

王济世, 贺泽英, 徐亚平, 等. 自动 QuEChERS 方法结合液相色谱串联质谱对玉米中 133 种农药的多残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 605–612.

WANG Ji-shi, HE Ze-ying, XU Ya-ping, et al. Multiresidue analysis of 133 pesticides in corn using automatic QuEChERS with LC-MS/MS[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 605–612.

自动 QuEChERS 方法结合液相色谱串联质谱 对玉米中 133 种农药的多残留分析

王济世, 贺泽英, 徐亚平, 王璐, 彭祎, 刘潇威*

(农业部农产品质量安全环境因子控制重点实验室/农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:基于 QuEChERS(快速、简单、廉价、高效、耐用、安全)方法,借助自动 QuEChERS 前处理设备,结合 LC-MS/MS 测定手段,建立了简单、高效的同时检测玉米中 133 种农药多残留分析方法——自动 QuEChERS。本方法将 QuEChERS 提取和净化两个步骤在同一设备上一次完成,操作要求低,解放了劳动力,提高了工作效率,进一步提高了实验重现性。结果表明:所有待测农药在 3 个添加浓度(20、100、500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的回收率在 70%~120%之间($n=5$),相对标准偏差小于 15%。最低定量限达到 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在 2~500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 线性范围内,相关系数大于 0.99。

关键词:多残留分析;自动 QuEChERS;玉米;液相色谱-串联质谱

中图分类号:S513 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)03-0605-08 doi:10.11654/jaes.2017-1166

Multiresidue analysis of 133 pesticides in corn using automatic QuEChERS with LC-MS/MS

WANG Ji-shi, HE Ze-ying, XU Ya-ping, WANG Lu, PENG Yi, LIU Xiao-wei*

(Key Laboratory of Environmental Factor Control for Agro-product Safety, Ministry of Agriculture/Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: In this work, a novel automatic QuEChERS methodology was developed to simplify QuEChERS procedures, while improving the sample preparation efficiency. This combination integrated QuEChERS procedures into a single run through the use of a vortex vibration-centrifuge device and a centrifuge filtration tube. To validate the efficiency of our automatic QuEChERS device, 133 pesticides in corn were analyzed using this automatic platform, combined with liquid chromatography tandem quadruple linear ion trap mass spectrometry. The results were subsequently compared with those obtained using the manual QuEChERS method. Various parameters were validated and compared, including recovery, linearity, repeatability and limits of quantification(LOQ). Satisfactory results, comparable to the results obtained using the manual QuEChERS method, were obtained. The average recoveries ranged between 70% and 120% for most pesticides, with associated relative standard deviations(RSDs) <20%($n=5$), indicating satisfactory accuracy and repeatability. An LOQ of 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ was obtained for most pesticides present in the corn matrices, while the correlation coefficients were >0.990 within a linearity range of 2~500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Compared to the manual QuEChERS, this novel automatic QuEChERS device combination could significantly improve the sample preparation efficiency for the multiresidue analysis of pesticides. Actual corn samples were analyzed for method application, confirming the feasibility of the method.

Keywords: multiresidue analysis; automatic QuEChERS; corn; LC-MS/MS

玉米是重要的粮食作物和重要的饲料来源。在现代农业生产中,为了减少病虫草害^[1-2],保证玉米产量,

不可避免地需要使用农药^[3]。然而,当食用农产品中的农药残留量超过一定水平,就可能会对人类的健康造

收稿日期:2017-08-25 录用日期:2017-11-15

作者简介:王济世(1990—),男,山东菏泽人,硕士研究生,主要从事农业环境监测与评价研究。E-mail:wjs8869@163.com

*通信作者:刘潇威 E-mail:xwliu2006@163.com

成危害^[4-5]。为了保障农产品质量和食用者身体健康,我国明确规定了食品中的农药最高残留限量(MRLs)。快速检测农产品中农药残留是保证食品安全的重要手段,而快速、简便、灵敏的分析方法,将成为农药残留检测的主要目标^[6]。

Anastassiades等^[7-8]在2003年首次提出了QuEChERS(快速、简单、廉价、高效、耐用、安全)方法,并对其在农药多残留检测中的简便性和广泛适用性进行了验证,现已得到广泛认可。该方法主要分为两个步骤:提取和净化。在基质前处理过程中常用乙腈作为提取溶剂,并加入专用萃取盐包去除基质中的水分等干扰物,离心后将上清液转移至净化材料中,利用分散固相萃取技术进行净化^[9]。为了使QuEChERS方法适用范围更广,研究人员不断对提取溶剂,净化材料等步骤进行改进和完善^[10-13]。

目前,国外也研究开发了一些自动化比较强的QuEChERS方法,但价格昂贵。而我国本立科技公司新研发的自动QuEChERS前处理设备价格低,简单快捷,具有很好的应用前景。本研究在QuEChERS方法的基础上,借助自动QuEChERS前处理设备,建立了一个更加简单、便捷的方法——高通量自动QuEChERS方法。为保证方法的适用性,在自动QuEChERS方法建立过程中,选择了基质较复杂的谷物——玉米进行添加回收实验,结合LC-MS/MS进行检测,并对该方法的实用性进行了验证。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

乙腈、甲醇(色谱纯,Fisher);乙酸(优级纯,中国药集团化学试剂有限公司);实验用水为实验室一级水;EN法(欧盟标准)萃取盐包(美国Agilent公司):内含4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠、0.5 g柠檬酸氢二钠;AOAC法(美国标准)萃取盐包(美国Agilent公司):内含6 g无水硫酸镁、1.5 g醋酸钠;陶瓷均质子(美国Agilent公司);净化材料:无水硫酸镁、N-丙基乙二胺(PSA)及C₁₈ 150 mg(美国Agilent公司);铅珠(R101、R104)和双层提取净化管(本立科技公司);针管式过滤膜(0.22 μm,美国Agilent公司)。

农药标准溶液(美国Chem Service公司和德国Dr. Ehrenstorfer公司),纯度大于98%。将133种农药标准溶液用丙酮作溶剂配成5 mg·L⁻¹混标溶液,-20℃储存备用。

玉米面粉购自天津市的超市。

1.2 仪器

涡旋振荡器(Thermo,美国);高速冷冻离心机(Heal Force,香港);Qtrap 4500 三重四级杆质谱仪和Acquity LC100 高效液相色谱仪(美国AB Sciex公司);C₁₈ 色谱柱(1.8 μm, 2.1 mm×100 mm) 购于美国Waters公司。

1.3 自动前处理设备

自动QuEChERS前处理设备是一款自动程序控制分析样品制备的设备,利用强力立体“8”字振荡造成涡旋效果,实现提取效能;再与电机单向运动实现的离心功能相结合,来完成样品中待测成分的提取和净化。与配套提取管组合,开发出全新的自动QuEChERS处理方法,其流程示意图见图1。

自动QuEChERS前处理设备专用提取管由内外两层管组成,内管侧壁开若干小孔,孔上覆有只允许提取溶剂通过的半透性微孔膜。使用时,先将样品加入外管,再加入提取剂,并放入铅珠,将装有净化材料的内管插入外管内,拧紧放入提取仪中。仪器自动顺序实现两次振荡和离心。振荡时,在铅珠的帮助下,样品与提取剂充分接触混合。当振荡提取结束,开始离心时,样品受到离心力的作用,提取液与提取残渣分离,提取液透过微孔滤膜进入到内管,迅速得到洁净的上清液,再经过二次振荡与净化剂充分作用得到净化。图2为提取管的抑制渗透效果及对实际样品的处理效果。

1.4 检测条件

1.4.1 液相条件

柱温40℃,流动相A为甲醇,流动相B为0.2%醋酸铵,进样量5 μL,流速0.3 mL·min⁻¹。梯度洗脱程序见表1。

1.4.2 质谱条件

气帘气(CUR) 25 psi(1 psi=6.895 kPa),碰撞活化参数(CAD)中等,离子喷雾电压5.5 kV,离子源温度500℃,离子源气体1(GS1) 50 psi;离子源气体2(GS2) 50 psi。目标化合物的保留时间、离子对、去簇电压、碰撞能质谱条件见表2。

1.5 样品的制备

EN法:(1)称取玉米样品5 g于离心管外管中,加入混标溶液(外标法),静置30 min;(2)加入10 mL水涡旋混匀,静置30 min;(3)加入10 mL乙腈,加入EN萃取盐包及10颗铅珠,拧紧内管(内含无水硫酸镁450 mg,PSA 75 mg,C₁₈ 75 mg);(4)放入自动

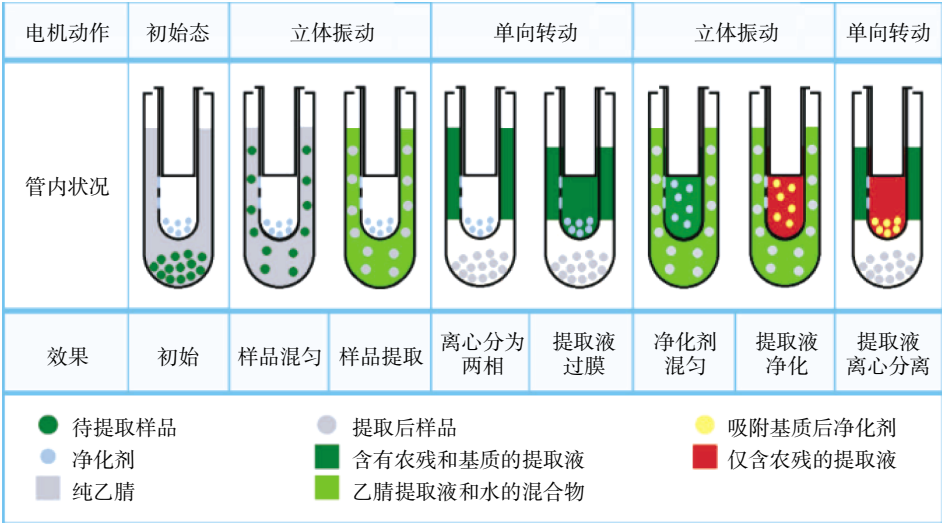


图 1 自动 QuEChERS 方法流程示意图

Figure 1 Diagram of automated QuEChERS method



图 2 提取管的抑制渗透效果图

Figure 2 Diagram of double centrifuge tubes prevent the osmosis

表 1 流动相梯度洗脱参数

Table 1 The gradient elution procedure of mobile phase

时间/min	流速/ mL·min ⁻¹	流动相 A (甲醇)/%	流动相 B (0.2%醋酸铵)/%
0	0.3	15	85
0.5	0.3	15	85
2.5	0.3	50	50
10	0.3	95	5
12	0.3	95	5
12.1	0.3	15	85
15	0.3	15	85

QuEChERS 前处理设备开始处理。处理结束后从内管中取清液 1 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜,待测。

AOAC 法:与 EN 法不同的是(3)加入 10 mL 乙腈(含 1%乙酸),加入 AOAC 萃取盐包及 10 颗铅珠,拧紧内管(内含无水硫酸镁 600 mg、PSA 200 mg、C₁₈ 200 mg);其他步骤相同。

2 结果与讨论

2.1 提取时间的优化

为了探索最优的提取时间,对均质分离工作站第一阶段的振荡时间进行优化比较。本实验将第一阶段振荡时间分别设置 1、2、3 min 进行对比,转速 1000 r·min⁻¹,保持后面三个阶段处理时间不变:第二阶段离心 5 min,转速 4000 r·min⁻¹;第三阶段振荡 3 min,转速 1000 r·min⁻¹;第四阶段离心 3 min,转速 4000 r·min⁻¹。结果如图 3 所示,当第一阶段的振荡时间为 2 min 和 3 min 时,回收率相近。基于效率最优化,第一阶段的振荡时间定为 2 min。实验过程中,对第二至第四阶段离心振荡时间也进行了优化,但对结果影响不大。

2.2 提取方法的比较

实验对两种提取方法(EN 和 AOAC)进行了比较。从两种方法得到的色谱图(图 4)可以发现,两种方法提取效果差异不大。但 AOAC 方法提取溶剂中需加入 1%的乙酸,且净化材料用量较大,所以本实验采用 EN 提取方法。

2.3 与传统 QuEChERS 方法的比较

本研究将自动 QuEChERS 方法与传统 QuEChERS 方法进行了回收率的比较。传统方法步骤:准确称取 5 g 玉米于 50 mL 离心管中,加入混标溶液,静置 30 min,加入 10 mL 水涡旋混匀,静置 30 min,加入 10 mL 乙腈。加入 EN 萃取盐包及 1 颗陶瓷均质子,拧紧盖子,剧烈振荡 1 min,于 8000 r·min⁻¹ 下离心 5 min,取 6 mL 上清液到净化用离心管中,涡旋混匀 1 min,于 8000 r·min⁻¹ 下离心 5 min。取上清液 1 mL 过

表 2 目标化合物的质谱参数

Table 2 Optimized chromatographic parameters for the selected antibiotics

化合物	保留时间/min	离子对 1	去簇电压 1	碰撞能 1	离子对 2	去簇电压 2	碰撞能 2
3-Hydroxycarbofuran	3.7	238>181	65	14	238>163	65	20
Acephate	2.1	184>143	50	10	184>125	50	26
Acetamiprid	3.7	223>126	70	27	223>99	70	47
Acetochlor	7.9	270.2>133.1	36	45	270.2>148.2	36	15
Alachlor	7.9	270.1>238.1	46	15	270.1>162	46	25
Aldicarb	4.4	208>116	20	11	208>89	20	22
Aldicarb sulfone	2.6	240.1>148	25	17	240.1>86	25	24
Aldicarb sulfoxide	2.5	207>89	51	20	207>132	51	10
Ametryn	7.0	228.1>186.2	100	25	228.1>96	100	35
Atrazine	6.0	216.1>174	71	23	216.1>104	71	39
Atrazine- desethyl	4.0	188>145.9	75	25	188>103.9	85	33
Atrazine-desisopropyl	3.4	174>104	75	30	174>68	70	40
Azinphos-methyl	6.5	318>160.2	29	13	318>132.2	29	21
Azoxystrobin	6.7	404.1>372	70	20	404.1>344.1	70	34
Benalaxyl	8.6	326>148.1	80	28	326>91	80	55
Bitertanol	7.9	338.2>70	30	25	338.2>269	30	15
Bromacil	5.1	261>205	65	21	261>188	65	41
Buprofezin	9.5	306.2>201.1	66	17	306.2>116.2	66	21
Butachlor	9.9	312.1>238	54	15	312.1>162	54	32
Carbaryl	5.3	202.1>145	54	15	202.1>127	54	40
Carbendazim	4.1	192>160	80	25	192>132	80	41
Carbofuran	5.0	222.1>165	70	17	222.1>123.1	70	29
Carboxin	5.4	236.1>142.9	70	21	236.1>87	70	33
Chlorantraniliprole	6.5	483.9>452.9	80	28	483.9>285.9	80	28
Chlorbenzuron	8.3	309>156	75	20	309>139	75	44
Chlorbromuron	7.0	293>204	76	29	293>182	76	25
Chlorfenvinphos	8.6	358.9>155.1	71	17	358.9>99	71	39
Chlorfluazuron	10.4	540>383	110	30	540>158	110	27
Chlorpyrifos	10.0	350>97	82	49	350>198	82	29
Chlorpyrifos-methyl	9.0	324>125.1	65	28	321.9>125.1	65	25
Clomazone	6.6	240.1>125	80	27	240.1>89.1	80	65
Clothianidin	3.5	250>132	71	21	250>169.1	71	17
Coumaphos	8.6	363>227	100	36	363>307	100	25
Deltamethrin	10.5	523.2>281	55	23	523.2>506.1	55	16
Diazinon	8.6	305>169	80	27	305>153	80	28
Dichlorvos	4.9	221>109	70	23	221>127	70	25
Dicrotophos	3.3	238.1>112	62	17	238.1>127.1	62	25
Diethofencarb	6.9	268.1>226.1	66	14	268.1>180	66	25
Difenoconazole	8.9	406.1>251	120	37	406.1>337	120	23
Diffubenzuron	8.0	311>158	72	21	311>141.2	72	47
Dimethoate	3.7	230>199	56	13	230>125	56	29
Dimethomorph	7.1	388.1>301	115	29	388.1>165	115	43
Diniconazole	8.9	326>70	105	57	326>159	105	38
Epoxiconazole	7.8	330>121	76	27	330>101	76	63
Ethion	9.9	385>199.1	31	17	385>171	31	23
Ethoprophos	7.9	243>131	51	29	243>97	51	41

续表 2 目标化合物的质谱参数

Continued table 2 Optimized chromatographic parameters for the selected antibiotics

化合物	保留时间/min	离子对 1	去簇电压 1	碰撞能 1	离子对 2	去簇电压 2	碰撞能 2
Etoazole	10.3	360.1>141	96	45	360.1>57.2	96	45
Etrimfos	8.5	293.1>125	72	24	293.1>265.1	72	35
Famoxadone	8.5	392>331	45	15	392>238	45	23
Fenamidone	7.0	312.1>92	77	38	312.1>65	77	71
Fenamiphos	8.1	304.2>217.1	77	31	304.2>202	77	45
Fenarimol	7.7	331>268	86	31	331>81	86	47
Fenbuconazole	7.9	337.1>124.9	115	42	337.1>70	115	43
Fenobucarb	6.8	208.1>95	65	21	208.1>152	65	13
Fenothiocarb	8.2	254.1>72.1	61	35	254.1>160.2	61	14
Fenpropimorph	11.4	304.3>147.1	49	39	304.3>117	49	71
Fenthion	8.4	279.1>169	78	23	279.1>247	78	18
Fipronil	8.1	454>368.1	50	33	454>290.1	50	42
Fluazifop-butyl	9.6	384.1>282.1	74	27	384.1>328	74	23
Fluquinconazole	7.6	376>307	91	33	376>349	91	25
Flutolanil	7.2	324.1>262.1	84	25	324.1>282.1	84	17
Fonofos	8.6	247>109.1	50	25	247>201	50	20
Fosthiazate	5.7	284>228	63	15	284>104	63	28
Hexaconazole	8.6	314.1>70.1	94	45	314.1>159	94	40
Hexaflumuron	9.1	460.9>158	100	25	460.9>141	100	65
Hexazinone	5.1	253.1>171.1	70	23	253.1>71.1	70	43
Imazalil	8.5	297.1>159	60	31	297.1>201	60	23
Imidacloprid	3.4	256.1>175	60	26	256.1>209	60	23
Indoxacarb	9.0	528.1>203	71	51	528.1>56	71	55
Iprodione	8.0	330.1>245	85	21	330.1>288	85	16
Isazofos	7.5	314>162	70	22	314>120	70	40
Isoprothiolane	7.3	291.1>189	35	30	291.1>231.1	35	16
Isoxathion	8.7	314.1>105	59	21	314.1>170	59	19
Malathion	7.3	331>127	64	17	331>99	64	31
Mefenacet	7.5	299.1>148.1	35	19	299.1>120.1	35	35
Metalaxyl	6.2	280.2>220	65	18	280.2>192.3	65	24
Methamidophos	1.7	142>94	54	19	142>125	54	18
Methomyl	2.9	163>88	38	13	163>106	38	13
Metolachlor	8.1	284.1>251.9	54	19	284.1>176	54	33
Molinate	7.5	188.1>126.2	61	17	188.1>55.1	61	35
Monocrotophos	3.1	224.1>127	71	21	224.1>98	71	17
Myclobutanil	7.4	289.1>70	80	35	289.1>125	80	46
Napropamide	7.9	272>171	80	26	272>129.3	80	21
Omethoate	2.3	214>182.9	56	16	214>109	56	36
Oxadixyl	4.5	279.1>219.2	68	17	279.1>132.1	68	41
Paclobutrazol	7.2	294>70	90	50	294>125	90	55
Paraoxon	5.8	276.1>220	69	19	276.1>248.1	69	13
Parathion	8.2	292>236	80	20	292>264	80	15
Penconazole	8.3	284>70	81	29	284>159	81	39
Pendimethalin	10.1	282.1>212	45	15	282.1>194	45	25
Permethrin	11.0	408.2>183.1	50	22	408.2>355.2	50	11
Phorate	8.8	261>75	51	21	261>199	51	10

续表 2 目标化合物的质谱参数

Continued table 2 Optimized chromatographic parameters for the selected antibiotics

化合物	保留时间/min	离子对 1	去簇电压 1	碰撞能 1	离子对 2	去簇电压 2	碰撞能 2
Phorate sulfone	5.9	293>96.9	65	50	293>114.7	65	35
Phorate sulfoxide	5.7	276.9>96.9	60	45	276.9>114.7	55	28
Phosalone	8.8	368>182	71	20	368>322	71	13
Phosmet	6.6	318>160	61	17	318>133	61	49
Phoxim	8.7	299.1>129	67	16	299.1>77	67	46
Pirimicarb	5.9	239.2>72	20	36	239.2>182	20	21
Pirimiphos-ethyl	9.9	334.2>198.1	39	27	334.2>182.1	39	27
Pirimiphos-methyl	8.9	306.1>164.1	75	29	306.1>108	75	40
Prochloraz	8.8	376.2>308	65	17	376.2>70.1	65	43
Profenofos	9.5	373>302.9	80	25	373>345.2	80	18
Prometryne	7.8	242.1>158	80	31	242.1>200.1	80	24
Propanil	6.9	218.1>162.1	76	21	218.1>127.1	76	37
Propargite	10.2	368>231	46	17	368>175	46	21
Propazine	7.0	230.1>188.1	74	19	230.1>146	74	29
Propiconazole	8.5	342.1>159	86	43	342.1>69.1	86	33
Propoxur	5.0	210.1>111	33	19	210.1>168.1	33	11
Propyzamide	7.3	256>190	54	19	256>173.1	54	31
Prothiofos	10.8	345>241	60	26	347>243	60	26
Pyraclofos	8.8	361.1>257	86	28	361.1>138.1	86	49
Pyrazophos	8.9	374.1>222.1	56	29	374.1>194	56	43
Pyridaphenthion	7.4	341>189	71	29	341>205	71	35
Pyrimethanil	7.0	200>107	91	34	200>82	91	37
Pyriproxyfen	9.9	322.1>96	60	23	322.1>185	60	31
Quinalphos	8.3	299>163	66	31	299>147	66	29
Quinoxifen	10.0	308>197	61	43	308>162	61	57
Spirodiclofen	10.6	411.2>313.1	46	17	411.2>71.1	46	25
Sulfotep	8.4	323>171.1	70	21	323>115	70	43
Sulprofos	10.1	323>219	81	21	323>247	81	17
Tebuconazole	8.4	308.1>70	90	49	308.1>125	90	47
Tebufenpyrad	9.7	334.2>117	71	47	334.2>145	71	37
Terbutryn	8.0	242.2>186.1	49	25	242.2>68.1	49	57
Tetrachlorvinphos	8.2	367>127	66	19	365>127	66	19
Tetraconazole	7.7	372>159	66	39	372>70	66	47
Thiamethoxam	3.0	292>211	60	18	292>181	60	32
Thiobencarb	8.9	258.1>125	66	25	258.1>89	66	67
Tolclofos-methyl	8.8	301>175	59	35	301>268.9	59	23
Triadimefon	7.4	294>197	81	21	294>225	81	17
Triazophos	7.5	314>162	70	25	314>119.1	70	47
Tricyclazole	4.2	190>163.1	70	32	190>136	70	38
Uniconazole	8.0	292.1>70	90	55	292.1>124.9	90	40
Vamidothion	3.7	288>146	56	17	288>118	56	31

0.22 μm 微孔滤膜, 待测。图 5 给出了两种方法在 3 个添加浓度下的回收率比较。从图中可以看出, 自动 QuEChERS 方法与传统 QuEChERS 方法回收率相差

不大, 几乎所有受测农药回收率在 70%~120% 之间, 通过两种方法的比较, 进一步说明了自动 QuEChERS 方法在玉米农药多残留分析中的可行性和适用性。

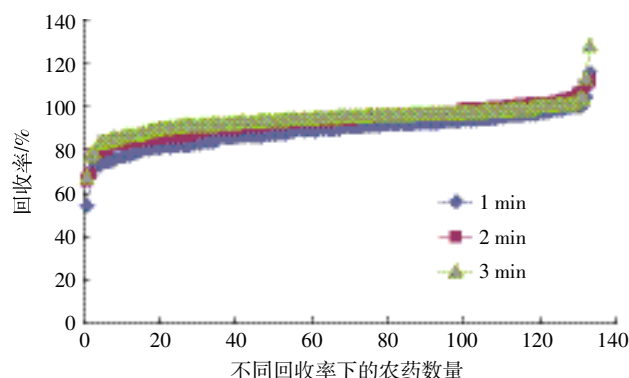


图 3 不同振荡时间下玉米中 133 种农药的回收率比较

Figure 3 Recoveries of 133 pesticides in corn at different oscillation time

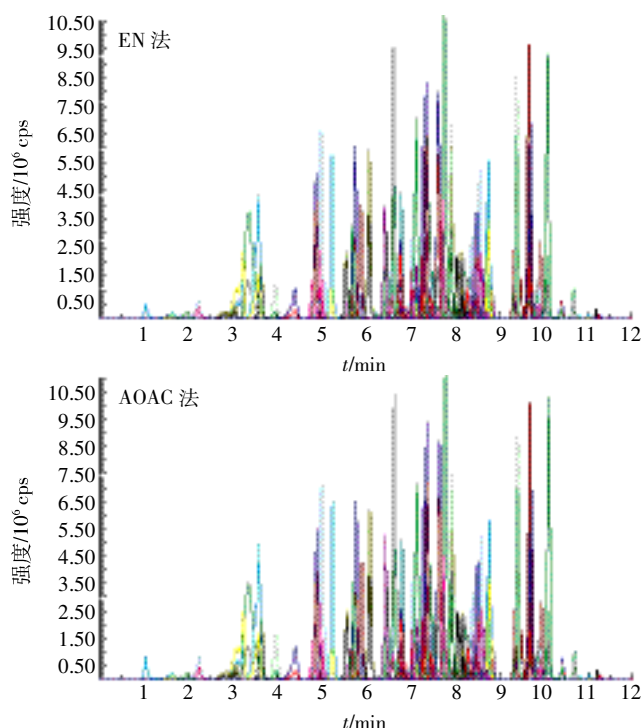


图 4 EN 和 AOAC 提取方法得到的玉米提取化合物色谱图

Figure 4 The chromatogram of corn extracts using EN and AOAC method

2.4 基质效应

基质效应往往会对实验结果的准确性造成干扰,在目标化合物的分析中对信号产生抑制效应或增强效应^[14]。通常,基质效应与目标化合物的化学性质和样品前处理密切相关。基质效应值(ME)的计算公式如下^[15]:

$$ME(\%) = (S_m/S_s - 1) \times 100$$

式中: S_m 和 S_s 分别表示基质标曲和溶剂标曲的斜率,当 ME 为 $-20\% \sim 20\%$ 、 $-50\% \sim -20\%$ 或 $20\% \sim 50\%$ 、 $< -50\%$ 或 $> 50\%$ 时,分别表示轻微、中等、较强的基质效应。本

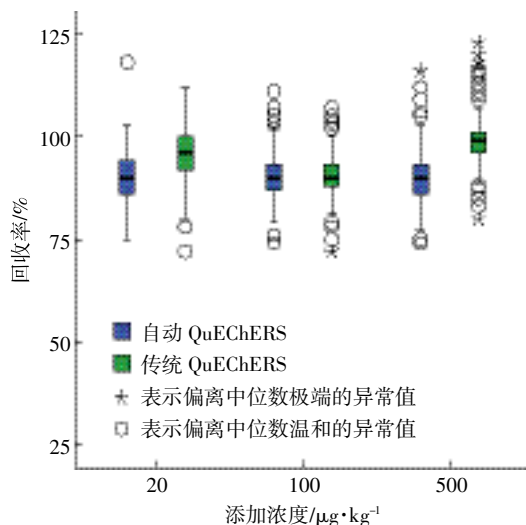


图 5 传统方法和自动方法在 3 个添加水平时的回收率箱图

Figure 5 Boxplot of the recovery values obtained with the manual method and automatic method at three spiking level

研究基质效应(图 6)的评估结果表明,69% 受测农药基质效应在 $-20\% \sim 20\%$,属于弱基质效应;而溴氰菊酯、苄氯菊酯等农药表现为中等或强基质效应,所以在定量分析中使用基质标准校正曲线是必要的。

2.5 方法验证

在实验中,通过回收率、线性、定量限对自动 QuEChERS 方法进行了验证。

待测农药 3 个添加浓度为 20 、 100 、 $500 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,每一浓度 5 个平行,得到的回收率在 $70\% \sim 120\%$,相对标准偏差低于 15% 。

用玉米空白基质配制 8 个浓度水平(2 、 5 、 10 、 20 、 50 、 100 、 200 、 $500 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),通过液相色谱-串联质谱得标准工作曲线,呈现良好的线性,相关系数在 $0.990 \sim 0.999$ 。

本实验以目标化合物回收率在 $70\% \sim 120\%$ 、相对

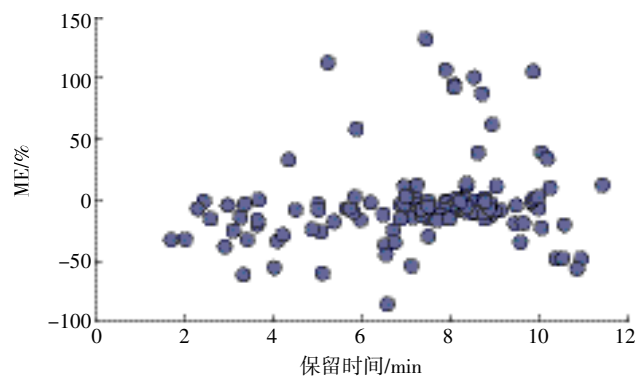


图 6 在玉米基质中受测农药的基质效应

Figure 6 Matrix effects (ME) of the test pesticides in corn

标准偏差小于20%时的最小添加浓度为定量限,在对玉米133种农药检测结果中,有119种农药的定量限为 $2\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比He等^[10]所报道的更低。

2.6 实际样品测定

对山东省10个玉米样品(S-1~S-10),采用自动QuEChERS方法进行农药残留测定。其中S-3、S-5、S-6、S-9中未检出农药残留,S-1中莠去津、乙草胺有检出,浓度分别为 $20.8\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;S-2中乙草胺检出浓度为 $6.2\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,毒死蜱检出浓度低于检出限;S-4检出甲草胺 $16.2\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,毒死蜱 $2.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,S-7检出甲草胺 $4.2\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,三唑酮 $3.1\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,除虫脲 $2.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,克百威低于检出限;S-8中检出莠去津、氯虫苯甲酰胺浓度分别为 9.8 、 $4.6\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;S-10中检出3-羟基克百威 $2.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,莠去津 $8.3\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。结果表明,本方法适用于玉米中农药残留的测定。

3 结论

(1)在本研究中,通过对提取方法的比较、提取时间的优化,以及方法的验证,建立了自动QuEChERS结合液相色谱-串联质谱对玉米中133种农药的多残留分析方法。

(2)通过与传统QuEChERS方法的比较,该方法耗时短、效率高,受测农药总体回收率在70%~120%之间,相对标准偏差在15%以下,符合残留检测的要求。

(3)该方法成功应用于玉米实际样品的检测,为玉米中农药多残留检测提供方法依据。

参考文献:

- [1] Pizzutti I R, De K A, Zanella R, et al. Method validation for the analysis of 169 pesticides in soya grain, without clean up, by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using positive and negative electrospray ionization[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1142(2): 123-136.
- [2] Andreu V, Picó Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil; Critical review and comparison of methods[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(10): 772-789.
- [3] Fernandes V C, Lehotay S J, Geisasteggiane L, et al. Analysis of pesticide residues in strawberries and soils by GC-MS/MS, LC-MS/MS and two-dimensional GC-time-of-flight MS comparing organic and integrated pest management farming[J]. *Food Additives & Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(2): 262-270.
- [4] Sinha S N, Rao M V V, Vasudev K, et al. A liquid chromatography mass spectrometry-based method to measure organophosphorous insecticide, herbicide and non-organophosphorous pesticide in grape and apple samples[J]. *Food Control*, 2012, 25(2): 636-646.
- [5] Sack C, Smoker M, Chamkasem N, et al. Collaborative validation of the QuEChERS procedure for the determination of pesticides in food by LC-MS/MS[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59(12): 6383-6411.
- [6] Zhao M A, Feng Y N, Zhu Y Z, et al. Multi-residue method for determination of 238 pesticides in Chinese cabbage and cucumber by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison of different purification procedures[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(47): 11449-11456.
- [7] 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.
- [8] Anastassiades M, Mastovská K, Lehotay S J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1015(1): 163-184.
- [9] 贺泽英, 刘潇威. 农产品中农药残留分析技术研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(4): 310-319.
HE Ze-ying, LIU Xiao-wei. Research progress on pesticide residue analysis techniques in agro-products[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(4): 310-319.
- [10] Zhang K, Wong J W, Yang P, et al. Multiresidue pesticide analysis of agricultural commodities using acetonitrile salt-out extraction, dispersive solid-phase sample clean-up, and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59(14): 7636-7646.
- [11] Waloreczyk S, Drożdżyński D. Improvement and extension to new analytes of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry revisited[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1251(2): 219-231.
- [12] Lehotay S J, Kyungae S, Hyeyoung K, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2548-2560.
- [13] 刘满满, 康 澍, 姚 成. QuEChERS方法在农药多残留检测中的应用研究进展[J]. *农药学报*, 2013, 15(1): 8-22.
LIU Man-man, KANG Shu, YAO Cheng. Research progress of QuEChERS method in pesticide multi-residue analysis[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2013, 15(1): 8-22.
- [14] He Z Y, Chen S S, Wang L, et al. Multiresidue analysis of 213 pesticides in leek and garlic using QuEChERS-based method and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytical & Bio-analytical Chemistry*, 2015, 407(9): 2637-2643.
- [15] Rajski Ł, Lozano A, Uclés A, et al. Determination of pesticide residues in high oil vegetal commodities by using various multi-residue methods and clean-ups followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1304(16): 109-120.
- [16] He Z Y, Wang L, Peng Y, et al. Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method[J]. *Food Chemistry*, 2015, 169: 372-380.