

QuEChERS-三重四极杆液相色谱质谱联用法 快速筛查花生中52种农药残留

邵丽^{1*}, 王晓¹, 徐淑飞², 陆川³, 贺丽娜²

(1. 枣庄海关, 枣庄 277100; 2. 蓬莱海关, 蓬莱 265600; 3. 菏泽海关, 菏泽 274000)

摘要: **目的** 建立三重四极杆液相色谱质谱联用法快速筛选和确认花生中52种农药残留的分析方法。**方法** 样品经0.1%甲酸乙腈提取, 提取液经MgSO₄、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)和C₁₈净化后, 采用Waters C₁₈(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)色谱柱分离, 在三重四极杆正离子反应监测模式下测定, 基质标准曲线结合外标法定量。**结果** 52种农药在0.001~0.1 μg/mL范围内线性良好, 相关系数均大于0.996, 方法的定量限为1~5 μg/kg, 通过实际样品加标回收实验, 52种农药在10 μg/kg的加标回收率为76.4%~107.6%, 相对标准偏差为3.5%~12.3%。**结论** 该方法适用于花生中农药残留的筛查检测及定量分析。

关键词: 三重四极杆液相色谱质谱联用法; 农药残留; 筛查; 花生

Rapid screening 52 kinds of pesticide residues in peanuts by QuEChERS-triple-quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry

SHAO Li^{1*}, WANG Xiao¹, XU Shu-Fei², LU Chuan³, HE Li-Na²

(1. Zaozhuang Customs, Zaozhuang 277100, China; 2. Penglai Customs, Penglai 265600, China; 3. Hezhe Customs, Heze 274000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid screening and identification method for 52 kinds of pesticide residues in peanut by triple-quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted by 0.1% formic acid-acetonitrile, and the extracted solution was purified by MgSO₄, primary secondary amine (PSA) and C₁₈. The solution was separated on a Waters C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm). The positive ion reaction was monitored by triple quadrupole and quantified by matrix standard curve combined with external standard method. **Results** The 52 kinds of pesticides showed good linearity in the range of 0.001-0.1 μg/mL, and the correlation coefficients were all greater than 0.996. The limits of quantification of the method were 1-5 μg/kg. The recoveries of 52 kinds of pesticides at 10 μg/kg were 76.4%-107.6% in the experiment of spiked sample recovery. The relative standard deviations were 3.5%-12.3%. **Conclusion** This method is suitable for the screening and quantitative analysis of pesticide residues in peanuts.

KEY WORDS: triple-quadrupole liquid chromatography-mass spectrometry; pesticide residues; screening; peanuts

基金项目: 青岛海关科研项目(QK202028)

Fund: Supported by the Qingdao Customs Scientific Research Project (QK202028)

*通信作者: 邵丽, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 254726727@qq.com

*Corresponding author: SHAO Li, Master, Engineer, Zaozhuang Customs, No.77, Jialingjiang Road, Xuecheng District, Zaozhuang 277100, China. E-mail: 254726727@qq.com

0 引言

食品中农药残留问题随着农药的大量生产和广泛使用日益受到关注。农药主要包括杀菌剂、杀虫剂、除草剂 3 大类, 2018 年全球的农药使用量约为 300 万 t, 巴西、美国、中国、日本、印度为前 5 大农药使用量国家。因此, 各国对食品中农药的最大残留量制定了严格的法规要求, 2020 年 2 月 15 日, 我国发布了 GB 2763—2019 《食品安全国家标准 食品中最大农药残留限量》, 该标准规定了 356 种(类)食品中 483 种农药共 7107 项最大残留限量, 其中涉及花生中农药残留项目 88 项。

农药残留检测方法主要包括液相色谱法、气相色谱法^[1]、气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法^[2]等, 其中液相色谱质谱联用法灵敏度和准确性能高, 得到广泛应用。前处理技术主要有固相萃取、基质固相分散萃取^[3-4]、在线净化^[5-6]、QuEChERS^[7-11]等技术^[12-15]。花生中 88 种农药残留分析需要参考多个标准, 这些标准不仅前处理方法不同, 分析检测仪器也不同, 且分析方法操作复杂、耗时长, 很难满足对花生中多农药残留高效快速筛查与分析的需求。因此, 需开发高灵敏度分析和更高效、更可靠的检测方法。

随着检测技术的不断发展, 快速检测、筛查方法不断被应用到农药残留检测的各个领域。张海超等^[16]通过在线净化液相色谱-高分辨质谱法快速筛查果蔬中 212 种农药残留; 陈溪等^[17]建立 QuEChERS-液相色谱-质谱法快速筛查和确证大米中 205 种农药残留; 张建莹等^[18]通过液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查苹果与生菜中 248 种农药残留; 司露露等^[19]建立 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量。李建勋等^[20]利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱技术建立了快速筛查芹菜和西红柿中 154 种农药多残留的新方法。QuEChERS 结合液相色谱质谱法进行农残检测快速筛查已成为农产品农药残留检测的重要手段, 本研究结合 QuEChERS 前处理方法和三重四极杆质谱法建立花生中 52 种农药的快速筛查分析方法, 以期实现对花生中的农药残留做到快速准确的筛查和定量分析, 为花生的安全监管提供有力保障。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LC-MS8040 三重四极杆液相色谱质谱联用仪(日本岛津公司); PT-MR1600E 均质仪(美国 Polytron Devices 公司); 5804R 高速冷冻离心机(德国艾本德公司); Lab Dancer 涡旋振荡仪(德国 IKA 公司); Mili-Q Reference 高纯水发生器(美

国 Millipore 公司)。

无水 $MgSO_4$ 、NaCl(分析纯, 中国医药集团有限公司); 甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯, 德国 Merck 公司); 实验用水为屈臣氏纯净水; 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)、 C_{18} (美国 Supelco 公司)。52 种农药标准品(100 $\mu g/mL$, 北京坛墨质检科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液的配制

52 种农药标准品用乙腈配成 2.00 $\mu g/mL$ 的混合标准溶液于 -18 $^{\circ}C$ 避光保存。用花生空白样品基质液配制混合标准工作液, 配制为 0.001、0.005、0.010、0.050、0.1 $\mu g/mL$ 的标准曲线系列溶液。

1.2.2 样品处理

提取: 准确称取 5.00 g(精确至 0.01 g)粉碎后花生仁样品于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5 mL 水浸润 30 min, 加入 0.1%甲酸乙腈溶液 20 mL, 振荡提取 10 min, 8000 r/min 离心 10 min。吸取 5 mL 上清液至 10 mL 离心管中, 加入 4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 涡旋振荡 1 min, 8000 r/min 离心 10 min。

净化: 移取 2 mL 上清液置于装有 300 mg $MgSO_4$ 、150 mg PSA、50 mg C_{18} 的离心管中, 涡旋混匀 1 min, 8000 r/min 离心 5 min。

1.2.3 样品的测定

采用三重四极杆液相色谱质谱联用仪检测。取净化液 1 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜后, 样品经 0.1%甲酸乙腈提取, 提取液经 $MgSO_4$ 、PSA 和 C_{18} 净化后, 采用 Waters C_{18} (100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱分离, 在三重四极杆正离子反应监测模式测定, 基质标准曲线结合外标法定量。

2 结果与分析

2.1 前处理方法优化

丙酮、乙腈、甲醇通常用作 QuEChERS 方法样品前处理提取溶剂, 乙腈的通用性较强, 在提取农药极性范围和选择性上明显优于其他 2 种溶剂, 并能消除脂质效应或使其最小化, 因脂质几乎不溶于乙腈, 且与液相系统兼容, 乙腈加入甲酸能促进农药溶出并能够提高农药提取效率。用 0.1%甲酸乙腈溶液、乙腈、甲醇作为提取溶剂, 空白基质样品中添加 10 $\mu g/kg$, 52 种农药时平均回收率分别为 83.2%、70.7%、76.8%, 因此, 选择 0.1%甲酸乙腈溶液作为提取溶剂。

常用的盐析剂包括 $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 、NaCl、 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 和 NaCl 共同使用时, 提取效率最高。另外, QuEChERS 方法在净化过程中, 常用 PSA、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、 C_{18} 除去样品基质中的脂肪、有机酸、色素等, 同时通过参考 AOAC 2007.01 和 EN15662, 确定加入无水 $MgSO_4$ 300 mg、PSA 150 mg、 C_{18}

50 mg 时, 52 种农药的平均回收率为 83.2%~107.6%。

2.2 液相色谱条件的选择

2.2.1 进样量的选择

实验分别选择进样 1、5、10 μL , 发现进样量为 5 μL 时, 色谱峰型较好, 且检出限能达到 GB 2763—2019 中规定的农药残留限量。52 种农药混合标准溶液在多反应监测模式下的总离子流图见图 1。

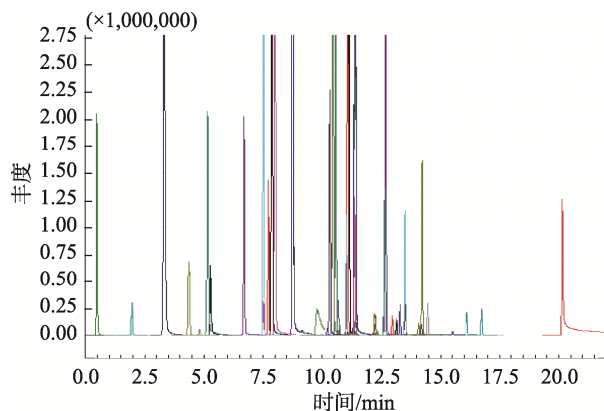


图 1 质量浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 52 种农药混合标准溶液在多反应监测模式下的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram for a mixed standard solution of 52 kinds of pesticides (0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$) in multiple- reaction monitoring mode

2.2.2 流动相的选择

在流动相中加入 0.2% 的甲酸可以改善多菌灵、噻虫嗪等农药的分离, 并且加入甲酸可以在电喷雾正离子模式时提供 H^+ , 提高电离效果, 所以选择在流动相 A: 2 mmol/L 乙酸铵中加入 0.2% 的甲酸。流动相 B 有机相选

择时考察了甲醇、乙腈、甲醇+乙腈(1:1, V:V) 3 种情况, 发现采用乙腈时色谱分离较好。综合考虑后选择乙腈为流动相有机相。由于此次分析的农药化学性质差别较大, 从高极性到低极性均有分布, 所以色谱分离时需要采取梯度洗脱模式, 通过实验考察, 最终确定的液相色谱条件为:

(1) 色谱柱: Shim-pack XR-ODS III (75 mm \times 2.0 mm, 1.6 μm); (2) 流动相: B: 乙腈; A: 2 mmol/L 乙酸铵-0.2% 甲酸溶液; (3) 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; (4) 进样量: 5.0 μL ; (5) 流速: 0.3 mL/min。

梯度洗脱程序, 见表 1。

表 1 流动相洗脱程序
Table 1 Mobile phase elution procedure

时间/min	模块	命令	数值
1.00	Pumps	B.	10
15.00	Pumps	B.	90
18.00	Pumps	B.	90
18.01	Pumps	B.	10
22.00	controller		

2.2.3 质谱条件的选择

经过优化确定每种农药的定量离子、定性离子、碰撞能量等参数, 最终确定的质谱条件为: 离子源: ESI; 离子源接口电压: ESI^+ , +4.5 kV; ESI^- , -3.5 kV; 雾化器: 氮气 3.0 L/min; 干燥器: 氮气 20 L/min; 碰撞气: 氩气; 脱溶剂管温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 加热模块温度: 400 $^{\circ}\text{C}$; 52 种农药部分质谱参数、定量限(limit of quantification, LOQ) 及加标回收率、精密度(relative standard deviation, RSD) 分别见表 2、3。

表 2 52 种农药的名称、部分质谱参数、定量限
Table 2 Names, mass spectrometric parameters and LOQs of 52 kinds of pesticides

序号	化合物	分子式	保留时间/min	离子质荷比(m/z)	离子模型	碎片离子(m/z)		定量限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
						1	2	
1	矮壮素	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}$	0.444	122.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	63.00	58.10	2
2	α -萘乙酸	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$	2.141	185.10	$[\text{M}-\text{H}]^-$	141.10	85.05	5
3	多菌灵	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2$	3.330	192.05	$[\text{M}+\text{H}]^+$	132.05	160.05	5
4	噻虫嗪	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{S}$	4.308	292.00	$[\text{M}+\text{H}]^+$	181.10	211.10	5
5	敌百虫	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	4.829	256.90	$[\text{M}+\text{H}]^+$	220.85	108.95	5
6	甲咪唑烟酸	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	5.321	273.90	$[\text{M}-\text{H}]^-$	230.20	187.20	2
7	甲氧咪草烟	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	5.315	306.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	264.10	261.10	2
8	噻吩磺隆	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2$	7.620	388.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	141.10	167.05	2
9	甲基硫菌灵	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$	7.755	343.05	$[\text{M}+\text{H}]^+$	311.05	151.15	1
10	西草净	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}$	7.795	214.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	96.15	68.15	1
11	涕灭威	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	6.788	213.05	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	151.55	89.05	1

表2(续)

序号	化合物	分子式	保留时间/min	离子质荷比(m/z)	离子模型	碎片离子(m/z)		定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
						1	2	
12	灭草松	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	7.892	239.10	$[\text{M}-\text{H}]^-$	197.00	132.05	1
13	克百威	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	8.137	222.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	123.10	165.10	1
14	精甲霜灵	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	8.821	280.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	248.10	220.15	2
15	甲霜灵	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	8.810	280.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	192.20	220.20	2
16	除虫菊素	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$	10.005	329.00	$[\text{M}+\text{H}]^+$	268.30	161.10	2
17	咯菌腈	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$	10.215	247.10	$[\text{M}-\text{H}]^-$	126.15	180.20	2
18	精二甲酚草胺	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2\text{S}$	10.409	275.55	$[\text{M}+\text{H}]^+$	168.20	244.10	2
19	扑草净	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$	10.531	242.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	200.20	158.10	1
20	啞菌酯	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$	10.673	404.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	329.00	372.05	2
21	氟环唑	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClFN}_3\text{O}$	10.781	330.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	141.10	121.20	2
22	氟唑菌酰胺	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_5\text{N}_3\text{O}$	10.833	382.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	279.25	362.05	2
23	戊唑醇	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$	11.051	308.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	125.00	70.10	5
24	甲氧虫酰胺	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$	11.160	369.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	313.10	149.10	2
25	氟吡菌酰胺	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}$	11.223	397.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	208.10	173.10	2
26	除虫脲	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_2\text{N}_2\text{O}_2$	11.307	309.10	$[\text{M}-\text{H}]^-$	156.15	289.05	1
27	氟酰胺	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_2$	11.452	324.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	242.00	262.10	1
28	异丙甲草胺	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$	11.488	284.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	176.20	252.10	1
29	异丙草胺	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$	11.495	284.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	73.10	224.05	1
30	精异丙甲草胺	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$	11.517	283.65	$[\text{M}+\text{H}]^+$	176.2	252.25	1
31	三羧氟草醚	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ClF}_3\text{NO}_5$	11.935	360.00	$[\text{M}-\text{H}]^-$	195.00	316.00	2
32	吡虫啉	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$	12.336	256.05	$[\text{M}+\text{H}]^+$	209.05	175.10	5
33	苯醚甲环唑	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$	12.373	406.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	337.05	251.00	5
34	丙硫菌唑	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OS}$	12.067	343.70	$[\text{M}+\text{H}]^+$	154.15	326.00	2
35	氟磺胺草醚	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	12.561	437.00	$[\text{M}-\text{H}]^-$	286.10	195.15	2
36	甲基异柳磷	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{PS}$	12.626	332.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	121.10	230.95	1
37	吡啶醚菌酯	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$	12.769	387.6	$[\text{M}+\text{H}]^+$	163.15	194.15	5
38	辛硫磷	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	12.949	299.00	$[\text{M}+\text{H}]^+$	129.10	77.10	5
39	高效氟吡甲禾灵	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{NO}_4$	13.221	376.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	91.15	315.95	2
40	氟吡甲禾灵	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{NO}_4$	13.286	376.05	$[\text{M}+\text{H}]^+$	288.05	316.00	2
41	茚虫威	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_7$	13.351	528.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	292.95	249.10	1
42	精啞禾灵	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4$	13.530	373.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	91.05	299.05	1
43	啞禾灵	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4$	13.562	373.00	$[\text{M}+\text{H}]^+$	91.20	299.05	1
44	烯禾啞	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{S}$	13.998	326.20	$[\text{M}-\text{H}]^-$	133.95	238.10	1
45	特丁硫磷	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PS}_3$	14.180	289.00	$[\text{M}+\text{H}]^+$	57.10	103.15	1
46	丁酰肼	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3$	14.189	341.90	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	69.10	158.95	1
47	精吡氟禾草灵	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_4$	14.278	384.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	328.10	282.20	1
48	二甲戊灵	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	14.489	282.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	194.00	212.05	1
49	吡啶菌胺	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$	14.884	385.00	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	324.20	321.10	5
50	阿维菌素	$\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$	15.522	895.50	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	751.50	449.30	1
51	丁硫克百威	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	16.896	381.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	160.10	118.10	5
52	丙炔氟草胺	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_4$	17.158	355.28	$[\text{M}+\text{H}]^+$	79.20	107.18	5

表 3 花生中 52 种农药的平均回收率、精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries and RSDs kinds of 52 kinds of pesticide in peanuts ($n=6$)

序号	化合物	加标量(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
1	矮壮素	77.8	87.2	87.7	90.6	88.2	89.9	87.5	4.9
2	α -萘乙酸	75.6	84.4	67.0	74.9	84.6	73.5	76.7	6.8
3	多菌灵	81.2	78.5	84.0	97.6	73.2	76.2	81.5	8.9
4	噻虫嗪	76.9	84.6	87.2	96.0	88.1	84.7	86.3	6.2
5	敌百虫	84.7	88.4	92.3	85.4	82.1	75.7	84.6	5.6
6	甲咪唑烟酸	84.0	87.2	109.5	91.4	90.0	88.0	91.7	9.1
7	甲氧咪草烟	86.2	84.3	82.4	108.5	90.4	89.2	90.1	9.5
8	噻吩磺隆	96.8	95.0	95.7	98.4	107.4	98.9	98.7	4.5
9	甲基硫菌灵	109.3	99.8	86.8	96.4	95.4	92.0	96.6	7.6
10	西草净	75.7	90.7	90.4	105.5	92.0	93.4	91.3	9.5
11	涕灭威	90.7	91.4	75.5	88.0	102.6	89.4	89.6	8.7
12	灭草松	106.6	84.7	89.3	90.8	93.4	94.3	93.2	7.4
13	克百威	85.7	91.3	92.8	110.2	95.5	96.8	95.4	8.2
14	精甲霜灵	97.0	96.3	112.6	99.5	99.8	87.2	98.7	8.2
15	甲霜灵	88.5	95.6	97.5	113.7	98.7	98.4	98.7	8.2
16	除虫菊素	98.4	99.0	111.7	94.3	95.5	86.6	97.6	7.2
17	咯菌腈	84.1	82.6	97.8	81.0	83.2	71.3	83.2	8.5
18	精二甲酚草胺	100.7	88.1	85.6	84.0	84.2	82.0	87.4	6.8
19	扑草净	97.6	94.1	108.6	93.7	93.8	84.1	95.3	7.9
20	啞菌酯	81.0	78.6	79.7	93.5	88.1	80.6	83.7	5.9
21	氟环唑	90.6	100.1	102.5	95.7	97.8	85.9	95.4	6.3
22	氟唑菌酰胺	85.7	96.1	102.1	87.8	90.7	70.8	88.9	10.7
23	戊唑醇	67.8	74.8	79.7	86.9	95.8	84.2	81.5	9.8
24	甲氧虫酰胺	98.5	93.2	96.7	109.8	96.3	98.1	98.7	5.7
25	氟吡菌酰胺	98.6	98.3	107.4	94.2	82.5	86.1	94.5	9.1
26	除虫脲	106.5	105.1	115.4	102.9	88.2	96.1	102.3	9.3
27	氟酰胺	112.3	98.2	105.2	98.8	88.4	93.1	99.4	8.5
28	异丙甲草胺	100.1	100.2	107.5	112.3	91.4	93.2	100.8	8.1
29	异丙草胺	102.1	99.1	106.8	110.3	99.7	96.2	102.4	5.3
30	精异丙甲草胺	91.3	85.6	96.0	105.3	94.7	94.2	94.5	6.5
31	三羧氟草醚	88.4	91.7	97.3	95.5	82.6	82.3	89.6	6.4
32	吡虫啉	86.7	88.4	96.3	85.3	82.6	89.5	88.1	4.7
33	苯醚甲环唑	96.4	90.7	98.3	91.5	80.6	84.3	90.2	6.9
34	丙硫菌唑	62.3	72.1	85.5	86.4	81.2	78.3	77.6	9.1
35	氟磺胺草醚	96.0	104.9	112.4	109.5	108.7	108.4	106.7	5.7

表 3(续)

序号	化合物	加标量(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
36	甲基异柳磷	90.2	89.7	103.4	105.6	104.7	98.3	98.6	7.2
37	吡啶醚菌酯	77.6	76.8	86.6	87.9	89.9	93.5	85.4	6.8
38	辛硫磷	90.4	82.3	78.1	76.4	64.7	66.3	76.4	9.7
39	高效氟吡甲禾灵	99.5	102.4	101.7	95.1	94.2	95.7	98.1	3.5
40	氟吡甲禾灵	88.3	90.6	98.1	98.7	99.4	97.5	95.4	4.8
41	茚虫威	89.0	80.3	94.5	98.4	97.8	96.1	92.7	6.9
42	精噻禾灵	97.6	87.7	95.8	80.4	95.8	99.1	93.2	7.5
43	噻禾灵	95.2	96.7	96.5	78.0	96.5	102.8	94.3	8.4
44	烯禾啉	83.7	79.6	94.6	99.9	96.7	99.4	92.3	8.7
45	特丁硫磷	98.1	100.5	99.8	112.9	116.2	117.9	107.6	9.1
46	丁酰肼	86.2	101.6	109.3	110.2	83.6	97.7	97.9	11.2
47	精吡氟禾草灵	88.7	92.3	102.9	109.6	90.5	94.4	96.4	8.2
48	二甲戊灵	93.6	91.7	82.4	81.6	86.1	88.2	87.3	4.9
49	吡啶菌胺	81.2	85.3	85.4	98.7	104.5	106.4	93.6	10.8
50	阿维菌素	97.9	71.6	97.2	77.7	99.3	97.5	89.4	12.3
51	丁硫克百威	80.3	86.4	78.2	84.7	68.5	61.2	76.6	9.8
52	丙炔氟草胺	90.3	95.6	73.9	71.0	90.	92.8	85.7	10.4

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、相关系数、定量限、回收率与精密度

用空白花生样品基质液作为溶剂制备标准工作曲线溶液, 上机进行测定, 以目标物的质量浓度 $X(\mu\text{g}/\text{mL})$ 为横坐标, 峰面积 Y 为纵坐标绘制工作曲线。结果显示 52 种农药在 0.001~0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性良好, 相关系数均大于 0.996。该方法的 52 种农药的 LOQ 为 1~5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。GB 2763—2019 中规定的农残最低限量标准为 10~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 本研究重点在快速筛查花生中的目标化合物, 所以对待测化合物进行 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平的回收实验, 平行测定 6 次, 方法的回收率为 76.4%~107.6%, RSD 为 3.5%~12.3%, 精密度和准确度符合相关要求

2.3.2 样品检测

用所建立的方法测定花生样品 10 批次, 样品中 52 种农药残留均小于定量限, 质控样品中的回收率等指标均到达分析要求。

3 结论与讨论

本研究采用液相色谱质谱联用法, 结合 QuEChERS 前处理方法, 建立花生中 52 种农药残留的快速筛查分析方法。与传统的三重四极杆串联质谱法相比, 本方法仅需

一次进样即可筛查 52 种农药, 且分析时间仅需 22 min, 极大提高了方法定性的准确性和定量水平, 提高了检测效率。本研究建立的方法耗时短、定量限低, 适用于花生中农药残留的快速筛查分析, 为花生进行风险监控提供了一种有力的技术手段, 为食品安全监管提供有效保障。

参考文献

- [1] 杨坤, 龙姜柳, 周曦曦, 等. 改良 QuEChERS/气相色谱法测定蔬菜中 35 种有机磷农药的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1311-1317.
YANG K, LONG JL, ZHOU XX, *et al.* Determination of 35 organophosphorus pesticide residues in vegetables by modified QuEChERS/Gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(5): 1311-1317.
- [2] 万建春, 郭平, 祝建新, 等. 液相色谱-串联质谱法快速测定蔬菜中 19 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2017, 33(1): 116-120.
WAN JC, GUO P, ZHU JX, *et al.* Rapid determination of 19 pesticides residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2017, 33(1): 116-120.
- [3] 曹殿洁, 黄信龙. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法快速检测蔬菜中 18 种农药残留[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 219-222.
CAO DJ, HUANG XL. Rapid determination of 18 pesticides residues in vegetables by QuEChERS cleanup and GC-MS [J]. Food Sci, 2013, 34(10): 219-222.

- [4] 于辉, 史俊稳, 赵萍. 基质固相分散辅助加速溶剂萃取-气相色谱法测定花生中有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2010, (22): 434-437.
YU H, SHI JW, ZHAO P. Determination of organophosphorus pesticide residues in peanut by assisted solid-phase dispersion accelerated solvent extraction-gas chromatography [J]. Food Sci, 2010, (22): 434-437.
- [5] 王慧彬, 李琳, 封利会, 等. 凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱法测定鲜食用菌中 25 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(13): 2090-2093.
WANG HB, LI L, FENG LH, *et al.* Determination of 25 pesticide residues in edible fresh mushroom by GPC-GC-MS [J]. Chin J Health Lab Tech, 2015, 25(13): 2090-2093.
- [6] 张璐, 孔祥虹, 何强, 等. Turbo flow 在线净化-超高效液相色谱-串联质谱法检测水果中 5 种咪唑类农药残留[J]. 色谱, 2014, 32(6): 559-565.
ZHANG L, KONG XH, HE Q, *et al.* Determination of five pesticide residues in fruits by Turbo flow online purification-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(6): 559-565.
- [7] CHENG Z, DONG F, XU J, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chem, 2017, 231: 365-373.
- [8] 邓慧芬, 张建莹, 黄科, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 105 种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1211-1222.
DENG HF, ZHANG JY, HUANG K, *et al.* Determination of 105 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(12): 1211-1222.
- [9] 杨松, 邹楠, 尤峥, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测花生中 4 种农药残留[J]. 农药学报, 2021, 33(2): 414-420.
YANG S, ZOU N, YOU Z, *et al.* Detection of 4 pesticides residues in peanut using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2021, 33(2): 414-420.
- [10] 石焱芳, 王征, 吴丽荣, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 891-901.
SHI YF, WANG Z, WU LR, *et al.* Simultaneous detection of 30 pesticide residues in vegetables QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(3): 891-901.
- [11] 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, 34(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, 34(2): 158-164.
- [12] 魏进, 张盈, 王洪瑶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大米中 5 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1783-1788.
WEI J, ZHANG Y, WANG HY, *et al.* Simultaneous determination of 5 pesticide residues in rice by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(5): 1783-1788.
- [13] 吴远高, 房芳, 韩慧, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定葵花籽中 30 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1032-1038.
WU GY, FANG F, HAN H, *et al.* Determination of 30 pesticide residues in sunflower seeds by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(3): 1032-1038.
- [14] PEREZ OP, LARA OFJ, GILBERT LB, *et al.* Screening of over 600 pesticides, veterinary drugs, food-packaging contaminants, mycotoxins, and other chemicals in food by ultra performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-QTOFMS) [J]. Food Anal Method, 2017, 10(5): 1-29.
- [15] FERNANDES VC, LEHOTAY SJ, GEIS AL, *et al.* Analysis of pesticide residues in strawberries and soils by GC-MS/MS, LC-MS/MS and two dimensional GC-time-of-flight MS comparing organic and integrated pest management farming [J]. Food Addit Contam A, 2013, 31(2): 262-270.
- [16] 张海超, 艾连峰, 马育松, 等. 在线净化液相色谱-高分辨质谱法快速筛查果蔬中 212 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(2): 180-189.
ZHANG HC, AI LF, MA YS, *et al.* Rapid screening of 212 pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry with on-line cleanup [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(2): 180-189.
- [17] 陈溪, 程磊, 曲世超, 等. QuEChERS-液相色谱-质谱法快速筛查和确认大米中 205 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(10): 1080-1089.
CHEN X, CHENG L, QU SC, *et al.* Rapid screening and confirmation of 205 pesticide residues in rice by QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(10): 1080-1089.
- [18] 张建莹, 罗耀, 宫本宁, 等. 液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法快速筛查苹果与生菜中 248 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(2): 154-164.
ZHANG JY, LUO Y, GONG BN, *et al.* Rapid screening and determination of 248 pesticide residues in apples and lettuces by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(2): 154-164.
- [19] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122-136.
SI LL, LIANG YL, LV CQ, *et al.* Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 122-136.
- [20] 李建勋, 范蓓, 周杰, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-飞行时间质谱法快速筛查蔬菜中 154 种农药残留[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(19): 239-250.
LI JX, FAN B, ZHOU J, *et al.* Rapid screening of 154 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-time mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(19): 239-250.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



邵 丽, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 25726727@qq.com