

杨昌彪,付春燕,罗廷武,等. QuEChERS-LC-MS/MS 快速检测番茄 18 种农药残留[J]. 江苏农业科学,2020,48(9):218-222.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.09.041

QuEChERS-LC-MS/MS 快速检测番茄 18 种农药残留

杨昌彪,付春艳,罗廷武,马 凯,董榕贵,李占彬

(贵州省分析测试研究院,贵州贵阳 550000)

摘要:建立了番茄中 18 种农药残留快速检测的液相色谱-串联质谱联用(LC-MS/MS)分析方法。样品用 1% 甲酸乙腈提取,QuEChERS(quick,easy,cheap,effective,rugged,safe)方法净化后,用 LC/MS 进行检测。结果表明,采用本研究方法检测 18 种浓度为 0.006~0.100 $\mu\text{g/mL}$ 的农药残留得到的回归方程线性良好,相关系数均在 0.99 以上;在不同添加水平下,回收率均在 70.1%~128.9% 之间,变异系数为 0.2%~12.6%。由此可见,该方法快速、稳定,适合批量样品的检测分析。

关键词:QuEChERS;LC-MS/MS;快速检测;番茄;农药残留

中图分类号:S481+.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)09-0218-05

随着生活水平的提高,人们的饮食消费需求逐渐从解决温饱向质量安全、营养方向转变。农药残留是现阶段关于农产品的一个关注热点,由于农产品具有保质期短、不易保存等特点,因此在监管过程中须要快速对其质量安全指标进行快速检测分析,以便于执法。但目前国家标准所规定的对农产品农药残留进行的检测方法前处理过程繁琐,不易快速筛查,且因标准制定较早,新药上市后,国家标准方法更新滞后,不利于对产品进行快速筛查。

目前检测农药残留的方法众多,常见的有气相色谱法(GC)^[1]、液相色谱法(LC)^[2]、气质联用法^[3]、液质联用(LC-MS)法^[4]等。不同的检测方法及标准各有优缺点,前处理过程繁琐及仪器分析时间长是这些方法常见的突出问题,不易于大批量样品的快速检测分析。黄霞等建立了柑橘中常见的 50 种农药残留的气相色谱/质谱(GC/MS)检测方法,平均回收率为 72.0%~118.2%,相对标准偏差(RSD)为 1.7%~19.7%^[5]。刘冰等采用 QuEChERS(quick,easy,cheap,effective,rugged,safe)方法对试样进行前处理后,再采用质谱法进行农药

残留检测分析,建立了同时测定蔬菜水果中 31 种农药残留的方法,回收率在 72%~128% 之间,RSD 为 4.2%~9.9%^[6]。余璐等将茶叶样品用乙腈提取后,采用石墨化碳黑(Carb)-乙二胺基-N-丙基(PSA)萃取小柱进行净化,然后通过仪器检测比对分析,建立了茶叶中 204 种农药残留的超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF/MS)快速筛查法^[7]。本研究建立了番茄中多种农药残留分析方法,旨在为水果蔬菜中农药残留的快速筛查分析提供一定的技术方法支撑。

1 材料与方法

1.1 主要仪器、试剂与材料

液相色谱质谱仪[Agilent1200-6410,安捷伦科技(中国)有限公司];电子天平[BSA124S-CW,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];低速离心机(湘仪 L550,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);高速离心机(TG16W,长沙平凡仪器仪表有限公司)。

甲醇、乙腈(Merck 公司产品);农药标准品(抗蚜威、3-羟基克百威、噻虫啉、克百威、甲萘威、甲霜灵、啞霉胺、咪鲜胺、杀扑磷、灭线磷、马拉硫磷、氯唑磷、三唑磷、虫酰肼、苯醚甲环唑、治螟磷、二甲戊灵、阿维菌素),由农业农村部环境保护科研监测所提供;番茄样品为市售。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理 称取 15.00 g 番茄样品置于 50 mL 塑料离心管中,加入 15 mL 1% 醋酸乙腈溶液,涡旋,超声提取 15 min,加入盐析包及小磁石,迅

收稿日期:2019-04-29

基金项目:贵州科学院青年基金(编号:黔科院 J 合字[2016]1 号、黔科院 J 合字[2017]8 号);贵州省科技计划(编号:黔科合支撑[2016]2578-1 号);贵州省高层次创新型人才培养计划。

作者简介:杨昌彪(1984—),男,贵州贵阳人,硕士,高级工程师,主要从事食品安全检测研究。E-mail:cb-yang@gzata.cn。

通信作者:李占彬,博士,副研究员,主要从事食品安全检测研究。

E-mail:zhanbin823@126.com。

速摇匀后,置于冰水中快速冷却,然后剧烈振摇 10 min,在 4 000 r/min 条件下离心 5 min,静置片刻,吸取 1.5 mL 离心上清液置于 2 mL QuEchERS 净化管中,涡旋振荡 1 min,在 12 000 r/min 条件下离心 2 min,过 0.22 μm 有机相滤膜,备用。

1.2.2 标准曲线配制 称取 5 个阴性样品,按照“1.2.1”节中的方法进行处理,取 8 mL 进行净化,离心后合并净化液,用于标准溶液配制。分别取 18 种浓度均为 100 μg/mL 的农药标准品 0.50 mL 置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,得到浓度为 5.00 μg/mL 的标准储备液,取浓度为 5.00 μg/mL 的标准储备液 0.4 mL 置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,得到 200 ng/mL 稀释液。然后分别取 200 ng/mL 稀释液 0.15、0.50、1.00、2.00、2.50 mL 置于 5 mL 容量瓶,用空白基质定容,得浓度分别为 0.006、0.020、0.040、0.080、0.10 μg/mL 的溶液。

1.2.3 色谱条件 色谱柱:Agilent Zorbax - C₁₈ 柱 (3.0 mm × 100 mm, 2.7 μm);流动相用 0.1% 甲酸乙腈(A)和 0.002 mol/L 乙酸铵水溶液(B)进行梯度洗脱,淋洗梯度:0 ~ 1 min (95% + 5%);1.0 ~ 1.5 min (50% + 50%);1.5 ~ 3.0 min (40% + 60%);3 ~ 5 min (5% + 95%);5 ~ 7 min (5% + 95%);7 ~ 8 min (95% + 5%)。流速为 0.3 mL/min,进样量为 10 μL,柱温 40 ℃。

1.2.4 质谱条件 离子检测方式为多反应离子检测(MRM)和子离子扫描,极性为正离子(positive),离子化方式为电喷雾离子化(ESI),毛细管电压为 4 000 V,干燥气温度为 330 ℃,干燥气流速为

8.0 L/min,雾化气压力为 40 psi。其他质谱条件详见表 1。

表 1 18 种农药 LC-MS/MS 检测条件

| 序号 | 农药名称 | 保留时间 (min) | 定性离子 | 碰撞能量 (eV) | 定量离子 | 碰撞能量 (eV) |
|----|---------|------------|--------|-----------|-------|-----------|
| 1 | 抗蚜威 | 2.26 | 182.10 | 15 | 72.1 | 15 |
| 2 | 3-羟基克百威 | 2.32 | 163.20 | 10 | 181.2 | 5 |
| 3 | 噻虫啉 | 2.53 | 186.10 | 25 | 126.1 | 15 |
| 4 | 克百威 | 2.83 | 165.20 | 5 | 132.2 | 10 |
| 5 | 甲萘威 | 2.89 | 145.20 | 20 | 127.2 | 20 |
| 6 | 甲霜灵 | 2.95 | 219.45 | 10 | 191.4 | 10 |
| 7 | 啉霉胺 | 3.04 | 107.20 | 10 | 168.2 | 10 |
| 8 | 杀扑磷 | 3.26 | 85.00 | 10 | 145.0 | 5 |
| 9 | 咪鲜胺 | 3.36 | 308.00 | 10 | 266.0 | 10 |
| 10 | 灭线磷 | 3.47 | 215.00 | 60 | 173.0 | 10 |
| 11 | 马拉硫磷 | 3.55 | 127.00 | 5 | 99.0 | 10 |
| 12 | 氯唑磷 | 3.56 | 120.00 | 20 | 162.0 | 10 |
| 13 | 三唑磷 | 3.56 | 286.00 | 20 | 162.0 | 10 |
| 14 | 虫酰肼 | 3.70 | 132.90 | 10 | 296.9 | 5 |
| 15 | 苯醚甲环唑 | 3.81 | 251.10 | 20 | 337.2 | 15 |
| 16 | 治螟磷 | 4.11 | 171.00 | 10 | 143.0 | 20 |
| 17 | 二甲戊灵 | 4.79 | 194.20 | 15 | 212.2 | 5 |
| 18 | 阿维菌素 | 5.29 | 327.20 | 60 | 751.4 | 60 |

2 结果与分析

2.1 LC-MS/MS 总离子流图

在“1.2.3”“1.2.4”节条件下测得,18 种农药总离子流图和样品空白图见图 1,不同农药提取离子色谱见图 2。

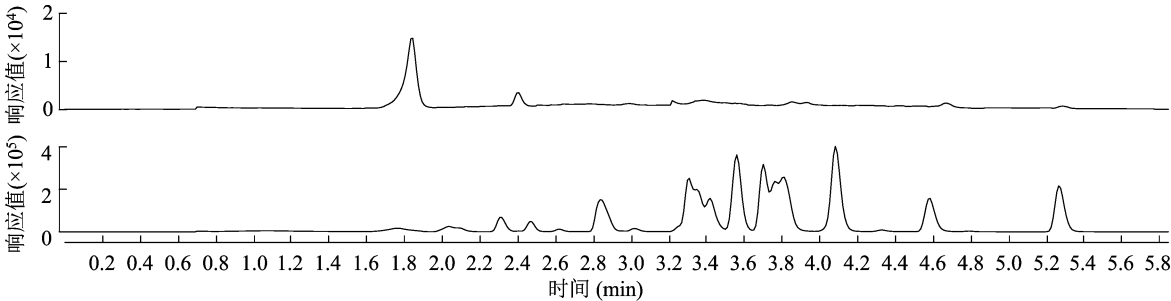


图1 标样总离子流图(下)及空白(上)

因仪器的灵敏度较高,低含量目标物受到的干扰较大,须用不同基质对同类样品提取目标物进行基质配标校正,以降低基质效应,保证结果的准确性。从图 1 可以看出,该方法在 5.5 min 内即可完成对 18 种农药残留的检测,因目标化合物保留时间比较接近,所以总离子流图出现峰重叠现象,但提

取离子色谱图后,峰型良好,不影响定性、定量分析结果,同时,氯唑磷和三唑磷保留时间与母离子基本相同,因此通过优化后可用质荷比(*m/z*)为 286 的离子峰辅助氯唑磷定性。

2.2 检测方法的线性范围及检出限

通过基质配标,上仪器分析后,不同化合物在

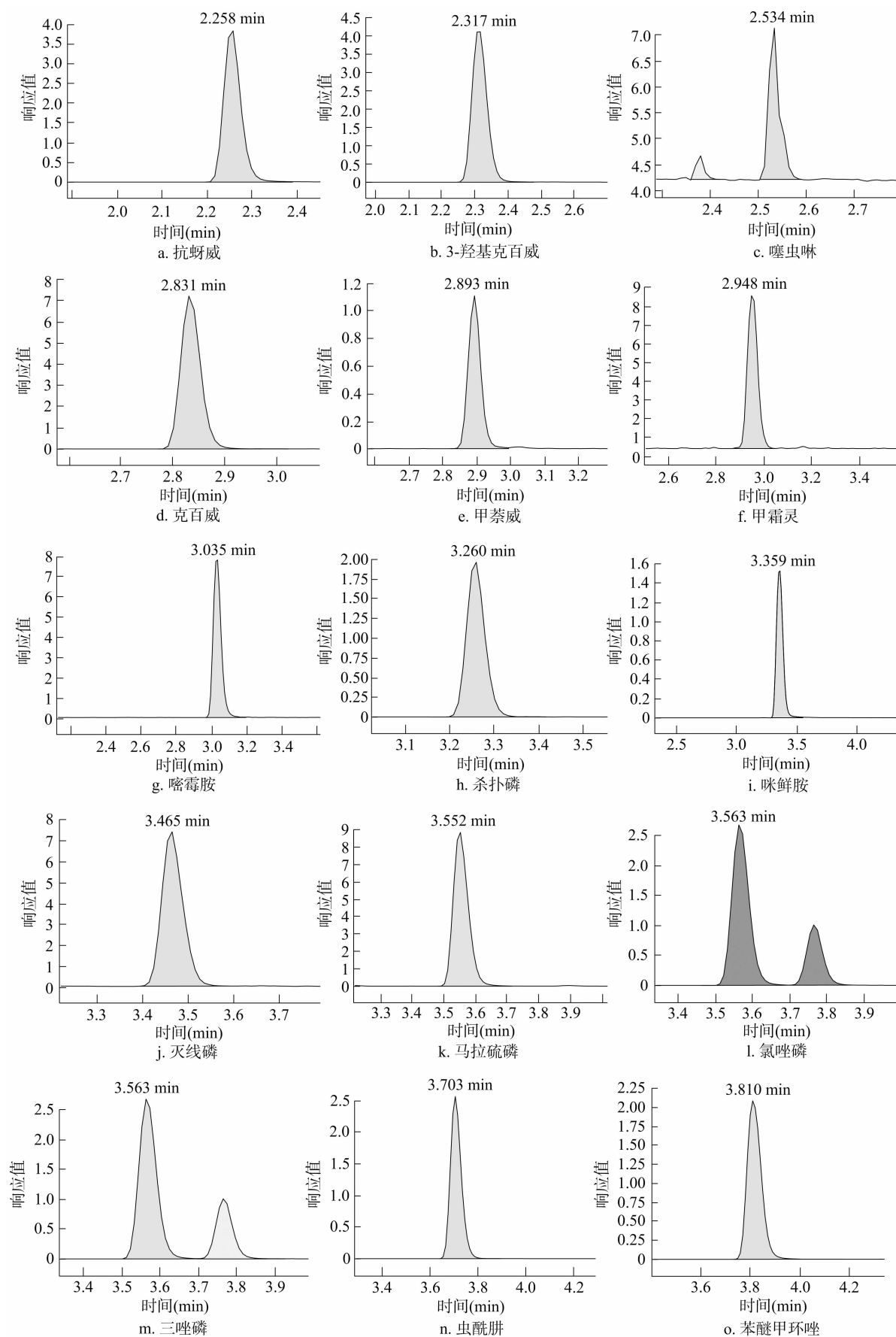
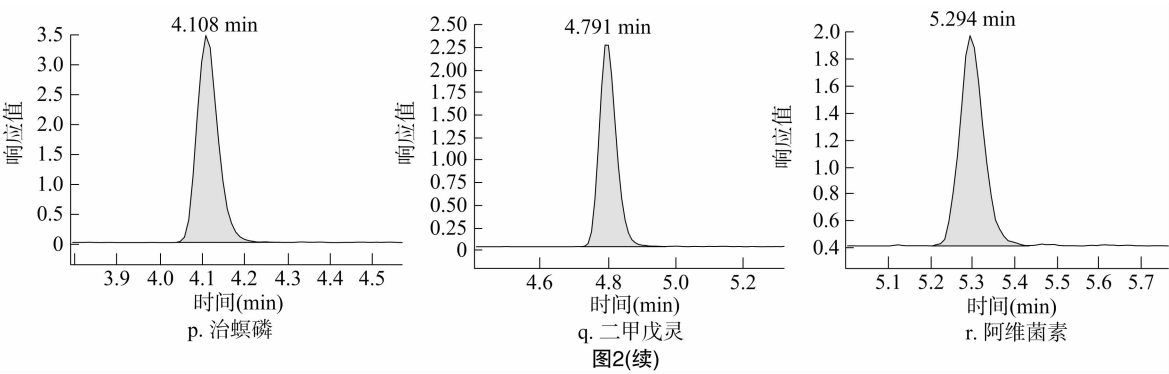


图2 不同化合物离子色谱



0.006 ~0.100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内的线性方程及相关系数见表 2。同时,按 3 倍信噪比 (S/N) 计算检测方法检出限。

2.3 检测方法的回收率及实验室内的变异系数

称取 18 份阴性样品,设置 3 个添加水平(8、50、100 $\mu\text{g/kg}$),每个水平设 6 个平行,检测结果见表 2。

从表 2 可以看出,采用本研究方法检测 18 种农药残留得到的回归方程线性良好,相关系数均在 0.995 9 ~0.999 9 间,不同添加水平的回收率均在 70.1% ~128.9%,变异系数在 0.2% ~12.6%,回收率及变异系数满足实验室质量控制规范要求,证明了本研究方法具有可行性。

表 2 18 种农药残留检测的回归方程、相关系数、检出限、回收率及变异系数

| 序号 | 农药名称 | 线性方程 | 相关系数 (r) | 检出限 ($\mu\text{g/kg}$) | 添加水平 ($\mu\text{g/kg}$) | 回收率 (%) | 变异系数 (%) |
|----|---------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|-------------|
| 1 | 抗蚜威 | $y = 4\,030x + 8\,949$ | 0.995 9 | 0.008 | 8 | 97.0 ~99.9 | 1.1 |
| | | | | | 50 | 118.6 ~123.1 | 5.0 |
| | | | | | 100 | 90.2 ~128.9 | 12.6 |
| 2 | 3-羟基克百威 | $y = 349.5x + 1\,076.0$ | 0.999 5 | 0.200 | 8 | 84.3 ~96.6 | 5.7 |
| | | | | | 50 | 102.7 ~116.8 | 4.5 |
| | | | | | 100 | 111.7 ~121.1 | 2.8 |
| 3 | 噻虫啉 | $y = 418.7x - 308.7$ | 0.998 2 | 0.100 | 8 | 73.2 ~85.3 | 6.3 |
| | | | | | 50 | 92.5 ~107.8 | 5.8 |
| | | | | | 100 | 94.4 ~105.6 | 3.9 |
| 4 | 克百威 | $y = 732x + 1\,209$ | 0.999 3 | 0.200 | 8 | 94.1 ~105.9 | 5.4 |
| | | | | | 50 | 115.6 ~124.0 | 3.1 |
| | | | | | 100 | 103.7 ~119.4 | 5.4 |
| 5 | 甲萘威 | $y = 237.2x + 915.5$ | 0.999 6 | 0.300 | 8 | 81.1 ~94.7 | 6.2 |
| | | | | | 50 | 105.4 ~125.3 | 6.6 |
| | | | | | 100 | 105.7 ~122.0 | 5.7 |
| 6 | 甲霜灵 | $y = 155.3x + 1\,201$ | 0.998 9 | 0.200 | 8 | 76.0 ~93.5 | 6.8 |
| | | | | | 50 | 89.2 ~108.5 | 7.9 |
| | | | | | 100 | 91.3 ~103.6 | 6.8 |
| 7 | 嘧霉胺 | $y = 136.1x + 669.1$ | 0.998 7 | 0.400 | 8 | 94.9 ~117.6 | 7.4 |
| | | | | | 50 | 90.5 ~106.2 | 6.1 |
| | | | | | 100 | 95.8 ~106.4 | 7.2 |
| 8 | 杀扑磷 | $y = 135.9x + 277.3$ | 0.999 4 | 0.400 | 8 | 75.8 ~85.5 | 4.7 |
| | | | | | 50 | 93.0 ~112.3 | 7.2 |
| | | | | | 100 | 77.9 ~96.2 | 7.1 |
| 9 | 咪鲜胺 | $y = 2\,570x + 8\,030$ | 0.999 8 | 0.100 | 8 | 86.4 ~104.9 | 0.7 |
| | | | | | 50 | 80.6 ~96.8 | 7.1 |
| | | | | | 100 | 103.3 ~122.0 | 5.3 |

表 2(续)

| 序号 | 农药名称 | 线性方程 | 相关系数 (<i>r</i>) | 检出限 (μg/kg) | 添加水平 (μg/kg) | 回收率 (%) | 变异系数 (%) |
|----|-------|-------------------------|----------------------|----------------|-----------------|---------------|-------------|
| 10 | 灭线磷 | $y = 171.5x + 309$ | 0.999 3 | 0.200 | 8 | 76.6 ~ 95.0 | 7.1 |
| | | | | | 50 | 93.4 ~ 118.6 | 8.2 |
| | | | | | 100 | 104.0 ~ 108.6 | 1.5 |
| 11 | 马拉硫磷 | $y = 1\,736x + 15\,032$ | 0.998 6 | 0.200 | 8 | 81.5 ~ 94.3 | 5.9 |
| | | | | | 50 | 80.0 ~ 97.2 | 6.9 |
| | | | | | 100 | 105.0 ~ 119.8 | 4.6 |
| 12 | 氯唑磷 | $y = 4\,488x + 24\,447$ | 0.999 8 | 0.100 | 8 | 70.1 ~ 80.0 | 5.6 |
| | | | | | 50 | 101.1 ~ 120.0 | 6.1 |
| | | | | | 100 | 108.0 ~ 116.9 | 3.4 |
| 13 | 三唑磷 | $y = 4\,532x + 19\,859$ | 0.998 8 | 0.010 | 8 | 70.2 ~ 79.9 | 5.6 |
| | | | | | 50 | 101.1 ~ 120.0 | 6.1 |
| | | | | | 100 | 108.0 ~ 116.9 | 3.4 |
| 14 | 虫酰肼 | $y = 8\,921x + 70\,889$ | 0.998 9 | 0.010 | 8 | 71.8 ~ 78.4 | 3.4 |
| | | | | | 50 | 107.9 ~ 118.7 | 5.3 |
| | | | | | 100 | 112.1 ~ 120.6 | 3.4 |
| 15 | 苯醚甲环唑 | $y = 2\,080x + 3\,117$ | 0.998 5 | 0.020 | 8 | 99.3 ~ 126.5 | 8.6 |
| | | | | | 50 | 76.6 ~ 101.7 | 7.8 |
| | | | | | 100 | 103.9 ~ 110.2 | 2.7 |
| 16 | 治螟磷 | $y = 68.48x + 414.30$ | 0.999 9 | 1.000 | 8 | 72.4 ~ 93.1 | 9.6 |
| | | | | | 50 | 96.5 ~ 114.4 | 6.3 |
| | | | | | 100 | 96.9 ~ 114.3 | 6.5 |
| 17 | 二甲戊灵 | $y = 46.91x + 360.70$ | 0.998 9 | 0.300 | 8 | 74.9 ~ 83.9 | 3.7 |
| | | | | | 50 | 76.4 ~ 91.6 | 6.5 |
| | | | | | 100 | 93.8 ~ 111.5 | 6.3 |
| 18 | 阿维菌素 | $y = 4.999x + 6.680$ | 0.997 6 | 0.300 | 8 | 78.6 ~ 82.2 | 0.2 |
| | | | | | 50 | 78.8 ~ 105.0 | 2.5 |
| | | | | | 100 | 85.1 ~ 97.8 | 2.9 |

3 结论

通过 Quechers 前处理技术与 LC – MS/MS 结合的方法,建立了对番茄中 18 种农药残留快速检测的方法,采用 3 个添加水平的农药对该方法进行验证,结果表明,该方法测定的结果稳定,灵敏度高,重复性好,能满足日常检测工作需要。

参考文献:

[1] 吴福中,王锦海,刘志红,等. 气相色谱法测定蔬菜中 7 种有机磷农药残留[J]. 中国农学通报,2009,25(19):59 – 61.
[2] 马纪伟,闫冬良. HPLC 法测定猕猴桃中氨基甲酸酯类农药残留

量[J]. 安徽农业科学,2008,36(26):11195 – 11196.
[3] 赵晓萌,于同泉,朱高群,等. 气相色谱 – 质谱法检测蔬菜和水果中 35 种农药残留[J]. 色谱,2005,23(3):328.
[4] 邓立刚,李增梅,郭长英,等. 超高效液相色谱 – 串联质谱法测定蔬菜中 7 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品科学,2011,32(6):221 – 224.
[5] 黄霞,宋莹,张耀海,等. QuEChERS – GC/MS 快速检测柑橘中 50 种农药残留[J]. 食品科学,2011,32(18):268 – 273.
[6] 刘冰,刘全科,周扬,等. QuEChERS/LC – MS – MS 快速测定蔬菜水果中 31 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 湖北植保,2016(4):31 – 34.
[7] 余璐,宋伟,吕亚宁,等. 超高效液相色谱 – 四极杆 – 飞行时间质谱法快速筛查茶叶中的 204 种农药残留[J]. 色谱,2015,33(6):597 – 612.