

气相色谱-三重四极杆-串联质谱法测定莲子中 59种农药残留

朱作为*, 罗晨媛, 曹 珺, 陈 沙

(江西省食品检验检测研究院, 南昌 330001)

摘要: **目的** 建立气相色谱-三重四极杆-串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定莲子中 59 种农药残留量的快速检测方法。**方法** 利用乙腈提取样品, 分散固相萃取法净化样品, 采用 HP-5ms 毛细管色谱柱(30 m×320 μm, 0.25 μm)分离, 高纯氦作为载气, 流速 1.0 mL/min, 不分流进样, 进样器温度 280 °C, 传输线温度 300 °C, 质谱检测器温度 280 °C, GC-MS/MS 检测采用选择多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)定量分析。**结果** 59 种农药在 50~1500 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数(r^2)大于 0.99, 各农药定量限($S/N=10$)为 0.0005~0.02 mg/kg, 3 个浓度添加水平上的加标回收率范围均为 62.3%~115.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ($n=6$)范围为 0.76%~15.33%。**结论** 该方法灵敏度高, 准确性好, 快速简便, 适用于莲子中 59 种农药残留量的快速测定和验证。

关键词: 莲子; 农药残留; 气相色谱-三重四极杆-串联质谱法

Determination of 59 kinds of pesticide residues in lotus seeds by gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry

ZHU Zuo-Wei*, LUO Chen-Xuan, CAO Jun, CHEN Sha

(Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of 59 kinds of pesticide residues in lotus seeds by gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted by acetonitrile, cleaned up with dispersive solid phase extraction method. Then separated by HP-5ms capillary column (30 m×320 μm, 0.25 μm). High purity helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1.0 mL/min, with no split flow into the sample. Injector temperature was 280 °C, transmission line temperature was 300 °C, mass spectrometer detector at 280 °C, and samples was detected by gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry with multiple reaction monitoring (MRM) mode for quantification. **Results** The linearities were good for the 59 kinds of pesticides in the range of 50–1500 ng/mL with the correlation coefficient (r^2) greater than 0.99, the quantitation limits ($S/N=10$) were 0.0005–0.02 mg/kg for each pesticides, the recoveries at the 3 levels of concentration addition were in the range of 62.3%–115.0%, and the relative standard deviations ($n=6$) were in the range of 0.76%–15.33%. **Conclusion** This method is sensitive, accurate, rapid and simple, and is suitable for rapid

基金项目: 原江西省食品药品监督管理局科研项目(2017SP16)

Fund: Supported by the Original Jiangxi Food and Drug Administration (2017SP16)

*通信作者: 朱作为, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 645233198@qq.com

*Corresponding author: ZHU Zuo-Wei, Senior Engineer, Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330001, China. E-mail: 645233198@qq.com

determination and verification of 59 kinds of pesticide residues in lotus seeds.

KEY WORDS: lotus seeds; pesticide residues; gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

0 引言

莲子为睡莲科植物的成熟种子,在 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》归类为水生类蔬菜,主产于湖南、江西、湖北、浙江、江苏等地,江西省白莲的种植和加工历史悠久。但莲是多年生宿根水生植物,生于水泽、池塘、湖沼或水田内,野生或栽培,有可能受农药污染而影响其安全性^[1],故有必要对其进行农药残留监测,了解其在种植、运输、加工过程中受到农药污染的情况。我国虽然已有国家标准 GB 2763—2019,但是莲子农残监测状况却不容乐观,食品生产许可审查细则中对蔬菜干制品的农残要求检测的只有六六六、滴滴涕、甲胺磷、敌敌畏、杀螟硫磷、氯菊酯这 6 项,而近几年的国家抽检中对水生类蔬菜的农残抽检更是基本未开展。

目前,农药的多残留检测技术很多,有气相色谱法^[2-5]、液相色谱法^[6-7]、气相色谱-质谱法^[8-9]、液相色谱-质谱法^[10-14]。目前,因三重四极杆色谱具有高分辨率、同时筛查定性和确证定量等优点,在多组分农药残留测定中应用较多^[15-20]。

莲有 15~20 种常见病虫害^[21],且不同农田间施撒的农药亦可能存在相互影响的情况,因此本研究根据莲中的常见病虫害和我国近几年蔬菜国家抽检中较常监测的农药项目,选定了 59 种农药作为研究对象,经乙腈提取,QuEChERS 快速前处理方法净化,气相色谱-串联质谱仪测定,建立了测定莲子中有机磷以及有机氯和拟除虫菊酯类共计 59 种农药残留的分析方法,运用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式进行定性确证和定量分析,以期建立一种灵敏度高,准确性好,快速简便,适用于莲子中 59 种农药残留量的快速测定和验证的检测方法,并应用到实际检测中,为今后莲子农药残留监控提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

新鲜莲子(市售);乙腈、正己烷、丙酮(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);59 种农药标准品(100 μg/mL, 1 mL,农业部环境保护科研监测);环氧七氯(10 mg, 98.5%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司);Waters DisQuE 基质分散样品制备试剂盒:DisQuE 50 mL 提取离心管(1.5 g 无水醋酸钠, 6 g 无水硫酸镁)、2 mL DisQuE 净化小管(美国沃特

世科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890 B GC/7000 D QQQ 三重串联四极杆气相色谱-质谱联用仪(配 EI 源)、MassHunter 工作站、HP-5ms 毛细管柱(30 m×320 μm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司);KQ-500 E 恒温控制超声仪(昆山市超声仪器有限公司);N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司);SQP 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);SL 8 离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

混合标准储备液的配制:各取 0.5 mL 59 种农药标准储备液,氮吹至小于 10 mL,用丙酮定容至 10.0 mL,即制成各农药标准质量浓度为 5 μg/mL 的标准混合储备液。

环氧七氯内标溶液的配制:准确称取 3.5 mg 环氧七氯,用乙腈溶解并定容至 100 mL。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:HP-5ms (30 m×320 μm, 0.25 μm);载气:高纯氮;载气流速:1.0 mL/min。分流比:不分流;进样器温度:280 °C;传输线温度:300 °C;质谱检测器温度 280 °C;进样量:1.0 μL。升温程序见表 1。

表 1 升温程序
Table 1 Heating program

升温速率/(°C/min)	柱温/°C	保持时间/min
0	60	1
40	120	0
5	310	0

1.3.3 样品前处理

(1)提取

称取 5 g 试样(精准至 0.001 g)。置于 50 mL 提取管中,加入 20 mL 乙腈涡旋 30 s,剧烈振荡提取 10 min,放入超声仪中,超声频率 80 kHz,超声 20 min,以 4500 r/min 离心 5 min,备用,吸取上清液 10 mL,氮吹至近干,加入内标 80 μL,用正己烷定容至 2 mL。

(2)净化

将上述溶液转入固相萃取净化小管净化,剧烈振荡 2 min,取上层溶液过 0.22 μm 滤膜后,供气相色谱-串联质谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 净化条件的优化

本研究选用了乙腈、丙酮、正己烷 3 种溶剂作为提取溶剂, 农残提取率为丙酮>乙腈>正己烷, 但丙酮作为溶剂时, 虽然农残提取率最好, 但其色素和杂质的提取率高于乙腈, 不利于后面步骤的净化。因此本研究选定乙腈作为提取溶剂。且通过实验结果表明, 回收率随乙腈提取次数的增加无较大变化。

本研究考虑到 PSA、C₁₈、PCB 作为净化剂, 其用量的多少直接决定了处理液的干净程度和农药回收率结果。因此本研究选用了几款不同含量的成品净化小管, 具体见表 2。

实验结果表明, 1 号和 2 号 2 款净化小管回收率与净化效果均不够理想; 4 号小管回收率不够理想; 6 号、7 号和 8 号 3 种净化小管净化效果较好, 但是因加入了 GCB, 部分含环状结构的农残回收率下降。而采用 5 号小管时, 能够达到净化效果, 而且各个农残的回收率亦在可接受范围内, 故选取此净化小管作为本研究的净化剂。

2.2 质谱条件的优化

通过不同碰撞能的实验, 选定上述 59 种农药残留标准品各个质谱图响应最大且不受基质干扰的离子碎片作为母离子和子离子。各组分的母离子、子离子其相应的碰撞能见表 3。

表 2 成品净化小管
Table 2 Commercial purification column

序号	成品小管类型
1	2 mL DisQuE 净化小管预装入 150 mg MgSO ₄ , 50 mg PSA
2	2 mL DisQuE 净化小管预装入 150 mg MgSO ₄ , 25 mg PSA
3	2 mL DisQuE 净化小管预装入 150 mg MgSO ₄ , 50 mg C ₁₈
4	2 mL DisQuE 净化小管预装入 150 mg MgSO ₄ , 50 mg PSA, 50 mg C ₁₈
5	2 mL DisQuE 净化小管预装入 150 mg MgSO ₄ , 25 mg PSA, 25 mg C ₁₈
6	2 mL Aglea 净化小管预装 150 mg MgSO ₄ , 50 mg PSA, 50 mg GCB
7	2 mL Aglea 净化小管预装 150 mg MgSO ₄ , 25 mg PSA, 2.5 mg GCB
8	2 mL Aglea 净化小管预装 150 mg MgSO ₄ , 25 mg PSA, 7.5 mg GCB

表 3 MRM 参数的确定
Table 3 Determination of MRM parameters

序号	标准物质	定量离子对(<i>m/z</i>)		定性离子对 1 (<i>m/z</i>)		定性离子对 2 (<i>m/z</i>)		碰撞能量/eV		
1	敌敌畏	109.0	79.0	184.9	93.0	144.9	109.0	5	10	10
2	甲胺磷	141.0	95.0	95.0	79.0	95.0	64.0	5	10	10
3	霜霉威	143.0	99.1	129.1	58.1	188.0	58.0	10	10	10
4	乙酰甲胺磷	136.0	94.0	142.0	96.0	124.9	47.0	10	5	15
5	异丙威	121.0	77.1	136.0	121.1	121.0	103.1	20	10	10
6	灭线磷	157.9	97.0	157.9	114.0	138.9	97.0	15	5	5
7	氧乐果	109.9	79.0	155.9	110.0	155.9	79.0	15	5	20
8	治螟磷	201.8	145.9	237.8	145.9	321.8	201.9	10	10	10
9	甲拌磷	121.0	65.0	121.0	47.0	128.9	65.0	10	30	15
10	乐果	86.9	46.0	92.9	63.0	86.9	86.0	15	10	5
11	久效磷	127.1	109.0	127.1	95.0	97.0	82.0	10	15	10
12	氯唑磷	161.0	119.1	161.0	146.0	256.9	162.0	5	5	5
13	甲基毒死蜱	124.9	47.0	124.9	78.9	285.9	92.9	15	5	20
14	甲基对硫磷	262.9	109.0	125.0	47.0	125.0	79.0	10	10	5
15	甲霜灵	220.0	192.1	234.0	146.1	234.0	174.1	5	20	10

表 3(续)

序号	标准物质	定量离子对(m/z)		定性离子对 1 (m/z)		定性离子对 2 (m/z)		碰撞能量/eV		
16	R-甲霜灵	192.0	160.1	160.0	145.1	160.0	130.1	5	10	20
17	马拉硫磷	126.9	99.0	172.9	99.0	157.8	125.0	5	15	5
18	甲拌磷砒	153.0	97.0	124.9	96.9	199.0	143.0	10	5	10
19	甲拌磷亚砒	153.0	96.9	96.9	64.9	96.9	78.9	10	20	15
20	倍硫磷	278.0	109.0	124.9	47.0	124.9	79.0	15	10	5
21	毒死蜱	196.9	169.0	198.8	171.0	313.8	257.8	15	15	15
22	对硫磷	138.9	109.0	290.9	109.0	138.9	81.0	5	10	15
23	三唑酮	208.0	181.1	208.0	111.0	128.0	65.0	5	20	20
24	水胺硫磷	120.0	92.0	135.9	108.0	121.0	65.1	10	15	15
25	甲基异柳磷	199.0	121.0	241.0	198.9	241.0	121.0	15	5	25
26	噻虫嗪	238.0	166.2	166.0	55.1	166.0	96.0	10	20	15
27	二甲戊灵	251.8	162.2	251.8	161.1	161.9	161.1	10	15	10
28	三唑醇	128.0	65.0	168.0	70.0	128.0	100.0	25	10	10
29	氟虫腴	350.8	254.8	366.8	212.8	254.9	228.0	15	25	15
30	腐霉利	96.0	67.1	96.0	53.1	282.8	96.0	10	15	10
31	杀扑磷	144.9	85.0	144.9	58.1	85.0	58.0	5	15	5
32	丙溴磷	207.9	63.0	338.8	268.7	296.8	268.7	30	15	5
33	倍硫磷砒	124.9	47.0	124.9	79.0	309.9	105.0	10	5	10
34	倍硫磷亚砒	278.0	109.0	125.0	47.0	125.0	79.0	15	10	5
35	丙环唑	172.9	145.0	172.9	109.0	172.9	74.0	15	30	45
36	联苯菊酯	181.2	166.2	181.2	165.2	166.2	165.2	10	25	20
37	甲氰菊酯	181.1	152.1	207.9	181.0	125.0	55.1	25	5	10
38	乙螨唑	141.0	113.0	141.0	63.1	204.0	176.1	15	30	10
39	高效氯氟氰菊酯	208.0	181.0	197.0	141.0	181.1	152.0	5	10	25
40	哒螨灵	147.2	117.1	147.2	132.2	147.2	105.1	20	10	10
41	咪鲜胺	195.9	96.9	180.0	138.0	310.0	69.8	30	10	15
42	氯氰菊酯	163.0	91.0	163.0	127.0	164.9	91.0	10	5	10
43	苯醚甲环唑	322.8	264.8	264.9	202.0	324.8	266.8	15	20	15
44	溴氰菊酯	252.9	93.0	181.0	152.1	250.7	172.0	15	25	5
45	啶菌酯	344.1	329.0	344.1	171.9	344.1	182.9	15	40	25
46	二嗪磷	137.1	84.0	137.1	54.0	199.1	93.0	10	20	15
47	啶霉胺	198.0	183.1	198.0	118.1	198	158.1	15	35	20
48	抗蚜威	238.0	166.2	166.0	55.1	166.0	96.0	10	20	15
49	硫环磷	168.0	140.0	196.0	140.0	168.0	60.0	5	10	25
50	己唑醇	256.0	82.1	231	175	256	159	10	10	15
51	狄氏剂	277.0	241.0	262.9	193.0	262.9	191.0	5	35	35
52	氟硅唑	233.0	165.1	233.0	91.0	314.7	232.9	15	20	10
53	三唑磷	161.2	134.2	161.2	106.1	161.2	91.0	5	10	15
54	戊唑醇	125.0	89.0	250.0	125.0	125.0	99.0	15	20	20
55	联苯肼酯	199.0	184.2	184	169.2	184	156.2	10	10	10
56	腈苯唑	128.9	102.1	197.9	129.0	128.9	78.0	15	5	20
57	氟氯氰菊酯	162.9	90.9	162.9	127.0	198.9	170.1	15	5	25
58	氰戊菊酯	167.0	125.1	208.9	141.1	181.0	152.1	5	15	20
59	吡唑醚菌酯	132.0	77.1	164.0	132.1	132.0	104.0	20	10	15
60	环氧七氯 1	182.9	154.9	182.9	118.9	216.9	181.9	15	25	20

2.3 线性关系与定量限

用空白莲子提取液(按 1.3.3 操作步骤进行样品前处理, 不加内标)作为溶剂, 准确配制 59 种农药基质内标标准工作曲线, 质量浓度分别为 50、100、200、500、800、1000、1500 ng/mL, 按 2.1 的条件进行分析, 以 59 种化合物标准溶液的质量浓度为横坐标, 目标化合物定量离子对与内标物定量离子对的峰面积比为纵坐标做标准曲线, 各物质标准含量在 50~1500 ng/mL 范围内呈现良好的线性关系, 其相关系数均大于 0.99, 满足定量要求。本方法采用空白基质进行加标实验, 以其定量离子色谱峰的信噪比(S/N) ≥ 10 确定 59 种农药标准品的定量限为 0.0005~0.0200 mg/kg。基质空白的谱图和加标后的谱图见图 1~2。

2.4 方法重现性与加标回收率实验

为考察方法的准确度, 进行低、中、高(0.02、0.04、0.08 mg/kg) 3 个水平的添加回收率实验, 每个水平测定 6 次, 得到平均加标回收率在 62.3%~115.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)范围为 0.76%~15.33%, 各个农残的回收率和相对标准偏差都在可接受范围内。样品中各农药残留的保留时间、相关线性方程、相关系数、加标回收、精密度和检出限见表 4。

2.5 实际样品的测定

应用本研究所建立的分析方法, 对市场上销售的 12 份新鲜莲子样品进行 59 种农药的检测, 其中 1 份检测出治螟磷, 残留量为 0.021 mg/kg, 高于食品安全国家标准 GB 2763—2019 规定的最大残留量 0.01 mg/kg, 并且已用经典标准 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》对此样品的治螟磷含量进行检测。经实验分析后, 发现其结果与本研究方法并无差别。2 份检测出联苯菊酯, 残留量为 0.0034、0.0058 mg/kg, 1 份检测出甲氰菊酯, 残留量为 0.196 mg/kg; 联苯菊酯和甲氰菊酯在 GB 2763—2019 中未对莲子制定残留量要求。

3 结 论

本研究建立了新鲜莲子中 59 种农药快速、灵敏、准确、高通量的 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 检测方法。将此方法应用于实际新鲜莲子样品监测中, 结果良好。在低浓度的添加水平下, 化合物的响应好, 回收率均在 62.3%~115.0%之间, 表明该方法适用于莲子中多农药残留量的快速筛查和定性确证检测。

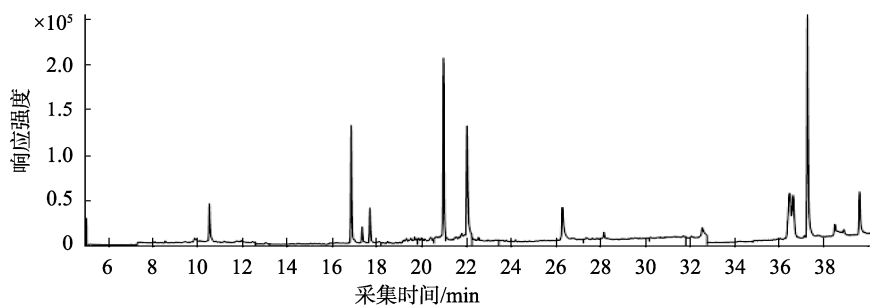


图 1 空白基质的谱图

Fig.1 MRM spectrograms of blank

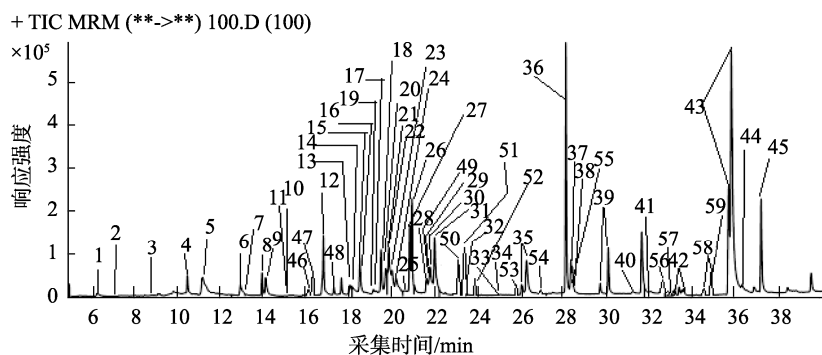


图 2 加标样品的谱图

Fig.2 MRM spectrograms of added standard sample

表4 各农药标准品的保留时间、加标回收率、精密度和检出限($n=6$)
 Table 4 Retention times, recoveries rate, precision and detection limits of each pesticide standard ($n=6$)

序号	标准物质	保留时间/min	相关线性方程	相关系数	添加量 0.02 mg/kg		添加量 0.04 mg/kg		添加量 0.08 mg/kg	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	敌敌畏	6.296	$Y=2.486X-0.102$	0.9978	85.3	1.61	96.3	1.65	103.0	2.55
2	甲胺磷	7.160	$Y=0.751X-0.027$	0.9976	66.8	2.67	69.3	3.65	68.9	4.34
3	霜霉威	8.914	$Y=0.5457X+0.0036$	0.9967	73.6	6.62	72.4	6.54	75.3	5.23
4	乙酰甲胺磷	10.492	$Y=0.0928X+0.0019$	0.9975	62.3	1.53	63.5	1.66	66.3	1.45
5	异丙威	11.210	$Y=12.559X-0.262$	0.9992	89.4	4.23	90.3	2.64	91.5	3.22
6	灭线磷	12.971	$Y=4.781X-0.084$	0.9992	92.1	2.87	95.3	3.87	100.2	2.17
7	氧乐果	13.051	$Y=0.2076X-0.0088$	0.9985	64.4	5.34	63.9	3.96	67.5	4.33
8	治螟磷	13.985	$Y=3.554X-0.092$	0.9983	102.8	2.22	99.5	1.96	102.0	3.42
9	甲拌磷	14.150	$Y=8.725X-0.074$	0.9982	98.1	4.33	89.5	3.43	95.6	3.96
10	乐果	15.413	$Y=1.041X-0.046$	0.9951	71.0	5.63	73.4	5.77	69.4	4.32
11	久效磷	15.321	$Y=0.765X+0.002$	0.9992	82.4	3.52	82.4	2.40	89.4	3.68
12	氯唑磷	16.791	$Y=6.078X-0.123$	0.9991	93.4	3.45	95.5	2.84	93.6	2.55
13	甲基毒死蜱	18.086	$Y=1.621X-0.037$	0.9990	90.4	5.23	93.8	2.47	92.3	4.32
14	甲基对硫磷	18.198	$Y=1.055X-0.053$	0.9967	74.2	5.23	88.2	3.22	102.4	2.44
15	甲霜灵	18.541	$Y=5.144X-0.110$	0.9990	98.4	1.33	99.4	2.42	103.2	3.24
16	R-甲霜灵	18.543	$Y=3.361X-0.080$	0.9987	95.3	2.32	96.4	1.36	97.5	2.21
17	马拉硫磷	19.537	$Y=5.701X-0.177$	0.9987	94.4	1.21	90.9	1.32	101.1	1.92
18	甲拌磷砒	19.750	$Y=15.803X-0.349$	0.9990	93.4	2.62	95.4	1.53	96.4	1.22
19	甲拌磷亚砒	19.529	$Y=0.9824X+0.0377$	0.9979	90.3	2.06	89.6	1.30	87.7	1.53
20	倍硫磷	19.873	$Y=4.581X-0.0898$	0.9991	96.8	1.53	96.8	3.23	99.3	3.22
21	毒死蜱	19.901	$Y=5.716X-0.157$	0.9973	115.0	3.53	97.5	3.12	94.3	2.34
22	对硫磷	19.975	$Y=1.883X-0.115$	0.9913	86.5	3.98	79.5	4.02	80.3	2.39
23	三唑酮	20.054	$Y=4.341X-0.078$	0.9994	95.4	8.78	99.2	9.29	108.3	9.49
24	水胺硫磷	20.243	$Y=6.828X-0.108$	0.9996	96.1	1.74	98.5	2.25	98.0	2.95
25	甲基异柳磷	20.875	$Y=17.760X-0.409$	0.9989	78.5	7.84	74.3	7.36	71.5	5.54
26	噻虫嗪	21.133	$Y=0.647X-0.0076$	0.9973	68.4	8.53	70.1	8.34	71.2	8.33
27	二甲戊灵	21.090	$Y=1.959X-0.133$	0.9908	75.6	4.74	90.2	4.66	82.2	5.73
28	三唑醇	21.657	$Y=6.915X-0.075$	0.9987	73.6	5.43	74.3	4.35	76.5	4.38
29	氟虫腈	21.763	$Y=1.453X-0.0379$	0.9993	77.6	9.32	106.4	7.95	109.3	5.72
30	腐霉利	21.823	$Y=11.731X-0.317$	0.9990	97.4	3.21	98.4	2.32	96.3	2.96
31	杀扑磷	22.142	$Y=3.822X-0.076$	0.9998	90.1	9.53	107.0	8.33	110.0	10.73
32	丙溴磷	23.235	$Y=0.916X-0.0025$	0.9993	86.7	7.67	89.6	7.05	83.6	8.64
33	倍硫磷砒	24.910	$Y=0.104X-0.0069$	0.9960	95.4	2.35	98.5	3.21	105.3	1.24
34	倍硫磷亚砒	25.053	$Y=0.3869X-0.0094$	0.9998	92.3	2.63	94.3	1.45	92.1	1.44
35	丙环唑	26.157、 26.327	$Y=9.149X-0.049$	0.9994	99.3	2.42	101.3	2.64	105.3	2.31

表 4(续)

序号	标准物质	保留时间/min	相关线性方程	相关系数	添加量 0.02 mg/kg		添加量 0.04 mg/kg		添加量 0.08 mg/kg	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
36	联苯菊酯	28.152	$Y=46.87X-0.269$	0.9993	94.3	1.33	100.5	1.63	98.4	1.44
37	甲氧菊酯	28.385	$Y=12.19X-0.214$	0.9988	90.6	1.93	94.8	0.76	97.9	1.36
38	乙螨唑	28.457	$Y=5.730X-0.074$	0.9991	85.6	4.35	86.7	4.66	90.4	4.73
39	氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯	29.860、30.132	$Y=14.65X-0.494$	0.9974	89.3	2.95	93.2	1.89	98.3	3.80
40	哒螨灵	31.690	$Y=27.24X-0.533$	0.9985	90.5	3.58	96.5	3.09	93.5	4.11
41	咪鲜胺	32.106	$Y=1.479X-0.068$	0.9964	99.1	4.56	97.6	4.62	95.8	4.95
42	氯氰菊酯	33.131、33.435、33.586、33.875	$Y=6.737X-0.129$	0.9975	96.4	3.82	95.4	2.14	98.0	2.52
43	苯醚甲环唑	35.675、35.871	$Y=125.3X-1.343$	0.9981	99.3	2.52	100.5	1.54	100.4	1.30
44	溴氰菊酯	36.368	$Y=1.102X-0.048$	0.9928	79.6	7.32	74.1	6.54	80.8	5.22
45	啉菌酯	36.943	$Y=3.037X-0.022$	0.9986	73.2	5.42	71.2	4.53	74.3	5.42
46	二嗪磷	16.385	$Y=2.154X-0.064$	0.9983	85.4	11.33	89.3	15.33	90.4	12.13
47	啉霉胺	16.478	$Y=3.346X-0.131$	0.9951	79.4	7.53	75.4	8.42	79.2	6.42
48	抗蚜威	17.372	$Y=3.741X-0.0718$	0.9990	96.5	1.33	98.1	1.78	99.3	1.53
49	硫环磷	21.794	$Y=0.761X-0.053$	0.9931	86.5	5.43	87.5	5.83	83.3	5.32
50	己唑醇	23.010	$Y=0.584X-0.0104$	0.9984	79.5	6.33	80.2	5.34	81.4	5.83
51	狄氏剂	23.293	$Y=0.605X+0.0084$	0.9968	90.3	3.24	93.2	2.45	94.9	2.01
52	氟硅唑	23.827	$Y=11.66X+0.0452$	0.9980	95.4	2.52	93.4	3.77	98.2	2.86
53	三唑磷	25.706	$Y=0.791X-0.055$	0.9956	80.3	2.14	85.2	2.89	89.2	2.76
54	戊唑醇	26.778	$Y=2.205X-0.0154$	0.9980	80.2	4.34	78.3	4.62	82.3	3.23
55	联苯肼酯	28.426	$Y=1.064X+0.0106$	0.9962	97.5	3.21	98.2	2.81	96.4	1.98
56	腈苯唑	32.726	$Y=5.230X-0.0439$	0.9958	95.3	2.82	94.9	2.90	92.8	1.08
57	氟氯氰菊酯	32.687-33.145	$Y=0.699X-0.032$	0.9970	103.6	5.63	83.3	3.51	89.9	3.63
58	氰戊菊酯	34.995、35.384	$Y=0.217X-0.0076$	0.9979	86.1	5.74	80.9	7.55	88.5	7.37
59	吡唑醚菌酯	35.342	$Y=0.1158X+0.0020$	0.9952	83.9	5.24	86.4	4.84	88.9	3.27

参考文献

- [1] 吴梅青. 不同产地莲子和莲子心中有机氯农药残留分析[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(19): 6233-6236.
WU MQ. Determination of organochlorine pesticide residues in lotus seed and *Plumula nelambinis* from different field origins [J]. J Anhui Agric Sci, 2014, 42(19): 6233-6236.
- [2] 刘巍. 气相色谱法测定土壤中阿特拉津、百菌清、溴氰菊酯和环氧七氯的微量残留[J]. 分析仪器, 2021, (2): 5-8.
LIU W. Determination of atrazine, chlorothalonil, deltamethrin and heptachlor epoxide in soil by gas chromatography with electron capture detector [J]. Anal Instrum, 2021, (2): 5-8.
- [3] 熊俊杰, 刘超, 尹海飞, 等. 硫酸铜处理-气相色谱法测定洋葱中 12 种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2246-2251.
XIONG JJ, LIU C, YIN HF, et al. Determination of 12 kinds of organophosphorus pesticide residues in onion by copper sulfate treatment-gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(6): 2246-2251.
- [4] 徐豪, 李洋, 张廷廷, 等. 色谱分析法在葡萄酒农药残留检测中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1695-1701.
XU H, LI Y, ZHANG TT, et al. Application of chromatography in the

- detection of pesticide residues in wine [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1695–1701.
- [5] 张凌雪, 罗玉洁, 马培舰, 等. 烯丙基氧七元瓜环固相萃取纤维联用气相色谱同时检测蔬菜中的有机氯与有机磷农药残留[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(11): 1340–1346.
- ZHANG LX, LUO YJ, MA PJ, *et al.* Determination of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography coupled with solid-phase microextraction fiber based on allyl-ocucurbit[7]uril [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(11): 1340–1346.
- [6] 颜延宁, 陆正清. 高效液相色谱法测定噻虫嗪和功夫菊酯有效成分含量的研究[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(7): 157–159.
- YAN YN, LU ZQ. Research on the determination of effective ingredients of combined insecticides thiamethoxam and cyhalothrin by HPLC [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2021, 49(7): 157–159.
- [7] 方树桔, 杨敏, 王红斌, 等. 多壁碳纳米管基质固相分散萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中 7 种氨基甲酸酯类农药残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(3): 223–228.
- FANG SJ, YANG M, WANG HB, *et al.* Determination of seven carbamate pesticides residues in vegetables by matrix solid-phase dispersion extraction of multi-walled carbon nanotubes-high-performance liquid chromatography [J]. *Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2021, 57(3): 223–228.
- [8] HAKAMI RA, AQEL A, GHAFR AA, *et al.* Development of QuEChERS extraction method for the determination of pesticide residues in cereals using DART-ToF-MS and GC-MS techniques. Correlation and quantification study [J]. *J Food Compos Anal*, 2021: 103822. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103822
- [9] 田菲菲, 张曦, 马金凤, 等. 气相色谱-串联质谱法同时分析葡萄基质中 196 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 1069–1081.
- TIAN FF, ZHANG X, MA JF, *et al.* Determination of the residue of 196 pesticides in the grape matrix by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(3): 1069–1081.
- [10] 聂留俊, 李桂华, 巩茜茜, 等. 液相色谱-电喷雾质谱联用法测定大米中 5 种有机磷农药残留量[J]. *粮食与饲料工业*, 2020, (4): 10–13.
- NIE LJ, LI GH, GONG XX, *et al.* Determination of 5 organophosphorus pesticides in tandem mass spectrometry rice by performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Cere Feed Ind*, 2020, (4): 10–13.
- [11] 胡林林, 郝海亮, 石松植. 高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 47 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(6): 1833–1840.
- HU LL, HAO HL, SHI HZ. Determination of 47 kinds of pesticide residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1833–1840.
- [12] 王连珠, 周昱, 陈泳, 等. QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 66 种有机磷农药残留量方法评估[J]. *色谱*, 2012, 30(2): 146–153.
- WANG LZ, ZHOU Y, CHEN Y, *et al.* Evaluation of QuEChERS methods for the analysis of 66 organophosphorus pesticide residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(2): 146–153.
- [13] 刘畅. 超高效液相色谱串联质谱法快速检测粮谷中 8 种农药残留[J]. *北方农业学报*, 2017, 45(5): 83–88.
- LIU C. Rapid detection of eight kinds of pesticide residues in cereal grains by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Northern Agric*, 2017, 45(5): 83–88.
- [14] 董亚蕾, 刘文婧, 曹进, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定坚果中 38 种农药残留[J]. *分析化学*, 2017, (9): 1397–1404.
- DONG YL, LIU WJ, CAO J, *et al.* Determination of 38 pesticide residues in nuts by QuEChERS-super high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2017, (9): 1397–1404.
- [15] 李艳, 丁立彤, 徐春奎, 等. 液相色谱三重四级杆串联质谱法检测多农残方法探究[J]. *农业与技术*, 2016, 36(11): 9–12.
- LI Y, DING LT, XU CK, *et al.* Research on pesticide residues by UPLC-MS/MS [J]. *Agric Technol*, 2016, 36(11): 9–12.
- [16] 张伟彪, 顾亚萍, 曾定玲, 等. 三种常用溶剂对 98 种农残检测结果稳定性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(16): 236–242.
- ZHANG WB, GU YP, ZENG DL, *et al.* Study on the stability of 98 pesticide standards in three common solvents [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(16): 236–242.
- [17] CAMARA MA, FUSTER A, JOSÉ O. Determination of pesticide residues in edible snails with QuEChERS coupled to GC-MS/MS [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2020, 37(11). DOI: info:doi/10.1080/19440049.2020.1809720
- [18] 朱作为, 张文中, 陈沙, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定大米、韭菜、茶叶 3 种基质中 51 种农药残留的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1297–1307.
- ZHU ZW, ZHANG WZ, CHEN S, *et al.* Determination of 51 kinds of pesticide residues in 3 kinds of substrates (rice, garlic chives and tea) by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 1297–1307.
- [19] 黄宗兰, 陈沙, 朱作为, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法同时测定西红柿中 47 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(5): 1142–1148.
- HUANG ZL, CHEN S, ZHU ZW, *et al.* Simultaneous determination of 47 pesticide residues in tomato by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(5): 1142–1148.
- [20] 孟晓萌, 潘少香, 谭梦男, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J]. *食品科技*, 2020, 45(8): 276–281.
- MENG XM, PAN SX, TAN MN, *et al.* Determination of pesticide residues in strawberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(8): 276–281.
- [21] 邱信义. 莲子主要病虫害绿色防控技术要点[J]. *南方农业*, 2018, 12(27): 24–26.
- QIU XY. Key points of green prevention and control technology of main pests and diseases in lotus seed [J]. *South China Agric*, 2018, 12(27): 24–26.

(责任编辑: 张晓寒 郑丽)

作者简介



朱作为, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 645233198@qq.com