

蔬菜、水果中农药多残留检测方法研究

赵红艳, 罗亮*, 张强

(安徽华测检测技术有限公司, 合肥 230601)

摘要: **目的** 建立蔬菜、水果中6种农药的气相色谱-质谱联用分析方法。**方法** 通过对其前处理、仪器条件的优化, 以及灵敏度、精密度和基质适用性的研究, 建立一种优化后的多种农药多残留检测方法; 该方法采用超声波萃取, 凝胶渗透色谱净化(gel permeation chromatography, GPC), 气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS)分析。**结果** 6种农药在0.2~1.0 mg/L浓度范围内线性良好, 相关系数大于0.995。加标回收率在70.2%~105.7%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均 $\leq 7\%$ 。

结论 本研究建立的方法操作简便、灵敏度高、重现性好, 可以用于日常的检验工作。

关键词: 蔬菜; 水果; 多种农药残留; 气相色谱-质谱联用法

Detection methods of pesticide residues in vegetables and fruits

ZHAO Hong-Yan, LUO Liang*, ZHANG Qiang

(Centre Testing International Corporation in Anhui, Hefei 230601, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the analysis of 6 pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** An optimized method for detection of multiple pesticide residues was established by optimizing its pretreatment, instrument conditions, sensitivity, precision and matrix applicability. This method was characterized by ultrasonic extraction, gel chromatation chromatography (GPC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** The six kinds of pesticides had good linear relationships in the range of 0.2–1.0 mg/L, and the correlation coefficients were greater than 0.995. The standard recovery were 70.2%–105.7%, with the relative standard deviations of lower than 7%. **Conclusion** The method developed in this study is simple, sensitive and reproducible, and which can be used in routine inspection.

KEY WORDS: vegetables; fruits; multiresidue pesticide; gas chromatography-mass spectrometry

1 引言

农产品是国民生活的必需品, 也是人体摄入营养素的主要来源, 其中包括植物源性的蔬菜、水果, 以及动物源性的鸡、鸭、鱼、肉、蛋等农副产品, 基本涵盖了所有人们日常餐桌上的食物, 随着食品安全监管力度的不断加强, 农产品质量安全监管也被提高到了同等的水平, 而农药残留则是危害农产品质量安全的主要因素之一^[1-4], 曾经发生过的“毒草莓”、“毒豇豆”、“高毒小青菜”等事件都

是由于农药残留超标引起的。农药残留是由于施用 in 植物体上的农药未及时降解, 或是降解成了高毒残留物而引起的, 造成这种情况的原因多是农民在施药时未按照农药科学管理办法施用农药, 此外有些农药具有强烈的选择性, 例如某种农药对于昆虫无毒, 但对鱼类高毒, 这种情况一旦施用该种农药可能会被风、雨等因素影响携入水塘等区域, 造成鱼体内的农药残留富集, 甚至大规模死亡^[5]。

本研究根据近年来农业部、各级市场监管部门对于农

*通讯作者: 罗亮, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全、化学分析、质量管理。E-mail: luoliang@cti-cert.com

*Corresponding author: LUO Liang, Master, Senior Engineer, Centre Testing International Corporation, Building C, Inspection Center, South of Jinxiu Avenue and East of Xiyou Road, Economic and Technological Development Zone, Hefei 230601, China. E-mail: luoliang@cti-cert.com

产品的抽检情况,结合日常检验工作选取了啉霉胺、甲霜灵、二甲戊乐灵、啉硫磷、溴螨酯、啉螨酯 6 种农药作为检测对象,以上 6 种农药近年来在各级农产品抽检细则中均为必检农药品种且毒性较大,检出率较高,在国家标准层面尚无统一的检测标准^[6-9],日常检测工作中如需检测这些农药必须对同一样品进行多次处理,且不同基质中同时检测的方法研究较少^[10-16],本研究旨在建立一种能够在不同基质中同时检测以上 6 种农药残留的检测方法,通过对建立方法的灵敏度、精密度、基质适用性等进行研究,并为今后的标准制定做好数据积累。

2 材料与方法

2.1 仪器设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司); ME204T 天平(精度 0.1mg,梅特勒公司); PrepLinc GPC 凝胶渗透色谱(美国 J2 Scitific 公司); WI-861 旋涡混合器(太仓市华利达实验设备有限公司); SK8200HP 超声波提取仪(上海科导超声波仪器有限公司); 3K15 高速冷冻离心机(德国西格玛公司)。

2.2 标准品及试剂

6 种农药标准品(固体,纯度均大于 98%,德国 Dr.公司); 乙腈、乙酸乙酯、环己烷(色谱纯)、氯化钠(分析纯,上海沪试); 实验室用水均为超纯水。

标准溶液的配制;分别称取 6 种农药标准品各 10 mg 左右,以乙腈定容至 10 mL,储存于-18 °C 备用,使用前再用乙腈稀释成不同浓度的混合标准溶液待用。

2.3 仪器条件

2.3.1 气相色谱条件

进样口温度; 250 °C,恒流模式,载气流速; 1.0 mL/min,色谱柱; HP-5MS(30 m×250 μm, 0.25 μm),柱程序升温; 60 °C 保持 1 min, 30 °C/min 升至 160 °C, 5 °C/min 升至 280 °C 保持 10 min。

2.3.2 质谱条件

电子轰击离子源(EI 源),电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,传输线温度 280 °C,四级杆温度 150 °C,选择离子扫描模式(selective ion monitoring, SIM),溶剂延迟 7 min。6 种农药残留的定性离子、定量离子、保留时间等信息详见表 1,6 种化合物的总离子流图及质谱图见图 1。

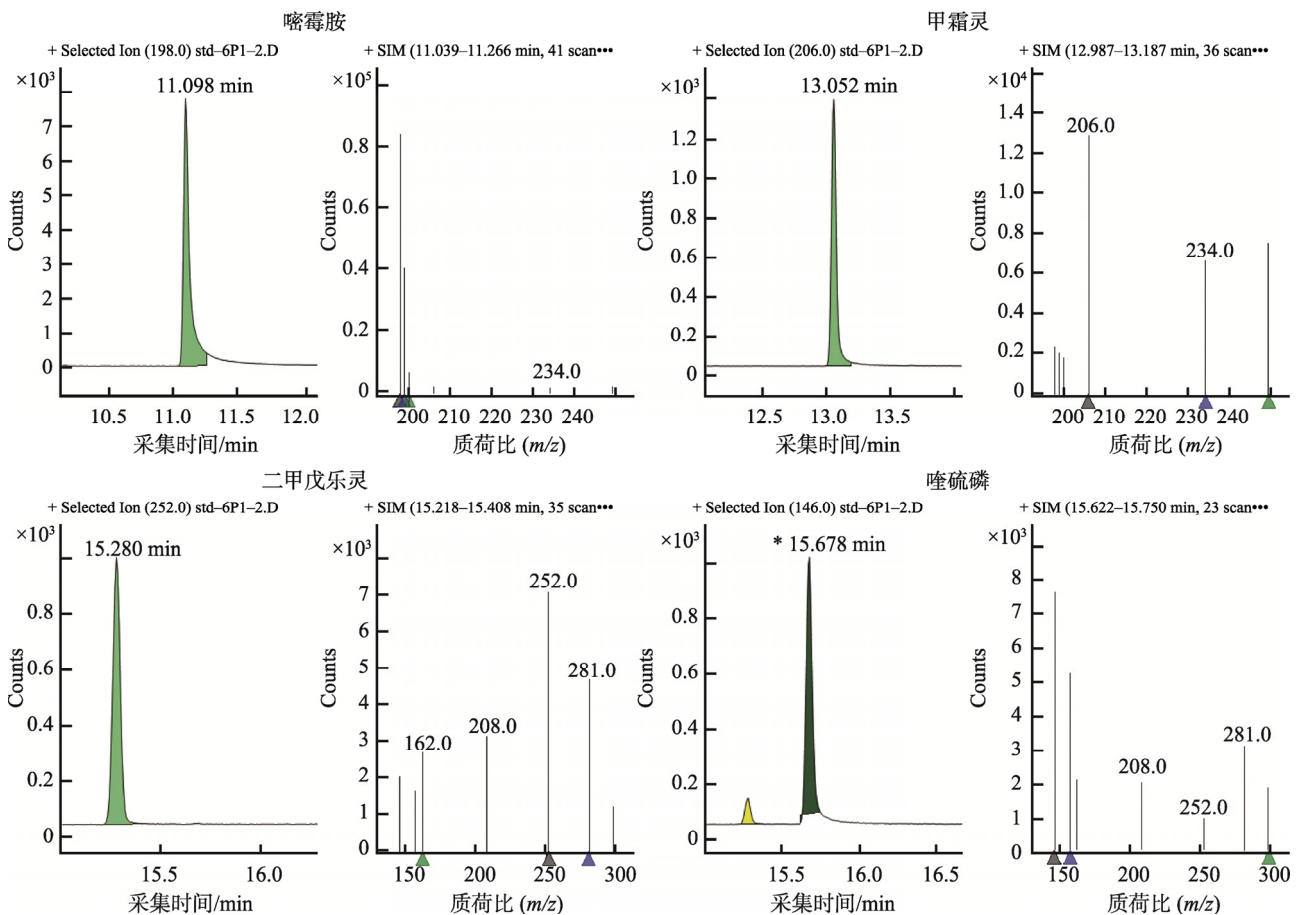
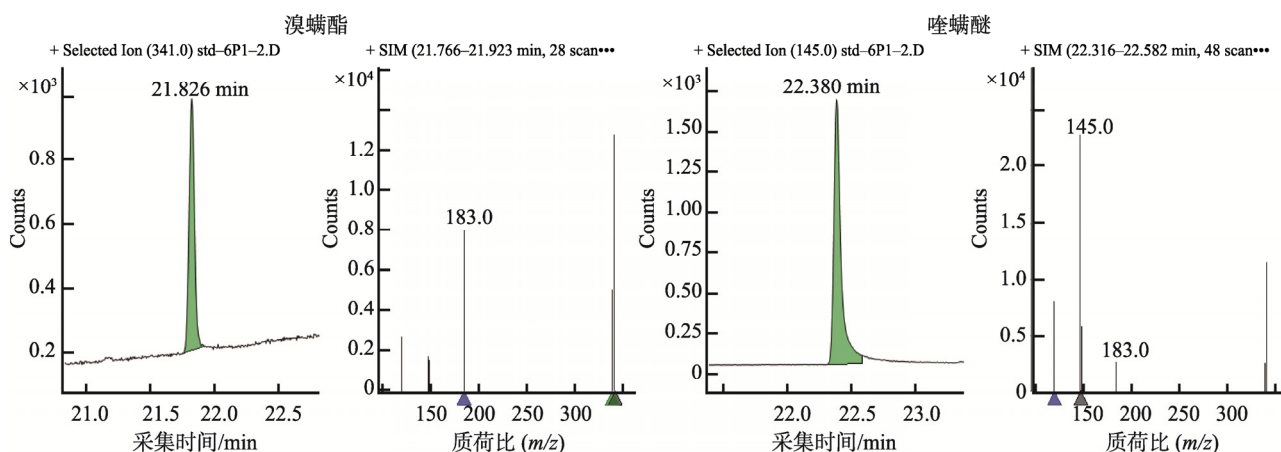


图 1 6 种农药残留的总离子流图及质谱图

Fig.1 TIC and mass spectrograms of 6 pesticide residues



续图 1 6 种农药残留的总离子流图及质谱图

Fig.1 TIC and mass spectrograms of 6 pesticide residues

表 1 6 种农药残留的保留时间及定性、定量离子
Table 1 Retention time and qualitative, quantitative ions of 6 pesticide residues

序号	农药	保留时间 /min	定量离子	定性离子
1	嘧霉胺	11.09	198.0	199.0,200.0
2	甲霜灵	13.05	206.0	234.0,249.0
3	二甲戊乐灵	15.28	252.0	281.0,162.0
4	啶硫磷	15.67	146.0	157.0,298.0
5	溴螨酯	21.82	341.0	183.0,339.0
6	啶螨醚	22.38	145.0	117.0,183.0

2.4 样品的前处理

称取粉碎均匀的蔬菜、水果等样品 10 g(精确至 0.1 g) 加入 15 mL 提取液(乙酸乙酯; 环己烷=1:1, *V:V*), 6 g 氯化钠, 旋涡混合均匀, 超声波提取 10 min, 以 3000 r/min 离心 5 min, 倾出上清液, 重复提取 1 次, 合并提取液待净化。

2.5 样品的净化

采用凝胶渗透色谱净化(J2 Scitific, PrepLinc GPC), 柱型号: PT785(400×25 mm, 填料: Bio Beads S-X3 38~75 μm), 净化体积 5 mL, 流动相: 乙酸乙酯; 环己烷=1:1(*V:V*), 流速 5 mL/min, 收集 8~25 min 流出组分, 浓缩至干, 以乙腈定容至 2 mL, 待上机分析。

3 结果与分析

3.1 提取方法的选择

相较于传统的浸提, 索氏抽提, 液液分配等方法, 超声波萃取具有操作简便, 技术成熟, 重现性好等特点, 而对于现下较流行的 QuEChERS 方法而言, 其有自带的净化

方法, 不适用于 GPC 净化, 因此本文选择超声波提取-GPC 净化的方法进行实验。

3.2 净化条件的优化

凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC) 是一种应用范围较广的净化方式, 其原理是先将提取液吸入凝胶柱中, 其有效成分就会吸附在净化柱上, 然后在不同条件下淋洗附着在凝胶色谱柱上的有效成分, 分段收集淋洗组分从而达到分离和净化的目的, 其主要用于除去色素和大分子化合物^[16-18], 相较于固相萃取等净化方式其拥有经济、高效、简便等特点。因为色谱条件的设定, 有效成分会于不同时间段流出, 因此本研究设置收集不同时间段的流出组分, 经上机分析结果表明, 6 种农药残留分别在 5~10 min、11~20 min、21~30 min 时间段内有不同程度的损失, 最终通过优化确认, 收集 8~25 min 时间段流出组份用作下一步分析, 在该时间段内 6 种农药残留均有较好的回收率(每种农药 3 次平行实验结果的平均值), 详见图 2。

3.3 色谱和质谱条件的优化

气质联用仪包括气相色谱部分和质谱部分, 气相部分主要起到分离的作用, 质谱部分可以定性、定量, 本文在实验中参考了相关国家标准以及研究文献, 通过优化气相色谱柱程序升温、质谱扫描等仪器条件, 最终确定了气相色谱分离、质谱(SIM 模式)扫描定性、定量的分析条件, 在此种条件下各化合物都具较好的分离度和灵敏度, 详见图 1、表 1。

3.4 标准曲线与线性范围

将标准溶液配制成 0.20、0.40、0.60、0.80、1.0 mg/L 不同梯度的混合标准溶液, 以苹果为基质做添加回收, 采用本文已建立的方法分析, 同时以分析结果的 3 倍信噪比为其检出限, 结果表明 6 种农药均具有较好的灵敏度和线性相关系数, 详见表 2。

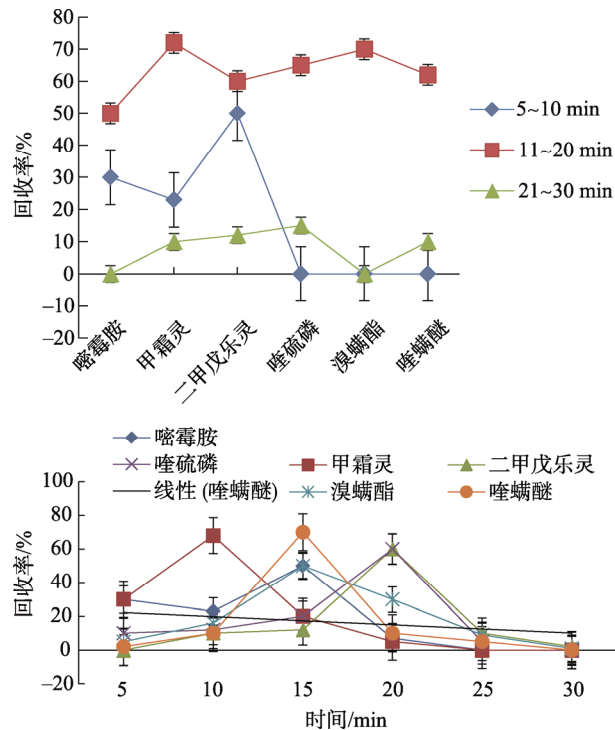


图2 GPC不同时间段组分中6种农药残留的回收率

Fig.2 Recovery of 6 pesticide residues in different time periods of GPC

表2 6种农药残留的标准曲线和检出限

Table 2 Standard curves and limits of detection for 6 pesticide residues

农药名称	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
嘧霉胺	$Y=205629.1X-16398.0$	0.9974	8.6
甲霜灵	$Y=25115.5X-1412.1$	0.9964	5.9
二甲戊乐灵	$Y=14488.6X-381.0$	0.9980	10.4
啶硫磷	$Y=37817.1X-6049.7$	0.9950	9.5
溴螨酯	$Y=16676.8X-1168.7$	0.9980	11.2
啶螨醚	$Y=64855.4X-8172.8$	0.9960	10.8

3.5 不同基质中的加标回收实验及精密度研究

为验证建立方法的精密度、灵敏度和重现性,本文选取了苹果、普通白菜(已做基质空白对照)作为检测对象分别添加低、中、高3个浓度水平的加标回收实验,检验结果见表3,结果表明,本文建立的方法在蔬菜、水果基质中具有较好的加标回收率(70.2%~105.7%),平均标准偏差($n=6$)均小于7%,可以满足日常检验工作。

3.6 基质适用性研究

从市场(包括超市、商场、菜市等地)购入芹菜、番茄、梨、火龙果、茶叶、大米、鸡蛋、猪肉等样品进行检测(包括各种类别蔬菜、水果、农副产品,水分含量高、水分含

量少等的样品),验证建立方法的基质适用性,结果显示,本文建立的方法基质适用性较好,详见表4。

表3 加标回收及精密度实验结果
Table 3 The testing of standard recovery and precision

农药	添加浓度/(mg/L)	食品名称	回收率/%	RSD/%
嘧霉胺	0.1	苹果	79.2	3.7
		普通白菜	80.3	6.1
	0.2	苹果	90.0	5.8
		普通白菜	75.8	3.4
	0.5	苹果	88.2	5.4
		普通白菜	79.9	4.2
甲霜灵	0.1	苹果	70.2	3.9
		普通白菜	74.4	3.6
	0.2	苹果	89.8	4.3
		普通白菜	76.9	5.0
	0.5	苹果	91.0	5.3
		普通白菜	99.2	4.9
二甲戊乐灵	0.1	苹果	84.8	3.0
		普通白菜	89.0	3.7
	0.2	苹果	72.7	5.5
		普通白菜	80.4	6.0
	0.5	苹果	83.2	6.2
		普通白菜	79.5	3.9
啶硫磷	0.1	苹果	84.1	4.3
		普通白菜	80.5	4.5
	0.2	苹果	79.6	2.0
		普通白菜	88.1	2.9
	0.5	苹果	93.1	6.3
		普通白菜	80.8	2.4
溴螨酯	0.1	苹果	75.6	3.9
		普通白菜	83.1	3.7
	0.2	苹果	77.7	5.8
		普通白菜	105.7	6.6
	0.5	苹果	77.4	2.9
		普通白菜	73.2	2.0
啶螨醚	0.1	苹果	101.9	3.2
		普通白菜	80.0	3.4
	0.2	苹果	71.9	6.4
		普通白菜	75.2	4.8
	0.5	苹果	79.9	5.5
		普通白菜	78.0	6.5

表 4 基质适用性研究(mg/kg)
Table 4 The study of matrix suitability (mg/kg)

农药	芹菜	番茄	梨	火龙果	茶叶	大米	鸡蛋	猪肉
嘧霉胺	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲霜灵	20.4	17.8	ND	ND	29.0	55.7	ND	ND
二甲戊乐灵	ND	ND	ND	ND	13.6	ND	ND	ND
啶硫磷	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
溴螨酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.0	ND
啶螨醚	ND	ND	15.7	ND	20.0	ND	ND	ND

注: ND 表示小于检出限。

4 结 论

本文建立了一种同时检测 6 种高毒农药残留的方法, 该方法采用超声波提取, GPC 净化, 气相色谱-质谱联用分析, 同时研究了该方法的灵敏度、精密度、重现性、基质适用性等, 分析结果表明, 本文建立的方法能够满足日常检验的需求, 具有经济高效、操作简便、灵敏度高、重现性好等特点。

参考文献

- [1] 郭丽丽, 花锦. QuEChERS 法动态监测及评价山西省韭菜中 12 种农药残留[J]. 中国蔬菜, 2018, (4): 64-70.
Guo LL, Hua J. Dynamic monitoring and evaluation of 12 pesticide residues in leek from Shanxi province by QuEChERS method [J]. China Veget, 2018, (4): 64-70.
- [2] 张声灿, 陈美珠, 林琴香, 等. 某市水果生产中农药残留现状调查[J]. 应用预防医学, 2017, 23(6): 502-503.
Zhang SC, Chen MZ, Lin QX, et al. Investigation on pesticide residues in fruit production in a city [J]. J Appl Prev Med, 2017, 23(6): 502-503.
- [3] 蒋雪松, 王维琴, 许凌云, 等. 农产品/食品中农药残留快速检测方法研究进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 267-271.
Jiang XS, Wang WQ, Xu LY, et al. Review on rapid detection of pesticide residues in agricultural and food products [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2016, 32(20): 267-271.
- [4] 郇志博. 2016 年南方 5 省 150 份青辣椒农药残留监测分析[J]. 现代预防医学, 2018, 45(21): 4025-4028.
Xun ZB. Pesticide residues in 150 green pepper samples of five provinces of South China, 2016 [J]. Mod Prev Med, 2018, 45(21): 4025-4028.
- [5] 岳永德. 农药残留分析[M]. 杭州: 中国农业出版社, 2004.
Yue YD. Pesticide residue analysis [M]. Hangzhou: China Agriculture Press, 2004.
- [6] GB 23200.46-2016 食品安全国家标准 食品中嘧霉胺、啶菌胺、腈菌唑、啶菌酯残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.46-2016 National food safety standards-Determination of pyrimethanil, mepanipyrim, myclobutanil and azoxystrobin residues in foods-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [7] GB/T 5009.112-2003 大米和柑桔中啶硫磷残留量的测定[S].
GB/T 5009.112-2003 Determination of quinalphos residues in rice and orange [S].
- [8] SN/T 0192-2017 出口水果中溴螨酯残留量的检测方法[S].
SN/T 0192-2017 Determination of bromopropylate residue in fruits for export [S]
- [9] SN/T 3642-2013 出口水果中甲霜灵残留量检测方法 气相色谱-质谱法 [S].
SN/T 3642-2013 Determination of metalaxyl residues in fruits for export-GC/MS method [S].
- [10] 粟有志, 李芳, 李艳美, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄干中 105 种农药残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(4): 433-441.
Su YZ, Li F, Li YM, et al. Determination of 105 pesticide residues in raisin by solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2015, 34(4): 433-441.
- [11] 周先丽, 王鹏程, 李远远. GC-MS 法测定罗汉果中拟除虫菊酯农药残留量[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(2): 151-154.
Zhou XL, Wang PC, Li ZY. Determination of 6 kinds of pyrethroid pesticides in *Siraitia grosvenorii* by GC-MS [J]. Food Res Dev, 2017, 38(2): 151-154.
- [12] 周震华, 吴友谊, 殷斌, 等. 基质固相分散-反相高效液相色谱法测定水果中的氨基甲酸酯农药残留[J]. 分析试验室, 2017, 38(2): 151-154.
Zhou ZH, Wu YY, Yin B, et al. Determination of carbamate pesticide residues in fruits by matrix solid phase dispersion-reverse phase high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 38(2): 151-154.
- [13] 吴自清, 吴琼, 张青, 等. 固相萃取-气质联用法测定水中 5 种有机磷农药[J]. 当代化工, 2018, 47(1): 209-211.
Wu ZQ, Wu Q, Zhang Q, et al. Determination of five organophosphorus pesticides in water by SPE-GC/MS [J]. Contemp Chem Ind, 2018, 47(1): 209-211.
- [14] 张晓婷, 潘建君, 钟芸. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气质联用法测定稻谷中 18 种农药残留[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(1): 39-46.
Zhang XT, Pan JJ, Zhong Y. Accelerated solvent extraction - solid phase extraction purification-mass spectrometry Determination of 18 pesticide residues in paddy [J]. Anal Test Technol Instrum, 2018, 24(1): 39-46.
- [15] 陈双, 温清华, 陈雪梅, 等. GC/MS 技术检测鲜桃中 14 种菊酯类农药残留[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(8): 32-36.
Chen S, Wen QH, Chen XM, et al. Determination of 14 pyrethroid pesticides residue in peach by GC/MS [J]. Pest Sci Admin, 2016, 37(8): 32-36.

- [16] 刘开, 孔祥虹, 何强. GC-MS/MS 法测定 8 种植物提取物中 15 种拟除虫菊酯类农药的残留量[J]. 分析试验室, 2014, 33(8): 930-935.
Liu K, Kong XH, He Q, *et al.* Determination of 15 pyrethroid pesticides in 8 plant extracts by [J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(8): 930-935.
- [17] 阮华, 荣维广, 马永建, 等. QuEChERS-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定大米、黍子和小麦中 34 种农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1211-1217.
Ruan H, Rong WG, Ma YJ, *et al.* Determination of 34 pesticide residues in rice, proso millet and wheat with QuEChERS-on line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(12): 1211-1217.
- [18] 李珉, 张莉, 余婷婷, 等. 基于凝胶渗透色谱及液相色谱串联质谱测定油脂性食品中的维生素 A、D、E[J]. 现代食品科技, 2018, 34(9): 256-262.
Li M, Zhang L, Yu TT, *et al.* Determination of vitamins A, D and E in fatty foods by GPC-LC/MS/MS [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(9): 256-262.
- [19] 胡国绅, 余可堇, 沈伟健, 等. 2 种前处理技术/气相色谱-质谱技术测定食用植物油中 16 种多环芳烃残留量及其对比研究[J]. 食品安全质量

检测学报, 2019, 10(4): 47-53.

Hu GS, Yu KY, Shen WJ, *et al.* Determination and comparison of 16 PAHs residues in edible vegetable oils by two pretreatment techniques by GC/MS [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 47-53.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



赵红艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全、化学分析、质量管理。
E-mail: xxxx



罗亮, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全、化学分析、质量管理。
E-mail: luoliang@cti-cert.com