

QuEChERS-UPLC-MS/MS法同时测定 刺梨中11种农药残留

姚小龙¹, 韩磊¹, 刘旭东¹, 罗跃¹, 吴琼², 安华明³, 吴小毛^{1,*}

(1. 贵州大学作物保护研究所, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省植保植检站, 贵州 贵阳 550001;

3. 贵州省果树工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 目的: 建立高维生素含量刺梨果实中11种常用农药残留量的测定方法。方法: 采用添加回收实验筛选和优化QuEChERS前处理方法的提取剂和净化方式, 最终选用乙腈提取, *N*-丙基乙二胺和石墨化碳黑进行净化, 以0.1%甲酸溶液和乙腈为流动相, 用0.4 mL/min的流速梯度洗脱; 在电喷雾正离子模式下, 通过优化各农药离子对的碎裂电压、碰撞能量, 以获得最佳响应, 采用基质加标准曲线进行定量。结果: 经方法验证, 11种农药的方法检出限在1.31~8.56 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 定量限在4.13~43.57 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 线性相关系数(*R*) 在0.991 2~0.999 9之间; 方法选择3个添加水平进行添加回收率实验, 回收率在84.5%~103.8%之间, 相对标准偏差(*n*=6) 在1.2%~8.5%之间。结论: 该方法前处理快速、灵敏、准确, 可为刺梨中农药的监管提供技术支持。

关键词: 刺梨; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱; 农药残留

Simultaneous Determination of 11 Pesticides in *Rosa roxburghii* by QuEChERS-Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YAO Xiaolong¹, HAN Lei¹, LIU Xudong¹, LUO Yue¹, WU Qiong², AN Huaming³, WU Xiaomao^{1,*}

(1. Institute of Crop Protection, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Plant Protection and Plant Inspection Station of Guizhou Province, Guiyang 550001, China;

3. Research Center for Fruit Tree Engineering and Technology of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: Objective: A method for the determination of 11 common pesticides in *Rosa roxburghii* Tratt. was established using QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Methods: The QuEChERS conditions were optimized by performing spiked recovery tests. Acetonitrile was used for extraction, and primary secondary amine (PSA) and graphitized carbon black (GCB) were used for purification. The chromatographic separation was achieved using gradient elution with a mobile phase consisting of 0.1% formic acid water and acetonitrile at a flow rate of 0.4 mL/min. In the positive ion mode using an electrospray ionization source, the fragmentor voltage, collision energy and ion pairs for each pesticide were optimized to obtain the best response, and the pesticides were quantified by matrix-matched calibration. Results: The limits of detection (LODs) for all pesticides were in the range of 1.31–8.56 $\mu\text{g/kg}$, and the limits of quantitation (LOQs) ranged from 4.13–43.57 $\mu\text{g/kg}$. The correlation coefficients (*R*) of the calibration curves were in the range of 0.991 2–0.999 9. The average recoveries at three spiked levels ranged from 84.5% to 103.8% (*n* = 6) with relative standard deviations (RSDs)

收稿日期: 2021-06-29

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(32160656);

贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑(2019)2407号; (2020)1Y134号; (2021)一般243);

贵州省农业生产发展(绿色防控、农药管理)资金项目(黔农合特粮(2020)08号);

贵州省高层次创新型人才培养“百”层次项目(黔科合人才20164016);

贵州大学培育项目(重点)(贵大培育(2019)09号)

第一作者简介: 姚小龙(1996—)(ORCID: 0000-0002-2547-7556), 男, 硕士研究生, 研究方向为农药科学应用与风险评估、农药残留与环境行为、农产品质量与安全评价。E-mail: 1094800896@qq.com

*通信作者简介: 吴小毛(1978—)(ORCID: 0000-0002-2376-5271), 男, 教授, 博士, 研究方向为农药科学应用与风险评估、农药残留与环境行为、农产品质量与安全评价。E-mail: wuxm827@126.com

of 1.2%–8.5%. Conclusion: This method was rapid, sensitive and precise, and could provide technical support for the determination of pesticide residues in *R. roxburghii*.

Keywords: *Rosa roxburghii*; quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210629-339

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2022) 16-0309-08

引文格式:

姚小龙, 韩磊, 刘旭东, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS法同时测定刺梨中11种农药残留[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 309-316. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210629-339. <http://www.spkx.net.cn>

YAO Xiaolong, HAN Lei, LIU Xudong, et al. Simultaneous determination of 11 pesticides in *Rosa roxburghii* by QuEChERS-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2022, 43(16): 309-316. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210629-339. <http://www.spkx.net.cn>

刺梨 (*Rosa roxburghii* Tratt.) 学名缙丝花, 属蔷薇科蔷薇属植物, 又名山王果、刺莓果、佛朗果、茨梨、木梨子, 别名刺菠萝、送春归、刺酸梨子、刺梨蔷薇、九头鸟、文先果、刺石榴 (陕西), 是一种稀有的、滋补健身的营养珍品^[1-4]。刺梨主要以贵州、四川、云南、湖北、湖南分布面积大, 产量多, 其中贵州省的野生刺梨分布最多, 也是该省特有的优势资源。刺梨果实富含多种维生素、氨基酸和微量元素以及胡萝卜素、有机酸、黄酮、 β -谷甾醇、超氧化物歧化酶 (superoxide dismutase, SOD) 等, 其中, 每100 g刺梨果肉中, 含VC 2 054~2 725 mg、VP 5 980~12 895 mg、SOD活力32 100 U^[5], 远超过猕猴桃、柑橘、树莓等水果, 是当之无愧的“VC之王”和“三王之果”, 也是目前世界上第三代水果之冠。

近年来, 随着刺梨栽培面积的不断扩大, 各种病害如刺梨白粉病、褐斑病、烟煤病、茎腐病、病毒病等, 虫害如梨小食心虫、小实蝇、蚜虫、粉虱、介壳虫等, 杂草如马唐、酢浆草、牛筋草、狗尾草、马齿苋等病虫害问题逐渐凸显。虽然中国农药信息网并未登记有农药可在刺梨生产上使用, 但通过对贵州刺梨主产区进行调研发现, 果农为了保产, 常使用苯醚甲环唑、吡虫啉、吡唑醚菌酯、敌草隆、啶虫脒、多菌灵、腈菌唑、氯虫苯甲酰胺、醚菌酯、啞菌酯、三唑酮等杀虫剂、杀菌剂以及除草剂以达到快速防治病虫害的目的。在即将实施的GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》^[6]标准中也未规定有关刺梨的农药最大残留限量, 所以上述农药在刺梨生产上长期施用, 是否有残留, 残留量多少以及对刺梨的质量安全会不会造成影响, 都有待研究。因此, 有必要开展刺梨上常用农药快速分析方法的研究, 为刺梨上农药的使用、监管提供技术支撑。

目前, 水果中常用的农药检测方法有气相色谱法^[7]、气相色谱-串联质谱法^[8-14]、液相色谱法^[15]、液相色谱-串联质谱法^[16-19]。常用的样品前处理技术有QuEChERS

(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 法^[20-22]、固相微萃取法^[23-25]、微波萃取法^[26]等, 其中QuEChERS法从诞生之初就被用作果蔬中农药残留的前处理方法, 由于其快速简便的特点, 逐渐被推广至更大的检测范围和基质中, 成为了农药残留快速前处理技术的首选^[27-31]。如今QuEChERS法已广泛应用于色谱-串联质谱分析果蔬中农药残留的研究^[32-36]。目前已有文献报道气相色谱-串联质谱法分析刺梨中多种有机氯农药残留的研究^[37], 但根据实际调研结果看, 有机氯类农药在刺梨生产上并不常用, 而且气相色谱不易分析一些极性高、热稳定性差的农药, 所以急需建立一种可靠性高、稳定性好、检测范围广泛的液相色谱-串联质谱法。同时由于刺梨样品基质复杂, 含有较多的维生素、SOD、有机酸以及刺梨苷和黄酮类活性物质, 会对农药的提取产生干扰, 提取率低, 并会产生较强的基质干扰而对检测结果的准确性产生影响, 导致刺梨中农药残留的提取和净化更复杂, 所以常规的QuEChERS方法已不能满足刺梨中农药残留检测的需求。本研究拟在充分调研刺梨生产上常用典型农药的基础上, 通过优化QuEChERS前处理方法和测定条件, 结合超高效液相色谱-串联质谱 (ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 检测, 建立一种同时快速检测刺梨中11种常用农药的多残留分析方法, 能满足刺梨农药多残留分析检测需求, 为刺梨生产上常用典型农药的检测、刺梨农药合理使用以及安全性监测工作提供技术支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

供试11种农药标准品: 苯醚甲环唑 (纯度>98%)、吡虫啉 (纯度>98%)、敌草隆 (纯度>99%)、啶虫脒 (纯度>99%)、多菌灵 (纯度>99%)、腈菌唑 (纯度>98%)、啞菌酯 (纯度>

99%)、三唑酮(纯度>99%) 上海阿拉丁生化科技有限公司;吡唑醚菌酯(纯度>99%)、醚菌酯(纯度>97%) 德国Dr. Ehrenstorfer公司;氯虫苯甲酰胺(纯度>95%) 上海毕得医药科技有限公司。

C₁₈(40~60 μm)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(40~60 μm) 天津博纳艾杰尔科技有限公司;弗罗里硅土(Florisil)(100~200目) 国药集团化学试剂有限公司;石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB) 上海阿拉丁生化科技有限公司;无水硫酸镁(分析纯) 天津市永大化学试剂有限公司;氯化钠、甲醇、甲酸、乙酸乙酯、二氯甲烷、冰醋酸(均为分析纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司;氨水(分析纯) 重庆川东化工有限公司;乙腈(分析纯) 上海阿拉丁生化科技有限公司;乙腈(色谱纯) 德国默克公司;甲酸(色谱纯) 上海麦克林生化科技有限公司;纯净水 娃哈哈集团有限公司;0.22 μm滤头 广州彼西络有限公司;1 mL注射器 江西益康医疗器械集团有限公司;2 mL样品瓶 美国Agilent公司。

1.2 仪器与设备

UPLC-MS/MS仪(包括1290 Infinity II超高效液相色谱仪和6470三重四极杆质谱仪) 美国Agilent公司;MS200多管涡旋混匀仪 杭州瑞诚仪器有限公司;1-16小型高速离心机 德国Sigma公司;CK2000高通量组织研磨仪 北京托摩根生物科技有限公司;BY-400B型离心机 北京白洋医疗器械有限公司;AL104分析天平 上海梅特勒-托利多公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

称取10.0 g经粉碎后的刺梨样品置于50 mL离心管,加入15 mL经筛选的提取剂(乙腈)溶液振荡提取10 min,然后依次加入1.0 g氯化钠、4.0 g无水硫酸镁,振荡5 min,再4 000 r/min离心5 min。取1.5 mL上清液至装有150 mg无水硫酸镁+经筛选净化剂(50 mg PSA+5 mg GCB)的2 mL离心管中,2 000 r/min涡旋3 min,12 000 r/min离心5 min,用1 mL注射器抽取上清液过0.22 μm滤膜,供UPLC-MS/MS检测。

1.3.2 标准溶液的配制

11种农药标准品母液(100 μg/mL):分别准确称量(精确到0.001 g)11种农药标准品,用乙腈溶解,分别配制成100 μg/mL的标准母液,于4℃冰箱冷藏保存。

标准混合溶液(1 μg/mL):准确移取11种农药标准母液各0.1 mL于10 mL容量瓶中,用乙腈定容至10 mL,于4℃冰箱冷藏保存。

溶剂标准工作曲线:分别向1 mL容量瓶中加入1、5、10、20、40 μL 1 μg/mL的混合标准储备液,用乙腈定容至刻度,配制成0.001、0.005、0.01、0.02、0.04 μg/mL的溶剂标准混合工作溶液,现配现用。

基质标准工作曲线:分别向1 mL容量瓶中加入1、5、10、20、40 μL 1 μg/mL的混合标准储备液,用空白样品提取液定容至刻度,配制成0.001、0.005、0.01、0.02、0.04 μg/mL的溶剂标准混合工作溶液,现配现用。

1.3.3 仪器条件

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱:Agilent Eclipse Plus C₁₈柱(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm);柱温:30℃;流速:0.4 mL/min;进样量:5 μL;流动相:A为0.1%甲酸溶液,B为乙腈,洗脱程序见表1;运行时间:5 min。

表1 UPLC梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program for UPLC

时间/min	流速/(mL/min)	流动相体积分数/%	
		A 0.1%甲酸溶液	B 乙腈
0	0.4	90	10
3	0.4	10	90
5	0.4	90	10

1.3.3.2 质谱条件

离子源:带有安捷伦喷射流技术的电喷雾电离源;离子扫描模式:正离子扫描模式;扫描方式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式;鞘气温度和流速:250℃和11.0 L/min;喷嘴电压:500 V;毛细管电压:4 000 V;雾化气压力:45 psi;干燥气温度和流速:300℃和5 L/min;干燥气、雾化气、碰撞气、鞘气均为高纯氮气。

1.3.4 样品前处理条件的优化

1.3.4.1 提取

称取10.0 g匀浆空白刺梨样品置于50 mL离心管(每个处理3个平行),添加标准物静置30 min后,加入15 mL提取剂溶液振荡提取10 min,然后加入1.0 g氯化钠,4.0 g无水硫酸镁,振荡5 min,然后4 000 r/min离心5 min,取上清液过0.22 μm检测,通过计算11种农药的回收率考察提取效果。接着再以0.1%甲酸-乙腈、1%甲酸-乙腈、0.1%冰醋酸-乙腈、1%冰醋酸-乙腈、1%氨水-乙腈作为提取剂,考察常用缓冲剂对农药提取率的影响,实验步骤同上。

1.3.4.2 净化

在优化的提取条件下,提取完成之后离心,取1.5 mL上清液至装有150 mg无水硫酸镁和不同净化材料的2 mL离心管中,先2 000 r/min涡旋3 min,再12 000 r/min离心5 min,用1 mL注射器抽取上清液过0.22 μm滤膜

检测，通过计算11种农药的回收率考察不同净化材料对农药的吸附情况。

1.4 数据分析与图表绘制

所有数据均在Agilent公司的MassHunter Data Acquisition 10.0软件下采集，采用MassHunter Quantitative Analysis 10.0软件进行定量分析，采用Qualitative Analysis 10.0软件进行定性分析，采用Python编程语言配合Matplotlib第三方库进行绘图。

2 结果与分析

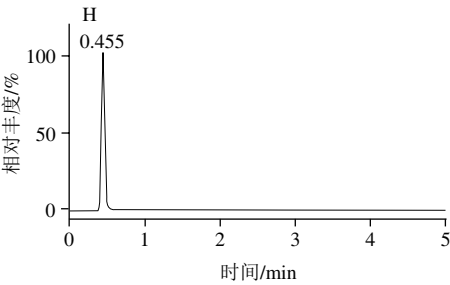
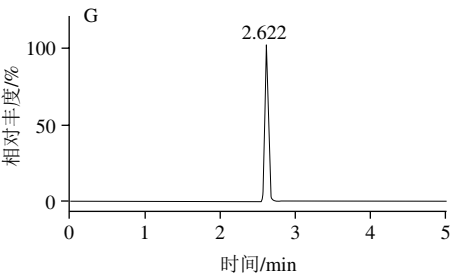
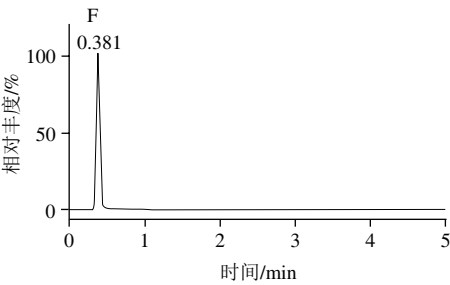
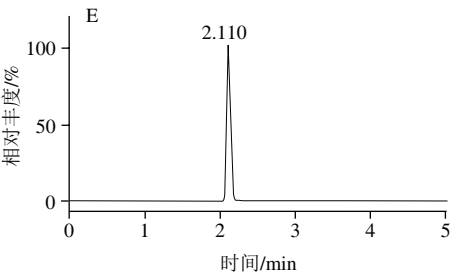
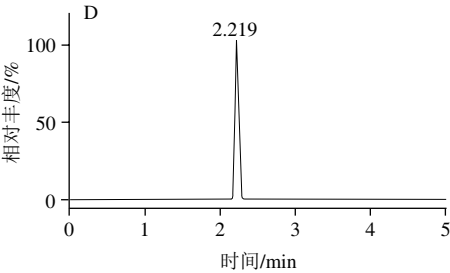
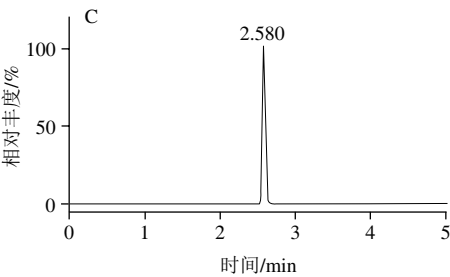
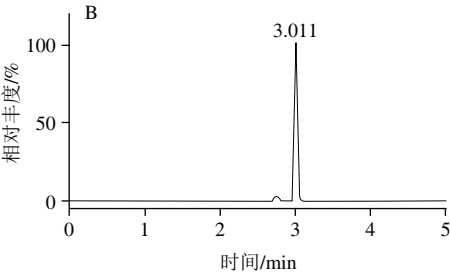
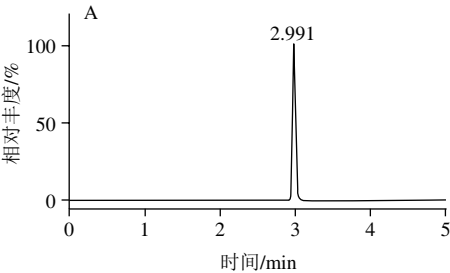
2.1 质谱条件的优化

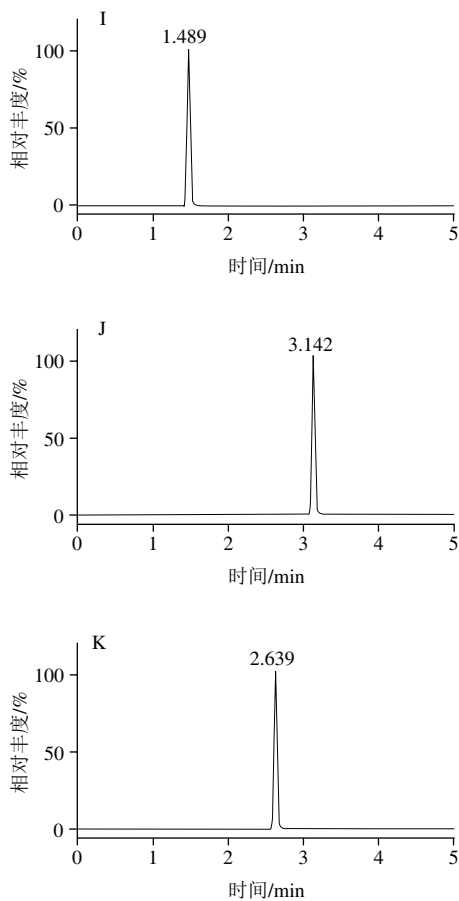
优化碎裂电压、碰撞能量、驻留时间、加速电压等仪器条件设置，筛选能产生高响应、特异离子对的质谱条件，采用正离子扫描和MRM模式的方式一针进样完成对所有目标物的检测，结果见表2，优化后11种农药的MRM定量离子色谱图如图1所示。

表2 11种农药的质谱参数

Table 2 Mass spectrometric parameters of 11 pesticides

农药	扫描模式	保留时间/min	m/z		碎裂电压/V	碰撞能量/eV
			定量离子对	定性离子对		
苯醚甲环唑	[M+H] ⁺	3.011	406.1/251.0	406.07/152.10	120	29/89
吡虫啉	[M+H] ⁺	1.489	256.0/208.9	256.06/175.00	80	12/12
吡唑醚菌酯	[M+H] ⁺	3.142	388.1/193.8	388.11/163.10	95	8/20
敌草隆	[M+H] ⁺	2.110	233.0/72.1	233.03/56.00	110	20/56
啉虫脒	[M+H] ⁺	0.455	223.1/73.0	223.00/90.00	100	73/41
多菌灵	[M+H] ⁺	0.381	192.1/65.1	192.08/105.00	95	53/45
腈菌唑	[M+H] ⁺	2.580	289.1/70.1	289.12/125.00	114	17/41
氯虫苯甲酰胺	[M+H] ⁺	2.219	483.9/285.9	483.80/452.90	105	8/16
醚菌酯	[M+H] ⁺	2.991	314.1/116.1	313.35/222.10	85	8/10
啉菌酯	[M+H] ⁺	2.622	404.1/372.1	404.13/45.20	120	13/69
三唑酮	[M+H] ⁺	2.639	294.1/41.2	293.70/39.20	100	45/121





A~K分别为噻菌酯、苯醚甲环唑、腈菌唑、氯虫苯甲酰胺、敌草隆、多菌灵、啉菌酯、啉虫脒、吡虫啉、吡啶啉酯、三唑酮。

图1 11种农药定量离子色谱图

Fig. 1 Chromatograms of quantitative ion pairs of 11 pesticides

2.2 样品前处理优化结果

2.2.1 提取

表3 不同提取方法的11种农药总体回收率

Table 3 Total recoveries of 11 pesticides with different extraction methods

提取剂	回收率/%			
	中值	最小值	最大值	均值
乙腈	99	94	107	99
甲醇	87	22	97	72
二氯甲烷	86	21	95	78
乙酸乙酯	72	56	74	70
0.1%甲酸-乙腈	87	22	97	72
1%甲酸-乙腈	74	17	93	63
0.1%冰醋酸-乙腈	74	21	89	74
1%冰醋酸-乙腈	74	16	95	73
1%氨水-乙腈	73	16	100	73

考察乙腈、甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷4种提取剂的提取效率,结果显示乙腈的提取效率较其他提取剂好,平均回收率能达到99%(表3)。从表3可以看出,添加缓冲剂后,11种农药的平均回收率在63%~74%之

间,说明在提取剂中加入一些缓冲剂如甲酸、冰醋酸和氨水等并不能提高乙腈的提取率,因此最终确定提取剂为乙腈。

2.2.2 净化

表4 不同净化剂净化后的11种农药总体回收率

Table 4 Total recoveries of 11 pesticides with different sorbents

净化材料	回收率/%			
	中值	最小值	最大值	均值
50 mg C ₁₈	85	33	93	80
50 mg PSA	92	88	103	97
50 mg Florisil	88	31	103	82
50 mg GCB	64	17	83	53
50 mg C ₁₈ +50 mg PSA	92	77	111	95
50 mg C ₁₈ +50 mg GCB	63	21	85	52
50 mg C ₁₈ +50 mg Florisil	82	45	121	83
50 mg PSA+50 mg Florisil	86	52	102	85
50 mg GCB+50 mg Florisil	67	12	89	52
50 mg PSA+50 mg GCB	54	22	83	51
50 mg PSA+25 mg GCB	68	26	89	62
50 mg PSA+12 mg GCB	74	25	93	73
50 mg PSA+5 mg GCB	84	81	95	86

QuEChERS方法常用净化材料有C₁₈、PSA、Florisil和GCB。C₁₈可用来除脂,PSA可用来消除各种果蔬的有机酸、色素及一些糖和脂肪酸,GCB可用来去除甾体、叶绿素等色素,但对含苯官能团的化合物有较强吸附作用,降低其回收率^[38-39]。因此,本研究考察C₁₈、PSA、Florisil和GCB四种净化材料单独使用与组合使用对待测物回收率的影响。除PSA外,其他净化剂均对少数农药有一定的吸附,尤其是含GCB的净化剂影响最大,导致个别农药回收率偏低(表4)。从表4还可看出,通过将回收率最高的PSA与不同质量的GCB混合使用后发现,随着GCB的质量减少,回收率不断上升,当GCB质量为5 mg时回收率最为理想,达到了86%,同时上清液比只添加PSA的上清液更加澄清。尽管50 mg PSA与5 mg GCB复合净化的回收率(86%)不如PSA单独净化高(97%),但没有添加GCB净化剂的样品含有较多色素,加大了色谱柱和检测器被污染的风险,综合考量,本实验最终选择50 mg PSA+5 mg GCB作为净化剂。

2.3 方法评价

2.3.1 线性范围、检出限、定量限及基质效应

基于已优化的分析条件,用空白梨刺样品的提取液将1.3.2节标准混合溶液稀释成质量浓度分别为0.001、0.005、0.01、0.02、0.04 $\mu\text{g/mL}$ 的基质标准混合溶液,经UPLC-MS/MS测定后,以每种农药定量离子峰面积为纵坐标,农药基质标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。结果显示,11种农药在0.001~0.04 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈现出良好的线性关系,相关系数(R)均大于0.99,以信噪比 $R_{\text{SN}}=3$ 估算检出限(limits of detection, LOD),以

$R_{SN}=10$ 确定定量限 (limits of quantitation, LOQ), 11 种农药LOD为1.31~8.56 $\mu\text{g/kg}$, LOQ为4.13~43.57 $\mu\text{g/kg}$, 结果见表5。

表 5 11 种农药的线性方程、相关系数、离子抑制率、LOD及LOQ
Table 5 Linear equations, correlation coefficients, ion suppression percentages, LODs and LOQs of 11 pesticides

农药	基质	线性方程	相关系数	离子抑制率	LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)
苯醚甲环唑	溶剂	$y=138.075x+3.789.4$	0.999 3	-0.81	8.56	8.58
	刺梨	$y=26.693x-2.099.2$	0.997 3			
吡虫啉	溶剂	$y=1.801.6x-99.206$	0.993 3	0.01	4.05	4.15
	刺梨	$y=1.813.7x-192.81$	0.997 8			
吡啶啉酯	溶剂	$y=417.048x+43.554$	0.993 3	-0.91	1.47	7.18
	刺梨	$y=39.531x+2.967.5$	0.997 8			
敌草隆	溶剂	$y=1.124.3x+37.041$	0.999 5	-0.50	2.67	43.57
	刺梨	$y=558.97x-18.344$	0.999 4			
啉虫脒	溶剂	$y=41.821x+1.843.4$	0.997 1	-0.72	1.31	11.80
	刺梨	$y=11.722x-1.186.2$	0.995 4			
多菌灵	溶剂	$y=150.991x+3.094.9$	0.999 3	-0.95	4.12	4.13
	刺梨	$y=6.984x+756.04$	0.993 3			
腈菌唑	溶剂	$y=698.61x+40.385$	0.998 5	-0.79	2.23	12.15
	刺梨	$y=147.64x+21.428$	0.995 3			
氯虫苯甲酰胺	溶剂	$y=22.185x+497.41$	0.999 7	-0.82	2.09	28.27
	刺梨	$y=3.930.3x+397.07$	0.997 2			
醚菌酯	溶剂	$y=15.799x+827.77$	0.997 9	-0.95	5.63	5.91
	刺梨	$y=758.11x+105.59$	0.991 9			
啉菌酯	溶剂	$y=245.490x+18.016$	0.991 2	-0.86	2.61	37.61
	刺梨	$y=33.375x-2.692$	0.996 7			
三唑酮	溶剂	$y=84.111x+4.032.2$	0.998 2	-0.57	1.76	11.09
	刺梨	$y=35.819x+82.567$	0.999 9			

基质效应是使用LC-MS/MS检测残留应尽量避免^[40]。参照文献[41-44]报道, 离子抑制率计算公式为:

离子抑制率 = $\frac{K_m - K_s}{K_s}$

式中: K_m 为基质匹配标准曲线的斜率; K_s 为纯溶剂标准曲线的斜率。

当离子抑制率为0时, 表示无基质效应; 当离子抑制率大于0时, 表示样品基质对目标化合物的测定存在基质增强作用; 当离子抑制率小于0时, 表示样品基质对目标化合物的测定存在基质抑制作用。通过比较11种农药在刺梨基质中的离子抑制率, 实验结果发现: 刺梨样品基质对除吡虫啉外的所有农药均是较为显著的基质抑制效应(表5), 离子抑制率的绝对值均大于0.1, 因此为消除基质效应带来的影响, 需采取基质标准曲线进行校正。

2.3.2 方法准确度与精密度结果

在刺梨样品中添加11种目标农药的混合标准溶液, 添加量均分别100、1 000、5 000 $\mu\text{g/kg}$ 。由表6可知, 11种农药的平均添加回收率在84.5%~103.8%之间, 相

对标准偏差($n=6$) 在1.2%~8.5%之间, 方法具有较好的回收率和重复性, 满足农药残留分析的要求^[45]。

表 6 11 种农药在刺梨中的添加回收率和相对标准偏差
Table 6 Recoveries and RSDs of 11 pesticides in spiked *R. roxburghii*

农药	添加量/ ($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
苯醚甲环唑	100	86.3	3.7
	1 000	88.3	6.7
	5 000	93.9	2.0
吡虫啉	100	103.8	3.7
	1 000	99.3	5.3
	5 000	97.0	2.9
吡啶啉酯	100	97.7	4.1
	1 000	100.8	2.4
	5 000	97.6	2.7
敌草隆	100	97.6	2.0
	1 000	97.3	2.1
	5 000	95.1	4.0
啉虫脒	100	94.7	4.1
	1 000	99.3	3.4
	5 000	97.3	3.5
多菌灵	100	95.4	4.45
	1 000	97.0	2.6
	5 000	89.9	5.8
腈菌唑	100	94.5	5.0
	1 000	92.9	8.5
	5 000	99.3	4.3
氯虫苯甲酰胺	100	101.3	3.0
	1 000	96.2	3.7
	5 000	99.0	4.1
醚菌酯	100	95.2	4.8
	1 000	97.8	2.4
	5 000	96.1	3.3
啉菌酯	100	91.4	4.2
	1 000	95.2	3.3
	5 000	97.3	1.2
三唑酮	100	92.9	7.4
	1 000	87.6	4.2
	5 000	84.5	2.3

3 结 论

建立了同时检测刺梨中11种常用农药残留的UPLC-MS/MS方法。该方法灵敏度高、重复性好, 经过系列方法学验证, 11种常用农药的方法LOD在1.31~8.56 $\mu\text{g/kg}$ 之间, LOQ在4.13~43.57 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 线性相关系数(R) 在0.991 2~0.999 9之间; 平均添加回收率在84.5%~103.8%之间, 相对标准偏差($n=6$) 在1.2%~8.5%之间。该方法准确、快速、操作简单、净化效果好, 对于推进政府监管部门执法、提高检测效率、降低检测成本、推进第三方检测市场整体技术进步等具有重要的实践意义和社会效益, 可应用于刺梨农药使用 and 安全性监测工作中。

参考文献:

- [1] 李志. 正交试验法优化刺梨黄酮提取工艺研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2018, 38(6): 40-45.
- [2] 李朝婵, 李婕玲, 全文选, 等. 喀斯特地区无籽刺梨产地土壤理化特征与评价[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2018, 36(5): 12-15; 23. DOI:10.16614/j.gznj.zrb.2018.05.002.
- [3] 张丹, 韦广鑫, 曾凡坤. 贵州不同产地无籽刺梨的基本营养成分及香气物质比较[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 166-172. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622025.
- [4] 王慧竹. 刺梨有效成分分析及其体外生物活性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018: 1-2.
- [5] 胡红菊. 我国野生刺梨资源开发利用现状及前景[J]. 北方果树, 2006(3): 1-3.
- [6] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监管总局. 食品中农药最大残留限量: GB/T 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 1-8.
- [7] 黄艳丽, 陈小龙, 谢纯, 等. 固相萃取-气相色谱法测定水果中氯吡啶[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8032-8036. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2019.23.039.
- [8] HAN C, HU B Z, LIU B, et al. Determination of four amide fungicides in grape wine by gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2020, 14(1): 1-9. DOI:10.1007/s12161-020-01844-x.
- [9] KANG H S, KIM M K, KIM E J. High-throughput simultaneous analysis of multiple pesticides in grain, fruit, and vegetables by GC-MS/MS[J]. Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2020, 37(6): 1-10. DOI:10.1080/19440049.2020.1732481.
- [10] CHEN T, XU Y L, ZHANG W, et al. Determination of 34 pesticide residues in plant-derived foods by automated QuEChERS sample preparation system combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(9): 1019-1025. DOI:10.3724/SP.J.1123.2019.02010.
- [11] SCHENCK F, WONG J, LU C, et al. Multiresidue analysis of 102 organophosphorus pesticides in produce at parts-perbillion levels using a modified QuEChERS method and gas chromatography with pulsed flame photometric detection[J]. Journal of AOAC International, 2009, 92(2): 561-573. DOI:10.1093/jaoac/92.2.561.
- [12] 国家卫生和计划生育委员会, 农业部, 国家食品药品监督管理总局. 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: 1-18.
- [13] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监管总局. 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法: GB 23200.8—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-18.
- [14] 甘静妮, 程雪梅, 莫晓君, 等. 分散固相萃取/气相色谱-三重四级杆串联质谱测定蔬菜和水果中67种农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1528-1534.
- [15] 孙志高, 盛冉, 郝静梅, 等. QuEChERS-高效液相色谱法检测柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威农残[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 68-72. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2017.06.014.
- [16] 质量监督检验检疫总局, 标准化管理委员会. 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T 20769—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 1-20.
- [17] 兰丰, 姚杰, 周先学, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中螺虫乙酯、丁醚脲及代谢物残留[J]. 农药学报, 2019, 21(2): 219-226. DOI:10.16801/j.issn.1008-7303.2019.0029.
- [18] 兰丰, 李晓亮, 段小娜, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定美国进口水果中15种高风险农药及助剂残留[J]. 农药学报, 2019, 21(4): 475-482. DOI:10.16801/j.issn.1008-7303.2019.0060.
- [19] 姚恬恬, 刘翻, 金鑫, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联四级杆飞行时间质谱法同时测定果蔬中19种植物生长调节剂残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(5): 543-550. DOI:10.13526/j.issn.1006-6144.2019.05.003.
- [20] 质量监督检验检疫总局. 出口水果和蔬菜中敌敌畏、四氯硝基苯、丙线磷等88种农药残留的筛选检测QuEChERS-气相色谱-负化学源质谱法: SN/T 4138—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 1-3.
- [21] 杨玉平, 谢柏艳. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜水果中48种农药及其代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3700-3708. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.09.038.
- [22] CUNHA S C, LEHOTAY S J, MASTOVSKA K, et al. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives[J]. Journal of Separation Science, 2015, 30(4): 620-632. DOI:10.1002/jssc.200600410.
- [23] 陈惠琴, 刘佳, 蓝梦哲. 蔬菜和水果中农残检测前处理技术研究进展[J]. 轻工科技, 2017, 33(6): 4-5; 29.
- [24] 郭志勇, 姚秋虹, 林奇, 等. 薄膜固相微萃取技术的应用进展[J]. 色谱, 2020, 38(1): 41-49.
- [25] 刘苗, 甘平胜, 朱惠扬, 等. 全自动固相萃取-气相色谱-三重四级杆质谱法检测蔬菜中23种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(4): 471-476. DOI:10.13590/j.cjfh.2016.04.013.
- [26] 杨怀金, 叶芝祥. 微波萃取-气相色谱法(MAE-GC)测定菠菜中的乐果和敌敌畏[J]. 分析实验室, 2008, 27(增刊2): 41-43.
- [27] QIAN B, HE Y Z, ZHAO J, et al. Simultaneous determination of five organotins in tropical fruits using modified QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatographic Science, 2021, 59(3): 269-279. DOI:10.1093/chromsci/bmaa103.
- [28] 黄何何, 张缙, 徐敦明, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中21种植物生长调节剂的残留量[J]. 色谱, 2014, 32(7): 707-716. DOI:10.3724/SP.J.1123.2014.03003.
- [29] 陈溪, 程磊, 曲世超, 等. QuEChERS-液相色谱-质谱法快速筛查和确证大米中205种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(10): 1080-1089. DOI:10.3724/SP.J.1123.2015.05015.
- [30] 徐娟, 陈捷, 王岚, 等. QuEChERS提取与超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测果蔬中的230种农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(3): 293-301. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2013.03.005.
- [31] COLLIMORE W A, BENT G A. A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2020, 192(2): 128-141.
- [32] SHI X M, JIN F, HUANG Y T, et al. Simultaneous determination of five plant growth regulators in fruits by modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(1): 60-65. DOI:10.1021/jf204183d.
- [33] 刘婷. QuEChERS结合GC-MS/MS和LC-MS/MS高通量检测果蔬农药多残留研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018: 10-102.
- [34] CONCHA-MEYER A, GRANDON S, SEPÚLVEDA G, et al. Pesticide residues quantification in frozen fruit and vegetables in Chilean domestic market using QuEChERS extraction with ultra-

- high-performance liquid chromatography electrospray ionization orbitrap mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2019, 295(15): 64-71. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.05.046.
- [35] 梁秀美, 张维一, 张微, 等. QuEChERS-HPLC-MS/MS法同时测定水果中38种农药的残留量[J]. 食品科学, 2020, 41(8): 288-296. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191018-199.
- [36] 郝杰, 姜洁, 毛婷, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬果中34种植物生长调节剂的残留量[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 267-275. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808042.
- [37] 李志, 冉茂乾, 张馨允, 等. QuEChERS-GC-MS/MS法同时测定刺梨中15种有机氯农药残留[J]. 中国酿造, 2020, 39(3): 166-171.
- [38] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER 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]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431. DOI:10.1093/jaoac/86.2.412.
- [39] 宋淑玲, 李重九, 马晓东, 等. 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析化学, 2008(11): 1526-1530.
- [40] LIU W G, SU Y Z, LIU J, et al. Determination of cyflufenamid residues in 12 foodstuffs by QuEChERS-HPLC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2021, 362(2): 130-148. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130148.
- [41] 魏进, 张盈, 曾雪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测核桃中戊唑醇、肟菌酯及肟菌酸残留[J]. 植物保护, 2021, 47(4): 134-140. DOI:10.16688/j.zwbh.2020236.
- [42] WAN J, HE P, CHEN Y S, et al. Comprehensive target analysis for 19 pyrethroids in tea and orange samples based on LC-ESI-QqQ-MS/MS and LC-ESI-Q-ToF/MS[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 151(6): 155-165. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112072.
- [43] 徐潇颖, 刘柱, 茅佩卿, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测不同果蔬中7种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂[J]. 食品科技, 2021, 46(6): 273-277. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2021.06.045.
- [44] XIANG L, SUN T F, CHEN L, et al. A robust method for routine analysis of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorohexane sulfonate (PFHxS) in various edible crop matrices[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(7): 2518-2528. DOI:10.1007/s12161-017-0807-4.
- [45] 农业部农药检定所. 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-6.