QuEChERs-超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱法测定果蔬中 64 种农药残留量

刘 佳, 蔡 滔*, 庞宏宇, 罗华兰

(贵州省农产品质量安全监督检验测试中心, 贵阳 550001)

摘 要: 目的 建立 QuEChERs-超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱法测定果蔬中 64 种农药的残留量。**方法** 通过优化传统的 QuEChERS 前处理方法, 解决了传统 QuEChERS 法中前处理试样结块、农药回收率偏低及重现性差的问题; 采用超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱法对果蔬中 64 种农残进行检测, 通过增加切换阀步骤, 减少质谱仪不必要的污染, 保护质谱系统。**结果** 仪器在 10.00 min 之内完成 64 种目标物的定量测定。使用外标法绘制 64 种农药的校准曲线, 线性良好, 相关系数绝大部分在 0.9990 以上。方法检出限低, 可用于对痕量农药残留的检测。对 64 农药进行不同基质的加标回收实验, 回收率在 70%~111% 之间。**结论** 该方法前处理简便, 分析速度快、灵敏度高, 适合于蔬菜、水果中多种残留物的初筛、痕量检测和定量检测分析。

关键词: 农药残留; 蔬菜水果; QuEChERs 前处理; 超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱法

Determination of 64 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERs-ultra performance liquid chromatography triple four-stage linear ion trap tandem mass spectrometry

LIU Jia, CAI Tao*, PANG Hong-Yu, LUO Hua-Lan

(*Guizhou Agricultural Products Quality and Safety Supervision and Testing Center*, *Guiyang* 550001, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 64 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERs-ultra performance liquid chromatography triple quadruple-rod linear ion trap tandem mass spectrometry. **Methods** The problems of sample agglomeration, low pesticide recovery and poor reproducibility in the traditional QuEChERS pretreatment method were solved by optimizing the traditional QuEChERS pretreatment method. Totally 64 kinds of pesticide residues in fruits and vegetables were detected by ultra performance liquid chromatography triple four-pole linear ion trap tandem mass spectrometry, and unnecessary pollution of mass spectrometer was reduced by adding switching valve steps, and mass spectrometry system was protected. **Results** Quantitative determination of 64 target substances was completed within 10.00 min. The calibration curves of 64 pesticides were plotted by external standard method, and the linearity was good. Most of the correlation coefficients were above 0.9990. The method had low detection limit and could be used for the detection of trace pesticide residues. A total of 64 pesticides were recovered with different substrates, and the recoveries ranged from 70% to 111%. **Conclusion** The method is simple, rapid and sensitive, which is suitable for the preliminary screening, trace

***通讯作者:** 蔡涛, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品安全监督。E-mail: ct88win@163.com

***Corresponding author:** CAI Tao, Senior Agronomist, Guizhou Agricultural Products Quality and Safety Supervision and Testing Center, Guiyang 550001, China. E-mail: ct88win@163.com

detection and quantitative analysis of various residues in vegetables and fruits.

KEY WORDS: pesticide residues; vegetables and fruits; QuEChERs pretreatment; ultra performance liquid chromatography triple quadruple linear ion trap tandem mass spectrometry

1　引　言

随着人们生活水平的提高, 社会对食品的品质和安全问题愈发关注。近年来, 农药的大量使用导致农药残留超标问题频频曝光, 克百威高毒农药也偶被检出, 农药残留对食品安全性及人类健康产生的负面影响日益明显, 受到各个国家的政府和人民群众的高度重视[1,2]。然而, 随着科技的发展, 农药新品种越来越多(高达 1400 多种), 在农作物生产过程中常采用不同种类的农药复配和混配的方式, 且在检测过程中常出现主要残留超标农药不尽相同的现象, 若采用单一或几个不同农药残留的检测方法很容易漏检某些农药, 若对其进行逐一检测则检测成本十分昂贵, 耗时很长[1−4]。

传统的多农药残留检测前处理方法主要有液液萃取、固相萃取[5]、基质固相分散萃取[6,7]、固相微萃取[8]等。这些前处理方法都具有高效性和准确性等优点, 但是前处理步骤繁琐, 耗时较长, 需要大量的人员来进行样品前处理操作且过程中所用试剂和耗材价格昂贵, 具有耗时耗力的缺点。QuEChERS 法是美国农业部农业研究服务中心的 Anastassiades 等人开发的一种具有快速、简便、价格低廉的预处理方法, 用于高质量的农药多残留物分析[9]。陈楠等[10]采用 QuEChERS 法对蔬果样品进行前处理, 使用高效液相色谱紫外检测-衍生-荧光法测定常见蔬果中吡虫啉、啶虫脒、多菌灵等 10 种氨基甲酸酯类农药残留量。马智玲等[11]采用 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱法建立了蔬菜水果中 129 种农药残留的检测方法。

目前, QuEChERS 前处理方法已经在国内推广开来, 但通过查阅文献标准并经过大量的实验研究发现, 目前现行的 QuEChERS 前处理方法仍存在部分农药回收率偏低(60%左右)且重现性差的问题, 但因目前应用于蔬菜水果中多农药残留检测的仪器主要为液相色谱串联质谱仪和气相色谱串联质谱仪等高灵敏度的仪器, 而使得这些问题得以被勉强接受[12]。为了使 QuEChERS 前处理方法在蔬菜水果中多农药残留检测工作中得到更好的应用, 推进果蔬中多农药残留检测技术的发展, 本研究对 QuEChERS 前处理方法进行了优化, 通过采用超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱法对 64 种农残进行检测, 同时增加了切换阀步骤, 减少质谱仪被样品污染, 保护质谱, 解决了 QuEChERS 法的农药回收率偏低和重现性不好的问题, 推进了果蔬中多农药残留检测技术的发展。

2　材料与方法

2.1　仪器与试剂

5500 QTRAP 超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂); ME204E 电子天平(METTLR TOLEDO 仪器公司)。

甲醇、乙腈、乙酸铵(色谱纯, 美国 Thermo Fisher 公司); 甲酸(色谱纯, 北京 MREDA 科技有限公司); 丙酮(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 纯水(杭州娃哈哈集团有限公司); 氯化钠(分析纯, 成都金山化学试剂有限公司); 克百威、啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、三唑酮、联苯菊酯等 63 种农药标准物质[1000 μg/mL, 农业部环境质量监督检验测试中心(天津)]; 0.22 μm 有机系滤膜(美国 PALL 公司)。

2.2　方　法

2.2.1　样品前处理

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 漩涡震荡 1 min 后, 依次加入 2~5 g 氯化钠、陶瓷均质子, 漩涡震荡 1 min 后, 以 4000 r/min 离心 5 min, 取上层清液 5 mL 于装有分散固相萃取填料(150 mg PSA、885 mg $MgSO_4$ 和 15 mg GC-e)的离心管中, 漩涡震荡 1 min, 4000 r/min 离心 5 min 后, 吸取上层清液经 0.22 μm 滤膜过滤后进行超高效液相色谱-串联质谱法测定。

如所测农药存在明显的容积效应, 可进行如下处理: 吸取上层有机相 2 mL 与比色管中, 40 ℃水浴中氮吹至近干, 迅速加入 2 mL 的甲醇水混合溶液(甲醇: 水= 3: 7, *V*:*V*), 混匀, 经 0.22 μm 滤膜过滤后进行超高效液相色谱-串联质谱法测定。

2.2.2　液相色谱条件

色谱柱: Waters C_{18} 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 2.5 μm); 流动相: 0.1%乙酸铵甲醇溶液(A 相)和 0.1%甲酸乙酸铵水溶液(B 相); 梯度洗脱程序: 0.20 min(90%B 相) →5.50 min (10%B 相)→8.00 min(10%B 相)→8.05 min(90%B 相)→10.00 min(终止); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 40 ℃; 进样量: 2 μL。

2.2.3　切换阀条件

0.00~8.00 min: 质谱仪; 8.00~10.00 min 废液。

2.2.4　质谱条件

采用 ESI 正离子检测, 分时段多反映监测模式测定, 主要质谱参数, 气帘气: 35.0 psi; 碰撞气: 中等; 离子喷雾

电压: 5500.0 V; 离子源温度: 550 ℃; 雾化气: 40.0 psi; 加热辅助气: 50.0 psi; 采集时间: 8 min。

2.2.5 标准溶液的配制

标准储备液的配制: 将 64 种农药标准品根据其性质选择用甲醇、正己烷及丙酮稀释配制成一定浓度的单标标准储备液, 将各标准储备液置于−20 ℃冰箱冷藏密封避光保存, 有效期为 1 年。用甲醇将标准储备液稀释成不同浓度的混合标准工作溶液, 4 ℃下避光保存, 有效期 2 个月。

2.2.6 加标回收实验

实验代表性的选取白萝卜、韭菜和芹菜 3 种蔬菜和柑橘和葡萄 2 种水果进行加标回收实验, 并用相应的基质标定量, 考察方法的回收率、准确度和精密度。64 种农药在各种蔬菜水果中的添加水平平均为 0.005、0.08、0.160 mg/kg, 每个浓度水平重复 6 次, 按照 2.2.1 节方法进行样品前处理, 计算加标回收率和相对标准偏差。

3 结果与分析

3.1 前处理方法的确定

传统的 QuEChERS 方法中常用无水硫酸镁与氯化钠、柠檬酸氢二钠及柠檬酸钠的混合物除水, 但在实验中发现, 无水硫酸镁吸水的同时放出大量的热、且试样容易结团, 这不但使得对热敏感的农药回收率偏低, 并且由于试样结团使得样品与提取剂不能充分均匀的混合, 导致农药提取效果差、回收率不稳定等缺点。张爱芝等[12]通过提前将样品置于冷柜中一段时间(约 10 min 左右)拿出, 再加入无水硫酸镁, 来中和放热反应。此方法虽然能有效控制放热过程, 但却不适合大批量的样品前处理操作, 且不能有效改善试样结团现象。综合各种因素, 本方法直接选取氯化钠盐析离心, 有效解决试样的结团和放热问题, 使样品与提取试剂充分混合, 提取效果良好, 回收率稳定, 重现性好。

本方法使用乙腈做提取剂, 传统 QuEChERS 方法中试样的质量与提取剂为 1:1(*m:V*), 而 NY/T 761-2008[13], GB/T 20769-2008[5]等标准均为 1:2(*m:V*)。实验过程中发现, 试样质量与提取剂的体积比对农药的提取效率明显影响, 当加入 1:1(*m:V*)的乙腈时, 部分农药的回收率偏低(50%~60%), 而当乙腈的添加量增大时回收率显著增加。本文采用质量与提取剂为 1:2(*m:V*)的乙腈作为提取剂。

3.2 切换阀的设定

本方法在色谱柱上较晚流出的组分一般为杂质, 为保护质谱系统、减少质谱仪工作时间, 启用了质谱仪上自带的切换阀, 在色谱峰流出后把杂质切换到废液, 降低仪器污染, 保护质谱。

3.3 检测结果分析

在 2.5~160 μg/L 的浓度范围内, 64 种农药都程良好的线性关系, 相关系数大部分均在 0.9990 以上。本方法采用基质标单点法对蔬菜水果样品进行定量分析。实验发现, 蔬菜水果中 64 种农药的大部分均存在不同程度的基质增强效应, 因此使用基质标进行定量是非常重要的。

3.3.1 标准曲线绘制、回归方程、相关系数与方法检出限

标准曲线用空白芹菜基质配成 0.0025、0.005、0.010、0.020、0.040、0.080、0.160 mg/L 混合标准工作溶液, 现配现用, 使用三重四极杆线性离子阱串联液质联用仪按 2.2 所述仪器条件进行测定, 以各色谱峰面积为纵坐标, 以样品浓度为横坐标分别进行线性回归处理, 64 种农药在 2.5~160 μg/L 范围内呈现出良好的线性关系, 相关系数在 0.9936 ~ 0.9998 之间, 以 3 倍基线噪声所对应的标准品浓度(mg/L)为仪器的方法检出限, 检出限远低出国家标准的限量值[14], 各种农药的质谱, 参数见表 1。

3.3.2 回收率和方法精密度

本试验采用在空白样品(经检测不含目标化合物)中加标的方法进行回收率和方法精密度测试。实验代表性的选取芹菜、韭菜、白萝卜 3 种蔬菜和葡萄、柑橘 2 种水果空白样品进行加标, 分别添加混合标准物使样品含量为 0.005、0.08、0.160 mg/kg 的 3 个水平浓度(简称低、中、高), 每个浓度检测 6 次, 结果显示, 回收率均在 70%~120%之间, 相对标准偏差均在 0.36%~9.23%之间。方法重现性好, 回收率符合实验室质量控制要求。表 2 为以芹菜空白样品进行基质加标实验所得的 64 种农药残留的回归方程、相关系数、检出限、回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。图 1、图 2 分别为芹菜空白样品和基质加标后样品的色谱图。

表 1 64 种农药的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 64 pesticides

	化合物名称	时间/min	英文名称	母离子质荷比	子离子质荷比
1	三羟基克百威	3.30	3-hydroxycarbofuran-1	238.1	163.2*
2		3.30	3-hydroxycarbofuran-2	238.1	181.2
3	乙酰甲胺磷	1.36	acephate-1	184.1	142.9*
4		1.36	acephate-2	184.1	125
5	啶虫脒	3.32	acetamiprid-1	223.2	126.1*

续表 1

	化合物名称	时间/min	英文名称	母离子质荷比	子离子质荷比
6		3.32	acetamiprid-2	223.2	99.1
7	涕灭威	3.86	aldicarb-1	208.3	115.9*
8		3.86	aldicarb-2	208.3	88.9
9	涕灭威砜	2.08	aldicarbsulfone-1	223.3	86.1*
10		2.08	aldicarbsulfone-2	223.3	147.9
11	涕灭威亚砜	1.86	aldicarb sulfoxide-1	207	132*
12		1.86	aldicarb sulfoxide-2	207	89
13	阿维菌素	7.10	avermectin b1a nh4-1	890.5	305.1*
14		7.10	avermectin b1a nh4-2	890.5	145
15	嘧菌酯	5.12	azoxystrobin-2	404.3	344.1*
16		5.12	azoxystrobin-1	404.3	372.1
17	联苯菊酯	7.75	bifenthrin-1	440.3	181.1*
18		7.75	bifenthrin-2	440.3	166.2
19	甲萘威	4.49	carbaryl-1	202.1	145.1*
20		4.49	carbaryl-2	202.1	127.1
21	多菌灵	2.99	carbendazim-1	192.3	160.3*
22		2.99	carbendazim-2	192.3	132.1
23	克百威	4.32	carbofuran-1	222.2	165.2*
24		4.32	carbofuran-2	222.2	122.8
25	氯虫苯甲酰胺	5.03	chlorantraniliprole-1	484	453.1*
26		5.03	chlorantraniliprole-2	484	286.1
27	灭幼脲	5.83	chlorbenzuron-1	309.2	156*
28		5.83	chlorbenzuron-2	309.2	139
29	虫满腈	8.24	chlorfenapyr 1	408	221*
30		8.24	chlorfenapyr 2	408	250
31	氟啶脲	6.77	chlorfluazuron-1	540	383*
32		6.77	chlorfluazuron-2	540	158.3
33	毒死蜱	6.54	chlorpyrifos-1	350	97.1*
34		6.54	chlorpyrifos-2	350	198
35	灭蝇胺	0.76	cyromazine-1	167.3	85.1*
36		0.76	cyromazine-2	167.3	68.2
37	二嗪磷	5.94	diazinon-1	305.3	169.1*
38		5.94	diazinon-2	305.3	153.1
39	敌敌畏	4.27	dichlorvos-1	221.1	109*
40		4.27	dichlorvos-2	221.1	127.1
41	苯醚甲环唑	6.09	difenoconazole-1	406.1	251*
42		6.09	difenoconazole-2	406.1	337.3
43	除虫脲	5.71	diflubenzuron-1	311.2	141.2*
44		5.71	diflubenzuron-2	311.2	158.1
45	乐果	3.28	dimethoate-1	230.2	125*
46		3.28	dimethoate-2	230.2	198.8

续表 1

	化合物名称	时间/min	英文名称	母离子质荷比	子离子质荷比
47	烯酰吗啉	5.35	dimethomorph-1	388.2	301.3*
48		5.35	dimethomorph-2	388.2	165
49	甲维盐	6.30	emamectin b1a-1	886.5	158.1*
50		6.30	emamectin b1a-2	886.5	126.1
51	醚菊酯	7.55	etofenprox-1	394.2	177.2*
52		7.55	etofenprox-2	394.2	359.2
53	杀暝硫磷	4.69	fenitrothion-1	278.1	143*
54		4.69	fenitrothion-2	278.1	125
55	氟虫腈	5.72	fipronil-1	454.1	367.7*
56		5.72	fipronil-2	454.1	437.2
57	氯吡脲	4.91	forchlorfenuron-1	248.1	129.2*
58		4.91	forchlorfenuron-2	248.1	93
59	吡虫啉	3.01	imidacloprid-1	256.1	209.3*
60		3.01	imidacloprid-2	256.1	175.2
61	异菌脲	5.72	iprodione-1	330.1	245*
62		5.72	iprodione-2	330.1	288
63	甲基异柳磷	5.81	isfenphos-methyl-1	332.3	231.2*
64		5.81	isfenphos-methyl-2	332.3	273.2
65	水胺硫磷	4.90	isocarbophos-h2o-1	273.1	230.8*
66		4.90	isocarbophos-h2o-2	273.1	121
67	马拉硫磷	5.37	malathion-1	331.2	127.1*
68		5.37	malathion-2	331.2	285.1
69	甲霜灵	4.84	metalaxyl-1	280.2	220.2*
70		4.84	metalaxyl-2	280.2	192.3
71	甲胺磷	0.92	methamidophos-1	142.1	93.8*
72		0.92	methamidophos-2	142.1	125
73	灭多威	2.36	methomyl 1	163.1	88.1*
74		2.36	methomyl 2	163.1	106
75	氧乐果	1.67	omethoate-1	214.3	183.1*
76		1.67	omethoate-2	214.3	125
77	多效唑	5.35	paclobutrazol-1	294.2	70.2*
78		5.35	paclobutrazol-2	294.2	125.3
79	二甲戊乐灵	6.57	pendimethalin-1	282.2	212.1*
80		6.57	pendimethalin-2	282.2	194.2
81	伏杀硫磷	5.07	phosmet-1	318	160*
82		5.07	phosmet-2	318	133
83	亚胺硫磷	6.03	phosalone-1	368.1	182.1*
84		6.03	phosalone-2	368.1	322.1
85	辛硫磷	5.97	phoxim-1	299.1	77*
86		5.97	phoxim-2	299.1	129.1
87	甲拌磷亚砜	4.68	phroate foxide-1	277	199*

续表 1

	化合物名称	时间/min	英文名称	母离子质荷比	子离子质荷比
88		4.68	phroate foxide-2	277	171
89	甲拌磷砜	4.77	phroate sulfone-1	293	171*
90		4.77	phroate sulfone-2	293	143.1
91	咪鲜胺	5.98	prochloraz-1	376.2	308.1*
92		5.98	prochloraz-2	376.2	70.1
93	丙溴磷	6.29	profenofos-1	373	302.9*
94		6.29	profenofos-2	373	345
95	霜霉威	1.43	propamocarb-1	189.2	102.2*
96		1.43	propamocarb-2	189.2	73.9
97	吡唑醚菌酯	5.93	pyraclostrobine-1	388.3	194.2*
98		5.93	pyraclostrobine-2	388.3	164.2
99	哒螨灵	6.97	pyridaben-1	365.3	309.3*
100		6.97	pyridaben-2	365.3	147.1
101	嘧霉胺	5.25	pyrimethanil-1	200.2	107.1*
102		5.25	pyrimethanil-2	200.2	82
103	氟胺氰菊酯	7.11	tau-fluvalinate-1	503.1	181.3*
104		7.11	tau-fluvalinate-2	503.4	208.3
105	虫酰肼	5.71	tebufenozide-1	353.1	133.1*
106		5.71	tebufenozide-2	353.1	297.2
107	噻虫嗪	2.53	thiamethoxam-1	292	210.9*
108		2.53	thiamethoxam-2	292	181.3
109	三唑酮	5.40	triadimefon-1	294.3	197.1*
110		5.40	triadimefon-2	294.3	224.9
111	三唑磷	5.46	triazophos-1	314.1	162.1*
112		5.46	triazophos-2	314.1	119
113	噻螨酮	6.50	hexytjiazox-1	353.1	228.1*
114		6.50	hexytjiazox-2	353.1	168.1
115	异丙威	4.78	isoprocarb-1	194.2	95.1*
116		4.78	isoprocarb-2	194.2	137.2
117	特丁硫磷亚砜	5.14	terbufos-sulfoxide-1	305.1	187*
118		5.14	terbufos-sulfoxide-2	305.1	243.3
119	特丁硫磷	6.42	terbufos-1	289.1	103.2*
120		6.42	terbufos-2	289.1	233.2
121	特丁硫磷砜	5.15	terbufos-sulfone-1	338	321.2*
122		5.15	terbufos-sulfone-2	338	171.2
123	灭/丙线磷	5.60	ethoprophos-1	243.1	97*
124		5.60	ethoprophos-2	243.1	131
125	敌百虫	3.26	trichlorfon-1	274	109*
126		3.26	trichlorfon-2	274	220.9
127	噻嗪酮	5.50	buprofezin 1	306.2	201.1*
128		5.50	buprofezin 2	306.2	116.2

*表示定量离子

表 2 芹菜中 64 种农药残留的回归方程、相关系数、检出限、回收率及相对标准偏差

Table 2 Regression equations, correlation coefficients, limits of detection, recoveries and relative standard deviations of 64 pesticide residues in celery

名称	回归方程	相关系数 r	方法检出限/(μg/kg)	回收率/%			RSD/%		
				低	中	高	低	中	高
三羟基克百威	Y= 20671.26646X + 3108.64186	0.9995	0.06	85	98	87	2.01	0.99	1.03
乙酰甲胺磷	Y = 4.96581e4 X +5.87773e4	0.9989	0.17	71	77	73	4.81	4.21	4.37
啶虫脒	Y = 5.89190e4 X + 3715.38382	0.9997	0.02	90	102	98	2.04	1.09	1.36
涕灭威	Y = 14875.54368 X +2164.48953	0.9995	0.04	78	98	88	4.28	4.07	3.38
涕灭威砜	Y = 6542.32025 X + 1580.72631	0.9990	0.06	99	101	99	3.07	2.89	2.87
涕灭威亚砜	Y = 25110.91906 X +5679.92792	0.9996	0.02	89	95	98	2.41	2.42	2.11
阿维菌素	Y = 1537.33236 X +1211.24426	0.9988	0.06	105	91	111	5.67	5.51	2.48
嘧菌酯	Y = 6.12991e4 X + 560.46653	0.9996	0.01	80	85	82	2.41	2.47	1.01
联苯菊酯	Y=12866.87459X +14673.99313	0.9980	0.04	75	72	77	1.01	1.03	2.11
甲萘威	Y = 15132.89245 X + 583.10403	0.9997	0.06	90	99	101	3.35	4.11	2.87
多菌灵	Y = 16446.29758 X + 1157.71345	0.9992	0.05	89	101	90	2.8	2.01	1.03
克百威	Y = 1.22783e5 X +1723.94370	0.9996	0.02	105	103	103	2.09	0.99	1.23
氯虫苯甲酰胺	Y = 10664.22085 X + 506.15272	0.9992	0.01	90	103	93	3.39	3.54	2.95
灭幼脲	Y = 10125.90409 X + 356.29739	0.9993	0.13	89	85	83	2.12	1.09	1.18
虫满腈	Y=294.35169X +86.13835	0.9980	0.50	77	71	73	4.75	3.88	3.81
氟啶脲	Y = 10192.79753 X +162.45626	0.9994	0.03	79	75	88	4.71	4.37	3.26
毒死蜱	Y = 6815.32373 X +826.54439	0.9985	0.16	70	85	81	8.81	6.79	5.6
灭蝇胺	Y = 12378.43425 X +9536.00393	0.9963	0.19	79	88	80	7.26	4.4	4.4
二嗪磷	Y = 4.90391e4 X + 688.08907	0.9996	0.03	88	90	90	7.47	5.61	4.38
敌敌畏	Y = 11151.21994 X + 24027.52669	0.9997	0.17	73	79	77	7.51	3.46	4.53
苯醚甲环唑	Y = 4.74008e4 X + 2457.42711	0.9992	0.04	85	87	86	2.31	1.19	1.19
除虫脲	Y = 11194.83992 X + 904.92586	0.9994	0.14	90	98	90	3.45	2.87	2.94
乐果	Y = 4.32581e4 X + 1398.56886	0.9996	0.04	88	99	94	2.57	1.89	1.88
烯酰吗啉	Y = 3.92355e4 X + 1850.80884	0.9995	0.04	90	90	89	1.89	1.89	1.88
甲维盐	Y = 27753.51520 X + 5246.57052	0.9990	0.002	90	101	88	3.45	3.45	2.87
醚菊酯	Y = 6.00903e4 X + 8402.20635	0.9965	0.14	74	72	77	5.67	5.51	2.48
杀螟硫磷	Y = 3479.76039 X + 55.24183	0.9995	0.17	73	75	89	5.67	4.4	4.4
氟虫腈	Y = 501.54102 X +290.19721	0.9936	1.32	71	71	70	7.51	3.46	4.53
氯吡脲	Y = 3.15539e4 X + 5983.56270	0.9993	0.18	75	76	77	3.45	1.19	2.09
吡虫啉	Y = 7645.55526 X + 305.43122	0.9991	0.06	89	99	101	1.01	1.03	1.01
异菌脲	Y=1129.0289X +287.7691	0.9913	0.14	72	75	73	9.23	6.55	6.18
甲基异柳磷	Y = 5.82676e4 X +8841.47423	0.9994	0.02	89	88	83	1.01	1.03	2.11

续表 2

名称	回归方程	相关系数 r	方法检出限/(μg/kg)	回收率/%			RSD/%		
				低	中	高	低	中	高
水胺硫磷	$Y = 4.12476e4\ X + 196.06408$	0.9995	0.04	85	90	88	1.01	1.03	1.03
马拉硫磷	$Y = 3.83325e4\ X + 551.26947$	0.9994	0.11	88	98	98	1.01	1.01	1.1
甲霜灵	$Y = 1.39035e5\ X + 2519.75036$	0.9997	0.03	90	101	104	1.07	1.03	1.07
甲胺磷	$Y = 28864.08049\ X + 5501.95162$	0.9992	0.04	88	85	90	3.35	4.11	2.87
灭多威	$Y = 22873.01936\ X + 3629.70680$	0.9993	0.04	89	101	109	3.45	2.09	2.08
氧乐果	$Y = 4.34267e4\ X + 512.88168$	0.9990	0.02	71	73	77	5.67	2.08	2.08
多效唑	$Y = 24254.43604\ X + 1381.29741$	0.9996	0.22	79	88	86	4.4	3.51	4.4
二甲戊乐灵	$Y = 11231.78242\ X + 727.32168$	0.9990	0.12	71	72	77	4.4	4.45	1.1
伏杀硫磷	$Y = 523.66932\ X + 1162.46926$	0.9969	0.10	78	88	73	1.64	2.34	0.51
亚胺硫磷	$Y = 20744.35432\ X + 5413.64619$	0.9995	0.03	88	81	89	1.99	4.25	3.79
辛硫磷	$Y = 28111.30044\ X + 5399.95439$	0.9991	0.10	89	99	95	1.01	0.9	0.9
甲拌磷亚砜	$Y = 1.46481e5\ X + 6673.27221$	0.9996	0.02	95	91	89	6.98	5.61	1.76
甲拌磷砜	$Y = 13880.77167\ X + 1211.25893$	0.9993	0.001	93	91	101	3.46	5.33	1.64
咪鲜胺	$Y = 4.26403e4\ X + 2331.38530$	0.9995	0.04	88	89	109	1.6	1.6	1.6
丙溴磷	$Y = 3.15706e4\ X + 2652.58072$	0.9998	0.02	78	83	83	0.36	1.57	5.09
霜霉威	$Y = 1.83761e5\ X + 23890.19289$	0.9989	0.04	70	76	77	0.39	0.95	1.47
吡唑醚菌酯	$Y = 5.35806e4\ X + 7512.93863$	0.9996	0.0048	88	83	89	1.81	1.42	1.74
哒螨灵	$Y = 5.97634e4\ X + 2580.62497$	0.9996	0.02	78	88	98	5.22	2.34	4.88
嘧霉胺	$Y = 15345.86339\ X + 3133.83186$	0.9995	0.16	73	79	76	7.78	1.98	3.35
氟胺氰菊酯	$Y = 7172.73290\ X + 1067.21244$	0.9990	0.07	69	77	81	6.26	3.51	3.07
虫酰肼	$Y = 9.66275e4\ X + 2682.64330$	0.9993	0.03	81	78	76	2.01	3.22	6.22
噻虫嗪	$Y = 15640.30854\ X + 808.18247$	0.9993	0.04	80	90	88	5.17	4.72	1.05
三唑酮	$Y = 19179.82711\ X + 845.81558$	0.9997	0.04	88	91	97	4.92	1.84	1.27
三唑磷	$Y = 5.30441e4\ X + 6813.42968$	0.9997	0.01	85	89	85	4.15	3.45	4.15
噻螨酮	$Y = 25516.10091\ X + 2055.34662$	0.9995	0.01	90	89	93	2.88	6.55	5.19
异丙威	$Y = 13019.21445\ X + 993.51953$	0.9991	0.16	89	90	90	2.47	2.62	3.65
特丁硫磷亚砜	$Y = 17489.78577\ X + 2069.15890$	0.9996	0.01	89	95	99	1.41	1.41	2.29
特丁硫磷	$Y = 1370.27826\ X + 1758.70779$	0.9990	0.05	83	88	91	1.81	1.42	1.74
特丁硫磷砜	$Y = 6.77096e4\ X + 20099.98718$	0.9996	0.14	90	91	89	1.01	0.9	1.41
灭/丙线磷	$Y = 5.00874e4\ X + 10429.27163$	0.9995	0.15	89	91	93	4.21	4.01	3.89
敌百虫	$Y = 5979.70564\ X + 225.07058$	0.9988	0.30	88	91	95	8.78	7.87	7.71
噻嗪酮	$Y=5319.7823X + 12595.45281$	0.9929	0.07	86	88	83	5.19	4.14	3.62

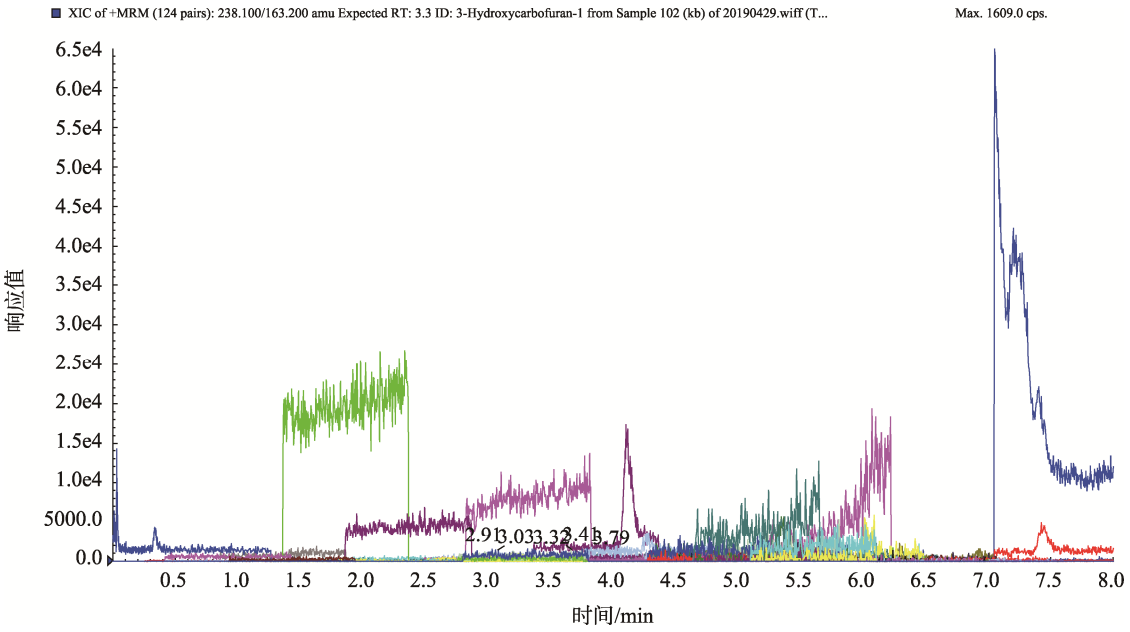

图 1 芹菜空白样品色谱图

Fig.1 Chromatogram of celery blank sample

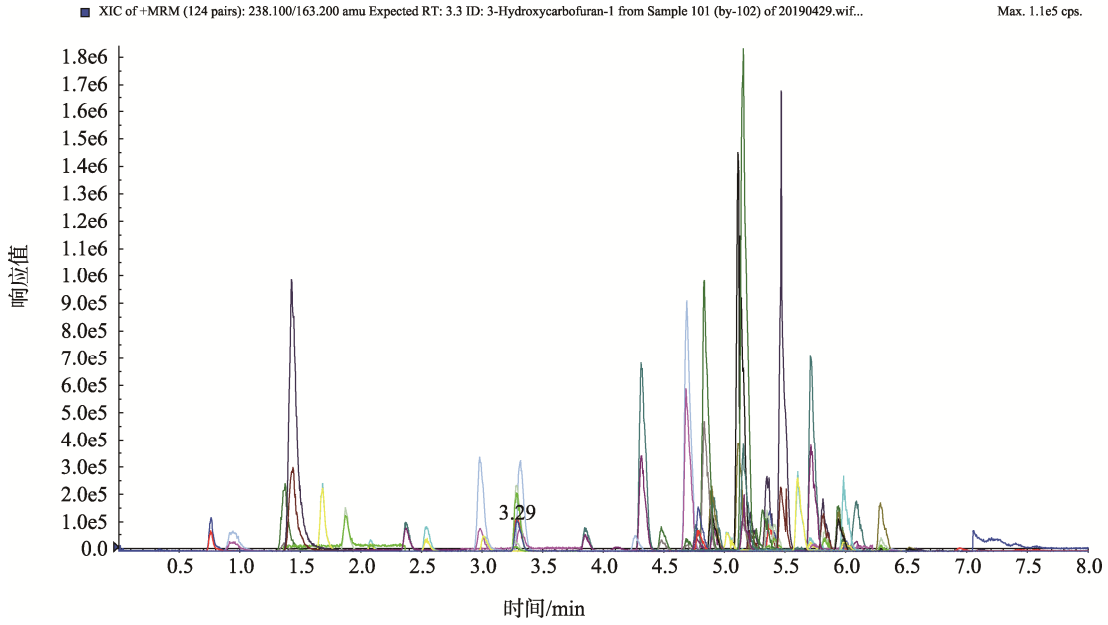

图 2 芹菜样品基质加标色谱图(0.08 mg/kg)

Fig.2 Chromatogram of celery sample matrix spiked (0.08 mg/kg)

4 结 论

综上所述，本文建立了使用 QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-三重四极杆线性离子阱串联质谱仪同时快速检测果蔬中 64 种农药残留的方法，该方法可同时检测多种农药；优化后的 QuEChERS 前处理具有简单快速、提取效率高、回收率高、灵敏度高、准确性高、重复性好等特点；使用 AB Sciex 5500 QTRAP 超高效液相色谱—三重四极杆线性离子阱串联质谱联用系统，采用动态多反应离子监测模式，进一步减少了基质干扰，有效提高了检测灵敏度，提高了定性定量准确度；设置切换阀，减少质谱端不必要的干扰，保护质谱系统。该方法具有操作简便、节约成本，同时回收率稳定、重现性好、灵敏度高等优点。方法检出限低，可用于对痕量农药残留的检测工作。

参考文献

[1] 郑姝宁, 李凌云, 刘肃, 等. QuEChERS 超高效液相色谱串联质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(1): 71.
Zheng SN, Li LY, Liu S, *et al.* Determination of 250 pesticide residues in vegetables by QuEChERS ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(1): 71.

[2] 叶雪珠, 赵燕申, 王强, 等. 蔬菜农药残留现状及其潜在风险分析[J]. 中国蔬菜, 2012, (14): 76.
Ye XZ, Zhao YS, Wang Q, *et al*. Pesticide residues in vegetables and their potential risk analysis [J]. J China Veg, 2012, (14): 76.

[3] 范素芳. 六种绿叶蔬菜中典型农药残留规律及代表作物研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
Fan SF. Study on the residues of typical pesticides and representative crops in six green leaf vegetables [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.

[4] 于传善. 基于典型农药残留规律的结球芸苔属蔬菜作物分类及应用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
Yu CS. Classification and application of brassica vegetable crops based on typical pesticide residues [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.

[5] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].

[6] 徐娟, 王岚, 黄华军, 等. 低温冷冻及分散固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法的测定植物油中 104 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(3): 242.
Xu J, Wang L, Huang HJ, *et al*. Determination of 104 pesticide residues in vegetable oil by cryogenic freezing and dispersive solid phase extraction purification - ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(3): 242.

[7] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al*. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412.

[8] Zhao P, Wang L, Jiang Y, *et al*. Dispersive cleanup of acetonitrile extracts of tea samples by mixed multiwalled carbon nanotubes, primary secondary amine, and graphitized carbon black sorbents [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(16): 4026–4033.

[9] 赵祥梅, 董英, 王和生. QuEChERS 法在农产品农药残留物检测中的应用研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(5): 952–954.
Zhao XM, Dong Y, Wang HS. Advances in the application of QuEChERS in the detection of pesticide residues in agricultural products [J]. Chin J Health Inspect, 2008, 18(5): 952–954.

[10] 陈楠, 马世柱, 姚德祥, 等. 基于 QuEChERS 前处理的液相色谱-紫外检测串联柱后衍生荧光法测定蔬菜水果中 13 种农药残留[J]. 现代农业科技, 2018, 13: 116–117.
Chen N, Ma SZ, Yao DX, *et al*. Determination of 13 pesticides in fruits and vegetables with QuEChERS by HPLC-VWD-post column derivatization-FLD [J]. Mod Agric Sci Technol, 2018, 13: 116–117.

[11] 马智玲, 赵文, 李凌云, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法快速测定蔬菜水果中 12 种农药的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(3): 228–239.
Ma ZL, Zhao W, Li LY, *et al*. Rapid determination of 12 pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(3): 228–239.

[12] 张爱芝, 王全林, 曹丽丽, 等. QuEChERs—超高效液相色谱–串联质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(2): 158–164
Zhang AZ, Wang QL, Cao LL, *et al*. Determination of 250 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(2): 158–164.

[13] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
NY/T 761-2008 Determination of multi-residues of organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].

[14] GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

刘　佳, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全检验。
E-mail: Liujia5100@126.com

蔡　涛, 高级农艺师, 主要研究方向为农产品安全监督。
E-mail: ct88win@163.com