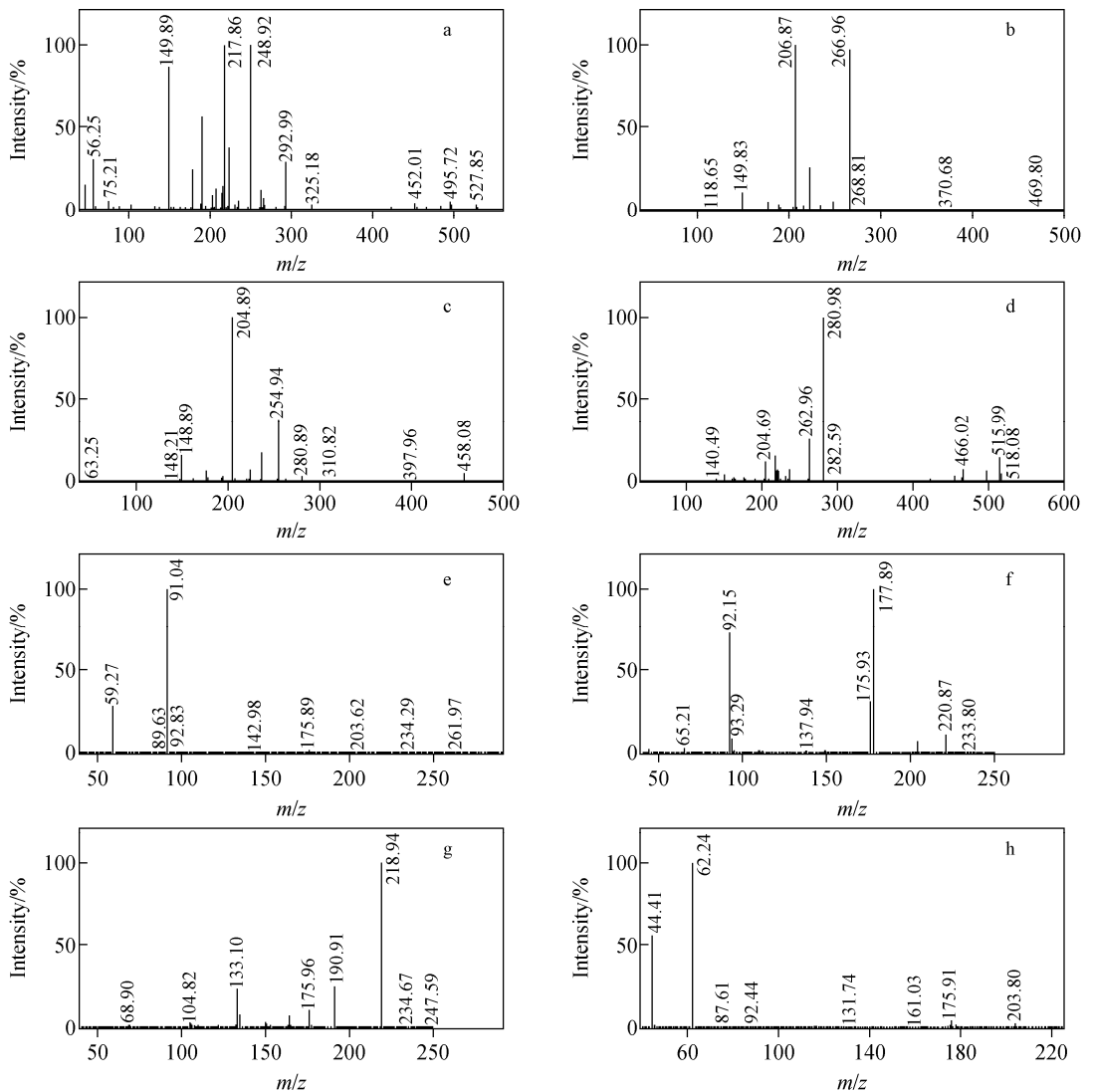
2.3 标准曲线、灵敏度和基质效应

在 2.1 和 2.2 节优化的实验条件下,测定茚虫威对映体及降解产物在 0.01、0.025、0.05、0.10、0.25、0.50、1.0、2.5、5.0、10 mg/L (对映单体浓度为二分之一) 浓度范围的进样溶剂、茶鲜叶、红茶、绿茶、红茶茶汤和绿茶茶汤基质标准溶液,得到线性方程和相关系数,列于表 3。结果表明,在上述各种基质中,茚虫威对映体及其降解产物线性关系良好,相关系数 (R^2) 均在 0.999 1 以上,能够满足检测要求。

茶叶等样品经过净化后,还会存在一定的基质减弱效应,因此需要采用基质标准外标法定量分析。UPLC-MS/MS 测定茚虫威对映体及其降解产物的典型色谱图示于图 5。

2.4 回收率和精密度

按照 1.6 节方法对茶鲜叶、绿茶、红茶、绿茶茶汤、红茶茶汤中茚虫威对映体及降解产物进行低、中、高浓度水平下 6 次平行添加回收率实验,结果列于表 4。结果表明,在 0.005、0.05、0.50 mg/kg (茶汤中为 0.5、5、50 μ g/L) 添加浓度下,茚虫威-S 体和茚虫威-R 体、IN-JT333-1 和 IN-JT333-2、IN-JU873-1 和 IN-JU873-2



注: a. Indoxacarb; b. IN-JT333; c. IN-JU873; d. IN-KG433; e. IN-MF014; f. IN-MK638; g. IN-MK643; h. IN-MN470

图4 20 eV下昆虫威及其降解产物母离子的UPLC-MS/MS二级质谱图

Fig. 4 MS/MS spectra for parent ions of indoxacarb and its metabolites at 20 eV

在茶鲜叶中的平均添加回收率为 94.5%~108.4%, RSD 为 1.6%~8.2%; 在绿茶中的平均添加回收率为 90.0%~105.3%, RSD 为 0.4%~16.4%; 在红茶中的平均添加回收率为 77.6%~101.3%, RSD 为 1.0%~15.4%; 在绿茶汤中平均添加回收率为 76.9%~100.2%, RSD 为 1.3%~15.8%; 在红茶汤中平均添加回收率为 86.4%~101.4%, RSD 为 3.1%~7.9%。

在 0.01、0.10、1.0 mg/kg (茶汤中为 1、10、100 $\mu\text{g/L}$) 添加浓度下, IN-MK638、IN-KG433、IN-MN470、IN-MK643 和 IN-MF014

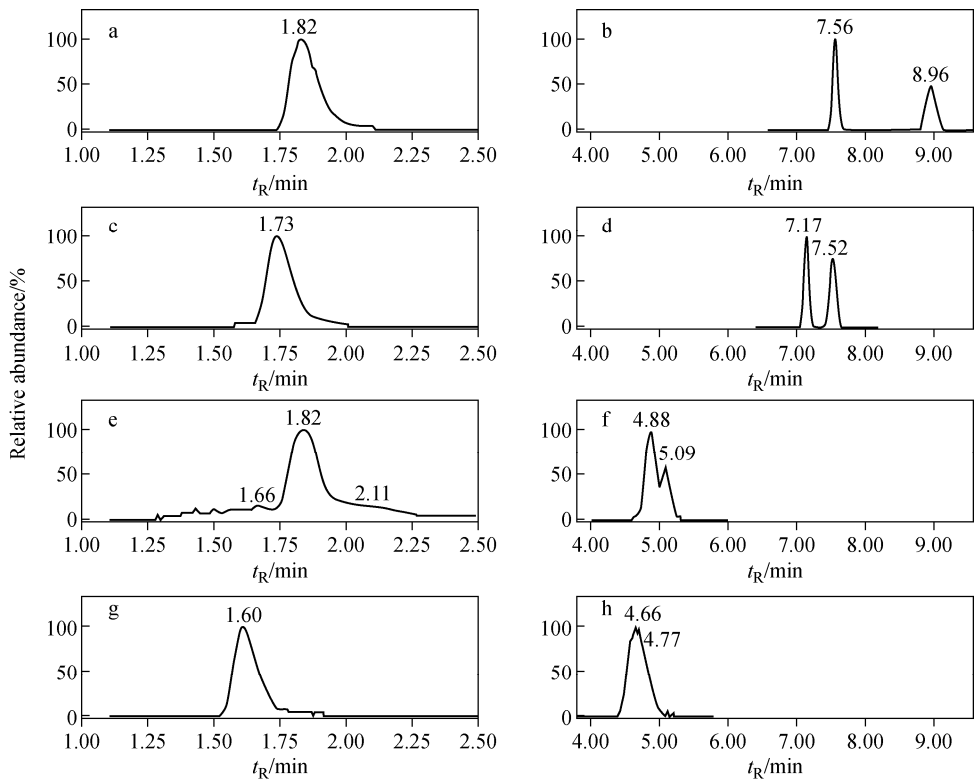
在茶鲜叶中的平均添加回收率为 96.0%~106.3%, RSD 为 0.8%~3.4%; 在绿茶中的平均添加回收率为 92.3%~104.7%, RSD 为 2.7%~9.5%; 在红茶中的平均添加回收率为 89.6%~99.1%, RSD 为 1.1%~15.7%; 在绿茶汤中平均添加回收率为 91.6%~102.9%, RSD 为 0.9%~9.6%; 在红茶汤中平均添加回收率为 89.4%~101.5%, RSD 为 2.4%~8.0%。

2.5 方法检出限与定量限

按照最低添加浓度水平下的响应, 计算信噪比 $S/N=3$ 时, 所得各化合物在茶鲜叶、红茶、绿茶和茶汤等不同基质中的检出限均小于

表3 UPLC-MS/MS测定不同基质溶液中茚虫威对映体及其降解产物的线性方程、相关系数和基质效应
 Table 3 Linear regression equations, correlation coefficients (R^2) and matrix effects (MEs) of indoxacarb enantiomers and its metabolites in different matrix by UPLC-MS/MS

化合物 Compound	浓度范围 Concentration range /(mg/L)	基质 Matrix	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	基质 效应 ME%	基质 Matrix	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	基质 效应 ME%
S-Indoxacarb	0.005~5	溶剂	$y=179527x-13316$	0.9992		绿茶	$y=102228x+983$	0.9999	-43
R-Indoxacarb			$y=82470x-9502$	0.9995			$y=22953x-1855$	0.9997	-72
IN-JT333-1			$y=378034x+18017$	0.9991			$y=106429x-18077$	0.9996	-72
IN-JT333-2			$y=291220x+56708$	0.9982			$y=72872x-3793$	0.9996	-75
IN-JU873-1			$y=85026x+10038$	0.9991			$y=94738x-11798$	0.9999	11
IN-JU873-2			$y=43189x+4668$	0.9996			$y=28195x-508$	0.9992	-35
IN-MK638			$y=60659x+2589$	0.9994			$y=22716x-392$	0.9996	-63
IN-KG433			$y=79215x+1340$	0.9995			$y=50186x+4863$	0.9999	-37
IN-MN470			$y=108059x-7322$	0.9991			$y=20013x+2614$	0.9995	-81
IN-MK643			$y=38282x+2723$	0.9992			$y=6119x+1459$	0.9999	-84
IN-MF014	$y=173509x+9889$	0.9994	$y=48248x-6951$	0.9997	-72				
S-Indoxacarb	0.01~10	红茶汤	$y=48640x+8796$	0.9991	-73	绿茶汤	$y=48381x+7413$	0.9995	-73
R-Indoxacarb			$y=23540x+832$	0.9992	-71		$y=22072x-1041$	0.9993	-73
IN-JT333-1			$y=84794x+6529$	0.9993	-78		$y=81106x+12596$	0.9996	-79
IN-JT333-2			$y=83591x+4104$	0.9995	-71		$y=73891x+8007$	0.9991	-75
IN-JU873-1			$y=29994x-1892$	0.9995	-65		$y=37465x+179$	0.9998	-56
IN-JU873-2			$y=18773x-2033$	0.9991	-57		$y=21276x+1131$	0.9999	-51
IN-MK638			$y=11935x+52$	1.0000	-80		$y=17559x-691$	0.9994	-71
IN-KG433			$y=43178x+1888$	0.9998	-45		$y=41251x-208$	0.9999	-48
IN-MN470			$y=27482x-1145$	0.9995	-75		$y=23986x+58$	0.9998	-78
IN-MK643			$y=6306x+2279$	0.9997	-84		$y=5044x+2221$	0.9996	-87
IN-MF014	$y=27219x-2386$	0.9995	-84	$y=28293x-1120$	0.9994	-84			
S-Indoxacarb	0.005~5	红茶	$y=52984x-918$	0.9991	-70	茶鲜叶	$y=72387x-4429$	0.9994	-60
R-Indoxacarb			$y=15693x-1069$	0.9996	-81		$y=26165x-3238$	0.9989	-68
IN-JT333-1			$y=54495x-4075$	0.9994	-86		$y=90357x+7525$	0.9997	-76
IN-JT333-2			$y=64491x-10362$	0.9993	-78		$y=32465x+1477$	0.9991	-89
IN-JU873-1			$y=53274x-470$	0.9991	-37		$y=41820x-6904$	0.9992	-51
IN-JU873-2			$y=21276x+1131$	0.9991	-51		$y=17348x-2784$	0.9997	-60
IN-MK638			$y=16446x-499$	0.9992	-73		$y=30496x-599$	0.9999	-50
IN-KG433			$y=45644x+3304$	0.9998	-42		$y=63435x+5419$	0.9991	-20
IN-MN470			$y=22971x-1011$	0.9997	-79		$y=21719x-5499$	0.9994	-80
IN-MK643			$y=8910.3x+3156$	0.9994	-77		$y=12526x-456$	0.9998	-67
IN-MF014	$y=39798x-1542$	0.9995	-77	$y=37174x-6867$	0.9993	-79			



注: a. IN-MF014; b. IN-JT333; c. IN-MK638; d. Indoxacarb; e. IN-MK643; f. IN-JU873; g. IN-MN470; h. IN-KG433

图5 茚虫威对映体及其降解产物(0.10 mg/L)的UPLC-MS/MS色谱图

Fig. 5 Chromatograms of indoxacarb and its metabolites (0.10 mg/L) by UPLC-MS/MS

0.002 mg/kg, 以满足回收率和相对标准偏差要求下的最低添加浓度水平来定义方法定量限(LOQ)。茚虫威-S体和茚虫威-R体、IN-JT333-1和IN-JT333-2、IN-JU873-1和IN-JU873-2在鲜叶、绿茶和红茶中LOQ为0.005 mg/kg, 在绿茶汤和红茶汤中LOQ为0.5 μ g/L; IN-MK638、IN-MF014、IN-KG433、IN-MN470和IN-MK643在茶鲜叶、绿茶和红茶中LOQ为0.01 mg/kg, 在绿茶汤和红茶汤中LOQ为1 μ g/L。

2.6 实际样品测定

利用本方法对茶园茶叶喷施100 g/hm²剂量茚虫威S富集体(3S+1R)后, 采集喷药后2 h、2天、5天、7天、10天和14天的茶鲜叶样品, 冷冻干燥后粉碎, 进行检测, 通过保留时间和质谱离子对比对定性, 在样品中检出有茚虫威-S体、茚虫威-R体以及IN-JT333-1、IN-MF014和IN-KG433 3种降解产物, 用基质外标法定量得出样品中上述化合物残留量分别为0.027~2.92 mg/kg、0.007~0.89 mg/kg、0.009~

0.050 mg/kg、<LOQ~0.030 mg/kg 和<LOQ~0.013 mg/kg。

3 结论

本研究通过优化提取净化条件, 采用乙腈-水溶液提取鲜叶、红茶和绿茶样品, C18与GCB分散固相萃取净化, 浓缩后用甲醇-水溶液定容; 对茶汤采用PRP柱富集净化淋洗, 甲醇洗脱接收, 浓缩近干后甲醇-水溶液定容, 使用Lux[®] 3 μ m Cellulose-2柱对茚虫威对映体及7种降解产物进行色谱分离, UPLC-MS/MS基质外标法定量, 检测茶鲜叶、绿茶、红茶、绿茶汤和红茶汤等基质中茚虫威对映体及其7种降解产物的残留。不同基质中所有化合物的标准曲线线性相关系数均在0.999以上, 平均添加回收率为76.9%~108.4%, 相对标准偏差小于16.4%, 方法的定量限不高于0.01 mg/kg(1 μ g/L)。本方法能够满足残留分析要求, 为茶鲜叶、茶叶和茶汤中茚虫威对映体及其降解产物的研究检测提供方法参考。

表 4 UPLC-MS/MS 测定不同样品中茚虫威对映体及其降解产物的添加回收率和相对标准偏差

Table 4 Average recoveries and relative standard deviations (RSDs) of indoxacarb and its metabolites in different samples by UPLC-MS/MS

化合物 Compound	添加水平 Spiked level/ (mg/kg)	茶鲜叶		绿茶		红茶		绿茶汤		红茶汤	
		Fresh tea leaf		Green tea		Black tea		Green tea infusion		Black tea infusion	
		AR/%	RSD/%	AR/%	RSD/%	AR/%	RSD/%	AR/%	RSD/%	AR/%	RSD/%
S-Indoxacarb	0.005	99.8	6.3	100.3	8.1	99.0	9.0	99.6	11.0	97.0	5.3
	0.050	108.4	2.0	99.0	4.4	92.6	8.5	93.2	1.9	97.2	3.1
	0.50	100.0	1.6	105.3	9.0	99.5	2.1	88.4	9.2	101.4	7.9
R-Indoxacarb	0.005	99.1	4.5	95.7	11.5	100.7	3.4	98.9	13.4	91.7	5.3
	0.050	105.3	4.1	102.8	5.6	97.0	11.8	98.6	1.5	95.5	5.1
	0.50	101.4	1.4	100.2	0.4	100.5	1.4	99.7	3.5	98.5	6.2
IN-JT333-1	0.005	98.8	2.1	94.8	8.2	95.4	3.5	82.7	14.5	86.4	5.2
	0.050	101.4	2.6	98.8	4.4	77.6	13.0	89.1	2.6	90.0	3.6
	0.50	97.6	2.3	91.7	16.4	97.5	1.0	79.9	5.7	94.3	5.3
IN-JT333-2	0.005	98.2	2.4	90.0	9.1	95.6	7.3	84.9	15.8	90.9	5.7
	0.050	98.3	2.3	100.0	1.9	97.0	15.4	85.4	1.3	89.7	4.4
	0.50	101.0	1.9	91.6	6.8	96.2	2.5	76.9	15.7	94.0	7.0
IN-MK638	0.01	98.8	1.6	95.0	10.1	95.7	8.4	91.6	6.3	89.4	2.9
	0.10	96.4	1.7	94.8	6.5	93.7	5.1	98.4	0.9	95.5	2.4
	1.0	101.0	2.3	104.7	4.2	96.2	1.1	95.4	9.6	97.3	3.2
IN-MF014	0.01	98.1	3.4	98.7	6.1	91.6	5.0	97.2	6.0	89.4	7.5
	0.10	101.1	1.9	98.3	6.3	94.4	13.2	100.5	3.3	96.5	4.1
	1.0	101.2	1.1	100.0	4.0	96.5	2.5	98.4	5.4	95.6	4.8
IN-KG433	0.01	100.5	2.9	92.8	14.1	102.8	4.3	94.5	5.9	93.1	4.2
	0.10	106.3	0.8	96.8	4.1	89.6	15.7	98.8	1.2	96.4	4.7
	1.0	102.5	2.2	97.8	7.1	96.9	2.7	94.7	5.7	101.5	4.0
IN-MN470	0.01	99.7	3.4	100.3	2.7	87.5	12.1	102.9	5.0	99.5	7.6
	0.10	104.1	1.7	99.5	9.5	96.3	2.9	100.1	0.9	92.0	6.2
	1.0	102.9	2.8	94.8	6.6	93.3	6.5	98.0	4.2	98.3	8.0
IN-MK643	0.01	96.0	1.7	98.9	5.2	99.6	3.0	97.7	6.4	101.0	4.0
	0.10	101.4	3.0	97.0	7.9	99.1	8.7	99.1	1.4	93.6	4.1
	1.0	98.8	1.0	92.3	6.1	96.3	2.2	98.1	2.4	94.3	2.6
IN-JU873-1	0.005	100.3	2.9	95.2	2.0	95.3	3.5	95.7	7.6	94.9	6.6
	0.050	101.9	2.2	96.8	5.5	97.7	1.6	98.4	2.2	98.1	4.5
	0.50	100.7	2.9	94.8	4.6	96.5	5.3	100.2	5.9	99.8	5.8
IN-JU873-2	0.005	94.5	8.2	93.3	4.5	94.1	5.4	97.7	1.5	100.0	5.9
	0.050	103.1	5.8	100.8	5.2	98.5	2.6	94.5	2.4	95.0	6.6
	0.50	100.8	1.7	93.0	4.3	95.6	3.6	94.5	6.9	95.3	4.6

注:茶汤样品中茚虫威-S 体、茚虫威-R 体、IN-JT333-1、IN-JT333-2、IN-JU873-1 和 IN-JU873-2 的添加浓度为 0.5、5 和 50 $\mu\text{g/L}$; IN-MK638、IN-MF014、IN-KG433、IN-MN470、INMK643 的添加浓度为 1、10 和 100 $\mu\text{g/L}$

参考文献:

- [1] 彭萍,王晓庆,林强,黄尚俊,胡翔,唐敏. 15%茚虫威防治茶假眼小绿叶蝉田间药效试验[J]. 茶叶通讯,2010,37(1):27-28.
PENG Ping, WANG Xiaoqing, LIN Qiang, HUANG Shangjun, HU Xiang, TANG Min. The field trial of the 15% indoxacarb on controlling *Empoasca vitis*[J]. Tea Communication, 2010, 37(1): 27-28(in Chinese).
- [2] 王建军,董红刚. 新型高效杀虫剂茚虫威毒理学研究进展[J]. 植物保护学报,2009,35(3):20-22.
WANG Jianjun, DONG Honggang. Advances in toxicology of the novel insecticide indoxacarb[J]. Plant Protection, 2009, 35(3): 20-22(in Chinese).
- [3] 王瑶,慕卫,张丽霞,许永玉,林璿,张正群. 杀虫剂对茶园3种常见刺吸式口器害虫的室内毒力评价[J]. 茶叶科学,2017,37(4):392-398.
WANG Yao, MU Wei, ZHANG Lixia, XU Yongyu, LIN Jin, ZHANG Zhengqun. Toxicity assessment of insecticides to three common piercing-sucking insects in tea plantations[J]. Journal of Tea Science, 2017, 37(4): 392-398(in Chinese).
- [4] 陈宗懋. 我国茶产业质量安全和环境安全问题研究[J]. 农产品质量与安全,2011,3:5-7.
CHEN Zongmao. Study on product quality and safety and environmental safety of Chinese tea industry[J]. Quality and Safety of Agro-products, 2011, 3: 5-7(in Chinese).
- [5] 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[R]. Geneva, Switzerland, 20-29 September 2005.
- [6] European Food Safety Authority. Modification of the existing MRL for indoxacarb in brussels sprouts[J]. European Food Safety Authority Journal, 2009, 7(1): 225.
- [7] 杨淑娟,郭建辉,蔡恩兴,张奇泓. 茚虫威在豇豆中残留动态及安全使用技术研究[J]. 亚热带植物科学,2008,37(2):46-49.
YANG Shujuan, GUO Jianhui, CAI Enxing, ZHANG Qihong. Residual dynamics and safe usage technologies of indoxacarb in cowpea[J]. Subtropical Plant Science, 2008, 37(2): 46-49(in Chinese).
- [8] 朱莉萍,朱涛,潘玉香,孙军,董静. 气相色谱法同时测定蔬菜及水果中多种农药残留量[J]. 分析化学,2008,36(7):999-1003.
ZHU Liping, ZHU Tao, PAN Yuxiang, SUN Jun, DONG Jing. Determination of different kinds of pesticide residues in vegetable by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(7): 999-1003(in Chinese).
- [9] 李爱军,卢利军,王明泰,芦春梅,张秀珍,姚天玲. 气相色谱法测定饲料中茚虫威残留量的研究[J]. 饲料研究,2008,5:46-47.
LI Aijun, LU Lijun, WANG Mingtai, LU Chunmei, ZHANG Xiuzhen, YAO Tianling. Residue determination of indoxacarb in feed by gas chromatography[J]. Feed Research, 2008, 5: 46-47(in Chinese).
- [10] 李晔,郭蒙京,袁伦. 气相色谱-质谱法测定茶叶中溴虫腈、啶虫脒、茚虫威、三氯杀螨醇及拟除虫菊酯等11种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志,2016,26(11):1579-1581.
LI Ye, GUO Mengjing, YUAN Tuo. Determination of 11 pesticide residues, such as chlorfenapyr, acetamiprid, indoxacarb, dicofol and synthetic pyrethroids in tea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(11): 1579-1581(in Chinese).
- [11] 许欣欣,王冰,陈慧玲,吕昭颖,康莉. 气相色谱-质谱联用法测定茶叶中溴虫腈、啶虫脒和茚虫威[J]. 预防医学情报杂志,2017,33(9):901-904.
XU Xinxin, WANG Bing, CHEN Huiling, LV Zhaoying, KANG Li. Determination of chlorfenapyr, acetamiprid and indoxacarb in tea by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2017, 33(9): 901-904(in Chinese).
- [12] CROSSAN A N, KENNEDY I R. Calculation of pesticide degradation in decaying cotton gin trash[J]. Bulletin Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 81(4): 355-359.
- [13] 赵平娟,李增梅,邓立刚,毛江胜,赵善仓. 茚虫威的高效液相色谱分析方法[J]. 农药,2006,45(11):758-759.
ZHAO Pingjuan, LI Zengmei, DENG Ligang, MAO Jiangsheng, ZHAO Shancang. HPLC

- analysis of indoxacarb[J]. *Agrochemicals*, 2006, 45(11): 758-759(in Chinese).
- [14] 廖丹,马铭,梁骥,陈力华,陈九星,黄华,阳承虎. 高效液相色谱法测定水稻及其环境中茚虫威残留量[J]. *精细化工中间体*, 2013, 43(4): 67-72. LIAO Dan, MA Ming, LIANG Ji, CHEN Lihua, CHEN Jiuxing, HUANG Hua, YANG Chenghu. Determination of indoxacarb residue in rice field by HPLC[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2013, 43(4): 67-72(in Chinese).
- [15] 江泽军,石梦琪,刘广洋,李腾飞,李永飞,邵华,金芬,金茂俊,余永新. 液相色谱-串联质谱法测定 21 种植物源性食品中茚虫威残留[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(8): 867-873. JIANG Zejun, SHI Mengqi, LIU Guangyang, LI Tengfei, LI Yongfei, SHAO Hua, JIN Fen, JIN Maojun, SHE Yongxin. Determination of indoxacarb in 21 plant-derived foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(8): 867-873 (in Chinese).
- [16] TIRYAKI O. Validation of QuEChERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties[J]. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 2016, 51(10): 722-729.
- [17] PRODHAN M D H, PAPADAKIS E N, PADOPOULOU-MOURKIDOU E. Analysis of pesticide residues in melon using QuEChERS extraction and liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 95(13): 1 219-1 229.
- [18] SANNINO A, BOLZONI L, BANDINI M. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1 036(2): 161-169.
- [19] 李富根,艾国民,邹东云,季颖,顾宝根,高希武. 液相色谱-三重四极杆串联质谱法测定昆虫对茚虫威活化代谢活性的差异[J]. *分析化学*, 2014, 42(4): 463-468. LI Fugen, AI Guomin, ZOU Dongyun, JI Ying, GU Baogen, GAO Xiwu. Characterization of activation metabolism activity of indoxacarb in insects by liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(4): 463-468(in Chinese).
- [20] 易锡斌,梁玉树,黄晓琴,孙慧珍,江楚,刘世琦. UPLC-MS/MS同时测定蔬菜中阿维菌素等 5 种常用农药残留量[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(7): 829-835. YI Xibin, LIANG Yushu, HUANG Xiaoqin, SUN Huizhen, JIANG Chu, LIU Shiqi. Simultaneous determination of 5 pesticide residues in vegetables by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(7): 829-835(in Chinese).
- [21] 张新忠,罗逢健,陈宗懋,刘光明,楼正云,王方,吴鲁超. 超高效液相色谱串联质谱法测定茶叶、茶汤和土壤中氟环唑、茚虫威和苯醚甲环唑残留[J]. *分析化学*, 2013, 41(2): 215-222. ZHANG Xinzhong, LUO Fengjian, CHEN Zongmao, LIU Guangming, LOU Zhengyun, WANG Fang, WU Luchao. Residue determination of epoxiconazole, indoxacarb and difenoconazole in tea, tea infusion and soil using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(2): 215-222 (in Chinese).
- [22] 张新忠,罗逢健,陈宗懋,刘光明,楼正云. 分散固相萃取净化超高效液相色谱串联质谱法研究茶叶与茶汤中茚虫威残留降解规律[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(1): 1-8. ZHANG Xinzhong, LUO Fengjian, CHEN Zongmao, LIU Guangming, LOU Zhengyun. Study of indoxacarb residue degradation in tea and tea infusion by ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry after dispersive solid phase extraction cleanup[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(1): 1-8(in Chinese).
- [23] 张新忠,罗逢健,陈宗懋,吕美玲. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱测定茶叶中手性农药茚虫威对映体残留[J]. *质谱学报*, 2012, 33(6): 321-326. ZHANG Xinzhong, LUO Fengjian, CHEN Zongmao, LV Meiling. Enantioseparation and quantification of chiral pesticide indoxacarb residues in tea by UHPLC-Q-TOF/MS[J]. *Journal*

- of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(6): 321-326(in Chinese).
- [24] SUN D L, QIU J, WU Y J, LIANG H W, LIU C L, LI L. Enantioselective degradation of indoxacarb in cabbage an soil under field conditions [J]. Chirality, 2012, 24(8): 628-633.
- [25] WANG H Q, DONG F S, LI Y B, CHEN X, CHENG Y P, XIANG W S, ZHENG Y Q. Enantioselective determination of the insecticide indoxacarb in cucumber and tomato by chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chirality, 2013, 25(6): 350-354.
- [26] ZHANG X Z, LUO F J, LOU Z G, LU M L, CHEN Z M. Simultaneous and enantioselective determination of *cis*-epoxiconazole and indoxacarb residues in various teas, tea infusion and soil samples by chiral high performance liquid chromatography coupled with tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1 359: 212-223.
- [27] MOJTAHEDI M M, CHALAVI S, GHASEMPOUR A, TABAR-HEYDAR K, SHARIF S J G, MALEKZADEH M, ABUL-ENEIN. Chiral separation of three agrochemical toxins enantiomers by high performance liquid chromatography on a vancomycin crystalline degradation products-chiral stationary phase [J]. Biomedical Chromatography, 2007, 21(3): 234-240.
- [28] CHENG L, DONG F S, LIU X G, CHEN W W, LI Y B, ZHENG Y Q, QIN D M, GONG Y. Determination of indoxacarb enantiomer residues in vegetables, fruits, and soil by high performance liquid chromatography [J]. Journal of AOAC International, 2010, 93(3): 1 007-1 012.
- [29] 王欢庆,董丰收,刘新刚,徐军,李远播,孔志强,向文胜,郑永权. 茚虫威对映体在番茄、葡萄及水中的液相色谱-串联质谱检测方法 [J]. 农药学报, 2012, 14(5): 539-544.
- WANG Huanqing, DONG Fengshou, LIU Xingang, XU Jun, LI Yuanbo, KONG Zhiqiang, XIANG Wensheng, ZHENG Yongquan. Determination of indoxacarb enantiomers in tomato, grape and water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(5): 539-544(in Chinese).
- [30] 刘一平,李晓刚,胡昌弟,杨琛,柏连阳,高必达,黄可龙. 茚虫威对映体分离及手性拆分热力学研究 [J]. 分析测试学报, 2010, 29(12): 1 130-1 134.
- LIU Yiping, LI Xiaogang, HU Changdi, YANG Chen, BAI Lianyang, GAO Bida, HUANG Kelong. Thermodynamic study of chiral separation of indoxacarb enantiomers by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(12): 1 130-1 134 (in Chinese).