

# 气相色谱-三重串联四极杆质谱法 测定粮谷中 169 种农药的残留量

郭新东, 冼燕萍, 罗海英, 陈意光, 侯向昶, 罗东辉, 吴玉奎

(广州市质量监督检测研究院 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

**摘要:** 建立了粮谷中169种农药多残留的气相色谱-三重串联四极杆质谱(GC-MSMS)的检测方法。样品经改进的QuEChERS净化处理, 气相色谱分离, 串联四级杆质谱多反应监测方式检测。结果表明, 169种农药在粮谷中的检出限为0.3~13.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为1.0~40.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 线性范围在0.005 mg/L~2.0 mg/L之间, 线性相关系数大于0.99, 平均回收率在65.3%~143.6%之间, 97%的农药相对标准偏差小于20%, 该方法具有前处理简单、净化效果好、灵敏度高的特点, 适用于粮谷中多组分农药残留的快速确认和定量检测。

**关键词:** 粮谷; 农药多残留; 气相色谱-三重串联四极杆质谱

文章编号: 1673-9078(2012)6-695-702

## Determination of 169 Pesticide Residues in Grains by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry

GUO Xin-dong, XIAN Yan-ping, LUO Hai-ying, CHEN Yi-Guang  
HOU Xiang-chang, LUO Dong-hui, WU Yu-luan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou 510110, China)

**Abstract:** A method was developed for the simultaneous determination of 169 pesticides in grains by gas chromatography with tandem mass spectrometry (GC-MSMS). The homogenized sample was extracted with acetonitrile, and then purified by QuEChERS. The targeted compounds were detected by GC-MSMS system under the mode of multiple reaction monitoring (MRM). The results indicated that the limits of detection (LODs) of 169 pesticides were ranged from 0.3 to 13.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The LOQs of the tested pesticides were between 1.0 and 40.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . In the linear range between 0.005 and 2.0 mg/L of each pesticide, the linear correlation coefficients were greater than 0.99. The average recoveries ranged from 65.3% to 143.6% and the RSDs of 97% pesticides were less than 20%. This method was suitable for the identification and quantification of multi-component pesticides in grains due to its simplicity, good purification and high sensitivity.

**Key words:** grains; pesticide residues; GC-MSMS

粮食、谷物是人民每天的盘中之餐, 与每一位的身心健康紧密相连。粮食在生产、储运过程中, 为了保证粮食产量和储藏安全, 几乎难以避免使用各种农药, 涉及粮谷的农残限量标准有上百种, 粮食中农药残留问题是目前食品安全中的主要问题之一, 粮食作物的安全问题越来越引起人们的重视。因此, 建立粮

收稿日期: 2012-03-27

基金项目: 广东省科技计划项目(2007B023001001); 国家质检总局科技计划项目, 液相色谱串联飞行时间质谱筛查检测水果中多农药残留的研究(20110K326); 广州市科信局科技计划项目, 广州市食品安全检测技术重点实验室(穗科信字[2011]233-34号)

通讯作者: 罗海英

食作物中农药残留量的快速分析和确证方法, 对于保证粮食、谷物安全质量, 提高粮谷应对技术性壁垒的能力具有重要作用。

目前国内外对粮谷中农药残留的检测报道主要采用气相色谱法<sup>[1-2]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[3-11]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[12]</sup>和液相色谱-串联质谱法<sup>[13]</sup>。用气相色谱法测定农药时, 在确证方面存在不足, 易产生假阳性; 气相色谱-质谱法在定性方面虽然优于气相色谱, 但由于基质产生的碎片离子有时会对目标分析物产生干扰, 所以在定性方面尚存在不足; 气相色谱-串联质谱法能够同时提供目标化合物的分子结构信息, 可以弥补 GC 和 GC-MS 法在确证方面的不足, 且具有杂质

影响小,对净化要求低、灵敏度高、适合多组分同时分析等特点。本文建立了以乙腈提取,经过改进的QuEChERS法净化样品基质,同时测定粮谷中169种农药的气相色谱串联质谱分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

TSQ Quantum GC 气相色谱-三重串联四极杆质谱仪(美国Thermo公司),配电子轰击电离(EI)源;粉碎机(上海淀久中药机械制造有限公司);N-EVAP 112水浴氮吹仪(美国OA公司);离心机(德国Eppendorf公司);旋转蒸发器(瑞士Buchi公司),涡旋混匀器(德国IKA公司)。

乙腈、正己烷、乙酸(色谱纯,美国Fisher公司);乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)填料、GCB填料、C18填料(德国CNW公司);氯化钠、无水硫酸镁等其它试剂均为国产分析纯,无水硫酸镁在600℃烘4h,冷却至120℃后置干燥器中备用。农药标准物质购于Dr. Ehrenstorfer GmbH和Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH公司。

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 制备和提取

取代表性样品约100g,用粉碎机粉碎(过40目筛),混匀,装入洁净的密封袋,密闭并于干燥处保存。

准确称取10.0g试样于50mL带螺旋盖的聚丙烯离心管中,加12mL水,涡旋混合30s,浸泡20min,加入20mL正己烷饱和的乙腈(含有0.5%乙酸),振荡5min,然后加入2g氯化钠(经650℃高温灼烧)、5g无水硫酸镁,迅速摇匀,超声30min,4500r/min离心5

min。将上清液转移至150mL烧瓶中,再次加入10mL正己烷饱和的0.5%乙酸乙腈溶液于离心管中,重复提取1次,合并上清液。将提取液置于40℃下浓缩除去乙腈,用2.0mL乙腈溶解残渣,待净化。

#### 1.2.2 净化

称取0.15g PSA、0.3g无水硫酸镁、0.2g C18填料和0.08g GCB,置于高速离心管中,向其中加入待净化液,涡旋1min,以12000r/min离心5min后吸取上清液1.0mL,氮吹浓缩至近干,用1.0mL正己烷溶解,过0.22μm滤膜,供GC-MS/MS测定。

### 1.3 实验条件

#### 1.3.1 色谱条件

色谱柱:DB-1701毛细管柱(30mm×0.25mm×0.25μm);色谱柱升温程序:50℃保持1min,然后以30℃/min升温至130℃,再以6℃/min升温至280℃,再以10℃/min升温至310℃,保持5min;载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1.30mL/min,恒流;进样口温度:290℃;进样量:1μL;进样方式:不分流进样,1.5min后打开分流阀。

#### 1.3.2 质谱条件

色谱-质谱接口温度:280℃;载气:氦气;碰撞气:氩气,1Torr;离子源:EI源;离子源温度:250℃;电子能量:70eV;溶剂延迟时间:3.0min;扫描方式:多反应离子监测模式(MRM);采用“EZ Method”设定方法,在“Start time”设定为“该目标化合物保留时间RT-0.5min”,在“End time”设定为“该目标化合物保留时间RT+0.5min”;各种化合物的母离子、子离子、碰撞能量及保留时间见表1。

表1 多反应监测模式下169种农药的保留时间、监测离子对、碰撞能量、线性范围、线性相关系数、平均回收率和相对标准偏差(n=6)

Table 1 Retention time, monitoring ion pairs and collision energies, correlation coefficients(r), linear ranges, limits of quantization (LOQ), spiked recoveries and RSDs of 169 pesticides under multiple reaction monitoring (MRM) mode (n=6)

No.	Pesticide	t <sub>R</sub> /min	Quantitative	Qualitative	Collision energy /(E/V)	Linear range /(mg/L)	Correlation coefficient	LOD/ (μg/kg)	LOQ/ (μg/kg)	Recovery /%	RSD /%
			ion pair /(m/z)	ion pair /(m/z)							
1	methomyl(灭多威)	4.59	105/88	105/58	8,8	0.05~2.0	0.993 8	3.0	10.0	104.6	16.4
2	propoxur(残杀威)	5.10	152/110	110/63	10,20	0.01~0.50	0.995 5	0.6	2.0	101.3	15.1
3	Methamidophos(甲胺磷)	5.52	141/64	141/95	10,10	0.01~0.50	0.998 9	0.6	2.0	103.2	5.6
4	Trichlorfon(敌百虫)	5.59	145/109	109/79	8,10	0.01~0.50	0.996 2	0.6	2.0	119.6	7.2
5	diflubenzuron(除虫脲)	5.81	127/100	127/65	30,30	0.05~2.0	0.995 4	3.0	10.0	80.2	14.6
6	dichlorvos(敌敌畏)	5.85	185/109	185/93	15,17	0.01~0.50	0.995 5	0.6	2.0	77.3	5.4
7	Dichlobenil(敌草腈)	6.43	173/138	171/136	15,15	0.01~0.50	0.996 8	0.6	2.0	88.5	9.6
8	EPTC(扑草灭)	6.49	189/128	128/86	5,5	0.005~0.50	0.995 5	0.3	1.0	121.6	11.5
9	Butylat(丁草特)	7.30	217/156	174/146	5,10	0.01~0.50	0.990 8	0.6	2.0	89.5	9.2

转下页

接上页

10	Acephat(乙酰甲胺磷)	7.37	136/112	136/94	10,15	0.02~0.50	0.995 2	1.0	4.0	81.5	5.3
11	Etridiazole(氯唑灵)	7.49	213/185	211/183	10,15	0.05~2.0	0.996 9	3.0	10.0	96.2	12.3
12	Methacrifos(虫螨畏)	8.10	240/208	240/180	5,10	0.02~0.50	0.999 1	1.0	4.0	100.2	9.4
13	Isoprocarb(异丙威)	8.52	136/121	121/103	15,15	0.05~1.0	0.995 8	3.0	10.0	123.4	8.5
14	Omethoat(氧乐果)	9.32	156/110	156/79	10,8	0.01~0.50	0.990 8	0.6	2.0	82.4	18.7
15	Fenobucarb(仲丁威)	9.45	150/121	121/93	10,15	0.05~2.0	0.997 0	3.0	10.0	120.7	8.4
16	Demeton-S-methyl (I(甲基内吸磷))	9.71	230/88	142/79	5,12	0.01~0.50	0.999 3	0.6	2.0	105.4	12.1
17	Diphenylamin(二苯胺)	9.88	169/168	168/167	20,20	0.005~0.50	0.999 9	0.3	1.0	77.5	10.7
18	Ethoprophos(丙线磷)	9.91	200/158	158/97	8,10	0.05~1.0	0.998 7	3.0	10.0	87.9	8.2
19	Chlorpropham(氯苯胺灵)	10.30	213/171	213/127	10,15	0.01~0.50	0.999 8	0.6	2.0	96.4	12.2
20	Trifluralin(氟乐灵)	10.37	306/264	264/160	15,15	0.01~0.50	0.998 9	0.6	2.0	104.8	12.8
21	Methabenzthiazuron (甲基苯噻隆)	10.40	164/136	164/135	12,12	0.05~1.0	0.998 6	3.0	10.0	102.4	10.9
22	Benfluralin(氟草胺)	10.44	292/264	292/160	10,21	0.05~1.0	0.996 6	3.0	10.0	88.7	10.5
23	Sulfotep(治螟磷)	10.53	322/202	322/146	15,25	0.01~0.50	0.999 6	0.6	2.0	113.4	10.6
24	Desethylterbutylzine (去乙基特丁津)	10.56	201/145	186/83	10,20	0.01~0.50	0.999 8	0.6	2.0	93.3	8.4
25	Monocrotophos(久效磷)	10.57	193/127	127/109	10,10	0.05~1.0	0.997 4	3.0	10.0	110.5	7.2
26	Cadusafos(硫线磷)	10.70	159/131	159/97	10,20	0.02~0.50	0.998 2	1.0	4.0	98.3	11.5
27	Phorat(甲拌磷)	10.81	260/231	231/203	8,10	0.01~0.50	0.999 1	0.6	2.0	89.6	12.1
28	Hexachlorbenzol(六氯苯)	11.16	286/251	284/249	20,20	0.005~0.50	0.999 8	0.3	1.0	108.4	6.1
29	Dimethoat(乐果)	11.29	125/79	125/47	10,10	0.02~0.50	0.998 2	1.0	4.0	103.2	8.7
30	Carbofuran(克百威)	11.47	221/164	164/149	5,10	0.005~0.50	0.993 6	0.3	1.0	115.8	3.2
31	Simazin(西玛津)	11.54	201/172	201/138	10,10	0.02~0.50	0.999 9	1.0	4.0	96.1	9.4
32	Chlorbufam(氯草灵)	11.73	223/127	223/171	10,10	0.01~0.50	0.998 9	0.6	2.0	121.4	15.1
33	Atrazine(莠去津)	11.75	200/122	200/104	20,20	0.01~0.50	0.999 8	0.6	2.0	99.4	8.6
34	Clomazone(异噁草酮)	11.76	204/107	125/89	15,15	0.01~0.50	0.999 1	0.6	2.0	101.8	11.8
35	Quintozen(五氯硝基苯)	11.88	249/214	295/237	10,20	0.01~0.50	0.996 7	0.6	2.0	71.6	17.5
36	Cyanophos(杀螟腈)	12.08	243/127	243/109	15,12	0.1~2.0	0.998 3	6.0	20.0	90.5	13.8
37	Trietazine(草达津)	12.11	214/186	229/200	15,15	0.05~1.0	0.997 6	3.0	10.0	85.6	8.9
38	Fonofos(地虫硫磷)	12.29	246/137	246/109	8,8	0.05~2.0	0.999 8	3.0	10.0	117.2	6.8
39	Diazinon(二嗪农)	12.39	199/93	304/179	15,15	0.005~0.50	0.999 9	0.3	1.0	89.3	15.1
40	Chlorothalonil(百菌清)	12.59	266/133	266/170	20,20	0.005~0.50	0.997 2	0.3	1.0	103.7	8.7
41	Disulfoton(乙拌磷)	12.72	142/109	274/88	10,10	0.01~0.50	0.992 8	0.6	2.0	102.8	5.9
42	Terbacil(特草定)	12.82	160/76	161/88	15,15	0.01~0.50	0.995 6	0.6	2.0	86.7	9.3
43	Etrimfos(氧嘧啶磷)	12.89	292/153	292/181	10,10	0.05~1.0	0.998 5	3.0	10.0	100.7	12.2
44	Triallate(野麦畏)	13.00	268/184	270/186	22,22	0.01~0.50	0.998 6	0.6	2.0	104.9	8.7
45	Pirimicarb(抗蚜威)	13.16	238/166	166/71	15,25	0.05~1.0	0.999 5	3.0	10.0	70.6	12.5
46	Iprobenfos(异稻瘟净)	13.18	204/122	204/91	15,15	0.05~1.0	0.999 0	3.0	10.0	80.7	9.1
47	Pentachloroaniline (五氯苯胺)	13.42	265/194	263/192	20,20	0.01~0.50	0.999 2	0.6	2.0	108.5	6.7
48	Ethiofencarb(苯虫威)	13.51	168/107	168/77	15,20	0.05~1.0	0.999 1	3.0	10.0	112.7	10.1

转下页

接上页

49	Dimethenamid (二甲吩草胺)	13.63	230/154	232/154	10,10	0.01~0.50	0.998 5	0.6	2.0	83.2	14.3
50	Phosphamidon I(磷胺 I)	13.66	227/127	264/127	15,15	0.2~2.0	0.999 5	13.0	40.0	113.8	5.7
51	Desmetryn(敌草净)	13.72	213/198	213/171	10,10	0.05~1.0	0.997 2	3.0	10.0	86.4	12.5
52	Dichlofenthion(除线磷)	13.76	223/205	279/223	10,15	0.05~1.0	0.999 4	3.0	10.0	103.5	15.1
53	Metribuzin(赛克津)	13.86	198/110	198/89	20,16	0.05~1.0	0.998 8	3.0	10.0	106.4	8.2
54	Propanil(敌稗)	13.86	219/163	217/161	10,10	0.05~1.0	0.998 0	3.0	10.0	80.2	7.8
55	Acetochlor(乙草胺)	13.90	223/205	223/159	18,18	0.1~2.0	0.999 6	6.0	20.0	68.7	7.1
56	Chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	13.99	286/271	288/273	25,25	0.1~2.0	0.998 1	6.0	20.0	104.7	12.5
57	Parathion-methyl (甲基对硫磷)	14.13	263/109	263/127	15,15	0.1~2.0	0.998 4	6.0	20.0	104.8	10.6
58	Vinclozolin(乙烯菌核利)	14.14	285/212	287/214	15,15	0.01~0.50	0.999 8	0.6	2.0	112.3	3.8
59	Phosphamidon II(磷胺 II)	14.16	227/127	264/127	15,15	0.1~2.0	0.997 9	6.0	20.0	80.7	12.4
60	Alachlor(甲草胺)	14.22	188/131	188/160	18,10	0.2~2.0	0.996 2	13.0	40.0	83.7	6.9
61	Tolclofos-methyl (甲基立枯磷)	14.24	267/252	265/250	15,15	0.01~0.50	0.999 9	0.6	2.0	93.8	11.5
62	Carbaryl(甲萘威)	14.35	144/115	144/116	20,20	0.1~2.0	0.996 7	6.0	20.0	92.4	6.7
63	Heptachlor(七氯)	14.44	339/266	336/302	15,12	0.05~1.0	0.997 4	3.0	10.0	85.6	5.8
64	Ametryn(莠灭净)	14.48	227/212	227/170	15,10	0.01~0.50	0.997 2	0.6	2.0	96.4	15.5
65	Metalaxyl(氨基灵)	14.49	234/174	249/190	10,10	0.05~1.0	0.995 8	3.0	10.0	115.4	5.4
66	Fenchlorphos(皮蝇磷)	14.74	285/270	287/272	13,20	0.05~1.0	0.998 1	3.0	10.0	89.3	7.8
67	Pirimiphos-methyl (甲基嘧啶磷)	15.01	305/290	276/244	15,15	0.05~1.0	0.998 9	3.0	10.0	95.4	11.4
68	Fenitrothion(杀螟硫磷)	15.06	277/109	277/260	20,10	0.01~0.50	0.995 9	0.6	2.0	101.2	7.9
69	Butamifos(抑草磷)	15.07	286/202	286/185	15,15	0.01~0.50	0.997 3	0.6	2.0	85.1	14.0
70	Linuron(利谷隆)	15.14	248/61	250/61	15,15	0.05~1.0	0.999 1	3.0	10.0	100.5	8.5
71	Bromacil(除草宝)	15.16	205/188	205/162	15,15	0.01~0.50	0.998 3	0.6	2.0	118.2	15.7
72	Dichlofluanid(抑菌灵)	15.25	224/123	225/123	15,15	0.05~1.0	0.997 2	3.0	10.0	91.6	6.2
73	Malathion(马拉硫磷)	15.39	173/127	173/99	10,10	0.05~1.0	0.998 1	3.0	10.0	112.6	7.7
74	Metolachlor(丙草胺)	15.58	238/162	162/133	15,15	0.02~0.50	0.996 3	1.0	4.0	91.4	14.4
75	Chlorpyrifos-ethyl (乙基毒死蜱)	15.59	316/260	314/258	12,15	0.05~1.0	0.998 5	3.0	10.0	89.2	15.7
76	Fenthion(倍硫磷)	15.63	278/127	278/109	18,18	0.05~1.0	0.998 1	3.0	10.0	98.2	9.7
77	Aldrin(艾氏剂)	15.66	293/258	293/186	25,25	0.01~0.50	0.996 1	0.6	2.0	92.4	8.3
78	Diethofencarb(乙霉威)	15.73	267/225	267/168	8,8	0.1~2.0	0.997 6	6.0	20.0	132.7	18.6
79	Parathion-ethyl (乙基对硫磷)	15.86	291/137	291/109	8,8	0.05~1.0	0.998 5	3.0	10.0	105.5	8.9
80	Isocarbofos(水胺硫磷)	15.97	230/212	136/108	10,15	0.05~1.0	0.998 3	3.0	10.0	92.4	22.5
81	Triadimefon(三唑酮)	15.99	208/127	208/181	10,10	0.01~0.50	0.990 8	0.6	2.0	105.7	12.4
82	Fenson(除螨酯)	16.14	268/141	268/77	10,20	0.05~1.0	0.998 7	3.0	10.0	98.1	6.5
83	Bromophos-methyl (甲基溴硫磷)	16.34	331/316	329/314	20,20	0.05~1.0	0.997 2	3.0	10.0	115.4	15.3

转下页

接上页

84	Diphenamid(草乃敌)	16.39	239/167	167/165	10,20	0.05~1.0	0.996 8	3.0	10.0	89.9	10.2
85	Pirimiphos-ethyl (乙基嘧啶磷)	16.48	318/166	304/168	13,15	0.05~1.0	0.999 5	3.0	10.0	93.4	8.7
86	Isofenphos-methyl (甲基异柳磷)	16.52	199/121	241/199	10,8	0.05~1.0	0.999 6	3.0	10.0	104.2	5.4
87	Pendimethalin(胺硝草)	16.69	252/191	252/162	12,12	0.05~1.0	0.998 5	3.0	10.0	117.6	12.8
88	Chlorfenvinphos(毒虫畏)	16.77	325/269	323/267	10,15	0.01~0.50	0.996 7	0.6	2.0	83.9	5.7
89	Cyprodinil(啞菌环胺)	16.82	224/208	225/210	30,25	0.05~1.0	0.999 3	3.0	10.0	91.5	17.1
90	Fipronil(氟虫腴)	16.98	369/215	367/255	30,25	0.01~0.50	0.992 2	0.6	2.0	96.3	10.5
91	Isofenphos(异柳磷)	17.06	213/185	213/121	10,17	0.05~1.0	0.998 3	3.0	10.0	96.7	5.1
92	Chlozolinate(乙菌利)	17.11	331/259	259/188	10,15	0.01~0.50	0.999 2	0.6	2.0	89.6	7.5
93	Mephosfolan(地安磷)	17.21	196/168	196/140	10,15	0.05~1.0	0.997 9	3.0	10.0	102.2	8.9
94	Quinalphos(喹硫磷)	17.33	146/118	157/129	15,13	0.05~1.0	0.996 1	3.0	10.0	87.4	15.4
95	Triadimenol(唑菌醇)	17.38	128/100	168/70	10,10	0.01~0.50	0.999 9	0.6	2.0	95.3	11.6
96	Methidathion(杀扑磷)	17.67	145/85	145/58	10,15	0.02~0.50	0.999 2	1.0	4.0	103.5	5.4
97	Bromophos-ethyl (乙基溴硫磷)	17.82	359/331	359/303	10,20	0.005~0.50	0.999 4	0.3	1.0	90.8	8.7
98	DDE o,p(o,p-滴滴伊)	17.87	318/246	246/176	20,25	0.005~0.50	0.996 2	0.3	1.0	98.4	9.4
99	Simazine(西玛津)	18.00	201/173	201/110	5,25	0.05~1.0	0.997 2	3.0	10.0	122.4	7.3
100	Paclobutrazole(久效唑)	18.13	238/127	236/125	15,15	0.05~1.0	0.990 2	3.0	10.0	88.5	13.8
101	Disulfoton sulfon (乙拌磷砷)	18.16	213/153	213/125	10,10	0.01~0.50	0.999 1	0.6	2.0	96.9	8.7
102	Butachlor(丁草胺)	18.19	237/160	176/146	10,10	0.05~1.0	0.998 8	3.0	10.0	72.8	5.8
103	Endosulfan-alpha( $\alpha$ -硫丹)	18.27	272/237	241/206	15,15	0.01~0.50	0.999 6	0.6	2.0	115.4	21.3
104	Ditalimfos(灭菌磷)	18.36	299/243	271/243	10,5	0.01~0.50	0.997 8	0.6	2.0	93.4	5.9
105	Chlorfenson(杀螨酯)	18.69	302/175	175/111	10,10	0.005~0.50	0.998 3	0.3	1.0	116.8	14.6
106	Flutolanil(氟酰胺)	18.77	281/173	173/145	15,15	0.01~0.50	0.997 2	0.6	2.0	96.7	7.1
107	Profenofos(丙溴磷)	19.06	339/269	337/267	20,20	0.05~1.0	0.995 4	3.0	10.0	102.4	5.7
108	DDE p,p(p,p-滴滴伊)	19.13	318/246	246/176	20,25	0.005~0.50	0.999 1	0.3	1.0	113.4	10.4
109	Myclobutanil(腈菌唑)	19.22	288/179	179/125	10,15	0.05~2.0	0.996 6	3.0	10.0	108.6	17.2
110	Oxadiazon(恶草酮)	19.26	302/258	258/175	10,10	0.01~0.50	0.999 5	0.6	2.0	112.6	15.6
111	DDD o,p(o,p-滴滴滴)	19.36	237/165	235/165	20,20	0.005~0.50	0.998 1	0.3	1.0	102.9	14.3
112	Carboxin(羧锈灵)	19.43	235/143	235/87	15,15	0.05~1.0	0.998 4	3.0	10.0	97.2	9.2
113	Buprofezin(噻嗪酮)	19.43	249/193	172/57	10,10	0.05~2.0	0.997 6	1.0	4.0	85.2	14.7
114	Isoxathion(噁唑磷)	19.74	313/177	177/130	15,15	0.1~2.0	0.999 1	6.0	20.0	104.6	5.2
115	Endrin(异狄氏剂)	19.78	281/245	279/243	8,8	0.005~0.50	0.999 0	0.3	1.0	94.1	19.2
116	Nitrofen(除草醚)	19.97	283/202	283/162	20,15	0.05~1.0	0.992 7	3.0	10.0	77.5	12.5
117	Fluazifop-P-butyl (精吡氟禾草灵)	20.13	383/282	383/254	15,20	0.01~0.50	0.998 7	0.6	2.0	96.5	8.3
118	Endosulfan-beta( $\beta$ -硫丹)	20.36	272/237	241/206	15,15	0.1~2.0	0.995 3	6.0	20.0	102.3	11.5
119	hexythiazox(噻螨酮)	20.43	227/149	184/149	10,10	0.05~1.0	0.998 1	3.0	10.0	90.5	13.7
120	DDD p,p(p,p-滴滴滴)	20.62	237/165	235/165	20,20	0.01~0.50	0.999 1	0.6	2.0	105.3	12.3

转下页

接上页

121	Endrin-aldehyd (异狄氏剂醛)	20.65	348/319	346/317	10,10	0.05~1.0	0.997 7	3.0	10.0	113.8	8.6
122	DDT o,p(o,p-滴滴涕)	20.72	237/165	235/165	20,20	0.01~0.50	0.997 8	0.6	2.0	96.5	7.1
123	Triazophos(三唑磷)	21.05	257/162	161/134	10,10	0.05~1.0	0.996 1	3.0	10.0	95.7	18.2
124	Famphur(伐灭磷)	21.39	218/127	218/109	10,22	0.05~1.0	0.998 9	3.0	10.0	93.4	10.2
125	Benalaxyl(苯霜灵)	21.48	234/174	266/148	10,10	0.05~1.0	0.996 5	3.0	10.0	94.4	15.3
126	Norflurazon(达草灭)	21.66	305/145	303/145	20,20	0.05~1.0	0.997 6	3.0	10.0	84.1	6.7
127	Trifloxystrobin(肟菌酯)	21.75	222/162	222/130	10,10	0.05~1.0	0.996 3	3.0	10.0	76.8	9.3
128	DDT p,p(p,p-滴滴涕)	21.95	237/165	235/165	20,20	0.01~0.50	0.997 2	0.6	2.0	89.7	10.4
129	Clodinafop-propargyl (炔草酸)	22.03	349/266	349/238	15,15	0.1~2.0	0.996 1	6.0	20.0	90.6	8.7
130	tricyclazole(三环唑)	22.20	177/113	177/78	15,15	0.01~0.50	0.997 6	0.6	2.0	65.3	18.8
131	propargite(克螨特)	22.37	350/173	135/107	15,10	0.01~0.50	0.999 0	0.6	2.0	89.7	8.3
132	Captafol(敌菌丹)	22.47	313/79	311/79	10,10	0.005~0.50	0.998 7	0.3	1.0	101.5	5.5
133	Diclofop methyl(禾草灵)	22.53	340/253	253/162	15,15	0.01~0.50	0.998 5	0.6	2.0	123.7	15.6
134	Diflufenican(吡氟草胺)	22.62	394/266	266/246	10,10	0.05~1.0	0.996 7	3.0	10.0	93.7	11.8
135	Fenamiphos-sulfoxid (苯线磷亚砷)	23.18	304/234	304/196	10,10	0.01~0.50	0.994 8	0.6	2.0	96.3	6.9
136	Pyridaphenthion(打杀磷)	23.33	340/203	340/199	25,10	0.05~1.0	0.998 4	3.0	10.0	99.8	8.5
137	Fenamiphos-sulfon (苯胺磷砷)	23.35	320/292	292/196	10,13	0.01~0.50	0.997 8	0.6	2.0	86.9	16.5
138	Endrin-keton(异狄氏剂酮)	23.36	317/281	315/279	10,10	0.01~0.50	0.999 2	0.6	2.0	102.7	8.7
139	Iprodion(异菌脲)	23.39	316/247	314/245	15,15	0.05~1.0	0.999 8	3.0	10.0	89.3	12.8
140	Phosmet(亚胺硫磷)	23.52	160/133	160/77	15,20	0.05~1.0	0.995 7	3.0	10.0	96.5	12.4
141	EPN(苯硫磷)	23.55	157/110	169/77	15,16	0.005~0.50	0.998 3	0.3	1.0	97.4	9.8
142	Bifenthrin(联苯菊酯)	23.68	181/166	181/165	15,15	0.05~1.0	0.998 0	3.0	10.0	104.8	5.9
143	Dicofol(三氯杀螨醇)	23.84	251/139	139/111	15,15	0.02~0.50	0.999 4	1.0	4.0	95.2	9.3
144	Fenoxycarb(双氧威)	23.85	255/186	186/109	10,15	0.1~2.0	0.997 9	6.0	20.0	89.4	16.4
145	Fenamidone(咪唑菌酮)	24.03	268/180	238/237	20,20	0.01~0.50	0.999 2	0.6	2.0	95.7	10.4
146	Fenpropathrin(甲氧菊酯)	24.11	265/210	265/89	15,20	0.1~2.0	0.998 9	6.0	20.0	108.4	13.8
147	Tebufenpyrad(吡螨胺)	24.29	333/276	333/171	10,20	0.05~1.0	0.996 2	3.0	10.0	97.5	10.3
148	Phenothrin(苯醚菊酯)	24.38	183/165	183/153	10,18	0.005~0.50	0.999 6	0.3	1.0	118.2	12.6
149	Triticonazole(灭菌唑)	24.49	235/217	235/182	10,10	0.01~0.50	0.997 1	0.6	2.0	93.4	5.1
150	Phosalone(伏杀磷)	24.61	367/182	182/111	10,15	0.05~1.0	0.998 7	3.0	10.0	102.2	9.6
151	Tetradifon(三氯杀螨砷)	24.64	356/229	356/159	10,15	0.02~0.50	0.990 8	1.0	4.0	85.6	7.2
152	Azinphos-methyl (甲基谷硫磷)	24.95	160/132	160/77	5,20	0.1~2.0	0.998 5	6.0	20.0	105.5	11.6
153	Pyriproxyfen(吡丙醚)	25.27	136/96	136/78	15,15	0.01~0.50	0.998 1	0.6	2.0	117.3	9.2
154	Amitraz(双甲脒)	25.40	293/162	293/147	10,15	0.05~1.0	0.994 9	3.0	10.0	84.5	6.8
155	Cyhalothrin-lambda (氯氟氰菊酯)	25.71	208/181	197/161	10,8	0.01~0.50	0.993 7	0.6	2.0	91.9	8.7
156	Pyrazophos(吡菌磷)	25.81	265/210	221/193	10,10	0.01~0.50	0.995 3	0.6	2.0	104.8	18.3

转下页

接上页

157	Azinphos-ethyl (乙基谷硫磷)	26.12	160/132	160/77	5,20	0.05~1.0	0.995 7	3.0	10.0	87.4	9.6
158	Bitertanol(双苯三唑醇)	26.63	170/141	170/115	20,25	0.1~2.0	0.998 5	6.0	20.0	112.8	21.5
159	Spirodiclofen(季酮螨酯)	26.85	312/259	312/109	10,10	0.05~1.0	0.997 2	3.0	10.0	77.9	14.1
160	Coumaphos(蝇毒磷)	27.02	362/226	226/163	20,15	0.1~2.0	0.997 1	6.0	20.0	68.4	8.1
161	Permethrin(S-氯菊酯)	27.19	183/168	183/153	15,15	0.01~0.50	0.998 8	0.6	2.0	105.3	10.8
162	Pyridaben(哒螨酮)	27.42	364/309	309/147	5,15	0.01~0.50	0.999 8	0.6	2.0	94.6	12.5
163	Prochloraz(丙氯灵)	27.52	310/268	308/266	10,10	0.02~0.50	0.929 3	1.0	4.0	99.2	21.7
164	Cypermethrin(氯氟菊酯)	28.82	181/152	163/127	25,10	0.01~0.50	0.999 1	0.6	2.0	142.3	10.5
165	Boscalid(啮酰菌胺)	28.88	344/142	342/140	15,15	0.01~0.50	0.996 2	0.6	2.0	110.9	16.6
166	Cypermethri(反氯氟菊酯)	29.13	181/152	163/127	25,10	0.01~0.50	0.999 5	0.6	2.0	134.1	4.7
167	Flucythrinate(氟氯戊菊酯)	29.18	199/157	199/107	10,22	0.05~1.0	0.990 8	3.0	10.0	95.4	8.4
168	Etofenprox(醚菊酯)	29.64	163/135	163/107	10,16	0.01~0.50	0.997 7	0.6	2.0	143.6	5.8
169	Fenvalerate(氟戊菊酯)	30.51	419/225	125/89	10,15	0.01~0.50	0.998 1	0.6	2.0	128.4	4.5

注: Recovery: average recovery of the pesticide in rice, soybean and wheat samples at spike level of LOQ, n=6.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的提取条件

由于同时检测的农药品种数量较多, 极性差异大, 而且部分农药在粮谷类样品中能与脂类物质结合, 不易分离, 提取溶剂需渗入组织内部才能得到良好的提取效果, 因而对样品的前处理要求较高。粮谷为干样品, 提取前加入水使其充分浸润, 以保证提取剂与样品充分接触。乙腈、丙酮和乙酸乙酯均能对农药充分提取, 但丙酮和乙酸乙酯提取的共萃物中油脂含量较高, 不利于净化, 故本方法采用正己烷饱和的乙腈作为提取溶剂, 而在提取剂中添加0.5%乙酸可起到类分析保护剂作用。振荡提取与超声提取对农药均具有良好的提取效果, 本方法采用超声提取。样品提取时, 加入氯化钠, 有利于提取体系中水与乙腈的分层; 加入无水硫酸镁可进一步除水, 而且无水硫酸镁吸水的同时放热, 使提取体系的温度升高更利于农药萃取。

### 2.2 样品的净化

PSA能够吸附许多极性基质成分, 如脂肪酸、亲脂性色素和糖类等, 对农药残留物无吸附作用; C18材料的硅胶上接有十八烷基, 有较高的相覆盖率和碳含量, 对非极性物质有较高的容量, 可吸附油脂和其它一些非极性的杂质, C18对各种农药化合物几乎没有吸附; GCB能够较好地吸附色素类物质, 但对非极性农药具有无选择性吸附作用, 会影响部分农药的回收率, 但对于紫糯米、黑豆、小米等含有色素的样本, 极性较强的乙腈对色素容易产生共提, 导致样本提取液颜色较深, 所以需加入少量的GCB以去除色素的干扰; 无水硫酸镁主要作为吸水干燥剂, 避免水分直接进入色

谱柱, 并使溶液的温度稍稍升高(约40℃), 促进农药的萃取和GCB对色素的吸附。在实际检测中, 各种吸附剂的选择及用量根据基质干扰情况和目标化合物性质而定。本实验考虑方法的通用性, 结合回收实验的情况, 选用PSA粉150 mg、无水硫酸镁300 mg、C18粉200 mg、GCB 80 mg作为不同粮谷样品的净化条件。经改进后的QuEChERS方法处理的样品, 净化效果良好, 对目标物测定几乎没有干扰, 定性、定量更准确。

### 2.3 质谱条件的选择

通过查找农药库中的多反应监测条件, 得到绝大部分农药的多反应监测条件, 未找到条件的农药, 先对化合物的标准溶液进行全扫描, 选出合适的碎片离子作为母离子, 然后对每个母离子进行不同能量碰撞, 根据其子离子扫描质谱图, 确定各化合物的母离子、子离子以及碰撞能量。优化的质谱条件见表1。

本实验采用Thermo公司的“EZ Method”设定方法, 按照每个目标化合物的保留时间来分别设定每个化合物的扫描参数(设定方法如1.3.2所示, 即设定保留时间±0.5 min, 保证该目标化合物被完全包含在这个有一定宽容的范围内, 即使以后保留时间有所偏移也不会造成无法被扫描到)。它克服了传统的“Regular method”(时间段法)需要增加时间段的分段数目来兼顾扫描点数和扫描精度, 以及由于色谱条件的稍微改变(如柱头被切除一段等), 目标化合物的保留时间就会全部偏移, 而导致目标峰被切或丢失等缺点。

### 2.4 线性关系和方法检出限

用阴性样品基质溶液与混合农药标准溶液配制成浓度分别为0.005~2.0 mg/L的农药基质标准溶液, 用峰面积对浓度作图, 得到线性范围和线性相关系数, 以

每种农药信噪比 $S/N \geq 3$ 时的添加浓度确定为检出限(LOD),以 $S/N \geq 10$ 时的添加浓度确定为定量限(LOQ)。结果表明(见表1),在相应的质量浓度范围内,各农药的响应值与其质量浓度均呈良好的线性关系,相关系数均高于0.99,方法的LOD范围为0.3~13.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , LOQ的范围为1.0~40.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

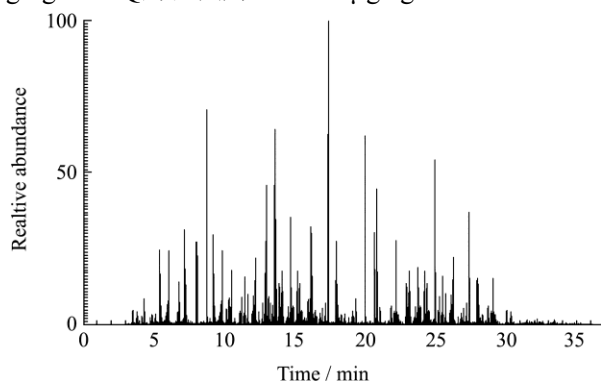


图1 169种混合标准溶液的总离子流色谱图

Fig.1 GC-MS /MS total ion chromatogram of 169 pesticides standard

## 2.5 方法的精密度和回收率

在大米、大豆与小麦3种基质中添加LOQ和5倍LOQ两个水平的169种农药,按上述实验方法操作,同时做空白对照。所得到的各农药的添加回收率和相对标准偏差见表1。从表1可以看出,169种农药平均回收率在65.3%~143.6%之间,97%的农药相对标准偏差小于20%,说明本方法有良好的回收率和精密度,能满足多种农药残留分析的要求。

## 2.6 实际样品测定

应用建立的方法对购自超市的大米、大豆与小麦样品中的169种农药残留进行检测,其中有3份样品检出毒死蜱,含量在8.3~14.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间;8份检出三唑磷,含量为53.4~197  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;其余未检出。该方法操作简单,大大提高了工作效率,可用于实际样品的日常检测。

## 3 结论

本方法建立了粮谷中农药残留的QuEChERS前处理,气相色谱串联质谱检测方法。该方法具有灵敏度高、操作简单快捷,重现性好且回收率高等特点,适于大米、大豆与小麦中多组分农药残留的定量检测与定性确证。

## 参考文献

[1] Abhilash P C, Singh V, Singh N. Simplified determination of combined residues of lindane and other HCH isomers in vegetables, fruits, wheat, pulses and medicinal plants by matrix solid-phase dispersion (MSPD) followed by GC-ECD[J]. Food

Chemistry, 2009, 113 (1): 267-271

- [2] 霍江莲,李军,葛毅强,等.大豆中二硝基苯胺类除草剂多残留的气相色谱法定量检测及质谱确证[J].分析化学,2006,34(9): S63-S67
- [3] 许秀丽,李礼,丁罡斗,等.大米中13种有机磷农药的固相萃取结合大体积进样/气相色谱-质谱法快速分析[J].分析测试学报,2008,27(3): 30-33
- [4] 赵祥梅,董英,王和生,等. QuEChERS-气-质联用法检测大米中12种农药残留物[J].中国食品学报,2010,10(2):214-220
- [5] Kolberg D I., Prestes O D, Adaime M B, et al. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS[J]. Food Chemistry, 2011, 125(4): 1436-1442
- [6] Balinova A, Mladenova R, Shtereva D. Solid-phase extraction on sorbents of different retention mechanisms followed by determination by gas chromatography-mass spectrometric and gas chromatography-electron capture detection of pesticide residues in crops [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1150 (1-2): 136-144
- [7] Lesueur C, Knittl P, Gartner M, Mentler A, et al. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method [J]. Food Control, 2008, 19(9): 906-914
- [8] Walorczyk S. Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry: II. Improvement and extension to new analytes [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1208(1-2): 202-214
- [9] 蒋施,赵颖,金雁,等.大米中78种农药残留的GC-MS-SIM确证方法研究福建分析测试[J].2009,18(4):1-6
- [10] Nguyen T D, Lee B S, Lee B R, et al. A Multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (quechers) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration [J]. J. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2007, 21 (18):3115-3122
- [11] 陈其勇,葛宝坤,韩红芳,等.粮谷中11种二硝基苯胺类除草剂残留量的气相色谱-串联质谱法测定[J].分析测试学报,2011, 30(5):573-576
- [12] Lee S J, Park H J, Kim W, et al. A Multiresidue analysis of 47 pesticides in cooked wheat flour and polished rice by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Biomed Chromatogr, 2009, 23(4): 434-442



现代食品科技