

QuEChERS 自动样品制备系统结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法测定蔬菜中 41 种农药残留

朱冬雪¹, 赵玉乐¹, 肖志勇¹, 何沛桥¹, 杨红菊¹, 那星², 赵源¹, 唐晓菲¹, 黄宝勇^{1*}

(1. 北京市农业环境监测站, 农业部农业环境质量监督检验测试中心(北京), 农业部农产品质量安全环境因子风险评估实验室(北京), 北京 100029; 2. 北京本立科技有限公司, 北京 100085)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 自动样品制备系统结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用法测定蔬菜中 41 种农药残留的分析方法。**方法** 采用 QuEChERS 自动样品制备系统进行前处理。样品经乙腈提取, 无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠和柠檬酸二钠盐析后, 经 N-丙基乙二胺(PSA)和无水硫酸镁混合型固相分散净化, 以选择离子扫描模式进行检测, 外标法定量。对 QuEChERS 自动样品制备系统与手动 QuEChERS 方法对回收率的影响进行比较。**结果** 使用 QuEChERS 自动样品制备系统与手动 QuEChERS 方法进行前处理对蔬菜中大多数农药的回收效果差异不显著, 都能满足日常检测要求。41 种农药在 0.02~1.0 mg/L 范围内具有较好的线性关系, 相关系数均大于 0.99。在 0.05、0.10、0.20 和 0.50 mg/kg 4 个添加水平下, 除甲胺磷、三氯杀螨醇、氯氟氰菊酯、氟氰戊菊酯、百菌清外, 菠菜中其他农药的回收率为 70.61%~129.43%。除百菌清、杀螟硫磷、虫螨腈、哒螨灵和氯氟菊酯外, 其他农药添加回收率的 RSD 为 1.12%~18.76%。**结论** 本方法快速准确, 可用于蔬菜中农药残留的检测。

关键词: 农药残留; QuEChERS 自动样品制备系统; 在线凝胶渗透色谱; 气相色谱-质谱法; 蔬菜

Determination of 41 kinds of pesticide residues in vegetables by QuEChERS automated sample preparation system and online gel permeation chromatography gas chromatography-mass spectrometry

ZHU Dong-Xue¹, ZHAO Yu-Le¹, XIAO Zhi-Yong¹, HE Pei-Qiao¹, YANG Hong-Ju¹, NA Xing², ZHAO Yuan¹, TANG Xiao-Fei¹, HUANG Bao-Yong^{1*}

(1. Beijing Municipal Station of Agro-Environmental Monitoring, Supervision Center of Agro-Environmental Quality, Laboratory of Quality & Safety Risk Assessments for Agro-products on Environmental Factors (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100029, China; 2. Beijing Ability Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 41 kinds of pesticide residues in vegetables prepared by QuEChERS automated sample preparation system and detected by online gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GPC-GC-MS). **Methods** The samples were prepared by QuEChERS automated sample preparation system, extracted with acetonitrile, followed by salting-out

基金项目: 北京市科委重大科技项目(D171100002017004)、国家农产品质量安全风险评估专项(GJFP201600204)

Fund: Supported by Major Project of Beijing Municipal Science and Technology Commission (D171100002017004) and Special Fund for National Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment (GJFP201600204)

*通讯作者: 黄宝勇, 教授级高工, 主要研究方向为农产品质量安全与风险评估。E-mail: huangbaoyong@163.com

*Corresponding author: HUANG Bao-Yong, Professor Senior Engineer, Beijing Municipal Station of Agro-Environmental Monitoring, Beijing 100029, China. E-mail: huangbaoyong@163.com

with anhydrous magnesium sulfate, sodium chloride, sodium citrate and citric acid disodium, and cleaned up by N-propyl ethylenediamine (PSA) and anhydrous magnesium sulfate. The extracts were detected by selected ion scan mode (SIM) and quantified by the external standard method. **Results** The recoveries of most pesticides in vegetables had no significant difference between QuEChERS automated sample preparation system and manual QuEChERS method, and these two methods could meet the daily testing requirements. The linearities of 41 kinds of pesticides ranged from 0.02 mg/L to 1.0 mg/L were good, with correlation coefficients more than 0.99. The recoveries for all compounds spiked at levels of 0.05, 0.10, 0.20 and 0.50 mg/kg were 70.61%~129.43%, except methamidophos, dicofol, cyhalothrin, flucythrinate and chlorothalonil. The relative standard deviations were 1.12%~18.76%, except chlorothalonil, fenitrothion, clorfenapyr, pyridaben and cypermethrin. **Conclusion** The method is rapid and accurate, which can be used for the determination of pesticide residues in vegetables.

KEY WORDS: pesticide residue; QuEChERS automated sample preparation system; online gel permeation chromatography; gas chromatography-mass spectrometry; vegetable

1 引言

农药在提高农作物产量方面起到了至关重要的作用。但农药广泛和不合理的使用所导致农产品中的农药残留也对人类健康造成了许多负面影响^[1]。因此,开展农药残留检测工作意义重大。农药残留样品的前处理技术经历了从传统的索氏提取、液液萃取^[2]、柱层析法等到固相萃取^[3]、固相微萃取^[4,5]、凝胶渗透色谱^[6]、加速溶剂萃取^[7]、基质固相分散法^[8]等前处理方法,但都很难做到效率与质量兼得^[9]。2003年,由 Anastassiades 等^[10]开发的 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe)方法诞生,逐渐成为主流前处理方法^[11]。QuEChERS 法因其具有快速、简单、便宜、有效、耐用和安全可靠等特点而得名^[12]。根据进一步改进,QuEChERS 法被发展出不同的版本,其中2个官方方法为 AOAC 2007.01^[13]方法和 EN 15662^[14]方法。

QuEChERS 由于其操简便,相对灵活,已经成为残留分析技术的主流方法。根据目标农药的结构和性质、样品所具有的基质效应和所用检测设备的不同,研究者对 QuEChERS 法进行了多方面的改进^[15-16]。但在这些改进的方法中,都只是对提取和净化剂的选择等进行了优化,并没有对 QuEChERS 方法的操作方式进行改进。手动 QuEChERS 方法在提取和净化步骤均需人工震荡以达到混匀效果,但由于不同实验人员的震荡方式和力度差异,往往会对提取和净化效果产生影响,加大了实验的不确定性。而把提取液转移到净化管的过程也加大了实验人员接触有机试剂的风险,这就需要一种更为快速和安全的方式来进行 QuEChERS 前处理。

QuEChERS 自动样品制备系将立体8字震荡和离心有机的融为一体,有效实现了样品中待测成分的提取、分离和转移。在降低分析工作者的劳动强度和增加取样的精确度的基础上,使分析工作者轻松操控提取样品的全过程。

本研究针对茄子和菠菜2种样品,对 QuEChERS 自动样品制备系统和手动 QuEChERS 方法进行比较,使用在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法 (online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry, GPC-GC-MS)进行检测,建立测定蔬菜中41种农药残留的定性确证和定量测定方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

GPC-GCMS QP2010 plus 凝胶色谱-气相色谱-质谱联用仪(配有电子轰击离子源、四极杆分析器和自动进样器,日本 Shimadzu 公司); LDZ5-2 低速自动平衡离心机(北京京立离心机有限公司); TG16-W 型台式高速离心机(长沙维尔康湘鹰离心机有限公司); PB1502-S/FACT 分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Vortex-Genie 2 涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

QuEChERS 自动样品制备系统(北京本立科技有限公司):含12位震荡水平转子的均质分离工作站。每个位置可以放入一个由50 mL 离心管外管和4 mL 覆膜离心管内管组成的套管,在工作站中可以根据设定程序自动进行均质、离心和提取液转移等工作,程序结束后直接产生上机液。

乙腈(色谱纯,美国 Honeywell 公司); 丙酮、环己烷(色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司); 甲醇(色谱纯,美国 J.T.Baker 公司); 无水硫酸镁、柠檬酸三钠、柠檬酸二钠(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氯化钠(优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); PSA(美国 Supelco 公司)。实验用水均为高纯水。

甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果等41种农药标准物品均购自农业部环境保护科研研究所,质量浓度为

1000 mg/L。

蔬菜样品为市售不含待测农药的茄子和菠菜。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

将41种农药标准品每种吸取0.5 mL, 加入到100 mL容量瓶中, 使用甲醇定容, 配制成41种农药混合标准溶液, 质量浓度为5 mg/L。根据分析需要, 用丙酮配制成所需浓度的混合标准工作溶液, 于-18 °C储存。

2.2.2 样品前处理方法

(1) 手动 QuEChERS 方法

准确称取10.00 g均质试样置于50 mL具塞离心管中, 加入10.0 mL乙腈、5.5 g无水硫酸镁、1.5 g氯化钠、1 g柠檬酸三钠、0.5 g柠檬酸二钠后, 剧烈震荡2 min, 于4000 r/min离心5 min, 取上层溶液1 mL于预先加有0.4 g无水硫酸镁、0.075 g PSA的离心管中, 剧烈震荡2 min, 再以8000 r/min离心2 min, 取0.5 mL上清液供GPC-GC-MS检测。

(2) QuEChERS 自动样品制备系统前处理方法

准确称取10.00 g均质试样置于50 mL双层提取净化管中(见图1), 在外管中加入10.0 mL乙腈、5.5 g无水硫酸镁、1.5 g氯化钠、1 g柠檬酸三钠、0.5 g柠檬酸二钠和12颗直径4 mm的铅珠。在内管中加入0.4 g无水硫酸镁、0.075 g PSA和4颗直径4 mm的铅珠。把内管插入外管中拧紧, 放入QuEChERS自动样品制备系统, 设置工作程序: 1000 r/min震荡5 min, 4000 r/min离心5 min, 1000 r/min震荡3 min, 4000 r/min离心3 min, 运行程序。结束后从内管中取0.5 mL上清液供GPC-GC/MS检测。



图1 双层提取净化管

Fig. 1 Double layer extraction and purification tube

2.2.3 仪器条件

(1) 凝胶色谱柱条件

凝胶色谱柱为Shodex CLNpak EV-200(2.0 mm ×150 mm, 16 μm); 流动相为丙酮-环己烷(3:7, V:V)混合溶液, 流速为0.1 mL/min; 柱温为40 °C; 进样量10 μL。

(2) 气相色谱条件

进样口: 程序升温-大体积进样口(PTV-LVI); 升温程序: 起始温度为120 °C保持4.5 min, 再以80 °C/min速率升温至250 °C, 保留28.87 min; 不分流进样; 载气总流量30 mL/min; 隔垫吹扫流量5 mL/min; 柱流量1.75 mL/min; 进样口压力为120 kPa。预柱为惰性石英空管柱(5 m×0.53

mm), 富集柱为DB-5MS UI(5 m×0.25 mm, 0.25 μm), 分析柱为DB-5MS UI(25 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国Agilent公司); 色谱柱升温程序: 起始温度为82 °C, 保持5.0 min, 以8 °C/min升温至280 °C; 保持1.0 min, 再以25 °C/min升温至300 °C; 保持7.0 min。载气为高纯氦气。

(3) 质谱条件

离子源: 电子轰击源(electron ionization, EI): 70 eV; 离子源温度: 220 °C; 接口温度: 260 °C; 选择离子监测模式(selected ion monitoring mode, SIM)。

3 结果与讨论

3.1 仪器条件的优化

分别对41个农药化合物的单标溶液进行全扫描, 每个化合物选择1个响应值较大且干扰小的离子作为定量离子, 选择2~3个响应值次高的为定性离子对, 并进行SIM参数的优化, 41种农药的总离子流图见图2。

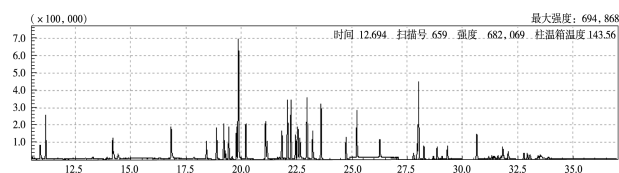


图2 41种农药的总离子流图

Fig. 2 TIC chromatogram of 41 kinds of pesticides

3.2 提取及净化部分的优化

3.2.1 提取过程优化

对于含水量较高的蔬菜、水果样品中的农药残留来说, 作为极性溶剂的乙腈有较高的提取效率, 尤其适用于多残留分析。目前, 国际上通用的QuEChERS方法均采用乙腈进行样品提取^[17]。本研究选择乙腈作为提取溶剂, 提取效果良好。

在提取过程中, 无水硫酸镁等提取剂加入后遇水会结块, 从而将目标化合物包裹^[18], 为避免这一问题, 在外管加入一定数量的铅珠, 使样品在QuEChERS自动样品制备系统里振摇的过程中与乙腈和提取剂更好融合, 提高农药的提取效率。本实验对铅珠数量进行了优化, 分别在外管加入0、12和24颗铅珠, 农药添加水平为0.05 mg/L, 以菠菜样品中联苯菊酯回收率作为考察对象。结果发现, 不加入铅珠时QuEChERS自动样品制备系统震荡后提取剂出现结块现象, 与样品不能混合完全, 加入铅珠后可混合均匀, 回收率有所提高, 加入12颗最优, 结果见图3。

3.2.2 净化过程优化

样品在QuEChERS自动样品制备系统中离心后, 提取液进入内管, 需与内管净化剂充分混合以达到净化效果。本研究比较了内管中不加铅珠与加入4颗铅珠的净化效果, 图4为净化过程内管中不加铅珠与加入铅珠的

GC-MS 全扫描总离子流色谱对比图, 其中减少最明显的峰是长链脂肪酸和脂肪酸酯类物质, 说明加入锆珠在净化震荡过程中会使样品与净化剂作用更加充分, 净化效果更优。

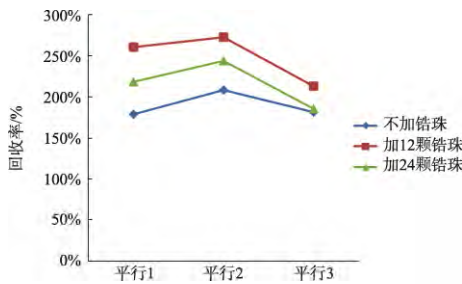


图 3 锆珠加入数量对联苯菊酯回收率的影响($n=3$)

Fig. 3 Effect of added zirconium beads number on recovery of bifenthrin ($n=3$)

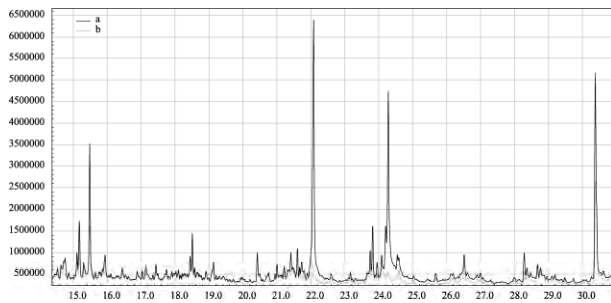


图 4 净化过程内管中不加锆珠(a)与加入 4 个锆珠(b)的全扫描总离子流色谱图

Fig. 4 Full scan TIC chromatograms of spinach extracts with no zirconium beads (a) and four zirconium beads (b) during purification

检测时所采用的在线 GPC-GC-MS 系统中的 GPC 可以进一步去除样品基质中的油脂、色素和生物碱等干扰目标化合物分析的大分子物质, 弥补了 QuEChERS 方法对样品净化不彻底的问题。

3.3 QuEChERS 自动样品制备系统和手动方法回收率比较

分别采用 QuEChERS 自动样品制备系统和手动 QuEChERS 方法对 0.02 mg/kg 添加水平的茄子与菠菜加标样品进行回收率试验, 使用 SPSS 软件中独立样本 t 检验对回收率差异性进行分析。41 种目标物分为有机磷类农药、有机氯类农药和其他农药分别进行讨论。

3.3.1 有机磷类农药

茄子样品中自动与手动处理的添加回收率结果显示, 甲胺磷、敌敌畏、氧乐果、乐果、二嗪磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、毒死蜱这 8 种农药的回收率没有显著差异, 另外 10 种农药差异显著($P<0.05$), 其中马拉硫磷、甲拌磷和甲拌磷亚砷差异极显著($P<0.01$)。在具有显著差异的农药中, 以回收率接近 100% 的程度评价优劣, 其中乙酰甲胺磷、对硫磷、水胺硫磷、甲基异柳磷、三唑磷、伏杀硫磷、甲拌磷亚砷这 7 种农药的回收率自动优于手动, 其余 3 种

农药的回收率手动比自动更接近 100%, 手动优于自动(见图 5)。

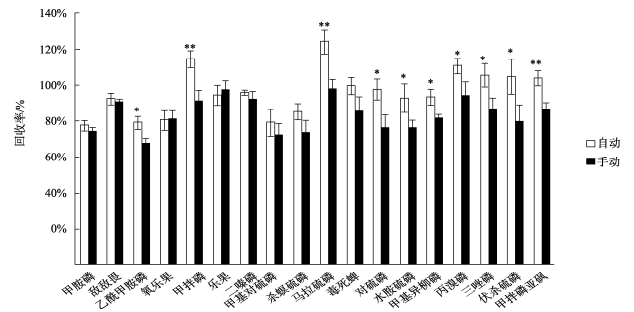


图 5 2 种 QuEChERS 方法对茄子中有机磷(0.02 mg/kg)回收率的影响($n=3$)

Fig. 5 Effect of two QuEChERS sample preparation methods on recoveries of organophosphorus pesticides spiked with 0.02 mg/kg in eggplant ($n=3$)

注: *表示与手动处理相比差异显著($P<0.05$), **表示与手动处理相比差异极显著($P<0.01$)。

菠菜样品中自动与手动处理的添加回收率结果显示, 甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果、二嗪磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、对硫磷、甲基异柳磷这 8 种农药回收率没有显著差异, 另外 10 种农药差异显著($P<0.05$), 其中敌敌畏、马拉硫磷、丙溴磷和三唑磷差异极显著($P<0.01$)。在具有显著差异的农药中, 马拉硫磷、丙溴磷、伏杀硫磷这 3 种农药自动优于手动, 其余 7 种农药手动比自动更接近 100%, 手动优于自动(见图 6)。

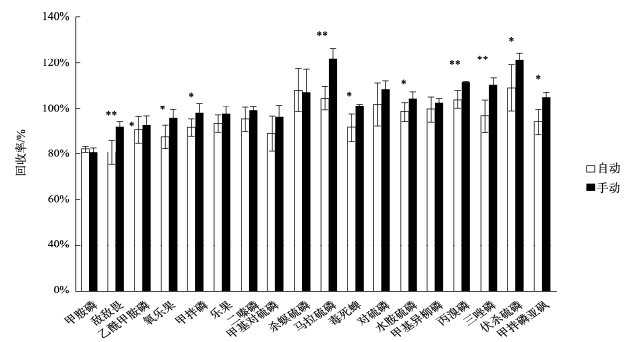


图 6 2 种 QuEChERS 方法对菠菜中有机磷(0.02 mg/kg)回收率的影响($n=5$)

Fig. 6 Effect of two QuEChERS sample preparation methods on recoveries of organophosphorus pesticides spiked with 0.02 mg/kg in spinach ($n=5$)

注: *表示与手动处理相比差异显著($P<0.05$), **表示与手动处理相比差异极显著($P<0.01$)。

3.3.2 有机氯类农药

茄子样品中自动与手动处理的添加回收率结果显示, 五氯硝基苯、 γ -666、百菌清、 δ -666、乙炔菌核利、三唑酮、腐霉利、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯这 11 种农药的回收率没有显著差异, 另外 4 种农药回收率差异显著, 其中氯氟菊酯、三氯杀螨醇和氟氰戊菊酯差异极显著。在具有显著差异的农药中, 三氯杀螨醇、异菌脲、氟氰戊菊酯这 3 种农药的回收率自动优于手动, 氯氟菊酯的回收率手动优于自动(见图 7)。

菠菜样品中自动与手动处理的添加回收率结果显示, 百菌清、腐霉利、异菌脲、甲氧菊酯、氯氟氰菊酯、氟氰戊菊酯、溴氰菊酯这 7 种农药的回收率没有显著差异, 另外 8 种农药差异显著, 其中五氯硝基苯、乙烯菌核利、三唑酮和三氯杀螨醇差异极其显著。在具有显著差异的农药中, 乙烯菌核利、联苯菊酯和氯氟氰菊酯这 3 种农药的回收率自动优于手动, 其余 5 种农药的回收率手动优于自动(见图 8)。由于菠菜为碱性植物, 而百菌清容易在碱性条件下分解, 所以菠菜基质组分对百菌清起到了很大的抑制作用, 提取物中组分干扰了农药与进样口或柱子内活性位点作用或不同程度影响了百菌清的吸附或降解, 导致百菌清回收率低于 10%。有文献证明^[19,20], 在酸性基质中百菌清具有较高的稳定性, 在提取溶剂中加入酸可以提高百菌清回收率。

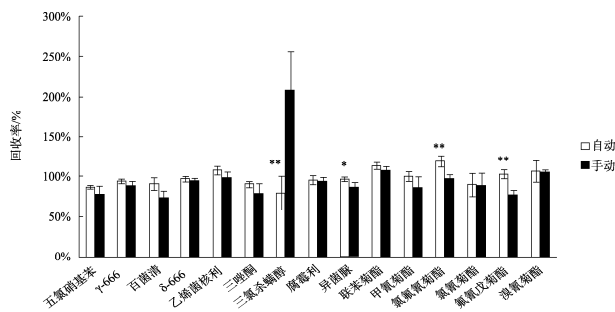


图 7 2 种 QuEChERS 方法对茄子中有机氯(0.02 mg/kg)的回收率影响($n=3$)

Fig. 7 Effect of two QuEChERS sample preparation methods on recoveries of organochlorine pesticides spiked with 0.02 mg/kg in eggplant ($n=3$)

注: *表示与手动处理相比差异显著($P<0.05$), **表示与手动处理相比差异极其显著($P<0.01$)。

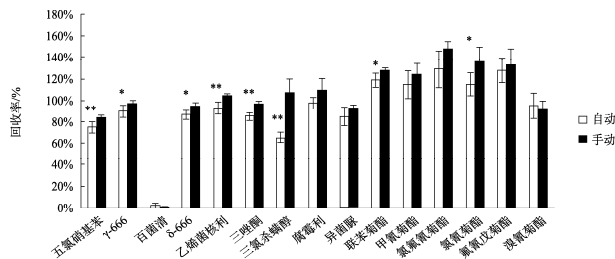


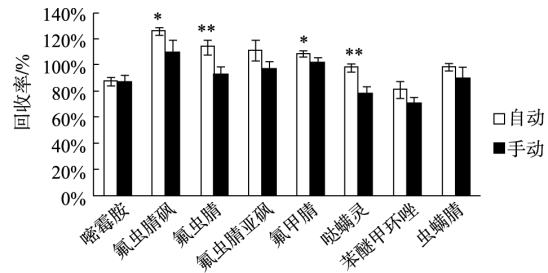
图 8 2 种 QuEChERS 方法对菠菜中有机氯(0.02 mg/kg)的回收率影响($n=5$)

Fig. 8 Effect of two QuEChERS sample preparation methods on recoveries of organochlorine pesticides spiked with 0.02 mg/kg in spinach ($n=5$)

注: *表示与手动处理相比差异显著($P<0.05$), **表示与手动处理相比差异极其显著($P<0.01$)。

3.3.3 其他种类农药

茄子样品中自动与手动处理的添加回收率结果显示: 嘧霉胺、氟虫腈亚砷、苯醚甲环唑、虫螨腈这 4 种农药的回收率没有显著差异, 另外 4 种回收率差异显著, 其中氟虫腈和吡蚜灵回收率差异极其显著。在具有显著差异的农药中, 吡蚜灵的回收率自动优于手动, 其余 3 种农药的回收率手动优于自动(见图 9)。

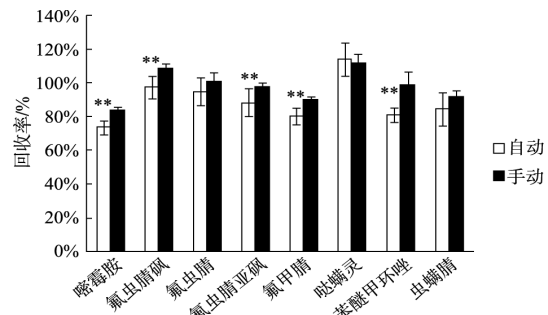


注: *表示与手动处理相比差异显著($P<0.05$), **表示与手动处理相比差异极其显著($P<0.01$)。

图 9 2 种 QuEChERS 方法对茄子中其他农药(0.02 mg/kg)回收率影响($n=3$)

Fig. 9 Effect of two QuEChERS sample preparation methods on recoveries of other pesticides spiked with 0.02 mg/kg in eggplant ($n=3$)

菠菜样品中自动与手动处理的添加回收率结果显示: 氟虫腈、吡蚜灵、虫螨腈这 3 种农药的回收率没有显著差异, 嘧霉胺、氟虫腈风、氟甲腈、苯醚甲环唑和五氯硝基苯回收率差异极其显著。在具有显著差异的农药中, 氟虫腈的回收率自动优于手动, 其余 4 种农药的回收率手动优于自动(见图 10)。



注: *表示与手动处理相比差异显著($P<0.05$), **表示与手动处理相比差异极其显著($P<0.01$)。

图 10 2 种 QuEChERS 方法对菠菜中其他农药(0.02 mg/kg)的回收率影响($n=5$)

Fig. 10 Effect of two QuEChERS sample preparation methods on recoveries of other pesticides spiked with 0.02 mg/kg in spinach ($n=5$)

总体来看, 在茄子中, 自动回收率略高于手动, 而在菠菜中, 手动回收率略高于自动, 可能是由于基质效应或含水量差异的影响。大部分农药使用 QuEChERS 自动样品制备系统与手动 QuEChERS 方法前处理添加回收率差异不大, 除百菌清外均能满足回收率要求, QuEChERS 自动样品制备系统可以代替手动 QuEChERS 方法应用于日常检测工作中。

3.4 线性范围和检出限

用甲醇准确配制农药各组分含量分别为 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.00 mg/L 的标准工作溶液。以进样浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线得回归方程。41 种农药在 0.02~1.0 mg/L 的浓度范围内线性关系良好, 相关系数均高于 0.99。以每种目标物 3 倍信噪比($S/N=3$)时对应的样品中目标物的添加浓度为方法的检出限

(limit of detection, LOD), 检出限范围为 0.001~0.01 mg/kg。

3.5 方法回收率和精密度

选择空白基质的菠菜样品添加标准物质, 采用 QuEChERS 自动样品制备系统进行前处理, 考察方法的回收率与净化效果。分别添加 0.05、0.10、0.20 和 0.50 mg/kg 4 个水平进行测定, 每个水平测定 3 次, 回收率和相对标准

偏差结果见表 1。从表 1 可以看出, 在 0.05、0.10、0.20 和 0.50 mg/kg 4 个添加水平下, 除甲胺磷、三氯杀螨醇、氯氟氰菊酯、氟氰戊菊酯、百菌清外, 菠菜中其他农药的回收率为 70.61%~129.43%。除百菌清、杀螟硫磷、虫螨腈、哒螨灵和氯氟菊酯外, 其他农药添加回收率的 RSD 为 1.12%~18.76%, 满足农药残留检测方法对回收率与精密度的要求。

表 1 41 种农药在菠菜中的加标回收率和相对标准偏差(n=3)
Table 1 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) for 41 pesticides in spinach (n=3)

化合物	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.20 mg/kg		0.50 mg/kg	
	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
甲胺磷	91.16	9.65	71.65	1.18	72.41	3.49	66.46	13.08
敌敌畏	83.63	9.59	81.26	6.19	70.61	11.53	83.40	10.31
乙酰甲胺磷	96.89	17.15	82.03	8.42	80.84	10.68	82.68	13.02
氧乐果	107.17	13.16	86.45	9.57	76.97	8.71	91.92	18.16
甲拌磷	127.36	1.08	106.91	13.65	82.59	5.64	86.93	5.41
乐果	119.75	3.15	94.40	6.73	85.39	6.66	86.96	18.76
五氯硝基苯	95.87	2.98	71.03	6.28	72.57	7.97	85.90	6.48
γ-666	100.59	4.10	81.30	6.57	89.90	8.12	89.55	4.27
二嗪磷	98.00	13.45	85.99	8.87	86.39	8.60	92.97	5.65
啉霉胺	97.10	10.57	80.33	14.39	72.72	7.59	98.65	9.36
百菌清	9.71	28.18	4.32	31.37	1.25	7.05	4.27	140.93
δ-666	87.80	8.87	82.83	3.95	85.23	5.51	86.63	3.29
乙烯菌核利	108.83	11.12	89.76	7.12	92.17	7.81	101.74	4.25
甲基对硫磷	108.54	4.41	84.06	5.65	79.00	14.93	85.02	12.39
杀螟硫磷	108.92	24.65	98.72	18.60	97.14	9.16	93.18	18.42
马拉硫磷	120.20	9.04	108.98	12.18	99.67	7.39	110.41	11.49
毒死蜱	117.89	9.95	94.94	5.06	80.31	8.20	97.41	8.87
氟虫腈砒	116.99	1.67	112.74	13.31	94.58	8.00	104.19	12.47
对硫磷	111.19	14.20	107.85	8.21	93.53	15.30	98.67	12.63
三唑酮	108.67	12.60	90.39	5.16	85.07	6.43	93.46	8.26
水胺硫磷	119.14	10.60	105.97	11.27	90.93	6.85	93.49	15.01
三氯杀螨醇	63.02	4.49	79.48	13.00	66.12	4.02	84.35	8.50
甲基异柳磷	116.22	6.69	95.26	10.00	91.54	9.10	97.02	7.79
氟虫腈	121.51	3.02	106.53	11.73	91.01	10.12	107.26	6.27
腐霉利	119.17	6.58	97.05	4.20	95.08	6.25	102.52	5.43
丙溴磷	120.18	8.68	100.07	7.48	96.17	4.96	101.96	11.49
氟虫腈亚砒	121.78	6.92	102.90	11.24	84.48	10.83	110.97	6.69
三唑磷	115.17	5.86	113.28	12.42	87.19	11.12	101.69	11.47
氟甲腈	106.04	2.73	91.32	13.45	78.46	7.62	97.05	1.50
异菌脲	117.71	7.81	87.42	8.49	81.68	11.90	94.39	9.30
联苯菊酯	121.04	4.18	93.78	8.04	117.14	6.89	116.55	3.83
甲氰菊酯	116.57	11.65	106.03	7.13	112.71	14.34	129.00	3.23
伏杀硫磷	122.64	6.00	122.95	8.99	99.75	13.95	117.15	9.70
氯氟氰菊酯	108.77	16.71	119.69	12.67	132.02	12.36	129.43	7.95
甲拌磷亚砒	102.51	9.61	104.36	9.09	85.17	9.51	98.19	9.34
哒螨灵	112.99	11.10	120.78	22.19	110.70	10.72	120.94	3.34
氯氟菊酯	101.87	23.99	79.14	23.66	114.39	11.18	122.20	8.84
氟氰戊菊酯	113.26	15.30	126.19	10.77	134.05	5.46	131.60	5.20
苯醚甲环唑	93.53	11.77	103.90	7.09	78.01	3.14	104.86	6.94
溴氰菊酯	104.07	14.40	99.20	17.97	91.85	16.41	110.20	1.12
虫螨腈	112.57	3.38	98.44	24.65	82.38	15.74	105.64	8.52

4 结 论

本研究比较了 QuEChERS 自动样品制备系统与手动 QuEChERS 方法对蔬菜中 41 种农药提取净化的效果。结果表明, 这 2 种方法对蔬菜中大部分农药的回收效果差异不显著, 均能满足日常检测要求。但前者不仅提高了检测效率, 降低了实验人员的劳动强度, 而且还减少了实验人员接触有机试剂的时间, 更加快捷和安全, 可作为蔬菜中农药残留测定的参考方法。实验优化了前处理过程, 确定在外管和内管添加一定数量的铅珠可得到更好的提取和净化效果。在此基础上, 建立了菠菜中 41 种农药残留的 GPC-GC-MS 测定方法, 该方法快捷、有效, 可作为蔬菜中农药残留测定的参考方法。

参考文献

- Conacher HB, Mes J. Assessment of human exposure to chemical contaminants in foods [J]. *Food Addit Contam*, 1993, 10(1): 5–15.
- 仲维科, 郝戡, 樊耀波, 等. 食品农药残留分析进展[J]. *分析化学*, 2000, 28(7): 904–910.
Zhong WK, Hao J, Fan YB, *et al.* Development in pesticide residues analysis of food [J]. *J Anal Chem*, 2000, 28(7): 904–910.
- 戴博, 金红宇, 张华峰, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取净化气相色谱-质谱法检测甘草、黄芪、人参和银杏叶中 24 种农药残留[J]. *药物分析杂志*, 2011, 31(3): 558–563.
Dai B, Jin HY, Zhang HF, *et al.* GC-MS determination of 24 pesticides in glycyrrhiza uralensis, astragalus mongholicus, ginseng and ginkgo leaf by combined approach of gel permeation chromatography and solid phase extraction purification [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2011, 31(3): 558–563.
- Beltran J, López FL, Hernández F. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 885: 389–404.
- Goncalves C, Alpendurada MF. Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1026: 239–250.
- Štěpán R, Hájšlová J, Kocourek V, Ticha J. Uncertainties of gas chromatographic measurement of troublesome pesticide residues in apples employing conventional and mass spectrometric detectors [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 520: 245–255.
- 邵海洋, 徐刚, 吴明红, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱串联质谱法检测沉积物中痕量增塑剂[J]. *分析化学*, 2013, 41(9): 1315–1321.
Shao HY, Xu G, Wu MH, *et al.* Determination of phthalate esters in sediment using accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(9): 1315–1321.
- Navarro M., Picó Y., Marín R., Mañes J. Application of matrix solid-phase dispersion to determination of a new generation of fungicides in fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 968: 201–209.
- 卢大胜, 熊丽薇, 温忆敏, 等. QuEChERS 前处理方法联合 GPC-GC/MS 在测定蔬菜水果农药残留中的应用[J]. *质谱学报*, 2011, 32(4): 229–235.
Lu DS, Xiong LB, Wen YM, *et al.* Application of QuEChERS method coupled with online GPC-GC/MS for determination pesticide residues in vegetables and fruits [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2011, 32(4): 229–235.
- Anastassiades M, Lehotay SJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- 丁立平, 刘微, 方光伟, 等. 改进 QuChERS-气质联用法测定蔬菜中氟虫腈和丁烯氟虫腈残留量[J]. *分析实验室*, 2013, 32(8): 117–119.
Ding LP, Liu W, FANG GW, *et al.* Determination of fipronil and butane-fipronil residues in vegetable by improved QuChERS-GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2013, 32(8): 117–119.
- 张耀海, 焦必宁, 周志钦. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测软包装饮料中 8 种光引发剂[J]. *分析化学*, 2012, 40(10): 1536–1542.
Zhang YH, Jiao BN, Zhou ZQ, *et al.* Analysis of eight photoinitiator residues in soft drinks using QuEChERS method and gas chromatography-tandem mass spectrometric detection [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, 40(10): 1536–1542.
- Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. *J AOAC Int*, 2007, 90(2): 485–520.
- EN 15662:2008. Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method [S]. *Eur Committee Stand*, 2008.
- 鹿剑, 任水英. QuEChERS 方法在食品中多组分农残检测中的研究进展[J]. *中国酿造*, 2016, 35(9): 28–32.
Lu J, Ren SY. Research progress of QuEChERS method in multi-pesticides residue analysis in food [J]. *China Brew*, 2016, 35(9): 28–32.
- 徐国锋, 聂继云, 李海飞, 等. QuEChERS/气相色谱法测定水果中 31 种有机磷农药残留[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(8): 1021–1025.
Xu GF, Nie JY, Li HF, *et al.* Determination of 31 organophosphorous pesticide residues in fruits by gas chromatography with QuEChERS sample preparation [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(8): 1021–1025.
- 杜晓林, 荫硕妍, 李荷丽, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中 65 种除草剂的残留量[J]. *中国食品卫生杂志*, 2013, 25(3): 241–244.
Du XL, Yin SY, Li HL, *et al.* Determination of 65 herbicides in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2013, 25(3): 241–244.
- 贾玮, 黄峻榕, 凌云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 290 种农药残留组分[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(1): 9–22.
Jia W, Huang JR, Ling Y, *et al.* Determination of 290 pesticide residues in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(1): 9–22.
- 孙聪, 丁雪晨, 梁宜品, 等. 气相色谱法检测蔬菜中百菌清的基质效应[J]. *现代农村科技*, 2012, (18): 74–75.
Sun C, Ding XC, Liang YP, *et al.* Determination of matrix effect of chlorothalonil in vegetable by gas chromatography [J]. *Mod Rural Sci Technol*, 2012, (18): 74–75.
- 黄宝勇. 果蔬中农药多残留的气相色谱-质谱方法与基质效应的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
Huang BY. Multiresidue determination of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography with mass spectrometry and examination on matrix effect [D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介

朱冬雪, 助理工程师, 主要研究方向为农产品中农药残留检测。
E-mail: 790449170@qq.com

黄宝勇, 教授级高工, 主要研究方向为农产品质量安全与风险评估。
E-mail: huangbaoyong@163.com