

薛新花, 李婷婷, 刘盼, 等. QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定番茄中 46 种农药残留 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(4): 337-344. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040136

XUE Xinhua, LI Tingting, LIU Pan, et al. Simultaneous Determination of 46 Pesticide Residues in Tomatoes by QuEChERS Method Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(4): 337-344. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040136

· 分析检测 ·

QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定 番茄中 46 种农药残留

薛新花¹, 李婷婷², 刘盼², 周丽^{2,*}, 任兴权², 王蓉²

(1. 酒泉职业技术学院, 甘肃酒泉 735000;

2. 酒泉市食品检验检测中心, 甘肃酒泉 735000)

摘要: 建立一种 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱同时检测番茄中 46 种杀菌剂和杀虫剂残留的分析方法。样品用乙腈提取, 经 PSA、C₁₈、无水 MgSO₄ 净化, HP-5MS 色谱柱分离, 采用多反应监测 (MRM) 模式检测, 基质匹配外标法定量。结果表明, 46 种农药在 0.005~0.500 μg/mL 的浓度范围内线性关系良好 ($R^2>0.999$), 方法检出限和定量限分别在 0.07~2.63 μg/kg 和 0.21~8.39 μg/kg 之间; 在 0.0025、0.025、0.25 mg/kg 的加标水平下, 46 种农药化合物平均加标回收率在 70.40%~115.08% 范围内, 相对标准偏差为 0.22%~4.89%。50 批次番茄样品中 9 批次检出毒死蜱和啉菌酯残留, 含量范围在 0.0043~0.0365 mg/kg, 均未超出 GB 2763-2021 标准规定的限量值。本方法快速、简单、灵敏、准确, 能够满足番茄中多农药残留的检测。

关键词: QuEChERS, 气相色谱串联质谱法, 番茄, 杀菌剂和杀虫剂

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)04-0337-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040136



本文网刊:

Simultaneous Determination of 46 Pesticide Residues in Tomatoes by QuEChERS Method Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XUE Xinhua¹, LI Tingting², LIU Pan², ZHOU Li^{2,*}, REN Xingquan², WANG Rong²

(1. Jiuquan Vocational and Technical College, Jiuquan 735000, China;

2. Jiuquan Food and Inspection Test Center, Jiuquan 735000, China)

Abstract: An analysis method for simultaneous determination of 46 kinds of fungicides and insecticides residues in tomatoes by QuEChERS method combined with gas chromatography-mass spectrometry was established. The samples were extracted with acetonitrile, then purified up with PSA, C₁₈ and anhydrous MgSO₄, separated by a HP-5MS chromatographic column, analyzed using multiple reflection monitoring (MRM) mode, and quantified by matrix-matched external standard method. The result showed that, the 46 kinds of pesticides showed good linearity when they were in 0.005~0.500 μg/mL ($R^2>0.999$). The limits of detection of the 46 kinds of pesticides were in 0.07~2.63 μg/kg, and the limits of quantitation were in 0.21~8.39 μg/kg. The average recoveries were 70.40%~115.08% with the relative standard deviations of 0.22%~4.89% at the spiked levels of 0.0025, 0.025 and 0.25 mg/kg. Residues of chlorpyrifos and azoxystrobin were detected in 9 of the 50 batches of tomato samples, with the content ranging from 0.0043~0.0365 mg/kg, which did not exceed the limit value specified in GB 2763-2021. The method was rapid, simple, sensitive and accurate, which could meet the detection of multiple pesticide residues in tomato.

Key words: QuEChERS; gas chromatography-mass spectrometry; tomato; fungicides and insecticides

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 甘肃省市场监督管理局科技计划项目 (SSCJG-SP-201916); 酒泉市科技局 2021 年科技计划项目 (酒科发 [2021]47 号)。

作者简介: 薛新花 (1978-), 女, 本科, 副教授, 研究方向: 食品营养与检测, E-mail: 1084632824@qq.com。

* 通信作者: 周丽 (1980-), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品分析与检验, E-mail: 18909378952@163.com。

番茄(*Solanum lycopersicum* L.)属茄科茄属,富含番茄红素、维生素、酚类物质、有机酸等多种营养成分,由于其独特的口感和丰富的营养,深受广大消费者的喜爱^[1]。同时番茄属于蔬果兼用型蔬菜,是酒泉戈壁日光温室中主要栽培种植的蔬菜种类^[2]。由于日光温室是封闭的,其高温、高湿、无雨的种植环境,在满足蔬菜生产周期的同时也为害虫提供了适宜的生态环境,为了保证蔬菜质量,农药被使用到蔬菜生产过程中。但在施用农药用来防治病虫害的过程中,生产者常常盲目或过量使用农药,造成番茄时有农药残留超标问题出现,从而影响番茄质量安全^[3]。因此,建立番茄中快速、高效、准确的农药多残留的检测方法对控制番茄农药残留,促进戈壁设施产业健康发展具有重要意义。

农药残留检测过程中,从样品中提取目标物是关键过程,目前最常见的前处理方法有加速溶剂萃取法^[4]、固相萃取法^[5-6]、分散液相萃取法^[7]等,这些方法都需要特定的设备,不能最大化使用到检测过程中。而 QuEChERS 法是近年来备受欢迎的样品前处理方法,具有快速(quick)、简单(easy)、廉价(cheap)、高效(effective)、可靠(rugged)、安全(safe)等特点,广泛应用于蔬菜^[8]、水果^[9-10]、谷物^[11]等基质样品中多残留农药的快速前处理技术。对于番茄中农药残留的检测方法主要有气相色谱法^[12]、液相色谱法^[13]、气相色谱质谱法^[14-15]、液相色谱质谱法^[16],对于大多数检验检测机构,在合规运营的前提下,多采用快速简便的前处理方法和高灵敏度、高准确度、高通量的检测技术。赵丽敏等^[17]利用优化的 QuEChERS 法结合气相色谱串联质谱法分析了番茄和油菜中的 50 种农药残留。Yang 等^[18]等用改进的 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 118 种农药残留量。

本研究采用 QuEChERS 方法处理样品,根据 46 种农药的回收率高对提取溶剂和净化条件进行选择和优化,同时采用气相色谱质谱联用仪分析样品,建立了同时测定番茄中 46 种农药残留的 QuEChERS-GC-MS 快速分析方法。考察了所建立方法的灵敏度、精密度以及基质适用性等。该方法高效、快速、灵敏、准确,能满足番茄中农药残留的检测要求,可为番茄的质量控制提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

番茄样品 按照 NY/T 789-2014《农药残留分析样品的采样方法》^[19],采自酒泉市戈壁农业产业园,采集当天运回实验室,并将样品破碎、打成浆后置于-18℃冰箱中备用;甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、灭线磷、甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、乐果、唑螨酯、五氯硝基苯、噻霉胺、二嗪磷、氯唑磷、氟虫脲、抗蚜威、甲基对硫磷、茚灭净、氟甲腈、氟虫腈、氟虫腈砒、氟虫腈亚砒、杀螟硫磷、毒死

蜱、噻虫嗪、噻菌环胺、戊菌唑、腐霉利、粉唑醇、己唑醇、抑霉唑、咯菌腈、腈菌唑、三唑磷、氟环唑、腈菌酯、亚胺硫磷、联苯腈酯、乙螨唑、伏杀硫磷、氯苯嘧啶醇、哒螨灵、腈苯唑、啉酰菌胺、氟氰戊菊酯、啉菌酯标准品 浓度均为 100 μg/mL(46),农业部环境保护科研监测所;乙腈、甲醇、正己烷 色谱纯,德国 Merck 公司;丙酮 色谱纯,南京化学试剂股份有限公司;氯化钠、无水硫酸镁 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠 分析纯,天津光复化学试剂公司;乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)40~60 μm Biosun 公司;石墨化碳黑(GCB)40~60 μm 日照科谱诺新材料有限公司;C₁₈ 40~60 μm Agilent 公司。

TRACE1310+TSQ8000Evo 三重串联四极杆气相色谱串联质谱联用仪 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;PL602E/02 型便携式天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;Vortex-Genie2 涡旋混合器 美国 Scientific Industries 公司;Quintix2102-1CN 高速冷冻离心机 长沙英泰仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 参考 GB 23200.113-2018 的标准方法^[20],将制备好的样品在室温下解冻,准确称取 10 g 番茄样品于 50 mL 离心管中,用移液管精密加入 10.0 mL 乙腈,2000 r·min⁻¹下涡旋振荡 10 min,再加入 2 g 氯化钠、4 g 硫酸镁、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸氢二钠后剧烈振荡 2 min,再以 8000 r/min 的转速离心 5 min。准确吸取上清液 3 mL 加入到净化管中,2000 r·min⁻¹下涡旋振荡萃取 3 min,再以 8000 r·min⁻¹离心 5 min,精密移取上清液 1 mL,用氮气缓慢吹至近干后用乙酸乙酯复溶,经 0.22 μm 有机滤膜过滤后用于 GC-MS/MS 测定。同法处理空白试样,制得空白基质溶液。

1.2.2 标准系列配制 分别吸取各农药标准溶液(100 μg/mL)0.10 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻度,得到 1 μg/mL 的混合标准中间溶液,于-18℃冰箱中密封、避光保存。准确吸取混合标准中间溶液,用乙酸乙酯配制成浓度分别为 0.005、0.010、0.050、0.100、0.500 μg/mL 的农药混合标准系列。吸取 6 份按照 1.2.1 制备的空白基质溶液 1 mL,用氮气缓缓吹干,再向其中分别加入 1 mL 农药混合标准系列溶液复溶,配制成基质混合标准系列。以 46 种农药的基质标准系列的质量浓度为横坐标,各农药的定量离子对的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.3 色谱条件 色谱柱:HP-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);程序升温:40℃保持 1 min,以 40℃/min 升温至 120℃,以 5℃/min 升温至 240℃,再以 12℃/min 升温至 300℃,保持 10 min;载气:高纯氮气(纯度为 99.999%);流速 1.0 mL/min;进样口温度 300℃;不分流进样,进样量 1 μL;碰撞气:高纯氦气

(纯度为 99.999%)。

1.2.4 质谱条件 电离方式: 电子轰击离子源, 70 eV; 离子源温度: 280 ℃; 传输线温度: 280 ℃; 扫描方式: 多反应监测(SRM); 溶剂延迟 5.0 min。

1.3 数据处理

采用 TraceFinder 软件处理数据, 用 TraceFinder 和 Microsoft Excel 2010 软件分析数据并作图。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

采用全扫描模式对各农药的标准品分别进行扫描, 确定 46 种农药的保留时间, 并在质谱图中选择丰度高且质荷比大的特征离子为母离子, 母离子通过适宜碰撞能量的碰撞池产生子离子, 从中选取 1~2

个灵敏度高、强度大的子离子, 与母离子组成定量离子对和定性离子对。表 1 为 46 种农药组分优化的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量。图 1 为 46 种农药的总离子流图。

2.2 前处理条件优化

2.2.1 提取溶剂的选择 根据所检测的农药极性、检测样品的性质, 选择所需要的提取溶剂。本文参照李莎等^[21]的研究结果, 选择正己烷、丙酮、乙酸乙酯、乙腈作为提取溶剂, 以加入 1 mg/kg 农药混标的番茄样品为研究对象, 考察不同溶剂对番茄中农药残留的提取效果, 结果如图 2 所示。46 种农药在正己烷、丙酮、乙酸乙酯、乙腈中的平均回收率分别为 82.97%、85.39%、70.58% 和 97.33%。乙酸乙酯作

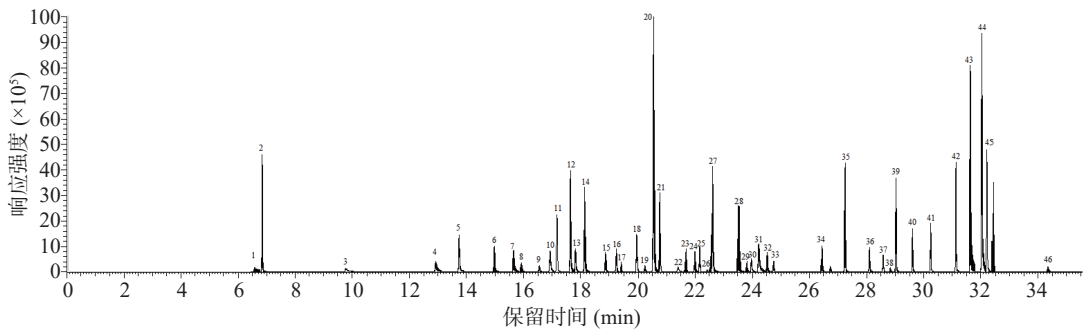


图 1 番茄基质中 46 种农药混合标准溶液的总离子流图
Fig.1 TIC of 46 pesticide mixed standard solutions in tomato matrix

表 1 46 种农药的保留时间和质谱条件

Table 1 Retention time and mass spectrometric parameters of 46 kinds of pesticides

序号	农药	保留时间(min)	定量离子对	碰撞电压(eV)	定性离子对	碰撞电压(eV)
1	甲胺磷(Methamidophos)	6.64	141.0/95.0	6	141.0/79.0	14
2	敌敌畏(Dichlorvos)	6.84	109.0/79.0	6	184.9/93.0	10
3	乙酰甲胺磷(Acephate)	9.88	136.0/94.0	10	136.0/42.0	6
4	氧乐果(Omethoate)	12.99	109.9/79.0	16	155.9/110.0	6
5	灭线磷(Ethoprophos)	13.77	157.9/114.0	6	157.9/97.0	16
6	甲拌磷(Phorate)	14.99	260.0/75.0	6	230.9/128.9	24
7	乐果(Dimethoate)	15.68	86.9/46.0	14	142.9/111.0	10
8	唑螨酯(Fenpyroximate)	15.95	142.1/77.0	12	213.1/145.0	10
9	五氯硝基苯(Pentachloronitrobenzene)	16.57	236.9/142.9	30	295.0/237.0	20
10	嘧霉胺(Pyrimethanil)	16.96	198.0/183.1	14	198.0/118.0	34
11	二嗪磷(Diazinon)	17.19	137.1/54.0	20	137.0/84.0	10
12	氯唑磷(Isazofos)	17.66	161.0/119.1	6	161.0/146.0	6
13	氟虫脒(Flufenoxuron)	17.85	126.0/98.0	10	305.0/126.1	22
14	抗蚜威(Pirimicarb)	18.17	238.0/166.2	10	166.0/55.1	20
15	甲基对硫磷(Parathion-methyl)	18.90	262.9/109.0	10	232.9/109.0	10
16	莠灭净(Ametryn)	19.27	227.0/58.1	10	227.0/170.1	10
17	氟甲腈(Fipronildesulfinyl)	19.43	388.0/333.0	14	333.0/231.0	26
18	杀螟硫磷(Fenitrothion)	19.98	277.0/260.0	6	277.0/109.0	20
19	甲拌磷亚砷(Phoratesulfoxide)	20.27	96.9/64.9	20	199.0/142.9	10
20	甲拌磷砷(Phoratesulfone)	20.58	124.9/96.9	6	153.0/97.0	5
21	毒死蜱(Chlorpyrifos)	20.79	196.9/169.0	16	198.9/171.0	14
22	噻虫嗪(Thiamethoxam)	21.50	182.0/139.1	8	212.0/125.0	8
23	嘧菌环胺(Cyprodinil)	21.72	224.2/208.2	20	225.2/224.3	10
24	戊菌唑(Penconazole)	22.02	248.0/192.1	14	248.0/157.1	24

续表 1

序号	农药	保留时间(min)	定量离子对	碰撞电压(eV)	定性离子对	碰撞电压(eV)
25	氟虫腈亚砷(Fipronilsulfoxide)	22.19	350.9/255.0	16	353.0/257.0	16
26	氟虫腈(Fipronil)	22.45	366.8/212.8	24	368.8/214.8	24
27	腐霉利(Procymidone)	22.65	96.0/67.1	10	96.0/53.1	14
28	粉唑醇(Flutriafol)	23.55	219.1/123	12	164.1/95.0	26
29	己唑醇(Hexaconazole)	23.82	231.0/175.0	10	256.0/82.1	10
30	抑霉唑(Imazalil)	23.88	214.9/173.0	6	216.8/175.0	6
31	咯菌腈(Fludioxonil)	24.31	248.0/182.1	10	248.0/154.1	20
32	腈菌唑(Myclobutanil)	24.55	179.0/125.1	10	179.0/90	30
33	氟虫腈砷(Fipronilsulfone)	24.78	254.9/228.0	12	382.9/254.9	18
34	三唑磷(Triazophos)	26.48	161.2/134.2	6	161.2/106.1	10
35	肟菌酯(Trifloxystrobin)	27.29	116.0/89.0	14	131.0/89.0	30
36	氟环唑(Epoxiconazole)	28.12	192.0/138.1	10	192.0/111.0	24
37	亚胺硫磷(Phosmet)	28.61	160.0/133.1	10	160.0/77.1	20
38	联苯肼酯(Bifenazate)	28.86	258.1/199.1	10	300.1/196.1	16
39	乙螨唑(Etoxazole)	29.04	141.1/113.0	16	141.0/63.1	30
40	伏杀硫磷(Phosalone)	29.63	182.0/111.0	16	182.0/102.1	14
41	氯苯嘧啶醇(Fenarimol)	30.26	219.0/107.1	10	251.0/139.1	10
42	吡螨灵(Pyridaben)	31.15	147.2/132.2	10	147.2/117.1	20
43	腈苯唑(Fenbuconazole)	31.68	197.9/129.0	6	128.9/102.1	6
44	啉酰菌胺(Boscalid)	32.08	140.0/112.0	10	140.0/76.0	12
45	氟氰戊菊酯(Flucythrinate)	32.25	156.9/107.1	14	198.9/157.0	10
46	啉菌酯(Azoxystrobin)	34.41	344.1/172.0	36	344.1/329.2	12

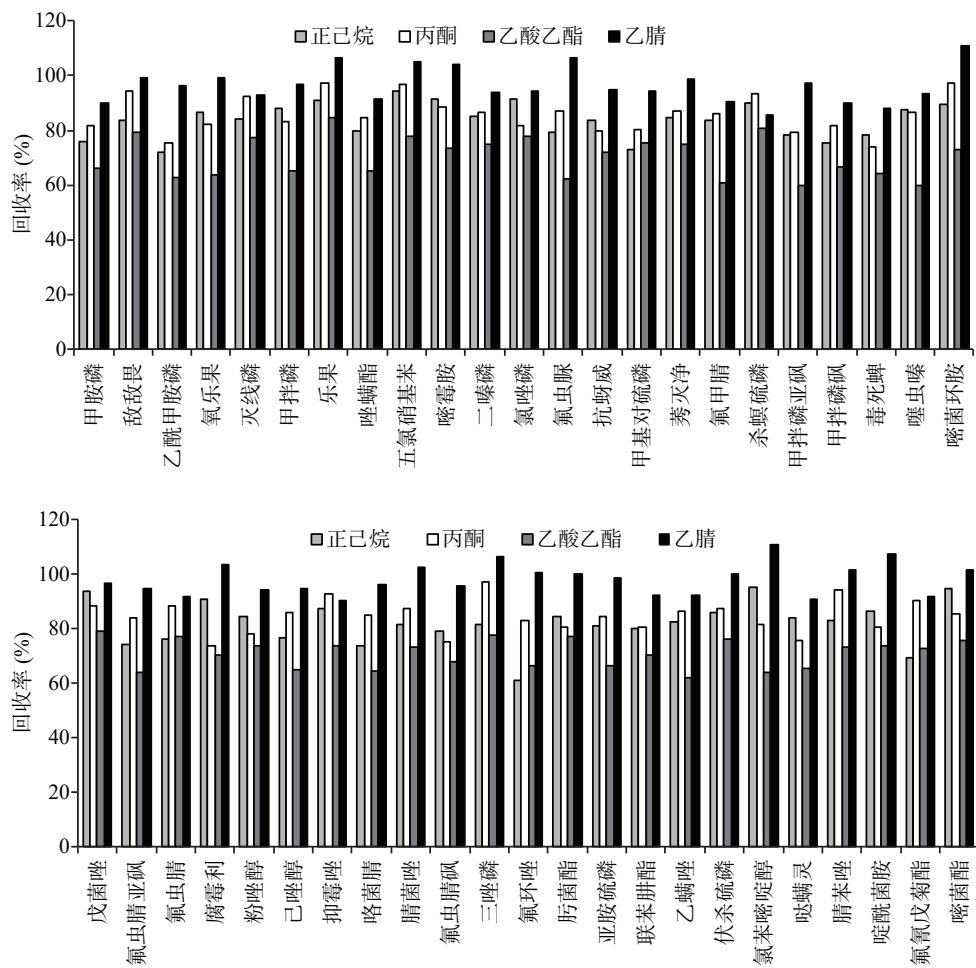


图 2 不同提取溶剂对 46 种农药提取效果的影响

Fig.2 Effects of different extraction solvents on the extraction efficiency of 46 kinds of pesticide compounds

为提取溶剂, 部分农药回收率较低; 正己烷由于其自身极性较弱, 对于部分有机磷等极性较大的农药提取率较低; 丙酮虽然极性较大, 但是作为提取剂, 容易将样品中色素等杂质溶解出来, 加大后续净化难度, 同时丙酮作为易制毒试剂, 其挥发性和毒性较大, 不利于环境保护和操作人员身体健康; 乙腈作为提取溶剂, 对农药溶解度大且通用性强, 其回收率高, 提取效果最好, 同时乙腈对样品中的色素和油脂等非极性组分的提取率低, 样品基质干扰小^[22], 所以本文选择乙腈作为提取溶剂。

2.2.2 净化剂的选择 PSA、GCB、 C_{18} 、无水 $MgSO_4$ 是 QuEChERS 方法主要使用的净化试剂^[23], 其中 PSA、GCB 和 C_{18} 主要用于除去样品中的有机酸、色素、糖类等大分子干扰物质, 但是 GCB 表面具有特殊的六元环, 会吸附结构对称的极性组分农药^[24], 无水 $MgSO_4$ 主要用于除去样品中的水分, 但是无水 $MgSO_4$ 吸水后会大量放热, 使样品温度升高, 从而使热不稳定的农药分解, 导致其回收率会降低。因此, 本文参照杨志敏等^[25]的研究结果, 设计 3 种不同填料和配比的 QuEChERS 净化管(A: PSA 150 mg、GCB 15 mg、 $MgSO_4$ 885 mg, B: PSA 150 mg、GCB 45 mg、 $MgSO_4$ 855 mg, C: PSA 150 mg、 C_{18} 150 mg、 $MgSO_4$ 900 mg), 以 45 种农药的回收率考察净化管

的净化效率, 结果见图 3。方案 B 中 45 种农药的回收率范围在 29.4%~85.4% 之间, 且回收率在 80% 以上的只有氟甲腈、乙酰甲胺磷、氧乐果、甲拌磷砒、甲胺磷, 其他农药化合物的回收率均较低, 无法满足试验要求。方案 A 和 C 的回收率均在 60%~100% 之间, 但是方案 A 的平均回收率只有 73.7%, 而方案 C 的平均回收率达到了 83.2%, 能够满足试验要求, 因此, 本试验以方案 C 的填料和配比进行样品净化。

2.3 基质效应

本文使用按照 1.2.1 制备的番茄空白基质溶液和乙酸乙酯溶液分别配制成浓度为 0.005、0.05、0.5 $\mu g/mL$ 的基质标液和溶剂标液, 用 ME 来表示基质效应, 计算公式为 $ME=A/B$, 其中 A 为基质标液的响应值、B 为溶剂标液的响应值。当 $ME<1$ 时, 表示基质对分析物的响应有减小的影响; 当 $ME=1$ 时, 表示不存在基质效应, 可以用溶剂标准曲线对样品进行定量; 当 $ME>1$ 时, 基质对分析物的响应有增大的影响^[26-27]。46 种农药的基质效应见表 2。其中敌敌畏、噻虫嗪、腈苯唑基质效应为 0.74、0.87、0.95, 均小于 1, 说明基质的加入会使这三种农药的响应值减小, 其他 43 种农药均表现为基质效应增强, 为了补偿基质效应, 本文采用机制匹配校准法来消除基质的干扰^[28]。

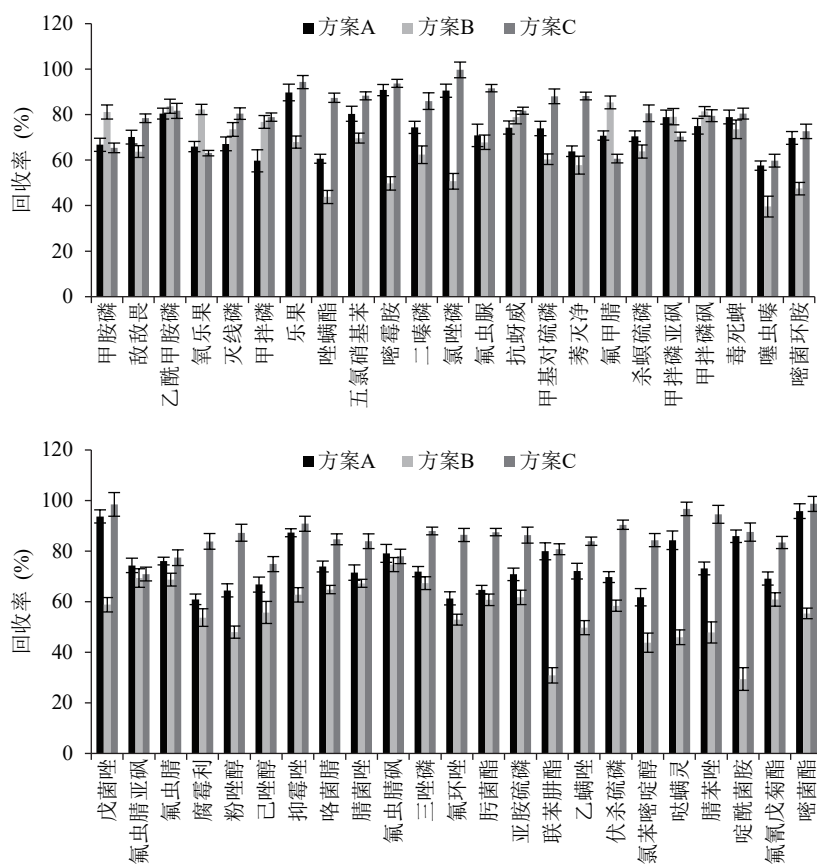


图 3 不同净化方案对 46 种农药净化效果的影响

Fig.3 Effects of different purification conditions on the extraction efficiency of 46 kinds of pesticide compounds

注: 方案 A: PSA 150 mg、GCB 15 mg、 $MgSO_4$ 885 mg; 方案 B: PSA 150 mg、GCB 45 mg、 $MgSO_4$ 855 mg; 方案 C: PSA 150 mg、 C_{18} 150 mg、 $MgSO_4$ 900 mg。

表 2 番茄中 46 种农药的线性方程、决定系数、基质效应、检出限、定量限、回收率和相对标准偏差
Table 2 Linear equations, determination coefficients, matrix effects (ME), limit of detection (LOD), limit of quatification (LOQ), recoveries and standard deviations of 46 pesticide residues in tomato

化合物	线性方程	R^2	ME	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	添加量 0.0025 mg/kg		添加量 0.025 mg/kg		添加量 0.25 mg/kg	
						回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
甲胺磷 (Methamidophos)	$Y=2.448\text{e}^6X+7.686\text{e}^3$	0.9998	1.70	0.44	1.47	71.2	3.16	74.0	1.16	78.92	0.68
敌敌畏 (Dichlorvos)	$Y=1.326\text{e}^7X+2.149\text{e}^4$	1.000	0.74	0.37	1.20	79.6	2.52	82.0	1.91	102.64	0.64
乙酰甲胺磷 (Acephate)	$Y=1.266\text{e}^6X+7.072\text{e}^3$	0.9999	1.27	0.63	2.05	74.8	3.46	71.2	1.70	98.08	1.22
氧乐果 (Omethoate)	$Y=2.282\text{e}^6X+5.797\text{e}^3$	1.0000	1.43	0.84	3.75	88.5	4.89	83.2	1.50	96.96	0.94
灭线磷 (Ethoprophos)	$Y=6.613\text{e}^6X+6.735\text{e}^3$	0.9999	1.24	0.24	0.80	82.4	3.89	91.2	2.02	92.52	1.78
甲拌磷 (Phorate)	$Y=2.656\text{e}^6X-1.490\text{e}^2$	0.9992	1.40	0.25	0.83	89.6	1.12	93.6	1.14	89.08	0.98
乐果 (Dimethoate)	$Y=3.225\text{e}^6X+1.808\text{e}^2$	0.9999	1.15	0.27	0.86	72.4	2.28	78.8	3.19	75.6	1.15
唑螨酯 (Fenpyroximate)	$Y=1.004\text{e}^6X+1.106\text{e}^4$	0.9999	1.27	1.13	3.75	71.6	3.16	90.8	0.92	99.12	0.22
五氯硝基苯 (Pentachloronitrobenzene)	$Y=1.538\text{e}^6X+9.274\text{e}^1$	0.9995	1.05	0.07	0.21	70.4	4.67	91.2	1.93	95.72	0.61
噁霉胺 (Pyrimethanil)	$Y=8.817\text{e}^6X+1.290\text{e}^4$	1.0000	1.12	2.63	8.39	72.4	1.57	89.2	2.61	90.36	0.54
二嗪磷 (Diazinon)	$Y=8.732\text{e}^6X+7.752\text{e}^2$	0.9999	1.47	0.58	1.87	84.0	4.88	99.6	2.13	97.6	0.56
氯唑磷 (Isazofos)	$Y=1.218\text{e}^7X+1.134\text{e}^4$	1.0000	1.25	0.21	0.70	89.6	1.12	93.6	2.07	98.6	0.61
氟虫脲 (Flufenoxuron)	$Y=6.072\text{e}^6X+8.118\text{e}^3$	0.9990	1.67	0.54	1.76	71.2	2.52	98.0	0.65	74.76	0.49
抗蚜威 (Pirimicarb)	$Y=1.510\text{e}^7X+6.519\text{e}^3$	0.9999	1.17	0.63	2.11	78.8	4.26	102.8	2.19	98.04	0.51
甲基对硫磷 (Parathion-methyl)	$Y=5.143\text{e}^6X+7.329\text{e}^2$	1.0000	1.26	0.59	1.96	91.2	2.56	90.0	2.08	103.36	0.78
莠灭净 (Ametryn)	$Y=5.113\text{e}^6X+2.620\text{e}^3$	1.0000	1.08	0.24	0.80	86.8	2.34	82.8	3.36	75.24	0.98
氟甲腈 (Fipronildesulfinyl)	$Y=5.271\text{e}^6X-2.687\text{e}^3$	1.0000	1.39	1.03	3.47	81.2	1.77	75.2	1.70	98.28	0.63
杀螟硫磷 (Fenitrothion)	$Y=6.083\text{e}^6X-5.127\text{e}^3$	0.9998	1.43	0.11	0.34	108.0	1.66	100.8	2.79	104.52	0.77
甲拌磷亚砷 (Phoratesulfoxide)	$Y=1.547\text{e}^6X+5.798\text{e}^3$	0.9998	1.46	0.24	0.92	70.8	2.46	71.6	1.81	115.08	1.64
甲拌磷砷 (Phoratesulfone)	$Y=2.475\text{e}^7X+1.845\text{e}^4$	1.0000	1.30	0.23	0.90	87.2	1.35	92.4	2.74	100.68	0.62
毒死蜱 (Chlorpyrifos)	$Y=9.468\text{e}^6X+2.656\text{e}^3$	0.9999	1.67	0.92	3.05	93.6	2.15	95.6	2.95	98.36	0.42
噻虫嗪 (Thiamethoxam)	$Y=2.154\text{e}^6X+2.326\text{e}^3$	0.9991	0.87	0.95	3.15	89.2	2.36	102.4	2.75	100.44	0.78
啉菌环胺 (Cyprodinil)	$Y=1.009\text{e}^7X+1.375\text{e}^4$	1.0000	1.20	0.21	0.70	88.0	2.03	93.6	3.04	98	0.63
戊菌唑 (Penconazole)	$Y=1.228\text{e}^7X+8.663\text{e}^3$	0.9999	1.07	0.41	1.30	71.2	1.36	90.8	3.51	97.72	0.56
氟虫腈亚砷 (Fipronilsulfoxide)	$Y=1.174\text{e}^7X-9.256\text{e}^3$	1.0000	1.24	0.84	2.79	88.8	2.54	77.2	4.53	85.28	0.86
氟虫腈 (Fipronil)	$Y=2.507\text{e}^6X-2.639\text{e}^3$	1.0000	1.53	1.24	4.22	82.4	4.32	103.2	2.87	83.56	0.49
腐霉利 (Procymidone)	$Y=2.898\text{e}^7X-9.431\text{e}^3$	1.0000	1.21	1.28	4.28	84.8	4.08	98.0	2.00	91.68	0.49
粉唑醇 (Flutriafol)	$Y=1.453\text{e}^7X+1.208\text{e}^5$	0.9992	1.07	1.62	5.37	71.2	1.65	73.6	3.43	88.08	0.75
己唑醇 (Hexaconazole)	$Y=2.157\text{e}^6X+1.310\text{e}^4$	0.9999	1.18	1.80	6.01	71.6	1.24	84.8	3.38	101.92	0.53
抑霉唑 (Imazalil)	$Y=4.173\text{e}^6X+4.741\text{e}^4$	0.9997	1.34	1.12	3.47	77.2	3.27	73.2	0.53	78.52	2.88
咯菌腈 (Fludioxonil)	$Y=7.497\text{e}^6X+1.574\text{e}^4$	0.9996	1.37	0.29	0.97	80.0	1.77	81.6	2.86	93.6	0.65
腈菌唑 (Myclobutanil)	$Y=1.629\text{e}^7X+1.400\text{e}^4$	0.9999	1.09	0.27	0.90	89.6	1.12	98.4	2.63	94.88	0.56
氟虫腈砷 (Fipronilsulfone)	$Y=5.781\text{e}^6X-4.665\text{e}^3$	1.0000	1.23	0.61	2.00	85.2	2.15	102.4	2.00	100.96	0.72
三唑磷 (Triazophos)	$Y=4.546\text{e}^6X+4.469\text{e}^3$	1.0000	1.01	2.01	6.76	78.8	3.61	82.8	3.84	90.68	3.71
氟环唑 (Epoconazole)	$Y=2.985\text{e}^6X+6.951\text{e}^3$	0.9999	1.26	0.45	1.55	72.8	2.25	102.8	0.38	91	1.75
肟菌酯 (Trifloxystrobin)	$Y=2.048\text{e}^6X+7.045\text{e}^4$	0.9999	1.26	0.36	1.23	81.6	2.24	86.8	2.03	99.72	0.54
亚胺硫磷 (Phosmet)	$Y=6.772\text{e}^6X+8.430\text{e}^2$	1.0000	1.04	0.89	2.98	74.8	3.67	99.2	3.89	107.24	0.68
联苯肼酯 (Bifenazate)	$Y=3.541\text{e}^6X+3.877\text{e}^2$	1.0000	1.57	0.77	2.64	85.6	2.85	91.2	3.46	88.36	2.58
乙螨唑 (Etoxazole)	$Y=8.530\text{e}^6X+5.441\text{e}^3$	1.0000	1.34	0.23	0.80	90.8	1.41	71.6	2.27	100.52	0.56
伏杀硫磷 (Phosalone)	$Y=1.610\text{e}^7X+6.818\text{e}^3$	1.0000	1.25	0.73	2.43	86.8	2.39	80.4	2.90	87.68	2.60
氯苯嘧啶醇 (Fenarimol)	$Y=7.475\text{e}^6X+1.907\text{e}^4$	0.9999	1.18	1.07	3.44	72.0	1.71	103.6	1.95	100.92	0.61
吡啶灵 (Pyridaben)	$Y=3.459\text{e}^7X+5.756\text{e}^4$	1.0000	1.29	1.12	3.76	86.4	1.95	86.4	3.01	100.24	0.70
腈苯唑 (Fenbuconazole)	$Y=2.898\text{e}^7X+2.990\text{e}^5$	0.9991	0.95	0.56	1.89	71.2	1.70	82.8	1.51	80.48	3.40
啉酰菌胺 (Boscalid)	$Y=3.773\text{e}^7X+1.146\text{e}^5$	1.0000	1.16	0.86	2.87	73.6	1.60	74.0	2.11	102.56	0.67
氟氰戊菊酯 (Flucythrinate)	$Y=1.256\text{e}^7X+8.626\text{e}^3$	1.0000	3.36	1.20	4.16	82.8	2.09	92.8	4.12	71.88	3.63
啉菌酯 (Azoxystrobin)	$Y=4.318\text{e}^6X+1.285\text{e}^4$	0.9999	1.17	2.00	6.67	75.2	0.89	84.0	3.42	99.84	1.32

2.4 线性方程、决定系数、检出限

采用优化后的提取和净化方法,对空白番茄样品进行提取,利用空白番茄样品的提取液配制基质标

准系列,得到 46 种农药的标准曲线,如表 2 所示。46 种农药在 0.005~0.500 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内线性关系良好, R^2 值均大于 0.999。以仪器 3 倍的信噪比表

示方法的检出限, 46 种农药的方法检出限在 0.07~2.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以仪器 10 倍的信噪比表示方法的定量限, 46 种农药的方法定量限为 0.21~8.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均低于 GB 23200.113-2018 标准规定的 0.01 mg/kg ^[20], 能够满足国家标准对农药残留检测的定量限要求。

2.5 方法的回收率和精密度

在番茄样品中分别加入 0.0025、0.025、0.25 mg/kg 三个水平浓度的 46 种农药标液, 涡旋混匀 2 min, 静置 2 h, 按照 1.2.1 的步骤对样品进行提取和净化, 每个添加浓度做 5 次平行试验, 得到各农药组分三个添加水平的回收率和精密度, 结果见表 2。46 种农药残留的加标回收率在 70.40%~115.08% 范围内, 相对标准偏差在 0.22%~4.89% 范围内。番茄样品检测结果的精密度和准确度均能达到 GB/T 27404-2008 标准中农药残留检测的要求^[29]。

2.6 实际样品测定

利用优化好的 QuEChERS 前处理方法和 GC-MS/MS 条件, 对 50 批酒泉市戈壁设施产番茄样品中的农药残留量进行检测, 发现 9 批样品中检出农药残留。其中 9 批样品中均检出毒死蜱, 含量分别为 0.0144、0.0127、0.0075、0.0125、0.0117、0.0088、0.0057、0.0051、0.0043 mg/kg , 其中 3 批样品同时检出啉菌酯, 含量分别为 0.0365、0.0278、0.0112 mg/kg , 但是检出的残留农药均未超出 GB 2763-2021^[30] 标准规定的限量值(毒死蜱为 0.02 mg/kg 、啉菌酯为 3 mg/kg)。

3 结论

本文采用乙腈提取, PSA、 C_{18} 、无水 MgSO_4 净化, HP-5MS 色谱柱分离, 采用多反映监测(MRM)模式检测, 机制匹配外标法定量, 建立了同时测定番茄中 46 种农药残留的分析检测方法。结果表明, 46 种农药组分在 0.005~0.500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度范围内线性关系良好, 决定系数均大于 0.999, 方法检出限和定量限分别在 0.07~2.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.21~8.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 添加低、中、高三个浓度水平的平均回收率在 70.40%~115.08% 范围内, 相对标准偏差为 0.22%~4.89%。本文的方法快速、简单、环保、灵敏度高, 能够满足番茄中多农药残留的检测, 可为戈壁设施产番茄的质量监测提供一种快速高效的分析手段。

参考文献

- [1] SANSKRITI V, RUCHI B, NITIKA R, et al. Unexplored nutritive potential of tomato to combat global malnutrition[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(4): 1003-1034.
- [2] 王学强, 李波, 米兴旺, 等. 基于戈壁日光温室的有机基质栽培番茄需肥量研究[J]. *农业技术与装备*, 2021(9): 168-169, 172. [WANG X Q, LI B, MI X W, et al. Study on fertilizer requirement of tomato cultivated on organic substrate based on gobisolargreenhouse[J]. *Agricultural Technology Equipment*, 2021(9): 168-169, 172.]
- [3] 黄晓春, 周禹, 赵丽丽, 等. 番茄中农药残留现状调查与风险评估[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(23): 231-233. [HUANG X C,

ZHOU Y, ZHAO L L, et al. Investigation and risk assessment of pesticide residues in tomato[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2020, 48(23): 231-233.]

[4] WU H Z, ZHOU M, XU J, et al. Simultaneous determination of 64 pesticide residues in shellfish by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Methods: Advancing Methods and Applications*, 2020, 38(6): 143-154.

[5] ZHU B Q, XU X Y, LUO J W, et al. Simultaneous determination of 131 pesticides in tea by on-line GPC-GC-MS/MS using graphitized multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent[J]. *Food Chemistry*, 2019, 276: 202-208.

[6] 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. [LI J F, JING W W, LI D Q, et al. Determination of 7 pesticide residues in Xinjiang grown apple by dispersive solid-phase extraction combined with ultra-performance liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2018, 39(8): 295-301.]

[7] SALEMI A, KHALEGHIFAR N, MIRIKARAM N. Optimization and comparison of membrane-protected micro-solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for organochlorine pesticides using three different sorbents[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 215-220.

[8] 王晓园, 李志梅, 谢循策. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定山药中 50 种农药残留[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(11): 1979-1989. [WANG X Y, LI Z M, XIE X C. Determination of 50 pesticide residues in Chinese yam by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Pharmaceutical Association*, 2021, 41(11): 1979-1989.]

[9] 杨元起, 郑彩玲, 刘鑫, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定草莓中烯酰吗啉残留量的不确定度评定[J]. *农药*, 2022, 61(2): 127-231. [YANG Y C, ZHENG C L, LIU X, et al. Evaluation of uncertainty in determination of dimethomorph residue in strawberry by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry method[J]. *Agrochemicals*, 2022, 61(2): 127-231.]

[10] 高霞, 陈辉, 谭敏, 等. QuEChERS-气相色谱质谱法测定苹果中 45 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(16): 243-251. [GAO X, CHEN H, TAN M, et al. Determination of 45 pesticide residues in apples by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(16): 243-251.]

[11] 王堃, 徐意祥, 付文雯. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同时测定高粱中 16 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(20): 8093-8098. [WANG K, XU Y X, FU W W. Simultaneous determination of 16 kinds of pesticides residues in sorghum by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(20): 8093-8098.]

[12] 庄件兵, 袁艳丽. 气相色谱法测定番茄中腐霉利残留量的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1455-1459. [ZHUANG J B, YUAN Y L. Determination of the uncertainty of procymidone residue in tomato by gas chromatography[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(6): 1455-1459.]

[13] 迟梦宇, 陈子雷, 毛江胜, 等. 高效液相色谱法测定番茄中甲氧虫酰肼的残留[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(23): 201-202, 205.

- [CHI M Y, CHEN Z L, MAO J S, et al. Determination of methoxyfenozide residues on tomatoes by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2021, 49(23): 201–202, 205.]
- [14] 张瑛, 马桂娟, 王紫昕, 等. 气相色谱-质谱法结合固相萃取技术同时测定番茄中 53 种农药残留[J]. *食品科技*, 2021, 46(1): 292–297. [ZHANG Y, MA G J, WANG Z X, et al. Simultaneous determination of 53 pesticide residues in tomato by gas chromatography-mass spectrometry combined with solid phase extraction[J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(1): 292–297.]
- [15] 徐鹏, 赵建珍, 闫伟伟, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定番茄中九种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(21): 242–246. [XU P, HAO J Z, YAN W W, et al. Determination of nine strobilurin fungicides in tomatoes by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(21): 242–246.]
- [16] 李晨雨, 杨松, 任震, 等. 基于 UPLC-MS/MS 检测番茄中 10 种杀虫剂农药残留[J]. *农药*, 2020, 59(2): 127–131. [LI C Y, YANG S, REN Z, et al. Detection of 10 pesticides residues in tomato based on UPLC-MS/MS[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(2): 127–131.]
- [17] 赵丽敏, 孟志娟, 黄云霞, 等. 基于改进的 QuEChERS-气相色谱-串联质谱检测蔬菜中 50 种农药残留[J]. *食品科技*, 2021, 46(4): 296–304. [ZHAO L M, MENG Z J, HUANG Y X, et al. Detection of 50 pesticide residues in vegetables by improved QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(4): 296–304.]
- [18] YANG Y, YU H H, YANG Y J, et al. Simultaneous determination of 118 pesticides in vegetables by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry and QuEChERS based on multiwalled carbon nanotubes[J]. *ACS Agricultural Science and Technology*, 2021, 23(6): 279–288.
- [19] 中华人民共和国农业部. 农药残留分析样本的采样方法: NY/T 789-2004 农药残留分析样本的采样方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004. [Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 789-2004 Guideline on sampling for pesticide residue analysis[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.]
- [20] 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. 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[S]. 北京: 中国农业出版社, 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. GB 23200.113-2018 National food safety standard. Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin. Gas chromatography-tandem mass spectrometry method[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2018.]
- [21] 李莎, 曾习文, 李亦蔚, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定枸杞中的 46 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(10): 244–249. [LI S, ZENG X W, LI Y W, et al. Simultaneous determination of 46 pesticide residues in *Lycium barbarum* by QuEChERS method combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(10): 244–249.]
- [22] 李俊超, 秦学磊, 吴圣江, 等. QuEChERS 前处理方法在食品检测中的应用进展[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(24): 206–212. [LI J C, QIN X L, WU S J, et al. Progress in the applications of the QuEChERS method in the food determination process[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(24): 206–212.]
- [23] 黄小兰, 周祥德, 何旭峰, 等. QuEChERS 结合气相色谱-三重四级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. QuEChERS combined with gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry for rapid determination of 63 pesticide residues in ground ginseng[J]. *China Brew*, 2021, 40(3): 170–176.]
- [24] MNYANDU H M, MAHLAMBI P N. Optimization and application of QuEChERS and SPE methods followed by LC-PDA for the determination of triazines residues in fruits and vegetables from Pietermaritzburg local supermarkets[J]. *Food Chemistry*, 2021, 360: 129818.
- [25] 杨志敏, 吴福祥, 许晓辉, 等. 基于多动态反应监测模式下的高液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞中 44 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(1): 201–208. [YANG Z M, WU F X, XU X H, et al. Determination of 44 kinds of pesticide residues in Wolfberry by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with dynamic multi-reaction monitoring[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(1): 201–208.]
- [26] SOUSA F A, COSTA A I G, QUEIROZ M E L R, et al. Influence of pH and matrix components in the chromatographic response of pesticides[J]. *Chromatographia*, 2013, 76: 67–73.
- [27] SANDRA M, NINA M, SASCHA R, et al. A comparison between a two-dimensional liquid chromatography system and a traditional QuEChERS-LC method with regard to matrix removal and matrix effects in pesticide analysis using time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(49): 15005–15019.
- [28] 徐炎炎, 李森, 张芹, 等. 气质联用和液质连用中基质效应的分析和总结[J]. *农药*, 2017, 56(3): 162–167. [XU Y Y, LI S, ZHANG Q, et al. Analysis and summary of matrix effects in GC-MS and LC-MS[J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(3): 162–167.]
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories. Chemical testing of food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.]
- [30] 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. GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 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. GB 2763-2021 National food safety standard. Maximum residue limits for pesticides in food[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021.]