

衍生化结合分散固相萃取 – UPLC – MS/MS 法 测定果品中 EBDCs 类农药残留

徐国锋, 聂继云*, 李海飞, 闫 震, 叶孟亮

(中国农业科学院果树研究所, 农业部果品质量安全风险评估实验室(兴城), 农业部果品及苗木质量监督检验测试中心(兴城), 辽宁兴城 125100)

摘 要: 建立了果品中乙撑双二硫代氨基甲酸酯(盐)类(简称 EBDCs)残留的液质串联确证快速检测方法。果品样品中的 EBDCs 经碘甲烷甲基衍生化后用分散固相萃取(QuEChERS)提取和净化, 利用超高效液相色谱—串联质谱(UPLC – MS/MS)在多反应离子监测模式下进行检测, 采用基质匹配标准曲线校正, 外标法定量。以碎片离子对 m/z 241.1/117.1、 m/z 241.1/193.0 进行定性分析、 m/z 241.1/134.0 进行定量分析。结果表明, 代森锌、代森锰、代森锰锌、代森钠和代森联的甲基化衍生产物亚乙基 – 1,2 – 双二硫代氨基甲酸酯在不同水果中具有不同的基质效应; 在 $0.005 \sim 1.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以二硫化碳计) 之间具有良好的线性关系, 相关系数为 $0.9948 \sim 0.9996$ 。在苹果、桃、葡萄、柑橘和香蕉果实样品中添加不同水平乙撑双二硫代氨基甲酸酯(盐)时, 回收率为 $82.6\% \sim 98.8\%$, 相对标准偏差为 $0.7\% \sim 8.8\%$ 。本方法的检出限(以 CS_2 计)为 $0.6 \sim 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 定量限(以 CS_2 计)为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本方法简便、快速、准确, 可用于果品中乙撑双二硫代氨基甲酸酯(盐)的残留确证检测。

关键词: 果树; 分散固相萃取; 超高效液相色谱—串联质谱法; 乙撑双二硫代氨基甲酸酯(盐); 残留

中图分类号: S 66

文献标志码: A

文章编号: 0513-353X (2017) 02-0391-08

Determination of EBDCs Residues in Fruit by Ultra Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry with Derivatization and QuEChERS Treatment

XU Guofeng, NIE Jiyun*, LI Haifei, YAN Zhen, and YE Mengliang

(Quality Inspection and Test Center for Fruit and Nursery Stocks, Ministry of Agriculture; Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Fruit (Xingcheng), Ministry of Agriculture; Institute of Pomology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xingcheng, Liaoning 125100, China)

Abstract: In this study, a rapid method has been developed for the determination of germicide EBDCs residues in fruits. The EBDCs of fruits sample, which was methylated by methyl iodide (CH_3I), was extracted by the Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe method (QuEChERS) and detected by ultra performance liquid chromatography – mass spectrometry under multiple reaction monitoring mode, then quantified by matrix-match standard solution. The qualitative results were obtained based on the

收稿日期: 2016 – 06 – 28; 修回日期: 2017 – 01 – 25

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估计划项目 (GJFP2016003); 中国农业科学院科技创新工程项目 (CAAS-ASTIP)

* 通信作者 Author for correspondence (E-mail: niejiyun@caas.cn)

characteristic m/z 241.1/117.1 ion and m/z 241.1/193.0 ion. The quantitation results were on the intension of the characteristic m/z 241.1/134.0 ion. The results show that the derivative of Maneb, Zineb, Mancozeb, Disodium and Metiram have different matrix effect in different fruits and good linearity in the ranges of $0.005 - 1.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (in CS_2), and the correlation are between 0.9948 and 0.9996. The recoveries for apple, peach, grape, citrus and banana samples at the different fortified levels ranged from 82.6% to 98.8% with relative standard deviations (RSD) of 0.7% – 8.8%. Limits of detection of EBDCs were $0.6 - 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (in CS_2), while limits of quantification were $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (in CS_2). The method is simple, rapid, and accurate, and can meet the requirements of the domestic and international legislation.

Keywords: fruit; dispersion solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography – mass spectrometry; ethylenebisdithiocarbamates; residue

乙撑双二硫代氨基甲酸酯(盐)类(Ethylenebisdithiocarbamates, 简称 EBDCs)农药是一类保护性杀菌剂, 代表品种有代森联、代森锰、代森锌、代森锰锌、代森钠(Gustafsson & Thompson, 1981)。EBDCs 杀菌剂杀菌谱广, 高效, 低毒, 对人畜安全, 在果品产业中广泛应用。由于其主要杂质和分解产物乙撑硫脲(ETU)具有致癌、致畸、致突变作用, 其残留问题受到广泛关注(Vettorazzi et al., 1995)。因此, 建立快速检测果品中 EBDCs 类农药残留量的方法具有重要意义。

目前农产品中 EBDCs 类农药残留分析方法主要有气相色谱法(GC)(Perz et al., 2000; 秦曙 等, 2010)、气相色谱—质谱法(王亚恩 等, 2012)、分光光度法(Malik et al., 2000; 王家颖 等, 2009)、高效液相色谱法(Lehotay et al., 1992; 马婧玮 等, 2010)和高效液相色谱—串联质谱联用法(Crnogorac et al., 2008; 陈武瑛 等, 2010)。气相色谱法(GC)和气相色谱—质谱法(GC – MS)基于 Keppel 在 1969 年提出的二硫代氨基甲酸酯酸水解法, 测出的是所有化合物产生的二硫化碳(CS_2)总量, 即以二硫化碳(CS_2)的检测量计算(Maria et al., 2004; Cesnik et al., 2006), 该方法目前应用较多, 但稳定性和重复性较差。高效液相色谱法和高效液相色谱串联质谱法则采用碘甲烷(祝伟霞 等, 2010)和硫酸二甲酯(Lehotay et al., 1992)对 EBDCs 类农药进行甲基化, 测定其衍生物亚乙基-1,2-双二硫代氨基甲酸甲酯(EBDC-dimethyl)。由于 EBDC-dimethyl 稳定性好, 所以该类检测方法的稳定性和重复性较好。但该类方法的样品前处理采用固相萃取净化, 成本高, 耗时长, 步骤繁琐。QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 样品前处理方法是样品经乙腈提取后, 在提取液中直接加入 MgSO_4 和 NaCl 盐析分层, 用分散吸附剂和除水剂净化提取液, 离心后直接进行色谱联用分析, 具有快速、简单、廉价、有效、可靠和安全等特点, 已广泛应用于农产品农药残留分析(Jiang et al., 2009; Renata et al., 2009)。目前尚无应用衍生化处理结合 QuEChERS 方法分析的报道。本研究中首次将 EBDCs 的碘甲烷甲基化与 QuEChERS 样品前处理方法相结合, 实现 EBDCs 残留的快速检测。

本研究以期建立衍生化处理结合 QuEChERS 样品前处理, 利用 UPLC – MS/MS 测定水果中 EBDCs 类农药残留的分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC-TQD 超高效液相色谱—串联质谱仪: 美国 Waters 公司产品; Acquity UPLC HSS

T3 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm): 美国 Waters 公司; ML402 电子天平 (万分之一): 美国梅特勒-托利多公司产品; Vortex Genius 3 涡旋混合器: 德国 IKA 公司产品; CF16RX II 高速离心机: 日本 Hitachi 公司产品。

代森锌、代森锰、代森锰锌、代森钠、代森联标准品: 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司产品; 乙腈和 96% 甲酸 (色谱纯): 美国 Fisher 公司产品; N-丙基乙二胺 (PSA): 天津博纳艾杰尔科技有限公司产品; 无水 MgSO₄、NaCl、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-Na₂)、氢氧化钠 (NaOH) (优级纯): 天津市科密欧化学试剂有限公司; L-半胱氨酸 (L-cysteine, 纯度 98.5%): 国药集团化学试剂有限公司产品; 四丁基硫酸氢铵 (优级纯): 天津光复精细化工研究所产品; 36.5% 盐酸 (优级纯): 天津市科密欧化学试剂有限公司产品; 碘甲烷 (优级纯, 纯度 98%): 无锡市鑫瑞化工有限公司产品; 硫酸二甲酯 (优级纯, 纯度 99%): 上海哈灵生物科技有限公司产品。

1.2 试验方法

1.2.1 EBDCs 标准溶液的配制

分别准确称取相应质量的代森锌、代森锰、代森锰锌、代森钠、代森联标准品于 10 mL 的容量瓶中, 用乙腈稀释配制成 100 mg · L⁻¹ 的单标储备液, 置 -20 °C 冰箱保存。标准工作液现用现配, 因 EBDCs 不溶于乙腈, 为保证配制的单标标准工作液浓度的准确性, 使用单标储备液前应剧烈振摇 1 min 使其形成均匀的悬浊液, 准确移取适量标准储备液, 配制 5.0 mg · L⁻¹ 的单标标准工作液。

1.2.2 提取液的配制

碱性提取溶液: 称取 74.4 g EDTA-Na₂, 用 600~700 mL 水溶解, 用 1 mol · L⁻¹ NaOH 调至 pH 9.6~10.0, 用水定容至 1 000 mL。

0.41 mol · L⁻¹ 四丁基硫酸氢铵溶液: 称取 136 g 四丁基硫酸氢铵, 用水定容至 1 000 mL。

1.2.3 样品溶液的制备

准确称取切碎均质良好的样品 10.0 g 于 50 mL 具塞四氟乙烯离心管中, 加入 0.1 g L-半胱氨酸、15 mL 碱性提取液乙二胺四乙酸二钠盐, 每隔 5 min 涡旋混匀 2 min, 涡旋混匀 3 次, 加入 1.5 mL 0.41 mol · L⁻¹ 四丁基硫酸氢铵溶液, 150 μL 碘甲烷于样液中, 涡旋 2 min, 放置 30 min, 加入 10 mL 乙腈、4 g 无水 MgSO₄ 和 2 g NaCl, 剧烈振荡 1 min, 5 000 r · min⁻¹ 离心 3 min。取 2 mL 上清液转入已加有 50 mg PSA、300 mg 无水 MgSO₄ 的 5 mL 离心管中, 涡旋 1 min, 3 000 r · min⁻¹ 离心 3 min。上清液过 0.22 μm 有机系滤膜于自动进样瓶中, 待测。

1.2.4 基质标准溶液的制备

准确称取切碎均质良好的阴性样品 (经检测不含 EBDCs 农药残留) 10.0 g 于 50 mL 具塞四氟乙烯离心管中, 按照标准曲线最终定容浓度分别加入标准工作溶液, 静置 30 min 后, 加入 0.1 g L-半胱氨酸, 15 mL 碱性提取液乙二胺四乙酸二钠盐, 按 1.2.3 操作步骤进行操作。

1.2.5 超高效液相色谱条件

Acquity UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 °C; 流动相 A: 乙腈; 流动相 B: 0.2% 甲酸溶液; 梯度洗脱程序: 0~2.0 min, 5%→95% A; 2.0~2.1 min, 95%→5% A; 2.1~4.0 min, 5% A; 流速: 0.4 mL · min⁻¹; 进样量: 10 μL。

1.2.6 超高效液相色谱—串联质谱条件

电喷雾离子源正离子模式 (ESI⁺); 毛细管电压: 3.0 kV; 离子源温度: 150 °C; 碰撞电压: 10 V; 去溶剂温度: 500 °C; 去溶剂气流量: 800 L · h⁻¹; 锥孔电压: 15 V; 碰撞气: 氩气; 定性离子: *m/z* 241.1/117.1、*m/z* 241.1/193.0; 定量离子: *m/z* 241.1/134.0。

2 结果与分析

2.1 衍生化试剂的选择

在加入抗氧化剂 *L*-半胱氨酸条件下, EBDCs (代森钠除外) 与乙二胺四乙酸二钠盐反应转化生成代森钠, 代森钠再与衍生化试剂发生甲基化反应, 得到甲基化衍生产物亚乙基-1,2-双二硫代氨基甲酸甲酯 (EBDC-dimethyl), 进行质谱检测 (图 1)。

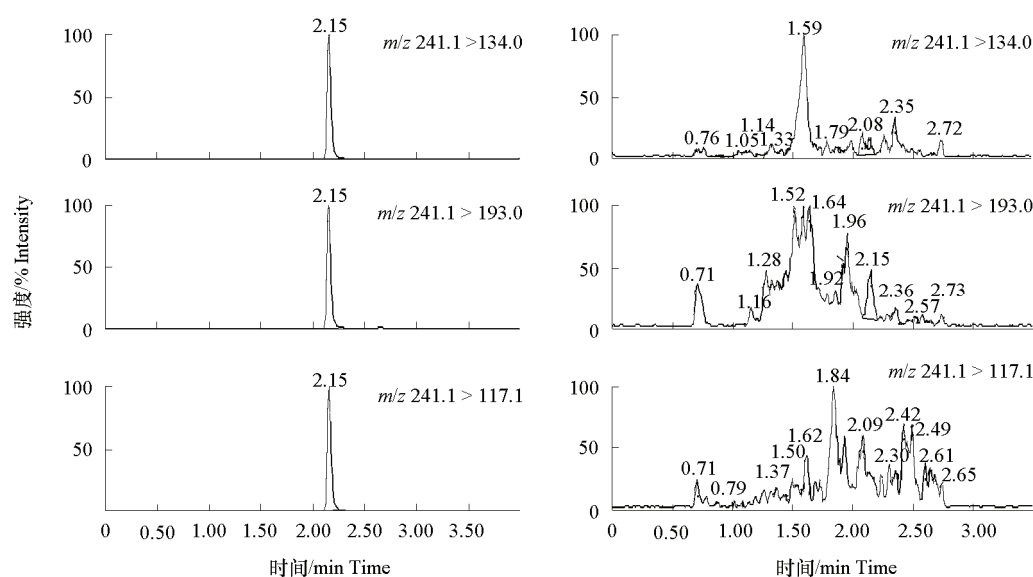


图 1 MRM 模式下亚乙基-1,2-双二硫代氨基甲酸甲酯 (左) 和空白 (右) 离子质谱图
Fig. 1 Under MRM mode ion MS/MS spectrum for EBDC-dimethyl (left) and blank (right)

碘甲烷和硫酸二甲酯是常用的 EBDCs 类农药衍生化试剂。在 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ EBDCs 水溶液 10 mL 的相同条件下, 以加入 $50 \text{ } \mu\text{L}$ 硫酸二甲酯衍生化试剂得到的衍生化产物为基准 (1), 其他处理得到的衍生化产物与其比较, 结果 (表 1) 表明, 在衍生化试剂用量相同的条件下, 碘甲烷的衍生化效率高于硫酸二甲酯, 当硫酸二甲酯用量为 $300 \text{ } \mu\text{L}$ 时能够获得最多的衍生化产物, 再增加硫酸二甲酯用量, 衍生化产物的量变化不显著; 当碘甲烷用量为 $150 \text{ } \mu\text{L}$ 时能够获得最多的衍生化产物, 再增加碘甲烷用量, 衍生化产物的量变化不显著。由于碘甲烷的衍生化效率高于硫酸二甲酯, 且碘甲烷为中毒类试剂, 而硫酸二甲酯为高毒类试剂, 不便于购买和使用, 故本方法选用碘甲烷作为衍生化试剂, 并确定最佳用量为 $150 \text{ } \mu\text{L}$ 。

表 1 不同条件下衍生化产物比较

Table 1 The compare of derivatives under differing conditions

| 用量/ μL Dosage | 碘甲烷 Iodine methane | 硫酸二甲酯 Dimethyl sulfate |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 50 | 1.27 a | 1.00 a |
| 100 | 1.98 b | 1.12 b |
| 150 | 2.59 c | 1.15 b |
| 200 | 2.53 c | 1.13 b |
| 250 | 2.60 c | 1.14 b |
| 300 | 2.63 c | 1.16 b |
| 400 | 2.56 c | 1.09 b |

注: $n=7$ 。多重比较采用邓肯氏新复极差法 ($P<0.05$)。

Note: $n=7$. Significance tests were done by Duncan's multiple range test ($P<0.05$).

2.2 待测物残留量结果的表达

目前美国、日本、欧盟、国际食品法典委员会（CAC）等都是以 CS₂ 计二硫代氨基甲酸酯类农药限量（官方网站）。为使本方法的测定值与国际上的规定相匹配，将测定值换算成 CS₂。由图 2 可以看出，原化合物、甲酯化产物、酸裂解产物的反应物质的量的比为 1 : 1 : 2，经计算，对于不同的化合物乘以相应的系数，即换算为 CS₂，其相应系数分别为：代森锰 0.57、代森锌 0.55、代森锰锌 0.56、代森钠 0.59、代森联 0.56。

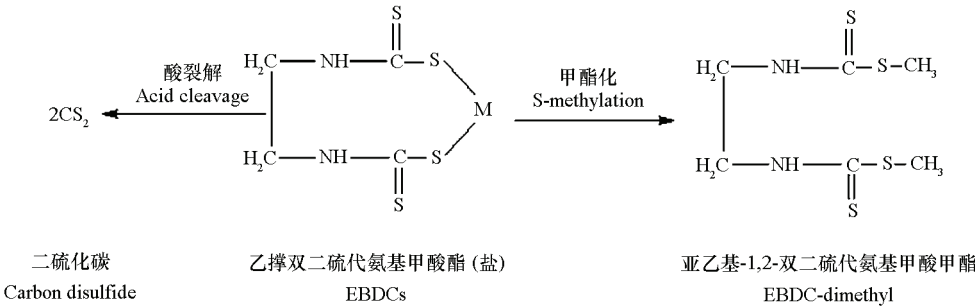


图 2 乙撑双二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药甲酯化衍生物与酸裂解过程图
Fig. 2 The procedure chart of ethylenebis S-methylation and acid cleavage reaction

2.3 基质效应

基质效应（Matrix effects, ME）是指样品分析液中除分析物以外的共流出组分改变了分析物的响应值，从而影响定量分析的准确度和重现性，其机制目前尚不完全清楚，一般认为是分析物的共流出组分影响了电喷雾接口的离子化效率所致（King et al., 2000）。本研究中对目标化合物的基质效应进行了研究。准确量取 10 mL 去离子水于 50 mL 具塞四氟乙烯离心管中，制备标准样品溶液，测定目标物在水中衍生化后产物的平均响应值（A，n = 7），测定基质匹配标准溶液的平均响应值（B，n = 7）；根据公式计算基质效应，ME（%）= B/A × 100（Matuszewski et al., 2003）。若 ME 大于 115%表示基质增强效应；若 ME 小于 85%表示基质抑制效应；若 85% ≤ ME ≤ 115%表示无明显的基质效应。

不同的基质中亚乙基 - 1,2 - 双二硫代氨基甲酸甲酯(0.05 mg · kg⁻¹)的基质效应不同(图 3)，苹果的 ME 为 98.0%，葡萄的 ME 为 106.5%，均未超过 100% ± 15%，无明显的基质效应，而桃、柑橘和香蕉的 ME 介于 55.0% ~ 80.5%之间，表现为基质抑制效应。其中，香蕉的基质抑制效应最大（55.0%）；其次是柑橘（75.0%）和桃

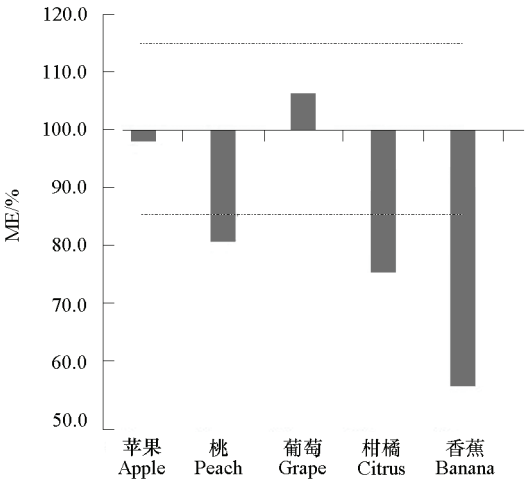


图 3 在不同基质中亚乙基 - 1,2 - 双二硫代氨基甲酸甲酯 (0.05 mg · kg⁻¹) 在 HPLC - MS/MS 分析中的基质效应
Fig. 3 Matrix-effects of EBDC-dimethyl (0.05 mg · kg⁻¹) in cleaned-up extracts of different matrixes during HPLC - MS/MS analysis

(80.5%)。为保证方法的通用性和适用性，本研究采用基质匹配标准样液校正消除基质效应影响 (Stahnke et al., 2009)。

2.4 方法的线性关系、检出限和定量限

根据转换系数，将基质标准样液中 EBDCs 的含量转换为相应的 CS₂ 含量，制备转换后相当于 CS₂ 浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 和 1.0 mg · kg⁻¹ 的 EBDCs 基质标准样液。以仪器响应峰面积 (y) 对 EBDCs 转换为 CS₂ 的含量 (x, mg · kg⁻¹) 进行线性回归，建立线性回归方程。检出限以 EBDCs 添加回收率最低添加浓度 0.01 mg · kg⁻¹ 的色谱图进行衡量，根据信噪比 (S/N) 为 3 时样品的浓度确定为方法的检出限 (LOD)；对一系列含有已知浓度被测物的试样进行分析，在准确度和精密度都符合要求的情况下确定定量限 (LOQ, 均已 CS₂ 含量计)。结果 (表 2) 表明，EBDCs 在 0.005 ~ 1.0 mg · kg⁻¹ (以 CS₂ 含量计) 范围内线性关系良好，相关系数为 0.9948 ~ 0.9996；由于基质效应的影响，不同果实基质线性方程的斜率和截距不同；LOD 在 0.6 ~ 1.0 μg · kg⁻¹ 之间，LOQ 为 10 μg · kg⁻¹。

表 2 不同水果中 EBDCs 的线性方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限
Table 2 The linear equation, linear ranges, correlation coefficients (*r*), LOD and LOQ in different fruits

| 基质 Matrix | 线性回归方程 Linear equation | 线性范围/ (mg · L ⁻¹) Linear range | 相关系数 <i>r</i> | 检出限/ (μg · kg ⁻¹) LOD | 定量限/ (μg · kg ⁻¹) LOQ |
|--------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 苹果 Apple | $y = 6.07 \times 10^5 x + 2\ 037.2$ | 0.005 ~ 1.0 | 0.9996 | 0.6 | 10 |
| 桃 Peach | $y = 5.57 \times 10^5 x - 962.96$ | 0.005 ~ 1.0 | 0.9995 | 0.6 | 10 |
| 葡萄 Grape | $y = 6.29 \times 10^5 x + 3\ 965.2$ | 0.005 ~ 1.0 | 0.9948 | 0.6 | 10 |
| 柑橘 Citrus | $y = 4.11 \times 10^5 x + 3\ 050.2$ | 0.005 ~ 1.0 | 0.9958 | 0.6 | 10 |
| 香蕉 Banana | $y = 1.86 \times 10^5 x - 709.8$ | 0.005 ~ 1.0 | 0.9987 | 1.0 | 10 |

2.5 回收率

采用本方法分别在苹果、桃、葡萄、柑橘和香蕉基质中添加不同浓度的代森联、代森锰、代森锌、代森锰锌和代森钠，根据转换系数使其相当于 CS₂ 的添加浓度为 0.01、0.05、0.1 和 1.0 mg · kg⁻¹ 进行加标回收试验。由表 3 可知，经基质匹配标准品校正后 EBDCs 在不同果实中的平均回收率为 82.6% ~ 98.8%；相对标准偏差为 0.7% ~ 8.8%，表明本方法有较好的准确度和精密度，可以满足残留定量分析的要求。

表 3 回收率与相对标准偏差 (RSD)
Table 3 The recovery and relative standard deviation (RSD) %

| 基质 Matrix | 添加浓度/ (mg · kg ⁻¹) Fortified concentration | 代森锰 Maneb | | 代森锌 Zineb | | 代森锰锌 Mancozeb | | 代森钠 Disodium | | 代森联 Metiram | |
|--------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|
| | | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD |
| 苹果 Apple | 0.01 | 92.5 | 2.3 | 90.4 | 3.3 | 95.8 | 3.5 | 95.5 | 1.4 | 98.1 | 0.7 |
| | 0.10 | 93.7 | 1.9 | 97.6 | 2.9 | 93.4 | 4.1 | 94.1 | 1.9 | 97.2 | 1.4 |
| | 0.50 | 94.6 | 2.0 | 90.5 | 1.1 | 92.9 | 3.0 | 97.8 | 1.3 | 95.6 | 1.0 |
| | 1.00 | 95.4 | 1.7 | 92.6 | 2.4 | 95.8 | 2.0 | 94.7 | 1.8 | 93.8 | 1.5 |
| 桃 Peach | 0.01 | 87.6 | 4.7 | 93.6 | 5.5 | 91.8 | 6.4 | 93.8 | 4.7 | 92.3 | 5.5 |
| | 0.10 | 90.4 | 6.2 | 87.3 | 6.1 | 95.4 | 7.3 | 89.7 | 3.5 | 95.4 | 4.3 |
| | 0.50 | 92.3 | 5.1 | 92.1 | 3.2 | 93.3 | 1.4 | 92.9 | 5.6 | 93.1 | 7.2 |
| | 1.00 | 92.5 | 3.5 | 96.2 | 4.4 | 95.5 | 2.9 | 94.1 | 2.6 | 95.3 | 6.1 |

续表 1

| 基质 Matrix | 添加浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Fortified concentration | 代森锰 Maneb | | 代森锌 Zineb | | 代森锰锌 Mancozeb | | 代森钠 Disodium | | 代森联 Metiram | |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|
| | | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD | 回收率 Recovery | RSD |
| 葡萄 Grape | 0.01 | 95.6 | 3.3 | 93.1 | 4.1 | 90.6 | 5.9 | 95.1 | 3.7 | 94.8 | 3.8 |
| | 0.10 | 93.7 | 2.6 | 90.9 | 3.3 | 93.9 | 4.5 | 94.3 | 4.4 | 93.6 | 4.2 |
| | 0.50 | 92.9 | 1.8 | 96.6 | 5.0 | 96.4 | 3.1 | 98.8 | 3.0 | 94.4 | 2.7 |
| | 1.00 | 94.1 | 2.2 | 95.5 | 4.7 | 92.1 | 3.8 | 96.4 | 1.9 | 93.3 | 1.4 |
| 柑橘 Citrus | 0.01 | 92.1 | 2.5 | 97.4 | 3.2 | 92.7 | 5.3 | 90.5 | 2.6 | 94.1 | 3.4 |
| | 0.10 | 95.7 | 4.1 | 95.8 | 4.8 | 93.4 | 4.7 | 92.3 | 4.1 | 93.1 | 4.7 |
| | 0.50 | 90.6 | 3.9 | 93.9 | 1.4 | 91.1 | 1.5 | 94.0 | 2.2 | 95.8 | 1.3 |
| | 1.00 | 93.8 | 2.8 | 94.6 | 4.3 | 93.9 | 2.2 | 95.3 | 1.7 | 94.7 | 2.5 |
| 香蕉 Banana | 0.01 | 82.9 | 8.5 | 86.4 | 7.4 | 85.5 | 6.9 | 82.6 | 5.3 | 86.4 | 7.3 |
| | 0.10 | 92.3 | 7.3 | 93.3 | 8.8 | 89.3 | 3.7 | 85.3 | 6.2 | 90.3 | 6.2 |
| | 0.50 | 90.3 | 6.6 | 93.5 | 3.2 | 86.4 | 5.2 | 97.4 | 4.7 | 93.9 | 5.8 |
| | 1.00 | 92.6 | 5.4 | 90.3 | 4.1 | 90.6 | 4.2 | 91.3 | 1.2 | 93.0 | 4.4 |

$n = 7$.

3 结论

本研究中采用乙二胺四乙酸二钠对 EBDCs 进行转化, 碘甲烷甲酯化, 甲酯化后的产物亚乙基 - 1,2 - 双二硫代氨基甲酸甲酯用乙腈提取、QuEChERS 方法净化、UPLC-MS/MS 测定, 建立了果品中 EBDCs 残留的快速检测方法。在 $0.005 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 CS_2 含量计) 范围内线性关系良好, 相关系数介于 $0.9948 \sim 0.9996$ 之间, LOD (以 CS_2 含量计) 在 $0.6 \sim 1.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, LOQ (以 CS_2 含量计) 为 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 满足农药残留检测的要求。

在对不同样品检测中, 基质效应对检测结果的影响较大, 果品不同, 基质效应不同; 采用基质匹配标准溶液外标法进行校准定量能较好地补偿基质效应。

本方法灵敏度高、稳定性好, 可以用于果品中 EBDCs 类农药的快速检测和确证分析。

References

Cesnik H B, Gregorcic A, Bolta S V, Kmecl V. 2006. Monitoring of pesticide residues in apples, lettuce and potato of the slovene origin, 2001—2004. Food Additives and Contaminants, 23 (2): 164 - 173.

Chen Wu-ying, Dong Feng-shou, Liu Xin-gang, Qin Dong-mei, Liao Xiao-lan, Cheng Li, Wang Chen-rui, Zheng Yong-quan. 2010. Simplified method for determination of mancozeb residues in apple using ultra performance liquid chromatography - mass spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 38 (4): 508 - 512. (in Chinese)

陈武瑛, 董丰收, 刘新刚, 秦冬梅, 廖晓兰, 程 莉, 王晨蕊, 郑永权. 2010. 分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留. 分析化学, 38 (4): 508 - 512.

Crnogorac G, Schmauder S, Schwack W. 2008. Trace analysis of dithiocarbamate fungicide residues on fruits and vegetables by hydrophilic interaction liquidchromatography/tandem mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 22: 2539 - 2546.

Gustafsson K H, Thompsom R A. 1981. High-pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 29 (4): 729 - 732.

Jiang Y, Li X, Xu J, Pan C, Zhang J, Niu W. 2009. Multiresidue method for the determination of 77 pesticides in wine using QuEChERS sample preparation and gas chromatography with mass spectrometry. Food Additives and Contaminants Part A, 26 (6): 859 - 886.

King R, Bonfiglio R, Fernandez-Metzler C, Miller-Stein C, Oiah T. 2000. Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 11 (11): 942 - 950.

- Lehotay J, Holotik S, Brandsteterova E. 1992. Identification and determination of some degradation products of mancozeb by HPLC and MS. *Journal of Liquid Chromatography*, 15: 2397 – 2405.
- Ma Jing-wei, Pan Can-ping, Zhang Ling, Zhang Jun-feng. 2010. Research progress on residue analysis of dithiocarbamates (DTCs) fungicide. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 12 (1): 22 – 30. (in Chinese)
- 马婧玮, 潘灿平, 张玲, 张军锋. 2010. 二硫代氨基甲酸酯类 (DTCs) 杀菌剂残留分析方法综述. *农药学报*, 12 (1): 22 – 30.
- Malik A K, Faubel W, Jyoti Kapoor, Usha Gupta, Rao A L J. 2000. A new spectrophotometric method for the determination of maneb in commercial samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 78 (3 – 4): 241 – 248.
- Maria J C, Antonio H, Agustin A. 2004. Pesticide residues in field sprayed and processed fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84 (10): 1253 – 1259.
- Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. 2003. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC – MS/MS. *Analytical Chemistry*, 75: 3019 – 3030.
- Perz R C, Van Lishaut H, Schwack W. 2000. CS₂ blinds in *Brassica* crops: false positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 792 – 796.
- Qin Shu, Qiao Xiong-wu, Wang Xia, Zhao Li-juan. 2010. Determination of 4 dithiocarbamate residues in 22 matrices by gas chromatography. *Chinese Journal of Chromatography*, 28 (12): 1162 – 1167. (in Chinese)
- 秦曙, 乔雄梧, 王霞, 赵丽娟. 2010. 气相色谱法检测 22 种基质中的 4 种二硫代氨基甲酸酯类农药残留. *色谱*, 28 (12): 1162 – 1167.
- Renata H, Eva M, Svethana H, Lubomir S. 2009. Analysis of pesticide residues by fast gas chromatography in combination with negative chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216 (35): 6326 – 6334.
- Stahnke H, Reemtsma T, Alder L. 2009. Compensation of matrix effects by postcolumn infusion of a monitor substance in multi residue analysis with LC – MS/MS. *Analytical Chemistry*, 81: 2185 – 2192.
- Vettorazzi G, Almeida W F, Burin G J, Jaeger R B, Puga F R, Rahde A F, Reyes F G, Schwartsman S. 1995. International safety assessment of pesticides: dithiocarbamate pesticides, ETU, and PTU – a review and update. *Teratog Carcinog Mutagen*, 15 (6): 313 – 337.
- Wang Jia-ying, Wang Dan-hong, Lu Sheng-yu, Cai Chun-ping. 2009. Rapid detection of dithiocarbamate pesticide residues in teas and other agricultural products. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 21 (6): 500 – 504. (in Chinese)
- 王家颖, 王丹红, 卢声宇, 蔡春平. 2009. 茶叶等农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留快速检测方法的研究. *中国食品卫生杂志*, 21 (6): 500 – 504.
- Wang Ya-en, Wang Jian-hua, Liu Run-zhu, Liu Yong-ming. 2012. Determination of mancozeb residue in vegetables and fruits by GC – MS. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 40 (31): 15252 – 15255. (in Chinese)
- 王亚恩, 王建华, 刘润珠, 刘永明. 2012. 气相色谱—质谱测定蔬菜与水果中代森锰锌残留量. *安徽农业科学*, 40 (31): 15252 – 15255.
- Zhu Wei-xia, Yang Ji-zhou, Liu Ya-feng, Wei Wei. 2010. Determination of 6 ethylenebis dithiocarbamates residues in tea by liquid chromatography tandem mass spectrometry with solid-phase extraction purification. *Journal of Instrumental Analysis*, 29 (11): 1109 – 1113. (in Chinese)
- 祝伟霞, 杨冀州, 刘亚风, 魏蔚. 2010. 固相萃取净化—液相色谱串联质谱确证茶叶中的 6 种乙撑双二硫代氨基甲酸酯类农药残留. *分析测试学报*, 29 (11): 1109 – 1113.