

文章编号 :1003-8701(2013)03-0093-04

QuEChERS/液质联用法测定蔬菜中 17 种农药残留

李 芳¹,张 静¹,杨 中¹,王 剑²

(1. 新疆维吾尔自治区分析测试研究院,乌鲁木齐 830011;2. 新疆农业科学院,乌鲁木齐 830091)

摘 要:建立了高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱同时检测蔬菜水果中灭多威、多菌灵、嘧霉胺、甲萘威、阿维菌素、涕灭威、克百威、啶虫脒、涕灭威亚砷、3-羟基克百威、涕灭威砷、吡虫啉、灭幼脲、除虫脲、哒螨灵、苯咪甲环唑、氟虫氰 17 种农药残留的方法。试样经 QuEChERS 方法进行前处理,高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱法测定,外标法定量。17 种分析物的质量浓度均在 8~200ng/mL 范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.990,平均加标回收率为 80%~106%,相对标准偏差为 0.5%~4%。该方法简便、可靠、稳定,可用于蔬菜中多种农药残留的快速检测与确证。

关键词:农药残留;QuEChERS;高效液相色谱-串联质谱

中图分类号:S481+.8

文献标识码:A

Determination of 17 Pesticide Residues in Vegetables Using QuEChERS Extraction and High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry

LI Fang¹, ZHANG Jing¹, YANG Zhong¹, WANG Jian²

(1. Xinjiang Uyger Autonomous Region Academy of Instrumental Analysis, Urumqi 830011;

2. Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China)

Abstract: The extraction and purification improvements of the QuEChERS method combining with LC-MS was developed for the simultaneous determination of 17 pesticides in vegetables. The procedure was validated based on the SAN-CO European Guidelines with satisfactory spiked recovery of 80%-106% and measurement standard deviation less than 4%. The results showed that the calibration curves were linear in the range of 8~200 ng/mL. The method was simple, rapid and accurate, and could meet the requirement of the maximum residue limits for pesticides in vegetables as recommended by the European Union.

Keywords: Pesticide Residues; QuEChERS; LC-MS/MS

农药残留和食品安全问题在国际社会受到广泛关注,食品农产品的农药残留检测项目日益增多,限量要求日益严格^[1-3]。食品中农药残留分析检测是保证食品安全的重要手段,也一直是分析领域的一个重要研究课题。针对单一类型农药的分析方法已很难适应新的分析要求,因此,有必要找到一种样品前处理简便、快速且准确的农药多残留分析方法。本文依据蔬菜大棚中主要使用的

农药种类,选择灭多威、多菌灵、嘧霉胺、甲萘威、阿维菌素、涕灭威、克百威、啶虫脒、涕灭威亚砷、3-羟基克百威、涕灭威砷、吡虫啉、灭幼脲、除虫脲、哒螨灵、苯咪甲环唑、氟虫氰 17 种农药作为检测目标,以改进的 QuEChERS^[4-8]方法为前处理手段,建立了液相色谱-串联质谱联用检测蔬菜中多种农残的方法。该方法具有操作简便、灵敏度高的特点,能够满足对蔬菜中多种农药残留同时进行定性和定量检测的要求。

收稿日期:2012-09-09

基金项目:新疆科技厅科技成果转化专项资金项目(200954121)

作者简介:李芳(1977-),女,硕士,高级实验师,主要从事液相色谱分析工作。

1 实验部分

1.1 实验仪器

质谱仪 赛默飞世尔三重四级杆质谱仪 配有 ESI 电离源 Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂与材料

0.22 μm 水系滤膜(天津美瑞泰克公司);P 型 1000、100 和 25 μL 移液器(法国 Gilson 公司);甲醇、乙腈(HPLC 级,美国 Fisher 公司);甲酸(HPLC 级,美国 Tedia 公司)。农残级无水 MgSO_4 及吸附剂填料 N-丙基乙二胺(PSA),C18 均购自天津 Agela 公司。17 种目标农药标准物质均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司。分别称取各农药标准品适量,用乙腈配制成 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的储备液,置于 -18°C 冰箱中保存。使用时以乙腈配制混合标准工作溶液,工作曲线实验溶液以空白基质配制,现用现配。

1.3 样品前处理

样品制备:取代表性样品约 100 g,用粉碎机粉碎,混匀,装入洁净的密封袋。提取:称取 10.00 g 样品置于 50 mL 塑料离心管中,加入 10.0 mL 乙腈,振荡 5 min,加入 1g 氯化钠、4 g 无水硫酸镁,迅速摇匀,振荡 15 min,以 4 500

r/min 离心 5 min,取出上清液待净化。

净化:称取 0.05 g PSA、0.15 g 无水硫酸镁、0.1 g C18 置于高速离心管中,向其中加入上述离心管中的上清液 1.0 mL,充分混合,以 12 000 r/min 离心 5 min 后,过 0.2 μm 滤膜,装瓶,供质谱测定。

1.4 LC-MS/MS 条件

1.4.1 色谱测定条件

色谱柱:Hypersil Gold C18 色谱柱(2.1mm \times 100 mm);柱温: 30°C ;进样量:10 μL ;流速:0.2 mL/min;流动相:A 相是水,B 相为甲醇;梯度洗脱条件:0~1 min,90%A;1~3 min,90%~40%A;3~9 min,40%~30%A;9~11min,30%~10%A;11~17min 保持 10%A;17~18 min,10%~90%A;18~24 min,90%A 停止。

1.4.2 质谱测定条件

离子源(ESI);正负离子扫描;选择反应监测模式(SRM);鞘气 40(psi);雾化器温度 350°C ;辅助气:15(arb)碰撞气:中等强度;喷雾电压 2600V。相关质谱参数见表 1。

表 1 17 种目标化合物的质谱参数

NO.	compound	t_R /min	Q1 mass Parent ion m/z	Q3 mass Parent ion m/z	Collision energy
1	灭多威	3.51	163	163/73,163/88	27,5
2	多菌灵	5.73	192	192/132,192/160	28,18
3	啉霉胺	8.53	200	200/107,200/182	23,28
4	甲萘威	6.90	202	202/127,202/145	31,5
5	阿维菌素	13.64	895	895/449,895/751	44,40
6	涕灭威	6.19	213	213/89,213/116	16,10
7	克百威	6.65	222	222/123,222/165	21,10
8	啉虫脒	5.12	223	223/90,223/126	34,19
9	涕灭威亚砷	1.76	229	229/109,229/166	16,10
10	3-羟基克百威	5.57	238	238/107,238/163	28,15
11	涕灭威砷	2.75	245	245/109,245/166	19,15
12	吡虫啉	5.35	254	254/153,254/210	17,13
13	灭幼脲	10.34	307	307/126,307/154	26,14
14	除虫脲	10	309	309/154,309/156	14,14
15	吡蚜灵	13.84	365	365/147,365/309	26,12
16	苯咪甲环唑	11.78	406	406/251,406/336	25,17
17	氟虫氰	10.29	434	434/250,434/330	28,18

2 结果与讨论

2.1 样品的提取

由于乙腈的通用性强,对农药的溶解度较大,实验选择乙腈作为提取溶剂。蔬菜中含有大量水

分,用除水效果较好的无水硫酸镁、氯化钠除去有机相中水分。

2.2 样品的净化

以 PSA 粉和无水硫酸镁进行分散固相萃取,无水硫酸镁用以吸取多余的水分,PSA 粉吸附剂

能够清除来自样品中萃取物的脂肪酸、亲脂性色素和糖类极性基质成分,且对农药无吸附作用。而 ODSC₁₈ 除色素、甾醇能力较好,考虑到 ODSC₁₈ 和 PSA 配合使用效果互补,且对杂质的吸附范围广,本实验同时考虑加入 PSA 粉、ODSC₁₈。各种吸附剂选择及用量根据基质干扰情况和目标化合物性质确定。并根据样品基质情况选择合适的吸附剂及其用量,用量一般在 100~350 mg 之间。通过实验探索,发现选择 PSA 粉 50 mg、无水硫酸镁 150

mg、ODSC₁₈ 100 mg 时,可得到较好的回收率。

2.3 质谱条件的优化

实验发现 ESI 离子源条件下的响应较好,可满足灵敏度要求。用蠕动泵以 20 μL/min 的流速连续注射,分别将 1 μg/mL 的农药标准溶液注入 ESI 离子源中,对 17 种农药进行一级质谱分析(Q1 扫描),得到准分子离子峰。对准分子离子峰进行二级质谱分析(子离子扫描),得到碎片离子信息,优化碰撞能量。见图 1。

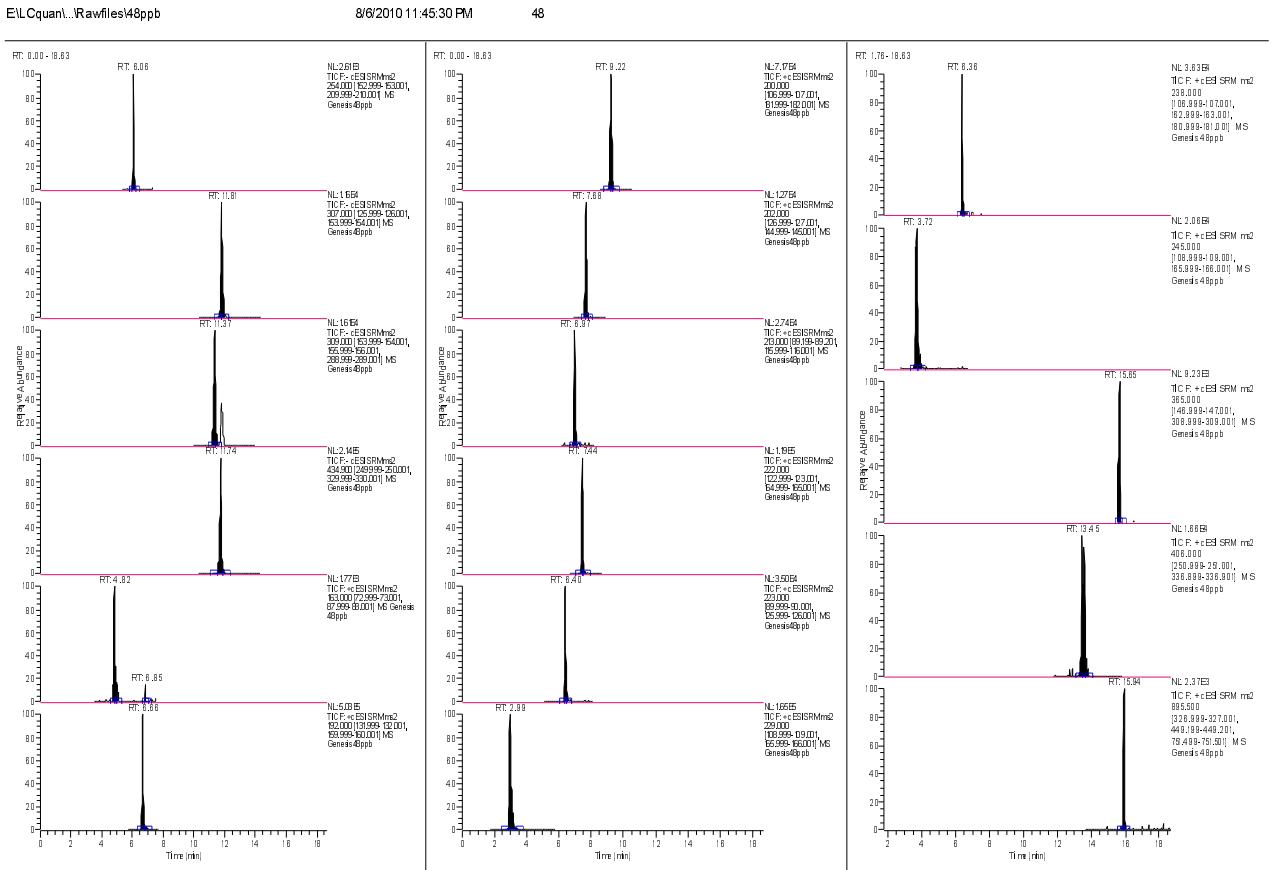


图 1 17 种农药色谱图

2.4 流动相的选择

实验中以甲醇-水溶液为流动相,因为涕灭威及其同系物,阿维菌素等这类化合物比较容易形成 M+Na⁺ 峰。在“1.4.1”所述的梯度洗脱程序下,17 种目标物在色谱柱上均有保留,同时仪器响应信号较高,灵敏度和分辨率较好。

2.5 方法的线性范围、定量限、回收率与精密度

在上述实验条件下,考察 17 种添加剂在 8~200 ng/mL 浓度范围内的线性关系和相关系数,并以 17 种农药的信噪比为 3 时的进样浓度为检出限。回收率和精密度的测定通过向阴性样品中添加混合标准溶液进行,结果见表 2。

表 2 17 种农药的线性范围、线性方程、相关系数、添加回收率、精密度及检出限

NO.	农药	线性范围(ng/mL)	回归方程	相关系数	检出限(μg/kg)	回收率(%)	RSD(%)
1	灭多威	8-200	Y = -2 816.21 + 2 222.01X	R ² = 0.993	1.0	98.2	1.5
2	多菌灵	8-200	Y = -689 786 + 130 117X	R ² = 0.992	0.05	95.4	2.0
3	啉霉胺	8-200	Y = -207 160 + 46 727.2X	R ² = 0.993	0.2	96.1	0.5

续表 2

NO.	农药	线性范围(ng/mL)	回归方程	相关系数	检出限(μ g/kg)	回收率(%)	RSD(%)
4	甲萘威	8-200	$Y = -199\ 550 + 10\ 951.9X$	$R^2 = 0.995$	2.5	106	2.5
5	阿维菌素	8-200	$Y = -24\ 604 + 2\ 726.8X$	$R^2 = 0.990$	2.0	100	3.1
6	涕灭威	8-200	$Y = -26\ 081.9 + 20\ 809.8X$	$R^2 = 0.992$	1.0	95.6	2.4
7	克百威	8-200	$Y = -280\ 708 + 2\ 5479.4X$	$R^2 = 0.995$	1.0	95.7	3.1
8	啶虫脒	8-200	$Y = -590\ 834 + 40\ 616.3X$	$R^2 = 0.993$	0.3	96.7	0.5
9	涕灭威亚砷	8-200	$Y = -823\ 222 + 91\ 513X$	$R^2 = 0.993$	2.0	103	1.9
10	3-羟基克百威	8-200	$Y = -136\ 908 + 9\ 260.18X$	$R^2 = 0.993$	1.0	94.7	3.1
11	涕灭威砷	8-200	$Y = -469\ 312 + 45\ 574.8X$	$R^2 = 0.999$	1.0	97.6	2.3
12	吡虫啉	8-200	$Y = -9\ 289.86 + 676.795X$	$R^2 = 0.999$	10.0	102	0.5
13	灭幼脲	8-200	$Y = -59\ 540.9 + 4\ 941.14X$	$R^2 = 0.998$	2.0	95.8	1.2
14	除虫脲	8-200	$Y = -23\ 830.1 + 2\ 828.22X$	$R^2 = 0.992$	2.0	93.8	0.3
15	哒螨灵	8-200	$Y = -263\ 518 + 12\ 596.8X$	$R^2 = 0.999$	0.1	90.6	2.5
16	苯咪甲环唑	8-200	$Y = -270\ 251 + 43\ 842.1X$	$R^2 = 0.999$	0.05	91.2	2.4
17	氟虫氰	8-200	$Y = -811\ 516 + 83\ 004.3X$	$R^2 = 0.999$	2.0	89.5	1.6

3 结 论

本研究通过采用改进的 QuEChERS 前处理方法与高效液相色谱 - 电喷雾电离串联质谱联用测定蔬菜中 17 种农药多残留。较好地排除了样品基质的干扰,适用的样品基质范围广,获得了满意的分离效果。操作简单、灵敏、高通量,能够满足日本、欧盟等主要贸易国对蔬菜中农药残留限量的检测要求,具有一定的推广价值。

参考文献:

- [1] 胡西洲,程运斌,胡定金. QuEChERS 法测定蔬菜中有机磷类农药多残留分析[J]. 中国测试技术, 2006, 32(3): 132-134.
- [2] 黄宝勇,潘灿平,张微,等. 应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱 - 质谱快速检测果蔬中农药多残留[J]. 分析测试学报, 2006, 25(3): 11-13.

- [3] Anastassiades M, Lehotay S J, Smjnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction / partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce[J]. AOAC Int., 2003(86): 412-431.
- [4] 国家卫生部. 食品卫生检验方法理化部分(二)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 232-238.
- [5] 纪淑娟,赵丽丽,冯辉. 蔬菜有机磷农药快速检测方法的评价[J]. 中国蔬菜, 2001(2): 6-8.
- [6] 苏建峰. 猪肉中 63 种有机磷农药的气相色谱筛选与气质联用确证方法[J]. 分析测试学报, 2008, 27(12): 1298-1302.
- [7] 王耀,刘少斌,谢翠美,等. 加速溶剂萃取凝胶渗透色谱 / 固相萃取净化气相色谱质谱法测定咸鱼中有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 67-71.
- [8] 许秀丽,李礼,丁罡斗,等. 大米中 13 种有机磷农药的固相萃取结合大体积进样 / 气相色谱 - 质谱法快速分析[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 23-26.