

# 超高效液相色谱-串联质谱法检测植物源加工食品中农药残留

刘 瑜\*, 张 彤, 杨 潇, 李晓东, 姜玲玲, 金 雁, 姜 莉

(沈阳海关, 沈阳 110179)

**摘 要:** **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法检测植物源加工食品中 35 种农药残留的方法。**方法** 样品经乙腈提取, QuEChERS 方法净化, 用 Shim-pack GIST C<sub>18</sub> 色谱柱分离, 以乙腈和 0.1% 甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱, 电喷雾正离子/负离子模式电离, 多反应监测扫描模式检测, 外标法定量。**结果** 35 种化合物在 0.002~0.2 µg/mL 范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数(*r*)均大于 0.990。检出限为 0.04~3.43 µg/kg, 苹果泥样品中平均加标回收率为 62%~97%, 相对标准偏差为 2.4%~9.1%。**结论** 本方法重现性好, 回收率高, 可实现植物源加工食品中 35 种农药残留的同时定性、定量分析。

**关键词:** 植物源加工食品; 农药残留; 超高效液相色谱-串联质谱法

## Determination of pesticide residues in processed foods of plant origin by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

LIU Yu\*, ZHANG Tong, YANG Xiao, LI Xiao-Dong, JIANG Ling-Ling, JIN Yan, JIANG Li

(Shenyang Customs District, Shenyang 110179, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of 35 pesticide residues in processed food of plant origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, purified by QuEChERS method, and separated with Shim-pack GIST C<sub>18</sub> chromatographic column for gradient elution using acetonitrile and 0.1% formic acid aqueous solution as mobile phase, ionized by electrospray positive/negative ion mode, detected by multiple reaction monitoring scanning mode and quantified by external standard method. **Results** A total of 35 kinds of compounds had good linear relationships in the range of 0.002–0.2 µg/mL, and the correlation coefficients were larger than 0.990. The limits of detection were 0.04–3.43 µg/kg. The average standard recoveries of apple puree were 62%–97% and the relative standard deviations were 2.4%–9.1%. **Conclusion** This method has good reproducibility and high recovery rates. It can realize the simultaneous qualitative and quantitative analysis of 35 pesticide residues in processed food of plant origin

**KEY WORDS:** processed food of plant origin; pesticide residues; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划项目(20180551238)

Fund: Supported by Liaoning Provincial Natural Science Foundation Guidance Program Project(20180551238)

\*通讯作者: 刘瑜, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: liuyu-0117@163.com

\*Corresponding author: LIU Yu, Senior Engineer, Shenyang Customs District, No.106, Dong Binhe Road, Shenhe District, Shenyang 110016, China. E-mail: liuyu-0117@163.com

## 1 引言

农药在农业生产中有着举足轻重的作用, 到目前为止大约有上千种农药被广泛使用于农业病虫害防治。为了保障老百姓的食品安全, 在市场抽检中, 例如一个西红柿样品, 需要筛查约几十种农药。虽然目前各国都致力于研究高效、低毒的农药, 但是农药过度使用的情况仍然十分普遍。农药的不合理使用, 会通过食物链以残留的方式进入人体, 危害人类健康。因此建立高效的检测方法以控制农药残留对人体的危害是非常必要的, 常用的检测技术有气相色谱法、气质联用法<sup>[1-3]</sup>, 近年来液质联用技术也常用于农药多残留检测。目前, 文献报道的农药的检测方法, 大多针对水果、蔬菜等简单基质<sup>[4-13]</sup>, 属于初级农产品, 基质相对简单, 而对于加工后的植物源性食品中农药检测的文献报道很少<sup>[14,15]</sup>。由于植物源性加工食品, 例如苹果泥、草莓酱、香菇酱等, 在加工过程中往往加入很多辅料和添加剂, 因而与水果、蔬菜等植物源性样品相比, 基质更为复杂, 基质效应对液相色谱串联质谱仪的影响很大, 基质效应产生的原因为待测组分与样品中的基质成分离子化过程的竞争, 其竞争结果会显著降低或增加目标离子的生成效率及离子强度, 进而影响测量结果的精密度和准确度<sup>[14,15]</sup>。在农药检测过程中需要根据样品的基质特性建立适宜的检测方法。

本研究着眼于研究植物源性加工食品中农药检测的样品前处理方法及仪器分析方法, 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定植物源加工食品中常见的 35 种农药残留检测方法, 为植物源加工食品的日常监管提供方法参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

LCMS-8060 液质联用仪(日本岛津公司); BSA822 电子分析天平(感量 0.01 g, 德国 Sartorius 公司); NR-2 强力振荡器(日本 Taitec 公司); Z36HK 高速离心机(德国 Hermle 公司)。

甲酸、乙腈(色谱纯, 美国 Dikma 公司); 硫酸镁、柠檬酸钠柠檬酸氢二钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

标准品: 氧乐果、乙酰甲胺磷、水胺硫磷、丙溴磷、乐果、甲萘威、灭多威、苯醚甲环唑、氟啶脲、除虫脲、甲霜灵、灭蝇胺、茚虫嗪、霜霉威、氯吡啶、敌百虫、辛硫磷、多菌灵、吡虫啉、啉虫脒、吡蚜酮、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、烯酰吗啉、咪鲜胺、噻虫嗪、吡啶醚菌酯、异丙威、虫酰肼、阿维菌素、异菌脲、倍硫磷、蝇毒磷、甲基异柳磷、二甲戊灵、灭幼脲(100 µg/mL, 1 mL, 农业部环境保护科研监测所)。

苹果泥、草莓酱、香菇酱等 20 余种植物源加工食品均为市场抽检样品。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品前处理

称取 10.0 g 试样, 置于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈溶液、4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠及 1 颗陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 剧烈振荡 1 min 后 8000 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 885 mg 硫酸镁、150 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、15 mg 石墨化炭黑(graphitizing of carbon black, GCB)的 15 mL 离心管中, 振荡 1 min 后 8000 r/min 离心 5 min。取上清液过 0.22 µm 滤膜, 待测。

#### 2.2.2 仪器条件

##### (1) 色谱条件

色谱柱: Shim-pack GIST C<sub>18</sub> 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 µm); 流速: 0.35 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样体积: 1 µL; 流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为乙腈, 梯度洗脱程序: 0 min, 85% A; 1 min, 85% A; 12 min, 5% A; 13 min, 5% A; 14 min, 85% A; 16 min, 85% A。

##### (2) 质谱条件

电离方式: ESI+/ESI-; 接口电压: 4 kV; 加热块温度: 400 °C; 接口温度: 300 °C; DL 温度: 250 °C; 雾化气流量: 3.0 L/min; 干燥气流量: 10.0 L/min; 加热气流量: 10.0 L/min; 检测模式: 多反应监测。所测定的各化合物的保留时间(retention time, RT)、母离子(Q1)、子离子(Q3)、Q1 预杆电压(Q1 Pre)、碰撞能量(collision energy, CE)及 Q3 预杆电压(Q Pre)见表 1。

## 3 结果与分析

### 3.1 前处理方法优化

#### 3.1.1 净化方式的选择

比较了 QuEChERS、GCB/NH<sub>2</sub> 固相萃取柱 2 种净化方式, 结果表明 QuEChERS 方法与 GCB/NH<sub>2</sub> 固相萃取柱相比, 提高了甲萘威、啉虫脒、虫酰肼、异菌脲等化合物的回收率, 35 种农药的回收率均在 60% 以上, 因此选择 QuEChERS 前处理方法, 2 种前处理方法的回收率比较见表 2。

#### 3.1.2 复溶试剂的选择

比较了乙腈-水(1:1, V:V)和 100% 乙腈两种复溶试剂, 结果二甲戊灵、氟啶脲、啉虫脒、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐等部分农药在复溶试剂为 100% 乙腈时回收率显著提高, 因此选取 100% 乙腈作为复溶试剂, 回收率比较见表 2。

表 1 各化合物的质谱参数  
Table 1 Mass spectrum parameters of compounds

| 化合物   | 保留时间<br>/min | 母离子<br>/amu | 子离子<br>/amu | Q1 预杆<br>电压/V | 碰撞能量/V | Q3 预杆<br>电压/V | 化合物             | 保留时间/min | 母离子/amu | 子离子/amu | Q1 预杆<br>电压/V | 碰撞能量/V | Q3 预杆<br>电压/V |
|-------|--------------|-------------|-------------|---------------|--------|---------------|-----------------|----------|---------|---------|---------------|--------|---------------|
| 氧乐果   | 1.13         | 213.8       | 125.00*     | -22           | -22    | -23           | 吡虫啉             | 3.81     | 255.8   | 209*    | -19           | -16    | -23           |
|       |              | 213.8       | 109.00      | -22           | -27    | -20           |                 |          | 255.8   | 175.1   | -19           | -20    | -19           |
| 乙酯甲胺磷 | 1.03         | 184.20      | 143.00*     | -20           | -8     | -15           | 啉虫脒             | 4.25     | 222.8   | 126*    | -16           | -16    | -30           |
|       |              | 184.20      | 95.00       | -20           | -23    | -16           |                 |          | 222.8   | 90      | -16           | -25    | -30           |
| 水胺硫磷  | 7.75         | 291.00      | 231.00*     | -20           | -15    | -24           | 啉螨灵             | 11.86    | 365.1   | 309.1*  | -26           | -13    | -22           |
|       |              | 291.00      | 121.00      | -22           | -30    | -22           |                 |          | 365.1   | 147.1   | -26           | -25    | -26           |
| 丙溴磷   | 10.34        | 312.10      | 236.10*     | -23           | -15    | -25           | 甲氨基阿维菌<br>素苯甲酸盐 | 8.93     | 886.60  | 158.15* | -24           | -40    | -28           |
|       |              | 312.10      | 270.00      | -23           | -13    | -29           |                 |          | 886.60  | 126.30  | -24           | -40    | -28           |
| 乐果    | 4.14         | 372.90      | 302.80*     | -18           | -19    | -30           | 烯酰吗啉            | 7.66     | 388.1   | 301*    | -19           | -20    | -21           |
|       |              | 372.90      | 345.00      | -18           | -12    | -24           |                 |          | 388.1   | 165     | -19           | -34    | -30           |
| 甲萘威   | 6.60         | 230.00      | 198.95*     | -26           | -9     | -21           | 咪鲜胺             | 8.85     | 375.8   | 308*    | -18           | -13    | -22           |
|       |              | 230.00      | 125.00      | -26           | -22    | -22           |                 |          | 375.8   | 70.1    | -18           | -26    | -29           |
| 灭多威   | 2.33         | 202.05      | 145.05*     | -22           | -9     | -26           | 噻虫嗪             | 2.87     | 291.7   | 211.1*  | -14           | -13    | -15           |
|       |              | 202.05      | 127.05      | -22           | -27    | -22           |                 |          | 291.7   | 132     | -14           | -23    | -24           |
| 苯醚甲环唑 | 9.41         | 163.1       | 88*         | -18           | -8     | -16           | 吡啶醚菌酯           | 9.83     | 387.9   | 194*    | -19           | -13    | -21           |
|       |              | 163.1       | 106.1       | -18           | -10    | -19           |                 |          | 387.9   | 163.1   | -19           | -25    | -30           |
| 氟啶脲   | 11.28        | 406.1       | 251.00*     | -30           | -25    | -27           | 异丙威             | 7.14     | 194.1   | 95*     | -21           | -14    | -17           |
|       |              | 406.1       | 337.05      | -30           | -17    | -24           |                 |          | 194.1   | 137.1   | -22           | -10    | -14           |
| 除虫脲   | 8.70         | 311.1       | 158.1*      | -12           | -16    | -30           | 虫酰肼             | 9.20     | 353     | 133.1*  | -17           | -25    | -25           |
|       |              | 311.1       | 113.1       | -12           | -54    | -23           |                 |          | 353     | 297     | -17           | -8     | -19           |
| 甲霜灵   | 6.81         | 279.9       | 220.2*      | -14           | -15    | -24           | 阿维菌素            | 11.35    | 890.7   | 305.1*  | -24           | -28    | -15           |
|       |              | 279.9       | 248         | -14           | -12    | -24           |                 |          | 890.7   | 567.4   | -24           | -15    | -28           |
| 灭蝇胺   | 0.74         | 167         | 68.05*      | -28           | -34    | -28           | 异菌脲             | 8.70     | 330     | 245*    | -24           | -16    | -30           |
|       |              | 167         | 60.1        | -20           | -20    | -24           |                 |          | 330     | 287.9   | -22           | -13    | -32           |
| 莠灭净   | 6.90         | 228.1       | 186.1*      | -30           | -18    | -19           | 倍硫磷             | 9.73     | 279.2   | 169.1*  | -30           | -17    | -18           |
|       |              | 228.1       | 68.1        | -30           | -39    | -27           |                 |          | 279.2   | 247.1   | -30           | -12    | -18           |

续表 1

| 化合物 | 保留时间<br>/min | 母离子<br>/amu | 子离子<br>/amu | Q1 预杆<br>电压/V | 碰撞能量/V | Q3 预杆<br>电压/V | 化合物   | 保留时间/min | 母离子/amu | 子离子/amu | Q1 预杆<br>电压/V | 碰撞能量/V | Q3 预杆<br>电压/V |
|-----|--------------|-------------|-------------|---------------|--------|---------------|-------|----------|---------|---------|---------------|--------|---------------|
| 霜霉威 | 1.26         | 189.2       | 102*        | -30           | -20    | -23           | 蝇毒磷   | 9.80     | 363     | 227*    | -18           | -26    | -23           |
|     |              | 189.2       | 74          | -30           | -26    | -29           |       |          | 363     | 307.1   | -18           | -18    | -21           |
| 氯吡啶 | 6.61         | 248         | 129*        | -26           | -16    | -24           | 甲基异柳磷 | 9.87     | 332.1   | 231*    | -23           | -14    | -25           |
|     |              | 248         | 93          | -26           | -35    | -20           |       |          | 332.1   | 121.1   | -23           | -33    | -22           |
| 敌百虫 | 3.22         | 256.9       | 127*        | -13           | -19    | -24           | 二甲戊灵  | 11.30    | 282     | 212.1*  | -28           | -12    | -24           |
|     |              | 256.9       | 109         | -13           | -35    | -20           |       |          | 282     | 194.1   | -28           | -17    | -21           |
| 辛硫磷 | 10.19        | 299         | 77.1*       | -30           | -26    | -30           | 灭幼脲   | 8.94     | 307     | 154.2*  | 21            | 11     | 29            |
|     |              | 299         | 129.1       | -30           | -10    | -13           |       |          | 307     | 126.2   | 21.0          | 22.0   | 25            |
| 多菌灵 | 1.98         | 192.1       | 160.1*      | -30           | -17    | -30           |       |          |         |         |               |        |               |
|     |              | 192.1       | 132.1       | -30           | -30    | -24           |       |          |         |         |               |        |               |

注: \*为定量离子。

表 2 不同前处理方法各化合物回收率(%)

| 化合物   | Table 2 Recovery rates of compounds under different pretreatment methods(%) |                     |       |               |        |        |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|---------------|--------|--------|
|       | 净化方式                                                                        |                     |       | 复溶试剂          |        |        |
|       | QuEChERS                                                                    | GCB/NH <sub>2</sub> | 固相萃取柱 | 乙腈-水(1:1,V/V) | 100%乙腈 | 100%乙腈 |
| 氧乐果   | 78.7                                                                        | 74.9                | 74.9  | 87.6          | 80.6   | 97.0   |
| 乙酰甲胺磷 | 74.7                                                                        | 75.9                | 75.9  | 51.3          | 80.6   | 98.4   |
| 水胺硫磷  | 92.2                                                                        | 91.2                | 91.2  | 87.4          | 95.7   | 97.4   |
| 丙溴磷   | 81.5                                                                        | 80.7                | 80.7  | 75.3          | 85.0   | 86.0   |
| 乐果    | 85.4                                                                        | 90.5                | 90.5  | 93.0          | 87.0   | 91.4   |
| 甲萘威   | 86.3                                                                        | 65.5                | 65.5  | 75.6          | 90.0   | 79.8   |
| 灭多威   | 94.1                                                                        | 73.1                | 73.1  | 90.7          | 98.4   | 96.7   |
| 苯醚甲环唑 | 92.2                                                                        | 98.2                | 98.2  | 75.0          | 97.8   | 75.5   |
| 氟啶脲   | 60.1                                                                        | 63.5                | 63.5  | 33.0          | 61.4   | 95.0   |
| 除虫脲   | 80.5                                                                        | 79.7                | 79.7  | 65.3          | 85.0   | 85.4   |

续表 2

| 化合物 | 净化方式     |                     |       | 复溶试剂          |        |       | 化合物 | 净化方式     |                     |       | 复溶试剂          |        |  |
|-----|----------|---------------------|-------|---------------|--------|-------|-----|----------|---------------------|-------|---------------|--------|--|
|     | QuEChERS | GCB/NH <sub>2</sub> | 固相萃取柱 | 乙腈-水(1:1,V/V) | 100%乙腈 |       |     | QuEChERS | GCB/NH <sub>2</sub> | 固相萃取柱 | 乙腈-水(1:1,V/V) | 100%乙腈 |  |
| 甲霜灵 | 94.1     | 95.1                |       | 91.0          | 97.6   | 阿维菌素  |     | 84.3     | 82.4                |       | 65.9          | 80.4   |  |
| 灭蝇胺 | 62.1     | 61.5                |       | 45.0          | 63.4   | 异菌脲   |     | 74.7     | 43.9                |       | 75.0          | 93.4   |  |
| 茚虫威 | 94.1     | 93.1                |       | 93.5          | 95.0   | 倍硫磷   |     | 72.8     | 62.0                |       | 65.3          | 83.4   |  |
| 霜霉威 | 76.6     | 75.9                |       | 78.0          | 82.1   | 蝇毒磷   |     | 87.3     | 66.4                |       | 35.1          | 85.6   |  |
| 氯吡啶 | 61.1     | 50.5                |       | 33.8          | 60.4   | 甲基异柳磷 |     | 79.5     | 68.7                |       | 75.0          | 84.3   |  |
| 敌百虫 | 72.8     | 74.0                |       | 65.6          | 80.7   | 二甲戊灵  |     | 74.7     | 78.9                |       | 54.0          | 79.3   |  |
| 辛硫磷 | 85.7     | 72.9                |       | 84.2          | 90.0   | 灭幼脲   |     | 77.6     | 74.8                |       | 45.6          | 76.0   |  |
| 多菌灵 | 74.7     | 76.9                |       | 55.4          | 73.5   |       |     |          |                     |       |               |        |  |

3.2 仪器条件的优化

3.2.1 流动相的选择

考察了甲醇-0.1%甲酸、乙腈-0.1%甲酸作为流动相各化合物的分离情况,结果表明各化合物在乙腈-0.1%甲酸为流动相的条件下色谱峰响应值较高,峰型也较好,因此最终选择乙腈-0.1%甲酸水溶液作为流动相。

3.2.2 进样体积的选择

由于液质检测中溶剂效应的影响,100%乙腈作为复溶剂影响色谱峰峰形,因此在满足灵敏度的情况下将进样体积设为 1  $\mu$ L,以减小溶剂效应的影响,且各化合物峰形较好。

3.2.3 质谱条件的优化

分别配制浓度为 0.5  $\mu$ g/mL 的各化合物标准溶液,仪器自动优化各化合物母离子、子离子、碰撞电压等质谱参数,建立 MRM 方法。灭幼脲采用负离子模式检测,其余 34 种农药均采用正离子模式检测。优化后 35 种农药的色谱图如图 1。

3.3 方法的线性范围及检出限

为了消除基质效应的影响,方法采用基质匹配标准曲线的方法定量。将 35 种农药用空白基质溶液配成浓度分别为 0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.2  $\mu$ g/mL 的混合标准溶液,以浓度为横坐标,峰面积比为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,35 种农药在 0.002 ~ 0.2  $\mu$ g/mL 范围内均呈现良好的线性关系,相关系数( $r$ )均大于 0.990,见表 3。依据信噪比  $S/N=3$  计算方法的检出限,35 种农药的检出限为 0.04 ~ 3.43  $\mu$ g/kg,方法灵敏度高,见表 3。

3.4 回收率及精密度实验

向苹果泥空白样品中分别添加 35 种农药的混合标准溶液,制成浓度分别为 5、10、50  $\mu$ g/kg 的模拟加标样品,每个加标水平平行测定 6 次,按照上述实验方法测定,计算各药物的平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果表明,苹果泥样品中 35 种农药平均回收率为 62% ~ 97%,相对标准偏差为 2.4% ~ 9.1%,方法精密度高,见表 3。

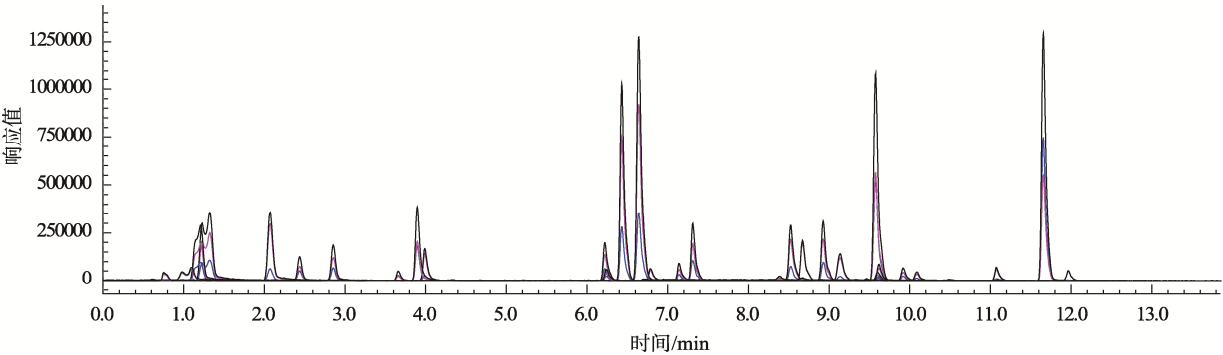


图 1 35 种农药的色谱图  
Fig.1 Chromatograms of 35 pesticides

表 3 方法学验证数据  
Table 3 Methodology validation data

| 化合物   | 检出限/<br>( $\mu$ g/kg) | 平均回收率<br>/% | 相对标准<br>偏差/% | 相关<br>系数 $r$ | 化合物         | 检出限/<br>( $\mu$ g/kg) | 平均回收率<br>/% | 相对标准<br>偏差/% | 相关<br>系数 $r$ |
|-------|-----------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-----------------------|-------------|--------------|--------------|
| 氧乐果   | 0.63                  | 78          | 7.4          | 0.997        | 吡虫啉         | 0.25                  | 94          | 4.9          | 0.993        |
| 乙酰甲胺磷 | 0.94                  | 77          | 4.7          | 0.994        | 啉虫脒         | 0.06                  | 93          | 2.7          | 0.992        |
| 水胺硫磷  | 0.83                  | 95          | 4.2          | 0.990        | 哒螨灵         | 0.08                  | 90          | 3.6          | 0.996        |
| 丙溴磷   | 1.37                  | 84          | 5.3          | 0.994        | 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 | 0.20                  | 78          | 6.4          | 0.994        |
| 乐果    | 0.04                  | 88          | 6.1          | 0.991        | 烯酰吗啉        | 0.25                  | 95          | 5.7          | 0.997        |
| 甲萘威   | 0.19                  | 89          | 7.4          | 0.994        | 咪鲜胺         | 0.19                  | 80          | 5.0          | 0.996        |
| 灭多威   | 0.72                  | 97          | 5.3          | 0.991        | 噻虫嗪         | 0.46                  | 95          | 6.1          | 0.996        |
| 苯醚甲环唑 | 0.33                  | 95          | 3.2          | 0.994        | 吡唑醚菌酯       | 0.14                  | 62          | 8.4          | 0.990        |
| 氟啶脲   | 1.91                  | 62          | 8.8          | 0.990        | 异丙威         | 0.22                  | 90          | 4.9          | 0.992        |
| 除虫脲   | 2.19                  | 83          | 5.7          | 0.993        | 虫酰肼         | 0.23                  | 77          | 6.3          | 0.994        |
| 甲霜灵   | 0.06                  | 97          | 2.4          | 0.996        | 阿维菌素        | 3.43                  | 75          | 9.1          | 0.991        |
| 灭蝇胺   | 0.71                  | 64          | 6.4          | 0.997        | 异菌脲         | 2.51                  | 90          | 3.8          | 0.993        |
| 茚虫净   | 0.15                  | 97          | 3.2          | 0.993        | 倍硫磷         | 2.11                  | 82          | 4.4          | 0.996        |
| 霜霉威   | 0.61                  | 79          | 5.5          | 0.995        | 蝇毒磷         | 0.36                  | 77          | 4.7          | 0.997        |
| 氯吡脲   | 0.18                  | 63          | 8.3          | 0.995        | 甲基异柳磷       | 0.23                  | 80          | 6.2          | 0.993        |
| 敌百虫   | 3.41                  | 75          | 6.9          | 0.994        | 二甲戊灵        | 0.85                  | 77          | 9.1          | 0.997        |
| 辛硫磷   | 0.43                  | 85          | 5.8          | 0.992        | 灭幼脲         | 1.51                  | 62          | 8.8          | 0.993        |
| 多菌灵   | 0.50                  | 66          | 7.4          | 0.995        |             |                       |             |              |              |

### 3.5 实际样品检测

应用上述实验方法, 对市售的苹果泥、草莓酱、香菇酱等 20 余种植物源加工食品进行检测, 均未检出农药残留超出限量要求。

## 4 结 论

本研究采用 QuEChERS 前处理方法, 正、负离子同时检测的液相色谱-串联质谱方法, 建立了植物源加工食品中的 35 种农药同时测定的定性、定量分析方法, 方法重现性好, 回收率高, 适用于复杂基质中多种农药的同时分析检测。

### 参考文献

- [1] 张文, 陈晨, 刘洋, 等. 食品农药残留测定中气质联用技术应用分析[J]. 食品安全导刊, 2019, (36): 81.  
Zhang W, Chen C, Liu Y, *et al.* Application analysis of GC-MS in the determination of pesticide residues in food [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (36): 81.
- [2] 乔海霞, 曹宁, 蔡可文, 等. QuEChERS-三重四级杆气质联用法测定大米中 12 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 3150-3154.  
Qiao HX, Cao N, Cai KW, *et al.* Determination of 12 pesticide residues in rice by QuEChERS-triple quadrupole GC/MS [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(10): 3150-3154.
- [3] 赵宏梅, 卞红正, 方玲. QuEChERS-GC-MS/MS 方法测定蔬菜、水果中的联苯菊酯和溴氰菊酯农药残留[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(8): 94-97.  
Zhao HM, Bian HZ, Fang L. Determination of bifenthrin and deltamethrin pesticide residues in vegetables and fruits by QuEChERS-GC-MS/MS [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2019, 25(8): 94-97.
- [4] 陈楠, 马世柱, 黎小鹏, 等. QuEChERS 前处理-三重四级杆液质联用仪检测草莓中多种农药残留[J]. 现代农业科技, 2018, (12): 115-117.  
Chen N, Ma SZ, Li XP, *et al.* Determination of pesticide residues in strawberry by QuEChERS pretreatment method liquid-mass spectrometry [J]. Mod Agric Sci Technol, 2018, (12): 115-117.
- [5] 李晓东, 赵颖, 杜姗姗, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测蔬菜中 17 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 化学分析计量, 2018, 27(1): 13-17.  
Li XD, Zhao Y, Du SS, *et al.* Simultaneous detection of 17 carbamate pesticide residues in vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Metrol, 2018, 27(1): 13-17.
- [6] 赵颖, 李晓东, 金雁, 等. 蔬菜和水果中 59 种农药残留同时检测-超高效液相色谱串联质谱法[J]. 广东化工, 2016, 43(24): 144-146.  
Zhao Y, Li XD, Jin Y, *et al.* Simultaneous determination of 59 pesticide residues in vegetables and fruits by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(24): 144-146.
- [7] 李卿沛, 张妍, 代春梅, 等. QuEChERS-液质联用法测定蔬菜中 9 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农业科技与信息, 2019, (17): 39-42.  
Li QP, Zhang Y, Dai CM, *et al.* Determination of 9 carbamate pesticide residues in vegetables by QuEChERS-liquid mass spectrometry [J]. Agric Sci Technol Inf, 2019, (17): 39-42.
- [8] 赵辉. 蔬菜中农药残留的 QuEChERS 方法结合 UPLC-MS/MS 同时检测改进分析[J]. 农业与技术, 2019, 39(12): 10-12.  
Zhao H. Improved analysis of the QuEChERS method combined with UPLC-MS/MS simultaneous detection of pesticide residues in vegetables [J]. Agric Technol, 2019, 39(12): 10-12.
- [9] 顾亚萍, 乔方, 林慧纯, 等. 4 种蔬菜中 20 种农药残留的基质效应的研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(22): 148-152.  
Gu YP, Qiao F, Lin HC, *et al.* Study on the matrix effect of 20 pesticide residues in 4 kinds of vegetables [J]. Food Res Dev, 2017, 38 (22): 148-152.
- [10] 赵金利, 王成龙, 刘佳, 等. 基于 QuEChERS-液质联用法测定蔬菜中农药多残留的基质效应[J]. 农药, 2018, 57(10): 742-746.  
Zhao JL, Wang CL, Liu J, *et al.* Determination of the matrix effect of pesticide residues in vegetables based on QuEChERS-liquid mass spectrometry method [J]. Agrochemicals, 2018, 57(10): 742-746.
- [11] 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, 27(4): 60-65.  
Zhang JN, Cao XM, Wang AQ. Determination of 57 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-UPLC-MS [J]. Chem Anal Metrol, 2018, 27(4): 60-65.
- [12] 钱丽娟. 高效液相色谱-串联质谱测定蔬菜中多残留农药方法建立[D]. 南京: 南京农业大学, 2018.  
Qian LJ. Establishment of a method for the determination of multi-residue pesticides in vegetables by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018.
- [13] 崔春艳. LC-MS/MS 和 LC-Q-TOF/MS 测定谷物、蔬菜和水果中 27 种新型杀菌剂农药残留[D]. 保定: 河北大学, 2017.  
Cui CY. Determination of 27 new fungicides and pesticide residues in grains by LC-MS/MS and LC-Q-TOF/MS, vegetables and fruits [D]. Baoding: Hebei University, 2017.
- [14] 王祺. 分散液液微萃取-色谱-质谱联用检测食品中农药残留方法研究[D]. 太原: 山西大学, 2017.  
Wang Q. Study on the detection of pesticide residues in food by dispersive liquid-liquid microextraction-chromatography-mass spectrometry [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
- [15] 景赞, 刘超, 胡丹, 等. QuEChERS-三重四级杆气质联用法测定香菇酱中农药残留[J]. 中国调味品, 2019, 44(7): 141-143.  
Jing Z, Liu C, Hu D, *et al.* Determination of pesticide residues in mushroom sauce by QuEChERS-Triple quadrupole temperament [J]. Chin Cond, 2019, 44(7): 141-143.

(责任编辑: 李磅礴)

### 作者简介



刘 瑜, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: liuyu-0117@163.com