

超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜水果中的百草枯和敌草快残留

陆 静, 成 婧*, 杨 纯, 朱绍华, 陈 练, 付善良

(长沙海关技术中心, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法快速测定 6 种蔬菜和水果以及玉米、香菇等其他植物源性样品中百草枯和敌草快的分析方法。**方法** 样品先以 0.5 mol/L HCl 浸泡酸化 5 min, 再以 10 mL 甲醇-0.5 mol/L HCl(1:1, *V:V*)振荡提取 10 min, 然后于 80 °C 水浴中保温 30 min, 提取液冷却后于 5000 r/min 离心 5 min, 取上层清液过 0.22 μm 的滤膜, 直接上机测定。以 20 mmol/L 甲酸铵(pH=3)-乙腈为流动相, 经亲水色谱柱(hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC)进行分离后进行超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱多反应监测模式分析, 内标法定量。**结果** 百草枯的检出限(limits of detection, LOD)、定量限(limits of quantitation, LOQ)分别为 2.0、7.0 μg/kg, 敌草快的 LOD、LOQ 分别为 1.5、8.0 μg/kg。考察了 8 种不同样品的基质效应, 其中敌草快在上海青和西芹中的基质效应较强, 需要以基质标准曲线进行定量校正。在 10、50、100 μg/kg 3 个浓度水平的加标回收试验下测得, 百草枯的回收率为 74.6%~120.2%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.9%~11.7%; 敌草快的回收率为 76.6%~124.9%, RSD 为 2.0%~12.1%。**结论** 该方法操作简单, 快速。以内标法和基质匹配曲线定量, 结果准确, 适用于大量蔬菜水果样品中百草枯和敌草快的高通量分析和检测。

关键词: 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法; 百草枯; 敌草快; 蔬菜; 水果

Determination of paraquat and diquat in vegetables and fruits by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

LU Jing, CHENG Jing*, YANG Chun, ZHU Shao-Hua, CHEN Lian, FU Shan-Liang

(Technology Center of Changsha Customs, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of paraquat and diquat in 6 kinds of vegetables and fruits and other plant origin foodstuffs such as corn and lentinusedodes by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were soaked in 0.5 mol/L HCl for 5 min, then 10 mL MeOH-0.5 mol/L HCl (1:1, *V:V*) was added as extraction solvent, and shaken for 10 minutes. The sample tubes were heated in a water bath at 80 °C for 15 min. The sample tubes were cooled to room temperature and centrifuged at 5000 r/min for 5 min. At last, the supernatant was directly injected and analyzed by UPLC-MS/MS

基金项目: 国家质量基础共性技术研究与应用项目 (2017YFF0211001)

Fund: Supported by the Research and Application Project of National Quality Basic Common Technology (2017YFF0211001)

***通讯作者:** 成婧, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: 3701599@qq.com

***Corresponding author:** CHENG Jing, Senior Engineer, Technology Center of Changsha Customs, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China. E-mail: 3701599@qq.com

after filtered through a 0.22 μm membrane. Gradient elution was performed by using acetonitrile and 20 mmol/L ammonium formate (pH=3) as mobile phase. The mass spectrometric acquisition was carried out by means of multiple reaction monitoring (MRM) after separated by hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) column. The method was quantified by internal standard method. **Results** The limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) for the paraquat were 2.0 and 7.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The LOD and LOQ of diquat were 1.5 and 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The matrix effects of 8 different samples were investigated, among which diquat had stronger matrix effects in green grocery and celery, which needed to be quantified by matrix standard curve. At 3 concentration levels of 10, 50 and 100 g/kg , the recovery of paraquat was 74.6%~120.2%, and the relative standard deviation (RSD) was 0.9%~11.7%; the recovery of diquat was 76.6%~124.9%, and the RSD was 2.0%~12.1%. **Conclusion** This method is simple and fast and the results are accurate, which is suitable for the determination of paraquat and diquat in a large number of vegetable and fruit samples.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; paraquat; diquat; vegetables; fruits

1 引言

百草枯和敌草快均为联吡啶类季铵盐,属于高效、廉价的非选择性触杀灭生型除草剂,可有效杀死一年或多年生杂草,且无耐药性^[1-3]。百草枯对动物和人类的毒性作用较大,据报道世界上每年都有大量口服误食百草枯致死的案例报道^[4]。我国规定蔬菜和水果中的百草枯最大残留限量为 0.01~0.2 mg/kg ,敌草快最大残留限量为 0.01~0.1 mg/kg ^[5]。百草枯和敌草快易溶于水,不易溶于有机溶剂,在酸性和中性溶液中稳定,具有强离子特性,目前的检测方法主要为液相色谱或液相色谱-质谱联用法^[6-10],其中液相色谱-质谱法因具有较好的选择性和灵敏度,越来越多的被应用在痕量有机物的分析和检测中。

亲水色谱 (hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC) 是一种用来改善在反相色谱中保留较差的强极性物质保留行为的色谱技术。HILIC 可为强极性和强亲水性的化合物提供合适的保留,可以有效降低基质效应,进而提高质谱分析的灵敏度^[11-13]。目前,亲水柱多数需以高浓度的缓冲盐作为流动相,但高盐流动相体系容易造成液相管路堵塞。本方法拟选用常规低浓度盐作为流动相,通过调节 pH 值,提高了百草枯和敌草快的分离洗脱效果。早期百草枯和敌草快的提取方式为硫酸回流提取,该方法不仅提取效率低,操作繁琐,而且耗时,一般需要 12 h 以上^[14,15]。文献报道中多采用液液萃取、在线固相萃取和分离固相萃取法进行提取^[6,16],但液液萃取易乳化,在线固相萃取设备并不普及。Pizzutti 等^[17]以酸化的甲醇-水溶液为提取剂,测定了豇豆中的百草枯和敌草快,样品经提取后可以直 接进样测定,无需固相萃取等净化步骤。王爱月等^[10]直接以超纯水做提取剂,高效液相色谱法测定了白菜、洋葱、大蒜等 5 种蔬菜中的百草枯含量,回收率

在 96.1%~104.0% 之间,方法检出限为 0.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。Danezis 等^[18]以 1% 的甲酸甲醇溶液提取食品中的百草枯和敌草快,提取液过膜后可以直 接以液相色谱-质谱测定。Chamkasem 等^[19]以 15 mL 甲醇-0.1 mol/L HCl (1:1, V:V) 作为提取剂,然后经 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 15 min,上清液过 HLB (hydrophilic lipophilic balanced) 柱后再以高效液相色谱-串联质谱测定,该方法测定了马铃薯中百草枯和敌草快的含量,回收率为 87%~106%。

综上所述,目前报道的百草枯和敌草快的测定方法涉及的样品种类相对较少,前处理以固相萃取进行净化的操作较复杂,以高效液相色谱测定的检出限也相对较高。随着国家对食品中的百草枯和敌草快最高残留限量的界定,人们对食品特别是蔬菜水果中百草枯和敌草快残留状况的关注也越来越多。为了满足多种蔬菜水果中百草枯、敌草快的简单快速检测,本研究拟采用超高效液相色谱-串联质谱法 (ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS),以甲醇-盐酸水溶液为提取剂,以常规低浓度盐作为 HILIC 色谱柱的流动相体系,测定 6 种蔬菜和水果以及玉米、香菇等其他植物源性样品中敌草快和百草枯的含量,以期为蔬菜水果及其他植物源性样品中敌草快和百草枯的监测提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

1290 LC, G6490 MS 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱 (美国 Agilent 公司); Universal 320R 高速离心机 (德国 Hettich 公司); 超纯水仪 (美国 Millipore 公司); SA300 振荡器 (日本 Yamato 公司); 水浴锅 (上海新苗医疗器械有限公司)。

甲醇、乙腈 (色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸铵、甲

酸(色谱纯, 美国 ACS 试剂公司); 盐酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 百草枯(纯度 99%, 德国 Dr.S.Ehernstorfer 公司); 敌草快(纯度 99.5%, 德国 Dr.S.Ehernstorfer 公司); 百草枯内标(百草枯-d8, 0.1 mg/mL, 北京曼哈格公司)。以 0.1 mol/L 盐酸溶液配制成浓度为 1000 mg/L 的标准储备液。内标物使用液以甲醇配制稀释, 内标的加入量为 20 ng/mL。

20 mmol/L 的甲酸铵(pH=3)溶液: 称取 1.26 g 甲酸铵, 用 800 mL 水溶解, 以甲酸调节溶液 pH=3, 用水定容至 1 L, 充分混匀后过 0.22 μm 滤膜备用。

20 mmol/L 的甲酸铵(pH=8)溶液: 称取 1.26 g 甲酸铵, 用 800 mL 水溶解, 以氨水调节溶液 pH=8, 用水定容至 1 L, 充分混匀后过 0.22 μm 滤膜备用。

本研究实验中所用蔬菜水果甜豆、上海青、西芹、橙子、冬瓜、西兰花以及玉米、香菇等其他植物源性样品均从当地市场购得。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

样品用粉碎机粉碎, 搅拌均匀。称取 5 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入内标 300 ng, 加入 0.5 mol/L HCl 浸泡剂 5 mL, 涡旋混匀 5 min, 加入 10 mL 萃取剂(甲醇-0.5 mol/L HCl=1:1, V:V), 振荡提取 10 min。将含有基质和萃取剂的离心管于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热 30 min, 以自来水冷却至室温, 5000 r/min 离心 5 min 后, 取上层清液过 0.22 μm 的滤膜, 以 UPLC-MS/MS 分析测定。

2.2.2 液相色谱分离条件

亲水性色谱柱 Agela Venusil HILIC(2.1 mm \times 150 mm, 5 μm)。乙腈为有机相, 20 mmol/L 甲酸铵(以甲酸调节溶液 pH=3)为水相; 流速 0.3 mL/min; 进样体积 5 μL ; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相现用现配, 过 0.22 μm 滤膜, 超声脱气备用。优化的 UPLC 洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱洗脱程序

Table 1 Gradient elution processes used in ultra performance liquid chromatography

时间/min	水相(V:V, %)	有机相(V:V, %)
0	80	20
4	40	60
6	80	20
10	80	20

2.2.3 质谱分析条件

电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)源: 载气和碰撞气体为氮气; 干燥气体温度: 290 $^{\circ}\text{C}$, 流速: 14 L/min, 雾化器压力: 20 psi, 鞘气温度(sheath gas temp): 250 $^{\circ}\text{C}$, 流速(sheath gas flow): 11 L/min, 毛细管

电压: 3000 V。检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 正离子模式。对各化合物的质谱条件进行了优化, 定量和定性离子对及相对保留时间见表 2。由于百草枯分子极不稳定, 容易在电离时发生源内裂解, 产生不同的母离子^[20], 百草枯-d8 的离子对响应较低, 因此选取强度和稳定性较好的 $m/z=194.0 > 179.1$ 为定性和定量离子。

3 结果与分析

3.1 液相色谱条件优化

影响 HILIC 保留行为的因素主要有流速、柱温、流动相缓冲盐体系的 pH 值、缓冲盐的种类和浓度。对比了乙腈-0.1%甲酸、乙腈-20 mmol/L 甲酸铵(pH=8)、乙腈-20 mmol/L 甲酸铵(pH=3)这 3 种流动相体系对百草枯和敌草快的洗脱效果。结果发现, 乙腈-0.1%甲酸洗脱效果较差, 得到的峰形不佳。在乙腈-20 mmol/L 甲酸铵体系中, 考察了 20 mmol/L 甲酸铵溶液的 pH 值, 发现酸性体系比碱性体系的效果好。由于季铵盐为碱性化合物, 其在酸性条件下不仅可以优化峰形减少拖尾, 同时可以提高仪器的响应值。因此, 以甲酸调节 20 mmol/L 甲酸铵溶液的 pH 为 3, 同时采用梯度洗脱程序, 百草枯和敌草快达到了较好的分离效果。图 1 为百草枯、敌草快的标准溶液色谱图、空白甜豆和甜豆加标样品色谱图。

3.2 前处理条件优化

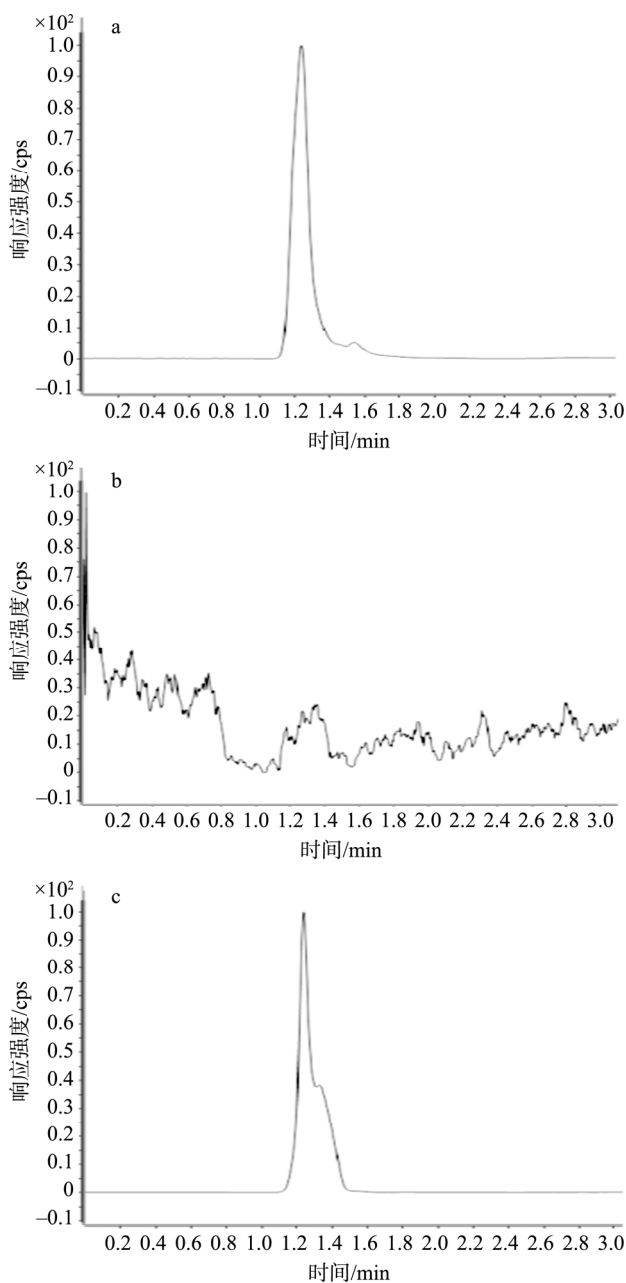
为确定百草枯和敌草快的最佳萃取条件, 分别对浸泡剂、提取剂、保持温度、保持时间进行单因素实验, 每个实验均以 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平的空白甜豆回收率作为考察指标, 每个因素水平进行 3 次平行实验。

3.2.1 提取剂对萃取效率的影响

根据调研文献^[17], 甜豆样品先以 5 mL H_2O 匀浆提取 5 min, 然后分别考察了甲醇、乙醇、甲醇-0.5 mol/L HCl (1:1, V:V)、乙醇-0.5 mol/L HCl (1:1, V:V)、甲醇-0.5 mol/L 甲酸(1:1, V:V)作为提取剂时目标物的回收率情况, 如图 2, 各提取剂对百草枯都有较好的回收率, 回收率 > 60%, 这跟王月爱等^[10]的研究结果一致。Danezis 等^[18]以含 0.1%甲酸的甲醇溶液提取水果、蔬菜中的敌草快和百草枯, 其中百草枯的回收率为 55.7%~158.4%, 敌草快的回收率为 73.4%~119.2%, 该研究中两者的回收率都较好, 与低浓度的甲酸含量有关(0.02 mol/L 甲酸)。但是甲醇、乙醇对敌草快的萃取效率很低, 回收率 < 20%。敌草快和百草枯均为碱性的阳离子有机化合物, 易溶于酸性水溶液而不易溶于有机试剂, 因此在有机溶剂中加入一定量的酸性溶液, 可以大大提高回收率, 从结果可知, 甲醇-0.5 mol/L HCl (1:1, V:V)对敌草快的提取效果最好, 综上所述, 选择甲醇-0.5 mol/L HCl (1:1, V:V)为提取剂。

表 2 百草枯和敌草快的质谱测定参数
Table 2 High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry parameters for paraquat and diquat

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	毛细管出口电压/V	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能/eV	保留时间/min
paraquat(百草枯)	186.0	380	171.0 [*] 76.8	17 53	1.250
diquat(敌草快)	183.1	380	157.2 [*] 130.1	25 37	1.224
paraquat-d8(百草枯-d8)	194.0	380	179.1 [*]	25	1.250



注: a 标准溶液; b 空白样品; c 甜豆加标样品。

图 1 甜豆样品多反应监测色谱图

Fig.1 Multiple reaction monitoring chromatograms of honeybean samples.

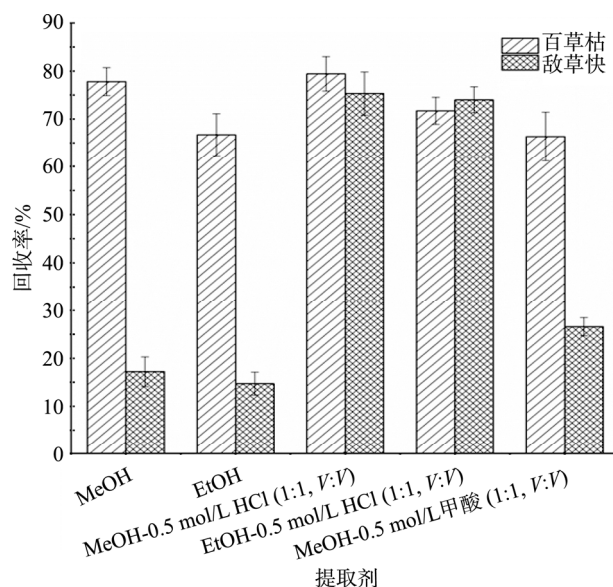


图 2 提取剂对萃取效率的影响(*n*=3)

Fig.2 Effect of extractant on extraction efficiency (*n*=3)

3.2.2 浸泡剂对萃取效率的影响

从上述提取剂结果可知,提取前加入一定的 H₂O 预混匀,对百草枯较高的回收率有帮助,该步骤也有诸多报道^[17,18,21],因此考察了浸泡剂对实验的影响。分别研究了 0.1、0.3、0.5、1 mol/L HCl、H₂O 以及不加任何浸泡剂的情况下目标物的回收率情况。结果如图 3 所示,在不加浸泡剂的情况下,百草枯和敌草快的回收率均低于 70%。当加入 5 mL 的 0.1~1 mol/L 不同浓度的 HCl 溶液时,随着盐酸浓度的升高,目标物的回收率提高,当盐酸浓度继续增加时,敌草快的回收率有所降低。不同浓度的 HCl 溶液对百草枯的回收率影响不大,在纯水的情况下,其回收率也可以达到 76.2%。当盐酸的浓度为 0.5 mol/L 时,两者的回收率 > 80%,因此,选择 0.5 mol/L HCl 溶液为浸泡剂。

3.2.3 提取温度对提取效率的影响

以 0.5 mol/L HCl 为浸泡剂,甲醇-0.5 mol/L HCl (1:1, V:V) 为提取剂,分别考察了 20(室温)、50、80 °C 以及提取时间 15、30 min 对提取效率的影响。实验结果见表 3,可知在 20 和 50 °C 条件下,百草枯和敌草快的回收率都较低,随着提取温度的升高,两者的回收率得到提高,这与 Kolberg 等^[21]的研究结果一致。高温加速了萃取动力学的

进行,使萃取快速达到平衡。同时,高温下样品基质中的淀粉变性有助于萃取溶剂的分散,从而提高萃取效率。随着提取时间从 15 min 增加到 30 min,敌草快的回收率有所提高,因此后续选择的提取时间为 30 min。为了避免离心后目标物和基质的共沉淀,高温提取后,需要以冷水冷却,然后再离心,可以避免萃取时的损失^[21]。

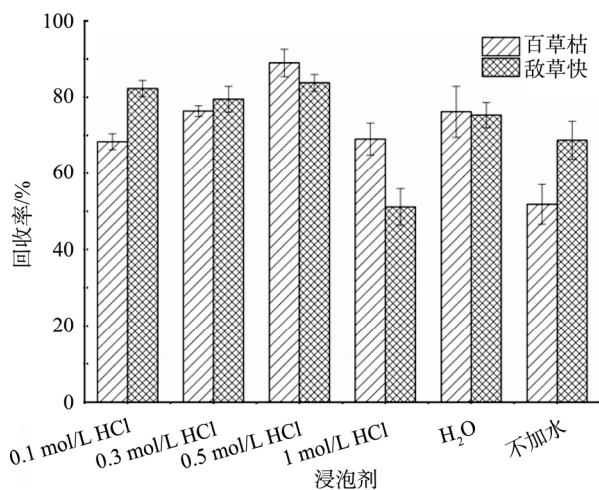


图 3 浸泡剂对萃取效率的影响(n=3)

Fig.3 Effect of soaking agent on extraction efficiency (n=3)

表 3 提取温度和时间对提取效率的影响(n=3)

Table 3 Effect of extraction temperature and time on extraction efficiency (n=3)

加热温度/°C	加热时间/min	百草枯回收率/%	敌草快回收率/%
20	15	52.7	48.2
50	15	50.4	43.2
80	15	71.7	74.0
80	30	76.5	118.9

3.3 方法的线性和检出限

对上述已经优化的方法进行线性和检出限的考察。在上述优化好的提取和仪器条件下,用空白基质的提取液配制浓度为 2、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准曲线,加入 20 ng 内标百草枯-d8,以内标法定量。结果表明,百草枯和敌草快在 2~200 μg/L 浓度范围内,线性关系良好,其中百草枯的标准曲线方程为 $Y=2.223880X-0.042930$,相关系数(r)为 0.9942;敌草快的标准曲线方程为 $Y=0.271049X-0.0009258$,相关系数(r)为 0.9983。以空白甜豆为样品进行方法学验证,检出限的测定方法为以工作曲线最低点的浓度加标,然后测定 7 组平行样的偏差,其中 $LOD=3SD$, $LOQ=10SD$ ^[22,23],测定得到百草枯的检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantity, LOQ)分别为 2.0、7.0 μg/kg,敌草快的 LOD、LOQ 分别为 1.5、

8.0 μg/kg。两者的检出限和定量限符合标准 SN/T 0293-2014《出口植物源性食品中百草枯和敌草快残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法》^[24]的要求。

3.4 方法的基质效应

蔬菜和水果的样品基质复杂,在 UPLC-MS/MS 的检测过程中,当基质中存在与目标分析物共洗脱且在电离过程中产生竞争时,便会导致目标分析物的信号减少,产生抑制作用。因此,为了研究该方法的基质效应,分别选取了甜豆、上海青、西芹、橙子、冬瓜、西兰花以及玉米、香菇等其他植物源性样品,按上述处理步骤,以空白基质的提取液配制浓度为 2、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准曲线,加入 20 ng 内标百草枯-d8,以内标法定量。同时以溶剂直接配制 2、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准曲线,直接进 UPLC-MS/MS 测定。以上述 2 种不同校正曲线的斜率,按下式计算基质效应:

基质效应

$$= \frac{(\text{基质标准曲线的斜率} - \text{溶剂标准曲线的斜率})}{\text{溶剂标准曲线的斜率}} \times 100\%$$

当 | 基质效应 | < 20% 为弱基质效应,可忽略而无需采取补偿措施;当 20% ≤ | 基质效应 | ≤ 50% 为中等程度基质效应, | 基质效应 | > 50% 为强基质效应,两者均须采取措施补偿基质效应^[25]。百草枯和敌草快在上述 8 种样品中的基质效应见表 4 和见图 4。由图可知,百草枯和敌草快在玉米和香菇中显示基质增强效应;在上海青、甜豆、冬瓜、西兰花中显示基质抑制效应;百草枯在西芹和橙子中显示基质抑制效应,而敌草快显示的是基质增强效应。百草枯和敌草快在香菇和玉米中的基质效应小于 20%,说明这 2 种基质成分对目标物的干扰较小,在大量样品的检测过程中,可直接用溶剂标准曲线作为工作曲线进行定量分析。敌草快在上海青和西芹中的基质效应大于 50%,测定这 2 类化合物时加入内标,同时以基质校正曲线辅助定量,以减少强基质效应带来的干扰。百草枯和敌草快在其他样品中的基质效应为中等,同样采取本实验的测定方法,可以消除相关干扰。

表 4 百草枯和敌草快在各样品中的基质效应

Table 4 Matrix effects of paraquat and diquat in different samples

样品	百草枯的基质效应	敌草快的基质效应
玉米	9.2	26.1
香菇	4.1	22.8
上海青	-42.4	-63.1
西芹	-8.0	67.0
橙子	-41.8	25.6
甜豆	-44.4	-29.7
冬瓜	-36.4	-50.4
西兰花	-42.2	-33.1

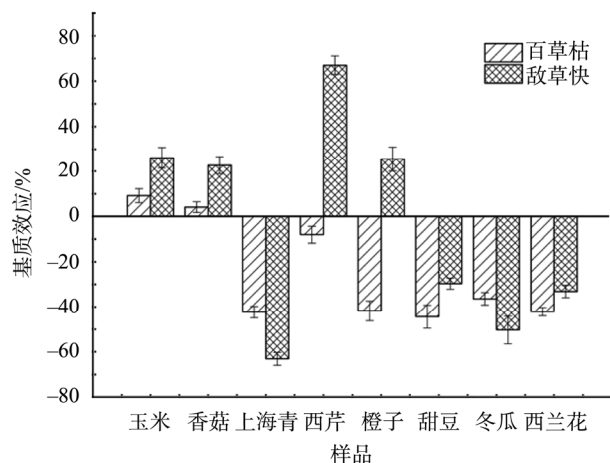


图 4 百草枯和敌草快在各样品中的基质效应

Fig.4 Matrix effects of paraquat and diquat in different samples.

3.5 方法的回收率和精密度

分别以空白甜豆、玉米、香菇、上海青、西芹、橙子、

冬瓜、西兰花为例, 百草枯和敌草快的添加浓度为 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 按上述方法进行样品前处理并分析测定, 以内标法定量, 其中上海青和西芹同时以基质标准溶液进行定量, 设 3 组平行实验, 实验结果见表 5。各添加水平, 百草枯的回收率为 74.6%~118.5%, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSD) 为 1.6%~11.7%。敌草快的回收率为 76.6%~124.9%, RSD 为 2.1%~12.1%。因此, 该方法准确可靠, 可以满足实际蔬菜和水果中百草枯和敌草快的测定要求。

3.6 实际样品的测定

利用本实验方法对在市场随机购买的 30 份样品进行检测, 其中甜豆 5 个、玉米 2 个、香菇 3 个、上海青 5 个、西芹 4 个、橙子 3 个、冬瓜 3 个、西兰花 5 个。通过上述的基质效应讨论可知, 敌草快在上海青和西芹中的基质效应较强, 因此这 2 种样品的测定需采取基质标准溶液校正。其他样品的测定可以不用配制基质标准溶液, 以满足高通量分析的快速特点。其中 1 份上海青样品检出敌草快, 含量为 15.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其他样品均未检出百草枯和敌草快。

表 5 百草枯和敌草快在蔬菜和水果中的加标回收率和相对标准偏差($n=3$)
Table 5 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of paraquat and diquat in vegetables and fruits ($n=3$)

样品	添加水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	百草枯回收率/%	RSD/%	敌草快回收率/%	RSD/%
甜豆	10	90.6	7.0	78.2	4.4
	50	118.5	3.1	94.9	4.0
	100	110.7	11.7	76.6	10.4
玉米	10	90.5	3.1	107.6	3.4
	50	74.6	1.6	87.5	12.1
	100	79.7	2.7	91.3	4.5
香菇	10	83.7	5.5	85.3	5.7
	50	79.2	3.3	89.4	2.0
	100	89.7	8.5	84.4	5.4
上海青	10	87.5	4.1	101.7	9.1
	50	120.2	1.3	82.3	5.1
	100	115.6	2.6	78.5	5.1
西芹	10	88.3	4.9	87.5	5.1
	50	75.8	3.6	98.6	5.4
	100	84.9	2.6	87.5	3.6
橙子	10	105.0	5.5	77.9	6.7
	50	111.3	1.6	124.9	9.2
	100	97.7	8.7	96.8	6.4
冬瓜	10	91.5	9.9	80.9	2.1
	50	107.7	0.9	124.4	4.3
	100	96.8	1.3	110.3	2.1
西兰花	10	107.1	8.8	109.5	3.4
	50	118.8	1.3	117.1	2.3
	100	110.2	3.7	86.6	5.5

4 结论与讨论

本研究建立了一种直接以甲醇-0.5 mol/L HCl 溶液(1:1, *V:V*)提取蔬菜水果中的百草枯和敌草快的快速检测方法,方法操作简单,快速。在多种蔬菜水果样品的检测中,除上海青和西芹样品需同时以内标法和基质标准溶液曲线定量,其他样品可以直接以标准溶液曲线定量。该方法结果准确,适用于大量蔬菜水果样品中百草枯和敌草快的高通量分析和检测,为蔬菜水果中农药残留的检测提供一定科学参考。

参考文献

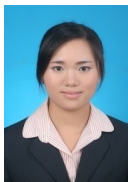
- [1] 陈珊珊, 邓晓, 刘景坤, 等. 百草枯检测方法的研究进展[J]. 农药, 2014, 53(1): 4-6.
Chen SS, Deng X, Liu JK, *et al.* Progress in determination method of paraquat [J]. *Agro Chem*, 2014, 53(1): 4-6.
- [2] 林璠, 高云, 慕卫, 等. UPLC-MS/MS 检测水中敌草快的残留[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(8): 37-39.
Lin J, Gao Y, Mu W, *et al.* Determination of diquat dibromide in water by UPLC-MS/MS [J]. *Res Explora Labor*, 2016, 35(8): 37-39.
- [3] 毕思远, 李金峰, 王幸幸, 等. 除草剂百草枯的检测方法研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, (23): 7825-7828.
Bi SY, Li JF, Wang XX, *et al.* Research progress in determination of herbicide paraquat [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2014, (23): 7825-7828.
- [4] Dinis ORJ, António S, Paulo R, *et al.* Acute paraquat poisoning: Report of a survival case following intake of a potential lethal dose [J]. *Pediatr Emerg Care*, 2006, 22(7): 537-540.
- [5] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [6] 纪律, 徐峻卿, 李启, 等. 快速溶剂萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定竹笋中的百草枯残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(1): 18-21.
Ji L, Xu JQ, Li Q, *et al.* Determination of paraquat residues in bamboo shoots by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with methanol-hydrochloric acid accelerated solvent extraction [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(1): 18-21.
- [7] 赵静, 李琛, 郭自国, 等. 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定水中百草枯与敌草快残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(5): 626-629.
Zhao J, Li C, Guo ZG, *et al.* Determination of paraquat and diquat residues in water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(5): 626-629.
- [8] 付萌, 赵春华, 张伟伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中百草枯[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(5): 616-620.
Fu M, Zhao CH, Zhang WW, *et al.* Determination of paraquat in tea by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2018, 54(5): 616-620.
- [9] 岳晓静, 李卫, 李平法. HPLC-MS/MS 检测血浆百草枯浓度方法的建立[J]. 检验医学, 2018, 33(2): 132-138.
Yue XJ, Li W, Li PF. Determination of paraquat in plasma by HPLC-MS/MS [J]. *Lab Med*, 2018, 33(2): 132-138.
- [10] 王爱月, 翟志雷. 蔬菜中百草枯的高效液相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(3): 261-262.
Wang AY, Zhai ZL. Determination of paraquat in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. *J Environ Health March*, 2010, 27(3): 261-262.
- [11] 沃特世公司. 利用 CORTECS UPLC HILIC 色谱柱对土豆与小麦中百草枯与敌草快的 UPLC-MS/MS 测定[J]. 食品安全导刊, 2014, 21: 48-49.
Waters Corporation. Determination of paraquat and diquat in potato and wheat by using CORTECS UPLC HILIC column [J]. *China Food Saf Magaz*, 2014, 21: 48-49.
- [12] Dejaegher B, Mangelings D, Vander HY. Method development for HILIC assays [J]. *J Sep Sci*, 2015, 31(9): 1438-1448.
- [13] 王鹏, 周志强, 冯楠, 等. 季铵盐除草剂百草枯和敌草快残留分析方法研究[C]. 农药与环境安全国际会议, 2005.
Wang P, Zhou ZQ, Feng N, *et al.* Study on the analytical methods of paraquat and diquat residues [C]. *International Conference on Pesticide and Environmental Safety*, 2005.
- [14] Jain A, Verma KK, Townshend A. Determination of paraquat by flow-injection spectrophotometry [J]. *Anal Chim Acta*, 1993, 199(2): 203-208.
- [15] 朱光艳, 秦冬梅, 龚勇. 敌草快和百草枯在马铃薯中残留检测方法[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(7): 11-13.
Zhu GY, Qin DM, Gong Y. Residue analysis of diquat and paraquat in potato by HPLC [J]. *Pestic Sci Admin*, 2008, 29(7): 11-13.
- [16] 李捷, 杨方, 卢声宇, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定茶叶中敌草快和百草枯残留[J]. 分析实验室, 2014, 33(5): 537-541.
Li J, Yang F, Lu SY, *et al.* Determination of diclofenac and paraquat residues in tea with ultra performance liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2014, 33(5): 537-541.
- [17] Pizzutti IR, Vela GM, De KA, *et al.* Determination of paraquat and diquat: LC-MS method optimization and validation [J]. *Food Chem*, 2016, 209: 248-255.
- [18] Danezis GP, Anagnostopoulos CJ, Liapis K, *et al.* Multi-residue analysis of pesticides, plant hormones, veterinary drugs and mycotoxins using HILIC chromatography-MS/MS in various food matrices [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 942: 121-138.
- [19] Chamkasem N, Harmon T. Determination of paraquat and diquat in potato by liquid chromatography/tandem mass spectrometer [J]. *Lab Inform Bull*, 2016, 1-4.
- [20] 纪律, 李启, 雷永良, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定竹笋中百草枯的残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(3): 312-315.
Ji L, Li Q, Lei YL, *et al.* Determination of paraquat residues in bamboo shoots by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2017, 29(3): 312-315.
- [21] Kolberg DIS, Dorothea M, Michelangelo A, *et al.* Development and independent laboratory validation of a simple method for the determination of paraquat and diquat in potato, cereals and pulses [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 404(8): 2465-2474.
- [22] Weng S, Sun P, Ben W, *et al.* The presence of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools [J]. *Environ Sci Technol Lett*,

2014, 1(12): 495–498.

- [23] Zhang Z, Ren N, Li YF, *et al.* Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3909–3916.
- [24] SN/T 0293-2014 出口植物源性食品中百草枯和敌草快残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法[S].
SN/T 0293-2014 Determination of paraquat and diquat residues in plant derived foods for export-Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [S].
- [25] Lozano A, Rajska L, Uclés S, *et al.* Evaluation of zirconium dioxide-based sorbents to decrease the matrix effect in avocado and almond multiresidue pesticide analysis followed by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2014, 118: 68–83.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



陆 静, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: chinalulu139@126.com



成 婧, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: 3701599@qq.com