

自动 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定花生油中 172 种农药残留

蒋康丽¹, 扈斌¹, 吴兴强², 崔宗岩³, 谢瑜杰², 范春林², 王明林¹,
陈辉^{2*}, 连玉晶^{1*}, 吕美玲⁴, 王雯雯⁴

[1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 泰安 271018; 2. 中国检验检疫科学研究院农产品安全研究中心, 北京 100176; 3. 秦皇岛海关技术中心, 秦皇岛 066004; 4. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京 100102]

摘要: **目的** 建立自动 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)快速测定花生油中 172 种农药残留的分析方法。**方法** 花生油样品加水后, 加入 15 mL 乙腈提取, 放入自动 QuEChERS 前处理设备, 以 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)为填料进行净化。HP-5MS UI 气相色谱柱分离, 在多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下进行测定, 采用基质匹配外标法进行定量。**结果** 172 种农药的相关系数(r^2)均大于 0.995, 线性关系良好, 检出限为 1~5 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 2~10 $\mu\text{g/kg}$; 在 10、50 和 100 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平下, 平均回收率在 70.1%~112.8%、72.6%~114.3%、71.8%~114.9%范围内, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 15.0% ($n=6$)。**结论** 该方法操作简单, 灵敏高效, 能够满足花生油中多种农药残留检测的需求, 也可以为复杂基质的自动化前处理提供参考。

关键词: 花生油; 自动 QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法; 农药残留

Determination of 172 kinds of pesticide residues in peanut oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with automatic QuEChERS

JIANG Kang-Li¹, HU Bin¹, WU Xing-Qiang², CUI Zong-Yan³, XIE Yu-Jie², FAN Chun-Lin²,
WANG Ming-Lin¹, CHEN Hui^{2*}, LIAN Yu-Jing^{1*}, LV Mei-Ling⁴, WANG Wen-Wen⁴

[1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China; 2. Agricultural Product Safety Research Center, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 3. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066004, China; 4. Agilent Technologies (China) Co., Ltd., Beijing 100102, China]

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211304)、中国检科院基本科研业务费项目(2020JK009)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFF0211304), and the Fundamental Research Funds for the Public Research Institutes of Chinese Academy of Inspection and Quarantine (2020JK009)

***通信作者:** 陈辉, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。E-mail: ciquhuichen@163.com

连玉晶, 讲师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: yujinglian@sda.edu.cn

***Corresponding author:** CHEN Hui, Associate Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China. E-mail: ciquhuichen@163.com

LIAN Yu-Jing, Lecturer, College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China. E-mail: yujinglian@sda.edu.cn

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of 172 kinds of pesticide residues in peanut oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) combined with automatic QuEChERS.

Methods The peanut oils samples were added with water, then extracted with 15 mL acetonitrile. The solution was purified by primary secondary amine (PSA) and C_{18} with putting into the automatic QuEChERS pretreatment equipment. Pesticides were separated by an HP-5MS UI gas chromatographic column, determined on multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified by matrix matching external standard method. **Results** All pesticides had a good linearity with the correlation coefficients (r^2) greater than 0.995. The limits of detection and the limits of quantitation were 1–5 $\mu\text{g/kg}$ and 2–10 $\mu\text{g/kg}$, respectively. At 3 kinds of spiked levels of 10, 50 and 100 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries of 172 kinds of pesticides were 70.1%–112.8%, 72.6%–114.3%, and 71.8%–114.9%, respectively, the relative standard deviations (RSDs) were less than 15% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, sensitive and efficient. It can meet the needs of the determination of a variety of pesticide residues in peanut oil. At the same time, it provides a reference for automatic pretreatment of complex matrixes.

KEY WORDS: peanut oil; automatic QuEChERS; gas chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues

0 引言

花生油是日常饮食中经常食用的一种植物油,其营养价值丰富,含有磷脂、维生素 E、胆碱等对人体有益的物质,在给人体提供大量营养的同时,在烹调中使用也会使食品更具风味^[1-3]。随着农业经济的繁荣发展,农药的使用更加泛滥。花生在种植过程中,除了受直接喷洒在植株上的农药影响,还容易受到土壤、水等环境中农药的污染^[4-5]。残留的农药随加工过程进入花生油中,不仅危害人们的身体健康而且不利于国际贸易的发展^[6]。花生油基质成分复杂,在检测过程中会产生较大的基质干扰,难以实现对目标物准确的定性和定量,因此建立一种花生油中快速、高效的多农药残留检测技术具有重要意义^[7-8]。

目前,针对植物油或者含油量较高的植物样品中农药残留的检测方法主要有固相萃取法^[9]、分散固相萃取法^[10]、凝胶渗透色谱法^[11]、QuEChERS 法^[12]等。蒙丽琼等^[13]应用固相萃取法与气相色谱-串联质谱法相结合,建立了花生油中 250 种农药残留的检测技术,但耗时较长且溶剂消耗量大,不能满足快速检测的需求;沈祥震等^[14]应用 QuEChERS 法与气相色谱-串联质谱法相结合,建立了大豆油、花生油和菜籽油中 8 种农药残留检测技术,该方法简便高效,但所检测农药数量太少,不能满足农药多残留检测的需求。

在前处理方面,应用自动 QuEChERS 前处理设备,该设备有配套净化管,如图 1 所示,该净化管具有内管和外管 2 部分,内管壁上具有微孔膜,在振荡过程中外管样品可通过微孔膜进入内管进行下一步的净化。该设备将样品提取与净化 2 个过程整合一体,使整个前处理操作过程更加高效;在检测技术方面,应用气相色谱-串联质谱法,能够对目标化合物实现准确的定性和定量。本研究将自动

QuEChERS 技术与气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)相结合,以乙腈作为提取剂, N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和 C_{18} 为净化填料,建立了一种准确、便捷且自动化程度高的花生油中多农药残留检测技术,以期为花生油中农药残留的监测提供参考。

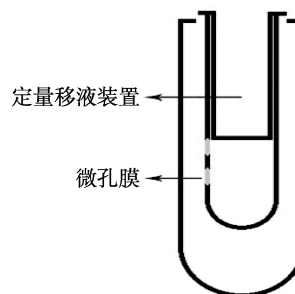


图 1 自动 QuEChERS 配套净化管示意图

Fig.1 Schematic diagram of supporting purification pipe of automatic QuEChERS

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

Agilent 7890A-7000B 气相色谱-三重四极杆-串联质谱仪(美国 Agilent 公司); QuEChERS 自动样品制备系统 Sio-6512、自动 QuEChERS 整合管(包括外管和净化内管)(北京本立科技公司); N-112 氮吹浓缩仪(美国 Organomation Associates 公司); TRIOTM-1N 涡旋搅拌器(日本 ASONE 公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); PL602-L 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); KQ-100DE 超声波清洗器(中国江苏昆山超声仪器有限公司)。

172 种农药标准品(纯度 $\geq 95\%$, 天津阿尔塔公司); 乙

腈(色谱纯, 美国 Honeywell 公司); PSA、C₁₈、Cleaner Nano-Carb 吸附剂(天津 Bonna-Agela 公司); 实验用水均为超纯水(经 Milli-Q 超纯水机纯化, 美国 Millipore 公司)。

花生油样品均购自本地超市。

1.2 标准工作溶液的配制

各称取 10 mg 标准品于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇准确定容至刻度线, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的单标储备液, 于-18 °C 下保存, 有效期为 1 年。从质量浓度为 1000 mg/L 的单标储备液中, 各取 100 μ L 于 10 mL 棕色容量瓶中, 配制成质量浓度为 10 mg/L 的混标贮备液, 于-18 °C 下保存, 有效期为 3 个月。按需取适量的标准储备液, 配制成需要浓度的标准工作液, 于 4 °C 避光储存, 有效期为 3 个月。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取花生油 2.00 g 于配套试管的外管中, 加入 3 mL 超纯水, 后加入 15 mL 乙腈、4 g 氯化钠、3 颗铅珠, 将净化内管(内管中含 200 mg PSA、200 mg C₁₈ 和 6 颗铅珠)放入外管中, 振荡混匀, 放入自动 QuEChERS 前处理设备, 设置提取振荡转速 1100 r/min, 时长 5 min; 离心转速 4500 r/min, 时长 5 min; 净化振荡转速 1100 r/min, 离心转速 4500 r/min, 时长各 5 min。待处理完成后, 取内管上清液 2 mL, 在氮气气流下吹干, 使用 1 mL 乙酸乙酯定容, 过 0.22 μ m 滤膜, 供气相色谱-串联质谱仪测定。

1.3.2 气相色谱-质谱条件

(1) 色谱条件

色谱柱: HP-5MS UI 气相色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气流速为 1.2 mL/min; 载气: 氮气(99.999%); 柱温: 初始温度 40 °C, 保持 1 min, 以 30 °C/min 升温至 130 °C, 再以 5 °C/min 升温至 250 °C, 以 10 °C/min 升温至 300 °C, 保持 8 min; 进样口温度: 250 °C; 进样方式: 不分流进样;

(2) 质谱条件

溶剂延迟: 4 min; 电子轰击(electron impact, EI)离子源温度: 270 °C; EI 源电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280 °C; 四极杆温度: 150 °C; 碰撞气: 高纯氮气(99.999%); 扫描模式: 多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式。

1.3.3 数据处理

数据采集通过 Agilent Mass Hunter Acquisition 软件完成, 检测结果的数据处理通过 Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis 软件完成。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

对 172 种农药化合物信息进行优化, 对所有化合物进行全扫描, 选择其丰度较高的特征离子作为母离子, 再对

其母离子进行子离子扫描, 设置不同的碰撞电压, 对不同的碰撞能进行优化, 最终确定其响应最高的一对离子为定量离子对, 响应次高的一对离子为定性离子对, 采用多重反应监测模式进行离子对监测, 包含有机氯类、有机硫类、有机氮类、有机磷类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类和其他 7 类农药, 经优化后的 172 种农药中部分农药残留的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能等参数详见表 1, 所得 172 种农药总离子流图详见图 2。

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取剂种类的优化

对 3 种提取剂乙腈、1% (V:V) 乙酸乙腈和乙酸乙酯进行考察^[15-17], 分析其对 172 种农药的提取效果。实验结果表明, 应用乙酸乙酯进行提取时, 油脂完全溶解, 导致在净化时净化不彻底, 净化难度增加, 且目标农药回收率在 70%~120% 范围内农药数量最少; 应用乙腈为提取剂时, 回收率在 70%~120% 范围内农药数量最多。乙腈、1% (V:V) 乙酸乙腈和乙酸乙酯 172 种农药回收率在 70%~120% 范围内的占比分别为 79.17%、76.04% 和 65.81%, 因此, 选取乙腈为本研究的提取剂。

2.2.2 自动提取设备振荡时间的优化

QuEChERS 自动样品制备系统的应用, 使提取与净化一步完成, 其振动频率更高, 提取更加充分, 大大提高了实验的效率和并行性^[18]。该设备在振荡频率为 1100 r/min 时能够使基质分散均匀, 有效地进行农药残留的提取^[19], 因此本研究对振荡频率在 1100 r/min 时的振荡时间进行优化, 分别进行振荡时间为 3、5 和 10 min 时 172 种农药的添加回收实验, 不同振荡时间下农药的回收情况见图 3。

结果表明, 振荡时间为 3 min 时, 172 种农药仅有 70.8% 的农药回收率在 70%~120% 范围内, 而振荡时间为 5 min 和 10 min 时, 该占比分别提高到了 79.2% 和 77.1%。这表明, 振荡时间为 3 min 时提取效率较低, 这可能与振荡不充分有关, 导致花生油内部农药残留未被完全提取; 而振荡时间为 5 min 和 10 min 时实验结果差别不大, 为节省实验时间, 本研究选取自动提取设备振荡时间为 5 min。

2.2.3 加水量的优化

由于植物油具有一定的黏度, 用乙腈提取时出现分层现象, 导致提取不充分, 因此在提取过程中通常会加入一定量的水, 提高乙腈对于样品的渗透性, 从而将花生油渗透均匀^[20-21], 减少对于脂质的提取, 进一步降低基质干扰。本研究对提取过程中的加水量进行优化, 分别设置加 3 mL 和 5 mL 水进行对比。

结果表明, 当加入 5 mL 水时, 仅有 70.12% 的农药回收率范围在 70%~120% 之间, 加 3 mL 水提取时实验结果与前者差别不大。进一步对实验数据进行分析可得, 加入 3 mL 水时对于农药地胺磷、醚菌酯等出峰效果更好。因此,

本条件选用加入 3 mL 水。

2.2.4 净化剂的优化

考虑到花生油基质具有脂肪含量高、色素含量更高的特点,本研究选取 C₁₈、PSA 和 Nano-Carb 3 种净化剂^[22-26],

并设计了 4 种组合进行验证,以选取最优净化剂方案,4 种净化剂组合分别为: ①200 mg C₁₈; ②200 mg PSA+200 mg C₁₈; ③100 mg PSA+100 mg C₁₈+30 mg Nano-Carb; ④200 mg PSA+200 mg C₁₈+30 mg Nano-Carb。

表 1 172 种农药中部分农药的参考保留时间、MRM 参数、线性范围、相关系数(r^2)、线性方程、基质效应和农药种类
Table 1 Retention time, MRM parameters, linear ranges, correlation coefficients (r^2), linear equations, matrix effects and pesticide species of part of 172 kinds of pesticides

序号	名称	保留 时间/min	离子对	碰撞能	相关 系数	线性方程	基质 效应/%	农药种类
1	2,4'-三氯杀螨醇	17.95	139.0>111.0*, 139.0>75.0	10,30	0.9952	$Y=817.324X+48.749$	0.32	有机氯类
2	α -六六六	13.58	216.9>181.0*, 180.9>145.0	5,15	0.9965	$Y=190.87X+771.514$	0.21	有机氯类
3	β -六六六	14.87	216.9>181.1*, 181.0>145.0	15,5	0.9995	$Y=189.699X+758.239$	0.20	有机氯类
4	δ -六六六	15.65	217.0>181.1*, 181.1>145.1	15,5	0.9994	$Y=49.475X-124.732$	0.38	有机氯类
5	ϵ -六六六	16.02	180.9>144.9*, 180.9>109.0	15,30	0.9954	$Y=49.475X-124.732$	0.38	有机氯类
6	敌草腈	7.70	171.0>136.0*, 171.0>100.0	15,15	0.9981	$Y=209.092X+122.752$	0.22	有机氯类
7	戊菌唑	20.24	248.0>192.0*, 248.0>157.0	15,25	0.9950	$Y=108.154X+177.375$	-0.24	有机氯类
8	稻瘟灵	22.26	162.1>85.0*, 162.1.0>134.0	20,5	0.9998	$Y=269.263X+212.526$	0.26	有机硫类
9	芬螨酯	19.37	268.0>141.0*, 268.0>77.0	5,25	0.9996	$Y=136.892X-340.850$	0.08	有机硫类
10	炔螨特	25.98	149.9>135.1*, 135.0>107.1	5,10	0.9992	$Y=74.777X+61.610$	0.51	有机硫类
11	乙氧味草黄	18.39	207.0>161.0*, 207.0>137.0	5,15	0.9980	$Y=215.343X+328.332$	0.23	有机硫类
12	百治磷	13.04	127.0>109.0*, 127.0>95.0	20,20	0.9960	$Y=6.791X-1082.209$	0.39	有机磷类
13	倍硫磷	18.96	278.0>169.0*, 278.0>109.0	15,15	0.9956	$Y=176.57X+477.608$	0.17	有机磷类
14	苯腈磷	25.03	157.0>110.0*, 157.0>77.0	15,25	0.9996	$Y=225.950X+731.264$	0.24	有机磷类
15	地虫硫磷	15.12	246.0>137.0*, 246.0>109.0	5,15	0.9967	$Y=173.365X+64.098$	0.17	有机磷类
16	毒死蜱	19.04	314.0>286.0*, 314.0>258.0	5,5	0.9995	$Y=24.203X+64.309$	0.24	有机磷类
17	甲基毒死蜱	17.20	286.0>271.0*, 286.0>93.0	15,15	0.9998	$Y=32.035X+119.001$	0.27	有机磷类
18	莎稗磷	27.80	226.0>157.0*, 226.0>184.0	10,5	0.9965	$Y=10.066X+46.857$	-0.46	有机磷类
19	氟酰胺	22.15	173.0>145.0*, 173.0>95.0	15,25	0.9962	$Y=926.693X+611.965$	0.32	有机氮类
20	禾草丹	18.62	257.0>100.0*, 257.0>72.0	5,25	0.9981	$Y=118.855X+96.689$	-0.04	有机氮类
21	甲草胺	17.51	237.0>160.0*, 237.0>146.0	8,20	0.9996	$Y=28.084X+96.063$	0.26	有机氮类
22	噻草酮	16.93	198.0>82.0*, 198.0>82.0	10,15	0.9977	$Y=113.428X-362.447$	-0.18	有机氮类
23	氧环唑	22.86	217.0>173.0*, 217.0>145.0	14,14	0.9992	$Y=613.565X+169.28$	0.39	有机氮类
24	乙丁氟灵	13.28	292.0>264.0*, 292.0>160.0	10,15	0.9984	$Y=59.011X+229.045$	0.39	有机氮类
25	莠灭净	17.55	227.0>58.0*, 151.0>150.0	25,15	0.9987	$Y=52.121X-125.650$	0.38	有机氮类
26	莠去津	14.50	200.0>122.0*, 200.0>94.0	10,15	0.9952	$Y=45.359X-107.134$	0.35	有机氮类
27	氟氰戊菊酯	31.84	199.0>157.0*, 199.0>107.0	5,25	0.9979	$Y=242.252X+38.37$	0.25	拟除虫菊酯类

表 1(续)								
序号	名称	保留 时间/min	离子对	碰撞能	相关 系数	线性方程	基质 效应/%	农药种类
28	环草敌	12.35	154.0>83.0*, 154.0>72.0	10,10	0.9994	$Y=377.159X+13.064$	0.33	氨基甲酸酯类
29	戊草丹	18.37	222.0>91.0*, 222.0>162.0	10,10	0.9990	$Y=656.922X+858.108$	0.51	氨基甲酸酯类
30	乙霉威	18.90	225.0>168.0*, 225.0>96.0	10,25	0.9967	$Y=63.175X-304.110$	0.40	氨基甲酸酯类
31	异丙威	10.53	121.0>103.0*, 121.0>77.0	10,15	0.9983	$Y=141.445X+82.387$	0.12	氨基甲酸酯类
32	茵草敌	7.77	132.0>62.0*, 132.0>90.0	15,10	0.9982	$Y=26.722X+116.46$	0.25	氨基甲酸酯类
33	啉氧菌酯	22.10	335.0>303.0*, 335.0>173.0	10,10	0.9991	$Y=37.469X+140.312$	0.31	其他
34	呋噻醇	16.96	269.0>107.1*, 269.0>79.1.0	15,30	0.9999	$Y=969.122X-14.13$	0.29	其他
35	环丙嘧啶醇	23.29	228.1>121.1*, 215.1.0>107.1	5,10	0.9951	$Y=282.304X+174.19$	0.26	其他
36	醚菊酯	31.92	163.0>107.0*, 163.0>107.0	15,15	0.9992	$Y=213.290X+90.243$	0.23	其他
37	醚菌酯	23.09	131.0>130.0*, 131.0>89.0	10,25	0.9994	$Y=97.314X+273.86$	0.35	其他
38	溴螨酯	27.08	341.0>185.0*, 341.0>183.0	15,15	0.9991	$Y=105.851X-504.126$	-0.26	其他
39	增效胺	19.61	164.2>98.0*, 164.2>67.1	10,5	0.9994	$Y=161.528X+146.358$	0.14	其他
40	增效醚	26.20	176.0>131.0*, 176.0>103.0	15,25	0.9961	$Y=327.030X+13.694$	0.27	其他

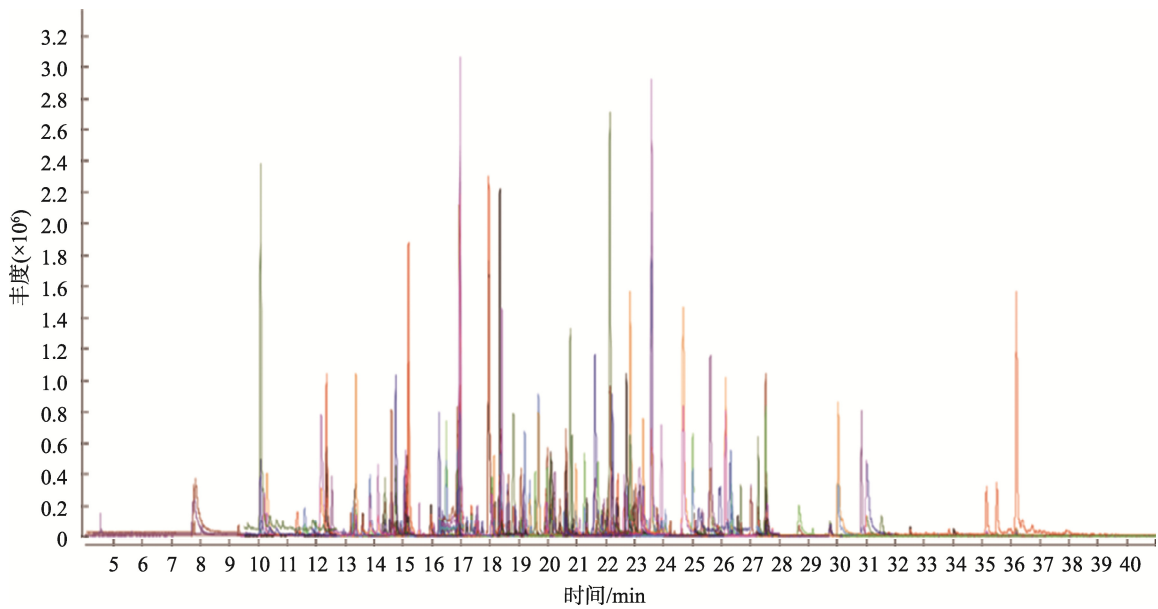


图 2 172 种农药的总离子流图(0.1 mg/kg)
Fig.2 Total ion chromatogram of 172 kinds of pesticides (0.1 mg/kg)

结果表明, 组合①~④的回收率在 70%~120%范围内的占比分别为 68.95%、88.71%、75.52%和 73.69%。Nano-Carb 粉末是表面经过官能团修饰的一种吸附剂, 在表面键合特殊的官能团, 可以增加对色素等的选择性吸附^[27]。花生油基质颜色较深, 加入 Nano-Carb 可以

有效地减少色素的干扰, 但 4 种净化组合最后定容后颜色并无明显差别, 且 Nano-Carb 的加入对部分农药产生吸附, 导致农药出峰效果较好, 但回收率降低。因此, 本研究选取 200 mg PSA+200 mg C₁₈作为最优净化剂组合。

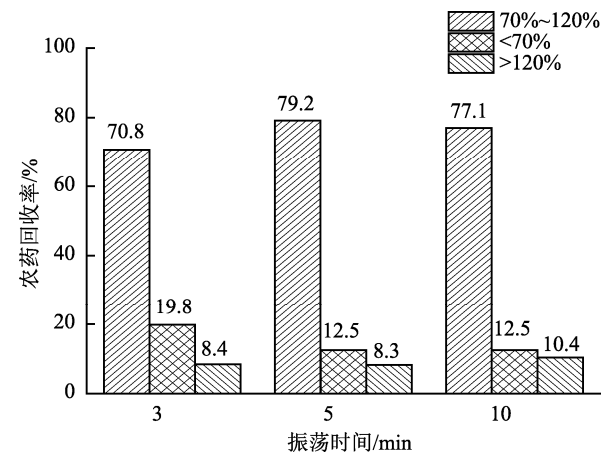


图 3 不同振荡时间下农药回收率情况(n=6)
Fig.3 Recoveries condition of pesticides under different oscillation time (n=6)

2.3 基质效应

基质效应是指在分析过程中，样品以外的分析物引起的检测信号的增强或者减弱，不同的农药所受到的基质效应不同。本研究按照公式 $ME\ (%) = 100\% \times (A - B) / B$ (A 为农药在基质匹配标准溶液中的响应值, B 为农药在纯溶剂中的响应值)进行计算，进行基质效应的评价，当 $ME\%$ 低于 -20% 为基质抑制效应，在 -20%~20% 之间时为弱基质效应；大于 20% 为基质增强效应。在分析检测当中，不同的样品基质对不同的分析物都有或多或少的干扰，从而影响分析结果的真实性和准确性。按照本方法进行基质效应评价，结果表明，172 种农药中共有 9 种农药表现为基质抑制，35 种农药表现为弱基质效应，128 种农药表现为基质增强。因此，本研究采用基质匹配标准曲线进行定量，以减弱基质效应对目标化合物定量结果的影响。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系与检出限及定量限

在优化的最佳条件下，以花生油空白基质溶液，分别准确配制系列混合标准工作溶液，在 GC-MS/MS 上进行测定，以峰面积响应值对应质量浓度作标准曲线，得到 172 种农药的线性回归方程。结果表明，各农药的相关系数均大于 0.995，线性关系良好，检出限($S/N=3$)范围为 1~5 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限($S/N=10$)范围为 2~10 $\mu\text{g/kg}$ ，所有农药在各自的线性范围内出峰良好，满足检测的要求。

2.4.2 精密度与回收率

选择花生油空白样品，分别选择 10、50 和 100 $\mu\text{g/kg}$ 3 个浓度水平进行添加回收实验，每个水平 6 个平行样品。在 10、50 和 100 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平下，平均回收率范围分别为 70.1%~112.8%、72.6%~114.3%、71.8%~114.9%，相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 15.0%，

满足农药多残留分析的要求。

2.5 实际样品检测

应用所建立的方法对市售 10 批次花生油样品进行检测。结果表明，10 批次样品中共有 4 批次检出农药残留，6 批次未检出农药残留，共检出农药残留 11 种，其中乙霉威检出频次最高为 3 次，检出农药残留浓度范围为 4.68~36.81 $\mu\text{g/kg}$ 。花生油中农药残留检出情况详见表 2。

表 2 花生油中农药残留检出情况
Table 2 Detected conditions of pesticide residues in peanut oil

批次	农药名称	浓度/($\mu\text{g/kg}$)
1	乙霉威	10.16
	倍硫磷	27.14
	增效醚	22.54
	敌草腈	36.81
2	乙丁氟灵	18.42
	百治磷	17.11
3	未检出	
4	未检出	
5	地虫硫磷	4.68
	乙霉威	7.12
	噻草酮	15.42
	戊菌唑	16.23
6	氟酰胺	27.81
	未检出	
7	禾草丹	16.72
	乙霉威	13.25
	百治磷	17.99
	噻草酮	5.32
8	未检出	
9	未检出	
10	未检出	

3 结 论

本研究将自动 QuEChERS 前处理设备应用于复杂基质花生油中农药残留的测定，建立了花生油中 172 种农药残留的检测技术，并得到良好的效果。自动化可以减少实验人员的投入，尤其是需要进行大批量样品处理时，优势更加显

著。该方法灵敏、高效, 可实现花生油中多农药残留检测的自动化, 并为其他食用油检测技术的发展提供参考。

参考文献

- [1] 李子祥, 邓敏, 王晨悦, 等. 基于 UPLC/Q-TOF MS/MS 的花生油成分分析[J]. 中国油脂, 2021, 46(3): 122–127.
LI ZX, DENG M, WANG CY, *et al.* Component analysis of peanut oil based on UPLC/Q-TOF MS/MS [J]. China Oils Fats, 2021, 46(3): 122–127.
- [2] YE JF, ZHANG C, LV XM, *et al.* Structure and physicochemical properties of arabinan-rich acidic polysaccharide from the by-product of peanut oil processing [J]. Food Hydrocolloid, 2021, 117. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106743
- [3] DUN Q, YAO L, DENG ZY, *et al.* Effects of hot and cold-pressed processes on volatile compounds of peanut oil and corresponding analysis of characteristic flavor components [J]. LWT, 2019, 112. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.11.084
- [4] GUO Y, LI ZJ. A lognormal model for evaluating maximum residue levels of pesticides in crops [J]. Environ Pollut, 2021, 278. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116832
- [5] 任凤. 论食品安全检测技术在农产品农药残留检测中的应用[J]. 中国食品, 2021, (6): 108.
REN F. Discussion on the application of food safety detection technology in pesticide residue detection of agricultural products [J]. China Food, 2021, (6): 108.
- [6] 刘刚, 吴美, 冯慧, 等. 我国花生及其制品中农药最大残留限量标准解析[J]. 植物医生, 2020, 33(5): 11–17.
LIU G, WU M, FENG H, *et al.* Analysis of the national standard for MRLs of pesticides in peanut and its products in China [J]. Plant Doct, 2020, 33(5): 11–17.
- [7] HE ZY, WANG YH, WANG L, *et al.* Determination of 255 pesticides in edible vegetable oils using QuEChERS method and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2017, 409(4). DOI: 10.1007/s00216-016-0016-9
- [8] 林琳, 孙敬敬, 张文斌. 花生油加工与贮藏过程中的主要安全问题研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2456–2461.
LIN L, SUN JJ, ZHANG WB. Main safety issues in the processing and storage of peanut oil [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(9): 2456–2461.
- [9] 汪春明, 张洋, 王东斌, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大豆油中 126 种农药残留[J]. 农药学报, 2021, 23(2): 405–413.
WANG CM, ZHANG Y, WANG DB, *et al.* Determination of 126 pesticides residues in soybean oil by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2021, 23(2): 405–413.
- [10] 张帆, 白珊, 王美玲, 等. MWCNT-分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测茶油中 11 种有机磷农药残留[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2017, 40(2): 49–55.
ZHANG F, BAI S, WANG ML, *et al.* Determination of 11 organophosphorus pesticide residues in camellia oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent [J]. J Nat Sci Hunan Norm Univ, 2017, 40(2): 49–55.
- [11] 姚祖江. 凝胶色谱净化-气相色谱-串联质谱法测定食用油中的 27 种农药残留[J]. 理化检验, 2016, 52(7): 778–782.
- YAO ZJ. Determination of 27 pesticide residues in edible oil by GPC-GC-MS/MS [J]. Phys Test Chem Anal, 2016, 52(7): 778–782.
- [12] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留[J]. 分析化学, 2020, 48(7): 928–936.
XU ZY, CHEN MT, HOU XA, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2020, 48(7): 928–936.
- [13] 蒙丽琼, 江静, 赖荟臣, 等. 气相色谱-串联质谱法检测花生油中的 250 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(12): 5017–5026.
MENG LQ, JIANG J, LAI HC, *et al.* Determination of 250 kinds of pesticide residues in peanut oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(12): 5017–5026.
- [14] 沈祥震, 张红霞, 王艳丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法对植物油中农药残留的快速检测[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 125–129.
SHEN XZ, ZHANG HX, WANG YL, *et al.* QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry method for rapid determination of pesticide residues in vegetable oil [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2019, 34(9): 125–129.
- [15] TAUSEEF M, RAFIQUE N, AHMAD I, *et al.* Analysis of multiple pesticide residues in rice by LC-MS/MS [J]. Chem Papers, 2021. DOI: 10.1007/s11696-021-01533-x
- [16] 李雯雯, 王岩, 王盛男, 等. 植物源性食品中有机磷农药残留检测前处理技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1852–1858.
LI WW, WANG Y, WANG SN, *et al.* Research progress of pretreatment technology for detection of organophosphorus pesticide residues in plant-derived foods [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1852–1858.
- [17] 胡业琴, 鄢存显, 曹淑瑞, 等. 介孔氧化铝净化-气相色谱法同时测定蔬菜、水果及茶叶中 16 种有机磷农药残留[J]. 色谱, 2014, 32(7): 784–788.
HU YQ, XI CX, CAO SR, *et al.* Simultaneous determination of 16 organophosphorus pesticides in vegetables, fruits and tea by gas chromatography coupled with clean-up by mesoporous alumina as solid-phase extraction adsorbent [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(7): 784–788.
- [18] 王济世, 贺泽英, 徐亚平, 等. 自动 QuEChERS 方法结合液相色谱串联质谱对玉米中 133 种农药的多残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 605–612.
WANG JS, HE ZY, XU YP, *et al.* Multiresidue analysis of 133 pesticides in corn using automatic QuEChERS with LC-MS/MS [J]. J Agro Environ Sci, 2018, 37(3): 605–612.
- [19] 朱冬雪, 赵玉乐, 肖志勇, 等. QuEChERS 自动样品制备系统结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1376–1382.
ZHU DX, ZHAO YL, XIAO ZY, *et al.* Determination of 41 kinds of pesticide residues in vegetables by QuEChERS automated sample preparation system and online gel permeation chromatography gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1376–1382.
- [20] 李洁, 梁艺馨, 王兴宁. 气相色谱-三重四级杆质谱法测定菜籽油中 40 种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(14): 187–191.
LI J, LIANG YX, WANG XN. Determination of 40 pesticide residues in rapeseed oil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2020, 48(14): 187–191.
- [21] 李莉, 李硕. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米油中 4 种黄曲霉毒素[J]. 化学分析计量, 2020, 29(6): 10–14.

- LI L, LI S. Simultaneous determination of 4 kinds of aflatoxins in corn oil by dispersive solid phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2020, 29(6): 10–14.
- [22] 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): 1032–1039.
- WU YG, 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): 1032–1039.
- [23] 刘继才, 林芳, 王建山, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定桑叶中 64 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(3): 1048–1056.
- LIU JC, LIN F, WANG JS, *et al.* Determination of 64 kinds of pesticide residues in mulberry leaves by QuEChERS combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(3): 1048–1056.
- [24] 严敏鸣, 张静余, 杨卫军, 等. 液相色谱-串联四极杆质谱法测定鸡蛋中 8 种三唑类农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 696–706.
- YAN MM, ZHANG JY, YANG WJ, *et al.* Determination of 8 triazoles pesticide residues in eggs by liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(2): 696–706.
- [25] FANG L, LIAO XF, ZHANG Q, *et al.* An orthogonal experimental design and QuEChERS based UFLC-MS/MS for multi-pesticides and human exposure risk assessment in honeysuckle [J]. *Ind Crop Prod*, 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113384
- [26] HRJ L, ROBERTO RG, LUIS MVJ, *et al.* Monitoring of polar pesticides and contaminants in edible oils and nuts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2020, 343(2): 128495.

- [27] 陈达伟, 赵晓雪, 赵云峰, 等. 分散固相萃取-同位素稀释高分辨质谱法测定植物油中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2640–2648.

CHEN DW, ZHAO XX, ZHAO YF, *et al.* Determination of 16 phthalate esters in vegetable oils by dispersive solid phase extraction-high resolution mass spectrometry with isotope dilution technique [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2640–2648.

(责任编辑: 于梦娇 郑丽)

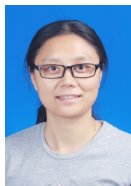
作者简介



蒋康丽, 硕士, 主要研究方向为农产品质量与安全。
E-mail: 17854209663@163.com



陈 辉, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。
E-mail: ciqhuichen@163.com



连玉晶, 讲师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: yujinglian@sda.edu.cn