

刘家新, 朱雨田, 曾婷, 等. 低压气相色谱柱 10 min 内测定黄瓜中 120 种农药残留[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1767-1770.

LIU Jiaxin, ZHU Yutian, ZENG Ting, et al. Determination of 120 pesticide residues in cucumber within 10 minutes by low-pressure gas chromatography column[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (5): 1767-1770.

## 低压气相色谱柱 10 min 内测定黄瓜中 120 种农药残留

刘家新<sup>1</sup> 朱雨田<sup>1</sup> 曾婷<sup>1</sup> 唐俗<sup>1</sup> 颜伟贤<sup>2</sup>

(1. 深圳市计量质量检测研究院, 深圳, 518100; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 广州, 510000)

**摘要** 采用低压气相色谱柱(LPGC)结合三重四极杆串联质谱技术(GC-MS/MS)测定黄瓜中120种农药残留的分析方法.该方法中120种农药在0.010—0.400 mg·L<sup>-1</sup>范围内具有良好的线性相关性,相关系数( $R^2$ )均大于0.995.在0.02、0.04、0.10 mg·kg<sup>-1</sup>不同质量浓度水平下做加标实验,回收率为73.6%—115%,相对标准偏差为( $S_{RSD}$ ,  $n=3$ )0.0560%—12.6%,定量限为0.01 mg·kg<sup>-1</sup>.该方法操作简便、高效快速,适用于黄瓜中农药多残留的快速筛查.

**关键词** 黄瓜, 低压气相色谱柱, 农药残留, 高通量分析.

## Determination of 120 pesticide residues in cucumber within 10 minutes by low-pressure gas chromatography column

LIU Jiaxin<sup>1</sup> ZHU Yutian<sup>1</sup> ZENG Ting<sup>1</sup> TANG Su<sup>1</sup> YAN Weixian<sup>2</sup>

(1. Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen, 518100, China; 2. Thermo Fisher Scientific, Guangzhou, 510000, China)

**Abstract** An analysis method was established for the determination of 120 kinds of pesticides in cucumber by Low-pressure Gas Chromatography column(LPGC)and triple quadrupole tandem mass spectrometry(GC-MS/MS). The 120 pesticides in this method have a good linear correlation in the range of 0.010—0.400 mg·L<sup>-1</sup>, the correlation coefficients( $R^2$ ) are all greater than 0.995. In three differen concentration levels of 0.02 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.04 mg·kg<sup>-1</sup> and 0.10 mg·kg<sup>-1</sup>, the average recovery was 73.6% —115%, the relative standard deviations ( $S_{RSD}$ ,  $n=3$ ) of the recoveries between 0.0560% and 12.6% in cucumber,and the limit of quantification is 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>. The method is simple, rapid and accurate, which was suitable for determination of pesticide residues in cucumber.

**Keywords** cucumber, low-pressure gas chromatography column, pesticide residues, high throughput analysis.

蔬菜是我国不可或缺的主要食物,在种植过程中不合理使用农药可能造成蔬菜中农药残留量超标,影响人体的健康.随着人们越来越关注农药残留问题,对蔬菜中的农药残留进行快速检测显得尤其重要.近年 QuEChERS 技术因其简单、低廉、快速有效等特点在农药残留分析中得以迅速发展,传统的前处理技术如固相萃取法<sup>[1]</sup>、凝胶色谱法<sup>[1]</sup>、液液萃取法<sup>[2]</sup>也在被逐步取代.气相色谱串联质谱仪也凭借其选择性好、灵敏度高、准确定量等优势而成为农药分析的首选仪器<sup>[3]</sup>.分析时间过长严重制约了农药残留检测的快速和高效,无法体现 QuEChERS 技术所带来的前处理优势,不利于食用农产品质量安全监管的快速处理.

传统的仪器检测方法时间长、化合物少,不能快速高效的应对如今频繁爆发的食品安全事件.本文建立的采用 QuEChERS 前处理,基于 LPGC 快速定量测定黄瓜中 120 种农药残留的检测方法,适用性广、操作简便、灵敏度高、快速高效,为突发的食品安全事件提供了有效的技术支撑手段.

### 1 材料与方法(Materials and methods)

#### 1.1 仪器和试剂

TSQ-9000 三重四极杆气质联用仪(GC-MS/MS, 美国赛默飞世尔科技公司); 高速离心机(3K15, 德国 Sigma);

TG-5LPGC-MS 色谱柱(16 m×0.53 mmID×1 μm+5 m×0.18 mmID, 美国赛默飞世尔科技公司); 电子天平(Cubis II, 德国 Sartorius); 涡旋混匀器(IKA Ms-3-basic, 德国 IKA); 氮吹仪(Turbo Vap LV, 瑞典 Biotage Sweden AB)。

乙腈、丙酮(色谱纯, 德国 MERCK); QuEChERS 净化包(安捷伦科技有限公司); 无水硫酸镁(分析纯, 广州化学试剂厂); 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)粉(40—60 μm, 安捷伦科技有限公司); 石墨化炭黑(GCB)粉(40—120 μm, 安捷伦科技有限公司); 120 种农残混合标准溶液(100 μg·mL<sup>-1</sup>, 天津阿尔塔科技有限公司); 黄瓜(当地农贸市场)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 标准溶液制备

混合标准溶液制备: 吸取 1 mL 的农药标准溶液于 10.0 mL 容量瓶中, 丙酮定容至刻度, 配制成质量浓度为 10.0 mg·L<sup>-1</sup> 的标准储备液, 贮存在 4℃ 冰箱中备用。

### 1.2.2 样品前处理

黄瓜用粉碎机粉碎后, 准确称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈、QuEChERS 净化包(4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠)及 1 颗陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 剧烈震荡 1 min 后, 以 4200 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 885 mg 硫酸镁、150 mg PSA 及 15 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中; 涡旋混匀 1 min。4200 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min, 准确吸取 1 mL 上清液于 10 mL 试管中, 40℃ 水浴中氮气吹至近干。加入 1 mL 丙酮复溶, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 供气相色谱-质谱联用仪测定。

### 1.2.3 基质混合标准工作曲线

空白基质溶液氮吹至近干, 分别加入 1 mL 浓度为 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.400 mg·L<sup>-1</sup> 的标准工作溶液复溶, 过 0.22 μm 微孔滤膜配制成系列基质混合标准工作溶液, 气相色谱-质谱联用仪测定。

### 1.2.4 GC-MS/MS 条件

气相色谱条件 进样体积 1.0 μL; 进样方式: 不分流进样; 进样口温度 280℃; 流速 1.6 mL·min<sup>-1</sup>; 载气: 高纯氮气(>99.999%); 色谱柱: TG-5LPGC-MS(16 m×0.53 mmID×1 μm+5 m×0.18 mmID); 程序升温条件: 初始温度为 65℃, 保持 0.5 min, 以 35℃ 升至 320℃ 保持 2 min; 总运行时间为 10 min。

质谱条件 离子源: 电子轰击源(AEI); 离子源电压: 50 eV; 扫描方式: 正离子扫描; 采集方式: 多反应监测(SRM); 接口温度为 280℃; 离子源温度为 320℃; 碰撞气: 高纯氦气(>99.999%)。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 色谱柱的选择

在 TSQ-9000 气质联用仪上分别用质量浓度为 0.05 mg·kg<sup>-1</sup> 的混合对照农药对 LPGC 和 TG-5MS 色谱柱进行测试。甲胺磷和溴氰菊酯的出峰时间在 LPGC 上为 2.96 min 和 8.20 min, 在 TG-5MS 色谱柱上为 6.01 min 和 21.80 min。LPGC 分析时间比 TG-5MS 色谱柱要快 2—3 倍。溴氰菊酯在两根色谱柱上的峰形差异并不明显。在 TG-5MS 上甲胺磷峰形不够尖锐对称, 存在严重的拖尾现象。在 LPGC 上甲胺磷峰形更窄、分布更对称, 展宽和拖尾明显减少。进一步考虑目标成分保留时间、采集时效等因素, 最终选定色谱柱为 LPGC。

### 2.2 基质效应的影响

基质效应是农药残留检测中普遍存在的问题, 具体有基质增强和基质抑制两种效应。按照 1.2.2 小节前处理方法, 制备黄瓜空白基质溶液。分别用纯溶剂和空白基质溶液配制农药浓度相同的两种待测液, 根据两者的响应值计算黄瓜的基质效应,  $M = \frac{A_{mi} - A_{si}}{A_{si}} \times 100\%$ 。其中,  $M$  为黄瓜基质溶液中各农药的基质效应;  $A_{mi}$  为基质溶液中各农药的检测响应值;  $A_{si}$  为纯溶剂中各农药的检测响应值。分别用丙酮与黄瓜空白基质溶液配制 120 种农药的待测液, 在相同条件下进行检测。最终结果为 120 种农药中有 5% 农药的  $M$  值为负值, 表现为基质抑制效应; 其余农药  $M$  值为正值, 表现为基质增强效应。其中有 51% 的农药  $0 < M < 20\%$ , 表现为弱基质效应, 可无需进行校正; 有 42% 的农药  $20\% < M < 50\%$ , 表现为中等强度的基质效应; 2% 的农药  $M > 50\%$ , 表现为强基质效应, 需要进行校正。综上所述, 在同种基质中不同农药的基质效应差别较大, 为降低基质效应的干扰, 提高定量结果的准确性, 需要配制基质标准溶液对定量结果进行校正。

### 2.3 方法的线性范围、相关系数及定量限

120 种农药的定量离子对、定性离子及碰撞能量见 GB 23200.113-2018。按照 1.2.3 节配制方法配制基质工作曲线, 在上述仪器条件下进行测定。GC-MS/MS 定量采用外标峰面积法, 以农药峰面积( $y$ )对其质量浓度( $x$ , ng·mL<sup>-1</sup>)进行线性回归, 得到相应农药的回归方程。结果表明, 120 种农药在该方法中均有响应, 在 0.010—0.400 mg·L<sup>-1</sup> 浓度范围内时, 相关系数  $R^2$  均在 0.995 以上, 线性关系良好。方法中各农药的定量限(S/N=10)为 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>(表 1)。

### 2.4 方法准确度和精密度

分别对 2 倍定量限、4 倍定量限和 10 倍定量限进行加标回收实验, 按上述前处理方法和仪器条件进行准确度和精密度测试, 每个浓度平行测定 3 次( $n=3$ )。在黄瓜中添加质量浓度分别为 0.02、0.04、0.10 mg·kg<sup>-1</sup> 的混合农药标品, 3 种添加水平下回收率分别为 77.2%—109%、83.3%—115%、73.6%—112%; 相对标准偏差分别为 0.338%—12.6%、0.0569%—10.4%、0.0560%—10.2%, 表明该方法重复性好、数据准确可靠, 符合农药残留的分析要求。

表 1 120 种农药的保留时间、相关系数

Table 1 Retention time, correlation coefficient, of the 120 pesticides

农药	保留时间/ min	$R^2$	农药	保留时间/ min	$R^2$	农药	保留时间/ min	$R^2$
Acephate	3.78	0.9986	Fenthion-sulfoxide	6.40	0.9992	Fenthion	5.63	0.9985
Alachlor	5.40	0.9992	Fenvalerate	7.93	0.9989	Fenthion-sulfone	6.42	0.9980
Aldrin	5.67	0.9994	Fipronil	5.87	0.9979	Permethrin	7.41	0.9986
Benfluralin	4.63	0.9984	Fluazifop	6.26	0.9997	Phorate	4.72	0.9985
Bifenox	6.98	0.9985	Flucythrinate	7.76	0.9991	Phorate-sulfone	5.61	0.9988
Bifenthrin	6.86	0.9988	Fludioxonil	6.17	0.9990	Phorate-sulfoxide	5.57	0.9994
Bromopropylat	6.89	0.9982	Fluorodifen	6.10	0.9972	Phosalone	7.10	0.9989
Butachlor	6.04	0.9989	Flutolanil	6.10	0.9990	Phosfolan	5.88	0.9990
Chlorfenvinphos	5.87	0.9986	Fluvalinate	7.97	0.9980	Phosmet	6.90	0.9994
Chloroneb	4.07	0.9993	Fonofos	5.02	0.9989	Phosphamidon	5.06	0.9983
Chlorpropham	4.56	0.9994	Hexaconazole	6.13	0.9989	Piperonyl-butoxide	6.70	0.9988
Chlorpyrifos	5.63	0.9993	Imazalil	6.15	0.9991	Pirimicarb	5.21	0.9990
Chlorpyrifos-methyl	5.36	0.9989	Iprodione	6.81	0.9985	Pirimiphos-methyl	5.50	0.9988
Clomazone	4.94	0.9991	Isazofos	5.13	0.9991	Pretilachlor	6.16	0.9990
Coumaphos	7.48	0.9981	Isocarbophos	5.68	0.9992	Procymidone	5.93	0.9984
Cyfluthrin	7.60	0.9991	Isofenphos-methyl	5.78	0.9991	Profenofos	6.15	0.9992
Cypermethrin	7.70	0.9989	Isoprocarb	4.17	0.9984	Prometryn	5.41	0.9984
Cyproconazole	6.32	0.9990	Isoprothiolane	6.14	0.9997	Propanil	5.30	0.9990
Cyprodinil	5.79	0.9992	Kresoxim-methyl	6.23	0.9989	Propiconazole	6.63	0.9994
Deltamethrin	8.17	0.9984	Lambda-cyhalothrin	7.15	0.9982	Pyridaben	7.45	0.9991
Diazinon	5.03	0.9991	Malathion	5.55	0.9989	Pendimethalin	5.82	0.9984
Dichlobenil	3.47	0.9985	Metalaxyl	5.42	0.9985	Pentachloroaniline	5.28	0.9991
Dichlorvos	3.03	0.9986	Methamidophos	2.96	0.9982	Pyriproxyfen	7.09	0.9990
Dicloran	4.85	0.9983	Methidathion	5.99	0.9991	Quinalphos	5.89	0.9997
Dicofol	6.36	0.9979	Methoxychlor	6.92	0.9996	Quinoxifen	6.60	0.9984
Dieldrin	6.24	0.9996	Metolachlor	5.62	0.9988	Quintozene	5.02	0.9981
Difenoconazole	8.10	0.9987	Metribuzin	5.31	0.9980	Sulfotep	4.67	0.9983
Dimethoate	4.85	0.9985	Mevinphos	3.75	0.9991	Tebuconazole	6.70	0.9985
Diphenylamine	4.48	0.9988	Molinate	4.18	0.9986	Tebufenpyrad	6.93	0.9980
Edifenphos	6.60	0.9986	Monocrotophos	4.67	0.9990	Tecnazene	4.45	0.9994
Endosulfan-1	6.09	0.9980	Myclobutanil	6.22	0.9982	Terbufos	4.98	0.9986
Endosulfan-2	6.41	0.9992	Naled	3.02	0.9990	Terbufos-sulfone	5.84	0.9983
Epoxiconazole	6.79	0.9983	Omethoate	4.40	0.9986	Tetrachlorvinphos	6.03	0.9993
Ethoprophos	4.50	0.9979	Oxadiazon	6.19	0.9984	Tetraconazole	5.67	0.9989
Etofenprox	7.73	0.9980	Oxadixy	6.45	0.9990	Tolclofos-methyl	5.39	0.9987
Etoxazole	6.92	0.9999	Oxyfluorfen	6.19	0.9989	Triadimefon	5.65	0.9993
Fenamidone	3.78	0.9989	Paclobutrazol	6.02	0.9994	Triadimenol	5.90	0.9989
Fenbuconazole	5.40	0.9983	Parathion	5.64	0.9963	Triazophos	6.49	0.9981
Fenitrothion	5.67	0.9992	Parathion-methyl	5.36	0.9986	Trifloxystrobin	6.56	0.9988
Fenpropathrin	4.63	0.9986	Penconazole	5.84	0.9990	Vinclozolin	5.35	0.9989

### 2.5 样品的测定

选取黄瓜样品共计 6 份, 分别用 LPGC 色谱柱和 TG-5MS 色谱柱的仪器方法, 对其中的甲胺磷和溴氰菊酯的含量进行测定, 结果见表 2。结果表明, LPGC 的仪器方法和 TG-5MS 的仪器方法测定结果一致, 无显著差异。综上所述, 选用 LPGC 色谱柱不仅可以缩短检测时间, 也能保证样品结果的准确性, 极大提高实验室的检测效率。

表 2 不同方法测定黄瓜中甲胺磷和溴氰菊酯的结果

Table 2 Results of determination of methamidophos and deltamethrin in cucumber by different methods

样品 Sample	甲胺磷/(mg·kg <sup>-1</sup> )		溴氰菊酯/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
	LPGC	TG-5MS	LPGC	TG-5MS
Cucumber 1	0.0603	0.0616	0.0661	0.0673
Cucumber 2	0.0622	0.0619	0.0676	0.0643
Cucumber 3	0.0569	0.0551	0.0657	0.0654
Cucumber 4	0.0402	0.0402	0.0478	0.0458
Cucumber 5	0.0336	0.0338	0.0471	0.0431
Cucumber 6	0.0334	0.0343	0.0473	0.0448

### 3 结论(Conclusion)

采用 QuEChERS 技术为前处理方法, 以 LPGC 为核心, 在 GC-MS/MS 上对黄瓜中 120 种农药进行定量测定。本方法能够做到 10 min 分析 120 项农药, LPGC 利用质谱的真空加速分析从而实现相同程度的分离, 提高 3—4 倍的分析效率。适合大批量农产品中农药残留的快速筛查检测。该方法为多种农药残留的例行监测、风险评估、食用农产品质量安全监管的快速处理等研究提供了一种高效、可靠的分析手段。

### 参考文献 (References)

- [1] 姚家彪, 赵颖, 潘伟, 等. 蔬菜和食用菌中氨基甲酸酯类农药残留检测技术 [J]. 应用化学, 2010, 27(4): 488-493.
- [2] LI J X, SUN M Y, CHANG Q Y, et al. Determination of pesticide residues in teas via QuEChERS combined with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chromatographia*, 2017, 80(9): 1447-1458.
- [3] 张丽静, 任召珍. GC-MS/MS法快速筛查鲜西洋参中40种农药残留 [J]. *中国果菜*, 2022, 42(8): 59-63,69.