

改进 QuEChERS 技术结合气相色谱-质谱法 检测蔬菜中 6 种农药残留

苏雅航¹, 车颖欣^{2,3}, 唐俊妮¹, 李永丽^{2,3}, 孙千然^{2,3}, 刘俊^{2,3*}

(1. 西南民族大学食品科学与技术学院, 成都 610041; 2. 成都海关技术中心, 成都 610041;
3. 食品安全检测四川省食品安全重点实验室, 成都 610041)

摘要: **目的** 建立改进 QuEChERS 方法结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)快速检测蔬菜中邻苯基苯酚钠、二甲基敌草索等 6 种在我国植源性食品安全国家标准中暂无检测标准, 但在出口欧盟及日本果蔬中重点检测的农药物质的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取、MgSO₄ 与 NaCl 盐析后, 使用 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)固相材料、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)净化提取, 采用 Rtx-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 使用选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)扫描模式, 对农药目标离子进行监测。**结果** 6 种农药物质在 0.002~0.500 μg/mL 范围内线性关系良好, 相关系数(*r*)均大于 0.998, 方法检出限为 0.0033~0.0089 mg/kg, 均小于 0.01 mg/kg, 平均回收率为 77.0%~107.7%, 相对标准偏差为 2.17%~9.86%。**结论** 该方法快速灵敏、重复性好、材料易得、成本低, 为邻苯基苯酚钠、二甲基敌草索等农药残留问题提供了新的参考检测方法。

关键词: 气相色谱-质谱法; 邻苯基苯酚钠; 二甲基敌草索; 草乃敌; 啮蚜威; 解毒唑; 啮啮菌胺; 叶菜类蔬菜

Determination of 6 kinds of pesticide residues in vegetables by improved QuEChERS technology combined with gas chromatography-mass spectrometry

SU Ya-Hang¹, CHE Ying-Xin^{2,3}, TANG Jun-Ni¹, LI Yong-Li^{2,3}, SUN Qian-Ran^{2,3}, LIU Jun^{2,3*}

(1. College of Food Sciences and Technology, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;
2. Chengdu Customs Technology Center, Chengdu 610041, China; 3. Key Laboratory of Food Safety Testing of Sichuan Province, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: Objective To establish an improved QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the rapid detection of 6 kinds of pesticide residues in vegetables, such as 2-hydroxybiphenyl sodium salt and chlorthal-dimethyl, etc., currently have no detection standards in the national standards for the safety of vegetable derived foods in China, but are mainly detected in fruits and vegetables exported to the European Union and Japan. **Methods** After the samples were extracted with acetonitrile, salted out with MgSO₄ and NaCl, the extracts were purified with primary secondary amine (PSA) solid phase material and graphitized carbon black (GCB). The purified solution was a Rtx-5MS capillary column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) separation, using the selected ion monitoring

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF1100804)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFF1100804)

*通信作者: 刘俊, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 47575290@qq.com

*Corresponding author: LIU Jun, Professor, Chengdu Customs Technology Center, No.28, Section 4, 1st Ring Road South, Wuhou District, Chengdu 610041, China. E-mail: 47575290@qq.com

(SIM) scan mode to monitor the pesticide target ions. **Results** The results showed that the linearity was good in the range of 0.002–0.500 $\mu\text{g/mL}$ for these 6 kinds of pesticide substances, and the correlation coefficients (r) were greater than 0.998. The limits of detection of the method were 0.0033–0.0089 mg/kg, the average recoveries were 77.0%–107.7%, and the relative standard deviations were 2.17%–9.86%. **Conclusion** The method is rapid, sensitive, reproducible, easy to obtain, and low cost. It provides a new reference for the detection of pesticide residues such as 2-hydroxybiphenyl sodium salt and chlorthal-dimethyl.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; 2-hydroxybiphenyl sodium salt; chlorthal-dimethyl; diphenamid; triaguron; cloquintocet-mexyl; ametoctradin; leafy vegetables

0 引言

随着我国种植业的高速发展, 农药被大量使用, 蔬菜农药残留超标成为棘手问题, 快速灵敏的农药残留检测方法的开发与建立具有重要意义。邻苯基苯酚钠是一种有机化工产品, 用途广泛^[1], 具有防腐杀菌作用, 可用于果蔬的防腐保鲜^[1–2], 但过量使用则会导致农药渗入果蔬组织内部, 对人体肝肾、神经系统造成毒害作用, 有潜在致膀胱癌风险^[2–3]; 二甲基敌草索属苯甲酸类物质, 常用于果蔬及景观植物的种植中, 可有效除杂草, 此类农药于 20 世纪 50 年代在美国首次投入使用, 在随后的几十年里在美国、加拿大的土壤、大气等环境中均有被检测出^[4], 对环境造成严重危害; 草乃敌是一种酰胺类物质, 对多种双子叶植物有强烈毒杀作用^[5], 但是经大鼠实验表明, 此类物质有致癌风险^[6], 对人体健康产生潜在威胁; 啶嘧菌胺是一种中等毒性的胆碱酯酶抑制剂, 具有选择性杀虫作用, 对非目标昆虫毒性作用小, 在英国被批准用于苹果、豌豆、甜菜等作物中, 截止至 2004 年, 在英国、欧盟此农药暂无最高残留限量(maximum residue limit, MRL)规定^[7]; 解毒唑(解草酯)是炔草酯的解毒剂, 可增强炔草酯的选择性, 常用作谷类作物的保护剂、解毒剂^[8–9], 目前暂无研究表明其对人体具有毒害作用, 但过量使用有残留风险; 啶嘧菌胺是一种三唑啉类物质, 常用于马铃薯等蔬菜的晚疫病、卵菌病、灰霉病防治, 具有杀菌作用, 欧盟及日本对此农药做出了相关限量规定: 如日本规定黄瓜中啶嘧菌胺 MRL 值为 3 mg/kg^[10–11]。此 6 种农药在我国食品安全国家标准中均暂无相关测定标准, 且在国内外研究中也鲜有相关农药残留检测研究, 但此 6 种目标物却是出口欧盟及日本果蔬中的重点检测物, 且已有研究表明多数物质对人体有毒害作用、致癌风险。因此, 为保障蔬菜产品的食用安全, 同时为避免我国在出口果蔬时由于存在农药残留超标问题而遭到国外的拒收、扣留、索赔等造成严重经济损失, 蔬菜产品的重点农药残留检测方法的开发与建立至关重要。

GB 23200.8—2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry,

GC-MS)结合固相萃取法对芹菜、甘蓝等果蔬中多种农药及相关化学品进行检测。GC-MS 在多组分农药的快速筛查、定性分析、定量方面表现优异, 具有灵敏度高、抗干扰能力强的优点^[12]。而蔬菜样品常用的提取净化方法—QuEChERS^[13], 于 2003 年由 ANASTASSIADES 等学者提出^[14], 与固相萃取法相比无需专用设备^[15], 具有成本低廉、操作简便等特点^[16], 能有效去除有机酸、糖、色素及脂肪等杂质^[17], 在农药残留分析中得到广泛应用^[13]。因此, 本研究选用 QuEChERS 法结合 GC-MS 进行探究, 针对 6 种目标化合物建立灵敏高效的分析方法, 对前处理中各指标进行优化, 探究样品的基质效应(matrix effect, ME), 并将建立的检测方法运用于蔬菜中其他 4 种易残留农药的检测, 旨在针对此 6 种国内暂无标准的农药残留物质建立一种灵敏度高、成本低廉、应用性强的快速检测方法, 为国内食品安全检测中暂无检测标准的农药监测提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

实验用叶菜类蔬菜样品(如小白菜、生菜、卷心菜等)均来自成都海关技术中心送检样品。

二甲基敌草索、烯虫磷、啶嘧菌胺、解毒唑、灭螨猛(螨离丹)(1000 $\mu\text{g/mL}$, 上海安谱实验科技有限公司); 草乃敌、氟吡菌胺(100 $\mu\text{g/mL}$, 北京振翔科技有限公司); 邻苯基苯酚钠、啶嘧威、禾草敌(100 $\mu\text{g/mL}$, 成都朗科道科技有限公司)。

乙腈、丙酮、甲醇、正己烷(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙酸(色谱纯, 德国 Sigma 公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(上海安谱实验科技有限公司); 无水 MgSO_4 、NaCl(分析纯, 成都科隆化学品有限公司)。

GCMS-TQ8040 气相色谱-质谱联用仪、Rtx-5MS 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)(日本岛津公司); 3K30 离心机(德国 Sigma 公司); Mili-Q Integral 3 超纯水仪(美国 Millipore 公司); XS205DU 电子分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); XW-80A 旋涡混合器(中国 HUXI 公司); T50 基本型高速粉碎机(德国 IKA 公司);

B8510E-DTH 超声波清洗器(美国必能信公司); 0.22 μm 尼龙针式滤头(天津津腾实验设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 前处理方法

样品提取: 称取 10 g 样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 15 mL 乙腈(如测加标水平下平均回收率, 须在加入提取溶剂之前完成加标)、4 g MgSO_4 、1 g NaCl 及 1 g 陶瓷均质子, 剧烈振荡 10 min, 后于 8000 r/min 离心 5 min, 静置。

样品净化: 吸取 6 mL 提取上清液于 15 mL 塑料离心管中, 加入 900 mg MgSO_4 、175 mg PSA、0 mg GCB, 涡旋混匀 3 min, 后于 8000 r/min 离心 5 min。准确吸取 1 mL 净化液于试管中氮吹至近干, 加入 1 mL 丙酮复溶, 过 0.22 μm 微孔滤膜用于测定。

1.2.2 溶液的配制

标准储备液: 准确移取农药标准品 1 mL, 根据农药物质溶解度性质, 分别采用溶剂(甲醇、乙腈、丙酮或正己烷等)溶解, 定容至 10 mL。配制得质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 或 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液, -20°C 或 4°C 下冷藏避光保存。

混合标准工作液: 准确移取一定量农药标准储备液, 氮吹至近干, 使用丙酮复溶, 配制成质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作溶液。

空白基质溶液的配制: 称取 10 g 空白样品(已检测不含目标农药物质), 精确至 0.01 g, 按照 1.2.1 提取净化方法处理, 取 6 mL 净化液于试管中氮吹至近干, 加入 5 mL 丙酮复溶备用。

1.2.3 仪器条件

色谱条件: 色谱柱: Rtx-5MS 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 进样量: 1 μL , 不分流进样, 载气: 氮气; 升温程序: 初始温度为 50°C 保持 1 min, 以 25°C/min 的速率升至 125°C , 再以 10°C/min 的速率升至 300°C , 保持 5 min; 进样口温度: 250°C 。

质谱条件: 离子源温度: 300°C ; 接口温度: 250°C ; 电离方式: 电子轰击(electron impact, EI)源; 电离能量: 70 eV; 检测器电压: 1.5 kV; 扫描模式: 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)模式扫描; 扫描质量范围: 50~450 m/z ; 溶剂延迟时间: 8 min。

1.2.4 数据处理

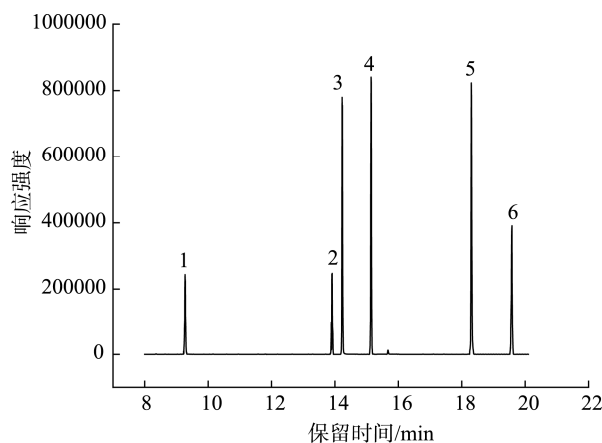
数据采用岛津 Labsolutions 4.30 软件分析、Origin 2018 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

取 6 种农药物质标准工作液分别稀释至质量浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 用于测定, 在 1.2.3 色谱条件下, 采用全扫描(full scan)模式, 在 m/z 为 50~450 范围内对 6 种农药物质稀释液进行全扫描分析, 分析所得全扫描结果, 每种农药物质选

取 3 个丰度高、质荷比大、特异性强的离子分别作为定量离子与定性离子。根据每种农药物质的保留时间、特征离子构建采用 SIM 模式的质谱方法。各农药物质总离子流图见图 1, 由图 1 可以看出, 在 20 min 内即可完成各物质的检测, 各物质总离子流图峰形良好, 彼此得到良好的分离; 各农药物质保留时间、定量离子、定性离子、离子丰度比见表 1, 由此可以得到各物质的 3 种定性标准, 即保留时间、定量(性)离子、离子丰度比, 样品中待测物质只有同时满足以上 3 个要求才能确定为目标化合物。



注: 1. 邻苯基苯酚钠; 2. 二甲基敌草索; 3. 草乃敌; 4. 啉蚜威; 5. 解毒唑; 6. 啉啉菌胺。

图 1 6 种农药物质总离子流图

Fig.1 Total ion current diagram of 6 kinds of pesticide substances

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 提取剂的选择与用量优化

在农药残留检测中, 使用 QuEChERS 法对样品进行提取净化时常用到的提取溶剂有甲醇、丙酮、乙腈、1%醋酸乙腈、乙酸乙酯和正己烷等^[12,18], 提取剂的选择是否适宜是决定目标农药物质能否被提取出来的关键^[18]。因此, 根据目标农药物质性质, 本研究选取丙酮、乙腈、1%醋酸乙腈作为提取剂, 对比提取效果, 其他前处理步骤同 1.2.1 不作改变, 结果见表 2。实验结果表明, 当使用丙酮作为提取剂时, 有 3 种农药回收率低于或高于 80%~120%, 这是由于丙酮易将样品中色素、脂肪等杂质萃取出来^[18], 导致样品提取液颜色较深, 基质干扰增强^[19], 且丙酮易与水互溶, 对除水剂要求较高, 处理不当易造成水分进入, 导致仪器损伤; 1%醋酸乙腈溶液作为提取剂时, 可提高碱敏感性农药的稳定性, 避免目标农药物质分解, 但在本研究中, 采用 1%醋酸乙腈作为提取剂时, 有 3 种农药物质低于标准回收率范围, 因此对此提取剂不予考虑^[12,20]; 乙腈作为提取剂共萃取干扰小^[21]、适用于极性范围宽的多农药提取^[22], 是农药残留检测中的有效溶剂^[23], 在本研究中, 其提取回收率均在 80%~120%之间。综上, 本研究选取乙腈作为提取剂。

表 1 6 种农药物质 CAS 号、保留时间、定量离子、定性离子、离子丰度比
Table 1 CAS number, retention time, quantitative ion, qualitative ion and ion abundance ratio of 6 kinds of pesticide substances

序号	化合物	CAS 号	分子式	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)	离子丰度比/%
1	邻苯基苯酚钠	132-27-4	C ₁₂ H ₉ NaO	9.027	170	141	115	100:31:23
2	二甲基敌草索	1861-32-1	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₄	13.887	301	332	142	100:26:17
3	草乃敌	957-51-7	C ₁₆ H ₁₇ NO	14.212	72	167	239	100:90:13
4	唑蚜威	112143-82-5	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	15.129	72	170	242	100:9:7
5	解毒唑	99607-70-2	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	18.282	192	194	193	100:32:12
6	唑啉菌胺	865318-97-4	C ₁₅ H ₂₅ N ₅	19.534	176	190	246	100:48:37

表 2 采用不同提取剂的农药回收率(n=3)
Table 2 Recoveries of pesticides with different extractants (n=3)

回收率/%	丙酮		乙腈		1%醋酸乙腈	
	农药数量	占比/%	农药数量	占比/%	农药数量	占比/%
<80	1	16.67	0	0	3	50.00
80~120	3	50.00	6	100.00	3	50.00
>120	2	33.33	0	0	0	0

提取剂的用量也是影响样品回收率的关键因素，提取剂用量不适宜会导致目标农药物质提取不充分或回收率偏低，用量过多还会造成污染与浪费^[24-25]。因此，本研究考察了 5、10、15、20 mL 的提取剂水平对样品回收率的影响，结果见图 2。结果表明，大部分物质回收率在提取剂量为 15 mL 时达到最高，而将提取剂用量提高至 20 mL 时，各物质回收率增长不明显，甚至呈下降趋势。因此为避免提取不充分或造成溶剂浪费，本研究选取 15 mL 为提取剂用量。

2.2.2 盐类的用量优化

无水 MgSO₄ 与 NaCl 是在果蔬样品提取环节中常用的除水剂，能够使提取液与水相分离^[26]，避免水分残留，以防为后续氮吹浓缩环节造成麻烦，甚至混入仪器造成仪器损伤。MgSO₄ 在水合过程中会剧烈放热，适当的热量释放可能促进农药物质提取，但仍有导致溶剂挥发、目标农药物质降解的风险^[18,26-28]，甚至会增强 ME^[29]；NaCl 能够通过盐析作用促进提取液与水相分层^[13]，但 NaCl 过多则不利于提高回收率^[30]。因此，在本研究中对 MgSO₄ 在提取、净化环节的用量参照 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》；对 NaCl 设置为 0.5~2.0 g 4 个添加水平进行探究，其他前处理步骤同 1.2.1 处理，结果见图 3。结果表明，唯有当 NaCl 用量为 0.5 g 时，有 3 种农药物质回收率低于 80%，当 NaCl 用量达到 1.0 g 及以上时，农药物质回收率均符合要求，4 种农药物质回收率在 NaCl 用量为 1.0 g 时达到最高，由于部分农药物质回收率存在随着 NaCl 用量的增加而降低的现象，同时为避免浪费，本研究选取 NaCl 用量为 1.0 g。

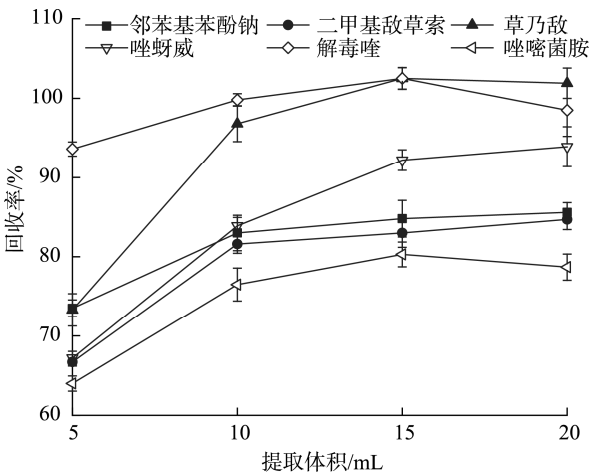


图 2 不同提取剂体积下农药回收率(n=3)
Fig.2 Pesticide recoveries under different extractant volumes (n=3)

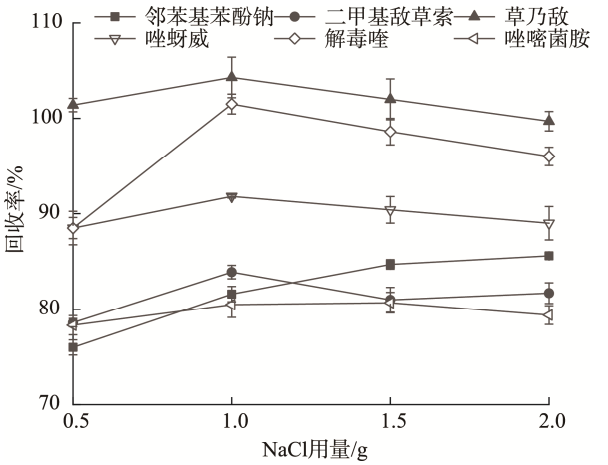


图 3 不同 NaCl 用量下农药回收率(n=3)
Fig.3 Pesticide recoveries under different NaCl dosage (n=3)

2.2.3 净化剂的用量优化

根据农药性质选择适宜的净化剂有利于维持农药物质稳定, 同时能够将提取液中色素、有机酸、脂肪等杂质去除, 提高目标农药物质的回收率。因此, 为获得良好的净化效果, 净化剂的种类与用量极其重要^[21]。PSA、GCB 即为两种常见的净化剂, PSA 是一种应用广泛的吸附剂, 可与其他吸附剂结合, 很好地去除影响色谱性能的有机酸、脂肪酸、极性色素、碳水化合物、糖等物质和其他共萃物^[21,23,29], 但 PSA 用量过多反而影响农药物质回收率^[23]; GCB 是一种强吸附剂, 通过负离子交换、与分析物的疏水相互作用和氢键的形成进行净化, 能够去除多酚类化合物、色素(叶绿素、类胡萝卜素)等杂质^[21,29,31], 但由于其表面的正六元环结构^[32]对相似结构农药物质具有高度保留作用^[33], 如六氯苯^[34]等, 会导致一些农药物质回收率降低。

为探究 PSA、GCB 最优用量, 本研究分别设置 PSA: 100~200 mg 5 个添加水平; GCB: 0~20 mg 5 个添加水平, 其他前处理步骤同 1.2.1 处理, 进行探究, 结果见图 4、5。

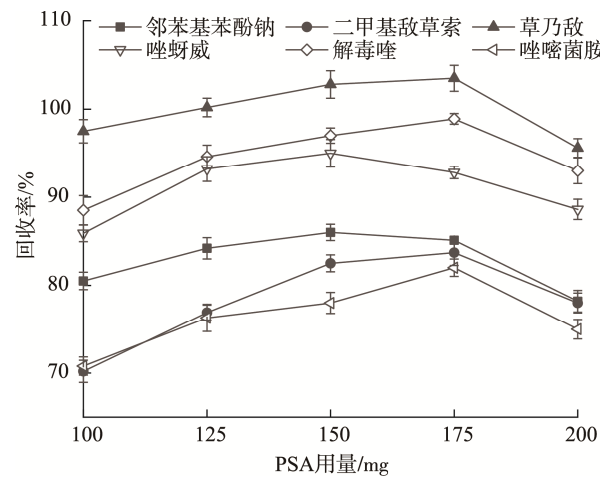


图 4 不同 PSA 用量下农药回收率(n=3)
Fig.4 Pesticide recoveries under different PSA dosage (n=3)

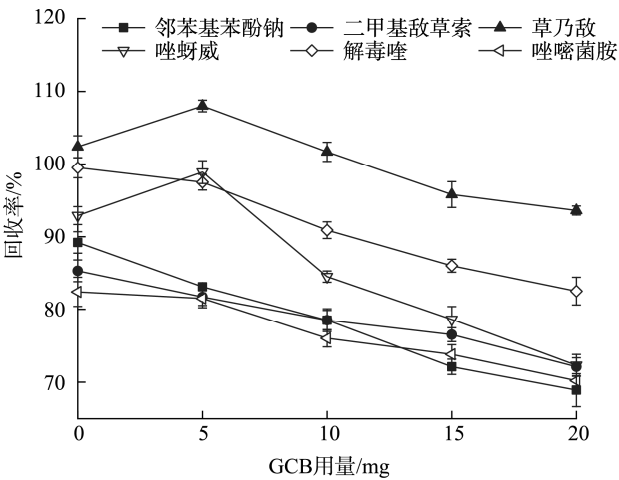


图 5 不同 GCB 用量下农药回收率(n=3)
Fig.5 Pesticide recoveries under different GCB dosage (n=3)

结果表明, 在 GCB 添加量为 0 mg 时, 大部分农药物质回收率随着 PSA 用量的增加呈先上升后下降的趋势, 当 PSA 用量为 175 mg 时, 大部分样品回收率达到最高为 79.6%~111%, 而将 PSA 用量增至 200 mg 时, 6 种农药物质回收率均出现下降现象, 因此本研究选取净化剂用量为 175 mg。在 PSA 用量确定为 175 mg 条件下, 随着 GCB 用量的增加, 仅有草乃敌、唑蚜威 2 种物质回收率呈先上升后下降趋势, 在 GCB 用量为 5 mg 时回收率达到最高, 而其他 4 种农药物质回收率均随着 GCB 用量的增加而不断下降, 因此为保证大部分物质回收率符合标准且达到最高值, 本研究选取净化剂 PSA、GCB 的用量分别为 175、0 mg。

2.3 基质效应

ME 是指样品基质中除目标农药物质外的其他成分能够影响目标化合物离子化, 导致目标农药物质响应增强或被抑制^[34], 在一定程度上能够反映样品的前处理效果^[35]。为探究本研究所用样品的 ME, 按照 1.2.2 方法制备空白基质溶液绘制标准曲线, 按公式(1)计算 ME:

ME/%=[(A/B)-1]×100% (1)

其中 A、B 分别为基质标准曲线斜率、纯溶剂标准曲线斜率。 $|ME|$ 在±20%之内可认为无影响^[36], $|ME|$ 在 20%~50%之间认为存在 ME, 大于 50%表示有较强 ME^[37]。结果表明, 5 种农药物质 ME 值在 3.63%~18.79%之间, 均低于 20%可认为无影响, 无须采取抵消措施。而解毒唑的 ME 为 29.21%, 存在基质增强现象。因此, 为抵消影响保证数据准确性, 本研究采用空白基质溶液匹配标准曲线进行定量。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系与检出限

采用空白基质溶液配制目标农药物质的混合液并逐级稀释, 使其质量浓度为 0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500 μg/mL 共 8 个浓度点, 以目标农药物质质量浓度为横坐标(X, μg/mL)、质谱峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线; 以 3 倍信噪比(S/N=3)为方法检出限(limits of detection, LODs), 结果见表 3。结果表明, 在 0.002~0.500 μg/mL 浓度范围内各目标化合物线性关系良好, 相关系数均在 0.998 以上, LODs 在 0.0033~0.0089 mg/kg 之间, 均能够符合日本和欧盟“一律标准”中对农药残留限量的要求, 即低于 0.01 mg/kg^[28]。

表 3 6 种农药线性方程与 LODs
Table 3 Linear equation and LODs of 6 kinds of pesticides

化合物	线性方程	LODs/(mg/kg)
邻苯基苯酚钠	$Y=473181.1X-2096.738$	0.0045
二甲基敌草索	$Y=600915.2X+49.5589$	0.0034
草乃敌	$Y=1237678X-10669.44$	0.0059
唑蚜威	$Y=1700839X-26000.62$	0.0075
解毒唑	$Y=1378130X-29081.4$	0.0033
唑啉菌胺	$Y=236744.6X-6642.729$	0.0089

2.4.2 回收率和精密度

取空白样品加标,使目标化合物添加水平为 0.04、0.10、0.50 mg/kg,按优化后提取净化方法处理,结果见表 4。结果表明,6 种目标农药物质的平均回收率为 77.0%~107.7%,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 2.17%~9.86%,结果均符合对蔬菜中农药残留检测的要求,此结果符合欧盟农药残留分析质量控制程序要求,即样品回收率在 70%~120%之间,重复性低于 20%^[38]。

2.5 方法的实际应用

在我国食品安全国家标准中均暂未采用 GC-MS 技术

对 4 种农药物质(烯虫磷、灭螨猛、禾草敌、氟吡菌胺)在蔬菜基质中的残留进行测定,本研究采用已建立方法对此 4 种农药物质进行实际样品检测,结果如表 5、6 所示,得出了各物质保留时间、定量离子、定性离子、离子丰度比、LODs 等信息。结果表明,使用已建立方法针对 4 种蔬菜基质中高发农药物质进行检测的检出效果良好,方法 LODs、回收率、重复性均符合上文提到的相关标准。因此,说明已建立方法具有一定通用性,对于其他高发农药残留检出效果良好。

表 4 6 种农药混合标准品添加量、平均回收率、精密度(n=6)

Table 4 Addition amounts, average recoveries and precisions of 6 kinds of pesticide mixed standards (n=6)

名称	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
邻苯基苯酚钠	0.04, 0.10, 0.50	88.0, 86.2, 85.0	3.73, 7.06, 5.22
二甲基敌草索	0.04, 0.10, 0.50	77.0, 84.7, 106.2	6.34, 2.17, 3.82
草乃敌	0.04, 0.10, 0.50	107.7, 104.0, 92.9	5.53, 6.20, 7.95
唑蚜威	0.04, 0.10, 0.50	93.8, 96.0, 98.5	4.97, 3.13, 6.07
解毒唑	0.04, 0.10, 0.50	106.0, 103.0, 98.0	6.76, 6.56, 4.50
唑啉菌胺	0.04, 0.10, 0.50	80.4, 82.6, 78.3	9.86, 2.39, 5.10

表 5 4 种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对、离子丰度比、LODs

Table 5 Retention time, quantitative ion pair, qualitative ion pair, ion abundance ratio and LODs of 4 kinds of pesticides

化合物	保留时间/min	定量离子对(m/z)	定性离子对 1 (m/z)	定性离子对 2 (m/z)	离子丰度比/%	LODs/(mg/kg)
禾草敌	8.853	126	55	83	100:66:21	0.0067
烯虫磷	11.710	138	194	236	100:49:26	0.0022
灭螨猛	15.398	206	234	116	100:75:59	0.0065
氟吡菌胺	17.279	209	173	347	100:74:65	0.0042

表 6 4 种农药的线性范围、线性方程、相关系数、ME、平均回收率、RSDs

Table 6 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients, ME, average recoveries and RSDs of 4 kinds of pesticides

化合物	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数(r)	ME/%	平均回收率/%	RSDs/%
禾草敌	0.002~0.500	Y=422944.6X-3022.559	0.9997	11.79	97.03	3.25
烯虫磷	0.002~0.500	Y=420765.6X-4777.966	0.9993	47.51	94.13	4.42
灭螨猛	0.002~0.500	Y=385703.2X-3954.562	0.9989	39.87	94.90	3.30
氟吡菌胺	0.002~0.500	Y=370863.8X-6097.269	0.9987	24.62	111.60	4.03

3 结 论

本研究采用 QuEChERS 提取净化方法结合 GC-MS 技术,建立了一种快速检测蔬菜基质中 6 种农药物质残留的方法,在 20 min 以内即可完成对各农药残留的检测。使用 SIM 模式监测农药物质目标离子,对提取净化环节中提取剂的选择、提取剂用量、盐类的用量、净化剂用量等影响因素进行优化,同时探究了 ME 的影响,并采用本研究建立的方法对果蔬中其他 4 种高发农药物质(禾草敌、烯虫磷、灭螨猛、氟吡菌胺)进行实际样品检测,检测效果良好,说明建立方法有一定应用性,具有检测蔬菜基质中其他高发农药残留物质的潜力。结果表明,在此方法下各目标农

药物质在 0.002~0.500 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好,样品回收率、灵敏度等均符合日本及欧盟对果蔬农药残留限量的要求,重复性好、灵敏度高、成本低廉,为邻苯基苯酚钠、二甲基敌草索等农药残留的检测提供了新的参考。

参考文献

[1] 何淑娟, 范斌, 李润岩, 等. 高效液相色谱法测定竹筷中噻苯咪唑、邻苯基苯酚和联苯[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 312-314.
HE SJ, FAN B, LI RY, et al. Determination of thibendazole, o-phenylphenol and biphenyl in bamboo chopsticks by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2011, 32(16): 312-314.
[2] 丁立平. 分散固相萃取-气质联用法测定果汁中邻苯基苯酚残留量[J]. 分析试验室, 2022, 41(8): 915-919.

- DING LP. Determination of o-phenylphenol residue in fruit juice by dispersive solid phase extraction GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2022, 41(8): 915–919.
- [3] 沈静. 果蔬保鲜剂噻苯咪唑、邻苯基苯酚、联苯的光谱特性及残留分析研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2007.
- SHEN J. Study on spectral characteristics and residue analysis of thiabendazole, o-phenylphenol and biphenyl as fruit and vegetable fresh-keeping agents [D]. Urumqi: Xinjiang Medical University, 2007.
- [4] 黄锦殷. 气相色谱-串联质谱法测定茶叶中的氯酞酸甲酯残留量[J]. *现代食品*, 2022, 28(19): 205–208.
- HUANG JY. Determination of methyl chlorophthalate residues in tea by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Mod Food*, 2022, 28(19): 205–208.
- [5] 师丽君, 宋春满, 方敦煌, 等. 烟草中酰胺类除草剂残留的 GC-MS 检测[J]. *分析试验室*, 2010, 29(S1): 207–209.
- SHI JL, SONG CM, FANG DH, *et al.* Determination of amide herbicide residues in tobacco by GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2010, 29(S1): 207–209.
- [6] 于徊萍, 张盼盼, 潘仲乐, 等. 固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定大豆中 18 种酰胺类除草剂残留[J]. *环境化学*, 2018, 37(11): 2581–2584.
- YU HP, ZHANG PP, PAN ZL, *et al.* Simultaneous determination of 18 amide herbicide residues in soybean by solid phase extraction purification ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2018, 37(11): 2581–2584.
- [7] HETMANSKI MT, FUSSELL RJ, SYKES MD, *et al.* Determination of triazamate in apples, peas and Brussels sprouts using high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Food Addit Contam*, 2004, 21(5): 447–456.
- [8] 韩何丹, 余永新, 贺永娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同步检测大麦产品中唑啉草酯、炔草酯及解毒唑的残留量[J]. *食品科学*, 2020, 41(6): 292–297.
- HAN HD, SHE YX, HE YJ, *et al.* Simultaneous determination of the residues of oxazolin, oxynyl and antiquine in barley products by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2020, 41(6): 292–297.
- [9] 许艳秋, 安万霞, 王广成, 等. 炔草酯·唑草酮·氟氯吡啶氧乙酸辛酯·解毒唑的气相色谱分析[J]. *现代农药*, 2021, 20(6): 34–37.
- XU YQ, AN WX, WANG GC, *et al.* Gas chromatographic analysis of oxynylpyrrolidone, oxazolone, isooctyl chlorofluoropyranoxycetate and detoxiquine [J]. *Mod Agrochem*, 2021, 20(6): 34–37.
- [10] 黄丽, 邓毅书, 浦恩堂, 等. UPLC-MS/MS 同时检测蔬菜中三种杀菌剂残留的研究[J]. *中国农业科技导报*, 2021, 23(3): 99–104.
- HUANG L, DENG YS, PU ENT, *et al.* Simultaneous determination of three fungicides residues in vegetables by UPLC-MS/MS [J]. *J Agric Sci Technol*, 2021, 23(3): 99–104.
- [11] 白国涛, 刘来俊, 盛万里, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定黄瓜中 10 种农药残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(1): 89–96.
- BAI GT, LIU LJ, SHENG WL, *et al.* Determination of 10 pesticide residues in cucumber by QuEChERS gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Pest*, 2019, 21(1): 89–96.
- [12] 李婷婷, 任兴权, 周丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法同时测定小麦胚中 45 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(19): 6423–6430.
- LI TT, REN XQ, ZHOU L, *et al.* Simultaneous determination of 45 pesticide residues in wheat germ by QuEChERS gas chromatography mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(19): 6423–6430.
- [13] FATEMEH K, ZAREI JA, MASOOMEH D, *et al.* Modified QuEChERS sample preparation method and applied for the analysis of 30 pesticide residues in Iran tea in 2020–2021 using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Appl Food Res*, 2022. DOI: 10.1016/J.AFRES.2022.100197
- [14] 褚能明, 孟霞, 康月琼, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定茉莉花茶中 86 种农药残留[J]. *食品科学*, 2016, 37(24): 239–246.
- CHU NM, MENG X, KANG YQ, *et al.* Determination of 86 pesticide residues in jasmine tea by dispersive solid phase extraction gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2016, 37(24): 239–246.
- [15] 戴裕杰, 关荣发, 黄海智, 等. 改进的 QuEChERS-气相色谱-质谱法测定中式腊肉中 8 种挥发性 N-亚硝胺[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 266–273.
- DAI YJ, GUAN RF, HUANG HZ, *et al.* Determination of 8 kinds of volatile N-nitrosamines in Chinese style bacon by improved QuEChERS gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(20): 266–273.
- [16] 刘腾飞, 杨代凤, 章雪明, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定茶叶中 18 种多氯联苯[J]. *色谱*, 2018, 36(10): 1028–1037.
- LIU TF, YANG DF, ZHANG XM, *et al.* Determination of 18 polychlorinated biphenyls in tea by dispersive solid phase extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(10): 1028–1037.
- [17] 卢俊文, 张宪臣, 杨芳, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. *食品科学*, 2017, 38(12): 253–259.
- LU JW, ZHANG XC, YANG F, *et al.* Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in vegetables by QuEChERS gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2017, 38(12): 253–259.
- [18] 张雪莲, 张耀海, 焦必宁. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测柑橘中 52 种农药多残留[J]. *食品科学*, 2013, 34(6): 152–155.
- ZHANG XL, ZHANG YH, JIAO BN. Rapid determination of 52 pesticide residues in citrus by gas chromatography tandem mass spectrometry combined with QuEChERS [J]. *Food Sci*, 2013, 34(6): 152–155.
- [19] 纪丙鑫, 郝雨阳, 徐彦军, 等. 气相色谱-质谱法测定水-沉积物系统中 39 种农药残留[J]. *农药学报*, 2022, 24(4): 872–883.
- JI BX, HAO YY, XU YJ, *et al.* Determination of 39 pesticide residues in water sediment system by gas chromatography mass spectrometry [J]. *J Pest*, 2022, 24(4): 872–883.
- [20] 黄霞, 宋莹, 张耀海, 等. QuEChERS-GC/MS 快速检测柑橘中 50 种农药残留[J]. *食品科学*, 2011, 32(18): 268–273.
- HUANG X, SONG Y, ZHANG YH, *et al.* Quick detection of 50 pesticide residues in citrus by QuEChERS GC/MS [J]. *Food Sci*, 2011, 32(18): 268–273.

- [21] LIU T, ZHOU J, HE L, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Chinese mitten crabs (*Eriocheir sinensis*) using modified QuEChERS followed by GC-MS [J]. *Anal Method*, 2020, 12(18): 2398–2406.
- [22] 苟琰, 高驰, 邓晶晶, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测鱼腥草中 121 种农药残留[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 292–299.
GOU Y, GAO C, DENG JJ, *et al.* Determination of 121 pesticide residues in houttuynia cordata thunb by QuEChERS gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2020, 41(16): 292–299.
- [23] FU Y, DOU X, ZHANG L, *et al.* A comprehensive analysis of 201 pesticides for different herbal species-ready application using gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS [J]. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci*, 2019. DOI: 10.1016/j.jchromb.2019.121730
- [24] 邓永丽. QuEChERS-气相色谱质谱法快速检测三七等中药材中部分有机磷农药残留的方法研究[D]. 大理: 大理大学, 2019.
DENG YL. Study on QuEChERS gas chromatography mass spectrometry for rapid determination of organophosphorus pesticide residues in panax notoginseng and other traditional Chinese medicines [D]. Dali: Dali University, 2021.
- [25] 蒋康丽. 自动 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 测定花生及花生油中农药多残留[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.
JIANG KL. Determination of pesticide residues in peanut and peanut oil by automatic QuEChERS combined with GC-MS/MS [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2021.
- [26] 程志. 应用 QuEChERS-质谱联用技术快速筛查食药两用植物中的农药多残留研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.
CHENG Z. Rapid screening of pesticide residues in edible and medicinal plants by QuEChERS-MS [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015.
- [27] PSZCZOLIŃSKA K, KOCIOLEK B. The pesticide residue analysis in commodities with high content of chlorophyll based on the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method: A review [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45(1): 149–165.
- [28] 叶江雷, 金贵娥, 吴云辉, 等. QuEChERS 法提取净化结合气-质联法快速检测茶叶中农药残留[J]. *食品科学*, 2013, 34(12): 265–271.
YE JL, JIN GE, WU YH, *et al.* Quick determination of pesticide residues in tea by QuEChERS extraction and purification combined with gas mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(12): 265–271.
- [29] SHU X, CHU N, ZHANG X, *et al.* Rapid analysis of residues of 186 pesticides in Hawk tea using modified QuEChERS coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Int J Environ Res Pub Health*, 2022, 19(19): 12639.
- [30] 谢思思, 卢俊文, 李蓉, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 35 种多氯联苯[J]. *食品科学*, 2018, 39(6): 307–314.
XIE SS, LU JW, LI R, *et al.* Determination of 35 polychlorinated biphenyls in vegetables by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2018, 39(6): 307–314.
- [31] LI P, DUAN Y, GE H, *et al.* Multiresidue analysis of 113 pesticides in different maturity levels of mangoes using an optimized QuEChERS method with GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS [J]. *Food Anal Method*, 2018, 11(10): 16.
- [32] 马智玲, 赵文, 李凌云, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定蔬菜水果中 129 种农药的残留量[J]. *色谱*, 2013, 31(3): 228–239.
- MA ZL, ZHAO W, LI LY, *et al.* Rapid determination of 129 pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(3): 228–239.
- [33] SUN X, DONG W, LIU M, *et al.* Validation of a QuEChERS-based gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for analysis of phthalate esters in grain sorghum [J]. *J Food Sci*, 2018, 83(4): 892–901.
- [34] 曹琦, 张亚珍, 朱正伟, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱筛查确定辣椒中 244 种农药残留及其代谢物[J]. *色谱*, 2021, 39(5): 494–509.
CAO Q, ZHANG YZ, ZHU ZW, *et al.* Identification of 244 pesticide residues and their metabolites in peppers by gas chromatography quadrupole/time of flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(5): 494–509.
- [35] 赵斌, 谭学蓉, 付瑜, 等. 基于 QuEChERS 的超高效液相色谱-串联质谱法快速测定果蔬中双酚类物质[J]. *分析化学*, 2022, 50(5): 810–821.
ZHAO B, TAN XR, FU Y, *et al.* Rapid determination of bisphenols in fruits and vegetables by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry based on QuEChERS [J]. *Chin J Anal Chem*, 2022, 50(5): 810–821.
- [36] 卞华, 秦宇, 虞成华, 等. 复合式提取净化体系结合超高效液相色谱-串联质谱法检测畜禽肉中 120 种抗生素药物残留[J]. *色谱*, 2019, 37(2): 162–176.
BIAN H, QIN Y, YU CH, *et al.* Determination of 120 antibiotic residues in livestock and poultry meat by combined extraction and purification system and ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(2): 162–176.
- [37] 陈婷, 续艳丽, 张文, 等. 全自动 QuEChERS 样品制备系统结合高效液相色谱-串联质谱法检测植物源性食品中 34 种农药残留[J]. *色谱*, 2019, 37(9): 1019–1025.
CHEN T, XU YL, ZHANG W, *et al.* Determination of 34 pesticide residues in plant derived food by automatic QuEChERS sample preparation system combined with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(9): 1019–1025.
- [38] 邱伟芬, 张昌娟, 文良, 等. 气相色谱-质谱联用结合 QuEChERS 法快速筛查大米中多种农药残留[J]. *食品科学*, 2015, 36(12): 221–225.
QIU WF, ZHANG CJ, WEN L, *et al.* Rapid screening of pesticide residues in rice by gas chromatography-mass spectrometry combined with QuEChERS [J]. *Food Sci*, 2015, 36(12): 221–225.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



苏雅航, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: 1845276045@qq.com



刘俊, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: 47575290@qq.com