

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240817001

引用格式: 杨昆, 黄咪孙, 蔡翔宇, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定红糖中 172 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 97-103.

YANG K, HUANG MS, CAI XY, *et al.* Determination of 172 kinds of pesticide residues in brown sugar by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 97-103. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定红糖中 172 种农药残留

杨 昆¹, 黄咪孙², 蔡翔宇¹, 覃金兰¹, 黄 恺¹, 秦泽华^{3*}

[1. 南宁海关技术中心, 南宁 530201; 2. 广西医科大学公共卫生学院, 南宁 530021;
3. 南宁市知识产权保护中心, 南宁 530028]

摘要: **目的** 建立 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测红糖中 172 种农药残留的方法。**方法** 样品加入超纯水充分溶解后经正己烷高速匀浆提取, 氮吹浓缩, QuEChERS 法净化, 采用 GC-MS/MS 检测技术, 以分段时间选择反应监测模式(selective reaction monitoring, SRM)模式进行数据采集, 配制基质匹配曲线及溶剂曲线进行定量检测。**结果** 172 种农药在 10~200 ng/mL 质量浓度的线性范围内线性关系良好, 线性相关系数在 0.9962~0.9999 之间, 定量限为 0.01 mg/kg, 在 1、2、10 倍定量限的浓度下各进行 6 次重复的加标实验, 平均加标回收率在 71.0%~113.0%之间, 相对标准偏差为 0.49%~17.00% ($n=6$)。**结论** 该方法利用 QuEChERS 法净化, 一次进样可以检测上百种农药, 具有快速、简便、高通量、经济等特点, 适用于红糖中多种农药残留的检测。

关键词: QuEChERS; 农药残留; 气相色谱-串联质谱法; 红糖

Determination of 172 kinds of pesticide residues in brown sugar by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry

YANG Kun¹, HUANG Mi-Sun², CAI Xiang-Yu¹, QIN Jin-Lan¹, HUANG Kai¹, QIN Ze-Hua^{3*}

(1. Technical Center of Nanning Customs District, Nanning 530201, China; 2. School of Public Health, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China; 3. Nanning Intellectual Property Protection Center, Nanning 530028, China)

ABSTRACT: Objective To establish the detection of 172 kinds of pesticide residues in brown sugar by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples were fully dissolved in ultrapure water and extracted by high-speed homogenization of n-hexane, nitrogen blowing and concentration, and purified by QuEChERS method, and the data was collected in selective reaction monitoring mode

收稿日期: 2024-08-17

基金项目: 南宁海关科技计划项目(2023NNHG05)

第一作者: 杨昆(1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 791380766@qq.com

*通信作者: 秦泽华(1989—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为体系管理以及新材料产业知识产权技术服务。E-mail: qinzehua@163.com

by GC-MS/MS detection technology, and quantitatively detected by matrix curve and solvent curve. **Results** The 172 kinds of pesticides had a good linear relationship in the linear range of 10–200 ng/mL, and the linear correlation coefficient was between 0.9962 and 0.9999, the limit of quantification of the method was 0.01 mg/kg, performed 6 repeated spiked experiments at concentrations 1, 2, and 10 times the limit of quantification each, the recovery rate of spikes was between 71.0%–113.0%, and the relative standard deviation ($n=6$) was 0.49%–17.00%. **Conclusions** This method can detect hundreds of pesticides in one injection, which is fast, simple, high-throughput and economical, and is suitable for the detection of a variety of pesticide residues in brown sugar.

KEY WORDS: QuEChERS; pesticide residues; gas chromatography-tandem mass spectrometry; brown sugar

0 引言

甘蔗是我国重要的糖料作物,蔗糖产量占食糖总产量的 90%以上。广西则是我国最大的甘蔗生产基地,蔗糖产业作为广西经济发展的重要支柱产业,也是广西特色优势产业^[1-2]。目前,甘蔗的深加工产品主要有红糖、白糖、冰糖等制品。红糖产品在中国不仅作甜味剂,而且从古到今都被认为是保健品。在注重养生的当代社会,红糖产品更是颇受欢迎,所以红糖类产品的食品安全性也很受关注。在甘蔗的种植过程中,为控制杂草与病虫害、提高甘蔗产量,农药产品被广泛应用。然而农药的高频次使用,或在喷洒过程中没有关注到安全间隔期、安全用量等,则会导致甘蔗中存在农药污染风险,因此甘蔗及其深加工产品的农药残留问题非常值得被本研究重视^[3-5]。目前文献中针对甘蔗中上百种农药残留检测的高通量方法研究较少^[6-7],更是缺乏对甘蔗深加工产品的农药残留检测方法的研究。因此,建立红糖中农药残留的高通量快速检测方法,对于保证红糖产品的质量安全具有重要作用。

目前农药残留检测方法主要有高效液相色谱法^[8-10]、气相色谱法^[11-13]、气相色谱-串联质谱法^[14-17]、液相色谱-串联质谱法^[18-21]、酶联免疫吸附分析法^[22-24]、胶体金快速检测试纸条^[25]等。酶联免疫吸附分析法、胶体金快速检测试纸条适用于农残检测的定性分析;气相色谱、液相色谱没有质谱的鉴别力,一般适用于样品基质干净,基质干扰相对小的样品,容易有干扰峰影响,影响物质精准判定;液相色谱-串联质谱法适用于非挥发性或热不稳定的农药残留检测,具有很高的灵敏度和很宽的检测范围,但仪器费用高同时不适合含糖量高的基质样品检测。现存基于气相色谱-质谱法的植物源性食品中农药残留检测的国标 GB 23200.113—2018《食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法》,只针对水果蔬菜等植物源性食品中的农药残留进行检测,对于糖类产品并没有涉及。红糖类产品基质复杂且具有特殊性,本研究针对红糖产品,选择最合适的提取剂,并对净化填料用量进行实验,优化了仪器条件,同时对基质效应(matrix effects, ME)进行

探讨,建立了气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)结合 QuEChERS 法测定红糖的高通量检测方法,一次进样即可完成对红糖类产品 172 种农药残留项目的检测。该方法具有前处理简单、检测周期短、成本低、高效稳定和安全的优点,可为蔗糖产业的生产及贸易互通提供切实可行的检测技术手段。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用样品来自华润 blt 超市、人人乐超市、华润万家超市、沃尔玛超市货架上售卖的各品牌红糖。

208 种农药及其代谢产物混合标准品(GB 23200.113—2018, 上海安谱瑾世公司);乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷(色谱纯,美国 TEDIA 公司);N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA, 40–63 μm)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB, 120–400 mesh)(德国 CNW 公司)。

1.2 仪器与设备

Thermo Scientific TRACE 1300-TSQ 9000 气相色谱串联质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);FA25 型均质机(上海 FLUKO 公司);ML802T 型电子天平(精密度 0.01 g, 美国梅特勒-托利多公司);Milli-Q 型超纯水系统(法国默克公司);TurbovapLV 型氮吹仪(瑞典 Biotage 公司);3-18Ks 型落地式冷冻高速离心机(美国 SIGMA 公司);VORTEX GENIE2 涡旋振荡器(美国 Scientific Industries 公司);DB-5MS UI 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm , 美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的配制

用丙酮将 100 mg/L 的 208 种混合标准品母液稀释 10 倍,配制成质量浓度为 10 mg/L 的混合标准储备液,置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中进行保存。用 1:1 的丙酮正己烷对混合标准储备液进行稀释,分别配制成质量浓度为 10、20、40、100、150、200 mg/mL 的混合标准工作液。

1.3.2 仪器参数

(1) 气相色谱条件

色谱柱: DB-5MS UI 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 氦气(纯度 99.999%); 恒流模式, 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 不分流时间: 1.0 min; 进样口温度: 270 °C; 传输线温度: 280 °C; 柱温箱升温程序: 初始温度定为 40 °C 保持 1 min, 然后以 25 °C/min 程序升温至 90 °C, 保持 1.5 min, 再以 25 °C/min 升温至 180 °C, 再以 5 °C/min 升温至 280 °C, 最后以 10 °C/min 升温至 300 °C 保持 5 min。

(2) 质谱条件

离子源: 电子轰击离子(electronic ignition, EI)源; 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 300 °C; 四极杆温度: 150 °C; 碰撞气: 氩气(纯度 ≥99.999%); 溶剂延迟时间: 5 min; 本研究采用分段时间选择反应监测模式(selective reaction monitoring, SRM)进行定量。

1.3.3 数据库的建立

首先采用全扫模式对农药混合标准品进行扫描, 确定 208 种农药所对应的保留时间和母离子, 接着对母离子进行产物离子的扫描, 得到目标化合物的特征碎片离子对, 本研究选择其中响应值高的一对作为定量离子对, 而次强的则作为定性离子对。建立好离子碎片数据库后采用 SRM, 根据各农药的保留时间及碎片离子质荷比(m/z)进行分段检测, 适当调整驻留时间, 确保离子峰在对应时间内完全出峰。最后对碰撞电压等质谱参数进行优化, 使得定量离子对灵敏度处于最优, 检测结果更为可靠、准确。

1.3.4 提取剂选择对比实验

本研究选用 3 种在气相色谱中常用的有机溶剂, 乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷进行不同提取剂的回收率对比实验。取空白红糖样品进行加标实验, 除提取溶剂不同, 其余操作步骤如下。称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5 mL 超纯水并涡旋混匀, 静置 30 min。再加入 15 mL 提取剂(正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷), 均质 2 min。放入高速离心机中, 以 10000 r/min 的转速离心 7 min。吸取 7.5 mL 上清液于 15 mL 离心管中, 40 °C 水浴中氮气吹至近干。加入 2 mL 1:1 的丙酮正己烷混合溶液, 涡旋复溶。再将复溶液完全吸取至装有 150 mg PSA+15 mg GCB 净化填料的塑料离心管中进行净化。涡旋混匀 1 min, 4000 r/min 离心 5 min, 过 0.22 μm 有机滤膜后装瓶, 用于测定。

1.3.5 净化填料比例实验

本研究采用两因素六水平的正交实验以探讨净化填料 PSA 与 GCB 的合适比例。首先将 PSA 的添加量固定为 150 mg, 添加不同含量的 GCB (5、10、15、20、30、40 mg) 于氮吹复溶后的溶液中, 涡旋混匀 1 min, 4000 r/min 离心 5 min, 过 0.22 μm 有机滤膜后装瓶。计算不同 GCB

添加量的加标回收率。

接着将 GCB 添加量固定为 15 mg, 添加不同含量的 PSA (50、100、150、200、300、400 mg) 于复溶后的溶液中, 涡旋混匀 1 min, 4000 r/min 离心 5 min, 过 0.22 μm 有机滤膜后装瓶。同上对不同 PSA 添加量的加标回收率进行计算。

1.3.6 改良的 QuEChERS 前处理方法

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5 mL 超纯水并涡旋混匀, 静置 30 min。再加入 15 mL 正己烷作为提取剂, 均质 2 min。放入高速离心机中, 以 10000 r/min 的转速离心 7 min。吸取 7.5 mL 上清液于 15 mL 离心管中, 40 °C 水浴中氮气吹至近干。加入 2 mL 1:1 的丙酮正己烷混合溶液, 涡旋复溶。再将红糖试样的复溶液完全吸取至含有 150 mg PSA 和 15 mg GCB 的塑料离心管中进行净化。涡旋混匀 1 min, 4000 r/min 离心 5 min, 过 0.22 μm 有机滤膜后装瓶, 用于测定。

1.3.7 基质效应实验

实验采用配制基质匹配标准曲线和溶剂外标曲线, 将两条曲线的斜率进行对比, 以探究基质的影响。按照上述 1.3.6 的步骤分别制备红糖样品基质空白管, 氮吹至近干后加入混合标准储备液, 配制成质量浓度为 10、20、40、100、150、200 ng/mL 的基质匹配标准曲线, 同时配制相同浓度梯度的溶剂外标曲线。采用 $ME\% = (B-A)/A \times 100\%$ (A 和 B 分别为溶剂和基质标准曲线的线性方程斜率)对基质效应进行评估。 $|ME| < 10\%$ 表示基质效应较弱, 无需采取措施, 可采用溶剂外标曲线进行定量; $10\% \leq |ME| \leq 50\%$ 为中等基质效应, 需要采用基质匹配标准曲线或加入内标进行校正以消除基质效应的影响; $|ME| > 50\%$ 为强基质效应, 需要重新对前处理方法进行优化。

1.3.8 方法学验证实验

采用基质匹配标准曲线(10、20、40、100、150、200 ng/mL)进行定量分析。将满足信噪比 ≥ 10 时的最小加标浓度定为该方法的定量限。参考 GB/T 27404—2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》选择低、中、高 3 个浓度进行加标试验。将加标水平定为 0.01、0.02、0.10 mg/kg, 每个加标水平做 6 个平行, 其余步骤按照 1.3.6 的前处理方法进行操作。利用公式(样品平均浓度/加标浓度)×100% 计算得到样品的平均加标回收率; 以 6 次平行实验结果计算方法精密度=(标准偏差/样品浓度平均值)×100%。

1.4 数据处理

本研究应用赛默飞 Trace Finder 4.1 定量软件进行数据分析, 采用外标法进行定量; 应用软件 Excel 2016、OriginPro 2018 进行制表、绘图; 本研究在 1、2、10 倍定量限的浓度下, 各进行 6 次重复的加标实验。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

首先在每次进样前做好仪器日常维护, 更换气相色谱仪进样口处的衬管隔垫, 对质谱仪进行真空度测试并进行自动调谐, 使仪器达到最佳状态。在数据分析处理时利用保留时间和特征离子进行双定性, 能帮助定性结果更加的准确可靠并有效排除干扰峰的影响, 排除假阳性结果。本研究建立了 208 种农药及其代谢产物的质谱数据库, 但是在实际实验过程中剔除掉了一些加标回收率低于 70%、峰形较差以及基质效应 $\geq 50\%$ 的化合物, 最终选取出 172 种化合物作为此次研究讨论的目标化合物。采用按时间分段选择 SRM 检测 208 种农药及其代谢产物的混合标准溶液得到的总离子流色谱峰图见图 1。172 种目标化合物的保留时间、离子对信息、碰撞能等质谱参数见表 1。

2.2 提取剂的选择

分别统计 3 种提取剂中加标回收率满足 70%~120% 的目标化合物数量所占比例(图 2)。当正己烷作为提取剂时, 加标回收率满足 70%~120% 要求的目标化合物数量最多, 为 172 种, 比例为 100%; 二氯甲烷次之, 为 162 种, 占比 94.2%; 乙酸乙酯满足要求的化合物所占比例最低, 为 90%。

选择不同的提取剂, 对糖制品中农药提取的效率不同。QuEChERS 前处理方法中常用的提取剂有乙腈、丙酮、乙酸乙酯、甲醇等有机溶剂^[26-28]。文献中的提取剂大多采用乙腈体系, 但如果样品基质中含糖量较高则会产生包覆

现象, 阻碍乙腈渗透而影响提取效率, 进而影响检测结果的准确性^[29]。所以本研究选用正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷进行回收率对比实验。从实验过程中发现, 正己烷作为提取剂时的红糖样品在经过均质处理后, 会与加入的水产生乳化现象, 高速离心后分成 3 层。由于二氯甲烷的密度比水大, 所以均质离心后有机层在下层, 分离时容易吸取到上层的水层。故综合考虑后选用正己烷作为提取剂。

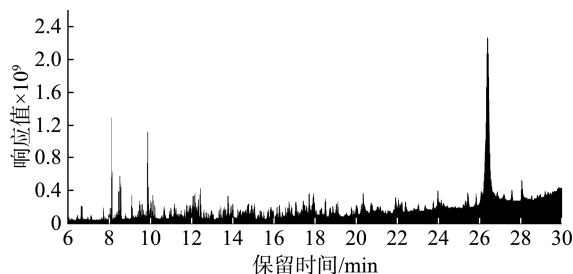


图 1 红糖中 208 种农药及其代谢物混合标准品总离子流图(200 ng/mL)

Fig.1 Total ion current map of 208 kinds of pesticide and their metabolites mixed standards in brown sugar (200 ng/mL)

2.3 净化填料实验

如图 3 所示, 当 PSA 的添加量固定为 150 mg 时, 改变 GCB 的含量(5、10、15、20、30、40 mg), 红糖组样品的加标回收率先减少后增加, 随后又减少, 当 GCB 添加量为 15 mg 时回收率达到最大, 表明此时净化效果最好, 所以将红糖的 GCB 最优添加量定为 15 mg。随后将 GCB 的

表 1 GC-MS/MS 检测的部分代表性农药残留质谱参数及方法性能参数

Table 1 Mass spectrometric parameters and performance parameters of partial representative pesticides for GC-MS/MS analysis

序号	类别	中文名	保留时间/min	离子对(m/z)		碰撞能/ V	r^2	回收率/%		
				定量离子	定性离子			0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	0.10 mg/kg
1	杀虫剂	艾氏剂	14.9	262.7/192.9	254.9/220, 262.7/191	32,20,30	0.9996	91.1 (12)	90.7 (13)	95.3 (5.2)
2	杀虫剂	杀螟硫磷	14.31	277/260	125/79, 277/109	6,16,6	0.9996	93.4 (8.6)	92.9 (5.5)	97.6 (4.3)
3	杀虫剂	毒死蜱	14.74	313.9/257.9	196.7/107, 196.7/168	12,36,12	0.9994	91.9 (7.2)	92.8 (8.6)	98.3 (3.1)
4	杀虫剂	对硫磷	14.94	291/109	109/81, 139/109	12,10,5	0.9993	95.2 (5.6)	96.3 (7.1)	102 (5.8)
5	除草剂	甲草胺	13.72	188.1/160.1	160.1/131.7, 188.1/130	8,10,32	0.9991	93.0 (12)	92.0 (14)	96.1 (4.2)
6	除草剂	莠灭净	13.89	227.1/58.1	227.1/170, 227.1/212.1	12,10,8	0.9994	93.8 (7.9)	92.8 (10)	94.1 (5.3)
7	除草剂	二甲戊灵	15.66	252.1/162	252.1/161, 252.1/191.3	8,14,8	0.9994	92.7 (1.9)	99.6 (6.1)	92.0 (3.5)
8	除草剂	丁草胺	16.85	176.1/146.9	188.1/160.1, 236.9/160.1	12,10,5	0.9994	104 (2.8)	99.6 (3.8)	99.2 (6.8)
9	杀菌剂	甲霜灵	13.88	234/146	131.9/117, 160.1/130	20,12,18	0.9998	93.0 (8.9)	99.9 (9.5)	105 (4.9)
10	杀菌剂	苯霜灵	19.74	148.1/77	148.1/79, 148.1/105	30,22,20	0.9991	93.4 (3.2)	90.3 (5.9)	95.1 (5.3)
11	杀菌剂	腐霉利	16.23	95.9/67.1	95.9/53, 283/96.1	8,16,8	0.9994	91.8 (7.3)	99.2 (4.3)	94.4 (9.4)
12	杀菌剂	戊唑醇	20.65	250/125	125/89, 125/99, 250/153	20,6,16	0.9998	92.8 (2.6)	96.8 (8.1)	105 (4.3)
13	杀螨剂	溴螨酯	21.89	183/155	184.9/75.5, 184.9/156.9	15,30,12	0.9998	85.2 (9.2)	87.2 (17)	95.5 (4.2)
14	杀螨剂	乙螨唑	22.16	140.9/113	140.9/62.9, 204/176.1	14,26,10	0.9998	96.0 (8.8)	99.2 (6.3)	102 (4.7)
15	杀螨剂	乙酯杀螨醇	18.72	139/111	139/74.9, 251/139	12,26,15	0.9992	114 (3.2)	96.0 (7.7)	96.8 (5.1)
16	植物生长调节剂	多效唑	16.78	236/125	236/167	12,10	0.9993	92.2 (9.8)	104 (6.3)	109 (5.4)
17	增效剂	增效醚	20.98	176.1/103.1	176.1/117, 176.1/131.1	22,18,12	0.9993	92.8 (6.7)	96.0 (11)	96.8 (5.2)
18	增效剂	溴氰菊酯	29.5	181/152.1	250.7/172, 252.8/92.9	22,5,16	0.9999	102 (5.6)	92.8 (4.6)	96.9 (0.45)
19	增效剂	水胺硫磷	15.04	136/69	121.1/65, 136/108	30,14,12	0.9997	94.1 (11)	98.4 (6.5)	104 (5.6)

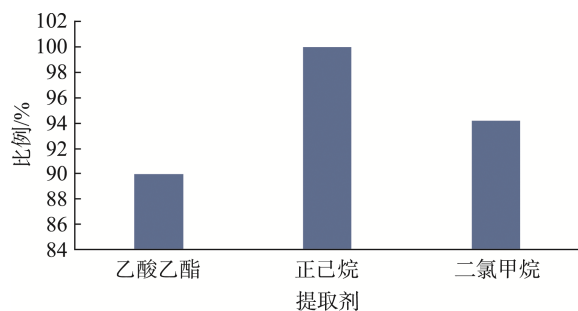


图2 不同提取剂中满足回收率要求(70%~120%)的目标化合物所占比例

Fig.2 Proportion of target compounds that meet the recovery requirements (70%~120%) in different extraction agents

添加量固定为 15 mg, 改变 PSA 的含量(50、100、150、200、300、400 mg)进行实验。实验结果(图 3)表明, 加标回收率均是先减少后增加, 当红糖组 PSA 添加量为 150 mg 时加标回收率达到最大。

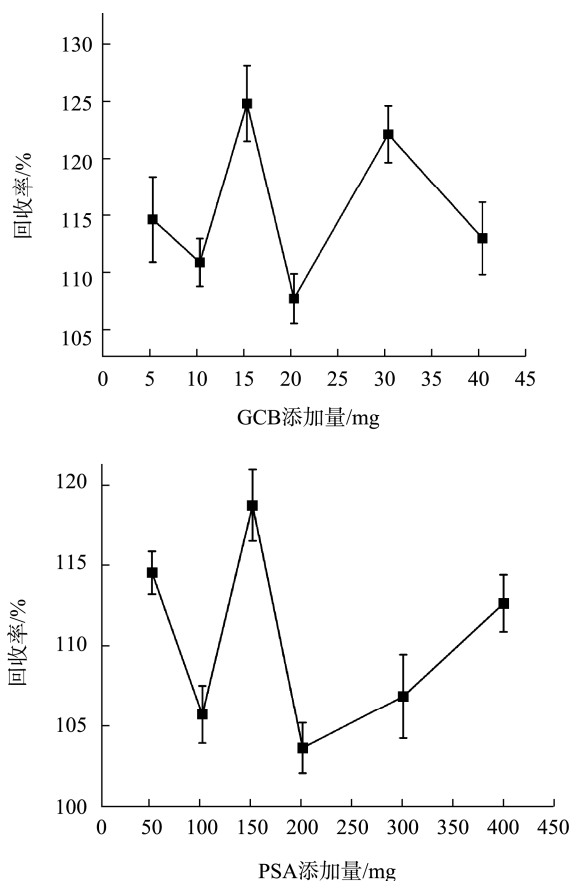


图3 不同含量 GCB 和 PSA 对 172 种目标化合物的影响

Fig.3 Effects of different amounts of GCB and PSA on 172 kinds of target compounds

常用的 QuEChERS 净化填料由 PSA、GCB、 C_{18} 3 种组成, PSA 用于去除碳水化合物、有机酸、脂肪酸; GCB 对色素、甾醇等影响因素可以有效去除; C_{18} 则用于去除脂肪。

考虑到待测组分的特点以及上述吸附剂的特性, 红糖中不含有过高的脂肪, 故不使用 C_{18} 作为净化填料的组成成分, 只需要探讨 PSA 和 GCB 之间的合适比例。实验数据显示, 当 PSA 和 GCB 添加量较多时, 不仅会选择性的修饰某些种类的化合物, 还会提高实际应用的成本。综合两组实验数据分析, 最终选择 15 mg GCB+150 mg PSA 为红糖的净化方案。

2.4 基质效应的探讨

以 172 种化合物的序号(X)对 ME (Y)作图, 得到图 4。从图中可以看出, NO.6、NO.51(烯丙菊酯、溴氰菊酯)表现为基质抑制效应, 但 $|ME| < 20\%$; 其余目标化合物均表现为基质增强效应, 且 $|ME| < 50\%$, 实验数据表明本方法中的 172 种化合物均可以用基质匹配标准曲线进行定量, 以消除 ME 的影响。

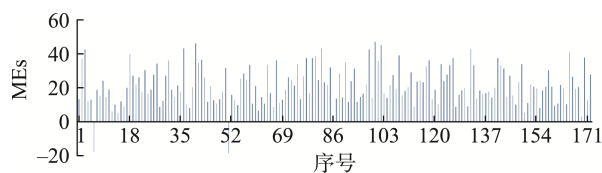


图4 红糖中 172 种化合物的 MEs

Fig.4 MEs of 172 kinds of compounds in brown sugar

ME 是食品检测中普遍存在的一种干扰现象, 指的是样品中存在除了目标化合物以外会影响检测结果的基质成分^[30]。蔗糖在经过深加工程序制成红糖、白糖、姜糖、绵白糖等制品后其中的多糖、氨基酸、色素等成分增加, 使得基质成分变得复杂, 若在前处理时未能很好的净化, 则会对定性定量结果带来影响。

2.5 方法学评价

实验结果以目标物峰面积为纵坐标(Y), 质量浓度为横坐标(X, ng/mL), 绘制标准曲线得到线性相关系数(r^2)。通过加标实验数据计算得到样品的平均加标回收率、相对标准偏差, 结果见表 1。在 10~200 ng/mL 的线性范围内各目标化合物均具有较好的线性关系, r^2 在 0.9962~0.9999 之间, 加标回收率在 71.0%~113.0%范围, 相对标准偏差为 0.49%~17.00%, 该结果表明本方法的准确度和精密度均能满足国家标准 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求, 具有较好的重现性和稳定性。

本研究采用空白基质加标的方法考察方法的定量下限, 在加标回收实验中, 将满足信噪比 ≥ 10 时的最小加标浓度定为该方法的定量限。经过加标实验得到的数据表明, 本方法中的所有目标化合物在 0.01 mg/kg 加标水平的信噪比(S/N)均大于 10, 因此本方法中 172 种目标化合物的定量限均为 0.01 mg/kg。

2.6 实际样品检测

本研究从广西各大超市购买 20 余种品牌的红糖产品, 并对这些红糖产品采用本研究建立的方法进行检测, 其检测结果均为未检出。说明目前广西市场上流通的红糖产品农药污染的风险低, 产品质量安全有一定的保障。

3 结 论

本研究建立了一种 GC-MS/MS 结合 QuEChERS 对红糖类产品农药残留高通量检测的方法, 一次进样可同时检测并分析红糖中 172 种农药残留。该方法具有较好的回收率、重现性及稳定性, 同时前处理简单, 大大提高了实验效率。更为重要的是, 该方法解决了红糖类产品农药残留项目检测无标准、无方法的难题, 适用并满足红糖中多种农药残留的检测, 对于保证红糖产品的质量具有重要作用, 可为蔗糖产业的生产及贸易互通提供切实可行的技术支持。

参考文献

- 董舒蕾, 张永成. 广西蔗糖业发展现状分析[J]. 现代农机, 2021(6): 27–29.
DONG SL, ZHANG YC. Analysis on the development status of sugar industry in Guangxi [J]. Modern Agricultural Machinery, 2021(6): 27–29.
- 唐亮东. 广西甘蔗制糖工业的绿色低碳发展: 现状、挑战与策略[J]. 甘蔗糖业, 2024, 53(3): 74–79.
TANG LD. Green and low-carbon development of sugarcane sugar industry in Guangxi: Current situation, challenges and strategies [J]. Sugarcane Sugar, 2024, 53(3): 74–79.
- 黄慧文, 李德伟, 梁菊菊, 等. 我国甘蔗用农药登记现状分析[J]. 农药, 2024, 63(3): 157–162.
HUANG HW, LI DW, LIANG JJ, *et al.* Analysis on the registration status of pesticides for sugarcane in China [J]. Agrochemicals, 2024, 63(3): 157–162.
- 余莘中, 周志红, 王东, 等. 中国甘蔗主要病虫害草害发生及登记农药分析[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(9): 15–18.
YU PZ, ZHOU ZH, WANG D, *et al.* Analysis of the occurrence and registration of pesticides of major diseases, insects and weeds in sugarcane in China [J]. Pesticide Science and Management, 2023, 44(9): 15–18.
- 方荣, 覃先武, 邓娟娟, 等. 国内外糖料农药残留限量标准对比分析[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(6): 253–265.
FANG R, QIN XW, DENG JJ, *et al.* Comparative analysis of pesticide residue limit standards for sugar at home and abroad [J]. China Food Additives, 2024, 35(6): 253–265.
- 李长成, 黄敏兴, 陈其钊, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱检测甘蔗中 15 种有机磷农药残留量的方法研究[J]. 甘蔗糖业, 2021, 50(6): 25–30.
LI CC, HUANG MX, CHEN QZ, *et al.* Study on QuEChERS-ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the detection of 15 organophosphorus pesticide residues in sugarcane [J]. Sugarcane Sugar, 2021, 50(6): 25–30.
- 曾秋霞, 黄敏兴, 郑冰仪, 等. 气相色谱-串联三重四极杆质谱法测定甘蔗中苯酰胺类农药残留[J]. 甘蔗糖业, 2022, 51(3): 44–49.
ZENG QX, HUANG MX, ZHENG BY, *et al.* Determination of benamide pesticide residues in sugarcane by gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Sugarcane Sugar, 2022, 51(3): 44–49.
- 郭新颖, 潘少聪, 孙华闽, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱法测定水果中克百威残留[J]. 医学动物防制, 2024, 40(6): 602–605.
GUO XY, PAN SC, SUN HM. *et al.* Determination of carbofuran residues in fruits by dispersive solid-phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Medical Animal Control, 2024, 40(6): 602–605.
- SECCIA S, ALBRIZIO S, MORELLI E, *et al.* Development and validation of a high-performance liquid chromatography diode array detector method to measure seven neonicotinoids in wheat [J]. Foods (Basel, Switzerland), 2024, 13(14): 1
- RATHNASEKARA RP, TIAN J, RUSTUM AM. Simultaneous determination of fipronil, permethrin, and their key related substances in a topical drug product by a single stability-indicating high-performance liquid chromatography method [J]. Journal of AOAC International, 2024, 107(4): 571–581.
- 黄红. 气相色谱法测定板栗中乐果和杀螟硫磷农药残留[J]. 食品安全导刊, 2024(1): 97–99, 103.
HUANG H. Determination of pesticide residues of dimethoate and fenitrothion in chestnut by gas chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2024(1): 97–99, 103.
- 闫晶晶. 基于气相色谱法测定番茄中农药残留试验[J]. 农业工程技术, 2024, 44(3): 31–32.
YAN JJ. Determination of pesticide residues in tomato based on gas chromatography [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2024, 44(3): 31–32.
- SOFI JA, DAR AA, JAN I, *et al.* Development and validation of gas chromatography with electron capture detection method using QuEChERS for pesticide residue determination in cucumber [J]. Biomedical Chromatography: BMC, 2023, 37(8): e5647.
- 雷美康, 彭芳, 陈瑶, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定薏米壳中多种农药残留[J]. 质量安全与检验检测, 2024, 34(1): 16–24.
LEI MK, PENG F, CHEN Y. *et al.* Simultaneous determination of multiple pesticide residues in citrus aurantium aurantium husk by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Quality Safety Inspection Testing, 2024, 34(1): 16–24
- LIANG Y, LEI C, WANG B, *et al.* Determination of 222 pesticide residues in olive oil by fully automatic QuEChERS pre-treatment instrument coupled with gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(4): 368–379.
- HUANG M, ZENG Q, YING X, *et al.* Improved analysis of 230 pesticide residues in three fermented soy products by using automated one-step accelerated solvent extraction coupled with GC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1723: 464906.

- [17] 田丽, 胡佳薇, 尹丹阳, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定黄芪中 42 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(7): 225-233.
TIAN L, HU JW, YIN DY, *et al.* Determination of 42 kinds of pesticide residues in *Astragalus membranaceus* by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(7): 225-233.
- [18] 梁佳, 刘芳芳, 陈文北, 等. LC-MS/MS 法同时测定穿心莲中 6 种农药残留量[J]. 特产研究, 2024, 46(2): 128-133, 140.
LIANG J, LIU FF, CHEN WB, *et al.* Simultaneous determination of 6 pesticide residues in and rographis paniculata by LC-MS/MSS [J]. Pecial Wild Economic Animal and Plant Research, 2024, 46(2): 128-133, 140.
- [19] ANTONIETTA CM, MARTINEZ MJA, HERNANDO MD, *et al.* Simultaneous analysis of pesticides and mycotoxins in primary processed foods: The case of bee pollen [J]. Heliyon, 2024, 10(13): e33512.
- [20] BUSTAMANTE CM, BRAVO N, RUIZ P, *et al.* Method optimization for a simultaneous determination of neonicotinoid, carbamate/thiocarbamate, triazole, organophosphate and pyrethroid pesticides and their metabolites in urine using UPLC-MS/MS [J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1730: 465054.
- [21] 杨黎, 蓝娜娜, 黄高武, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定八角中 222 种农药及其代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(19): 54-67.
YANG L, LAN YY, HUANG GW, *et al.* Determination of 222 kinds of pesticides and their metabolite residues in *Illicium verum* by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(19): 54-67.
- [22] 邢玮玮, 陈燕敏. 酶联免疫吸附分析法测定食品中有机磷农药残留[J]. 科技通报, 2018, 34(8): 50-53, 62.
XING WW, CHEN YM. Determination of organophosphorus pesticide residus in food by enzyme linked immunosorbent assay [J]. Bulletin of Science and Technology, 2018, 34(8): 50-53, 62.
- [23] LU N, ZHANG H, WANG Y, *et al.* Enzyme-linked immunoassay for simultaneous detection of methyl parathion and sibutramine in apple cider vinegar [J]. Analytical Methods: Advancing Methods and Applications, 2024, 16(25): 4060-4065.
- [24] XU B, WANG K, VASYLIEVA N, *et al.* Development of a nanobody-based ELISA for the detection of the insecticides cyantraniliprole and chlorantraniliprole in soil and the vegetable bok choy [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2021, 413(9): 2503-2511.
- [25] 崔雪妍. 韭菜中农药多残留胶体金免疫层析检测技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2023.
CUI XY. Study on immunochromatographic detection technology of colloidal gold with pesticide residue in leeks [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2023
- [26] 陈勇, 毛永琼, 薛雨琴, 等. 农药残留 QuEChERS 前处理方法研究进展及应用探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(9): 111-121.
CHEN Y, MAO YQ, XUE YQ, *et al.* Research progress and application of QuEChERS pretreatment method for pesticide residues [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15 (09): 111-121.
- [27] 张雪莲, 张耀海, 焦必宁. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测柑橘中 52 种农药多残留[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 152-155.
ZHANG XL, ZHANG YH, JIAO BN. Determination of 52 pesticide residues in citrus by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChER [J]. Food Science, 2013, 34(6): 152-155.
- [28] WANG S, WANG X, HE Q, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticides and metabolite residues in litchi and longan through high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with modified QuEChERS [J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2022, 27(17). DOI: 10.3390/molecules27175737
- [29] 张婷亭. 新疆干坚果品中农药多残留的前处理和 UPLC-MS/MS 分析方法的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2016.
ZHANG TT. Study on pretreatment and UPLC-MS/MS analysis method of pesticide residues in dried nuts in Xinjiang [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2016.
- [30] 司露露, 梁杨琳, 李湧, 等. QuEChERS-气相色谱串联质谱法快速测定供港蔬菜中 118 种农药残留[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(11): 2034-2043.
SI LL, LIANG YL, LI Y. *et al.* Determination of 118 pesticide residues in vegetables from Hong Kong's regulation by modified-QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(11): 2034-2043.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)