

超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱 联用快速测定水产品及干制水产品制品中的 116种农药和24种生物毒素残留

王勇¹, 张宪臣^{1*}, 华洪波², 李云松¹, 黄碧嘉¹, 李勇¹

(1. 中山海关技术中心, 广东中山 528403) (2. 卓雅外语学校, 广东中山 528401)

摘要: 采用了一种新型脂肪吸附剂去除样品基质中脂肪和磷脂等杂质的干扰, 利用超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱质谱法 (UPLC-Q Exactive Orbitrap MS) 的同时定性定量功能, 建立了水产品及干制水产品制品中 116 种农药和 24 种生物毒素残留量的检测方法。样品前处理采用 QuEChERS 方法, 经乙腈/水 (90:10, V/V) 溶液提取, 高效基质脂肪吸附剂 (EMR-Lipid) 净化, 平行定量浓缩仪浓缩, C18 色谱柱分离, 5 mmol 甲酸水溶液 (含 0.1% 甲酸铵) 和 5 mmol 甲酸甲醇溶液 (含 0.1% 甲酸铵) 梯度洗脱; 质谱数据采集使用 Q Exactive 高分辨质谱的 Full MS/dd-MS2 监测模式, 以 Full MS 一级质谱全扫描提取母离子精确质量数所得的色谱峰面积进行定量, 以保留时间和 dd-MS2 数据依赖于离子扫描所得的二级子离子质谱图进行定性确证。140 种目标物的精确质量数偏差 $\leq 3 \times 10^{-6}$, 浓度与母离子峰面积的线性关系良好, 相关系数 ≥ 0.991 , 检出限为 0.02~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。基质加标回收率在 70.1%~109.1% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.0%~14.1%。该方法学结果满足 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的技术要求。本方法具有操作简单快捷、灵敏度高等优点。

关键词: 高效基质脂肪吸附剂; 四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱; 农药; 生物毒素; 水产品制品

文章编号: 1673-9078(2022)01-371-389

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.0441

Simultaneous Determination and Confirmation of 116 Pesticides Residues and 24 Biotoxins in Aquatic Product and Dried Aquatic Product by Ultra Liquid Chromatography Coupled with Quadrupole/Exactive Orbitrap Mass Spectrometry

WANG Yong¹, ZHANG Xianchen^{1*}, HUA Hongbo², LI Yunsong¹, HUANG Bijia¹, LI Yong¹

(1. Technology Center of Zhongshan Customs, Zhongshan 528403, China)

(2. Zhongshan Zhuoya Foreign Language School, Zhongshan 528401, China)

Abstract: A method for determination of 116 pesticides and 24 biotoxin residues in aquatic product and dried aquatic product by ultra high performance liquid chromatography coupled with quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry (UPLC-Q exactive orbitrap MS) was引文格式:

王勇,张宪臣,华洪波,等.超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用快速测定水产品及干制水产品制品中的 116 种农药和 24 种生物毒素残留[J].现代食品科技,2022,38(1):371-389,+335

WANG Yong, ZHANG Xianchen, HUA Hongbo, et al. Simultaneous determination and confirmation of 116 pesticides residues and 24 biotoxins in aquatic product and dried aquatic product by ultra liquid chromatography coupled with quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 371-389, +335

收稿日期: 2021-04-23

基金项目: 中山市社会公益重大科技计划项目 (2018B1024; 2017B1029)

作者简介: 王勇(1977-), 男, 博士, 高级农艺师, 研究方向: 食品安全质量分析, E-mail: wrone@163.com

通讯作者: 张宪臣(1976-), 男, 研究员, 研究方向: 化学分析, E-mail: gbhg5677@customs.gov.cn

developed. During the sample preparation, a novel lipid removal product was applied, and also QuEChERS extraction was involved. The sample was firstly extracted followed by acetonitrile (containing 30% (V/V) water), cleaned up by enhanced matrix removal of lipids (EMR-Lipid), and concentrated using syncore analyst. The separation of 140 target compounds was performed on a C₁₈ column using gradient elution of 5 mmol/L ammonium formate in methanol (containing 0.1% formic acid) and 5 mmol/L ammonium formate water (containing 0.1% formic acid) as mobile phase. In the process of quantification and qualification, a full MS/dd-MS2 experiment was adopted in mass spectrometry acquisition, the chromatographic peak area obtained by extracting the accurate mass number of parent ions by full MS first-order mass spectrometry was quantified, and the retention time and dd-MS2 data were qualitatively confirmed by the second-order ionization mass spectrometry obtained by daughter ion scanning. The mass accuracy error was less than 3×10^{-6} , and the calibration curves were linear well with correlation coefficient over 0.991. The limits of detection ranged from 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average spiked recoveries for 140 target compounds were between 70.1% and 109.1%, with relative standard derivations (RSDs) from 1.0% to 14.1%. The results of the methodology met the requirements of GB/T 27417-2017. Compared to previous methods, the new procedure is characteristics of simple sample preparation and higher sensitivity.

Key words: enhanced matrix removal of lipids (EMR-Lipid); quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry (Q exactive orbitrap MS); pesticides residues; biotoxins; aquatic product

随着人民生活水平的提高,水产品及其制品在人们生活水平中的比重日益增大,水产品及其制品安全问题成为全社会关注的焦点。在影响水产品及其制品质量安全的众多因素中,农药和生物毒素残留是主要的原因之一,果蔬和粮食等作物在生产 and 加工过程中使用农药以后,其残留可能经食物链和环境传递而进入到水产品及其制品中,进而影响人体健康^[1,2]。农药主要是指用来防治危害农林牧业生产的有害生物和调节植物生长的化学药品^[3,4]。生物毒素是一类由生物自身分泌代谢、半生物合成的对其他生物物种有毒害作用的各种化学物质,通常以痕量形式存在于食品基质中,对人类的膳食健康造成了巨大的潜在威胁^[5,6]。

水产品及其制品中农药和生物毒素残留受到广泛的关注,许多国家和国际组织均制定了相关的残留限制标准。日本从2006年5月29日实施的《食品中残留农药的肯定列表制度》中对涉及水产品的134种化学药物残留量限定^[7]。美国FDA对水产品进口要检查221种化学药物的残留,严禁使用的药品有10种^[8]。欧盟、加拿大、韩国等国家或地区近几年也相应提高了水产品及其制品中农药和生物毒素残留的限制^[9]。

水产品及其制品中农药和生物毒素检测方法主要有酶联免疫法^[10-12]、气相色谱-串联质谱法^[13-15]、液相色谱-串联质谱法^[16-21]和液相色谱-高分辨质谱法^[22-26]。其中酶联免疫法易出现假阳性结果;气相色谱-串联质谱法需对样品进行繁琐的衍生化处理;液相色谱-串联质谱法有较好的选择性、灵敏度和特异性,但是其定性准确度方面尚有欠缺。水产品及其制品中农药和生物毒素检测的前处理方法包括固相萃取、快速溶剂萃取、微波辅助萃取、分子印迹技术和QuEChERS等^[22-28]。QuEChERS由于具有快速、简单、便宜、有效、耐用和安全可靠等优势在检测水产品及其制品中

农药和生物毒素应用日趋增多,但是其易产生基质效应,会对方法的检测限、选择性,以及测试结果的准确定量产生影响。

四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪(Q-Exactive)具有分辨率高及定量能力好的优点,可以利用目标母离子的精确分子量直接定量,无需对目标物逐个优化子离子及相关参数,对于多目标物分析可以极大地降低检测方法的时间,同时又能很好地避免低分辨质谱易受基质干扰而产生假阳性的现象^[29-32]。

本研究利用QuEChERS方法对水产品及其制品前处理,选择一种新型的高效基质脂肪吸附剂(EMR-Lipid)对样品杂质进行吸附,能够有效的降低基质效应。使用超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱质谱法(UPLC-Q Exactive Orbitrap MS)对水产品中116种农药和24种生物毒素残留量进行测定,方法灵敏、快速、简单、准确、省时、稳定、实用性强,适用于食品实验室大批量检测水产品样品。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

黑鱼、罗非鱼和罗氏虾由中山海关石歧办查验一科提供,干制鲈鱼、干制鲍鱼等样品购自中山华润万家超市。

标准品:甲萘威(纯度 $\geq 98.9\%$)、呋喃丹(纯度 $\geq 98.3\%$)、3-羟基克百威(纯度 $\geq 98.0\%$)、异丙威(纯度 $\geq 98.5\%$)、亚胺硫磷(纯度 $\geq 98.5\%$)、敌百虫(纯度 $\geq 99.0\%$)、啉虫脒(纯度 $\geq 98.1\%$)、氯磺隆(纯度 $\geq 98.5\%$)、炔草酯(纯度 $\geq 98.0\%$)、炔草酸(纯度 $\geq 99.0\%$)、霜脲氰(纯度 $\geq 99.0\%$)、野燕枯(纯度 $\geq 99.0\%$)、烯唑醇(纯度 $\geq 99.0\%$)、克瘟散(纯度

≥99.0%)、仲丁威(纯度≥97.7%)、唑螨酯(纯度≥99.4%)、抑霉唑(纯度≥99.0%)、精甲霜灵(纯度≥98.7%)、多效唑(纯度≥99.0%)、伏杀磷(纯度≥99.0%)、辛硫磷(纯度≥98.0%)、抗蚜威(纯度≥98.7%)、敌稈(纯度≥99.0%)、哒螨灵(纯度≥99.0%)、戊唑醇(纯度≥98.5%)、噻菌灵(纯度≥98.89%)、噻虫啉(纯度≥98.5%)、脱叶磷(纯度≥95.0%)、三环唑(纯度≥97.0%)、咪鲜胺(纯度≥99.0%)、多菌灵(纯度≥99.0%)、噻螨酮(纯度≥98.0%)、地虫磷(纯度≥94.5%)、啞霉胺(纯度≥99.0%)、苯酰菌胺(纯度≥98.5%)、啞菌环胺(纯度100.0%)、氯苯啞啉醇(纯度≥99.0%)、苯线磷亚砷(纯度≥98.5%)、苯胺磷砷(纯度≥99.0%)、氟虫腈砷(纯度≥98.2%)、甲草胺(纯度≥99.5%)、毒死蜱(纯度≥99.0%)、乐果(纯度≥98.5%)、倍硫磷(纯度≥98.0%)、氟硅唑(纯度≥99.5%)、氟胺氰菊酯(纯度≥94.0%)、茚虫威(纯度≥98.5%)、稻瘟灵(纯度≥99.0%)、对硫磷(乙基对硫磷)(纯度≥99.5%)、甲基啞啉磷(纯度≥99.0%)、啞硫磷(纯度≥96.0%)、吡啞胺(纯度≥99.5%)、四氟醚唑(纯度≥99.6%)、啞啞磷(纯度≥97.8%)、丁酮砷威(纯度≥91.3%)、噻虫胺(纯度≥98.9%)、咪啞菌酮(纯度≥96.9%)、呋霜灵(纯度≥98.5%)、吡喃灵(纯度≥93.9%)、苯酮唑(纯度≥96.8%)、枯草隆(纯度≥97.6%)、敌草隆(纯度≥99.3%)、乙环唑(纯度≥97.2%)、扑灭津(纯度≥94.8%)、丙环唑(纯度≥99.0%)、西草净(纯度≥98.9%)、噻苯隆(纯度≥99.0%)、抗霉素(纯度≥99.0%)、杀虫脒(纯度≥97.1%)、苯氰菊酯(纯度≥99.1%)、硫敌草(纯度≥98.1%)、倍硫磷(纯度≥98.0%)、氧倍硫磷(纯度≥95.7%)、倍硫磷砷(纯度≥98.0%)、倍硫磷亚砷(纯度≥99.5%)、氯氟胺氰戊菊酯(纯度≥98.4%)、异稻瘟净(纯度≥97.5%)、氧甲拌磷(纯度≥95.7%)、氧甲拌磷砷(纯度≥93.6%)、杀虫畏(纯度≥98.7%)、灭鼠灵(纯度≥99.4%)、啞禾灵(纯度≥94.5%)、氟氯氰菊酯(纯度≥99.70%)、氯氰菊酯(纯度≥99.52%)、氰戊菊酯(纯度≥87.0%)、禾草灵(纯度≥99.8%)、除线磷(纯度≥96.7%)、稈草畏(纯度≥92.1%)、灭多威(纯度≥99.0%)、保棉磷(纯度≥99.0%)、苯线磷(纯度≥99.0%)、涕灭威(纯度≥99.0%)、涕灭威砷(纯度≥99.2%)、涕灭威亚砷(纯度≥99.0%)、氟虫腈(浓度100 μg/mL)、氟甲腈(纯度≥99.5%)、氟虫腈硫化物(纯度≥99.1%)、乙硫磷(纯度≥99.0%)、甲氰菊酯(纯度≥99.0%)、甲基对硫磷(纯度≥99.0%)、氧化乐果(纯度≥99.1%)、敌敌畏(纯度≥99.2%)、马拉硫磷(纯度≥99.3%)、甲拌磷(纯度≥98.9%)、杀扑磷(纯度

≥99.6%)、久效磷(纯度≥99.0%)、稻丰散(纯度≥99.0%)、三唑磷(纯度≥99.2%)和甲基乙拌磷(纯度≥99.1%)，以上标准品购于德国 Dr.Ehrenstorfer-Schafers 公司；二乙酰镰草镰刀菌烯醇(纯度≥95.0%)、新茄病镰刀菌烯醇(纯度≥95.0%)、雪腐镰刀菌烯醇(纯度≥95.0%)、镰刀菌烯酮(纯度≥99.9%)，以上标准品购于北京曼哈格生物科技有限公司；三唑酮(纯度≥98.7%)、三唑醇(纯度≥98.8%)、灭多威(纯度≥99.9%)，以上标准品购于德国 LGC 公司；阿维菌素(纯度≥96.5%)、腈菌唑(纯度100%)，以上标准品购于德国 WTEGA 公司；甲基毒死蜱(纯度≥99.9%)、丙溴磷(纯度≥98.2%)、黄曲霉毒素 B1(纯度≥99.6%)、黄曲霉毒素 B2(纯度≥99.0%)、黄曲霉毒素 G1(纯度≥99.0%)、黄曲霉毒素 G2(纯度≥99.0%)、黄曲霉毒素 M1(纯度≥99.9%)、黄曲霉毒素 M2(纯度≥99.5%)、伏马毒素 B1(纯度≥99.6%)、伏马毒素 B2(纯度≥99.7%)、伏马毒素 B3(纯度≥99.0%)、赭曲霉毒素 A(纯度≥99.2%)、赭曲霉毒素 B(纯度≥99.5%)、赭曲霉毒素 C(纯度≥99.3%)、展青霉素(纯度≥99.1%)、玉米烯酮(纯度≥99.3%)、杂色曲霉毒素(纯度≥99.6%)，以上标准品购于美国 Sigma 公司；HT-2 毒素(纯度≥99.0%)、T-2 毒素(纯度≥99.0%)、3-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇(纯度≥99.0%)、15-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇(纯度≥99.0%)，以上标准品购于青岛普瑞邦生物工程有限公司；脱氧雪腐镰刀菌烯醇(纯度≥95.0%)购于美国 O2si 公司。

试剂：甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯)，美国 Fisher 公司；高效基质脂肪吸附柱(EMR-Lipid2)，美国 Agilent 公司；甲酸铵(色谱纯)，上海安谱公司。实验用超纯水为 Milli-Q 水处理系统制得。

四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱 Q-Exactive(美国 ThermoFisher 公司)，配有 HESI II 离子源，液相色谱系统为 Dionex UltiMate 3000 高压液相色谱；BECHMAN Coulter Avanti J-26XP 超高速冷冻离心机；平行定量浓缩仪、再循环冷却系统 B-740、真空泵 V-700/701(瑞士 BUCHI 公司)；涡旋震荡器(德国 IKA)；电子天平(DTY-B1200，福州华志科学仪器有限公司)。

1.2 标准溶液配制

准确称取上述标准品约 5.0 mg，于各自的 5 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并定容至刻度，制成质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备液，置于 4 °C 冰箱中保存。

混合标准工作液：准确吸取适量的储备液用乙腈配成各相应浓度为 1 μg/mL 混合标准工作液。

表 1 140 种化合物质量分析和色谱分析参数

Table 1 Parameters of MS and HPLC for 140 compounds

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间 /min | 分子式 | 母离子精确 质量数(实际值) | 子离子精确 质量数(实际值) |
|----|----|-----------------------------------|--------------------|--------------|---|-------------------|----------------------|
| 农药 | 1 | 甲萘威 carbaryl | [M+H] ⁺ | 7.90 | C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ | 202.0863 | 145.0648 117.0699 |
| | 2 | 呋喃丹 carbofuran | [M+H] ⁺ | 7.51 | C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ | 222.1125 | 123.0441 165.0910 |
| | 3 | 3-羟基克百威 3-hydroxycarbofuran | [M+H] ⁺ | 4.84 | C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ | 238.1074 | 213.1489 353.2332 |
| | 4 | 异丙威 isoprocarb | [M+H] ⁺ | 8.70 | C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ | 194.1176 | 137.0961 152.0706 |
| | 5 | 灭多威 methomyl | [M+H] ⁺ | 3.00 | C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S | 163.0536 | 106.0321 88.02155 |
| | 6 | 氧化乐果 omethoat | [M+H] ⁺ | 1.87 | C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS | 214.0297 | 142.9926 182.9875 |
| | 7 | 亚胺硫磷 phosmet | [M+H] ⁺ | 9.33 | C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂ | 339.9838 | 160.0393 133.0284 |
| | 8 | 敌百虫 trichlorfon | [M+H] ⁺ | 4.84 | C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P | 256.9299 | 127.0155 220.9532 |
| | 9 | 啉虫脒 acetamiprid | [M+H] ⁺ | 4.88 | C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ | 223.0745 | 126.0105 98.9997 |
| | 10 | 氯磺隆 chlorsulfuron | [M+H] ⁺ | 8.10 | C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S | 358.0371 | 141.0771 167.0564 |
| | 11 | 炔草酯 clodinafop-propargy | [M+H] ⁺ | 10.03 | C ₁₇ H ₁₃ ClFNO ₄ | 350.0590 | 266.0379 91.0542 |
| | 12 | 炔草酸 clodinafop | [M+H] ⁺ | 10.11 | C ₁₇ H ₁₃ ClFNO ₄ | 350.0590 | 222.0117 238.0430 |
| | 13 | 霜脲氰 cymoxanil | [M+H] ⁺ | 5.47 | C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₃ | 199.0826 | 128.0455 129.0295 |
| | 14 | 野燕枯 difenzoquat methyl sulfate | [M+H] ⁺ | 4.67 | C ₁₇ H ₁₇ N ₂ | 250.1465 | 113.0710 223.0936 |
| | 15 | 烯唑醇 diniconazole | [M+H] ⁺ | 10.43 | C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O | 326.0821 | 70.03997 158.9763 |
| | 16 | 克瘟散 edifenphos | [M+H] ⁺ | 10.17 | C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂ | 311.0324 | 109.0107 111.0263 |
| | 17 | 仲丁威 fenobucarb | [M+H] ⁺ | 11.53 | C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄ | 422.2074 | 95.0491 152.0706 |
| | 18 | 唑螨酯 fenpyroximate | [M+H] ⁺ | 9.44 | C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ | 208.1332 | 138.0662 366.1448 |
| | 19 | 抑霉唑 imazalil | [M+H] ⁺ | 8.53 | C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O | 297.0556 | 158.9763 255.0086 |
| | 20 | 精甲霜灵 metalaxyl | [M+H] ⁺ | 9.05 | C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ | 280.1543 | 192.1383 160.1121 |

续表 1

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间 /min | 分子式 | 母离子精确 质量数(实际值) | 子离子精确 质量数(实际值) |
|----|----|-----------------------|--------------------|--------------|---|-------------------|----------------------|
| | 21 | 多效唑 paclobutrazol | [M+H] ⁺ | 9.67 | C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O | 294.1368 | 70.0400 125.0153 |
| | 22 | 伏杀磷 phosalone | [M+H] ⁺ | 10.30 | C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂ | 367.9941 | 182.0003 139.0060 |
| | 23 | 辛硫磷 phoxim | [M+H] ⁺ | 10.22 | C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS | 299.0614 | 129.0447 95.04914 |
| | 24 | 抗蚜威 pirimicarb | [M+H] ⁺ | 6.79 | C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ | 239.1503 | 72.0444 182.129 |
| | 25 | 敌稗 propanil | [M+H] ⁺ | 9.56 | C ₉ H ₉ Cl ₂ NO | 218.0134 | 161.9872 127.0183 |
| | 26 | 哒螨灵 pyridaben | [M+H] ⁺ | 11.96 | C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS | 365.1449 | 147.1168 309.0823 |
| | 27 | 戊唑醇 tebuconazole | [M+H] ⁺ | 10.15 | C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O | 308.1524 | 70.0340 125.0153 |
| | 28 | 噻菌灵 thiabendazole | [M+H] ⁺ | 4.16 | C ₁₀ H ₇ N ₃ S | 202.0433 | 175.0325 131.0604 |
| | 29 | 噻虫啉 thiacloprid | [M+H] ⁺ | 5.66 | C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S | 253.0309 | 126.0105 98.9996 |
| | 30 | 三唑酮 triadimefon | [M+H] ⁺ | 9.75 | C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂ | 294.1004 | 197.0728 141.0102 |
| 农药 | 31 | 三唑醇 triadimenol | [M+H] ⁺ | 9.83 | C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ | 296.1160 | 70.0400 99.0804 |
| | 32 | 脱叶磷 DEF (tribufos) | [M+H] ⁺ | 12.02 | C ₁₂ H ₂₇ OPS ₃ | 315.1034 | 168.9905 112.9279 |
| | 33 | 三环唑 tricyclazole | [M+H] ⁺ | 6.09 | C ₉ H ₇ N ₃ S | 190.0433 | 163.0325 109.0107 |
| | 34 | 咪鲜胺 prochloraz | [M+H] ⁺ | 10.26 | C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂ | 376.0381 | 308.0006 265.9537 |
| | 35 | 多菌灵 carbendazim | [M+H] ⁺ | 3.35 | C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ | 192.0768 | 160.0505 132.0556 |
| | 36 | 噻螨酮 hexythiazox | [M+H] ⁺ | 11.15 | C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S | 353.1085 | 228.0244 168.0575 |
| | 37 | 地虫磷 fonofos | [M+H] ⁺ | 10.22 | C ₁₀ H ₁₅ OPS ₂ | 247.0375 | 137.0185 181.0494 |
| | 38 | 嘧霉胺 pyrimethanil | [M+H] ⁺ | 9.28 | C ₁₂ H ₁₃ N ₃ | 200.1182 | 107.0604 82.06513 |
| | 39 | 苯酰菌胺 zoxamide | [M+H] ⁺ | 10.28 | C ₁₄ H ₁₆ Cl ₃ NO ₂ | 336.0319 | 158.9763 186.9712 |
| | 40 | 嘧菌环胺 cyprodinil | [M+H] ⁺ | 10.05 | C ₁₄ H ₁₅ N ₃ | 226.1339 | 93.0573 108.0871 |
| | 41 | 氯苯嘧啶醇 fenarimol | [M+H] ⁺ | 9.87 | C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O | 331.0399 | 268.0524 81.0447 |

续表 1

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间/min | 分子式 | 母离子精确质量数(实际值) | 子离子精确质量数(实际值) |
|----|----|-------------------------------|--------------------|----------|---|---------------|----------------------|
| | 42 | 保棉磷 azinphos-methyl | [M+H] ⁺ | 9.30 | C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂ | 318.0131 | 142.9928 132.0444 |
| | 43 | 苯线磷 fenamiphos | [M+H] ⁺ | 10.00 | C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS | 304.1131 | 217.0083 234.0348 |
| | 44 | 苯线磷亚砷 fenamiphos sulfoxide | [M+H] ⁺ | 7.72 | C ₁₃ H ₂₂ NO ₄ PS | 320.108 | 171.0474 250.0297 |
| | 45 | 苯胺磷砷 fenamiphos sulfone | [M+H] ⁺ | 7.94 | C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS | 336.1029 | 266.0247 118.0473 |
| | 46 | 涕灭威 aldicarb | [M+H] ⁺ | 10.52 | C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S | 191.0849 | 89.04195 116.0529 |
| | 47 | 涕灭威砷 aldicarb sulfone | [M+H] ⁺ | 4.88 | C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S | 223.0747 | 86.0600 148.0427 |
| | 48 | 涕灭威亚砷 aldicarb sulfoxide | [M+H] ⁺ | 2.00 | C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S | 207.0798 | 89.0420 132.0478 |
| | 49 | 氟虫腈 fipronil | [M-H] ⁻ | 9.95 | C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS | 434.9314 | 367.9508 289.9761 |
| | 50 | 氟甲腈 fipronil-desulfinyl | [M-H] ⁻ | 9.88 | C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ | 386.9644 | 350.9874 146.9649 |
| | 51 | 氟虫腈砷 fipronil-sulfone | [M-H] ⁻ | 10.08 | C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₂ S | 450.9263 | 146.9647 283.1376 |
| 农药 | 52 | 氟虫腈硫化物 fipronil-sulfide | [M-H] ⁻ | 10.01 | C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ S | 418.9365 | 293.1791 339.1995 |
| | 53 | 阿维菌素 ivermectin | [M+H] ⁺ | 9.51 | C ₄₉ H ₇₄ O ₁₄ | 887.5151 | 282.2037 357.3470 |
| | 54 | 甲草胺 alachlor | [M+H] ⁺ | 9.97 | C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂ | 270.1255 | 197.0959 149.0233 |
| | 55 | 毒死蜱 chlorpyrifos | [M+H] ⁺ | 11.16 | C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS | 349.9336 | 301.2842 240.2316 |
| | 56 | 甲基毒死蜱 chlorpyrifos-methyl | [M+H] ⁺ | 10.46 | C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS | 321.9023 | 284.2946 181.0494 |
| | 57 | 敌敌畏 dichlorvos | [M+H] ⁺ | 7.24 | C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P | 220.9532 | 171.1492 127.0728 |
| | 58 | 乐果 dimethoate | [M+H] ⁺ | 4.84 | C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂ | 230.0069 | 163.0752 114.0915 |
| | 59 | 乙硫磷 ethion | [M+H] ⁺ | 10.92 | C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄ | 384.9949 | 217.2163 123.0805 |
| | 60 | 甲氰菊酯 fenprothrin | [M+H] ⁺ | 11.31 | C ₂₂ H ₂₃ NO ₃ | 350.1751 | 228.2319 163.0387 |
| | 61 | 倍硫磷 dicrotophos | [M+H] ⁺ | 5.51 | C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂ | 279.0273 | 112.0757 127.0155 |
| | 62 | 氟硅唑 flusilazole | [M+H] ⁺ | 12.30 | C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si | 316.1076 | 197.0959 271.2741 |

续表 1

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间/min | 分子式 | 母离子精确质量数(实际值) | 子离子精确质量数(实际值) |
|----|----|------------------------------|--------------------|----------|---|---------------|----------------------|
| | 63 | 氟胺氟菊酯 tau-fluvalinate | [M+H] ⁺ | 12.08 | C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃ | 541.0903 | 181.0648 208.0757 |
| | 64 | 茚虫威 indoxacarb | [M+H] ⁺ | 10.03 | C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇ | 528.0780 | 462.1460 357.3471 |
| | 65 | 马拉硫磷 malathion | [M+H] ⁺ | 14.02 | C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂ | 331.0433 | 301.2848 231.0144 |
| | 66 | 稻瘟灵 isoprothiolane | [M+H] ⁺ | 9.71 | C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂ | 291.0719 | 279.1590 149.0234 |
| | 67 | 甲基对硫磷 parathion-methyl | [M+H] ⁺ | 9.19 | C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃ | 302.9691 | 227.1752 123.0805 |
| | 68 | 腈菌唑 myclobutanil | [M+H] ⁺ | 9.74 | C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄ | 289.1215 | 181.0495 127.0728 |
| | 69 | 对硫磷(乙基对硫磷) parathion oxon | [M+H] ⁺ | 10.49 | C ₁₀ H ₁₄ NO ₆ P | 293.0897 | 205.0383 114.0915 |
| | 70 | 甲拌磷 phorate | [M+H] ⁺ | 8.53 | C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃ | 277.0161 | 199.0010 142.9385 |
| | 71 | 甲基嘧啶磷 pirimiphos-methyl | [M+H] ⁺ | 10.35 | C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS | 306.1036 | 240.2319 284.2061 |
| | 72 | 丙溴磷 profenophos | [M+H] ⁺ | 10.75 | C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS | 372.9424 | 214.2163 137.0960 |
| 农药 | 73 | 喹硫磷 quinalphos | [M+H] ⁺ | 10.12 | C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS | 299.0614 | 240.2317 221.1169 |
| | 74 | 吡蚜胺 tebufenpyrad | [M+H] ⁺ | 10.81 | C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O | 334.1681 | 214.2163 127.0727 |
| | 75 | 四氟醚唑 tetraconazole | [M+H] ⁺ | 9.84 | C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O | 372.0288 | 317.2797 253.2637 |
| | 76 | 杀扑磷 methidathion | [M+H] ⁺ | 9.19 | C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃ | 302.9691 | 123.0805 227.1752 |
| | 77 | 甲基乙拌磷 thiometon | [M+H] ⁺ | 8.16 | C ₆ H ₁₅ O ₂ PS ₃ | 247.0045 | 61.0107 89.0420 |
| | 78 | 唑啶磷 azamethiphos | [M+H] ⁺ | 7.86 | C ₉ H ₁₀ ClN ₂ O ₃ PS | 324.9809 | 182.9956 127.9898 |
| | 79 | 丁酮砜威 butoxycarboxim | [M+H] ⁺ | 6.71 | C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S | 223.0747 | 167.0373 181.0529 |
| | 80 | 噻虫胺 clothianidin | [M+H] ⁺ | 6.29 | C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S | 250.0160 | 131.9669 113.0168 |
| | 81 | 咪唑菌酮 fenamidone | [M+H] ⁺ | 9.35 | C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS | 312.1165 | 236.1182 165.0481 |
| | 82 | 呋霜灵 furalaxyl | [M+H] ⁺ | 9.2 | C ₁₇ H ₁₉ NO ₄ | 302.1387 | 242.1176 95.01276 |
| | 83 | 久效磷 monocrotophos | [M+H] ⁺ | 5.7 | C ₇ H ₁₄ NO ₅ P | 224.0682 | 127.0155 193.026 |

续表 1

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间/min | 分子式 | 母离子精确质量数(实际值) | 子离子精确质量数(实际值) |
|----|-----|-----------------------------|--------------------|----------|--|---------------|----------------------|
| | 84 | 吡喃灵 pyracarbolid | [M+H] ⁺ | 8.22 | C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ | 218.1176 | 125.0597 99.0804 |
| | 85 | 灭多威 thiodicarb | [M+H] ⁺ | 9.22 | C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃ | 355.0563 | 88.0216 107.9936 |
| | 86 | 苯酮唑 cafenstrole | [M+H] ⁺ | 9.74 | C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₃ S | 351.1485 | 100.0757 72.0444 |
| | 87 | 枯草隆 chloroxuron | [M+H] ⁺ | 9.84 | C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ | 291.0895 | 125.0153 72.0444 |
| | 88 | 敌草隆 diuron | [M+H] ⁺ | 9.11 | C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O | 233.0243 | 72.0444 159.9715 |
| | 89 | 乙环唑 etaconazol | [M+H] ⁺ | 9.91 | C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₂ | 328.0614 | 158.9763 204.9818 |
| | 90 | 扑灭津 propazine | [M+H] ⁺ | 9.38 | C ₉ H ₁₆ ClN ₅ | 230.1167 | 146.0228 188.0698 |
| | 91 | 丙环唑 propiconazole | [M+H] ⁺ | 10.3 | C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ | 342.0771 | 158.9763 204.9818 |
| | 92 | 西草净 simetryn | [M+H] ⁺ | 7.51 | C ₈ H ₁₅ N ₅ S | 214.1121 | 124.0871 144.059 |
| | 93 | 噻苯隆 thidiazuron | [M+H] ⁺ | 8.49 | C ₉ H ₈ N ₄ OS | 221.0492 | 127.9913 94.06513 |
| 农药 | 94 | 抗霉素 antimycin A | [M+H] ⁺ | 11.3 | C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₉ | 549.2807 | 237.087 265.0819 |
| | 95 | 杀虫脒 chlordimeform | [M+H] ⁺ | 6.11 | C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ | 197.0840 | 117.0573 125.0153 |
| | 96 | 苯氟菊酯 cyphenothrin | [M+H] ⁺ | 11.3 | C ₂₄ H ₂₅ NO ₃ | 376.1907 | 151.1117 123.1168 |
| | 97 | 硫敌草 ethiolate | [M+H] ⁺ | 9.1 | C ₇ H ₁₅ NOS | 162.0947 | 100.0757 72.0444 |
| | 98 | 倍硫磷 fenthion | [M+H] ⁺ | 9.53 | C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂ | 279.0273 | 231.0241 149.0235 |
| | 99 | 氧倍硫磷 fenthion oxon | [M+H] ⁺ | 9.53 | C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS | 263.0501 | 231.0241 149.0235 |
| | 100 | 倍硫磷砒 fenthion sulfone | [M+H] ⁺ | 8.24 | C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂ | 311.0171 | 231.0239 216.0005 |
| | 101 | 倍硫磷亚砒 fenthion sulfoxide | [M+H] ⁺ | 7.93 | C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂ | 295.0222 | 142.9927 127.0155 |
| | 102 | 氟氟胺氟戊菊酯 fluvalinate | [M+H] ⁺ | 8.1 | C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃ | 503.1344 | 127.0156 279.999 |
| | 103 | 异稻瘟净 iprobenfos | [M+H] ⁺ | 10.13 | C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS | 289.1022 | 91.0542 205.0083 |
| | 104 | 稻丰散 phenthoate | [M+H] ⁺ | 10.19 | C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂ | 321.0379 | 135.0441 107.0491 |

续表 1

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间/min | 分子式 | 母离子精确质量数(实际值) | 子离子精确质量数(实际值) | |
|-----|------|-------------------------------|--------------------------|--------------------|---|--|----------------------|----------------------|
| 农药 | 105 | 氧甲拌磷 phorate oxon | [M+H] ⁺ | 8.93 | C ₇ H ₁₇ O ₃ PS | 213.0709 | 185.0396 157.0083 | |
| | 106 | 氧甲拌磷砜 phorate oxon sulfone | [M+H] ⁺ | 7.1 | C ₇ H ₁₇ O ₃ PS ₂ | 277.0328 | 154.9926 183.0239 | |
| | 107 | 杀虫畏 tetrachlorvinphos | [M+H] ⁺ | 10.21 | C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P | 364.9065 | 127.0156 238.8983 | |
| | 108 | 三唑磷 triazophos | [M+H] ⁺ | 9.79 | C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS | 314.0723 | 162.0662 119.0604 | |
| | 109 | 灭鼠灵 warfarin | [M+H] ⁺ | 9.5 | C ₁₉ H ₁₆ O ₄ | 309.1121 | 163.039 251.0703 | |
| | 110 | 喹禾灵 quizalofop-ethyl | [M+H] ⁺ | 10.82 | C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄ | 373.0950 | 299.0582 91.05423 | |
| | 111 | 氟氯氰菊酯 cyfluthrin | [M+H] ⁺ | 8.3 | C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃ | 434.0721 | 127.0309 91.0542 | |
| | 112 | 氰氟菊酯 cypermethrin | [M+H] ⁺ | 11.94 | C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃ | 416.0815 | 191.0025 127.0309 | |
| | 113 | 氰戊菊酯 fenvalerate | [M+H] ⁺ | 5.82 | C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃ | 420.1361 | 125.0153 167.0622 | |
| | 114 | 禾草灵 diclofop-methyl | [M+H] ⁺ | 10.97 | C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ | 341.0342 | 281.0131 120.057 | |
| | 115 | 除线磷 dichlofenthion | [M+H] ⁺ | 9.28 | C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ O ₃ PS | 314.9773 | 258.9147 114.9614 | |
| | 116 | 稗草畏 pyributicarb | [M+H] ⁺ | 10.84 | C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S | 331.1475 | 181.043 126.055 | |
| | 真菌毒素 | 117 | 黄曲霉毒素 B1 aflatoxin B1 | [M+H] ⁺ | 7.45 | C ₁₇ H ₁₂ O ₆ | 313.0707 | 285.0758 269.0445 |
| | | 118 | 黄曲霉毒素 B2 aflatoxin B2 | [M+H] ⁺ | 7.03 | C ₁₇ H ₁₄ O ₆ | 315.0863 | 287.0914 259.0601 |
| 119 | | 黄曲霉毒素 G1 aflatoxin G1 | [M+H] ⁺ | 6.55 | C ₁₇ H ₁₂ O ₇ | 329.0656 | 243.0652 215.0703 | |
| 120 | | 黄曲霉毒素 G2 aflatoxin G2 | [M+H] ⁺ | 6.11 | C ₁₇ H ₁₄ O ₇ | 331.0812 | 313.0707 245.0808 | |
| 121 | | 黄曲霉毒素 M1 aflatoxin M1 | [M+H] ⁺ | 6.58 | C ₁₇ H ₁₂ O ₇ | 329.0656 | 273.0758 259.0601 | |
| 122 | | 黄曲霉毒素 M2 aflatoxin M2 | [M+H] ⁺ | 6.24 | C ₁₇ H ₁₄ O ₇ | 331.0812 | 313.0707 285.0758 | |
| 123 | | 伏马毒素 B1 fumonisin B1 | [M+H] ⁺ | 9.15 | C ₃₄ H ₅₉ NO ₁₅ | 722.3958 | 242.2837 200.1179 | |
| 124 | | 伏马毒素 B2 fumonisin B2 | [M+H] ⁺ | 9.69 | C ₃₄ H ₅₉ NO ₁₄ | 706.4008 | 338.3411 242.2839 | |
| 125 | | 伏马毒素 B3 fumonisin B3 | [M+H] ⁺ | 9.48 | C ₃₄ H ₅₉ NO ₁₄ | 706.4008 | 338.3411 282.2035 | |

续表 1

| 类别 | 序号 | 化合物名称 | 扫描模式 | 保留时间/min | 分子式 | 母离子精确质量数(实际值) | 子离子精确质量数(实际值) |
|------|-----|--|---------------------|----------|---|---------------|----------------------|
| | 126 | HT-2 毒素 HT-2 toxin | [M+Na] ⁺ | 8.81 | C ₂₂ H ₃₂ O ₈ | 447.1989 | 263.1278 215.1067 |
| | 127 | 赭曲霉素 A ochratoxin A | [M+H] ⁺ | 9.71 | C ₂₀ H ₁₈ ClNO ₆ | 404.0895 | 338.3411 242.2839 |
| | 128 | 赭曲霉素 B ochratoxin B | [M+H] ⁺ | 9.19 | C ₂₀ H ₁₉ NO ₆ | 370.1285 | 242.2838 200.1180 |
| | 129 | 赭曲霉素 C ochratoxin C | [M+H] ⁺ | 10.29 | C ₂₂ H ₂₂ ClNO ₆ | 432.1208 | 279.1589 343.2951 |
| | 130 | 展青霉素 patulin | [M+H] ⁺ | 1.87 | C ₇ H ₆ O ₄ | 155.0339 | 114.0914 125.0389 |
| | 131 | T-2 毒素 T-2 toxin | [M+Na] ⁺ | 9.42 | C ₂₄ H ₃₄ O ₉ | 489.2095 | 228.1955 338.3410 |
| | 132 | 玉米烯酮 zearalenone | [M+H] ⁺ | 9.83 | C ₁₈ H ₂₂ O ₅ | 319.154 | 242.2840 281.0808 |
| 真菌毒素 | 133 | 杂色曲霉毒素 stachybotrylactam | [M+H] ⁺ | 10.16 | C ₂₄ H ₃₃ NO ₃ | 384.2533 | 279.1587 149.0232 |
| | 134 | 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 deoxynivalenol | [M+Na] ⁺ | 2.72 | C ₁₅ H ₂₀ O ₆ | 319.1152 | 227.1752 149.0232 |
| | 135 | 二乙酰镰草镰刀菌烯醇 diacetoxyscirpenol | [M+Na] ⁺ | 7.49 | C ₁₉ H ₂₆ O ₇ | 389.1571 | 127.0728 215.0162 |
| | 136 | 新茄病镰刀菌烯醇 neosolaniol | [M+Na] ⁺ | 4.03 | C ₁₉ H ₂₆ O ₈ | 405.1520 | 279.1588 114.0915 |
| | 137 | 雪腐镰刀菌烯醇 nivalenol | [M+Na] ⁺ | 1.82 | C ₁₅ H ₂₀ O ₇ | 335.1101 | 181.0493 262.8876 |
| | 138 | 镰刀菌烯酮 fusarenone X | [M+Na] ⁺ | 3.73 | C ₁₇ H ₂₂ O ₈ | 377.1207 | 249.1593 227.1753 |
| | 139 | 3-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇 deoxynivalenol-3-acetyl | [M+Na] ⁺ | 5.01 | C ₁₇ H ₂₂ O ₇ | 361.1258 | 279.1586 149.0231 |
| | 140 | 15-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇 deoxynivalenol-15-acetyl | [M+Na] ⁺ | 5.21 | C ₁₇ H ₂₂ O ₇ | 361.1258 | 279.1586 149.0231 |

1.3 液相色谱条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Waters Atiantis® T3 C18 150 mm×2.1 mm, 3.3 μm; 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL; 流动相: A 为 5 mmol 甲酸水溶液(含 0.1% 甲酸铵), B 为 5 mmol 甲酸甲醇(含 0.1% 甲酸铵)溶液。梯度洗脱程序 0~2.0 min, 保持 25% B; 2.0~7.0 min, 流动相 B 的比例由 25% 线性变化至 65%; 7.0~8.0 min, 流动相 B 的比例由 65% 线性变化至 90%; 8.0~12.0 min, 保持 90% B; 12.1~15 min, 保持 25% B。

1.3.2 质谱条件

加热电喷雾离子(HESI)源温度为 350 °C; 离子传输温度为 320 °C; 鞘气为 40 unit; 辅助气为 40 unit; 毛细管电压为 3.2 kV; 离子传输管温度为 325 °C。Full scan/ddms2 扫描模式; 采集范围为 80~1000 u, 正负切换采集; 一级质谱分辨率为 70000 FWHM, 二级质谱分辨率为 17500 FWHM; 碰撞池能量(NCE)为 20、40、60 eV, 见表 1。

1.4 样品预处理

准确称取匀浆试样 5.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞离心管中, 其中水产品制品试样加入 10 mL 乙腈/水(70:30, V/V)溶液, 水产品试样加入 10 mL 乙腈

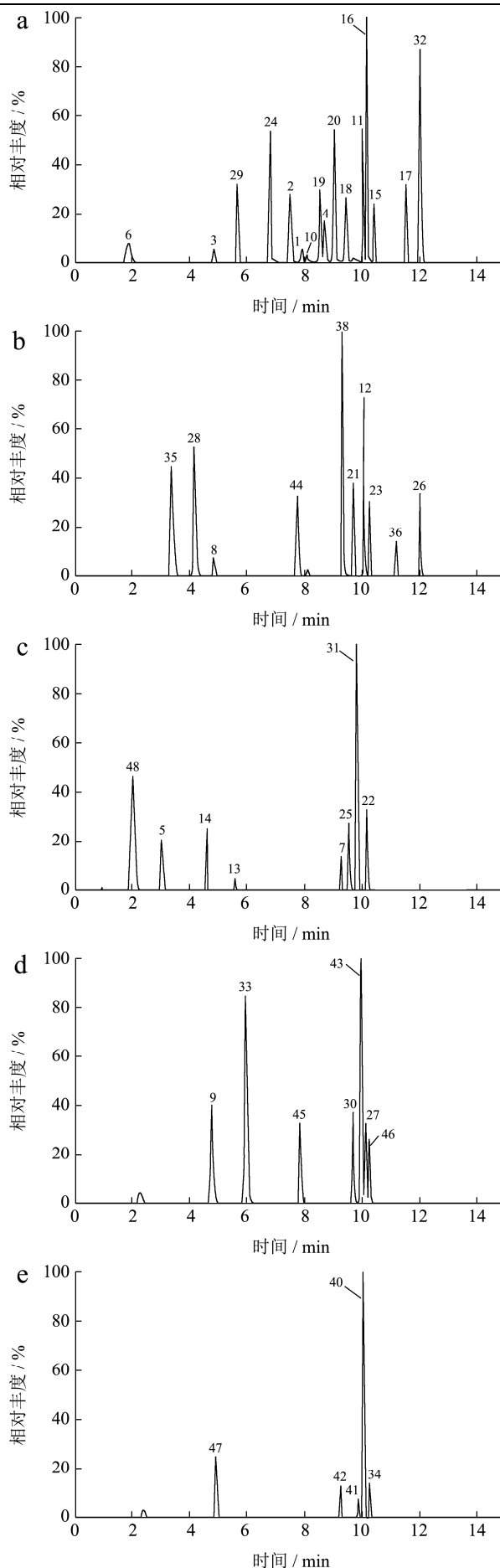
/水 (90:10, V/V) 溶液, 涡旋震荡 2 min, 超声波提取 10 min, 4000 r/min 离心 10 min, 上清液加入到 300 mg EMR-Lipid 柱中, 自然流速, 收集滤液以 15000 r/min, 温度为 5 °C 离心 10 min, 上层清液移至 15 mL 离心管中于 40 °C 平衡定量浓缩仪中浓缩至干。加 1.0 mL 甲醇/水 (25:75, V/V) 溶液涡旋溶解残留物, 提取液过 0.22 μm 滤膜, 供超高效液相色谱-高分辨质谱仪测定。

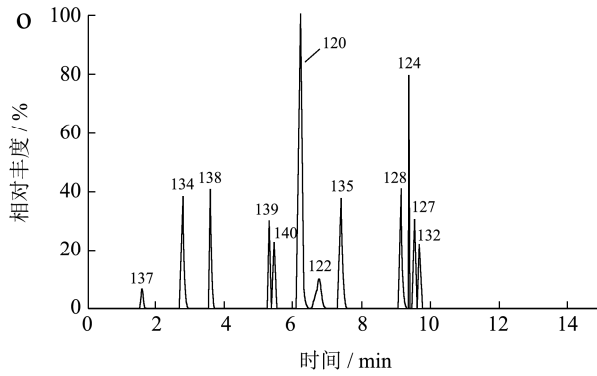
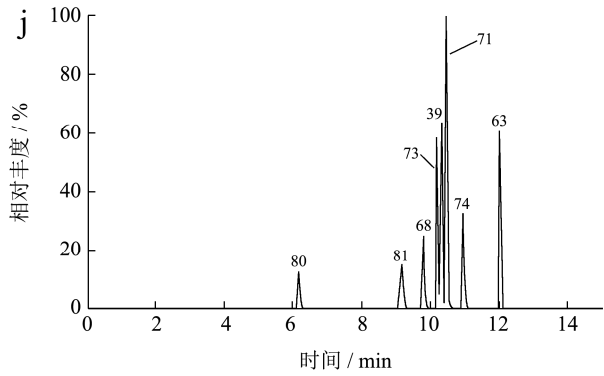
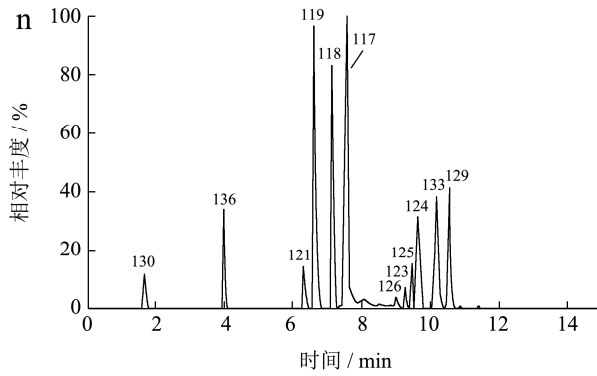
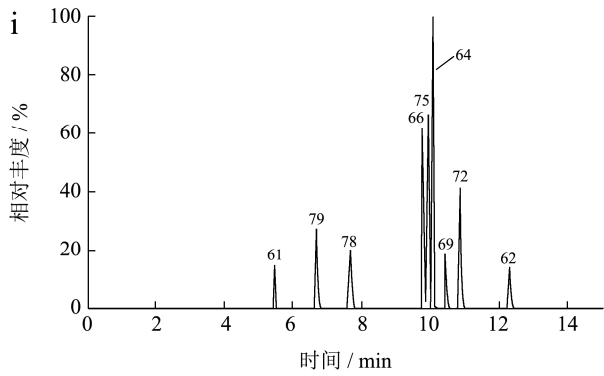
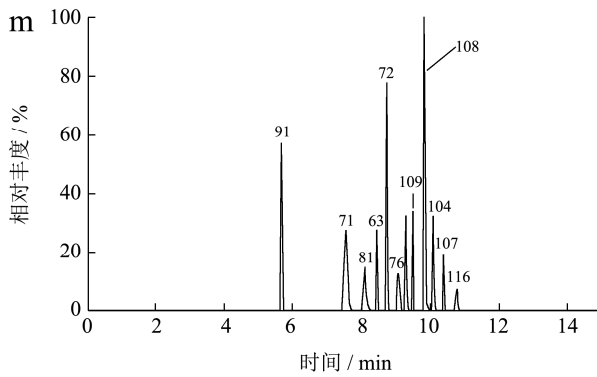
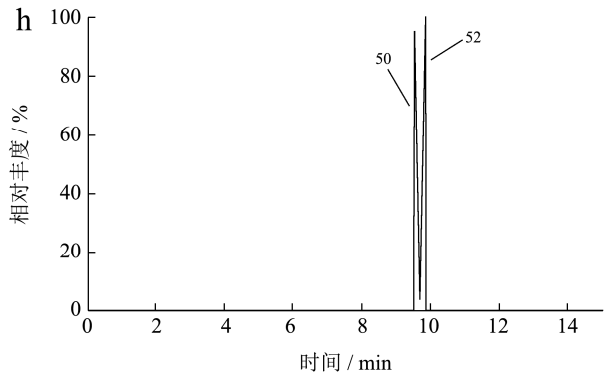
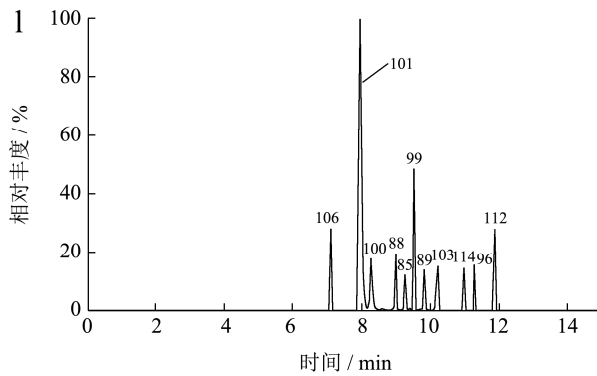
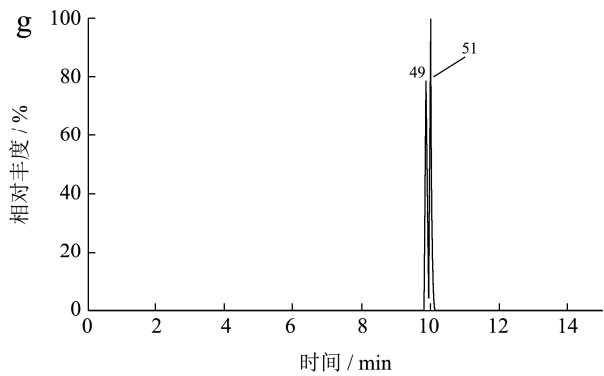
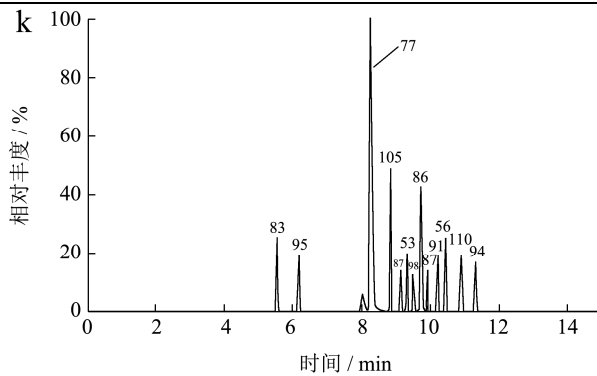
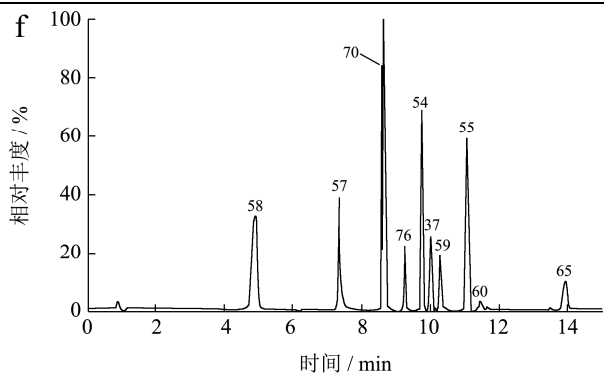
2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

研究选择对多组分分离较好的三款色谱柱 Waters Atiantis®T3 C18 (150 mm×2.1 mm, 3.3 μm)、Thermo Accucore RP-MS C18 (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm) 和 ACQUITY UPLC BEH C18 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 对 140 种药物进行分离, 结果显示 Thermo Accucore RP-MS C18 (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm) 色谱柱对 3-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇和 15-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇无法进行有效的分离; 野燕枯、氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫化物在 ACQUITY UPLC BEH C18 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 质谱响应值较低; 140 种目标化合物在 Waters Atiantis®T3 C18 (150 mm×2.1 mm, 3.3 μm) 形成的色谱峰峰形尖锐, 对称性好, 原因是色谱柱柱长对目标化合物的分离有较大影响, 色谱柱越长分离效果越好、越稳定。

研究 140 种目标物中, 4 种目标化合物 (氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫化物) 在正离子模式下信号强度较弱, 而在负离子模式下有较强的响应信号, 因此为负离子模式检测。其他目标化合物均为正离子模式检测, 为了提高正离子模式目标物的响应值, 本研究在流动相 (包括 A 和 B) 中均添加了甲酸, 以便提高目标化合物的灵敏度。比较了 0.1% 甲酸水-0.1% 甲酸乙腈、0.1% 甲酸水-0.1% 甲酸甲醇、5 mmol 甲酸水溶液 (含 0.1% 甲酸铵) -5 mmol 甲酸乙腈溶液 (含 0.1% 甲酸铵)、5 mmol 甲酸水溶液 (含 0.1% 甲酸铵) -5 mmol 甲酸甲醇溶液 (含 0.1% 甲酸铵) 对 140 种目标化合物的质谱响应和色谱分离的影响, 结果发现使用 5 mmol 甲酸水溶液 (含 0.1% 甲酸铵) -5 mmol 甲酸甲醇溶液 (含 0.1% 甲酸铵) 为流动相, 140 种目标化合物的质谱响应较好, 色谱峰峰形尖锐, 对称性好, 也能够达到检测要求, 所以本研究选择 5 mmol 甲酸水溶液 (含 0.1% 甲酸铵) -5 mmol 甲酸甲醇溶液 (含 0.1% 甲酸铵) 为流动相 (见图 1)。





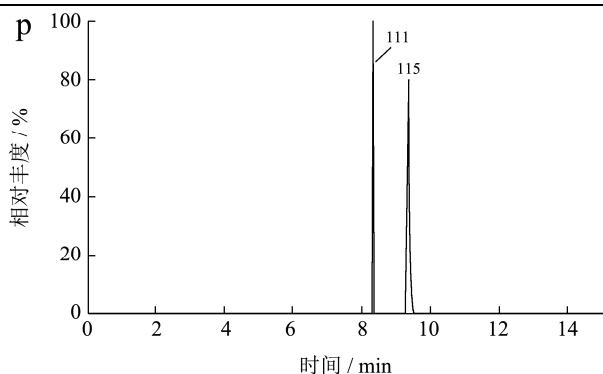


图 1 140 种目标化合物混合标准溶液色谱图(1.0 μg/L)

Fig.1 Chromatograms of standard solution in which the concentration of 140 compounds is 1.0 μg/L

2.2 质谱条件优化

本方法以流动注射方式对 140 种目标物在正负切换离子模式下进行一级全扫描, 采用 Q Exactive 高分辨质谱的一级母离子全扫描加数据依赖的二级子离子扫描模式 (Full MS/dd-MS2), 设定涵盖目标物的质量数范围 (m/z 150~1000) 进行一级全扫描, 并以每个化合物的理论质量数 (表 1) 建立二级扫描的目标列表。在实际扫描过程中, 当一级全扫描发现目标列表里的母离子时, 且信号强度超过预设值后, 就会触发数据依赖子离子扫描模式, 进而获得对应母离子精确质量数的二级离子全扫描质谱信息, 以实现定性确证。根据欧盟 2002/657/EC 对禁用药物残留检测确证方法的要求, 确证检测需要 4 个鉴别点。本实验通过上述质谱参数的优化和筛选, 每种待测物最终确定 1 个监测离子对, 以满足检测确证的要求 (见表 1)。

2.3 前处理条件优化

2.3.1 萃取溶剂的优化

研究选择阴性干制鲈鱼样品为实验材料, 添加浓度为 5.0 μg/kg 的混合标准品溶液, 每个样品 3 平行,

外标法定量对萃取溶剂 (乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液 (含 1%甲酸)、甲醇/水 (70:30, V/V) 溶液和乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液) 进行优化。结果显示乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液 (含 1%甲酸) 和乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液均能回收到 140 种药物残留, 甲醇/水 (70:30, V/V) 溶液只能部分回收到目标化合物, 尤其是炔草酯、炔草酸、霜脲氰、野燕枯、氟硅唑等药物几乎回收不到, 乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液 (含 1%甲酸) 虽然能够回收到 140 种化合物, 但是 HT-2 毒素、伏马毒素 (B1、B2 和 B3)、新茄病镰刀菌烯醇和部分农药残留回收低于 30%, 使用乙腈/水 (90:10, V/V) 溶液作为萃取溶剂, 140 种化合物回收均高于 70%, 因此本研究选择作为乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液萃取溶剂, 比较三种萃取溶剂, 回收率变化较大的 40 种目标化合物见图 2。鲜活水产品由于样品基质中有较多水分, 经比较萃取溶剂乙腈/水 (90:10, V/V) 溶液、乙腈/水 (80:20, V/V) 溶液和乙腈/水 (70:30, V/V) 溶液, 结果显示乙腈/水 (90:10, V/V) 溶液作为萃取溶剂既能保证 140 种目标化合物回收率大于 70%, 又能减少滤液中水分对目标化合物的干扰, 减少了浓缩时间, 提高了检测效率。

2.3.2 高效基质脂肪吸附剂的优化

高效基质脂肪吸附剂是一种能够选择性去除复杂基质中脂肪含量的独特吸附剂, 具有快速、易操作和净化能力强等特点。本研究选择阴性干制鲈鱼样品为实验材料, 添加浓度为 5.0 μg/kg 的混合标准品溶液, 每个样品 3 平行, 外标法定量对 600 mg 和 300 mg 两款 EMR-Lipid 柱进行比较分析, 结果显示, 相比 300 mg EMR-Lipid 柱, 600 mg EMR-Lipid 柱去除脂质效果更好, 但是由于 EMR-Lipid 会对部分目标化合物产生较强的吸附作用, 使用 600 mg EMR-Lipid 柱会导致部分目标化合物的回收率低于 60%, 研究最终确定 300 mg EMR-Lipid 柱为去除干扰物、保证灵敏度的最佳选择。

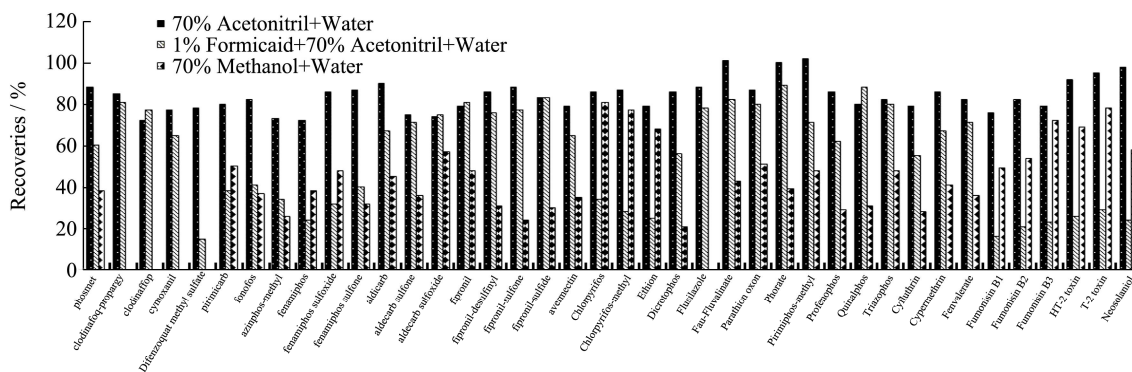


图 2 使用不同萃取溶剂时 40 种药物残留的回收率

Fig.2 Recoveries of the 40 compounds using different extraction solvents

2.3.3 离心条件和浓缩条件的优化

虽然 EMR-Lipid 已经去除了样品中大部分油脂等干扰组分,但是样品提取液中还残留少量的油脂、蛋白等组分,研究采用高速冷冻离心对样品提取液进行处理,能够有效的促进油脂凝结和蛋白质的沉降,减少其对目标化合物检测的干扰。本研究对样品提取液进行了浓缩,选择平行样品定量浓缩仪减压浓缩样品提取液至近干,并对浓缩的条件进行摸索,确定浓缩温度为 45 °C;冷凝温度为-2 °C;真空度采用梯度下降的方式(250 kPa 5 min, 80 kPa 5 min, 30 kPa 浓缩至干)。该方法可以同时浓缩处理 24 份样品提取液,完全浓缩至干仅需 1 h。该处理方法能够有效的降低检测成本,提高检测质量和效率。

2.4 方法学验证

2.4.1 标准曲线、线性范围和检出限

在高分辨质谱的分析中,其提取的精确质量数色谱图无基线噪音,因此采用传统信噪比方法无法定义方法的检出限。本方法采用基质标准曲线的 y 轴截距除以斜率的标准偏差的 3.3 倍以上数据确定检出限。准

确量取适量混合标准储备工作液,用乙腈/水(10:90, V/V)溶液稀释成一系列浓度梯度的标准品工作液,在 1.3 节条件下依次测定。结果显示各种化合物在质量浓度范围内线性良好,相关系数(r)均大于 0.991,检出限为 0.02~0.4 µg/kg(见表 2)。

2.4.2 方法准确度和精密度

为验证本方法的精密度,设计以下实验方案:在阴性水产品样品(包括草鱼、罗氏虾、干制鲈鱼和干制鲍鱼)中进行加标回收试验,并做了精密度试验。在每一种水产品样品添加浓度为 2.0、4.0、20 µg/kg 三个浓度水平 6 次平行加标实验中,结果显示,平均回收率在 70.1%~109.1%之间,相对标准偏差在 1.0%~14.1%之间,说明本方法的准确度和精密度满足要求。

2.4.3 实际样品检测

利用本研究建立的分析方法检测 39 批实际样品(其中包括 5 批鲈鱼样品、10 批罗非鱼样品、5 批干罗氏虾样品、8 批干制鲈鱼样品、8 批干制草鱼和 3 批干制鲍鱼样品),其中在 1 批干制草鱼中检出毒死蜱,检出量为 4.32 µg/kg。

表 2 140 种目标物线性回归方程和相关系数

Table 2 Regression equation, correlation coefficient of the 140 compounds

| 序号 | 化合物 | 线性范围/(µg/L) | 线性方程 | 相关系数 r | 检出限/(µg/kg) |
|----|--------------------------------|-------------|---|--------|-------------|
| 1 | 甲萘威 carbaryl | 0.5~100 | $Y=1.062 \times 10^7 X + 3.911 \times 10^5$ | 0.9998 | 0.10 |
| 2 | 呋喃丹 carbofuran | 0.1~100 | $Y=5.108 \times 10^6 X + 5.041 \times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 3 | 3-羟基克百威 3-hydroxycarbofuran | 0.5~100 | $Y=1.096 \times 10^7 X - 2.349 \times 10^6$ | 0.9997 | 0.10 |
| 4 | 异丙威 isoprocarb | 0.5~100 | $Y=1.914 \times 10^7 X - 1.202 \times 10^6$ | 0.9998 | 0.10 |
| 5 | 灭多威 methomyl | 0.1~100 | $Y=2.744 \times 10^6 X - 7.874 \times 10^5$ | 0.9999 | 0.02 |
| 6 | 氧化乐果 omethoat | 0.1~100 | $Y=3.267 \times 10^7 X - 2.675 \times 10^6$ | 0.9998 | 0.02 |
| 7 | 亚胺硫磷 phosmet | 2.0~100 | $Y=5.367 \times 10^7 X - 8.967 \times 10^6$ | 0.9941 | 0.40 |
| 8 | 敌百虫 trichlorfon | 0.1~100 | $Y=7.03 \times 10^6 - 9.912 \times 10^5$ | 0.9999 | 0.02 |
| 9 | 啉虫脒 acetamiprid | 0.1~100 | $Y=4.185 \times 10^7 X + 2.565 \times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 10 | 氯磺隆 chlorsulfuron | 0.1~100 | $Y=3.591 \times 10^6 X - 1.571 \times 10^6$ | 0.9992 | 0.02 |
| 11 | 炔草酯 clodinafop-propargy | 0.1~100 | $Y=3.136 \times 10^7 X + 1.94 \times 10^7$ | 0.9976 | 0.02 |
| 12 | 炔草酸 clodinafop | 0.1~100 | $Y=3.136 \times 10^7 X + 1.94 \times 10^7$ | 0.9976 | 0.02 |
| 13 | 霜脲氰 cymoxanil | 1.0~100 | $Y=1.769 \times 10^5 X - 7.913 \times 10^4$ | 0.9968 | 0.20 |
| 14 | 野燕枯 difenzoquat methyl sulfate | 1.0~100 | $Y=7.898 \times 10^6 X - 2.345 \times 10^6$ | 0.9967 | 0.20 |
| 15 | 烯唑醇 diniconazole | 0.1~100 | $Y=9.969 \times 10^6 X - 7.024 \times 10^6$ | 0.9982 | 0.02 |
| 16 | 克瘟散 edifenphos | 0.1~100 | $Y=6.97 \times 10^7 X + 3.723 \times 10^7$ | 0.9984 | 0.02 |
| 17 | 仲丁威 fenobucarb | 0.1~100 | $Y=3.044 \times 10^7 X - 4.452 \times 10^7$ | 0.9967 | 0.02 |
| 18 | 唑螨酯 fenpyroximate | 0.5~100 | $Y=2.647 \times 10^7 X + 5.177 \times 10^5$ | 0.9997 | 0.10 |
| 19 | 抑霉唑 imazalil | 0.1~100 | $Y=5.412 \times 10^7 X - 9.625 \times 10^6$ | 0.9998 | 0.02 |
| 20 | 精甲霜灵 metalaxyl | 0.1~100 | $Y=6.948 \times 10^7 X + 8.381 \times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 21 | 多效唑 paclobutrazol | 0.5~100 | $Y=2.114 \times 10^7 X - 1.802 \times 10^6$ | 0.9999 | 0.10 |
| 22 | 伏杀磷 phosalone | 0.1~100 | $Y=1.639 \times 10^7 X + 9.636 \times 10^5$ | 0.9999 | 0.02 |

续表2

| 序号 | 化合物 | 线性范围/($\mu\text{g/L}$) | 线性方程 | 相关系数 r | 检出限/($\mu\text{g/kg}$) |
|----|----------------------------|--------------------------|--|--------|--------------------------|
| 23 | 辛硫磷 phoxim | 0.5~100 | $Y=1.923\times 10^7X+3.2\times 10^6$ | 0.9998 | 0.10 |
| 24 | 抗蚜威 pirimicarb | 0.1~100 | $Y=7.087\times 10^7X+6.817\times 10^6$ | 1.0000 | 0.02 |
| 25 | 敌稈 propanil | 1.0~100 | $Y=2.905\times 10^5X-3.544\times 10^5$ | 0.9976 | 0.20 |
| 26 | 啉啉灵 pyridaben | 0.1~100 | $Y=3.226\times 10^7X-4.384\times 10^7$ | 0.9941 | 0.20 |
| 27 | 戊唑醇 tebuconazole | 0.5~100 | $Y=1.853\times 10^7X+2.645\times 10^6$ | 0.9995 | 0.10 |
| 28 | 噻菌灵 thiabendazole | 0.1~100 | $Y=7.964\times 10^7X-8.717\times 10^5$ | 0.9998 | 0.02 |
| 29 | 噻虫啉 thiacloprid | 0.1~100 | $Y=4.057\times 10^7X-2.709\times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 30 | 三唑酮 triadimefon | 0.5~100 | $Y=2.16\times 10^7X+9.819\times 10^6$ | 0.9999 | 0.10 |
| 31 | 三唑醇 triadimenol | 0.5~100 | $Y=2.438\times 10^6X+1.509\times 10^6$ | 0.9995 | 0.10 |
| 32 | 脱叶磷 DEF (tribufos) | 0.1~100 | $Y=7.283\times 10^7X-3.922\times 10^7$ | 0.9991 | 0.02 |
| 33 | 三环唑 tricyclazole | 0.1~100 | $Y=8.513\times 10^7X+1.097\times 10^7$ | 0.9999 | 0.02 |
| 34 | 咪鲜胺 prochloraz | 0.1~100 | $Y=1.902\times 10^7X-9.301\times 10^6$ | 0.9992 | 0.02 |
| 35 | 多菌灵 carbendazim | 0.1~100 | $Y=7.393\times 10^7X+8.62\times 10^6$ | 1.0000 | 0.02 |
| 36 | 噻螨酮 hexythiazox | 0.5~100 | $Y=3.076\times 10^6X-3.239\times 10^6$ | 0.9999 | 0.10 |
| 37 | 地虫磷 fonofos | 0.5~100 | $Y=2.97\times 10^6X-2.667\times 10^6$ | 0.9976 | 0.10 |
| 38 | 嘧霉胺 pyrimethanil | 0.1~100 | $Y=5.47\times 10^7X-5.941\times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 39 | 苯酰菌胺 zoxamide | 0.2~100 | $Y=1.645\times 10^7X+6.576\times 10^6$ | 0.9992 | 0.40 |
| 40 | 嘧菌环胺 cyprodinil | 0.1~100 | $Y=7.87\times 10^7X+2.194\times 10^7$ | 0.9994 | 0.02 |
| 41 | 氟苯嘧啶醇 fenarimol | 0.5~100 | $Y=5.228\times 10^6X-9.674\times 10^5$ | 0.9992 | 0.10 |
| 42 | 保棉磷 azinphos-methyl | 0.1~100 | $Y=2.44\times 10^6X-9.794\times 10^5$ | 0.9997 | 0.02 |
| 43 | 苯线磷 fenamiphos | 0.5~100 | $Y=4.693\times 10^7X+4.902\times 10^7$ | 0.9966 | 0.10 |
| 44 | 苯线磷亚砷 fenamiphos sulfoxide | 0.1~100 | $Y=3.523\times 10^7X-3.572\times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 45 | 苯胺磷砷 fenamiphos sulfone | 0.1~100 | $Y=3.019\times 10^7X-1.473\times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 46 | 涕灭威 aldicarb | 0.5~100 | $Y=3.865\times 10^6X+2.289\times 10^6$ | 0.9969 | 0.10 |
| 47 | 涕灭威砷 aldicarb sulfone | 0.1~100 | $Y=4.185\times 10^7X+2.68\times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 48 | 涕灭威亚砷 aldicarb sulfoxide | 0.1~100 | $Y=6.034\times 10^6X-1.754\times 10^6$ | 0.9992 | 0.02 |
| 49 | 氟虫腈 fipronil | 0.1~100 | $Y=5.35\times 10^7X+3.124\times 10^6$ | 0.9975 | 0.02 |
| 50 | 氟甲腈 fipronil-desulfinyl | 0.1~100 | $Y=3.304\times 10^7X+6.017\times 10^6$ | 0.9994 | 0.02 |
| 51 | 氟虫腈砷 fipronil-sulfone | 0.1~100 | $Y=4.01\times 10^7X-8.517\times 10^6$ | 0.9998 | 0.02 |
| 52 | 氟虫腈硫化物 fipronil-sulfide | 0.5~100 | $Y=2.944\times 10^7X+1.214\times 10^6$ | 0.9992 | 0.10 |
| 53 | 阿维菌素 avermectin | 0.5~100 | $Y=5.741\times 10^6X-2.141\times 10^6$ | 0.9985 | 0.10 |
| 54 | 甲草胺alachlor | 0.5~100 | $Y=1.414\times 10^7X-3.084\times 10^6$ | 0.9975 | 0.10 |
| 55 | 毒死蜱 chlorpyrifos | 0.5~100 | $Y=1.738\times 10^7X+3.04\times 10^5$ | 0.9986 | 0.10 |
| 56 | 甲基毒死蜱 chlorpyrifos-methyl | 0.5~100 | $Y=1.816\times 10^7X+5.308\times 10^6$ | 0.9937 | 0.10 |
| 57 | 敌敌畏 dichlorvos | 0.5~100 | $Y=2.13\times 10^7X-6.806\times 10^5$ | 0.9994 | 0.10 |
| 58 | 乐果 dimethoate | 0.5~100 | $Y=2.252\times 10^7X-2.899\times 10^5$ | 1.000 | 0.10 |
| 59 | 乙硫磷 ethion | 0.5~100 | $Y=2.557\times 10^7X-1.135\times 10^6$ | 0.9995 | 0.10 |
| 60 | 甲氰菊酯 fenpropathrin | 1.0~100 | $Y=1.599\times 10^6X-5.779\times 10^5$ | 0.9994 | 0.20 |
| 61 | 倍硫磷 dicrotophos | 0.5~100 | $Y=2.365\times 10^7X-1.425\times 10^6$ | 0.9997 | 0.10 |
| 62 | 氟硅唑 flusilazole | 0.1~100 | $Y=3.689\times 10^7X-6.039\times 10^5$ | 0.9996 | 0.02 |
| 63 | 氟胺氰菊酯 tau-fluvalinate | 0.5~100 | $Y=2.53\times 10^9X-7.421\times 10^6$ | 0.9999 | 0.10 |
| 64 | 茚虫威 indoxacarb | 0.1~100 | $Y=1.929\times 10^7X-8.711\times 10^5$ | 0.9988 | 0.02 |
| 65 | 马拉硫磷 malathion | 0.5~100 | $Y=2.281\times 10^7X-7.284\times 10^5$ | 0.9997 | 0.10 |

续表 2

| 序号 | 化合物 | 线性范围/($\mu\text{g/L}$) | 线性方程 | 相关系数 r | 检出限/($\mu\text{g/kg}$) |
|-----|----------------------------|--------------------------|--|--------|--------------------------|
| 66 | 稻瘟灵 isoprothiolane | 0.1~100 | $Y=3.662\times 10^7X-1.272\times 10^6$ | 0.9994 | 0.02 |
| 67 | 甲基对硫磷 parathion-methyl | 0.1~100 | $Y=7.837\times 10^6X-3.224\times 10^5$ | 0.9999 | 0.02 |
| 68 | 腈菌唑 myclobutanil | 0.1~100 | $Y=2.947\times 10^7X-6.013\times 10^5$ | 0.9997 | 0.02 |
| 69 | 对硫磷(乙基对硫磷) parathion oxon | 0.5~100 | $Y=6.415\times 10^7X-2.596\times 10^5$ | 0.9907 | 0.10 |
| 70 | 甲拌磷 phorate | 0.5~100 | $Y=1.569\times 10^6X-4.056\times 10^5$ | 0.9969 | 0.10 |
| 71 | 甲基嘧啶磷 pirimiphos-methyl | 0.1~100 | $Y=1.239\times 10^8X-2.894\times 10^6$ | 0.9997 | 0.02 |
| 72 | 丙溴磷 profenophos | 0.1~100 | $Y=3.672\times 10^7X-1.242\times 10^6$ | 0.9994 | 0.02 |
| 73 | 喹硫磷 quinalphos | 0.5~100 | $Y=7.995\times 10^7X-1.909\times 10^6$ | 0.9998 | 0.10 |
| 74 | 吡蚜胺 tebufenpyrad | 0.1~100 | $Y=5.689\times 10^7X-2.277\times 10^6$ | 0.9996 | 0.02 |
| 75 | 四氟醚唑 tetraconazole | 0.1~100 | $Y=2.365\times 10^7X-4.868\times 10^6$ | 0.9996 | 0.02 |
| 76 | 杀扑磷 methidathion | 0.1~100 | $Y=7.837\times 10^6X-3.224\times 10^6$ | 0.9990 | 0.02 |
| 77 | 甲基乙拌磷 thiometon | 0.5~100 | $Y=2.641\times 10^7X+5.371\times 10^5$ | 0.9993 | 0.10 |
| 78 | 唑啉磷 azamethiphos | 0.5~100 | $Y=4.567\times 10^7X-5.924\times 10^6$ | 0.9949 | 0.10 |
| 79 | 丁酮砜威 butoxycarboxim | 0.1~100 | $Y=3.697\times 10^7X-6.998\times 10^6$ | 0.9989 | 0.02 |
| 80 | 噻虫胺 clothianidin | 0.5~100 | $Y=7.891\times 10^7X-5.321\times 10^6$ | 0.9945 | 0.10 |
| 81 | 咪唑菌酮 fenamidone | 0.5~100 | $Y=2.789\times 10^7X-8.619\times 10^6$ | 0.9937 | 0.10 |
| 82 | 呋霜灵 furalaxyl | 0.5~100 | $Y=2.346\times 10^7X-9.456\times 10^6$ | 0.9956 | 0.10 |
| 83 | 久效磷 monocrotophos | 1.0~100 | $Y=6.489\times 10^7X-3.146\times 10^5$ | 0.9915 | 0.20 |
| 84 | 吡喃灵 pyracarbolid | 1.0~100 | $Y=4.112\times 10^7X-6.343\times 10^6$ | 0.9912 | 0.20 |
| 85 | 灭多威 thiodicarb | 1.0~100 | $Y=6.358\times 10^7X-5.341\times 10^6$ | 0.9957 | 0.20 |
| 86 | 苯酮唑 cafenstrole | 0.5~100 | $Y=3.394\times 10^7X-6.391\times 10^6$ | 0.9967 | 0.10 |
| 87 | 枯草隆 chloroxuron | 0.5~100 | $Y=2.364\times 10^7X-5.367\times 10^6$ | 0.9974 | 0.10 |
| 88 | 敌草隆 diuron | 0.5~100 | $Y=5.364\times 10^7X-2.387\times 10^6$ | 0.9943 | 0.10 |
| 89 | 乙环唑 etaconazol | 0.1~100 | $Y=5.634\times 10^7X-7.521\times 10^6$ | 0.9994 | 0.02 |
| 90 | 扑灭津 propazine | 0.5~100 | $Y=2.364\times 10^7X-8.965\times 10^6$ | 0.9913 | 0.10 |
| 91 | 丙环唑 propiconazole | 0.1~100 | $Y=3.814\times 10^7X-1.377\times 10^7$ | 0.9994 | 0.02 |
| 92 | 西草净 simetryn | 0.5~100 | $Y=2.352\times 10^7X-9.633\times 10^6$ | 0.9995 | 0.10 |
| 93 | 噻苯隆 thidiazuron | 0.5~100 | $Y=6.887\times 10^7X-5.461\times 10^6$ | 0.9961 | 0.10 |
| 94 | 抗霉素 antimycin A | 0.5~100 | $Y=4.326\times 10^7X-2.345\times 10^6$ | 0.9965 | 0.10 |
| 95 | 杀虫脒 chlordimeform | 0.5~100 | $Y=1.256\times 10^7X-2.358\times 10^6$ | 0.9993 | 0.10 |
| 96 | 苯氟菊酯 cyphenothrin | 0.5~100 | $Y=6.359\times 10^7X-2.345\times 10^7$ | 0.9936 | 0.10 |
| 97 | 硫敌草 ethiolate | 0.5~100 | $Y=7.324\times 10^7X-4.529\times 10^6$ | 0.9987 | 0.10 |
| 98 | 倍硫磷 fenthion | 0.2~100 | $Y=8.561\times 10^7X-6.325\times 10^7$ | 0.9994 | 0.04 |
| 99 | 氧倍硫磷 fenthion oxon | 0.2~100 | $Y=3.456\times 10^7X+4.521\times 10^6$ | 0.9967 | 0.04 |
| 100 | 倍硫磷砜 fenthion sulfone | 0.2~100 | $Y=4.562\times 10^7X-5.632\times 10^6$ | 0.9991 | 0.04 |
| 101 | 倍硫磷亚砜 fenthion sulfoxide | 0.2~100 | $Y=5.231\times 10^7X+3.264\times 10^6$ | 0.9937 | 0.04 |
| 102 | 氟氟胺氟戊菊酯 fluvalinate | 1.0~100 | $Y=6.531\times 10^7X-8.564\times 10^6$ | 0.9981 | 0.20 |
| 103 | 异稻瘟净 iprobenfos | 1.0~100 | $Y=1.742\times 10^7X-3.776\times 10^5$ | 0.9998 | 0.20 |
| 104 | 稻丰散 phenthoate | 1.0~100 | $Y=1.472\times 10^7X+1.744\times 10^5$ | 0.9992 | 0.20 |
| 105 | 氧甲拌磷 phorate oxon | 0.5~100 | $Y=6.236\times 10^7X+1.732\times 10^8$ | 0.9971 | 0.10 |
| 106 | 氧甲拌磷砜 phorate oxon sulfone | 0.5~100 | $Y=2.306\times 10^7X+6.598\times 10^8$ | 0.9963 | 0.10 |
| 107 | 杀虫畏 tetrachlorvinphos | 1.0~100 | $Y=4.589\times 10^7X-1.286\times 10^6$ | 0.9986 | 0.20 |
| 108 | 三唑磷 triazophos | 0.5~100 | $Y=4.868\times 10^7X-9.588\times 10^6$ | 0.9999 | 0.10 |

续表 2

| 序号 | 化合物 | 线性范围/($\mu\text{g/L}$) | 线性方程 | 相关系数 r | 检出限/($\mu\text{g/kg}$) |
|-----|---------------------------------------|--------------------------|--|--------|--------------------------|
| 109 | 灭鼠灵 warfarin | 0.1~100 | $Y=3.283\times 10^7X+7.256\times 10^7$ | 0.9938 | 0.02 |
| 110 | 喹禾灵 quizalofop-ethyl | 0.1~100 | $Y=7.826\times 10^7X-1.207\times 10^8$ | 0.9968 | 0.02 |
| 111 | 氟氯氰菊酯 cyfluthrin | 0.5~100 | $Y=2.465\times 10^7X-8.046\times 10^5$ | 0.9926 | 0.10 |
| 112 | 氯氰菊酯 cypermethrin | 0.5~100 | $Y=1.984\times 10^7X-5.461\times 10^6$ | 0.9993 | 0.10 |
| 113 | 氰戊菊酯 fenvalerate | 0.5~100 | $Y=6.567\times 10^7X-2.456\times 10^6$ | 0.9989 | 0.10 |
| 114 | 禾草灵 diclofop-methyl | 0.1~100 | $Y=3.026\times 10^7X+4.389\times 10^8$ | 0.9963 | 0.02 |
| 115 | 除线磷 dichlofenthion | 0.2~100 | $Y=4.568\times 10^7X-3.026\times 10^7$ | 0.9988 | 0.04 |
| 116 | 稗草畏 pyributicarb | 0.1~100 | $Y=8.567\times 10^7X+4.567\times 10^7$ | 0.9929 | 0.02 |
| 117 | 黄曲霉毒素 B1 aflatoxin B1 | 0.1~100 | $Y=7.826\times 10^7X+1.207\times 10^8$ | 0.9961 | 0.02 |
| 118 | 黄曲霉毒素 B2 aflatoxin B2 | 0.1~100 | $Y=7.489\times 10^7X+1.024\times 10^8$ | 0.9972 | 0.02 |
| 119 | 黄曲霉毒素 G1 aflatoxin G1 | 0.1~100 | $Y=6.315\times 10^7X+1.125\times 10^8$ | 0.9950 | 0.02 |
| 120 | 黄曲霉毒素 G2 aflatoxin G2 | 0.1~100 | $Y=4.024\times 10^7X+8.484\times 10^7$ | 0.9929 | 0.02 |
| 121 | 黄曲霉毒素 M1 aflatoxin M1 | 0.1~100 | $Y=1.558\times 10^5X-1.292\times 10^5$ | 0.9990 | 0.02 |
| 122 | 黄曲霉毒素 M2 aflatoxin M2 | 0.1~100 | $Y=3.562\times 10^6X+7.389\times 10^6$ | 0.9975 | 0.02 |
| 123 | 伏马毒素 B1 fumonisin B1 | 0.5~100 | $Y=9.853\times 10^5X-3.221\times 10^6$ | 0.9908 | 0.10 |
| 124 | 伏马毒素 B2 fumonisin B2 | 0.5~100 | $Y=1.072\times 10^6X-3.54\times 10^6$ | 0.9969 | 0.10 |
| 125 | 伏马毒素 B3 fumonisin B3 | 0.5~100 | $Y=8.01\times 10^6X-1.34\times 10^7$ | 0.9968 | 0.10 |
| 126 | HT-2 毒素 HT-2 toxin | 1.0~100 | $Y=1.853\times 10^5X+2.341\times 10^5$ | 0.9935 | 0.20 |
| 127 | 赭曲霉毒素 A ochratoxin A | 0.5~100 | $Y=9.003\times 10^5X-4.05\times 10^4$ | 0.9973 | 0.10 |
| 128 | 赭曲霉毒素 B ochratoxin B | 0.1~100 | $Y=4.872\times 10^6X-4.595\times 10^5$ | 0.9989 | 0.02 |
| 129 | 赭曲霉毒素 C ochratoxin C | 0.1~100 | $Y=9.399\times 10^6X-9.947\times 10^5$ | 0.9999 | 0.02 |
| 130 | 展青霉素 patulin | 1.0~100 | $Y=3.524\times 10^6X+6.796\times 10^6$ | 0.9915 | 0.20 |
| 131 | T-2 毒素 T-2 toxin | 0.1~100 | $Y=8.314\times 10^6X+7.868\times 10^6$ | 0.9997 | 0.02 |
| 132 | 玉米烯酮 zearalenone | 0.5~100 | $Y=1.434\times 10^6X-2.937\times 10^6$ | 0.9962 | 0.10 |
| 133 | 杂色曲霉毒素 stachybotrylactam | 1.0~100 | $Y=2.497\times 10^6X-1.536\times 10^6$ | 0.9910 | 0.20 |
| 134 | 脱氧雪腐镰刀菌烯醇 deoxynivalenol | 1.0~100 | $Y=1.706\times 10^6X+1.137\times 10^6$ | 0.9915 | 0.20 |
| 135 | 二乙酰镰草镰刀菌烯醇 diacetoxyscirpenol | 0.1~100 | $Y=7.750\times 10^6X-3.128\times 10^6$ | 0.9968 | 0.02 |
| 136 | 新茄病镰刀菌烯醇 neosolaniol | 0.1~100 | $Y=4.393\times 10^6X-9.981\times 10^6$ | 0.9997 | 0.02 |
| 137 | 雪腐镰刀菌烯醇 nivalenol | 0.5~100 | $Y=1.151\times 10^6X-5.041\times 10^6$ | 0.9999 | 0.10 |
| 138 | 镰刀菌烯酮 fusarenone X | 0.1~100 | $Y=3.308\times 10^6X-7.426\times 10^6$ | 0.9999 | 0.02 |
| 139 | 3-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇 deoxynivalenol-3-acetyl | 0.5~100 | $Y=5.178\times 10^6X-2.554\times 10^6$ | 0.9953 | 0.10 |
| 140 | 15-乙酰脱氧瓜萎镰菌醇 deoxynivalenol-15-acetyl | 0.5~100 | $Y=5.451\times 10^6X+1.038\times 10^6$ | 0.9937 | 0.10 |

注: Y 是目标分析物的峰面积; X 是目标分析物的浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

本研究以水产品及其干制水产品制品为实验材料,以乙腈水溶液为提取剂,前处理过程中采用一种新型脂肪吸附剂 EMR-Lipid 柱去除样品基质中脂肪和磷脂等杂质的干扰,随后用平行定量浓缩仪进行浓缩,建立了检测水产品及其制品中 116 种农药和 24 种生物毒素残留的超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱质谱法 (UPLC-Q Exactive Orbitrap MS),该方法可同时定性定量,具有灵敏、快速、简单、省时等特点,方法

学结果满足 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的技术要求。

参考文献

- [1] 钟志,刘琴,顾蓓乔,等.气相色谱法测定水产品中三唑磷农药残留量[J].浙江海洋大学学报(自然科学版),2006,2:196-199
- ZHONG Zhi, LIU Qin, GU Beiqiao, et al. GC determine the triazophos pesticides residual in aquatic product [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2006, 2:

- 196-199
- [2] 隋海霞,刘兆平,张磊.毒理学关注阈值方法在农药活性成分转化产物慢性膳食风险评估中的应用[J].中华预防医学杂志,2013,47(6):569-572
SUI Haixia, LIU Zhaoping, Zhang Lei. Applicability of thresholds of toxicological concern in the chronic dietary risk assessment of transformation products of pesticide active substance [J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2013, 47(6): 569-572
- [3] Weiss B, Amler S, Amler RW. Pesticides [J]. Pediatrics, 2004, 113(4): 1030-1036
- [4] Carpenter J. GM crops and patterns of pesticide use [J]. Science, 2001, 292(5517): 637-638
- [5] 胡军娜,吕春爽,王金峰,等.生物毒素的研究进展[J].河北省科学院学报,2016,33(4):64-68
HU Junna, LYU Chunshuang, WANG Jinfeng, et al. Research progress of biological toxins [J]. Journal of the Hebei Academy of Sciences, 2016, 33(4): 64-68
- [6] 黄绍重,秦振华.生物毒素研究进展[J].毒理学杂志,2006,20(4):257-258
HUANG Shaozhong, QIN Zhenhua. Research progress of biological toxins [J]. Journal of Toxicology, 2006, 20(4): 257-258
- [7] Nagayama T. Positive list system for agricultural chemical residues in foods [J]. Journal of Pesticide Science, 2005, 30(4): 418-425
- [8] Appendices V. Hazard analysis and critical control point principles and application guidelines [J]. Journal of Food Protection, 1998, 61(9): 1246-1259
- [9] 金诺.农产品中有害微生物及其产生的生物毒素污染与防控探析[J].中国食物与营养,2017,23(2):19-21
JIN Nuo. Prevalence and prevention of harmful microorganism and biotoxin in agroproducts [J]. Food and Nutrition in China, 2017, 23(2): 19-21
- [10] 叶玫,吴成业,刘海新,等.酶联免疫吸附法在水产品安全检测中的应用[J].上海水产大学学报,2002,11(2):171-175
YE Mei, WU Chengye, LIU Haixin, et al. The application of ELISA for the analysis of seafood safety [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2002, 11(2): 171-175
- [11] 李丽,叶金,辛媛媛,等.高效液相色谱法测定粮食及其制品中赭曲霉毒素 A 提取条件的优化[J].食品安全质量检测学报,2018,9(21):5602-5607
LI Li, YE Jin, XIN Yuanyuan, et al. Optimization of extraction conditions for the determination of ochratoxin A in grain and its products by different extraction methods [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(21): 5602-5607
- [12] 戴晓欣,朱新平,吴仕辉,等.固相萃取-高效液相色谱法测定水产品中的苯巴比妥[J].食品科学,2012,33(18):232-235
DAI Xiaoxin, ZHU Xinping, WU Shihui, et al. Determination of phenobarbital residues in fishery products by SPE-HPLC [J]. Food Science, 2012, 33(18): 232-235
- [13] 朱晓华,王凯,夏丽萍,等.气相色谱-串联质谱法测定水产品中五氯苯酚及其钠盐的残留量[J].理化检验(化学分册),2017,53(7):860-864
ZHU Xiaohua, WANG Kai, XIA Liping, et al. GC-MS/MS determination of residual amounts of pentachlorophenol and its sodium salt in aquatic products [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(7): 860-864
- [14] 吕磊,彭婕,何力,等.气相色谱法和液相色谱-串联质谱法测定水产品中敌敌畏残留量[J].分析实验室,2016,35(9):1074-1077
LYU Lei, PENG Jie, HE Li, et al. Determination of dichlorvos residue in aquatic products by gas chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(9): 1074-1077
- [15] 朱晓华,王凯,张焱,等.固相萃取-气相色谱串联质谱法测定水产品中扑草净的残留[J].上海海洋大学学报,2015,24(6):960-967
ZHU Xiaohua, WANG Kai, ZHANG Yi, et al. Gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of prometryn residue in aquatic products with solid phase extraction [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2015, 24(6): 960-967
- [16] 王小博,施琦,王雅玲,等.高效液相色谱-串联质谱法测定 3 种水产品中的 T-2 毒素与 HT-2 毒素[J].食品科学,2016,37(24):164-169
WANG Xiaobo, SHI Qi, WANG Yaling, et al. Determination of T-2 and HT-2 toxins in three aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(24): 164-169
- [17] 王玉健,黄惠玲,董存柱,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 9 种有机磷农药残留量[J].理化检验(化学分册),2013,49(4):398-401
WANG Yujian, HUANG Huiling, DONG Cunzhu, et al. Simultaneous UHPLC-MS/MS determination of residual amounts of 9 organophosphorus pesticides in aquatic products [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(4): 398-401

- [18] 刘慧慧,张华威,魏潇,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 13 种磺酰脲类除草剂残留量[J].分析化学,2018,46(3):386-392
LIU Huihui, ZHANG Huawei, WEI Xiao, et al. Determination of 13 kinds of sulfonylurea herbicides residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(3): 386-392
- [19] 彭婕,甘金华,居小倩,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定稻田水产品中毒死蜱残留[J].色谱,2019,37(7):729-734
PENG Jie, GAN Jinhua, JU Xiaoqian, et al. Determination of chlorpyrifos residues in the paddy field aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(7): 729-734
- [20] 朱文涛,邵国健,张鹏,等.全自动固相萃取-超高效液相色谱/串联质谱法测定水产品中 9 种微囊藻毒素[J].中国卫生检验杂志,2019,29(2):150-154
ZHU Wentao, SHAO Guojian, ZHANG Peng, et al. Determination of 9 microcystins in aquatic products by automated solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(2): 150-154
- [21] 王丽娟,李超,陈嘉杰,等.QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 16 种真菌毒素[J].酿酒科技,2020,3:86-92
WANG Lijuan, LI Chao, CHEN Jiajie, et al. Simultaneous determination of 16 mycotoxins in grains by QuEChERS and HPLC-MS/MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2020, 3: 86-92
- [22] 方科益,陈树兵,李双,等.QuEChERS 提取-高效液相色谱-高分辨质谱法测定水产品中 3 种蓝藻毒素的含量[J].理化检验(化学分册),2020,56(1):14-19
FANG Keyi, CHEN Shubing, LI Shuang, et al. Determination of 3 cyanobacteria toxins in aquatic products by high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry with QuEChERS extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(1): 14-19
- [23] 张婧雯,张海超,王敬,等.通过型固相萃取-液相色谱-高分辨质谱法快速测定粮谷中 17 种酰胺类农药残留量[J].分析实验室,2020,39(2):154-160
ZHANG Jingwen, ZHANG Haichao, WANG Jing, et al. Rapid determination of 17 amide pesticides residues in grains by going through column purification-liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(2): 154-160
- [24] 于慧娟,汪洋,孔聪,等.超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查鱼和虾样品中 200 种药物残留[J].质谱学报,2019,40(2):97-108
YU Huijuan, WANG Yang, KONG Cong, et al. Rapid screening of 200 drug residues in fish and shrimp by UPLC-quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(2): 97-108
- [25] 张云青,孟祥龙,范广宇,等.加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定贝类中 64 种农药残留[J].色谱,2020,38(6):687-694
ZHANG Yunqing, MENG Xianglong, FAN Guangyu, et al. Simultaneous determination of 64 pesticide residues in shellfish by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(6): 687-694
- [26] 马丽芳,胡贵祥,夏祥.高效萃取吸管-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定淡水鱼中的农药残留量[J].食品安全质量检测学报,2019,24(10):8470-8478
MA Lifang, HU Guixiang, XIA Xiang. Determination of pesticide residues in freshwater fish by disposable pipette extraction-online gel chromatography gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 24(10): 8470-8478
- [27] 胡艳云,徐慧群,姚剑,等.分子印迹固相萃取-液相色谱-质谱法测定果蔬中 20 种三唑类农药残留[J].分析化学,2014,42(2):227-232
HU Yanyun, XU Huiqun, YAO Jian, et al. Selective detection of 20 triazoles residues in food using molecularly imprinted solid phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(2): 227-232
- [28] Lago L O, Nievierowski T H, Mallmann L P, et al. QuEChERS-LC-QTOFMS for the simultaneous determination of legislated and emerging mycotoxins in malted barley and beer using matrix-matched calibration as a solution to the commercial unavailability of internal standards for some mycotoxins [J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128744
(下转第 335 页)