

# 6种非标农药的改进QuEChERS结合GC-MS/MS 技术检测方法的建立与应用

苏雅航<sup>1</sup>, 车颖欣<sup>2,3</sup>, 李永丽<sup>2,3</sup>, 刘俊<sup>2,3</sup>, 唐诗<sup>2,3</sup>, 李海涛<sup>4</sup>, 唐俊妮<sup>1\*</sup>

(1.西南民族大学食品科学与技术学院, 四川成都 610041)(2.成都海关技术中心, 四川成都 610041)

(3.食品安全检测四川省食品安全重点实验室, 四川成都 610041)

(4.天津市理化分析中心有限公司, 天津 300051)

**摘要:** 针对6种欧盟及日本进出口果蔬中重点检测, 但在我国食品安全国家标准中暂无检测标准的农药物质进行研究, 建立一种改进的 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 提取净化方法结合气相色谱-串联质谱技术 (Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry, GC-MS/MS) 检测方法, 能快速检测叶菜类蔬菜基质中邻苯基苯酚钠、二甲基敌草索等6种农药多残留。样品采用乙腈提取、无水 MgSO<sub>4</sub> 与 NaCl 盐析除水后, 经 N-丙基乙二胺 (PSA) 固相材料净化, 使用 GC-MS/MS 在多反应监测模式 (Multi Reaction Monitoring, MRM) 下分析检测。结果表明: 6种农药物质在 0.002~0.5 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 (*R*<sub>SN</sub>=3) 为 0.15~2.32 μg/kg, 平均回收率为 84.50%~106.23%, 相对标准偏差为 0.96%~8.35%, 此结果均符合欧盟农药残留分析质量控制程序要求与日本和欧盟对农残“一律标准”中农药限量要求。将建立的检测方法应用于其他蔬菜中高发农药物质的检测, 检测效果良好。该方法重复性好、耗时短、易操作, 为邻苯基苯酚钠、二甲基敌草索等多种农药残留的检测提供了新的检测技术和依据。

**关键词:** QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法; 农药残留; 叶菜类蔬菜

文章编号: 1673-9078(2024)01-272-280

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.1.1511

## Establishment and Application of An Improved QuEChERS Combined with GC-MS/MS Method for the Detection of Six Non-standard Pesticides

SU Yahang<sup>1</sup>, CHE Yingxin<sup>2,3</sup>, LI Yongli<sup>2,3</sup>, LIU Jun<sup>2,3</sup>, TANG Shi<sup>2,3</sup>, LI Haitao<sup>4</sup>, TANG Junni<sup>1\*</sup>

(1.College of Food Sciences and Technology, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)(2.The Technology

Center of Chengdu Customs District, Chengdu 610041, China)(3. Key Laboratory of Food Safety Testing of Sichuan

Province, Chengdu 610041, China)(4.Tianjin Physical and Chemical Analysis Center Co. Ltd., Tianjin 300051, China)

**Abstract:** In this study, given the fact that six kinds of pesticides are mainly detected in fruits and vegetables imported and exported from the European Union and Japan, but there are no detection standards in China's national food safety standards,

引文格式:

苏雅航,车颖欣,李永丽,等.6种非标农药的改进QuEChERS结合GC-MS/MS技术检测方法的建立与应用[J].现代食品科技,2024,40(1):272-280.

SU Yahang, CHE Yingxin, LI Yongli, et al. Establishment and application of an improved QuEChERS combined with GC-MS/MS method for the detection of six non-standard pesticides [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1): 272-280.

收稿日期: 2022-11-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF1100804); 西南民族大学中央高校基本科研业务费专项 (2020NTD04); 四川省科技创新人才项目 (2023JDRC0007)

作者简介: 苏雅航 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1845276045@qq.com

通讯作者: 唐俊妮 (1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与食品微生物, E-mail: junneytang@aliyun.com

an improved QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) extraction and purification method combined with Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS) detection method was established. This method could rapidly detect six pesticide residues such as sodium o-phenylphenol and dimethyl dichloromethane in leafy vegetable substrates. The sample was extracted with acetonitrile, salted out with anhydrous  $MgSO_4$  and NaCl to remove water, purified with N-propylethylenediamine (PSA) solid-phase material, and analyzed and detected using GC-MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The results showed that the six pesticides had a good linear relationship in the range from 0.002 to 0.5  $\mu g/mL$ , with all the correlation coefficient  $R$  being greater than 0.998, the detection limit ( $R_{SN}=3$ ) being 0.15-2.32  $\mu g/kg$ , the average recovery being 84.50%~106.23%, and the relative standard deviation being 0.96%~8.35%. The results are in accordance with the requirements of the quality control procedures for pesticide residues in the European Union and the pesticide limit requirements of the "uniform standard" for agricultural residues in Japan and the European Union. The established detection method was further applied to the detection of high-incidence pesticide substances in other vegetables, with good detection results. The method established in this study is reproducible, time efficiency, and easy to operate, which provides a new detection technology and basis for the detection of various pesticide residues such as sodium o-phenylphenol and dimethyl dichloromethane.

**Key words:** QuEChERS; gas chromatography tandem mass spectrometry; pesticide residues; leafy vegetables

农药是指在农业生产活动中能够保证农业产量,通过化学合成或来源于生物、天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂<sup>[1]</sup>,主要用于预防、控制危害农业、林业的病、虫、草、鼠和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长<sup>[1,2]</sup>。在我国,平均每年需使用约180万t农药,约5%的农作物存在农残超标问题,主要集中在水果和蔬菜中,农残比例远远高于其他发达国家<sup>[3]</sup>。农药的大量使用不但造成了严重生态污染,对人类健康产生影响。同时我国作为农业大国,由于部分出口果蔬存在农残超标,屡遭国外拒收、扣留、退货、索赔、撤消合同甚至销毁,造成了严重的经济损失<sup>[4]</sup>。因此,简便、高效、灵敏度高的农残检测方法的建立具有重要意义。

在农残检测中,常见的提取净化方法有:索氏萃取、加速溶剂萃取、分散液液微萃取、固相微萃取、基质固相分散及 QuEChERS 等,其中 QuEChERS 方法因其快速、简单、廉价、有效、可靠、安全、的特点已成为最常用的提取净化方法之一<sup>[5,6]</sup>。传统的 QuEChERS 方法是用乙腈(不含水分的样品需加入一定量的水)进行萃取,加入 NaCl、 $MgSO_4$  等盐类通过盐析作用辅助相分配,后加入吸附剂净化,该方法可用于分析高极性、高酸性等多种化合物,适用于脂肪含量低、含水量高的样品的检测,目前已广泛应用于蔬菜、水果和茶叶等不同基质中的农药检测<sup>[7]</sup>。然而,QuEChERS 净化某些基质存在局限性,如检测高色素样品时,呈高基质效应、低灵

敏度<sup>[8]</sup>。因此,在实际样品检测中,可根据样品性质对 QuEChERS 方法进行改良。

已有国内外学者采用 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 进行农残检测研究,如 Lee 等<sup>[9]</sup>采用改良 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 技术建立一种 19 种基质(糙米、橙子、菠菜、马铃薯)中 360 种农药检测方法,样品回收率在 70%~120% 之间,相对标准偏差  $RSD \leq 20\%$ ; Xie 等<sup>[10]</sup>采用改良 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 技术检测青贮饲料中 258 种农药残留,农残化合物检出限在 0.5~50  $\mu g/kg$  之间,样品回收率为 66.5%~119.8%,  $RSD < 20\%$ 。

本实验选取的 6 种农药物质在我国食品安全国家标准中暂无检测标准,该 6 种农药物质却为欧盟及日本进出口果蔬中农残重点检测对象,且在国内外有关于农残测定的研究中,鲜有采用改良 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 技术对此 6 种农药物质在蔬菜基质中建立检测方法的报道。因此,本实验在研究过程中,通过对 QuEChERS 法的提取溶剂、提取剂用量、NaCl、 $MgSO_4$ 、PSA、GCB 用量等方面进行优化,对蔬菜基质效应(Matrix Effect, ME)进行探究,并对建立的方法进行延伸应用探究。旨在建立一种高效、灵敏度高、成本低廉的农残检测方法,为国内食品安全检测中此类农药的残留以及我国本土企业出口蔬菜时对此类农残的检测提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料、试剂

GCMS-TQ8040 气相色谱 - 三重四级杆质谱联用仪, 日本岛津公司; 3H20RI 离心机, 中国赫西公司; AE240 电子天平, 瑞士梅特勒 - 托利多公司; XW-80A 旋涡混合器, 中国 HUXI 公司; Mili-Q Integral 3 超纯水仪, 美国 Millipore 公司。

标准品: 二甲基敌草索、啉嘧菌胺、解毒啉, 标准品质量浓度均为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ , 上海安谱实验科技有限公司; 草乃敌、啉蚜威, 标准品质量浓度均为 100  $\mu\text{g/mL}$ , 北京振翔科技有限公司; 邻苯基苯酚钠, 标准品质量浓度为 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 (色谱级), Fisher 公司; N- 丙基乙二胺 (PSA)、石墨化碳黑 (GCB), 上海安谱实验科技有限公司。

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

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

标准储备液: 准确移取各目标化合物标准品 1 mL, 根据目标化合物性质不同分别采用甲醇、乙腈、丙酮或正己烷溶解, 定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  或 10  $\mu\text{g/mL}$  的标准储备液, 4  $^{\circ}\text{C}$  下冷藏避光保存。

混合标准工作液: 准确移取一定量各目标化合物标准储备液氮吹至近干, 用丙酮复溶, 配制成质量浓度为 10  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准工作液。

标准储备液: 准确移取各目标化合物标准品 1 mL, 根据目标化合物性质不同分别采用甲醇、乙腈、丙酮或正己烷溶解, 定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  或 10  $\mu\text{g/mL}$  的标准储备液, 4  $^{\circ}\text{C}$  下冷藏避光保存。

混合标准工作液: 准确移取一定量各目标化合物标准储备液氮吹至近干, 用丙酮复溶, 配制成质量浓度为 10  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准工作液。

#### 1.2.2 前处理方法

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、4 g 硫酸镁、1.5 g 氯化钠及 1 g 陶瓷均质子, 剧烈震荡 1 min 后于 8 000 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含

900 mg 硫酸镁、125 mg PSA 的塑料离心管中, 涡旋混匀 1 min 后于 8 000 r/min 离心 5 min, 准确吸取 1 mL 于试管中氮吹至近干, 加入 1 mL 丙酮复溶, 过微孔滤膜用于测定。

#### 1.2.3 空白基质溶液的配制

称取 10 g 空白样品 (已检测不含目标化合物), 按照 1.2.2 提取净化方法处理, 取 5 mL 净化液于试管中氮吹至近干, 加入 5 mL 丙酮复溶备用。

#### 1.2.4 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  $\mu\text{m}$ ); 升温程序: 初始温度为 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 以 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 125  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 300  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min; 进样口温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ , 进样量: 1  $\mu\text{L}$ , 不分流进样, 载气: 氦气。

质谱条件: 电子电离源, 电子能量为 70 eV, 离子源温度: 230  $^{\circ}\text{C}$ , 接口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂延迟时间: 6.5 min; 采用 MRM 模式。

#### 1.2.5 数据处理

实验数据采用 Excel 进行记录, 通过岛津 Labsolutions 4.30 软件进行分析, 采用 Origin 2018 软件画图。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱检测条件的优化

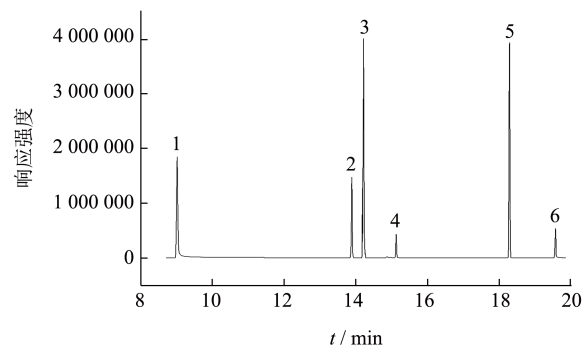


图 1 6 种农药物质总离子流图

Fig.1 Total ion current diagram of 6 pesticide substances

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

取 6 种目标化合物混合标准工作液稀释至质量浓度为 5  $\mu\text{g/mL}$  用于检测, 在 1.2.4 中色谱条件下, 采用 (scan) 全扫描模式自动进样进行分析, 确定各目标化合物保留时间、前体离子, 后对前体离子

加以 3~60 eV 的碰撞能量自动优化碰撞电压, 即得到各前体离子产生的子离子以及最优碰撞电压, 从中选取响应强度高、质荷比大、特异性强的离子对作为定量离子对与定性离子对。各目标化合物保留时间、定量离子对、定性离子对、碰撞能量见表 1,

6 种农药物质总离子流图见图 1。结果表明此 6 种农药物质在 20 min 内能够得到良好的分离与检测, 经优化得出各物质的定量(性)离子对相对应的最优碰撞能量为 12~42 eV, 在最优碰撞能量下其对应的离子对能够达到响应强度最高。

表 1 6 种农药保留时间、CAS号、分子式、定量离子对、定性离子对、碰撞电压

Table 1 Retention time, CAS number, molecular formula, quantitative ion pair, qualitative ion pair and collision voltage of 6 pesticides

序号	化合物	CAS 号	分子式	保留时间 /min	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 /eV	定性离子对 1 (m/z)	碰撞电压 1/eV	定性离子对 2 (m/z)	碰撞电压 2/eV
1	邻苯基苯酚钠	132-27-4	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NaO	9.037	169 (115)	27	170 (141)	21	169 (141)	15
2	二甲基敌草索	1861-32-1	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	13.904	301 (223)	27	299 (221)	30	301(167)	42
3	草乃敌	957-51-7	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO	14.229	167 (165)	21	167 (152)	24	165 (163)	27
4	唑蚜威	112143-82-5	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	15.141	72 (56)	15	242 (168)	15	170 (57)	21
5	解毒唑	99607-70-2	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	18.286	192 (162)	24	192 (190)	15	192 (126)	30
6	唑啉菌胺	865318-97-4	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub>	19.560	176 (121)	18	176 (92)	12	176 (65)	24

## 2.2 前处理条件的优化

### 2.2.1 提取剂的选择

QuEChERS 法中常用的提取溶剂有乙腈、丙酮、体积分数 1% 醋酸乙腈、乙酸乙酯、甲醇等<sup>[11,12]</sup>。根据目标化合物的理化性质, 本实验选取乙腈、丙酮、1% 醋酸乙腈作为提取溶剂, 其他前处理步骤同 1.2.2 中处理(小白菜、卷心菜、生菜等蔬菜基质较为干净, 处理方法相同), 以比较三种提取溶剂的提取分离效果, 结果见表 2。

表 2 采用不同提取剂的农药回收率

Table 2 Recovery rate of pesticides with different extractants

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 /%
小于 80%	1	16.67	0	0	3	50
80%~120%	3	50	6	100	3	50
大于 120%	2	33.33	0	0	0	0

乙腈能够与大多数化合物互溶, 与其他溶剂相比更容易通过盐析作用将目标化合物从水相中分离出来, 且通用性强, 能够极大地避免样品中油脂的流入<sup>[13,14]</sup>, 实验结果也表明乙腈提取效果最优, 6 种目标化合物回收率均在 80%~120%, 符合欧盟农药残留分析质量控制程序: 农药平均回收率在 70%~120% 之间<sup>[15]</sup>的要求。而选取丙酮有 3 种化合物回收率不符合要求, 与乙腈相比, 丙酮极性较强、

易挥发, 作为进样溶剂直接萃取可以简化氮吹浓缩、复溶环节, 但丙酮毒性较强, 容易溶解样品中的色素及油脂<sup>[16]</sup>, 易与水互溶, 增加净化难度甚至损伤仪器<sup>[12,14,17]</sup>; 1% 醋酸乙腈溶液建立缓冲体系, 可以避免目标化合物分解, 保护碱敏感性农药<sup>[14]</sup>, 但在本实验中有 3 种农药物质提取效果不理想, 因此选用乙腈作为提取剂。

### 2.2.2 提取剂用量

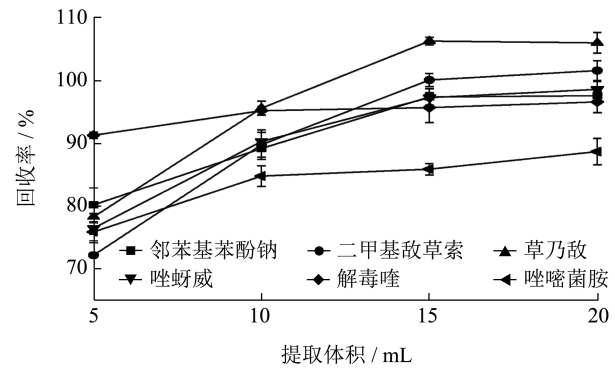


图 2 不同提取剂体积下农药回收率

Fig.2 Pesticide recovery rate under different extractant volumes

提取剂的用量对农药化合物的提取效果也起着关键作用, 提取剂用量过少导致提取不充分、提取效率低; 提取剂用量过大则可能干扰检测结果, 造成环境污染、试剂浪费<sup>[18]</sup>。因此, 本实验设置 4 个提取剂水平: 5、10、15、20 mL, 每个水平做三个平行, 其他前处理步骤同 1.2.2 中处理, 结果见图 2。结果表明, 随着提取剂用量的增大, 各农药物质回

收率呈上升趋势,在提取剂用量为15~20 mL时各样品回收率能够达到最优,提取剂用量为20 mL时较比15 mL无明显增长,因此为避免浪费,选取提取剂用量为15 mL。

### 2.2.3 MgSO<sub>4</sub>与NaCl用量

果蔬样品中含水量较高,接近75%<sup>[19]</sup>,因此在前处理环节需选择合适的除水剂,且对农药化合物本身无影响。MgSO<sub>4</sub>可与样品中水分结合生成MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O起到除水作用,QuEChERS法中即采用MgSO<sub>4</sub>除水,但MgSO<sub>4</sub>在水合过程中会剧烈放热,适当地温升可能促进农药化合物的萃取,也可能会引起农药化合物的热分解<sup>[12,19,20]</sup>,过量的MgSO<sub>4</sub>还会导致吸水结块<sup>[21]</sup>。因此,本实验中MgSO<sub>4</sub>用量参照GB 23200.113-2018<sup>[22]</sup>,在提取阶段加入4 g MgSO<sub>4</sub>、净化阶段加入900 mg MgSO<sub>4</sub>,以避免净化液中含有水分对仪器造成损伤。

样品通过液液分层使得目标化合物溶解于有机相层被提取出来,而乙腈微溶于水,会导致有机相层残留水分损伤仪器,NaCl的加入能够增强离子强度,通过盐析作用降低目标化合物在水中的溶解度,提高极性化合物的回收率,但过量的NaCl反而使样品回收率降低<sup>[12,19-21]</sup>。本实验设置4个NaCl添加水平:0.5、1、1.5、2 g,每个水平做三个平行,其他前处理步骤同1.2.2中处理,结果见图3。结果表明,当NaCl添加水平在1~2 g时,各目标化合物回收率均在80%~110%之间,变化不明显,当NaCl添加水平在1.5 g时,大部分目标化合物回收率达到最高,而NaCl用量达到2 g时,5种农药物质回收率呈下降趋势。因此本实验NaCl添加量确定为1.5 g。

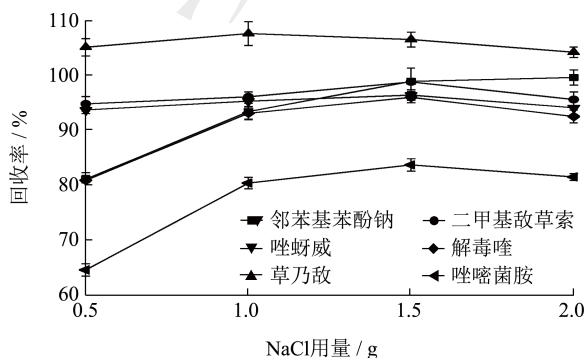


图3 不同NaCl用量下农药回收率

Fig.3 Pesticide recovery rate under different NaCl dosage

### 2.2.4 PSA用量

PSA是在高纯硅胶基质上键合N-丙基乙二胺<sup>[16]</sup>,能够吸附样品中的有机酸、极性色素、糖

类、碳水化合物、脂肪酸等极性杂质<sup>[16,23-25]</sup>,适量的PSA添加能够对样品提取液起到净化作用,提高样品回收率,但由于PSA含有两个氨基,能够使净化液呈碱性<sup>[26]</sup>,同时PSA还会使含羟基、氨基、巯基等官能团的农药化合物形成氢键作用,过量添加会使某些农药化合物回收率偏低<sup>[26]</sup>。因此,本实验设置5个PSA添加水平:100、125、150、175、200 mg,优化PSA用量,其他前处理步骤同1.2.2中处理,结果见图4。结果表明,PSA在100~200 mg添加范围内,各目标化合物回收率均在70%~120%范围内,随着PSA用量的增加,回收率呈上升趋势,当PSA用量达到125 mg大部分的农药物质回收率出现下降现象,因此为保证大多数农药物质回收率达到最高,选取PSA用量为125 mg。

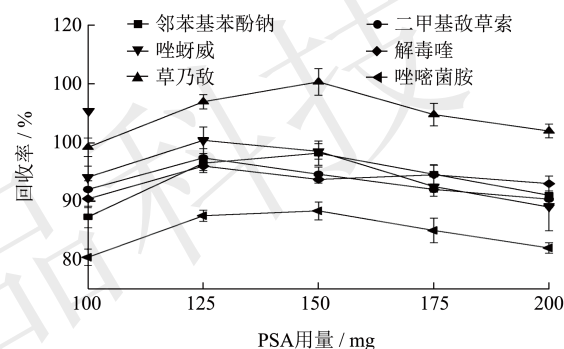


图4 不同PSA用量下农药回收率

Fig.4 Pesticide recovery rate under different PSA dosage

### 2.2.5 GCB用量

GCB能够除去样品中色素、维生素、甾醇等物质<sup>[12]</sup>,由于其表面存在六元环结构,所以对对称及平面结构分子吸附性较强<sup>[27]</sup>,例如含有芳香环、结构具有一定对称性的农药化合物<sup>[12]</sup>。因此,GCB用量过多会导致部分化合物回收率偏低,需对GCB用量进行优化。本实验设置5个GCB添加水平:0、5、10、15、20 mg,来探究GCB的最佳添加量,其他前处理步骤同1.2.2中处理,结果如图5。结果表明,目标化合物中只有草乃敌、啉蚜威、啉酮草酯三种农药化合物在GCB添加量为5 mg时,回收率达到最大,其他6种目标化合物的回收率均随着GCB用量的增加而降低,在68.5%~111%范围内变化,当净化环节不添加GCB时,各目标化合物回收率为84%~104.5%,均符合农残检测要求。因此,本实验在净化环节选择仅添加PSA作为净化剂,而不使用GCB净化样品提取液。

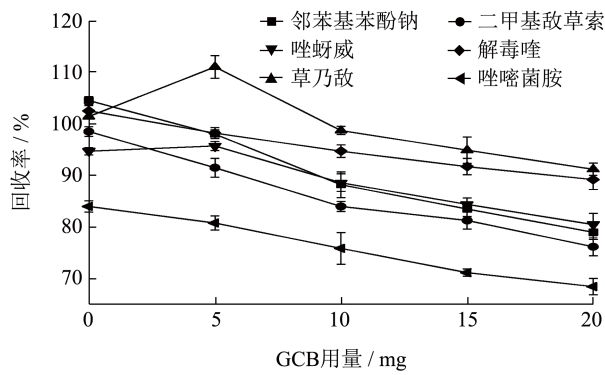


图5 不同GCB用量农药回收率

Fig.5 Pesticide recovery rate of different GCB dosage

### 2.3 基质效应

基质效应 (Matrix Effect, ME) 是指在样品中存在除目标化合物以外的其他基质成分对目标化合物的测定产生的影响<sup>[28,29]</sup>, 能够反映样品的净化效果<sup>[30]</sup>。目前, 有以下几种方式减小基质效应: (1) 净化条件的优化; (2) 色谱条件的优化; (3) 质谱条件的优化; (4) 内标物的选择等<sup>[31]</sup>, 最常用的方法是配制空白基质匹配标准溶液进行校正, 抵消基质效应<sup>[30]</sup>, 本文按照 1.2.3 方法配制空白基质匹配标准溶液进行探究, 按以下公式对基质效应进行评估:

$$ME = \left(\frac{A}{B} - 1\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

A——基质标准曲线斜率;

B——纯溶剂标准曲线斜率。

$|ME| < 20\%$  为弱基质效应, 可无需采取措施;  $20\% \leq |ME| \leq 50\%$  为中等基质效应,  $|ME| > 50\%$  为

强基质效应, 须采取措施抵消基质效应<sup>[32]</sup>, 结果见表 3。结果表明, 6 种物质的基质效应在  $-8.39\% \sim -1.68\%$  之间, 表现为弱基质效应, 因此可不采用空白基质匹配标准溶液进行校正。

表 3 6 种农药检出限、基质效应、平均回收率、精密度  
Table 3 Detection limit, matrix effect, average recovery and precision of 6 pesticides

序号	化合物	基质效应/%
1	邻苯基苯酚钠	-2.34
2	二甲基敌草索	-1.68
3	草乃敌	-1.75
4	啶蚜威	-2.83
5	解毒唑	-2.70
6	啶啉菌胺	-8.39

### 2.4 方法学验证

#### 2.4.1 线性关系与检出限

本实验采用空白基质将混合标准工作液稀释成  $0.002 \sim 0.5 \mu\text{g/mL}$  共 8 个浓度梯度, 按 1.2.4 仪器条件进行检测, 以质量浓度为横坐标 (x)、质谱峰面积为纵坐标 (y) 绘制标准曲线。采用逐级稀释法, 以 3 倍信噪比 (S/N=3) 为方法检出限 (LOD)<sup>[33]</sup>, 结果见表 4。结果表明, 各目标化合物在相应浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.998, 6 种目标化合物检出限为  $0.15 \sim 2.32 \mu\text{g/kg}$ , 符合日本和欧盟对农残“一律标准”中农药限量低于  $0.01 \text{ mg/kg}$  的要求<sup>[20]</sup>。

表 4 6 种农药线性范围、线性方程、相关系数、检出限

Table 4 Linear range, linear equation, correlation coefficient and detection limit of 6 pesticides

序号	化合物	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数 R	检出限/( $\mu\text{g/kg}$ )
1	邻苯基苯酚钠	0.002~0.5	$Y=3\ 111\ 511X-4\ 520.547$	0.999 8	0.68
2	二甲基敌草索	0.002~0.5	$Y=4\ 034\ 864X-8\ 091.213$	0.999 8	0.15
3	草乃敌	0.002~0.5	$Y=11\ 718\ 740X-34\ 721.09$	0.999 8	0.19
4	啶蚜威	0.002~0.5	$Y=1\ 099\ 509X-9\ 243.44$	0.998 6	1.35
5	解毒唑	0.002~0.5	$Y=4\ 063\ 978X-43\ 661.21$	0.998 3	0.38
6	啶啉菌胺	0.002~0.5	$Y=751\ 009.5X-8\ 491.358$	0.998 1	2.32

#### 2.4.2 回收率和精密度

取空白样品按 0.01、0.02、0.05  $\text{mg/kg}$  三个添加水平加入混合标准工作液, 按 1.2.2 方法进行提取净化, 每个添加水平重复 6 次, 结果见表 5。由表 5 可

知, 6 种目标化合物平均回收率在  $84.50\% \sim 106.23\%$  之间, 精密度 RSD 为  $0.96\% \sim 8.35\%$ , 实验结果均符合欧盟农药残留分析质量控制程序要求: 农药平均回收率在  $70\% \sim 120\%$  之间, 重复性低于  $20\%$ <sup>[15]</sup>。

表 5 6 种农药混合标准品添加量、平均回收率、精密度

**Table 5 Addition amount, average recovery rate and precision of 6 pesticide mixed standards**

序号	名称	检出限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加量 /( $\text{mg}/\text{kg}$ )	平均回收率/%	RSD /%
1	邻苯基苯酚钠	0.68	0.01	96.37	8.35
			0.02	101.50	2.84
			0.05	97.18	1.22
2	二甲基敌草索	0.15	0.01	97.71	2.25
			0.02	99.25	0.96
			0.05	96.39	3.09
3	草乃敌	0.19	0.01	109.90	1.19
			0.02	106.38	1.94
			0.05	102.55	0.89
4	唑蚜威	1.35	0.01	97.54	2.04
			0.02	97.00	5.65
			0.05	98.24	5.05
5	解毒唑	0.38	0.01	94.15	6.88
			0.02	95.86	3.34
			0.05	100.29	1.47
6	唑啉菌胺	2.32	0.01	85.61	2.74
			0.02	84.53	5.25
			0.05	82	2.06

2.5 检测方法的延伸应用

选取增效胺、唑啉草酯、肟醚菌胺 3 种在我国食品安全国家标准：如 GB 23200.113<sup>[22]</sup>等植物源性食品中农药及其代谢物残留量的测定标准中均暂无采用 GC-MS/MS 技术测定的农药物质进行方法的延伸应用探究，采用本实验已建立的方法对此 3 种农药物质进行实际样品检测，并得出其保留时间、定量（性）离子对、碰撞电压、线性关系、检出限、基质效应、平均回收率及精密度等信息，如表 6 和表 7 所示；以响应强度为纵轴，保留时间为横轴作图，3 种农药物质色谱图见图 6~8。结果表明，使用建立的方法检测此 3 种农药物质效果良好，得到的检出限、回收率、精密度均符合上文提到的欧盟农药残留分析质量控制程序要求<sup>[15]</sup>，与日本和欧盟对农残“一律标准”中农药限量要求<sup>[20]</sup>；说明本实验建立的检测方法具有通用性，其应用性良好。

表 6 3 种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对、碰撞电压

**Table 6 Retention time, quantitative ion pair, qualitative ion pair and collision voltage of 3 pesticides**

序号	化合物	保留时间 /min	定量离子对 ( $m/z$ )	碰撞电压 /eV	定性离子对 1 ( $m/z$ )	碰撞电压 1 /eV	定性离子对 2 ( $m/z$ )	碰撞电压 2 /eV
1	增效胺	14.507	164 (67)	9	164 (98)	15	164 (80)	24
2	唑啉草酯	16.981	340 (312)	15	330 (241)	27	330 (310)	15
3	肟醚菌胺	18.573	116 (89)	15	205 (116)	15	205 (58)	24

表 7 3 种农药线性范围、线性方程、相关系数、检出限、基质效应、平均回收率、精密度

**Table 7 Linear range, linear equation, correlation coefficient, detection limit, matrix effect, average recovery and precision of three pesticides**

序号	化合物	线性范围 /( $\text{mg}/\text{L}$ )	线性方程	相关系数 $R$	检出限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	基质效应 /%	平均回收率 /%	RSD /%
1	增效胺	0.002~0.5	$Y=422\ 944.6X-3\ 022.559$	0.999 7	0.24	-1.65	106.87	2.87
2	唑啉草酯	0.002~0.5	$Y=420\ 765.6X-4\ 777.966$	0.999 3	0.14	-3.20	89.27	4.07
3	肟醚菌胺	0.002~0.5	$Y=385\ 703.2X-3\ 954.562$	0.998 9	2.76	-2.95	98.07	2.09

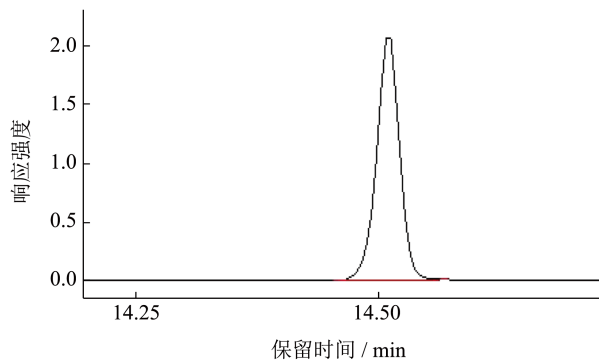


图 6 增效胺色谱图

Fig.6 Chromatogram of synergistic amine

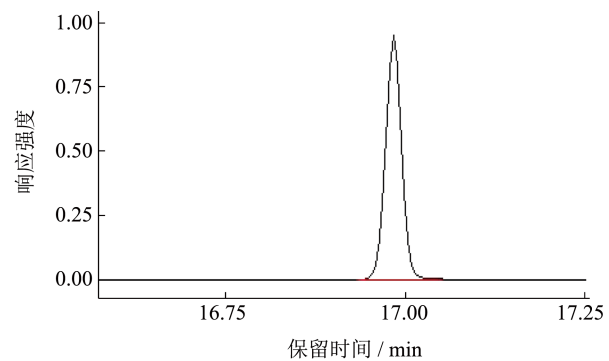


图 7 唑啉草酯色谱图

Fig.7 Chromatogram of carfentrazone-ethyl

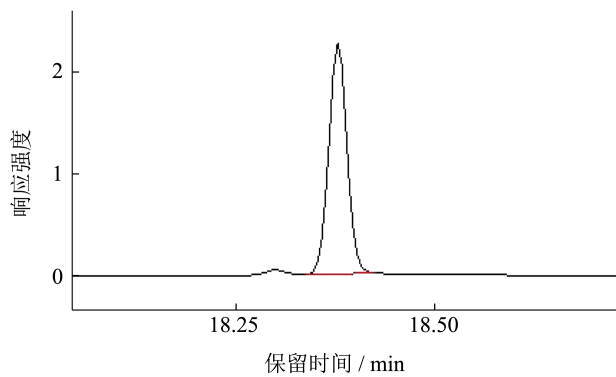


图8 肟醚菌胺色谱图

Fig.8 Chromatogram of orysastrobin

### 3 结论

本实验通过质谱检测条件优化建立6种非标农药物质的GC-MS/MS仪器检测方法。根据QuEChERS提取净化方法对提取剂、提取剂用量、NaCl用量、PSA、GCB用量等影响因素进行优化,确定前处理方法,得出样品平均回收率为80.43%~101.53%、相对标准偏差为2.17%~9.86%,检出限(LOD)为0.15~2.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以上结果均能够符合欧盟农药残留分析质量控制程序要求,即农残回收率需在70%~120%之间,相对标准偏差低于20%;农残检出限结果能够满足日本和欧盟对农残“一律标准”中农药限量中农残标准低于0.01  $\text{mg}/\text{kg}$ 的要求。近年来,对于此6种农药物质在蔬菜基质残留的GC-MS/MS技术检测鲜有报道,仅有少数文章对农药唑啉菌胺进行气相色谱-质谱联用技术检测的研究,其得到的结果检出限为0.02  $\text{mg}/\text{kg}$ ,而本实验得出检出限为0.002 32  $\text{mg}/\text{kg}$ ,对比可知,本实验检测方法更加灵敏高效。

该方法操作简便、重复性好、提取效率高、基质效应弱、灵敏度高,能够满足国家标准与日本和欧盟对农残检测的要求。进一步将本实验建立的方法应用于其他3种蔬菜基质高发农药物质的检测,其检测效果良好,同样符合上述标准。本实验研究为邻苯基苯酚钠等农药残留的检测提供了新的理论依据,为我国本土企业出口蔬菜时对此类农残的检测提供参考,减少企业经济损失。

### 参考文献

- [1] 卢珍萍,田英.中国蔬果中农药残留的现状及其去除方法[J].中国农学通报,2022,38(24):131-137.
- [2] PSZCZOLIŃSKA K, SHAKEEL N, BARCHANSKA H. A simple approach for pesticide residues determination

- in green vegetables based on QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 114: 1-9.
- [3] LIU P J, GUO Y Z. Current situation of pesticide residues and their impact on exports in China [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 227(5): 1-9.
- [4] 张愨,袁吉泽,毛培成.我国出口果蔬食品农残控制现状及其发展趋势[J].江南大学学报(人文社会科学版), 2011,10(5):111-115.
- [5] 李幼林.样品前处理技术结合HPLC测定中草药和农药的分析研究[D].重庆:西南大学,2021.
- [6] FAN X Y, TANG T, DU S, et al. Simultaneous determination of 108 pesticide residues in three traditional Chinese medicines using a modified QuEChERS mixed sample preparation method and HPLC-MS/MS [J]. Molecules, 2022, 27(21): 7636.
- [7] LI S, YU P P, ZHOU C, et al. Analysis of pesticide residues in commercially available chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 10(1): 60-69.
- [8] TUAN-KIET L Y, TUAN-DAT H O, PHILIPPE B, et al. Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method [J]. Food Chemistry, 2020, 326(1-2): 126928.
- [9] LEE J H, KIM L S, SHIN Y G, et al. Rapid and simultaneous analysis of 360 pesticides in brown rice, spinach, orange, and potato using microbore GC-MS/MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(16): 3387-3395.
- [10] XIE Y J, WU X Q, SONG Y L, et al. Screening of 258 pesticide residues in silage using modified QuEChERS with liquid- and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agriculture, 2022, 12(8): 1231.
- [11] WANG S W, WANG X N, HE Q, et al. Simultaneous determination of seven pesticides and metabolite residues in litchi and longan through high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with modified QuEChERS [J]. Molecules, 2022, 27(17): 5737.
- [12] 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.
- [13] YE X M, SHAO H, ZHOU T, et al. Analysis of organochlorine pesticides in tomatoes using a modified QuEChERS method based on N-doped graphitized carbon coupled with GC-MS/MS [J]. Food Analytical Methods, 2020, 13(3): 1-10.
- [14] 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.



- [15] 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.
- [16] 黎天勇,李菊,陈姿竹,等.QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定动物源食品中苯菌酮残留[J].食品安全质量检测学报,2022,13(5):1554-1559.
- [17] 薛新花,李婷婷,刘盼,等.QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定番茄中46种农药残留[J].食品工业科技,2023,44(4):337-344.
- [18] 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.
- [19] PSZCZOLIŃSKA K, KOCIOŁEK 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]. *Journal of Separation Science*, 2022, 45(1): 149-165.
- [20] 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.
- [21] 刘琪.改进QuEChERS技术结合GC-MS/MS测定西洋参中的农药多残留[D].泰安:山东农业大学,2019.
- [22] 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[S].
- [23] IZCARA S, CASADO N, MORANTE-ZARCERO S, et al. Miniaturized and modified QuEChERS method with mesostructured silica as clean-up sorbent for pyrrolizidine alkaloids determination in aromatic herbs [J]. *Food Chemistry*, 2022, 380: 132189.
- [24] KARDANI F, JELYANI A Z, DAHANZADEH M, 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]. *Applied Food Research*, 2022, 2(2): 1-9.
- [25] 王明辉.改进QuEChERS技术结合色谱—串联质谱分析金银花和菊花中的农药多残留[D].泰安:山东农业大学,2019.
- [26] 郑坤明.QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定中药材水蛭中73种农药残留[J].农药学报,2022,24(3):601-609.
- [27] GUO X Y, DAI Z Y, ZHANG W B. Pollution, Exposure and risk of biogenic amines in canned sea fish: classification of analytical methods based on carbon spheres QuEChERS extraction combined with HPLC [J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6243.
- [28] BHATTACHARYYA S, POI R, BASKEY S M, et al. Establishment of modified QuEChERS-GC-MS-LC-MS/MS method for simultaneous screening of multi-class multi-pesticide residues in betelvine and consumer risk assessment [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107444.
- [29] 赵长乐.茶叶和芹菜中农药多残留的气相色谱—三重四极杆串联质谱检测研究[D].济南:山东大学,2013.
- [30] 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.
- [31] 王旭堂.禽肉、猪肉及禽蛋中替米考星残留气相色谱—串联质谱检测方法的研究[D].扬州:扬州大学,2021.
- [32] YANG F, CHEN Y S, LIU J, et al. Evaluation of matrix effect in determination of mevinphos stereoisomers in tobacco by supercritical fluid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 175: 107174.
- [33] 钟志铭,黄子敬,符靖雯.QuEChERS结合PTV-GC-MS/MS测定食用菌中多种农药残留[J].分析试验室,2016, 35(6):648-653.