

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中 64 种农药残留

何倩 (南京市浦口区农产品检验检测中心, 江苏南京 211800)

摘要 [目的]建立黄瓜中 64 种农药残留量同时测定的高效液相色谱-串联质谱法。[方法]通过运用快速高效的 QuEChERS 方法对黄瓜样品进行提取净化,采用 0.01% 甲酸水溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵)和甲醇作为流动相进行梯度洗脱,采用 ESI 正离子多反应监测分段扫描对黄瓜中 64 种农药进行分析检测。[结果]64 种农药在 0.01~0.12 mg/L 线性关系良好,标准曲线的相关系数(r)均在 0.997 以上;加标回收率在 70.1%~105.5%,相对标准偏差(RSD) $<10\%$ ($n=6$),检出限(LOD)在 0.006~0.133 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限(LOQ)在 0.020~1.060 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。[结论]该检测方法精密密度满足要求、重现性好、灵敏度高、准确度高,适合于黄瓜样品的多种农药残留检测。

关键词 QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 农药残留; 黄瓜

中图分类号 TS207.5⁺3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)22-0200-05

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.22.051



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of 64 Pesticide Residues in Cucumbers by QuEChERS-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method

HE Qian (Agricultural Products Inspection and Testing Center of Pukou District, Nanjing City, Nanjing, Jiangsu 211800)

Abstract [Objective] To establish a high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of 64 pesticide residues in cucumber. [Method] The cucumber samples were extracted and purified by using the fast and efficient QuEChERS method, using 0.01% formic acid aqueous solution (containing 5 mmol/L ammonium formate) and methanol as the mobile phase for gradient elution, and using ESI positive ion multi-reaction monitoring segmented scanning for cucumber 64 kinds of pesticides were analyzed and tested. [Result] 64 pesticides had a good linear relationship at 0.01-0.12 mg/L, and the correlation coefficient (r) of the standard curve was all above 0.997. The recovery rate of standard addition was 70.1%-105.5%, the relative standard deviation ($n=6$) was less than 10%, the limit of detection (LOD) was 0.006-0.133 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limit of quantification (LOQ) was 0.020-1.060 $\mu\text{g}/\text{kg}$. [Conclusion] The detection method meets the requirements with precision, good reproducibility, high sensitivity and good accuracy, and is suitable for the detection of various pesticide residues in cucumber samples.

Key words QuEChERS; High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Pesticide residues; Cucumber

黄瓜属葫芦科,是我国主要出口蔬菜品种之一,随着栽培方式的变化,病虫害成为黄瓜生产中突出的问题^[1]。目前施用于黄瓜上的农药包括有机磷农药、有机氯农药、拟除虫菊酯类农药,有些在较短时间内可以通过生物降解成为无害物质,有些农药难以降解,残留性强,会对人体的身体健康产生危害^[2]。长期食用农药残留超标的黄瓜,虽然不会导致急性中毒,但可能引起人和动物的慢性中毒,导致疾病的发生,甚至影响到下一代。GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》中样品前处理操作程序复杂、所用试剂多、对环境不友好,不能达到快速处理蔬菜样品进行检测的目的^[3-4]。而 QuEChERS 方法集样品萃取与基质净化于一身,是一种操作快速、简单、低廉、高效样品制备技术,准确度和重复性较高^[5-9]。笔者建立了运用 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中 64 种农药残留的方法,以期对黄瓜样品的检测提供快速准确的检测方法。

1 材料与方

1.1 仪器 高效液相色谱-三重四级杆质谱仪 QTRAP 4500 (美国 ABSciex 公司);电子天平 BSA822 (美国赛多利斯公司);漩涡混合器 Vortex-5 (海门其林贝尔公司);卢湘仪离心机 TGL-16M (上海卢湘仪公司)。

1.2 试剂 水(屈臣氏公司,蒸馏水);乙腈、甲醇(德国默克

公司,色谱纯);甲酸、甲酸铵、乙酸铵、氯化钠(国药集团公司,色谱纯);QuEChERS 提取盐包(安捷伦公司),内含 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠;QuEChERS 净化包 I (安捷伦公司),内含 900 mg 硫酸镁、150 mg PSA (乙二胺-N-丙基硅烷);QuEChERS 净化包 II (安捷伦公司),内含 885 mg 硫酸镁、150 mg PSA、15 mg 石墨炭黑(GCB);QuEChERS 净化包 III (岛津公司),内含 900 mg 硫酸镁、150 mg PSA、150 mg GCB;标准物质溶液多菌灵浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (农业农村部环境质量监督检验测试中心);其余 63 种标准物质溶液浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (天津阿尔塔科技有限公司)。

1.3 样品前处理 该研究采用 QuEChERS 方法,首先准确称取黄瓜样品 10 g,置于 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中,准确移取 10 mL 乙腈溶液,在漩涡混合器下混匀 1 min,加入提取盐包,迅速在漩涡混合器下混匀 2 min,在离心机下 11 000 r/min 离心 5 min,移取上清液 6 mL 加至含 QuEChERS 净化包的 15 mL 离心管中,漩涡混合 2 min,再次离心后,移取上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜后上液质测试。

1.4 标准溶液的配制 首先将储备在冰箱-18 $^{\circ}\text{C}$ 的 64 种单标溶液放置于室温中恢复常温,用甲醇分别配制成为 80 mg/L 的单标溶液储备液,放置于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻保存。

用甲醇将单标溶液储备液配成 0.8 mg/L 的混合溶液,再用空白黄瓜基质分别配制成为质量浓度为 0.01、0.02、0.04、0.08、0.12 mg/L 的基质匹配的混合标准溶液,此溶液现配现用。

1.5 分析条件

1.5.1 色谱条件。色谱柱为 Waters BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.7 μm);流动相 A 相为 0.01% 甲酸水溶液(含 5 mmol/L 甲酸铵),B 相为甲醇,梯度洗脱程序:0~2 min,5%B;2~4 min,30%B;8~10 min,80%B;10~15 min,90%B;15~20 min,5%B。流速 0.3 mL/min 柱温 40 °C,进样体积 1 μL。

1.5.2 质谱条件。电离模式为电喷雾离子源 ESI,正离子分段扫描模式,多反应检测,气帘气 206.8 kPa,碰撞气中等,离子化电压 5 500 V,离子源温度 550 °C,喷雾气 344.7 kPa,辅助加热气 344.7 kPa。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化 选取 3 种色谱柱 Waters BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm×1.7 μm)、Waters Atlantis T3(150 mm×2.1 mm×3 μm)、Phenomenex(100 mm×2.1 mm×1.7 μm),考察了水相中不同的缓冲盐比率(5 mmol/L 甲酸铵+0.1% 甲酸、5 mmol/L 甲酸铵+0.01% 甲酸、5 mmol/L 乙酸铵+0.1% 甲酸、5 mmol/L 乙酸铵+0.01% 甲酸),结果发现,使用 Waters BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm×1.7 μm),5 mmol/L 甲酸铵+0.01% 甲酸分离度和峰形较好。64 种农药的总离子流图如图 1 所示。

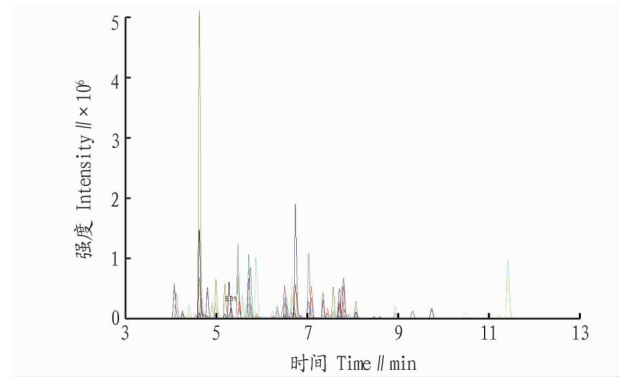


图 1 64 种农药的总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of 64 pesticides

2.2 质谱条件的优化 分别将 64 种农药化合物标准溶液用 1:1 甲醇水溶液(含 0.01% 甲酸)配制成 100 μg/L 浓度的单标准溶液,不接色谱柱,直接通过质谱的针泵进样系统进样。首先采用正离子模式进行一级扫描,确定化合物母离子,将母离子给予一定的碰撞能量和碰撞气体,进行二级扫描,选取丰度较强、干扰较小的 2 个子离子分别作为定性和定量离子,并优化去簇电压(DP)和碰撞能量(CE),64 种农药化合物质谱参数优化结果如表 1 所示。

表 1 64 种农药的质谱分析参数及保留时间

Table 1 Mass spectrometric parameters and retention time of the 64 pesticides

序号 No.	农药 Pesticide	定量离子 Quantitative ion(<i>m/z</i>)	定性离子 Qualitative ion(<i>m/z</i>)	去簇电压 DP//V	碰撞能量 CE//eV	保留时间 Retention time//min
1	甲萘威 carbaryl	202.1/145.1	202.1/127.1	62	15 ⁺ /39	5.31
2	抗蚜威 pirimicarb	239.2/72.0	239.2/182.2	60	23 ⁺ /35	5.47
3	吡虫啉 imidacloprid	256.1/175.1	256.1/209.1	79	23 ⁺ /29	4.53
4	乙草胺 acetochlor	270.2/148.2	270.2/133.1	50	29 ⁺ /45	7.14
5	烯啶虫胺 nitenpyram	271.1/224.1	271.1/237.1	55	23 ⁺ /27	4.31
6	戊菌唑 penconazole	284.1/159.0	284.1/70.0	71	38 ⁺ /34	7.68
7	腈菌唑 myclobutanil	289.1/70.0	289.1/125.0	70	36 ⁺ /45	6.71
8	多效唑 paclobutrazol	294.2/70.0	294.2/125.0	75	50 ⁺ /48	6.50
9	杀扑磷 methidathion	303.0/145.1	303.0/85.0	60	15 ⁺ /29	5.88
10	氟硅唑 flusilazole	316.1/247.1	316.1/165.1	74	27 ⁺ /34	7.34
11	氯苯嘧啶醇 fenarimol	331.0/268.1	331.0/259.1	108	37 ⁺ /37	7.02
12	茚虫威 indoxacarb	528.0/249.0	528.0/218.0	100	27 ⁺ /31	8.47
13	噻虫嗪 thiamethoxam	292.1/211.2	292.1/181.1	63	19 ⁺ /31	4.39
14	磷胺 phosphamidon	300.1/127.0	300.1/174.1	73	28 ⁺ /20	4.90
15	丙环唑 propiconazole	342.1/159.1	342.1/205.1	82	38 ⁺ /26	7.83
16	啶虫脒 acetamiprid	223.2/126.0	223.2/90.0	76	27 ⁺ /24	4.62
17	灭线磷 ethoprophos	243.1/131.0	243.1/97.0	73	30 ⁺ /45	7.08
18	敌百虫 trichlorphon	257.0/109.0	257.0/127.1	78	23 ⁺ /22	4.66
19	倍硫磷 fenthion	279.0/169.1	279.0/105.1	84	24 ⁺ /17	7.69
20	甲霜灵 metalaxyl	280.1/220.2	280.1/192.2	78	19 ⁺ /24	5.70
21	辛硫磷 phoxim	299.0/97.0	299.0/129.0	72	15 ⁺ /35	7.95
22	乙氧氟草醚 oxyfluorfen	362.0/316.1	362.0/237.1	88	20 ⁺ /34	9.12
23	甲氧虫酰肼 methoxyfenozide	369.2/149.1	369.2/313.1	64	23 ⁺ /12	6.54
24	戊唑醇 tebuconazole	308.2/70.0	308.2/125.0	80	56 ⁺ /55	7.70
25	稻丰散 phenthoate	321.1/163.1	321.1/135.1	65	16 ⁺ /29	7.44
26	治螟磷 sulfotep	323.0/115.0	323.0/171.1	87	21 ⁺ /31	7.57
27	烯酰吗啉 dimethomorph	388.1/301.1	388.1/165.1	123	31 ⁺ /42	6.55
28	虫酰肼 tebufenozide	353.3/133.1	353.3/297.2	63	28 ⁺ /13	7.34
29	吡蚜灵 pyridaben	365.1/309.1	365.1/147.1	58	19 ⁺ /33	11.42

接下表

续表 1

序号 No.	农药 Pesticide	定量离子 Quantitative ion(<i>m/z</i>)	定性离子 Qualitative ion(<i>m/z</i>)	去簇电压 DP//V	碰撞能量 CE//eV	保留时间 Retention time//min
30	异丙威 isoprocarb	194.1/95.0	194.1/137.1	70	45°/12	5.65
31	三唑醇 triadimenol	296.1/70.0	296.1/99.1	38	37°/21	6.86
32	克百威 carbofuran	222.3/165.1	222.3/123.1	80	17°/17	5.18
33	甲拌磷亚砷 phorate sulfoxide	261.1/111.0	261.1/129.0	60	15°/29	5.50
34	异丙隆 isoproturon	207.2/72.0	207.2/165.1	47	30°/20	5.74
35	阿特拉津 atrazine	216.2/174.2	216.2/104.0	67	25°/39	5.70
36	特丁净 terbutryn	242.2/186.1	242.2/91.0	77	35°/34	7.02
37	甲拌磷砷 phorate sulfone	293.0/171.0	293.0/143.1	70	16°/25	5.57
38	哒嗪硫磷 pyridaphenthion	341.1/189.2	341.1/205.2	94	35°/30	6.66
39	涕灭威砷 aldicarb sulfone	223.1/86.1	223.1/148.0	66	11°/12	4.24
40	苄基腺嘌呤 benzyladenine	226.1/91.1	226.1/148.0	73	42°/25	4.98
41	二嗪磷 diazinon	305.1/169.1	305.1/153.2	82	27°/27	7.80
42	三唑酮 triadimefon	294.2/197.1	294.2/225.2	74	21°/18	6.64
43	乐果 Dimethoate	230.0/199.0	230.0/125.0	59	13°/30	4.64
44	马拉硫磷 malathion	331.0/127.1	331.0/99.0	66	16°/35	6.50
45	杀螟硫磷 fenitrothion	278.1/125.0	278.1/143.0	71	30°/25	6.70
46	甲拌磷 phorate	261.1/75.0	261.1/143.0	55	23°/12	8.06
47	三唑磷 triazophos	314.1/162.1	314.1/119.1	66	27°/50	6.73
48	毒死蜱 chlorpyrifos	350.0/97.0	350.0/198.0	74	46°/27	9.74
49	甲胺磷 methamidophos	142.1/94.0	142.1/112.0	54	18°/19	2.26
50	地虫硫磷 fonofos	247.1/109.0	247.1/137.1	37	27°/15	7.76
51	丙溴磷 profenofos	373.0/302.9	373.0/345.0	81	27°/19	8.93
52	氧乐果 omethoate	214.1/143.0	214.1/155.0	50	30°/15	4.06
53	敌敌畏 dichlorvos	221.0/109.0	221.0/127.1	135	23°/27	5.16
54	氟虫脲 flufenoxuron	489.0/158.1	489.0/141.1	100	25°/25	10.47
55	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 emamectin benzoate	886.2/158.2	886.2/126.1	60	40°/68	9.32
56	多菌灵 carbendazim	192.1/160.1	192.1/132.1	52	29°/43	4.61
57	氟铃脲 hexaflumuron	461.0/158.1	461.0/141.1	100	24°/65	8.60
58	嘧霉胺 pyrimethanil	200.2/107.0	200.2/168.1	112	31°/31	6.33
59	伏杀硫磷 phosalone	368.1/182.0	368.1/111.0	73	23°/15	8.05
60	噻菌灵 thiabendazole	202.1/175.1	202.1/131.1	82	45°/44	4.79
61	氟啶脲 chlorfluzuron	540.0/383.0	540.0/158.2	100	32°/27	11.23
62	灭幼脲 Chlorbenzuron	307.0/154.0	307.0/126.0	77	21°/42	7.59
63	蝇毒磷 coumaphos	363.1/227.2	363.1/307.1	116	36°/24	7.71
64	咪鲜胺 prochloraz	376.1/308.0	376.1/266.0	43	18°/24	8.07

注: * 为定量离子

Note: * is quantitative ion

2.3 QuEChERS 前处理条件优化 首先比较了用氯化钠和 QuEChERS 提取盐包分别对黄瓜样品进行提取,通过试验结果发现用提取盐包比单纯氯化钠提取效率更高,测得黄瓜样品的回收率总体高,所以选用 QuEChERS 提取盐包对黄瓜样品进行提取。其次考察了 QuEChERS 净化包 I、II、III 3 种净化包对黄瓜样品净化的效果,由于黄瓜样品中含水量较大,同时还含有色素、糖类物质,所以选取硫酸镁、PSA、GCB 为主要成分的净化包对黄瓜基质进行净化。硫酸镁可以除去提取液中多余的水分,PSA 可以有效去除脂肪酸、有机酸以及一些极性色素和糖,GCB 则能够去除提取液中的色素类杂质^[10-13]。通过试验数据得出,QuEChERS 净化包 I 不含 GCB,黄瓜样品净化不彻底,测得加标回收率偏低;QuEChERS 净化包 III GCB 含量高,导致氟虫脲、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、多菌灵、氟铃脲、嘧霉胺、伏杀硫磷、噻菌灵、氟啶脲、灭幼脲、蝇毒磷、咪鲜胺等农药回收率大幅降低;QuEChERS

净化包 II(含 885 mg 硫酸镁、150 mg PSA、15 mg GCB)净化效果最好,测得 64 种农药回收率高。

2.4 基质效应 基质效应是指样品中的其他成分对目标分析物离子响应强度的影响,即基质对分析方法准确性的干扰。LC-MS/MS 的基质效应由分析物的共流出组分影响电喷雾离子源的离子化效率所致,也被认为是误差的重要来源,常会导致检测结果偏高或偏低。

基质效应(ME)可采用公式 $ME=B/A$ 进行计算,式中,A 为溶液标准曲线的斜率;B 为基质匹配标准曲线的斜率。ME<1,则表现为基质抑制效应;ME>1,则为基质增强效应^[14]。该试验对 64 种化合物的基质效应进行了评估,结果发现(表 2),氟硅唑、甲霜灵、克百威、阿特拉津、涕灭威砷等存在基质抑制效应,尤其以烯啶虫胺、氯苯嘧啶醇、苄基腺嘌呤、敌敌畏、噻菌灵较为明显;甲萘威、抗蚜威、乙草胺、灭线磷、敌百虫等存在基质增强效应,尤其以乙草胺、杀扑磷、异

丙威、甲拌磷、甲胺磷较为明显,因此该方法采用黄瓜基质配制标准工作溶液的方法来消除基质效应带来的影响,从而满足黄瓜中多农残测定的要求^[15]。

2.5 方法线性方程、相关系数,检出限、定量限、回收率和相对标准偏差 采用优化过的最佳试验条件,配制 5 个混合化合物标准工作溶液,上机测定,以化合物的质量浓度为横坐标、对应的定量离子峰面积为纵坐标绘制标准工作曲线。以定量离子信噪比 $S/N \geq 3$ 作为检出限, $S/N \geq 10$ 作为定量限。

从表 2 可以看出,64 种目标化合物在 0.01~0.12 mg/L 线性良好,相关系数(r)均在 0.997 以上;64 种目标化合物的检出限(LOD)为 0.006~0.133 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限(LOQ)为 0.020~1.060 $\mu\text{g}/\text{kg}$,满足农药残留的检测要求。向空白黄瓜基质样品中添加 0.02、0.05、0.08 mg/kg 3 个浓度的 64 种农药混合标准溶液,每个浓度水平平行试验 6 次,采用最优前处理条件分析测定,计算得到 64 种农药的平均回收率在 70.1%~105.5%,相对标准偏差(RSD)为 0.6%~9.8%(表 2)。

表 2 64 种农药的线性范围、相关系数、检出限、定量限、基质效应、回收率和 RSD($n=6$)

Table 2 Linear range, correlation coefficient, limit of detection, limit of quantitation, matrix effect, recovery rates and RSD of 64 pesticides

编号 No.	农药 Pesticide	标准曲线 Standard curve	相关系数 Correlation coefficient (r)	检出限 LOD $\mu\text{g}/\text{kg}$	定量限 LOQ $\mu\text{g}/\text{kg}$	基质 效应 ME	0.02 mg/kg		0.05 mg/kg		0.08 mg/kg	
							回收率 Recovery %	RSD %	回收率 Recovery %	RSD %	回收率 Recovery %	RSD %
1	甲萘威	$y=4.071\ 66 \times 10^7 x - 16\ 631.827\ 14$	0.999 9	0.020	0.068	1.09	92.3	3.3	90.8	2.8	90.2	3.9
2	抗蚜威	$y=1.221\ 39 \times 10^8 x + 14\ 732.776\ 82$	0.999 2	0.015	0.050	1.03	95.4	1.9	95.0	3.2	88.3	2.5
3	吡虫啉	$y=2.743\ 48 \times 10^7 x + 22\ 105.192\ 87$	0.999 3	0.012	0.039	1.02	95.4	5.1	93.2	3.1	91.1	1.7
4	乙草胺	$y=2.614\ 19 \times 10^6 x - 12\ 281.973\ 39$	0.999 4	0.318	1.060	1.14	105.5	6.1	93.8	3.1	89.4	2.6
5	烯啶虫胺	$y=5.998\ 08 \times 10^6 x + 321.917\ 16$	0.999 6	0.027	0.089	0.85	78.8	7.4	86.7	5.7	86.5	1.9
6	戊菌唑	$y=5.272\ 79 \times 10^7 x + 21\ 390.980\ 30$	0.999 5	0.022	0.073	1.00	93.0	2.6	90.0	2.5	85.4	1.8
7	腈菌唑	$y=2.569\ 69 \times 10^7 x - 3\ 225.651\ 95$	0.999 9	0.029	0.097	1.02	92.3	5.2	92.1	4.2	89.9	1.6
8	多效唑	$y=4.340\ 96 \times 10^7 x + 21\ 924.954\ 30$	0.999 9	0.024	0.079	1.01	91.7	4.9	90.7	3.5	86.5	2.5
9	杀扑磷	$y=1.360\ 67 \times 10^7 x - 11\ 458.125\ 80$	0.997 6	0.037	0.122	1.11	98.0	7.5	96.9	4.3	92.1	4.9
10	氟硅唑	$y=7.632\ 89 \times 10^7 x + 55\ 239.6$	0.999 1	0.011	0.036	0.99	92.6	3.1	91.1	2.8	87.4	0.9
11	氯苯嘧啶醇	$y=6.485\ 47 \times 10^6 x + 5\ 704.286\ 75$	0.998 6	0.010	0.032	0.95	89.4	5.4	93.2	4.1	87.0	1.7
12	茚虫威	$y=7.179\ 09 \times 10^6 x - 2\ 438.390\ 32$	0.999 9	0.010	0.034	1.04	95.4	6.0	89.7	2.3	88.3	2.2
13	噻虫嗪	$y=5.101\ 92 \times 10^7 x + 134\ 528$	0.999 6	0.013	0.042	1.02	88.6	6.7	95.8	3.6	91.9	1.1
14	磷胺	$y=7.749\ 60 \times 10^7 x - 46\ 126.0$	0.999 8	0.016	0.053	1.01	94.4	2.0	89.4	0.7	85.4	2.2
15	丙环唑	$y=2.963\ 18 \times 10^7 x - 7\ 708.182\ 11$	0.999 9	0.038	0.126	1.07	91.2	3.3	89.6	2.0	89.5	1.7
16	啶虫脒	$y=1.221\ 86 \times 10^8 x + 290\ 904$	0.998 9	0.007	0.022	1.03	93.9	3.8	92.4	3.1	85.1	2.1
17	灭线磷	$y=4.630\ 99 \times 10^7 x - 56\ 720.2$	0.999 9	0.032	0.107	1.06	90.7	4.0	88.4	2.6	87.9	3.2
18	敌百虫	$y=3.431\ 83 \times 10^7 x + 21\ 919.527\ 49$	0.999 4	0.035	0.118	1.06	86.3	5.9	90.5	2.2	88.1	1.1
19	倍硫磷	$y=4.355\ 10 \times 10^7 x + 26\ 391.871\ 76$	0.999 6	0.034	0.112	1.01	93.4	3.5	92.5	0.7	86.2	1.8
20	甲霜灵	$y=1.353\ 74 \times 10^8 x + 2\ 791\ 420$	0.999 6	0.009	0.030	0.98	85.5	4.8	94.7	2.8	91.5	2.1
21	辛硫磷	$y=7.588\ 43 \times 10^6 x + 7\ 239.332\ 77$	0.996 3	0.054	0.181	1.02	95.8	9.8	95.5	3.6	93.0	7.4
22	乙氧氟草醚	$y=5.245\ 42 \times 10^6 x + 960.335\ 86$	0.999 8	0.049	0.162	1.04	92.2	6.3	90.3	1.2	85.3	3.7
23	甲氧虫酰肼	$y=3.544\ 84 \times 10^7 x + 13\ 127.134\ 61$	0.998 5	0.033	0.109	1.07	89.7	4.4	93.6	4.4	88.7	4.9
24	戊唑醇	$y=4.652\ 74 \times 10^7 x - 12\ 721.846\ 69$	0.999 8	0.041	0.136	1.03	94.4	3.5	92.3	2.9	91.3	2.4
25	稻丰散	$y=1.486\ 73 \times 10^7 x + 3\ 085.260\ 80$	0.999 8	0.034	0.112	1.07	91.4	9.5	91.6	6.0	91.0	5.6
26	治螟磷	$y=7.532\ 00 \times 10^7 x + 41\ 084.6$	0.999 7	0.019	0.065	0.99	91.6	3.0	92.7	1.6	85.0	5.1
27	烯啶吡啶	$y=3.810\ 84 \times 10^7 x + 102\ 243$	0.998 9	0.034	0.113	0.99	93.8	3.9	94.3	3.0	91.3	2.0
28	虫酰肼	$y=1.134\ 53 \times 10^7 x + 1\ 333.606\ 54$	0.999 3	0.060	0.199	1.01	89.9	8.0	98.7	7.1	103.6	7.0
29	哒螨灵	$y=1.914\ 93 \times 10^8 x + 216\ 752$	0.999 2	0.007	0.022	1.04	91.2	2.3	92.9	1.5	88.9	1.4
30	异丙威	$y=1.049\ 99 \times 10^7 x - 3\ 506.674\ 97$	0.998 5	0.041	0.137	1.08	90.7	9.3	94.3	6.6	90.6	3.4
31	三唑醇	$y=1.099\ 58 \times 10^7 x + 4\ 786.383\ 39$	0.999 6	0.110	0.367	1.00	90.3	3.4	94.6	3.8	92.2	2.7
32	克百威	$y=1.369\ 93 \times 10^8 x + 40\ 764.7$	0.998 3	0.018	0.062	0.97	98.9	1.9	95.1	2.0	89.1	1.8
33	甲拌磷亚砷	$y=2.672\ 13 \times 10^7 x - 37\ 618.6$	0.999 9	0.041	0.137	1.07	98.1	9.3	92.7	2.8	91.1	2.9
34	异丙隆	$y=1.361\ 07 \times 10^8 x + 157\ 259$	0.999 3	0.009	0.030	1.02	93.9	3.1	93.9	1.9	88.5	0.6
35	阿特拉津	$y=1.50\ 029 \times 10^8 x + 178\ 351$	0.999 0	0.030	0.101	0.97	97.2	2.1	93.7	2.6	87.3	1.2
36	特丁净	$y=2.061\ 54 \times 10^8 x + 351\ 671$	0.997 3	0.012	0.040	1.01	91.3	4.3	94.9	1.9	89.6	2.4
37	甲拌磷砷	$y=6.862\ 94 \times 10^7 x + 19\ 421.127\ 08$	0.999 7	0.021	0.070	1.02	95.6	3.0	94.3	3.4	90.6	0.9
38	哒嗪硫磷	$y=1.286\ 23 \times 10^8 x + 62\ 076.9$	0.999 4	0.012	0.041	1.04	92.9	3.3	93.8	3.2	88.4	1.2
39	涕灭威砷	$y=1.460\ 76 \times 10^7 x - 778.037\ 79$	0.999 9	0.024	0.079	0.98	90.9	3.8	93.5	4.0	89.2	3.2
40	苄基腺嘌呤	$y=1.802\ 59 \times 10^8 x + 179\ 690$	0.997 3	0.045	0.151	0.86	81.3	4.9	79.8	1.7	70.1	1.7
41	二嗪磷	$y=1.243\ 59 \times 10^8 x - 7\ 121.716\ 21$	0.999 7	0.013	0.045	1.02	92.2	2.8	92.3	1.4	89.7	2.2

接下表

续表 2

编号 No.	农药 Pesticide	标准曲线 Standard curve	相关系数 Correlation coefficient (<i>r</i>)	检出限 LOD μg/kg	定量限 LOQ μg/kg	基质 效应 ME	0.02 mg/kg		0.05 mg/kg		0.08 mg/kg	
							回收率 Recovery %	RSD %	回收率 Recovery %	RSD %	回收率 Recovery %	RSD %
42	三唑酮	$y = 1.875 96 \times 10^7 x - 9 701.330 05$	0.999 2	0.030	0.099	1.05	91.6	1.9	91.4	3.0	89.5	1.5
43	乐果	$y = 9.055 94 \times 10^7 x + 23 021.121 75$	0.999 8	0.007	0.024	1.01	92.5	1.6	89.5	3.1	84.8	1.3
44	马拉硫磷	$y = 6.789 94 \times 10^7 x - 16 831.885 26$	0.999 9	0.014	0.048	0.99	96.3	3.4	95.9	1.5	95.0	3.7
45	杀螟硫磷	$y = 3.120 79 \times 10^6 x + 6 886.228 16$	0.997 7	0.133	0.445	0.98	85.0	7.3	89.0	7.3	88.6	5.6
46	甲拌磷	$y = 2.993 66 \times 10^6 x - 9 037.650 25$	0.999 8	0.071	0.236	1.12	93.9	3.6	90.5	2.1	88.9	2.5
47	三唑磷	$y = 2.821 20 \times 10^8 x + 1 081 550$	0.993 8	0.009	0.030	1.02	96.4	2.8	101.2	2.8	93.5	0.8
48	毒死蜱	$y = 3.200 71 \times 10^7 x - 7 987.856 14$	0.999 9	0.015	0.051	1.07	90.3	3.1	89.8	2.1	86.7	1.6
49	甲胺磷	$y = 8.049 35 \times 10^7 x + 11 977.322 37$	0.999 6	0.031	0.103	1.09	80.0	2.6	80.0	2.2	78.2	1.1
50	地虫硫磷	$y = 8.027 07 \times 10^7 x + 20 731.584 55$	0.999 8	0.060	0.199	1.02	90.8	3.3	90.0	1.7	86.2	3.4
51	丙溴磷	$y = 6.867 66 \times 10^7 x + 18 789.162 66$	0.999 7	0.010	0.033	1.02	90.6	4.9	91.6	2.1	88.4	1.2
52	氧乐果	$y = 1.164 17 \times 10^8 x + 79 124.3$	0.999 7	0.007	0.024	0.99	87.2	2.5	85.8	1.4	82.7	1.2
53	敌敌畏	$y = 4.497 59 \times 10^7 x + 52 806.7$	0.998 9	0.080	0.265	0.94	104.1	3.2	93.7	2.6	85.3	1.1
54	氟虫脲	$y = 2.543 00 \times 10^7 x + 6 733.675 05$	0.999 9	0.008	0.028	1.04	90.3	1.6	90.7	2.6	87.9	1.0
55	甲氨基阿维菌素 素苯甲酸盐	$y = 3.713 54 \times 10^7 x + 1 859.514 95$	0.999 9	0.006	0.020	1.05	88.5	3.1	88.9	2.2	86.8	0.8
56	多菌灵	$y = 8.544 80 \times 10^7 x + 1 347 740$	0.999 7	0.013	0.044	1.00	85.0	2.7	83.6	2.4	79.0	3.1
57	氟铃脲	$y = 4.626 26 \times 10^6 x - 3 923.728 87$	0.999 8	0.006	0.022	1.03	95.6	2.8	93.6	4.6	89.7	1.8
58	啞霉胺	$y = 2.769 11 \times 10^7 x - 34 066.1$	0.999 8	0.030	0.101	0.99	88.6	1.8	86.9	2.7	85.3	0.8
59	伏杀硫磷	$y = 2.759 56 \times 10^7 x - 18 189.879 36$	0.999 9	0.010	0.033	1.04	91.4	5.9	91.1	3.6	91.5	3.0
60	噻菌灵	$y = 1.056 96 \times 10^8 x + 79 470.8$	0.998 3	0.006	0.021	0.95	81.1	3.9	83.2	1.1	77.5	1.8
61	氟啶脲	$y = 1.593 98 \times 10^7 x - 2 052.718 29$	0.999 8	0.009	0.030	1.07	89.3	2.5	89.6	2.7	87.8	1.0
62	灭幼脲	$y = 2.015 90 \times 10^7 x + 23 704.682 13$	0.999 4	0.019	0.065	1.02	73.6	4.3	77.3	1.6	79.6	1.6
63	蝇毒磷	$y = 7.506 38 \times 10^7 x + 58 468.7$	0.999 7	0.020	0.068	1.03	88.8	7.7	89.9	2.1	81.4	1.1
64	咪鲜胺	$y = 4.964 41 \times 10^7 x - 40 488.8$	0.999 9	0.035	0.115	1.05	90.5	2.5	90.3	1.4	89.2	2.4

3 小结

本研究通过优化 QuEChERS 前处理方法,运用高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪对黄瓜样品进行定量和定性检测,建立了黄瓜中 64 种农药残留的检测方法,64 种农药在 0.01~0.12 mg/L 线性关系良好,标准曲线的相关系数(*r*)均在 0.997 以上,加标回收率在 70.1%~105.5%,相对标准偏差(RSD)<10%(*n*=6),检出限(LOD)在 0.006~0.133 μg/kg,定量限(LOQ)在 0.020~1.060 μg/kg,满足农药残留的检测要求。该方法样品前处理成本低、简便快速、灵敏可靠,适合于黄瓜中多种农药残留的定性、定量分析。

参考文献

- [1] 李彩霞,蔡云梅. 醚菌酯在黄瓜和土壤中的残留及消解动态研究[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(22): 87-89, 98.
- [2] 赵来成, 张建华, 朱建飞, 等. 农药使用对食品安全的影响及防范措施[J]. 农业与技术, 2020, 40(24): 56-58.
- [3] 中华人民共和国海关总署. 出入境检验检疫局, 山东农业大学. 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T 20769—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 郑妹宁, 李凌云, 林桓, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法快速筛查蔬菜中 176 种农药的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(1): 71-78.
- [5] 刘志荣, 张明童, 谢楠, 等. 改进 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱

- 法同时测定甘草中 86 种农药残留[J]. 质谱学报, 2020, 41(6): 624-636.
- [6] 郑雨璇. 优化 QuEChERS 方法测定上海青中的霜脲氰、啞霉胺、乙噻吩、乙霉威[J]. 轻工科技, 2021, 37(1): 29-30.
- [7] 李涛, 邵林, 杨丽芬, 等. QuEChERS-高效液相色谱法同时测定苹果中 7 种苯甲酰胺类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7591-7597.
- [8] 吴学进, 王明月, 马晨, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定香蕉中 8 种植物生长调节剂残留[J]. 热带作物学报, 2020, 41(11): 2297-2304.
- [9] 王慎零, 于丽, 李安荣, 等. QuEChERS 方法在果蔬农药多残留检测中的应用[J]. 食品与药品, 2019, 21(3): 231-234.
- [10] 郭晓霞, 刘志荣, 马潇, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定紫花地丁中 82 种农药多残留[J]. 农药学报, 2020, 22(4): 666-674.
- [11] 熊小青, 叶琴. QuEChERS 法测定大米中有机磷类多农残[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(12): 178-180.
- [12] 王连珠, 周昱, 黄小燕, 等. 基于 QuEChERS 提取方法优化的液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 51 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1167-1175.
- [13] 唐俊, 曾凯, 张敏, 等. 基于 QuEChERS-液质联用法同时测定大米中五种新型农药残留[J]. 食品工业, 2016, 37(3): 276-279.
- [14] 李燕妹. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法测定蜂蜜中 15 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7466-7471.
- [15] 张圆圆, 刘磊, 李娜, 等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 327-337.