

# 基于保留指数原理结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速筛查蔬菜中农药残留的方法研究

高会兰\*, 潘 舰, 韩 叶, 朱富强, 李艳明

(滨州市食品药品检验检测中心, 滨州 256600)

**摘要:** **目的** 建立气相色谱-三重四极杆质谱联用法快速筛查蔬菜中农药残留的方法。**方法** 利用正构烷烃 C9-C33 标准溶液, 结合气相色谱-三重四极杆质谱联用仪及其 Smart Database Pesticides 数据库建立仪器数据采集方法。选用 9 种农药为目标物, 试样经 QuEChERS 方法进行萃取净化后, 建立质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方法, 进行定性、定量分析。**结果** 采用空白样品添加标准溶液制得质量浓度为 0.01、0.05、0.10 mg/kg 的样品, 基于保留指数所建立的方法准确性出待测 9 种农药, 并测得方法的平均回收率为 72.0%~118.8%。**结论** 该方法简便、快速、成本低, 具有较好的适用性, 对监测农产品中农药的使用种类, 更加全面合理地制定农产品中农残限量范围具有参考价值。

**关键词:** 保留指数; 正构烷烃; 三重四极杆气相色谱-质谱联用法; 农药残留; 蔬菜

## Rapid screening of pesticide residues in vegetables by gas chromatography tandem mass spectrometry based on retention index

GAO Hui-Lan\*, PAN Jian, HAN Ye, ZHU Fu-Qiang, LI Yan-Ming

(Binzhou Food and Drug Inspection and Testing Center, Binzhou 256600, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for rapid screening pesticide residues in vegetables by gas chromatography tandem mass spectrometry. **Methods** By using C9-C33 n-alkanes standard solution, combined with gas chromatography tandem mass spectrometry and its Smart Database Pesticides to establish the instrument data acquisition method. Nine pesticides were selected as the target, the samples were extracted and purified by QuEChERS method, and multiple reaction monitoring (MRM) method was established for qualitative and quantitative analysis. **Results** The 0.01, 0.05 and 0.10 mg/kg samples were prepared by adding standard solution to the blank sample. The method based on retention index was used to determine nine pesticides to be tested accurately. The average recovery of the method was 72.0%–118.8%. **Conclusion** This method is simple, rapid, low cost, and has good applicability. It is of reference value for monitoring the use of pesticides in agricultural products and formulating more comprehensive and reasonable limits of agricultural residues in agricultural products.

**KEY WORDS:** retention index; n-alkanes; gas chromatography tandem mass spectrometry; pesticide residues; vegetables

\*通信作者: 高会兰, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品中农兽药残留检测。E-mail: 179646656@qq.com

\*Corresponding author: GAO Hui-Lan, Master, Engineer, Binzhou Center for Food and Drug Control of Binzhou City, Binzhou 256600, China. E-mail: 179646656@qq.com.

## 0 引言

因蔬菜中含有丰富的营养物质,人们对蔬菜的需求数量及品质要求都在不断提高。农药在防治蔬菜病虫害提高产品质量和产量上作出了巨大贡献,但因违规使用农药或用药不当引起的食用安全问题也威胁着人们的健康。蔬菜的农药残留问题已成为民众和监管部门关注的焦点。目前农药残留检测方法有酶联免疫法、光谱法、生物传感器法等快速检测方法<sup>[1-2]</sup>和国标中常用到的气相和液相色谱法、质谱法等。食品检测机构以色谱法及色谱与四极杆质谱联用法为主要的检测方法<sup>[3]</sup>,但此类方法偏向于已知物的检测,对标准品需求量大,检测成本高,周期长。保留指数(retention index)又称科瓦茨指数(Kovats index),它表示物质在固定液上的保留行为,是国际上公认的气相色谱法用于定性的一种参数<sup>[4]</sup>,其原理是将正构烷烃的保留指数设定为它的碳数的100倍,待测物质的保留指数是与待测物质具有相同调整保留值的假想的正构烷烃的碳数的100倍。通常以色谱图上位于待测物质两侧的相邻正构烷烃的保留值为基准,用对数内插法求得。利用正构烷烃的保留指数可以在不使用对照品的情况下预测目标化合物的保留时间,在复杂基质中快速、准确定性目标化合物,有利于进一步进行靶向定量分析<sup>[5]</sup>。本研究利用保留指数原理在气相色谱-三重四极杆质谱联用仪上的应用建立蔬菜中农药残留分析方法,该方法具有快捷、简便、高通量和低成本的特点,可为蔬菜中多种农药残留的快速筛查提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪(日本岛津公司); Thermo Legend micro 21R 台式高速冷冻离心机(美国 Thermo Fisher 公司); CP225D 电子分析天平(德国 Sartorius 公司)。

乙腈、正己烷、丙酮(色谱纯,德国默克公司); 提取盐包(4 g MgSO<sub>4</sub>、1 g NaCl、0.5 g 柠檬酸氢二钠,1 g 柠檬酸钠)、15 mL 高色素蔬菜水果净化管(150 mg PSA、885 mg MgSO<sub>4</sub>、15 mg GC-e)、陶瓷均质子(日本岛津公司); C9-C33 正构烷烃(上海安谱实验科技股份有限公司); 内标物环氧七氯、9 种农药标准品(北京坛墨质检科技有限公司)。

### 1.2 样品前处理

称取 10 g 蔬菜试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙腈剧烈振荡 1 min。加入提取试剂包及一颗陶瓷均质子,剧烈振荡 1 min,8000 r/min 离心 5 min,取上清 6 mL 至净化管中,涡旋混匀 1 min,8000 r/min 离心 5 min,取上清 2.0 mL,氮吹至近干,加入 20 μL 内标环氧

七氯,1.0 mL 正己烷+丙酮溶液(4:1, V/V)复溶<sup>[6]</sup>,过滤膜后用于测定。

### 1.3 仪器条件

#### 1.3.1 色谱条件

色谱柱: Rtx-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱温度程序: 50 °C 保持 1 min, 然后以 25 °C/min 程序升温至 125 °C, 再以 10 °C/min 升温至 300 °C 保持 15 min; 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%; 流速: 1.30 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 进样量: 1 μL; 进样方式: 无分流进样。

#### 1.3.2 质谱条件

电子轰击源: 70 eV; 离子源: EI; 离子源温度: 200 °C; GC-MS 接口温度: 250 °C; 碰撞气为氩气; 溶剂延迟时间为 1.5 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的提取与净化

农药残留检测是对复杂混合物中痕量组分的检测,因为基质中成分复杂,前处理技术对准确性及定量至关重要。目前农残检测前处理技术已经得到了很大发展,许多技术已经得到广泛应用,如基质固相分散(matrix solid-phase dispersion, MSPD)<sup>[7]</sup>、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)<sup>[8]</sup>、固相萃取净化<sup>[9]</sup>、超临界流体色谱净化(supercritical fluid chromatography, SFC)<sup>[10]</sup>、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)<sup>[11]</sup>等。其中本研究所采用的基质固相分散(MSPD)即 QuEChERS 方法因方便、快捷、成本较低已被广泛应用于农药残留检测,且该方法已写入国家标准 GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》<sup>[12]</sup>。

### 2.2 数据采集及分析

本研究选用 9 种农药为目标物建立质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方法,进行方法验证。

用正己烷准确配制质量浓度为 5 μg/mL 的 C9-C33 正构烷烃的溶液(C21 浓度加大),在上述 1.3 仪器条件下进行全扫描,获得 C9-C33 正构烷烃 TIC 图(图 1),再结合 Smart Database Pesticides 数据库,系统自动计算出待测目标农药的预测保留时间及质谱分析参数,结果如表 1 所示。

为消除样品基质干扰,按照实验方法进行样品前处理,用样品基质配制 6 个不同质量浓度为 0.015、0.05、0.10、0.20、0.50、0.80 μg/mL 的标准工作液进行测定,获得各组分实际保留时间,并绘制标准曲线,以分析物峰面积对其浓度作线性回归,各农药在所分析的含量范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.990(表 2)。

由表 1 可知,样品基质标准溶液中 9 种目标农药化合

物的预测保留时间和实测保留时间非常接近, 时间差均小于 0.05 min, 在仪器数据分析软件中可进行定性识别。因此在无标准物质的情况下, 在复杂的蔬菜基质中进行农药残留检测, 可利用保留指数, 参考农药化合物的预保留时间来帮助定性。

依据 GB 23200.113—2018, 该 9 种农药在蔬菜中的定量限均为 0.01 mg/kg, 本研究通过采用空白样品添加标准溶液制得含量为 0.01、0.05、0.10 mg/kg 的样品, 测得方法的平均回收率为 72.0%~118.8%(表 2), 可满足日常检测要求<sup>[13-14]</sup>。

### 2.3 实际样品的测定

在 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》<sup>[15]</sup>中选择 257 种农药, 对采购于不同市场的 16 个芹菜样品进行农药残留筛查, 其中检出率较高的农药种类为二甲戊灵(6 个样品)和腐霉利(4 个样品, 如图 2 所示)。二甲戊灵在国家食品安全标准 GB 2763—2019 中对芹菜有限量要求<sup>[15]</sup>, 在日常监管检测范围内。腐霉利在上述标准中无限量要求, 但在韭菜、黄瓜及葡萄等其他水果及蔬菜中均有限量要求, 存在食用安全风险。

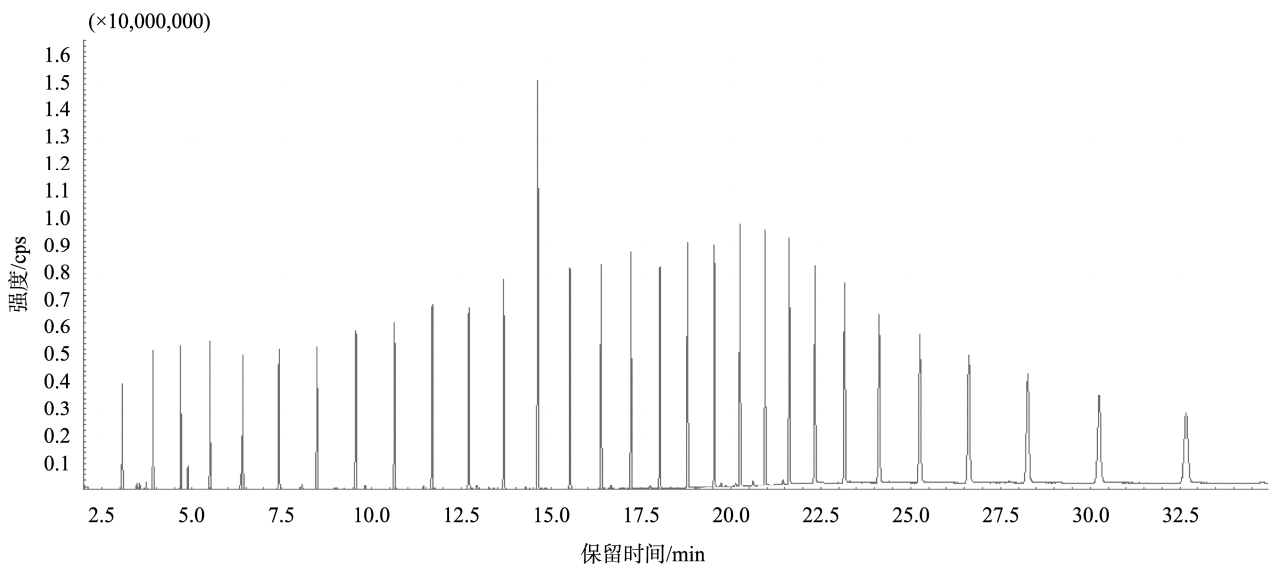


图 1 C9-C33 正构烷烃混合标准品 TIC 图

Fig.1 TIC diagram of C9-C33 n-alkane mixture standard

表 1 9 种目标农药化合物质谱参数、保留指数原理预测保留时间和实际测得保留时间(包括同分异构体)

Table 1 Mass spectrometry parameters results of the predicted retention times and the actual measured retention time of nine target pyrethroid pesticides(including isomers)

中文名称	定量离子对	碰撞电压 /V	定性离子对	碰撞电压 /V	数据库中保留指数/min	预测保留时间/min	实测保留指数/min	实测保留时间/min	时间差 /min
环氧七氯	352.80>262.90	14	352.80>316.90	10	2061	14.195	2066	14.245	0.048
治螟磷	322.00>202.00	10	322.00>174.00	18	1675	10.312	1675	10.307	0.005
特丁硫磷	23100>128.90	26	231.00>174.90	14	1778	11.398	1778	11.399	0.001
除线磷	279.00>222.90	14	222.90>204.90	14	1870	12.339	1872	12.357	0.018
对硫磷	291.10>109.00	8	291.10>109.00	14	1993	13.551	1994	13.563	0.012
杀扑磷	145.00>85.00	8	145.00>58.00	14	2108	14.635	2109	14.649	0.014
虫螨磷-1	256.90>239.00	14	256.90>193.00	22	2233	15.745	2236	15.772	0.027
虫螨磷-2	324.90>268.90	14	268.90>205.00	18	2254	15.926	2284	15.951	0.025
伐灭磷	218.00>109.00	16	218.00>79.00	24	2325	16.532	2328	16.557	0.025
伏杀硫磷	182.00>111.00	14	182.00>138.00	8	2551	18.350	2555	18.384	0.034
益棉磷	160.10>132.10	14	160.10>132.10	4	2639	19.018	2643	19.046	0.028

表2 9种农药的线性回归方程、相关系数和回收率( $n=6$ )  
Table 2 Linear regression equation, correlation coefficient and recovery rate of 9 pesticides ( $n=6$ )

农药名称	线性回归方程	相关系数 $r$	0.01/(mg/kg)		0.05/(mg/kg)		0.10/(mg/kg)	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
治螟磷	$Y=1.56826X-0.2235263$	0.999	88.8	2.0	110.0	2.6	100.5	5.6
特丁硫磷	$Y=4.068751X-0.9193725$	0.998	103.8	8.5	94.0	4.5	92.8	1.9
除线磷	$Y=5.347572X-0.4057132$	0.995	72.5	1.0	100.5	3.5	96.0	2.9
对硫磷	$Y=1.072713X-0.4616722$	0.996	118.8	1.5	84.5	0.8	84.8	0.4
杀扑磷	$Y=6.021427X-2.34874$	0.994	105.0	1.0	72.0	2.0	87.5	0.8
虫螨磷-1	$Y=0.1308613X-0.03216311$	0.998	85.0	4.2	108.0	5.2	92.0	1.5
虫螨磷-2	$Y=2.917544X-0.7303148$	0.995	91.2	9.7	87.5	0.8	84.0	2.5
伐灭磷	$Y=1.02744X-0.4025977$	0.995	106.2	1.7	78.5	0.9	80.2	0.4
伏杀硫磷	$Y=1.754689X-0.6331069$	0.996	108.8	1.6	84.5	2.5	80.0	2.7
益棉磷	$Y=5.131227X-1.724964$	0.996	103.8	1.7	86.5	0.8	81.0	4.4

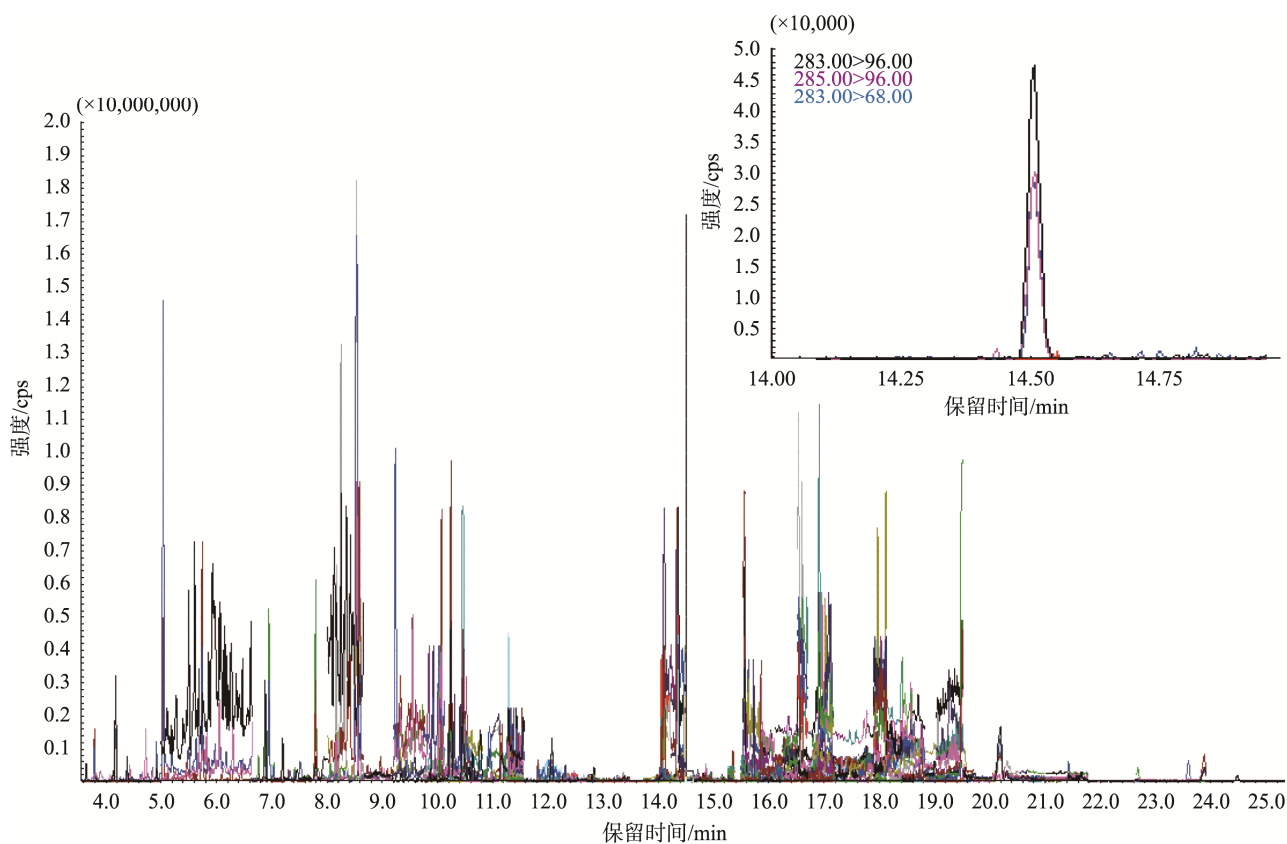


图2 芹菜中供试样品溶液 TIC 图  
Fig.2 TIC diagram of the test sample solution in celery

### 3 结论

本研究基于保留指数原理并结合 QuEChERS 提取净化,建立了气相色谱-三重四极杆质谱联用快速筛查蔬菜

中农药残留的方法。该方法验证结果表明,待测化合物的预测保留时间和实测保留时间非常接近(小于 0.05 min),证明了保留指数在蔬菜复杂基质中辅助定性的准确性和可行性。在实测芹菜样品中所检出的腐霉利在国家食品安全

标准 GB 2763—2019 中无限量要求, 芹菜主要病害防治的用药指导中也未列出腐霉利的使用<sup>[16]</sup>, 但由研究结果可见, 有些农户已将其用于芹菜病害的防治。因此本研究在显著降低检验成本的情况下, 扩大农产品中农残种类筛查范围, 为监测农产品中农药的使用种类, 更加全面合理地制定国家食品安全标准中农残的限量范围提供数据参考, 利于食品安全监管部门加大监管力度。

## 参考文献

- [1] 周波, 杜小明. 快检技术在农产品检测中的应用与发展[J]. 现代食品, 2018, (12): 1-3.  
ZHOU B, DU XM. Application and development of rapid inspection technology in agricultural product testing [J]. Mod Food, 2018, (12): 1-3.
- [2] 史晓亚, 高丽霞, 黄登宇. 快速检测技术在果蔬安全控制中的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(3): 882-889.  
SHI XY, GAO LX, HUANG DY. Research progress on the rapid detection technologies in fruits and vegetables safety control [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(3): 882-889.
- [3] SUSANA G, PIETER D. Review of analytical methods for the determination of pesticide residues in grapes [J]. J Chromatogr A, 2016, 1443: 1-23.
- [4] KOVATS E. Gas-chromatographische charakterisierung organischer verbindungen. teil 1: Retentionsindices aliphatischer halogenide, alkohole, aldehyde und ketone [J]. Helv Chim Acta, 1958, 41: 1915-1932.
- [5] 谭鹏, 张海珠, 张定堃, 等. 中药材农药残留快速分析新策略: 基于保留指数的八角茴香中 12 个菊酯类农药 GC-QQQ-MS/MS 测定方法的建立[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(7): 1256-1266.  
TAN P, ZHANG HZ, ZHANG DK, et al. New strategy for analysis of pesticide residues in Chinese medicinal material: Development of a GC-QQQ-MS/MS method of pyrethroid pesticides in Anisi Stellati Fructus based on retention index [J]. Chin J Pharm Anal, 2019, 39(7): 1256-1266.
- [6] 赵海峰, 王建华, 郇欣, 等. 蔬菜农药残留 GC-MS 分析方法改进与基质效应探讨[J]. 中国海洋大学学报, 2006, 36(1): 76-80.  
ZHAO HF, WANG JH, QIU X, et al. Improvement of GC-MS analysis method for pesticide residues in vegetables and discussion on matrix effect [J]. J Ocean Univ China Nat Sci Ed, 2006, 36(1): 76-80.
- [7] 丁毅, 倪小东, 李飞红, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中有机磷农药的残留量[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2005, 29(3): 86-88.  
DING Y, NI XD, LI FH, et al. GC-MS analysis for organophosphorus pesticides residues in vegetables [J]. J Anhui Univ (Nat Sci), 2005, 29(3): 86-88.
- [8] 马辉. 35%硫丹乳油在棉叶, 棉籽和土壤中的残留分析方法及残留消解动态研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2008.  
MA H. Study on residue analysis methods and residue dynamics research on 35% endosulfan ec in cotton [D]. Shihezi: Shihezi University, 2008.
- [9] 杨梅. 固相萃取-气质联用测定茶叶中的 26 种农药残留[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(1): 26-30.  
YANG M. Determination of 26 pesticides in tea by SPE-GC-MS [J]. Pestic Sci Admin, 2015, 36(1): 26-30.
- [10] 陈青, 刘志敏. 超临界流体色谱的研究进展[J]. 分析化学, 2004, 32(8): 1104-1109.  
CHEN Q, LIU ZM. Research progress of supercritical fluid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2004, 32(8): 1104-1109.
- [11] 张祥星, 黄晓晶. 微型固相萃取-大体积进样-气质联用法快速测定蔬菜中有机磷的农药残留[J]. 现代科学仪器, 2010, 12(6): 136-138.  
ZHANG XX, HUANG XJ. Rapid determination of organic phosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry with micro solid phase extraction and large volume sample injection [J]. Mod Sci Instrum, 2010, 12(6): 136-138.
- [12] GB 23200.113—2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S].  
GB 23200.113—2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [13] GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].  
GB/T 27404—2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [14] GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S].  
GB/T 27417—2017 Conformity assessment-Guidance on validation and verification of chemical analytical methods [S].
- [15] 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 for pesticides in food [S].
- [16] 刘卫东, 徐亚娟. 芹菜主要病虫害综合防治技术[J]. 现代农业科技, 2014, (13): 158-160.  
LIU WD, XU YJ. Technology of integrated control of main diseases and insect pests of celery [J]. Mod Agric Sci Technol, 2014, (13): 158-160.

(责任编辑: 张晓寒)

## 作者简介



高会兰, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品中农兽药残留检测。  
E-mail: 179646656@qq.com