

QuEChERS-SPE-UHPLC-MS/MS 测定瓜蒌中 156 种农药残留

林永强, 林林*, 刘广桢, 徐丽华(山东省食品药品检验研究院, 济南 250101)

摘要: 目的 以 QuEChERS-SPE 为前处理方法, UHPLC-MS/MS 为检测仪器, 建立瓜蒌中 156 种农药残留的快速筛查检测方法。方法 采用 1%冰乙酸乙腈溶液提取样品, 以无水硫酸镁(MgSO_4)为脱水剂, 经 MgSO_4 、丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 混合净化剂简单净化, 再通过 SPE 小柱(Waters Prime HLB, 3 mL, 60 mg)进一步净化, Waters Cortecs C_{18} 柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.6 μm)分离, 采用 UHPLC-MS/MS 多反应监测(MRM)模式进行定性和定量分析。结果 156 种农药在 5~200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 内线性关系良好($r>0.995$), 平均回收率范围为 74.9%~116.4%, RSD 为 1.0%~5.6%, 方法的检出限为 0.02~20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 定量限为 0.06~50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。结论 该方法简单、准确、灵敏度高, 适合于瓜蒌中多农药残留的同时筛查测定。

关键词: QuEChERS; SPE; 超高效液相色谱-串联质谱; 农药残留; 瓜蒌

中图分类号: R917 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2018)01-0017-07

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2018.01.004

引用本文: 林永强, 林林, 刘广桢, 等. QuEChERS-SPE-UHPLC-MS/MS 测定瓜蒌中 156 种农药残留[J]. 中国现代应用药学, 2018, 35(1): 17-23.

Determination of 156 Pesticide Residues in Trichosanthis Fructus by QuEChERS-SPE-UHPLC-MS/MS

LIN Yongqiang, LIN Lin*, LIU Guangzhen, XU Lihua(Shandong Province Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To develop a multi-residue analytical method for the determination of 156 kinds of pesticide residues in Trichosanthis Fructus by QuEChERS-SPE-UHPLC-MS/MS. **METHODS** The samples were extracted with acetonitrile containing 1% acetic acid, dehydrated by MgSO_4 , simply purified by a mixed cleaning agents of MgSO_4 , PSA, and C_{18} , and further cleaned by SPE column(Waters Prime HLB, 3 mL, 60 mg), separated on a Waters Cortecs C_{18} column (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.6 μm) and detected by UHPLC-MS/MS with positive and multiple reaction monitoring mode(MRM). **RESULTS** The results of all the 156 kinds pesticides showed good linearity in the range of 5–200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r>0.995$). The average recoveries ranged from 74.9% to 116.4%, with the relative standard deviations(RSDs) from 1.0% to 5.6%, the limits of detection(LODs) of the method were among 0.02–20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the limits of quantification (LOQs) were among 0.06–50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. **CONCLUSION** The method is simple, accurate and sensitive, can be used for the determination of multi type pesticides in Trichosanthis Fructus.

KEY WORDS: QuEChERS; SPE; UHPLC-MS/MS; pesticide residues; Trichosanthis Fructus

我国是中药材种植大国, 但是随着国际上农药残留限量标准日趋严格, 我国中药材的出口受到越来越多的限制, 退货事件时有发生。因此, 建立快速、简便、灵敏度高的分析方法对中药材中多种农药残留量进行监测具有十分重要的现实意义。

瓜蒌为葫芦科植物, 以果实入药, 是我国常用的传统中药, 为山东的道地药材。因瓜蒌生长周期较长, 在生长过程中病虫害较为严重, 因此农药的使用较为广泛, 可能产生一定的残留, 而且土壤和空气中残留的农药容易在植物组织中富

集, 又会对瓜蒌产生间接污染。目前针对瓜蒌中农药多残留尚无系统性的研究, 文献报道较少, 而且测定成分较少, 仅对 9 种有机氯类成分和对硫磷进行过相关测定^[1-2]。本研究根据对瓜蒌产地的实地调研, 结合中国药典 2015 年版四部^[3]的农残检测指标, 利用 QuEChERS^[4-5]结合 SPE^[6]技术, 利用三重四极杆质谱仪的高选择性, 建立了 156 种农药同时测定的分析方法。该方法简单、准确、灵敏度高, 适合于瓜蒌中多农药残留的同时筛查测定, 同时可以为其他果实类药材的多农药残留检测提供借鉴。

基金项目: “重大新药创制” 国家科技重大专项(2014ZX09304307-002); 山东省中医药科技发展计划项目(2015-160)

作者简介: 林永强, 男, 硕士, 副主任药师 Tel: 13864067104 E-mail: 13864067014@163.com *通信作者: 林林, 女, 硕士, 副主任药师 Tel: 13854157148 E-mail: linlinsfda@163.com

1 仪器、试剂与方法

1.1 仪器

8050 超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪(岛津公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation); XSE205 电子天平(德国 Mettler Toledo); Multi Reax 全能型振荡器(德国 Heidolph); 4000i 控制型混匀器(德国 IKA); HC-3018 高速离心机(中国中佳)。QuEChERS 材料(Waters 公司); Oasis PRIME HLB 小柱(3 mL, 60 mg, Waters 公司)。

试剂: 乙腈(色谱纯, 批号: 20161318, 默克公司); 冰醋酸(优级纯, 批号: 20150402, 国药集团)。所用全部农药对照品及内标, 纯度均>98%, 均购自德国 Dre 公司。

对照品: 所用全部农残对照品均购自百灵威公司、德国 Dre 公司。

样品: 瓜蒌饮片共 84 批, 来自山东、山西、江苏、河北、安徽、湖北、四川、河南、等 11 个省份的医院、药店、药厂、饮片厂和药材市场。经山东中医药大学中药鉴定专家周凤琴教授鉴定, 均为正品瓜蒌。

1.2 色谱与质谱条件

色谱条件: Waters Cortecs $C_{18}+$ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.6 μ m); 流动相: 以水(0.1% 甲酸+5 mmol·L⁻¹ 甲酸铵溶液)为流动相 A, 甲醇(0.1% 甲酸+5 mmol·L⁻¹ 甲酸铵溶液)为流动相 B, 梯度洗脱程序: 0~1 min, 85%A; 1~3 min, 85%→52%A; 3~8 min, 52%A; 8~16 min, 52%→28%A; 16~20 min, 28%→5%A, 流速: 0.4 mL·min⁻¹, 柱温: 40 °C。进样量: 1 μ L。

质谱条件: 以三重四级杆串联质谱仪检测; 离子源为电喷雾(ESI)离子源, 正离子扫描模式; 监测模式为多反应监测 (multiple reaction monitoring mode, MRM)。

1.3 样品前处理

取瓜蒌样品, 粉碎, 过三号筛, 取约 3 g, 精密称定, 置 50 mL 具塞离心管中, 加入 1%冰醋酸溶液 15 mL, 涡旋使药粉充分浸润, 放置 30 min, 精密加入乙腈 15 mL, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈震荡 5 min(500 次/分钟), 加入无水硫酸镁与无水醋酸钠的混合粉末(4:1)7.5 g, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈震荡 3 min(500 次/分钟), 于冰浴中冷却 10 min, 离心(4 000 r·min⁻¹)5 min, 精密移取

上清液 10 mL, 置已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管[无水硫酸镁 1 200 mg, N-丙基乙二胺 (PSA)400 mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 400 mg]中, 涡旋使充分混匀, 再置振荡器上剧烈震荡 5 min (500 次/分钟)使净化完全, 离心(4 000 r·min⁻¹) 5 min, 精密吸取上清液 8 mL, 置氮吹仪上吹至近干, 用甲醇定容至 2 mL, 涡旋混匀, 通过 Oasis Prime HLB(3 mL, 60 mg)小柱, 即得。

1.4 对照品溶液的配制

1.4.1 混合对照品溶液的制备 精密量取各对照品浓溶液(1 000 μ g·mL⁻¹)250 μ L, 置 50 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 制成每 1 mL 含 5 μ g 的混合对照品储备溶液。再精密量取上述对照品储备溶液 2 mL, 置 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 制成每 1 mL 含 1 μ g 的混合对照品溶液。再精密量取上述 1 μ g·mL⁻¹ 对照品溶液 1 mL, 置 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 制成每 1 mL 含 0.1 μ g 的混合对照品溶液。

1.4.2 基质混合对照品溶液的制备 取空白基质样品, 按“1.3”项下方法处理至“通过 Oasis Prime HLB(3 mL, 60 mg)小柱”, 精密量取 1 mL, 氮吹至近干, 精密加入混合对照品溶液适量, 用甲醇定容至 1 mL, 分别制成每 1 mL 各含对照品约 5, 10, 20, 50, 100, 200 ng 的溶液, 即得。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的选择

依据中国药典 2015 年版四部农药残留测定法(液相色谱-质谱法), 结合瓜蒌种植产地调研以及具体试验情况, 确定 156 种农药残留作为目标分析化合物。

2.2 色谱及质谱条件的优化

对于三重四级杆质谱检测器, 除个别化合物, 正离子模式采集的效果普遍优于负离子模式, 故本实验所测化合物均选用正离子模式采集。在正离子模式下, 加入适当浓度的酸和盐有助于目标物质质子化, 从而提高目标化合物灵敏度, 因此流动相中加入了低浓度的甲酸和甲酸盐。通过测试农药对照品溶液(浓度为 1 mg·L⁻¹), 以全扫描方式首先得到农药的一级质谱图, 得到每种农药的分子离子峰, 对每种农药的分子离子峰进行子离子扫描, 得到碎片离子信息, 然后优化其预杆电压和碰撞能量等参数, 使每种农药的分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大, 得到每

种农药的二级质谱图。按照二级质谱图提供的碎片离子信息,选择每种农药的定性和定量离子对,得到MRM模式总离子流色谱图,见图1~2。

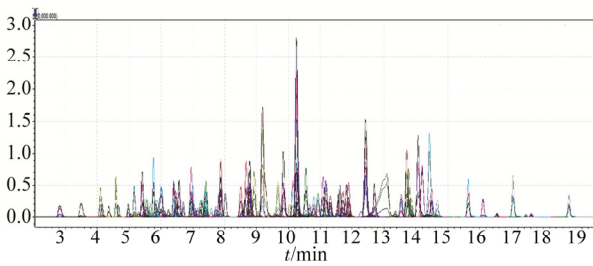


图1 156种农药对照品总MRM色谱图(10.0 µg·L⁻¹)
Fig. 1 MRM chromatograms of 156 pesticides(10.0 µg·L⁻¹)

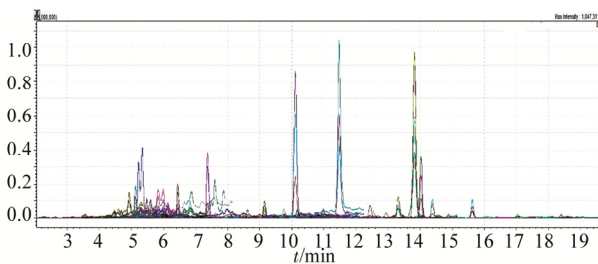


图2 典型样品的MRM色谱图
Fig. 2 MRM chromatograms of typical samples

2.3 前处理方法的优化

目前多农药残留测定的主流方法为QuEChERS方法,本实验即采用了此方法。但是由于瓜蒌中含有大量油脂类成分(瓜蒌子),QuEChERS净化包里通常包含的MgSO₄、PSA、C₁₈以及GCB对其净化效果均不理想,基质效应明显,尤其对于极性较大的待测成分影响较大,

表1 156种农药的质谱参数、回归方程、相关系数、回收率、检出限和定量限

Tab. 1 The mass parameters, regression curve, related correl, recovery rate, detection limit and quantitative limit of 156 pesticides

农药	母离子	定量离子	定性离子	回归方程	<i>r</i>	回收率/%	LOD/µg·kg ⁻¹	LOQ/µg·kg ⁻¹
甲胺磷	142.0	94.0	125.1	$Y=24\ 269.9X+60\ 179.1$	0.999 5	80.1	0.25	0.76
乙酰甲胺磷	184.1	143.2	125.2	$Y=32\ 552.2X+229\ 946.5$	0.999 2	77.6	1.10	3.32
氧化乐果	214.0	183.1	155.1	$Y=31\ 439.3X+26\ 242.1$	0.999 8	90.2	0.22	0.67
恶霉灵	100.1	54.1	43.1	$Y=219.4X-658.1$	0.999 7	86.9	20.00	50.00
吡蚜酮	217.8	105.2	78.1	$Y=20\ 113.6X+177\ 873.9$	0.999 0	78.8	1.14	3.46
涕灭威亚砷	206.9	89.3	132.0	$Y=8\ 847.2X+17\ 320.9$	0.999 8	90.1	0.10	0.29
涕灭威砷	240.1	86.0	223.0	$Y=17\ 684.5X+95\ 189.0$	0.999 5	89.0	0.08	0.24
杀线威	236.9	72.0	90.3	$Y=14\ 706.3X-25\ 799.2$	0.999 8	86.1	0.40	1.20
灭多威	163.0	88.0	106.1	$Y=92.1X+671.1$	0.998 7	97.2	8.37	25.36
噻虫嗪	291.6	211.2	181.1	$Y=13\ 153.0X-24\ 892.2$	0.999 4	80.8	0.36	1.08
速灭磷	224.9	127.1	109.1	$Y=1\ 184.0X-1\ 486.3$	0.999 4	82.2	20.00	50.00
虫螨畏	241.1	126.9	108.9	$Y=4\ 093.1X+9\ 926.0$	0.998 8	102.9	10.00	20.00
百治磷	237.8	112.2	193.2	$Y=3\ 966.7X+14\ 107.0$	0.999 7	88.9	2.26	6.85

加样回收率多在40%~60%,明显偏低,笔者采用净化效果比较理想的固相萃取技术(SPE)与QuEChERS方法相结合,对样品进行进一步净化,效果较为理想,所有待测成分加样回收率均可以达到70%以上。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系、检出限和定量限 取不同浓度的基质混合对照品溶液各1 µL注入液相色谱-串联质谱仪中,以各农药的浓度(*X*, µg·L⁻¹)为横坐标,其相应峰面积(*Y*)为纵坐标,绘制工作曲线。结果表明,浓度为5~200 µg·L⁻¹时(部分农药20~200 µg·L⁻¹),线性关系良好,相关系数(*r*)均>0.995,可以满足检测需求。将低浓度加样样品进样分析,测定信噪比,取信噪比约为3的溶液浓度作为检出限(LOD),为0.02~20 µg·kg⁻¹,取信噪比约为10的溶液浓度作为定量限(LOQ),为0.06~50 µg·kg⁻¹,结果见表1。

2.4.2 稳定性试验 按照确定的方法制备供试品溶液,分别在0, 2, 4, 8, 12, 24 h测定6次,待测成分峰面积无显著变化,表明供试品溶液在24 h内基本稳定。

2.4.3 回收率试验 为验证方法的回收率,进行0.05, 0.10和0.20 mg·kg⁻¹3个添加水平的加样回收实验,每个浓度进行6次平行试验,计算加样回收率和相对标准偏差(RSD)。实验结果表明156种农药的加样回收率为74.9%~116.4%,RSD为1.0%~5.6%,回收率可以满足分析要求。

续表 1

农药	母离子	定量离子	定性离子	回归方程	<i>r</i>	回收率/%	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
多菌灵	192.0	160.1	132.1	$Y=39\ 510.6X+33\ 955.5$	0.999 5	89.4	0.69	2.09
吡虫啉	255.6	209.2	175.3	$Y=4\ 667.8X-13\ 242.9$	0.999 8	87.2	3.09	9.38
恶霜灵	278.9	264.1	104.2	$Y=54\ 368.4X+129\ 421.9$	0.999 8	85.3	0.09	0.27
氧倍硫磷亚砷	278.6	264.2	247.1	$Y=22\ 842.2X+12\ 744.5$	0.999 9	98.1	0.32	0.97
啉虫脒	222.7	126.1	90.2	$Y=5\ 747.4X+25\ 261.8$	0.999 9	78.4	1.26	3.81
噻菌灵	201.7	175.2	131.0	$Y=9\ 097.9X-18\ 383.8$	0.999 8	96.4	0.26	0.80
氧倍硫磷砒	294.8	217.1	104.2	$Y=5\ 971.0X-7\ 627.6$	0.999 5	89.7	3.41	10.00
3-羟基咪喃丹	238.1	181.1	163.0	$Y=2\ 078.8X+8\ 712.0$	0.999 2	103.7	6.23	18.89
敌磺钠	229.6	125.0	199.1	$Y=12\ 177.1X-22\ 296.9$	1.000 0	89.1	4.93	14.93
乐果	229.9	199.1	125.1	$Y=19\ 234.5X+3\ 582.5$	0.999 8	102.6	0.73	2.21
敌百虫	256.9	108.9	221.2	$Y=8\ 055.3X-12\ 668.4$	0.999 9	104.7	10.00	30.00
氧甲拌磷砒	276.6	183.0	249.0	$Y=5\ 329.1X+4\ 107.3$	0.999 7	100.3	0.69	2.08
噻虫啉	252.6	126.0	186.2	$Y=20\ 562.7X-77\ 668.9$	0.999 8	85.8	0.26	0.78
氧丰索磷	292.8	237.1	265.1	$Y=57\ 935.4X-128\ 280.7$	0.9997	91.9	0.37	1.13
氧丰索磷砒 1	308.6	253.2	281.1	$Y=20\ 025.7X+20\ 099.6$	0.999 6	93.8	0.31	0.93
三环唑	189.7	163.0	136.1	$Y=16\ 553.4X+45\ 708.4$	0.999 5	85.7	0.37	1.11
异菌脲	332.2	300.2	127.1	$Y=44\ 200.6X+33\ 393.5$	0.999 9	84.3	1.32	3.99
亚胺硫磷	317.3	300.1	127.1	$Y=8\ 396.9X+22\ 527.6$	0.999 8	91.7	5.00	15.00
恶霜灵	279.1	219.3	132.1	$Y=64\ 698.6X+220\ 301.2$	0.999 4	95.1	2.09	6.34
甲基对氧磷	247.9	90.1	231.0	$Y=135.2X+357.5$	0.999 0	90.8	5.00	15.00
联苯肼酯	301.0	175.1	127.0	$Y=4\ 160.4X+3\ 952.9$	0.999 7	95.9	4.96	15.04
磷胺	299.8	174.1	227.1	$Y=10\ 926.6X+14\ 381.8$	0.999 9	89.0	0.49	1.47
速灭威	166.1	109.2	94.0	$Y=10\ 980.2X+19\ 037.5$	0.9997	90.0	16.60	50.00
苯线磷亚砷	319.7	233.2	292.2	$Y=4\ 938.2X-7\ 461.9$	0.999 5	93.5	0.31	0.94
苯线磷砒	335.7	308.2	266.3	$Y=29\ 719.3X+75\ 028.2$	0.999 5	97.9	0.40	1.21
马拉氧磷	314.7	127.1	269.2	$Y=44\ 903.0X+112\ 361.5$	0.999 7	95.6	0.37	1.11
残杀威	210.1	111.1	168.2	$Y=34\ 506.4X+196\ 045.6$	0.999 6	98.1	0.77	2.32
倍硫磷亚砷	294.6	280.1	109.2	$Y=16\ 274.5X+16\ 658.8$	0.999 9	99.6	0.27	0.83
克百威	221.8	123.2	165.3	$Y=17\ 769.5X+38\ 980.6$	0.999 4	91.2	1.65	5.00
环嗪酮	252.8	170.9	71.2	$Y=42\ 242.8X-122\ 432.9$	0.999 5	94.3	0.51	1.54
倍硫磷砒	310.9	125.0	279.1	$Y=5\ 305.9X+24\ 817.3$	0.999 5	92.8	3.92	11.87
草克净	215.0	187.3	84.2	$Y=6\ 184.3X+3\ 087.0$	0.999 6	95.9	20.00	50.00
西维因	202.1	145.1	127.1	$Y=15\ 241.8X+27\ 838.6$	0.999 7	94.6	0.39	1.18
抗蚜威	238.7	182.2	137.3	$Y=14\ 075.5X-28\ 473.7$	0.999 8	83.7	0.72	2.19
噻唑磷	283.6	103.9	228.1	$Y=47\ 862.4X+64\ 557.7$	0.999 9	98.6	0.09	0.28
乙硫苯威	225.9	107.3	164.2	$Y=26\ 950.8X+67\ 303.6$	0.999 6	93.8	1.81	5.49
烯菌灵	296.7	159.0	255.2	$Y=14\ 924.6X+24\ 450.8$	0.999 3	96.8	2.54	7.71
乙拌磷亚砷	290.7	185.2	213.1	$Y=27\ 973.3X+46\ 412.0$	0.999 5	100.5	0.96	2.91
乙基对氧磷	275.7	220.0	248.2	$Y=10\ 879.5X+18\ 817.3$	0.999 1	94.6	1.45	4.41
乙拌磷砒	306.6	153.2	261.2	$Y=5\ 657.2X+11\ 963.0$	0.999 8	97.8	2.01	6.10
甲拌磷砒	292.9	171.1	115.0	$Y=11\ 563.7X+8\ 845.9$	0.999 6	97.2	4.12	12.49
丰索磷	308.6	281.0	253.2	$Y=17\ 359.0X+34\ 747.9$	0.999 7	99.5	1.03	3.12
氧丰索磷砒 2	308.6	253.2	281.1	$Y=12\ 072.7X+13\ 067.5$	0.999 6	99.1	0.54	1.64
异丙威	194.0	95.0	137.1	$Y=25\ 731.4X-11\ 678.3$	0.999 9	99.5	1.58	4.80
丙环唑	341.9	269.0	325.1	$Y=10\ 930.2X+19\ 445.1$	0.998 9	97.1	0.47	1.41
丰索磷砒	324.6	268.9	297.1	$Y=37\ 402.8X-503.4$	0.999 5	94.7	0.23	0.68
甲霜灵	279.7	220.3	248.3	$Y=46\ 242.3X-3\ 802.6$	0.999 5	93.5	0.32	0.96
莠去津	215.9	174.2	103.9	$Y=26\ 571.2X+20\ 533.7$	0.999 4	101.2	0.48	1.44
N-去乙基甲基嘧啶磷	277.6	125.0	246.2	$Y=7\ 931.8X-8\ 525.8$	0.999 9	94.5	1.99	6.02
氯虫酰胺	481.6	451.0	284.1	$Y=2\ 271.0X+668.5$	0.999 8	97.8	0.47	1.43
杀扑磷	302.9	144.9	85.3	$Y=11\ 454.4X+7\ 855.2$	0.999 5	100.3	1.25	3.79
甲基谷硫磷	340.0	132.2	160.2	$Y=6\ 142.0X+18\ 978.7$	0.999 2	101.9	0.75	2.28
氧倍硫磷	262.6	231.1	216.1	$Y=32\ 938.7X+16\ 585.2$	0.999 7	93.8	0.65	1.98
腈嘧菌酯	403.7	371.8	344.3	$Y=76\ 582.3X+37\ 338.1$	0.999 7	94.6	0.31	0.94

续表 1

农药	母离子	定量离子	定性离子	回归方程	<i>r</i>	回收率/%	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
苯醚甲环唑	405.2	373.1	345.2	$Y=44\ 748.9X+38\ 413.6$	0.999 7	101.9	0.90	2.73
莠灭净	227.8	186.3	96.3	$Y=35\ 464.5X+16\ 751.5$	0.999 3	95.9	1.04	3.15
内吸磷	259.0	89.3	61.2	$Y=1\ 749.3X-1\ 704.6$	0.999 5	95.3	1.17	3.54
灭虫威	226.0	169.1	121.1	$Y=32\ 727.0X+11\ 182.9$	0.999 2	100.3	0.23	0.68
敌稗	218.0	127.1	162.1	$Y=5\ 782.2X+3\ 007.2$	0.999 3	96.0	1.82	5.51
啶酰菌胺	342.6	307.1	140.1	$Y=14\ 788.0X+12\ 584.1$	0.999 8	100.0	2.74	8.31
甲酚噻草胺	275.7	244.2	168.2	$Y=30\ 421.8X+42\ 589.2$	0.999 5	101.1	0.63	1.91
氟酰胺	323.7	242.1	262.3	$Y=60\ 402.7X+165\ 178.4$	0.999 5	105.0	0.23	0.68
多效唑	293.9	70.2	125.0	$Y=33\ 959.4X+4\ 630.3$	0.999 8	100.0	1.51	4.56
甲氧虫酰肼	369.2	313.3	149.0	$Y=10\ 636.3X+12\ 478.8$	0.999 7	103.8	1.24	3.75
猛杀威	208.0	109.1	151.2	$Y=63\ 690.9X+30\ 864.7$	0.999 8	102.5	0.47	1.43
马拉硫磷	331.0	127.0	285.0	$Y=57\ 218.8X+158\ 485.1$	0.999 6	99.1	0.46	1.40
涕灭威	208.1	109.2	151.2	$Y=73\ 365.7X-52\ 975.4$	0.999 9	98.8	0.16	0.47
稻瘟灵	290.6	231.1	189.1	$Y=22\ 568.7X-44\ 714.6$	0.999 7	117.6	0.90	2.73
灭锈胺	269.7	119.0	228.3	$Y=55\ 195.6X+72\ 673.9$	0.999 6	99.2	0.30	0.91
腈菌唑	288.7	70.1	125.2	$Y=7\ 977.4X+1\ 487.3$	0.999 6	98.3	0.05	0.16
胺丙畏	281.9	138.0	156.1	$Y=1\ 617.6X-2\ 778.6$	0.999 6	90.6	10.00	30.00
三唑啉	313.7	162.2	119.1	$Y=246\ 824.1X+246\ 120.5$	0.999 6	88.5	0.03	0.08
氯唑磷	313.6	162.0	119.2	$Y=118\ 368.7X+118\ 519$	0.999 8	80.8	0.02	0.06
草达灭	188.1	126.1	55.2	$Y=4\ 404.8X+916.5$	0.999 8	97.2	2.29	6.93
乙基谷硫磷	346.0	289.1	261.0	$Y=4\ 029.3X+2\ 802.2$	0.999 7	100.8	0.18	0.55
氯苯嘧啶醇	330.6	268.1	138.9	$Y=3\ 588.7X+9\ 282.7$	0.999 8	95.6	0.65	1.96
灭蚜威	330.0	227.0	199.1	$Y=55\ 850.1X-3\ 531.5$	0.999 6	101.9	0.29	0.87
氧皮蝇磷	304.9	109.0	273.0	$Y=11\ 385.1X+14\ 203.0$	0.999 5	94.2	3.59	10.89
敌草胺	272.0	129.1	171.2	$Y=70\ 900.1X+176\ 947.6$	0.999 6	98.6	0.08	0.24
灭线磷	242.8	130.9	215.1	$Y=38\ 781.4X+12\ 110.4$	0.999 7	96.0	0.65	1.97
腈苯唑	336.7	125.2	70.2	$Y=13\ 641.0X+15\ 066.5$	0.999 6	98.0	0.29	0.89
异丙甲草胺	283.7	252.3	176.0	$Y=58\ 971.3X+57\ 025.4$	0.999 5	94.8	0.55	1.68
苯线磷	304.2	217.2	202.0	$Y=274\ 313.2X+389\ 654.4$	0.999 7	96.0	0.05	0.16
丙烯菊酯	303.6	217.1	202.1	$Y=218\ 613.0X+209\ 892.6$	0.999 8	101.3	0.09	0.26
氟硅唑	315.7	247.0	165.2	$Y=19\ 107.9X+71\ 734.1$	0.999 3	98.1	0.15	0.46
抑虫肼	353.1	133.1	297.2	$Y=8\ 602.5X+9\ 018.6$	0.999 7	100.1	5.90	17.89
抑食肼	296.8	133.2	105.2	$Y=106\ 375.2X-153\ 615.8$	0.999 8	91.2	0.22	0.67
除虫脲	311.0	158.1	141.0	$Y=38\ 586.3X+101\ 179.5$	0.999 7	74.9	0.36	1.09
稻丰散	321.0	247.1	79.1	$Y=55\ 577.8X-1\ 659.7$	0.999 7	99.6	0.45	1.38
乙拌磷	275.1	125.0	247.0	$Y=6\ 201.7X+15\ 974.0$	0.999 7	80.0	6.65	20.14
吡氟氯禾灵	361.8	316.2	288.1	$Y=6\ 948.5X-23\ 366.4$	0.999 6	96.0	3.01	9.13
喹硫磷	298.7	163.1	271.2	$Y=17\ 109.8X+9\ 234.4$	0.999 5	110.9	1.13	3.42
噻菌环胺	225.8	93.2	108.3	$Y=6\ 453.9X+32\ 076.3$	0.999 8	98.6	1.35	4.10
甲基异柳磷	354.0	252.9	312.0	$Y=665.6X-2\ 679.4$	0.998 6	99.4	12.41	37.61
治螟磷	322.7	171.2	295.0	$Y=25\ 467.2X+64\ 750.7$	0.999 4	92.4	1.44	4.37
甲苯氟磺胺	346.9	237.9	136.9	$Y=5\ 482.9X-29\ 518.0$	0.999 8	98.0	0.27	0.82
克瘟散	310.6	283.2	173.2	$Y=37\ 611.8X-7\ 267.4$	0.999 8	103.6	0.37	1.11
倍硫磷	279.0	169.0	247.1	$Y=15\ 619.2X-22\ 333.5$	0.999 5	100.3	1.60	4.86
戊唑醇	307.8	70.2	125.0	$Y=27\ 443.6X+56\ 570.0$	0.999 2	95.4	20.00	50.00
乙嘧硫磷	293.0	125.0	265.2	$Y=43\ 694.9X+71\ 996.4$	0.999 3	98.9	1.16	3.52
苯霜灵	325.7	208.2	294.3	$Y=38\ 966.8X+41\ 339.8$	0.999 5	98.9	0.15	0.44
蝇毒磷	362.8	227.1	307.1	$Y=57\ 092.4X+44\ 708.7$	0.999 6	98.6	0.25	0.76
地虫硫磷	247.0	109.2	137.1	$Y=10\ 416.1X-901.9$	0.999 4	96.7	3.30	9.98
烯草酮	360.6	99.0	155.1	$Y=22\ 057.9X+4\ 794.0$	0.999 6	110.3	0.13	0.40
二嗪磷	304.7	169.3	277.1	$Y=26\ 674.4X+6\ 921.2$	0.999 4	97.5	0.27	0.82
毒虫畏	359.0	155.2	127.1	$Y=29\ 708.1X+39\ 640.6$	0.999 8	91.7	2.70	8.19

续表 1

农药	母离子	定量离子	定性离子	回归方程	<i>r</i>	回收率/%	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
辛硫磷	298.7	129.0	153.0	$Y=15\ 379.9X+32\ 617.8$	0.999 8	99.9	0.94	2.86
百克敏	387.6	194.2	296.3	$Y=36\ 961.9X-153\ 488.6$	0.999 9	102.8	0.16	0.48
咪酰胺	376.0	308.0	70.1	$Y=52\ 883.9X+31\ 195.2$	0.999 5	95.3	0.23	0.69
己唑醇	314.0	70.2	159.0	$Y=19\ 134.9X+26\ 099.4$	0.999 7	105.6	2.57	7.78
杀铃脲	359.1	156.1	139.0	$Y=32\ 809.5X+78\ 274.8$	0.999 8	93.4	0.27	0.81
伏杀硫磷	367.9	182.1	322.0	$Y=57\ 032.8X-18\ 041.8$	0.999 8	96.5	0.34	1.04
联苯三唑醇	338.2	269.4	99.0	$Y=6\ 550.8X-7\ 681.6$	0.999 7	83.4	0.28	0.85
异柳磷	368.0	267.0	326.2	$Y=700.9X-1\ 331.5$	0.999 9	101.5	3.95	11.97
氧甲拌磷	245.0	217.2	120.9	$Y=42\ 932.2X+168\ 418.6$	0.999 3	78.7	1.52	4.61
甲基虫螨磷	305.9	164.1	108.1	$Y=13\ 761.1X+16\ 216.3$	0.999 8	84.9	1.18	3.57
甲基立枯磷	300.9	175.0	268.9	$Y=2\ 377.2X+3\ 381.4$	0.999 7	99.5	5.00	15.00
甲拌磷	261.0	75.0	47.1	$Y=3\ 562.5X-10\ 955.1$	0.999 6	101.2	2.08	6.32
烯唑醇	326.1	70.0	159.2	$Y=11\ 747.9X+47\ 108.4$	0.999 7	116.4	2.08	6.31
甲草胺	271.1	159.1	130.9	$Y=122\ 151.0X+510\ 944.7$	0.999 6	116.1	0.32	0.97
硫线磷	270.7	159.0	96.9	$Y=111\ 988.7X-157\ 485.6$	0.999 7	99.7	0.19	0.57
苯硫磷	324.0	157.0	296.2	$Y=3\ 089.1X-2\ 971.7$	0.999 2	96.3	1.53	4.65
茚虫威	527.6	249.2	293.1	$Y=5\ 509.6X-19\ 733.5$	0.999 6	84.7	1.09	3.29
肟菌酯	408.7	186.2	206.1	$Y=48\ 837.6X-80\ 013.6$	0.999 3	97.0	0.19	0.58
丙草胺	312.0	252.3	176.2	$Y=227\ 924.5X+201\ 171.8$	0.999 8	102.2	0.34	1.03
胺菊酯 1	332.2	164.0	135.1	$Y=7\ 733.6X+7\ 982.3$	0.999 6	112.4	1.37	4.16
氟氟草酯	375.0	304.9	347.0	$Y=32\ 413.4X+88\ 145.8$	0.999 8	95.4	0.14	0.43
丙溴磷	372.7	303.0	345.0	$Y=26\ 769.7X-14\ 014.7$	0.999 8	94.0	0.20	0.61
精吡氟禾草灵	383.7	282.1	328.2	$Y=96\ 781.6X-140\ 201.7$	0.999 5	101.9	0.24	0.73
呋线威	382.7	195.2	252.2	$Y=65\ 967.8X-307\ 732.5$	0.999 5	91.1	0.65	1.96
胺菊酯 2	332.2	164.0	135.1	$Y=27\ 229.0X+44\ 601.8$	0.999 6	108.8	1.03	3.11
噻嗪酮	306.0	201.2	116.1	$Y=120\ 464.3X+116\ 234.5$	0.999 6	101.1	0.13	0.40
啉啉磷	333.7	198.2	306.2	$Y=103\ 581.0X-142\ 305.7$	0.999 7	88.4	0.10	0.30
丁草胺	312.3	238.2	162.3	$Y=10\ 941.8X+59\ 206.6$	0.999 7	86.4	4.58	13.89
恶草酮	344.9	303.2	219.9	$Y=3\ 770.6X-14\ 390.1$	0.999 7	95.5	2.62	7.95
胡椒基丁醚	355.8	177.2	119.2	$Y=145\ 703.0X-130\ 667.7$	0.999 8	95.5	0.73	2.20
乙硫磷	385.0	199.2	143.0	$Y=33\ 580.3X+70\ 262.9$	0.999 5	84.9	0.35	1.05
除线磷	315.0	258.9	287.0	$Y=3\ 562.1X+8\ 927.6$	0.999 8	92.5	4.20	12.71
吡丙醚	321.7	185.1	227.1	$Y=18\ 315.5X-20\ 967.1$	0.999 4	86.7	0.28	0.86
炔螨特	368.1	231.2	175.2	$Y=50\ 132.1X-8\ 195.8$	0.999 8	95.3	0.17	0.50
唑满酯	421.7	366.2	215.2	$Y=36\ 610.8X-37\ 630.8$	0.999 9	95.2	0.36	1.09
氟啶脲	541.8	384.8	158.1	$Y=4\ 977.6X-12\ 460.0$	0.999 3	95.5	0.50	1.52
哒螨灵	364.8	308.9	147.1	$Y=38\ 292.5X+20\ 410.6$	0.999 7	93.7	0.15	0.45
丙硫磷	344.9	241.1	133.1	$Y=4\ 164.0X-296.1$	0.999 4	89.4	1.51	4.57
氟胺氰菊酯	503.0	181.0	208.3	$Y=4\ 007.0X-80.3$	0.999 7	95.2	1.68	5.10
阿维菌素	895.5	327.4	152.9	$Y=108.3X+1\ 446.1$	0.998 8	87.6	20.00	50.00
醚菊酯	394.2	177.4	359.3	$Y=22\ 980.31X+65\ 712.17$	0.999 7	93.5	0.76	2.30

2.5 样品测定

按照所建立的方法,对收集的 84 批瓜蒌样品进行了分析,检出农药的具体情况见表 2。

2.6 测定结果分析

对测定的 84 批瓜蒌样品中的 156 种农药的检出情况进行分析,156 种中累计检测出 25 种,占 15.7%。其中氯虫酰胺、多菌灵的检出率较

高, >10.0%, 其他均<5%, 说明瓜蒌中农药残留情况比较乐观, 污染情况基本不严重。

但是,参考日本肯定列表和 GB 2763-2016《食品中农药最大残留限量》^[7]笔者将检出的 25 种成分拟定了最大残留限值, 结果发现胺菊酯、稻瘟灵出现了超限问题(表 2), 这应该引起相关部门的重视。

表 2 瓜蒌样品农药残留检测结果

Tab. 2 The test results of pesticides in *Trichosanthis Fructus*

农 药	残留限值/mg·kg ⁻¹	测定值范围/mg·kg ⁻¹	检出率/%
氯虫酰胺	2	0.01~0.29	13.1
多菌灵	3	0.01~0.38	11.9
吡虫啉	0.5	0.01~0.03	4.8
残杀威	1	0.01~0.03	4.8
多效唑	0.5	0.03~0.09	4.8
异丙甲草胺	0.1	0.04~0.07	4.8
胺菊酯	0.05	0.02~0.15	3.6
苯醚甲环唑	0.5	0.01~0.04	3.6
炔螨特	5	0.01~0.02	3.6
戊唑醇	0.2	0.01~0.02	3.6
亚胺硫磷	10	0.01~0.02	3.6
苯硫磷	0.2	0.02~0.03	2.4
吡氟氯禾灵	0.05	0.01~0.02	2.4
稻瘟灵	0.05	0.09~0.17	2.4
腈嘧菌酯	2	0.02~0.04	2.4
联苯肼酯	0.2	0.02~0.03	2.4
噻嗪酮	2	0.01~0.02	2.4
敌百虫	0.2	0.04	1.2
啉虫脒	0.8	0.01	1.2
氟啶脲	2	0.01	1.2
克百威	0.02	0.02	1.2
噻虫嗪	0.3	0.01	1.2
异丙威	0.5	0.04	1.2
抑虫肼	1	0.04	1.2
抑食肼	10	0.04	1.2

3 结论

本研究采用 QuEChERS-SPE-UHPLC-MS/MS, 建立了瓜蒌中 156 种农药的同时测定方法。采用同位素内标加入法对基质效应进行了一定的补

偿。该方法准确简单、准确、灵敏度高, 为瓜蒌中多种农药残留的快速筛查提供了一种有力的分析手段。

REFERENCES

- [1] GUO Q M, ZHOU F Q, ZHANG Z R. Measurement of inorganic elements and pesticide residues of Shandong genuine *Trichosanthes kirilowii* [J]. World Phytomed(国外医药: 植物药分册), 2008, 23(4): 166-169.
- [2] XUE J, YU M Q, LIU H L, et al. Determination of residue of organic chlorine pesticides in *Fructus Trichosanthis* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2002, 33(1): 33-34.
- [3] 中国药典. 四部[S]. 2015: 209-224.
- [4] CAO X L, LIU S H, LIU Z, et al. Determination of 62 pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with FDSPE [J]. Chin J Health Lab Tec(中国卫生检验杂志), 2015, 25(8): 1119-1124.
- [5] LI Y, CAI Y, YANG S Q, et al. Determination of 31 pesticide residues in fruits and vegetables using a on-line GPC-GC-MS system combined with modified QuEChERS [J]. Chin J Health Lab Tec(中国卫生检验杂志), 2011, 21(2): 277-279, 283.
- [6] LIANG J L, LIN Y, LIU L Y, et al. Rapid determination of four categories of pesticide residues in *Toddalia asiatica*(L.) Lam. by Carb/NH₂-SPE-GC-MS [J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2015, 50(5): 435-441.
- [7] 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 2763-2016《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

收稿日期: 2017-03-24

(本文责编: 李艳芳)