

# QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 30 种农药残留

石焱芳<sup>1\*</sup>, 王 征<sup>2</sup>, 吴丽荣<sup>1</sup>, 周 鹏<sup>2</sup>, 黄 芊<sup>2</sup>

(1. 泉州医学高等专科学校, 泉州 362000;  
2. 福建省产品质量检验研究院 国家加工食品质量监督检验中心, 福州 350002)

**摘要: 目的** 应用超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 30 种农药残留。**方法** 蔬菜样品经粉碎后, 乙腈超声提取, 采用简化的 QuEChERS 法净化, 超高效液相色谱-串联质谱仪检测。**结果** 30 种农药在相应浓度范围内线性良好, 相关系数  $r$  为 0.9991~1.0000, 在所添加的 3 个水平浓度下, 方法平均回收率为 70.6%~102.6%, 相对标准偏差为 0.3%~9.6%。**结论** 方法操作简便, 灵敏度高, 分离效果好, 回收率高, 30 种农药的检出下限均低于国家标准, 可应用于实际蔬菜样品中多农药残留的同时检测。

**关键词:** QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 农药多残留; 同时测定; 蔬菜

## Simultaneous detection of 30 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SHI Yan-Fang<sup>1\*</sup>, WANG Zheng<sup>2</sup>, WU Li-Rong<sup>1</sup>, ZHOU Peng<sup>2</sup>, HUANG Qian<sup>2</sup>

(1. Quanzhou Medical College, Quanzhou 362000, China;  
2. China National Quality Supervision and Testing Center for Processed Food, Fuzhou 350002, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous determination of 30 pesticide residues in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** After crushing, the vegetable samples were extracted by ultrasonic extraction of acetonitrile, purified by simplified QuEChERS method, and detected by ultra performance liquid chromatography- mass spectrometer. **Results** The 30 pesticides showed good linearity in the corresponding concentration range, and the regression coefficient  $r$  was 0.9991–1.0000. Under the 3 added horizontal concentrations, the average recovery was 70.6%–102.6%, and the relative standard deviation was 0.3%–9.6%. **Conclusions** This method is simple to operate, high sensitivity, good separation effect and high recovery rate. The lower detection limit of 30 kinds of pesticides is lower than the national standard.

**KEY WORDS:** QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues; simultaneous detection; vegetables

基金项目: 泉州市科技局项目(2016Z058)、福建省教育厅项目(JB14141)

Fund: Supported by Quanzhou Science and Technology Bureau Project (2016Z058), and the Project of Fujian Education Department (JB14141)

\*通讯作者: 石焱芳, 硕士, 讲师, 主要研究方向为食品药品检测。E-mail: 297507079@qq.com

\*Corresponding author: SHI Yan-Fang, Master, Lecturer, Quanzhou Medical College, No.2, Anji Road, Luojiang District, Quanzhou 362000, China. E-mail: 297507079@qq.com

## 1 引言

中国属于农业大国, 农药作为农作物的保障资料在农业生产中占据重要地位。据资料显示, 我国农药生产和使用量已跃居世界首位<sup>[1]</sup>, 农药使用品种达 1400 多种<sup>[2]</sup>。虽然国家相关法规规定农业生产只能使用经登记的农药, 但农药的隐形添加早已成为行业公开的秘密<sup>[3]</sup>, 农药残留超标现象已从单一高毒农药向多种农药残留发展<sup>[4]</sup>。2016 年, 国家发布的食品安全标准 GB2763-2016 中涉及的农药有 433 种, 检测项目 4140 项, 比 2014 年的食品标准新增了 46 种农药、490 个检测项目<sup>[5]</sup>。开发一种能同时高灵敏、快速检测多种农药的方法已成为国内外食品药品安全检测者追逐的热点。

多农药残留检测的方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[4,6,7]</sup>, 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[8]</sup>, 气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[9,10]</sup>及高效液相色谱-串联质谱联用技术(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)<sup>[11-15]</sup>。QuEChERS 是一种通用型样品前处理技术, 集萃取和净化为一体, 具有快速, 简单, 经济, 高效, 耐用, 安全的特点, 最早由美国研究者 Anastassiades 等<sup>[16]</sup>于 2003 年提出。QuEChERS 前处理方法结合超高效液相色谱-串联质谱检测技术更是具有试剂用量少, 操作简便等优势, 可在复杂样品基质中实现对目标农药高分辨率的定性、定量能力<sup>[2,14,17]</sup>。

本研究在相关文献及国家标准基础之上, 针对国际公约及我国禁限用农药标准, 选取对人类存在较高危害风险、以及常规蔬菜中检出率较高的 30 种农药进行超高效液相色谱-串联质谱法检测分析, 研究对不同提取溶剂效果进行试验, 提高方法的适用性。以期改变传统的 QuEChERS 方法, 进一步简化盐析试剂, 操作省时, 降低检测成本, 对大批量蔬菜中多农药残留进行快速定性、定量分析。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

LC-30A 高效液相色谱仪(日本岛津公司); Sciex4500QTrap 四极杆串联线性离子阱质谱仪(美国 Sciex 公司); Avanti J-E 冷冻高速离心机(美国 Beckman 公司); BT125D 电子分析天平(赛多利斯北京有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); KQ-800KDE 超声波清洗器(昆山超声仪器公司); MIXII 涡旋仪(美国热电公司); DN-12W 氮吹仪(上海比朗公司)。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯, 山东禹王实业有限公司); 乙酸铵(优级纯, 美国 Sigma 公司); 氯化钠(分析纯, 上海国药集团化学试剂公司); 吸附剂乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)、聚四氟乙烯滤膜(poly tetra

fluoro ethylene, PTFE, 0.22 $\mu$ m)(美国 Waters 公司)。

甲胺磷、氯唑磷、毒死蜱、氧乐果、甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、三唑磷、对硫磷、甲基异柳磷、水胺硫磷、克百威、3-羟基克百威、涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、吡虫啉、啉虫脒、氯虫苯甲酰胺、烯酰吗啉、啉霉胺、咪鲜胺、甲霜灵、甲基硫菌灵、多菌灵、腐霉利、三唑酮、苯醚甲环唑、丙环唑、戊唑醇标准溶液(100  $\mu$ g/mL, 农业部环境保护科研检测所)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 标准溶液配制

农药标准品配制: 分别准确移取一定量的标准品溶液, 用乙腈稀释, 配制成 1.0~5.0 mg/L 的混合标准中间液。

基质标准溶液: 准确吸取适量的混合标准中间液, 用未检出目标物的蔬菜样品提取液配制成基质匹配标准溶液, 混匀, 过滤后上机测试, 现配现用。

#### 2.2.2 样品处理

准确称取粉碎后的待测蔬菜样品 10.0 g(精确到 0.01 g)置于 50 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 乙腈提取液, 混匀, 超声提取 30 min, 加入 2.0 g 氯化钠, 震荡 0.5 min, 4000 r/min 离心 5 min。取上清液 1.5 mL, 加入 0.075 g PSA 涡旋混匀 1 min, 10000 r/min 离心 3 min, 取上清液 1.0 mL, 氮吹至近干, 10% 乙腈定容至 1.0 mL, 涡旋混匀后过 PTFE 滤膜上机测试。

#### 2.2.3 测定条件

##### (1) 色谱条件

仪器分析条件参考文献<sup>[2,11,18]</sup>方法, 色谱柱: Waters HSS T3 (2.1 mm $\times$ 50 mm 1.8  $\mu$ m); 柱温: 40  $^{\circ}$ C; 进样量: 2.0  $\mu$ L; 流动相 A: 2 mmol/L 乙酸铵(含 0.002% 甲酸), 流动相 B: 甲醇; 流速: 0.3 mL/min。梯度洗脱, 洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient mobile phase

时间/min	体积分数/%	
	流动相 A	流动相 B
0	90	10
0.50	90	10
0.51	80	20
5.00	5	95
6.50	5	95
6.51	90	10

##### (2) 质谱条件

电离源模式: 电喷雾离子化(ESI); 电离源极性: 正模式; 雾化气: 氮气, 压力为 40 psi; 离子喷雾电压: 3500 V; 干燥器: 温度 300  $^{\circ}$ C, 流速 8 L/min; 鞘气: 温度 350  $^{\circ}$ C, 流速: 12 L/min。

### 3 结果与分析

#### 3.1 前处理条件的优化

##### 3.1.1 提取溶剂的选择

对于农药残留超声提取溶剂常采用的有甲醇、丙酮、乙腈及含1%乙酸的乙腈(酸化乙腈)<sup>[9,19]</sup>。甲醇、丙酮提取后会带入太多水分造成盐析除水操作困难,不利于后续质谱进样。文献<sup>[2]</sup>提示酸化乙腈和乙腈作为提取剂时,二者回收率相当,酸化乙腈仅对部分农药有保护作用。本次实验比较了采用1%的乙酸乙腈和纯乙腈做提取溶剂的效果。结果发现,乙腈对不同极性农药均有较好的提取效果,且乙腈能与水互溶,在盐作用下又能与水两相分离。同时,采用乙腈提取比酸化乙腈提取带入的杂质要少。综合考虑,本次实验选定10 mL乙腈作为提取溶剂。

##### 3.1.2 QuEChERS净化条件的选择

传统的QuEChERS法通常加入无水硫酸镁作为盐析试剂以去除蔬菜样品中的水分。本次研究发现,无水硫酸镁作盐析试剂时,因无水硫酸镁吸水放热效应大,热气流会将离心管盖冲出,因此振荡中间需要打开离心管盖放气,操作繁琐费时;同时热效应也造成一些热稳定不好的农药挥发或受热分解造成回收率降低。而仅以氯化钠作为盐析试剂不会有大的热效应,操作简单、成本低、回收率高、对后续质谱进样也不会造成大的基质干扰影响。因此本实验选择仅以氯化钠作为盐析试剂。

QuEChERS净化技术最关键的是要利用涡旋方式,让固体吸附剂充分地跟样液接触,以达到去除样品中糖分、脂肪酸、色素等共萃基质和杂质的目的<sup>[2,17]</sup>。QuEChERS法一般采用的吸附剂有N-丙基乙二胺、十八烷基键合硅胶(C<sub>18</sub>)和石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)等。GCB对于含叶绿素、类胡萝卜素比较多的样品有较好的去除色素效果,但是其对平面结构的农药分子如多菌灵有较强的吸附作用,大幅降低样品中这类农残的回收率,因此本实验未选择GCB吸附剂;C<sub>18</sub>对去除脂肪类等非极性化合物有较好效果,果蔬样品中脂肪含量极少,因此本实验未选用C<sub>18</sub>吸附剂;PSA则可以很好地去除水果蔬菜中的糖分、脂肪酸及色素成分<sup>[9]</sup>,故本研究直接采用了PSA作为净化剂。实验分别比较了40、75、100 mg不同用量PSA的净化效果。结果表明,随着PSA量的增多,色谱基质干扰明显减少,但PSA增多至100 mg时,一些含有-OH、-SH等官能团的农药回收率会降低,与文献<sup>[4]</sup>报道一致,故本次实验采用了75 mg用量的PSA。

##### 3.1.3 基质效应的优化措施

蔬菜样品中含有大量诸如色素、纤维素的植物性基质成分,对一些农药有抑制或增强作用,因而会影响最终的检测结果,即使用各种样品净化措施处理萃取液,也不能完全的去除,采用农残基质匹配标准曲线是目前公认的能够有效消除蔬菜样品中基质效应的方法,为使基质匹配达

到最佳效果,本实验选取了不含目标物的不同蔬菜样品,同2.2.2方法处理得基质空白液,再分别制备基质匹配混合标准曲线溶液。

#### 3.2 特征离子选择及质谱参数优化

取200 μg/L的30种农药混合标准溶液,采用流动注射泵进样方式,在正离子模式下进行一级母离子全扫描,先得到30种农药化合物的分子离子峰,优化去簇电压参数。在母离子基础上,打碎目标分子离子峰,进行子离子扫描,得到子离子信息,并对碰撞能力等参数进行优化,最终获得30种农药的监测离子对及质谱参数,具体见表2。以表2中每种农药化合物的离子对及保留时间作为样品中是否含有目标农药化合物的定性依据,且要求所选择的离子丰度比与标准品的离子丰度比相一致(相对丰度>50%,允许±20%偏差;相对丰度>20%至50%,允许±25%偏差;相对丰度>10%至20%,允许±30%偏差;相对丰度≤10%,允许±50%偏差)<sup>[18]</sup>。并通过基质匹配标准溶液采用外标法对样品中农药含量进行定量分析。30种农药化合物的总离子流色谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)图见图1。

#### 3.3 线性方程与相关系数

以小白菜、番茄、萝卜、莲藕、芹菜、韭菜、结球甘蓝空白基质配制成30种农药的系列混合基质标准工作溶液,以质量浓度(X)为横坐标,色谱峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准工作曲线。表3显示,30种农药在相应测定浓度范围内线性相关性良好,其中啉虫脒、克百威、氯虫苯甲酰胺、甲拌磷、苯醚甲环唑、三唑酮、咪鲜胺、甲拌磷砒、三唑磷9种农药线性系数达到1.0000,其他21种农药线性系数r均在0.9991以上。

#### 3.4 方法检出限及定量限

按线性范围的最低质量浓度进样,以S/N=3计算方法的检出限,以S/N=10计算方法的定量限。表4显示,克百威、多菌灵检出限可低至0.003 μg/kg,定量限低至0.01 μg/kg。只有腐霉利检出限稍高,为0.58 μg/kg,定量限为1.92 μg/kg;其他农药检出限小于等于0.18 μg/kg,定量限小于等于0.61 μg/kg。

#### 3.5 回收率与精密度

取未检出目标物的小白菜、番茄、萝卜、莲藕、芹菜、韭菜、结球甘蓝7种蔬菜样品各10.0 g做空白,分别添加高、中、低3种不同浓度梯度的农药标准品,按照2.2.2的操作步骤处理样品,每种浓度平行操作3次,以考察方法的回收率和精密度。表5显示的是以韭菜为基质的3种不同浓度梯度的农药加标回收率和精密度数值,数据显示,30种农药的加标平均回收率在70.6%~102.6%之间,相对标准偏差RSD为0.3%~9.6%。

表 2 30 种农药的监测离子对及质谱参数  
Table 2 Mass spectrometry parameters for the 30 pesticides

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	去簇电压/V	碰撞能量/V
1	毒死蜱	6.16	350	198	41	25
		6.16	350	96.9	41	41
2	吡虫啉	3.06	256.2	209	61	23
		3.06	256.2	175.2	61	23
3	涕灭威砒	2.16	223.1	76.1	63	12
		2.16	223.1	148	63	10
4	啶虫脒	3.32	223.2	126.1	56	29
		3.32	223.2	99.1	56	47
5	克百威	4.23	222.2	123.1	46	29
		4.23	222.2	165.2	46	15
6	氧乐果	1.21	214	124.9	46	29
		1.21	214	182.8	46	17
7	涕灭威亚砒	1.45	207.1	132.1	51	10
		1.45	207.1	89.1	51	19
8	涕灭威	3.81	116.1	89	47	10
		3.81	116.1	70	47	10
9	多菌灵	2.71	192.2	160.2	56	27
		2.71	192.2	132.1	56	41
10	3-羟基克百威	3.19	238	163	60	19
		3.19	238	181	60	14
11	啉霉胺	5.01	200	107	91	34
		5.01	200	82	91	37
12	烯酰吗啉	5.13	388.2	301.1	66	25
		5.13	388.2	165.2	66	45
13	甲胺磷	0.87	142	94	51	19
		0.87	142	125	51	17
14	氯虫苯甲酰胺	4.87	484	286	70	16
		4.87	484	453	70	24
15	甲霜灵	4.75	280.2	220.2	51	17
		4.75	280.2	192.3	51	21
16	戊唑醇	5.56	308.2	70.1	97	55
		5.56	308.2	125	97	39
17	甲基硫菌灵	4.15	343.1	151.1	85	30
		4.15	343.1	311.1	85	14
18	氯唑磷	5.27	316.1	164	73	21
		5.27	316.1	122	73	31

续表 2

序号	化合物名称	保留时间/min	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	去簇电压/V	碰撞能量/V
19	甲拌磷	5.70	261.1	75.2	34	14
		5.70	261.1	199	34	11
20	丙环唑	5.62	342.1	159	80	34
		5.62	342.1	205	80	24
21	苯醚甲环唑	5.76	406.1	251	120	37
		5.76	406.1	337	120	23
22	三唑酮	5.19	294	197	81	21
		5.19	294	225	81	17
23	咪鲜胺	5.68	376.2	308	65	17
		5.68	376.2	70.1	65	43
24	甲拌磷亚砷	4.55	277.1	143	51	25
		4.55	277.1	199	51	12
25	甲拌磷砷	4.63	293.2	171	57	14
		4.63	293.2	143	57	23
26	腐霉利	5.31	284	256	90	21
		5.31	284	228	90	28
27	甲基异柳磷	5.54	273	231	39	13
		5.54	273	121.1	39	33
28	三唑磷	5.23	314.2	119	76	47
		5.23	314.2	178	76	25
29	对硫磷	5.47	292.1	236	75	20
		5.47	292.1	264	75	14
30	水胺硫磷	4.72	273.1	231	67	15
		4.72	273.1	121	67	32

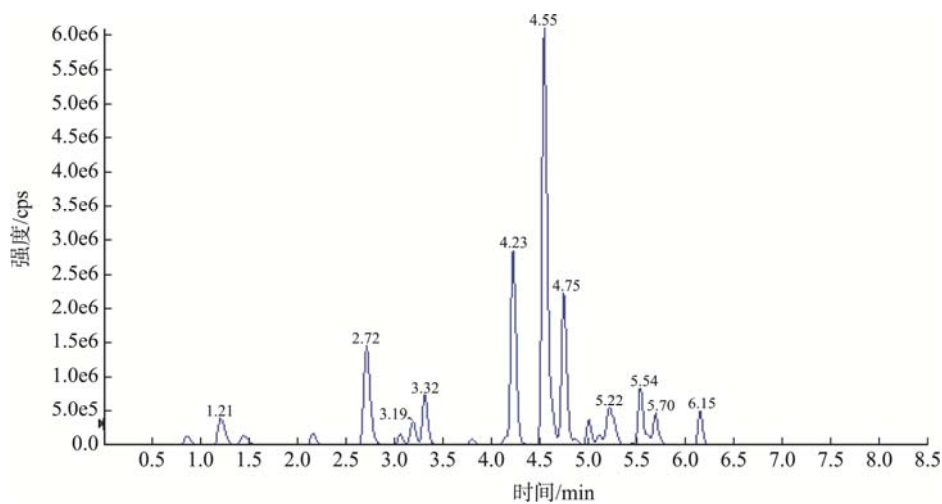


图 1 30 种农药标准品的总离子流质谱图

Fig.1 MRM chromatogram of 30 kinds of pesticides

表 3 线性方程与相关系数  
Table 3 Linear equations and correlation coefficients

序号	名称	线性范围/( $\mu\text{g/L}$ )	线性回归方程	$r$
1	毒死蜱	1.00~50.0	$Y=62300.4X-63397.1$	0.9991
2	吡虫啉	1.00~50.0	$Y=0.0971.3X-0.01304$	0.9999
3	涕灭威砒	1.00~50.0	$Y=18121.54X+1790.14$	0.9997
4	啉虫脒	1.00~50.0	$Y=146953X+18706.5$	1.0000
5	克百威	1.00~50.0	$Y=0.10973X-0.01254$	1.0000
6	氧乐果	1.00~50.0	$Y=73038.9X+16005.3$	0.9997
7	涕灭威亚砒	1.00~50.0	$Y=27636.3X+15607.1$	0.9996
8	涕灭威	1.00~50.0	$Y=13579.3X+6722.60$	0.9996
9	多菌灵	1.00~50.0	$Y=0.10689X+0.03047$	0.9999
10	3-羟基克百威	1.00~50.0	$Y=36376.9X+7016.70$	0.9999
11	啉霉胺	1.00~50.0	$Y=37585.1X+10937.7$	0.9999
12	烯酰吗啉	1.00~50.0	$Y=42314.7X-1159.86$	0.9999
13	甲胺磷	1.00~50.0	$Y=23285.6X+10977.3$	0.9998
14	氯虫苯甲酰胺	1.00~50.0	$Y=9724.53X+705.117$	1.0000
15	甲霜灵	1.01~50.7	$Y=315545X+156690$	0.9999
16	戊唑醇	1.00~50.0	$Y=36408.7X+8210.14$	0.9999
17	甲基硫菌灵	1.24~61.8	$Y=105786X+161690$	0.9991
18	氯唑磷	1.00~50.0	$Y=35066.7X+9808.33$	0.9998
19	甲拌磷	1.00~50.0	$Y=53611.2X+1033.20$	1.0000
20	丙环唑	0.80~40.0	$Y=33389.4X+2158.57$	0.9999
21	苯醚甲环唑	1.00~50.0	$Y=11857.6X+1106.68$	1.0000
22	三唑酮	1.00~50.0	$Y=20248.0X+415.251$	1.0000
23	咪鲜胺	1.00~50.0	$Y=21897.1X-814.105$	1.0000
24	甲拌磷亚砒	0.50~25.0	$Y=495797X+114275$	0.9998
25	甲拌磷砒	0.50~25.0	$Y=74632.8X+4791.07$	1.0000
26	腐霉利	11.0~550	$Y=316.571X+1683.19$	0.99975
27	甲基异柳磷	1.00~50.0	$Y=124518X-8396.28$	0.9999
28	三唑磷	1.00~50.0	$Y=93671.4X+13344.0$	1.0000
29	对硫磷	1.00~50.0	$Y=3838.81X-2320.94$	0.9994
30	水胺硫磷	1.00~50.0	$Y=11676.64X+12337.7$	0.9994

注: 表 3 显示的为以韭菜样为基质的线性方程数据。

表 4 方法检测限与定量限  
Table 4 Lower limit of detection and quantitative limit

序号	名称	溶液浓度/(mg/L)	信噪比(S/N)	检出限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准定量限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	毒死蜱	10	2157	0.01	0.05	10
2	吡虫啉	10	1627	0.02	0.06	10
3	涕灭威砒	10	1656	0.02	0.06	10
4	啶虫脒	10	5694	0.01	0.02	10
5	克百威	10	10683	0.003	0.01	10
6	氧乐果	10	539	0.06	0.18	33
7	涕灭威亚砒	10	2231	0.01	0.04	10
8	涕灭威	10	1308	0.02	0.08	10
9	多菌灵	10	7797	0.003	0.01	1
10	3-羟基克百威	10	1032	0.03	0.10	10
11	啉霉胺	10	2433	0.01	0.04	1
12	烯酰吗啉	10	406	0.07	0.24	1
13	甲胺磷	10	1670	0.02	0.06	7
14	氯虫苯甲酰胺	20	885	0.07	0.22	10
15	甲霜灵	25.4	5321	0.01	0.05	1
16	戊唑醇	20	5406	0.01	0.04	1
17	甲基硫菌灵	30.9	16491	0.01	0.02	1
18	氯唑磷	25	4841	0.02	0.05	5
19	甲拌磷	10	2849	0.01	0.03	3
20	丙环唑	20	652	0.09	0.30	1
21	苯醚甲环唑	10	1015	0.03	0.10	1
22	三唑酮	10	2013	0.01	0.05	1
23	咪鲜胺	10	670	0.04	0.15	1
24	甲拌磷亚砒	25	6423	0.01	0.04	67
25	甲拌磷砒	25	4178	0.02	0.06	10
26	腐霉利	10	52	0.58	1.92	10
27	甲基异柳磷	10	1123	0.03	0.09	3
28	三唑磷	10	2636	0.01	0.04	37
29	对硫磷	10	163	0.18	0.61	10
30	水胺硫磷	10	515	0.06	0.19	27

表 5 回收率和精密度  
Table 5 Recoveries and relative standard deviations

序号	组分	加标浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	实测值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			实测平均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率/%	精密度 RSD/%
1	毒死蜱	2.0	1.53	1.64	1.62	1.60	79.9	3.7
		10.0	8.2	7.91	7.86	7.99	79.9	2.3
		40.0	30.6	32.3	35.4	32.77	81.9	7.4
2	吡虫啉	2.0	1.92	1.87	1.75	1.85	92.4	4.7
		10.0	8.52	9.02	8.67	8.74	87.3	2.9
		40.0	36.4	37.3	35.9	36.53	91.3	1.9
3	涕灭威砒	2.0	1.94	1.88	1.83	1.88	94.1	2.9
		10.0	8.37	9.19	8.55	8.70	87	5.0
		40.0	32.9	37.2	38.3	36.13	90.3	7.9

续表 5

序号	组分	加标浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	实测值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			实测平均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率/%	精密度 RSD/%
4	啶虫脒	2.0	1.85	1.81	1.82	1.83	91.4	1.1
		10.0	9.47	9.45	9.58	9.50	95	0.7
		40.0	37.8	39.3	38.5	38.53	96.3	1.9
5	克百威	2.0	1.41	1.47	1.42	1.43	71.6	2.2
		10.0	8.13	8.98	9.41	8.84	88.4	7.4
		40.0	38.1	38.2	38.5	38.27	95.6	0.5
6	氧乐果	2.0	1.66	1.62	1.49	1.59	79.6	5.6
		10.0	7.36	8.68	8.8	8.28	82.8	9.6
		40.0	35.4	34.7	34.2	34.77	86.9	1.7
7	涕灭威亚砷	2.0	1.51	1.44	1.54	1.50	74.9	3.4
		10.0	8.82	9.35	8.06	8.74	87.4	7.4
		40.0	36.4	38.7	37.9	37.67	94.1	3.1
8	涕灭威	2.0	1.53	1.55	1.57	1.55	77.4	1.3
		10.0	8.93	8.94	9.57	9.15	91.5	4.0
		40.0	36.7	40.4	39.9	39.00	97.4	5.1
9	多菌灵	2.0	1.49	1.45	1.49	1.48	73.8	1.6
		10.0	9.51	9.25	9.98	9.58	95.8	3.9
		40.0	37.8	40.7	44.6	41.03	102.6	8.3
10	3-羟基克百威	2.0	1.85	1.63	1.59	1.69	84.5	8.3
		10.0	7.65	8.75	9.06	8.49	84.9	8.7
		40.0	37.8	33.5	35.6	35.63	89.1	6.0
11	嘧霉胺	2.0	1.69	1.7	1.62	1.67	83.7	2.6
		10.0	8.48	9.33	9.09	8.97	89.7	4.9
		40.0	38.3	37.7	40.9	38.97	97.5	4.4
12	烯酰吗啉	2.0	1.88	1.89	1.89	1.89	94.4	0.3
		10.0	8.25	8.71	9.33	8.76	87.6	6.2
		40.0	36.8	39	37.8	37.87	94.7	2.9
13	甲胺磷	2.0	1.61	1.67	1.58	1.62	81.1	2.8
		10.0	8.96	9.4	9.26	9.21	92.1	2.4
		40.0	39.6	40	40.8	40.13	100.3	1.5
14	氯虫苯甲酰胺	2.0	1.76	1.8	1.94	1.83	91.7	5.2
		10.0	9.38	8.83	9.68	9.30	93	4.6
		40.0	37.3	38	40.8	38.70	96.8	4.8
15	甲霜灵	2.0	1.64	1.65	1.64	1.64	80.9	0.4
		10.1	9.06	9.71	9.71	9.49	94	4.0
		40.4	38.3	38.5	39.7	38.83	96.2	1.9
16	戊唑醇	2.0	1.45	1.48	1.52	1.48	74.2	2.4
		10.0	8.31	8.27	9.75	8.78	87.8	9.6
		40.0	38.4	40.8	39.1	39.43	98.6	3.1
17	甲基硫菌灵	2.5	1.64	1.84	1.75	1.74	70.6	5.7
		12.4	10.37	12	10.32	10.90	87.9	8.8
		49.6	44	42.8	45.8	44.20	89.1	3.4



续表 5

序号	组分	加标浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	实测值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			实测平均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率/%	精密度 RSD/%
18	氯唑磷	2.0	1.46	1.59	1.4	1.48	74.1	6.5
		10.0	8.19	8.85	9.14	8.73	87.3	5.6
		40.0	37.7	38.4	39.1	38.40	96.1	1.8
19	甲拌磷	2.0	1.48	1.63	1.54	1.55	77.6	4.9
		10.0	7.83	7.43	7.72	7.66	76.6	2.7
		40.0	34.2	35.4	36.9	35.50	88.8	3.8
20	丙环唑	1.6	1.22	1.26	1.18	1.22	76.2	3.3
		8.0	6.47	6.62	7.15	6.75	84.3	5.3
		32.0	28.3	31.3	32.7	30.77	96.2	7.3
21	苯醚甲环唑	2.0	1.48	1.46	1.54	1.49	74.7	2.8
		10.0	7.61	7.73	7.94	7.76	77.6	2.2
		40.0	34.7	38.9	38.5	37.37	93.4	6.2
22	三唑酮	2.0	1.96	1.83	1.82	1.87	93.5	4.2
		10.0	8.28	8.7	9.53	8.84	88.4	7.2
		40.0	37.4	38.3	38.5	38.07	95.2	1.5
23	咪鲜胺	2.0	1.5	1.61	1.52	1.54	77.3	3.8
		10.0	7.8	8.08	8.79	8.22	82.2	6.2
		40.0	34.8	38.7	39	37.50	93.7	6.2
24	甲拌磷亚砷	1.0	0.78	0.82	0.84	0.81	81.4	3.8
		5.0	4.42	4.65	4.84	4.64	92.8	4.5
		20.0	18.3	19.4	20	19.23	96.2	4.5
25	甲拌磷砷	1.0	0.87	0.88	0.85	0.87	86.6	1.8
		5.0	4.1	4.37	4.64	4.37	87.4	6.2
		20.0	18.2	18.5	20.6	19.10	95.5	6.8
26	腐霉利	22.0	18.65	16.94	17.42	17.67	80.3	5.0
		110.0	90.39	99.84	98.93	96.39	87.6	5.4
		440.0	387.9	390	394.1	390.67	88.8	0.8
27	甲基异柳磷	2.0	1.54	1.63	1.78	1.65	82.6	7.3
		10.0	6.98	7.4	8.37	7.58	75.8	9.4
		40.0	35.1	37.6	33.4	35.37	88.5	6.0
28	三唑磷	2.0	1.46	1.61	1.56	1.54	77.2	4.9
		10.0	8.05	8.5	8.86	8.47	84.7	4.8
		40.0	38.8	38.7	41.3	39.60	98.9	3.7
29	对硫磷	2.0	2.03	1.98	2.15	2.05	102.5	4.3
		10.0	7.24	7.82	8.44	7.83	78.3	7.7
		40.0	34.7	33.9	33.7	34.10	85.2	1.6
30	水胺硫磷	2.0	1.4	1.57	1.46	1.48	73.9	5.8
		10.0	8.94	8.51	8.81	8.75	87.5	2.5
		40.0	40.1	39.9	36.8	38.93	97.4	4.8

### 3.6 实际样品检测

采用本实验建立的样品处理方法和分析条件,对市售的小白菜、番茄、萝卜、莲藕、芹菜、韭菜、结球甘蓝 7 种蔬菜,每种蔬菜 40 份样品,共计 280 份样品中 30 种农药残留进行检测。结果显示,莲藕中均未检出上述农药。30 种农药在 7 种蔬菜中检出率最高的为烯酰吗啉,除莲藕样品中未检出烯酰吗啉,在小白菜、番茄、萝卜、芹菜、韭菜、结球甘蓝 6 种蔬菜十几个批次样品中有检出烯酰吗啉,最高检出值为一小白菜样中,值为 1.12 mg/kg,但未超过国家限量标准,有检出烯酰吗啉的最低值出现在一萝卜样中,值为 0.0010 mg/kg。另外,苯醚甲环唑在小白菜、番茄、芹菜和韭菜 4 种样品中均有检出,多菌灵在小白菜、番茄和芹菜中有检出,但都未超出国家限量标准。小白菜和番茄中检出农药种类较多,除了以上 3 种农药外,小白菜中甲霜灵和毒死蜱有检出,其中一批次小白菜毒死蜱不合格,检出值为 0.32 mg/kg,超出国标限量的 0.1 mg/kg 标准。番茄则有多批次检出啉霉胺、戊唑醇、多菌灵、腐霉利、吡虫胺、吡虫啉等其他农药,但均未超出国家限量标准。

## 4 结 论

本研究采用乙腈超声提取、简化的 QuEChERS 法净化样品基质, UPLC-MS/MS 分离检测蔬菜中 30 种农药残留量的方法,准确度高,回收率高,重现性好,检出下限远低于食品安全国家限量标准<sup>[5]</sup>。该方法操作简便,分离效能高,灵敏度高,可应对国内外日益严苛的果蔬农药残留限量标准,适用于实际蔬菜样品中多农药残留的检测分析。

### 参考文献

- [1] 吴雨珊, 孙丹丹, 李军国, 等. 奶牛饲料中多种农药残留调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 11(6): 3273-3279.  
Wu YS, Sun DD, Li JG, *et al.* Survey on multiple pesticides residues in cow feed [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 11(6): 3273-3279.
- [2] 张爱芝, 王全林, 曹丽丽, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 2: 158-164.  
Zhang AZ, Wang QL, Cao LL, *et al.* Determination of 250 pesticide residues in vegetables using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 2: 158-164.
- [3] 陈书华, 汪浩, 张念洁, 等. 禁限用农药隐性添加的检测与风险分析研究[J]. 农业科学与管理, 2016, 37(4): 25-35.  
Chen SH, Wang H, Zhang NJ, *et al.* Determination and risk assessment for various ban ned and restricted pesticides added illegally [J]. *Pestic Sci Adm*, 2016, 37(4): 25-35.
- [4] 蔺丹华, 曹源, 师敬敬, 等. QuEChERS-气相色谱法检测鳞茎类蔬菜中多种有机磷农药残留的方法优化[J]. 现代食品, 2019, 6: 134-140.  
Lin DH, Cao Y, Shi JJ, *et al.* Determination of multi-organophosphorus pesticide residues in bulbous vegetables by gas chromatography with QuEChERS [J]. *Mod Food*, 2019, 6: 134-140.
- [5] GB 2763-2016 食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量[S].  
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [6] 吴丽华, 李建科, 伍小红. 气相色谱法测定苹果中的多种农药残留量[J]. 分析实验室, 2006, 11: 46-50.  
Wu LH, Li JK, Wu XH. Determination of multi-pesticide residues in apples by gas chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2006, 11: 46-50.
- [7] 林焯, 吉哲蓉, 王焱. 农药产品中多种禁限用农药检测技术研究进展[J]. 吉林农业, 2019, 2: 82-83.  
Lin Y, Ji ZR, Wang Y. Research progress on detection techniques of various prohibited pesticides in pesticide products [J]. *Agric Jilin*, 2019, 2: 82-83.
- [8] 尹建吉, 殷建忠, 邵金良, 等. 高效液相色谱法检测几种蔬菜中啉虫脒农药残留[J]. 现代预防医学, 2012, 39(3): 672-674.  
Yin JJ, Yin JZ, Shao JL, *et al.* Determination of acetamiprid pesticide residue in fresh vegetables by HPLC [J]. *Mod Prev Med*, 2012, 39(3): 672-674.
- [9] 汪霞, 滕岳臻. 气质联用法测定蔬菜中 44 种农药多残留的 QuEChERS 方法研究[J]. 中国医药指南, 2017, 14(5): 30-32.  
Wang X, Teng YZ. Research progress on detection techniques of 44 pesticide residues in vegetables by GC-MS with QuEChERS [J]. *Guide China Med*, 2017, 14(5): 30-32.
- [10] 赵暮雨, 韩芳, 孙锦文, 等. 多壁碳纳米管作为吸附剂的 QuEChERS-气相色谱-四极杆飞行时间质谱快速筛查淡水产品中 145 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 12: 1513-1520.  
Zhao MY, Han F, Sun JW, *et al.* Rapid Screening of 145 pesticide residues in limnetic products by gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry and QuEChERS with multi-walled carbon nanotubes [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 12: 1513-1520.
- [11] 刘真真, 齐沛沛, 王新全, 等. 磁纳米材料净化-超高效液相色谱-串联质谱测定猕猴桃中多农药残留[J]. 色谱, 2016, 8: 762-772.  
Liu ZZ, Qi PP, Wang XQ, *et al.* Determination of pesticide multiresidue in kiwifruit by magnetic nanoparticles adsorbent purification and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 8: 762-772.
- [12] 刘庆斌, 张睿, 王海涛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法对梔子中 11 种有机磷农药残留的检测[J]. 分析测试学报, 2010, 1: 73-76.  
Liu QB, Zhang R, Wang HT, *et al.* Determination of multi-residues of organophosphorus pesticides in gardenia jasminoides ellis by HPLC tandem MS/MS [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 1: 73-76.
- [13] 龚敏, 梁振纲, 孙慧洁. 高效液相色谱-串联质谱法测定槟榔中 9 种有机磷农药残留[J]. 热带农业科学, 2016, 10: 78-82.  
Gong M, Liang ZG, Sun HJ. Determination of residues of nine organophosphorus pesticides in areca catechu linn by HPLC-MS-MS [J]. *Chin J Tropical Agric*, 2016, 10: 78-82.
- [14] 陈晓英, 林钦, 戴明. 超高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 18 种农药残留[J]. 农药, 2018, 57(3): 196-199.  
Chen XY, Lin Q, Dai M. Determination of 18 pesticide residues in cereals by UPLC-MS/MS [J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(3): 196-199.
- [15] 张嘉楠, 曹秀梅, 王爱卿. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 57 种农药残留量[J]. 化学分析计量, 2018, 4(7): 60-65.  
Zhang JN, Cao XM, Wang AQ. Determination of 57 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid

- chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Meterage, 2018, 4(7): 60-65.
- [16] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase [J]. AOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- [17] 陈士恒, 史晓梅, 吕岳文, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联四级杆质谱法快速检测番茄酱中19种常见农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 4: 1128-1136.
- Chen SH, Shi XM, Lv YW, *et al.* Simultaneous determination of 19 common pesticides residues in tomato paste by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, 4: 1128-1136.
- [18] 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[S].
- GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method [S].
- [19] 陈威, 吴军辉, 万娟, 等. QuEChERS-LC-ESI-Q-TOF 快速筛查稻米中59种农药残留[J]. 食品工业, 2018, 1: 321-317.

Chen W, Wu JH, Wan J, *et al.* Rapid screening of 59 pesticide residues in rice by QuEChERS-LC-ESI-Q-TOF [J]. Food Ind, 2018, 1: 321-317.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



石焱芳, 硕士, 讲师, 主要研究方向为食品药品检测。

E-mail: 297507079@qq.com



王 征, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析。

E-mail: wangsyym@tom.com