# QuEChERS-液相串联质谱法快速测定蔬菜水果中 氟吗啉和烯酰吗啉残留量

王岩松 <sup>1\*</sup>, 贺明睿 <sup>2</sup>, 王冬妍 <sup>1</sup>, 罗景阳 <sup>1</sup>, 李兴全 <sup>1</sup>, 袁 帅 <sup>1</sup>, 张宏宏 <sup>1</sup> (1. 沈阳市食品药品检验所, 沈阳 110124; 2. 沈阳化工大学化学工程学院, 沈阳 110142)

**摘 要:目的** 建立基于 QuEChERS 与液相串联质谱(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)联用技术快速测定蔬菜水果中氟吗啉和烯酰吗啉残留量的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取后, 用 QuEChERS 法净化, Symmetry  $C_{18}$  色谱柱分离, LC-MS/MS 外标法定量。**结果** 方法学验证,该方法具有较高的灵敏度,氟吗啉和烯酰吗啉的检出限为  $0.05~\mu$ g/kg,定量限为  $0.1~\mu$ g/kg;在  $0.1~25~\mu$ g/kg 浓度范围,线性相关系数大于等于 0.9963,回收率在 82.4%~106.3%之间,相对标准偏差为 1.5%~8.8%,该方法具有较好的回收率和良好的再现性,满足国家相关标准要求。**结论** 该方法处理过程快速简便,灵敏度高、专属性强。

关键词: QuEChERS; 液相-串联质谱法; 氟吗啉; 烯酰吗啉; 蔬菜水果

# Rapid determination of flumorph and dimethomorph residues in vegetables and fruits by QuEChERS-liquid chromatography tandem mass spectrometry

WANG Yan-Song<sup>1\*</sup>, HE Ming-Rui<sup>2</sup>, WANG Dong-Yan<sup>1</sup>, LUO Jing-Yang<sup>1</sup>, LI Xing-Quan<sup>1</sup>, YUAN Shuai<sup>1</sup>, ZHANG Hong-Hong<sup>1</sup>

(1. Shenyang food and Drug Inspection Institute, Shenyang 110124, China; 2. College of Chenical Engineering Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of flumorph and dimethomorph residues in fruits and vegetables by QuEChERS and liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Methods After extracted by acetonitrile, the samples were purified by QuEChERS method, separated by symmetry  $C_{18}$  column and quantified by LC-MS/MS. Results The high sensitivity of this method was confirmed by methodology. The LOD and LOQ of flumorph and enolomorphine were 0.05  $\mu$ g/kg and 0.1  $\mu$ g/kg, and the linear correlation coefficients were greater than or equal to 0.9963 respectively in the concentration range of 0.1–25  $\mu$ g/kg. The recovery rate was 98.93% to 102.1%, and the relative standard deviation was 1.5%–8.8%. The method had good recovery and reproducibility, and met the requirements of relevant national standards. Conclusion This method has good linear relationship and stability, high recovery and accuracy, and meets the requirements of relevant national standards.

KEY WORDS: QuEChERS; liquid chromatography tandem mass spectrometry; flumorph; dimethomorph;

基金项目: 辽宁省自然科学重点项目(20170520216)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Liaoning (20170520216)

\*通讯作者: 王岩松, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品中多种有机污染物检测方法研究。E-mail: wys5715@126.com

\*Corresponding author: WANG Yan-Song, Ph.D, Senior Engineer, Shenyang food and Drug Inspection Institute, Shenyang 110124, China. E-mail: wys5715@126.com

vegetables and fruits

#### 1 引言

氟吗啉(flumorph)全称为(E,Z)-4-[3-(4-氟苯基)-3-(3,4二甲氧基苯基)丙烯酰]吗啉,我国第一个具有自主知识产权的肉桂酰胺类杀菌剂<sup>[1-3]</sup>。氟吗啉已获中国和美国发明专利(中国专利号: ZL 96115551.5,美国专利号: US6020332),并已于 1999 年商品化。烯酰吗啉(dimethomorph)化学名称为(E,Z)-4-[3-(4-氯苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙烯酰]吗啉,其化学结构与氟吗啉相似,为氟吗啉中的 F 被 Cl 取代的化合物。氟吗啉和烯酰吗啉在我国广泛用于葡萄、黄瓜、番茄、十字花科蔬菜的霜霉病、霜疫霉病、腐霉病、黑胫病等真菌性病害。GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》<sup>[4]</sup>中规定了一些蔬菜水果中氟吗啉和烯酰吗啉的最大残留限量,菠菜中烯酰吗啉的限量为30 mg/kg,香蕉、苹果、桔子、韭菜、小白菜等没有制定相应的限量。

因此急需建立快速科学准确的检测方法,实时监测 蔬菜水果中氟吗啉和烯酰吗啉的残留量。氟吗啉和烯酰吗啉异构体结构示意图见图 1。

目前,杀菌剂残留的检测方法主要为酶联免疫分析法(enzyme-linked immuno sorbent assay, ELISA)<sup>[5,6]</sup>、液相色谱法(high performance liquid chromatography, UPLC)<sup>[7,8]</sup>、气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[9,10]</sup>、液相色谱串联质谱法 (liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)<sup>[11-13]</sup>。ELISA 法操作复杂,周期长,高效液相色谱 - 质 谱 联 用 技 术 (high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS/MS)具有较高的灵敏度,较强的专属性,质谱的二级扫描极大的降低假阳性判定<sup>[14-16]</sup>,而广泛应用在食品中农药残留中多种有机污染物的痕量分析中。本研究基于 QuEChERS 前处理技术,降低实验成本,减少了有机溶剂用量,对环境有益,结合 LC-MS/MS 法建立了一种灵敏、高效、选择性强的快速检测方法。以期为蔬菜水果中氟吗啉和烯酰吗啉残留的

监控提供参考。

## 2 材料与方法

#### 2.1 仪器与试剂

API 4000 串联质谱仪(美国应用生物系统公司); LC 20A 液相色谱仪(日本岛津公司); MV5 平行浓缩仪(莱伯泰科公司); H1750 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); OASIS HLB 固相萃取柱[3 cc/60 mg, 30 μm, 沃特世科技(上海)有限公司]; 净化管 1(900 mg MgSO4, 150 mg PSA, 上海安谱实验科技股份有限公司); 净化管 2(887.2 mg MgSO4, 147.7 mg PSA, 15.1 mg Carbograph, 美国安捷伦公司); 净化管 3(150 mg PSA, 45 mg GCB, 900 mg MgSO4, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

标准物质氟吗啉(98.6%, 沈阳化工研究院); 烯酰吗啉(98%, 德国的 Sigma 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 甲酸、无水硫酸钠(分析纯, 国药集团); 实验 室用水为高纯水。

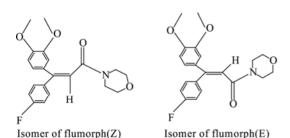
#### 2.2 实验方法

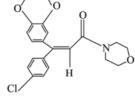
#### 2.2.1 标准溶液的配制

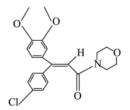
分别准确称取氟吗啉和烯酰吗啉的标准物质 0.0100 g, 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 甲醇溶解定容, 混匀, 配制成 100 mg/L 的标准储备溶液, -18 ℃避光保存。精密量取氟吗 啉和烯酰吗啉储备液 1.0 mL 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 甲醇定容, 配制成 1000 ng/mL 混合中间溶液, -18 ℃避光 保存。

#### 2.2.2 LC 条件

Symmetry  $C_{18}$ 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 3.5 μm); 流动相 A 为水, B 为甲醇, 分别添加 0.1%的甲酸; 线性梯度洗脱程序:  $0\sim1$  min 为 10%B,  $1\sim5$  min 由 10%B 变为 95%B,  $5\sim7$  min 由 80%B 变为 95%B,  $7\sim7.5$  min 由 95%B 变为 10%B,  $7.5\sim10$  min 保持 10%B。流速: 0.3 mL/min。柱温: 35 °C。进样体积 10 μL。







Isomer of dimethomorph(Z)

Isomer of dimethomorph(E)

图 1 氟吗啉和烯酰吗啉的顺反异构体结构图

Fig.1 Molecular structure of the cis-anti isomers of flumorph and dimethomorph

#### 2.2.3 MS/MS 条件

电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI), 正离子 扫描; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 电 喷雾电压(ionspray voltage IS): 5500 V; 雾化气压力: 65 psi (1 psi=6894.76 Pa); 气帘气压力: 15 psi; 辅助气压力: 65 psi; 离子源温度: 550 °C; 定性离子对、定量离子对、碰撞 气能量(collision energy, CE)及去簇电压(declustering potential, DP)见表 1。

#### 2.2.4 前处理方法

称取蔬菜、水果样品可食部分 1.00 kg, 切碎, 混匀, 密封, 作为试样, 标明标记, 供测试。

准确称取试样 5.00 g(精确到 0.01)置于 50 mL 离心管 中, 加入 5 g 氯化钠, 加入 10 mL 乙腈震荡 2 min, 以 4000 r/min 离心 5 min, 有机相层收集于 50 mL 离心管中, 残渣 中再加入 10 mL 乙腈重复提取 1 次合并有机相, 取 10 mL 有机相置于 15 mL PSA/GCB 净化管中, 漩涡混匀, 以 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液于 10 mL 离心管中, 氮气 吹干, 1.0 mL 甲醇溶解, 过 0.22 μm 滤膜后待分析。

#### 结果与分析 3

#### 3.1 LC 条件的优化

#### 3.1.1 流动相的选择及修饰

流动相的选择直接影响目标化合物的分离, 本研究 比较了乙腈-水和甲醇-水为流动相对质谱信号的影响, 以 乙腈-水作为流动相,质谱的信号明显高于甲醇-水,峰形 尖锐对称, 分析物出峰附近没有干扰峰出现。进一步考察 了在乙腈和水中分别添加不同浓度的甲酸(0%、0.1%、 0.2%、0.3%和 0.5%)对质谱信号的影响。采用蠕动泵直接 注射 1000 ng/mL 的氟吗啉和烯酰吗啉中间液(2.2.1), 流速 为 10 μL/min, 同时加载流速 0.3 mL/min 的初始比例流动 相。实验结果表明, 甲酸作为修饰剂时, 氟吗啉和烯酰吗 啉均在甲酸添加量为0.1%时质谱信号最高,而后随着添加 浓度增加信号降低,变化趋势见图 2。本研究的氟吗啉和 烯酰吗啉为偏碱性化合物, 在酸性条件下, 有利于化合物 接受一个H<sup>+</sup>形成[M+H]<sup>+</sup>的分子离子峰,在酸性条件下,正 离子扫描时质谱响应增强。但是酸性过大, 可能抑制质谱 信号。因此,实验选择在流动相中添加 0.1%甲酸以提高质 谱的灵敏度。

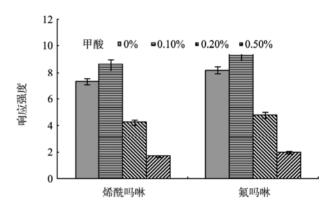


图 2 甲酸对化合物离子化的影响 Fig.2 Influence of formic acid concentration on the ionization efficiency

3.1.2 洗脱程序的优化 氟吗啉和烯酰吗啉是以同分异构体的形式存在。本研 究尝试改变流动相比例及洗脱时间, 完成氟吗啉和烯酰吗 啉的基线分离(见图 3)。结合反相色谱保留机制,极性小的 化合物在色谱柱上保留时间较长, 出峰时间较慢; 极性大 的化合物保留时间短, 出峰时间快。因此推测, 在色谱图 上保留时间为 28.30 min 的异构体是氟吗啉(E), 保留时间 为 27.87 min 的异构体是氟吗啉(Z), 保留时间为 29.78 min 的异构体为烯酰吗啉(E), 保留时间为 29.25 min 的异构体 为烯酰吗啉(Z)(详见图 3)。

表 1 氟吗啉和烯酰吗啉的质谱参数 Table 1 MS/MS parameters for determination of flumorph and dimethomorph

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞气能量/eV
		301.2*	81	29.1
烯酰吗啉 dimethomorph (Z, E)	388.2	165.2	81	44.0
1 ( ) /		114.2	81	47.1
氟吗啉 flumorph (Z, E)		285.1*	81	34.1
	372.1	165.0	81	45.0
		114.2	81	32.5

注: "\*"为定量离子。

氟吗啉和烯酰吗啉顺反异构体异构体的结构不稳定, 存在反式异构体向顺式异构体转化的现象,以单一异构体 定量,会导致结果不准确,因此本文采用异构体总和的方 式定量,不考虑异构体间的基线分离情况下,对色谱条件 进行了进一步优化, 洗脱时间从 35 min 缩短到 10 min, 既 缩短了实验周期, 又减少了有机溶剂的用量, 对环保有益。优化后的 MRM 色谱图详见图 4。

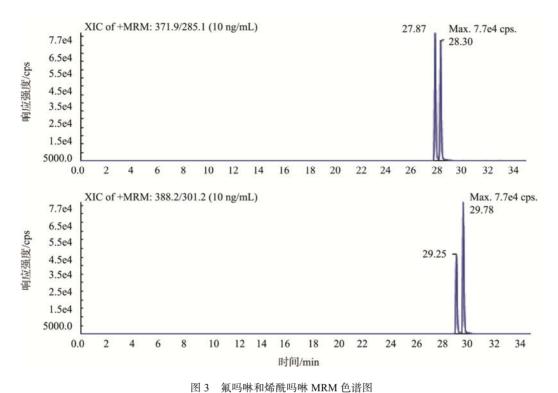


Fig.3 Representative MRM chromatograms of flumorph and dimethomorph

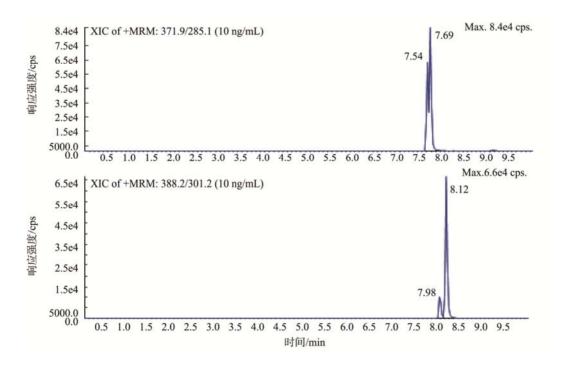


图 4 氟吗啉和烯酰吗啉 MRM 色谱图(未基线分离) Representative MRM chromatograms of flumorph and dimethomorph without baseline separation

#### 3.2 MS/MS 条件的优化

首先,考察正、负 2 种扫描方式对质谱信号的影响。 负离子扫描时,化合物适合在离子源内失去一个[H]<sup>†</sup>离子 化,形成分子离子峰[M-H]<sup>\*</sup>。正离子扫描时,化合物适合接 受一个[H]<sup>†</sup>离子化,形成分子离子峰[M+H]<sup>†</sup>。采用蠕动泵 以 20 µL/min 的流速注射 1000 ng/mL 的氟吗啉和烯酰吗啉 混合中间液(2.2.1)进入离子源,比较正、负离子扫描质谱强 度,氟吗啉和烯酰吗啉均在正离子扫描时出现较强的分子 离子峰[M+H]<sup>†</sup>和[M+Na]<sup>†</sup>,负离子扫描时未出现分子离子 峰。因此本研究选择正离子扫描方式,[M+Na]<sup>†</sup>结构不够稳 定,因此选择[M+H]<sup>†</sup>为化合物的母离子碎片峰。

通过调节碰撞能打碎母离子,形成子离子碎片,子离子扫描确定化合物的子离子碎片,氟吗啉的子离子碎片为 m/z 285.1、114.2 和 165.0。选择丰度最高,干扰最小的离子与母离子组成定量离子对,氟吗啉的定量离子对为 372.1 > 285.1,氟吗啉的定性离子对为 372.1 > 114.2,372.1 > 165.0;烯酰吗啉的子离子碎片为 301.2、165.2 和 139.0(见图 5),定量离子对为 388.2 > 301.2;选择丰度比较高 2 个的离子对作为定性离子对,烯酰吗啉的定性离子对为 388.2 > 139.0,388.2 > 165.2,优化各离子对的质谱参数

碰撞能、去簇电压、雾化气压力、辅助气压力、离子源温度等。分析物的质谱优化条件见表 1。图 5 为最佳色谱质谱条件下,小白菜中添加分析物浓度为 0.5 μg/kg 的 MRM 色谱图。

#### 3.3 QuEChERS 条件的优化

以小白菜、韭菜、菠菜、桔子、苹果、香蕉为基质,比较了3种净化管对净化效果的影响如表2。在6种基质空白提取液中添加0.5 μg/kg的氟吗啉和烯酰吗啉,经净化管净化后直接过膜上机测定,考察对回收率的影响及色素的去除情况。

其中净化管 2 和净化管 3 对于绿叶菜类的色素净化较好,净化管 1 效果不明显;对于水果类产品的色素净化效果,3 种净化管效果均不明显。图 6 为以小白菜为基质,添加混合分析物不经净化与 3 种净化管净化后的效果对比照片。

3种净化管均能起到去除部分杂质及有机干扰物的性质,在目标化合物出峰附近未出现干扰峰。净化管 2 和净化管 3 装有少量石墨化碳黑,具有较强的吸附有机干扰物的能力,但是石墨化碳黑过量会吸附部分目标物,净化管 3 的回收率略低于净化管 1 和净化管 2,净化管 1 和净化管 2 的平均回收率相差不大。

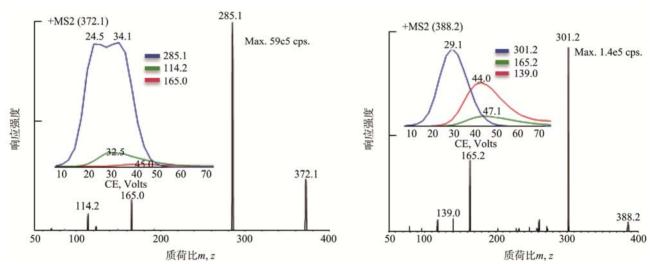


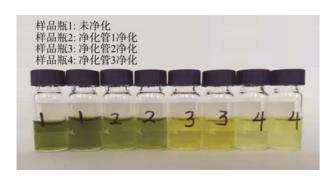
图 5 氟吗啉和烯酰吗啉子离子扫描质谱图

Fig.5 The fragment ion scanning mass spectrometry of flumorph and dimethomorph

表 2 不同净化管的提取回收率

Table 2 Extraction recovery rate of different purification tubes

不同基质 —	净化管 1 回收率/%		净化管 2 回收率/%		净化管 3 回收率/%	
	氟吗啉	烯酰吗啉	氟吗啉	烯酰吗啉	氟吗啉	烯酰吗啉
小白菜	86.4	89.7	92.8	90.6	75.9	77.9
韭菜	85.5	80.9	86.8	88.5	78.9	80.4
菠菜	90.6	95.4	83.6	88.9	83.5	86.9
桔子	87.9	89.4	85.8	86.9	87.9	86.7
苹果	92.6	87.9	90.3	95.6	84.7	83.2
香蕉	86.5	88.9	90.2	89.6	89.6	85.4
平均值	88.2	88.7	88.2	90.0	83.4	83.4



注: 净化管 1(tube1): MgSO<sub>4</sub> 900 mg, PSA 150 mg; 净化管 2(tube2): MgSO<sub>4</sub> 887.2 mg, PSA 147.7 mg, Carbograph 15.1 mg;

净化管 3(tube3): MgSO<sub>4</sub> 900 mg, PSA 150 mg, GCB 45 mg。 图 6 不同净化管净化效果

Fig.6 Purification effect of different purification tubes

净化管 1 和净化管 2 的净化回收率高于净化管 3, 而净化管 2 和净化管 3 去除色素等的效果较好。大量色素等有机物的存在会污染离子源影响质谱信号,同时可能会增大基质效应的影响。因此,综合上述分析,选择净化管 2 用于实验中的净化过程。

### 3.4 QuEChERS 与 SPE 的比较

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》中净化过程 采用了 SPE 法,净化前需经过乙腈提取后旋转蒸发,试样中残留水分与乙腈混溶不易挥发,蒸馏瓶中容易残留目标物可能会导致回收率偏低,并且操作过程复杂。 QuEChERS 法中 NaCl 的加入可以通过盐析降低一部分水分的引入,同时净化管中吸附剂 MgSO4可以吸收试样中的一部分水分,有效减少试样中水分对实验结果的影响。能达到去除杂质和色素等有机干扰物,实现净化的目的同时降低仪器污染。本研究提取净化过程回收率明显高于 SPE 法,操作简便减少有机溶剂的使用量,如表 3。

#### 3.5 方法的分析性能

#### 3.5.1 检出限、定量限及线性范围

小白菜、韭菜、菠菜、桔子、苹果、香蕉空白提取液中添加少量氟吗啉和烯酰吗啉标准溶液使其浓度为 $0.05~\mu g/kg$ ,信噪比S/N>3;浓度为 $0.1~\mu g/kg$ ,信噪比S/N>10,因此氟吗啉和烯酰吗啉检出限为 $0.05~\mu g/kg$ ,定量限为 $0.1~\mu g/kg$ 。图7~为小白菜基质的定量限色谱图。

采用方法 **QuEChERS** SPE\* 操作过程 提取、净化 提取、浓缩、净化 有机溶剂使用量 20 mL 乙腈 近 50 mL 乙腈 耗时 1 h 2.5 h 小白菜 小白菜 苹果 其质 苹果 氟吗啉 92.8 90.6 75.6 78.4 净化提取回收率/% 烯酰吗啉 89.7 95.6 80.5 76.3

表 3 QuEChERS 与 SPE 处理过程和效果的比较 Table 3 The comparison of QuEChERS and SPE

注: \*参照国家标准 GB/T 20769-2008 中 SPE 过程。

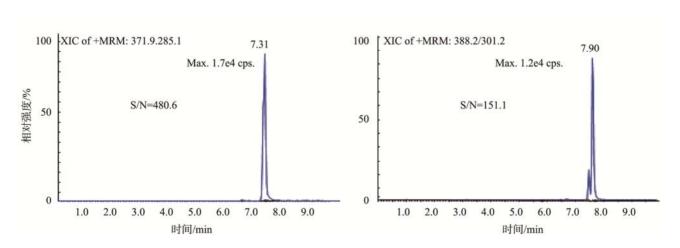


图 7 小白菜空白中添加 0.1g/kg 氟吗啉和 烯酰吗啉的 MRM 色谱图 Fig.7 The MRM chromatogram of flumorph and dimethomorph spiked in cabbage blank(0.1g/kg)

分别取 5 组小白菜、韭菜、菠菜、桔子、苹果、香蕉空白中添加一定量的氟吗啉和烯酰吗啉工作液,配制氟吗啉和烯酰吗啉浓度为 0.1、0.2、1.0、5.0、25  $\mu$ g/kg 的标准系列,按 2.2.4 步骤进行操作,以氟吗啉与烯酰吗啉的峰面积比值 A 为 纵坐标,以质量浓度  $C(\mu$ g/kg)为横坐标,绘制校正曲线。回归方程及相关系数(r)见表 4,满足国家标准 GB/T 27404-2008 附表 F.2 的相关要求 $(r \ge 0.99)$ 。综上所述,氟吗啉和烯酰吗啉在  $0.1 \sim 25$   $\mu$ g/kg 浓度范围具有良好的线性关系。

#### 3.5.2 回收率和精密度

称取不同基质的空白样品各 5.00 g, 分别添加一定

量的氟吗啉和烯酰吗啉标准溶液,使其浓度为 0.5、2.0 和 5.0 µg/kg,按 2.2.4 步骤进行操作,每个浓度重复测定 6 次,如表 5 所示,回收率为 82.4%~106.3%,相对标准偏差为 1.5%~8.8%,满足国家标准 GB/T 27404-2008 附表 F.1 对于方法回收率的要求(分析物浓度  $X \le 100$  µg/kg,回收率在 60%~120%之间),F.3 对于精密度的要求(分析物浓度 X 为 10 µg/kg,实验室内最大变异系数不许超过 21%)。实验结果表明,所建立方法具有较好的回收率和良好的再现性。

表 4 线性回归方程和相关系数 Table 4 Linear regression equations and correlation coefficients

		9 1				
<b>#</b> F.74	线性范围	线性[	回归方程	相关系数(r)		
基质名称	$/(\mu g/kg)$	氟吗啉	烯酰吗啉	氟吗啉	烯酰吗啉	
小白菜	0.1~25	Y=0.24X+0.0194	Y=0.34X+0.0194	0.9963	0.9978	
韭菜	0.1~25	<i>Y</i> =0.31 <i>X</i> +0.0511	<i>Y</i> =0.25 <i>X</i> +0.0194	0.9979	0.9991	
菠菜	0.1~25	<i>Y</i> =0.26 <i>X</i> +0.0863	<i>Y</i> =0.37 <i>X</i> +0.0156	0.9990	0.9993	
桔子	0.1~25	<i>Y</i> =0.35 <i>X</i> +0.0384	<i>Y</i> =0.42 <i>X</i> +0.0534	0.9991	0.9997	
苹果	0.1~25	<i>Y</i> =0.35 <i>X</i> +0.0765	<i>Y</i> =0.31 <i>X</i> +0.0378	0.9988	0.9987	
香蕉	0.1~25	<i>Y</i> =0.28 <i>X</i> +0.0432	<i>Y</i> =0.24 <i>X</i> +0.0264	0.9992	0.9990	

表 5 相对回收率和精密度试验结果(n=6)
Table 5 Mean recoveries and precision for the analytical
procedure(n=6)

样品	添加	回耳	<b>女率/%</b>	RSD/%		
基质	水平/ (µg/kg)	氟吗啉	烯酰吗啉	氟吗啉	烯酰吗啉	
	0.5	105.2	101.3	7.5	3.8	
小白菜	2.0	94.6	100.0	5.4	5.7	
	5.0	93.4	94.5	5.9	5.6	
	0.5	93.7	99.8	6.3	2.8	
韭菜	2.0	90.7	91.2	5.8	5.5	
	5.0	104.7	97.6	8.0	1.5	
	0.5	95.1	89.6	4.5	7.6	
菠菜	2.0	101.3	96.3	2.4	4.5	
	5.0	106.3	89.5	6.8	2.7	
	0.5	97.6	94.1	3.9	8.6	
桔子	2.0	90.2	89.6	8.6	7.6	
	5.0	104.7	99.0	1.7	4.5	
	0.5	98.9	98.3	3.1	3.8	
苹果	2.0	94.6	98.1	5.7	5.9	
	5.0	95.8	100.3	2.6	4.9	
	0.5	99.1	102.5	8.0	7.8	
香蕉	2.0	100.9	82.4	3.4	8.8	
	5.0	93.4	91.7	7.9	3.4	

#### 3.5.3 方法的稳定性

称取 3 份不同基质的空白样品各 5.00 g, 分别添加一定量的氟吗啉和烯酰吗啉标准溶液, 使其浓度为 5.0 μg/kg, 5、10 和 24 h 后按 2.2.4 步骤进行操作, 重复 6 次, 3 个时间段平均回收率变化较小, 平均回收率为 89.3%~102.5%, 并且具有较好的精密度, RSD 为 < 10.3%。表明本方法在 24 h 内具有较好的稳定性。

#### 3.5.4 基质效应的影响

取 3 份不同基质的空白样品 5.00 g, 按照 2.2.4 步骤操作, 0.98 mL 甲醇定容后添加 10 μL 氟吗啉和烯酰吗啉的中间液(2.2.1), 其浓度为 10 ng/mL, 混匀后上机测定, 测定结果平均值与理论值的差除以理论值再乘以 100%即为基质效应影响程度。小白菜、韭菜、菠菜、桔子、苹果和香蕉基质效应结果详见表 6。氟吗啉和烯酰吗啉在 6 种基质中均为中性基质抑制效应(20%~50%), 烯酰吗啉除在韭菜基质中表现为中性基质抑制效应(20%~50%), 烯酰吗啉除在韭菜基质中表现为中性基质抑制效应外, 在其他 5 种基质中均表现为弱基质抑制效应(-20%~20%), 为消除基质效应对定量结果的影响,实验采用了基质匹配曲线定量的方法降低基质效应的影响。

#### 3.6 实际样品的测定

本文所研究的 3 种蔬菜和 3 种水果在 GB 2763-2019 中只规定了菠菜中烯酰吗啉的限量为 30 mg/kg, 氟吗啉没有相关的限量标准。所检测样品中氟吗啉的检出率较高为76.7%,烯酰吗啉的检出率为 56.7%,小白菜 5 号样品中氟

吗啉含量最高,为  $2650.0 \,\mu g/kg$ ,韭菜 5 号样品烯酰吗啉含量最高,为  $6100.0 \,\mu g/kg$ 。如果参照韭葱中烯酰吗啉的限量标准  $0.8 \, mg/kg$ ,韭菜 5 号样品中烯酰吗啉超限量标准  $7.6 \, mg/kg$ 

倍,因此韭菜中烯酰吗啉残留量存在较大风险。表 7 为 30 批样品中氟吗啉和烯酰吗啉残留量,图 8 为韭菜 2 号样品中氟吗啉和烯酰吗啉的 MRM 色谱图。

第11卷

表 6 不同基质信号增强、抑制的百分比 Table 6 Percentage of signal suppression or enhancement for different sample matrix

分析物	小白菜	韭菜	菠菜	桔子	苹果	香蕉
氟吗啉	-39.6%	-33.5%	-25.2%	-30.3%	-29.2%	-33.5%
烯酰吗啉	-15.4%	-20.6%	-12.7%	-18.2%	-3.6%	-6.9%

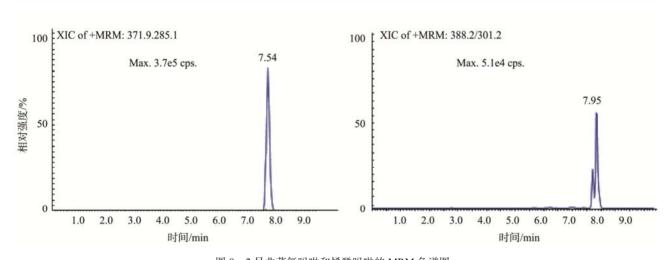


图 8 2 号韭菜氟吗啉和烯酰吗啉的 MRM 色譜图 Fig.8 The MRM chromatogram of flumorph and dimethomorph in Leek sample No.2

表 7 实际样品检测结果(μg/kg)
Table 7 Test results of actual samples (μg/kg)

样品名	称	氟吗啉	烯酰吗啉	样品名	称	氟吗啉	烯酰吗啉
	1#	4.4	2.2		1#	1.0	1.43
	2#	33.8	7.5		2#	1520.0	45.3
小白菜	3#	1.4	220.0	韭菜	3#	2530.0	< 0.1
	4#	1.4	7.6		4#	< 0.1	< 0.1
	5#	1.5	2650.0		5#	< 0.1	6100.0
	1#	0.7	384.0		1#	0.3	12.6
	2#	0.8	1.7		2#	0.4	13.5
菠菜	3#	0.8	246.0	桔子	3#	1.5	3.1
	4#	6.2	< 0.1		4#	1.6	3.4
	5#	1.2	1.5		5#	1.8	3.8
	1#	2.6	< 0.1		1#	< 0.1	< 0.1
	2#	2.4	< 0.1		2#	< 0.1	< 0.1
苹果	3#	2.4	< 0.1	香蕉	3#	< 0.1	< 0.1
	4#	2.4	< 0.1		4#	< 0.1	< 0.1
	5#	2.3	< 0.1		5#	< 0.1	< 0.1

#### 4 结 论

应用液质联用技术与 QuEChERS 法相结合建立了蔬菜水果中氟吗啉和烯酰吗啉残留量的快速检测方法。经方法学验证,方法的线性关系、回收率、精密度等均满足国家标准 GB/T 27404-2008 对于确证方法的相关要求。该方法具有稳定性和再现性;通过基质匹配曲线定量法降低了基质效应对方法准确性的影响。应用该方法对 30 批蔬菜水果样品进行了检测,部分蔬菜样品中氟吗啉和烯酰吗啉残留量偏高,需要进一步风险评估研究。

#### 参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全 杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. Liu CL. World pesticide encyclopedia fungicide [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] 王海霞, 于亮, 赵欣昕, 等. 氟吗啉 Z、E 异构体不同 pH 值水中平衡溶解度的测定[J]. 农药, 2012, 51(1): 14–16.

  Wang HX, Yu L, Zhao XX, et al. Determination of equilibrium solubility of flumorph (Z/E isomer) in water of different pH [J]. Acrochemicals, 2012, 51(1): 14–16.
- [3] Calza P, Massolino C, Pelizzetti E. Photo-induced transformation of hexaconazole and dimethomorph over TiO2 suspension [J]. J Photochem Photobiol A, 2008, 200: 356–363.
- [4] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [5] Giraudi G, Rosso I, Baggiani C, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for benalaxyl and its application to the analysis of water and wine [J]. Anal Chim Acta, 1999, 392: 85–94.
- [6] Baggiani C, Baravalle P, Giraudi G, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction method for the high-performance liquid chromatographic analysis of fungicide pyrimethanil in wine [J]. J Chromatogr A, 2007, 1141: 158–164.
- [7] 张佳音, 王越. 高效液相色谱法同时测定蔬果中 6 种农药残留方法确认 [J]. 吉林农业, 2019, (24): 52.

  Zhang JY, Wang Y. Determination of six pesticide residues in fruits and vegetables by HPLC [J]. Jilin Agric, 2019, (24): 52.
- [8] 刘铭扬, 冯敏铃, 邹学仁, 等. 超高效液相色谱-紫外法测定火龙果中 多菌灵农药残留[J]. 现代农业科技, 2019, (5): 108–109, 117. Liu MY, Feng ML, Zhou XR, *et al.* Determination of carbendazim residues in pitaya by ultra performance liquid hromatography with UV
- [9] 孙大江,任丹丹,陈修红,等. 固相萃取-气相色谱法测定桑葚等浆果中百菌清、腐霉利和联苯菊酯 3 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报、2019、10(17): 5908-5912。

detection [J]. Mod Agric Sci Technol, 2019, (5): 108-109, 117.

Sun DJ, Ren DD, Chen XH, et al. Determination of photinia, carcinomycin and permethrin residue in mulberry and other berries by

- solid phase extraction-gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5908–5912.
- [10] 李皓. QuEChERS-气相色谱/质谱法检测香椿等芽菜类蔬菜中 5 种酰胺 类杀菌剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5878–5883. Li H. Determination of 5 kinds of amides in vegetables such as Toona by QuEChERS-gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5878–5883.
- [11] 段婷婷, 张盈, 魏进, 等. 超高效液相色谱-串联质谱快速检测精米、玉米与土豆样品中噻呋酰胺残留[J]. 分析测试学报, 2014, 33(5): 598-601.
  - Duan TT, Zhang Y, Wei J, *et al.* Determination of thifluzamide residues in rice, corn and potato using UPLC-MS/MS [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(5): 598–601.
- [12] 钱程, 吴琼, 吕岱竹, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豇豆中溴 氰虫酰胺等 5 种农药残留[J]. 农药学学报, 2014, 16(5): 594–599. Qian C, Wu Q, Lv DZ, et al. Using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to analyze 5 pesticide residues in cowpea [J]. Chin J Pestic Sci, 2014, 16(5): 594–599.
- [13] 韩何丹, 佘永新, 贺永娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同步检测大麦产品中唑啉草酯、炔草酯及解毒喹的残留量[J]. 食品科学, 2020, 41(6): 292-297.
  - Han HD, She YX, He YJ, *et al.* Simultaneous determination of pinoxaden and clodinafop-propargyl and cloquintocet-mexyl residues in barley by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2020, 41(6): 292–297.
- [14] Banerjee K, Oulkar DP, Dasgupta S, et al. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2007, 1173: 98–109.
- [15] Baugros JB, Giroud B, Dessalces G, et al. Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples [J]. Anal Chim Acta, 2008, 607: 191–203.
- [16] 王岩松,杨春晖,张春野,等.高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜和水果中氟吗啉的残留量[J].分析化学,2012,40(2):286-291.
  - Wang YS, Yang CH, Zhang CY, et al. determination of flumorph residues in vegetables and fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(2): 286–291.

(责任编辑: 于梦娇)

#### 作者简介

王岩松,博士,高级工程师,主要研究方向为食品中多种有机污染物检测方法研究。

E-mail: wys5715@126.com