

sample dilution approach [J]. J Chromatogr A, 2018, 1573 (8): 28-41.

[12] 高艺菱,陈萍虹,聂丹丹. 气相色谱-串联质谱双内标法测定茶叶中 53 种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(6): 531-540.

[13] LAIA S C, PILAR R M, MIREIA M S. Determination of 23 organochlorine pesticides in animal feeds by GC-MS/MS after QuEChERS with EMR-lipid clean-up [J]. Anal Methods, 2018, 10: 5171-5180.

[14] 李蓉,储大可,张明杰,等. QuEChERS/HPLC-MS/MS 法测定黄瓜、菜心、葡萄、香蕉中 127 种农药残留 [J]. 分析测试学报, 2015, 34(5): 502-511.

[15] ZHANG Z H, DONG M F, HAO X H, et al. Evaluation of cleanup procedures in pesticide multi-residue analysis with QuEChERS in cinnamon bark [J]. Food Chem, 2018, 276 (10): 140-146.

[16] YANG X, ZHANG H, LIU Y, et al. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS [J]. Food Chem, 2011, 127(1): 855-865.

[17] 李建勋,孙梦园,胡雪艳,等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速测定茶叶中 11 种酰胺类除草剂残留 [J]. 分析测试学报, 2017, 36(11): 1339-1345.

[18] GABRIELI B, MAGALI K, LUCILA C, et al. An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up [J]. Talanta, 2016, 161(8): 40-47.

[19] HOU X, HAN M, DAI X H, et al. A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2013, 138(2/3): 1198-1205.

[20] HAN Y T, SONG L, ZOU N, et al. Multi-residue determination of 171 pesticides in cowpea using modified QuEChERS method with multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction materials [J]. J Chromatogr B, 2016, 1031 (7): 99-108.

[21] 王娇,齐沛沛,刘真真,等. 基于磁纳米材料的土壤中多农药残留高通量分析技术研究 [J]. 分析化学, 2019, 47(2): 262-270.

[22] 李雯婷,苗水,陈铭,等. 液相色谱-串联质谱法同时测定丹参中 139 种农药残留 [J]. 世界中医药, 2019, 14(4): 783-797.

实验技术与方法

大气压气相色谱电离源-串联质谱法测定蔬菜中 23 种农药残留

郁欢欢^{1,2},杨奕²,张晶²,徐慧兰¹,王建武¹

(1.中南大学湘雅公共卫生学院,湖南 长沙 410078; 2.北京市疾病预防控制中心,北京 100013)

摘要:目的 建立蔬菜中 23 种农药的大气压气相色谱电离源-串联质谱检测方法。方法 采用丙酮提取蔬菜样品中的目标农药,多壁碳纳米管为净化材料,经 DB-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm,0.25 μm) 分离,结合大气压气相色谱电离源技术,正离子多反应监测 (MRM) 模式进行检测,外标标准曲线法定量。结果 23 种农药在 0.01~20 μg/L 范围内线性良好,相关系数 (R^2) 均大于 0.99,在蔬菜基质中 23 种农药的方法检出限和定量限分别为 0.02~0.40 和 0.05~1.25 μg/kg,回收率为 66.7%~110.7%,相对标准偏差 (RSD) ≤14.8%。结论 本方法具有良好的灵敏度、重现性和特异性,适用于蔬菜中多种农药残留的快速检测。

关键词:农药残留;蔬菜;大气压气相色谱电离源

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2020)01-0031-08

DOI:10.13590/j.cjfh.2020.01.006

Determination of 23 pesticide residues in vegetable by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry

YU Huanhuan^{1,2}, YANG Yi², ZHANG Jing², XU Huilan¹, WANG Jianwu¹

(1. Xiangya Public Health College, Central South University, Hunan Changsha 410078, China;

2. Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

收稿日期:2019-12-20

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1601600)

作者简介:郁欢欢 女 硕士生 研究方向为食品安全检测 E-mail: yuhuan@csu.edu.cn

通信作者:王建武 男 副教授 研究方向为食品安全检测 E-mail: jianwu_wang@csu.edu.cn

Abstract: Objective To develop a method for the determination of 23 pesticides in vegetables by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry (APGC-MS/MS). **Methods** Acetone was used to extract target compounds in vegetable samples, while multi-walled carbon nanotubes was used as purifying material. The extracts were separated by DB-5MS column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm). APGC-MS/MS was operated in positive ion multiple reaction monitoring mode (MRM) for pesticides detection. External standard calibration method was used for quantification. **Results** The 23 pesticides showed good linearity in the range of 0.01-20 μg/L, with correlation coefficient (R^2) above 0.99. The detection limits and quantification limits of 23 pesticide residues in vegetable substrates were 0.02-0.40 and 0.05-1.25 μg/kg, respectively. The recoveries were between 66.7%-110.7% with relative standard deviation (RSD) ≤14.8%. **Conclusion** The method had high sensitivity, reproductivity and specificity and was suitable for rapid detection of multiple pesticide residues in vegetables.

Key words: Pesticide residues; vegetables; atmospheric pressure gas chromatography

农药残留问题是最受关注的食品安全问题之一,世界主要国家和组织都规定了多种农药的最大残留限量以保护消费者健康^[1-2]。为了监控蔬菜中的农药残留情况,近年来,科技工作者开发了许多高灵敏度的分析方法,主要有气相色谱-串联质谱(GC-MS)法^[3-5]和高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS)法^[6-7]。前者主要适用于极性较低且具有一定挥发性的农药,但是常规的GC-MS使用电子轰击电离源(EI),这种硬电离方式较难获得分子离子峰,通常会导导致部分目标物灵敏度较低。大气压气相色谱电离源(APGC)作为一种新型离子源技术,因其软电离的特性可获得高丰度的分子离子峰,从而增强检测的灵敏度和选择性,同时也拓宽了气相色谱的应用范围。CHENG等^[8]利用APGC-四级杆飞行时间-串联质谱(APGC-Q-TOF-MS)技术分析了蔬菜和水果中的14种有机磷类农药,发现与EI比较,APGC的灵敏度提高了1.0~8.2倍。FANG等^[9]利用APGC-MS/MS分析了人血清中9种有机氯农药,比较了不同离子源之间的灵敏度,其中5种有机氯农药用APGC-MS/MS离子源检测的灵敏度是GC-MS/MS的500倍左右。尽管如此,APGC在食品中农药残留检测的应用相对较少。

目前蔬菜中农药残留检测的样品前处理方法运用较多的是QuEChERS净化技术,多数采用乙二胺-N-丙基硅胶(PSA)联合石墨化碳黑(GCB)和C18等净化材料^[10-12]。其中PSA主要用于去除有机酸类杂质,而石墨化碳黑的作用主要是去除色素。多壁碳纳米管(MWCNTs)作为近年兴起的新型材料,具有较大的比表面积和超强的吸附能力,可用于去除蔬菜中的色素和部分疏水性杂质。有研究^[13-16]表明,以MWCNTs作为净化吸附材料,能有效净化蔬菜、水果样品,达到良好的农药残留检测效果。本试验将MWCNTs净化和APGC-MS/MS技术相结合,选取23种常见的有机磷类、拟除虫菊酯

类、三嗪类、酰胺类等农药为研究对象,建立简单、快速、准确、灵敏的蔬菜中农药多残留检测方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

7890A-7693 气相色谱仪(美国 Agilent), Xevo TQ-XS 质谱仪(配备 APGC,英国 Waters),冷冻离心机,涡旋混匀器。

氯苯胺灵(CAS: 101-21-3)和特丁净(CAS: 886-50-0)标准品纯度均大于98%,西玛津(CAS: 122-34-9)、莠去津(CAS: 1912-24-9)、杀螟腈(CAS: 2636-26-2)、炔苯酰草胺(CAS: 23950-58-5)、克草胺(CAS: 50563-36-5)、敌杀磷(CAS: 78-34-2)、倍硫磷(CAS: 55-38-9)、乙烯菌核利(CAS: 50471-44-8)、三唑酮(CAS: 43121-43-3)、杀螨酯(CAS: 80-33-1)、克线磷(CAS: 22224-92-6)、三唑磷(CAS: 24017-47-8)、异菌脲(CAS: 36734-19-7)、哒嗪硫磷(CAS: 119-12-0)、苯醚菊酯(CAS: 26002-80-2)、醚菊酯(CAS: 80844-07-1)、乙硫磷(CAS: 563-12-2)、硫丹(CAS: 959-98-8)、环氟菌胺(CAS: 180409-60-3)、氟酯菊酯(CAS: 101007-06-1)、氟氯氰菊酯(CAS: 68359-37-5)标准溶液浓度均为100 μg/ml,所有标准品均购自北京百灵威科技有限公司。MWCNTs(南京先丰纳米有限公司),DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm,美国安捷伦),氯化钠和无水硫酸镁为分析纯,丙酮、乙腈、正己烷为色谱纯。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

标准储备液:分别称取氯苯胺灵、特丁净标准品10.0 mg于10 ml容量瓶中,丙酮溶解并定容至刻度,配制成质量浓度为1 mg/ml的标准储备液,-20℃保存。其余21种农药均以浓度为100 mg/L的标准溶液作为标准储备液,-20℃保存。

标准应用溶液:分别移取一定量标准储备液,

丙酮稀释后配制成浓度为 500 和 0.01~20 μg/L 的标准应用溶液。

1.2.2 样品前处理

准确称取 2 g 均质蔬菜样品于 15 ml 离心管中,加入 5 ml 丙酮涡旋 30 s,再加入 0.5 g 氯化钠和 2 g 无水硫酸镁涡旋 30 s,5 000 r/min 离心 10 min(离心半径 13.5 cm),将上清液转移至另一 15 ml 离心管并用丙酮定容至 5 ml,涡旋混匀。转移 1 ml 上清液至含有 10 mg MWCNTs 和 150 mg 无水硫酸镁的 2 ml 离心管中,涡旋 30 s 后静置 30 s,10 000 r/min 离心 10 min(离心半径 6.8 cm),取上清液直接上机分析。

表 1 23 种农药质谱采集参数
Table 1 MRM conditions of 23 pesticides

分类	化合物	保留时间/min	母离子/(<i>m/z</i>)	子离子/(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能量/V
氨基甲酸酯类	氯苯胺灵	10.45	172	126,154 ^a	40	20,10
	西玛津	11.29	202	124,132 ^a	30	20,20
三嗪类	莠去津	11.37	216	132,174 ^a	10	30,20
	特丁净	13.24	242	138,186 ^a	40	30,20
有机磷类	杀螟腈	11.63	244	125 ^a ,134	5	30,30
	敌杀磷	11.52	271	97 ^a ,125	20	30,10
	倍硫磷	13.63	279	169,247 ^a	20	30,10
	克线磷	15.17	304	202,217 ^a	40	30,20
	三唑磷	16.54	314	119,162 ^a	30	50,30
	哒嗪硫磷	17.64	341	189 ^a ,205	30	30,30
	乙硫磷	16.25	385	125,143 ^a	5	20,30
	杀螨酯	15.27	303	128,159 ^a	5	30,10
	硫丹	15.04	405	251,323 ^a	5	20,10
	炔苯酰草胺	11.70	256	145,190 ^a	30	30,10
酰胺类	克草胺	12.53	256	148,224 ^a	30	40,20
酰亚胺类	乙烯菌核利	12.72	286	172,242 ^a	5	20,10
	异菌脲	17.67	330	174,245 ^a	30	30,10
三唑类	三唑酮	13.77	294	129,197 ^a	40	20,10
拟除虫菊酯类	苯醚菊酯	18.26,18.37	351	183 ^a ,305	30	20,10
	醚菊酯	20.76	359	161,183 ^a	10	20,20
	氟酯菊酯	18.99,19.19	428	260,401 ^a	10	20,20
	氟氯菊酯	20.12,20.23,20.28,20.33	434	127,191 ^a	30	30,10
新型杀菌剂	环氟菌胺	15.79	413	203,295 ^a	40	40,10

注:“^a”为定量离子

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

分别用浓度为 500 μg/L 的 23 种农药标准应用液进行一级质谱和二级质谱扫描,优化目标物的母离子、特征碎片离子及其碰撞能量。根据优化好的质谱条件(表 1),将 23 种农药的标准应用液(5 μg/L)进行 APGC-MS/MS 检测,调整程序升温条件,使各组分尽可能得到良好分离。23 种农药组分的色谱图见图 1。

2.2 样品前处理方法的优化

2.2.1 提取条件的优化

食品中农药残留检测通常采用的提取剂有正

1.2.3 仪器条件

色谱:色谱柱 DB-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm);进样口温度 280℃;升温程序:初始温度 70℃保持 1 min,以 15℃/min 升温至 150℃,再以 10℃/min 升温至 300℃并保持 3 min;载气(氦气,纯度大于 99.999%)流速 2 ml/min;辅助气(氮气,纯度大于 99.999%)流速 250 L/h;毛细管柱不分流进样,进样量 1 μl。

质谱:离子源温度为 150℃;传输温度 310℃;碰撞气流速 250 L/h;电晕针电流 3.5 μA;多反应监测(MRM);23 种农药的保留时间、离子信息、锥孔电压和碰撞能量等质谱采集参数见表 1。

己烷、丙酮和乙腈等。本试验在 2 g 空白菠菜基质中添加 100 μl 浓度为 100 μg/L 的农药标准应用溶液和 5 ml 正己烷、丙酮、乙腈提取剂溶液,提取液不经后续样品净化过程直接上机分析,考察了正己烷、丙酮、乙腈三种有机溶剂单次提取的效率。提取效率为加标提取液的目标物峰面积与相同浓度的标准应用溶液峰面积之比,以百分数表示。结果如图 2 所示,23 种农药中氯苯胺灵、西玛津、特丁净、三唑酮、三唑磷、异菌脲、哒嗪硫磷在正己烷中提取效率低于 40%,而丙酮和乙腈作为提取溶剂时,上述 7 种农药中除氯苯胺灵以外的 6 种农药的提取效率均高于正己烷的提取效率。但是,乙腈对氯苯胺灵和异菌脲的提取效率分别仅为 38%

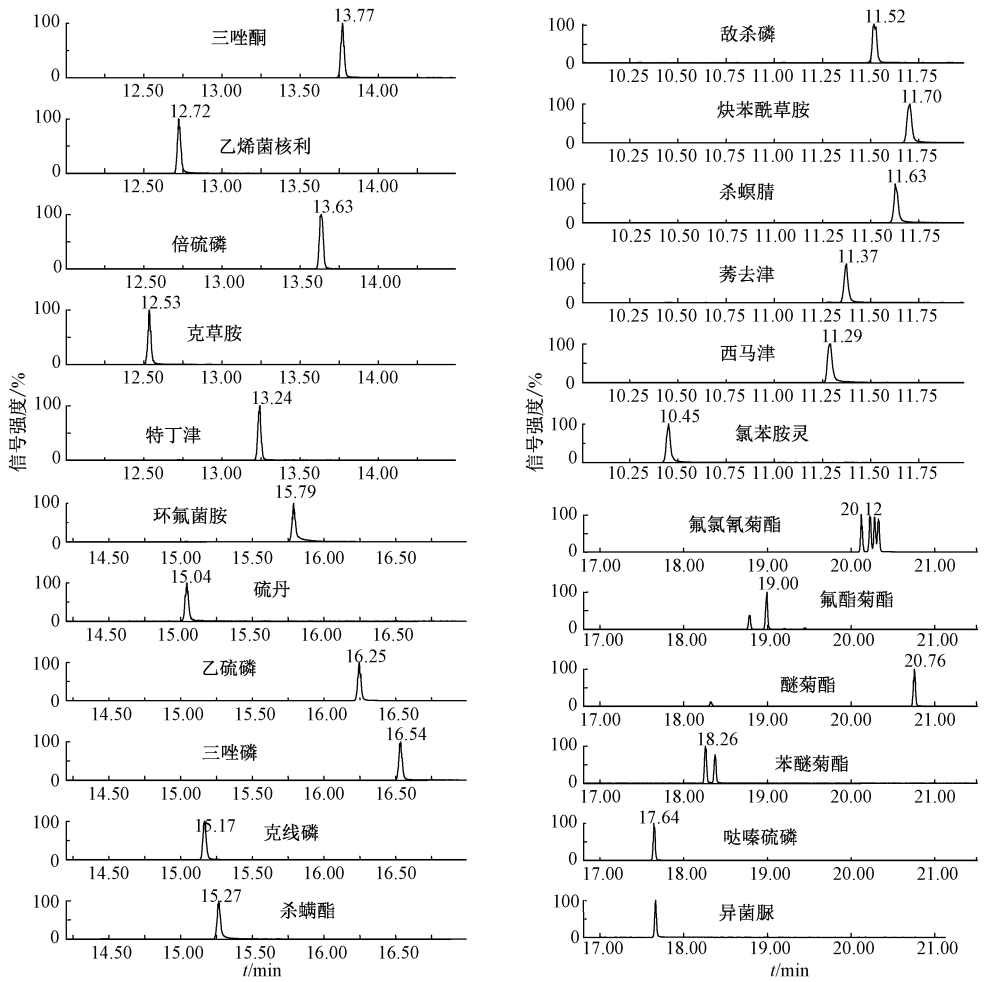


图 1 23 种农药的色谱图
Figure 1 Chromatogram of 23 pesticides

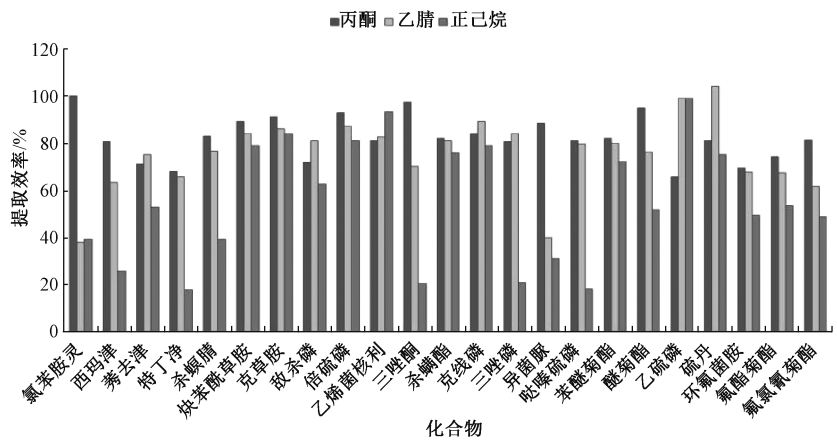


图 2 不同提取溶剂对菠菜中 23 种农药的提取效率
Figure 2 Extraction efficiency of 23 pesticides in spinach using different extraction solvents

和 40%,明显低于其在丙酮中的提取效率 (100% 和 89%)。当丙酮作为提取溶剂时,除乙硫磷 (66%)、特丁津 (68%)、莠去津 (71%)、敌杀磷 (72%)、环氟菌胺 (70%) 和氟酯菊酯 (74%) 外,其余农药的提取效率均在 80% 以上,因此本试验采用丙酮作为提取剂。

2.2.2 净化条件的优化

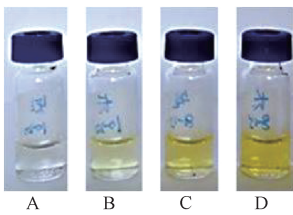
蔬菜中含有大量的叶绿素、叶黄素、胡萝卜素

等天然色素,不仅会影响被测化合物的峰形产生基质干扰,也会影响仪器的使用寿命,因此有效地去除天然色素是蔬菜中农药残留检测重要环节。MWCNTs 是由多层碳原子管壁所构成具有中空管状结构的纳米材料,因高比表面积而具有高吸附能力,因此越来越多的应用于食品样品前处理。MWCNTs 的吸附原理与石墨化碳黑类似,通过其结

构中的高度离域的大 π 键与被吸附物质中 π 键形成 π - π 非共价键结合而起到净化作用^[17]。叶绿素为卟啉化合物,分子中含有多个共轭双键,因此可以与 MWCNTs 结构中的大 π 键形成 π - π 非共价键从而发生吸附。

MWCNTs 的直径和长度决定了比表面积的大小,而比表面积直接影响吸附性能,因此,本试验在比较了不同长度(0.5~2 和 10~30 μm)、不同直径(8~15 和 10~20 nm)的 MWCNTs 对于菠菜提取液中色素的吸附效果,在 1 ml 空白菠菜提取液中加入 10 mg 不同型号的 MWCNTs,从图 3 可以看出同一直径的长度为 0.5~2 μm 的 MWCNTs 净化后的提取液颜色要比长度为 10~30 μm 的 MWCNTs 净化后的提取液颜色更浅,表明 MWCNTs 的长度影响了对于色素的吸附能力,短 MWCNTs 对于色素的吸附能力优于长 MWCNTs,与文献报道^[18]一致。此外,直径为 10~20 nm 的净化效果明显优于 8~15 nm 的 MWCNTs,因此本试验选择直径为 10~20 nm、长度为 0.5~2 μm 的 MWCNTs 作为净化材料。

尽管 MWCNTs 对色素具有良好的净化效果,但是由于其净化原理为非特异性物理吸附,因此在吸附植物色素的同时也可能吸附目标化合物,从而影



注:A:直径为 10~20 nm,长度为 0.5~2 μm ;B:直径为 10~20 nm,长度为 10~30 μm ;C:直径为 8~15 nm,长度为 0.5~2 μm ;D:直径为 8~15 nm,长度为 10~30 μm

图 3 不同型号 MWCNTs 对菠菜提取液的净化效果

Figure 3 Purification effect by different kind of MWCNTs

响回收率。在 1 ml 空白菠菜基质提取液中添加 50 μl 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的 23 种农药标准应用溶液,再分别加入 10、15、20、25 mg 的 MWCNTs 和 150 mg 无水硫酸镁,涡旋 30 s 后静置 30 s,10 000 r/min 离心 10 min(离心半径 6.8 cm),取上清液测定农药的含量,考察 MWCNTs 用量对菠菜中农药的回收率影响。如图 4 所示,乙烯菌核利、莠去津的回收率没有明显变化,但是其余 21 种农药的回收率随着 MWCNTs 用量的增加均有不同程度的降低。综合考虑 MWCNTs 对色素的去除效果和目标农药的非特异性吸附影响,本试验选择 MWCNTs 的用量为 10 mg。

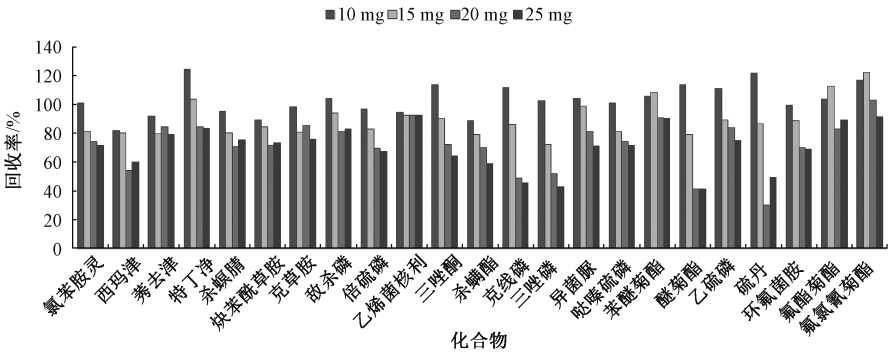


图 4 不同 MWCNTs 用量时菠菜中 23 种农药的回收率

Figure 4 Recoveries of 23 pesticides in spinach purified by different amount of MWCNTs

除色素外,蔬菜中大量的有机酸也会干扰目标农药的检测产生一定的基质效应,QuEChERS 净化时加入 PSA 可以有效去除有机酸的干扰,从而降低基质效应^[11]。有文献^[19-20]认为,MWCNTs 对有机酸也有一定的吸附效果,尤其是对含有芳香环的有机酸类具有良好的吸附净化效果,因此本试验进一步考察了联合使用 10 mg MWCNTs 和 50 mg PSA 的基质效应(用空白菠菜基质标准溶液的峰面积与相同浓度的纯标准应用溶液的峰面积比值表示)。从图 5 可以看出,与单独使用 MWCNTs 比较,使用 MWCNTs+PSA 的基质效应没有明显的差异。从试验结果可以看出,MWCNTs 可以起到很好的净化效果,不需要再添加 PSA。考虑到快速、简便、经济的

原则,本试验最终仅使用 10 mg MWCNTs 作为改良 QuEChERS 方法样品前处理的净化填料。

2.3 方法学评价与确证

2.3.1 线性关系、检出限(LOD)和定量限(LOQ)

将浓度为 0.01~20 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液上机分析,以定量离子的峰面积(Y)对相应的浓度(X , $\mu\text{g/L}$)作图,线性方程见表 2。结果表明,所有目标化合物在 0.01~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2)均大于 0.99。将标准应用溶液逐级稀释进样,直到目标化合物的信噪比为 10 和 3,获得目标化合物的仪器的 LOQ(0.005~0.150 $\mu\text{g/L}$)和 LOD(0.002~0.045 $\mu\text{g/L}$);在空白菠菜基质样品中进行低浓度加标试验,直到目标化合物浓度添加量

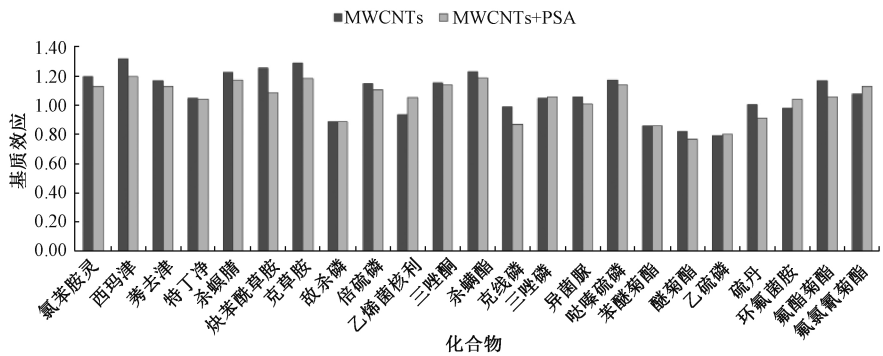


图 5 净化填料对基质效应的影响

Figure 5 Effect of purification of filler on matrix effect

表 3 23 种农药的线性方程、 R^2 、LOD 和 LOQ

化合物	线性方程	R^2	仪器灵敏度/($\mu\text{g/L}$)		方法灵敏度/($\mu\text{g/kg}$)	
			LOD	LOQ	LOD	LOQ
氯苯胺灵	$Y=21387.9X-420.6$	0.994 2	0.006	0.020	0.05	0.15
西玛津	$Y=10085.3X-356.5$	0.991 2	0.009	0.030	0.10	0.25
莠去津	$Y=15450.9X-511.7$	0.991 7	0.003	0.010	0.05	0.15
特丁净	$Y=30634.9X-103.525$	0.992 9	0.006	0.020	0.05	0.15
杀螟腈	$Y=9061.8X-291.6$	0.993 6	0.012	0.040	0.10	0.25
炔苯酰草胺	$Y=20327.1X-217.71$	0.994 1	0.002	0.005	0.02	0.05
克草胺	$Y=36607.0X-220.3$	0.994 8	0.003	0.010	0.02	0.05
敌杀磷	$Y=6557.9X-201.5$	0.994 2	0.018	0.060	0.08	0.25
倍硫磷	$Y=17096.9X-706.2$	0.991 2	0.003	0.010	0.05	0.15
乙烯菌核利	$Y=18543.7X-670.9$	0.992 0	0.003	0.010	0.05	0.15
三唑酮	$Y=21889.4X-686.5$	0.995 4	0.003	0.010	0.02	0.05
杀螨酯	$Y=8424.8X-360.0$	0.993 8	0.015	0.050	0.08	0.25
克线磷	$Y=39115.1X-188.5$	0.990 3	0.003	0.010	0.05	0.15
三唑磷	$Y=82237.1X-417.8$	0.991 7	0.002	0.005	0.05	0.15
异菌脲	$Y=6279.6X-315.2$	0.993 0	0.030	0.100	0.23	0.75
哒嗪硫磷	$Y=14084.1X-359.9$	0.994 8	0.006	0.020	0.08	0.25
苯醚菊酯	$Y=9871.6X-269.1$	0.995 8	0.018	0.006	0.10	0.30
醚菊酯	$Y=17326.6X+81.6$	0.993 0	0.009	0.030	0.05	0.15
乙硫磷	$Y=3964.6X-47.3$	0.997 8	0.015	0.050	0.08	0.25
硫丹	$Y=1431.9X-62.9$	0.995 0	0.045	0.150	0.40	1.25
环氟菌胺	$Y=28424.5X-105.5$	0.994 2	0.009	0.030	0.05	0.15
氟酯菊酯	$Y=1999.6X-95.3$	0.991 3	0.006	0.020	0.08	0.25
氟氯氰菊酯	$Y=13095X-117.2$	0.991 7	0.006	0.020	0.10	0.30

至信噪比为 10 和 3,获得方法的 LOQ(0.05~1.25 $\mu\text{g/kg}$)和 LOD(0.02~0.40 $\mu\text{g/kg}$)。在蔬菜基质中所有目标化合物在 0.05~20 $\mu\text{g/kg}$ 具有良好的线性关系, R^2 均大于 0.99。

本试验参考 GB 23200.13—2016《食品安全国家标准 茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法》^[21] 和 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》^[22] 的仪器方法,比较了 APGC-MS/MS、LC-ESI-MS/MS、GC-MS/MS 三种不同的电离源质

谱检测 23 种农药的灵敏度。结果发现敌杀磷和氟酯菊酯用 LC-ESI-MS/MS 检测不出峰,推测由于分子中缺乏易电离的电荷中心,在 ESI 源中较难电离,除硫丹外其余 20 种农药的 LOD 均比 APGC-MS/MS 高,其中氯苯胺灵、异菌脲、环氟菌胺、倍硫磷、杀螟腈和三唑磷 LC-ESI-MS/MS 的 LOD 分别比 APGC-MS/MS 高 1 000 倍、130 倍、370 倍、190 倍、45 倍和 64 倍。氟酯菊酯、苯醚菊酯 GC-MS/MS 的仪器 LOD 分别比 APGC-MS/MS 高 29 倍和 290 倍,见表 4。由此可见,APGC-MS/MS 更适于本试验的 23 种农药。

表 4 23 种农药在三种电离源质谱条件下的 LOD(μg/L)

化合物	spectrometry method		
	APGC-MS/MS	LC-ESI-MS/MS	GC-MS/MS
氯苯胺灵	0.05	50.00	0.20
西玛津	0.10	1.65	0.65
莠去津	0.05	1.40	0.23
特丁净	0.05	2.00	0.13
杀螟腈	0.10	4.50	0.13
炔苯酰草胺	0.02	1.80	0.13
克草胺	0.02	2.50	0.08
敌杀磷	0.08	—	0.13
倍硫磷	0.05	9.50	0.60
乙烯菌核利	0.05	3.50	0.03
三唑酮	0.02	1.20	0.65
杀螨酯	0.08	1.80	0.10
克线磷	0.05	1.20	0.08
三唑磷	0.05	3.20	0.18
异菌脲	0.23	30.00	0.63
啶嗪硫磷	0.08	1.00	0.05
苯醚菊酯	0.10	2.50	29.00
醚菊酯	0.05	2.20	0.35
乙硫磷	0.08	2.00	0.65
硫丹	0.40	1.80	0.08
环氟菌胺	0.05	18.50	0.03
氟酯菊酯	0.08	—	2.30
氟氯氰菊酯	0.10	1.50	0.13

注：—表示未检出

2.3.2 回收率和精密度

从市场采集多份蔬菜样品,用建立的方法筛选未检出 23 种目标化合物的菠菜、西红柿、土豆样品作为空白基质,分别加入低、中、高三个水平的标准应用溶液,使得目标化合物的添加水平分别为 LOQ 的 1 倍、2 倍和 10 倍。每个浓度水平设 6 个平行,计算各目标化合物的回收率,即加标样品经外标标准曲线计算所得的浓度与实际加标水平的比值。菠菜中目标农药的回收率见表 5,所有目标农药的回收率为 66.7%~110.7%,相对标准偏差(*RSD*)均≤14.8%,满足蔬菜农药残留分析的需求。

2.3.3 基质效应

由于不同蔬菜基质不同,因此可能呈现不同的基质效应。本试验选取具有代表性的叶类蔬菜菠菜、茄果类蔬菜西红柿以及根茎类蔬菜土豆,对待测物的基质效应做进一步评价。结果表明对于菠菜、西红柿和土豆三种基质,所有目标农药的基质效应均在 0.75~1.32 之间,见表 6,表明本方法抗基质干扰能力较强,具有良好的适用性。

2.4 实际样品检测

采用本试验建立的方法对市售的 74 份蔬菜样品进行农药残留检测,其中氯苯胺灵、西玛津、莠去津、杀螟腈、倍硫磷、三唑酮、杀螨酯、异菌脲、苯醚菊酯、醚菊酯、硫丹和氟氯氰菊酯共 12 种农药

表 5 菠菜中三个添加水平下 23 种农药在的回收率及精密度(*n*=6)

化合物	Recovery and precision of three levels of pesticides in spinach					
	低浓度水平		中浓度水平		高浓度水平	
	回收率 /%	<i>RSD</i> /%	回收率 /%	<i>RSD</i> /%	回收率 /%	<i>RSD</i> /%
氯苯胺灵	106.6	2.5	98.9	11.2	96.6	7.3
西玛津	103.2	1.7	96.8	2.9	102.6	4.4
莠去津	87.1	7.5	101.2	9.4	97.7	4.0
特丁净	75.1	0.4	106.1	13.4	93.3	4.3
杀螟腈	95.3	8.9	109.3	1.3	102.9	0.4
炔苯酰草胺	92.5	5.5	94.0	4.7	103.5	12.6
克草胺	78.7	5.0	97.5	3.8	107.5	14.8
敌杀磷	82.2	2.3	84.1	1.4	110.7	6.8
倍硫磷	103.4	1.8	101.7	0.9	87.5	1.1
乙烯菌核利	72.7	3.4	92.5	7.5	96.6	0.9
三唑酮	101.8	8.7	104.1	9.8	101.4	12.2
杀螨酯	95.6	2.4	99.4	0.7	99.8	8.6
克线磷	88.8	12.0	95.4	4.2	100.9	10.4
三唑磷	78.1	0.4	104.0	12.9	81.5	5.4
异菌脲	100.4	3.7	102.3	6.0	96.0	13.0
啶嗪硫磷	74.6	6.1	93.2	6.0	82.2	3.0
苯醚菊酯	73.8	10.0	87.3	9.2	93.0	6.6
醚菊酯	90.9	9.6	88.7	6.0	91.4	13.0
乙硫磷	66.7	10.6	87.3	6.7	74.9	6.1
硫丹	80.6	1.6	97.0	4.9	81.7	3.6
环氟菌胺	77.9	7.4	101.0	7.5	104.4	8.8
氟酯菊酯	91.6	6.6	88.6	9.7	81.6	11.4
氟氯氰菊酯	92.2	8.7	103.7	8.1	96.2	13.4

表 6 三种蔬菜基质中目标化合物的基质效应

化合物	Matrix effects of target compounds in three vegetable matrices		
	菠菜	西红柿	土豆
氯苯胺灵	1.20	1.03	0.83
西玛津	1.32	1.06	0.89
莠去津	1.17	1.12	0.96
特丁净	0.83	1.02	0.92
杀螟腈	1.23	1.17	0.97
炔苯酰草胺	1.26	1.15	0.83
克草胺	1.29	1.07	0.90
敌杀磷	0.89	0.86	0.81
倍硫磷	1.15	1.02	0.92
乙烯菌核利	0.94	0.99	0.84
三唑酮	1.16	1.11	0.75
杀螨酯	1.23	1.00	0.86
克线磷	0.99	1.05	0.79
三唑磷	1.05	1.01	1.02
异菌脲	1.06	1.15	0.94
啶嗪硫磷	1.17	1.00	0.88
苯醚菊酯	0.86	0.80	0.88
醚菊酯	0.82	0.86	0.78
乙硫磷	0.79	0.87	0.90
硫丹	1.01	0.84	0.83
环氟菌胺	0.98	0.93	0.86
氟酯菊酯	1.17	1.11	0.81
氟氯氰菊酯	1.08	1.02	0.78

被检出,检出率为 1.4%~29.7%,检出浓度在 0.003~2.460 mg/kg 之间,其中莠去津和异菌脲的检出率

最高,均为29.7%(22/74)。1份豆荚样品中异菌脲残留量为2.46 mg/kg,是本次检测所得的最高浓度。对于蔬菜样品,我国GB 2763—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[23]仅规定黄瓜和番茄中异菌脲的最大残留限量分别为5和2 mg/kg,没有豆类样品的相关规定,但是欧盟EC 396/2005指令^[24]规定了豌豆及豆荚中异菌脲的最大残留限量为2 mg/kg,因此该样品中异菌脲的残留量超过了欧盟的最大残留限量标准,存在潜在的食品安全风险。

3 小结

本试验采用了改良的QuEChERS技术,利用MWCNTs对蔬菜样品进行净化,APGC-MS/MS检测,建立了简单、高效、灵敏的蔬菜中23种农药残留的分析方法。APGC技术的使用提高了方法的灵敏度,同时,利用MWCNTs的大比表面积和超强吸附性能,用少量的净化材料即可实现复杂蔬菜基质样品的净化,实现了蔬菜中多种农药残留的快速定量分析。该方法回收率和灵敏度高、重现性好、结果稳定可靠,适用于蔬菜中农药残留检测分析。

参考文献

[1] 文一. 有机磷农药的联合毒性及其毒理学机理研究[D]. 北京:中国农业科学院,2008.

[2] 黄婷,易吉平,曾明. 农药除草剂雄性生殖毒性研究进展[J]. 实用预防医学,2015,22(4):508-510.

[3] KHAN Z, KAMBLE N, BHONGALE A, et al. Analysis of pesticide residues in tuber crops using pressurised liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2018, 241(2):250-257.

[4] AHAMMED S T P, GIRAME R, UTTURE S, et al. Optimization of multi-residue method for targeted screening and quantitation of 243 pesticide residues in cardamom (*Elettaria cardamomum*) by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) analysis[J]. Chemosphere, 2018, 193(2):447-453.

[5] 孙梦园,石志红,李建勋,等.分散固相萃取-分散液微萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定茶叶中7种拟除虫菊酯类农药残留[J].分析测试学报,2017,36(5):595-600.

[6] ALGHARIBEH G R, ALFARARJEH M S. Pesticide residues in fruits and vegetables in Jordan using liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Food Additives and Contaminants Part B,2019,12(1):65-73.

[7] 林海,邵金良,刘兴,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.

[8] CHENG Z P, DONG F S, XU J, et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2017,231(9):365-373.

[9] FANG J, ZHAN H Z, ZHANG Y H, et al. Performance of atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of organochlorine pesticides in human serum[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(18):4185-4191.

[10] NANTIA E A, MORENO-GONZALEZ D, MANFO F P T, et al. QuEChERS-based method for the determination of carbamate residues in aromatic herbs by UHPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2017, 216(2):334-341.

[11] MACHADO I, GEREZ N, PISTON M, et al. Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC-MS and LC-MS/MS using the same QuEChERS procedure[J]. Food Chemistry, 2017, 227(7):227-236.

[12] FERREIRA J A, FERREIRA J M, TALAMIN V, et al. Determination of pesticides in coconut (*Cocos nucifera* Linn.) water and pulp using modified QuEChERS and LC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2016, 213(12):616-624.

[13] 赵海香,贾艳霞,丁明玉,等.多壁碳纳米管固相萃取净化气相色谱法分析蔬菜中有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J].色谱,2011,29(5):443-449.

[14] 李杨梅,杨敏,谭伟,等.多壁碳纳米管固相萃取-气相色谱法检测蔬菜中毒死蜱、丙溴磷和三唑磷农药残留[J].食品工业科技,2014,35(19):316-320.

[15] WU Y L, CHEN R X, ZHU Y, et al. Simultaneous determination of sixteen amide fungicides in vegetables and fruits by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2015, 989(5):11-20.

[16] FANG G, MIN G, HE J, et al. Multiwalled carbon nanotubes as matrix solid-phase dispersion extraction absorbents to determine 31 pesticides in agriculture samples by gas chromatography-mass spectrometry[J].Journal of Agricultural & Food Chemistry,2009, 57(8):3040-3045.

[17] 丁明玉,王宗花,郑睿.多壁碳纳米管固相萃取填料对芳香化合物的吸附机理研究[J].分析试验室,2010,29(1):18-20.

[18] 赵鹏跃.基于多壁碳纳米管的农药多残留前处理方法的开发与应用[D].北京:中国农业大学,2015.

[19] 王家宏,毕丽娟,马宏瑞,等.多壁碳纳米管对水中腐殖酸的吸附行为研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2012, 30(4):12-15.

[20] 贺金梅,黄一峰,黄玉东,等.多壁碳纳米管对有机物的吸附研究[J].化学与粘合,2010,32(1):1-4.

[21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 茶叶中448种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法;GB 23200.13—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.

[22] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局. 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;GB 23200.113—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.

[23] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量;GB 2763—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.

[24] 欧盟委员会. 2005/396/EC 关于食品和饲料中农药最大残留限量的指令[S].欧盟委员会,2005.