

QuEChERS 结合质谱法测定食用菌中 13 种农药残留

雷艳宜¹, 韩文节¹, 欧志鹏¹, 华四妹¹, 梁杏仪¹, 谢卫兵¹, 雷孝²,
杨书婷², 林永亮², 吕燕媛¹, 陈恩瑶^{1*}

(1. 清远市农产品质量检验检测中心, 清远 511500; 2. 佛山科学技术学院 食品科学与工程学院, 佛山 528011)

摘要: 目的 建立 QuEChERS 前处理结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定食用菌中 13 种农药残留的分析方法。**方法** 冬菇、草菇和金针菇 3 种食用菌分别以乙腈提取, 改良的 QuEChERS 方法净化, 气相色谱-串联质谱法采用 Agilent HP-5MS ultralner 柱(30.0 m×250 μm, 0.25 μm)分离, 液相色谱-串联质谱法采用农残色谱柱 ACQUITY UPLC®BEH C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)分离, 气相色谱-串联质谱仪和液相色谱-串联质谱仪外标法测定。**结果** 本方法在 5~500 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.99, 在 3 个水平下 13 种农药的回收率为 68.2%~119.8%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.7%~12.5%。**结论** 此方法适用但不仅限于食用菌中 13 种农药残留的测定。

关键词: 农药残留; 气相色谱-串联质谱法; 液相色谱-串联质谱法; 食用菌

Determination of 13 kinds of pesticide residues in edible fungi by QuEChERS combined with mass spectrometry

LEI Yan-Yi¹, HAN Wen-Jie¹, OU Zhi-Peng¹, HUA Si-Mei¹, LIANG Xing-Yi¹, XIE Wei-Bing¹, LEI Xiao²,
YANG Shu-Ting², LIN Yong-Liang², LV Yan-Yuan¹, CHEN En-Yao^{1*}

(1. Qingyuan Agricultural Products Quality Inspection and Testing Center, Qingyuan 511500, China; 2. School of Food Science and Engineering, Foshan University of Science and Technology, Foshan 528011, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of 13 kinds of pesticide residues in edible fungi by QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) pretreatment, gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Methods** Three kinds of edible fungi, including *Volvariella edodes*, *Volvariella volvacea* and *Flammulina velutipes*, were extracted with acetonitrile and purified by improved QuEChERS method, GC-MS/MS was performed on an Agilent HP-5MS ultralner column (30.0 m×250 μm, 0.25 μm), LC-MS/MS was performed on acquity UPLC column ® BEH C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm) separation. GC-MS/MS and LC-MS/MS were used for external standard determination. **Results** The linear relationship was good in the range of 5-500 μg/L, and the correlation coefficients were greater than 0.99. Under 3 levels, the recoveries of 13 pesticides were 68.2%-119.8%, and the relative standard deviations (RSD) were 0.7%-12.5%. **Conclusion** This method is applicable, which is not

*通信作者: 陈恩瑶, 畜牧助理师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: 1418706847@qq.com

*Corresponding author: CHEN En-Yao, Animal Husbandry Assistant, Qingyuan Agricultural Products Quality Inspection and Testing Center, Renmin 1st Road, Qingcheng District, Qingyuan 511500, China. E-mail: 1418706847@qq.com

limited to the determination of 13 kinds of pesticide residues in edible fungi.

KEY WORDS: pesticide residues; gas chromatography-tandem mass spectrometry; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; edible fungi

0 引言

食用菌是我们日常生活中常见的食材,也是中国农业六大支柱产业之一。食用菌生产过程具有密闭、潮湿和不见光等特点,病虫害一直是影响食用菌生产和品质的主要因素之一^[1]。目前,食用菌病虫害防治专用药剂很少,大部分采用蔬菜和主要农作物药剂,滥用现象十分严重,常常造成外贸出口食用菌农药残留超标现象^[2]。本研究讨论的 13 种农药是食用菌中常用的农药^[3-4],基于 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》、粤农农函【2021】86 号文广东省农业农村厅关于印发《2021 年度广东省省级农产品质量安全监测方案》的通知、清农农函【2021】34 号文关于印发《2021 年度清远市市级农产品质量安全风险监测方案》的通知及 2021 年广东省农产品质量安全检测技术能力验证的要求,建立 QuEChERS 结合质谱法对食用菌多种农药残留的测定方法。

目前对农产品中农药残留的检测多采用气相色谱法^[5-7]、液相色谱法^[8-10]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[11-14]和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[15-19]。气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法不仅具有高灵敏度和高分辨的特点,而且能同时快速检测多个样品并进行定性、定量检测分析,极大提高了农药残留的检测效率^[20-22]。气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法已成为我国国家标准检测农产品果蔬类农药残留的主要方法。食用菌中农药残留多采用加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)^[23]、固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[24]和 QuEChERS 法^[24]。近年来,已有相关学者报道利用气相色谱-质谱联用法和液相色谱-质谱联用法测定农药残留分析研究^[21,25-26],但在食用菌上的研究报道比较少。与以往相关研究及现有国家标准 GB 23200.113—2018《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》和 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》不同,本研究改良的 QuEChERS 法是一种简易的前处理方法,使用外标法同时供 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 检测。

因此,本研究选用 QuEChERS 前处理建立食用菌中 13 种农药残留同时供气相色谱-串联质谱仪和液相色谱-串联质谱仪测定的分析方法,并对该方法进行验证,以此加强广东省农产品质量安全检测机构能力建设,提升

检测技术水平,提高检测效率,切实保障广东省农产品质量安全。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乙腈(色谱纯,美国默克公司);氯化钠(优级纯,中国西陇科学股份有限公司);QuEChERS 净化管[乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA) 149.9 mg, 硫酸镁 900.1 mg, 美国安捷伦科技有限公司];13 种标准物质:12 种购自北京曼哈格生物技术有限公司,1 种购自农业部环境质量监督检测测试中心(天津),质量浓度除了啶啉磷和三唑磷为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 外,其余为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2 仪器与设备

Agilent 7000C 气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司);Waters 液相色谱-质谱联用仪(美国沃特世公司);YP502 电子天平(百分之一,中国上海津平科学仪器有限公司);3-15 离心机(德国 SIGMA 公司);KQ-600E 型超声波清洗器(中国昆山市超声仪器有限公司);Heidolph Multi Reax 振荡器(德国 Heidolph 公司);IKA Vortex-3 涡旋混合器(德国 IKA 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

样品匀浆后,称取 10 g (精确至 0.01 g)食用菌样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,摇匀,超声 15 min,加入 1.0~1.5 g 氯化钠,振荡摇匀 5 min,5000 r/min 离心 5 min,取 6 mL 上清液于 15 mL QuEChERS 净化管中。涡旋振荡 10 min,5000 r/min 离心 5 min,吸取部分上清液过 0.2 μm 有机滤膜,分装样品瓶,同时供 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 测定。

1.3.2 标准溶液配制

(1)标准储备溶液

单独吸取 0.50 mL 的 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液于 5 mL 的容量瓶中,用乙腈定容至刻度,质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。标准储备溶液避光, -18 $^{\circ}\text{C}$ 保存,可使用 1 年。

(2)混合标准溶液

分别吸取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的每 1 个单组分农药标准溶液 0.50 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,即为质量浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液。混合标准溶液避光 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,可使用 30 d。

(3)基质混合标准工作溶液

农药基质混合标准工作溶液是用样品空白溶液为溶

剂, 配制成不同质量浓度(5、10、50、200、500 ng/mL)的基质混合标准工作溶液, 用于绘制标准工作曲线。基质混合标准工作溶液现配现用。

1.3.3 仪器分析条件

(1) 色谱条件

① GC-MS/MS 色谱条件

色谱柱: Agilent HP-5MS ultraliner 柱(30.0 m×250 μm, 0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 程序升温条件: 初始温度 60 °C(保持 1 min), 以 40 °C/min 的速率升温至 170 °C, 以 5 °C/min 的速率升温至 300 °C(保持 0.25 min); 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%; 进样方式: 不分流, 隔垫吹扫流量: 3 mL/min。

② LC-MS/MS 色谱条件

ACQUITY UPLC® BEH C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 流动相: A 流动相为 0.1% 的甲酸水溶液(内含乙酸铵浓度为 5 mmol/L), B 流动相为甲醇; 流速为 0.3 mL/min; 进样量为 3 μL; 柱温为 40 °C; 洗脱梯度: 0.00~0.01 min, 10% B; 0.01~1.00 min, 10% B~90% B; 1.00~4.00 min, 90% B; 4.00~4.10 min, 90% B~10% B; 4.10~5.00 min, 10% B。

(2) 质谱条件

① GC-MS/MS 质谱条件

EI 离子源: 70 eV; 离子源温度: 280 °C; MSD 传输线温度: 280 °C。

② LC-MS/MS 质谱条件

毛细管电压: 0.50 kV; 锥孔电压: 30.00 V; 脱溶剂温度: 350 °C。各农药组分特征离子对、保留时间见表 1。

1.3.4 数据处理

GC-MS/MS 采用 MassHunter Workstation Software B.07 (美国安捷伦科技有限公司), LC-MS/MS 采用 Masslynx V 4.1 (美国 Waters 公司)软件进行数据采集及处理, Excel (WPS) 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

对比研究了丙酮、乙酸乙酯和乙腈的提取效率, 3 种溶剂都能较好地提取大多数农药, 但丙酮的提取物中含有大量的色素, 对下一步净化带来困难。乙腈和乙酸乙酯提取液中共萃物如油脂、蜡质和色素等干扰物较少^[27], 液相色谱-串联质谱仪中流动相含水, 而乙酸乙酯与水不溶。因此, 本研究选用乙腈为提取溶剂, 且经实验发现, 按本优化方法所得结果的提取回收率及相关检测指标均达到国家标准要求。

2.2 前处理方法对比分析

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》中为了获得更好的提取效率, 加入乙腈、硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠和柠檬酸氢二钠。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》的前处理中使用的乙腈: 甲苯(3:1, V:V)是极性比较大的洗脱剂, 可洗脱极性强的化合物, 但使用量大, 成本高。而实验证明, 改良的 QuEChERS 前处理方法直接用乙腈进行提取, 不仅回收率能达到国家标准要求, 而且节省了试剂的添加。GB 23200.113—2018 和 GB/T 20769—2008 中前处理均需氮气吹至近干。吹至近干很难控制, 在氮吹过程中需要一直观察上清液状况, 当样品过多时无法及时观察上清液是否吹至近干, 且氮吹耗时较长。改良的 QuEChERS 前处理方法用 QuEChERS 净化管进行净化, 省去氮吹步骤, 大大缩短了提取时间, 使操作更加简单、快速。改良的 QuEChERS 前处理方法用外标法定量, 加标回收率符合国家标准要求, 对比内标法定量, 外标法定量的成本较低, 降低了农产品检测的成本。

2.3 线性关系

分别采用在空白冬菇、草菇和金针菇样品基质配标样。分别添加 13 种农药配制成 5、10、50、200 和 500 μg/kg 的标准样品, 本次对 13 种农药的标准曲线进行测定, 相关系数均达 0.99 以上, 在 5~500 μg/L 范围内线性关系良好, 能满足国家标准对食用菌中多农药残留的测定要求。各农药组分线性范围、线性方程、相关系数见表 2。

2.4 检出限和定量限

以 3 倍信噪比计算方法检出限^[28], 10 倍信噪比计算定量限。GB 23200.113—2018 中, 对 13 种农药要求的定量限均为 0.01 mg/kg; GB/T 20769—2008 中规定的 13 种农药的检出限要求为 0.01~13.45 μg/kg, 本实验结果显示, 检出限和定量限均达到国家标准要求。

2.5 准确度和精密度

数据的准确性是指测定值与真值的符合程度, 而精密性则表现为测定值有无良好的重复性和再现性^[29], 是 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的理化要求。本研究采用在空白冬菇、草菇和金针菇样品中添加标准溶液的方法进行添加回收率测定。分别添加 13 种农药, 进行 3 个添加水平(0.0050、0.0500 和 0.5000 mg/kg)的加标回收实验(每个水平重复测定 6 次), 按 1.5 节方法处理后进行仪器分析, 平均回收率(recovery, Re)和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)如表 3 所示。本次进行 13 种农药的理化实验, 回收率为 68.2%~119.8%, 精密度为 0.7%~12.5%, 符合 GB/T 27417—2017 要求, 确保了检测结果的准确性和可靠性。

表 1 13 种农药保留时间及质谱信息
Table 1 Retention times and mass spectrum informations of 13 kinds of pesticides

序号	化合物名称	分子式	GC-MS/MS						LC-MS/MS					
			保留时间 /min	锥孔电压	定量离子对	碰撞能量 E/V	定性离子对	碰撞能量 E/V	保留时间 /min	锥孔电压	定量离子对	碰撞能量 E/V	定性离子对	碰撞能量 E/V
1	克百威	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	4.93	-	164.2/149.1	10	164.2/131.1	15	1.51	30	222.11/123	16	222.11/165.1	16
2	嘧霉胺	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	9.26	-	198.0/118.0	35	198.0/183.1	15	1.70	30	200/107	24	200/82	24
3	二嗪磷	C ₄ H ₄ N ₂ O	9.31	-	137.1/84.0	10	137.1/54.0	20	1.85	30	305.1/169	22	305.1/96.9	35
4	抗蚜威	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	10.00	-	238.0/166.2	10	166.0/55.1	20	1.54	30	239.1/72	18	239.1/182.1	15
5	甲霜灵	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	10.95	-	234.0/146.1	20	220.0/192.1	5	1.61	30	280.1/220.1	13	280.1/192.1	17
6	毒死蜱	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	12.00	-	196.9/169.0	15	198.9/171.0	15	2.09	30	349.9/97	32	349.9/198	15
7	啶啉磷	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₃ PS	12.67	-	318.1/166.1	10	318.1/182.0	10	2.02	30	334.1/198.1	23	334.1/182.1	25
8	杀扑磷	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	13.78	-	144.9/85.0	5	144.9/58.1	15	1.64	30	303/145	10	303/85.1	20
9	三唑磷	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	16.91	-	161.2/134.2	5	161.2/91.0	15	1.72	30	314.1/161.9	18	314.1/118.9	35
10	丙环唑	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	17.51	-	172.9/74.0	45	172.9/145.0	15	1.84	37	342/69	22	342/159	34
11	伏杀硫磷	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	20.48	-	182.0/111.0	15	182.0/75.1	20	1.85	30	367.9/181.9	14	367.9/110.9	42
12	吡菌磷	C ₁₄ N ₃ O ₃ PSH ₂₀	21.70	-	221.0/193.0	10	232.0/204.1	10	1.86	33	374/222.1	22	374/194	32
13	蝇毒磷	C ₁₄ O ₃ PSClH ₁₆	22.99	-	210.0/182.0	10	361.9/109.0	15	1.81	30	363/307	16	363/289	24

注:“-”表示无。

表 2 13 种农药线性范围、线性方程、相关系数
Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients of 13 kinds of pesticides

方法	序号	化合物名称	冬菇			草菇			金针菇		
			线性范围(ug/L)	线性方程	相关系数	线性方程	相关系数	线性方程	相关系数		
GC-MS/MS	1	克百威	5~500	Y=884.7X+573.5	0.99946	Y=1381.9X-710.1	0.99980	Y=1824.2X-11074.6	0.99854		
	2	嘧霉胺	5~500	Y=4186.6X-9666.4	0.99995	Y=4141.8X-11095.5	0.99984	Y=4343.3X-19159.0	0.99967		
	3	二嗪磷	5~500	Y=2104.9X-4020.3	0.99996	Y=2068.5X-6179.9	0.99976	Y=2327.2X-10681.2	0.99964		
	4	抗蚜威	5~500	Y=4681.4X-9998.0	0.99995	Y=4484.5X-14138.1	0.99980	Y=5426.6X-39125.5	0.99873		
	5	甲霜灵	5~500	Y=1642.5X-3815.5	0.99992	Y=1654.1X-7493.1	0.99954	Y=1907.4X-12030.6	0.99879		
	6	毒死蜱	5~500	Y=3938.8X-8764.6	0.99994	Y=3590.1X+21297.7	0.99937	Y=4365.4X-29939.1	0.99854		
	7	啶啉磷	5~500	Y=1464.5X-6321.8	0.99979	Y=1338.9X-10744.9	0.99887	Y=1678.7X-15607.7	0.99752		

表 2(续)

方法	序号	化合物名称	线性范围($\mu\text{g/L}$)	冬菇			草菇			金针菇		
				线性方程	相关系数	线性方程	相关系数	线性方程	相关系数	线性方程	相关系数	
GC-MS/MS	8	杀扑磷	5~500	$Y=9555.0X-24776.4$	0.99992	$Y=6161.5X-48038.4$	0.99816	$Y=6720.2X-87566.0$	0.99525			
	9	三唑磷	5~500	$Y=2319.4X-12211.4$	0.99964	$Y=1851.8X-19336.5$	0.99826	$Y=2039.9X-23174.4$	0.99658			
	10	丙环唑	5~500	$Y=5937.5X+541.7$	0.99997	$Y=5369.8X-15172.0$	0.99985	$Y=6363.9X-35872.9$	0.99893			
	11	伏杀硫磷	5~500	$Y=5109.1X-26981.0$	0.99967	$Y=4149.0X-49011.3$	0.99771	$Y=3971.9X-52216.8$	0.99589			
	12	吡菌磷	5~500	$Y=6174.2X-37129.9$	0.99955	$Y=4918.2X-65035.6$	0.99715	$Y=6121.1X-72124.1$	0.99681			
	13	蝇毒磷	5~500	$Y=1203.1X-7362.4$	0.99948	$Y=981.7X-12178.4$	0.99740	$Y=1010.9X-15171.2$	0.99561			
	1	克百威	5~500	$Y=24006.9X+19181.7$	0.99515	$Y=30448.7X+41857.4$	0.99354	$Y=46705.3X+48401.3$	0.99792			
	2	噁霉胺	5~500	$Y=12463.9X+6979.0$	0.99724	$Y=11693.5X+12528.4$	0.99133	$Y=19809.3X+16146.8$	0.99811			
	3	二嗪磷	5~500	$Y=28781.9X+18275.3$	0.99586	$Y=26582.9X+20282.0$	0.99463	$Y=39619.1X+57808.0$	0.99548			
	4	抗蚜威	5~500	$Y=55089.4X+15242.2$	0.99930	$Y=62448.7X+36286.4$	0.99834	$Y=82112.9X+59554.3$	0.99944			
	5	甲霜灵	5~500	$Y=40846.6X+18189.0$	0.99917	$Y=42483.9X+47111.3$	0.99616	$Y=62120.3X+74951.6$	0.99786			
	6	毒死蜱	5~500	$Y=11194.0X+2131.2$	0.99552	$Y=948.8X-264.4$	0.99001	$Y=1098.9X+1124.9$	0.99872			
	7	啶啉磷	5~500	$Y=55304.9X+45255.3$	0.99833	$Y=47611.2X+24313.0$	0.99559	$Y=63109.7X+64895.1$	0.99781			
LC-MS/MS	8	杀扑磷	5~500	$Y=10724.0X+6262.6$	0.99776	$Y=8236.9X+12103.7$	0.99345	$Y=14784.2X+6487.4$	0.99944			
	9	三唑磷	5~500	$Y=30405.0X+36240.4$	0.99390	$Y=26866.0X+26507.3$	0.99078	$Y=41589.7X+57955.0$	0.99447			
	10	丙环唑	5~500	$Y=4907.6X+8954.9$	0.99215	$Y=4150.2X+3908.6$	0.99197	$Y=6445.0X+12852.9$	0.99615			
	11	伏杀硫磷	5~500	$Y=2295.2X-162.2$	0.99906	$Y=2135.7X+979.5$	0.99868	$Y=2461.0X+1528.0$	0.99960			
	12	吡菌磷	5~500	$Y=7777.3X+9995.0$	0.99445	$Y=9129.8X+4158.1$	0.99528	$Y=9186.9X+19905.8$	0.99418			
	13	蝇毒磷	5~500	$Y=1724.9X+884.7$	0.99846	$Y=1220.2X+165.6$	0.99450	$Y=1450.2X-249.3$	0.99971			

表 3 13 种农药基质样品的平均回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 3 Average recoveries and relative standard deviations of 13 kinds of pesticide matrix samples (n=6)

方法	序号	名称	冬菇						草菇						金针菇							
			0.0050 mg/kg		0.0500 mg/kg		0.5000 mg/kg		0.0050 mg/kg		0.0500 mg/kg		0.5000 mg/kg		0.0050 mg/kg		0.0500 mg/kg		0.5000 mg/kg		0.5000 mg/kg	
			Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%	Re/%	RSD/%
GC-MS/MS	1	克百威	100.2	3.3	98.9	5.2	83.9	2.8	100.9	3.2	97.6	3.2	99.8	8.9	99.3	3.7	79.7	4.3	84.1	4.3	4.3	4.3
	2	啶霉胺	107.7	1.9	112.0	3.1	99.1	1.1	106.4	4.9	95.3	5.3	100.5	3.7	104.3	6.4	101.0	2.8	95.8	2.6	2.6	2.6
	3	二嗪磷	104.5	3.1	103.5	2.2	98.6	2.1	105.0	1.9	95.0	5.8	100.4	2.9	102.8	3.9	94.0	3.2	93.7	3.1	3.1	3.1
	4	抗蚜威	109.0	3.4	104.9	2.4	98.6	2.0	102.8	4.1	95.5	6.5	100.5	3.4	100.4	5.4	99.1	3.3	93.7	2.7	2.7	2.7
	5	甲霜灵	93.2	2.1	105.0	2.5	98.7	2.5	102.3	5.2	98.8	5.3	100.6	4.0	101.2	6.0	97.5	3.7	93.4	3.2	3.2	3.2
	6	毒死蜱	102.6	2.6	110.2	4.3	100.5	3.2	94.7	5.8	96.7	4.8	101.1	3.6	98.8	2.3	97.7	4.1	94.5	2.5	2.5	2.5
	7	啶啉磷	102.6	5.4	107.1	4.6	101.7	3.7	102.2	3.0	93.8	6.0	100.6	3.8	105.4	3.4	100.4	4.4	95.2	3.0	3.0	3.0
	8	杀扑磷	108.1	2.4	113.8	4.5	103.5	3.2	98.4	3.8	96.4	2.4	103.6	4.2	101.9	4.3	119.8	5.8	105.4	3.0	3.0	3.0
	9	三唑磷	108.9	3.4	114.1	3.8	102.4	4.9	105.2	4.6	87.7	12.5	103.5	4.5	104.2	2.8	119.2	4.7	100.7	3.1	3.1	3.1
	10	丙环唑	104.1	2.2	113.8	4.2	100.4	3.5	100.3	6.1	96.3	5.1	104.2	4.4	99.2	4.9	105.1	2.8	95.2	2.5	2.5	2.5
	11	伏杀硫磷	100.9	3.8	118.2	5.5	99.5	5.0	108.3	6.9	89.4	11.1	103.4	4.3	116.1	3.4	117.8	5.1	99.9	3.0	3.0	3.0
	12	吡菌磷	110.6	2.5	114.8	4.7	100.8	5.3	109.3	6.9	98.0	11.3	103.1	4.2	102.0	3.8	102.8	6.3	87.6	3.2	3.2	3.2
	13	蝇毒磷	99.4	6.4	111.9	4.2	101.2	5.9	102.0	7.2	103.6	9.4	106.3	4.4	99.9	7.9	111.0	6.5	89.3	3.3	3.3	3.3
LC-MS/MS	1	克百威	84.7	1.6	96.7	2.6	83.5	1.5	108.3	3.4	97.8	1.7	106.6	2.1	96.8	2.5	115.2	4.4	92.3	1.8	1.8	1.8
	2	啶霉胺	97.2	2.1	98.8	2.2	94.5	5.2	96.0	4.0	78.4	2.4	84.6	2.0	87.7	1.6	79.2	2.1	85.6	0.7	0.7	0.7
	3	二嗪磷	97.6	3.9	90.8	1.4	106.1	4.4	88.9	1.5	80.8	1.7	86.7	0.9	95.1	1.7	89.8	2.6	88.7	1.1	1.1	1.1
	4	抗蚜威	89.4	1.1	97.6	1.1	103.2	1.4	91.4	1.9	88.3	1.8	101.8	2.2	91.9	4.0	99.2	1.3	92.2	1.9	1.9	1.9
	5	甲霜灵	91.4	2.1	94.9	1.7	97.2	1.9	99.2	3.1	87.6	2.5	101.4	1.0	96.4	2.2	110.9	2.5	90.9	1.2	1.2	1.2
	6	毒死蜱	91.2	4.6	89.4	4.8	95.1	5.8	109.2	7.0	82.2	6.9	90.7	3.2	102.7	3.2	87.5	5.5	82.2	4.1	4.1	4.1
	7	啶啉磷	88.1	2.7	92.5	2.3	105.2	1.9	90.4	2.3	81.0	1.6	91.2	2.0	98.2	2.0	89.8	4.0	84.6	2.5	2.5	2.5
	8	杀扑磷	92.1	1.1	99.4	2.6	93.7	6.4	92.6	2.1	78.6	2.3	97.0	3.5	94.4	3.6	110.5	5.9	87.9	1.9	1.9	1.9
	9	三唑磷	93.5	2.7	90.3	2.5	98.0	2.1	90.3	2.7	70.5	4.4	82.2	1.4	80.8	1.8	68.2	1.7	84.2	2.9	2.9	2.9
	10	丙环唑	102.9	4.6	110.5	1.4	101.7	2.1	84.4	3.8	75.9	2.2	83.4	1.1	92.3	6.2	94.2	3.6	87.5	1.5	1.5	1.5
	11	伏杀硫磷	110.6	4.3	103.4	4.3	93.1	11.3	113.3	2.6	98.2	5.6	101.8	4.1	93.4	3.3	113.5	3.4	87.5	1.6	1.6	1.6
	12	吡菌磷	100.2	1.6	95.2	2.9	93.2	3.3	94.8	3.8	88.0	2.4	99.8	2.8	94.1	3.4	105.0	2.2	91.8	2.0	2.0	2.0
	13	蝇毒磷	87.0	5.4	114.2	3.6	95.7	11.6	89.3	5.7	90.8	3.8	90.6	2.7	97.2	5.7	116.1	1.5	87.8	2.3	2.3	2.3

2.6 实际样品分析

应用所建立的方法对市场采购的 24 批次鲜食平菇、金针菇、冬菇、黑木耳等样品进行检测,均未检出以上各种农药,说明所测食用菌样品中农药残留均小于最低检出限,可以安全食用。

3 结论与讨论

尽管国内外已有了质谱法相关研究,但总体来说方法比较烦琐,不利于检测工作的开展。如熊颖等^[30]、曾艳等^[31]提出的质谱法测定农药残留中,样品的前处理需要提取多次并旋蒸,步骤烦琐并且耗时长。LELEHAI 等^[32]、沈霞^[33]的研究中,前处理加入除乙腈外多种试剂进行提取,并且需要氮风吹至近干。吹至近干很难控制,在氮吹过程中需要一直观察上清液状况,当样品过多时无法及时观察上清液是否吹至近干,且氮吹耗时较长。司露露等^[21]提出的 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中多种农药残留量,虽然也是改良的 QuEChERS 法,但是 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 的前处理步骤需要分别进行,气相色谱-串联质谱法使用的是内标法。本研究改良的 QuEChERS 前处理方法加入乙腈提取,用 QuEChERS 净化管进行净化,省去氮吹步骤,大大缩短了提取时间,使操作更加简单、快速。改良的 QuEChERS 前处理方法用外标法定量,对比内标法定量,外标法定量的成本较低,降低了农产品检测的成本,并且一个简单的前处理能同时供 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 检测。

本研究选取冬菇、草菇和金针菇为样品,经改良的 QuEChERS 前处理方法结合气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法检测食用菌中多种农药残留量,在本研究色谱和质谱条件下,得到良好的分离度和色谱峰,前处理方法操作简单,检测灵敏度较高、稳定性好且回收率、线性关系等相关指标均达到国家标准相关要求,且本研究的前处理方法可同时适用于气相色谱-串联质谱仪和液相色谱-串联质谱仪上机检测,可以为食用菌中 13 种农药残留分析的日常检测提供依据。

参考文献

- [1] 杨路平,邵立君,王国玲,等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 13 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 247-253. YANG LP, SHAO LJ, WANG GL, *et al.* Determination of 13 pesticide residues in edible fungi by QuEChERS combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Ind Sci Technol, 2019, 40(14): 247-253.
- [2] 闻亚美,邵欣欣,丁亚通,等. 7 种平菇发酵料生产拌料用杀菌剂药效对比及安全性评价[J]. 中国瓜菜, 2020, 33(8): 49-52. WEN YM, SHAO XX, DING YT, *et al.* Efficacy comparison and safety evaluation of seven fungicides used in the production of *Pleurotus ostreatus* fermentation materials [J]. Chin Melon Veget, 2020, 33(8): 49-52.
- [3] 闻亚美,丁亚通,张辉,等. 浅析毒死蜱在平菇生产中的迁移规律[J]. 中国食用菌, 2019, 38(9): 64-65. WEN YM, DING YT, ZHANG H, *et al.* Analysis on the migration law of chlorpyrifos in the production of *Pleurotus ostreatus* [J]. Chin Edible Fungi, 2019, 38(9): 64-65.
- [4] 胡文敏,董海燕,宁忻,等. 云南省部分食品克百威膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7744-7749. HU WM, DONG HY, NING X, *et al.* Dietary intake risk assessment of carbofuran in Yunnan province [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(22): 7744-7749.
- [5] 张雨凯. 气相色谱法测定蔬菜、水果中多种有机磷农药残留[J]. 食品安全导刊, 2018, (24): 90. ZHANG YK. Determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (24): 90.
- [6] 韩青,艾合买提江·买买提,李宏宇,等. 气相色谱法检测果蔬农药残留前处理技术研究[J]. 现代农业科技, 2013, (17): 167-170. HAN Q, AIHEMAITIJIAN MMT, LI HY, *et al.* Study on the pretreatment technology for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography [J]. Mod Agric Sci Technol, 2013, (17): 167-170.
- [7] 郭艳,崔方让. 气相色谱法在农产品农药残留检测中的应用[J]. 现代农业科技, 2021, (3): 229-230. GUO Y, CUI FR. Application of gas chromatography in the determination of pesticide residues in agricultural products [J]. Mod Agric Sci Technol, 2021, (3): 229-230.
- [8] 李彩均. 高效液相色谱法同时检测蔬菜中 7 种农药残留的方法[J]. 现代食品, 2017, (14): 97-100. LI CJ. Simultaneous determination of seven pesticide residues in vegetables by HPLC [J]. Mod Food, 2017, (14): 97-100.
- [9] 王洁莲,董燕飞. 高效液相色谱法同时检测蔬菜中 7 种农药残留方法的分析[J]. 中国农学通报, 2015, 31(12): 267-272. WANG JL, DONG YF. Simultaneous determination of seven pesticide residues in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. Chin Agric Bull, 2015, 31(12): 267-272.
- [10] 晏许超,张燕. 高效液相色谱法在农产品质量安全检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2021, (3): 45-47. YAN XC, ZHANG Y. Application of high performance liquid chromatography in quality and safety detection of agricultural products [J]. Chin Food Saf Magaz, 2021, (3): 45-47.
- [11] 胡秋辉,张昌娟,郑惠华,等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法筛查食用菌中的农药残留[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 171-175. HU QH, ZHANG CJ, ZHENG HH, *et al.* Screening pesticide residues in edible fungi by solid phase extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Sci, 2015, 36(14): 171-175.
- [12] 王茜. 气相色谱-质谱联用仪测定果蔬中常用农药残留分析[J]. 科技资讯, 2019, 17(6): 89-91. WANG Q. Determination of pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Sci Technol Inform, 2019, 17(6): 89-91.
- [13] YOSHITSUGU O, MASAHIRO Y. Pesticide analysis in agricultural products by GC-MS/MS using STQ method [J]. J Food Hyg Soc Jpn, 2020, 61(1): 47-52.
- [14] JIMI C, JONGHWA L, CHAI UL, *et al.* Quantification of pesticides in food crops using QuEChERS approaches and GC-MS/MS [J]. Food Addit Contam, 2016, 33(12): 1803-1816.

- [15] FU L, LU X, TAN J, *et al.* Multiresidue determination and potential risks of emerging pesticides in aquatic products from northeast China by LC-MS/MS [J]. *J Environ Sci*, 2018, 63. DOI: CNKI:SUN: HJKB.0.2018-01-013
- [16] RAMADAN G, JABIR MA, ALABDULMALIK N, *et al.* Validation of a method for the determination of 120 pesticide residues in apples and cucumbers by LC-MS/MS [J]. *Drug Test Anal*, 2016, 8(5-6): 498–510.
- [17] 林慧纯, 王瑞, 禹绍周, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜、水果和食用菌中 6 种农药残留[J]. *现代农业科技*, 2018, (18): 101–104.
- LIN HC, WANG R, YU SZ, *et al.* Determination of six pesticide residues in vegetables, fruits and edible fungi by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2018, (18): 101–104.
- [18] SUN H, ZHOU L, ZHANG X, *et al.* Residue dissipation and dietary exposure risk assessment of methoxyfenozide in cauliflower and tea via modified QuEChERS using UPLC/MS/MS [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(6): 2358–2363.
- [19] XIU PZ, LIN M, LAN QH, *et al.* The optimization and establishment of QuEChERS-UPLC-MS/MS method for simultaneously detecting various kinds of pesticides residues in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr B*, 2017, 5: 1060.
- [20] RAO CS, BHUSHAN VS, REDDY H, *et al.* Method validation for qualitative and quantitative analysis of pesticide residues in tomato using GC-MS/MS and LC-MS/MS for food safety [C]. 2nd International Conference on Computer, Electronics, Mechanical and Aerospace Engineering, Phuket, Thailand, 2014.
- [21] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 122–136.
- SI LL, LIANG YL, LV CQ, *et al.* Rapid determination of 267 pesticide residues in vegetables by QuEChERS gas chromatography tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 122–136.
- [22] 潘才惠, 叶麟, 杨晰, 等. QuEChERS 结合气相色谱三重四极杆串联质谱法测定果蔬中 39 种农药残留[J]. *现代食品*, 2020, (23): 187–192.
- PAN CH, YE L, YANG X, *et al.* Determination of 39 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Mod Food*, 2020, (23): 187–192.
- [23] 蓝锦昌, 徐敦明, 周昱, 等. 加速溶剂萃取(ASE)-气相色谱/串联质谱(GC-MS/MS)法测定食用菌中 25 种农药残留[J]. *应用科技*, 2010, 37(5): 56–63.
- LAN JC, XU DM, ZHOU Y, *et al.* Determination of 25 pesticide residues in edible fungi by accelerated solvent extraction (ASE)-gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. *Appl Sci Technol*, 2010, 37(5): 56–63.
- [24] 沈丹玉, 汤富彬, 钟冬莲, 等. QuEChERS-气相色谱检测鸡腿菇中的有机磷类农药残留[J]. *湖南农业科学*, 2011, (21): 67–70.
- SHEN DY, TANG FB, ZHONG DL, *et al.* Determination of organophosphorus pesticide residues in *Coprinus comatus* by QuEChERS gas chromatography [J]. *Hunan Agric Sci*, 2011, (21): 67–70.
- [25] NAIK RH, MALLAPPA B, MALENAHALLI SP, *et al.* Determination of 77 multiclass pesticides and their metabolites in capsicum and tomato using GC-MS/MS and LC-MS/MS [J]. *Molecules*, 2021, 26(7). DOI: 10.3390/molecules26071837
- [26] CONSTANTINO M, LOUCACHRISTODOULOU D, AGAPIOU A. Method validation for the determination of 314 pesticide residues using tandem MS systems (GC-MS/MS and LC-MS/MS) in raisins: Focus on risk exposure assessment and respective processing factors in real samples (a pilot survey) [J]. *Food Chem*, 2021, 360: 1–5.
- [27] 钟志铭, 黄子敬, 符靖雯. QuEChERS 结合 PTV-GC-MS/MS 测定食用菌中多种农药残留[J]. *分析实验室*, 2016, 35(6): 648–653.
- ZHONG ZM, HUANG ZJ, FU JW. Determination of pesticide residues in edible fungi by QuEChERS combined with PTV-GC-MS/MS [J]. *Anal Lab*, 2016, 35(6): 648–653.
- [28] 黄子敬, 王晓玲, 杨钦沾, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中磺胺类、喹诺酮类、硝基咪唑类兽药残留[J]. *分析实验室*, 2014, 33(10): 1184–1188.
- HUANG ZJ, WANG XL, YANG QZ, *et al.* Simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and nitroimidazoles residues in animal meat by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Lab*, 2014, 33(10): 1184–1188.
- [29] 苏丽敏, 张伟薇, 王美香. 论环境监测实验室准确度与精密度的作用及意义[J]. *北方环境*, 2012, (2): 170–171.
- SU LM, ZHANG WW, WANG MX. On the role and significance of accuracy and precision of environmental monitoring laboratory [J]. *North Environ*, 2012, (2): 170–171.
- [30] 熊颖, 李纯, 任晋, 等. SPE-LC-MS/MS 和 SPE-GC-MS/MS 测定绞股蓝中 109 种农药残留[J]. *中草药学*, 2020, 18(12): 2044–2049.
- XIONG Y, LI C, REN J, *et al.* Determination of 109 pesticide residues in *Gynostemma pentaphyllum* by SPE-LC-MS/MS and SPE-GC-MS/MS [J]. *Zhongnan Pharm*, 2020, 18(12): 2044–2049.
- [31] 曾艳, 郎红, 杨巧慧, 等. 固相萃取-GC/LC-MS/MS 测定茶叶中 79 种农药残留[J]. *茶叶科学*, 2019, 39(5): 576–586.
- ZENG Y, LANG H, YANG QH, *et al.* Determination of 79 pesticide residues in tea by solid phase extraction GC/LC-MS/MS [J]. *Tea Sci*, 2019, 39(5): 576–586.
- [32] LELEHAI T, TRANLAM T, CAM TQ, *et al.* Pesticides in edible mushrooms in Vietnam [J]. *Food Addit Contam B*, 2021, 1: 1–5.
- [33] 沈霞. 分散固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 19 种杀虫剂、杀菌剂及其代谢物[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(9): 1105–1111.
- SHEN X. Determination of 19 insecticides, fungicides and their metabolites in edible fungi by dispersive solid phase extraction/ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(9): 1105–1111.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



雷艳宜, 主要研究方向为农产品质量安全检测。

E-mail: 774861360@qq.com



陈恩瑶, 畜牧助理师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。

E-mail: 1418706847@qq.com