

# 气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中氟乐灵等8种农药的残留量

潘虎\*, 代艳娜, 张一帆, 白军平

(西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所, 拉萨 850032)

**摘要:** **目的** 建立气相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中氟乐灵、啞霉胺、甲霜灵、二甲戊灵、氟虫腈、溴螨酯、哒螨灵、苯醚甲环唑 8 种农药的残留量。**方法** 样品经乙腈提取, 以乙酸乙酯+乙醇(9:1, V:V)作为洗脱液经 Carbon/NH<sub>2</sub> 固相萃取柱净化, 采用 DB-5MS 毛细管色谱柱分离; 质谱采用电子轰击离子源模式电离, 多反应监测模式测定。**结果** 8 种农药在 0.02~2.0 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数  $r$  为 0.995~0.999; 样品中添加 0.02、0.20、2.0 mg/L 3 个浓度水平的 8 种农药混标工作液进行加标回收试验, 平均回收率为 83.2%~119.4%, RSD 为 1.8%~8.9% ( $n=5$ ), 检出限为 0.005~0.010 mg/kg。**结论** 该方法快速、准确, 可适合蔬菜中多种农药残留的定量检测。

**关键词:** 农药残留; 气相色谱-串联质谱法; 蔬菜

## Determination of 8 kinds of pesticide residues in vegetables by gas chromatography- tandem mass spectrometry

PAN Hu\*, DAI Yan-Na, ZHANG Yi-Fan, BAI Jun-Ping

(Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850032, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of 8 kinds of pesticides residues including trifluralin, pyrimethanil, metalaxyl, pendimethalin, fipronil, bromopropylate, pyridaben and difenoconazole in vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Method** Samples were extracted with acetonitrile, cleaned up with solid phase extraction column of Carbon/NH<sub>2</sub>, and separated by DB-5MS column. Electron ionization (EI) mode and multiple reaction monitoring mode (MRM) were used in mass spectrometry. **Results** Eight kinds of pesticides had a good linear relationship in the range of 0.02~2.0 mg/L with correlation coefficient of 0.995~0.999. The mean recoveries spiked at 3 levels of 0.02, 0.20, and 2.0 mg/L in samples were in the range of 83.2%~119.4% with the relative standard deviations of 1.8%~8.9% ( $n=5$ ), and the limits of detection were in the range of 0.005~0.010 mg/kg. **Conclusion** The method is rapid and accurate, which can be applied for the quantitative detection of multi-pesticide residues in vegetables.

**KEY WORDS:** pesticides residues; gas chromatography-tandem mass spectrometry; vegetables

\*通讯作者: 潘虎, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留检测分析。E-mail: ph2032007@126.com。

\*Corresponding author: PAN Hu, Master, Research Assistant, Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850032, China. E-mail: ph2032007@126.com.

## 1 引言

蔬菜作为主要的饮食来源,其农药残留量直接关系到人民群众的身体健康及生命安全<sup>[1]</sup>。目前,为提高蔬菜的产量及其品质,全球有多达1100种农药广泛应用于蔬菜生产过程中<sup>[2]</sup>。农药残留日趋严重的问题已成为全球食品安全领域面临的严峻挑战之一,为此许多国家和组织制定了严格的农药最大允许残留限量(maximum residue limit, MRL)<sup>[3]</sup>。自2002年起,我国农业部已对全国37个城市的农产品农药残留开展例行监测和专项风险评估,全国的农产品农药残留安全得到较好控制<sup>[4]</sup>。

氟乐灵(MRL: 0.05 mg/kg)、嘧霉胺(MRL: 0.05~3 mg/kg)、甲霜灵(MRL: 0.05~2 mg/kg)、二甲戊灵(MRL: 0.1~0.2 mg/kg)、氟虫腈(MRL: 0.02 mg/kg)、溴螨酯(MRL: 0.5~3 mg/kg)、哒螨灵(MRL: 2 mg/kg)和苯醚甲环唑(MRL: 0.02~1 mg/kg)是近几年新增监测项目,目前针对这8种农药残留的检测报道较少<sup>[5]</sup>。三重四极杆气相色谱-质谱联用技术具有快速准确、适宜农药多残留检测等优点<sup>[6,7]</sup>,已被广泛应用于各种农产品农药的残留检测。

本研究采用石墨碳黑-氨基固相萃取前处理技术<sup>[8]</sup>,建立蔬菜中同时测定氟乐灵等8种农药的气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS),以期对蔬菜中多种农药残留的定量检测提供参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

450GC-320-MS/MS 气相色谱-串联质谱仪(Varian 公司); R-215 型旋转蒸发器(瑞士 Buchi 公司); T25 型高速匀浆机(德国 IKA 公司); 电子天平(沈阳龙腾电子有限公司)。

石墨碳黑-氨基柱(Varian 公司); 乙腈、丙酮、甲苯和正己烷(均为色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司); 氯化钠(分析纯,成都金山化学试剂有限公司)。

氟乐灵、嘧霉胺、甲霜灵、二甲戊灵、氟虫腈、溴螨酯、哒螨灵和苯醚甲环唑 8 种农药标准品,规格为 1000 mg/L,由农业部环境质量监督检验测试中心(天津)提供。

材料:番茄、豇豆和大白菜,采自于西藏拉萨市净土产业有限公司蔡公堂蔬菜种植基地。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 标准溶液的配制

标准储备溶液:将8种农药标准品分别用正己烷配制成100 mg/L标准溶液,于-20℃储藏备用。

混合标准工作溶液:将8种农药标准储备溶液用正己烷配制成5 mg/L混合标样,将上述混合标样用正己烷稀释成所需系列标准工作液。

#### 2.2.2 样品前处理

参考 GB/T 19648-2006《水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》<sup>[9]</sup>前处理进行。

(1)提取:取25 g粉碎均匀的蔬菜样品于100 mL烧杯中,加入50 mL乙腈高速匀浆1~2 min,滤纸过滤匀浆样品后加入6~7 g氯化钠,剧烈震荡1 min,静置30 min待分层,分层后取10 mL上层乙腈溶液旋转蒸发至近干,加入2 mL正己烷待净化;

(2)净化:用5 mL乙酸乙酯+乙醇(9:1, V:V)预淋洗石墨碳黑-氨基柱后,加入上述2 mL待净化溶液,收集淋洗液,再加5 mL乙酸乙酯+乙醇(9:1, V:V)冲洗石墨碳黑-氨基柱,重复3次,将上述淋洗液35℃旋转蒸发至干,用丙酮+正己烷(1:9, V:V)定容至5.0 mL,供GC-MS/MS分析。

#### 2.2.3 仪器条件

(1)色谱条件:色谱柱为DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气为氦气(纯度为99.999%),流速为1.0 mL/min;不分流模式;进样量1 μL;进样口温度为230℃;升温程序如下:60℃保持1 min,以15℃/min的速率升至150℃保持2 min,再以10℃/min的速率升至290℃保持11 min。

(2)质谱条件:电子轰击离子源(electron ionization, EI);电子轰击能量为70 eV;传输线温度为280℃;离子源温度为230℃;溶剂延迟6 min。实验中各组分的定性分析采用扫描模式,扫描质量范围为50~500 amu;定量测定采用多反应监测模式(multi-reaction-monitoring, MRM),扫描条件见表1。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品前处理的优化

匀浆法提取具有操作简单、节省时间和提取效率高等优点,固相萃取法操作简单,萃取效率较高,方法重现性较好,因此本研究结合选用了这2种前处理方式<sup>[10]</sup>。为降低基质杂峰对待测物的影响,本实验分别用石墨碳黑-氨基柱(Carbon/NH<sub>2</sub>)<sup>[11]</sup>, Florisil 柱<sup>[12]</sup>和 QuEchERS<sup>[13]</sup>方法进行样品净化实验。结果表明,对于色素含量较小的样品,Florisil 柱去除杂质效果较好,干扰峰较少;但由于绝大部分蔬菜尤其是叶菜类蔬菜色素含量都较高,Carbon/NH<sub>2</sub> 柱去除色素的效果很好,样品回收率较高,QuEchERS方法经过简单的普通滤纸加无水硫酸钠和活性炭净化,虽然脱色效果不错,但是样品中干扰峰多,对仪器的损坏程度较大,且回收率相对要偏低;故本实验选用 Carbon/NH<sub>2</sub> 柱作为净化萃取柱。

GB/T 19648-2006<sup>[9]</sup>中洗脱液为乙腈+甲苯(3:1, V:V),但乙腈和甲苯具有较强的挥发性和毒性,对人体及环境危

害较大<sup>[14]</sup>，采用乙酸乙酯+乙醇(9:1, V:V)作为洗脱液能够较大的降低有机试剂对人体及环境的危害，同时乙酸乙酯+乙醇(9:1, V:V)对农药的洗脱效果较好，农药回收率较高<sup>[15]</sup>，故本研究采用乙酸乙酯+乙醇(9:1, V:V)作为洗脱液。

### 3.2 标准色谱图

对8种农药的0.2 mg/L混合标准工作液进行分析，其总离子流色谱图见图1。由图1可知，8种农药分离效果较好。8种农药的保留时间及特征检测离子见表1。

### 3.3 方法的线性范围、相关系数及检出限

分别配制质量浓度为0.02、0.05、0.5、1.0和2.0 mg/L的8种农药混合标准工作液进行质谱测定，以各农药的质

量浓度  $C(\text{mg/L})$  为横坐标，峰面积  $A(\times 10^6)$  为纵坐标得到线性回归方程(见表2)。由表2可以看出，8种农药在0.02~2.0 mg/L范围内呈现良好的线性关系，相关系数  $r$  为0.995~0.999，满足仪器检测要求。按照3倍信噪比计算本方法的检测限为0.005~0.010 mg/kg。

### 3.4 方法的精密度和准确度

在番茄、豇豆、大白菜3种蔬菜样品中添加0.02、0.20、2.0 mg/L 3个不同浓度的8种农药混合标准工作液进行加标回收试验( $n=5$ )，得到平均加标回收率和相对标准偏差(见表3)。结果表明，8种农药的回收率为83.2%~119.4%，RSD为1.8%~8.9%。

表1 8种农药的特征监测离子  
Table 1 The characteristic ions of 8 kinds of pesticides

化合物	保留时间 (min)	定量转换 1		定量转换 2		定量离子 ( $m/z$ )
		母离子>子离子( $m/z$ )	能量(eV)	母离子>子离子( $m/z$ )	能量(eV)	
氟乐灵 Trifluralin	10.419	306.0>264.0	8	306.0>206.0	14	264.0
嘧霉胺 Pyrimethanil	12.077	198.0>158.0	25	198.0>183.0	15	183.0
甲霜灵 Metalaxyl	13.165	249.0>190.0	8	249.0>146.0	22	146.0
二甲戊灵 Accotab	14.330	252.0>162.0	20	252.0>191.0	10	162.0
氟虫腴 Fipronil	14.526	367.0>213.0	30	367.0>255.0	12	213.0
溴螨酯 Bromopropylate	17.917	341.0>183.0	18	341.0>185.0	20	183.0
吡螨灵 Pyridaben	19.724	147.0>117.0	22	147.0>132.0	14	117.0
苯醚甲环唑 Difenoconazole	21.842/21.889	323.0>202.0	28	323.0>265.0	14	265.0

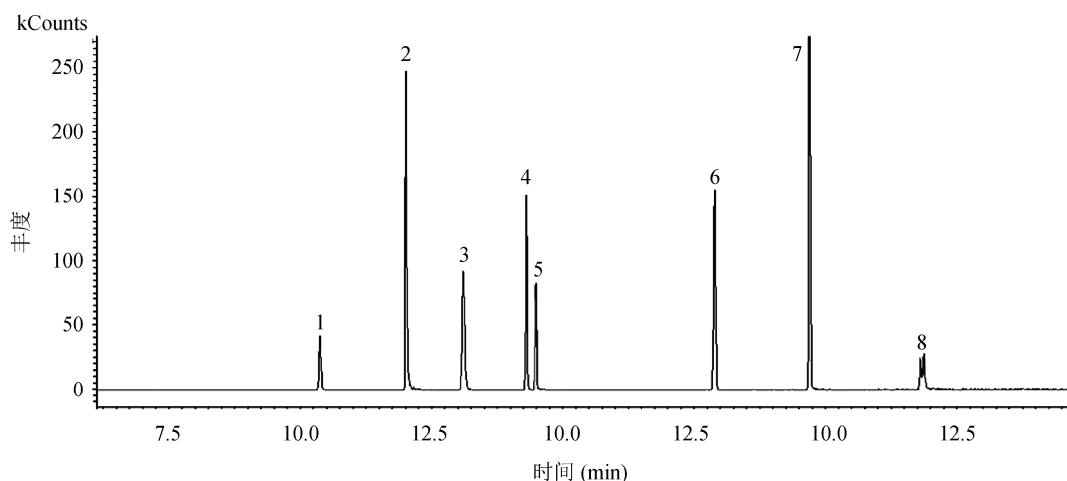


图1 8种农药总离子流色谱图(0.2 mg/L)

Fig. 1 TIC chromatogram of 8 kinds of pesticides (0.2 mg/L)

(1. 氟乐灵; 2. 嘧霉胺; 3. 甲霜灵; 4. 二甲戊灵; 5. 氟虫腴; 6. 溴螨酯; 7. 吡螨灵; 8. 苯醚甲环唑)

(1. trifluralin; 2. pyrimethanil; 3. metalaxyl; 4. accotab; 5. fipronil; 6. bromopropylate; 7. pyridaben; 8. difenoconazole)

表 2 8 种农药的线性方程及检出限  
Table 2 The linear equations and detection limits of 8 kinds of pesticides

农药	线性范围(mg/L)	线性方程	相关系数 $r$	检出限(mg/kg)
氟乐灵	0.02~2.0	$Y=0.0444X-0.0007$	0.999	0.010
嘧霉胺	0.02~2.0	$Y=4.4644X-0.1486$	0.995	0.005
甲霜灵	0.02~2.0	$Y=3.1876 X -0.0875$	0.998	0.005
二甲戊灵	0.02~2.0	$Y=2.8743 X -0.0007$	0.999	0.010
氟虫腈	0.02~2.0	$Y=1.782 X +0.0545$	0.996	0.005
溴螨酯	0.02~2.0	$Y=6.9087 X -0.0442$	0.996	0.010
啞螨灵	0.02~2.0	$Y=15.401 X +0.4842$	0.995	0.005
苯醚甲环唑	0.02~2.0	$Y=0.6874 X +0.0032$	0.999	0.005

表 3 8 种农药的回收率和相对偏差( $n=5$ , %)  
Table 3 Recoveries and RSD of 8 kinds of pesticide( $n=5$ , %)

农药	番茄			豇豆			大白菜											
	0.02 mg/L	0.20 mg/L	2.0 mg/L	0.02 mg/L	0.20 mg/L	2.0 mg/L	0.02 mg/L	0.20 mg/L	2.0 mg/L									
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD		
氟乐灵	96.7	4.3	110.5	4.6	119.4	7.3	99.7	3.7	93.8	3.7	110.8	3.1	99.3	6.4	89.2	7.4	97.5	3.4
嘧霉胺	83.2	7.4	95.3	3.1	108.4	2.5	105.8	8.9	115.8	5.1	89.3	2.0	105.8	8.7	108.4	6.9	101.8	2.7
甲霜灵	102.3	2.3	85.7	7.1	89.1	3.6	104.9	4.1	105.3	2.7	97.6	2.7	108.9	7.9	106.9	4.1	89.4	2.8
二甲戊灵	110.2	2.8	101.2	7.2	85.2	4.1	101.2	3.5	98.4	3.9	94.3	4.5	117.9	6.1	91.8	4.7	111.8	6.1
氟虫腈	108.9	3.9	106.9	3.8	90.6	5.2	89.7	2.0	97.5	6.7	95.1	7.6	116.7	4.6	118.9	8.2	103.4	5.2
溴螨酯	100.6	7.6	91.9	4.5	97.1	3.0	85.6	1.8	101.7	3.4	105.9	3.5	104.8	1.9	106.2	5.9	108.4	3.8
啞螨灵	89.3	4.5	109.7	3.2	88.6	4.4	98.7	4.7	110.8	4.8	109.3	4.3	97.3	8.4	108.3	6.7	89.2	7.3
苯醚甲环唑	86.7	6.1	110.7	3.8	114.9	5.6	84.7	6.7	96.2	4.7	97.6	5.9	88.5	7.1	84.6	7.3	84.9	5.5

## 4 结 论

本研究采用石墨化碳黑-氨基固相萃取前处理技术来提取、净化和富集蔬菜样品中的多种农药残留组分,建立了同时检测蔬菜中氟乐灵、嘧霉胺、甲霜灵、二甲戊灵、氟虫腈、溴螨酯、啞螨灵、苯醚甲环唑 8 种农药的 GC-MS/MS 分析方法。该方法提取效率高、净化效果好、灵敏度和准确度较高,可适用于蔬菜中多种农药残留分析的检测。

### 参考文献

- [1] 郑金武. 蔬菜农药残留的现状与检测技术的概况[J]. 江西植保, 2011, 34(2): 61-64.  
Zheng JW. The situation of vegetable pesticide residue and its survey of detectin technology [J]. Jiangxi Plant Protect, 2011, 34(2): 61-64.
- [2] Wang J, Leung D. Applications of ultra-performance liquid chromatography electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass

spectrometry on analysis of 138 pesticides in fruit- and vegetable-based infant foods [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(6): 2162-2173.

- [3] 国家质量监督检验检疫总局标准法规中心. 日本食品中农业化学品“肯定列表制度”及其残留限量[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
The State Administration of Quality Supervision Inspection and Quarantine Regulations of the Center. The Japanese positive list system for agricultural chemical residues in foods [M]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [4] 易盛国, 候雪, 杨晓凤, 等. GC-MS 法分析蔬菜、水果、食用菌中嘧霉胺等 4 种农药残留及基质效应探讨[J]. 现代科学仪器, 2011, 3: 97-99.  
Yi SG, Hou X, Yang XF, *et al.* Detection of 4 pesticides residues included pyrimethanil in vegetables, fruits and edible mushrooms by GC/MS and discussion of matrix effects [J]. Mod Sci Instrum, 2011, 3: 97-99.
- [5] GB 2763-2005 食品中农药最大残留限量[S].  
MGB 2763-2005 Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [6] José Luis FM, Frenich AG, Patricia PB, *et al.* Multiresidue method for the analysis of more than 140 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. J

- Mass Spectr, 2008, 43(9): 1235–1254.
- [7] 周静峰, 施家威, 李继革, 等. 固相萃取-三重串联四极杆气相色谱/质谱联用分析蔬菜中45种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(12): 2835–2839.
- Zhou JF, Shi JW, Li JG, *et al.* Analysis of 45 pesticide residues in vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(12): 2835–2839.
- [8] 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(6): 828–832.
- Lu YL, Jia QH, Xiao JJ, *et al.* Determination of 36 pesticide residues in fruits and vegetables by SPE-GC-MS [J]. Ptca(Part B: Chem Anal), 2015, 51(6): 828–832.
- [9] GB/T 19648-2006 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
- GB/T 19648-2006. Method for determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables GC-MS method [S].
- [10] 韦林洪, 葛洪, 吕玉珍. 样品制备技术在农药多残留分析中的应用[J]. 深圳职业技术学院学报, 2009, 8(5): 74–79.
- Wei LH, Ge H, Lv YZ. Application of sample preparation techniques in pesticide multiresidue analysis [J]. J Shenzhen Polytech, 2009, 8(5): 74–79.
- [11] 杨芳, 李蓉, 卢俊文, 等. GC-MS/MS法测定果蔬中50种农药残留[J]. 现代预防医学, 2013, 40(24): 4569–4573.
- Yang F, Li R, Lu JW, *et al.* Detection of 50 pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS/MS [J]. Mod Prev Med, 2013, 40(24): 4569–4573.
- [12] 于鸿, 陈安, 李晓晶, 等. 固相萃取结合气相色谱法测定蔬菜中33种有机磷农药的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(4): 330–334.
- Yu H, Chen A, Li XJ, *et al.* Determination of 33 organophosphorous pesticide residues in vegetables by GC-SPE [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(4): 330–334.
- [13] 王楠, 胡坪, 国欣, 等. QuEchERS-HPLC法快速检测猕猴桃中氯吡啶残留[J]. 食品工业, 2014, 35(5): 234–237.
- Wang N, Hu P, Guo X, *et al.* Application of the QuEchERS-HPLC Method for the determination of forchlorgenuron residues in kiwi fruit [J]. Food Ind, 2014, 35(5): 234–237.
- [14] 傅强, 杨仁斌, 刘双双, 等. 气相色谱法测定茶饮料中4种残留农药[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 435–437.
- Fu Q, Yang RB, Liu SS, *et al.* Detection of four kinds of pesticides residues in tea drinks by GC [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(5): 435–437.
- [15] 梁金良, 林野, 刘利亚, 等. Carb/NH<sub>2</sub>-SPE-GC-MS法快速监测飞龙掌血中4大类农药残留[J]. 中国药学杂志, 2015, 50(5): 435–441.
- Liang JL, Lin Y, Liu LY, *et al.* Rapid determination of four categories of pesticide residues in *Toddaliae asiaticae* (L.) Lam. by Carb/NH<sub>2</sub>-SPE-GC-MS [J]. Chin Pharm J, 2015, 50(5): 435–441.

(责任编辑: 姚菲)

## 作者简介



潘虎, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留检测分析。  
E-mail: ph2032007@126.com