

实验技术与方法

QuEChERS-气相色谱-质谱法测定土豆中 109 种农药残留

吕冰, 朱盼, 李荷丽, 杜晓林, 赵云峰, 苗虹

(国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100021)

摘要:目的 建立土豆中 109 种农药残留的气相色谱-质谱(GC-MS)检测方法。方法 土豆样品以乙腈提取后,经 *N*-丙基乙二胺(PSA)分散固相萃取净化(d-SPE),采用电子轰击电离源(EI)和负化学电离源(NCI)两种电离模式进行 GC-MS 测定。结果 各农药的定量限在 0.001 ~ 0.010 mg/kg 之间,对空白土豆样品的平均加标回收率为 72.7% ~ 118.7%,RSD 在 1.1% ~ 17.3% 之间。在 EI 模式下,土豆基质对绝大多数农药具有明显的基质效应,因此采用基质匹配标准曲线进行定量分析。应用此方法对欧盟农药残留参比实验室组织的国际比对考核的土豆样品进行定性筛查和定量测定,共检测出 13 种农药残留,含量范围在 0.002 ~ 1.669 mg/kg 之间,所提交的测定结果的 *Z* 评分值在 -1.00 ~ 1.00 之间。结论 本方法简便快速、准确、灵敏度高,适用于农产品中农药多残留的分析。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-质谱法; 农药残留; 土豆; 基质效应

中图分类号: R155; R155.54; TS207.53 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2014)03-0238-08

DOI: 10.13590/j.cjfh.2014.03.008

Determination of 109 pesticide residues in potato using QuEChERS clean-up and gas chromatography-mass spectrometry

LV Bing, ZHU Pan, LI He-li, DU Xiao-lin, ZHAO Yun-feng, MIAO Hong

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health, China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective A modified QuEChERS method for simultaneous determination of 109 pesticide residues in potato using gas chromatography coupled with mass spectrometry was established and validated. **Methods** The pesticide residues were extracted from the potato samples with acetonitrile, and purified by dispersion solid phase extraction (d-SPE) using *N*-propyl ethylene diamine (PSA) as the adsorbent. The GC-MS analysis was carried out under selected ion monitoring mode and the quantification was performed using the external standard calibration. **Results** The limits of quantification (LOQ) for 109 pesticide were in the range of 0.001-0.010 mg/kg. The recoveries were between 72.7% and 118.7% with the RSD of 1.1%-17.3%. When using electron impact (EI) mode, most pesticides exhibited matrix enhancement effects in potato matrix. To ensure an accurate determination, the matrix-matched calibration was used for quantitation. The established method was successfully applied to the potato samples provided by European proficiency test in fruits and vegetables organized by European Union Reference Laboratory for Residues of Pesticides in Fruits and Vegetables, and 13 pesticides were detected with the concentration in the range of 0.002-1.669 mg/kg with the *Z*-scores in the range of -1.00 to 1.00. **Conclusion** The method was simple, sensitive, accurate and suitable for the fast screening test for multi-residue pesticides in potato.

Key words: QuEChERS; gas chromatography-mass spectrometry; pesticide residues; potato; matrix effect

农药在当今农业发展中起到至关重要的作用。考虑到农药对人类健康的危害,各国及国际食品法

典委员会(CAC)均制定相关法规,并针对不同食品规定了最大残留限量(MRL)。我国出口农产品常因农药残留超标而影响国际贸易。因此,建立准确、高效的农药残留分析方法十分必要^[1-2]。

气相色谱-质谱法(GC-MS)是检测各类复杂基质中农药多残留的一种有效手段,其电子轰击电离源(EI)为非选择性电离,离子化效率高并且拥有庞大的标准谱库,因此被广泛应用于多种农药的定性、定量

收稿日期:2014-03-12

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAK10B06)

作者简介:吕冰 女 实习研究员 研究方向为食品中化学污染物检测技术及膳食暴露评估 E-mail:lvbing@cfsa.net.cn

通讯作者:苗虹 女 研究员 研究方向为食品中化学污染物检测技术及膳食暴露评估 E-mail:miaohong@cfsa.net.cn

检测,但此技术易受基质成分影响且有些化合物在 EI 模式下分子离子不稳定易碎裂。负化学电离源 (NCI) 被称为“软电离源”,对有机氯类、拟除虫菊酯类农药有较高的灵敏度和选择性且基质效应较小,但其应用范围有限^[3]。QuEChERS 法作为一种快速 (quick)、简便 (easy)、廉价 (cheap)、高效 (efficient)、耐用 (rugged) 及安全 (safe) 的样品前处理方法,于 2003 首先被报道使用于水果蔬菜中^[4],随后广泛推广于很多国家和地区,在谷物、蔬菜、水果、茶叶等不同基质中得到了普遍应用^[5-9]。QuEChERS 前处理技术结合 GC-MS 检测方法,可有效实现复杂基质中农药多残留检测。Diana 等^[10]建立 QuEChERS 样品前处理-GC-NCI-MS 法分析谷物中 24 种农药多残留,方法简便、快速且具有较高的灵敏度。Kaushik 等^[11]应用 QuEChERS 样品前处理技术,建立 GC-EI-MS 法对葡萄中 47 种农药进行检测,方法的定量限均低于欧盟规定的 MRL,并且应用此方法分析测定了来自于世界各地的葡萄样品。

本研究针对欧盟农药残留参比实验室组织的 2013 年土豆样品的国际比对考核 (EUPT-FV-15) 中的 109 种农药组分,采用 GC-EI-MS 及 GC-NCI-MS 作为检测手段,建立了土豆样品中农药多残留的快速检测方法,为完成考核任务提供了可靠的技术手段,并针对如何进行农药残留的国际比对考核实验给出了技术方案。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

土豆和空白土豆样品均由欧盟农药残留比对实验室组织的土豆中农药残留能力验证考核 (EUPT-FV-15) 提供。

1.1.2 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪配有包括 7683 自动进样器、分流/不分流进样口及 EPC (自动控制模式,美国 Agilent), Supelco 固相萃取装置 (美国 Sigma)、Carb/NH₂ 固相萃取柱 (500 mg/6 ml, 美国 Agilent)、氮吹仪、涡旋混合器、旋转蒸发仪。

甲苯、乙腈均为色谱纯,正己烷 (农残级色谱纯), NaCl、无水 Na₂SO₄ 均为分析纯, *N*-丙基乙二胺 (PSA) (美国 Agilent), 农药标准品 (纯度均 >98%, 德国 DR. Ehrenstorfer), 试验用水为重蒸水。

1.2 方法

1.2.1 农药标准溶液的配制

准确称取各农药标准品 10 mg (精确至 0.1 mg) 于 10 ml 容量瓶中,以甲醇 (或乙酸乙酯) 定容,配制

成 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 -18 °C 贮存。标准储备溶液用乙酸乙酯稀释定容,制成 100 mg/L 的标准中间液,于 -18 °C 贮存。用正己烷将标准中间液配制成各浓度的混合标准工作液,于 4 °C 贮存。

1.2.2 样品提取与净化

QuEChERS 提取和净化:准确称取土豆样品 10 g (精确至 0.001 g) 于 50 ml 离心管中,加入 10 ml 乙腈,涡旋混匀 2 min,超声提取 15 min;加入 2 g NaCl、8 g 无水 Na₂SO₄, 涡旋振荡 2 min, 5 000 r/min 离心 5 min, 取上清液于旋蒸瓶中。加入 10 ml 乙腈重复提取一次,合并上清液,混匀。取 10 ml 提取液,加入 1.5 g 无水 Na₂SO₄ 和 0.5 g PSA 粉末, 涡旋 2 min, 以 5 000 r/min 离心 2 min, 取上清至鸡心瓶中, 30 °C 旋转蒸发至近干,氮吹至全干。最后用 1 ml 正己烷复溶, 0.22 μm 滤膜过滤后待 GC-MS 分析。

1.2.3 仪器条件

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5 MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 进样口温度 260 °C, 升温程序:起始温度 60 °C, 以 30 °C/min 升至 150 °C, 之后以 5 °C/min 升至 240 °C, 再以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 3 min; 载气为氦气 (纯度 ≥ 99.999%), 流速 1.0 ml/min, 进样体积 1 μl, 进样模式为脉冲不分流进样, 脉冲压力 25 psi。

EI 源质谱条件:电子轰击能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 传输线温度 280 °C, 四极杆温度 150 °C, 溶剂延迟时间 5 min。扫描方式为 SIM 模式, 每种化合物分别选择 1 个定量离子, 2 ~ 3 个定性离子 (详见表 1), 全部化合物分 2 组检测, 每组所有需要检测的离子按出峰顺序, 分时间段分别检测。驻留时间 20 ~ 100 μs。

NCI 源质谱条件:电子轰击能量 70 eV, 传输线温度 250 °C, 选择性离子检测 (SIM) 模式, 每种化合物分别选择 1 个定量离子, 2 ~ 3 个定性离子, 详细信息见表 1。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的选择

本研究比较了 Carb/NH₂ 固相萃取柱和以 PSA 为主的 QuEChERS 的两种净化方式的效果。将 109 种农药进行空白加标回收试验, 结果表明, Carb/NH₂ 固相萃取柱对色素类有机干扰物质有良好的净化效果, 但对乙酰甲胺磷、甲胺磷等极性较强的农药有不同程度的吸附, 使其回收率低。PSA 作为一种弱阳离子交换吸附剂对有机脂肪酸及碳水化合物具有良好的净化效果^[12-13]。土豆基质中含有较多的碳水化合物及蛋白质, 叶绿素、类胡萝卜素

等色素含量相对较低,虽然采用 QuEChERS 方法的净化效果不及 Carb/NH₂ 柱,但其对所有目标农药的提取效率均较好,且能够满足仪器分析的要求。同时 QuEChERS 方法更加简单快速,故最终采用 QuEChERS 方法作为净化方法。

2.2 电离源的选择

本研究以欧盟农药残留考核(EUPT-FV-15)规定的 175 种农药(<http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/fv/PTFV15TargetPesticideList.pdf>)

中能够进行 GC-MS 检测的 109 种农药作为分析物,分别采用 EI 和 NCI 两种电离方式进行分析。在 EI 模式下, α -硫丹等有机氯农药受电离效率及基质影响较大(见图 1),因此对电负性较强的有机氯及拟除虫菊酯类农药,采用具有更高选择性和灵敏度的 NCI 电离模式测定。

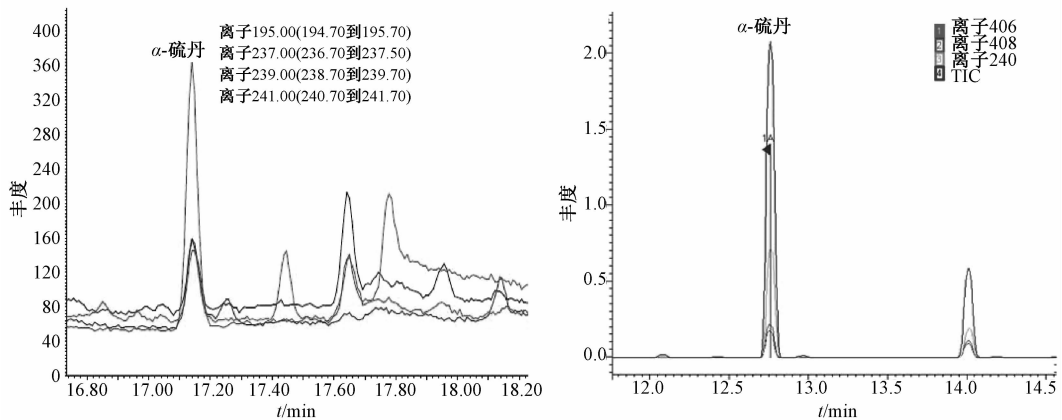


图 1 α -硫丹(20 $\mu\text{g/L}$)在 EI 及 NCI 模式下的提取离子色谱图

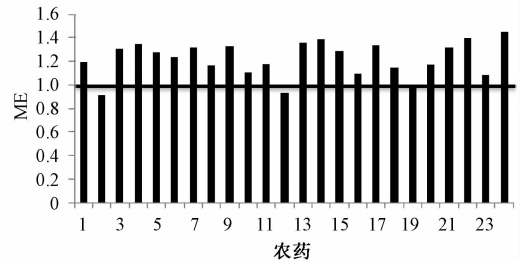
Figure 1 The extracted ion chromatograms of α -endosulfan under EI and NCI mode

2.3 基质效应的影响

在样品分析中,基质常对待测物的分析有明显干扰,并影响分析结果的准确性^[14]。本试验对目标化合物在正己烷中的响应(A)及基质匹配标准溶液的响应(B)进行测定,以 ME(matrix effect, $ME = B/A$)表示基质效应, $ME < 1$ 为基质抑制效应, $ME > 1$ 为基质增强效应,结果见图 2。在土豆基质中, EI 模式下检测的 97 种农药中二苯胺、腐霉利等少数农药具有基质抑制效应,三唑酮、多效唑等多数农药有基质增强效应,ME 值在 0.91 ~ 1.45 之间。故采用基质匹配标准曲线外标法进行定量,以校正基质对测定结果的影响。

2.4 方法的检出限、定量限及精密度和准确度

以空白土豆样品的低水平(0.01 mg/kg)加标回收的响应为基础,以 3 倍信噪比对应的浓度为方法的检出限,以 10 倍信噪比对应的浓度为方法的定量限,结果见表 1。所有农药的定量限均低于 0.01 mg/kg,满足欧盟考核所规定的最低报告水平(MRRL)。以空白土豆样品加标的回收率表示方法的准确度,以回收率 RSD 表示方法的精密度。空白土豆样品分别添加 0.01 和 0.05 mg/kg 两个浓度水平的农药混合标准溶液,每个浓度水平平行测定 6 份样品,加标回收试验结果见表 1。109 种农药的平均回收率在 72.7% ~ 118.7% 之间, RSD 在 1.1% ~ 17.3% 之间。本方法的精密度和准确度良好。



注:1. 2-苯基苯酚;2. 二苯胺;3. 氯硝胺;4. DMST;5. 噻霉胺;6. 乙烯菌核利;7. 螺环菌胺;8. 抑菌灵;9. 三唑酮;10. 戊唑啉;11. 甲苯氟磺胺;12. 腐霉利;13. 多效唑;14. 氟酰胺;15. 己唑醇;16. 氟硅唑;17. 恶霜灵;18. 三唑磷;19. 肟菌酯;20. 环酰菌胺;21. 戊唑醇;22. 糠菌唑;23. 三氯杀螨砜;24. 蚊蝇醚

图 2 空白土豆基质中部分农药(50 $\mu\text{g/L}$)在 EI 模式下的基质效应

Figure 2 Matrix effects of some pesticides in potato extract under EI mode

2.5 实际样品的测定

应用本方法对土豆考核样品进行测定。在 175 种农药中筛选出了 109 种可应用 GC-MS 法检测的农药,且定量限可满足欧盟考核所规定的最低报告水平。在检测过程中,为保证测定结果的准确性,第 1 次试验初步筛查出考核样品中所含有的农药品种及其含量水平的范围,若实验室具备高分辨质谱(HRMS),如飞行时间质谱、轨道阱质谱等,可同时分别进行定性筛查。第 2 次试验,根据初步结

表 1 109 种农药的方法学参数
Table 1 Method parameters for the 109 pesticides

编号	农药名称	保留时间 /min	监测离子 /(m/z)	检出限 /(mg/kg)	定量限 /(mg/kg)	加标水平 (n = 6, mg/kg)			
						0.01		0.05	
						回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
1	乙酰甲胺磷	9.14	136*、94、95	0.000 3	0.001	76.1	6.8	111.5	4.3
2	甲基谷硫磷	30.60	160*、132、77	0.002	0.006	104.0	5.4	111.5	11.5
3	啶酰菌胺	26.22	140*、342、112	0.000 3	0.001	114.0	5.7	119.5	3.2
4	溴螨酯	16.94	341*、339、343	0.000 9	0.003	118.0	1.5	112.7	1.8
5	糠菌唑	22.33/22.99	173*、175、295	0.002	0.006	108.8	6.8	110.3	3.4
6	乙啶酚磷酸酯	18.33	273*、208、166	0.000 3	0.001	97.1	5.8	108.1	1.3
7	噻嗪酮	14.92	105*、172、106	0.000 9	0.003	85.6	3.0	120.0	1.1
8	硫线磷	13.04	159*、158、97	0.000 3	0.001	92.8	5.7	100.1	9.0
9	溴虫腈	15.10	247*、59、137	0.000 3	0.001	78.9	1.2	114.1	3.1
10	顺式毒虫畏	20.35	267*、269、323	0.003	0.009	81.5	17.8	105.4	7.9
11	反式毒虫畏	20.80	267*、269、323	0.000 3	0.001	96.1	9.4	114.2	8.0
12	乙基杀螨醇	15.46	251*、139、253	0.000 3	0.001	88.2	3.0	110.7	2.4
13	百菌清	10.37	266*、264、268	0.000 6	0.002	73.5	14.6	94.4	2.8
14	氯苯胺灵	12.54	127*、154、213	0.0003	0.001	105.6	13.0	108.8	4.8
15	毒死蜱	18.88	197*、97、199	0.000 3	0.001	113.9	6.6	108.8	7.1
16	甲基毒死蜱	16.87	286*、288、125	0.000 3	0.001	98.4	5.9	113.5	4.9
17	啶菌环胺	13.38	224*、225、210	0.002	0.006	82.1	18.3	99.3	9.0
18	二嗪农	15.04	137*、179、304	0.000 3	0.001	112.1	3.1	116.4	5.3
19	抑菌灵	14.10	123*、167、224	0.000 3	0.001	74.2	15.6	78.9	1.9
20	敌敌畏	7.24	109*、185、79	0.003	0.010	75.8	9.8	81.5	11.3
21	氯硝胺	10.22	206*、176、124	0.001	0.004	75.0	1.6	96.6	7.4
22	三氯杀螨醇	12.80	139*、111、250	0.000 3	0.001	107.9	12.0	109.9	14.6
23	除虫脲	5.27	141*、157、113	0.002	0.008	86.4	1.9	110.0	4.0
24	乐果	13.84	87*、93、125	0.000 3	0.001	89.7	17.4	103.5	12.9
25	DMST	10.84	106*、44、214	0.000 6	0.002	80.9	1.2	116.4	3.6
26	二苯胺	8.67	169*、168、167	0.000 3	0.001	89.0	7.9	94.2	1.2
27	甲酰胺 N-(2,4-二 甲基苯基)	6.82	120*、149、106	0.002	0.006	87.6	6.8	110.9	7.6
28	苯硫磷	29.01	157*、169、141	0.002	0.005	82.6	13.5	101.5	6.0
29	氟环唑	16.64	192*、194、138	0.001	0.004	99.3	6.5	131.0	1.4
30	乙硫磷	25.20	231*、97、125	0.003	0.010	88.3	16.0	105.4	15.9
31	丙线磷	12.14	158*、97、139	0.002	0.006	97.7	14.0	90.1	12.3
32	苯线磷	22.71	303*、154、260	0.002	0.008	76.0	9.2	107.4	10.6
33	苯线磷砒	28.81	320*、292、80	0.003	0.010	81.8	5.6	92.8	15.9
34	啶螨醚	16.45	145*、160、207	0.000 6	0.002	79.7	11.8	96.5	11.7
35	腈苯唑	18.50	129*、198、125	0.000 6	0.002	72.8	11.5	100.3	2.9
36	环酰菌胺	20.85	97*、177、179	0.002	0.005	80.3	12.0	74.6	17.4
37	杀螟硫磷	18.23	125*、277、109	0.000 9	0.003	81.3	13.1	72.7	12.3
38	粉锈啉	14.71	128*、129、303	0.000 3	0.001	75.2	4.6	114.9	1.9
39	倍硫磷	19.09	278*、169、109	0.001	0.004	95.9	1.6	97.0	15.2
40	氟虫腈	13.25	367*、369、213	0.000 3	0.001	74.5	15.7	111.6	3.0
41	氟虫脲	10.75	305*、126、307	0.000 9	0.003	77.4	3.7	79.3	1.6
42	氟吡菌胺	16.31	209*、173、347	0.002	0.005	117.7	2.9	162.1	3.9
43	啶唑菌酮	25.22	340*、342、108	0.000 3	0.001	111.0	4.5	119.9	4.1
44	氟硅唑	18.28	233*、206、44	0.000 3	0.001	100.0	3.1	109.3	1.8
45	氟酰胺	17.66	173*、145、281	0.000 3	0.001	113.0	3.0	124.7	1.5
46	粉唑醇	14.36	123*、164、219	0.000 9	0.003	83.2	6.7	103.3	1.1
47	己唑醇	17.67	83*、214、216	0.000 6	0.002	94.3	1.9	113.4	11.4
48	啶螨酮	14.01	156*、44、155	0.000 3	0.001	109.9	11.4	97.1	8.1
49	烯菌灵	14.52	215*、41、173	0.000 3	0.001	88.8	10.5	98.3	2.7
50	甲基异硫磷	20.10	199*、58、121	0.000 3	0.001	104.1	6.4	112.5	5.3
51	醚菌酯	14.05	116*、131、206	0.000 3	0.001	79.0	1.3	113.1	5.0
52	利谷隆	18.43	248*、61、160	0.000 3	0.001	93.5	12.6	78.0	5.5
53	马拉氧磷	11.37	127*、99、109	0.000 3	0.001	116.2	18.2	111.0	5.0

续表 1

编号	农药名称	保留时间 /min	监测离子 /(m/z)	检出限 /(mg/kg)	定量限 /(mg/kg)	加标水平 (n=6, mg/kg)			
						0.01		0.05	
						回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
54	马拉硫磷	18.67	173 [*] 、125、127	0.000 6	0.002	81.5	17.6	98.0	4.8
55	啉菌胺	14.30	222 [*] 、223、224	0.000 9	0.003	84.5	4.5	90.8	7.1
56	甲霜灵	11.64	206 [*] 、160、132	0.000 3	0.001	96.4	1.8	111.7	1.1
57	甲胺磷	7.13	94 [*] 、95、141	0.003	0.009	105.5	6.3	118.4	5.0
58	杀扑磷	21.60	145 [*] 、85、93	0.002	0.007	110.3	8.9	106.5	12.1
59	久效磷	12.98	192 [*] 、97、127	0.000 9	0.003	78.6	13.3	75.4	13.2
60	腈菌唑	14.85	179 [*] 、150、82	0.000 6	0.002	81.2	5.6	92.9	3.3
61	2-苯基苯酚	7.20	170 [*] 、169、141	0.000 3	0.001	87.7	6.1	81.6	1.5
62	恶霜灵	19.47	163 [*] 、105、45	0.000 6	0.002	87.6	7.2	132.0	1.7
63	多效唑	16.98	236 [*] 、125、44	0.002	0.005	81.0	8.2	118.2	4.0
64	甲基对氧磷	9.60	109 [*] 、207、230	0.000 3	0.001	81.8	8.3	100.7	8.9
65	对硫磷	19.24	109 [*] 、155、291	0.000 3	0.001	76.2	16.9	112.0	14.4
66	甲基对硫磷	17.17	263 [*] 、125、109	0.000 3	0.001	81.8	16.9	114.0	6.2
67	戊菌唑	15.83	159 [*] 、248、161	0.000 3	0.001	91.8	4.0	126.8	3.0
68	戊菌隆	9.09	125 [*] 、180、209	0.001	0.004	77.5	1.6	108.4	2.4
69	硝草胺	20.28	252 [*] 、281、162	0.003	0.010	75.2	11.3	100.0	14.4
70	稻丰散	21.02	274 [*] 、125、121	0.000 3	0.001	84.6	14.9	101.2	8.9
71	伏杀硫磷	30.47	182 [*] 、184、367	0.000 9	0.003	109.8	5.4	91.9	6.0
72	亚胺硫磷	28.85	160 [*] 、161、77	0.000 6	0.002	86.9	5.6	120.2	8.7
73	甲基嘧啶磷	18.15	290 [*] 、276、305	0.003	0.010	97.7	6.7	105.5	14.1
74	咪酰胺	25.29	207 [*] 、180、70	0.002	0.006	106.1	4.2	105.3	8.9
75	腐霉利	16.29	96 [*] 、283、285	0.000	0.001	74.5	10.9	109.7	1.5
76	溴丙磷	23.11	139 [*] 、208、339	0.000 3	0.001	112.6	15.2	193.3	11.3
77	炔螨特	16.45/16.47	135 [*] 、173、150	0.000 3	0.001	114.4	1.9	163.6	2.0
78	炔苯酰草胺	14.92	173 [*] 、175、145	0.000 3	0.001	94.9	9.0	117.1	14.2
79	哒螨灵	18.23	147 [*] 、117、132	0.000 6	0.002	103.0	5.0	139.6	5.6
80	啉菌胺	11.38	198 [*] 、199、77	0.000 3	0.001	81.9	6.0	77.9	8.5
81	蚊蝇醚	23.77	136 [*] 、96、77	0.000 3	0.001	114.7	8.4	147.0	2.9
82	啉氧灵	16.15	237 [*] 、272、307	0.000 9	0.003	96.1	1.6	126.0	5.5
83	螺螨酯	24.86	71 [*] 、99、43	0.000 9	0.003	82.2	2.8	121.7	2.8
84	螺环菌胺	13.01/13.92	100 [*] 、101、126	0.000 3	0.001	81.8	7.9	109.5	4.7
85	戊唑醇	21.38	125 [*] 、250、83	0.002	0.008	105.9	1.3	119.4	1.2
86	吡螨胺	23.00	171 [*] 、318、333	0.000 3	0.001	118.7	8.6	118.4	3.7
87	氟醚唑	12.64	336 [*] 、338、337	0.000 3	0.001	85.1	5.8	114.8	2.8
88	三氯杀螨砜	23.28	159 [*] 、111、229	0.000 6	0.002	81.5	12.2	111.9	3.3
89	噻虫嗪	15.46	182 [*] 、44、212	0.002	0.005	76.6	6.1	78.2	9.1
90	甲基立枯磷	17.17	262 [*] 、267、125	0.000 3	0.001	102.2	1.6	100.6	12.9
91	甲苯氟磺胺	15.93	137 [*] 、238、181	0.000 3	0.001	78.7	14.2	82.0	4.7
92	三唑酮	14.83	208 [*] 、57、85	0.000 6	0.002	79.8	4.7	89.2	1.8
93	三唑磷	20.15	161 [*] 、162、172	0.001	0.004	106.7	3.9	97.6	3.1
94	肟菌酯	20.70	116 [*] 、131、59	0.000 6	0.002	81.5	5.4	87.6	4.5
95	氟乐灵	12.58	306 [*] 、264、290	0.003 0	0.010	83.3	4.7	94.6	15.5
96	乙炔菌核利	12.93	212 [*] 、198、285	0.000 3	0.001	74.7	6.1	112.2	3.7
97	苯酰菌胺	12.68/15.92	187 [*] 、242、189	0.002	0.008	112.8	6.5	108.8	6.8
98	氟丙菊酯	17.81	333 [*] 、167、305	0.000 3	0.001	77.7	9.5	88.2	3.4
99	联苯菊酯	16.09	386 [*] 、205、241	0.000 3	0.001	80.4	3.1	77.0	2.5
100	氟氯氰菊酯	19.73	207 [*] 、209、171	0.000 3	0.001	83.0	10.5	103.2	1.7
101	高效氯氰菊酯	20.57	207 [*] 、209、171	0.000 3	0.001	81.5	10.7	112.2	1.9
102	溴氰菊酯	23.73	81.5 [*] 、79.5、137	0.000 3	0.001	89.7	5.7	91.0	4.5
103	α-硫丹	12.75	406 [*] 、240、408	0.000 3	0.001	110.0	2.0	117.5	1.8
104	β-硫丹	14.00	406 [*] 、408、372	0.000 3	0.001	102.8	2.5	110.1	2.2
105	硫丹硫酸盐	14.87	386 [*] 、352、98	0.000 3	0.001	99.1	4.7	103.0	1.3
106	甲氰菊酯	16.38	141 [*] 、143、211	0.000 3	0.001	96.4	2.2	101.2	2.3
107	高效氯氟氰菊	17.56	205 [*] 、241、243	0.000 3	0.001	87.2	3.5	93.1	3.1
108	氟胺氰菊酯	22.24	294 [*] 、296、258	0.000 3	0.001	81.9	12.2	118.0	6.0
109	七氟菊酯	9.58	241 [*] 、243、205	0.000 3	0.001	79.2	13.2	97.0	1.6

注：*表示定量离子；98~109号化合物为采用NCI模式监测

果,将检出的农药按含量高低不同分为 2 组,在样品前处理过程中,针对 2 组农药的含量确定最终样品的稀释倍数,同时根据稀释倍数的不同分别配制相对应的基质匹配标准溶液进行定量计算。同时,通过此次试验进一步确证筛查结果。第 3 次试验,样品定量测定试验,除平行测定 3 份考核样品外,将每种检出的农药在空白基质中的加标水平调整为同实际考核样品含量相当(或基本相同)的水平进行测定。第 4 次试验,样品重复定量测定,确保结果重现性。将两次定量测定的结果取平均值,并以这两次试验中的平均加标回收率对测定结果进行校正,得到最终报告结果(见表 2)。若条件具备,可采用液相色谱质谱法对部分测定结果进行验证,以提高测定结果的准确性。本试验的结果与超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS)结果相一致。

在考核的土豆样品中,以 GC-MS 法共检测出百菌清、氯苯胺灵、氯氰菊酯等 13 种农药,含量范围在 0.002 ~ 1.669 mg/kg 之间。此次考核报告中的 18 种农药残留,13 种是可以 GC-MS 检测的,本实验室均在土豆样品中检出。并且,从欧盟农药残留参比实验室给出的中位数结果可以看出,考核的土豆样品中的农药残留的含量水平基本上分为高、低 2 个水平,与参加考核的试验设计方案是相符合的,再次证实了本次考核试验设计的合理性。在参加此次考核的 177 个实验室中,本试验所获得的 Z 评分(Z-score)值范围为 -1.00 ~ 1.00,所检测的农药均得到了满意的评分值(|Z| < 2)。

表 2 考核土豆样品中农药残留含量和 Z 评分值

Table 2 The contents of pesticides and Z-scores from the check sample

检出农药	样品含量/(mg/kg)		Z 评分
	实验室测定值	中位数值	
咪酰胺	0.039	0.058	-1.00
利谷隆	0.101	0.098	0.10
氟吡菌胺	0.099	0.099	0.00
氯氰菊酯	0.083	0.100	-1.00
腐霉利	0.100	0.110	0.00
百菌清	0.180	0.160	0.50
二嗪农	0.205	0.195	0.20
戊菌隆	0.262	0.269	0.00
氟酰胺	0.394	0.410	0.00
螺螨酯	0.325	0.444	-1.00
氯苯胺灵	1.669	1.700	0.00
α -硫丹	0.002	—	—
β -硫丹	0.003	—	—

注:—为根据考核结果报告说明,此次考核的土豆样品为施用一定品种农药的实际种植收货后的样品, α -硫丹和 β -硫丹不在施用农药名单中,其残留原因为其他方式(土壤、空气、水等因素)的污染,且含量低于报告限 0.01 mg/kg,故结果报告中对这 2 种农药未进行 Z 评分统计

3 小结

本文应用 QuEChERS 法,通过气相色谱质谱检测技术,建立了土豆基质中 109 种农药的多残留检测方法。通过空白加标回收试验证明方法的准确度和精密密度均较好。本方法简单、快速、准确、灵敏度高,适合于土豆等植物性食品中农药多残留的同时检测。应用所建立的方法,参加欧盟农药残留参比实验室考核,各农药的 Z 评分值在 -1.00 ~ 1.00 之间,考核结果优秀。

参考文献

- [1] 朱永哲,冯雅男,金正汉.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 239 种农药的残留量[J].色谱,2013(9):850-861.
- [2] 宋稳成,单炜力,简秋,等.国际食品法典农药残留限量标准最新动态及发展趋势[J].农药科学与管理,2013(1):31-39.
- [3] Barreda M, Lopez F J, Villaroya M, et al. Residue determination of captan and folpet in vegetable samples by gas chromatography/negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. Journal of AOAC International, 2006, 89(4):1080-1087.
- [4] Anastasslades M, Lehotay S, Stajnbaher D. Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2):412-431.
- [5] 李春风,沈伟健,蒋原,等.分散固相萃取气相色谱-负化学离子源质谱法测定大豆和玉米中 20 种农药的残留量[J].色谱,2009,27(2):176-180.
- [6] 郝开拓,孔祥虹,杜宝中,等.分散固相萃取-气相色谱-质谱法分析蕨菜、黑米中 53 种农药残留量[J].分析实验室,2011,30(6):69-74.
- [7] 陈健航,叶瑜霏,程雪梅,等.分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测葱、韭菜和姜中多种农药残留[J].色谱学报,2011,36(6):341-349.
- [8] 洪萍,李峰,徐陆妹,等. QuEChERS-气相色谱法快速检测茶叶中拟除虫菊酯农药残留的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2009,19(2):263-265.
- [9] LU D, QIU X, FENG C, et al. Simultaneous determination of 45 pesticides in fruit and vegetable using an improved QuEChERS method and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometer[J]. Journal of Chromatography B, 2012, 895-896:235-245.
- [10] Diana I, Osmar D, Martha B, et al. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS [J]. Food Chemistry, 2011, 125(4):1436-1442.
- [11] Kaushik B, Sumaiyya M, Sagar C, et al. Optimization of gas chromatography-single quadrupole mass spectrometry conditions for multiresidue analysis of pesticides in grapes in compliance to EU-MRLs[J]. Food Chemistry, 2013, 138(1):600-607.
- [12] Koesukkiwat U, Sanguankaw K, Leepipatpiboon N, et al. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 626(1):10-20.

[13] Lambropoulou D A, Albanis T A. Development of an analytical procedure for the determination of emerging and priority organic pollutants in leafy vegetables by pressurized solvent extraction followed by GC-MS determination [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2007, 389: 1663-1683.

[14] Hyeoung K, Steven J, Lucia G, et al. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparations of different food crops [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270: 235-245.

实验技术与方法

腌制食品中敌敌畏和敌百虫检测的前处理方法研究

陈达炜, 吕冰, 李荷丽, 苗虹, 赵云峰

(国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100021)

摘要:目的 采用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS),对腌制食品中敌敌畏和敌百虫的前处理方法进行研究。方法 样品用含0.1%甲酸的乙腈溶液超声提取后,分别经分散固相萃取(d-SPE)或凝胶渗透色谱(GPC)净化;采用BEH C₁₈色谱分离柱,以乙腈-0.1%甲酸水溶液梯度洗脱,正离子多反应监测模式测定,外标法定量。结果 敌敌畏和敌百虫在一定浓度范围内呈良好线性, r 均 >0.999 。d-SPE净化方法对敌敌畏和敌百虫的检出限均为1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;而GPC净化方法的检出限和定量限分别为0.5和1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以空白样品(选取火腿和腊肉为代表性基质)进行2、10、20和40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平的加标回收试验,d-SPE和GPC两种净化方法对敌敌畏和敌百虫的平均回收率均分别在81.7%~104.2%之间和72.4%~89.8%之间,RSD均 $<7.8\%$ 。采用d-SPE和GPC两种净化方法对阳性样品的测定结果无明显差异。结论 本方法快速、准确、灵敏度高,适用于火腿和腊肉等腌制食品中非法添加敌敌畏和敌百虫的监测。对采集的8份火腿、腊肉和咸鱼干样品进行检测,1份火腿样品检出痕量敌敌畏。

关键词:液相色谱-串联质谱法;敌敌畏;敌百虫;腌制食品;违法添加;食品安全;农药

中图分类号:R155;O657.63 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)03-0244-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.03.009

Study on the pretreatment methods for determination of dichlorvos and trichlorfor in pickled foods

CHEN Da-wei, LV Bing, LI He-li, MIAO Hong, ZHAO Yun-feng

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health,

China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective The pretreatment methods for determination of dichlorvos and trichlorfor in pickled foods were developed using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Samples were ultrasonically extracted with acidified acetonitrile and cleaned up with dispersive solid phase extraction (d-SPE) or gel-permeation chromatography (GPC) respectively. The extract components were separated and gradient eluted on a BEH C₁₈ column with acetonitrile-0.1% formic acid solutions, and external standard calibration was used for quantification. **Results** The linearity was satisfying within certain range of concentration, and the coefficients of determination (r) were above 0.999 for dichlorvos and trichlorfor. The limits of detection (LODs) and the limits of quantitation (LOQs) were 1.0 and 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for d-SPE cleanup, 0.5 and 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for GPC cleanup, respectively. The recoveries of the spiked samples at the levels of 2, 10, 20, and 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ranged from 81.7% to 104.2% for d-SPE cleanup, and from 72.4% to 89.8% for GPC cleanup, with the relative standard deviations (RSDs) less than 7.8%. There was no significant difference between the results obtained by the two kinds of cleanup. **Conclusion** The proposed

收稿日期:2014-03-19

基金项目:国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项项目(2012104003)

作者简介:陈达炜 男 助理研究员 研究方向为食品安全 E-mail:dila2006@163.com

通讯作者:苗虹 女 研究员 研究方向为食品安全 E-mail:miaoh@cfsa.net.cn