

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.04.004

超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法 测定花生中4种黄曲霉毒素和11种农药残留

胡巧茹, 丛中笑, 沙美兰, 曹鹏*, 梁君妮, 李晓玉, 关丽丽, 谢爽

(烟台出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 山东 烟台 264000)

摘要:建立了花生样品中4种黄曲霉毒素(黄曲霉毒素 B₁、黄曲霉毒素 B₂、黄曲霉毒素 G₁、黄曲霉毒素 G₂)和11种农药残留(啉虫脒、乙草胺、多菌灵、克百威、毒死蜱、苯醚甲环唑、烯酰吗啉、吡虫啉、啉霉胺、戊唑醇、噻虫嗪)的超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(UPLC-HRMS)。样品经乙腈-水-乙酸提取液(84:15:1, 体积比)提取, 1.0 g 硫酸镁、100 mg PSA 与 400 mg C₁₈ 硅胶混合体系净化后进行检测。采用 Hypersil Gold C₁₈ 柱(100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm)分离, 用 UPLC-HRMS 进行检测。结果显示, 4种黄曲霉毒素和11种农药残留各自的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于0.996, 方法定量下限为0.25~1.0 μg/kg, 样品的加标回收率为79.4%~120%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为4.2%~10%。该方法的灵敏度高、结果准确、可靠, 能够实现对花生样品中4种黄曲霉毒素和11种农药残留含量的同时检测。

关键词: 高分辨质谱; 花生; 黄曲霉毒素; 农药残留

中图分类号: O657.63; F767.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)04-0396-07

Determination of 4 Aflatoxins and 11 Pesticide Residues in Peanut by Ultrahigh Performance Liquid Chromatography – Quadrupole/Electrostatic Field Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry

HU Qiao-ru, CONG Zhong-xiao, SHA Mei-lan, CAO Peng*, LIANG Jun-ni, LI Xiao-yu, GUAN Li-li, XIE Shuang

(Technology Center of Yantai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yantai 264000, China)

Abstract: A method was developed for the determination of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues in peanut by ultrahigh performance liquid chromatography – quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC – HRMS). The samples were extracted with acetonitrile – water – acetic acid (84 : 15 : 1, by volume), and the extracts were cleaned up with 1.0 g MgSO₄, 100 mg PSA and 400 mg C₁₈. The analytes were separated on a Hypersil Gold C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm), and quantified by UPLC – HRMS. Results showed that 4 aflatoxins and 11 pesticide residues had good linear relationships in their respective mass concentration ranges with their correlation coefficients (r^2) more than 0.996. The limits of quantitation (LOQs) of the method ranged from 0.25 μg/kg to 1.0 μg/kg. The spiked recoveries for 4 aflatoxins and 11 pesticide residues at three spiked levels ranged from 79.4% to 120% with relative standard deviations (RSD, $n=6$) of 4.2% – 10%. With the advantages of high sensitivity and reliability, the method was suitable for the simultaneous determination of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues in peanut.

Key words: high resolution mass spectrometry (HRMS); peanut; aflatoxins; pesticide residues

花生是我国重要的粮油和经济作物之一, 我国的花生和花生油的总产量在世界上遥遥领先, 并成为花生出口大国。但近年来国内花生出口形势并不乐观, 频频遭遇国外利用黄曲霉毒素、农残超标等设置的技术性壁垒, 这对检测技术的准确性和通用性提出了挑战。

收稿日期: 2018-09-20; 修回日期: 2018-10-30

基金项目: 山东检验检疫局科研计划项目 (SK201712); 国家重点研发计划“国家质量基础的共性技术研究与应用”重点专项 (2017YFF0211100)

* 通讯作者: 曹鹏, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: sdytc@163.com

黄曲霉毒素(Aflatoxins)具有极强毒性,是对人类健康危害极为突出的一类真菌毒素,人摄入可引起致畸、致癌和致突变,是食品安全和公共卫生的一大威胁^[1-2]。黄曲霉毒素主要是由黄曲霉群的黄曲霉和寄生曲霉真菌产生,主要包括黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂及黄曲霉毒素 B₁、B₂在体内经过羟化衍生而成的代谢产物黄曲霉毒素 M₁、M₂等10多种^[3]。花生是最容易受黄曲霉毒素污染的农产品之一,黄曲霉对其有极高的亲和性^[4],世界卫生组织及各国均加强对花生及其制品中黄曲霉毒素的检测工作,并制订了严苛的黄曲霉毒素 B₁及总量(包括 B₁、B₂、G₁、G₂)的限量要求,因此,关注花生中黄曲霉毒素(B₁、B₂、G₁、G₂)污染具有重要意义。此外,花生在生产、运输过程中易受病虫害的侵袭,需要使用多种农药加以防治,从而导致花生中农药残留超标的现象频频出现,也造成我国出口花生遭扣留和退运情况时有发生,农药残留问题已成为我国花生出口的另一关键限制因素^[5-6]。

目前,花生中的黄曲霉毒素检测主要采用免疫亲和柱净化、酶联免疫法、薄层色谱法、高效液相色谱法及高效液相色谱-串联质谱法^[7-8]等。花生中的农药残留检测主要有凝胶渗透色谱^[9-10]、基质固相分散萃取^[11-12]、QuEChERS等方法净化,液相色谱、液相色谱-串联质谱、气相色谱、气相色谱-质谱等检测^[13-14]。这些黄曲霉毒素和农药残留的检测方法相对较为独立,不能实现同时检测;且对基质的抗干扰能力不足,易出现假阳性。因此建立花生中这两类常见污染物的同时快速高效处理和准确定量检测的方法十分必要。静电场轨道阱高分辨质谱(Orbitrap mass spectrometry)具有高通量、高选择性、高灵敏度等优势,且抗基体干扰能力强,适用于多种目标化合物的筛查和确证分析。近年来,基于液相色谱-高分辨质谱联用的分析技术越来越多应用于食品中兽药、农药残留及非法添加物质的多组分测定,在食品中真菌毒素^[15-16]的检测方面也渐见研究发展趋势。但采用高分辨质谱法同时检测真菌毒素和农药残留的研究鲜见报道,谢刚等^[17]采用高分辨质谱检测玉米中的真菌毒素和农药残留,前处理未经净化过程,直接提取、稀释后进行分析;彭晓俊等^[18]采用高分辨质谱测定陈皮样品中6种真菌毒素和3种农药残留。但花生中这两类污染物的同时检测在基质干扰、目标化合物检测范围、提取净化方式等方面亟需进一步研究。

本研究运用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-HRMS)测定花生中黄曲霉毒素和农药残留。样品经乙腈-水-乙酸(84:15:1,体积比)提取、PSA与C₁₈硅胶混合体系净化后,正离子模式下使用含0.1%(体积分数)的甲酸水溶液和甲醇为流动相梯度洗脱,采用Thermo Hypersil Gold C₁₈柱(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm)分离,高分辨质谱定性定量检测。该方法准确高效,重现性好,可实现对花生中4种黄曲霉毒素和11种农药残留的同时测定,能满足日常检测要求且适合大批量样品的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪Q-Exactive(ThermoFisher Scientific公司); UltiMate 3000快速液相色谱仪(ThermoFisher Scientific公司); 3K15离心机(德国Sigma公司); DL-5C低速大容量离心机(上海安亭科学仪器厂); OA-SYS氮吹仪(美国Organomation公司); Milli-Q超纯水纯化系统(美国Millipore公司); 涡旋混合器(德国IKA公司); 0.2 μm PTFE膜针头过滤器(PALL公司)。

黄曲霉毒素 B₁(AFB₁)、黄曲霉毒素 B₂(AFB₂)、黄曲霉毒素 G₁(AFG₁)、黄曲霉毒素 G₂(AFG₂)标准溶液(浓度为0.5~2 μg/mL, Trilogy公司); 啶虫脒、乙草胺、多菌灵、克百威、毒死蜱、苯醚甲环唑、烯酰吗啉、吡虫啉、嘧霉胺、戊唑醇、噻虫嗪(农业部环境保护科学监测所, 1 000 mg/L); 乙腈、甲醇(色谱纯, 德国Merck公司); 甲酸(HPLC级, 美国Sigma公司); 乙酸(色谱纯, 天津科密欧公司); 无水硫酸镁、无水乙酸钠(优级纯, 天津科密欧公司); PSA填料(40 μm)、C₁₈硅胶(40 μm)购自美国Agilent公司。

1.2 样品处理

样品经粉碎(过20目筛)混匀后,准确称取2.00 g样品置于聚丙烯具塞离心管中,加入10 mL乙腈-水-乙酸提取液(84:15:1),涡旋混匀1 min,加入1.0 g硫酸镁、0.3 g无水乙酸钠后,立即振荡1 min,4℃下以5 000 r/min离心5 min使固液分离。转移上清液,并加入1.0 g硫酸镁、100 mg

PSA 与 400 mg C₁₈ 硅胶混合体系进行分散固相萃取净化, 涡旋振荡 1 min 后, 于 5 000 r/min 离心 5 min, 取 5 mL 上清液于 40 °C 水浴中氮吹至干, 加入甲醇-水(50 : 50) 溶液定容至 1 mL, 充分混匀后, 过 0.22 μm 滤膜, 进样分析。

1.3 仪器条件

液相色谱条件: Thermo Hypersil Gold C₁₈ 柱(100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm); 柱温 40 °C; 进样量 10 μL。流动相: A 为含 0.1% (体积分数) 甲酸的水溶液, B 为甲醇, 流速: 0.35 mL/min。梯度洗脱条件: 0~0.8 min, 2% B; 0.8~3 min, 2%~24% B; 3~4 min, 24% B; 4~6 min, 24%~95% B; 6~9 min, 95% B; 9~9.5 min, 95%~2% B; 9.5~12 min, 2% B。

质谱条件: 加热电喷雾离子源(HESI) 温度为 350 °C; 毛细管电压为 3.5 kV; 离子传输管温度为 320 °C; 鞘气流速为 40 unit, 辅助气流速为 10 unit; Full ms/dd - ms² 扫描模式; 采集范围为 100~600 m/z, 正离子采集; 一级质谱分辨率为 70 000 FWHM, 二级质谱分辨率为 17 500 FWHM; 归一化碰撞能量(NCE) 为 30、45、60 eV。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

2.1.1 提取条件的选择 本研究目标待测物为脂溶性物质, 易溶于乙腈、甲醇和氯仿等有机溶剂, 其中乙腈极性适中, 溶解性好, 可以提取黄曲霉毒素和大多数非极性和部分极性农药残留, 并可促使蛋白质变性沉淀以提高提取效率, 因此选用乙腈(或乙腈体系) 作为提取剂。在参考文献的基础上^[15], 对比了乙腈、乙腈-水(84 : 16)、乙腈-水(70 : 30) 溶液的提取效果, 发现乙腈的体积分数为 84% 时, 提取效果最好。据文献报道^[19-20], 酸性条件可增强提取液的提取效果, 对比了在提取溶剂中加入 1% 乙酸和不加乙酸的提取效果, 结果表明, 加 1% 乙酸后的提取效果更好, 因此实验最终选择体积比为 84 : 15 : 1 的乙腈-水-乙酸作为提取液。

2.1.2 净化剂的选择 HRMS 的分辨率高、抗干扰能力强, 能有效避免假阳性^[21], 且对样品的净化处理要求相对较低。考虑到复杂的样品基质会对色谱柱以及质谱检测器等造成污染, 缩短其寿命, 本研究对样品提取液进行进一步净化处理。常用的净化剂有乙二胺-N-丙基硅烷(PSA) 和 C₁₈(或十八烷基硅烷键合相吸附剂(ODS))。其中 PSA 常用于去除提取液中的有机酸、脂肪酸、糖类等物质, 而 C₁₈ 通过非极性相互作用, 可以有效去除提取液中的脂类物质。使用基质匹配标准工作液制备工作曲线进行校正, 对比了 C₁₈ 和 PSA 处理样品后各目标待测物的加标回收率, 结果表明 C₁₈ 和 PSA 对目标待测物均无显著吸附, 回收率相差不大, 为取得更好的净化效果, 本实验选用 C₁₈ 和 PSA 组合体系作为净化吸附剂。

2.1.3 样品定容溶液的选择 样品定容溶液直接影响黄曲霉毒素和农药残留在色谱柱中的分离行为和离子化效率, 为了选择最佳的定容溶液, 分别选取甲醇以及不同体积比(80 : 20、60 : 40、50 : 50) 甲醇-水作为样品的定容液进行考察。实验发现, 采用纯有机相定容时, 部分目标待测物的响应、峰形差, 而加入一定比例的水相后, 目标待测物的响应增强, 且峰形变好, 分离度增高。当甲醇和水比例为 50 : 50 时, 各待测组分的峰形较好, 因此实验选用体积比为 50 : 50 的甲醇-水作为定容溶液。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择 对比了 Thermo Hypersil Gold C₁₈(100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm) 超高效色谱柱与普通 C₁₈ 柱的分析效果。结果表明, Hypersil Gold C₁₈ 柱的分离效果、峰形等均优于普通 C₁₈ 柱, 因此实验选用 Hypersil Gold C₁₈(100 mm × 2.1 mm, 1.9 μm) 柱进行分离。

2.2.2 流动相的优化 考察了甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1% 甲酸水溶液分别作为流动相, 对 4 种黄曲霉毒素和 11 种农药残留质谱响应的影响, 结果显示, 相比于甲醇-水, 以乙腈-水为流动相时, 毒死蜱的响应明显偏低, 在 HESI⁺ 电离模式下, 加入甲酸可提高正离子目标物的离子化效率, 从而进一步提高方法的响应值和灵敏度。因此实验最终选取甲醇-0.1% 甲酸水溶液作为流动相, 通过优化梯度洗脱程序, 目标待测物得到了最佳分离。4 种黄曲霉毒素和 11 种农药残留混合标准溶液的提取离子流色谱图见图 1。

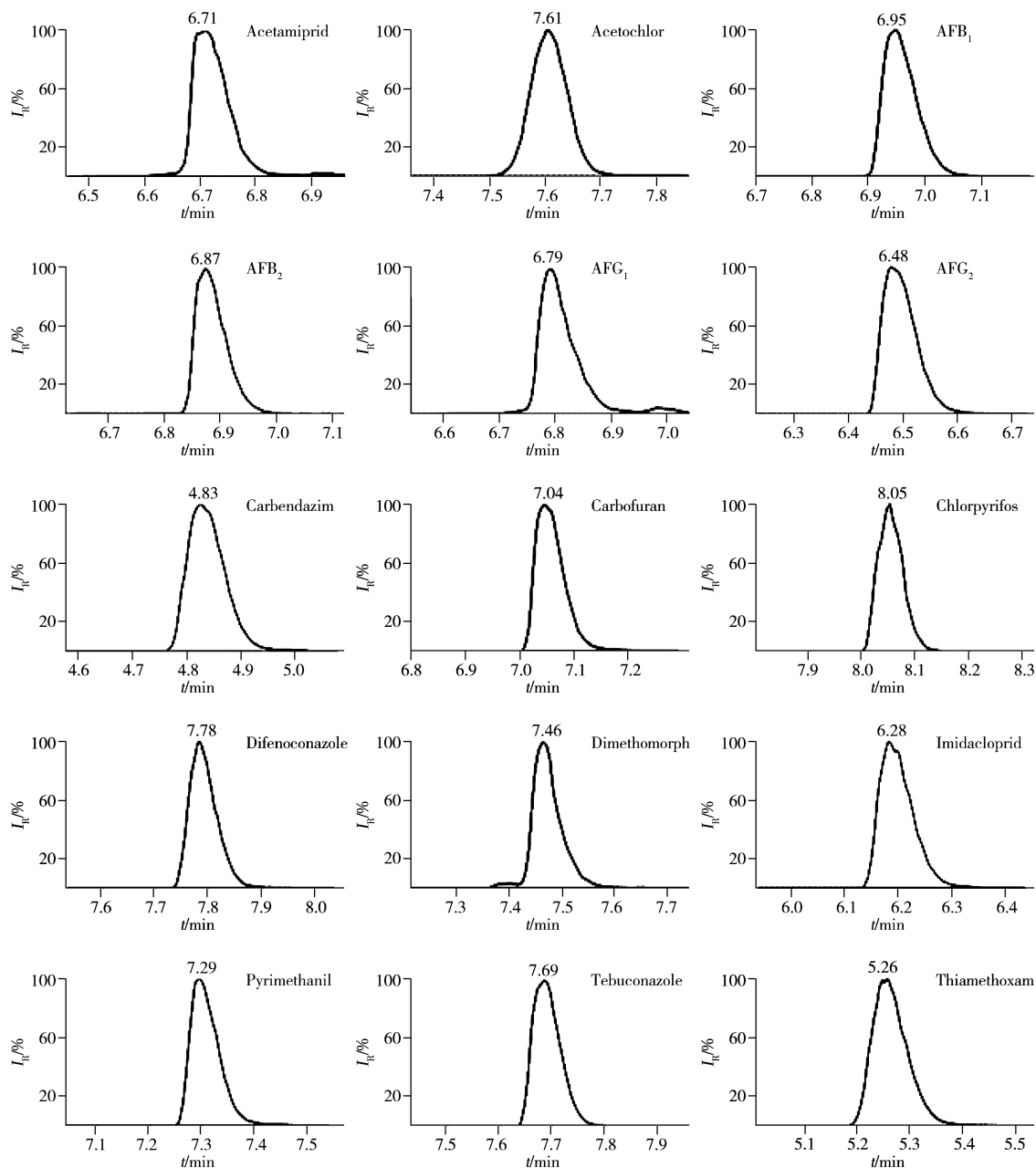


图1 4种黄曲霉毒素和11种农药残留混合标准溶液的提取离子流色谱图

Fig. 1 Extracted ion chromatograms of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues mixed standard solution
the extracted ion of analyte was corresponding to the theoretical mass in Table 1

2.3 质谱条件的优化

黄曲霉毒素和农药残留在正离子扫描过程中均形成加氢准分子离子峰，进而在碰撞时碎裂生成子离子，其中黄曲霉毒素在负离子扫描过程中也会失去质子产生 $[M - H]^-$ 的分子离子，但响应值比正模式低，因此本实验采用正离子扫描模式进行检测。首先在分辨率(R)为70 000下对15种目标物进行一级质谱全扫描，根据目标化合物一级母离子精确质量数进行定性筛查和定量检测。使用高分辨质谱检测目标化合物的精确质量数对于同时准确定性和定量非常重要，因此将理论精确质量数与实际测量精确质量数的误差控制在 5×10^{-6} 范围内，以保证质谱数据具有良好的质量准确度。当母离子强度达到设定阈值(1×10^6)时，自动触发二级质谱扫描，得到的二级碎片离子信息，可结合一级母离子精确质量数和保留时间对目标化合物做进一步确证。4种黄曲霉毒素和11种农药残留的精确质量数、质量准确度误差及保留时间见表1。

2.4 基质效应

考虑到样品中会存在一定的基质效应，本实验对花生样品中的4种黄曲霉毒素和11种农残的基质

效应进行了考察,并以目标物在空白基质液中的峰面积与溶剂中峰面积的百分比来评估基质效应,当比值接近100%时,表明无明显的基质效应,而高于100%说明有基质增强效应,低于100%则说明有基质抑制效应^[16]。结果显示,15种目标待测物的基质效应为60.1%~131.3%,表明目标检测物在花生基质中存在一定的基质增强或抑制效应,其中AFG₁的基质增强效应较强,吡虫啉、噻虫嗪的基质抑制效应较强。为保证方法的准确度,本实验采用基质匹配标准溶液校正方法进行定量分析和计算。

表1 4种黄曲霉毒素和11种农药残留的精确质量数、质量准确度误差及保留时间
Table 1 Accurate masses, mass accuracy error and retention times of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues

Compound	ESI mode	Ion mode	Theoretical mass (<i>m/z</i>)	Measured mass (<i>m/z</i>)	Mass accuracy error (10 ⁻⁶)	Retention time (min)
Acetamiprid	Positive	[M + H] ⁺	223.074 50	223.074 07	-1.94	6.47
Acetochlor	Positive	[M + H] ⁺	270.125 53	270.125 00	-1.96	7.59
AFB ₁	Positive	[M + H] ⁺	313.070 66	313.070 28	-1.21	6.93
AFB ₂	Positive	[M + H] ⁺	315.086 31	315.085 97	-1.09	6.86
AFG ₁	Positive	[M + H] ⁺	329.065 58	329.065 19	-1.20	6.77
AFG ₂	Positive	[M + H] ⁺	331.081 23	331.081 02	-0.62	6.69
Carbendazim	Positive	[M + H] ⁺	192.076 75	192.076 23	-2.69	4.81
Carbofuran	Positive	[M + H] ⁺	222.112 47	222.112 17	-1.36	7.04
Chlorpyrifos	Positive	[M + H] ⁺	349.933 56	349.933 29	-0.78	8.04
Difenoconazole	Positive	[M + H] ⁺	406.071 97	406.071 87	-0.25	7.77
Dimethomorph	Positive	[M + H] ⁺	388.131 01	388.130 49	-1.33	7.45
Imidacloprid	Positive	[M + H] ⁺	256.059 58	256.059 27	-1.23	6.17
Pyrimethanil	Positive	[M + H] ⁺	200.118 22	200.117 74	-2.41	7.29
Tebuconazole	Positive	[M + H] ⁺	308.152 42	308.152 16	-0.84	7.67
Thiamethoxam	Positive	[M + H] ⁺	292.026 56	292.026 15	-1.39	5.23

2.5 方法学考察

2.5.1 线性关系、检出限及定量下限 采用空白的花生基质溶液,准确配制不同质量浓度的黄曲霉毒素和农药混合标准工作液,经高分辨质谱检测,以色谱峰面积(*Y*)为纵坐标,对照溶液的质量浓度(*X*, μg/L)为横坐标绘制标准曲线。由于高分辨质谱使用目标物的精确质量数提取,基线噪音很低,信噪比往往无穷大,因此本实验采用向空白样品中逐级降低加标浓度,以各目标物在线性范围中满足回收率在60%~120%区间内的最低浓度为方法的质量下限(LOQ)。结果表明,4种黄曲霉毒素和11种农药在相应浓度范围内呈良好的线性关系,相关系数(*r*²)均大于0.996,定量下限为0.25~1.0 μg/kg,可满足检测要求。表2为4种黄曲霉毒素和11种农药残留的线性范围、线性方程、相关系数(*r*²)及定量下限。

表2 4种黄曲霉毒素和11种农药残留的线性范围、线性方程、相关系数(*r*²)及定量下限
Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients(*r*²) and limits of quantitation(LOQ) of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues

Compound	Linear range(μg/L)	Linear equation	<i>r</i> ²	LOQ(μg/kg)
Acetamiprid	1~20	$Y = 1.141 \times 10^7 X + 1.256 \times 10^6$	0.999 7	1.0
Acetochlor	1~20	$Y = 6.306 \times 10^6 X - 8.63 \times 10^5$	0.999 6	1.0
AFB ₁	1~20	$Y = 1.364 \times 10^7 X - 2.326 \times 10^6$	0.997 8	1.0
AFB ₂	0.25~5.0	$Y = 1.369 \times 10^7 X - 1.001 \times 10^6$	0.998 3	0.25
AFG ₁	1~20	$Y = 5.718 \times 10^6 X + 2.059 \times 10^6$	0.997 0	1.0
AFG ₂	0.25~5.0	$Y = 6.797 \times 10^6 X - 3.747 \times 10^5$	0.996 5	0.25
Carbendazim	1~20	$Y = 6.542 \times 10^6 X + 7.928 \times 10^5$	0.999 6	1.0
Carbofuran	1~20	$Y = 1.195 \times 10^7 X - 2.773 \times 10^6$	0.996 3	1.0
Chlorpyrifos	1~20	$Y = 2.925 \times 10^6 X - 7.845 \times 10^5$	0.997 5	1.0
Difenoconazole	1~20	$Y = 3.578 \times 10^6 X + 1.138 \times 10^6$	0.999 3	1.0
Dimethomorph	1~20	$Y = 4.652 \times 10^6 X + 6.702 \times 10^5$	0.999 4	1.0
Imidacloprid	1~20	$Y = 3.083 \times 10^6 X - 7.52 \times 10^5$	0.999 6	1.0
Pyrimethanil	1~20	$Y = 4.582 \times 10^7 X + 1.58 \times 10^6$	0.999 5	1.0
Tebuconazole	1~20	$Y = 5.723 \times 10^6 X + 6.06 \times 10^5$	0.999 5	1.0
Thiamethoxam	1~20	$Y = 3.846 \times 10^6 X - 1.761 \times 10^5$	0.999 9	1.0

2.5.2 回收率与相对标准偏差 取空白花生样品,分别添加低、中、高3个不同浓度水平的混合标准溶液,按“1.2”进行样品前处理,每个水平重复测定6次,计算其回收率和相对标准偏差(RSD)。15种目标化合物的回收率为79.4%~120%,RSD为4.2%~10%(见表3)。方法的准确度和精密度可满足

花生中黄曲霉毒素和农药残留日常监测的要求。

表3 4种黄曲霉毒素和11种农药的加标回收率及相对标准偏差(n=6)

Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations(RSD) of 4 aflatoxins and 11 pesticide residues(n=6)

Compound	Spiked(μg/kg)	Recovery(%)	RSD(%)
Acetamiprid	1, 2, 10	81.6, 93.5, 101	6.2, 6.3, 5.2
Acetochlor	1, 2, 10	90.2, 79.4, 101	9.4, 7.1, 6.1
AFB ₁	1, 2, 10	85.3, 91.6, 99.4	6.5, 8.0, 4.9
AFB ₂	0.25, 0.5, 2.5	89.1, 90.3, 87.8	8.6, 6.7, 7.2
AFG ₁	1, 2, 10	99.6, 114, 110	8.5, 6.4, 4.6
AFG ₂	0.25, 0.5, 2.5	94.4, 83.6, 120	8.6, 5.4, 4.2
Carbendazim	1, 2, 10	79.7, 94.7, 91.0	10, 6.7, 6.3
Carbofuran	1, 2, 10	87.5, 84.7, 116	4.7, 4.3, 9.7
Chlorpyrifos	1, 2, 10	80.0, 89.0, 113	9.3, 5.3, 5.8
Difenoconazole	1, 2, 10	96.5, 81.6, 120	7.7, 7.5, 5.1
Dimethomorph	1, 2, 10	96.1, 84.2, 119	5.0, 4.6, 4.2
Imidacloprid	1, 2, 10	92.7, 99.6, 101	7.6, 10, 4.4
Pyrimethanil	1, 2, 10	98.7, 104, 108	8.4, 8.7, 6.8
Tebuconazole	1, 2, 10	94.6, 87.6, 112	7.0, 5.2, 4.6
Thiamethoxam	1, 2, 10	95.3, 91.7, 95.6	8.4, 5.2, 5.3

2.6 实际样品的分析

采用本文建立的方法对38份花生样品进行分析,其中5份样品检出AFB₁,含量为8.14~213.06 μg/kg,12份样品检出毒死蜱,含量为15.38~50.03 μg/kg。以一份同时检出AFB₁和毒死蜱的花生样品为例,提取离子流色谱图及二级质谱图见图2、3,并通过比较待测溶液与标准溶液的谱图定性目标待测物。

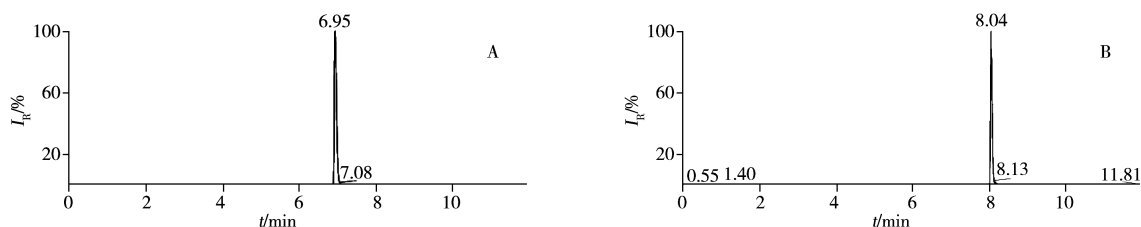


图2 阳性样品中AFB₁(A)和毒死蜱(B)的提取离子流色谱图

Fig. 2 Extracted ion chromatograms of AFB₁(A) and chlorpyrifos(B) in the positive sample

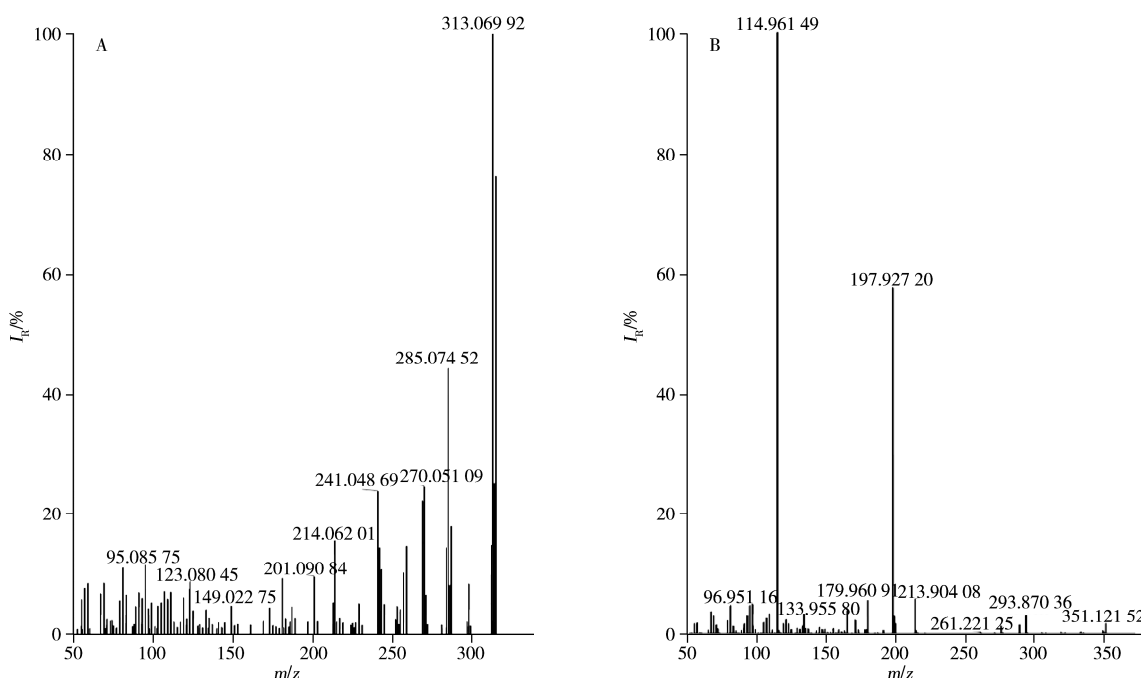


图3 阳性样品中AFB₁(A)及(B)的二级质谱图

Fig. 3 MS² spectra of AFB₁(A) and chlorpyrifos(B) in the positive sample

3 结 论

本研究采用 UPLC - HRMS 成功实现了花生中 4 种黄曲霉毒素和 11 种农药残留的同时快速定性和定量分析。高分辨质谱确保了复杂样品中基质干扰的消除,显著提高了目标物定性和定量结果的准确性。该方法快速、灵敏、准确,可满足花生中黄曲霉毒素和农药残留的日常监测需求。

参考文献:

- [1] Hao Y, Gong X M, Dong J, Sun J. *Cereal Feed Ind.* (郝莹, 官小明, 董静, 孙军. 粮食与饲料工业), **2011**, 12(11): 22 - 23.
- [2] Li J M, Gu L H, Long Y. *Pharm. Today*(栗建明, 顾利红, 隆颖. 今日药学), **2017**, 27(7): 460 - 462.
- [3] Lu Z X, Wu S L, Sun C P. *Biotechnol. Bull.* (路子显, 伍松陵, 孙长坡. 生物技术通报), **2010**, (11): 56 - 61.
- [4] Duan S F, Hu W G, Dai L X. *Chin. Agric. Sci. Bull.* (段淑芬, 胡文广, 戴良香. 中国农学通报), **2006**, 22(6): 95 - 98.
- [5] Liu R W, Yao H J, Dong G K, Zhang Q H. *J. Peanut Sci.* (刘若微, 姚晗珺, 董国堃, 章强华. 花生学报), **2007**, 36(4): 7 - 11.
- [6] Ding X X, Li P W, Zhou H Y, Bai Y Z, Yin N R. *Chin. J. Oil Crop Sci.* (丁小霞, 李培武, 周海燕, 白艺珍, 印南日. 中国油料作物学报), **2011**, 33(2): 180 - 184.
- [7] Zheng C M, Zhang Y, Wang X S, Xie G, Zhang G M. *J. Instrum. Anal.* (郑翠梅, 张艳, 王松雪, 谢刚, 张广民. 分析测试学报), **2012**, 31(4): 383 - 389.
- [8] Hu W Y, Xu L, Yang J, Ling R. *Chin. J. Chromatogr.* (胡文彦, 许磊, 杨军, 凌睿. 色谱), **2014**, 32(2): 133 - 138.
- [9] Wang J H, Cai F, Wang Y L, Wang X L. *Food Addit. Contam.*, **2009**, 26(3): 333 - 339.
- [10] Ma J F, Liu X, Zhao Z Q, Wu C, Xu Z Q, Wang M L. *Chem. Anal. Meterage*(马金凤, 刘雪, 赵志强, 吴成, 许志强, 王明林. 化学分析计量), **2012**, 21(4): 43 - 46.
- [11] Wang X P, Li P W, Zhang W, Zhang Q, Ma F, Yu L, Wang L. *J. Sep. Sci.*, **2012**, 35(13): 1634 - 1643.
- [12] Yu H, Shi J W, Zhao P. *Food Sci.* (于辉, 史俊稳, 赵萍. 食品科学), **2010**, 31(22): 427 - 430.
- [13] Li L Y, Wu H, Xu X M, Lin H, Huang X D, Zheng S N, Liu X Y, Xu D H. *J. Instrum. Anal.* (李凌云, 吴华, 许晓敏, 林桓, 黄晓冬, 郑姝宁, 刘新艳, 徐东辉. 分析测试学报), **2017**, 36(4): 502 - 506.
- [14] Zhu J G, Li P W, Zhang W, Sun X M, Yang Q Q, Zhang Q, Zhang Z W, Ding X X. *J. Instrum. Anal.* (朱建国, 李培武, 张文, 孙晓曼, 杨青青, 张奇, 张兆威, 丁小霞. 分析测试学报), **2016**, 35(9): 1087 - 1093.
- [15] Li R, He C M, Yang L Q, Wang Y, Zhang P J, Gao Y Q. *Chin. J. Chromatogr.* (李蓉, 何春梅, 杨璐齐, 王勇, 张朋杰, 高永清. 色谱), **2017**, 35(8): 808 - 815.
- [16] Ye J, Wu Y, Xin Y Y, Zhou M H, Xie G, Wang X S. *J. Instrum. Anal.* (叶金, 吴宇, 辛媛媛, 周明慧, 谢刚, 王雪松. 分析测试学报), **2017**, 36(4): 449 - 456.
- [17] Xie G, Ye J, Wu Y, Wang X S, Wang S. *J. Chin. Cereals Oils Assoc.* (谢刚, 叶金, 吴宇, 王雪松, 王硕. 中国粮油学报), **2018**, 33(3): 126 - 133.
- [18] Peng X J, Zeng L Z, Wu C C, Liang W H. *J. Instrum. Anal.* (彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 梁伟华. 分析测试学报), **2017**, 36(6): 738 - 743.
- [19] Hinojo M J, Medina A, Valle - Algarra F M, Gimeno - Adelantado J V, Jimenez M, Matro R. *Food Microbiol.*, **2006**, 23(2): 119 - 127.
- [20] Chen J B, Dong L N, Liu J, Lu L, Zhao M M, Ding H, Wang X H, Hu D J, Zhou Y X. *Food Sci.* (陈建彪, 董丽娜, 刘娇, 路磊, 赵明明, 丁华, 王小红, 胡定金, 周有祥. 食品科学), **2014**, 35(11): 286 - 291.
- [21] Kaufmann A. *TrAC. Trends Anal. Chem.*, **2014**, 63: 113 - 128.

(责任编辑: 龙秀芬)