

气相色谱-质谱法测定果蔬中44种农药

巩俐彤*, 王海云, 李倩, 王子剑, 朱九峰

(北京市大兴区疾病预防控制中心, 北京 102600)

摘要: 目的 建立气相色谱-质谱法结合基质匹配工作标准系列分组测定果蔬中44种农药的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取后用氨基碳黑固相萃取小柱净化、定容, 全扫描模式扫描确定特征碎片离子及保留时间, 在此基础上建立选择离子扫描方法并结合基质匹配标准系列进行定性及定量检测。**结果** 在0.05~5.00 mg/L范围内44种农药线性良好, 方法检测限为0.006~0.03 mg/kg, 加标回收率为75.7%~121%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为2.0%~12.3%。**结论** 本方法具有简便、快速、检测结果较准确的特点, 适用于果蔬食品中44种农药的测定。

关键词: 固相萃取; 气相色谱-质谱法; 果蔬; 基质匹配标准系列; 农药

Determination of 44 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry

GONG Li-Tong*, WANG Hai-Yun, LI Qian, WANG Zi-Jian, ZHU Jiu-Feng

(Beijing Daxing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 44 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry combined with matrix matching working standard series grouping. **Methods** Samples were extracted with acetonitrile, purified with amino carbon black solid phase extraction column, and fixed volume. The characteristic fragment ions and retention time were determined by scanning in full scanning mode. On this basis, a selective ion scanning method was established and combined with matrix matching standard series for qualitative and quantitative detection. **Results** The linearities of 44 pesticides were good in the range of 0.05–5.00 mg/L, the detection limits of the method were 0.006–0.03 mg/kg, the recovery rates were 75.7%–121%, and the relative standard deviations were 2.0%–12.3%. **Conclusion** This method has the characteristics of simple, rapid and accurate detection results, and is suitable for the determination of 44 kinds of pesticides in fruits and vegetables.

KEY WORDS: solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry; fruits and vegetables; matrix matching standard series; pesticide

0 引言

农药是农业生产中不可缺少的农业生产资料, 对于防治危害农作物的病、虫、杂草等具有重要作用。但是随着农药使用量的逐年增加, 人们食用受到农药和药物严重污染

的食品而造成的中毒事件屡有发生, 甚至威胁人们生命安全。农药已成为世界上主要污染源之一, 而我国已成为世界上第二大农药使用国^[1]。近年来, 果蔬食品中因农药残留而引发的食品安全问题日益受到关注。因此, 建立一种实用的果蔬食品中多种农药残留量检测方法具有重要意义。

*通信作者: 巩俐彤, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检测。E-mail: 6812107@qq.com

*Corresponding author: GONG Li-Tong, Technologist-In-Charge, Daxing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102600, China. E-mail: 6812107@qq.com

在现阶段,农药残留样品的前处理技术经历了从传统的索氏提取、液液萃取、柱层分析等到固相萃取、固相微萃取、凝胶渗透色谱、加速溶剂萃取、基质固相分散法等前处理方法,但都很难做到效率与质量兼得^[2]。基层单位普遍使用气相色谱法检测果蔬中农药残留,样品前处理时步骤较为复杂,操作不便,并消耗较多有机试剂;部分农药在同一色谱柱上保留时间重合^[3],准确性较为困难;且部分农药需配置特殊检测器,因此气相色谱法检测农药存在一定的局限性。目前,气相色谱-质谱联用仪在基层单位迅速普及,其具有较强的物质定性功能及质谱检测器的普适性,因而较适用于农药检测。本研究根据气相色谱-质谱法的特性,简化了果蔬样品前处理步骤,引入固相萃取净化法,选择近年在食品安全风险监测工作中果蔬样品中曾检出过的农药,建立了适合于果蔬中44种农药组分检测的气相色谱-质谱法,以为果蔬食品中的农药残留检测提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与amp;材料

GCMS-QP2010PLUS 气相色谱-质谱仪(日本岛津公司);DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司);BS400S-WEI 电子天平(德国赛多利斯公司);Z36HK 高速冷冻离心机(德国 HERMLE 公司);B-400 匀浆机(瑞士 BUCHI 公司);TurboVap LV 氮吹仪(瑞典 Biotage 公司);HY-4 调速振荡器(金坛市新一佳仪器厂);氨基-碳黑固相萃取柱(500 mg/500 mg/6 mL)、GL Sciences 固相萃取装置(迪科马公司);SHB-III 多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);15 mL、50 mL 聚丙烯尖底旋盖离心管(美国康林公司)。

1.2 标准液及试剂

速灭威、异丙威、仲丁威、残杀威、克百威、抗蚜威、甲萘威、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、高效氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、灭线磷、久效磷、甲拌磷、乐果、乙拌磷、甲基毒死蜱、甲基立枯磷、皮蝇硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、杀扑磷、丙溴磷、乙硫磷、三唑磷、哒嗪硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、氯唑磷、甲基对硫磷、对硫磷、水胺硫磷、三氯杀螨醇、α-硫丹、β-硫丹(含量均为 100 μg/mL,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限公司);乙腈、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、正己烷(农残级,美国 Fisher Chemical 公司);无水硫酸钠、氯化钠(分析纯,国药集团),使用前 200 °C 烘烤 4 h,置于干燥器中备用。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

(1)样品提取

将果蔬样品去除杂质,取可食用部分不低于 500 g,

用微湿滤纸轻轻拭去样品表面附着的杂物,于匀浆机中充分匀浆^[4-5]。准确称取试样 10 g(准确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入乙腈 10.00 mL^[5],旋紧盖子,置于振荡器上振荡 20 min 后,加入 10 g 氯化钠混匀^[4],再振荡 10 min。取出后置于冷冻高速离心机中在 4 °C 条件下以 10000 r/min 离心 10 min,取出恢复至室温。吸取上清液 6.00 mL 于 15 mL 离心管中,于氮吹仪上浓缩至近干。加入 3 mL 乙腈-甲苯溶液混匀,待净化。

(2)样品净化

将氨基-碳黑固相萃取小柱置于萃取装置上,用 5 mL 乙腈-甲苯溶液洗涤^[5],弃去洗涤液。固相萃取柱下端接 20 mL 玻璃离心管,将待净化液转入固相萃取小柱;再用 6 mL 乙腈-甲苯溶液分 2 次洗涤离心管,洗涤液均移入柱中^[5];当洗涤液面将到达萃取小柱上层界面时,向柱中加入 3 mL 乙腈-甲苯溶液,重复 2 次。将以上流出液均收集于 20 mL 玻璃离心管。如在收集过程中遇小柱堵塞,可使用真空泵抽滤,需调节流速 2 滴/s。在 40 °C 水浴中氮吹至近干,加正己烷至 1 mL 刻度,振荡混匀后过 0.22 μm 有机相滤膜,待测^[5]。

1.3.2 标准溶液的配制

按以下分组,以正己烷为溶剂,配制各组分含量为 0.05、0.20、1.00、2.00、5.00 mg/L 的农药混合标准系列。

(1)第一组

甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、残杀威、灭线磷、久效磷、甲拌磷、乐果、乙拌磷、甲基毒死蜱、甲基立枯磷、皮蝇硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、杀扑磷、丙溴磷、乙硫磷、三唑磷、哒嗪硫磷、亚胺硫磷、甲氰菊酯、伏杀硫磷、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯共 29 种;

(2)第二组

速灭威、异丙威、仲丁威、克百威、氯唑磷、抗蚜威、甲基对硫磷、甲萘威、对硫磷、水胺硫磷、三氯杀螨醇、α-硫丹、β-硫丹、联苯菊酯、氯氰菊酯共 15 种。

1.3.3 仪器工作条件

(1)色谱条件

DB-5MS 色谱柱初始温度 80 °C,以 10 °C/min 升至 120 °C 后,保持 2 min,再以 10 °C/min 的速度升至 280 °C,保持 20 min;进样口温度:280 °C;载气:氦气;柱流量:1.0 mL/min;吹扫流量:3 mL/min;进样量:1 μL;不分流进样。

(2)质谱条件

离子源温度:220 °C;接口温度:240 °C;EI 源:70 eV;溶剂延迟时间:5 min;采集方式:用 SCAN 扫描方式确定各目标化合物特征碎片离子及保留时间等相关信息,在此基础上建立选择离子扫描模式(selected ion monitoring, SIM)定量方法。参考离子允许偏差:<30%。

1.3.4 样品分析

经 SCAN 扫描各组较高浓度标准液, 确定各目标物保留时间及特征碎片离子, 进而建立 SIM 方法。采用 SIM 方法对样品进行扫描。样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与浓度相当的基质标准溶液相比, 其相对偏差不得超过 30%, 且保留时间与标准重合, 即可认为样品中该目标物呈阳性, 判断存在该农药。在定性检测的基础上, 根据样品中可能含有的目标物, 配制相应的基质匹配工作标准系列溶液, 并以正己烷作溶剂, 将阳性样品液对倍稀释, 采用工作曲线法测定目标化合物含量。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的优化

考察了丙酮、正己烷、乙酸乙酯、乙腈的提取效果。发现使用丙酮提取时, 样品中较多的色素被提取出来, 不利于后续净化; 正己烷易挥发, 体积变化较大, 且受脂类物质影响明显; 乙酸乙酯亦能提取较多脂质, 不利于后续净化; 使用乙腈提取时以上情况有明显改善, 因此本研究优选乙腈作提取溶剂^[6-9]。

2.2 净化方法的优化

测定果蔬样品中农药残留时, 因 QuEChERS 净化方法操作简单、方便, 目前已得到普及^[5-9]。但因其中固相成分含量少、且净化过程及分离过程在同一环境, 因此其净化效率受到一定影响。有关方法介绍了氨基-碳黑固相萃取柱的净化方法^[4], 因该净化方法存在需使用较多的有机试剂活化、淋洗及解吸, 操作不当易使测定结果偏低等缺点,

所以未得到普及; 但该柱中有较多的固相萃取试剂, 且以过滤的方式收集待测组分, 因此其净化效率高于 QuEChERS 净化方法。故本研究采用氨基-碳黑固相萃取柱的净化方法, 并增加一次萃取柱淋洗步骤, 既保证净化效率又保证较高的回收率。

2.3 色谱条件的优化

2.3.1 色谱柱的优化

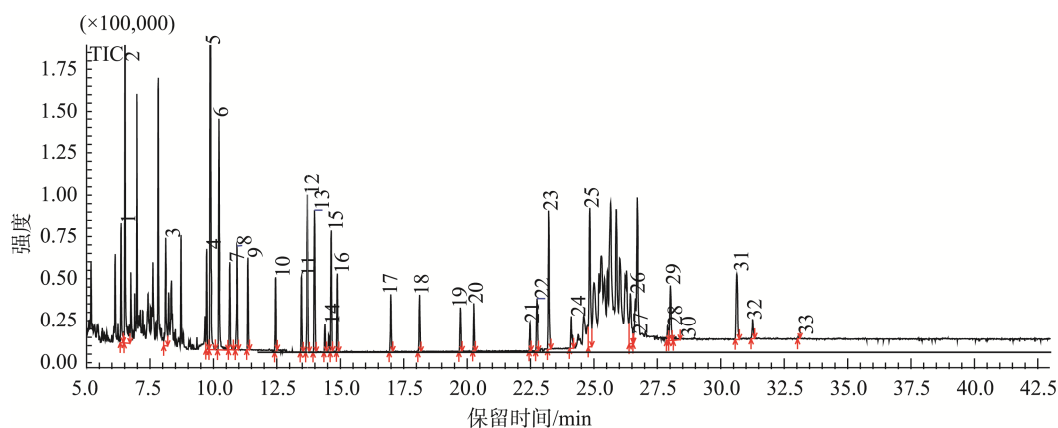
为保证各组化合物在色谱柱中保留时间不同, 本研究选用通用性较强的 DB-5MS 色谱柱对 2 组农药进行检测^[2], 经研究发现 2 组农药分离效果较好, 总离子流谱图如图 1 及图 2 所示。

2.3.2 程序升温条件的优化

DB-5MS 色谱柱初始温度 80 °C, 以 10 °C/min 升至 120 °C 后, 保持 2 min, 再以 10 °C/min 的速度升至 280 °C, 保持 20 min; 进样口温度: 280 °C。采用较低的初始温度, 可使样品中部分低沸点干扰成分先行流出色谱柱, 有利于待测组分的测定^[3]。各组分保留时间见表 1。

2.4 质谱条件的优化

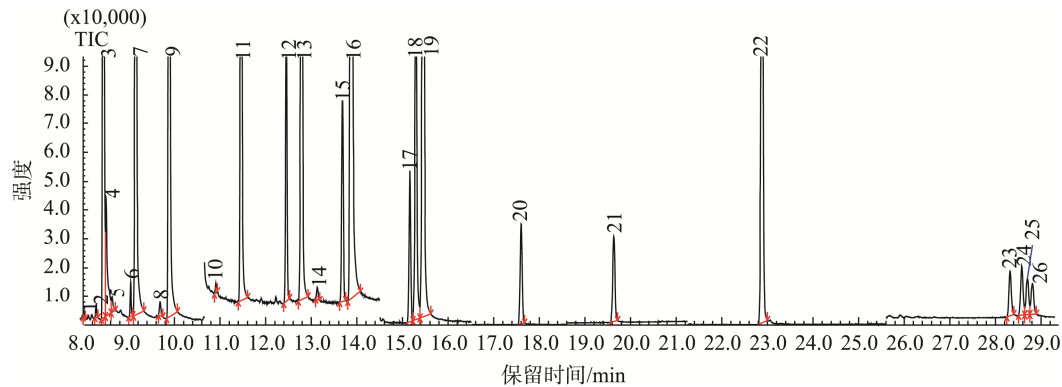
EI 离子源采用推荐温度 200 °C, 标准电压 70 eV; 在相关报道中, 气质接口温度普遍比色谱柱程序最高温度低 30 °C, 因此本研究中接口温度设为 250 °C; 检测器电压: 经研究发现在相对于调谐结果的电压值加 0.5 kV, 各待测成分有更高的灵敏度及响应值, 因此检测器电压选定相对于调谐结果+0.5 kV。农药组分采集方式采用 SIM 方式。各组分定量及定性离子见表 1。



注: 1: 甲胺磷; 2: 敌敌畏; 3: 乙酰甲胺磷; 4: 氧化乐果; 5: 残杀威; 6: 灭线磷; 7: 久效磷; 8: 甲拌磷; 9: 乐果; 10: 乙拌磷; 11: 甲基毒死蜱; 12: 甲基基枯磷; 13: 皮蝇硫磷; 14: 杀螟硫磷; 15: 马拉硫磷; 16: 毒死蜱; 17: 杀扑磷; 18: 丙溴磷; 19: 乙硫磷; 20: 三唑磷; 21: 哒嗪硫磷; 22: 亚胺硫磷; 23: 甲氧菊酯; 24: 伏杀硫磷; 25: 氟氯菊酯; 26: 氯菊酯; 27: 氯菊酯; 28: 氟氯菊酯; 29: 氟氯菊酯; 30: 氟氯菊酯; 31: 氰戊菊酯; 32: 氰戊菊酯; 33: 溴氰菊酯。

图 1 29 种农药在 DB-5 MS 色谱柱上的 SIM 法总离子流图(农药含量为 0.050 mg/kg)

Fig.1 SIM total ion chromatogram of 29 pesticides on DB-5 MS column (the pesticide content is 0.050 mg/kg)



注: 3: 速灭威; 7: 异丙威; 9: 仲丁威; 11: 克百威; 12: 氯唑磷; 13: 抗蚜威; 15: 甲基对硫磷; 16: 甲萘威; 17: 对硫磷; 18: 水胺硫磷; 19: 三氯杀螨醇; 20: α -硫丹; 21: β -硫丹; 22: 联苯菊酯; 23: 氯氰菊酯; 24: 氯氰菊酯; 25: 氯氰菊酯; 26: 氯氰菊酯。

图2 15种农药在DB-5 MS色谱柱上的SIM法总离子流图(农药含量为0.050 mg/kg)

Fig.2 SIM total ion chromatogram of 15 pesticides on DB-5 MS chromatographic column (the pesticide content is 0.050 mg/kg)

表1 待测组分的保留时间、特征碎片离子、检出限、线性方程、相关系数、回收率及变异系数

Table 1 Retention time, characteristic fragment ion, limit of detection, linear equation, correlation coefficient, recovery rate and coefficient of variation of the component to be tested

序号	名称	保留时间/min	定量离子	定性离子	方法检测限/(mg/kg)	线性方程	相关系数 r	0.020/(mg/kg)		0.20/(mg/kg)		0.50/(mg/kg)	
								回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
第一组													
1	甲胺磷	6.358	94	141 64	0.02	$Y=7683X-2247$	0.996	84.8	9.6	103	7.1	88.6	6.1
2	敌敌畏	6.508	109	79 185	0.03	$Y=5628X-3104$	0.997	81.3	3.1	90.3	5.8	92.4	3.5
3	乙酰甲胺磷	8.117	136	94 79	0.02	$Y=4918X-2581$	0.996	75.7	7.2	94.2	7.5	107	5.1
4	氧化乐果	9.733	110	156 57	0.03	$Y=3717X-2013$	0.999	107	7.8	86.4	5.1	94.5	6.3
5	残杀威	9.875	110	152 57	0.007	$Y=5195X-3826$	0.999	90.1	6.4	87.3	3.9	104	5.2
6	灭线磷	10.217	41	158 97	0.02	$Y=4911X-2063$	0.998	121	9.7	91.6	6.3	88.3	4.1
7	久效磷	10.642	127	97 67	0.03	$Y=3948X-1192$	0.999	96.1	7.2	87.2	3.3	94.2	5.7
8	甲拌磷	10.925	75	121 97	0.02	$Y=5210X-3327$	0.995	83.6	4.3	102	9.7	93.8	3.7
9	乐果	11.358	87	93 125	0.02	$Y=4185X-2283$	0.997	87.4	7.2	84.5	6.2	104	3.6
10	乙拌磷	12.450	88	60 97	0.02	$Y=4378X-2247$	0.997	84.7	5.9	89.2	6.1	93.1	4.2
11	甲基毒死蜱	13.475	286	125 79	0.03	$Y=5103X-2361$	0.998	86.7	5.2	86.9	4.7	112	6.2
12	甲基立枯磷	13.700	265	93 125	0.02	$Y=4385X-3214$	0.995	87.5	4.9	90.2	5.1	92.7	3.9
13	皮蝇硫磷	13.983	285	109 93	0.008	$Y=3327X-1573$	0.999	92.3	5.1	89.6	4.0	97.3	4.9
14	杀螟硫磷	14.400	125	79 277	0.01	$Y=4926X-3326$	0.997	89.7	5.2	93.4	6.3	91.6	3.4
15	马拉硫磷	14.642	127	173 93	0.02	$Y=6218X-3219$	0.999	92.8	7.3	90.5	4.9	101	5.2
16	毒死蜱	14.883	97	197 65	0.009	$Y=4263X-2146$	0.999	86.3	5.1	89.3	5.7	94.7	3.8
17	杀扑磷	16.992	145	85 44	0.02	$Y=3369X-1104$	0.998	79.4	6.3	92.1	5.9	86.3	2.9
18	丙溴磷	18.125	43	97 139	0.02	$Y=5237X-2314$	0.996	77.2	8.9	87.2	6.1	92.7	5.6

表 1(续)

序号	名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	方法检测限 / (mg/kg)	线性方程	相关系数 <i>r</i>	0.020 / (mg/kg)		0.20 / (mg/kg)		0.50 / (mg/kg)	
								回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
19	乙硫磷	19.733	231	97 44	0.03	$Y=4417X-842$	0.997	113	7.5	85.1	4.8	79.4	3.7
20	三唑磷	20.267	161	44 77	0.01	$Y=3214X-1192$	0.995	90.7	6.2	78.2	5.3	90.9	4.2
21	哒嗪硫磷	22.483	77	44 97	0.02	$Y=4610X-2103$	0.999	117	12.3	85.2	5.1	88.8	2.5
22	亚胺硫磷	22.758	160	44 133	0.03	$Y=4172X-2316$	0.999	81.5	6.4	117	7.9	94.5	3.1
23	甲氰菊酯	23.217	97	55 181	0.01	$Y=5218X-1157$	0.996	91.5	7.4	93.6	4.2	87.2	2.0
24	伏杀硫磷	24.100	182	44 121	0.03	$Y=4619X-3372$	0.997	108	7.3	82.6	4.7	93.1	6.7
25	氯氟菊酯	24.833	181	129 141	0.008	$Y=3263X-1136$	0.998	104	9.6	89.1	3.9	94.6	3.1
26	氯菊酯	26.433	183	129 207	0.006	$Y=6134X-2675$	0.997	87.2	6.1	86.4	6.2	95.2	5.3
		26.550	183	129 207	0.006	$Y=5492X-1933$	0.998	89.3	7.2	88.1	4.7	94.1	3.6
27	氟氯菊酯	27.908	163	207 191	0.008	$Y=3472X-1092$	0.997	91.8	7.6	86.3	4.1	90.3	2.7
		28.017	163	207 191	0.008	$Y=2675X-1152$	0.999	92.0	5.2	81.6	5.1	89.8	2.9
		28.225	163	207 191	0.008	$Y=2315X-893$	0.997	88.3	7.2	90.4	6.9	88.4	3.8
28	氰戊菊酯	30.633	125	167 207	0.01	$Y=5125X-1163$	0.996	91.4	7.2	87.2	6.1	93.1	4.8
		31.250	125	167 207	0.01	$Y=4832X-1344$	0.995	92.8	6.3	84.2	4.1	89.9	3.9
29	溴氰菊酯	33.075	181	207 281	0.008	$Y=5224X-1108$	0.999	87.5	5.3	92.5	4.3	90.2	4.9
第二组													
1	速灭威	8.433	108	79 91	0.008	$Y=4926X-3105$	0.999	79.3	7.1	90.3	6.2	89.5	3.0
2	异丙威	9.142	121	136 91	0.01	$Y=5124X-2268$	0.997	88.1	6.3	91.7	4.5	91.7	4.5
3	仲丁威	9.875	121	150 91	0.006	$Y=3276X-2273$	0.998	80.6	5.6	86.1	4.2	93.3	5.1
4	克百威	11.450	164	149 57	0.006	$Y=3826X-2143$	0.996	91.7	7.5	90.3	5.2	88.2	2.6
5	氯唑磷	12.442	119	161 97	0.02	$Y=4418X-2263$	0.996	92.8	9.3	93.6	3.7	94.2	4.6
6	抗蚜威	12.775	166	72 44	0.01	$Y=5318X-2314$	0.999	84.9	7.2	87.9	4.3	88.9	5.0
7	甲基对硫磷	13.675	109	125 79	0.01	$Y=4128X-1136$	0.998	104	9.1	90.6	5.1	89.7	4.8
8	甲萘威	13.867	144	115 57	0.008	$Y=3217X-1126$	0.997	112	6.3	94.2	4.9	93.9	4.1
9	对硫磷	15.150	109	97 139	0.02	$Y=4821X-1395$	0.998	82.7	5.2	91.6	3.9	91.5	4.7
10	水胺硫磷	15.283	120	121 136	0.03	$Y=3362X-712$	0.996	109	8.6	89.1	6.0	86.3	3.2
11	三氯杀螨醇	15.450	139	111 75	0.01	$Y=4472X-1318$	0.995	115	9.3	78.5	6.2	89.2	7.6
12	α -硫丹	17.592	159	170 85	0.008	$Y=4563X-783$	0.999	84.8	6.1	94.1	5.2	90.6	4.1
13	β -硫丹	19.625	159	207 85	0.007	$Y=4819X-1105$	0.999	91.9	8.8	92.7	7.2	91.1	4.2
14	联苯菊酯	22.875	181	166 165	0.007	$Y=4241X-859$	0.997	89.2	5.3	90.6	5.2	94.3	5.8
		28.317	163	181 91	0.008	$Y=3312X-910$	0.997	88.6	7.2	88.2	3.9	87.1	4.1
15	氯氟菊酯	28.575	163	181 91	0.008	$Y=3248X-1043$	0.999	86.3	4.9	93.2	6.4	93.1	3.9
		28.692	163	181 91	0.008	$Y=3565X-940$	0.998	87.1	7.3	91.8	4.4	90.6	3.7
		28.808	163	181 91	0.006	$Y=4120X-1804$	0.997	84.7	5.1	92.2	7.1	92.7	4.3

注: 第二组中氯氟菊酯 4 组数据为同分异构体。

2.5 基质效应的消除

在气相色谱-串联质谱分析中,基质的存在减少了色谱系统活性位点与待测物作用的机会^[10-11],让更多的待测物进入色谱柱,使得待测物检测信号增强^[10-11]。主要表现是检测结果与实际含量差别较大。近年来,消除和补偿基质效应的方法主要有基质净化法^[10-11]、基质匹配校准法^[10-11]、分析物保护剂法^[12-14]、同位素标记法^[15-17]等。相关文献中介绍了采用在标准系列中加入适量相应的样品基质,可减轻影响^[10-18]。本研究在样品定性检测阳性的基础上,选取 3 个与待测样品同种类且未检出待测成分样品,同方法处理并净化至过 0.22 μm 有机相滤膜,再将其净化液混合作为基质空白液。将 1.3.2 步配制的混合标准系列溶液各取 0.50 mL,并分别加入 0.50 mL 基质空白液,混匀即得基质标准工作系列溶液,同时,对待检样品进行对倍稀释。上机测定,对待测样品中农药组分定量,获得较好效果。

2.6 方法性能指标

2.6.1 方法的线性及检测限

将农药混合基质标准工作系列在选定的色谱条件测定,绘制标准曲线,采用 10 倍信噪比 S/N 所对应的被测化合物的浓度为其方法检测限^[19]。结果表明,各种待测组分在 0.05~5.00 μg/mL 内线性良好,其相关系数 r 均大于 0.995,以取样 10 g 计算,方法检测限在 0.006~0.03 mg/kg 之间。

2.6.2 方法的回收率及精密度

选取 10 件不同种类果蔬样品,按本法测定其农药本底值;每件样品分别取 3 组,每组各 6 个作为平行样,按低、中、高 3 个浓度水平进行加标,使各农药加标浓度分别为 0.020、0.20、0.50 mg/kg,测定回收率,表示方法准确度^[19];计算批内相对标准偏差,表示精密度^[19]。在低浓度水平时,各农药水平加标回收率在 75.7%~121%之间,相对标准偏差在 3.1%~12.3%之间,在中浓度水平时,各农药水平加标回收率在 78.2%~117%之间,相对标准偏差在 3.3%~9.7%之间,在高浓度水平时,各农药水平加标回收率在 79.4%~112%之间,相对标准偏差在 2.0%~7.6%之间。

3 结论

果蔬样品经匀浆后乙腈提取,采用氨基-碳黑固相萃取柱净化后浓缩,再用气相色谱-质谱法结合基质匹配工作标准系列进行定性及定量检测,建立了果蔬样品中 44 种农药的检测方法。在选定的分析条件下,农药含量在 0.05~5.00 μg/mL 内各组分有良好的线性,方法检测限在 0.006~0.03 mg/kg 之间,回收率在 75.7%~121%之间,相对标准偏差在 2.0%~12.3%之间。该方法大大简化了前处理步

骤,有效克服了样品基质的影响,提高了定量的准确性,适用于植物性样品中 44 种农药残留量的检测。

参考文献

- [1] 卢亚玲,贾清华,肖加加,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定果蔬中 36 种农药残留[J].理化检验:化学分册,2015,(51):828-832.
LU YL, JIA QH, XIAO JJ, *et al.* Determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables by SPE-GC-MS [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2015, (51): 828-832
- [2] 朱冬雪,赵玉乐,肖志勇,等. QuEChERS 自动样品制备系统结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2017,8(4):1376-1382.
ZHU DX, ZHAO YL, XIAO ZY, *et al.* Determination of 41 kinds of pesticide residues in vegetables by QuEChERS automated sample preparation system and online gel permeation chromatography gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1376-1382.
- [3] 房宁,李倩,巩俐彤,等. QuEChERS 净化-气相色谱双柱法测定果蔬中 25 种有机磷农药[J].中国卫生检验杂志,2013,23(11):2462-2464.
FANG N, LI Q, GONG LT, *et al.* Determination of 25 organophosphorus pesticides in fruits and vegetables by QuEChERS purification-double column gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(11): 2462-2464.
- [4] 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 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [5] GB 23200.113—2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S].
GB 23200.113—2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [6] 曹小丽,刘素华,刘仲,等.气相色谱-串联质谱结合 QuEChERS 方法检测蔬菜、水果中 62 种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2015,25(8):1119-1124.
CAO XL, LIU SH, LIU Z, *et al.* Determination of 62 pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with FDSPE [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(8): 1119-1124.
- [7] 姚明栋.固相萃取-气相色谱/串联质谱法测定茶叶中 49 种农药残留量[J].中国卫生检验杂志,2014,24(15):2170-2173.
YAO MD. Determination of 49 pesticides residues in tea by solid phase extraction-gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(15): 2170-2173.
- [8] 杨晓凤,霍绍荣,代晓航,等.气相色谱-串联质谱法测定食用菌中的 70 种农药残留量[J].中国卫生检验杂志,2015,25(22):3793-3797.
YANG XF, HUO SR, DAI XH, *et al.* Analysis of 70 pesticides in edible fungi by GC-MS/MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(22): 3793-3797.
- [9] 马志玲,赵文,李凌云,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定蔬菜水果中 129 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 129 pesticide

- residues in vegetables and fruits by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(3): 228–239.
- [10] 高美佳, 李晔, 蔡亦军, 等. 气相色谱-质谱法测定葱中的 41 种农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(5): 631–635.
- GAO MJ, LI Y, CAI YJ, *et al.* Determination of 41 pesticide residues in shallot by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(5): 631–635.
- [11] 李晔, 郭蒙京, 袁佗. 气相色谱-质谱法测定茶叶中溴虫腈、啉虫脒、茚虫威、三氯杀螨醇及拟除虫菊酯等 11 种农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(11): 1579–1584.
- LI Y, GUO MJ, YUAN T. Determination of 11 pesticide residues, such as chlorfenapyr, acetamiprid, indoxacarb, dicofol and synthetic pyrethroids in tea by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(11): 1579–1584.
- [12] BRESIN B, PIOL M, FABBRO D, *et al.* Analysis of organo-chlorine pesticides residue in raw coffee with a modified "quick easy cheap effective rugged and safe" extraction/clean up procedure for reducing the impact of caffeine on the gas chromatography-mass spectrometry measurement [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1376: 167–171.
- [13] SAPOZHNIKOVA Y. High-throughput analytical method for 265 pesticides and environmental contaminants in meats and poultry by fast low pressure gas chromatography and ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1572: 203–211.
- [14] MASTOVSKA K, LEHOTAY SJ, ANASTASSIADES M. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(24): 8129–8137.
- [15] PARRILLA VP, HAKME E, UCLES S, *et al.* Large multiresidue analysis of pesticides in edible vegetable oils by using efficient solid-phase extraction sorbents based on QuEChERS methodology followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1463: 20–31.
- [16] TREVISAN MTS, OWEN RW, CALATAYUD-VERNICH P, *et al.* Pesticide analysis in coffee leaves using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach and liquid chromatography tandem mass spectrometry: Optimization of the clean-up step [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1512: 98106.
- [17] WANG JS, HE ZY, WANG L, *et al.* Automatic single-step quick, easy, cheap, effective, rugged and safe sample preparation devices for analysis of pesticide residues in foods [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1521: 10–18.
- [18] FERNANDES VC, FREITAS M, PACHECO JPG, *et al.* Magnetic dispersive micro solid-phase extraction and gas chromatography determination of organophosphorus pesticides in strawberries [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1566: 1–12.
- [19] GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范食品理化检测[S].
GB/T 27404—2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



巩俐彤, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检测。

E-mail: 6812107@qq.com