

分散固相萃取-气相色谱串联质谱法检测大米中 35种农药残留

张月辉, 田甜, 王志刚*

(辽宁省检验检测认证中心, 沈阳 110015)

摘要: **目的** 建立分散固相萃取-气相色谱串联质谱法测定大米中 35 种农药残留的分析方法。**方法** 采用 QuEChERS 方法对样品进行前处理。样品经乙腈提取, 盐析后, 提取液经 *N*-丙基-乙二胺硅烷 (*N*-propyl-ethylenediamine silane, PSA)和十八烷基硅胶(C_{18})分散固相材料净化后上机测定。用气相色谱-三重四极杆串联质谱仪进行多农残检测。**结果** 35 种农药在 50~1000 ng/mL 之间呈良好的线性关系, 相关系数 r 均大于 0.99。在 0.02、0.1、0.2 mg/kg 加标水平下, 35 种农药的平均回收率为 75.4%~128.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.6%~10.8% ($n=6$)。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适合测定大米中多种农药残留。**关键词:** 分散固相萃取; 气相色谱-串联质谱法; 农药残留; 大米

Simultaneous determination of 35 kinds of pesticide residues in rice by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Yue-Hui, TIAN Tian, WANG Zhi-Gang*

(Liaoning Inspection, Examination & Certification Center, Shenyang 110015, China)

ABSTRACT: Objective To establish the method for determination of 35 kinds of pesticide residues in rice by dispersive solid phase extraction-gas chromatography tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were pretreated with QuEChERS method and extracted by acetonitrile. After salt extraction, the extracting solution was purified by PSA (*N*-propyl-ethylenediamine silane) and C_{18} . The pesticide residues was determined by gas chromatography triple-quadrupole mass spectrometry. **Results** There was a good linear relationship between 50~1000 ng/mL and the correlation coefficient r was greater than 0.99. At 0.02, 0.1, 0.2 mg/kg, the average recoveries of 35 pesticides was 75.4%~128.6%, and the relative standard deviations (RSDs) were 0.6%~10.8%. **Conclusion** This method is rapid, accurate and sensitive for determination of pesticide residues in rice.

KEY WORDS: dispersive solid phase extraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues; rice

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20170540544)

Fund: Supported by the Liaoning Province Natural Science Foundation of China (20170540544)

*通讯作者: 王志刚, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wangzgbs@sohu.com

*Corresponding author: WANG Zhi-Gang, Senior Engineer, Liaoning Inspection, Examination & Certification Centre, No.16, Chongshan Road, Huanggu District, Shenyang 110015, China. E-mail: wangzgbs@sohu.com

1 引言

中国大米产量居全球首位,大米是我国的主要粮食,因此,大米的质量安全问题与国民的生活息息相关。为提高水稻的产量,化学农药被大量用于农作物中,过量时不仅造成环境污染,同时对人类的生命产生危害。农药在体内大量堆积,引发各种慢性病,尤其对神经元的损害,导致机体各功能下降,残留农药中的化学物质可能促使组织细胞癌变^[1]。在全球,每年大约有超过数十万种食品样品要进行农药残留分析,由于农药的多样性和食品基质的复杂性,最有效的农药分析办法是应用多类别和多残留的分析方法。近 40 年来,大量的农药前处理方法不断涌现和更新,如液液分配、吸附柱层析、磺化、凝结沉淀、凝胶色谱净化等^[2],然而这些前处理方法^[3-5]步骤繁琐、用时长、试剂消耗量大且对人体有危害、重复性差,很难实现批量前处理。2003 年,美国农业部开发出一种创新型农药残留分析前处理方法大大简化了食品样品前处理过程,称为 QuEChERS(分散固相萃取法)^[6-8]。QuEChERS 是一种创新型多农药残留分析前处理产品,代表快速(quick)、简便(easy)、经济(cheap)、高效(effective)、耐用(rugged)和安全(safe)。相比于传统方法,该方法具有溶剂消耗少、样品前处理过程快速以及农药检测范围广的优势。本研究采用 QuEChERS 法进行前处理,用气相色谱串联质谱法进行检测农药残留,相对于其他的仪器检测方法^[9-16],气相色谱串联质谱法具有灵敏度高,抗干扰能力强的优势,以期实现大米中农药的高通量高准确性检测,广泛用于实际检测。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

Agilent7890B-7000C 气相色谱-串联质谱仪(美国安

捷伦公司); TTL-DCII 型氮吹仪(余姚市长江温度仪表厂); Heraeus Multifuge X1R 离心机(赛默飞世尔科技有限公司); T25 高速匀浆机(德国 IKA 公司)。

乙腈、丙酮(色谱纯, Fisher 公司); 提取盐包: 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠(迪马公司); 净化管: 900 mg 硫酸镁、150 mg 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶及 150 mg 十八烷基硅烷键合硅胶(迪马公司); 0.22 μm 尼龙滤膜(上海安谱公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。35 种农残对照品见表 1。

氟氰戊菊酯为 1 mg/mL 的标准溶液,其余对照品纯度均大于 97%; 抗蚜威、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯来源为中国计量科学研究院,其他对照品来源为德国 Dr.E 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

标准贮备液 I(1 mg/mL): 准确称取除氟氰戊菊酯以外的 34 种对照品各 10 mg(精确至 0.01 mg)分别置于 10 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,配制成浓度为 1 mg/mL 的混合贮备液 I。-20 °C 以下保存,有效期 6 个月。

35 种农残标准贮备液 II(10 μg/mL): 准确移取 34 种标准贮备液 I(1 mg/mL)和氟氰戊菊酯标准溶液各 0.1 mL,于 10 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,配制成浓度为 10 μg/mL 的 35 种标准贮备液 II。放置 4 °C 冰箱内。

环氧七氯标准贮备液 I(1 mg/mL): 准确称取环氧七氯对照品 10 mg(精确至 0.01 mg)置于 10 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,配制成浓度为 1 mg/mL 的环氧七氯标准贮备液 I。-20 °C 以下保存,有效期 6 个月。

环氧七氯标准贮备液 II(5 μg/mL): 准确移取环氧七氯标准贮备液 I 0.05 mL,于 10 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,配制成浓度为 5 μg/mL 的环氧七氯标准贮备液 II。放置 4 °C 冰箱内。

表 1 35 种农残对照品
Table 1 Thirty-five kinds of control substances for agricultural residues

序号	名称	序号	名称	序号	名称	序号	名称
1	氯苯胺灵	10	异丙草胺	19	水胺硫磷	28	炔螨特
2	特丁津	11	甲霜灵	20	四氯苯酞	29	乙螨唑
3	地虫硫磷	12	精甲霜灵	21	二甲戊灵	30	甲氧菊酯
4	嘧霉胺	13	扑草净	22	腐霉利	31	伏杀硫磷
5	氯唑磷	14	甲基嘧啶磷	23	三唑醇	32	高效氯氟氰菊酯
6	抗蚜威	15	杀螟硫磷	24	噻呋酰胺	33	氯氰菊酯
7	异稻瘟净	16	马拉硫磷	25	乙氧氟草醚	34	氟氰戊菊酯
8	乙烯菌核利	17	乙草胺	26	萎锈灵	35	醚菊酯
9	甲基立枯磷	18	异丙甲草胺	27	灭锈胺		

标准溶液的制备: 分别准确量取 35 种标准贮备液 II 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mL 于 20 mL 容量瓶中, 用丙酮定容至刻度, 配成混合标准系列工作液, 浓度分别为 50、100、250、500、1000 ng/mL。准确移取以上各浓度标准系列工作液 1 mL 分别添加至经提取、净化步骤处理的 5 份空白样品处理吹干后的残渣中, 最后加入环氧七氯标准贮备液 II 100 μ L, 涡旋混合均匀, 制得浓度分别为 50、100、250、500、1000 ng/mL 的系列基质标准溶液。

2.2.2 样品前处理

称取约 5 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加 10 mL 水涡旋混匀, 静置 30 min。加入 10 mL 4 $^{\circ}$ C 放置的乙腈, 用高速匀浆机 15000 r/min 匀浆 2 min, 加入提取包一袋及 1 颗陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 剧烈震荡 5 min 后 8000 r/min 离心 5 min。取 6.0 mL 乙腈层置于净化管中, 涡旋 2 min, 5000 r/min 离心 5 min, 准确吸取 2.5 mL 上清液于 10 mL 试管中, 40 $^{\circ}$ C 水浴中氮气吹至近干。加入 1 mL 丙酮复溶, 加入再加入浓度为 10 μ g/mL 的环氧七氯

标准贮备液 II 100 μ L, 涡旋混匀, 过微孔滤膜, 用于测定。

2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

(1) 气相色谱条件

进样方式: 液体进样; 色谱柱: 安捷伦 HP-5 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 柱温: 60 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 40 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 170 $^{\circ}$ C, 保持 0 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 310 $^{\circ}$ C, 保持 3 min; 进样口温度: 230 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氮气; 流速: 1.054 mL/min, 恒流方式; 进样量: 1 μ L。

(2) 质谱条件

接口温度: 280 $^{\circ}$ C; 离子源: 电子轰击源(EI 源), 70 eV; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 扫描方式: 反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)。

3 结果与分析

3.1 质谱条件优化

35 种农残化合物及 1 种内标质谱参数优化结果见表 2。

表 2 农残化合物质谱参数
Table 2 Chromatogram parameters of pesticide residues

编号	化合物	前体离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/V	编号	化合物	前体离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/V
1	氯苯胺类	127.0	65.1*	10	19	异丙甲草胺	238.0	162.2*	10
		153.0	90.0	25			162.2	133.2	15
		153.0	125.1	25			240.0	162.2	10
2	特丁津	228.9	173.1*	5	20	水胺硫磷	135.9	108.0*	15
		172.9	172.0	5			120.0	92.0	10
		172.9	138.1	5			121.0	65.1	15
3	地虫硫磷	136.9	109.0*	5	21	四氯苯酞	242.9	214.9*	20
		108.9	80.9	5			240.8	212.8	20
		108.9	62.9	15			271.8	242.8	10
4	啉霉胺	198.0	118.1*	15	22	二甲戊灵	251.8	162.2*	10
		198.0	183.1	35			251.8	161.1	15
		198.0	158.1	20			161.9	161.1	10
5	氯唑磷	161.0	119.1*	5	23	腐霉利	96.0	67.1*	10
		161.0	146.0	5			96.0	53.1	15
		256.9	162.0	5			282.8	96.0	10
6	抗蚜威	238.0	166.2*	10	24	三唑醇	168.0	70.0*	10
		166.0	55.1	20			128.0	65.0	25
		166.0	96.0	15			128.0	100.0	10
7	异稻瘟净	203.9	91.0*	5	25	噻呋酰胺	193.9	166.0*	10
		121.9	121.0	15			193.9	124.9	25
		203.9	121.1	35			166.0	124.9	15

续表 2

编号	化合物	前体离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/ <i>V</i>	编号	化合物	前体离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碰撞能量/ <i>V</i>
8	乙烯菌核利	187.0	124.0*	20	26	乙氧氟草醚	252.0	196.0*	20
		197.9	145.0	15			252.0	146.0	30
		212.0	172.1	15			299.9	222.8	15
9	甲基立枯磷	265.0	93.0*	15	27	萎锈灵	234.9	143.0*	10
		265.0	250.0	25			143.0	87.0	5
		124.9	47.0	15			234.9	87.0	20
10	异丙草胺	162.0	120.1*	15	28	灭锈胺	119.1	91.0*	10
		162.0	147.1	15			119.1	65.1	25
		132.0	117.1	10			269.0	119.1	15
11	甲霜灵	234.0	174.1*	10	29	快螨特	135.0	107.1*	10
		234.0	146.1	20			149.9	135.1	5
		220.0	192.1	5			135.0	77.1	30
12	精甲霜灵	160.0	130.1*	20	30	乙螨唑	141.0	63.1*	30
		160.0	145.1	10			141.0	113.0	15
		192.0	160.1	20			204.0	176.1	10
13	扑草净	226.0	184.2*	10	31	甲氧菊酯	181.1	152.1*	25
		199.0	184.1	5			207.9	181.0	5
		241.0	184.2	10			125.0	55.1	10
14	甲基嘧啶磷	290.0	125.0*	20	32	伏杀硫磷	182.0	75.1*	30
		232.9	151.0	5			182.0	102.1	15
		232.9	125.0	5			182.0	111.0	15
15	杀螟硫磷	125.1	47.0*	15	33	氟氰戊菊酯	198.9	107.0*	25
		125.1	79.0	5			198.9	157.0	10
		277.0	260.1	5			156.9	107.1	15
16	马拉硫磷	172.9	99.0*	15	34	醚菊酯	163.0	107.1*	20
		126.9	99.0	5			163.0	135.1	10
		157.8	125.0	5			135.0	107.0	10
17	乙草胺	222.9	132.2*	10	35	氯氰菊酯	163.0	91.0*	10
		146.0	131.1	10			163.0	127.0	5
		174.0	146.1	20			165.0	91.0	10
18	高效氯氟菊酯	181.1	152.0*	25	36	环氧七氯(内标物)	263.0	193.0*	35
		197.0	141.0	20			237.0	143.0	25
		208.0	181.0	5			237.0	119.0	25

3.2 前处理条件优化

3.2.1 提取条件优化

大米加入水涡旋混匀后, 静置 30 min, 使大米基质充分溶胀, 便于提取。加入乙腈后, 实验对比表明, 超声提取

30 min、涡旋混合提取 30 min、高速匀浆机 15000 r/min 匀浆 2 min 三种提取方式中, 高速匀浆效果最佳, 提取最完全。由于提取包中的硫酸镁与水接触时会大量放热, 使提取剂结块, 影响提取效果, 故先将乙腈在 4 °C 条件下放置,

使乙腈充分冷却, 再加入乙腈, 会大大减少放热的几率, 防止结块, 从而使提取更充分。

3.2.2 净化条件优化

净化包的种类有很多种, 因为大米基质中有脂肪成分, 故选择带有十八烷基硅烷键合硅胶的净化包, 且十八烷基硅烷键合硅胶对于脂肪有净化作用。

3.3 方法的线性范围及检出限

称取空白样品 5 g(精确到 0.01 g), 向其中加入 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准液 0.05 mL, 对样品进行处理, 上机测定。得到目标物信号和噪声的比值均大于 3。方法检出限均为 0.01 mg/kg。35 种农药在 50~1000 ng/mL 之间呈良好的

线性关系, 相关系数 r 均大于 0.99。定量限和线性方程见表 3。

3.4 回收率及精密度实验

称取样品 5 g(精确到 0.01 g)共 18 份, 6 份为一水平, 分别加入 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准液 0.1 mL (0.02 mg/kg 低水平添加回收), 10 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准液 0.05 mL(中水平添加回收), 10 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准液 0.1 mL(高水平添加回收), 提取、净化过程同样品处理, 进样, 用检测结果计算回收率与精密度。35 种农药的平均回收率为 75.4%~128.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.6%~10.8%, 回收率和精密度结果见表 4。

表 3 定量限和线性方程
Table 3 Limit of quantitation and linear equation

序号	保留时间/min	化合物	英文名	CAS 号	定量限/(mg/kg)	线性方程
1	7.247	氯苯胺灵	chlorpropham	101-21-3	0.0500	$Y=5.7042X-0.0628$ $r=0.9989$
2	8.217	特丁津	terbuthylazine	5915-41-3	0.0250	$Y=2.3307X-0.0364$ $r=0.9991$
3	8.348	地虫硫磷	fonofos	944-22-9	0.0250	$Y=7.4229X-0.0615$ $r=0.9984$
4	8.422	嘧霉胺	pyrimethanil	53112-28-0	0.0250	$Y=8.0019X-0.0949$ $r=0.9987$
5	8.505	氯唑磷	isazofos	42509-80-8	0.0500	$Y=5.4964X-0.0425$ $r=0.9986$
6	8.702	抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	0.1000	$Y=5.7043X-0.0685$ $r=0.9988$
7	8.770	异稻瘟净	iprobenfos	26087-47-8	0.0750	$Y=8.1736X-0.1363$ $r=0.9989$
8	9.183	乙烯菌核利	vinclozolin	50471-44-8	0.0250	$Y=4.1399X-0.0662$ $r=0.9989$
9	9.275	甲基立枯磷	tolclofos-methyl	57018-04-9	0.0250	$Y=2.0005X-0.0326$ $r=0.9993$
10	9.314	异丙草胺	propisochlor	86763-47-5	0.0250	$Y=6.6343X-0.0709$ $r=0.9989$
11	9.361	甲霜灵	metalaXyl	57837-19-1	0.0750	$Y=3.7939X-0.0463$ $r=0.9985$
12	9.364	精甲霜灵	mefenoXam	70630-17-0	0.0500	$Y=2.8933X-0.0267$ $r=0.9986$
13	9.402	扑草净	prometryne	7287-19-6	0.0250	$Y=4.4127X-0.0649$ $r=0.9990$
14	9.581	甲基嘧啶磷	pirimiphos-methyl	29232-93-7	0.0250	$Y=2.6237X-0.0603$ $r=0.9989$
15	9.665	杀螟硫磷	fenitrothion	122-14-5	0.0500	$Y=3.3740X-0.0579$ $r=0.9992$
16	9.783	马拉硫磷	malathion	121-75-5	0.1000	$Y=3.8419X-0.1062$ $r=0.9989$
17	9.905	乙草胺	acetochlor	34256-82-1	0.0500	$Y=5.7892X-0.0749$ $r=0.9988$
18	9.916	异丙甲草胺	metolachlor	51218-45-2	0.0250	$Y=59.8150X-0.3777$ $r=0.9983$
19	10.147	水胺硫磷	isocarbophos	24353-61-5	0.0500	$Y=6.5602X-0.0515$ $r=0.9984$
20	10.314	四氯苯酞	phthalide	27355-22-2	0.1000	$Y=5.6856X-0.0589$ $r=0.9989$
21	10.514	二甲戊灵	pendimethalin	40487-42-1	0.1000	$Y=3.0162X-0.1183$ $r=0.9986$
22	10.878	腐霉利	procymidone	32809-16-8	0.0250	$Y=4.7479X+0.8916$ $r=0.9880$
23	10.880	三唑醇	triadimenol	55219-65-3	0.0750	$Y=4.1663X-0.0699$ $r=0.9994$
24	11.709	噻呋酰胺	thifluzamide	130000-40-7	0.2000	$Y=7.4676X-0.0543$ $r=0.9985$
25	11.786	乙氧氟草醚	o.Xyfluorfen	42874-03-3	0.1000	$Y=1.2870X-0.0503$ $r=0.9986$
26	11.929	萎锈灵	carboXin	5234-68-4	0.0750	$Y=5.9220X-0.0419$ $r=0.9983$
27	12.724	灭锈胺	mepronil	55814-41-0	0.0250	$Y=29.9294X+0.2618$ $r=0.9978$
28	13.469	炔螨特	propargite	2312-35-8	0.0500	$Y=4.6808X-0.1383$ $r=0.9935$
29	14.163	乙螨唑	eto.Xazole	153233-91-1	0.1500	$Y=3.4651X-0.0408$ $r=0.9988$
30	14.203	甲氰菊酯	fenprothrin	39515-41-8	0.0500	$Y=3.7671X-0.0479$ $r=0.9986$
31	14.684	伏杀硫磷	phosalone	2310-17-0	0.0500	$Y=8.2894X-0.0017$ $r=0.9987$

续表3

序号	保留时间/min	化合物	英文名	CAS号	定量限/(mg/kg)	线性方程
32	14.960	高效氯氟氰菊酯	lambda-cyhalothrin	91465-08-6	0.0250	$Y=6.8645X-0.1071$ $r=0.9988$
33	16.6~16.9	氯氰菊酯	cypermethrin	71697-59-1	0.0750	$Y=34.3215X-1.4978$ $r=0.9978$
34	16.785	氟氰戊菊酯	flucythrinate	70124-77-5	0.0500	$Y=9.3708X-0.2071$ $r=0.9988$
35	16.957	醚菊酯	etofenproX	80844-07-1	0.0250	$Y=31.7817X-0.2396$ $r=0.9985$

表4 回收率和精密度
Table 4 Recoveries and precision

农药	添加水平 0.02 mg/kg		添加水平 0.1 mg/kg		添加水平 0.2 mg/kg	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
氯苯胺灵	105.4	1.7	90.9	3.8	93.8	1.0
特丁津	113.0	5.0	95.3	3.4	98.0	1.8
地虫硫磷	100.2	3.4	87.4	3.9	91.7	0.6
啞霉胺	108.4	1.8	93.4	4.4	95.5	1.8
氯唑磷	105.4	2.9	91.7	3.7	94.9	1.2
抗蚜威	106.0	1.9	95.7	7.7	95.0	1.6
异稻瘟净	114.7	4.3	95.4	3.3	98.3	1.1
乙草胺	115.9	2.5	94.0	3.8	96.5	1.5
乙烯菌核利	110.5	6.4	92.7	3.9	95.7	1.8
甲基立枯磷	105.3	1.8	91.5	3.8	95.2	1.1
异丙草胺	107.9	1.9	96.2	3.9	97.2	1.5
精甲霜灵	118.9	3.9	94.2	3.7	96.5	1.5
甲霜灵	112.3	2.0	95.2	3.8	98.3	1.8
扑草净	121.9	6.8	96.7	4.4	96.0	1.7
甲基嘧啶磷	122.7	7.6	95.1	4.9	96.8	2.5
杀螟硫磷	128.6	2.4	92.2	4.1	95.2	2.0
马拉硫磷	107.3	1.3	92.4	4.2	96.5	2.1
异丙甲草胺	100.3	2.2	93.2	4.0	97.0	1.8
水胺硫磷	97.8	2.8	90.8	4.6	94.7	2.6
四氯苯酞	104.5	2.5	91.8	4.2	95.8	2.1
二甲戊灵	118.8	4.2	88.4	4.3	91.5	1.6
三唑醇	111.4	4.5	86.4	3.7	86.1	10.8
噻呋酰胺	99.4	2.4	93.6	5.9	97.4	2.7
乙氧氟草醚	116.3	4.6	91.9	5.1	96.5	2.7
萎锈灵	90.3	2.9	89.9	4.6	94.0	3.1
灭锈胺	75.4	4.7	86.6	4.2	91.2	1.7
乙螨唑	104.2	3.4	86.5	5.3	94.0	3.2
甲氰菊酯	105.3	1.8	96.9	4.9	99.1	2.9
伏杀硫磷	82.8	2.2	92.7	5.0	96.6	2.8
高效氯氟氰菊酯	109.6	1.8	91.4	4.8	95.3	2.7
氯氰菊酯	118.3	3.2	88.7	5.3	96.3	2.9
氟氰戊菊酯	122.7	2.5	86.3	6.9	94.9	7.5
醚菊酯	101.5	2.5	90.9	3.8	93.8	1.0

4 结 论

此方法适合大米的高通量农残的测定, 前处理方法既能充分的提取大米中的农药残留, 又能起到很好的净化作用, 整个过程高效, 快速, 适合批量处理, 能够保护仪器和色谱柱, 减少损耗, 气相色谱质谱联用方法定性定量作用强, 可减少假阳性的几率。

参考文献

- [1] 韦友欢, 黄秋婵, 谢燕青. 农药残留对人体健康的危害效应及毒理机制[J]. 广西民族师范学院学报, 2010, 27(3): 9-12.
Wei YH, Huang QC, Xie YQ. Toxicological effect and the mechanism of pesticide residues to human health [J]. J Guangxi Norm Univ Nat, 2010, 27(3): 9-12.
- [2] 刘永明, 葛娜, 崔宗岩, 等. 粮谷中农药残留前处理技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 2151-2160.
Liu YM, Ge N, Cui ZY, et al. Research progress of pretreatment technique for pesticide residues in grain [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(7): 2151-2160.
- [3] 李爱军, 王明泰, 牟峻, 等. 气相色谱串联质谱法测定粮谷中 16 种有机磷农药残留量[J]. 农药, 2009, 48(11): 823-826.
Li AJ, Wang MT, Mu J, et al. Determination of multiple organophosphorus residues in grains by GC-MS/MS method [J]. Agrochemicals, 2009, 48(11): 823-826.
- [4] 陈松. 气相色谱串联质谱-内标法测定大米中杀虫环的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4822-4826.
Chen S. Determination of multiple organophosphorus residues in grains by GC-MS/MS method [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4822-4826.
- [5] 侯圣军, 陈丹丹, 李翔, 等. 气相色谱/质谱-选择离子检测法同时测定大米中的 25 种持久性有机污染物[J]. 色谱, 2005, 23(3): 229-233.
Hou SJ, Chen DD, Li X, et al. Simultaneous determination method of 25 kinds of persistent organic pollutants by gas chromatography/mass spectrometry-selected ion monitor [J]. Chin J Chromatogr, 2005, 23(3): 229-233.
- [6] 符靖雯, 林玉婵, 黄子敬, 等. QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 及 GC-MS/MS 测定黄秋葵中多种农药残留[J]. 分析实验室, 2017, 36(5): 452-464.
Fu JW, Lin YC, Huang ZJ, et al. Determination of multiple pesticide residues in okra by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS with QuEChERS extraction method [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(5): 452-464.
- [7] 程志, 张蓉, 刘伟华, 等. 气相色谱-串联质谱法快速筛查测定中药材中 144 种农药残留[J]. 色谱, 2014, 32(1): 57-68.
Cheng Z, Zhang R, Liu WH, et al. Rapid screening and quantitative analysis of 144 pesticide residues in traditional Chinese medicinal herbs by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(1): 57-68.
- [8] 朱作为, 张文中, 陈沙, 等. 气相色谱-三重四极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.
- [9] 方海仙, 汪祿祥, 陈兴连, 等. 分散固相萃取净化-气相色谱法测定大米中 4 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4388-4393.
Fang HX, Wang LX, Chen XL, et al. Simultaneous determination of 4

pesticide residues in rice by gas chromatography with dispersive solid-phase extraction cleanup [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(11): 4388-4393.

- [10] 秦德萍. QuEChERS-气相色谱法测定大米中 7 种有机磷农药残留[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(12): 121-125.
Qin DP. Determination of 7 organic phosphorus pesticides in rice by QuEChERS-gas chromatography [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2017, 32(12): 121-125.
- [11] 赵祥梅. 改良 QuEChERS 法/GC-MS 检测大米农药多残留技术的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2008.
Zhao XM. Research on a modified QuEChERS method for GC-MS determination of pesticides in rice [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2008.
- [12] 郭保宝, 石志格, 刘胜男, 等. QuEChERS/HPLC-MS/MS 法同时测定果蔬中 17 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(26): 87-92, 115.
Guo BB, Shi ZG, Liu SN, et al. Determination of 17 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS method coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2017, 45(26): 87-92, 115.
- [13] 邱伟芬, 张昌娟, 文良, 等. 气相色谱-质谱联用结合 QuEChERS 法快速筛查大米中多种农药残留[J]. 食品科学, 2015, 36(12): 221-225.
Qiu WF, Zhang CJ, Wen L, et al. Rapid Determination of Pesticide Multi-Residues in Rice by QuEChERS and GC-MS [J]. Food Sci, 2015, 36(12): 221-225.
- [14] 邵林, 李福敏, 杨丽芬, 等. QuEChERS-气相色谱法同时测定大米中 10 种有机磷农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(11): 2825-2829.
Shao L, Li FM, Yang LF, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of organophosphorus pesticide residues in rice by QuEChERS-gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(11): 2825-2829.
- [15] 韩笑, 刘怡菲, 韩茜. 气相色谱法测定粮食中有机磷农药残留量的方法研究[J]. 粮食储藏, 2014, 43(6): 37-40.
Han X, Liu YF, Han Q. Determination of the content of organic phosphorus pesticide in the grain by gas chromatography [J]. Grain Storage, 2014, 43(6): 37-40.
- [16] 田甜, 赵德思, 梁登云, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定果蔬汁中 6 种有机磷农药的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1388-1394.
Tian T, Zhao SD, Liang DY, et al. Determination of 6 organophosphorus pesticides in fruit and vegetable juice by dispersing solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(6): 1388-1394.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张月辉, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: bo7878@163.com

王志刚, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: wangzgbs@sohu.com