

辛辣食物中农药残留检测方法研究-第3部分: 气相色谱-串联质谱法

徐静¹, 李妍¹, 王贵滨¹, 曹际娟^{1*}, 谭咪²

(1. 辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001; 2. 大连医科大学, 大连 116001)

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法对辣椒泥中 65 种农药残留进行快速筛查。**方法** 样品采用水及 1% 乙酸的乙腈溶剂震荡提取, 加入 QuEChERS-AOAC Pouch 净化后供气相色谱-串联质谱法测定。**结果** 65 种农药在 1~500 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内相关系数均达到 0.99, 平均回收率为 51.9%~114.3%, RSD 为 0.9%~26.5%, 检出限均为 0.01 mg/kg, 可满足我国对辛辣食品限量标准的检测需求。**结论** 本方法操作简便, 经济实用, 结果准确可靠, 可用于辛辣类样品的农残快速筛查。

关键词: 辛辣食物; 农药残留; 气相色谱-串联质谱法

Research on analytical methods of pesticide residues in spicy food-part 3: gas chromatography-tandem mass spectrometry

XU Jing¹, LI Yan¹, WANG Gui-Bin¹, CAO Ji-Juan^{1*}, TAN Mi²

(1. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China; 2. Dalian Medical University, Dalian 116001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for screening 65 kinds of pesticide residues in spicy food by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Samples were extracted with acetonitrile containing 1% acetic acid, purified by QuEChERS-AOAC Pouch, and then analyzed by GC-MS/MS. **Results** The correlation coefficients of 65 kinds of pesticides could reach 0.99 in the linear ranges of 1~500 $\mu\text{g/L}$, and the average recoveries were 51.9%~114.3% with the RSDs ranged from 0.9% to 26.5%. The limits of detection of 65 kinds of pesticides were 0.01 mg/kg, which could meet the demands of detection requirements in China. **Conclusion** This method is simple, economical, practical, accurate and reliable, which can be used for determination of pesticide residues in spicy food.

KEY WORDS: spicy food; pesticide residues; gas chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

我国于 2014 年颁布了 GB 2763-2014^[1], 对农产品中

371 种农药残留量进行了规定。辛辣类蔬菜在样品制备过程中被搅碎, 其中的活性酶促使蔬菜释放出硫化物, 这些硫化物与有机磷和有机氯类农药性质相近, 不易除去, 基质干扰

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2014IK113, 2015IK166)

Fund: Supported by Science and Technology Plan Projects of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2014IK113, 2015IK166)

*通讯作者: 曹际娟, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全, E-mail: cjj0909@163.com

*Corresponding author: CAO Ji-Juan, Ph.D, Researcher. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China. E-mail: cjj0909@163.com

严重;而加工的辣味食品如辣椒酱,除本身的杂质外还含有其他调味品、多种添加剂等大量不确定的干扰物质。因此辛辣食品在农残检测中对前处理要求极高、分析速度慢,且结果易受影响,是公认的农残分析领域中最难分析的样品。

目前该类蔬菜及其制品中农残的检测方法主要有气相色谱法^[2-5]、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[6-10]、高效液相色谱法^[11,12]及高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[13-15]等,但尚未见关于辛辣食品中多种农残的快速筛查方法。本研究针对该类样品,拟开发基质分散固相萃取-气相色谱串联质谱法筛查青椒泥中65种高沸点类农药。

2 材料与方 法

2.1 材料及试剂

辣椒膏、红辣椒粉、黄辣椒粉和姜粉均采购于市内各大超市。乙腈(色谱纯,德国默克公司);乙酸(色谱纯, Dikma 公司);乙酸铵(99.995%,美国 Sigma 公司);超纯水(Millipore 纯水系统制备)。65种农药标准物质:购自 Sigma-Aldrich 公司。

Agilent 7890 气相色谱仪、Agilent 7000 QQQ (三重串联四极杆质谱),购自美国安捷伦公司;移液器(0.5~10, 20~200, 200~1000 μL , 德国 Eppendorf 公司);XPE 系列分析天平(精度 0.0001 g, 瑞士 Mettler Toledo 公司)。QuEChERS 提取管、AOAC Pouch($\text{MgSO}_4+\text{CH}_3\text{COONa}$)、SampliQ carbon(Graphitized), 购自美国 Agilent 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

分别称取适量(精确至 0.1 mg)农药标准物质于 10 mL 容量瓶中,经丙酮:正己烷(1:1, V:V)溶解定容,各化合物储备液浓度为 10 mg/mL。

移取各农药的标准储备液适量于 10 mL 容量瓶中,配成混合标准溶液 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$,用正己烷定容至刻度,避光 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期 1 个月。

2.2.2 样品前处理

(1) 空白基质的制备

称取 3 g 样品至 50 mL 样品管中,加入 5 mL 水(红辣椒粉加水 10 mL),充分震荡使样品分散均匀,加入 15 mL 含 1% 乙酸的乙腈,震荡提取 5 min,加入 QuEChERS-AOAC Pouch,剧烈震荡 1 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液 8 mL, 提取加入安捷伦 5982-5755 AOAC QuEChERS(6 g MgSO_4 , 1.5 g 醋酸钠),净化加入安捷伦 5982-5456(400 mg PSA, 400 mg GCB, 400 mg C_{18} EC, 1200 mg MgSO_4),震荡 5 min, 4000 r/min 离心 1 min, 取上清液 4 mL, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴用氮气缓慢吹干,用 0.4 mL 正己烷定容即为空白基质,待测。

(2) 标准添加

称取 3 g 样品至 50 mL 样品管中,加入 5 mL 水,加入 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准混合溶液 300 μL ,充分震荡使样品分散均匀,其余步骤同 2.2.2(1)。

(3) 基质混合标准溶液

采用 2.2.2(1)制备的空白基质,分别添加浓度为 0.01、0.02 和 0.1 mg/kg 的稀混合标准溶液。

2.2.3 仪器条件

(1) 色谱条件

色谱柱:Agilent J&W DB-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);载气:He 气,恒流流速:1.5 mL/min;柱温升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 170 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升到 310 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;不分流进样,进样量:1 μL 。

(2) 质谱条件

四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$;电子能量 70 eV;数据采集模式:选择离子模式;扫描模式:多反应监控(multiple reaction monitoring, MRM)。65 种农药的质谱分析参数见表 1。

3 结果与讨论

3.1 样品色谱图

基质空白和 65 种农残基质混合标准溶液的总离子流色谱图(total ions chromatogram, TIC)见图 1~2。

3.2 方法的线性、检出限、回收率和精密度考察

采用空白基质加标的方式,配制 1~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 系列标准溶液,经考察其线性相关系数均大于 0.99。

按照最小添加回收水平计算检出限(limit of detection, LOD),65 种农药的检出限均为 0.01 mg/kg。

参照“欧盟关于椒类农产品中最高农残限量标准(MRLs)”,选择在 3.0 g 样品中添加 0.03、0.06 和 0.3 μg 农药,即在 0.01、0.02 和 0.1 mg/kg 3 个水平上进行加标,各样品各水平重复测试 6 次,回收率结果如表 2 所示。

4 结 论

针对辣椒膏、红辣椒粉、黄辣椒粉和姜粉,在 0.01 mg/kg 的加标水平所得结果满足要求(回收率在 51.9%~114.3%之间且 RSD 小于<20%)的化合物所占比例分别为 89.6%、77.6%、86.6%和 51.9%,由以上数据可见,该方法可以满足检测要求。

本研究选择了 AOAC 和 EN 2 种类型的固相萃取试剂盒,对于黄辣椒粉和姜粉 2 种基质,AOAC 方法净化效果良好,但化合物回收率不理想,采用 EN 方法处理后,净化效果和回收率效果更好,分析原因在于 EN 方法的提取包中含有缓冲性萃取盐且不含 C_{18} 等吸附剂,这对较不稳定的化合物有较好的萃取效果。

表 1 65 种农药的质谱分析参数
Table 1 Mass parameters of 65 kinds of pesticide residues

化合物	化合物英文名称	保留时间(min)	定量离子对	碰撞能量(V)	定性离子对 1	碰撞能量(V)	定性离子对 2	碰撞能量(V)
灭线磷	Ethoprophos (Ethoprop)	7.02	157.9→97	15	157.9→114	5	138.9→97	5
硫线磷	Cadusafos	7.43	158.8→97	15	158.8→131	5	157.9→15	15
乐果	Dimethoate	7.79	86.9→46	15	86.9→86	5	92.9→63	10
克百威	Carbofuran	7.84	164.2→149.1	10	149.1→121.1	10	149.1→77.1	10
特丁磷	Terbufos	8.16	230.9→175	10	230.9→129	10	152.9→97	10
二甲噻菌胺	Pyrimethanil	8.28	198→183.1	15	198→118.1	35	198→158.1	20
二嗪磷	Diazinon	8.29	137.1→54	20	137.1→84	10	199.1→93	15
七氟菊酯	Tefluthrin, cis-	8.41	177.1→127.1	15	177.1→87	30	197→141.1	10
百菌清	Chlorothalonil	8.59	263.8→168	25	263.8→229	20	265.8→231	20
丁基嘧啶磷	Tebupirimfos	8.63	260.8→137.2	15	233.9→126.1	10	233.9→110.1	15
灭虫威	Methiocarb	9.58	168→153.1	10	168.0→109.1	5	153.0→109.1	5
甲基嘧啶磷	Pyrimiphos-methyl	9.58	290→125	20	232.9→151	5	232.9→125	5
噻菌灵	Probenazole	9.72	130.0→77.0	30	130.0→103.0	20	102.9→76.0	15
马拉西昂	Malathion	9.73	126.9→99.0	10	157.8→125.0	10	172.9→99	10
乙霉威	Diethofencarb	9.76	151.0→123.0	10	151.0→77.0	20	207.0→151.0	15
毒死蜱	Chlorpyrifos	9.95	196.9→169.0	15	198.9→171.0	15	313.8→257.8	15
乙基嘧啶磷	Pyrimiphos-ethyl	10.28	318.1→166.1	10	318.1→182.0	10	152.1→84.0	10
甲苯氟磺胺	Tolyfluanid	10.63	136.9→91.1	20	136.9→65.0	30	237.9→137.0	15
氟虫腴	Fipronil	10.64	366.8→212.8	25	350.8→254.8	15	254.9→228.0	15
啶硫磷	Quinalphos	10.73	146.0→118.0	10	146.0→91.0	30	157.0→129.1	15
腐霉利	Procymidone	10.84	96.0→67.1	10	96.0→53.1	15	282.8→96.0	10
灭菌丹	Folpet	10.84	259.8→130.1	15	259.8→232.0	5	261.8→130.1	15
啶菌胺	Mepanipyrim	11.16	223.2→222.2	10	222.2→207.2	15	221.2→220.2	15
硫丹 I	Endosulfan I (alpha)	11.26	194.9→159.0	5	194.9→125.0	20	194.9→160.0	5
氟酰胺	Flutolanil	11.38	173.0→145.1	15	173.0→95.0	30	280.9→173.0	10

续表 1

化合物	化合物英文名称	保留时间(min)	定量离子对	碰撞能量(V)	定性离子对 1	碰撞能量(V)	定性离子对 2	碰撞能量(V)
咯菌腈	Fludioxonil	11.53	248.0→127.1	30	248.0→154.1	20	248.0→182.1	10
丙溴磷	Profenofos	11.53	338.8→268.7	15	296.8→268.7	5	207.9→63.0	30
腈菌唑	Myclobutanil	11.72	179.0→125.1	10	179.0→90.0	30	150.0→123.0	15
氟硅唑	Flusilazole	11.77	233.0→165.1	15	233.0→91.0	20	314.7→232.9	10
白特粉	Bupirimate	11.80	272.9→193.1	5	272.9→108.0	15	208.0→165.1	10
醚菌酯	Kresoxim-methyl	11.81	116.0→89.0	15	116.0→63.0	30	131.0→89.0	30
环氟菌胺	Cyflufenamid	11.96	118.1→90.0	10	118.1→89.0	25	188.1→88.0	35
溴虫腈	Chlorfenapyr	12.04	136.9→102.0	15	246.9→227.0	15	327.8→246.8	15
硫丹 II	Endosulfan II (beta)	12.27	206.9→172.0	15	194.9→158.9	10	194.9→124.9	25
乙硫磷	Ethion	12.42	152.9→96.9	10	230.9→175.0	10	124.9→96.9	0
恶霜灵	Oxadixyl	12.43	163.0→132.1	5	163.0→117.1	25	132.0→117.1	15
啮螨酯	Fluacrypyrim	12.58	204.0→189.2	5	145.1→102.1	25	145.1→115.1	15
三唑磷	Triazophos	12.64	161.2→134.2	5	161.2→91.0	15	161.2→106.1	10
脲菌酯	Trifloxystrobin	12.94	116.0→89.0	15	116.0→63.0	30	172.0→145.1	15
环酞菌胺	Fenhexamid	13.03	177.1→113.0	15	177.1→78.0	25	97.1→55.1	10
咪唑霉	Iprodione	13.69	313.8→244.9	10	313.8→55.9	20	315.7→246.9	10
联苯菊酯	Bifenthrin	13.91	181.2→166.2	10	181.2→165.2	25	166.2→165.2	20
甲氧菊酯	Fenpropathrin	14.04	207.9→181.0	5	181.1→152.1	25	125.0→55.1	10
咪唑菌酮	Fenamidone	14.14	268.0→180.2	20	238.0→237.2	10	238.0→103.0	15
啞喃唑	Fenazaquin	14.19	145.0→117.1	10	160.0→145.2	5	160.0→117.1	20
叶菌唑	Metconazole	14.22	125.0→89.0	20	125.0→99.0	20	138.0→69.1	10
三氯杀螨砒	Tetradifon	14.40	158.9→131.0	10	158.9→111.0	20	226.9→199.0	15
伏杀磷	Phosalone	14.58	182.0→111.0	15	182.0→102.1	15	182.0→75.1	30
三氟氰菊酯	Cyhalothrin	14.87	181.2→152.1	25	197.0→161.1	5	197.0→141.1	10
氟丙菊酯	Acrinathrin	15.02	181.0→152.0	30	288.9→92.8	10	207.8→181.1	10
氟苯密啶醇	Fenarimol	15.08	219.0→107.1	10	139.0→75.0	30	251.0→139.1	10

续表 1

化合物	化合物英文名称	保留时间(min)	定量离子对	碰撞能量(V)	定性离子对 1	碰撞能量(V)	定性离子对 2	碰撞能量(V)
吡唑硫磷	Pyraclofos	15.26	194.0→138.0	15	194.0→139.0	10	138.9→97.0	5
苯菌酮	Metrafenone	15.33	394.8→364.8	15	208.9→166.0	10	226.9→169.0	10
唑菌胺酯	Pyridaben	15.77	147.2→117.1	20	147.2→132.2	10	147.2→105.1	10
氟唑唑	Fluquinconazole	15.85	340.0→298.0	15	340.0→107.8	40	108.0→57.0	15
扑克拉杀虫剂	Prochloraz	15.91	180.0→138.0	10	195.9→96.9	30	310.0→69.8	15
氟氯菊酯	Cyfluthrin I	16.17	162.9→127.0	5	162.9→90.9	15	198.9→170.1	25
氯氰菊酯	Cypermethrin I (Zeta)	16.48	163.0→127.0	5	163.0→91.0	10	164.9→91.0	10
吡啶菌胺	Boscalid	16.58	140.0→112.0	10	140.0→76.0	25	111.9→76.0	15
氯氰菊酯	Cypermethrin III (Beta)	16.65	163.0→127.0	5	163.0→91.0	10	164.9→91.0	10
氰戊菊酯	Fenvalerate I	17.41	167.0→125.1	5	208.9→141.1	15	181.0→152.1	20
溴氰菊酯	Deltamethrin	18.12	252.9→93.0	15	250.7→172.0	5	181.0→152.1	25
腈菌菌酯	Azoxystrobin	18.41	344.1→329.0	15	344.1→182.9	25	344.1→171.9	40
烯啶吡啶	Dimethomorph I	18.46	300.9→165.0	10	302.9→164.9	10	386.8→300.9	10
烯啶吡啶	Dimethomorph II	18.77	300.9→165.0	10	302.9→164.9	10	386.8→300.9	10

表 2 65 种农药的线性关系、相关系数和加标回收率
Table 2 Linear equations, correlation coefficients and recoveries of 65 kinds of pesticides

化合物	化合物英文名称	检出限/(mg/kg)	欧盟关于椒类产品中 最高农药限量标准(MRLs, mg/kg)		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg		线性相关 系数
			平均回 收率%	RSD%	平均回 收率%	RSD%	平均回 收率%	RSD%			
灭线磷	Ethoprophos (Ethoprop)	0.01	0.02	95.8	4.0	88.0	5.3	91.0	0.9	0.9996	
硫线磷	Cadusafos	0.01	0.05	76.5	4.5	60.1	8.0	68.3	6.8	0.9911	
乐果	Dimethoate	0.01	0.5	85.2	6.3	76.2	1.2	96.7	4.3	0.9923	
克百威	Carbofuran	0.01	0.02	71.8	4.4	76.0	1.4	73.5	3.7	0.9999	
特丁磷	Terbufos	0.01	0.01	89.4	5.7	96.8	1.4	68.1	8.4	0.9976	
二甲噻菌胺	Pyrimethanil	0.01	0.05	101.3	5.2	76.1	2.9	98.1	4.4	0.9945	
二嗪磷	Diazinon	0.01	0.5	104.6	7.4	65.7	5.7	85.3	4.7	0.9992	
七氟菊酯	Tefluthrin, cis-	0.01	5	87.4	6.2	101.4	1.9	71.6	3.1	0.9999	

续表 2

化合物	化合物英文名称	检出限/(mg/kg)	欧盟关于蔬菜农产品中 最高农药残留限量标准(MRLs, mg/kg)		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg		线性相关 系数
			平均回 收率/%	RSD%	平均回 收率/%	RSD%	平均回 收率/%	RSD%			
百菌清	Chlorothalonil	0.01	0.2	88.3	7.4	67.0	14.9	55.9	20.3	0.9911	
丁基密啶磷	Tebupirimfos	0.01	0.01	93.7	5.7	100.4	10.5	62.6	6.6	0.9967	
灭虫威	Methiocarb	0.01	0.05	101.0	9.5	98.3	1.6	98.5	4.6	0.9909	
甲基密啶磷	Pirimiphos-methyl	0.01	1	66.4	6.1	85.9	1.1	98.3	3.9	0.9954	
噻菌灵	Probenazole	0.01	0.1	96.4	5.5	86.8	2.3	89.9	1.3	0.9923	
马拉西昂	Malathion	0.01	0.3	68.5	3.1	85.0	4.1	97.3	5.4	0.9924	
乙霉威	Diethofencarb	0.01	5	58.2	2.6	81.3	0.5	91.8	8.6	0.9998	
毒死蜱	Chlorpyrifos	0.01	0.1	97.4	4.3	80.2	5.1	90.6	6.7	0.9923	
乙基密啶磷	Pirimiphos-ethyl	0.01	1	81.3	26.5	57.3	2.7	102.1	6.3	0.9989	
甲苯氟磺胺	Tolyfluanid	0.1	0.5	78.1	9.0	65.7	5.4	58.7	9.2	0.9943	
氟虫脒	Fipronil	0.01	0.02	81.9	2.2	70.3	6.0	63.6	12.5	0.9922	
啶硫磷	Quinalphos	0.01	0.05	97.7	4.3	96.3	3.8	80.2	7.4	0.9909	
腐霉利	Procymidone	0.01	5	89.3	0.9	89.8	5.7	93.7	6.8	0.9945	
灭菌丹	Folpet	0.01	0.5	97.2	8.6	84.8	4.0	96.3	3.8	0.9987	
啶菌胺	Mepanipyrim	0.01	0.05	103.0	4.2	74.6	3.0	96.8	3.5	0.9923	
硫丹 I	Endosulfan I (alpha)	0.01	2	84.8	1.2	82.0	1.0	74.0	4.2	0.9908	
氟吡啶	Flutolanil	0.01	1.0	79.3	5.7	73.1	1.3	73.0	5.4	0.9945	
咯菌腈	Fludioxonil	0.01	0.05	72.0	2.1	78.2	7.9	91.8	7.4	0.9933	
丙溴磷	Profenofos	0.01	0.05	74.4	9.3	62.2	1.9	78.8	2.5	0.9932	
腈菌唑	Myclobutanil	0.01	1	93.0	5.7	80.0	5.4	89.0	4.0	0.9906	
氟硅唑	Flusilazole	0.01	1	93.2	2.1	96.8	7.3	106.2	3.2	0.9942	
白特粉	Bupirimate	0.01	0.05	90.7	7.8	82.6	4.8	83.7	1.2	0.9924	
醚菌酯	Kresoxim-methyl	0.01	2	92.8	7.4	104.2	3.9	100.9	6.9	0.9967	
环氟菌胺	Cyflufenamid	0.04	0.05	86.2	6.4	84.1	5.4	70.2	6.3	0.9909	
溴虫脒	Chlorfenapyr	0.04	0.05	60.2	5.7	64.2	4.5	55.6	23.7	0.9954	
硫丹 II	Endosulfan II (beta)	0.01	2	82.3	1.3	74.4	1.8	80.4	5.7	0.9924	
乙硫磷	Ethion	0.01	0.5	86.8	8.8	87.3	11.1	69.7	7.1	0.9901	
恶霜灵	Oxadixyl	0.01	1.0	114.3	2.7	88.4	6.3	82.5	0.7	0.9978	
啶螨酯	Fluacrypyrim	0.01	0.1	75.3	14.2	65.3	8.0	65.7	7.1	0.9999	

续表 2

化合物	化合物英文名称	检出限/(mg/kg)	欧盟关于椒类农产品中 最高农药残留限量标准(MRLs, mg/kg)		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg		线性相关 系数
			平均回 收率%	RSD%	平均回 收率%	RSD%	平均回 收率%	RSD%			
三唑磷	Triazophos	0.01	0.2	89.6	5.4	82.6	19.2	91.1	3.8	0.9945	
呋菌酯	Trifloxystrobin	0.01	0.7	81.0	11.5	85.8	3.2	98.4	2.7	0.9976	
环吡菌胺	Fenhexamid	0.01	2	95.3	5.0	83.4	4.5	98.1	6.1	0.9977	
咪唑霉	Iprodione	0.01	3	74.3	10.5	86.6	5.0	78.1	2.7	0.9934	
联苯菊酯	Bifenthrin	0.01	0.5	79.5	3.3	94.6	1.6	68.6	6.9	0.9935	
甲氧菊酯	Fenpropathrin	0.01	0.1	98.0	2.8	78.1	2.7	85.9	3.5	0.9978	
咪唑菌酮	Fenamidone	0.01	0.1	71.0	7.4	81.3	3.1	94.3	5.4	0.9944	
啶唑啉	Fenazaquin	0.01	15	86.6	4.7	69.8	7.3	62.5	10.8	0.9987	
叶菌唑	Metconazole	0.01	0.05	64.2	6.1	60.0	10.0	44.2	17.6	0.9945	
三氯杀螨砜	Tetradifon	0.01	2	84.9	4.9	69.8	4.0	104.4	2.2	0.9909	
伏杀磷	Phosalone	0.01	1	91.4	3.6	63.9	5.9	78.1	5.9	0.9945	
三氟氯菊酯	Cyhalothrin	0.01	0.02	93.0	2.7	77.0	3.3	68.4	7.9	0.9987	
氟丙菊酯	Azinathrin	0.01	0.3	88.0	6.4	65.3	4.8	59.1	5.9	0.9944	
氟苯啶啉醇	Fenarimol	0.01	0.5	75.8	6.7	70.2	7.6	51.9	22.9	0.9909	
吡唑硫磷	Pyraclufos	0.05	0.05	88.9	2.8	74.4	0.3	97.3	3.8	0.9945	
苯菌酮	Metrafenone	0.01	0.05	85.0	4.5	80.8	4.2	96.5	8.9	0.9987	
唑菌胺酯	Pyridaben	0.01	0.05	72.0	10.7	78.2	6.4	97.1	6.6	0.9967	
氟唑啉	Fluquinconazole	0.01	0.1	79.8	2.2	66.3	6.0	96.8	4.3	0.9967	
扑克拉杀虫剂	Prochloraz	0.01	2	68.8	4.5	60.1	4.2	98.2	3.7	0.9903	
氟氯菊酯	Cyfluthrin I	0.01	0.2	75.4	8.2	59.4	6.0	69.7	20.1	0.9965	
氯菊酯	Cypermethrin I (Zeta)	0.01	5	89.2	5.4	73.1	4.0	97.4	4.4	0.9984	
啶唑菌胺	Boscalid	0.01	5	96.2	2.6	74.8	0.6	99.6	3.0	0.9983	
氯菊酯	Cypermethrin III (Beta)	0.01	5	92.6	2.5	74.6	1.8	99.1	3.7	0.9925	
氰戊菊酯	Fenvalerate I	0.01	5	78.7	4.0	71.2	2.2	94.6	5.7	0.9979	
溴菊酯	Deltamethrin	0.01	0.2	109.8	8.9	91.6	7.2	63.2	6.3	0.9987	
啉啉菊酯	Azoxystrobin	0.01	0.1	90.1	6.0	75.2	6.7	98.7	3.0	0.9955	
烯酰吗啉	Dimethomorph I	0.01	0.5	98.5	7.1	85.4	1.8	97.6	2.6	0.9923	
烯酰吗啉	Dimethomorph II	0.01	0.5	95.8	4.0	88.0	5.3	91.0	0.9	0.9996	

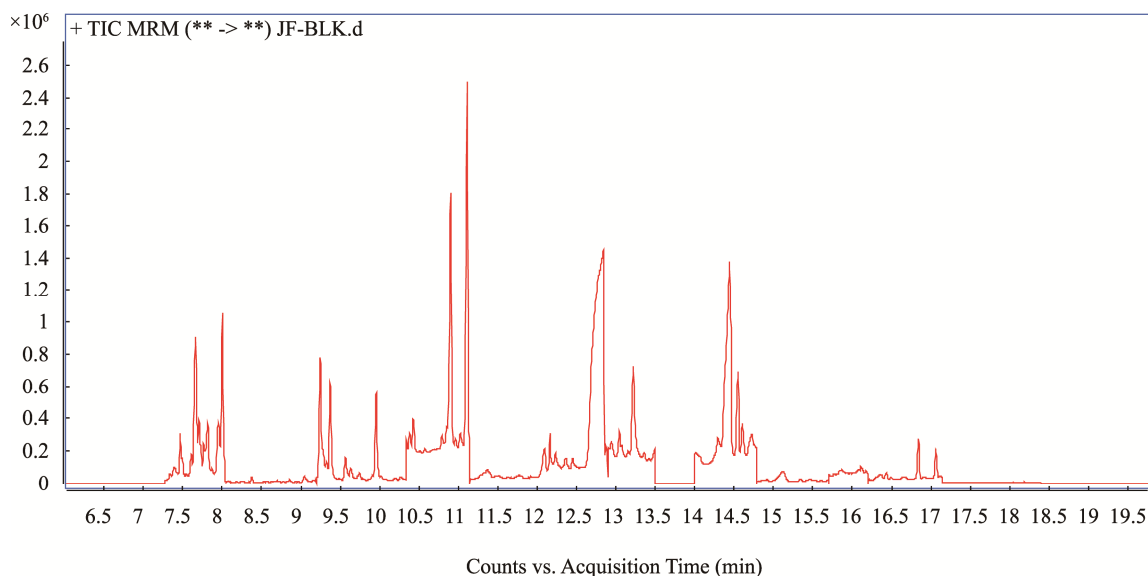


图1 红辣椒粉基质空白的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of matrix blank of paprika

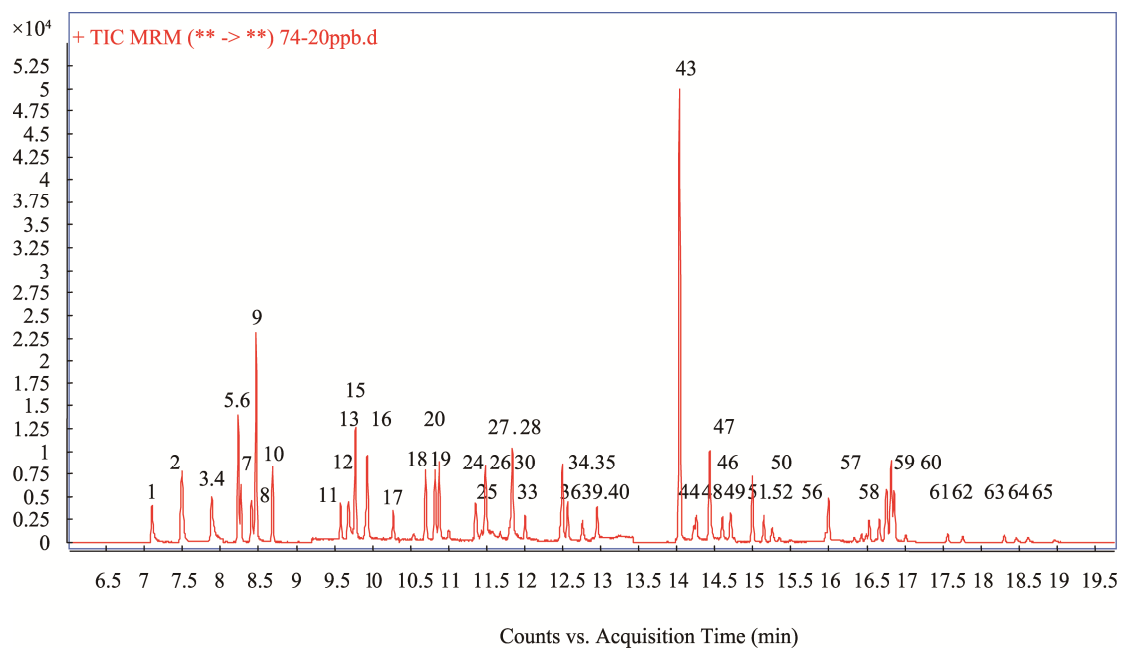


图2 65种农残基质混合标准溶液(0.02 mg/L)的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of 65 kinds of pesticide matrix standard solution spiked at 0.02 mg/L

1. 灭线磷
2. 硫线磷
3. 乐果
4. 克百威
5. 特丁磷
6. 二甲嘧啶胺
7. 二嗪磷
8. 七氟菊酯
9. 百菌清
10. 丁基嘧啶磷
11. 灭虫威
12. 甲基嘧啶磷
13. 噻菌灵
14. 马拉西昂
15. 乙霉威
16. 毒死蜱
17. 乙基嘧啶磷
18. 甲苯氟磺胺
19. 氟虫腈
20. 啶硫磷
21. 腐霉利
22. 灭菌丹
23. 噻菌胺
24. 硫丹 I
25. 氟酰胺
26. 咯菌腈
27. 丙溴磷
28. 腈菌唑
29. 氟硅唑
30. 白特粉
31. 醚菌酯
32. 环氟菌胺
33. 溴虫腈
34. 硫丹 II
35. 乙硫磷
36. 恶霜灵
37. 啶螨酯
38. 三唑磷
39. 肟菌酯
40. 环酰菌胺
41. 咪唑霉
42. 联苯菊酯
43. 甲氰菊酯
44. 咪唑菌酮
45. 啶螨醚
46. 叶菌唑
47. 三氯杀螨砜
48. 伏杀磷
49. 三氟氯菊酯
50. 氟丙菊酯
51. 氯苯嘧啶醇
52. 吡唑硫磷
53. 苯菌酮
54. 唑菌胺酯
55. 氟啶唑
56. 扑克拉杀虫剂
57. 氟氯菊酯
58. 氯菊酯
59. 啶酰菌胺
60. 氯菊酯
61. 氟戊菊酯
62. 溴菊酯
63. 腈菌酯
64. 烯酰吗啉
65. 烯酰吗啉

本研究建立了 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定辛辣食物中 65 种农药残留量的方法, 检出限均达到 0.01 mg/kg。本方法简便快速, 准确性好, 操作步骤少, 可适用于辛辣食物中的农药筛查检测。

参考文献

- [1] GB 2763-2014 食品安全国家标准 食品中最大农药残留限量[S]. GB 2763-2014 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [2] 吴先伟, 沈军卫, 刘立鹏, 等. GC-MS/MS 测定大蒜中 17 种有机氯农药[J]. 中国仪器仪表, 2012(增刊): 59-61. Wu XW, Shen JW, Liu LP, *et al.* Determination of 17 kinds of organochlorine pesticides in garlic using GC-MS/MS [J]. China Instrum, 2012 (Suppl.): 59-61.
- [3] 耿平兰, 程化鹏, 张倩, 等. GC-MS 法测定辣椒油中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 广州化工, 2013, 41(10): 156-158. Geng PL, Cheng HP, Zhang Q, *et al.* Detection of 16 kinds of phthalic acid esters in oil peppers by GC-MS [J]. Guangzhou Chem Ind, 2013, 41(10): 156-158.
- [4] 应兴华, 徐霞, 胡敏骏, 等. 毛细管气相色谱法测定韭菜中 13 种有机磷农药残留的研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(10): 1185-1188. Ying XH, Xu X, Hu MJ, *et al.* Determination of thirteen organophosphate pesticides residue in Chinese chive by capillary gas chromatography [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(10): 1185-1188.
- [5] 高志杰. 气相色谱法测定韭菜中五氯硝基苯残留研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 8(4): 635-636. Gao ZJ. Determination of pentachloronitrobenzene in leek by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(4): 635-636.
- [6] 梅文泉, 黎其万, 黄司思, 等. 加热处理-气相色谱法测定韭菜中有机磷农药残留量[J]. 分析试验室, 2006, 25(8): 42-44. Mei WQ, Li QW, Huang SS, *et al.* Determination of organophosphorus pesticide residues in leeks by chromatography with heat treatment [J]. Chin J Anal Lab, 2006, 25(8): 42-44.
- [7] 李莉, 郑尊涛, 孙大利, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定韭菜中 16 种农药残留[J]. 农药学报, 2011, 13(5): 509-513. Li L, Zheng ZT, Sun DL, *et al.* Determination of sixteen pesticide residues in leek by solid phase extraction and gas chromatography with mass spectrum [J]. Chin J Pest Sci, 2011, 13(5): 509-513.
- [8] 李建军, 朱莉萍. 辛辣蔬菜中有机磷农药残留测定方法的探讨[J]. 中国测试技术, 2008, 34(1): 122-124. Li JJ, Zhu LP. Determination of organophosphorus residues in pungent vegetable [J]. China Meas Technol, 2008, 34(1): 122-124.
- [9] 姚伟琴, 李锋格, 李晓岩, 等. 气相色谱-质谱法同时测定脱水洋葱中 11 种农药残留量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(5): 1003-1005, 1008. Yao WQ, Li FM, Li XY, *et al.* Determination of 11 kinds of pesticide residues in dewatering onions by gas chromatography mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(5): 1003-1005, 1008.
- [10] 纪淑娟, 刘长江, 佐藤元昭, 等. 用气-质联用技术检测葱、蒜、韭菜中多种农药残留时试样预处理方法 [J]. 理化检验-化学分册, 2006, (42): 914-917. Ji SJ, Liu CJ, Zuo Teng YZ, *et al.* The method of sample-pretreatment in the determination of residual pesticides in onion, garlic, and chives by hyphenation of gas chromatography and mass spectrometry [J]. Chem Anal Part B, 2006, (42): 914-917.
- [11] 马晓东, 李重九. 大蒜中农药多残留分析方法研究[J]. 质谱学报, 2000, 21(3,4): 49-50. Ma XD, Li CJ. Study on multi-residue analysis of insecticides in garlic [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2000, 21(3,4): 49-50.
- [12] Takashi I, Tomomi O, Eiki W. Water-based extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of neonicotinoid insecticides and their metabolites in green pepper/tomato samples [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(13): 2782-2789.
- [13] 苏剑锋, 赵建晖, 熊刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱中的 66 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1094-1099. Sui JF, Zhao JH, Xiong G, *et al.* Determination of 66 organophosphorus pesticides residues in green onion, ginger, garlic and chili paste by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1094-1099.
- [14] 周长民, 徐宜宏, 张侃, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定葱中 134 种农药的多残留[J]. 福建分析测试, 2014, 23(4): 5-15. Zhu CM, Xu YH, Zhang K, *et al.* Multi residues simultaneous determination study of 134 pesticides in onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Fujian Anal Test, 2014, 23(4): 5-15.
- [15] 胡巧茹, 周长鹏, 张玉春, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定辣椒及辣椒制品中金刚烷胺残留[J]. 分析测试学报, 2014, 33(10): 1184-1188. Hu QR, Zhou CP, Zhang YC, *et al.* Determination of amantadine residues in pepper and pepper products by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(10): 1184-1188.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



徐 静, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全色谱检测。
E-mail: jingxu99@163.com



曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: cjj0909@163.com