

◆ 环境与残留 ◆

超高效液相色谱串联质谱法测定 鸡肉中噻节因残留

田海¹, 冯玉洁², 张艳玲¹, 王明月¹, 李琼¹, 罗金辉¹

(1. 中国热带农业科学院 分析测试中心 / 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海口 571101; 2. 海南省农业科学院 植物保护研究所, 海口 571101)

摘要:建立鸡肉中噻节因的超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)残留测定方法。鸡肉样品选用乙腈提取,采用UPLC-MS/MS多反应模式(MRM)进行分析测定。噻节因添加质量在0.2~10 µg范围内,方法平均回收率为87.6%~101.6%,相对标准偏差为2.44%~5.90%。方法的最小检出量为0.005 mg/L,最低检测浓度为0.01 mg/kg。该方法简单、准确,重复性较好,适用于禽蛋中噻节因的残留检测。

关键词:噻节因;鸡肉;超高效液相色谱串联质谱;残留;检测

中图分类号:TQ 450.2⁺63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.04.012

Determination of Dimethipin Residues in Chicken by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

TIAN Hai¹, FENG Yu-jie², ZHANG Yan-ling¹, WANG Ming-yue¹, LI Qiong¹, LUO Jin-hui¹

(1. Analysis and Test Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Haikou 571101, China; 2. Institute of Plant Protection, Hainan Academy of Agricultural Science, Haikou 571101, China)

Abstract: A method for determination of dimethipin residues in chicken by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established. The chicken samples were extracted by acetonitrile, then analyzed by UPLC-MS/MS under the multiple reaction monitoring (MRM) mode. The average recoveries ranged from 87.6% to 101.6% with the relative standard deviations (RSD) of 2.44% -5.90% when the fortified concentrations were 0.2-10 µg. The limit of detection was 0.005 mg/L, and the limit of quantification was 0.01 mg/kg. This method was simple, accurate, and was suitable for determination of dimethipin residues in chicken samples.

Key words: dimethipin; chicken; UPLC-MS/MS; residue; determination

噻节因(dimethipin),化学名称2,3-二氢-5,6-二甲基-1,4-二噻因-1,1,4,4-四氧化物,分子式C₆H₁₀O₄S₂,相对分子质量210.3,ADI值为0.02 mg/kg(JMPR, 2014)。噻节因属于植物生长调节剂,可使玉米、苗木、橡胶树和葡萄落叶,促进植物成熟并能降低收获后水稻和向日葵种子的含水量。施用后,其能够抑制植物蛋白质合成,对蛋白质合成的抑制作用比放线菌酮的活性高10倍。噻节因加速植株自然衰老

过程,而不是诱导衰老^[1]。

噻节因具有中等毒性,长期使用可能会对生态和食品安全产生较大风险^[2]。美国环保署(EPA)将噻节因归为可能的人类致癌物^[3];目前欧盟禁止噻节因在农作物上使用。国际食品法典委员会(CAC)、美国、日本等国家或组织制定了食品中噻节因的最大残留限量(MRLs)^[4]。其中,CAC规定鸡肉中噻节因的最大残留限量为0.01 mg/kg。我国食品安全国

收稿日期:2017-04-18

作者简介:田海(1986—),男,助理研究员。研究方向:农药残留与农产品质量安全。E-mail: tianhai666@163.com

家标准(GB 2763—2014)也制定了噻节因在马铃薯、葵花籽、棉籽油等农产品中的最大残留限量,鸡肉中噻节因最大残留限量值正在制定中。

关于噻节因的检测方法,目前主要有气相色谱法、气质联用法、液质联用法等^[2,5-9]。本研究采用超高效液相色谱串联质谱法检测鸡肉中噻节因残留,方法具有操作简便、快捷,灵敏度、准确度和精密度高的特点,可用于食品安全、环境监测等领域。本研究可为农产品质量安全监测及评价提供支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱仪(Acquity H-CLASS),美国Waters公司;质谱系统(API 4000),美国AB SCIEX公司;Acquity UPLC BEH C₁₈色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm),美国Waters公司;高速离心机(Anke GL-10C),上海安亭科学仪器厂;XW-80旋涡混合器,美国Scientific Industries公司;Milli-Q超纯水机,德国Millipore公司。

噻节因标准品(99.0%),德国Dr. Ehrenstorfer公司;甲醇、乙腈(色谱纯),美国Fisher公司;水为超纯水。

1.2 基质标样溶液的配制

称取适量噻节因标准品用甲醇溶解配制成母液,移取适量母液至容量瓶,氮气吹干,用空白样品提取液定容成质量浓度分别为0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mg/L系列标样溶液,混匀后放入4℃冰箱保存备用。

1.3 前处理方法

称取鸡肉样品20 g于100 mL离心管中,加入乙腈40 mL,摇匀后振荡提取30 min, 5 000 r/min离心5 min,转移上清液至装有5 g氯化钠的离心管中,剧烈振荡2 min后静置30 min,取有机相20 mL旋转蒸发近干,用甲醇+水(体积比3:2)定容至2 mL,过0.22 μm滤膜,进行UPLC-MS/MS分析。

1.4 色谱条件

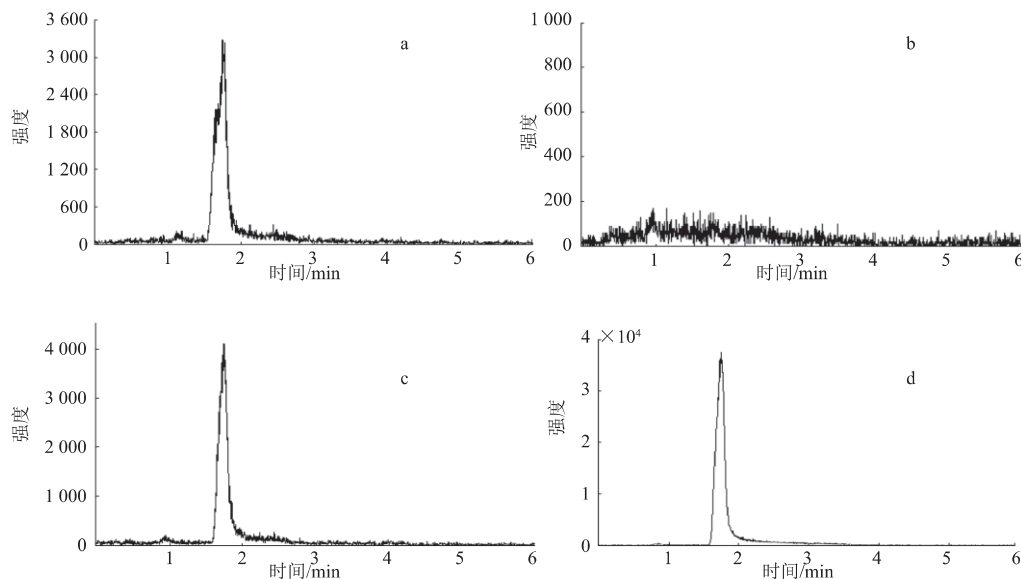
色谱柱:Acquity UPLC BEH C₁₈色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm);柱温:35℃;流动相:乙腈+5 mmol/L乙酸铵水溶液,梯度洗脱(见表1);流速:0.15 mL/min;进样量:10.0 μL。

表1 梯度洗脱表

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	V(5 mmol/L乙酸铵水溶液):V(乙腈)
0	0.15	80:20
2.0	0.15	5:95
8.5	0.15	80:20
9.0	0.15	80:20

1.5 质谱条件

离子源:电喷雾离子源ESI;扫描方式:负离子源;检测方式:多重反应监测(MRM);碰撞气:0.04 MPa;气帘气:0.137 MPa;雾化器Gas 1:0.345 MPa;雾化器Gas 2:0.345 MPa;离子喷雾电压:-4 500 V;离子源温度:600℃。噻节因母离子(*m/z*)209、子离子(*m/z*)91(定量离子)、子离子(*m/z*)161(定性离子),碰撞能量分别为14.34 V、28.91 V、22.83 V,锥孔电压为66.80 V。噻节因保留时间为1.74 min,色谱图见图1。



a—噻节因标样溶液(0.05 mg/L) b—鸡肉CK样品 c—添加噻节因(0.01 mg/kg)样品 d—添加噻节因(0.05 mg/kg)样品

图1 标准品、CK样品、样品添加色谱图

2 结果与分析

2.1 噻节因标准曲线

在质量浓度为0.005~0.5 mg/L范围内,采用上述色谱操作条件,对1.2中配制的系列标样溶液进行测定,并以噻节因标样溶液质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标作标准曲线。噻节因线性方程为 $y=4.77 \times 10^5 x - 2.66 \times 10^3$,相关系数(R^2)为0.999 9。

2.2 回收率、精密度与检出限

在空白样品中分别加入0.2 μg 、1.0 μg 、10.0 μg 噻节因标准品,每个添加浓度重复测定5次取平均值,得到噻节因的添加回收率、最小检出量(LOD)、最低检测浓度(LOQ)、相对标准偏差(RSD)值,见表2。

表2 噻节因在鸡肉中的添加回收率、相对标准偏差

添加量/ μg	回收率/%	RSD/%	LOD值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOQ值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
0.2	101.6	2.44		
1.0	94.5	3.74	0.005	0.01
10.0	87.6	5.90		

3 结论

本文研究建立了鸡肉中噻节因残留的UPLC-MS/MS方法。噻节因在鸡肉中的平均回收率为87.6%~101.6%,相对标准偏差为2.44%~5.90%,LOD值为0.005 mg/L,LOQ值为0.01 mg/kg。研究结果表明,方法的灵敏度、准确度、精密度均能满足农药残留分析要求,该方法杂质干扰小,有良好的线性,可广泛用于禽蛋中噻节因的残留检测。

参考文献

- [1] 马国瑞,侯勇.常用植物生长调节剂安全施用指南[M].北京:中国农业出版社,2008:45-73.
- [2] 杨涛,王静静,鹿毅.HPLC-APCI-MS/MS检测果蔬中噻节因残留的方法研究[J].广州化工,2013,41(8):126-127.
- [3] 王以燕,许建宁,胡洁.美国EPA对农药致癌可能性的评估[J].农药,2009,48(6):462-466.
- [4] 周宏琛,朱涛,王勇,等.“日本肯定列表制度”农药残留新标准对我国农产品出口的影响[J].现代食品科技,2006,22(4):197.
- [5] Stan H J, Linkerhagner M. Pesticide Residue Analysis in Foodstuffs Applying Capillary Gas Chromatography with Atomic Emission Detection State-of-the-art Use of Modified Multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and Automated Large-volume Injection with Programmed-temperature Vaporization and Solvent Venting[J].J Chromatogr A,1996,750(1/2):369-390.
- [6] Pang G F, Cao Y Z, Zhang J J, et al. Validation Study on 660 Pesticide Residues in Animal Tissues by Gel Permeation Chromatography Cleanup / Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. J Chromatogr A,2006,1125(1):1-30.
- [7] Liu L B, Hashi Y, Qin Y P, et al. Development of Automated Online Gel Permeation Chromatography-Gas Chromatograph Mass Spectrometry for Measuring Multiresidual Pesticides in Agricultural Products [J]. J Chromatogr B,2007,845(1):61-68.
- [8] 苏建峰,胡朝阳,陈劲星,等.气相色谱-质谱联用快速检测毛豆中103种农药多残留[J].分析试验室,2009,28(6):84-89.
- [9] 董静,潘玉香,秦亚萍,等.程序升温大体积进样气相色谱-负化学离子源质谱法测定白菜和苹果中103种农药残留[J].色谱,2010,28(7):1186-1195. (责任编辑:顾林玲)

美国大豆种植面积创新高

根据美国农业部6月份作物种植面积调查报告,2017年美国大豆种植面积同比上升7.3%,达到3 620万 hm^2 ,创历史新高。该结果与3月份发布的作物种植面积意向报告基本相同。在被调查的31个州中,24个州大豆种植意愿有所上升或未改变。美国农业部估计,耐除草剂大豆种植面积占大豆种植面积的94%,这一结果与2016年相同。GM大豆种植面积约3 402万 hm^2 。6月18日,约有96%的大豆已种植。

2017年,美国玉米种植面积较上年下降3.3%,至3 677万 hm^2 。在被调查的48个州中,38个州玉米种植意愿有所下降或未改变。GM玉米种植面积占玉米种植面积的92%,与上年相同,种植面积合计约3 381万 hm^2 。抗虫玉米种植面积占比为3%,面积约109万 hm^2 。耐除草剂玉米种植面积占比为12%(2016年为13%),种植面积约441万 hm^2 。耐除草剂和抗虫堆积性状玉米种植面积占比为77%(2016年为76%),种植面积接近2 831万 hm^2 。截至6月4日,约有96%的玉米已种植。

2017年,美国棉花种植面积同比增长19.7%,达到489万 hm^2 。抗虫棉种植面积约24万 hm^2 ,耐除草剂棉花种植面积约53万 hm^2 ,耐除草剂和抗虫堆积性状棉花种植面积约为380万 hm^2 。

2017年,美国高粱种植面积约243万 hm^2 ,同比下降10.5%。水稻种植面积同比下降18.7%,至103.5万 hm^2 。燕麦种植面积下降10.3%,为102.6万 hm^2 。大麦种植面积降幅较大,由2016年123.4万 hm^2 下降至96.1万 hm^2 。油菜种植面积增长幅度达26.1%,为87.4万 hm^2 。花生种植面积为73.5万 hm^2 ,同比增长8.8%。

(顾林玲译自《AGROW》)