

QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中的 56 种农药残留

李欣¹, 孙素群¹, 张卫锋², 陈威³

(1. 广东科贸职业学院生物技术系, 广东广州 510430) (2. 广州市农产品质量安全监督所, 广东广州 510308)
(3. 广东省粮食科学研究所, 广东广州 510050)

摘要: 为解决蔬菜中农药多残留检测存在的基质复杂、干扰大和浓度低等技术困难, 本研究建立了一种新的蔬菜中 56 种农药多残留的液相色谱-串联质谱的分析方法。蔬菜样品经改良 QuEChERS 方法前处理, 即用含 1% (V/V) 乙酸的乙腈溶液提取, 并加入氯化钠和无水乙酸钠盐析, 以 N-丙基乙二胺净化, 直接进样分析。以乙腈和水溶液(含 5 mM 的乙酸铵和 0.1% (V/V) 甲酸)为流动相, 经 C18 色谱柱 (4.6×100 mm、2.6 μm) 分离, 电喷雾正离子 (ESI+) 模式电离, 多反应监测 (MRM) 模式检测。结果表明, 56 种农药在 2 μg/L~100 μg/L 有良好线性, 其相关系数大于 0.99, 检出限均低于 0.01 mg/kg, 在 3 个添加水平下的回收率为 65.8%~114.0%, 相对标准偏差为 0.1%~14.5%。该方法简单、快速、可靠, 可用于蔬菜质量安全风险评估中多种类农药残留的快速筛查分析。

关键词: QuEChERS; 农药多残留; 高效液相色谱-串联质谱法; 多反应监测

文章编号: 1673-9078(2017)10-245-253

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.034

Determination of the 56 Pesticide Residues in Vegetables by QuEChERS-ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LI Xin¹, SUN Su-qun¹, ZHANG Wei-feng², CHEN Wei³

(1. Guangdong Polytechnic of Science and Trade, Department of Biotechnology, Guangzhou 510430, China)

(2. Guangzhou Supervision of Agricultural Products Quality and Safety, Guangzhou 510308 China)

(3. Guangdong Institute of Cereal Science Research, Guangzhou 510050, China)

Abstract: A new method for analysis of 56 pesticide residues in vegetables using modified QuEChERS-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was established to solve the technical difficulties of complex components, interference and low concentration. Vegetable samples were pretreated by modified QuEChERS, which was extracted with acetonitrile containing 1% (V/V) acetic acid, and then salted out with sodium chloride and anhydrous sodium. purified with primary secondary amine, samples was analyzed by HPLC-MS/MS. The extract was separated on a C18 column (4.6×100 mm, 2.6 μm) using acetonitrile and aqueous solution as the mobile phase (containing 5 mM ammonium acetate and 1% (V/V) acetic acid), ionized in electrospray ion (ESI+) mode and then analyzed in multiple-reaction monitoring (MRM) mode. The results showed that the 56 pesticide residues showed good linear correlation in the range of 2.0 μg/L to 100 μg/L with the correlation coefficients over 0.99. The limits of detection were less than 0.01 mg/kg, and the recoveries were ranged of 65.8%~114.0% at three spiked levels in vegetables with the relative standard deviations of 0.1%~14.5%. This proposed method is rapid, simple, low-cost and effective, which can be applied to rapid screening and analysis of pesticide residues in vegetables for the risk assessments of quality and safety.

Key words: QuEChERS; pesticide multi-residues; performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; multiple reaction monitoring

收稿日期: 2017-03-27

基金项目: 2013 年广东省科技计划项目 (2013B020311005); 2015 年广东省优秀青年教师培养项目 (YQ2015188)

作者简介: 李欣 (1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 生物分离分析与功能食品生物技术

通讯作者: 陈威 (1979-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与营养

蔬菜生产中农药的超量使用和滥用常常导致农药残留超标, 严重威胁蔬菜的食用安全和环境安全。近年来蔬菜中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、克百威、氯虫苯甲酰胺、吡虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、多菌灵和嘧菌酯等农药检出率较高^[1-4]。常用的检测方法主要包括气相色谱法、液相色谱法、液相色谱-质谱联用以及气相色谱-质谱联用法等^[5-7]。但是, 采用单一或几个不同的农药残留的检测方法的基质干扰较大, 容易漏检某些农药, 且成本高, 耗时长。蔬菜中农药残留的监管面临着农药种类越来越多、基质复杂、检测时效性要求高等突出问题, 因此建立快速、准确测定蔬菜中多种类农药残留检测方法是农产品质量安全面临的重要任务之一。

QuEChERS 前处理方法 2003 年由 Anastassiades 等开发并用于农药残留分析, 因具有快速、简单、廉价、有效、可靠和安全的特点而得名^[8]。近年来, 其在植物生产调节剂、农药多残留分析中被广泛应用^[9-11]。液相色谱-三重四级杆串联质谱仪 (HPLC-MS/MS) 相对于气相色谱质谱联用法应用更为广泛, 具有高特异性和高灵敏度, 应用多反应监测模式 (Multiple Reaction Monitoring, MRM) 分析农药可消除样品中的基质干扰, 因而可以简化样品的提取净化过程, 特别适合基质复杂蔬菜中农药残留的分析^[12-15]。本研究改进 QuEChERS 快速前处理方法, 优化色谱条件和质谱参数, 结合 LC-MS-MS 的 MRM 分析模式, 建立了 HPLC-MS/MS 同时测定蔬菜中 56 种农药残留的分析方法, 为蔬菜质量安全风险评估和监管提供了更为可靠、方便和灵敏的技术手段。

1 材料与方法

1.1 原料

1.1.1 样品

时令蔬菜 (菜心和韭菜等)。

1.1.2 农药标准物质

选取全国蔬菜农药残留监测要求检验的不同化学性质农药及其代谢物 56 种, 部分购自农业部环境质量监督检验测试中心 (天津) 的 1000.0 mg/L 的标准溶液, 部分购自德国 Dr.Ehrenstorfer Gm.bH 公司, 分别配制成 1000 mg/L 浓度的储备液。用丙酮稀释成每种组分为 10 mg/L 的混合标准溶液, 存放于 -18 °C 冰箱中备用。

1.2 试剂设备

1.2.1 试剂

丙酮 (HPLC)、乙腈 (HPLC) 和乙二胺-N-丙基硅烷 (PSA) (美国 Agilent 公司); 氯化钠 (AR) 和乙酸 (AR) (广州化学试剂厂); 无水硫酸镁 (AR) 和醋酸钠 (AR) (美国 Agilent 公司); 甲酸 (纯度为 98%~100%, Merck, Germany) 和乙酸铵 (HPLC、TEDIA 和 USA); 实验用水均为一级水。

1.2.2 仪器设备

电子天平 (德国 Sartorius, BP211D 型); 漩涡混合器 (美国 Scientific INDUSTRIES, G560E 型); 高速冷冻离心机 (德国 EPPENDORF, 5810R 型); 液相色谱-三重四级杆串联质谱仪 (美国 SCIEX 公司, 4000QTRAP 型); 液相色谱 (日本 SHIMAZDU 公司, LC20A)。

1.3 试验方法

1.3.1 QuEChERS 前处理方法

新鲜蔬菜经匀浆处理后, 称取 10.0 g 样品, 加入 20.00 mL 酸化乙腈 (1 L 乙腈中添加 1 mL 乙酸) 提取, 漩涡振荡 10 min。在提取后加入 5 g 氯化钠和 1 g 乙酸钠, 立即剧烈振荡 1 min, 4 °C 条件下 10000 r/min 离心 5 min, 待净化。取 8 mL 上清液加入 QuEChERS 基质分散固相萃取净化管 (规格 15 mL, 含 150 mg PSA 和 900 mg MgSO₄) 中, 涡旋 1 min, 10000 r/min 离心 5 min, 取 2.00 mL 上清液于 5 mL 容量瓶中, 以纯水定容, 过 0.2 μm 滤膜转入 2 mL 样品瓶中, 待测。

1.3.2 LC-MS/MS 分析方法

高效液相色谱条件:

色谱柱: Phenomenex C18 柱 (4.6×100 mm, 2.6 μm, P/N: 528230-87); 流动相: 流动相 A 为 5 mM 的乙酸铵及 0.1% 甲酸水溶液, 流动相 B 为乙腈。洗脱梯度: 0.0~4.0 min, 95%B; 4.0~10.0 min, 95%B; 10.0~10.10 min, 30%B; 13 min, Stop。流速: 0.5 mL/min; 进样量: 10.0 μL; 柱温: 35 °C; 运行时间: 13 min。

质谱条件:

仪器模式: +ESI; 检测模式: 多反应监测 (MRM); 气帘气: 15 psi; 雾化气: 15 psi; 辅助加热气: 15 psi; 碰撞气: 15 psi; 电喷雾电压: 5500 V; 离子源温度: 450 °C; 各农药 MRM 参数见表 2, Sciex 软件用于定性和定量。

$$\text{定量计算公式: } \omega = \frac{\rho \times V \times V_2}{m \times V_1}$$

其中: ω 指样品中农药残留的含量 (单位: mg/kg); ρ 指样品待测液的浓度 (单位: mg/L); V 指提取液体积 (单位: mL), 即 20 mL; V_1 指分取体积 (单位: mL), 即 2 mL; V_2

指定容体积 (单位: mL), 即 5 mL; m 指样品质量 (单位: g), 即 10.0 g。

2 结果与讨论

2.1 提取与净化过程的优化

QuEChERS 方法中通常使用 1 g 样品对应添加 1 mL 提取液, 加入无水硫酸镁进行吸水和盐析^[8], 本方法增加提取液体积、使用氯化钠盐析, 降低无水硫酸镁的放热效应, 改进农药提取效率; 同时使用乙酸缓冲盐体系进行提取, 与柠檬酸缓冲盐体系作用相似^[8], 使不同基质的蔬菜有相对稳定的 pH 值, 防止造成酸性或者碱性不稳定农药的损失, 保证测定结果的稳定性。

表 1 LC/MS/MS 分析 20 种有机磷农药在韭菜样品中测定结果

Table 1 Determination of 20 organophosphor in leeks by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

农药名称	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实际测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率/%
丙溴磷	5	4.88	97.6
敌敌畏	5	4.86	97.2
毒死蜱	5	4.97	99.4
二嗪磷	5	4.93	98.6
伏杀硫磷	5	4.89	97.8
甲胺磷	5	5.12	102.4
甲拌磷	5	4.93	98.6
甲基异柳磷	5	4.97	99.4
久效磷	5	4.86	97.2
喹硫磷	5	5.02	100.4
乐果	5	4.91	98.2
硫环磷	5	4.96	99.2
硫线磷	5	4.92	98.4
马拉硫磷	5	5.02	100.4
三唑磷	5	5.02	100.4
杀扑磷	5	5.05	101.0
亚胺硫磷	5	4.96	99.2
氧乐果	5	4.92	98.4
乙酰甲胺磷	5	4.91	98.2
治螟磷	5	4.84	96.8

固相萃取柱常用的净化剂有 PSA、石墨化炭黑 (GCB) 和 C18 等。PSA 是去除各种有机酸、色素以及一些糖和脂肪的有效吸附剂, GCB 对色素有强烈的吸附效果, C18 多用于去除脂肪等非极性杂质^[7,9-11]。研究表明, 优化净化剂的使用量能够保证样品净化效

果及结果的回收率, 使用石墨碳量较大 (超过 500 mg) 时, 含有平面结构的农药如多菌灵、氟虫腈和五氯硝基苯等回收率急剧降低, 通常需要加入甲苯才能溶出^[11,12], 因此, GB/T 19648 和 GB/T 20769 中前处理方法采用石墨活性炭净化柱, 过柱洗脱时均采用乙腈+甲苯 (3+1) 洗脱。本研究仅使用 PSA 进行净化, 多菌灵等含有平面结构的农药的平均回收率不低于 90%。

蔬菜中多种农药残留检测中往往存在基质效应, 且有关降低基质干扰的技术手段的论述很多^[7,11,12,14]。本研究采用稀释净化液方式处理样品, 结果显示大部分农药基质效应不明显。另外, 利用气相色谱法分析葱蒜类等复杂基质样品中有机磷农药时, 含硫的次生物质产生的干扰很大^[14,15], 本研究在韭菜待测溶液中添加 5 $\mu\text{g/L}$ 有机磷农药, 按前述方法提取净化后并稀释, 检测结果的回收率在 96.8%~102.4% (表 1)。本研究结果与陈晓水等研究烟草中多种农药残留结果一致^[16], 即利用提取液稀释法对绝大部分目标物 (~150 种) 都能保证回收率在 70%~120%, 适用于多种农药残留分析检测。

2.2 LC-MS/MS 分析方法条件

液相流动相的组成不仅会影响到目标化合物的保留时间和峰形, 还会影响到离子化效率, 从而影响检测灵敏度^[11,12]。本方法使用乙腈和水溶液 (含 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 的乙酸铵) 做为流动相, 由于样品使用乙腈进行提取, 可以使样品待测液与流动相溶剂体系一致; 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 的乙酸铵体系可提高 LC-MS/MS 仪器多反应监测正离子模式分析时不同农药的离子化效率。由于农药性质不同, 选取 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 或 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 母离子进行二级碰撞, 至少选取化合物两对离子进行测定, 一对离子作为定量离子, 一对离子作为定性离子^[11,12]。本研究对 56 种目标农药的分析条件进行了优化, 包括选取合适的特征离子对和优化去簇电压和碰撞能量等参数, 从而获得最优的仪器 MRM 模式分析条件。本方法选取最不灵敏农药阿维菌素的最优条件, 而对于在液质分析中灵敏度极高的多菌灵、三唑磷和啶虫脒等农药, 可不选取最优条件进行分析, 以保证有合适的线性范围, 适应检测样品的定量需求 (表 2)。

2.3 方法线性范围和检出限

按照优化的仪器分析条件对这些农药进行分析, 结果显示大部分农药在 2 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 有良好线性, 其相关系数大于 0.99。按照实际仪器测试的最低浓度

计算,大部分农药使用 LC-MS/MS 分析时检测限低于 2 μg/L,根据样品称样量计算,可得出各种农药的方
法检测限低于 10 μg/kg (表 3),可以满足当前我国法
规对各类蔬菜中农药残留限量要求。

表 2 56 种农药分析 MRM 参数

Table 2 Multiple reaction monitoring parameters of 56 pesticides

农药名称	CAS 号	母离子 m/z	子离子 m/z	保留时间 /min	去簇电压 DP/V	碰撞室入口电压 EP/V	碰撞能量 CE/V	碰撞室出口电压 CXP/V
3-羟基克百威	16655-82-6	238.2	163.1*, 181.1	3.19	82	11	28	13
阿维菌素	71751-41-2	890.8	567.4*, 305.2	7.10	63	10	21	7.4
苯醚甲环唑	119446-68-3	406.3	251.1*, 337.3	5.88	85	10	63	9
吡虫啉	138261-41-3	256.1	175.1*, 209.1	3.33	64	11	28	12
丙溴磷	41198-08-7	373.2	303.1*, 345.1	6.25	72	10	28	12
除虫脲	35367-38-5	311.2	158.1*, 141.1	5.36	65	11	27	12
哒螨灵	96489-71-3	365.1	147.2*, 309.2	6.92	50	10	65	11
敌百虫	52-68-6	256.9	127.0*, 109.0	2.84	80	10	28	10
敌敌畏	62-73-7	221.1	109.2*, 127.1	4.13	70	10	26	11
啶虫脒	135410-20-7	223.0	126.2*, 90.2	3.45	75	11	35	8
毒死蜱	2921-88-2	350.1	198.1*, 97.1	6.47	58	10	25	9
多菌灵	10605-21-7	192.0	160.1*, 132.1	2.60	70	11	50	9
二甲戊灵	40487-42-1	282.2	212.2*, 194.2	6.50	40	10	17	13
二嗪磷	333-41-5	305.0	169.0*, 153.0	6.08	80	10	14	11
伏杀硫磷	2310-17-0	368.0	182.0*, 322.0	5.98	71	10	20	6
氟啶脲	71422-67-8	540.2	383.2*, 158.3	6.41	88	10	29	9
甲氨基阿维菌素素苯甲酸盐	155569-91-8	886.8	158.2*, 126.2	5.89	80	10	38	12
甲胺磷	10265-92-6	142.0	94.0*, 125.0	2.03	64	10	20	12
甲拌磷	298-02-2	261.0	75.0*, 199.0	6.00	51	10	21	10
甲拌磷砒	2588-04-7	293.1	247.0*, 171.2	3.80	64	10	10	10
甲拌磷亚砒	2588-05-8	277.0	171.0*, 198.9	3.10	58	10	21	9
甲基异柳磷	99675-03-3	332.3	231.1*, 273.2	5.90	26	10	20	10
甲萘威	63-25-2	202.2	145.3*, 127.1	4.49	60	11	25	10
甲霜灵	57837-19-1	280.2	220.1*, 248.1	4.54	84	10	12	12
久效磷	2157-98-4	224.2	193.2*, 98.1	2.41	50	10	8	10
抗蚜威	23103-98-2	239.1	182.2*, 72.0	4.06	65	10	12	10
克百威	1563-66-2	222.2	165.1*, 123.3	4.34	73	11	30	10
克螨特	2312-35-8	368.1	231.2*, 175.2	6.51	60	10	17	12
喹硫磷	13593-03-8	299.0	163.0*, 147.0	5.83	66	10	31	11
乐果	60-51-5	230.0	125.0*, 199.0	3.42	56	10	29	10
硫环磷	947-02-4	256.2	140.0*, 168.0	3.53	70	10	18	12
硫线磷	95465-99-9	271.1	215.0*, 159.0	6.10	65	10	24	10
氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	484.1	453.0*, 286.0	4.82	74	10	38	10
马拉硫磷	121-75-5	331.0	127.0*, 99.0	5.45	64	10	17	9
咪鲜胺	67747-09-5	376.2	308.0*, 266.0	5.78	50	10	12	7
噻菌酯	131860-33-8	404.3	372.2*, 344.1	5.15	54	10	10	12
啉霉胺	53112-28-0	200.1	107.0*, 168.1	5.20	86	10	46	9

转下页

接上页

灭多威	16752-77-5	163.1	88.1*, 106	2.88	53	11	24	7
灭幼脲	196791-54-5	309.2	156.1*, 139.1	5.51	65	11	28	11
噻虫嗪	153719-23-4	292.0	211.1*, 181.1	2.90	63	10	17	12
噻嗪酮	69327-76-0	306.0	201.1*, 116.1	6.58	70	10	11	12
三唑醇	55219-65-3	296.1	70.1*, 99.1	4.97	50	10	20	10
三唑磷	24017-47-8	314.1	162.1*, 286.0	5.49	89	10	20	12
三唑酮	43121-43-3	294.2	197.1*, 225.1	5.28	91	10	22	12
杀扑磷	950-37-8	303.0	145.0*, 85.0	5.10	56	10	13	8
霜脲氰	57966-95-7	199.2	128.1*, 111.1	3.69	60	10	13	10
涕灭威	116-06-3	208.2	116.0*, 89.0	3.92	20	10	11	8
涕灭威砒	1646-88-4	240.3	148.0*, 86.0	2.58	25	10	17	11
涕灭威亚砒	1646-87-3	207.2	132.0*, 89.0	2.11	51	10	10	6
戊唑醇	107534-96-3	308.1	70.1*, 125.0	5.41	50	10	35	12
烯酰吗啉	110488-70-5	388.1	301.2*, 165.2	4.91	82	10	18	12
辛硫磷	14816-18-3	299.1	129.2*, 77.1	5.99	70	11	18	11
亚胺硫磷	732-11-6	318.0	160.0*, 133.0	5.16	61	10	17	10
氧乐果	1113-02-6	214.1	155.0*, 183.0	2.07	76	10	22	12
乙酰甲胺磷	30560-19-1	184.0	143.0*, 125.0	2.05	50	10	7	9
异丙威	2631-40-5	194.2	95.0*, 137.1	4.73	69	10	37	10
茚虫威	144171-61-9	528.1	293.1*, 249.2	5.95	97	10	26	10
治螟磷	3689-24-5	323.0	115.0*, 171.1	5.95	70	8.5	43	6
仲丁威	3766-81-2	208.2	95.0*, 152.1	5.06	70	10	42	10

注: *为定量离子, 另一对离子做为定性离子。

表 3 56 种农药的线性范围、相关系数 (R²) 和检出限

Table 3 Linear ranges, correlation coefficients and limits of detection of 56 pesticides

农药名称	线性范围/(μg/L)	相关系数(R ²)	检出限/(μg/kg)
3 羟基克百威	2~100	0.998	5
阿维菌素	2~100	0.999	10
苯醚甲环唑	2~100	0.999	5
吡虫啉	2~100	0.999	5
丙溴磷	2~100	0.999	5
除虫脲	2~100	0.999	5
哒螨灵	2~100	0.999	5
敌百虫	2~100	0.997	5
敌敌畏	2~100	0.999	10
啉虫脒	2~100	0.999	5
毒死蜱	2~100	0.999	10
多菌灵	2~100	0.999	5
二甲戊灵	2~100	0.999	5
二嗪磷	2~100	0.999	5
伏杀硫磷	2~100	0.999	5
氟啶脲	2~100	0.999	5
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	2~100	0.999	5

转下页

接上页

甲胺磷	2~100	0.996	5
甲基异柳磷	2~100	0.999	5
甲萘威	2~100	0.999	5
甲霜灵	2~100	0.997	5
久效磷	2~100	0.999	5
抗蚜威	2~100	0.999	5
克百威	2~100	0.999	5
克螨特	2~100	0.999	5
喹硫磷	2~100	0.999	5
乐果	2~100	0.999	5
硫环磷	2~100	0.999	5
硫线磷	2~100	0.999	5
氯虫苯甲酰胺	2~100	0.999	5
马拉硫磷	2~100	0.999	5
咪鲜胺	2~100	0.999	5
噁菌酯	2~100	0.999	5
噁霉胺	2~100	0.999	5
灭多威	2~100	0.999	5
灭幼脲	2~100	0.999	5
噻虫嗪	2~100	0.999	5
噻嗪酮	2~100	0.999	5
三环唑	2~100	0.999	10
三唑醇	2~100	0.999	10
三唑磷	2~100	0.999	5
三唑酮	2~100	1.000	5
杀扑磷	2~100	0.999	5
涕灭威	2~100	0.999	5
涕灭威砒	2~100	0.999	5
涕灭威亚砒	2~100	0.999	5
戊唑醇	2~100	0.999	5
烯酰吗啉	2~100	0.999	5
辛硫磷	2~100	0.999	5
亚胺硫磷	2~100	0.999	5
氧乐果	2~100	0.999	5
乙酰甲胺磷	2~100	0.999	5
异丙威	2~100	0.999	5
茚虫威	2~100	0.999	5
治螟磷	2~100	0.999	5
仲丁威	2~100	0.999	5

表4 56种农药不同添加浓度添加回收率及相对标准偏差

Table 4 Recoveries and relative standard deviations of 56 pesticides (n=6)

农药名称	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	RSD%	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	RSD%	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	RSD%
3-羟基克百威	0.0100	0.00957	95.7	0.7	0.0500	0.0459	91.8	4.4	0.200	0.197	98.5	0.7
阿维菌素	0.0100	0.01090	109.0	0.5	0.0500	0.0512	102.4	6.6	0.200	0.195	97.3	0.3
苯醚甲环唑	0.0100	0.01100	110.0	3.5	0.0500	0.0543	108.6	1.4	0.200	0.205	102.6	3.4
吡虫啉	0.0100	0.00820	82.0	6.1	0.0500	0.0470	94.0	12.8	0.200	0.190	95.1	6.3
丙溴磷	0.0100	0.01130	113.0	10.1	0.0500	0.0541	108.2	8.4	0.200	0.219	109.5	9.1
除虫脲	0.0100	0.01080	108.0	4.1	0.0500	0.0520	104.0	5.4	0.200	0.209	104.5	4.3
哒螨灵	0.0100	0.01050	105.0	2.8	0.0500	0.0520	104.0	1.0	0.200	0.192	96.2	2.6
敌百虫	0.0100	0.00658	65.8	11.8	0.0500	0.0351	70.2	4.6	0.200	0.141	70.4	11.8
敌敌畏	0.0100	0.01080	108.0	3.7	0.0500	0.0565	113.0	2.1	0.200	0.228	114.0	3.9
啶虫脒	0.0100	0.00855	85.5	4.1	0.0500	0.0431	86.2	0.9	0.200	0.170	85.0	3.9
毒死蜱	0.0100	0.00810	81.0	13.5	0.0500	0.0470	94.0	13.8	0.200	0.197	98.7	13.5
多菌灵	0.0100	0.01010	101.0	3.9	0.0500	0.0484	96.8	4.3	0.200	0.195	97.3	3.8
二甲戊灵	0.0100	0.00831	83.1	6.7	0.0500	0.0417	83.4	5.7	0.200	0.164	82.0	4.7
二嗪磷	0.0100	0.00931	93.1	2.8	0.0500	0.0491	98.2	5.1	0.200	0.201	100.3	2.7
伏杀硫磷	0.0100	0.00972	97.2	2.5	0.0500	0.0523	104.6	7.1	0.200	0.227	113.5	2.8
氟啶脲	0.0100	0.01000	100.0	4.1	0.0500	0.0538	107.6	7.0	0.200	0.207	103.5	4.0
甲氨基阿维菌素 素苯甲酸盐	0.0100	0.01010	101.0	5.3	0.0500	0.0518	103.6	2.4	0.200	0.208	104.0	5.5
甲胺磷	0.0100	0.00689	68.9	5.9	0.0500	0.0346	69.2	0.4	0.200	0.154	77.2	6.0
甲基异柳磷	0.0100	0.00996	99.6	5.0	0.0500	0.0487	97.4	2.3	0.200	0.200	100.1	5.0
甲萘威	0.0100	0.01010	101.0	5.3	0.0500	0.0510	102.0	1.0	0.200	0.209	104.5	5.0
甲霜灵	0.0100	0.00991	99.1	3.1	0.0500	0.0525	105.0	5.8	0.200	0.196	98.0	2.7
久效磷	0.0100	0.00829	82.9	10.3	0.0500	0.0413	82.6	14.4	0.200	0.161	80.5	12.9
抗蚜威	0.0100	0.00917	91.7	4.7	0.0500	0.0463	92.6	5.6	0.200	0.175	87.5	2.8
克百威	0.0100	0.01050	105.0	3.0	0.0500	0.0516	103.2	4.4	0.200	0.202	101.0	3.2
克螨特	0.0100	0.00962	96.2	4.4	0.0500	0.0464	92.8	2.6	0.200	0.175	87.5	4.2
喹硫磷	0.0100	0.00988	98.8	3.0	0.0500	0.0491	98.2	0.8	0.200	0.209	104.5	3.4
乐果	0.0100	0.01050	105.0	1.3	0.0500	0.0520	104.0	1.0	0.200	0.207	103.5	1.3
硫环磷	0.0100	0.00988	98.8	2.2	0.0500	0.0520	104.0	4.5	0.200	0.198	99.0	3.5

农药名称	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	RSD%	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	RSD%	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率%	RSD%
硫线磷	0.0100	0.00942	94.2	2.7	0.0500	0.0478	95.6	4.9	0.200	0.186	93.0	1.5
氯虫苯甲酰胺	0.0100	0.00904	90.4	6.3	0.0500	0.0489	97.8	6.6	0.200	0.192	96.0	5.0
马拉硫磷	0.0100	0.01130	113.0	4.4	0.0500	0.0555	111.0	5.1	0.200	0.216	108.0	4.6
咪鲜胺	0.0100	0.01000	100.0	3.7	0.0500	0.0508	101.6	1.5	0.200	0.207	103.3	3.6
噻菌酯	0.0100	0.00935	93.5	1.1	0.0500	0.0476	95.2	1.6	0.200	0.206	103.0	1.0
噻霉胺	0.0100	0.00883	88.3	8.4	0.0500	0.0486	97.2	9.1	0.200	0.193	96.7	8.6
灭多威	0.0100	0.00892	89.2	7.8	0.0500	0.0463	92.6	3.6	0.200	0.168	83.9	7.8
灭幼脲	0.0100	0.01030	103.0	11.0	0.0500	0.0510	102.0	9.0	0.200	0.211	105.5	10.8
噻虫嗪	0.0100	0.00842	84.2	12.6	0.0500	0.0476	95.2	11.5	0.200	0.168	84.2	12.5
噻嗪酮	0.0100	0.00841	84.1	5.0	0.0500	0.0440	88.0	5.1	0.200	0.164	82.0	2.9
三环唑	0.0100	0.00898	89.8	1.5	0.0500	0.0461	92.2	3.5	0.200	0.170	85.0	2.6
三唑醇	0.0100	0.00873	87.3	14.5	0.0500	0.0457	91.4	5.0	0.200	0.171	85.5	12.2
三唑磷	0.0100	0.00886	88.6	0.1	0.0500	0.0452	90.4	1.8	0.200	0.184	91.9	0.2
三唑酮	0.0100	0.00874	87.4	9.5	0.0500	0.0434	86.8	0.8	0.200	0.192	95.9	3.6
杀扑磷	0.0100	0.01110	111.0	3.7	0.0500	0.0535	107.0	3.7	0.200	0.195	97.4	3.7
涕灭威	0.0100	0.01056	105.6	6.2	0.0500	0.0486	97.2	7.1	0.200	0.176	88.0	6.2
涕灭威砒	0.0100	0.00824	82.4	3.2	0.0500	0.0396	79.2	2.7	0.200	0.148	74.0	2.5
涕灭威亚砒	0.0100	0.00773	77.3	2.3	0.0500	0.0387	77.4	4.6	0.200	0.146	73.0	2.4
戊唑醇	0.0100	0.00862	86.2	3.7	0.0500	0.0446	89.2	3.4	0.200	0.165	82.5	2.0
烯酰吗啉	0.0100	0.00908	90.8	5.1	0.0500	0.0481	96.2	5.4	0.200	0.186	93.0	6.8
辛硫磷	0.0100	0.01010	101.0	9.7	0.0500	0.0523	104.6	10.2	0.200	0.218	109.0	9.7
亚胺硫磷	0.0100	0.01070	107.0	3.8	0.0500	0.0512	102.4	4.6	0.200	0.207	103.3	3.6
氧乐果	0.0100	0.00872	87.2	6.2	0.0500	0.0444	88.8	1.8	0.200	0.182	91.0	6.2
乙酰甲胺磷	0.0100	0.00746	74.6	1.9	0.0500	0.0369	73.8	1.5	0.200	0.148	73.8	2.0
异丙威	0.0100	0.01030	103.0	5.9	0.0500	0.0513	102.6	0.5	0.200	0.212	106.0	5.7
茚虫威	0.0100	0.00909	90.9	6.9	0.0500	0.0482	96.4	2.7	0.200	0.173	86.5	3.8
治螟磷	0.0100	0.01070	107.0	3.6	0.0500	0.0548	109.6	2.3	0.200	0.209	104.5	3.4
仲丁威	0.0100	0.00950	95.0	6.6	0.0500	0.0506	101.2	4.1	0.200	0.199	99.5	4.7

2.4 加标回收率和精密度

将各种待测农药混合标准添加到不含农药的空白样品广东菜心(菜薹)中,按照上述方法进行提取、净化,并进行 LC-MS/MS 分析,在样品含量为 0.0100 mg/kg、0.0500 mg/kg 和 0.200 mg/kg 三个浓度水平下,各农药的添加回收率在 65.8~114.0%之间,相对标准偏差(RSD)在 0.1%~14.5%之间(表 4)。

3 结论

本研究改进 QuEChERS 方法提取净化样品,采用 HPLC-MS/MS 方法测定,并结合多反应监测模式,外标法定量,完成 56 种蔬菜中常见农药的定性和定量分析。本方法具有快速、定性准确、灵敏度高和样品处理简单等优点,可大大节约测试时间。

参考文献

- [1] 张彩虹,白艳玲,陈剑刚.珠海市蔬菜中农药残留基础数据调查[J].现代预防医学,2009,36(2):318-320
ZHANG Cai-hong, BAI Yan-ling, CHEN Jian-gang. Investigate and analyze on pesticide residues in vegetable in Zhuhai city [J]. Modern Preventive Medicine, 2009, 36(2): 318-320
- [2] 王瑞,古松浩,张兵,等.2007 年深圳市蔬菜农药残留情况分析[J].广东农业科学,2008,12:105-108
WANG Rui, GU Song-hao, ZHANG Bing, et al. Investigation and analysis on pesticide residues in vegetables from Shenzhen city in 2007 [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2008, 12: 105-108
- [3] 闫革彬,金文军.北京市昌平区蔬菜中农药残留状况分析[J].中国食品卫生杂志,2008,20(3):255-257
YAN Ge-bin, JIN Wen-jun. Analysis on pesticide residues in vegetables in Changping district of Beijing [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2008, 20(3): 255-257
- [4] 余以刚,卢志洪,朱珍,等.广州市售蔬菜有机磷农药残留情况调查分析[J].现代食品科技,2010,26(7):742-745
YU Yi-gang, LU Zhi-hong, ZHU Zhen, et al. Investigation and analysis of organophosphorus pesticide residues in vegetables collected from Guangzhou [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(7): 742-745
- [5] Fenik J, Tankiewicz M, Biziuk M. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(6): 814-826
- [6] Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry [M]. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 2007
- [7] 刘亚伟,董一威,孙宝利,等.QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J].食品科学,2009,30(9):285-289
LIU Ya-wei, DONG Yi-wei, SUN Bao-li, et al. Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food [J]. Food Science, 2009, 30(9): 285-289
- [8] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning an "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431
- [9] 黄何何,张缙,徐敦明,等.QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中 21 种植物生长调节剂的残留量[J].色谱,2014,32(7):707-716
HUANG He-he, ZHANG Jin, XU Dun-ming, et al. Determination of 21 plant growth regulator residues in fruits by QuEChERS-highperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(7): 707-716
- [10] 达晶,王钢力,曹进,等.QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定植物性食品中 30 种氨基甲酸酯类农药残留[J].色谱,2015,33(8):830-837
DA Jing, WANG Gang-li, CAO Jin, et al. Determination of 30 carbamate pesticide residues in vegetative foods by QuEChERS-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(8): 830-837
- [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 Ai-zhi, WANG Quan-lin, CAO Li-li, et al. Determination of 250 pesticide residues in vegetables using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 158-164
- [12] 林涛,邵金良,刘兴勇,等.QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留[J].色谱,2015,33(3):235-241
LIN Tao, SHAO Jin-liang, LIU Xing-yong, et al. Determination of 41 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography,

2015, 33(3): 235-241

- [13] QIN Y, ZHAO P, FAN S, et al. The comparison of dispersive solid phase extraction and multi-plug filtration cleanup method based on multi-walled carbon nanotubes for pesticides multi-residue analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1385: 1-11
- [14] Krueve A, Künnapas A, Herodes K, et al. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1187: 58-66
- [15] Sinha S N, Vasudev K, Vishnu Vardhana Rao M. Quantification of organophosphate insecticides and herbicides in vegetable samples using the “quick easy cheap effective rugged and safe” (QuEChERS) method and a high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry (LC-MS/MS) technique [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3): 1574-1584
- [16] 陈晓水,边照阳,杨飞,等.对比3种不同的QuEChERS前处理方式在气相色谱-串联质谱检测分析烟草中上百种农药残留中的应用[J].*色谱*,2013,31(11):1116-1128
- CHEN Xiao-shui, BIAN Zhao-yang, YANG Fei, et al. Comparison of three different QuEChERS sample treatment methods in the analysis of more than one hundred pesticide residues in tobacco by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(11): 1116-1128