

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.03.018

彭星星, 高海军, 尹成华. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 法快速测定小麦中 20 种农药残留量[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(3): 163-170.

PENG X X, GAO H J, YIN C H. Fast determination of 20 pesticides residues in wheat using QuEChERS-modified and GC-MS/MS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(3): 163-170.

QuEChERS 结合 GC-MS/MS 法快速测定小麦中 20 种农药残留量

彭星星¹, 高海军¹, 尹成华²✉

- (1. 河南省粮油饲料产品质量监督检验中心, 河南 郑州 450004;
2. 河南省粮食科学研究所有限公司, 河南 郑州 450004)

摘要: 建立 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法 (GC-MS /MS) 检测小麦中 20 种农药残留量的方法。在实验过程中对不同含量净化吸附剂对小麦样品提取液的净化效果进行了研究, 并且考察了小麦中 20 种农药的基质效应。结果表明: (1) 与 GB 23200.113—2018 中 7.1.2 前处理方法相比, 通过对净化吸附剂的优化, 节约了无水 MgSO₄、PSA、C18 的用量, 将无水 MgSO₄ 添加量从 1 200 mg 减少到了 400 mg, 将 PSA 的添加量从 400 mg 减少到了 100 mg, 将 C18 的添加量从 400 mg 减少到了 200 mg, 另外加入了 100 mg GCB 可以有效去除小麦提取液中的色素。(2) 小麦中 20 种农药在 GC-MS/MS 上色谱峰响应值与其质量浓度 (5~500 ng/mL) 之间线性关系良好, 相关系数超过 0.99, 检出限范围是 0.01~0.16 μg/kg, 定量限范围是 0.04~0.52 μg/kg; 另外 20 种农药的基质效应强度差异较大; (3) 在添加水平为 80、200、400 μg/kg 时 20 种农药平均回收率分别在 75.24%~98.29%、82.01%~105.71%、94.91%~106.14% 范围内, RSD 分别为 0.57%~3.13%、0.67%~3.98%、1.26%~3.08%, 符合农药残留分析要求。

关键词: QuEChERS; GC-MS/MS; 小麦; 农药残留量; 净化; 基质效应

中图分类号: TS210.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)03-0163-08

网络首发时间: 2022-05-05 13:50:39

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.ts.20220429.1639.030.html>

Fast Determination of 20 Pesticides Residues in Wheat Using QuEChERS-modified and GC-MS/MS

PENG Xing-xing¹, GAO Hai-jun¹, YIN Cheng-hua²✉

- (1. Quality Supervision and Inspection Center of Grain, Oil and Feed Product in Henan Province, Zhengzhou, Henan 450004, China; 2. Henan Institute of Food Science Co., Ltd, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: A method for the determination of 20 pesticides residues in wheat by QuEChERS coupled with GC-MS/MS was developed. The effect of sorbent for purification was investigated. The matrix effect was also studied. The results showed that: (1) Compared with pretreatment method in 7.1.2 of GB 23200. 113—

收稿日期: 2022-01-05

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金 (CARS-03)

Supported by: Special Fund for the Construction of Modern Agricultural Industrial Technology System (No. CARS-03)

作者简介: 彭星星, 女, 1989 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为粮油食品检验。E-mail: 568464200@qq.com.

通讯作者: 尹成华, 男, 1963 年出生, 本科, 教授级高工, 研究方向为粮油食品研究。E-mail: yinchenghua123@sina.com.

2018, this method reduced the amount of anhydrous MgSO_4 added from 1200 mg to 400 mg, the amount of PSA added from 400 mg to 100 mg, and the amount of C18 added from 400 mg to 200 mg. Also, the add 100 mg GCB that could effectively remove the pigment in the wheat extract by optimizing the purification adsorbent. (2) The calibration curves of the 20 pesticides showed good linearity in the range of 5–500 ng/mL with the correlation coefficients (R^2) greater than 0.99. The LOD ranged from 0.01 to 0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and LOQ ranged from 0.04 to 0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for 20 pesticides. The matrix effects of the 20 pesticides varied greatly. (3) At the spiked level of 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 200.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 400.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ the average recoveries were 75.24%-98.29%, 82.01%-105.71% and 94.91%-106.14% respectively, and relative standard deviations (RSDs) were 0.57%-3.13%, 0.67%-3.98% and 1.26%-3.08% respectively. The method met the requirements of pesticide residue analysis.

Key words: QuEChERS; GC-MS/MS; wheat; pesticide residues; purification; matrix effect

小麦作为人类的主食之一,小麦粉可用于制作馒头、面条等食物,是我国千家万户最重要的口粮来源。近年来由于环境污染、气候异常等原因造成的病虫害多发现象,使得原本用于经济作物上的杀虫剂等农药在粮食作物上的使用也开始泛滥起来^[1-4],从而出现粮食中农药残留量检测超标的情况。粮食中的农药残留问题越来越受到大家的关注,许多国家都制定了严格的农药残留限量标准^[5-6]。目前有研究以 QuEChERS 方法净化结合 GC-MS/MS 检测的方法^[7-10]对蔬菜、水果、中药材、食用菌中农药残留量进行了测定,建立了高通量同时检测多种农药残留量的方法。

小麦中所用农药种类繁多,包括常见的有机磷类如地虫硫磷、毒死蜱等,氨基甲酸酯类如仲丁威、抗蚜威等,有机氯类如艾氏剂等,还有菊酯类农药如联苯菊酯等。本实验在 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》^[11]的方法基础上,以 QuEChERS 方法为基础提取小麦中的农药,且对其中净化吸附剂的种类和含量进行了优化,并结合运用气相色谱-串联四极杆质谱(GC-MS/MS)技术分析其中 20 种常见农药残留量的方法,通过建立标准曲线、分析回收率及基质效应等方式建立一种简单、快速、准确、高通量测定小麦中不同种类农药残留量的检测方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

本实验方法中的小麦均来自河南省各地市的

抽查样品,密封冷藏待测。

异丙威、敌敌畏、克百威、仲丁威、灭线磷、异噁草酮、地虫硫磷、野麦畏、抗蚜威、噻草酮、甲霜灵、甲基嘧啶磷、艾氏剂、二甲戊灵、多效唑、氟酰胺、噁草酮、环丙唑醇、联苯菊酯、甲氰菊酯标准物质:质量浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,北京农业部环境保护科研监测所;N-丙基乙二胺(PSA)、C18、GCB:青云实验耗材有限公司;无水 MgSO_4 :分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;冰乙酸:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;乙腈、乙酸乙酯:色谱纯,北京迈瑞达科技有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪:SCION TQ/456GC 型,德国布鲁克公司;电子分析天平:BS2000S 型,感量为 0.01 g,北京赛多利斯仪器系统有限公司;台式高速离心机:TG16.5 型,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;双功能水浴恒温振荡器:HZ-9212S 型,上海康华生化仪器制造有限公司;水浴氮吹仪:MTN-2800 型,上海旌派仪器有限公司;中央纯水装置:Centra R120 型,英国 ELGA 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

取小麦样品 500 g,粉碎后使其全部可通过 425 μm 的标准网筛,放入袋中密封保存。

1.3.2 样品前处理方法

参考 GB 23200.113—2018 中 7.1.2 前处理方法,具体操作步骤为:准确称取 5 g 样品置于

50 mL 的塑料离心管中,加入 10 mL 水涡旋混匀,然后加入 15 mL (体积比为 99:1) 乙腈醋酸溶液,涡旋混匀,加入 1.5 g 醋酸钠使乙腈层与水层分离开来,上层为乙腈层,再加入 6 g 无水硫酸镁剧烈振荡 1 min 使其除去乙腈层中的水分,4 200 r/min 离心 5 min,得上清液。依次称取 0.4 g 无水硫酸镁、0.1 g PSA、0.2 g C18 和 0.1 g GCB 于 15 mL 离心管中,加入 8 mL 上清液,置于垂直涡旋振荡器上涡旋混匀 1 min,4 200 r/min 离心 5 min,吸取 2 mL 上清液于 5 mL 试管中,氮吹后加入 20 μ L 内标和 1 mL 乙酸乙酯涡旋混匀,过 0.22 μ m 有机滤膜。

1.3.3 标准溶液制备

用乙酸乙酯将质量浓度为 100.0 μ g/mL 环氧七氯 B 标液稀释为 5.0 μ g/mL 的内标溶液。

用乙酸乙酯将质量浓度为 100.0 μ g/mL 的 20 种农药目标物稀释成 5.0 μ g/mL 的混合标准工作液。然后用乙酸乙酯进行逐级稀释制得质量浓度分别为 5、10、50、100、500 ng/mL 的系列混合标准工作液。空白基质溶液氮气吹干,分别加入 1.0 mL 系列混合标准工作液复溶,加入 20 μ L 内标溶液,混匀,配制成系列基质混合标准工作液。

1.3.4 色谱仪条件

进样口温度设为 250 $^{\circ}$ C; 色谱柱选择 DB-5 MS 毛细管型 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 升温程序如下所示:

60 $^{\circ}$ C (1 min) $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 $^{\circ}$ C
 $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 190 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$
 210 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (5 min)

1.3.5 质谱仪条件

质谱仪参数设置如表 1 所示。

表 1 质谱仪参数设置

Table 1 The parameter settings of mass spectrometer

参数	设置要求	参数	设置要求
载气	高纯氦气 (纯度为 99.999%)	碰撞气	高纯氦气 (纯度为 99.999%)
离子源	EI 源	扫描方式	多反应监测 (MRM)
离子源温度	230 $^{\circ}$ C	电子能量	70 eV
接口温度	280 $^{\circ}$ C	溶剂延迟	4 min

1.4 数据分析

应用 WPS office (11.1.010463) 软件对实验中数据进行公式拟合和图表绘制。

2 结果与分析

2.1 净化条件的选择

本实验选用乙腈作为提取溶剂^[12]。小麦中含有大量丰富的有机物质,比如淀粉、蛋白质、脂肪、维生素、膳食纤维等复杂的有机物,仅仅使用单一的吸附剂不能产生明显的净化效果。无水 MgSO_4 的作用是能够吸附乙腈层中剩余的水分,同时无水 MgSO_4 也能够降低乙腈层的极性^[13]。溶液萃取常用的净化剂包括 PSA、C18 和 GCB。其中 PSA 的作用是吸附存在于小麦基质溶液中的大多数有机物质如碳水化合物、有机酸类、脂肪酸类和酚类,另外也可吸附溶液中少量的色素^[14-16]; C18 的作用是吸附存在于小麦基质溶液中的脂肪以及酯类等非极性的干扰物质^[17],这样可以避免非极性物质的干扰; GCB 的作用是吸附存在于小麦基质溶液中的色素^[18],使净化液澄清透明无色。另外有研究表明, C18 或 GCB 与 PSA 同时使用能够明显降低溶液的基质效应^[19]。当然,这几种净化剂除了能够去除基质中杂质以外,也可能对基质中的某些目标化合物产生吸附作用。以仲丁威、灭线磷、异噁草酮和噁草酮为例来考察不同净化条件对其回收率的影响效果,结果如图 1~4 所示。

在 80.0 μ g/kg 农药添加水平下考察无水 MgSO_4 、PSA、C18 和 GCB 添加量对仲丁威、灭线磷、异噁草酮和噁草酮回收率的影响。由图 1 可知,在 PSA 添加量为 400 mg、C18 添加量为 400 mg、GCB 添加量为 200 mg 时,当无水 MgSO_4 使用量为 400 mg 时,4 种农药回收率达到最高值,随着无水 MgSO_4 使用量的增多四种农药回收率反而有所降低,因此确定无水 MgSO_4 使用量为 400 mg。由图 2 可知,在无水 MgSO_4 添加量为 1 200 mg、C18 添加量为 400 mg、GCB 添加量为 200 mg 时,当 PSA 使用量为 100 mg 时,这 4 种农药的回收率均达到最大值,随着 PSA 用量越来越大,4 种农药回收率反而有所降低,因此确定

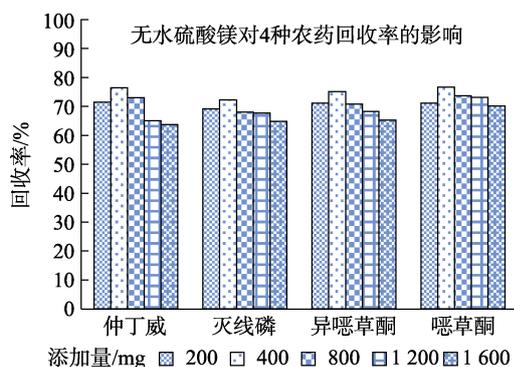


图 1 无水硫酸镁对 4 种农药回收率的影响
Fig.1 The effect of MgSO₄ on the recovery of four pesticides

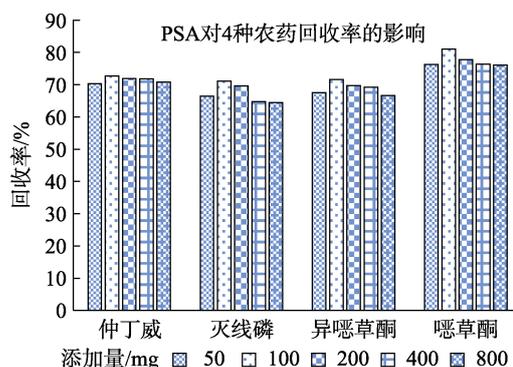


图 2 PSA 对 4 种农药回收率的影响
Fig.2 The effect of PSA on the recovery of four pesticides

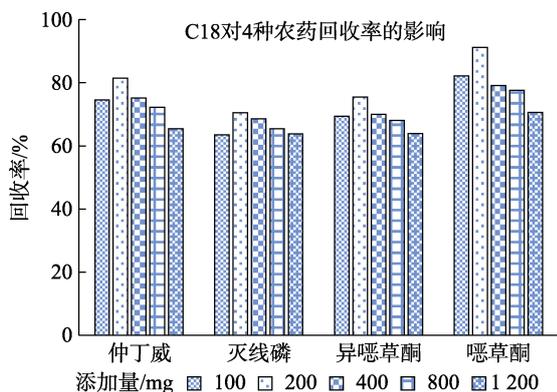


图 3 C18 对 4 种农药回收率的影响
Fig.3 The effect of C18 on the recovery of four pesticides

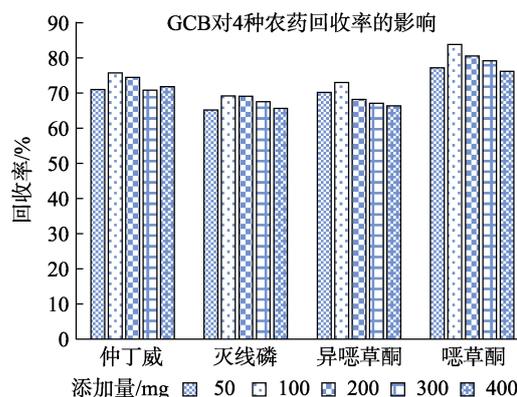


图 4 GCB 对 4 种农药回收率的影响
Fig.4 The effect of GCB on the recovery of four pesticides

PSA 添加量为 100 mg。由图 3 可知,在无水 MgSO₄ 添加量为 1 200 mg、PSA 添加量为 400 mg、GCB 添加量为 200 mg 时,当 C18 添加量为 200 mg 时四种农药的回收率达到最高值,当 C18 用量变大时,4 种农药回收率有所降低,因此确定 C18 添加量为 200 mg。由图 4 可知,在无水 MgSO₄ 添加量为 1 200 mg、PSA 添加量为 400 mg、C18 添加量为 400 mg 时,当 GCB 用量变大时,提取液褪色更明显,但四种农药的回收率明显降低,因此确定 GCB 添加量为 100 mg。

通过实验优化,最终选择 400 mg 无水 MgSO₄、100 mg PSA、200 mg C18 与 100 mg GCB 作为净化吸附剂对提取溶液进行净化。

2.2 质谱条件优化

质谱参数采取正离子模式,对 20 种目标物和内标环氧七氯 B 在 m/z 50~500 的范围内采用 Scan (全扫描模式) 进样,得到 TIC 图,再使用质谱软件标准库进行化合物检索,采用 Product 模式 (子离子扫描方式) 得到子离子碎片,然后在 5~40 eV 范围内通过改变特征离子电压的方式对碰撞电压进行优化,以此来建立 MRM (多反应监测模式) 方法。20 种农药的 MRM 相关参数结果如表 2 所示,加入内标环氧七氯 B 的小麦基质空白谱图如图 5 所示,用小麦基质溶液配制的 20 种混标 (100 ng/mL) 和内标环氧七氯 B 的 MRM 色谱图如图 6 所示。

表 2 20 种农药及内标的保留时间、定量离子对、定性离子对与碰撞能量结果

Table 2 Retention time, qualitative ions, quantitative ions and collision energy of the 20 pesticides

农药名称	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	碰撞能量/v	定性离子对/(m/z)	碰撞能量/v
异丙威	9.138	121.0-77.1	20	136.0-121.1	10
敌敌畏	9.622	109.0-79.0	5	184.9-93.0	10
克百威	10.267	164.2-149.1	10	164.2-131.1	15
仲丁威	13.510	121.0-77.0	20	121.0-103.1	15
灭线磷	13.898	157.9-97.0	15	157.9-114.0	5

续表 2

农药名称	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	碰撞能量/v	定性离子对/(m/z)	碰撞能量/v
异噁草酮	15.912	125.0–89.0	15	204.1–107.1	20
地虫硫磷	16.394	136.9–109.0	5	245.9–137.0	5
野麦畏	16.994	268.0–184.1	20	142.9–83.0	15
抗蚜威	17.156	238.0–166.2	10	166.0–55.1	20
噻草酮	17.787	198.0–82.0	15	198.0–55.0	30
甲霜灵	18.110	234.0–146.1	20	220.0–192.1	5
甲基嘧啶磷	18.451	290.0–125.0	20	232.9–151.0	5
艾氏剂	18.970	262.9–192.9	35	254.9–220.0	20
二甲戊灵	19.665	251.8–162.2	10	251.8–161.1	15
环氧七氯 B (内标)	19.874	352.8–262.9	15	354.8–264.9	15
多效唑	20.551	236.0–125.1	10	236.0–167.0	10
氟酰胺	20.892	173.0–145.1	20	147.2–132.2	10
噁草酮	21.136	174.9–112.0	15	174.9–76.0	35
环丙唑醇	21.663	139.0–111.0	15	222.0–125.1	15
联苯菊酯	24.721	181.2–165.2	25	181.2–166.2	10
甲氰菊酯	25.130	207.9–181.0	5	264.9–210.0	10

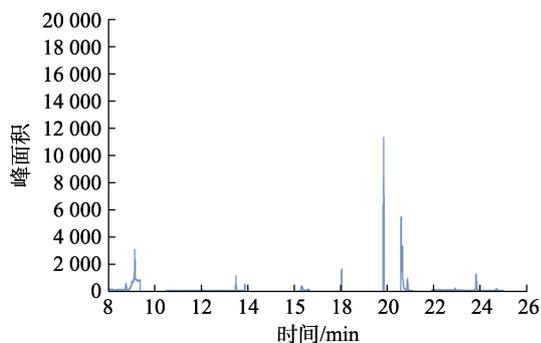


图 5 加入内标环氧七氯 B 小麦空白基质总离子流图
 Fig.5 Total ion current chromatogram of heptachlor epoxide B in wheat shoot matrix

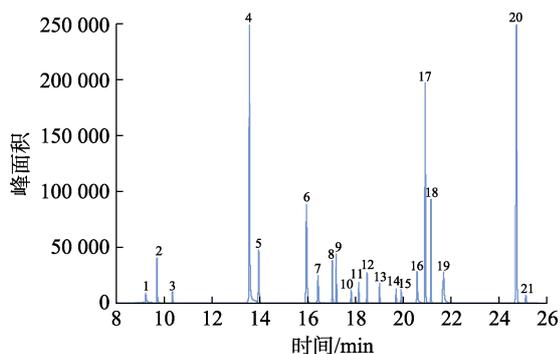


图 6 20 种农药及内标环氧七氯 B 在小麦基质中总离子流图
 Fig.6 Total ion current chromatogram of 20 pesticides and heptachlor epoxide B in wheat shoot matrix

注: 1. 异丙威, 2. 敌敌畏, 3. 克百威, 4. 仲丁威, 5. 灭线磷, 6. 异噁草酮, 7. 地虫硫磷, 8. 野麦畏, 9. 抗蚜, 10. 噻草酮, 11. 甲霜灵, 12. 甲基嘧啶磷, 13. 艾氏剂, 14. 二甲戊灵, 15. 环氧七氯 B (内标), 16. 多效唑, 17. 氟酰胺, 18. 噁草酮, 19. 环丙唑醇, 20. 联苯菊酯, 21. 甲氰菊酯。

Note: 1. Isoprocarb, 2. Dichlorvos, 3. Carbofuran, 4. Fenobucarb, 5. Ethoprophos, 6. Clomazone, 7. Fonofos, 8. Triallate, 9. Pirimicarb, 10. Metribuzin, 11. Metalaxyl, 12. Pirimiphos-methyl, 13. Aldrin, 14. Pendimethalin, 15. Heptachlor-epoxide B(internal standard), 16. Paclobutrazol, 17. Flutolanil, 18. Oxadiazone, 19. Cyproconazole, 20. Bifenthrin, 21. fenpropathrin.

从图 5~6 可以看出, 小麦空白样品中的基质干扰较大, 有较多的杂峰。用小麦空白基质配制的 20 种农药混合标准溶液峰型较好, 各农药化合物均完全分离。实验采用多反应离子监测模式 (MRM) 进行质谱检测, 有效地避免了小麦基质中出现假阳性的情况。

2.3 标准曲线方程与基质效应

20 种农药混标用小麦空白基质溶液配制成 5~500 ng/mL 的梯度标液, 按照优化后的仪器条件上机。测定结果采用内标法进行定量分析, 以各农药化合物与内标物质量浓度比 (X) 为横坐标, 农药化合物与内标物峰面积比 (Y) 为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到回归方程。参照朱海花等^[20]的方法, 取 0.08 mg/kg 加标水平的样品进行分析, 测定信噪比, 分别以每种农药 3 倍、10 倍信噪比 (S/N) 计算检出限和定量限, 结果见表 3。

由表 3 可知, 20 种农药的相关系数均大于 0.990, 检出限在 0.01~0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 定量限在 0.04~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内。

在气相色谱-质谱分析中往往会存在基质效应^[21]。分别采用小麦基质溶液和乙酸乙酯溶剂配制系列标液, 建立两组校准曲线, 计算基质效应强度 ME。ME (%) = [(基质匹配校准曲线的斜率/溶剂校准曲线的斜率) - 1] × 100, ME < -50% 或者 ME > +50% 为强基质效应, -20% < ME < +20% 为弱基质效应, -50% ≤ ME ≤ -20% 或者 +20% ≤ ME ≤ +50% 为中等基质效应^[22-23]。结果表明: 除

表 3 20 种农药的校准曲线、相关系数、检出限、定量限、基质效应、回收率及相对标准偏差
Table 3 Calibration curve, R², limits of detection, limits of quantitation, matrix effect, recoveries and relative standard deviations of 20 pesticides

农药名称	校准曲线	相关系数 R ²	信噪比 (S/N)	检出限 /(μg/kg)	定量限 /(μg/kg)	ME /%	加标 80.0 μg/kg (n=6)		加标 200.0 μg/kg (n=6)		加标 400.0 μg/kg (n=6)	
							平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
异丙威	y=2.599 5x-0.026 7	0.996 0	1 992.8	0.12	0.40	-45.4	89.89	2.69	91.99	2.13	94.91	2.52
敌敌畏	y=3.411 4x-0.055 6	0.999 9	2 936.8	0.08	0.27	48.5	75.24	0.82	82.01	2.44	99.74	1.97
克百威	y=1.485 3x-0.089 6	0.997 8	2 508.4	0.10	0.32	-17.8	87.53	3.13	95.74	1.07	100.55	2.15
仲丁威	y=26.528 8x-0.172 7	0.999 7	41 817.5	0.01	0.02	55.4	92.51	0.90	101.08	2.74	105.51	2.09
灭线磷	y=5.663 9x-0.050 8	0.999 6	8 012.8	0.03	0.10	30.1	91.95	1.23	96.15	2.40	103.92	3.08
异噁草酮	y=14.074 5x-0.254 8	0.999 8	14 949.6	0.02	0.05	25.3	89.49	1.39	96.33	2.37	102.90	2.00
地虫硫磷	y=4.895 4x-0.180 7	0.997 2	14 498.9	0.02	0.06	42.6	98.29	1.00	103.37	2.34	101.37	2.05
野麦畏	y=4.120 2x-0.142 8	0.999 7	17 807.7	0.01	0.04	18.4	95.36	1.47	102.90	2.25	102.09	2.39
抗蚜威	y=4.906 4x-0.155 3	0.999 7	34 665.8	0.01	0.02	25.5	91.22	2.98	95.60	2.93	98.55	1.49
噻草酮	y=1.682 5x-0.142 5	0.998 2	2 035.5	0.12	0.39	45.5	91.26	1.06	96.57	1.45	101.58	1.26
甲霜灵	y=1.900 7x-0.096 4	0.999 9	2 788.9	0.09	0.29	26.6	98.14	1.52	105.71	2.01	97.74	2.23
甲基嘧啶磷	y=2.735 7x-0.141 4	0.998 7	4 374.1	0.05	0.18	34.3	89.57	0.57	97.71	0.67	102.60	2.32
艾氏剂	y=1.722 7x-0.112 6	0.999 9	2 606.5	0.09	0.31	0.4	87.29	1.37	95.37	2.28	101.61	1.80
二甲戊灵	y=1.624 6x-0.141 0	0.990 5	1 540.2	0.16	0.52	86.2	81.39	1.54	96.08	1.50	97.44	2.57
多效唑	y=4.773 3x-0.283 6	0.997 2	4 281.1	0.06	0.19	86.2	80.70	2.84	99.01	3.98	105.12	2.89
氟酰胺	y=18.849 9x-0.147 0	0.999 2	37 162.8	0.01	0.02	27.8	93.05	1.38	103.05	2.01	106.09	2.54
噁草酮	y=8.536 2x-0.127 2	0.999 6	16 735.6	0.01	0.05	2.9	94.57	2.31	101.34	1.98	104.05	2.78
环丙唑醇	y=6.941 5x-0.400 3	0.997 6	2 244.0	0.11	0.36	62.1	76.70	1.93	94.12	2.65	106.14	2.78
联苯菊酯	y=42.495 0x-0.655 9	0.999 3	18 451.4	0.01	0.04	15.4	88.16	0.84	102.89	1.56	97.93	1.54
甲氰菊酯	y=1.135 0x-0.101 6	0.999 2	2 598.2	0.09	0.31	32.0	81.65	1.75	92.60	1.30	95.06	2.29

克百威、野麦畏、艾氏剂、噁草酮及联苯菊酯 5 种农药基质效应较弱外, 异丙威、敌敌畏、灭线磷、异噁草酮、地虫硫磷、抗蚜威、噻草酮、甲霜灵、甲基嘧啶磷、氟酰胺及甲氰菊酯 11 种农药出现中等强度的基质效应, 仲丁威、二甲戊灵、多效唑及环丙唑醇 4 种农药出现强基质效应。综上可知, 为了防止本实验中 20 种目标物农药的基质效应对测定结果产生较大的影响, 同时也为了提高测定结果的准确性, 本实验采取小麦基质溶液配制 20 种目标化合物的校准曲线。

2.4 重复性和准确性

取同样空白的小麦样品 5.00 g, 20 种农药添加水平分别为 80.0、200.0 和 400.0 μg/kg 下做加标实验, 平行进样 6 次, 计算平均回收率, 再通过标准偏差与平均回收率的比值来计算相对标准偏差(RSD)。如表 3 所示, 在添加水平为 80 μg/kg 时, 20 种农药平均回收率在 75.24%~98.29% 范围内, RSD 为 0.57%~3.13%; 添加水平为 200 μg/kg 时, 20 种农药平均回收率在 82.01%~105.71% 范

围内, RSD 为 0.67%~3.98%; 添加水平为 400 μg/kg 时, 20 种农药平均回收率在 94.91%~106.14% 范围内, RSD 为 1.26%~3.08%。由此可见方法的重复性和准确性良好, 能够满足实验中 20 种农药残留量的分析测试要求。

2.5 实际样品分析

以本实验方法对抽查的 370 份小麦安全监测样品进行测定, 其中两份样品检出克百威, 残留量分别为 0.040 和 0.033 mg/kg, 一份样品检出灭线磷, 残留量为 0.042 mg/kg。根据 GB 2763—2021 《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[24] 判定, 克百威和灭线磷的残留量均未超标。

3 结论

本实验建立了 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS), 采用多反应监测(MRM) 模式, 内标法定量检测小麦中 20 种农药残留量的方法。与 GB 23200.113—2018 中 7.1.2 前处理方法相比, 本方法通过对净化吸附剂的优化, 节约

了无水 $MgSO_4$ 、PSA、C18 的用量, 将无水 $MgSO_4$ 添加量从 1 200 mg 减少到了 400 mg, 将 PSA 的添加量从 400 mg 减少到了 100 mg, 将 C18 的添加量从 400 mg 减少到了 200 mg; 另外本方法加入了 100 mg GCB, 可以有效去除小麦提取液中的色素。

20 种农药在 GC-MS/MS 上的响应值与其质量浓度线性关系良好, 相关系数超过 0.99, 检出限范围是 0.01~0.16 $\mu g/kg$, 定量限范围是 0.04~0.52 $\mu g/kg$ 。除克百威、野麦畏、艾氏剂、噁草酮及联苯菊酯 5 种农药基质效应较弱外, 异丙威、敌敌畏、灭线磷、异噁草酮、地虫硫磷、抗蚜威、噻草酮、甲霜灵、甲基嘧啶磷、氟酰胺及甲氰菊酯 11 种农药的基质效应为中等强度, 仲丁威、二甲戊灵、多效唑及环丙唑醇 4 种农药出现强基质效应。因此, 为了提高 20 种农药测定结果的准确性, 本实验采取基质配制标准工作液对标准曲线进行校正。

在添加水平为 80 $\mu g/kg$ 时, 20 种农药平均回收率在 75.24%~98.29% 范围内, RSD 为 0.57%~3.13%; 添加水平为 200 $\mu g/kg$ 时, 20 种农药平均回收率在 82.01%~105.71% 范围内, RSD 为 0.67%~3.98%; 添加水平为 400 $\mu g/kg$ 时, 20 种农药平均回收率在 94.91%~106.14% 范围内, RSD 为 1.26%~3.08%。该方法适合批量前处理, 准确度、重复性和灵敏度均能够达到农药多残留检测的技术要求, 可以用于小麦中 20 种农药残留量的检测。

参考文献:

- [1] 庞国芳, 常巧英, 范春林. 农药残留监测技术研究及监控体系构建展望[J]. 中国科学院院刊, 2017, 32(10): 1083-1090.
PANG G F, CHANG Q Y, FAN C L. Prospect for research of pesticide residue monitoring technique and construction of monitoring systems[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2017, 32(10): 1083-1090.
- [2] 徐重新, 刘敏, 张霄, 等. 农药危害风险及其残留检测用广谱特异性抗体研究进展[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(2): 489-496.
XU C X, LIU M, ZHANG X, et al. Advances in the development of broad-specificity antibodies for pesticide residue determination[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2019, 35(2): 489-496.
- [3] 李根容, 余文琴, 肖昭竞, 等. 高危农药助剂的危害及残留检测研究现状[J]. 农药, 2019, 58(1): 11-15.
- [4] LI G R, YU W Q, XIAO Z J, et al. Research status of toxicity and residual detection of high-risk pesticide adjuvants[J]. Agrochemicals, 2019, 58(1): 11-15.
- [5] 史雪岩, 王海光, 王文卓, 等. 西北春小麦和麦田土壤中 15 种常用农药残留的检测[J]. 植物保护, 2020, 46(5): 53-59.
SHI X Y, WANG H G, WANG W Z, et al. Determination of residues from 15 pesticides in wheat and soil from spring wheat fields in Northwest China[J]. Plant Protection, 2020, 46(5): 53-59.
- [6] ZHOU X J, CHEN Y, YANG S J, et al. Rapid screening of pesticide residues in imported grains by ultraperformance liquid chromatographyquadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Se pu=Chinese journal of chromatography, 2017, 35(8): 787-793.
- [7] KANG, KIM, KIM. Highthroughput simultaneous analysis of multiple pesticides in grain, fruit, and vegetables by GC-MS/MS[J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2020, 37(6): 963-972.
- [8] 陈红燕, 王龙根, 徐振球. QuEChERS-GC-MS/MS 快速分析小麦中噻霉胺的农药残留[J]. 吉林农业: 下半月, 2015(12): 59-60.
CHEN H Y, WANG L G, XU Z Q. Rapid determination of pyrimethamine in wheat by QuEChERS-GC-MS/MS[J]. Jilin Agriculture: Second half of the month, 2015(12): 59-60.
- [9] 熊颖, 李纯, 侯惠婵, 等. QuEChERS-GC-MS/MS 测定化橘红 65 种农药残留[J]. 中国现代中药, 2021, 23(6): 1043-1050.
XIONG Y, LI C, HOU H C, et al. Determination of 65 pesticide residues in citri grandis exocarpium by QuEChERS-GC-MS/MS[J]. Modern Chinese Medicine, 2021, 23(6): 1043-1050.
- [10] 黄小兰, 周祥德, 何旭峰, 等. QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定地参中 63 种农药残留[J]. 中国酿造, 2021, 40(3): 170-176.
HUANG X L, ZHOU X D, HE X F, et al. Determination of 63 kinds of pesticide residues in Lycopus lucidus by QuEChERS-GC-MS/MS[J]. China Brewing, 2021, 40(3): 170-176.
- [11] 熊潇垚, 任岗, 董照锋, 等. QuEChERS-气相色谱质谱法测定果蔬菌类中 10 种农药残留及基质效应研究[J]. 江西农业学报, 2021, 33(5): 90-95.
XIONG X Y, REN G, DONG Z F, et al. Determination of 10 pesticide residues in edible fungi of Vegetables and fruits by QuEChERS-GC-MS and their matrix effects[J]. Jiangxi Journal of Agricultural Sciences, 2021, 33(5): 90-95.
- [12] 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.
National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation.

- National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandm mass spectrometry method: GB 23200. 113—2018 [S]. Bei Jing: China Standard Press, 2018.
- [12] SCHENCK F J, CALLERY P, GANNETT P M, et al. Comparison of magnesium sulfate and sodium sulfate for removal of water from pesticide extracts of foods[J]. *Journal of AOAC International*, 2002, 85(5): 1177-1180.
- [13] FRANK J, OULKARDP, LEBOTAYSJ, et al. Comparison of solid-phase extraction sorbent for cleanup in pesticide residue analysis of fresh fruits and vegetables[J]. *Journal of Separation Science*, 2002(25): 883-890.
- [14] DIEZ C, TRAG W. Comparison of all acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples[J]. *Chromatography A*, 2006(1/2): 11-23.
- [15] HU Y C, LI W, ZHANG J M, et al. Rapid determination of pesticide residues in Chinese materia medica using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Acta Pharm Sin B*, 2012, 2(3) 286-29.
- [16] 孟志娟, 孙文毅, 赵丽敏, 等. 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查农产品中 70 种农药残留[J]. *分析化学*, 2019, 47(8): 1227-1234.
- MENG Z J, SUN W Y, ZHAO L M, et al. Rapid Screening of 70 Kinds of Pesticide Residues in Agricultural Products by Gas Chromatography-Electrostatic Field Orbit Trap High Resolution Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(8): 1227-1234.
- [17] 王芳焕, 任翠娟, 马辉, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定枸杞中农药残留[J]. *色谱*, 2019, 37(10): 1042-1047.
- WANG F H, REN C J, MA H, et al. Determination of pesticide residues in wolfberry using QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(10): 1042-1047.
- [18] 闫君, 赵波, 张文, 等. 气相色谱-串联质谱法快速检测当归中 102 种农药残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(3): 315-326.
- YAN J, ZHAO B, ZHANG W, et al. Rapid detection of 102 pesticides residues in *Angelica sinensis* using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(3): 315-326.
- [19] 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.
- CHEN J H, YE Y F, CHENG X M, et al. Determination of pestiside multi-residues in onion, leek and ginger by dispersive solid-phase extraction and GC/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2011, 36(6): 341-349.
- [20] 朱海花, 徐强, 冯瑛, 等. GC-MS/MS 同时测定杭白菊中 68 种农药残留[J]. *中国现代应用药学*, 2018, 35(11): 1702-1708.
- ZHU M H, XU Q, FENG Y, et al. Simultaneous determination of 68 pesticide residues in chrysanthemum morifolium by GC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2018, 35(11): 1702-1708.
- [21] BOES E, ROSMALINA R T, RIDWAN Y S, et al. Development of validated method using QuEChERS technique for organochlorine pesticide residues in vegetable[J]. *Procedia Chem*, 2015, 16: 229-236.
- [22] LOZOWICKA B, ILYASOVA G, KACZYNSKI P, et al. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2016, 151(1): 51-61.
- [23] LI S, YU P P, CENG Z, et al. Analysis of pesticide residues in commercially available chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination[J]. *J Pharm Anal*, 2020, 10(1): 60-69.
- [24] 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 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2021[S]. Bei Jing: China Standard Press, 2021. ㊞
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。