

QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法检测蔬菜中 31 种农药残留

曹盟盟, 肖传勇, 王红梅, 张倩, 梁晓明 (德州市农产品质量检测中心, 山东德州 253015)

摘要 [目的]建立 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法(GC-MS)同时测定蔬菜中 31 种农药残留的分析方法。[方法]经过对比最终确定样品采用 QuEChERS 前处理方法,以乙腈提取,无水硫酸镁盐包盐析分离,离心之后净化处理,浓缩定容后,采用气相色谱-串联质谱法在多反应监测模式(MRM)下监测分析,基质配制标准溶液,外标法定量。[结果]31 种农药在一定含量范围内(1~1 000 $\mu\text{g/L}$)线性关系良好($R^2>0.99$),3 个添加水平的回收率为 77.0%~118.0%,相对标准偏差(RSD)在 1.02%~9.28%,方法的检出限为 0.1~1.0 $\mu\text{g/kg}$,方法的定量限为 0.5~5.0 $\mu\text{g/kg}$ 。[结论]该方法操作简单快速、灵敏度高、准确性好,适合于蔬菜中多种农药残留的检测。

关键词 QuEChERS;气相色谱-串联质谱法;蔬菜;农药残留

中图分类号 TS207.5⁺3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2022)01-0203-05

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2022.01.055



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of 31 Kinds of Pesticides Residues in Vegetables by QuEChERS Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CAO Meng-meng, XIAO Chuan-yong, WANG Hong-mei et al (Dezhou Agricultural Products Quality Inspection Center, Dezhou, Shandong 253015)

Abstract [Objective] To establish an analytical method for the simultaneous determination of 31 pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS). [Method] After comparison, the samples were finally treated with QuEChERS, extracted with acetonitrile, separated by anhydrous magnesium sulfate salting out, purified after centrifugation, after concentration and dissolution, the compounds were analyzed by GC-MS under multiple reaction monitoring (MRM) mode, matrix preparation standard solution, external standard method was used for quantitative analysis. [Result] The 31 pesticides had a good linear relationship within a certain content range (1-1 000 $\mu\text{g/L}$) ($R^2>0.99$). The recovery rate of the three addition levels was 77.0%-118.0%, the relative standard deviation (RSD) was 1.02%-9.28%, the detection limit of the method was 0.1-1.0 $\mu\text{g/kg}$, and the quantification limit of the method was 0.5-5.0 $\mu\text{g/kg}$. [Conclusion] The method is simple and fast to operate, has high sensitivity and good accuracy, and is suitable for the detection of multiple pesticide residues in vegetables.

Key words QuEChERS; Gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS); Vegetables; Pesticide residues

我国是农业大国,山东省是蔬菜生产大省,由于人口众多同时也是蔬菜消费大省,据统计,山东省近 3 年蔬菜总产量超 8 000 万 t,约占全国的 1/9^[1]。由于蔬菜病虫害较多,几乎种植户都会使用杀虫剂、杀菌剂等进行病害防治,如此减少病虫害的同时还能提高产量,所以蔬菜农药残留其实较为普遍。随着国家对食品安全的重视程度越来越高,农产品安全也已经成为老百姓关注的热点,加强对蔬菜农药残留的检测工作显得尤为重要。

目前蔬菜中农药残留检测方法主要有气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法^[2]。气相色谱-串联质谱法具有灵敏度高、高通量、定性定量准确等特点,所以该研究采用气相色谱-串联质谱法^[3-4]。NY/T 761—2008 和 GB 23200.8—2016 在前处理提取时样品和乙腈的提取比例为 1:2,样品需要量多且有机溶剂使用量大, NY/T 761—2008 还存在前处理时间长、基质干扰大、容易出现假阳性等问题^[5-6]。GB 23200.113—2018 植物源性食品农药残留量的测定前处理方法主要有 QuEChERS 前处理和固相萃取方法^[7],而 QuEChERS 前处理方法最早提出是在 2003 年,最先应用于蔬菜水果中^[8],因其速度快、安全性高、污染小、效果好等优势在国际上广泛传播,所以该研究基于气相色谱-串联质谱法采用 QuEChERS 前处理优化方法,旨在为蔬菜的多种农药残留检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器 TQ8040GC-MS/MS 联用仪(日本 Shimadzu 公司);万分之一天平(北京赛多利斯仪器系统公司);氮吹仪(organomation N-EVAPTM112);高速组织匀浆机(IKA T25 digital ULTRA TURRAX 德国);TGL-20B 高速离心机(上海安亭科学仪器厂);HY-4 调速多用振荡器(江苏中大仪器科技有限公司);KQ-500E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 试剂 乙腈、丙酮均为色谱纯(美国 Fisher 公司);水(杭州娃哈哈纯净水);无水硫酸镁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);固相萃取柱(佛罗里砂柱);乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)粉和石墨化碳黑(GCB)粉购自上海安谱科技股份有限公司。农药标准溶液:甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、 α -666、乐果、 β -666、 γ -666、啉霉胺、 δ -666、氟甲腈、甲拌磷亚砷、甲拌磷砷、甲拌磷、毒死蜱、对硫磷、三唑酮、水胺硫磷、氟虫腈硫醚、二甲戊灵、氟虫腈、腐霉利、氟虫腈砷、溴虫腈、三唑磷、联苯菊酯、氟氯氰菊酯、哒螨灵、咪鲜胺、氟氯菊酯、氰戊菊酯、苯醚甲环唑,标准样品均购买于农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)。

1.3 溶液配制

1.3.1 标准储备溶液。分别吸取农药标准品 1 mL,用丙酮定容在 10 mL 容量瓶中,各农药标准贮备液的浓度为 100 mg/L,于-18 $^{\circ}\text{C}$ 储存。

1.3.2 混合标准溶液。将 31 种农药分为 A、B、C 组,按照组

作者简介 曹盟盟(1989—),女,山东德州人,农艺师,硕士,从事农产品农药残留检测及方法研究。

收稿日期 2021-05-20

别各吸取同组别农药 0.5 mL 标准储备液于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,混合标准中间液浓度为 5 mg/L,于 -18 ℃ 储存。

1.3.3 基质混合标准工作溶液。空白基质溶液氮吹加入 2 mL 丙酮,吸取混合标准溶液复溶,临时时再配制成 0.01、0.02、0.05、0.15、0.20 mg/L 的标准系列。基质混合标准工作溶液应现用现配。

1.3.4 丙酮+正己烷(1:9, V:V)。量取 10 mL 丙酮,加至 90 mL 正己烷中,混合均匀。

1.4 样品前处理

1.4.1 QuEChERS 前处理。准确称取样品 10.0 g(精确至 0.1 g)于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 乙腈、6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠手动快速摇匀,剧烈振荡 1 min,然后 10 000 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液于事先填入 900 mg 无水硫酸镁、150 mg N-丙基乙二胺(PSA)、15 mg 石墨化碳黑(GCB)的 15 mL 离心管中,涡旋混匀 1 min,以 10 000 r/min 离心 5 min,吸取 2 mL 上清液于 50 mL 小烧杯,氮吹至近干,丙酮定容至 2 mL,倒入样品瓶中,待上机检测。

1.4.2 固相萃取弗罗里矽柱前处理。准确称取样品 25.0 g(精确至 0.1 g)于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙腈,高速匀浆 2 min,滤纸过滤到装有 7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,收集滤液 50 mL,剧烈振荡 2 min,静置 30 min。用移液管从具塞量筒中吸取 10 mL 溶液于 150 mL 小烧杯中,将烧杯置于 80 ℃ 水浴锅中,氮气吹至近干,加入 2 mL 丙酮,待净化。先

将弗罗里矽柱依次用 5 mL 丙酮+正己烷(1:9)、5 mL 正己烷预淋洗,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入 2 mL 上清液,用离心管收集洗脱液,用 5 mL 丙酮+正己烷(1:9)淋洗弗罗里矽柱,于 80 ℃ 以下氮吹近干,用丙酮准确定容至 2 mL 并涡旋混匀倒入样品瓶,待测。

1.5 色谱、质谱条件 色谱柱为 SH-RXI-5 sil/MS,膜厚 0.25 μm,内径 0.25 mm,长度 30 m;进样方式为不分流进样,进样口温度为 250 ℃;柱温箱升温程序为 50 ℃ 保持 1 min,以 25 ℃/min 升至 125 ℃,再以 10 ℃/min 升至 300 ℃ 保持 5 min;载气为 He,总流量 30.0 mL/min,柱流量为 1.69 mL/min;吹扫流量为 5.0 mL/min。离子源温度 200 ℃,溶剂延迟时间 1.5 min,检测器电压 0.6 kV。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化 通过 SCAN 模式对 m/z 50 ~ 600 的离子碎片进行扫描,确定各组分的前体离子和农药的保留时间,对未知样品进行定性。通过 SIM 和 MRM 2 种模式对 31 种农药进行检测分析,结果表明 MRM 模式信噪比和灵敏度更高,抗干扰能力强,所以采用多反应监测(MRM)模式。选择质荷比(m/z)大及丰度高的离子作为母离子,通过不同的碰撞电压对母离子进行轰击得到子离子扫描图,改变碰撞电压优化各组母离子和子离子,选择响应最好的组合,确定 1 对定量离子、2 对定性离子,按照保留时间顺序分段检测,根据保留时间和离子丰度比定性,根据定量离子的峰面积定量,优化后的质谱参数见表 1。

表 1 31 种农药的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 31 kinds of pesticides

序号 No.	农药名称 Pesticide name	保留时间 Retention time min	定量离子对 (m/z) Quantitative ions	碰撞电压 CE/V	定性离子 对 1(m/z) Qualitative ions 1	碰撞电压 CE/V	定性离子 对 2(m/z) Qualitative ions 2	碰撞电压 CE/V
1	甲胺磷	5.939	141.00>95.00	8	141.00>126.00	4	141.00>79.00	22
2	乙酰甲胺磷	7.892	136.00>94.00	14	136.00>119.00	8	136.00>64.00	22
3	氧乐果	9.563	156.00>110.00	8	156.00>141.00	4	156.00>79.00	22
4	甲拌磷	10.551	260.00>75.00	8	260.00>231.00	4	260.00>47.00	26
5	α-666	10.673	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
6	乐果	10.959	125.00>79.00	8	125.00>47.00	14	125.00>62.00	10
7	β-666	11.292	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
8	γ-666	11.357	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
9	噻霉胺	11.722	198.10>183.10	14	198.10>158.10	18	198.10>118.10	28
10	δ-666	12.002	218.90>182.90	10	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
11	氟甲腈	12.614	387.95>332.90	18	333.00>231.00	27	333.00>281.00	15
12	甲拌磷亚砷	13.335	153.00>97.00	12	199.00>171.10	6	153.00>125.10	9
13	甲拌磷砷	13.453	153.00>97.00	12	153.00>125.00	6	199.00>143.00	15
14	毒死蜱	13.432	313.90>257.90	14	313.90>285.90	8	313.90>193.90	28
15	对硫磷	13.594	291.10>109.00	14	291.10>137.00	6	291.10>81.00	24
16	三唑酮	13.651	208.10>181.00	10	208.10>127.00	14	208.10>111.00	22
17	水胺硫磷	13.678	289.10>136.00	14	289.10>113.00	6	289.10>108.00	28
18	氟虫腈硫酸酯	14.015	350.95>255.00	18	419.95>350.90	15	419.95>254.90	33
19	二甲戊灵	14.082	252.10>162.10	10	252.10>191.10	8	252.10>208.10	6
20	氟虫腈	14.223	366.90>212.90	30	366.90>254.90	22	366.90>331.90	14
21	腐霉利	14.480	283.00>96.00	10	283.00>255.00	12	283.00>68.00	24
22	氟虫腈砷	15.433	382.95>255.00	24	382.95>213.00	36	382.95>241.00	12
23	溴虫腈	15.696	247.10>227.00	16	247.10>200.00	24	247.10>75.00	24
24	三唑磷	16.481	257.00>162.00	8	257.00>134.00	22	257.00>119.00	26

接下表

续表 1

序号 No.	农药名称 Pesticide name	保留时间 Retention time min	定量离子对 (<i>m/z</i>) Quantitative ions	碰撞电压 CE//V	定性离子 对 1(<i>m/z</i>) Qualitative ions 1	碰撞电压 CE//V	定性离子 对 2(<i>m/z</i>) Qualitative ions 2	碰撞电压 CE//V
25	联苯菊酯	17.753	181.10>166.10	12	181.10>153.10	8	181.10>179.10	12
26	氯氟氰菊酯	18.564	197.00>161.00	8	197.00>141.00	12	197.00>91.00	26
27	哒螨灵	19.726	147.10>117.10	22	147.10>132.10	14	147.10>119.10	10
28	咪鲜胺	19.794	180.10>138.10	12	180.10>69.00	20	180.10>95.00	20
29	氯氟菊酯	20.524	181.10>152.10	22	181.10>127.10	22	181.10>77.00	24
30	氰戊菊酯	21.314	419.10>225.10	6	419.10>167.10	12	419.10>125.10	26
31	苯醚甲环唑	21.851	323.00>265.00	14	323.00>202.00	28	323.00>209.00	28

2.2 样品前处理方法的选择和优化 样品前处理分别采用 QuEChERS 和弗罗里矽柱固相萃取小柱 2 种方法进行比较^[9]；①提取过程，固相萃取的提取所需样品量多且有机溶剂使用量大，有毒溶剂的使用对试验人员有一定的伤害^[10-11]；QuEChERS 操作较为简单，减少了样品取样量和提取溶剂的使用量，相对更安全^[12-15]。②净化过程，固相萃取净化所需时间长、步骤烦琐、使用溶剂多，尤其是回收率偏低，固相萃取回收率在 48.0%~80.0%；QuEChERS 净化填料含有 PSA、GCB，对杂质的净化优于单一净化填料，结果更稳定，回收率较好^[16]，在 82.5%~104.0%。从 2 种前处理方法的回收率(表 2)来看，QuEChERS 法的回收率更好，而且提取过程和净化过程更为简单快速，所以采用 QuEChERS 前处理操作。

表 2 2 种前处理方法的平均回收率

Table 2 Average recovery of 2 kinds of pretreatment methods

序号 No.	农药名称 Pesticide name	回收率 Recovery rate/%	
		固相萃取 Solid-phase extraction	QuEChERS
1	甲胺磷	67.2	94.0
2	乙酰甲胺磷	70.0	82.7
3	氧乐果	57.0	96.0
4	甲拌磷	64.0	102.0
5	α-666	66.5	100.0
6	乐果	49.0	99.0
7	β-666	76.0	85.0
8	γ-666	55.0	82.5
9	啉霉胺	69.0	104.0
10	δ-666	66.0	92.0
11	氟甲腈	59.3	96.0
12	甲拌磷亚砷	77.0	98.0
13	甲拌磷砷	65.0	89.1
14	毒死蜱	58.0	88.0
15	对硫磷	49.0	100.0
16	三唑酮	55.7	98.0
17	水胺硫磷	62.0	104.0
18	氟虫腈硫醚	48.0	102.0
19	二甲戊灵	53.5	95.0
20	氟虫腈	72.0	98.0
21	腐霉利	81.0	87.0
22	氟虫腈砷	58.0	88.5
23	溴虫腈	60.0	101.0
24	三唑磷	54.0	95.0
25	联苯菊酯	66.0	97.0
26	氯氟氰菊酯	63.6	86.0
27	哒螨灵	71.0	96.0
28	咪鲜胺	69.0	100.0
29	氯氟菊酯	80.0	101.0
30	氰戊菊酯	75.0	103.0
31	苯醚甲环唑	70.0	98.5

2.3 减小基质干扰 基质效应是样品中其他未知成分对样品中待测化合物产生的干扰，从而影响分析结果的准确性^[17]。基质效应有基质增强效应和基质抑制效应 2 种^[18]。农药不同、基质不同导致的基质效应也不同，而同一种基质不同的农药、同一种农药不同的基质导致的基质效应也不同，所以为了减少基质效应对结果的影响，采用空白基质配制标准溶液，来补偿基质效应^[19-21]。

该研究采用大白菜的空白样作为基质，将 31 种农药配制成浓度分别为 0.005、0.010、0.020、0.050、0.150、0.200 mg/L 的标准溶液，绘制标准曲线，减小基质效应。如图 1 为大白菜基质配制标准溶液的总离子流色谱图。

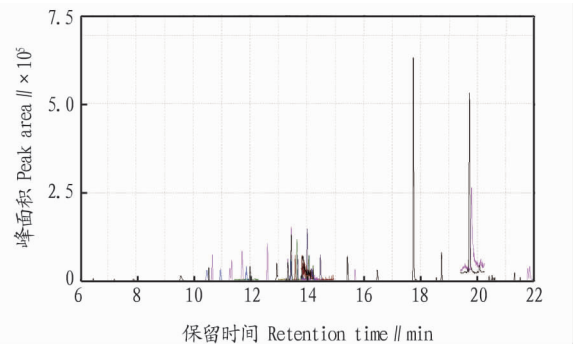


图 1 大白菜空白基质中 31 种农药混合标准溶液(0.05 mg/L)的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of 30 pesticides mixed standard solutions in cabbage blank matrix (0.05 mg/L)

2.4 方法验证

2.4.1 方法的线性范围、检出限。用大白菜、茄子的空白基质将 31 种农药配制成浓度为 0.005、0.010、0.020、0.050、0.150、0.200 mg/L 的系列标准溶液。上机测定，以峰面积为纵坐标、标准品浓度为横坐标绘制标准曲线。以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算方法检出限，10 倍信噪比 ($S/N=10$) 计算定量限。31 种农药的线性方程、线性范围、检出限和定量限见表 3。由表 3 可见，31 种农药在一定含量范围内(1~1 000 $\mu\text{g/L}$) 线性关系良好 ($R^2>0.99$)，方法的检出限为 0.1~1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，方法的定量限为 0.5~5.0 $\mu\text{g/kg}$ ，灵敏度比较高，适合该试验的研究方法。

2.4.2 方法的回收率和精密度。分别在大白菜和茄子空白样品中加入 31 种农药混合标准工作液，3 个添加水平分别是 50、100、150 $\mu\text{g/kg}$ ，每个添加水平做 6 次平行，为减少基质效应的影响，回收率试验时，采用相应的空白基质配制标准溶液来进行计算，大白菜和茄子基质的回收率和精密度结果见

表4。由表4可见,3个添加水平的回收率为77.0%~118.0%,相对标准偏差(RSD)在1.02%~9.28%,准确性好,

表3 31种农药的线性方程、决定系数、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, determination coefficient, detection limits and quantification limits of 31 pesticides

序号 No.	农药名称 Pesticide name	线性范围 Linear ranges μg/L	线性方程 Linear equation	决定系数 Determination coefficient (R^2)	检出限 LOD μg/kg	定量限 LOQ μg/kg
1	甲胺磷	1~1 000	$Y=1\ 569\ 271X+33\ 925.04$	0.995 0	1.0	5.0
2	乙酰甲胺磷	1~1 000	$Y=738\ 195.6X+8\ 303.878$	0.997 8	1.0	5.0
3	氧乐果	5~1 000	$Y=1\ 147\ 821X+27\ 021.76$	0.989 4	0.5	2.5
4	甲拌磷	5~1 000	$Y=1\ 013\ 352X+2\ 091.197$	0.999 9	0.1	0.5
5	α-666	1~500	$Y=1\ 514\ 119X+8\ 087.235$	0.999 8	0.2	1.0
6	乐果	5~1 000	$Y=557\ 971.2X+14\ 613.56$	0.994 3	0.5	2.5
7	β-666	1~500	$Y=917\ 641.6X+6\ 866.477$	0.999 7	0.2	1.0
8	γ-666	1~500	$Y=1\ 179\ 110X+11\ 115.2$	0.999 7	0.2	1.0
9	啞霉胺	5~1 000	$Y=2\ 075\ 988X+4\ 460.393$	0.999 8	1.0	5.0
10	δ-666	1~500	$Y=750\ 141.2X+8\ 026.558$	0.999 9	0.2	1.0
11	氟甲腈	1~1 000	$Y=1\ 867\ 979X+1\ 621.954$	0.999 9	0.1	0.5
12	甲拌磷亚砷	5~1 000	$Y=1\ 254\ 936X+5\ 287.396$	0.999 3	0.2	1.0
13	甲拌磷砷	5~1 000	$Y=2\ 947\ 288X-2\ 156.089$	0.999 4	0.2	1.0
14	毒死蜱	1~1 000	$Y=1\ 247\ 325X+11\ 588.04$	0.997 6	0.1	0.5
15	对硫磷	1~1 000	$Y=1\ 093\ 028X+765.2766$	0.998 2	0.1	0.5
16	三唑酮	1~1 000	$Y=1\ 768\ 399X+7\ 068.354$	0.999 5	0.2	1.0
17	水胺硫磷	5~1 000	$Y=660\ 632.8X+3\ 989.838$	0.998 8	0.2	1.0
18	氟虫腈硫酸酯	1~500	$Y=2\ 967\ 440X-22\ 759.69$	0.999 5	0.1	0.5
19	二甲戊灵	1~500	$Y=1\ 425\ 786X-23\ 022.2$	0.998 4	0.2	1.0
20	氟虫腈	5~1 000	$Y=1\ 337\ 022X-13\ 855.08$	0.999 2	0.1	0.5
21	腐霉利	1~1 000	$Y=1\ 738\ 516X-3\ 574.325$	0.999 0	0.1	0.5
22	氟虫腈砷	5~1 000	$Y=1\ 692\ 533X-1\ 709.245$	0.999 7	0.1	0.5
23	溴虫腈	1~500	$Y=152\ 295.2X+612.359\ 5$	0.999 8	0.1	0.5
24	三唑磷	1~1 000	$Y=1\ 429\ 710X+9\ 012.916$	0.998 0	0.1	0.5
25	联苯菊酯	5~1 000	$Y=16\ 461\ 130X+78\ 856.11$	0.999 8	0.1	0.5
26	氯氟氰菊酯	1~1 000	$Y=121\ 046.4X-120.280\ 4$	0.998 3	0.5	2.5
27	哒螨灵	1~1 000	$Y=9\ 988\ 112X-106\ 369.8$	0.998 4	0.2	1.0
28	咪鲜胺	1~1 000	$Y=673\ 536.4X-9\ 198.082$	0.999 4	0.2	1.0
29	氯氟菊酯	5~1 000	$Y=1\ 633\ 173X-66\ 00.365$	0.999 8	1.0	5.0
30	氰戊菊酯	5~1 000	$Y=419\ 909.2X+959.758\ 7$	0.999 8	0.5	2.5
31	苯醚甲环唑	1~1 000	$Y=4\ 316\ 537X-50\ 547.97$	0.997 9	0.2	1.0

表4 31种农药的平均回收率和RSD(n=6)

Table 4 Average recovery rate and RSD of 31 pesticides

%

序号 No.	农药名称 Pesticide name	大白菜基质 Cabbage matrix						茄子基质 Eggplant matrix					
		50 μg/kg		100 μg/kg		150 μg/kg		50 μg/kg		100 μg/kg		150 μg/kg	
		回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD
1	甲胺磷	95.0	5.22	86.6	2.51	86.6	3.42	104.0	4.32	89.1	1.02	91.2	2.04
2	乙酰甲胺磷	89.0	6.44	89.0	1.60	88.8	3.96	99.6	3.55	92.0	2.34	87.0	3.27
3	氧乐果	87.0	2.15	91.6	4.15	96.0	4.00	86.0	2.34	87.0	6.22	86.7	1.88
4	甲拌磷	96.0	5.61	94.0	5.38	86.0	1.62	96.5	3.37	106.0	3.04	94.6	2.67
5	α-666	82.0	8.15	88.5	2.46	87.5	5.20	89.0	2.56	112.0	1.36	107.0	1.02
6	乐果	100.0	4.36	88.5	7.33	87.0	7.81	107.5	4.39	98.0	2.35	97.1	4.31
7	β-666	87.5	1.58	92.0	5.67	104.0	9.00	92.0	3.57	107.0	5.04	85.3	2.61
8	γ-666	89.0	5.61	87.7	1.42	82.0	8.38	85.0	2.36	109.0	4.35	91.4	1.34
9	啞霉胺	94.0	4.65	95.9	2.98	90.4	1.61	110.0	2.24	116.0	1.34	93.6	2.16
10	δ-666	95.0	7.86	84.7	8.29	81.0	2.86	95.0	3.09	95.0	5.26	106.0	3.58
11	氟甲腈	80.0	9.23	94.7	1.64	88.1	4.60	103.0	5.51	86.0	3.71	118.0	4.67

接下表

续表 4

序号 No.	农药名称 Pesticide name	大白菜基质 Cabbage matrix						茄子基质 Eggplant matrix					
		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		150 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		150 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD	回收率 Recovery rate	RSD
12	甲拌磷亚砷	103.0	5.62	88.4	5.33	98.0	3.22	103.0	6.01	88.3	2.06	89.6	6.21
13	甲拌磷砷	110.0	1.85	96.7	1.90	84.0	8.64	102.0	3.28	91.1	4.18	105.0	1.84
14	毒死蜱	101.0	3.75	98.0	2.91	95.0	3.54	99.0	4.21	106.0	5.70	91.0	4.95
15	对硫磷	88.0	6.38	95.1	2.81	100.0	7.28	102.0	3.35	101.0	2.01	99.5	1.36
16	三唑酮	103.0	5.34	89.0	7.72	90.0	8.31	107.5	4.28	85.6	1.13	85.2	2.36
17	水胺硫磷	85.8	1.55	105.5	5.34	87.5	2.60	110.0	4.32	90.1	1.02	91.2	2.04
18	氟虫腈脒	99.8	2.52	86.3	4.96	87.7	5.13	91.0	3.55	89.0	2.34	92.4	3.27
19	二甲戊灵	105.0	4.31	90.0	2.37	88.0	2.91	102.0	2.34	87.0	6.22	86.7	1.88
20	氟虫腈	98.5	1.44	85.8	6.81	87.2	5.30	100.0	3.37	106.0	3.04	94.6	2.67
21	腐霉利	96.5	1.08	83.5	5.26	90.4	4.22	96.0	2.56	112.0	1.36	107.0	1.02
22	氟虫腈砷	104.0	5.73	85.6	7.15	97.0	7.60	99.0	4.39	98.0	2.35	97.1	4.31
23	溴虫腈	97.0	2.66	92.7	4.44	89.0	9.25	110.0	3.57	107.0	5.04	87.3	2.61
24	三唑磷	77.0	4.75	110.0	2.18	116.2	5.61	102.0	2.36	109.0	4.35	91.4	1.34
25	联苯菊酯	99.0	5.22	96.0	8.45	84.5	4.48	90.0	2.24	116.0	1.34	93.6	2.16
26	氯氟氰菊酯	103.0	9.28	82.5	6.31	103.0	1.64	91.0	3.09	95.0	5.26	106.0	3.58
27	哒螨灵	91.0	4.69	91.9	6.70	86.0	5.93	101.0	5.51	86.0	3.71	108.0	4.67
28	咪鲜胺	97.1	5.23	107.0	4.96	93.0	2.39	89.0	6.01	88.3	2.06	91.6	6.21
29	氯氰菊酯	114.0	1.66	85.0	8.22	85.4	1.51	104.0	3.28	98.0	5.32	99.0	5.22
30	氰戊菊酯	86.0	5.84	94.0	2.10	94.0	1.65	101.0	5.64	96.5	7.10	88.5	8.14
31	苯醚甲环唑	89.0	2.25	103.0	4.64	100.0	7.62	98.0	4.10	100.0	5.68	101.0	3.69

3 结论

本研究经过与固相萃取对比试验,发现 QuEChERS 前处理方法在提取过程使用有机溶剂少、毒性小、节省时间,检测蔬菜农药残留回收率更好,结果更稳定,所以采用 QuEChERS 法,结合气相色谱-质谱联用仪,优化了 31 种农药的质谱参数,通过基质配标准溶液减少基质效应,建立了蔬菜中 31 种常见农药的检测方法。此方法可以快速高效地完成蔬菜农药残留检测,更好地服务市场监管工作。

参考文献

[1] 2020 年中国蔬菜种植行业市场现状及竞争格局分析 山东省产量稳居全国首位 [EB/OL]. (2020-09-21) [2021-01-17]. <https://bg.qianzhan.com/report/detail/300/200921-1084de6b.html>.

[2] 罗欣阳,郑悦珊,熊含鸿,等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用法检测蔬菜中 10 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(16): 5461-5469.

[3] 单美娜,蒲云霞,陈志民,等. QuEChERS 气相色谱质谱法测定蔬菜中 22 种农药残留[J]. 公共卫生与预防医学,2020,31(5): 139-142.

[4] 张晶,韩见龙,郑熠斌,等. 气相色谱-串联质谱法检测蔬菜中 8 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(15): 5045-5051.

[5] 中华人民共和国农业部. 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定:NY/T 761—2008[S]. 北京:中国农业出版社,2008:1-30.

[6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局. 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:GB 23200.8—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[7] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局. 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:GB 23200.113—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2019:1-44.

[8] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, ŠTAJNBACHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC international, 2003, 86(2): 412-431.

[9] 张莉. 固相萃取-气质联用技术快速测定蔬菜多组分农药残留[J]. 中国卫生工程学,2017,16(3): 298-301,304.

[10] 黄绍军,杜萍,杨俊,等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测丽江玛咖中 41 种有机氯和菊酯类农药残留[J]. 食品科学,2020,41(16): 307-313.

[11] 潘碧枢,胡蒙燕. 基于 QuEChERS 的三重四极杆气质联用法测定杨梅中 19 种农药残留[J]. 预防医学,2018,30(8): 861-864.

[12] 赖青海,王琳琳,石焱,等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱快速测定人参提取物中 25 种农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(11): 55-60.

[13] 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.

[14] 刘文静,黄彪,傅建伟,等. QuEChERS 前处理法-超高效液相色谱-串联质谱法测定荔枝和葡萄中 18 种三唑类农药残留[J]. 农产品质量与安全,2019(2): 44-48,61.

[15] 郭保宝,石志格,刘胜男,等. QuEChERS/HPLC-MS/MS 法同时测定果蔬中 17 种农药残留[J]. 安徽农业科学,2017,45(26): 87-92,115.

[16] 刘大鹏,王秋月,孙晓仲. QuEChERS/气相色谱法测定苹果中有机磷农药残留研究[J]. 食品安全导刊,2018(21): 134,136.

[17] 许晓敏,李凌云,林桓,等. 基质效应对液相色谱串联质谱分析农药残留的影响研究[J]. 农产品质量与安全,2019(6): 11-15,20.

[18] 张宏宏,李艳洋,周长民,等. 气相色谱法测定蔬菜中农药残留的基质效应研究[J]. 品牌与标准化,2020(4): 62-65.

[19] 成军花,郭鹏,唐伟杰,等. 基质效应对白菜中二嗪磷、毒死蜱、三唑磷农药残留检测的影响[J]. 农业科技与信息,2020(11): 49-52.

[20] 易盛国,侯雪,韩梅,等. 气相色谱-串联质谱法检测蔬菜农药残留基质效应与基质分类的研究[J]. 西南农业学报,2012,25(2): 537-543.

[21] 黄宝勇,肖志勇,陈丹,等. 农药残留检测方法中关于基质效应补偿的相关问题探讨[J]. 农药科学与管理,2010,31(3): 39-43.