

QuEChERS-超高效液相色谱-飞行时间质谱法快速 筛查蔬菜中 154 种农药残留

李建勋¹, 范蓓¹, 周杰², 甄云鹏³, 单吉浩^{1*}

1(农业农村部农产品质量安全收贮运管控重点实验室, 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京, 100193)

2(河北冠卓检测科技股份有限公司, 河北 石家庄, 050000)

3(沃特世科技(上海)有限公司, 上海, 100026)

摘要 利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry, UPLC-Q-TOF/MS)技术建立了快速筛查芹菜和西红柿中 154 种农药多残留的新方法。采用 QuEChERS 方法进行样品前处理, 样品经含 1% (体积分数) 乙酸乙腈溶液提取, 同时加入 MgSO_4 和 NaCl 盐析, 提取液经填料净化后直接测定。目标药物经 ACQUITY UPLC™ BEH C_{18} 柱分离, 以乙腈和 0.1% (体积分数) 甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱, 采用正离子全信息串联质谱扫描模式(MS^E)进行检测。结果表明, 2 种蔬菜中 154 种农药在 1 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 呈良好的线性相关性($R^2 \geq 0.995$); 154 种农药的筛查限(SDLs)为 1 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限(LOQs)为 1 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 3 个加标水平的平均回收率为 52% ~ 127%, 相对标准偏差为 0.3% ~ 39.0%。该方法快速简便、灵敏度较高, 可用于芹菜和西红柿中 154 种农药多残留的快速筛查。

关键词 蔬菜; QuEChERS; 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF/MS); 农药残留

农药在预防病虫害以及保证农产品产量和品质方面起到了积极的作用, 因此被广泛应用于农产品种植过程中。目前, 农业生产中使用的农药及化学品超过 1 100 种^[1]。但伴随着农药的广泛使用, 滥用和误用等不规范行为也随之产生, 残留在农产品中的农药给人类健康带来潜在威胁, 同时对国际贸易产生了不利影响。许多国家和国际性组织(如美国、日本、中国、CAC、欧盟和韩国等)针对农产品中农药残留的污染现状制定了农药最大残留限量标准(MRLs), 例如欧盟规定了 465 种农产品中的 162 248 项标准, 美国为 351 种 39 147 项, 日本为 579 种 51 600 项, 并且限量水平低至 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 并呈逐年严格的趋势^[2]。这些标准的实施加强了农药的监管力度, 保证了农药的规范化使用, 确保了公众的身体健康。但与此同时, 如此繁多的 MRLs 法规对农药残留的监控提出了新的难题。

目前, 在农药多残留分析中, LC-MS/MS 技术的应用最为广泛, 但由于其扫描速度和驻留时间的限制,

对于几百种农药的多残留检测往往需要分组建立多个检测方法, 样品需反复测定, 耗时费力; 此外, 标准品有效期的限制使得其需要不断的购买和更新, 这些因素提高了检测的时间和成本, 成为制约农药多残留筛查技术发展的主要瓶颈^[3]。为了解决这些问题, 越来越多的研究者将注意力集中在高分辨液相质谱(LC-HRMS)技术上, 比如 LC-Q-TOF/MS、LC-FTICR/MS 以及 LC-Orbitrap/MS 等。LC-HRMS 技术具有高分辨识别能力和精确质量数测定能力, 能够对复杂基质中的目标化合物进行定性确认^[4-9]。此外, LC-HRMS 一次分析化合物的数目没有限制, 且全谱扫描数据还可用于数据的溯源^[10]。因此, LC-HRMS 已被广泛应用于环境、生物基质和食品中农药残留的筛查中^[11-17]。

针对蔬菜基质的农药残留, 我国已经逐步建立起国家标准和行业标准, 但这些标准方法检测农药范围有限, 很多标准只是针对某一种或一类农药的检测技术, 无法实现对不同种类农药化合物的全覆盖、高通量的检测。因此, 现有检测技术仅能够对事先确定的目标物进行检测, 却无法达到“全面搜寻、提前监控”的目的, 导致监测范围外农药的“漏检”“放行”情况常常发生, 造成食品安全的极大隐患和风险, 因此, 急需一种全覆盖、高通量的检测技术予以解决。

针对上述问题, 本文将 QuEChERS 前处理技术

第一作者: 博士, 助理研究员(单吉浩副研究员为通讯作者, E-mail: shanjihao2007@163.com)。

基金项目: 农业农村部 2019 年国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019015); 河北省重点研发计划大健康服务和生物医药专项项目(17274802D)

收稿日期: 2019-05-14, 改回日期: 2019-06-20

与 UPLC-Q-TOF/MS 检测技术相结合,建立快速筛查测定芹菜和西红柿中 154 种农药残留的新方法,发挥了二者高效、便捷、灵敏的特点。基于先前关于 LC-Q-TOF/MS 定性检索参数考察的报道很少^[7-9],本研究对其定性检索参数(精确质量提取窗口,保留时间偏差窗口和离子化模式等)进行了全面考察和优化,以提高定性结果准确度和灵敏度,从而实现了芹菜和西红柿中农药多残留的高通量、快速、准确测定的目的,为我国农产品中农药残留的风险评估和风险监控提供了一种快速有效的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC I-Class、Xevo G2-XS Q-TOF 飞行时间质谱,美国 Waters 公司;Triple Quad 6495 三重四级杆质谱仪,美国 Agilent 公司;Milli-Q 纯水仪,美国 millipore 公司;3K15 离心机,美国 Sigma 公司。甲醇(质谱级),美国 Fisher 公司;甲酸、乙酸、乙酸铵(色谱纯),美国 Sigma 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

采用改进的 QuEChERS 方法^[18],具体过程如下:称取 10 g 搅碎的蔬菜样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 10.0 mL 体积分数 1% 甲酸乙腈提取液,加盖振摇 10 min。再往离心管中加入 1 g NaCl 和 4 g MgSO₄,加盖密封后剧烈振摇 1 min。以 5 000 r/min 离心 5 min,取上清液 5.00 mL 于另外 10 mL 离心管中,再依次加入 750 mg MgSO₄、150 mg PSA 和 25 mg GCB 后,盖紧管盖,涡旋 1 min 后,以

5 000 r/min 离心 5 min。取 2.00 mL 上清液在 45 ℃ 下经氮气吹干,准确加入 1.00 mL V(乙腈):V(水) = 20:80 溶液,超声,旋涡混匀后过 0.22 μm 滤膜,上机测定。

1.2.2 色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 mm × 100 mm,1.7 μm);流动相 A:0.1% (体积分数)甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵);流动相 B:乙腈溶液;梯度洗脱条件:0 ~ 0.25 min,98% A 保持不变;0.25 ~ 12.5 min,98% A 线性变化 1% A;12.5 ~ 13.0 min,1% A 保持不变,13.0 ~ 13.1 min,1% A 变化至 98%;13.1 ~ 17.0 min,98% A 保持不变;流速 0.45 mL/min;柱温:45 ℃;进样量:10 μL。

1.2.3 质谱条件

离子化模式:ESI⁺;毛细管电压:1.0 kV;离子源温度:120 ℃;脱溶剂温度:550 ℃;脱溶剂气流速:1 000 L/h;锥孔气流速:50 L/h;MS^E 低碰撞能量:4 eV,MS^E 高碰撞能量:10 ~ 45 eV;采集质量范围:50 ~ 1 200 m/z;为保障质量数精度,数据采集时,以亮氨酸脑啡肽溶液(质量浓度为 50 ng/mL)进行实时校准,质量窗口偏差为 ±5 ppm。

1.2.4 数据采集

采用 MS^E 数据模式信息全采集功能,并对照 UNIFI 筛查数据库中 154 种化合物的化学名称、化学结构、母离子精确质量、保留时间、同位素类型与强度、子离子精准质量数等信息进行比对分析,通过数据分析平台进行自动数据解析,最终筛选出未知残留药物信息。154 种农药化合物信息见表 1。提取离子流色谱图见图 1。

表 1 154 种农药化合物的色谱质谱信息

Table 1 Chromatograph and mass spectrometry information for 154 pesticides

序号	农药	化学式	加合离子	母离子 精确质量	^a 与数据库匹配的 碎片离子数量
1	Aclonifen(苯草醚)	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃	[M + H] ⁺	265.800 5	2
2	Alachlor(甲草胺)	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	[M + H] ⁺	270.888 6	4
3	Aldicarb(涕灭威)	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	[M + Na] ⁺	213.066 9	3
4	Amidosulfuron(酰嘧磺隆)	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₇ S ₂	[M + H] ⁺	370.811 6	3
5	Asulam(磺草灵)	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	[M + H] ⁺	231.806 4	2
6	Atrazine(阿特拉津)	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	[M + H] ⁺	216.864 1	4
7	Azinphos-ethyl(益棉磷)	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂	[M + H] ⁺	346.807 4	3
8	Azinphos-methyl(保棉磷)	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	[M + H] ⁺	318.776 1	4
9	Azoxystrobin(啉菌酯)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	[M + H] ⁺	404.887 1	3
10	Benthiavalecarb-Isopropyl(苯噻菌胺)	C ₁₈ H ₂₄ FN ₃ O ₃ S	[M + H] ⁺	382.922 5	2
11	Bromuconazole(糠菌唑)	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ N ₃ O	[M + H] ⁺	376.724 4	2
12	Bupirimate(乙嘧酚磺酸酯)	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	[M + H] ⁺	317.927 2	3
13	Buprofezin(啉嗪酮)	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	[M + H] ⁺	306.926 5	4

续表 1

序号	农药	化学式	加合离子	母离子	^a 与数据库匹配的 碎片离子数量
				精确质量	
14	Butralin(仲丁灵)	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₄	[M + H] ⁺	296.923 5	3
15	Butylate(丁草特)	C ₁₁ H ₂₃ NOS	[M + H] ⁺	218.920 3	4
16	Cadusafos(硫线磷)	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	[M + H] ⁺	271.858 0	3
17	Carbaryl(甲萘威)	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	[M + H] ⁺	202.849 3	2
18	Carbofuran(克百威)	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	[M + H] ⁺	222.875 5	4
19	Carboxin(萎锈灵)	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ S	[M + H] ⁺	236.837 0	2
20	Chlorfenvinphos(毒虫畏)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	[M + H] ⁺	359.739 8	5
21	Chlorpyrifos(毒死蜱)	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	[M + H] ⁺	350.696 6	2
22	Chromafenozide(环虫酰胺)	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	[M + H] ⁺	395.995 9	3
23	Clethodim(烯草酮)	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₃ S	[M + H] ⁺	360.902 5	5
24	Clofentezine(四螨嗪)	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₄	[M + H] ⁺	303.782 9	4
25	Clothianidin(噻虫胺)	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	[M + H] ⁺	250.779 0	3
26	Cyflufenamid(环氟菌胺)	C ₂₀ H ₁₇ F ₅ N ₂ O ₂	[M + H] ⁺	413.891 3	3
27	Cymoxanil(清菌脲)	C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₃	[M + H] ⁺	199.845 6	4
28	Cyproconazole(环丙唑醇)	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	[M + H] ⁺	292.884 1	3
29	Cyromazine(灭蝇胺)	C ₆ H ₁₀ N ₆	[M + H] ⁺	167.867 0	4
30	Desmedipham(甜菜安)	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	[M + NH ₄] ⁺	318.144 9	5
31	Diazinon(二嗪农)	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	[M + H] ⁺	305.871 4	2
32	Diethofencarb(乙霉威)	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	[M + H] ⁺	268.917 4	3
33	Difenoconazole(苯醚甲环唑)	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	[M + H] ⁺	406.835 0	3
34	Disulfobenzuron(氟脲杀)	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	[M + H] ⁺	312.809 6	3
35	Dimethachlor(二甲草胺)	C ₁₃ H ₁₈ ClNO ₂	[M + H] ⁺	256.872 9	5
36	Dimethoate(乐果)	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	[M + H] ⁺	230.769 9	5
37	Dimethomorph(烯酰吗啉)	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	[M + H] ⁺	388.894 0	5
38	Dimoxystrobin(醚菌胺)	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃	[M + H] ⁺	327.933 3	4
39	Diuron(敌草隆)	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	[M + H] ⁺	233.787 3	3
40	Dodemorph(十二环吗啉)	C ₁₈ H ₃₅ NO	[M + H] ⁺	283.042 2	2
41	Epoxiconazole(氟环唑)	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	[M + H] ⁺	330.843 4	3
42	Ethion(乙硫磷)	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	[M + H] ⁺	385.757 9	5
43	Ethirimol(乙嘧酚)	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O	[M + H] ⁺	210.923 1	3
44	Ethoprophos(灭线磷)	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	[M + H] ⁺	243.826 7	3
45	Ethoxyquin(乙氧喹啉)	C ₁₄ H ₁₉ NO	[M + H] ⁺	218.917 0	4
46	Ethoxysulfuron 乙氧嘧磺隆)	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	[M + H] ⁺	399.859 9	2
47	Fenamidone(咪唑菌酮)	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	[M + H] ⁺	312.879 5	2
48	Fenamiphos(苯线磷)	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	[M + H] ⁺	304.876 1	3
49	Fenarimol(氯苯嘧啶醇)	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	[M + H] ⁺	331.803 0	3
50	Fenazaquin(唑啉醚)	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O	[M + H] ⁺	307.943 5	3
51	Fenbuconazole(腈苯唑)	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	[M + H] ⁺	337.884 5	3
52	Fenhexamid(环酰菌胺)	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂	[M + H] ⁺	302.833 9	3
53	Fenoxycarb(苯氧威)	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	[M + H] ⁺	302.901 7	4
54	Fenpropimorph(丁苯吗啉)	C ₂₀ H ₃₃ NO	[M + H] ⁺	305.026 5	3
55	Fenpyroximate(唑啉酯)	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	[M + H] ⁺	422.970 5	2
56	Flazasulfuron(啉嘧磺隆)	C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₅ S	[M + H] ⁺	408.821 4	3
57	Florasulam(双氟磺草胺)	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₅ O ₃ S	[M + H] ⁺	360.800 3	5
58	Flufenacet(氟噻草胺)	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	[M + H] ⁺	364.836 8	3
59	Flufenoxuron(氟虫脲)	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	[M + H] ⁺	489.806 5	4
60	Fluoxastrobin(氟啉菌酯)	C ₂₁ H ₁₆ ClFN ₄ O ₅	[M + H] ⁺	459.849 6	2
61	Fluquinconazole(氟唑啉)	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O	[M + H] ⁺	376.779 3	3
62	Flurochloridone(氟咯草酮)	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ F ₃ NO	[M + H] ⁺	312.779 5	5
63	Fluroxypyr(氟草烟)	C ₇ H ₅ Cl ₂ FN ₂ O ₃	[M + H] ⁺	255.736 4	2
64	Flurtamone(呋草酮)	C ₁₈ H ₁₄ F ₃ NO ₂	[M + H] ⁺	334.868 0	2
65	Flusilazole(氟唑啉)	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	[M + H] ⁺	316.870 6	4
66	Fosthiazate(噻唑磷)	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	[M + H] ⁺	284.816 9	3

续表 1

序号	农药	化学式	加合离子	母离子	^a 与数据库匹配的 碎片离子数量
				精确质量	
67	Halosulfuron methyl(氯吡嘧磺隆)	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₆ O ₇ S	[M + H] ⁺	435.811 4	2
68	Hexaconazole(己唑醇)	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	[M + H] ⁺	314.845 2	3
69	Hexythiazox(噻螨酮)	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	[M + H] ⁺	353.871 5	5
70	Imazalil(抑霉唑)	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	[M + H] ⁺	297.818 6	4
71	Imazosulfuron 咪唑磺隆)	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₆ O ₅ S	[M + H] ⁺	413.806 0	4
72	Imidacloprid(吡虫啉)	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	[M + H] ⁺	256.822 6	4
73	Indoxacarb(茚虫威)	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	[M + H] ⁺	528.841 0	5
74	Ipconazole(种菌唑)	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	[M + H] ⁺	334.931 1	2
75	Iprovalicarb(缙霉威)	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	[M + H] ⁺	321.980 3	3
76	Isoprothiolane(稻瘟灵)	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	[M + H] ⁺	291.835 0	5
77	Isoproturon(异丙隆)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	[M + H] ⁺	207.912 2	3
78	Isoxaben(异恶酰草胺)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	[M + H] ⁺	333.943 9	3
79	Kresoxim-methyl(醚菌酯)	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	[M + H] ⁺	314.901 7	3
80	Lactofen(乳氟禾草灵)	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	[M + NH ₄] ⁺	479.082 1	4
81	Linuron(利谷隆)	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	[M + H] ⁺	249.782 2	2
82	Malathion(马拉硫磷)	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	[M + H] ⁺	331.806 4	3
83	Mecarbam(灭蚜磷)	C ₁₀ H ₂ ON ₅ PS ₂	[M + H] ⁺	330.822 4	5
84	Mepanipyrim(啉菌胺)	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	[M + H] ⁺	224.881 3	3
85	Mepronil(灭锈胺)	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	[M + H] ⁺	270.911 9	4
86	Mesosulfuron-methyl(甲基二磺隆)	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂	[M + H] ⁺	504.848 4	2
87	Metalaxyl(甲霜灵)	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	[M + H] ⁺	280.917 4	5
88	Metamitron(苯噻草酮)	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	[M + H] ⁺	203.855 8	4
89	Metconazole(叶菌唑)	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	[M + H] ⁺	320.915 4	2
90	Methabenzthiazuron(甲基苯噻隆)	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	[M + H] ⁺	222.832 6	3
91	Methamidophos(甲胺磷)	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	[M + H] ⁺	142.771 6	3
92	Methiocarb(甲硫威)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	[M + H] ⁺	226.852 7	4
93	Methomyl(灭多威)	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	[M + H] ⁺	163.816 6	3
94	Metolachlor(异丙甲草胺)	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	[M + H] ⁺	284.904 2	4
95	Metrafenone(苯菌酮)	C ₁₉ H ₂₁ BrO ₅	[M + H] ⁺	409.827 5	4
96	Metsulfuron-methyl(甲磺隆)	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	[M + H] ⁺	382.844 6	3
97	Monocrotophos(久效磷)	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	[M + H] ⁺	224.831 3	5
98	Monuron(灭草隆)	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O	[M + H] ⁺	199.826 3	2
99	Myclobutanil(腈菌唑)	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	[M + H] ⁺	289.884 5	3
100	Napropamide(敌草胺)	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	[M + H] ⁺	272.927 5	4
101	Omethoate(氧乐果)	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	[M + H] ⁺	214.792 8	5
102	Oxadixyl(噁霜灵)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	[M + H] ⁺	279.897 0	4
103	Oxamyl(杀线威)	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	[M + H] ⁺	220.838 1	4
104	Oxycarboxin(氧化萎锈灵)	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ S	[M + H] ⁺	268.826 8	2
105	Oxydemeton-methyl(虱吸磷)	C ₆ H ₁₅ O ₄ PS ₂	[M + H] ⁺	247.785 2	3
106	Paclobutrazol(多效唑)	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	[M + H] ⁺	294.899 8	2
107	Penconazole(戊菌唑)	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	[M + H] ⁺	284.834 6	5
108	Pencycuron(戊菌隆)	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	[M + H] ⁺	329.904 5	3
109	Phenmedipham(甜菜宁)	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	[M + NH ₄] ⁺	318.145 7	4
110	Phosalone(伏杀硫磷)	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	[M + H] ⁺	368.757 2	5
111	Phosphamidon(磷胺)	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₅ P	[M + H] ⁺	300.839 2	2
112	Phoxim(辛硫磷)	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	[M + H] ⁺	299.824 4	3
113	Picolinafen(氟吡酰草胺)	C ₁₉ H ₁₂ F ₄ N ₂ O ₂	[M + H] ⁺	377.853 8	4
114	Picoxystrobin(啉氧菌酯)	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₄	[M + H] ⁺	368.873 4	3
115	Pirimicarb(抗蚜威)	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	[M + H] ⁺	239.913 3	5
116	Pirimiphos-methyl(甲基啉啶磷)	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	[M + H] ⁺	306.866 6	4
117	Prochloraz(咪鲜胺)	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	[M + H] ⁺	376.801 1	4
118	Profenofos(丙溴磷)	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	[M + H] ⁺	373.705 4	3
119	Propamocarb(霜霉威)	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	[M + H] ⁺	189.922 8	4

续表 1

序号	农药	化学式	加合离子	母离子	^a 与数据库匹配的
				精确质量	碎片离子数量
120	Propanil(敌稗)	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	[M + H] ⁺	218.776 4	2
121	Propaquizafop(恶草酸)	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₅	[M + H] ⁺	444.895 1	5
122	Propoxur(残杀威)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	[M + H] ⁺	210.875 5	4
123	Pymetrozine(吡蚜酮)	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	[M + H] ⁺	218.866 7	3
124	Pyraclostrobin(吡唑醚菌酯)	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	[M + H] ⁺	388.868 9	4
125	Pyrazophos(吡菌磷)	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ PS	[M + H] ⁺	374.856 4	3
126	Pyridaben(吡螨灵)	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS	[M + H] ⁺	365.907 9	4
127	Pyridalyl(啉虫丙醚)	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ F ₃ NO ₃	[M + H] ⁺	490.738 3	4
128	Pyrimethanil(嘧霉胺)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	[M + H] ⁺	200.881 3	3
129	Quinmerac(氯甲喹啉酸)	C ₁₁ H ₈ ClNO ₂	[M + H] ⁺	222.794 7	4
130	Quinoclamine(灭藻醌)	C ₁₀ H ₆ ClNO ₂	[M + H] ⁺	208.779 0	4
131	Rotenone(鱼藤酮)	C ₂₃ H ₂₂ O ₆	[M + H] ⁺	395.911 9	5
132	Simazine(西玛津)	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	[M + H] ⁺	202.848 4	5
133	Spiromesifen(螺甲螨酯)	C ₂₃ H ₃₀ O ₄	[M + H] ⁺	371.984 7	3
134	Spiroxamine(螺噁茂胺)	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	[M + H] ⁺	299.037 1	4
135	Sulcotrione(磺草酮)	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₅ S	[M + H] ⁺	329.787 5	3
136	Tebuconazole(戊唑醇)	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	[M + H] ⁺	308.915 4	3
137	Tebufozide(虫酰肼)	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	[M + H] ⁺	353.985 4	3
138	Tebufofenpyrad(吡螨胺)	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	[M + H] ⁺	334.931 1	4
139	Terbufos(特丁硫磷)	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	[M + H] ⁺	289.814 4	5
140	Tetraconazole(氟醚唑)	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	[M + H] ⁺	372.791 8	5
141	Thiabendazole(噻菌灵)	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	[M + H] ⁺	202.806 4	3
142	Thiamethoxam(噻虫嗪)	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	[M + H] ⁺	292.789 6	4
143	Thiophanate-Methyl(甲基硫菌灵)	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	[M + H] ⁺	343.816 0	4
144	Tolclofos-methyl(甲基立枯磷)	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ PS	[M + H] ⁺	301.724 7	2
145	Triadimefon(三唑酮)	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	[M + H] ⁺	294.863 4	4
146	Triadimenol(三唑醇)	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	[M + H] ⁺	296.879 1	2
147	Triasulfuron(醚苯磺隆)	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S	[M + H] ⁺	402.826 4	4
148	Triazophos(三唑磷)	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	[M + H] ⁺	314.835 3	2
149	Trichlorfon(敌百虫)	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	[M + H] ⁺	257.692 9	5
150	Tricyclazole(三环唑)	C ₉ H ₇ N ₃ S	[M + H] ⁺	190.806 4	5
151	Trifloxystrobin(肟菌酯)	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	[M + H] ⁺	409.900 0	4
152	Triflumizole(氟菌唑)	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O	[M + H] ⁺	346.855 9	5
153	Triflumuron(杀铃脲)	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	[M + H] ⁺	359.803 5	3
154	Triforine(噻胺灵)	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₆ N ₄ O ₂	[M + H] ⁺	433.695 1	5

注：^a与数据库匹配的碎片离子数量；指与数据库匹配质量偏差≤3 ppm 的碎片离子数量。

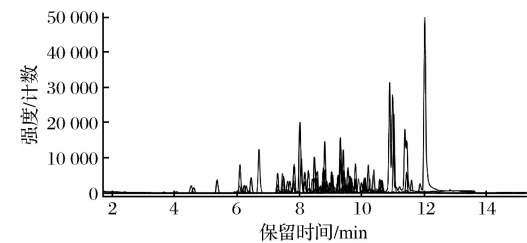


图 1 154 种农药化合物标准溶液(1.0 µg/L)的提取离子流色谱图(BPI)

Fig. 1 Extracted ion chromatogram (BPI) of 154 pesticides standard solution (1.0 µg/L)

1.2.5 定性筛查

采用 UNIFI 软件对市售蔬菜样品中的农药残留进行测定,在软件中调用数据库,并设置定性检索标准为:精确质量偏差 ±5.0 ppm;保留时间偏差 ±0.2 min;离子化形式为 + H、+ Na 或 + NH₄;至少 1 个碎片离子检出且质量偏差 ±10 ppm;同位素 RMS 值偏差 ≤20%;同位素 RMS 值偏差 ≤50%。软件最后给出各检索参数的实测值和理论值的偏差,通过匹配结果来确证农药的检出情况。

1.2.6 定量分析

采用单点外标法对农药定量。根据农药在芹菜和西红柿中的 MRLs 值(见表 2),配制 1.5 倍 MRL 浓度的基质匹配标准,采用单点校正法对目标物定量;

如果测定农药的浓度高于 2.25 MRLs 值,根据测定结果重新配制相近浓度的基质匹配标准对目标物再次定量。当样品中检测出农药浓度过高而导致检测器饱和时,需要将样品基质和基质匹配标准进行同等稀释,然后进行准确定量。

2 结果与讨论

2.1 前处理回收率

QuEChERS 方法因具有快速、简便和高效的特点被广泛应用于农药残留检测领域。本研究对 QuECh-

ERS 方法进行改进,加入氮吹浓缩步骤以提高农药检出灵敏度。本研究根据 GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范中对检测方法确认的技术要求,在芹菜和西红柿中进行 3 个水平添加(定量限,2 倍定量限和 10 倍定量限)对方法的准确性和精密性进行了考察,结果显示,芹菜和西红柿 2 种基质中均有 93.5% 以上农药的回收率在 70% ~ 120%,且 RSD ≤ 20%,结果见表 2。这表明该方法具有良好的准确度和精密度,能够完全满足 2 种基质中农药残留分析检测的实际要求^[19]。

表 2 154 种农药在芹菜和西红柿基质中的最大残留限量标准、线性范围、回收率、筛查限和定量限
Table 2 The MRLs, linearity range, recovery, screening detection limit and limit of quantification of 154 pesticides in celery and tomato matrix

农药	aMRL/ (mg·kg ⁻¹)	线性范围/ (μg·kg ⁻¹)		回收率/%												SDL/ (μg·kg ⁻¹)		LOQ/ (μg·kg ⁻¹)	
		芹菜	西红柿	芹菜(添加水平)								西红柿(添加水平)				芹菜	西红柿	芹菜	西红柿
				LOQ		RSD		2×LOQ		RSD		10×LOQ		RSD					
				LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD	LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD				
Aclonifen(苯草醚)	0.01	10~500	1~500	100	10.1	100	10.1	97	9.6	87.5	9.5	90	6.7	99	10.1	5	1	10	1
Alachlor(甲草胺)	0.01	5~500	5~500	87	7.4	83	7.5	89	5.2	90	5.3	92	4.3	93	10.1	5	1	5	5
Aldicarb(涕灭威)	0.02	5~500	10~500	83	9.5	89	2.2	93	3	84	2.5	94	8.5	88	1.8	5	5	5	10
Amidosulfuron(酰胺磺隆)	0.01	5~500	5~500	69	9.1	66	2.8	57	9.6	59	6.3	63	9.9	52	4.6	1	1	5	5
Asulam(磺草灵)	0.05	5~500	5~500	79	11.4	70	5.7	89	4.7	92	9.5	102	7.5	87	11.2	5	5	5	5
Atrazine(阿特拉津)	0.05	5~500	5~500	87	5.7	101	9.1	104	4	88	11.6	84	12.3	100	15	1	5	5	5
Azinphos-ethyl(益棉磷)	0.02	1~500	5~500	93	8.6	101	8.2	110	11.3	94	9.5	89	11.2	103	6.8	1	1	1	5
Azinphos-methyl(保棉磷)	0.05	10~500	10~500	104	8.5	100	7.9	93	7	97	8.7	80	10.3	95	5.4	5	5	10	10
Azoxystrobin(啉菌酯)	15	1~500	1~500	103	8.4	96	4.8	97	6.4	83	7.4	89	4.9	92	5.1	1	1	1	1
Benthiavalicarb-Isopropyl(苯噻菌胺)	0.01	5~500	1~500	89	8.4	89	7.3	94	6.2	84	3.5	92	2.6	89	5.3	1	1	5	1
Bromuconazole(糠菌唑)	0.05	5~500	1~500	78	8.4	100	10	96	6.6	98	7.3	94	8.5	93	10.8	1	1	5	1
Bupirimate(乙噻酚磺酸酯)	0.05	5~500	5~500	93	6.4	105	9.5	93	10	106	3.2	93	1.7	116	7.3	1	1	5	5
Buprofezin(啉啉酮)	0.5	1~500	1~500	114	13.7	96	9.2	86	5.7	113	6.3	99	3.7	109	3.6	1	1	1	1
Butralin(仲丁灵)	0.01	5~500	1~500	89	9.4	95	5.1	84	7.7	101	2.5	70	8.2	117	3.9	1	1	5	1
Butylate(丁草特)	0.01	10~500	10~500	103	9.5	103	9.5	81	13.9	63	15.5	63	15.5	67	33	5	5	10	5
Cadusafos(硫线磷)	0.01	10~500	10~500	107	9.8	107	9.8	97	8.4	73	16.4	73	16.4	102	16.6	10	5	10	10
Carbaryl(甲萘威)	0.01	1~500	10~500	79	8.3	93	2.7	92	0.5	96	3.6	96	3.6	92	1.4	1	10	1	10
Carbofuran(克百威)	0.02	10~500	5~500	87	8.4	98	6.3	96	2.3	81	11.5	98	2.6	78	9.6	5	5	10	5
Carboxin(萎锈灵)	0.05	5~500	1~500	85	7.3	83	3.1	88	3.6	86	12.6	92	3.1	92	3.7	1	1	5	1
Chlorfenvinphos(毒虫畏)	0.01	1~500	1~500	75	9.4	103	10	97	9.3	82	3.5	73	14.8	104	9.5	1	1	1	1
Chlorpyrifos(毒死蜱)	0.05	5~500	5~500	86	12.1	89	8.6	79	11.5	90	3.1	74	2.5	111	10.3	5	5	5	5
Chromafenozide(环虫酰胺)	0.01	1~500	10~500	79	5.3	105	9	99	6.6	87	2.4	87	2.4	90	11.8	1	1	1	10
Clethodim(烯草酮)	0.5	10~500	100~500	65	12.4	71	5	69	11.7	62	1.4	66	3.5	71	9.4	5	100	10	100
Clofentezine(四螨嗪)	0.02	5~500	5~500	87	11.4	96	13.5	92	5.5	92	5.2	93	5.8	97	15.7	5	5	5	5
Clothianidin(噻虫胺)	0.1	10~500	1~500	88	2	95	0.5	86	5.7	95	4.1	100	4.7	90	3.2	5	1	10	1
Cyflufenamid(环氟菌胺)	0.02	5~500	10~500	85	3.7	101	8.2	91	4.5	71	6.4	77	8.2	103	7.8	5	10	5	10
Cymoxanil(清菌胺)	0.03	5~500	5~500	86	6.8	98	5.4	92	7.3	82	7.2	95	5.8	99	4.6	5	5	5	5
Cyproconazole(环丙唑醇)	0.05	10~500	1~500	93	7.9	102	9.7	97	3.9	80	5.6	87	10.6	93	8.7	5	1	10	1
Cyromazine(灭蝇胺)	3	5~500	5~500	68	12.4	64	3.1	66	5.7	63	8.4	61	2.8	77	8.6	1	5	5	5
Desmedipham(甜菜安)	0.01	1~500	1~500	87	10.3	102	11.2	97	2.3	81	9.3	89	8.4	93	7.4	1	1	1	1
Diazinon(二嗪农)	0.01	5~500	5~500	97	11.3	100	10.7	96	11.6	91	5.8	99	6	99	4.6	1	1	5	5
Diethofencarb(乙霉威)	0.01	5~500	5~500	101	7.3	91	4.8	106	3.5	78	12.5	79	6.8	95	3.3	5	5	5	5
Difenoconazole(苯醚甲环唑)	4	1~500	1~500	105	6.3	88	11.9	95	8.5	111	10.4	102	9.3	109	4.1	1	1	1	1
Diffubenzuron(氟脲杀)	0.2	5~500	10~500	89	3.5	90	4.9	95	4.6	92	8.3	94	5.7	96	8.3	5	5	5	10
Dimethachlor(二甲草胺)	0.02	5~500	1~500	98	3.5	96	2.7	96	2.1	85	7.4	83	6	90	2.5	1	1	5	1

续表 2

农药	aMRL/ (mg·kg ⁻¹)	线性范围/ (μg·kg ⁻¹)		回收率/%												SDL/ (μg·kg ⁻¹)		LOQ/ (μg·kg ⁻¹)	
		芹菜	西红柿	芹菜(添加水平)						西红柿(添加水平)						芹菜	西红柿	芹菜	西红柿
				LOQ		RSD		2×LOQ		RSD		10×LOQ		RSD					
				LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD	LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD				
Dimethoate(乐果)	0.01	1~500	5~500	86	1.6	87	2.2	101	8.9	90	2.6	94	4.2	89	4.4	1	1	1	5
Dimethomorph(烯酰吗啉)	15	5~500	1~500	102	8.9	97	3.4	101	4.3	91	8.4	94	5.5	97	8.1	1	1	5	1
Dimoxystrobi(n 醚菌胺)	0.01	1~500	5~500	86	3.6	87	4.6	97	6.2	84	3.9	89	4.6	95	4.7	1	5	1	5
Diuron(敌草隆)	0.01	5~500	5~500	86	3.2	98	5.4	99	1.2	92	5.2	99	1.4	92	2.5	5	1	5	5
Dodemorph(十二环吗啉)	0.01	5~500	1~500	98	4.1	96	3.2	104	4.5	106	8.4	92	4.4	117	6.2	1	1	5	1
Epoxiconazole(氟环唑)	0.05	5~500	5~500	92	4.2	91	7.7	95	5.2	83	2.5	86	2.7	97	2.9	1	1	5	5
Ethion(乙硫磷)	0.01	5~500	10~500	76	6.4	76	16	80	8.6	78	9.1	78	9.1	78	6.5	5	5	5	10
Ethirimol(乙噻酯)	0.05	5~500	1~500	93	4.3	91	3.5	97	0.8	82	8.4	89	7.5	87	9.9	5	1	5	1
Ethoprophos(灭线磷)	0.02	5~500	1~500	93	5.4	100	7	98	4	81	4.0	84	5.4	92	7.5	1	1	5	1
Ethoxyquin(乙氧喹啉)	0.05	100~500	10~500	83	3.6	125	4.6	88	5.4	90	5.2	85	3.8	101	12.1	100	10	100	10
Ethoxysulfuron 乙氧嘧磺隆	0.01	5~500	100~500	88	4.3	85	8.5	97	7.8	83	5.3	93	22.5	92	7.3	5	100	5	100
Fenamidone(咪唑菌酮)	30	1~500	10~500	102	8.8	96	4.3	95	6.3	82	6.3	87	5.1	91	7.1	1	10	1	10
Fenamiphos(苯线磷)	0.02	5~500	1~500	93	5.3	99	10.7	96	6	74	9.5	72	4.6	99	12.9	1	1	5	1
Fenarimol(氟苯哒啉醇)	0.02	10~500	5~500	89	4.7	102	11.3	97	4.6	81	11.5	88	12.7	89	8.1	5	5	10	5
Fenazaquin(啞螨醚)	0.01	1~500	5~500	102	9.4	113	13.1	90	10.8	118	3.9	98	4.7	125	6.6	1	1	1	5
Fenbuconazole(腈苯唑)	0.05	5~500	1~500	99	6.4	107	9.2	93	6.3	93	10.5	87	5.5	95	11.5	1	1	5	1
Fenhexamid(环酰菌胺)	50	5~500	5~500	96	6.7	97	10.2	93	3.2	90	5.3	100	4.9	90	8.3	5	5	5	5
Fenoxycarb(苯氧威)	0.05	10~500	10~500	98	7.3	103	8.6	93	10.4	75	8.4	76	4.8	96	13	5	5	10	10
Fenpropimorph(丁苯吗啉)	0.01	5~500	1~500	99	10.4	99	2.9	101	4.6	116	10.4	92	6.1	120	10	1	1	5	1
Fenpyroximate(啞螨酯)	0.01	1~500	5~500	83	9.0	87	5.1	84	13	90	9.4	89	9.8	115	8.6	1	1	1	5
Flazasulfuron(啞啞磺隆)	0.01	10~500	5~500	63	7.8	63	7.8	67	39	62	8.5	64	11.3	73	8.4	5	5	10	5
Florasulam(双氧磺草胺)	0.01	1~500	5~500	95	7.3	97	14.2	90	1.5	84	12.3	95	2.1	72	16.7	1	1	1	5
Flufenacet(氟啞草胺)	0.05	10~500	5~500	94	6.3	101	9.4	98	7.5	89	18.5	82	7	99	10.4	5	5	10	5
Flufenoxuron(氟虫脲)	1	100~500	100~500	71	7.8	69	10.1	64	6.3	71	21.2	68	12.5	75	6.4	100	100	100	100
Fluoxastrobin(氟啞菌酯)	0.01	5~500	10~500	84	6.3	89	3.5	87	5.2	92	6.2	92	6.2	93	8.3	5	5	5	10
Fluquinconazole(氟啞唑)	0.05	10~500	5~500	102	6.2	100	9.1	98	6.4	80	8.0	83	8.6	99	12.8	5	5	10	5
Flurochloridone(氟咯草酮)	0.1	5~500	10~500	86	4.6	101	9.3	95	7.2	83	5.8	86	10	97	9.2	5	5	5	10
Fluroxypyr(氟草烟)	0.01	5~500	5~500	85	3.6	88	4.1	90	3.8	84	11.4	94	5.8	96	6.4	5	5	5	5
Flurtamone(呋草酮)	0.01	5~500	1~500	89	7.3	81	11.3	98	4.5	79	10.5	81	10.7	92	8.5	1	1	5	1
Flusilazole(氟唑唑)	0.01	5~500	5~500	95	5.8	105	8.8	92	7.7	83	12.4	79	9.1	101	16	1	1	5	5
Fosthiazate(啞啞磷)	0.02	5~500	1~500	99	6.3	95	0.9	102	1.4	86	9.9	87	6.3	95	2.5	1	1	5	1
Halosulfuron methyl(氯啞啞磺隆)	0.01	1~500	5~500	84	4.6	80	7.3	86	5.2	90	10.0	89	4.7	94	5.3	1	1	1	5
Hexaconazole(己唑醇)	0.01	5~500	1~500	99	5.1	105	10	95	8.5	84	15.6	99	6.5	101	13	1	1	5	1
Hexythiazox(啞螨酮)	0.5	10~500	5~500	95	4.4	85	16.7	84	3.6	86	19.4	84	16	94	8.7	5	5	10	5
Imazalil(抑霉唑)	0.05	1~500	5~500	101	4.7	102	7.6	104	1.8	91	10.9	100	6.9	95	8.2	1	1	1	5
Imazosulfuron 咪唑磺隆	0.01	10~500	50~500	98	4.2	93	8.3	107	8.8	85	9.4	85	21.4	98	9.2	10	50	10	50
Imidacloprid(吡虫啉)	2	1~500	1~500	93	1.7	100	0.5	97	7.4	80	3.7	87	2.9	94	2.9	1	1	1	1
Indoxacarb(啞虫威)	3	10~500	1~500	98	8.6	87	14.8	94	3.6	72	7.4	73	3.3	97	8.4	5	1	10	1
Ipconazole(种菌唑)	0.01	5~500	5~500	79	11.3	78	15.9	87	9.6	74	7.0	81	10	78	8.7	5	5	5	5
Iprovalicarb(啞霉威)	0.8	5~500	10~500	106	9.8	99	5.9	101	5.3	77	3.8	80	10.7	97	8.7	5	5	5	10
Isoprothiolane(稻瘟灵)	0.01	5~500	1~500	92	4.6	103	8.4	97	4.7	71	9.1	80	8.9	93	7.4	1	1	5	1
Isoproturon(异丙隆)	0.01	5~500	5~500	95	2.1	97	3.2	97	1.1	89	11.7	97	3.9	93	3	1	1	5	5
Isoxaben(异恶啞草胺)	0.02	1~500	5~500	90	6.4	102	8.5	98	4.2	82	7.3	87	8.7	90	8.2	1	5	1	5
Kresoxim-methyl(啞菌酯)	0.01	10~500	5~500	106	10.8	106	10.8	95	7.7	81	13.5	86	3.7	97	7.3	5	5	10	5
Lactofen(乳氟禾草灵)	0.01	5~500	10~500	79	7.3	77	24.4	89	11.9	79	12.1	79	12.1	88	4.3	5	5	5	10
Linuron(利谷隆)	0.05	5~500	5~500	97	5.9	98	8.5	95	2.8	90	13.7	95	4.6	96	6.4	5	5	5	5
Malathion(马拉硫磷)	0.5	1~500	1~500	100	9.3	98	5.9	99	4.2	85	7.9	90	8.8	91	7.6	1	1	1	1
Mecarbam(灭蚜磷)	0.01	5~500	5~500	99	7.3	101	9.4	94	8.4	73	12.7	85	10.8	95	9.7	1	5	5	5
Mepanipyrim(啞菌胺)	0.01	5~500	5~500	93	6.2	99	8.8	90	9.6	90	9.4	92	4.4	86	31	5	5	5	5
Mepronil(灭锈胺)	0.01	10~500	10~500	105	10.6	105	10.6	98	5.1	82	9.0	82	9	94	9.5	5	5	10	10
Mesosulfuron-methyl(甲基二磺隆)	0.01	5~500	20~500	85	5.3	84	4.9	82	7.6	73	6.3	68	8.4	93	2.4	5	10	5	10

续表 2

农药	线性范围/ aMRL/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				回收率/%												SDL/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	(mg·kg ⁻¹)			西红柿	芹菜(添加水平)								西红柿(添加水平)						芹菜	西红柿	芹菜	西红柿
		芹菜			RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD	LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD							
Metalaxyl(甲霜灵)	3	5~500	5~500	92	1.4	97	0.9	99	3.5	96	4.8	97	1.5	90	1.4	1	1	5	5			
Metamitron(苯噻草酮)	0.1	1~500	5~500	95	3.5	90	2.4	93	1.6	85	9.2	82	12.9	89	3	1	5	1	5			
Metconazole(叶菌唑)	0.02	5~500	1~500	98	8.4	101	11.7	93	7.3	73	11.6	79	5.7	101	14.1	1	1	5	1			
Methabenzthiazuron(甲基苯噻隆)	0.01	5~500	5~500	101	6.3	106	9.1	95	5.2	94	14.3	104	9.6	86	4.9	1	1	5	5			
Methamidophos(甲胺磷)	0.01	1~500	5~500	94	1.8	84	1.8	90	0.8	84	5.6	86	2.2	92	9.9	1	5	1	5			
Methiocarb(甲硫威)	1	10~500	5~500	97	7.7	107	5.6	100	0.4	81	8.4	85	3.7	96	10.6	5	5	10	5			
Methomyl(灭多威)	0.2	5~500	10~500	96	5.2	99	2	92	3.8	82	4.6	90	5.3	90	2.5	5	10	5	10			
Metolachlor(异丙甲草胺)	0.05	5~500	1~500	90	4.9	101	7.3	97	4.8	74	11.5	86	7.3	96	8.7	1	1	5	1			
Metrafenone(苯菌酮)	0.01	1~500	1~500	84	6.2	87	7.3	89	4.5	80	8.8	88	6.9	94	6.3	1	1	1	1			
Metsulfuron-methyl(甲磺隆)	0.01	50~500	10~500	52	10.3	53	6.3	55	7.9	69	1.9	69	1.9	55	3.6	50	10	50	10			
Monocrotophos(久效磷)	0.01	1~500	5~500	94	2.4	93	1.2	96	1.7	82	9.3	84	4.7	100	6.6	1	1	1	5			
Monuron(灭草隆)	0.01	5~500	1~500	98	1.5	93	1.9	96	1.3	84	4.7	90	1.9	90	1.6	1	1	5	1			
Myclobutanil(腈菌唑)	0.05	1~500	5~500	101	5.2	102	7.2	95	5.1	79	7.2	94	2.5	97	10.7	1	1	1	5			
Napropamide(敌草胺)	0.05	5~500	1~500	90	9.3	106	10.1	98	6.2	83	11.7	86	6.9	94	10.1	1	1	5	1			
Omethoate(氧乐果)	0.01	1~500	1~500	98	4.2	90	1.1	93	1.2	77	9.5	90	3.3	95	5.4	1	1	1	1			
Oxadixyl(噁霜灵)	0.05	1~500	5~500	90	1.6	96	2.5	98	2.1	85	7.3	86	8.5	95	2	1	5	1	5			
Oxamyl(杀线威)	0.01	10~500	5~500	88	2.3	88	2.3	82	6.2	73	9.6	73	7.8	85	4.5	5	1	10	5			
Oxycarboxin(氧化萎锈灵)	0.01	1~500	1~500	97	4.2	88	2	95	0.3	88	11.9	90	0.7	92	2.2	1	1	1	1			
Oxydemeton-methyl(砒吸磷)	0.01	5~500	5~500	83	4.3	88	4.3	86	5.2	83	15.7	91	4.9	95	8.3	5	5	5	5			
Paclobutrazol(多效唑)	0.02	10~500	1~500	90	4.2	101	8.9	97	3.1	73	21.6	88	9.1	97	9.5	5	1	10	1			
Penconazole(戊菌唑)	0.05	1~500	1~500	99	6.2	104	9.1	97	6.4	97	2.8	87	10.1	106	9.7	1	1	1	1			
Pencycuron(戊菌隆)	2	5~500	1~500	101	7.4	90	9.8	95	6.3	79	7.0	75	12.9	105	5.3	1	1	5	1			
Phenmedipham(甜菜宁)	0.01	5~500	5~500	90	4.1	102	11.2	97	2.3	73	9.3	90	7.6	93	7.4	5	1	5	5			
Phosalone(伏杀硫磷)	0.01	10~500	5~500	109	9.2	109	9.2	99	9.3	99	1.5	82	12.7	114	17.5	5	5	10	5			
Phosphamidon(磷胺)	0.01	1~500	1~500	98	3.2	90	1	96	1.1	92	4.8	98	2.5	92	2	1	1	1	1			
Phoxim(辛硫磷)	0.01	10~500	10~500	62	3.2	62	3.2	72	11.2	76	9.2	76	9.2	76	8.8	10	10	10	10			
Picolinafen(氟吡啶草胺)	0.01	5~500	10~500	87	4.2	91	6.2	82	12.5	76	5.7	76	5.7	105	25	5	5	5	10			
Picoxystrobin(啉氧菌酯)	0.01	1~500	10~500	99	6.3	108	9.6	95	10.7	94	2.3	94	2.3	97	4.5	1	10	1	10			
Pirimicarb(抗蚜威)	1.5	5~500	1~500	91	0.5	96	1.3	94	4.2	94	8.4	100	3.5	91	2.1	1	1	5	1			
Pirimiphos-methyl(甲基嘧啶磷)	0.01	1~500	5~500	98	3.8	107	10.8	94	10.4	95	15.8	103	8.2	101	9.1	1	1	1	5			
Prochloraz(咪鲜胺)	5	5~500	1~500	105	7.3	88	12.8	111	13.2	127	5.2	76	5.9	121	9.8	1	1	5	1			
Profenofos(丙溴磷)	0.01	5~500	1~500	91	5.2	101	3.5	96	11.5	118	11.7	70	4.8	124	5.4	5	1	5	1			
Propamocarb(霜霉威)	40	5~500	1~500	95	1.1	94	0.9	97	4.5	96	7.3	98	3.7	93	4.3	1	1	5	1			
Propanil(敌稗)	0.01	5~500	10~500	107	6.6	103	6.4	94	1.8	94	3.1	94	3.1	92	5.8	5	5	5	10			
Propaquizafop(恶草酸)	0.1	1~500	1~500	95	10.0	100	9.9	88	13.9	90	6.2	73	9.8	101	8.9	1	1	1	1			
Propoxur(残杀威)	0.05	10~500	5~500	96	4.2	84	5.5	98	4.5	95	8.0	90	2.7	90	4.6	5	5	10	5			
Pymetozine(吡蚜酮)	3	10~500	5~500	53	10.9	56	7	52	3.2	60	6.3	66	7.9	64	10.8	10	5	10	5			
Pyraclostrobin(吡唑醚菌酯)	2	1~500	5~500	90	9.3	108	9.3	90	11.4	84	6.3	87	5.2	97	5	1	1	1	5			
Pyrazophos(吡菌磷)	0.01	10~500	1~500	108	10.3	108	10.3	92	13.5	95	8.9	88	9.6	101	8.1	1	1	10	1			
Pyridaben(啞螨灵)	0.05	5~500	10~500	93	11.9	100	14.2	92	12.6	106	13.6	125	4.9	82	4.4	5	10	5	10			
Pyridalyl(啉虫丙醚)	3	10~500	10~500	83	5.3	94	4.2	73	7.2	93	11.9	108	11.1	99	5.9	10	10	10	10			
Pyrimethanil(啞霉胺)	20	1~500	1~500	109	9.4	95	5.5	92	6.8	118	7.4	97	9.2	122	5.5	1	1	1	1			
Quinmerac(氯甲唑啉酸)	0.1	10~500	10~500	93	6.2	92	1.5	94	1.1	85	6.9	91	2.5	92	2.8	10	10	10	10			
Quinoalamine(灭藻醌)	0.01	10~500	5~500	89	3.3	89	3.3	97	1	93	3.0	89	3.9	95	2.1	5	5	10	5			
Rotenone(鱼藤酮)	0.01	5~500	5~500	97	10.4	106	10.1	92	12.4	84	7.3	88	10	93	3.3	5	1	5	5			
Simazine(西玛津)	0.01	5~500	5~500	92	3.8	98	5	96	2.9	91	17.9	94	5.8	94	9	1	1	5	5			
Spiromesifen(螺甲螨酯)	0.02	5~500	1~500	83	6.2	84	3.6	88	6.3	84	3.9	79	3.5	81	7.4	1	1	5	1			
Spiroxamine(螺啉茂胺)	0.01	5~500	1~500	89	2.6	107	7.7	104	3.7	82	6.3	95	4.1	101	14.2	1	1	5	1			
Sulcotrione(磺草酮)	0.01	10~500	5~500	89	4.7	89	4.7	94	6.2	90	6.9	92	4.7	98	6.8	5	5	10	5			
Tebuconazole(戊唑醇)	0.5	5~500	1~500	95	7.3	102	9.7	96	4.4	82	17.3	77	2.3	100	5.5	1	1	5	1			
Tebufenozide(虫酰肼)	10	5~500	5~500	107	5.6	100	5.1	99	6.2	84	7.0	76	3	92	2.7	1	5	5	5			

续表 2

农药	aMRL/ (mg·kg ⁻¹)	线性范围/ (μg·kg ⁻¹)		回收率/%												SDL/ (μg·kg ⁻¹)		LOQ/ (μg·kg ⁻¹)					
		芹菜	西红柿	芹菜(添加水平)								西红柿(添加水平)				芹菜	西红柿	芹菜	西红柿				
				LOQ				RSD				LOQ								RSD			
				LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD	LOQ	RSD	2×LOQ	RSD	10×LOQ	RSD								
Tebufenpyrad(吡蚜胺)	0.01	1~500	5~500	97	8.3	97	7.5	93	11.8	107	8.2	96	6.1	100	11.9	1	1	1	5				
Terbufos(特丁硫磷)	0.01	10~500	10~500	103	11.3	103	11.3	89	10.3	82	10.1	82	10.1	120	13.5	10	10	10	10				
Tetraconazole(氟醚唑)	0.02	10~500	1~500	92	5.2	108	9.3	95	7.1	83	7.0	95	6.7	95	11.8	1	1	10	1				
Thiabendazole(噻菌灵)	0.01	1~500	1~500	74	3.7	67	9.8	83	5.2	85	16.3	66	15	89	8.2	1	1	1	1				
Thiamethoxam(噻虫嗪)	5	1~500	5~500	91	1.3	99	5.4	95	9.3	118	18.1	102	6.9	96	3.6	1	1	1	5				
Thiophanate-Methyl(甲基硫菌灵)	0.1	10~500	5~500	72	11.4	80	13.3	72	12.5	73	7.9	79	11.2	84	10.8	10	5	10	5				
Triclofos-methyl(甲基立枯磷)	2	10~500	5~500	88	7.6	92	8.3	92	10.3	89	1.4	87	8.8	95	8.2	5	5	10	5				
Triadimefon(三唑酮)	0.01	1~500	1~500	98	4.7	102	8.5	96	5	86	0.6	93	3.3	97	11.5	1	1	1	1				
Triadimenol(三唑醇)	0.01	5~500	5~500	85	4.1	82	6.2	93	4	84	3.8	88	11.1	93	9.3	5	5	5	5				
Triasulfuron(醚苯磺隆)	0.05	10~500	1~500	89	1.8	90	4.6	92	1.1	132	9.6	86	8.1	118	4	1	1	10	1				
Triazophos(三唑磷)	0.01	5~500	5~500	95	6.2	102	7.4	95	8.4	78	8.8	87	8.9	95	10.2	1	1	5	5				
Trichlorfon(敌百虫)	0.01	5~500	10~500	93	3.5	83	2.5	95	2.5	101	5.9	101	5.9	91	4	5	5	5	10				
Tricyclazole(三环唑)	0.01	1~500	1~500	85	8.3	88	1.3	93	1.1	75	12.5	93	1.9	101	1.3	1	1	1	1				
Trifloxystrobin(肟菌酯)	15	10~500	5~500	101	7.2	90	6.5	96	10.3	97	13.6	78	9	101	17	1	1	10	5				
Triflumizole(氟菌唑)	0.1	5~500	1~500	84	6.1	99	11	89	12	89	4.9	85	12.5	127	13.3	5	1	5	1				
Triflumuron(杀铃脲)	0.05	5~500	10~500	87	4.3	103	11.6	89	11.4	92	8.5	77	7.5	104	4.1	5	5	5	10				
Triforine(噻胺灵)	0.01	10~500	5~500	97	4.7	97	4.7	89	7.3	91	3.9	95	6.9	97	5.2	5	5	10	5				

注：aMRL 表示欧盟指导性文件规定的最大残留限量标准值。

2.2 检索参数优化

本研究采用 Waters 公司提供的农药数据库对样品中农药残留进行筛查,而检索参数的设定直接决定筛查结果的准确性。检索参数包括保留时间窗口、精确质量数偏差、离子化形式、碎片离子、同位素类型和同位素强度等。通过对检索参数的优化以达到最大限度减少假阳性的结果,提高筛查的准确性。

2.2.1 精确质量提取窗口

精确质量偏差是化合物定性的重要依据,通过配制溶剂标准溶液(100 μg/L)和基质标准溶液(100 μg/kg)对 154 种农药的质量偏差进行考察,结果发现,溶剂标准溶液测定结果中质量偏差在 5 (ppm) 以内的农药占总数的 98.2%,10 (ppm) 以内的农药占总数的 100%;在芹菜和西红柿基质标准溶液测定结果中质量偏差在 5 (ppm) 以内的农药分别为 85.1% 和 96.6%,且在芹菜中的质量偏差高于西红柿。当质量偏差窗口设置为 10 (ppm) 时,2 种基质中均有部分背景干扰离子被误认为是目标离子,很容易造成假阳性结果。因此,考虑到实际情况样品基质的复杂性,本方法将质量提取窗口设置为 5 (ppm)。

2.2.2 保留时间偏差窗口

在对复杂基质数百种目标化合物的侦测识别过程中,可能会在同一质量窗口内检出多个色谱峰,互相干扰,增加了假阳性结果产生的可能性;另外,对于

分子式完全一样的同分异构化合物,仅依据精确质量数不能实现对其有效区分和认定。而增加保留时间限定要素,可以解决上述可能存在的假阳性问题。通过溶剂标准溶液(100 μg/L)和基质标准溶液(100 μg/kg)对 154 种农药保留时间偏差进行考察,每种基质进行 5 次重复测定,结果显示溶剂标准溶液测定结果中 154 种目标物时间偏差均在 0.12 min 以内,芹菜和西红柿基质标准溶液中目标物时间偏差分别在 0.18 和 0.15 min 之内,2 种基质标准溶液中所有农药保留时间 5 次重复测定的标准偏差分别在 ±0.015 ~ ±0.009 min,考虑到保留时间偏差窗口设置应该大于色谱峰时间偏差与标准偏差的和(0.18 + 0.015 min),因此,将保留时间识别窗口设置为 ±0.2 min。

2.2.3 离子化模式选择

对于液相色谱-质谱检测技术,常见的离子化模式是 [M + H]⁺、[M + Na]⁺、[M + NH₄]⁺。实验发现本次研究涉及的 154 种农药,其离子化形式以 [M + H]⁺ 为主,占总数的 97.5%,以 [M + NH₄]⁺ 和 [M + Na]⁺ 离子化形式为主的化合物分别占 1.9% 和 0.6%,如涕灭威,甜菜安等。因此,同时选择 [M + H]⁺、[M + NH₄]⁺、[M + Na]⁺ 模式进行检索有利于避免假阴性结果。

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围

在优化条件下,对6个质量浓度水平的系列混合标准溶液进行测定,以各组分的定量离子(加合离子)峰面积为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标绘制标准曲线,结果表明各待测物在一定质量浓度范围内具有良好的线性关系,满足相关系数(R^2) ≥ 0.995 ,154种农药的线性范围见表2,多数农药表现出较宽的线性范围,仅有芹菜中的乙氧喹啉、氟虫脲和西红柿中的烯草酮、乙氧嘧磺隆和氟虫脲因定量限(均为100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)较高,获得了较窄的线性范围。

2.3.2 筛查限和定量限

高分辨质谱是基于高分辨识别能力和精确质量测定能力对样品中一定浓度的目标物进行识别,只要该浓度下满足定性检索标准,即可确证目标物存在,所以筛查限(SDL)也可作为方法灵敏度的考察指标。通过制备不同浓度水平(1、5、10、50和100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的芹菜和西红柿基质标准溶液,通过UPLC-Q-TOF/MS测定154种农药在2种基质中的SDL,结果如表2和表3所示,2种基质中SDL在10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以内(包括10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的农药占比均为96.7%,可见本研究建立的方法SDL(灵敏度)完全能够满足日常农药残留检测需要。

表3 154种农药在芹菜和西红柿基质中的筛查限和定量限

Table 3 The SDL and LOQ for 154 pesticides spiking in celery and tomato matrices		
	芹菜	西红柿
SDL/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	农药数量	
1	83	84
5	60	53
10	7	13
50	1	1
100	3	3
LOQ/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	农药数量	
1	39	54
5	75	67
10	36	29
50	1	1
100	3	3

本研究中,定量限(LOQ)定义为线性范围最低点分析物的浓度,同时满足一定的精确性($\text{RSD} \leq 20\%$),结果见表2和表3,在芹菜和西红柿中均有96.8%农药LOQs $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$,且超过97.4%农药的LOQ低于欧盟MRL值;仅有乙氧喹啉、乙氧嘧磺隆、咪唑磺隆和甲磺隆4种农药LOQ高于MRL值,这些农药可通过改变前处理条件,加上浓缩的步骤来降低LOQ。此外发现,多数农药化合物在2种蔬菜基质中

的LOQ值与SDL一样或稍高于SDL,说明多数农药在满足定性要求的浓度时即可进行准确定量。总之,UPLC-Q-TOF/MS可以作为一种可靠、有效的工具,用于芹菜和西红柿中农药多残留的筛查和定量。

2.3.3 基质效应

基质效应可分为对目标物信号响应的增强效应或者抑制效应,产生原因是目标物信号响应受到共流出物的影响,最终影响到定量结果^[20]。本研究中,每种农药在芹菜和西红柿中受到的基质效应根据其在各基质匹配标准溶液和溶剂标准溶液中的响应比值来计算,具体计算公式如下:

基质效应(ME)/% =

$$\frac{\text{基质匹配标准溶液的响应} - \text{溶剂标准溶液的响应}}{\text{溶剂标准溶液的响应}} \times 100^{[21]}$$

(1)

根据受到基质效应的强弱,将基质效应分为3类:ME值低于-20%表现为基质抑制效应;ME值为-20%~20%表现为弱基质效应;ME值高于20%表现为基质增强效应。154种农药在2种基质中受到基质效应情况统计结果见图2,在芹菜和西红柿中分别有43.5%和29.2%农药表现出基质增强效应,可能由于芹菜基质较为复杂且不能完全被前处理过程中的填料吸附,故而引起较明显的基质增强效应。154种农药在2种基质中均未发现基质抑制现象。基于此,本方法需要采用基质标准溶液对目标物准确定量。

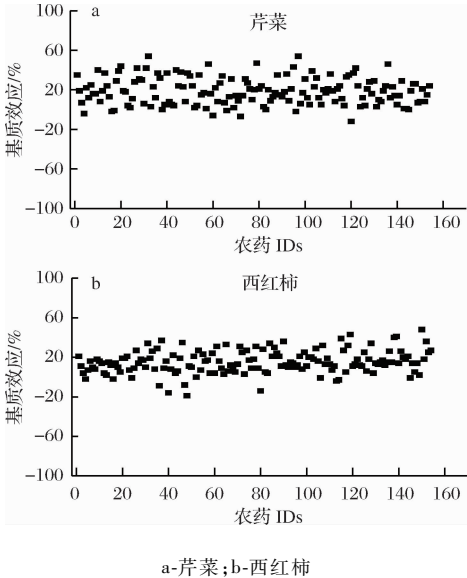


图2 154种农药在芹菜和西红柿中的基质效应分布
Fig. 2 The matrix effect of 154 pesticides in celery and tomato sample

2.4 实际样品检测

对市售的 15 份芹菜和 15 份西红柿样品进行 154 种农药筛查和定量,共有 5 例(3 例芹菜和 2 例西红柿)样品中检出 6 种农药。为了确保筛查和定量结果的准确性,采用液相色谱-三重四级杆质谱仪(LC-MS/MS)对筛查结果进行确认,结果如表 4 所示,通过本研究建立的 UPLC-Q-TOF/MS 快速检测结果与 LC-MS/MS 检测结果基本吻合,偏差在 20% 以内。以检出超标农药氧乐果的 4 号芹菜样品为例,UPLC-Q-TOF/MS 和 LC-MS/MS 测定氧乐果浓度分别为 25.1 和 21.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,浓度相差在 20% 以内,表明 2 种方法结果一致,进一步验证了本研究建立的 UPLC-Q-TOF/MS 方法在农药筛查和定量方面的准确性。

表 4 UPLC-Q-TOF/MS 和 LC-MS/MS 测定市售

样品中农药含量对比($n=3$) 单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$

Table 4 Comparison of results of determination of pesticide contents in commercial samples by UPLC-Q-TOF/MS and LC-MS/MS

样品	UPLC-Q-TOF/MS 检测	LC-MS/MS 检测
芹菜样品-1	克百威(1.5 ± 0.3); 涕灭威(7.3 ± 0.5)	克百威(1.3 ± 0.2); 涕灭威(8.8 ± 1.1)
芹菜样品-4	* 氧乐果(25.1 ± 3.8)	氧乐果(21.8 ± 2.5)
芹菜样品-9	毒死蜱(12.6 ± 2.2); 氧乐果(9.3 ± 1.4)	毒死蜱(15.2 ± 3.4); 氧乐果(8.8 ± 1.8)
西红柿样品-5	霜霉威(68.2)	霜霉威(55.9)
西红柿样品-11	氧乐果(7.3 ± 1.1); 灭线磷(11.5 ± 1.5)	氧乐果(6.6 ± 0.7); 灭线磷(13.1 ± 0.9)

注:*表示检出农药含量超出 MRL 值。

3 结论

本研究将快速、简便的 QuEChERS 提取、净化技术与高灵敏度、高选择性的 UPLC-Q-TOF/MS 检测技术相结合,建立了快速筛查、定量检测芹菜和西红柿中 154 种农药残留的方法。通过对高分辨质谱的定性检索参数进行全面研究和优化,提高了筛查方法的准确性和稳定性。该方法具有快速、简便、灵敏的特点,监测的农药范围广,为应用于芹菜和西红柿以及其他各种类似农产品中农药残留等安全突发事件的快速灵敏检测提供坚实有效的技术支撑,具有较强的应用性和实用性。

参 考 文 献

[1] 曹新悦,庞国芳,金铃和,等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱和气相色谱-串联质谱对水果、蔬菜中 208 种农药残留筛查确证能力的对比[J]. 色谱, 2015, 33(4):

389 - 396.

- [2] PANG G F, FAN C L, CHANG Q Y, et al. Screening of 485 pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and QTOF spectrum library[J]. Journal of AOAC International, 2018, 101(4): 1 156 - 1 182.
- [3] 赵志远,石志红,康健,等. 液相色谱-四极杆/飞行时间质谱快速筛查与确证苹果,番茄和甘蓝中的 281 种农药残留[J]. 色谱, 2013, 31(4): 372 - 379.
- [4] HE Z, XU Y, WANG L, et al. Wide-scope screening and quantification of 50 pesticides in wine by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry combined with liquid chromatography/quadrupole linear ion trap mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1 248 - 1 255.
- [5] 陈达炜,高洁,吕冰,等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查土豆中的多种农药残留[J]. 分析化学研究报告, 2014, 42(4): 579 - 584.
- [6] WANG Z, CAN Y, GE N, et al. Wide-scope screening of pesticides in fruits and vegetables using information-dependent acquisition employing UHPLC-QTOF-MS and automated MS/MS library searching[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(27): 7 795 - 7 810.
- [7] 丁涛,吕辰,柳菡,等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱检测葡萄酒中 8 种生物胺[J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 27 - 32.
- [8] 李俊芳,景伟文,李德强,等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联高分辨质谱法测定新疆苹果中 7 种农药残留[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 295 - 301.
- [9] 刘飞,任安书,葛萍,等. 在线固相萃取/高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱检测饲料中的黄曲霉毒素[J]. 分析测试学报, 2018, 37(6): 696 - 701.
- [10] 孙兴权,赵禹,杨春光,等. 液相色谱-高分辨质谱联用技术在食品欺诈检测鉴别中的应用[J]. 色谱, 2016, 34(7): 647 - 656.
- [11] FARDET A, LLORACH R, MARTIN J F, et al. A liquid chromatography quadrupole time-of-flight (LC-QTOF)-based metabolomic approach reveals new metabolic effects of catechin in rats fed high-fat diets[J]. Journal of Proteome Research, 2008, 7(6): 2 388 - 2 398.
- [12] ELBASHIR A A, ABOUT-ENEIN H Y. Application of gas and liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in pesticides: Multiresidue analysis[J]. Biomedical Chromatography, 2018, 32(2): 4 038 - 4 045.
- [13] SANCHEZ-HERNANDEZ L, HERNANDEZ-DOMINGU-

- EZ D, MARTIN M T, et al. Residues of neonicotinoids and their metabolites in honey and pollen from sunflower and maize seed dressing crops[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1428: 220 – 227.
- [14] 潘孝博, 伊雄海, 时逸吟, 等. 液相色谱-高分辨飞行时间质谱法快速筛查食品中香港规例农药残留[J]. *分析化学*, 2016, 44(7): 1 125 – 1 132.
- [15] 王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 等. 微波辅助萃取/超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定纺织品中的抗菌剂和紫外光稳定剂[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1 554 – 1 562.
- [16] SAITO-SHIDA S, NEMOTO S, TESHIMA R, et al. Quantitative analysis of pesticide residues in vegetables and fruits by liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2016, 33(1): 119 – 127.
- [17] BADUEL C, MUELLER J F, Tsai H, et al. Development of sample extraction and clean-up strategies for target and non-target analysis of environmental contaminants in biological matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1426: 33 – 47.
- [18] CAO X, LIU S, YANG X, et al. A modified quechers sample preparation method for simultaneous determination of 62 pesticide residues in edible fungi using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(1): 263 – 274.
- [19] SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Supersedes SANTE/11945/2015, implemented by 01/01/2018.
- [20] LI Y, CHEN X, FAN C, et al. Compensation for matrix effects in the gas chromatography-mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrices using analyte protectants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1 266: 131 – 142.
- [21] WANG J, CHOW W, CHANG J, et al. Ultrahigh-performance liquid chromatography electrospray ionization Q-Orbitrap mass spectrometry for the analysis of 451 pesticide residues in fruits and vegetables: method development and validation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(42): 10 375 – 10 391.

Rapid screening of 154 pesticide residues in vegetables by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-time mass spectrometry

LI Jianxun¹, FAN Bei¹, ZHOU Jie², ZHEN Yunpeng³, SHAN Jihao^{1*}

1 (Key Laboratory of Agro-products Quality and Safety Control in Storage and Transport Process, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

2 (Hebei Guanzhuo Testing Technology Co., Ltd, Shijiazhuang 050000, China)

3 (Waters Technologies (Shanghai) Limited, Shanghai 100026, China)

ABSTRACT A new method for screening 154 pesticide residues in celery and tomato was established by UPLC-Q-TOF/MS. The QuEChERS method was used for sample preparation, and the sample was extracted with acetonitrile solution containing 1% (V/V) acetic acid and salted out with anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride. The extract was purified by adsorption material and then determined directly. The target drug was separated by C₁₈ column and gradient elution was performed with acetonitrile and 0.1% (V/V) formic acid aqueous solution as mobile phase. Full information tandem mass spectrometry (MSE) with positive ion was used to detect the target drug. The results showed that in the range of 1 – 100 µg/kg, the 154 pesticides in two vegetables showed good linear correlations ($R^2 \geq 0.995$), and the screening detection limits (SDLs) and limits of quantification (LOQs) of 154 pesticides in the two vegetables were both in the range of 1 – 100 µg/kg. The average recoveries for 154 pesticides at three spiked levels ranged from 52% to 127%, with relative standard deviations (RSDs) of 0.3% ~ 39.0%. The method is rapid, simple and sensitive, which can be used for rapid screening of 154 pesticide residues in celery and tomato.

Key words vegetables; QuEChERS; UPLC-Q-TOF/MS; pesticide residues