

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80939

# Sin-QuEChERS Nano-UPLC-MS/MS 检测大米中 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐残留

罗宽能<sup>1</sup> 黄子杰<sup>1</sup> 黄朋勉<sup>2</sup> 刘 勇<sup>1</sup> 杨姝萍<sup>1</sup> 张洪刚<sup>1</sup>

(1. 怀化市疾病预防控制中心, 湖南 怀化 418000; 2. 长沙理工大学化学与医药工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:** [目的] 建立一种新的 Sin-QuEChERS Nano-三重四极杆液质联用仪(UPLC-MS/MS)检测大米中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(甲维盐)残留的方法。[方法] 样品经 0.1% 甲酸—乙腈提取后, *N*-丙基乙二胺(PSA)和多壁碳纳米管(MW-CNTs)填料净化, 以 0.1% 甲酸水和乙腈为流动相梯度洗脱, 经 C<sub>18</sub> 色谱柱分离, 采用三重四极杆液质联用仪测定。[结果] 甲维盐的定量限为 0.001 5 mg/kg, 方法检出限为 0.000 5 mg/kg。甲维盐在 1~100 ng/mL 质量浓度范围内呈良好的线性关系, 相关系数 > 0.999 5。在 2, 10, 50 μg/kg 添加水平下, 甲维盐的平均回收率为 86.9%~110.2%, 相对标准偏差为 0.98%~7.21%。[结论] 该方法高效简便、稳定性好、灵敏度高, 适用于大米中甲维盐的检测。

**关键词:** Sin-QuEChERS Nano; 甲维盐; 大米

## Determination of residual emamectin benzoate in rice by Sin-QuEChERS Nano-UPLC-MS/MS

LUO Kuanneng<sup>1</sup> HUANG Zijie<sup>1</sup> HUANG Pengmian<sup>2</sup> LIU Yong<sup>1</sup>  
YANG Shuping<sup>1</sup> ZHANG Honggang<sup>1</sup>

(1. Huaihua Center for Disease Control and Prevention, Huaihua, Hunan 418000, China; 2. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

**Abstract:** [Objective] To establish a new Sin-QuEChERS nano-triple quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for detecting emamectin benzoate residues in rice. [Methods] After extraction with 0.1% formic acid-acetonitrile, the sample is purified with *N*-primary secondary amine (PSA) and multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) fillers. The mobile phase is a gradient elution of 0.1% formic acid water and acetonitrile. Separation is performed using a C<sub>18</sub> chromatographic column, and the detection is carried out using a triple quadrupole liquid chromatography-tandem mass spectrometry system. [Results] The quantification limit of emamectin benzoate is 0.001 5 mg/kg, and the detection limit of the method is 0.000 5 mg/kg. A good linear relationship is observed for emamectin benzoate in the concentration range of 1~100 ng/mL, with a correlation coefficient greater than 0.999 5. At 2, 10, and 50 μg/kg spiking levels, the average recovery rate of emamectin benzoate is 86.9%~110.2%, with a relative standard deviation of 0.98%~7.21%. [Conclusion] This method is efficient, simple, stable, and highly sensitive, making it suitable for detecting emamectin benzoate in rice.

**Keywords:** Sin-QuEChERS Nano; emamectin benzoate; rice

甲维盐是在阿维菌素 B<sub>1</sub> 的基础上通过化学结构修饰 作用机制是增强神经递质作用, 让大量的氯离子进入神经形成的大环酯类化合物, 是一种高效半合成杀虫剂<sup>[1]</sup>。其 细胞, 使细胞功能丧失并扰乱神经传导, 当幼虫与药剂接

基金项目: 怀化市科技计划创新项目(编号: 2021R3120)

通信作者: 黄子杰(1989—), 男, 怀化市疾病预防控制中心助理研究员, 硕士。E-mail: 284278972@qq.com

收稿日期: 2024-09-11 改回日期: 2025-03-21

引用格式: 罗宽能, 黄子杰, 黄朋勉, 等. Sin-QuEChERS Nano-UPLC-MS/MS 检测大米中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐残留[J]. 食品与机械, 2025, 41(8): 61-65.

Citation: LUO Kuanneng, HUANG Zijie, HUANG Pengmian, et al. Determination of residual emamectin benzoate in rice by Sin-QuEChERS Nano-UPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2025, 41(8): 61-65.

触后会很快停止取食,产生不可逆转的麻痹<sup>[2-3]</sup>。

随着甲维盐在稻田和果树中使用率的不断升高,其残留问题已引起人们的广泛关注<sup>[2]</sup>。目前,农药残留快速检测技术主要有酶抑制率法、免疫分析法和生物传感器法 3 种方法<sup>[4]</sup>。但其灵敏度、选择性和稳定性不如高效液相色谱法、气相色谱法与液相色谱-质谱联用法等这些常规方法。目前,已有关于甲维盐在豇豆、番茄、茶叶、芒果、水稻、苹果和甘蓝等作物中的残留分析研究<sup>[5]</sup>。甲维盐的前处理方法多采用硅胶和活性炭混合物层析柱净化<sup>[6]</sup>、PCX 固相萃取柱净化<sup>[7]</sup>和 QuEChERS 净化<sup>[1]</sup>等。Sin-QuEChERS Nano 前处理方法具有 Single-step(一步)、Cheap(经济)、Effective(有效)、Rugged(稳定)、Safe(安全)等特点,能将传统 QuEChERS 方法中的萃取、净化两步“化简唯一”,实现一步净化多残留。Nano 是一种特定纳米结构的填料多壁碳纳米管(MWCNTs),将这种特定的 MWCNTs 与 N-丙基乙二胺、PSA 等固相吸附材料结合,可以改善传统 QuEChERS 方法对杂质净化的不足,尤其对植物色素、脂类、部分糖类、甾醇类、酚、蜡、碱性干扰物、有机酸等酸性物质可获得优异的净化效果。

目前,有关甲维盐的检测方法主要有高效液相色谱法<sup>[8-9]</sup>、高效液相色谱-荧光检测法<sup>[10-11]</sup>、高效液相色谱串联质谱法<sup>[12-14]</sup>等,但未见大米中甲维盐的残留检测分析。试验拟采用 Sin-QuEChERS Nano 前处理技术,结合三重四极杆液质联用仪检测大米中甲维盐含量,旨在为大米中甲维盐的残留检测提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与材料

低温高速离心机:ST8R 型,赛默飞世尔科技公司;

液相色谱质谱联用仪:TSQ Quantis 型,赛默飞世尔科技公司;

粉碎机:BF-10 型,河北北辰科技有限公司;

甲维盐标准品(甲维盐 B1a 纯度为 94.9%,甲维盐 B1b 纯度为 3.3%,文中甲维盐均以甲维盐 B1a 计):北京北方伟业计量技术研究院;

C<sub>18</sub> 色谱柱:100 mm×2.1 mm,1.9 μm,赛默飞世尔科技公司;

乙腈、甲醇、氯化钠、无水硫酸镁:分析纯,北京坛墨科技有限公司;

多壁碳纳米管(MWCNTs):北京绿绵科技有限公司;

PSA、GCB(石墨化炭黑)、弗罗里硅土、C<sub>18</sub>:北京坛墨科技有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 样品前处理

(1) 提取:准确称取 10.00 g 粉碎均匀的大米,加入

15 mL 0.1% 甲酸-乙腈溶液,500 r/min 下振荡提取 40 min,待净化。

(2) 净化:吸取经提取后的上层溶液加入 5 g NaCl、50 mg MWCNTs、200 mg PSA 和 500 mg 无水硫酸镁,剧烈振荡 2 min,9 000 r/min 冷冻离心 10 min;取 1 mL 上层清液过有机滤膜,待测。

1.2.2 标准溶液曲线绘制 通过逐级稀释的方法将 100 mg/L 的标准溶液稀释成质量浓度为 1 mg/L 的中间液,再用此中间液配制成 1,5,10,20,50,100 μg/L 质量浓度的标准溶液,并绘制标准曲线。

#### 1.2.3 样品前处理条件优化

(1) 色谱、质谱条件:通过对目标化合物结构的研究,对其色谱条件和质谱条件进行了优化,使其色谱峰型以及质谱离子响应强度达到最优的结果。优化后的色谱条件:色谱柱为 Hypersil Gold,100 mm×2.1 mm,1.9 μm;流动相 A 为 0.1% 甲酸-水;流动相 B 为 乙腈;柱流速 0.3 mL/min;柱温 40 °C;进样量 2.0 μL;梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相条件

Table 1 Mobile phase conditions

时间/min	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	0.3	90	10
1.00	0.3	90	10
3.00	0.3	10	90
5.00	0.3	10	90
5.10	0.3	90	10
6.00	0.3	90	10

质谱条件:电喷雾正离子源;电喷雾电压 4 000 V;气化室温度 300 °C;离子传输管温度 350 °C。质谱参数见表 2。

表 2 甲维盐质谱条件

Table 2 Mass spectrometry conditions of emamectin benzoate

母离子 (m/z)	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	电喷雾电 压/kV	碰撞能/ eV
886	886/158	886/126	4.0	36/49

(2) 吸附剂种类:准确称取加标后的大米样品进行前处理,净化过程中,分别选择 PSA+C<sub>18</sub>、PSA+GCB、PSA+弗罗里硅土、PSA+MWCNTs 4 种组合作为吸附剂,考察甲维盐的提取回收率。

(3) 回收率测定:准确称取未检出甲维盐的大米样品,分别添加 2,10,50 μg/kg 的甲维盐标准溶液,使用 1.2.1 的方法处理后进行上机检测,平行测定 6 次,计算加

标回收率和相对标准偏差值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱条件优化

甲维盐易水解为甲氨基阿维菌素和苯甲酸盐,在水中以甲氨基阿维菌素化合物存在,因此选择  $m/z$  886 作为母离子峰。在 sim 模式下,通过质谱仪收集该离子的信号强度,发现甲维盐在正离子模式下有明显的特征离子峰  $[M+H]^+$ 。甲维盐得二级质谱图如图 1 所示。

### 2.2 色谱柱优化

色谱柱的规格对其分析结果有着显著的影响。色谱柱的长度与塔板数和柱压成正比,这意味着长度的增加会提升塔板数,同时也会增加柱压。另一方面,粒径对色谱柱的性能也有重要的影响。粒径越小,涡流扩散相越小,进而导致柱效越高。同时,粒径的减小也会增加压力,这种压力与粒径的平方成反比。因此,通过优化选择柱长 100 mm,粒径 1.9  $\mu\text{m}$  的色谱柱。对于内径大小的选择,色谱柱内径决定了柱内液相的总体积,进而影响了柱内液流速度和表面积。内径较小的色谱柱,表面积较小,分离效率较高,但承载样品量较少,通量较低;内径较大的色谱柱,则具有较高的承载样品量和通量,但分离效率较低,故选择内径为 2.4 mm 的色谱柱。优化后的色谱柱为 Hypersil GOLD,柱长 100 mm,内径 2.1 mm,粒径为

1.9  $\mu\text{m}$ ,保留时间为 4.69 min。

### 2.3 流动相优化

选择流动相时,首先要考虑溶剂的极性和挥发性,对于亲水性的样品,可以选择亲水性溶剂,如水、甲醇和乙腈等。甲维盐属于亲水性化合物,其化学结构中含有氨基,能与  $H^+$  结合,所以向水溶液中加入甲酸不仅能提高离子化效率,增强目标化合物的响应强度,还能改善峰型。在水相中添加浓度为 0.1%,0.2%,0.5% 的甲酸后,目标物的离子化效率无显著提高,结果见图 2。

### 2.4 样品净化

PSA 多用于去除极性糖类、脂肪酸、亲脂色素等极性基质<sup>[15]</sup>。GCB 主要用于去除色素、甾醇等非极性成分,其原理基于吸附和解吸的相互作用,其表面具有大量的芳香环和共轭结构,这些结构能与目标化合物进行范德华力和静电相互作用等吸附作用,从而实现目标化合物的富集。 $C_{18}$  吸附剂是最常用的反相吸附剂之一,通过在硅胶表面键合十八烷基硅烷而制成,对非极性和中等极性的化合物有良好的吸附能力。多壁碳纳米管的吸附原理是多种相互作用力(表面积效应、 $\pi-\pi$  堆积效应、范德华力等)的综合效应。由表 3 可知,在 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  添加水平下,200 mg PSA+50 mg MWCNTs 组合的净化效果最好。

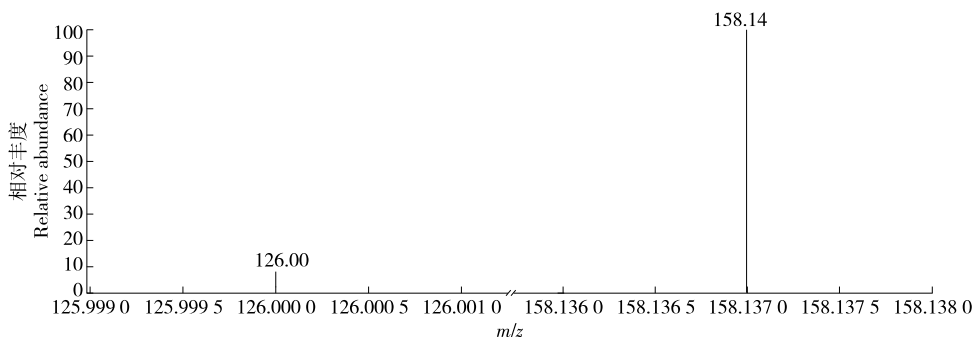


图 1 甲维盐的二级质谱图

Figure 1 Secondary mass spectrometry of emamectin benzoate

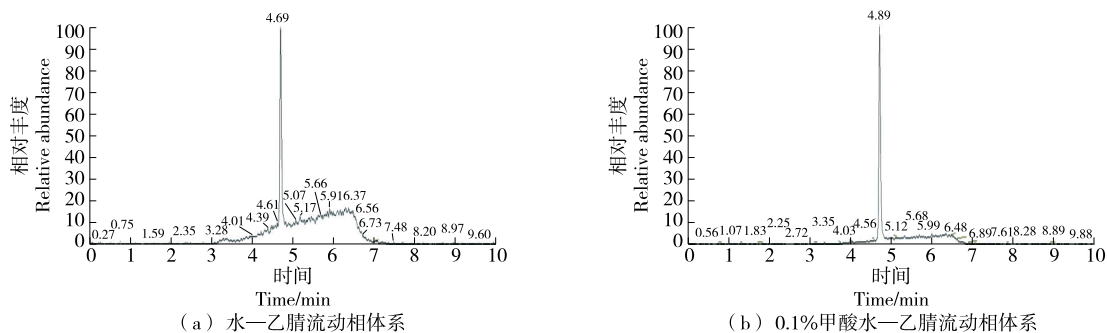


图 2 甲维盐色谱图

Figure 2 Chromatogram of emamectin benzoate

### 2.5 方法的线性、检出限与定量限

由表 4 可知,甲维盐在 1~100 μg/L 质量浓度范围呈线性关系,相关系数  $R^2 > 0.999$ ,甲维盐检出限为 0.000 5 mg/kg,定量限为 0.001 5 mg/kg。

### 2.6 方法的精密度和准确度

由表 5 可知,在低、中、高 3 个添加水平下,甲维盐的平均回收率为 86.9%~110.2%,相对标准偏差为 0.98%~7.21%,表明该方法具有良好的准确度和精密度。

表 3 不同吸附剂组合对目标化合物回收率的影响

Table 3 Effects of different adsorbent combinations on the recovery rate of target compounds

吸附剂组合	平均回收率/%	相对标准偏差/%
PSA+C <sub>18</sub>	80	2.1
PSA+GCB	73	6.3
PSA+弗罗里硅土	81	3.5
PSA+MWCNTs	96	2.5

表 4 大米中甲维盐的线性关系、检出限与定量限

Table 4 Linear relationship, detection limit, and quantification limit of emamectin benzoate in rice

线性范围/(μg·L <sup>-1</sup> )	线性方程	R <sup>2</sup>	检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )	定量限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
1~100	Y=94 304.4X-467 275	0.999 5	0.000 5	0.001 5

表 5 大米中甲维盐不同添加量回收率及精密度

Table 5 Recovery rate and precision of emamectin benzoate added to rice (n=6)

大米	2 μg/kg		10 μg/kg		50 μg/kg	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
糯米	92.5	1.52	88.8	2.62	110.2	5.30
糙米	96.0	0.98	102.4	5.32	90.1	1.32
香米	108.2	7.21	110.2	6.85	105.2	2.36
小米	98.6	3.28	100.6	2.69	98.4	3.54
西米	97.5	4.21	95.5	2.87	90.6	6.66
黑米	87.1	3.21	86.9	2.88	105.5	6.19

### 2.7 实际样品测定

随机抽取本地市场 6 批次大米共 18 个样(金健大米、五常大米、福临门大米各 6 个样)进行实际样品测定,结果见表 6。由表 6 可知,所有样品中均未发现有甲维盐残留。

表 6 大米中甲维盐的含量

Table 6 Content of emamectin benzoate in rice

品牌	mg/kg					
	批次 1	批次 2	批次 3	批次 4	批次 5	批次 6
金健	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5
五常	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5
福临门	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5	<0.001 5

### 参考文献

- [1] 张健希. 液相色谱-串联质谱法检测仙草中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的残留[J]. 质量与安全, 2020, 30(4): 22-25. ZHANG J X. Detection of the residue of emamectin benzoate in immortelle by LC-MS/MS[J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2020, 30(4): 22-25.
- [2] 李红艳, 钱训, 陈勇达, 等. 秋葵中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐残留及消解动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 690-695. LI Y H, QIAN X, CHEN Y D, et al. Residue and degradation dynamics of emamectin benzoate in okra[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(2): 690-695.
- [3] 曹爱华, 孙惠青, 徐金丽, 等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐在烟草及土壤中残留分析方法的研究[J]. 中国烟草科学, 2010, 31(4): 64-68. CAO A H, SUN H Q, XU J L, et al. Residue analysis of emamectin benzoate in tobacco and soil[J]. Chinese Tobacco Science, 2010, 31(4): 64-68.
- [4] 贺永恩. 农药残留快速检测技术在基层农产品质量安全检测中的应用研究[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)自然科学, 2022(10): 123-126. HE Y E. Research on the application of rapid pesticide residue

## 3 结论

建立了一种 Sin-QuEChERS Nano-LC-MS/MS 快速测定大米中甲维盐残留的检测方法。该方法的样品前处理简便快速,定性、定量准确,可满足大米中甲维盐的快速、精确检测。后续可进一步探究甲维盐在大米中的最终残留水平与时间的关系。

- detection technology in grassroots agricultural product quality and safety testing[J]. Chinese Science and Technology Journal Database (Full Text Edition) Natural Science, 2022(10): 123-126.
- [5] 秦世鹏, 胡继业. 田间条件下玉米中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和吡丙醚的残留水平与膳食风险评估[J]. 南京农业大学学报, 2022, 45(6): 1 162-1 173.  
QIN S P, HU J Y. Residue levels and dietary risk assessment of emamectin benzoate and pyriproxyfen in corn under field conditions[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2022, 45(6): 1 162-1 173.
- [6] 王梅, 尹显慧, 杨商海, 等. 高效液相色谱法测定甲维盐和吡虫啉在番茄及其土壤中的残留量[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(11): 123-126.  
WANG M, YIN X H, YANG S H, et al. Residual amount of emamectin benzoate and imidacloprid in tomato and soil determined by HPLC[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2014, 42(11): 123-126.
- [7] 李增梅, 赵善仓, 梁京芸, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定水稻田中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的残留量[J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 78-82.  
LI Z M, ZHAO S C, LIANG J Y, et al. Determination of emamectin benzoate in paddy field by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(1): 78-82.
- [8] WANG R F, LIU B J, ZHENG Q, et al. Residue and dissipation of two formulations of emamectin benzoate in tender cowpea and old cowpea and a risk assessment of dietary intake[J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130043.
- [9] 顾爱国, 曹磊, 王莉. 高效液相色谱法测定10%甲维盐·甲虫肟悬浮剂中有效成分含量方法研究[J]. 现代农业科技, 2017(21): 126-127.  
GU A G, CAO L, WANG L. Determination of content in 10% emamectin Benzoate·Methoxyfenozide SC by HPLC[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2017(21): 126-127.
- [10] MALHAT F, FAYZ A E, LOUTFY N M, et al. Residues and dissipation of the pesticide emamectin benzoate under Egyptian field condition: a case study[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2013, 95(7): 1 099-1 107.
- [11] KOTTIAPPAN M, VEILUMUTHU ANANDH S. Determination and residues level of emamectin benzoate in tea using HPLC with fluorescence detection[J]. Food and Public Health, 2012, 2(2): 12-15.
- [12] BIAN Y L, WANG B N, LIU F M, et al. Residue behaviour and dietary risk assessment of emamectin benzoate in mango under field condition using modified QuEChERS method combined with HPLC-MS/MS[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020, 100(3): 333-345.
- [13] LI M H, CHEN W T, LI M Y, et al. Dissipation and residues of emamectin benzoate study in paddy under field conditions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 87(6): 699-702.
- [14] WANG L, ZHAO P Y, ZHANG F Z, et al. Dissipation and residue behavior of emamectin benzoate on apple and cabbage field application[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 78: 260-264.
- [15] 黄子杰, 黄朋勉, 罗宽能, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS测定大米中氯虫苯甲酰胺和五氟磺草胺的残留[J]. 食品与机械, 2024, 40(1): 63-67.  
HUANG Z J, HUANG P M, LUO K N, et al. Determination of chlorantraniliprole and penoxsulam residues in rice by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2024, 40(1): 63-67.