

QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法测定 大蒜中3种农药残留

陈燕敏*, 陈丽香, 郭海柔, 招原春, 何焜鹏

(广东省食品工业研究所有限公司, 广东省食品质量监督检验站, 广东省食品工业公共实验室, 广州 511442)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 前处理结合气相色谱-三重四极杆串联质谱联用法测定大蒜中敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯共 3 种农药残留的分析方法。**方法** 将大蒜捣碎, 用乙腈-醋酸(99:1, V:V)、无水硫酸镁、醋酸钠和陶瓷均质子提取, 经无水硫酸镁和乙二胺-N-丙基甲硅烷(ethylenediamine-N-propylsilane, PSA)净化, 用 DB-1701P 毛细管柱进行分离, 在电子轰击离子源(electron impact source, EI)和多反应离子监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式测定, 基质标准曲线校正, 内标法定量。**结果** 3 种待测物在 5.00~5000.00 ng/mL 范围内呈良好线性, 相关系数(r^2)均大于 0.99, 定量限(limits of quantification, LOQ)均为 0.01 mg/kg, 在 3 个添加水平(0.01、0.10、1.00 mg/kg)下, 加标回收率范围为 73.23%~110.00%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.33%~8.14%。**结论** 该方法简单、灵敏、准确, 适用于大蒜中敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的快速筛查和定量测定。

关键词: 敌百虫; 霜霉威; 氯氟氰菊酯; 大蒜; QuEChERS; 气相色谱-三重四极杆质谱法

Determination of 3 kinds of pesticide residues in garlic by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

CHEN Yan-Min*, CHEN Li-Xiang, GUO Hai-Rou, ZHAO Yuan-Chun, HE Kun-Peng

(Guangdong Food Industry Research Institute Co., Ltd., Guangdong Food Quality Supervision and Inspection Station, Guangdong Food Industry Public Laboratory, Guangzhou 511442, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of trichlorfon, propamocarb and cypermethrin residues in garlic by QuEChERS pretreatment combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Methods** Garlic was mashed, extracted with acetonitrile-acetic acid (99:1, V:V), anhydrous magnesium sulfate, sodium acetate and ceramic homo-protons, purified by anhydrous magnesium sulfate and ethylenediamine-N-propylsilyl, and separated by using a DB-1701P capillary column. The results were measured in an electron bombardment source and multi-reaction ion monitoring mode, corrected by the matrix standard curve, and quantified by the internal standard method. **Results** The linearity was good over the range of 5.00–5000.00 ng/mL, correlation coefficients (r^2) were greater than 0.99, and limits of quantification were 0.01 mg/kg. The recoveries were in the range of 73.23%–110.00% at the 3 addition levels (0.01, 0.10, and 1.00 mg/kg). The relative standard deviations were 1.33%–8.14%. **Conclusion** This method is simple, sensitive and accurate, and is suitable for rapid

*通信作者: 陈燕敏, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1061424251@qq.com

*Corresponding author: CHEN Yan-Min, Assistant Engineer, Guangdong Food Industry Research Institute Co., Ltd., Guangdong Food Quality Supervision and Inspection Station, Guangdong Food Industry Public Laboratory, No.303, Jinxing Road, Panyu District, Guangdong 511442, China. E-mail: 1061424251@qq.com

screening and quantitative determination of trichlorfon, propamocarb and cypermethrin in garlic.

KEY WORDS: trichlorfon; propamocarb; cyhalothrin; garlic; QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

0 引言

大蒜, 作为我们生活中常用食物之一, 具有防止心血管疾病、抗肿瘤及抗病原微生物等多方面作用^[1-2]。我国目前以大蒜产业为主要收入的农户有千万人以上; 国际市场上, 我国大蒜占据超过 60% 的份额, 是世界上最大的大蒜生产国和消费国^[3]。为得到优质、高产的大蒜, 在大蒜种植过程中, 会施加一些农药来防治病害和虫害。敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯是大蒜种植过程中常用的农药^[4-5], 具有预防蒜蛆、葱蓟马等作用。目前, GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定: 敌百虫在鳞茎类蔬菜的限量值为 0.20 mg/kg; 欧盟对大蒜中的敌百虫、霜霉威、最大限量值均为 0.02 mg/kg, 对大蒜中氯氟氰菊酯最大限量值为 0.2 mg/kg。经查文献, 针对大蒜中农药残留的检测方法研究较少, 目前未能查阅到关于大蒜中霜霉威、敌百虫和氯氟氰菊酯检测方法的研究。

目前, 对于敌百虫的检测方法只有气相色谱法^[6-8]、液相色谱质谱法^[9]和液相色谱串联质谱法^[10-12]。对于霜霉威, 大部分采用的是液相色谱法或者液相色谱质谱法^[13-15], 采用气相色谱质谱法进行检测的比较少。目前, GB 2763—2019 中指定蔬菜中霜霉威的检测标准为 NY/T 1379-2007《蔬菜中 334 种农药多残留的测定 气相色谱质谱法和液相色谱质谱法》。该标准采用大体积进样多模式进样口(multi-mode injector, MMI), 进样量为 20 μ L, 对仪器配置要求较高、检测和维护成本较大。同时, 采用全扫描方式进行多种农药残留同时检测时, 会导致方法的灵敏度和准确度有所降低。

QuEChERS 技术^[16]自发明以来, 由于前处理时间短且操作简单, 被广泛应用于植物源性食品农药残留分析。QuEChERS 常用的净化材料有 N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA)、C₁₈ 和石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)等^[17]。由于大蒜颜色较浅, 主要含蛋白质、低聚糖和多糖类物质^[18], 故采用主要成分为 PSA 的 QuEChERS 净化材料进行前处理净化, 可有效去除大蒜中的有机酸、少量色素和糖类等杂质。另外, 方法通过 QuEChERS 技术和抗干扰能力较强的三重四极杆串联质谱联用仪联用, 有利于减少基质效应的影响和假阳性问题^[19], 为方法的灵敏度和准确度提供可靠的保障。

本研究采用 QuEChERS 净化, 气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定大蒜中敌百虫、霜霉威和氯

氟氰菊酯, 内标法定量, 拟为大蒜中农药残留的研究提供了方法参考和技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

TRACE 1300-ISQ 9000 三重四极杆-气相色谱质谱联用仪(美国赛默飞科技有限公司); MS3 basic S025 涡旋振荡器(广州艾卡仪器设备有限公司); 3K15 高速离心机(广州市科讯实验器材有限公司); AR323CN 电子天平(上海奥豪斯仪器有限公司)。

敌百虫、氯氟氰菊酯(1000 mg/L, 农业部环境保护科研监测所); 霜霉威(999.0 μ g/mL, 中国北京曼哈格生物科技有限公司); 环氧七氯(99.9%, 美国 Accu Standard 公司)。

冰乙酸(分析纯)、甲苯(色谱纯)(天津市康科德科技有限公司); 无水硫酸钠、无水硫酸镁、醋酸钠(分析纯)、丙酮(色谱纯)(广州化学试剂厂); 乙腈、己烷(色谱纯, 美国霍尼韦尔国际公司); QuEChERS 净化管 1(含 150 mg PSA、900 mg MgSO₄)、QuEChERS 净化管 2(含 150 mg PSA、150 mg C₁₈EC、900 mg MgSO₄)(安捷伦科技有限公司); PSA 小柱(500 mg/3 mL)、石墨化碳黑-氨基复合柱(500 mg/500 mg/6 mL)(博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 基质混合标准工作溶液

混合标准中间液: 分别吸取 100 μ L 敌百虫、霜霉威、氯氟氰菊酯标准储备液至 10 mL 容量瓶中, 用丙酮定容, 配制成 10.00 mg/L 的中间液。

环氧七氯-内标使用液: 称取 10.01 mg 环氧七氯标准物质, 用丙酮定容至 10 mL, 配制成 1000.00 mg/L 的内标储备液; 再用丙酮逐级稀释, 配制成 1.00 mg/L 的内标使用溶液。

空白基质溶液: 称取空白大蒜样品, 经提取净化后, 取上清液。

基质校准曲线: 分别吸取 2 mL 空白基质溶液至 10 mL 试管中, 氮吹至全干。吸取适量混合标准工作溶液至 10 mL 试管中, 用丙酮定容至 1 mL, 形成质量浓度为 5.00、10.00、50.00、100.00、500.00、1000.00、5000.00 ng/mL 的系列标准溶液, 再分别加入 100.00 μ L 内标溶液, 混匀, 过微孔滤膜, 滤液按照仪器工作条件测定。以化合物的质量浓度与内标的质量浓度比为横坐标(X, ng/mL), 化合物

仪器检测的峰面积与内标的峰面积比为纵坐标(Y), 制作基质校准曲线。

1.2.2 样品前处理

(1) 采样和试样制备

样品预处理: 大蒜样品经过料理机粉碎混匀, 制备好的试样装入洁净食品塑料袋, 冷冻保存。

(2) 提取

称取 5.00 g(精确至 0.01 g)样品至 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈-醋酸(99:1, V:V), 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠, 一颗均质子, 涡旋 5 min, 8500 r/min 离心 5 min。

(3) 净化

取 5 mL 上清液至含 150 mg PSA、900 mg $MgSO_4$ 的 15 mL 净化管中, 涡旋混匀 1 min, 8500 r/min 离心 5 min。准确吸取 2 mL 上清液于 10 mL 试管中, 氮吹至近干, 加入丙酮 1 mL 复溶, 加入内标 100 μ L, 过 0.22 μ m 微孔滤膜, 用于测定。

1.2.3 气相色谱-串联质谱条件

(1) 气相色谱条件

色谱柱: DB-1701P(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 进样量 1.0 μ L; 进样方式: 不分流进样; 载气流速: 1.0 mL/min, 恒流模式; 升温程序: 初始温度 60 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C 升温至 225 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C 升温至 240 $^{\circ}$ C, 再以 60 $^{\circ}$ C 升温至 300 $^{\circ}$ C, 保持 6 min。

(2) 质谱条件

电子轰击离子源(electron impact source, EI); 多反应

离子监测(multiple reaction monitoring, MRM), 离子源温度为 300 $^{\circ}$ C; 接口温度为 280 $^{\circ}$ C; 敌百虫、霜霉威、氯氟氰菊酯和环氧七氯的保留时间、定量离子对和定性离子对见表 1。

2 结果与分析

2.1 前处理方式优化

2.1.1 提取方法优化

目前, 世界上比较公认的 QuEChERS 提取方法有 AOAC 2007.01^[20]和 BS EN 15662—2008^[21]。本研究通过往空白大蒜样品中加入含量为 0.025、0.05、0.50、2.50、5.00 μ g 的敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯, 分别采用 2 种提取方式进行实验对比。其中, 提取方法 1 采用 BS EN 15662—2008 的方法, 用 10 mL 乙腈和 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 颗陶瓷均质子对加标后的大蒜样品进行提取; 提取方法 2 采用 AOAC 2007.01 的方法, 用 10 mL 乙腈-醋酸溶液(99:1, V:V)和 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠, 一颗陶瓷均质子对加标后的大蒜样品进行提取。其提取回收率及相对标准品偏差(relative standard deviation, RSD)见表 2。从表 2 中可以看出, 对于大蒜中敌百虫和氯氟氰菊酯, 2 种提取方式的回收率均符合标准要求。但对于霜霉威, 采用 AOAC 2007.01, 用乙腈-醋酸溶液(99:1, V:V)的提取效果明显优于 BS EN 15662-2008 的提取效果。

表 1 敌百虫、霜霉威、氯氟氰菊酯和环氧七氯的 GC-MS/MS 分析条件参数

Table 1 GC-MS/MS analysis condition parameters of trichlorfon, propamocarb, cyhalothrin and heptachlor epoxide

序号	化合物	保留时间/min	定量离子对(m/z)	碰撞能量/V	定性离子对(m/z)	碰撞能量/V
1	敌百虫	5.95	109/79	10	185/93	20
2	霜霉威	6.53	188/58.1	10	129/58.1	20
3	环氧七氯	12.79	352.8/262.9	15	354.8/264.9	15
4	氯氟氰菊酯	18.52,18.75	181/152	35	197/141	15

表 2 2 种提取方法对大蒜中农药残留的提取回收率($n=3$)

Table 2 Recovery rate of pesticide residues in garlic by 2 kinds of extraction methods ($n=3$)

加标量/ μ g	敌百虫				霜霉威				氯氟氰菊酯			
	回收率 1/%	RSD1/%	回收率 2/%	RSD2/%	回收率 1/%	RSD1/%	回收率 2/%	RSD2/%	回收率 1/%	RSD1/%	回收率 2/%	RSD2/%
0.025	118.50	4.64	109.75	3.42	38.00	7.89	70.00	2.86	93.00	4.93	89.00	7.02
0.05	118.38	2.80	128.50	1.46	47.00	2.81	66.50	2.71	94.50	5.57	86.50	6.67
0.50	75.68	6.31	111.40	4.26	64.00	3.13	67.60	0.89	103.45	7.50	90.05	3.15
2.50	84.68	2.94	109.57	2.45	68.80	3.31	63.74	2.23	108.41	3.81	81.11	4.60
5.00	81.27	5.20	116.04	1.02	70.80	2.08	63.60	2.61	105.51	2.02	90.45	2.97

在采用 AOAC 2007.01 为提取方法的前提下, 对提取液体积进行考察。考察方法如下: 在空白大蒜中添加标准溶液, 制成敌百虫、霜霉威、氯氟氰菊酯含量均为 1.00 mg/kg 的大蒜阳性样品。以 5 mL 为梯度, 采用 10~30 mL

之间不同体积的乙腈-乙酸(99:1, V:V)溶液同时对大蒜阳性样品进行提取, 计算回收率, 结果见表 3。从表 3 中可以看出, 采用 10 mL 乙腈-醋酸(99:1, V:V)可以满足大蒜中敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的提取需要。

表 3 不同提取体积对大蒜中农药残留的提取回收率($n=3$)
Table 3 Extraction recovery rate of pesticide residues in garlic with different extraction volumes ($n=3$)

提取体积/mL	敌百虫		霜霉威		氯氟氰菊酯	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
10	94.66	3.02	87.52	5.43	0.8802	3.75
15	101.44	4.52	86.32	5.45	0.8022	4.82
20	91.92	4.86	79.58	4.05	0.7904	5.54
25	92.16	3.79	85.36	3.89	0.7982	4.92
30	80.68	6.20	82.48	4.95	0.7796	4.49

2.1.2 净化方式选择

本研究通过往空白大蒜样品加入混合标准溶液, 制成含量分别为 0.01、0.10 和 1.00 mg/kg 大蒜阳性样品, 用 10 mL 乙腈-醋酸(99:1, V:V)提取后, 用不同方式进行净化, 计算并对比不同净化方式下的回收率情况。本次研究中采用的净化方式有 QuEChERS 净化管 1(含 150 mg PSA、900 mg MgSO₄)、QuEChERS 净化管 2(含 150 mg PSA、150 mg C₁₈EC、900 mg MgSO₄)、PSA 小柱和石墨化碳黑-氨基复合柱。不同化合物不同净化方式的回收率情况见图 1、2、3。

其中, 关于 PSA 小柱和石墨化碳黑-氨基复合柱洗脱体积考量, 主要通过以下方式进行摸索: 用 5 mL 乙腈-甲苯(3:1, V:V)活化, 在 5 mL 空白样品提取液中加入 0.20 mL 的 10.00 μ g/mL 的混合标准中间液, 混匀形成上样液上柱, 用乙腈-甲苯(3:1, V:V)洗脱, 依次每管收集 5 mL 洗脱液, 氮吹至近干, 1 mL 丙酮复溶, 加入 100 μ L 内标溶液, 混匀, 过滤膜, 上机测定, 计算出每 5 mL 洗脱液中待测物的含量, 实验结果见图 4、5。从图 4 和图 5 可以看出, 使用 15 mL 的乙腈-甲苯(3:1, V:V)足以将 PSA 柱和石墨化碳黑-氨基复合柱上的敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯充分洗脱。

通过图 1~3 可以看出, 大蒜中霜霉威和氯氟氰菊酯在 4 种不同净化方式之间的回收率差异不大, 且均处于 80.00%~120.00%之间; 但敌百虫只有在净化管 1 净化的情况下, 回收率处于 80.00%~120.00%之间, 其他净化方式存在回收率偏离的现象, 猜测是净化过程中, 可能存在净化物质吸附敌百虫的情况或者净化效果较差, 基质标准曲线不足以抵消基质效应的影响, 导致回收率异常。故采用净化管 1 作为本研究的净化方式。

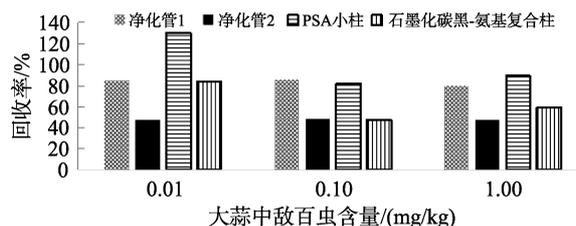


图 1 不同净化方式对大蒜中不同浓度的敌百虫回收率($n=3$)
Fig.1 Recovery rate of different concentrations of trichlorfon in garlic by different purification methods ($n=3$)

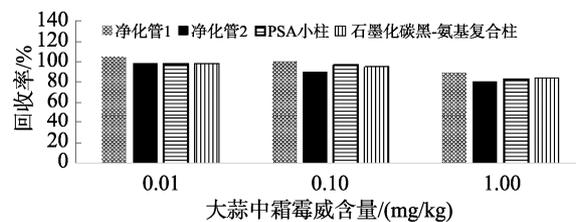


图 2 不同净化方式对大蒜中不同浓度的霜霉威回收率($n=3$)
Fig.2 Recovery rate of different concentrations of propamocarb in garlic by different purification methods ($n=3$)

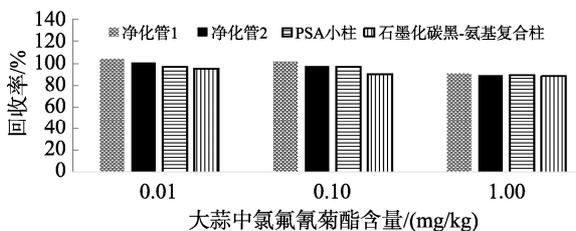


图 3 不同净化方式对大蒜中不同浓度的氯氟氰菊酯回收率($n=3$)
Fig.3 Recovery rate of different concentrations of cyhalothrin in garlic by different purification methods ($n=3$)

注: 图 1、图 2 和图 3 实验的标准偏差见表 4。

表 4 大蒜净化实验过程中不同化合物的标准偏差($n=3$)
Table 4 Standard deviation of different compounds during garlic purification experiment ($n=3$)

化合物	RSD/%			
	净化管 1	净化管 2	PSA 小柱	石墨化碳黑-氨基复合柱
敌百虫	1.6~2.5	0.8~1.5	1.0~3.5	0.4~1.7
霜霉威	1.0~3.2	0.9~7.9	0.1~1.1	0.4~2.9
氯氟氰菊酯	0.3~6.1	0.2~4.2	0.1~2.9	1.2~2.8

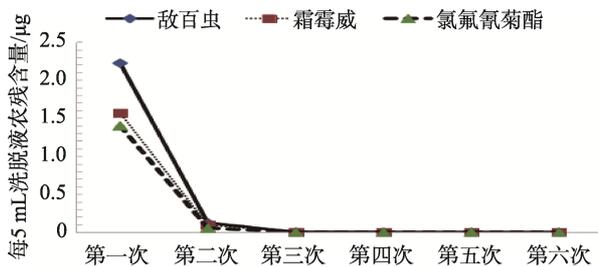


图 4 不同洗脱次数对 PSA 小柱净化大蒜提取液的影响
Fig.4 Effect of different elution volumes on the purification of garlic extract by PSA cartridge

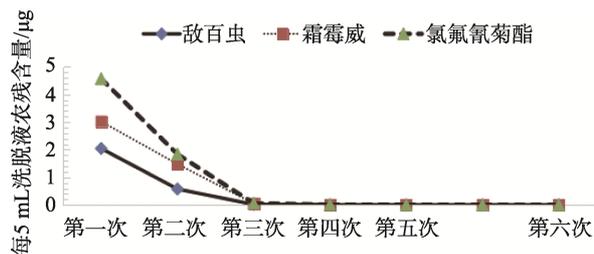


图 5 不同洗脱次数对氨基复合柱净化大蒜提取液的影响
Fig.5 Effect of different elution volumes on the purification of garlic extract with an amino composite column

2.2 色谱柱的选择

取 1.00 μL 的 1.00 mg/L 混合标准溶液用不同极性的柱子进行上机。其中, DB-1701P 和 HP-5 柱采用“1.2.3”的升温程序, 而 WAX 柱由于不能耐受高温, 采用的升温程序为: 初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 225 $^{\circ}\text{C}$, 再以 3 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保持 7 min。其结果见图 6。从图 6 中可以看出, 敌百虫和霜霉威使用弱极性的 HP-5 柱后, 谱图目标峰峰形较宽且存在拖尾现象, 而氯氟氰菊酯在使用 WAX 柱和该运行程序运行后, 无法出峰。与此同时, 3 种农药残留在采用 DB-1701P 柱进行分离后, 谱图上峰形均呈现良好状态, 所以本研究采用 DB-1701P 柱。

2.3 线性范围、检出限和定量限

系列基质标准工作溶液采用“1.2.1”的方法制备, 并制作基质匹配的校准曲线, 结果见表 5。敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯在 5.00 ~ 5000.00 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.99。敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的检出限按 $S/N=3$ 计算, 结果均为 0.005 mg/kg; 定量限按 $S/N=10$ 计算, 结果均为 0.01 mg/kg。定量限水平基质加标的色谱图见图 7。

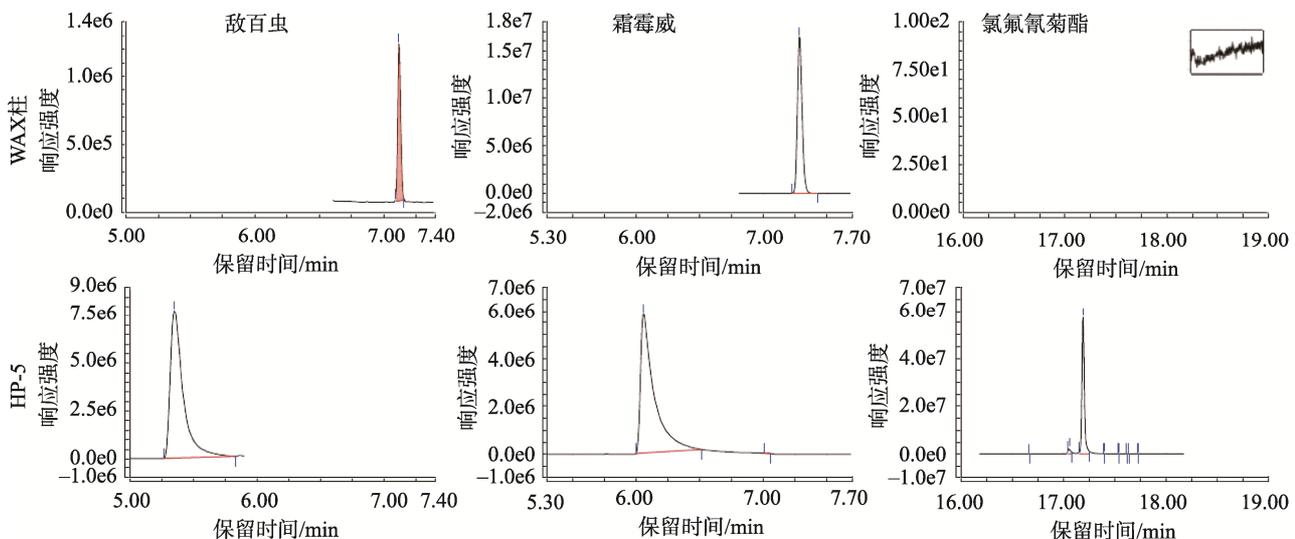


图 6 不同色谱柱对 3 种农药残留的出峰影响
Fig.6 Effect of different chromatographic columns on the peak of 3 pesticide residues

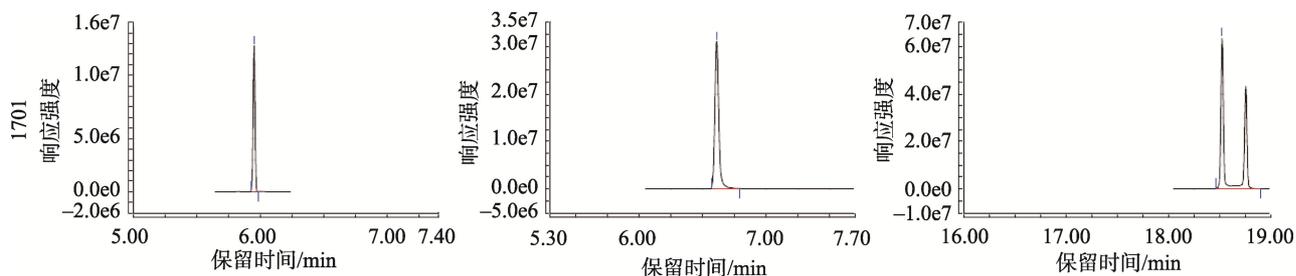


图 6(续) 不同色谱柱对 3 种农药残留的出峰影响

Fig.6 Effect of different chromatographic columns on the peak of 3 pesticide residues

表 5 敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的基质标准曲线的回归方程、相关系数和线性范围

Table 5 Regression equations, correlation coefficients and linear ranges of the standard curve of matrix for trichlorfon, propamocarb and cyhalothrin

序号	化合物	线性方程	相关系数(r^2)	线性范围/(ng/mL)
1	敌百虫	$Y = 2248.088X - 16.594$	0.9988	5.00~5000.00
2	霜霉威	$Y = 3237.593X + 45.398$	0.9999	5.00~5000.00
3	氯氟氰菊酯	$Y = 9346.947X + 253.934$	0.9996	5.00~5000.00

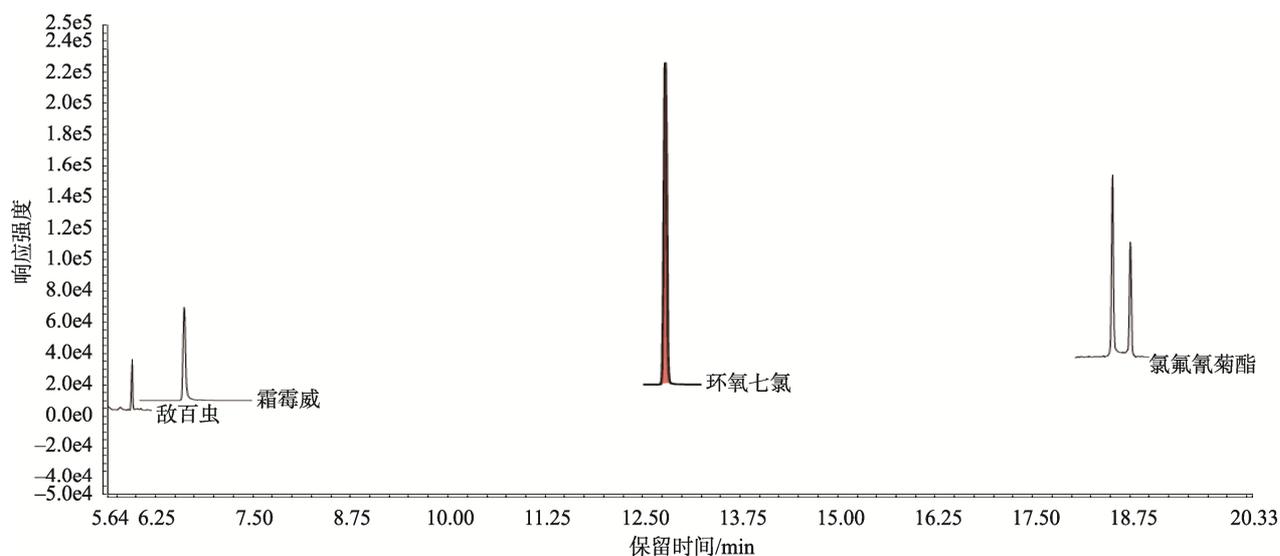


图 7 基质加标 0.01 mg/kg MRM 色谱图

Fig.7 MRM Chromatogram of matrix spiked 0.01 mg/kg

2.4 精密度与回收率

空白大蒜样品中分别添加 0.01、0.10、1.00 mg/kg 混合标准使用溶液,按照“1.2.2”的方法进行加标实验($n=3$),计算加标回收率,结果见表 6。该方法敌百虫加标回收率为 83.77%~110.00%,相对标准偏差为 2.40%~7.44%;霜霉威加标回收率为 75.22%~98.73%,相对标准偏差为 1.37%~4.10%;氯氟氰菊酯加标回收率为 73.23%~96.00%,相对标准偏差为 1.33%~8.14%。该结果准确、稳定,且均符合 GB/T 27404—2008 要求。

3 结论与讨论

本研究采用 QuEChERS 技术,建立了大蒜中敌草虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的定量测定方法。通过提取方式、净化方式和仪器条件的优化,提高方法提取效率和净化效果,同时采用内标法定量,有效保证结果的准确性和稳定性。GC-MS/MS 的高灵敏度检测,有效降低背景干扰,可以满足目前国内外标准对大蒜中敌百虫、霜霉威、氯氟氰菊酯限量要求。经方法学验证,3 种农药残留标准

曲线线性相关系数 (r^2) 均大于 0.99, 定量限均为 0.01 mg/kg。一方面回收率、精密度、线性范围、定量限等均满足农药残留检测方法确认的要求, 适用于大蒜中敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的快速定量测定; 另一方面与检测标准 NY/T 1379—2007《蔬菜中 334 种农药多残留的测定 气相色谱质谱法和液相色谱质谱法》相比, 降低了仪器配置要求和维护成本, 提高了检测效率。本方法简单、灵敏、准确、高效, 为大蒜中农药残留的研究提供了方法参考和技术支持。

表 6 大蒜中敌百虫、霜霉威和氯氟氰菊酯的平均加标回收率和相对标准偏差($n=3$)

Table 6 Average spiked recoveries and relative standard deviations of trichlorfon, propamocarb and cyhalothrin in garlic ($n=3$)

序号	化合物	添加浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
1	敌百虫	0.01	110.00	7.44
		0.10	98.80	6.51
		1.00	83.77	2.40
2	霜霉威	0.01	98.73	4.10
		0.10	81.07	1.98
		1.00	75.22	1.37
3	氯氟氰菊酯	0.01	96.00	8.14
		0.10	73.23	1.33
		1.00	77.77	2.30

参考文献

- 马丽娜, 李峰杰, 陈坚, 等. 大蒜主要活性成分及药理作用研究进展 [J]. 中国药理学通报, 2014, 30(6): 760-763.
MA LN, LI FJ, CHEN J, *et al.* Research progress of main active ingredients and pharmacological effects in garlic [J]. Chin Pharmacol Bull, 2014, 30(6): 760-763.
- JOHURA A, TAMARA Y, EMILIO G, *et al.* Potential health benefit of garlic based on human intervention studies: A brief overview [J]. Antioxidants, 2020, 9(7): 619.
- 杨学美. 我国大蒜产业现状及发展对策 [J]. 中国果菜, 2020, 40(2): 57-59.
YANG XM. The current situation and development countermeasures of garlic industry [J]. China Fruit Veget, 2020, 40(2): 57-59.
- 徐光敏. 浅谈大蒜栽培与病虫害防治技术 [J]. 山西农经, 2017, (7): 60.
XU GM. Talking about garlic cultivation and pest control technology [J]. Shanxi Agric Econ, 2017, (7): 60.
- 张贺, 杨凤仁, 运永志. 大蒜高产栽培技术 [J]. 现代农业, 2018, (3): 4-5.
ZHANG H, YANG FR, YUN YZ. High-yield cultivation techniques of garlic [J]. Mod Agric, 2018, (3): 4-5.
- 马妍, 李薇, 程家丽. 气相色谱法测定蔬菜中敌百虫及其降解产物敌敌畏农药残留 [J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(14): 1676-1679.
MA Y, LI W, CHENG JL. Determination of the pesticide residue of trichlorfon and its degradation product dichlorvos in vegetables by gas chromatography [J]. Chin J Health Ins, 2018, 28(14): 1676-1679.
- 刘涛. 水果蔬菜中有机磷农药残留的快速检测方式分析 [J]. 食品安全导刊, 2016, (33): 146-147.
LIU T. Analysis of rapid detection methods for organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Chin Food Saf Magaz, 2016, (33): 146-147.
- 庞辉. 农产品中敌百虫残留限量标准及其检测方法 [J]. 轻工标准与质量, 2015, (4): 68-69.
PANG H. Residue limits and detection methods of trichlorfon in agricultural products [J]. Stand Qual Light Ind, 2015, (4): 68-69.
- 刘永, 唐英斐, 宋金凤, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 4 种有机磷农药及其代谢产物 [J]. 色谱, 2014, 32(2): 139-144.
LIU Y, TANG YF, SONG JF, *et al.* Determination of four organophosphorus pesticides and metabolites in vegetables using extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(2): 139-144.
- 郭佳音. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定和确证蘑菇中农药残留 [J]. 广东化工, 2020, 47(6): 199-200, 223.
GUO JY. Rapid determination and confirmation of pesticide residues in mushrooms by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 47(6): 199-200, 223.
- 陈慕义, 杨荣极, 王波. 高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法测定水中的敌百虫 [J]. 广东化工, 2020, 47(6): 208-210.
CHEN MY, YANG RJ, WANG B. Determination of trichlorfon in water by high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 47(6): 208-210.
- 江慧清. 高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的敌百虫 [J]. 闽南师范大学学报(自然科学版), 2019, 32(4): 76-80.
JIANG HQ. Determination of trichlorfon in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Minnan Norm Univ (Nat Sci Ed), 2019, 32(4): 76-80.
- 冯达, 马月, 侯新港, 等. QuEChERS-HPLC-MS/MS 法测定西葫芦中霜霉威 [J]. 农药, 2020, 59(4): 288-291, 305.
FENG D, MA Y, HOU XG, *et al.* Determination of propamocarb in zucchini using QuEChERS-HPLC-MS/MS method [J]. Agrochemicals, 2020, 59(4): 288-291, 305.
- 乐渊, 马晨, 黎舒怀, 等. 超高效液相色谱-飞行时间质谱法测定西兰花中农药残留 [J]. 农药, 2018, 57(12): 895-900.
LE Y, MA C, LI SH, *et al.* Determination of pesticide residues in vanilla orchid by ultra performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2018, 57(12): 895-900.
- 高芸芸. HPLC-MS/MS 测定蔬菜中生长激素及快速筛查蔬菜中农药残留 [D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
GAO YY. Determination of growth hormone in vegetables and rapid screening of pesticide residues in vegetables using HPLC-MS/MS [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.

- [17] 黄亚娟. 食品安全分析中常用的样品前处理技术[J]. 轻工科技, 2019, 35(8): 31-33.
HUANG YJ. Sample preparation techniques commonly used in food safety analysis [J]. Light Ind Sci Technol, 2019, 35(8): 31-33.
- [18] 孙秀东. 大蒜转录组测序及核因子 YB3 的功能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
SUN XD. Sequencing of garlic transcriptome and functional study of nuclear factor YB3 [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2013.
- [19] 荣杰峰, 韦航, 许美珠, 等. 气相色谱-电子轰击源质谱法测定茶叶中氟虫腈残留量[J]. 分析试验室, 2014, (1): 69-72.
RONG JF, WEI H, XU MZ, *et al.* Determination of fipronil residues in tea by gas chromatography-electron bombardment mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2014, (1): 69-72.
- [20] AOAC Official Method 2007. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate [S].
- [21] BS EN 15662: 2008 Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE QuEChERS-method [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



陈燕敏, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1061424251@qq.com