

QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用法检测蔬菜中 10 种农药残留

罗欣阳, 郑悦珊, 熊含鸿, 王立亚, 梁旭霞*

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)同时测定蔬菜中 10 种农药残留的分析方法。**方法** 样品加入乙腈后使用漩涡混合和超声波提取, 应用 QuEChERS 方法进行净化处理。浓缩定容后用 GC-MS 在选择离子监测模式(select ion monitoring, SIM)下进行测定, 外标法定量。**结果** 10 种农药在 0.005~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好, 相关系数 r^2 均大于 0.997, 方法的检出限为 0.0001~0.002 mg/kg, 方法的定量限为 0.0001~0.007 mg/kg。在 0.02、0.05 和 0.1 mg/kg 添加水平的回收率为 62.6%~151.2%, 相对标准偏差为 0.1%~6.0% ($n=6$)。**结论** 该方法简单、准确、灵敏度高, 适合用于蔬菜中农药多残留的测定。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-质谱联用法; 蔬菜; 农药残留

Determination of 10 kinds of pesticides residues in vegetables by QuEChERS coupled with gas chromatography-mass spectrometry

LUO Xin-Yang, ZHENG Yue-Shan, XIONG Han-Hong, WANG Li-Ya, LIANG Xu-Xia*

(Guangdong Institute for Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 10 pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). **Methods** The samples were extracted by vortex mixing and ultrasonic wave after adding acetonitrile, and purified by the modified QuEChERS method. After concentration and dissolution, the compounds were analyzed by GC-MS under selected ion monitoring (SIM) mode. The external standard method was used for quantitative analysis. **Results** The 10 pesticides had good linear relationships in the range of 0.005–1.0 $\mu\text{g/mL}$, and the correlation coefficients were larger than 0.997. The detection limits of the method were 0.0001–0.002 mg/kg, the limits of quantitation were 0.0001–0.007 mg/kg. The recoveries of 10 pesticides at 0.02, 0.05 and 0.1 mg/kg levels ranged from 62.6%–151.2%, and the relative standard deviation were 0.1%–6.0% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, accurate and sensitive, which is suitable for detecting 10 pesticide residues in vegetables.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography-mass spectrometry; vegetables; pesticide residues

基金项目: 广东省科技计划项目(2019B020208008)

Fund: Supported by Provincial Science and Technology Project of Guangdong (2019B020208008)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, No.1103 Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: liangxuxia@126.com

1 引言

我国是农业大国,农业是国民经济的命脉,但随着虫害的增加,其发生范围和严重程度对我国国民经济、特别是农业生产常造成重大损失。因此为了防治虫害,提高产量,会在种植蔬菜时大量使用化学农药,这不仅会对水和土壤环境造成影响,也会污染蔬菜等农产品,更严重的还会威胁人们的健康^[1-4]。目前蔬菜中风险性较高的农药残留为甲拌磷、甲胺磷、甲基对硫磷、二嗪磷、灭线磷、苯醚甲环唑、毒死蜱、腐霉利、乐果、氧乐果 10 个项目,是市场监管重点关注的内容。

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-质谱联用法以及液相-质谱联用法,前处理方法主要有 QuEChERS 前处理、液液萃取、固相萃取等 3 种方法^[5-8]。随着科技的发展,农药残留超标现象呈现向多种农药残留发展的趋势,且分析标准化程度也在不断深入。但是 NY/T 761-2008《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》^[5]的前处理不充分、基质干扰大,容易出现假阳性问题,GB 23200.8-2016《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》^[6]以及 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》^[7]的前处理较为繁琐,而 QuEChERS 方法操作简便,分析速度快,前处理过程中溶剂使用量少,污染小,价格低廉且不使用含氯化物溶剂,且可分析的农药范围广,包括极性、非极性的农药种类均能利用此技术得到较好的回收率,同时 QuEChERS 也越来越广泛使用^[9,10]。本研究对蔬菜中以上 10 种农药残留进行 QuEChERS 前处理和液液萃取、固相萃取前处理,采用气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)同时测量蔬菜中 10 种农药残留,对比不同方法的加标回收率,对 QuEChERS 前处理中净化粉不同比例的前处理效果进行比较,以期对蔬菜中多种农药残留检测提供科学依据,使检测结果更为可靠。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

GCMS-2010 气相色谱-质谱联用仪(配 EI 源)(日本岛津公司); AutoEVA-60 氮吹仪(美国 Reeko 公司); RV10 旋转蒸发器(德国 IKA 公司); EFAA-HM-01 多管漩涡混合仪(上海安谱实验科技股份有限公司); Milli-Q 超纯水机(德国默克密理博公司); ST8 离心机(美国赛默飞世尔科技公司); PL602E 电子天平(瑞士梅特勒托利多公司)。

甲拌磷、甲胺磷、甲基对硫磷、二嗪磷、灭线磷、苯醚甲环唑、毒死蜱、腐霉利、乐果、氧乐果(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,

北京曼哈格生物科技有限公司)。

正己烷、丙酮、乙酸乙酯(色谱纯,北京康科德公司); 乙腈(色谱纯,德国默克公司); 甲苯(色谱纯)、氯化钠、无水硫酸镁、无水硫酸钠(分析纯,广州化学试剂厂); 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(200~400 目)、弗罗里砂柱(1000 mg/6 mL)、GCB/ NH_2 柱(500 mg/500 mg/6 mL)(美国 StanQuik 公司); 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propyl silanized silica gel, PSA, 天津博纳艾杰尔科技公司); 实验室用水为一级水,蔬菜样品购于当地超市。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

混合标准中间液配制: 分别准确移取 10 种农药标准物质,用甲苯稀释成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准中间液,于 2~8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存待用(有效期 3 个月)。

基质混合标准工作溶液: 用空白基质溶液将混合标准中间液逐级稀释为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的基质混合标准工作溶液。

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

乙腈+甲苯(3:1, V:V): 量取 50 mL 甲苯,加入到 150 mL 乙腈中,混合均匀。

2.2.2 样品前处理

选取菠菜阴性样品进行不同前处理方法添加回收率实验,添加水平为 0.05 mg/kg,平行测定 3 次,计算平均加标回收率。

(1) QuEChERS 前处理

称取 10 g 待测样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,依次加入 10 mL 乙腈、4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠,振荡提取 15 min,然后以 8000 r/min 离心 5 min,吸取 6 mL 上清液于 15 mL 离心管中,加入 900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA 粉末和 15 mg GCB 粉末,振荡提取 15 min,然后以 8000 r/min 离心 5 min,吸取 2 mL 上清液 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹近干,用乙酸乙酯准确定容至 1 mL,过 0.22 μm 有机微孔滤膜待测。

(2) 液液萃取前处理

称取 20 g 待测样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 20 mL 乙腈,振荡提取 15 min,然后以 8000 r/min 离心 5 min,分别取上清液净化。准确取 2 mL 上清液 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹近干,用丙酮准确定容至 2 mL,过 0.22 μm 有机微孔滤膜待测。

(3) 固相萃取前处理(单柱)

称取 20 g 待测样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 20 mL 乙腈,振荡提取 15 min,然后以 8000 r/min 离心 5 min,分别取上清液净化。先将弗罗里硅土柱依次用 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 10 mL 丙酮+正己烷(1:9)淋洗佛罗里硅土柱, 于 40 °C 以下氮吹近干, 用正己烷准确定容至 2 mL, 过 0.22 μm 有机微孔滤膜待测。

(4) 固相萃取前处理(双柱)

称取 20 g 待测样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 振荡提取 15 min, 然后以 8000 r/min 离心 5 min, 分别取上清液净化。先在 NH_2 柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠, 用乙腈+甲苯(3:1)预淋洗, 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 移入上述 10 mL 上清液, 并在串联柱上加上 50 mL 贮液器, 用 25 mL 乙腈-甲苯溶液(3:1)洗涤串联柱, 收集所有流出物于鸡心瓶中, 并在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。每次加入 5 mL 正己烷在 40 °C 水浴中旋转蒸发, 进行溶剂交换 2 次, 最后用正己烷准确定容至 1 mL, 过 0.22 μm 有机微孔滤膜待测。

2.2.3 仪器条件

根据市场监督管理局通报的不合格信息及市场上蔬菜中农药残留状况的调查^[11-13], 选取其中不合格率较高、检出率较高的农药种类, 共筛选出 10 种常见的风险较高的农药进行检测。10 种农药的保留时间、定性离子和定量离子见表 1。

色谱柱信息: Rtx-5MS, 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 280 °C; 离子源为 EI 源, 温度为 230 °C, 接口温度: 280 °C; 柱温箱升温程序为 40 °C 保持 1 min, 以 30 °C/min 升至 130 °C, 再以 5 °C/min 升至 250 °C, 最后以 10 °C/min 升至 300 °C 保

持 20 min; 载气: He, 柱流量为 1.01 mL/min; 吹扫流量为 5.0 mL/min。

3 结果与分析

3.1 前处理方法的比较

在加标量为 0.05 mg/kg 的条件下, 采用 QuEChERS 以及另外 3 种前处理方法的回收率如表 2 所示, 其中固相萃取前处理(单柱)的乐果和氧乐果在净化过程中, 其氧化同系物在佛罗里硅土上可被吸附, 因此回收率低。使用 QuEChERS 前处理回收率范围为 84.1%~111.7%, 比另 3 种前处理方法更能达到满意的回收效果, 因此建议选择 QuEChERS 法对样品进行前处理。

3.2 前处理的优化

3.2.1 配标溶剂选择

在样品分析中, 基质常对待测物的分析有明显干扰, 影响分析结果的准确性。根据基质成分对目标化合物响应值的不同影响, 基质效应可分为基质增强效应和基质减弱效应。基质效应随不同的农药、不同的基质类型和基质浓度而变化。有很多方法可以用来补偿基质效应, 最常用有效的方法是基质匹配标准溶液^[14-16]。如图 1 为溶剂标的色谱图, 如图 2 为菠菜基质标的色谱图。如图所示, 各个物质在基质标下分离度更好, 相比溶剂标其前沿峰和拖尾峰的影响更小, 故本方法采用空白基质匹配标准溶液作校准曲线来减小基质效应。

表 1 10 种农药的保留时间及特征离子
Table 1 Retention time and target ions of 10 pesticides

| 编号 | 化合物 | CAS 登录号 | 保留时间/min | 定量离子 | 定性离子 1 | 定性离子 2 | 定性离子 3 |
|----|---------|-------------|----------|------|--------|--------|--------|
| 1 | 甲胺磷 | 10265-92-6 | 6.350 | 94 | 95 | 141 | |
| 2 | 氧乐果 | 1113-02-6 | 11.983 | 110 | 156 | 79 | |
| 3 | 灭线磷 | 13194-48-4 | 12.850 | 158 | 168 | 242 | 200 |
| 4 | 甲拌磷 | 298-02-2 | 13.958 | 260 | 121 | 231 | 125 |
| 5 | 乐果 | 60-51-5 | 14.600 | 87 | 93 | 125 | |
| 6 | 二嗪磷 | 333-41-5 | 15.850 | 304 | 137 | 179 | |
| 7 | 甲基对硫磷 | 298-00-0 | 17.808 | 263 | 200 | 233 | 246 |
| 8 | 毒死蜱 | 2921-88-2 | 19.383 | 314 | 258 | 286 | |
| 9 | 腐霉利 | 32809-16-8 | 21.383 | 283 | 285 | 255 | |
| 10 | 苯醚甲环唑-1 | 119446-68-3 | 33.833 | 323 | 325 | 265 | |
| 11 | 苯醚甲环唑-2 | 119446-68-3 | 33.942 | 323 | 265 | 325 | |

表 2 4 种前处理方法的平均回收率
Table 2 Average recovery of 4 kinds of pretreatment

| 编号 | 农药名称 | QuEChERS 前处理回收率/% | 液液萃取前处理回收率/% | 固相萃取前处理(单柱)回收率/% | 固相萃取前处理(双柱)回收率/% |
|----|-------|-------------------|--------------|------------------|------------------|
| 1 | 甲胺磷 | 90.0 | 33.1 | 22.5 | 4.5 |
| 2 | 氧乐果 | 96.8 | 20.3 | 0.0 | 14.0 |
| 3 | 灭线磷 | 94.0 | 68.1 | 112.3 | 94.8 |
| 4 | 甲拌磷 | 84.1 | 71.0 | 105.5 | 91.6 |
| 5 | 乐果 | 111.7 | 80.3 | 0.0 | 72.5 |
| 6 | 二嗪磷 | 95.9 | 71.0 | 119.2 | 100.8 |
| 7 | 甲基对硫磷 | 93.2 | 85.5 | 103.3 | 78.8 |
| 8 | 毒死蜱 | 99.3 | 81.3 | 113.5 | 94.1 |
| 9 | 腐霉利 | 96.2 | 82.1 | 108.0 | 95.5 |
| 10 | 苯醚甲环唑 | 96.7 | 125.0 | 103.1 | 90.4 |

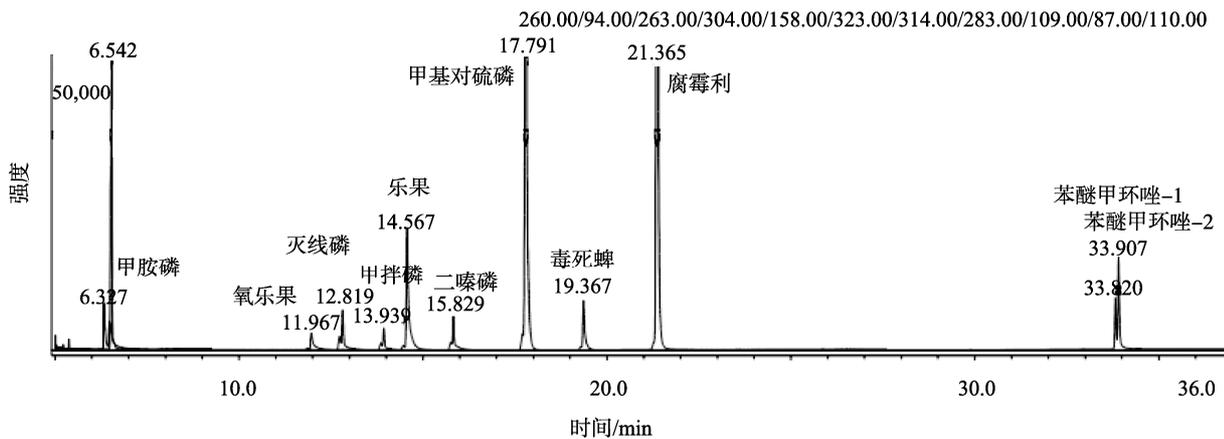


图 1 溶剂标色谱图(1.0 µg/mL)

Fig.1 Solvent standard chromatogram (1.0 µg/mL)

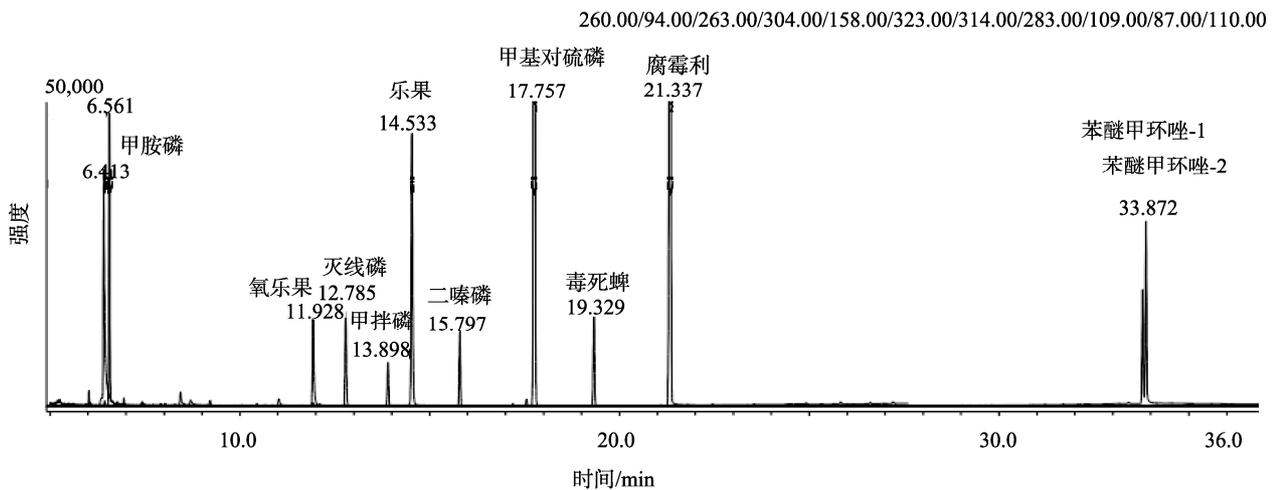


图 2 菠菜基质标色谱图(1.0 µg/mL)

Fig.2 Spinach matrix standard chromatogram (1.0 µg/mL)

3.2.2 净化条件的优化

常用的固体吸附剂有 PSA、GCB 和 C₁₈。C₁₈ 主要是用于吸附油脂等弱极性物质; PSA 材料属于弱阴离子交换吸附剂, 因其硅胶表面键合有极性官能团, 对样品中的一些糖、有机酸、脂肪酸、金属离子和强极性杂质等具有良好的净化效果, 但对色素的净化效果不理想; GCB 材料能有效去除色素, 但对部分的农药组分也有一定的吸附, 过量使用导致部分农药回收率低^[17,18]; 无水硫酸镁用于吸附有机提取液中的水分。所以本研究采用 PSA 和 GCB 的组合为净化剂。

本研究采用正交实验表优化净化剂的用量, 在种蔬菜阴性样品中加入浓度为 0.05 mg/kg 的 10 种农药混合标准溶液, 每组正交实验平行测定 3 次, 回收率取平均值。通过回收率验证 QuEChERS 的净化效果, 详见表 3。将各自 25 组正交实验所得的加标回收率作比较, 结合回收率以及净化粉末的成本, GCB 成本约 PSA 的 5 倍, 在回收率相似的条件选用 GCB 较少用量的使用量以节约成本, 故选用各净化剂的最佳用量组合为 PSA 125 mg、GCB 15 mg。

表 3 正交实验及结果
Table 3 Results of orthogonal experiments

| 试验序号 | PSA/mg | GCB/mg | 回收率范围/% |
|---------|--------|--------|-------------|
| 正交试验 1 | 100 | 15 | 51.0~138.2 |
| 正交试验 2 | 100 | 30 | 44.45~138.9 |
| 正交试验 3 | 100 | 45 | 54.6~136.4 |
| 正交试验 4 | 100 | 60 | 85.5~140.4 |
| 正交试验 5 | 100 | 75 | 55.6~118.1 |
| 正交试验 6 | 125 | 15 | 76.8~117.7 |
| 正交试验 7 | 125 | 30 | 74.0~128.2 |
| 正交试验 8 | 125 | 45 | 65.2~115.6 |
| 正交试验 9 | 125 | 60 | 68.2~111.6 |
| 正交试验 10 | 125 | 75 | 66.6~113.5 |
| 正交试验 11 | 150 | 15 | 75.1~120.4 |
| 正交试验 12 | 150 | 30 | 78.1~117.0 |
| 正交试验 13 | 150 | 45 | 77.2~113.2 |
| 正交试验 14 | 150 | 60 | 73.4~112.2 |
| 正交试验 15 | 150 | 75 | 72.6~99.5 |
| 正交试验 16 | 175 | 15 | 71.4~120.0 |
| 正交试验 17 | 175 | 30 | 63.6~101.8 |
| 正交试验 18 | 175 | 45 | 76.0~105.5 |
| 正交试验 19 | 175 | 60 | 56.4~111.0 |
| 正交试验 20 | 175 | 75 | 72.9~111.5 |
| 正交试验 21 | 200 | 15 | 78.4~116.2 |
| 正交试验 22 | 200 | 30 | 51.4~114.8 |
| 正交试验 23 | 200 | 45 | 59.8~106.9 |
| 正交试验 24 | 200 | 60 | 57.0~108.4 |
| 正交试验 25 | 200 | 75 | 59.1~112.0 |

3.3 方法学验证

3.3.1 方法线性与检出限、定量限

各待测组分在浓度梯度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 μg/mL 的范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 在 0.9978~0.9999 之间, 以 3 倍信噪比对应浓度为方法的检出限(limit of detection, LOD), 以 10 倍信噪比对应浓度为方法的定量限(limit of quantitation, LOQ), 方法的检出限在 0.0001~0.002 mg/kg 之间, 定量限在 0.0001~0.007 mg/kg 之间, 方法灵敏度高。详见表 4。

3.3.2 净化条件的优化

分别取菠菜、菜心、韭菜 3 种阴性样品进行加标实验, 分别添加 0.02、0.05、0.1 mg/kg, 3 个浓度水平, 每个水平平行 6 次实验, 以加标回收率考察方法的准确度, 以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)考察方法的精密密度, 结果见表 5。结果显示, 10 种农药在 3 种基质及 3 个加标水平下的平均回收率为 62.6%~151.2%, 符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[19]中检测方法确认技术要求的回收率范围, RSD 为 0.1%~6.0% ($n=6$), 说明本实验建立的方法可行, 可用于实际样品的检测。

3.3.3 实际样品测定

以建立的方法对 27 份从超市及市场采购的蔬菜进行测定, 检测结果如表 6 所示, 根据 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[20]中规定农药最大残留限量对检测结果进行判定。氧乐果和毒死蜱在 GB 2763-2019 中对应的茄子和菠菜的限量值分别为 0.02 mg/kg 和 0.1 mg/kg, 存在农药超标的现象, 其余有检出的 6 个农药品种未超标。

4 结论

本研究采用 QuEChERS 前处理方法结合气相色谱-质谱联用仪同时检测蔬菜中 10 种高风险农药残留, 优化了前处理过程中的提取方式和净化剂的用量和 10 种农药的质谱参数, 建立了一套可同时测定蔬菜中 10 种常见农药的检测方法。10 种农药在 0.005~1.0 μg/mL 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.997, 方法的检出限为 0.0001~0.002 mg/kg, 方法的定量限为 0.0001~0.007 mg/kg。在 0.02、0.05、0.1 mg/kg 添加水平的回收率为 62.6%~151.2%, 相对标准偏差为 0.1%~6.0% ($n=6$)。本研究建立的 QuEChERS 前处理方法具有提取效率高、有机溶剂用量少、灵敏度高、准确度高和重复性好的优点, 弥补了液液萃取去干扰物质不彻底和固相萃取全处理繁琐的缺陷, 且大大缩短了前处理时间周期, 可以很好地应用于大批量蔬菜样品中多种农药残留分析检测, 为市场监管服务。

表 4 10 种农药的线性关系和定量限
Table 4 Linear relationship and limit of quantitation of 10 kinds of pesticides

| 序号 | 农药名称 | 基质 | 线性方程 | 相关系数 | LOD/(mg/kg) | LOQ/(mg/kg) |
|----|---------|----|---------------------------------|--------|-------------|-------------|
| 1 | 甲胺磷 | 菠菜 | $Y=83479.185630X-1128.307372$ | 0.9995 | 0.0005 | 0.001 |
| | | 菜心 | $Y=60575.305659X-1440.814006$ | 0.9976 | 0.0002 | 0.0008 |
| | | 韭菜 | $Y=70358.973907X-444.281948$ | 0.9992 | 0.0002 | 0.0006 |
| 2 | 氧乐果 | 菠菜 | $Y=39211.113730X+130.749261$ | 0.9992 | 0.002 | 0.007 |
| | | 菜心 | $Y=27136.540365X+194.276707$ | 0.9992 | 0.002 | 0.005 |
| | | 韭菜 | $Y=29722.313314X+30.224713$ | 0.9995 | 0.001 | 0.004 |
| 3 | 灭线磷 | 菠菜 | $Y=37224.978547X-349.764892$ | 0.9993 | 0.0005 | 0.002 |
| | | 菜心 | $Y=36494.436913X-98.872922$ | 0.9998 | 0.001 | 0.004 |
| | | 韭菜 | $Y=37151.900964X-260.152529$ | 0.9994 | 0.0007 | 0.002 |
| 4 | 甲拌磷 | 菠菜 | $Y=17415.672873X-123.849228$ | 0.9991 | 0.001 | 0.004 |
| | | 菜心 | $Y=18064.527620X-92.239754$ | 0.9999 | 0.001 | 0.003 |
| | | 韭菜 | $Y=17962.836674X-138.853850$ | 0.9998 | 0.0004 | 0.002 |
| 5 | 乐果 | 菠菜 | $Y=116323.256408X+228.296310$ | 0.9991 | 0.0004 | 0.001 |
| | | 菜心 | $Y=99779.621258X-697.011597$ | 0.9997 | 0.0009 | 0.003 |
| | | 韭菜 | $Y=105140.393818X+636.207349$ | 0.9992 | 0.001 | 0.005 |
| 6 | 二嗪磷 | 菠菜 | $Y=26329.145795X-249.671300$ | 0.9988 | 0.0006 | 0.002 |
| | | 菜心 | $Y=26561.962320X-143.277886$ | 0.9997 | 0.0003 | 0.0009 |
| | | 韭菜 | $Y=26447.218460X-217.269798$ | 0.9993 | 0.0004 | 0.001 |
| 7 | 甲基对硫磷 | 菠菜 | $Y=534683.448307X-10071.323741$ | 0.9982 | 0.0001 | 0.0001 |
| | | 菜心 | $Y=449155.676485X-5388.700367$ | 0.9991 | 0.0001 | 0.0001 |
| | | 韭菜 | $Y=484612.725224X-10112.364736$ | 0.9976 | 0.0001 | 0.0001 |
| 8 | 毒死蜱 | 菠菜 | $Y=36044.198807X-185.265180$ | 0.9994 | 0.0004 | 0.002 |
| | | 菜心 | $Y=32558.455523X-133.138085$ | 0.9996 | 0.0005 | 0.002 |
| | | 韭菜 | $Y=35109.435273X-335.201633$ | 0.9990 | 0.0005 | 0.005 |
| 9 | 腐霉利 | 菠菜 | $Y=557367.349217X-452.606251$ | 0.9999 | 0.0001 | 0.0002 |
| | | 菜心 | $Y=540727.453510X-1120.868520$ | 0.9999 | 0.0001 | 0.0001 |
| | | 韭菜 | $Y=550158.821099X-3722.073029$ | 0.9994 | 0.0001 | 0.0004 |
| 10 | 苯醚甲环唑-1 | 菠菜 | $Y=39854.450654X-89.943403$ | 0.9999 | 0.0007 | 0.002 |
| | | 菜心 | $Y=29614.717330X-167.917402$ | 0.9997 | 0.002 | 0.005 |
| | | 韭菜 | $Y=34499.758005X-142.349524$ | 0.9989 | 0.0004 | 0.002 |
| 11 | 苯醚甲环唑-2 | 菠菜 | $Y=66738.782485X-198.678827$ | 0.9999 | 0.0007 | 0.002 |
| | | 菜心 | $Y=49623.295414X-255.464493$ | 0.9997 | 0.001 | 0.004 |
| | | 韭菜 | $Y=56944.603206X-400.627408$ | 0.9988 | 0.0004 | 0.002 |

表 5 10 种农药的平均回收率和相对标准偏差($n=6$)
 Table 5 Average recovery and relative standard deviation of 10 kinds of pesticides ($n=6$)

| 编号 | 农药名称 | 基质 | 加标名称 | | | | | |
|----|-------|----|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | | | 0.02 mg/kg | | 0.05 mg/kg | | 0.10 mg/kg | |
| | | | 平均回收率/% | RSD/% | 平均回收率/% | RSD/% | 平均回收率/% | RSD/% |
| 1 | 甲胺磷 | 菠菜 | 66.6 | 3.0 | 77.7 | 0.1 | 82.6 | 0.8 |
| | | 菜心 | 62.6 | 3.0 | 72.9 | 0.6 | 86.6 | 3.2 |
| | | 韭菜 | 115.5 | 3.3 | 88.9 | 0.6 | 80.2 | 1.6 |
| 2 | 氧乐果 | 菠菜 | 77.6 | 5.9 | 93.5 | 1.9 | 90.9 | 1.8 |
| | | 菜心 | 103.6 | 2.7 | 100.9 | 5.3 | 106.0 | 4.1 |
| | | 韭菜 | 77.3 | 1.6 | 81.9 | 3.0 | 92.7 | 0.5 |
| 3 | 灭线磷 | 菠菜 | 96.9 | 5.0 | 105.1 | 1.3 | 106.3 | 3.5 |
| | | 菜心 | 110.4 | 2.1 | 92.4 | 2.0 | 91.3 | 1.4 |
| | | 韭菜 | 78.8 | 3.5 | 87.3 | 3.4 | 87.1 | 3.8 |
| 4 | 甲拌磷 | 菠菜 | 80.9 | 1.5 | 88.3 | 4.1 | 93.6 | 3.3 |
| | | 菜心 | 79.3 | 1.0 | 75.5 | 4.4 | 74.3 | 2.8 |
| | | 韭菜 | 68.6 | 0.7 | 75.7 | 2.7 | 79.7 | 1.4 |
| 5 | 乐果 | 菠菜 | 72.4 | 1.9 | 105.2 | 0.6 | 107.9 | 0.8 |
| | | 菜心 | 70.2 | 2.4 | 76.6 | 2.7 | 82.6 | 0.4 |
| | | 韭菜 | 74.1 | 1.6 | 82.6 | 2.0 | 90.4 | 0.3 |
| 6 | 二嗪磷 | 菠菜 | 102.9 | 0.5 | 106.5 | 2.2 | 106.3 | 3.6 |
| | | 菜心 | 94.8 | 3.4 | 99.4 | 0.2 | 96.8 | 3.7 |
| | | 韭菜 | 77.2 | 3.9 | 90.5 | 1.6 | 91.1 | 3.0 |
| 7 | 甲基对硫磷 | 菠菜 | 104.3 | 4.5 | 96.1 | 0.6 | 104.0 | 3.8 |
| | | 菜心 | 111.7 | 0.2 | 97.0 | 1.2 | 93.2 | 2.3 |
| | | 韭菜 | 87.0 | 1.0 | 83.1 | 0.2 | 85.2 | 6.0 |
| 8 | 毒死蜱 | 菠菜 | 101.8 | 5.2 | 105.2 | 0.4 | 113.9 | 4.3 |
| | | 菜心 | 107.9 | 4.9 | 106.8 | 1.6 | 100.3 | 2.0 |
| | | 韭菜 | 82.67 | 1.1 | 92.8 | 3.2 | 91.1 | 4.2 |
| 9 | 腐霉利 | 菠菜 | 93.8 | 4.8 | 107.1 | 0.7 | 115.7 | 2.3 |
| | | 菜心 | 103.3 | 1.9 | 107.3 | 0.2 | 102.6 | 1.3 |
| | | 韭菜 | 82.7 | 3.2 | 93.8 | 2.2 | 93.8 | 4.2 |
| 10 | 苯醚甲环唑 | 菠菜 | 83.3 | 0.5 | 89.4 | 4.5 | 92.0 | 1.4 |
| | | 菜心 | 151.2 | 1.0 | 110.1 | 1.9 | 100.3 | 1.1 |
| | | 韭菜 | 80.7 | 3.0 | 83.6 | 0.5 | 88.1 | 4.1 |

表 6 市售蔬菜样品测定结果
Table 6 Commercial vegetables sample measurement results

| 编号 | 样品信息 | 检出数量/个 | 农药名称 | 测定值/(mg/kg) |
|----|--------------|--------|-------|-------------|
| 1 | sample01 菠菜 | 1 | 毒死蜱 | 0.0036 |
| 2 | sample02 菠菜 | 0 | | |
| 3 | sample03 黄瓜 | 1 | 苯醚甲环唑 | 0.0025 |
| 4 | sample04 青椒 | 1 | 苯醚甲环唑 | 0.0025 |
| 5 | sample05 豆芽 | 0 | | |
| 6 | sample06 油麦菜 | 0 | | |
| 7 | sample07 茄子 | 1 | 氧乐果 | 0.045 |
| 8 | sample08 韭黄 | 0 | | |
| 9 | sample09 淮山 | 0 | | |
| 10 | sample10 菜心 | 1 | 苯醚甲环唑 | 0.058 |
| 11 | sample11 生菜 | 0 | | |
| 12 | sample12 油麦菜 | 0 | | |
| 13 | sample13 茄子 | 0 | | |
| 14 | sample14 淮山 | 0 | | |
| 15 | sample15 韭菜 | 0 | | |
| 16 | sample16 韭菜 | 0 | | |
| 17 | sample17 小白菜 | 0 | | |
| 18 | sample18 包菜 | 0 | | |
| 19 | sample19 菜心 | 0 | | |
| 20 | sample20 番茄 | 0 | | |
| 21 | sample21 青椒 | 1 | 苯醚甲环唑 | 0.058 |
| 22 | sample22 豆角 | 0 | | |
| 23 | sample23 土豆 | 0 | | |
| 24 | sample24 小白菜 | 0 | | |
| 25 | sample25 包菜 | 0 | | |
| 26 | sample26 芦笋 | 0 | | |
| 27 | sample27 菠菜 | 1 | 毒死蜱 | 1.70 |

参考文献

- [1] 付丽, 王升新, 凌程江, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法测定甘蓝中的 6 种常见农药残留[J]. 化学分析计量, 2018, 27(2): 60-63.
Fu L, Wang SX, Ling CJ, *et al.* Determination of 6 common pesticide residuals in cabbage by GC-MS [J]. Chem Anal Meter, 2018, 27(2): 60-63.
- [2] 蔺丹华, 曹源, 师敬敬, 等. QuEChERS-气相色谱法检测鳞茎类蔬菜中多种有机磷农药残留的方法优化[J]. 现代食品, 2019, (11): 134-136, 140.
Lin DH, Cao Y, Shi JJ, *et al.* Determination of multi-organophosphorus pesticide residues in bulbous vegetables by gas chromatography with QuEChERS [J]. Mod Food, 2019, (11): 134-136, 140.
- [3] Sharma D, Nagpal A, Pakade YB, *et al.* Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review [J]. Talanta, 2010, 82(4): 1077-1089.
- [4] Collimore WA, Bent GA. A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Environ Monitor Assess, 2020, 192(2): s10661-020-8072-1.
- [5] NY/T 761-2008 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[S].
NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].

- [6] GB 23200.8-2016 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[S].
GB 23200.8-2016 National food safety standards-Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [7] 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[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method [S].
- [8] 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].
GB 23200.113-2018 National food safety standards-Determination of 208 pesticides and their metabolite residues in plant-derived food-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [9] 杨志敏, 冯翀, 潘秀丽, 等. 基于 QuEChERS-GC-FPD 法对 5 种蔬菜中 18 种有机磷农药残留基质效应的研究[J]. 中国食品药品监管, 2019, (7): 40-45.
Yang ZM, Feng C, Pan XL, *et al.* Study on the matrix effect of 18 organophosphorus pesticide residues in 5 vegetables based on QuEChERS-GC-FPD [J]. *Form Qual Patient Saf*, 2019, (7): 40-45.
- [10] 焦绍明, 马雪琴, 潘存庆. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)测定蔬菜水果中农药残留前处理方法对比分析[J]. 农业开发与装备, 2019, (7): 94-95.
Jiao SM, Ma XQ, Pan CQ. Comparative analysis of pretreatment methods for determination of pesticide residues in vegetables and fruits by GC-MS/MS [J]. *Agric Dev Equip*, 2019, (7): 94-95.
- [11] 邓皇翼, 申超群, 刘海虹, 等. 广东省农贸市场农药残留风险清单研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1766-1771.
Deng HY, Shen CQ, Liu HH, *et al.* Research on risk residual list of pesticides in farmer's markets of Guangdong province [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1766-1771.
- [12] 熊含鸿, 洪泽淳, 李南, 等. 2017 年广东省示范超市蔬菜中农药残留调查及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 2928-2934.
Xiong HH, Hong ZC, Li L, *et al.* Analysis and risk assessment of pesticide residues in vegetable at model market in Guangdong province in 2017 [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(12): 2928-2934.
- [13] 马楠, 张玉娟, 张志强. QuEChERS-气相色谱-质谱法检测洋葱中 20 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5681-5686.
Ma N, Zhang YJ, Zhang ZQ. Determination of 20 pesticides residues in onions by QuEChERS method coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5681-5686.
- [14] 罗俊霞, 符建伟, 李德瑜, 等. 14 种有机磷农药在 9 种蔬菜中的基质效应研究[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(23): 5858-5862.
Luo JX, Fu JW, Li DY, *et al.* Matrix effect of 14 organophosphorus pesticides in 9 vegetables [J]. *Hubei Agric Sci*, 2013, 52(23): 5858-5862.
- [15] 方海仙, 耿慧春, 梅文泉, 等. 气相色谱法测定农产品中农药残留的基质效应研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3770-3779.
Fang HX, Gen HC, Mei WQ, *et al.* Study on matrix effect of determination of pesticide residues in agricultural products by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 3770-3779.
- [16] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, (1): 98-104.
He LM, Liu XG, Zeng ZL. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, (1): 98-104.
- [17] 沈祥震, 张红霞, 王艳丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法对植物油中农药残留的快速检测[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 125-129.
Shen XZ, Zhang HX, Wang YL, *et al.* Rapid determination of pesticide residues in vegetable oil by qechers gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chin Cere Oil Assoc*, 2019, 34(9): 125-129.
- [18] 陈思敏, 林腾奕, 李星星, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 34 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 507-515.
Chen SM, Lin TY, Li XX, *et al.* Determination of 34 kinds of pesticides residues in tea by QuEChERS combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(2): 507-515.
- [19] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Laboratory quality control specifications-Food physical and chemical testing [S].
- [20] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



罗欣阳, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测与分析。
E-mail: 249209104@qq.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。
E-mail: liangxuxia@126.com