

# 超高效液相色谱-串联质谱法快速分析 草莓及其制品中杀虫双残留量

卢晓宇<sup>1</sup>, 王金花<sup>1,\*</sup>, 陈跃<sup>2</sup>, 黄梅<sup>1</sup>, 周琦<sup>1</sup>, 徐超一<sup>1</sup>

(1. 北京出入境检验检疫局食品安全检测中心, 北京 100026

2. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 应用超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS-MS)研究了草莓中杀虫双残留的测定方法。样品用甲醇-水(1:1, V/V)提取, 无需经过任何净化过程; 以等梯度流动相、经ACQUITY UPLC HSS T3超高效液相色谱柱分离; 以电喷雾负离子(ESI<sup>-</sup>)和多反应监测模式(MRM)进行MS测定。结果表明: 杀虫双添加水平为0.05、0.10和0.20mg/kg时, 回收率为65.3%~91.5%; 相对标准偏差为7.8%~11.8%; 方法检出限为3.0μg/kg。本方法仅需约1min的检测时间, 且具有很高的灵敏度和准确度, 能够满足草莓及其制品中残留杀虫双的快速、高灵敏检测分析。  
**关键词:** 杀虫双残留; 草莓及其制品; UPLC-MS-MS

Method for Rapid Detection of Bisultap Residues in Strawberry and Its Products Using Ultra Performance Liquid Chromatography with Electrospray Tandem Mass Spectrometry

LU Xiao-yu<sup>1</sup>, WANG Jin-hua<sup>1,\*</sup>, CHEN Yue<sup>2</sup>, HUANG Mei<sup>1</sup>, ZHOU Qi<sup>1</sup>, XU Chao-yi<sup>1</sup>

(1. Food Safety Inspection Center, Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China;

2. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A ultra performance liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry (UPLC-MS-MS) method was developed for the quantitative determination of bisultap residue in raw strawberry and its processed products. The samples were extracted by methanol-water (1:1, V/V) without any purifying treatments, were separated by ACQUITY UPLC HSS T3 UPLC column with equal gradient mobile phase, and detected by electrospray tandem mass spectrometry with ES<sup>-</sup> and multiple reaction monitoring (MRM) modes. Results showed that the mean recoveries range from 65.3% to 91.5% with relative standard deviations in the range of 7.8%~11.8% when the spiked concentrations of bisultap are 0.05, 0.10 and 0.20 mg/kg respectively, and the limit of detection is 3.0 μg/kg. The detection operation can be completed within 1 minute with high sensitivity and accuracy, and is suitable for the fast qualitative and quantitative detection for bisultap residue in strawberry samples.

**Key words** bisultap residues; strawberry and strawberry products; UPLC-MS-MS

中图分类号: O657.6 S482.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)05-0352-03

杀虫双(bisultap)是2-N,N-二甲氨基-1,3-双(硫代磺酸钠基)丙烷的商品名称, 是一种广泛用于水稻、叶菜、草莓等作物的广谱性沙蚕毒类杀虫剂<sup>[1-2]</sup>。我国制定了大米中杀虫双残留的限量标准为0.2mg/kg<sup>[3]</sup>, 对草莓没有明确的规定。欧盟、美国及日本的“肯定列表制度”也未涉及, 但对外出口的草莓却要求检测杀虫双残留的含量。

检测杀虫双残留的方法, Arlington用氯化镍溶液

催化, 使杀虫双转化成沙蚕毒素, 然后用示波极谱进行检测<sup>[4]</sup>, 国内也有衍生为沙蚕毒素但通过气相色谱-质谱仪检测的方法<sup>[5]</sup>, 而程雪梅<sup>[6]</sup>、赵红<sup>[7]</sup>等则用甲烷反应气的GC-MS-CI<sup>+</sup>法检测, 其他的诸如GC-TSD法<sup>[8]</sup>、GC-PFPD法<sup>[9-10]</sup>、HPLC法<sup>[11]</sup>以及电化学法<sup>[12]</sup>也有报道。但大量的衍生步骤不仅费时而且影响检测的准确性, 方法检出限也无法适应现今的检测要求。应用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS-MS)检测的方法未见报道。本研

收稿日期: 2007-10-10

作者简介: 卢晓宇(1981-), 男, 工程师, 研究方向为食品安全。E-mail: luxiaoyu@bjciq.gov.cn

\*通讯作者: 王金花(1968-), 女, 博士, 研究方向为食品分析。E-mail: wangjh@bjciq.gov.cn



杀虫双在水溶液中能形成离子化, 适合ESI 电离模式。由于结构中含有易电离的 $\text{Na}^+$ , 在流动相的作用下易形成带负电荷的基团, 故实验采用ESI<sup>-</sup>模式, 对一级质谱的毛细管电压、锥孔电压、离子源温度、去溶剂气流量和二级质谱的碰撞器电压等条件进行了优化, 定量分析在多反应监测模式下完成。

#### 2.4 标准曲线和方法检出限

标准曲线的制备: 准确称取5.0g 空白样品, 按“1.3”方法进行处理, 获取基质溶液作为溶剂, 配置标准系列溶液, 浓度为5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ , 以所得响应值(峰面积)Y 与浓度X 进行回归分析。结果表明, 线性关系良好, 杀虫双的回归曲线为 $Y=3.4X-12.9$ , 线性相关系数为0.9973。

用甲醇直接作为溶剂配置标准系列溶液到上述浓度, 杀虫双的线性相关系数为0.9982, 同样符合实验要求。

方法的检出限(limit of detection, LOD)是依据基质标准溶液浓度为5.0 $\mu\text{g/L}$ 时的3 倍信噪比值测得的。则检测5.0g 草莓样品中杀虫双的 LOD 为3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

#### 2.5 方法的回收率与精密度

在三组各9 个空白草莓样品中分别加入250、500 和1000 $\mu\text{l}$  的100.0 $\mu\text{g/L}$  的杀虫双标准溶液, 按“1.3”方法进行处理测定, 计算回收率和精密度。测定结果表明, 杀虫双平均回收率为76.1%~81.4%; 9 次平行测定的相对标准偏差分别为7.8%~11.8%, 均满足定量分析要求, 结果见表2。

表2 回收率及精密度测定结果(n=9)  
Table 2 Results of recoveries and precisions (n=9)

组分	添加水平( $\mu\text{g/kg}$ )	回收率(%)	相对标准偏差(%)
杀虫双	50.0	79.7	11.8
	100.0	76.1	7.8
	200.0	81.4	8.0

## 2.6 样品测定

### 2.6.1 定性分析

样品溶液和标准溶液均按UPLC-MS-MS 条件分别进行测定。进行样品测定时, 如果检出的色谱峰的保留

时间与基质标准中杀虫双相一致, 并且所选择的对应的三对离子对的丰度比相一致, 则可判定为样品中存在杀虫双。

### 2.6.2 定量分析

本实验采用外标法定量。为减少基质对定量测定的影响, 用空白样品提取液配制基质标准工作液, 制定标准工作曲线, 并严格控制进样量使所测样品中目标化合物的响应值在上述线性范围以内。

应用所建立的方法, 已对上百份草莓及草莓酱等样品进行了杀虫双残留的测定, 结果在多份样品中检出了杀虫双, 含量为0.026~0.580 $\text{mg/kg}$ 。

上述结果表明, 本方法灵敏度高、选择性好, 前处理方法简单、无需净化, 回收率高且非常稳定, 同时线性关系、回收率和重现性等方法学指标良好, 特别是分析时间极短(仅需约1min), 是一种高效、快速的适于草莓及其制品中杀虫双残留定性、定量分析的方法。

#### 参考文献:

- [1] 张晓波. 气相色谱-质谱法分析鉴定鱼体内杀虫双[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(9): 633-635.
- [2] 许淑琼, 陈福林. 天然木醋液在大棚草莓上的应用初报[J]. 西南园艺, 2003, 31(3): 24.
- [3] GB 14928.12-4 大米中杀虫双最大残留限量标准[S].
- [4] AOAC. Official methods of analysis of the association of Official Analytical Chemists[S]. Arlington: U. S. The Association of Official Analytical Chemists, 1990.
- [5] 王燕军. 杀虫双的检验和质谱解析[J]. 刑事技术, 2000(4): 16-17.
- [6] 程雪梅, 张雪曼, 苏青云. 气相色谱-质谱法测定荔枝、龙眼中杀虫双残留量[J]. 分析测试学报, 2006, 25(s1): 116-117; 119.
- [7] 赵红, 朱翠山, 王培荣, 等. MS-MS 检测杀虫双根施后对棉籽的污染[J]. 分析测试学报, 2004, 23(9): 233-234.
- [8] 刘颖. GC/TSD法检验杀虫双[J]. 刑事技术, 2003(5): 26-27.
- [9] 邱月明, 庄无忌. 化学反应-气相色谱法测定蔬菜中杀虫双残留量[J]. 分析化学, 1994, 22(9): 899-901.
- [10] 应剑波, 谢伟宏. GC-PPFD法测定血中的杀虫双[J]. 刑事技术, 2006(1): 39-40.
- [11] 许来威, 张雪冰, 邢红. 杀虫双水剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2001, 40(2): 16-17.
- [12] 刘新华, 李春玲, 侯志强, 等. 农药杀虫双的测定及电极反应机理研究[J]. 山东化工, 2001, 30(5): 49-50.