

UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS测定甜菜中523种农药及代谢物的残留量

原海越, 史小萌, 李备, 王雯雯, 刘潇威, 贺泽英

引用本文:

原海越, 史小萌, 李备, 王雯雯, 刘潇威, 贺泽英. UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS测定甜菜中523种农药及代谢物的残留量[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1666-1674.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1259>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

QuEChERS方法联合HPLC-MS/MS和GC-MS测定土壤中110种农药残留

蔡霖, 席普宇, 谢晴, 李雪花, 乔显亮, 谢宏彬, 陈景文, 蔡喜运

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1680-1688 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1657>

在线SFE-SFC-MS/MS在玉米粉农药多残留分析中的应用

张丹阳, 贾昊, 史小萌, 王策, 邓凯, 耿岳, 刘潇威, 韦红

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2266-2276 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0530>

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

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 605-612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1166>

超高效液相色谱串联质谱法测定番茄和土壤中咯菌腈残留量

张一汀, 井乐刚, 张晓波, 董见南, 刘峰, 陈国峰

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 243-248 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1210>

QuEChERS方法结合高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中20种抗生素

孟明辉, 贺泽英, 徐亚平, 王璐, 彭祎, 刘潇威

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1672-1679 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0249>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

原海越, 史小萌, 李备, 等. UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS测定甜菜中523种农药及代谢物的残留量[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1666-1674.

YUAN H Y, SHI X M, LI B, et al. Simultaneous determination of 523 pesticides and metabolites in beet using UHPLC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(7): 1666-1674.

UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS测定甜菜中523种农药及代谢物的残留量

原海越^{1,2}, 史小萌², 李备¹, 王雯雯³, 刘潇威², 贺泽英^{2*}

(1. 海南省食品检验检测中心, 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海口 570311; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 安捷伦科技有限公司, 北京 100102)

摘要:建立同时检测甜菜中523种农药及代谢物的QuEChERS提取结合超高效液相色谱串联质谱法和气相色谱串联质谱分析方法。采用QuEChERS前处理方法提取, MgSO₄和乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)净化, 采用UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS检测。PSA的用量会影响40种农药的回收率, 用量为0或5 mg·mL⁻¹时, 回收率在60%~120%之间。523种农药在2~200 μg·kg⁻¹添加浓度水平回收率在65.1%~116.4%之间, RSD值小于24.1%。方法定量为2 μg·kg⁻¹或5 μg·kg⁻¹, 线性相关系数均大于0.99, 采用基质标准曲线定量分析。针对142种农药适用于两种仪器的检测结果无明显差异。实际样品检测出的农药残留物浓度均低于我国规定相应的最大残留限量, 但根据欧盟标准的规定, 部分样品中毒死蜱、溴氰菊酯和氰戊菊酯存在超标现象。该方法样品前处理简单快速, 方法的准确度、精密度和灵敏度均满足农药残留在农作物中检测分析要求, 适用于523种农药及代谢物在甜菜中的多残留检测。

关键词:甜菜; 农药多残留分析; 超高效液相色谱串联质谱; 气相色谱串联质谱

中图分类号:S481+8 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2023)07-1666-09 doi:10.11654/jaes.2022-1259

Simultaneous determination of 523 pesticides and metabolites in beet using UHPLC-MS/MS and GC-MS/MS

YUAN Haiyue^{1,2}, SHI Xiaomeng², LI Bei¹, WANG Wenwen³, LIU Xiaowei², HE Zeying^{2*}

(1. Hainan Institute for Food Control, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation, Haikou 570311, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Agilent Technologies Limited, Beijing 100102, China)

Abstract: This study aimed to develop a multiresidue method for simultaneous detection of 523 pesticides and metabolites in beet using QuEChERS extraction combined with UHPLC-MS/MS and GC-MS/MS. The samples were extracted by the QuEChERS pretreatment method, purified by d-SPE with MgSO₄ and PSA, and determined using UHPLC-MS/MS and GC-MS/MS. The dosage of PSA affected the recoveries of 40 pesticides, which were between 60% and 120% when PSA was used 0 mg·mL⁻¹ or 5 mg·mL⁻¹. The recoveries of 523 pesticides and metabolites at 2~200 μg·kg⁻¹ ranged from 65.1% to 116.4% with RSDs <24.1%. The limits of quantification (LOQs) were 2 μg·kg⁻¹ or 5 μg·kg⁻¹. The linear correlation coefficients were >0.99. There was no significant difference in the detection results of the two instruments for 142 pesticides. The concentrations of pesticide residues detected in real samples were all below the corresponding national

收稿日期: 2022-12-08 录用日期: 2023-04-10

作者简介: 原海越(1998—), 男, 山东淄博人, 硕士研究生, 研究方向为农药残留筛查。E-mail: czyhy1998@163.com

*通信作者: 贺泽英 E-mail: hezeying@caas.cn

基金项目: 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全)基础应用研究课题(KF-2022009)

Project supported: Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation (KF-2022009)

maximum residue limits(MRL). However, according to the European Union standard, residual concentrations of chlorpyrifos, deltamethrin, and fenvalerate exceeded the MRLs in some samples. This analytical method is simple and rapid, and its accuracy, precision, and sensitivity all meet the requirements of pesticide residues analysis. Therefore, this method can be applied in analysis of 523 pesticides and metabolites in beet.

Keywords: beet; pesticide multi-residue analysis; UHPLC-MS/MS; GC-MS/MS

甜菜(*Beta vulgaris* L.)作为重要的糖料作物,在我国北方种植已有100多年的历史^[1]。甜菜中具有甜菜碱和甜菜纤维等营养物质,同时也具有一定的药用价值^[2]。但为了防治甜菜生长过程中的病虫害,农药的使用是必不可少的,但农药残留量含量超标最终会影响消费者的健康^[3]。许多国际组织和国家(如中国、美国和日本)的法规均规定了农药在植物源性食品中的最大残留限量(MRL)。我国最新制定的最大残留限量标准GB 2763—2021将甜菜中的大部分农药残留水平设定为0.01~0.5 mg·kg⁻¹。甜菜中的农药残留检测对于确保食品安全和遵循生产质量管理规范都非常重要。

当前最常用农药多残留检测手段基于色谱串联质谱。如四极离子阱QqLIT^[4]、静电轨道阱Obrtrap^[5]和飞行时间TOF^[6],可用于复杂基质中农药多残留的高通量分析,其中最常用的质谱检测器为三重四极杆(QQQ),大量文献表明使用色谱串联三重四极杆质谱建立果蔬等农产品中几百种农药的残留检测方法是可行的。目前针对甜菜中的农药残留分析检测报道较少,仅知甜菜安(desmedipham)和甜菜宁(phenmedipham)在甜菜中有方法开发及相应的残留检出^[7],因此本研究建立一种甜菜中农药多残留检测方法具有实际意义。

针对前处理的提取技术,QuEChERS方法是目前前处理最常用的手段,其中经常使用到的净化材料有十八烷基硅烷键合硅胶(C18)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)和石墨化炭黑(GCB),其中PSA可以净化乙腈提取液中的糖类、酸性物质等极性干扰物,但其在净化基质的同时可能对一些化学性质的农药具有吸附作用^[8],造成回收率降低。文献中鲜有PSA对农药吸附的报道。因此,系统考察PSA吸附的影响是非常必要的。

基于以上所述,该文采用UHPLC-ESI-MS/MS和GC-EI-MS/MS联合建立甜菜中523种农药及代谢物的多残留检测方法,同时优化前处理过程中PSA的使用量,考察两种检测仪器的性能、回收率和定量限(LOQ)及线性和基质效应等,以期对甜菜中农药多残留检测提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

液质分析采用UHPLC系统串联三重四极杆-线性离子阱质谱(QTRAP 5500+,SCIEX)。气质分析采用气相色谱-串联三重四极杆质谱(GC-EI-MS/MS)(7000 D,Agilent,美国)。

甲醇、乙腈和乙酸乙酯(HPLC级),购自飞世尔科学公司(Fair Lawn,美国);甲酸(纯度≥99%)和甲酸铵(纯度≥99%)来自阿拉丁生化技术有限公司(上海);水,通过Milli-Q系统(Millipore,美国)纯化。

农药标准品,由农业农村部环境保护科研监测所提供。用丙酮配制10 mg·L⁻¹混合标准溶液,-20℃储存,备用。

QuEChERS提取盐包(Bond Elut QuEChERS P-N 5982-5650:4 g无水硫酸镁,1 g柠檬酸钠二水合物,0.5 g柠檬酸二钠盐倍半水合物,1 g氯化钠)和分散固相萃取吸附剂PSA,购自安捷伦科技公司(美国)。

1.2 样品前处理

选择空白甜菜样品进行预分析,以确保不存在目标分析农药,进行后续方法学考察。

实际样品采用本实验室之前研究中开发的QuEChERS方法制备^[9]。称取10 g试样(精确至0.01 g)放入50 mL的聚丙烯离心管中。然后加入10 mL的乙腈、陶瓷质子和上述QuEChERS提取盐包。密封试管,手动用力振荡1 min,之后4 200 r·min⁻¹离心5 min。离心后,取6 mL上清液到15 mL聚丙烯离心管中,其中含有900 mg无水MgSO₄、150 mg PSA。涡旋混匀1 min,离心机4 200 r·min⁻¹离心5 min。取上清液1 mL过PTFE微孔滤膜(0.22 μm)过滤后进行UHPLC-MS/MS分析。取2 mL上清液于10 mL的玻璃管中,40℃水浴中氮气吹至近干,加入20 μL的内标1 mg·L⁻¹环氧七氯B溶液,再加入1 mL乙酸乙酯复溶,过PTFE微孔滤膜(0.22 μm)后进行GC-MS/MS分析。

1.3 色谱质谱检测条件

1.3.1 UHPLC-ESI-MS/MS

LC检测条件:使用C18色谱柱(HSS T3柱,2.1×

100 mm, 1.7 μm , Waters, 美国)进行色谱分离;柱温设置为 40 $^{\circ}\text{C}$, 流动相 A 为水、流动相 B 为甲醇, 均含 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵和 0.01% 甲酸, 流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 洗脱梯度见表 1, 进样量为 2 μL 。

质谱检测条件:离子源为电喷雾离子源(ESI),扫描方式为正离子和负离子同时扫描,检测方法为多反应监测模式(MRM)。电喷雾电压(ISVF)5 500 V,离子源温度 350 $^{\circ}\text{C}$,雾化气压力(GS1)3.48 $\times 10^5$ Pa,加热器气压力(GS2)3.48 $\times 10^5$ Pa,气帘气压力 2.07 $\times 10^5$ Pa。

表 1 流动相及其梯度条件(V_A+V_B)

Table 1 Mobile phase and gradient conditions(V_A+V_B)

时间 Time/min	$V_A/\%$	$V_B/\%$
0	97	3
1.0	97	3
1.5	85	15
2.5	50	50
18.0	30	70
23.0	2	98
27.0	2	98
27.1	97	3
30.0	97	3

注: V_A 为流动相 A 相的浓度比, V_B 为流动相 B 相的浓度比。

Note: V_A is the concentration ratio of mobile phase A and V_B is the concentration ratio of mobile phase B.

1.3.2 GC-EI-MS/MS

气相色谱条件:色谱柱为 VF 1701ms 毛细管柱 (30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。以氦气为载气,色谱柱的流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。柱温箱升温程序:初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 在以 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 120 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 240 $^{\circ}\text{C}$, 再以 12 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min; 在不分流模式下, 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 进样体积为 1 μL 。

质谱条件:离子源为电子轰击源(EI);电力电压为 70 eV;监测模式为多反应监测模式(MRM);碰撞气为氮气 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;载气为氦气 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 离子源和传输线温度设置为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 方法学考察

根据欧盟指导标准^[10], 在优化条件下, 根据正确度、精密度、定量限(LOQ)、线性和基质效应 5 个方法学指标进行验证。为确定该方法的准确度和精密度, 在 5 个浓度水平上进行回收率的研究。使用溶剂和甜菜空白基质提取溶液分别配制 523 种农药及代谢物的溶剂和基质标准溶液(浓度分别为 2、5、10、20、

50、100、200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)进行线性研究, 并计算基质效应。方法的 LOQ 定义为满足回收率和 RSD 要求的最低添加浓度。

1.5 实际甜菜样品农药残留检测

购买市售甜菜样品 232 份, 匀浆处理后, -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 备用待测。按照 1.2 节前处理方法进行样品前处理, 采用 1.3 节仪器条件进行 523 种农药残留的测定。

2 结果与讨论

2.1 PSA 含量优化

设置 5 个不同水平的 PSA 用量, 分别为 0、5、10、25、50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 对提取出的空白甜菜基质进行净化处理。其净化效果采用 GC-MS/MS 的全扫描模式进行比较。由图 1 可见, 随着 PSA 用量增加, 基质净化效果逐渐提高。之后, 将 5 个不同水平的 PSA 用量用于前处理加标提取, GC-EI-MS/MS 和 LC-ESI-MS/MS 检测结果发现在供剂的 523 种农药中, 随着 PSA 使用量的增加, 有 40 种农药的回收率降低(表 2)。其中, 多半受影响的是磺酰脲类农药^[11], 而且 PSA 对异狄氏剂醛吸附非常严重, 即使用量为 5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 高浓度添加下回收率仍仅有 50% 左右, 无法满足检测需求。因此, 对于异狄氏剂醛, 不宜使用 PSA 进行净化, 受影响的 39 种农药在 PSA 用量为 5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时可以满足回收率在 60%~120% 之间的要求, 其余农药的 PSA 使用量仍为 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.2 色谱和质谱条件

液相和气相色谱条件参数基于 GB 23200.121—2021 和 GB 23200.113—2018 两项国家标准的要求, 农药的 MRM 条件除标准中已有的 453 种外, 对其余 70 种进行质谱参数的优化。对于 UHPLC-MS/MS, 对每种农药进行质谱端的针泵优化, 以优化 MRM 条件和相应的质谱参数, 主要包括去簇电压(DP)和碰撞能量(CE)以及不同的加合方式, 即 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 或 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 。其中 24 种适用于 UHPLC-ESI-MS/MS 检测。对于这 24 种农药, 首先使用溶剂标准溶液优化多个 MRM 条件。然后在空白甜菜提取溶液配制的标准溶液中对这些 MRM 进行对比, 选取两个响应最佳的离子对作为定量和定性离子。对于 GC-EI-MS/MS, 有 45 种农药适用于其检测。首先全扫描确定前体离子碎片和保留时间。然后, 用产物离子模式对每种农药进行分析, 最终在多个 MRM 条件中确定两个最佳的 MRM 条件和相应的碰撞能量(CE)。表 3 和表 4 仅列

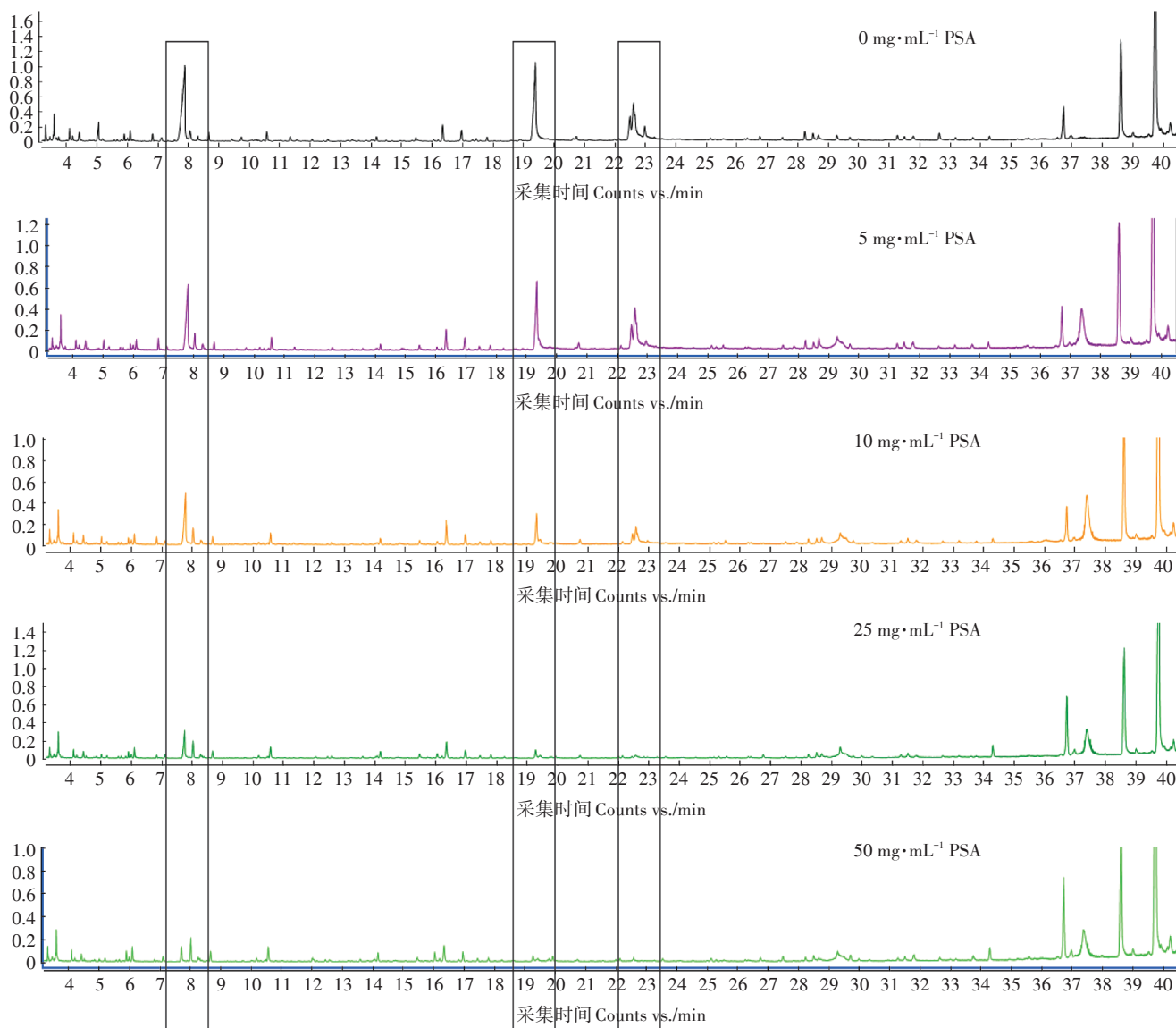


图1 GC-MS/MS全扫描下不同用量PSA对空白基质的净化效果

Figure 1 Purification of different dosage of PSA on blank matrix by GC-MS/MS full scan model

出新增70种农药的详细色谱和质谱参数,其余453种农药及代谢物的详细条件可参考上述两项标准。

2.3 仪器方法验证与比较

2.3.1 仪器性能

经过统计筛查,523种农药,有399种适合于UHPLC-MS/MS检测,266种适合于GC-MS/MS检测。其中有142种同时适用于两种仪器检测。

2.3.2 回收率和定量限LOQ

回收率在2、5、10、100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 5个不同浓度水平考察,每个添加水平下设置重复组($n=5$)来确定方法的准确度和精密度,添加回收样品的真实浓度与空白基质提取液配制已知农药浓度的标准溶

液进行比较,计算回收率。每种农药的定量限LOQ根据添加回收试验的回收率和相对标准偏差RSD确定,根据SANTE 11312/2021的要求,定量限为回收率和RSD均可接受的最低添加浓度。

UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS的回收率和RSD在5个不同添加浓度水平下,GC-MS/MS检测农药的回收率大部分在80%~100%之间,RSD绝大多数 $\leq 10\%$ 。除5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 浓度水平条件下UHPLC-MS/MS检测农药的回收率大部分在60%~80%之间,其他浓度水平下,农药的回收率也大部分在80%~100%之间。同样,绝大多数RSD $\leq 10\%$ 。两种检测仪器检测的全部农药回收率为65.1%~116.4%,RSD $\leq 24.1\%$,根据

表2 不同PSA含量下受PSA影响的农药及其回收率
Table 2 Pesticides affected by PSA and their recoveries under different PSA dosage

中文名称 Chinese name	英文名称 English name	回收率 Recovery/%				
		0 mg·mL ⁻¹ PSA	5 mg·mL ⁻¹ PSA	10 mg·mL ⁻¹ PSA	25 mg·mL ⁻¹ PSA	50 mg·mL ⁻¹ PSA
8-羟基灭草松	8-hydroxybentazone	97.54	100.20	83.19	57.49	39.27
酰嘧磺隆	Amidosulfuron	114.60	100.48	78.10	54.17	54.08
苄嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	95.84	92.46	83.22	38.50	29.07
灭草松	Bentazone	90.58	104.36	86.39	56.91	42.28
氯嘧磺隆	Chlorimuron-ethyl	103.34	97.19	89.83	57.91	43.22
氯磺隆	Chlorsulfuron	108.56	91.04	69.39	48.37	33.55
醚磺隆	Cinosulfuron	94.31	100.61	89.56	60.56	37.49
烯草酮	Clethodim	99.69	101.33	84.49	56.77	41.68
烯草酮砒	Clethodim sulfone	94.46	104.38	94.05	41.02	50.75
烯草酮亚砒	Clethodim sulfoxide	98.99	97.48	75.30	37.75	26.16
环丙嘧磺隆	Cyclosulfamuron	104.15	99.15	81.23	42.30	27.28
噻草酮	Cycloxydim	101.21	100.35	89.23	60.69	42.23
异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	100.24	50.04	32.02	8.46	5.04
乙氧磺隆	Ethoxysulfuron	103.27	93.13	82.83	44.62	37.26
双氟磺草胺	Florasulam	107.50	93.14	89.02	59.11	41.08
氟吡磺隆	Flucetosulfuron	105.89	96.82	81.27	57.88	40.33
唑嘧磺草胺	Flumetsulam	110.82	97.83	70.30	25.25	18.78
甲酰氨基嘧磺隆	Foramsulfuron	101.25	79.39	47.16	20.21	10.77
氯吡嘧磺隆	Halosulfuron-methyl	103.65	90.43	73.24	61.49	46.47
甲基碘磺隆钠盐	Iodosulfuron-methyl-sodium	99.67	94.60	81.46	58.99	41.82
甲基二磺隆	Mesosulfuron-methyl	100.67	97.95	64.33	31.99	20.21
噻唑嘧磺隆	Metazosulfuron	95.42	97.92	86.97	58.98	42.26
甲磺隆	Metsulfuron-methyl	106.78	90.78	78.32	49.62	34.03
单嘧磺隆	Monosulfuron	96.73	60.79	37.45	16.79	10.18
嘧苯胺磺隆	Orthosulfamuron	98.89	98.36	81.46	44.49	32.71
五氟磺草胺	Penoxsulam	102.55	99.65	79.97	51.75	30.91
烯丙苯噻唑	Probenazole	107.65	83.21	60.51	10.43	5.61
丙噻嘧磺隆	Propyrisulfuron	111.32	96.08	83.01	57.68	27.64
啶磺草胺	Pyroxulam	104.08	84.25	64.82	27.76	13.35
苯嘧磺草胺	Saflufenacil	105.79	91.64	73.10	54.94	40.87
螺虫乙酯-烯醇	Spirotetramat-enol	100.73	97.17	75.97	40.84	16.96
螺虫乙酯-烯醇-葡萄糖苷	Spirotetramat-enol-glucoside	126.53	96.08	85.62	68.73	53.99
甲磺草胺	Sulfentrazone	103.30	101.26	87.97	56.49	41.84
噻酮磺隆	Thiencarbazone-methyl	99.12	91.40	82.24	64.20	51.36
噻吩磺隆	Thifensulfuron-methyl	102.86	92.84	80.04	46.28	37.78
三甲苯草酮	Tralkoxydim	111.16	106.27	89.51	65.15	55.01
醚苯磺隆	Triasulfuron	114.62	101.43	83.72	34.84	18.86
苯磺隆	Tribenuron-methyl	97.94	104.45	87.26	57.34	45.35
氟胺磺隆	Triflusulfuron-methyl	102.78	93.29	77.08	54.21	48.30
三氟甲磺隆	Tritosulfuron	103.37	91.97	74.70	68.53	55.52

SANTE 文件要求绝大多数农药得到了令人满意的回收率和RSD。UHPLC-MS/MS和GC-MS/MS的添加回收试验结果显示523种农药及代谢物在甜菜中的定

量限LOQ绝大多数为2 μg·kg⁻¹,8种农药的定量限LOQ为5 μg·kg⁻¹。该方法523种农药的定量限LOQ均低于GB 2763—2021标准中规定的在甜菜中的最

表3 UHPLC-MS/MS分析中农药的保留时间和MRM参数

Table 3 Retention time and MRM parameters of pesticides in UHPLC-MS/MS analysis

中文名称 Chinese name	英文名称 English name	加合离子 Adduct	保留时间 Retention time/min	去簇电压 DP/V	离子对 I MRM I	碰撞能 CE/eV	离子对 II MRM II	碰撞能 CE/eV
8-羟基灭草松	8-hydroxybentazone	[M-H] ⁻	4.78	-100	255.0-108.0	-36	255.0-106.0	-35
灭螨醌	Acequinocyl	[M+NH ₄] ⁺	25.73	60	402.0-189.0	40	402.0-343.0	19
羟基-灭螨醌	Acequinocyl-hydroxy	[M+NH ₄] ⁺	25.22	110	343.0-171.0	40	343.0-189.0	30
氨唑草酮	Amicarbazone	[M+NH ₄] ⁺	6.63	30	259.2-143.0	41	242.2-143.0	36
灭草松	Bentazone	[M-H] ⁻	5.10	-80	239.0-196.8	-28	239.0-174.9	-24
环溴虫酰胺	Cyclaniliprole	[M+H] ⁺	18.17	50	603.9-285.8	19	601.9-283.8	26
环氧虫啶	Cyclozaprid	[M+H] ⁺	4.25	70	323.0-289.0	30	323.0-126.0	46
甲基胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	[M+H] ⁺	8.20	49	411.1-168.0	35	411.1-196.0	23
氟吡啶磺酮	Flupyradifurone	[M+H] ⁺	4.65	80	289.1-99.0	63	289.1-126.0	29
氟醚菌酰胺	Fluopimomide	[M+H] ⁺	16.52	125	417.0-399.0	20	417.0-207.0	32
甲酰氨基嘧磺隆	Foramsulfuron	[M+H] ⁺	7.77	80	453.1-272.0	17	453.1-181.8	33
氟氯吡啶酯	Halauxifen-methyl	[M+H] ⁺	12.29	80	345.0-285.0	29	345.0-250.0	42
茚草酮	Indanofan	[M+H] ⁺	16.43	65	341.1-175.0	18	341.1-187.0	17
单嘧磺隆	Monosulfuron	[M+H] ⁺	5.35	40	338.1-136.1	24	338.1-110.0	22
氨磺乐灵	Oryzalin	[M+H] ⁺	16.08	90	347.0-288.0	24	347.0-305.0	20
氟噻唑吡乙酮	Oxathiapiprolin	[M+H] ⁺	14.84	90	540.5-350.0	42	540.5-500.1	33
脱硫丙硫菌唑	Prothioconazole-desthio	[M+H] ⁺	16.30	110	314.0-70.0	51	312.0-70.0	51
异丙酯草醚	Pyribambenz-isopropyl	[M+H] ⁺	21.74	25	424.0-364.0	18	424.0-185.0	46
啶磺草胺	Pyrosulam	[M+H] ⁺	6.60	80	435.1-166.0	40	435.1-195.0	35
四氯虫酰胺	Tetrachlorantraniliprole	[M+H] ⁺	16.36	80	537.9-319.7	19	535.9-317.7	16
杀虫畏	Tetrachlorvinphos-Z	[M+H] ⁺	17.71	75	364.9-127.0	21	364.9-203.9	53
噻酮磺隆	Thiencarbazone-methyl	[M+H] ⁺	5.09	73	391.0-359	14	391.0-230.0	25
氟酮磺草胺	Triafamone	[M+H] ⁺	7.58	120	407.0-245.0	33	407.0-160.0	57

大残留限量 MRL 值。各项指标等均达到农药残留测定分析的相关标准要求,表明试验所建立的方法可满足在甜菜中的同时残留测定分析需求。

此外,142种适用于两种仪器检测的农药的回收率和 RSD 相比较的结果如图 2 所示。结果发现农药的回收率大部分仍然在 80%~100% 之间。对于 RSD, UHPLC-MS/MS 的重现性要比 GC-MS/MS 略好。总体来说,相对于 UHPLC-MS/MS, GC-MS/MS 对此 142 种农药的检测无明显差异。

2.3.3 线性和基质效应

以各组分的质量浓度为横坐标,对应峰面积或与内标峰面积的比值为纵坐标,进行回归分析,结果发现,无论采用 GC-MS/MS 还是 UHPLC-MS/MS,所有农药在所设计的浓度范围内均具有良好的线性关系,相关系数均高于 0.99,并且, UHPLC-MS/MS 和 GC-MS/MS 结果显示的部分相关系数高于 0.999,线性关系也无明显差异。

通过比较溶剂和甜菜基质中农药标准曲线的

斜率计算基质效应。当基质效应存在时,痕量化合物的定量分析可能会受到影响^[12]。一般在 GC-EI-MS/MS 和 LC-ESI-MS/MS 中分别报道基质增强或抑制。51.80%、23.60% 和 24.60% 的目标物在 UHPLC-MS/MS 分析中分别呈强基质效应 ($ME \leq -50\%$ 或 $ME \geq 50\%$)、中等基质效应 ($-50\% \leq ME \leq -20\%$ 或 $20\% \leq ME \leq 50\%$) 和弱基质效应 ($-20\% \leq ME \leq 20\%$)。22.20%、21.10% 和 56.70% 的目标物在 GC-MS/MS 分析中分别呈强基质效应 ($ME \leq -50\%$ 或 $ME \geq 50\%$)、中等基质效应 ($-50\% \leq ME \leq -20\%$ 或 $20\% \leq ME \leq 50\%$) 和弱基质效应 ($-20\% \leq ME \leq 20\%$)。针对 142 种适用于两种仪器检测的农药在 UHPLC-MS/MS 分析中多呈强基质效应,而在 GC-MS/MS 分析中多呈弱基质效应。由于在 GC-MS/MS 和 UHPLC-MS/MS 检测结果中显示出部分农药存在较强的基质效应,为最大程度消除基质效应的影响,更大程度保证检测的准确性,在实际样品检测中采用基质匹配标准曲线进行定量分析。

表4 GC-MS/MS分析中农药的保留时间和MRM参数

Table 4 Retention time and MRM parameters of pesticides in GC-MS/MS analysis

中文名称 Chinese Name	英文名称 English Name	保留时间 Retention time/min	离子对 I MRM I	碰撞能 CE/eV	离子对 II MRM II	碰撞能 CE/eV
2,4-滴异辛酯	2,4-D Isooctyl ester	26.32	222.0-98.0	30	220.0-98.0	30
草除灵	Benazolin-ethyl	19.82	199.0-170.0	10	170.0-134.0	15
辛酰溴苯腈	Bromoxynil octanoate	28.94	276.9-87.9	30	127.0-57.1	5
3-羟基克百威	3-Hydroxy-carbofuran	14.05	180.0-162.0	5	180.0-137.0	10
顺式-氯丹	Cis-chlordane	25.11	372.9-265.9	20	271.9-236.9	15
虫螨腈	Chlorfenapyr	28.67	246.9-227.0	15	136.9-102.0	15
草枯醚	Chlornitrofen	29.00	316.6-286.6	15	235.9-172.9	25
丙酯杀螨醇	Chloropropylate	27.66	251.1-139.1	15	139.1-111.0	15
氯酞酸甲酯	Chlorthal-dimethyl	22.68	300.9-223.0	25	298.9-221.0	25
甲基内吸磷	Demeton-S-methyl	16.61	142.0-78.9	10	112.0-79.0	5
砒吸磷	Demeton-S-methyl-sulfone	26.05	169.1-125.1	5	169.1-109.0	15
2,6-二氯苯甲酰胺	2,6-Dichlorobenzamide	20.00	189.0-173.0	5	173.0-145.0	15
菌核净	Dimetachlone	26.25	243.0-215.0	5	243.0-187.0	5
硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	30.29	273.8-238.9	15	271.9-237.0	15
异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	29.52	278.9-209.0	25	249.9-214.9	30
异狄氏剂酮	Endrin ketone	31.17	316.8-280.7	5	316.8-100.8	10
烯炔菌酯	Enestroburin	37.14	190.0-102.0	35	145.0-102.0	30
抑草蓬	Erbon	27.58	171.0-99.0	20	169.0-97.0	20
醚菊酯	Etofenprox	33.20	163.0-135.1	10	163.0-107.1	20
烯炔菌胺	Fenaminstrobin	40.42	132.0-104.0	10	132.0-77.0	20
三苯基氢氧化锡	Fentin hydroxide	32.25	351.0-196.9	25	351.0-119.9	35
氟甲腈	Fipronil desulfinyl	26.99	388.0-333.0	15	388.0-281.0	35
氟虫腈硫醚	Fipronil sulfide	28.92	420.0-350.9	10	351.0-254.9	20
氟虫腈砒	Fipronil sulfone	31.85	384.8-256.8	20	382.8-254.9	20
丁虫腈	Flufiprole	22.61	421.0-403.0	10	403.0-368.0	15
氟吗啉	Flumorph	34.81	284.6-164.7	10	164.7-76.9	20
氟吡菌胺	Fluopicolide	30.12	346.9-171.8	30	208.9-181.9	15
氟吡菌酰胺	Fluopyram	26.33	172.9-94.9	30	172.9-74.9	50
氟除草醚	Fluoronitrofen	26.37	303.0-273.0	15	301.0-271.0	10
噻草酸甲酯	Fluthiacet-methyl	41.69	403.0-84.0	10	403.0-56.0	20
格螨酯	Genit	26.60	141.0-76.9	5	141.0-51.0	35
氟吡甲禾灵	Haloxyp-methyl	25.02	375.0-316.0	10	316.0-91.0	20
七氯	Heptachlor	19.99	273.7-236.9	15	271.7-236.9	15
庚烯磷	Heptenophos	15.14	124.0-89.0	10	124.0-63.0	35
烯虫乙酯	Hydroprene	18.96	139.0-111.1	5	139.0-55.1	20
茚草酮	Indanofan	30.97	159.0-103.0	15	159.0-77.0	30
烯虫炔酯	Kinoprene	21.52	149.0-93.0	5	149.0-77.0	15
2甲4氯异辛酯	Mcpa-isooctyl	24.79	200.0-141.0	5	200.0-77.1	35
灭蚊灵	Mirex	30.29	273.8-238.8	15	271.8-236.8	15
丙炔噁草酮	Oxadiazyl	30.36	212.7-184.9	5	212.7-150.0	10
亚砒磷	Oxydemeton-methyl	6.81	142.0-78.9	20	78.9-47.0	10
氰烯菌酯	Phenamacril	27.32	216.0-197.0	15	216.0-187.0	15
吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	32.34	132.0-104.0	10	132.0-77.0	20
灭草环	Tridiphane	21.37	187.1-159.1	10	173.1-145.0	15
内标:环氧七氯B	Heptachlor-epoxide B	23.85	352.8-262.9	15	354.8-264.9	15

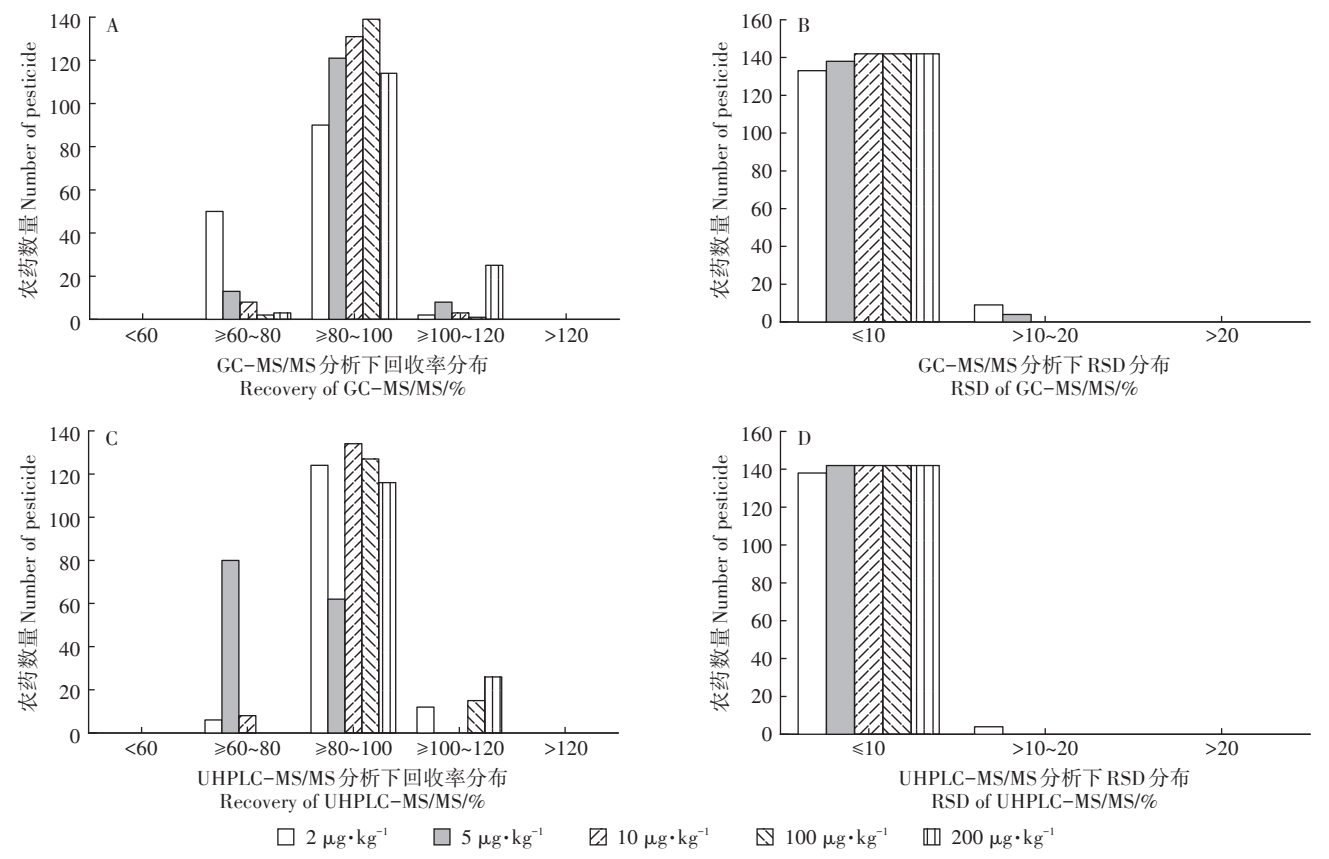


图2 142种农药在甜菜中的回收率和RSD分布
Figure 2 Recovery and RSD distribution of 142 pesticides in beet

2.4 实际样品测定及分析

用这两种色谱串联质谱的方法对232份甜菜样品进行了分析,以评价这两种方法在甜菜农药残留检测方面的可靠性。在10个不同样本中共检出5种农药残留,具体数据见表5。毒死蜱、马拉硫磷、溴氰菊酯、氰戊菊酯在我国均有登记使用,且为农业生产中常用品种,但除线磷并未在我国登记。在定量方面,3种同时适用于两种仪器检测农药(毒死蜱、溴氰菊酯、氰戊菊酯),其定量结果在两种仪器上结果一致,表明两种检测技术可靠。

甜菜样品检测结果显示毒死蜱、马拉硫磷、溴氰菊酯、氰戊菊酯低于GB 2763—2021标准的MRL值,除线磷未在我国登记因此在GB 2763—2021标准中未规定MRL值。其中,毒死蜱检出率为2.16%、除线磷检出率为2.16%、马拉硫磷检出率为0.43%、溴氰菊酯检出率为0.43%、氰戊菊酯检出率为0.43%,232份样品中的农药残留量未经检测超过我国制定的MRL值。但根据欧盟限量标准有少量样品中的毒死蜱(5份)、溴氰菊酯(1份)和氰戊菊酯(1份)残留量超标。

表5 实际样品的农药检测
Table 5 Pesticide detection of real samples

分析物名称 Name	检出范围 Range of detection/ (mg·kg ⁻¹)	检出份数 Number of detection	检出率 Rate of detection/%	GB 2763—2021标准 National food safety standard		欧盟标准 EU pesticide residues standard	
				MRL/ (mg·kg ⁻¹)	超过 MRL 份数 Number of MRL exceeded	MRL/ (mg·kg ⁻¹)	超过 MRL 份数 Number of MRL exceeded
毒死蜱	ND~0.087	5	2.16	1	0	0.01	5
除线磷	ND~0.018	5	2.16	—	—	—	—
马拉硫磷	ND~0.007	1	0.43	0.5	0	0.02	0
溴氰菊酯	ND~0.059	1	0.43	—	—	0.02	1
氰戊菊酯	ND~0.040	1	0.43	0.05	0	0.02	1

3 结论

(1)建立同时检测甜菜中523种农药及代谢物的QuEChERS提取结合超高效液相色谱串联质谱法和气相色谱串联质谱的多残留分析方法。523种农药及代谢物中有399种适合于UHPLC-MS/MS检测、266种适合于GC-MS/MS检测、142种同时适用于两种仪器检测。

(2)该方法线性关系良好,添加回收率及其相对标准偏差均在规定范围内,绝大多数农药的LOQ为 $2\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、8种农药的LOQ为 $5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,低于各农药在我国规定的MRL值,方法性能满足农药残留在农作物中的检测分析要求,说明该方法适用于甜菜中的农药多残留准确定性和定量分析及市场监督抽查等,具有很好的实际应用价值。

(3)实际样品检出未登记农药除线磷,其他农药残留量均低于我国限量标准规定的MRL值,但部分农药残留量超过欧盟限量值。

参考文献:

[1] 周艳丽, 孙群英, 於丽华, 等. 甜菜种植与成本收益调查分析[J]. 中国糖料, 2022, 44(2): 80-84. ZHOU Y L, SUN Q Y, YU L H, et al. Investigation and analysis on sugar beet production and cost-benefit[J]. *Sugar Crops of China*, 2022, 44(2): 80-84.

[2] 赵狄, 练桂丽, JR MORRIS RC, 等. 少量无机硝酸盐或甜菜根可有效抑制盐诱发的血压升高[J]. 中华高血压杂志, 2019, 27(6): 590. ZHAO D, LIAN G L, JR MORRIS R C, et al. A small amount of inorganic nitrate or beetroot provide substantial protection from salt-induced increases in blood pressure[J]. *Hypertension*, 2019, 27(6): 590.

[3] MA C, WEI D, LIU P, et al. Pesticide residues in commonly consumed vegetables in Henan Province of China in 2020[J]. *Frontiers in Public Health*, 2022, 10.

[4] CHAMKASEM N, OLLIS L W, HARMON T, et al. Analysis of 136 pesticides in avocado using a modified QuEChERS method with LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(10): 2315-2329.

[5] CASADO J, SANTILLO D, JOHNSTON P. Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography Quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1024: 1-17.

[6] PANG G, CHANG Q, BAI R, et al. Simultaneous screening of 733 pesticide residues in fruits and vegetables by a GC/LC-Q-TOFMS combination technique[J]. *Engineering*, 2020, 6(4): 432-441.

[7] 董见南, 贾金蓉, 陈国峰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定甜菜中甜菜安和甜菜宁的残留量[J]. 中国糖料, 2020, 42(4): 51-56. DONG J N, JIA J R, CHEN G F, et al. Residue determination of desmedipham and phenmedipham in sugar beet using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Sugar Crops of China*, 2020, 42(4): 51-56.

[8] MONDAL R, KOLE R K, BHATTACHARYYA A. Validation of multi-residue method for analysis of 31 pesticides in rice using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of AOAC International*, 2017, 100(4): 1094-1101.

[9] HE Z, CHEN 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 and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(9): 2637-2643.

[10] COMMISSION E. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed[S]. SANTE document, 2021.

[11] TANG Z, ZHANG W, CHEN Y. Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2): 1351-1356.

[12] DIAS J V, MARIA DA GRAÇA P N, PIZZUTTI I R, et al. Simultaneous determination of pesticides and mycotoxins in wine by direct injection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis[J]. *Food Chemistry*, 2019, 293: 83-91.

(责任编辑:叶飞)