

◆ 环境与残留 ◆

高效液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞中 4种农药残留

孙丰收^{1,2}, 郑尊涛¹, 朴秀英¹, 朱光艳¹, 廖先骏¹, 龚勇¹, 李富根^{1*}

(1. 农业农村部 农药检定所, 北京 100125 2. 山东农业大学 农药环境毒理研究中心, 山东泰安 271001)

摘要: 建立了高效液相色谱-串联质谱同时检测枸杞中甲基异柳磷等4种农药残留的分析方法。样品经乙腈提取, QuEChERS净化, 高效液相色谱-串联质谱测定。结果表明, 在质量浓度0.01~0.5 mg/L时, 4种农药的质量浓度与相应的峰面积呈良好的线性关系, 相关系数均大于0.99。在0.01~0.5 mg/kg添加质量分数下, 4种农药的添加回收率为80.3%~102.8%, 相对标准偏差(RSD)为1.8%~11.2%, 定量限为0.01 mg/kg。本方法快速、简便, 净化效果好, 且成本低, 适用于4种农药在枸杞中的残留检测。

关键词: 枸杞; 残留; QuEChERS; 液相色谱-串联质谱; 检测

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.06.010

Determination of 4 Kinds of Pesticide Residues in Wolfberry by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Sun Feng-shou^{1,2}, Zheng Zun-tao¹, Piao Xiu-ying¹, Zhu Guang-yan¹, Liao Xian-jun¹, Gong Yong¹, Li Fu-gen^{1*}

(1. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. Center for Pesticide Environmental Toxicology, SDAU, Shandong Tai'an 271001, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of 4 kinds of pesticide residues in wolfberry was established. The samples were extracted with acetonitrile and purified by the QuEChERS method, and detected by HPLC-MS/MS. The results demonstrated that the concentrations of 4 kinds of pesticides had a good linear relationship with the corresponding peak area in the range of 0.01-0.5 mg/kg, and the correlation coefficients were all above 0.99. The average recoveries of 4 kinds of pesticides ranged from 80.3% to 102.8%, with the RSD of 1.8%-11.2%. The limits of quantification were all 0.01 mg/kg. The method was rapid, simple, effective, inexpensive, and suitable for the simultaneous determination of 4 kinds of pesticides in wolfberry.

Key words: wolfberry; residue; QuEChERS; HPLC-MS/MS; determination

枸杞(*Lycium barbarum* L.)是重要的药食同源农产品,在我国主要分布于宁夏、内蒙古、新疆等地^[1]。枸杞中含有胡萝卜素、硫胺素、核黄素、烟酸、抗坏血酸、酸浆果红素及微量元素等多种组分,具有抗肿瘤、抗衰老、降血糖、降血脂、抗疲劳等多种功效^[2-4]。枸杞含糖量高,常有木虱、裸蓟马、粉蚧、蚜虫等虫害发生,防治难度大,目前主要以化学防治

为主^[5-6]。目前,吡虫啉、哒螨灵、乙螨唑等多种农药已在枸杞上登记使用,然而农药在确保枸杞产量的同时,由于其不合理使用,造成农药残留超标,不仅对人体健康产生直接或潜在的毒害,也会对生态环境造成污染。因此,建立枸杞中快速、准确、高效的农药检测方法十分必要。目前,关于枸杞中农药残留分析方法主要有液相色谱法(HPLC)^[7-8]、气相色

收稿日期:2018-06-03

基金项目:国家药典委员会药品审评审批制度改革项目(ZG-2016-08)

作者简介:孙丰收(1990—),男,山东省泰安市人,助理工程师,主要从事农药残留检测技术工作。E-mail:1185239774@qq.com

通讯作者:李富根(1973—),男,研究员,主要从事农药登记管理和残留标准制定等工作。E-mail:lifugen@agri.gov.cn

谱法(GC)^[9-11]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[12-13]、液相色谱-质谱/质谱法(HPLC-MS/MS)^[14-16]等。其中,HPLC-MS/MS具有高灵敏度、高准确度、高通量等特点,被广泛应用于农药多残留分析。林童等^[6]建立超高效液相色谱-串联质谱法测定枸杞中5种农药的残留量,样品采用乙腈提取,C₁₈固相萃取小柱净化,在添加水平为0.001~0.1 mg/kg时,5种农药的回收率为82.15%~102.81%,相对标准偏差(RSD)为1.89%~5.02%;Fu等^[14]采用乙腈提取枸杞样品,N-丙基乙二胺(PSA)净化,建立了HPLC-MS/MS同时检测枸杞中8种农药残留的方法。8种农药的平均回收率为82.1%~96.2%,RSD均小于7%。本研究在已有报道的基础上,采用QuEChERS前处理,结合HPLC-MS/MS检测技术,建立了同时检测枸杞中4种农药残留的分析方法,为枸杞中农药残留快速检测提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器

Thermo Finnigan-TSQ Quantum液相色谱-质谱联用仪,配电喷雾离子源(ESI);OA-SYSN-EVAP 112氮吹仪;IKA ULTRA-TURRAX T25 digital高速分散机;SIGAM 4-15离心机;METTLER AE240、PC4000分析天平;IKA VORTEX GENIUS 3涡旋混合仪;0.22 μm有机滤膜等。

1.2 主要试剂

乙腈为色谱纯;氯化钠、无水硫酸镁、柠檬酸为分析纯;乙酸为优级纯;水为GB/T 6682—2008中规定的一级水;4种农药标准品由农业农村部农药检定所提供。

1.3 样品前处理

称取5.0 g枸杞样品于100 mL塑料离心管中,加入20 mL纯水,15 000 r/min匀浆30 s,加入20 mL乙腈剧烈振荡1 min,再加入1.5 g柠檬酸、1 g氯化钠、4 g无水硫酸镁,剧烈振荡1 min,4 000 r/min转速下离心5 min。取上清液10 mL于15 mL塑料离心管中,加入0.4 g PSA、1.2 g无水硫酸镁,剧烈振荡至混合均匀后,涡旋混合3 min,4 000 r/min转速下离心5 min。取4 mL上清液于刻度试管中,氮吹至近干,用乙腈定容至1 mL,涡旋混匀,过0.22 μm有机滤膜,上机待测。

1.4 检测条件

C₁₈色谱柱(100 mm×2.1 mm),粒径5 μm,进样

体积10 μL,流动相为0.05%乙酸水溶液+乙腈,梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	体积分数/%	
		0.05%乙酸水溶液	乙腈
0	0.2	95	5
1.0	0.2	95	5
13.0	0.2	2	98
26.0	0.2	2	98
26.1	0.2	95	5
30.0	0.2	95	5

质谱条件:电喷雾离子源ESI,正离子模式,喷雾电压3 000 V,脱溶剂气温度350℃,鞘气(N₂)压力137.9 kPa,辅助气(N₂)压力68.95 kPa,碰撞气(Ar)压力0.133 Pa;多反应监测模式(MRM),具体监测条件见表2。

表2 多反应监测条件

农药名称	定量离子对(m/z)	定性离子对(m/z)	碰撞能/eV	保留时间/min
甲基异柳磷	332/231	332/121	19/41	15.01
克百威	222/123	222/165	28/17	10.98
噻嗪酮	306/201	306/106	18/37	16.97
霜霉威	189/102	189/74	25/33	1.76

4种农药的标样谱图见图1~图4。

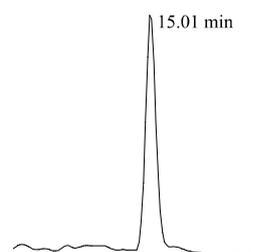


图1 甲基异柳磷标样谱图(0.02 mg/L)

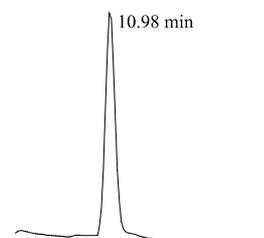


图2 克百威标样谱图(0.02 mg/L)

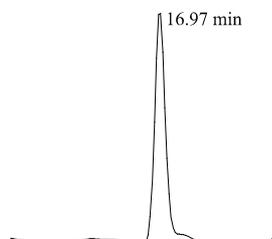


图3 噻嗪酮标样谱图(0.02 mg/L)

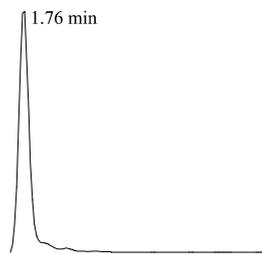


图4 霜霉威标样谱图(0.02 mg/L)

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

准确称取一定量的标准品(精确至0.1 mg),以乙腈溶解并稀释,配制成系列标样溶液,质量浓度分别为0.01、0.02、0.05、0.1、0.2和0.5 mg/L,采用1.4检测条件进行分析。甲基异柳磷线性回归方程为 $y=2\ 539\ 725\ x+359\ 477$,相关系数 R^2 为0.998 5;克百威线性回归方程为 $y=12\ 768\ 188\ x+1\ 627\ 831$,相关系数 R^2 为0.991 2;噻嗪酮线性回归方程为 $y=60\ 568\ 423\ x+1\ 063\ 434$,相关系数 R^2 为0.999 1;霜霉威线性回归方程为 $y=18\ 676\ 561\ x-1\ 107\ 854$,相关系数 R^2 为0.990 3。结果表明,在质量浓度为0.01~0.5 mg/L,4种农药的标准曲线线性关系良好。

2.2 添加回收实验

将空白枸杞样品粉碎,加入标样,充分混匀后静置2 h,设质量分数为0.01、0.1、0.5 mg/kg,进行添加回收实验。每个添加质量分数重复5次,采用1.3方法进行前处理,1.4检测条件进行分析。结果显示,4种农药的添加回收率为80.3%~102.8%,相对标准偏差为1.8%~11.2%,见表3。

表3 添加回收率和相对标准偏差($n=5$)

农药名称	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg		0.5 mg/kg	
	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
甲基异柳磷	80.3	10.5	83.9	7.7	90.1	5.1
克百威	88.2	11.2	92.3	8.3	99.3	4.1
噻嗪酮	90.1	8.8	90.6	8.6	93.1	3.3
霜霉威	82.2	7.2	87.6	6.3	102.8	1.8

根据添加回收实验结果,得到枸杞中4种农药的定量限均为0.01 mg/kg。

3 结论

枸杞中农药采用乙腈提取,QuEChERS净化,HPLC-MS/MS检测。本文建立了枸杞中4种农药的残留分析方法,并对方法的回收率和精密度进行了探究。在3个添加水平下,回收率及相对标准偏差均

满足检测要求。本方法简便快捷、准确可靠,为枸杞中农药残留量的测定提供了一种简单高效的检测方法。

参考文献

- [1] 李鹏,郝凤霞.气相色谱法检测宁夏枸杞中联苯菊酯残留量[J].湖北农业科学,2012,51(7):1453-1455.
- [2] 曹殿洁.GC-MS检测中药枸杞中有机磷类农药残留[J].赤峰学院学报:自然科学版,2013,29(11):6-7.
- [3] Tang H L, Chen C, Wang S K, et al. Biochemical Analysis and Hypoglycemic Activity of a Polysaccharide Isolated from the Fruit of *Lycium barbarum* L. [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 77: 235-242.
- [4] Manthey A L, Chiu K, So K F. Effects of *Lycium barbarum* on the Visual System [J]. International Review of Neurobiology, 2017, 135: 1-27.
- [5] 李莉,江树人,潘灿平,等.分散固相萃取-气相色谱-质谱方法快速净化测定枸杞中12种农药残留[J].农药学报,2006,8(4):371-374.
- [6] 林童,魏玉海,凤晓博,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定枸杞中常见的5种农药残留[J].现代农药,2015,14(1):37-39.
- [7] 王晓菁,潘灿平,张艳,等.枸杞中吡虫啉、阿维菌素农药残留量的测定[J].西北农业学报,2007,16(2):250-252.
- [8] 郝凤霞,李学晴,齐瑾,等.MSPD-HPLC同时测定枸杞中3种氨基甲酸酯类农药[J].农药,2015,54(7):525-527.
- [9] 李飞飞,魏悦,张海艳,等.气相色谱法同时测定枸杞中联苯菊酯、硫丹和高效氯氟氰菊酯的残留[J].湖北农业科学,2016,55(1):183-185.
- [10] 张艳,苟金萍,程淑华,等.枸杞中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的测定[J].西北农业学报,2005,14(2):84-86.
- [11] Huang X, Xue J, Wang Y, et al. Rapid Simultaneous Determination of Organochlorine and Pyrethroid Pesticide Residues in *Lycium barbarum* L. Using Gas Chromatography with Electron-Capture Detector [J]. Analytical Methods, 2012, 4(4): 1132-1141.
- [12] 郝凤霞,李雪晴,朱楠,等.GC-MS同时测定枸杞中六种有机磷农药[J].湖北农业科学,2016,55(12):3176-3178.
- [13] 林祥群,卢春霞,罗小玲,等.气相色谱-质谱法测定枸杞中28种农药残留[J].江苏农业科学,2016,44(1):285-289.
- [14] Fu Y, Yang T, Zhao J, et al. Determination of Eight Pesticides in *Lycium barbarum* by LC-MS/MS and Dietary Risk Assessment [J]. Food Chemistry, 2017, 218:192-198.
- [15] 粟有志,冯峰,刘翠平,等.QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中氟噻草胺和乙酰甲草胺残留[J].分析试验室,2017(1):81-86.
- [16] 周均,粟有志,李芳,等.QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中噻氟隆和炔草隆残留[J].分析科学学报,2017,33(4):535-540.

(责任编辑:顾林玲)