

# UPLC - MS/MS 法同时测定蔬菜中 11 种有机磷和 10 种新烟碱类杀虫剂

张艳, 曲良娇, 凌莉, 张彩虹

珠海市疾病预防控制中心理化检验所, 广东 珠海 519060

**摘要:**目的 建立同时测定蔬菜中 11 种有机磷和 10 种新烟碱类杀虫剂的超高效液相色谱 - 串联质谱法 (UPLC - MS/MS)。方法 样品用乙腈提取, 经无水硫酸镁、PSA 和  $C_{18}$  净化, 采用 HSS T3 色谱柱分离。在正离子多反应监测模式下检测, 基质匹配标准曲线外标法定量。结果 21 种杀虫剂在 0.50 ~ 100 ng/ml 范围内相关系数大于 0.999。21 种杀虫剂的平均回收率为 76.0% ~ 119.3%, 相对标准偏差小于 10%, 方法检出限为 0.02 ~ 1.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 0.06 ~ 5.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对从市场采集的 76 份蔬菜进行检测, 在 26 份蔬菜中检出了 9 种目标组分, 浓度在 0.012 ~ 3.16 mg/kg 之间。结论 该方法简便、灵敏、准确, 适用于蔬菜中有机磷和新烟碱类杀虫剂的检测。

**关键词:**有机磷; 新烟碱类杀虫剂; 蔬菜; QuEChERS; UPLC - MS/MS

中图分类号: R115 文献标志码: A 文章编号: 1003 - 8507(2024)04 - 722 - 06

DOI: 10.20043/j.cnki.MPM.202303362

## Simultaneous determination of eleven organophosphorus and ten neonicotinoid pesticide in vegetables by UPLC - MS/MS

ZHANG Yan, QU Liang - jiao, LING Li, ZHANG Cai - hong

Department of Physical and chemical Test, Zhuhai Center for Disease Control and Prevention, Zhuhai, Guangdong 519060, China

**Abstract: Objective** To develop an ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UPLC - MS/MS) method for the determination of eleven organophosphorus and ten neonicotinoid pesticides in vegetables. **Methods** Pesticides in sample were extracted with acetonitrile, cleaned up using a sorbent mixture of magnesium sulfate anhydrous, PSA and  $C_{18}$ . The separation was performed on a HSS T3 column. Detection was operated on multiple reaction monitoring scan under positive electrospray ionization. Matrix - matched external standard calibration curves were used for quantification. **Results** The linear range of calibration curves ranged from 0.50 - 100 ng/ml. Good linearities ( $r > 0.999$ ) were obtained for all 21 pesticides. The average recoveries were 76.0% - 119.3% with RSD  $< 10\%$  for all the analytes. The limits of detection and quantification were 0.02 - 1.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.06 - 5.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. This method was applied to analyze 76 vegetable samples from market. Nine target pesticides were detected in 26 samples, with a contents of 0.012 - 3.16 mg/kg. **Conclusion** This method is simple, sensitive, and accurate, and it is suitable for the determination of organophosphorus and neonicotinoid pesticide residues in vegetables.

**Keywords:** Organophosphorus; Neonicotinoid pesticide; Vegetables; QuEChERS; UPLC - MS/MS

有机磷杀虫剂多数属高毒或中等毒类, 能抑制机体内的乙酰胆碱酯酶活性, 从而产生神经毒性<sup>[1]</sup>, 是引起急性中毒和致死的主要农药。新烟碱类杀虫剂是神经兴奋类物质, 通过作用于烟碱型乙酰胆碱受体引起神经元兴奋, 对昆虫具有选择毒性, 是近年来发展最快的一类新型高效低毒杀虫剂, 已成为高毒农药

的最佳替代品之一<sup>[2]</sup>。尽管农药在促进农业增产增收中起了关键作用, 但由于不合理使用导致的土壤污染、水体污染、食品安全等问题, 严重影响了环境生态平衡、危害人类的身体健康<sup>[3-4]</sup>。农药残留是食品安全的重要指标, 蔬菜作为居民每天餐桌上的必需品, 确保其农药残留安全是关乎民生的重大问题。因此, 农药多残留检测技术的开发尤为重要。

蔬菜样品基质复杂多样, 农药残留痕量存在, 样品前处理是农残检测的重点和难点。近年来 QuEChERS<sup>[5-6]</sup> 技术在食品农药分析领域备受关注。该方法具有回收率高、测定结果准确、样品通量高, 试

基金项目: 珠海市社会发展领域科技计划项目(2220004000115)

作者简介: 张艳(1982—), 女, 博士, 主任技师, 研究方向: 食品与环境理化检验

通信作者: 张彩虹, E-mail: 458701259@qq.com

剂用量少、应用范围宽、以及操作简易的特点,使得该方法成为农药多残留分析的首选方法之一<sup>[7-8]</sup>。目前,对于食品中有机磷和烟碱类杀虫剂的检测,一般分两类进行测定,检测有机磷最常用的方法是气相色谱-火焰光度检测法<sup>[9-10]</sup>和气相色谱-质谱联用法<sup>[8, 11-14]</sup>,而烟碱类杀虫剂一般采用液相色谱-质谱联用法<sup>[15-18]</sup>测定。同时测定两类杀虫剂的研究较少。本文基于 QuEChERS 技术,通过优化前处理步骤和分析条件,建立了测定蔬菜中有机磷和新烟碱类杀虫剂残留的 UPLC-MS/MS 方法,并对从市场采集的 76 份蔬菜样品中农药残留进行了定性和定量分析。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** I-Class-Xevo TQ-S 超高效液相色谱三重四级杆串联质谱联用系统(Waters, 美国);3-30K 离心机(Sigma, 德国);Vortex Genius 3 涡漩混合器(IKA, 德国);电子天平(梅特勒-托利多, 瑞士);Milli-Q Advantage A10 超纯水机(Millipore, 美国)。

11 种有机磷和 10 种新烟碱类杀虫剂见表 1,除环虫啉和啶虫啉的标准品为固体外,其余 19 种杀虫剂标准溶液浓度均为 100  $\mu\text{g/ml}$ ,购自上海安谱实验科技有限公司。乙腈和甲酸为色谱纯、乙酸铵为分析纯,购自德国 Merck 公司;无水硫酸钠、无水硫酸镁、氯化钠为分析纯,购自中国广州化学试剂厂;PSA (40~63  $\mu\text{m}$ )和  $\text{C}_{18}$  (40~63  $\mu\text{m}$ )购自上海安谱实验科技有限公司。

### 1.2 方法

**1.2.1 样品前处理** 样品取可食部分,切碎并充分混匀,储于聚乙烯瓶中于  $-18^\circ\text{C}$  及以下温度保存备用。准确称取均质样品 5 g 于离心管中,加入 10 ml 乙腈和 1 颗陶瓷均质子,涡旋 1 min,加入 1 g 氯化钠、4 g 无水硫酸钠,涡旋振荡 1 min,10 397 g 离心 5 min,

转移 1 ml 上清液至装有 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 和 50 mg  $\text{C}_{18}$  的净化管中,旋涡 1 min,10 397 g 离心 5 min,吸取 0.50 ml 上清液,加 0.50 ml 水,混匀后过微孔滤膜。

**1.2.2 标准曲线** 准确称取环虫啉和啶虫啉标准 10 mg,乙腈溶解并定容至 10 ml,得到 1.0  $\text{mg/ml}$  的单标储备液。分别吸取一定量的 21 种杀虫剂单标溶液,乙腈稀释后配成浓度为 5.0  $\mu\text{g/ml}$  的混和标准溶液,再用乙腈逐级稀释得到 1.0  $\mu\text{g/ml}$  和 0.1  $\mu\text{g/ml}$  的混合标准中间液。取空白样品按照 1.2.1 处理,得到溶剂为 1:1(v/v)乙腈-水的空白基质溶液。于 8 个进样瓶中分别加入 0.1  $\mu\text{g/ml}$  的中间液 5、10、25  $\mu\text{l}$ ; 1.0  $\mu\text{g/ml}$  的中间液 5、10、20  $\mu\text{l}$ ; 5.0  $\mu\text{g/ml}$  的混合标准溶液 10、20  $\mu\text{l}$ ,补加乙腈至 25  $\mu\text{l}$ ,再分别加入空白基质溶液 975  $\mu\text{l}$ ,得到浓度为 0.50、1.00、2.50、5.00、10.0、20.0、50.0、100  $\text{ng/ml}$  的基质匹配标准系列,待测。

**1.2.3 色谱条件** 色谱柱为 Acquity UPLC HSS T3 柱,2.1 mm  $\times$  100 mm,1.8  $\mu\text{m}$ 。流动相为乙腈和 5 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸溶液。洗脱程序:0~0.5 min,5% 乙腈;0.5~3.0 min,5%~40% 乙腈;3.0~7.0 min,40%~95% 乙腈;保持 1.0 min 后回到初始比例。流速 0.3  $\text{ml/min}$ ,柱温  $35^\circ\text{C}$ ,进样量 2  $\mu\text{l}$ 。

**1.2.4 质谱条件** 电喷雾离子源;正离子模式;多反应监测模式;离子源温度  $150^\circ\text{C}$ ;毛细管电压 2.0 kV;脱溶剂气的温度  $450^\circ\text{C}$ 、流速 900 L/h。

## 2 结果

**2.1 质谱条件优化** 配制 0.1  $\mu\text{g/ml}$  的杀虫剂混合溶液,采用流动注射的方式,分别对各目标组分进行母离子和子离子扫描,优化各质谱参数,使目标物的响应达到最优。21 种杀虫剂的母离子、定量离子、定性离子等质谱参数见表 1。

表 1 21 种杀虫剂的 UPLC-MS/MS 参数  
Table 1 UPLC-MS/MS parameters for 21 pesticides

分析物	保留时间 (min)	母离子 ( $m/z$ )	子离子 ( $m/z$ )	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
甲胺磷	1.66	142.0	94.1 <sup>a</sup> , 125.1	15	13, 13
乙酰甲胺磷	1.86	184.0	125.1, 143.1 <sup>a</sup>	5	14, 6
氧化乐果	2.02	214.0	109.1, 183.1 <sup>a</sup>	10	26, 10
乐果	3.67	229.9	125.1 <sup>a</sup> , 199.0	10	20, 9
水胺硫磷	5.70	230.9	109.1, 121.1 <sup>a</sup>	20	27, 18
灭线磷	6.20	243.0	97.0, 131.0 <sup>a</sup>	21	30, 21
甲拌磷	7.13	261.1	47.0, 75.1 <sup>a</sup>	20	28, 12
甲拌磷亚砷	5.00	277.0	153.1, 199.1 <sup>a</sup>	12	14, 9
甲拌磷砷	5.70	292.9	143.1, 171.1 <sup>a</sup>	10	17, 10
三唑磷	6.37	314.0	119.1, 162.1 <sup>a</sup>	10	33, 18
毒死蜱	7.73	349.8	97.1 <sup>a</sup> , 198.0	10	28, 19

(续表)

分析物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
呋虫胺	2.27	203.1	129.1 <sup>a</sup> , 157.2	11	12,8
烯啶虫胺	2.66	271.1	126.1, 225.2 <sup>a</sup>	11	29,11
噻虫嗪	3.05	292.0	181.1, 211.1 <sup>a</sup>	11	23,12
环氧虫啉	3.04	323.0	126.0 <sup>a</sup> , 277.1	11	36,14
噻虫胺	3.40	250.0	132.0, 169.1 <sup>a</sup>	25	16,13
吡虫啉	3.55	256.1	175.1, 209.1 <sup>a</sup>	25	19,15
氯噻啉	3.69	262.0	122.1, 181.1 <sup>a</sup>	25	28,14
啉虫脒	3.72	223.1	56.2 <sup>a</sup> , 126.0	11	15,19
噻虫啉	4.16	253.0	90.1, 126.1 <sup>a</sup>	11	37,21
啉虫啉 <sup>b</sup>	4.18, 4.39	367.0	263.1 <sup>a</sup> , 321.2	11	16, 13

注:a 为定量离子;b 啉虫啉在本文检测条件下有 2 个色谱峰,分别为其对映异构体。

**2.2 色谱条件优化** 比较 21 种杀虫剂在 BEH C<sub>18</sub> 和 HSS T3 两种常用色谱柱上的分离效果。甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果以及呋虫胺在 T3 柱上的峰型明显优于在 C<sub>18</sub> 柱上的表现,其它 17 种目标组分的质谱响应和色谱峰型在两种色谱柱上无显著差异,因此本法选用 HSS T3 柱。

比较 21 种杀虫剂在不同流动相中的分离效果,包括乙腈和甲醇两种有机相,水、0.1% 甲酸水溶液、5 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸三种水相。结果显示,大多数目标组分在乙腈作为有机相时的分离效果要明显优于在甲醇中的表现,啉虫啉表现最为明显;水相为 5 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸时,各目标组分的质谱响应和峰型最优,乙酰甲胺磷在该流动相下的响应显著增强。因此本试验选用的流动相为乙腈和 5 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸溶液。

图 1 为优化的色谱条件下,菜心中 21 种杀虫剂的添加水平为 0.04 mg/kg 的总离子流图,各组分的保留时间见表 1。

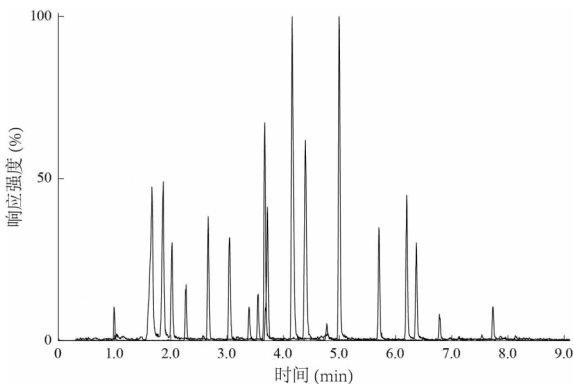


图 1 菜心中 21 种农药的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 21 pesticides in brassica parachinensis

**2.3 样品提取的优化** 菜心样品采用 10 ml 乙腈提取,陶瓷均质子辅助均质,1 g 氯化钠作为盐析剂。试

验比较了无水硫酸钠和无水硫酸镁两种常用脱水盐对目标组分提取效率的影响,结果如图 2 所示:在 4 g 无水硫酸钠作用下,21 种目标组分的回收率为 92.4% ~ 114.8%;而在 4 g 无水硫酸镁作用下,21 种目标组分的回收率为 65.2% ~ 112.0%,其中甲胺磷、烯啶虫胺、环氧虫啉和啉虫啉 4 个组分的回收率低于 75.0%。故选用无水硫酸钠作为脱水盐。同时考察了常用缓冲盐如柠檬酸钠和柠檬酸二钠盐对提取效率的影响,结果表明,加入缓冲盐对目标组分的提取效率影响不明显。

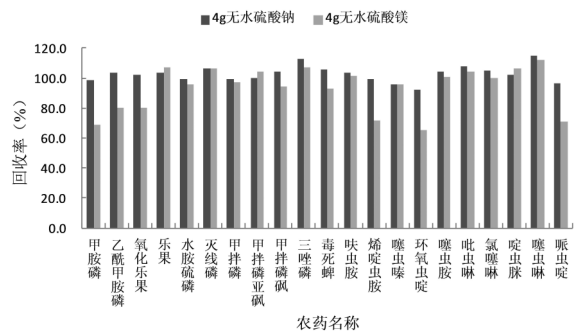


图 2 不同脱水剂对 21 种杀虫剂的回收率

Fig. 2 The effects of dehydrating agents on recoveries of 21 pesticides

**2.4 样品净化的优化** 无水硫酸镁、PSA、C<sub>18</sub> 和 GCB 是 QuEChERS 方法中常用的吸附剂,为达到净化效果,一般采用一种或多种吸附剂联合使用。试验比较了以下四种常用吸附剂组合的净化效果:A. 150 mg 无水硫酸镁和 25 mg PSA;B. 150 mg 无水硫酸镁和 50 mg PSA;C. 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 和 50 mg C<sub>18</sub>;D. 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA、50 mg C<sub>18</sub> 和 5.0 mg GCB。21 种目标组分 A、B、C 和 D 的回收率分别为 87.2% ~ 117.5%、79.3% ~ 109.6%、75.2% ~ 111.7% 和 55.3% ~ 113.5%,灭线磷和烯啶虫胺的回收率相对较低。虽然 A 的回收率最高,但考虑到样

品净化效果对色谱柱及仪器的影响,选用 C 组合为净化剂。

**2.5 溶剂效应的比较** 考察了 21 种杀虫剂在乙腈和乙腈-水(1:1, v/v)中的溶剂效应,结果表明甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果在乙腈中的峰型较差,而所有目标组分在乙腈-水(1:1, v/v)中可获得满意的峰型和响应,因此本法选用乙腈-水(1:1, v/v)作为溶剂。

**2.6 样品基质效应** 考察了目标组分在菜心、青瓜、茄子、菜豆、姜 5 种常见蔬菜中的基质效应。取空白基质样品按本法处理,得到的提取物作为空白基质溶液,分别配制基质匹配工作曲线。基质效应的评价方法为:基质效应 = 基质匹配校准曲线斜率/溶剂配制标准曲线斜率。21 种杀虫剂在菜心、青瓜、茄子、菜豆、姜中的基质效应分别为:0.79 ~ 1.04、0.78 ~ 1.19、0.80 ~ 1.24、0.76 ~ 1.17、0.61 ~ 1.15,均表现为弱或者中等强度的基质效应,其中以毒死蜱(0.61)和甲拌磷(0.68)在姜中的基质效应最为明显。为降

低基质效应带来的影响,采用基质溶液配制标准曲线。

**2.7 方法的线性范围、检出限及定量限** 对以菜心、青瓜、茄子、菜豆、姜为基质配制的标准系列溶液分别进样测定。保留时间和离子丰度比定性,外标法定量,以目标组分的定量离子峰面积对其浓度作图,得到标准曲线。结果表明,21 种杀虫剂在 0.50 ~ 100 ng/ml 范围内线性相关系数均大于 0.999。在基质空白中添加低浓度标准溶液进样测定,以定量离子信噪比 3 和 10 分别计算检出限和定量限。21 种目标组分在 5 种基质中的检出限为 0.02 ~ 1.7 μg/kg,定量限为 0.06 ~ 5.7 μg/kg。

**2.8 加标回收率与精密度** 在菜心、青瓜、茄子、菜豆、姜 5 种基质中分别添加 0.01、0.04、0.16 mg/kg 的 21 种农药混合标准,按照本法处理,平行测定 6 次。目标组分的回收率在 76.0% ~ 119.3% 之间,RSD 在 0.4% ~ 9.8% 之间,结果见表 2,回收率和稳定性良好,可满足农药残留检测的要求。

表 2 不同基质中的平均加标回收率及精密度 (n=6)  
Table 2 Mean recoveries and RSDs in different matrices (n=6)

分析物	回收率 <sup>a</sup> (%)	RSD <sup>a</sup> (%)	回收率 <sup>b</sup> (%)	RSD <sup>b</sup> (%)	回收率 <sup>c</sup> (%)	RSD <sup>c</sup> (%)
甲胺磷	94.5 ~ 97.1	1.1 ~ 3.4	100.3 ~ 107.7	2.4 ~ 3.8	90.5 ~ 95.5	3.0 ~ 3.5
乙酰甲胺磷	79.0 ~ 86.6	4.3 ~ 5.7	93.1 ~ 97.8	3.4 ~ 7.3	82.3 ~ 83.0	4.4 ~ 7.2
氧化乐果	105.9 ~ 115.5	0.9 ~ 4.3	101.6 ~ 104.1	2.2 ~ 4.4	105.1 ~ 117.0	4.4 ~ 5.8
乐果	105.2 ~ 110.0	1.1 ~ 3.6	99.9 ~ 104.2	3.0 ~ 4.3	103.1 ~ 113.0	0.5 ~ 1.8
水胺硫磷	111.7 ~ 114.0	2.0 ~ 5.4	102.6 ~ 109.0	4.1 ~ 5.8	107.0 ~ 113.0	3.4 ~ 9.2
灭线磷	102.0 ~ 116.0	1.7 ~ 4.9	100.8 ~ 110.7	2.2 ~ 3.7	95.2 ~ 114.0	1.6 ~ 4.5
甲拌磷	80.5 ~ 96.0	5.9 ~ 8.3	100.3 ~ 104.8	5.7 ~ 8.6	85.0 ~ 87.2	4.5 ~ 5.4
甲拌磷砒	103.1 ~ 115.0	0.8 ~ 5.9	97.5 ~ 104.5	2.0 ~ 2.6	107.4 ~ 119.3	2.8 ~ 4.2
甲拌磷亚砒	94.0 ~ 110.2	3.4 ~ 7.4	80.1 ~ 105.1	4.2 ~ 6.5	92.0 ~ 106.5	3.1 ~ 7.1
三唑磷	113.5 ~ 115.0	5.9 ~ 8.1	85.5 ~ 101.2	2.0 ~ 9.4	106.3 ~ 112.8	2.7 ~ 8.0
毒死蜱	84.5 ~ 103.0	4.8 ~ 5.0	94.5 ~ 111.8	3.6 ~ 7.9	86.0 ~ 103.0	5.1 ~ 8.9
呋虫胺	98.0 ~ 114.0	0.8 ~ 4.5	88.9 ~ 104.7	3.0 ~ 8.5	106.4 ~ 111.0	1.0 ~ 3.5
啶虫脒	90.5 ~ 99.0	1.9 ~ 9.7	101.8 ~ 105.1	2.3 ~ 4.7	103.5 ~ 106.0	2.2 ~ 4.9
噻虫胺	101.3 ~ 111.0	2.8 ~ 6.8	98.1 ~ 104.3	1.4 ~ 4.8	109.6 ~ 115.0	2.2 ~ 8.2
噻虫啉	77.5 ~ 100.0	1.6 ~ 5.7	101.9 ~ 103.4	3.3 ~ 6.5	88.1 ~ 112.0	4.7 ~ 6.6
吡虫啉	96.0 ~ 108.0	3.2 ~ 6.8	100.5 ~ 104.9	4.0 ~ 9.8	101.0 ~ 116.0	3.9 ~ 7.4
氯噻啉	103.0 ~ 114.0	2.5 ~ 5.4	93.2 ~ 102.7	2.0 ~ 4.5	112.0 ~ 113.0	3.0 ~ 9.3
烯啶虫胺	103.8 ~ 112.0	0.9 ~ 5.1	89.9 ~ 106.6	2.6 ~ 6.5	107.5 ~ 110.0	4.7 ~ 4.9
噻虫嗪	103.0 ~ 113.0	2.1 ~ 4.9	91.1 ~ 106.2	2.9 ~ 4.4	109.5 ~ 111.0	3.1 ~ 8.0
环氧虫啉	106.8 ~ 114.0	3.1 ~ 5.6	98.3 ~ 106.9	3.4 ~ 5.7	108.0 ~ 115.0	2.4 ~ 3.3
啶虫啉	90.3 ~ 111.0	1.4 ~ 3.5	104.0 ~ 105.5	2.1 ~ 2.8	99.3 ~ 111.0	1.4 ~ 3.7
分析物	回收率 <sup>d</sup> (%)	RSD <sup>d</sup> (%)	回收率 <sup>e</sup> (%)	RSD <sup>e</sup> (%)		
甲胺磷	86.7 ~ 93.0	2.3 ~ 6.7	88.6 ~ 96.0	1.3 ~ 4.8		
乙酰甲胺磷	80.0 ~ 83.0	3.1 ~ 5.0	76.0 ~ 80.3	3.2 ~ 7.4		
氧化乐果	96.4 ~ 117.0	1.7 ~ 4.3	100.0 ~ 106.0	1.9 ~ 4.9		
乐果	95.3 ~ 106.0	2.6 ~ 4.9	94.4 ~ 104.0	0.6 ~ 7.0		
水胺硫磷	97.9 ~ 116.0	0.4 ~ 6.1	112.5 ~ 118.0	2.0 ~ 8.4		
灭线磷	90.7 ~ 113.0	3.4 ~ 6.0	91.8 ~ 108.0	2.2 ~ 3.2		
甲拌磷	78.8 ~ 99.0	2.8 ~ 8.3	84.0 ~ 90.1	3.1 ~ 7.4		
甲拌磷砒	98.5 ~ 118.0	2.0 ~ 5.1	94.2 ~ 110.0	1.2 ~ 6.3		
甲拌磷亚砒	93.0 ~ 102.3	5.7 ~ 7.4	97.5 ~ 99.6	5.6 ~ 8.3		
三唑磷	97.2 ~ 112.0	3.5 ~ 5.0	113.8 ~ 117.3	3.7 ~ 5.3		

(续表)

分析物	回收率 <sup>d</sup> (%)	RSD <sup>d</sup> (%)	回收率 <sup>e</sup> (%)	RSD <sup>e</sup> (%)
毒死蜱	83.1 ~ 109.0	5.5 ~ 9.2	79.0 ~ 93.0	1.8 ~ 4.8
呋虫胺	103.8 ~ 110.0	4.2 ~ 4.7	108.3 ~ 118.0	0.8 ~ 4.4
啶虫脒	79.5 ~ 108.0	1.8 ~ 5.2	90.0 ~ 102.0	2.2 ~ 4.8
噻虫胺	82.9 ~ 104.0	5.6 ~ 7.8	93.0 ~ 109.5	2.9 ~ 8.9
噻虫啉	78.8 ~ 107.0	1.3 ~ 5.1	84.3 ~ 112.0	3.6 ~ 7.7
吡虫啉	100.8 ~ 113.0	3.3 ~ 6.4	92.0 ~ 116.0	0.7 ~ 6.2
氯噻啉	94.8 ~ 109.0	2.5 ~ 6.3	106.3 ~ 118.0	3.1 ~ 4.4
烯啶虫胺	97.8 ~ 114.0	0.8 ~ 9.3	105.8 ~ 116.0	3.2 ~ 7.1
噻虫嗪	95.4 ~ 107.5	2.7 ~ 6.4	97.5 ~ 111.0	2.6 ~ 5.4
环氧虫啉	95.8 ~ 118.0	2.0 ~ 4.4	105.6 ~ 111.0	3.0 ~ 3.5
啶虫啉	93.1 ~ 110.0	1.4 ~ 4.7	84.0 ~ 99.0	2.0 ~ 3.8

注:a 代表菜心,b 代表青瓜,c 代表茄子,d 代表菜豆,e 代表姜。

**2.9 样品测定** 对从市场采集的 76 份蔬菜进行测定,检出 9 种目标组分,检出率为 1.3% ~ 15.8%,其中噻虫胺 15.8%、噻虫嗪 11.8%、吡虫啉 7.9%、呋虫胺 6.6%、烯啶虫胺 6.6%、啶虫脒 6.6%、氯噻啉 2.6%、毒死蜱 2.6%、环氧虫啉 1.3%。76 份样品中,26 份样品检出了目标组分,样品检出率 34.2%;其中 1 份样品检出了毒死蜱和 4 种新烟碱类组分;4 份样品检出了 3 种烟碱类组分;9 份样品检出了 2 种烟碱类组分;11 份样品检出 1 种新烟碱类组分;1 份样品检出毒死蜱;检出目标组分的含量在 0.012 ~ 3.16 mg/kg 之间,其中 7 份样品的 9 种杀虫剂残留量超出了国家规定的最高残留限量标准。

### 3 讨论

实验表明,在流动相中加入甲酸可以提高有机磷和新烟碱类杀虫剂的离子化效率,增强质谱响应,乙酸铵的加入能抑制拖尾,改善色谱峰型。

乙腈是农药多残留分析的优选提取剂,因其通用性强,对大多数农药具有很好的溶解度,且能与水互溶,易于盐析,共萃取的干扰物少,无需溶剂转换即可直接上液质联用仪检测。萃取过程中加入脱水盐可减少有机相中水的含量,促进目标组分更好地溶入乙腈。对于本文测定的 21 种目标组分,在无水硫酸钠脱水下的回收率结果明显优于在无水硫酸镁作用下的结果,原因在于无水硫酸镁遇水放热,导致热不稳定组分发生降解,影响了回收效率。加入陶瓷均质子可以有效破碎样品基质和盐的结块,使混匀效果更好。

吸附剂种类和用量是影响净化效果的关键因素。无水硫酸镁用于去除萃取液中残留的水分;PSA 用于吸附糖类、脂肪酸、色素等极性干扰物; $C_{18}$ 用于吸附脂类等非极性物质;GCB 对色素的去除效果明显,但能吸附平面结构的分子。在本实验中,GCB 对灭线磷和部分烟碱类杀虫剂表现出了较强的吸附作用,不宜

作为净化剂;另外,目标组分的回收率随着净化剂种类和用量的增加呈下降趋势,净化剂在吸附杂质的同时,也造成了目标组分的损失。考虑到样品净化效果对仪器维护的影响,在回收率满足检测要求的前提下,本试验在净化步骤中选用了 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 和 50 mg  $C_{18}$  吸附杂质。

液质分析中,样品基质易和目标组分产生电离竞争,导致目标物的质谱信号减弱或增强,进而影响到检测结果的准确度。从菜心、青瓜、茄子、菜豆、姜 5 种常见蔬菜的基质效应考察结果来看,各基质对目标组分均有一定程度的基质增强或基质抑制,且同一基质对不同组分的基质效应有较大差异,以姜中毒死蜱和甲拌磷的基质抑制作用最为显著。定量时一般可采用同位素内标法或基质匹配标准曲线来校正基质效应,由于内标物质难于获取且价格昂贵,本实验采用了基质匹配标准曲线定量。蔬菜品种繁多,对每种蔬菜一一配制基质曲线不切实际,可按照样品分类挑选代表性的基质空白来配制基质曲线。

本文采用 QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 法同时测定了蔬菜中 11 种有机磷和 10 种新烟碱类杀虫剂。该方法操作简便,准确性好,灵敏度高,适用于蔬菜中有机磷和新烟碱类杀虫剂的同时定性定量分析,为蔬菜的农药残留监测提供了技术参考。

**利益冲突声明** 本研究不存在任何利益冲突

### 参考文献

- [1] 李克新,刘艳芹,刘玉龙,等.有机磷化合物的胆碱酯酶动力学研究进展[J].中国药理学与毒理学杂志,2021,35(12):949-961.  
Li KX, Liu YQ, Liu YL, et al. Advances in kinetics of organophosphorus compounds towards cholinesterase[J]. Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology, 2021, 35(12): 949-961.
- [2] 韩明慧,方虹霁,王园平,等.新烟碱类农药污染和人体暴露及有害效应研究[J].上海预防医学,2021,33(6):534-543.  
Han MH, Fang HJ, Wang YP, et al. Pollution, human exposure

- and harmful effects of neonicotinoid pesticides [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2021, 33(6): 534-543.
- [3] 赵莹,王玮,乔海鸥,等. 2019-2021 年陕西省市售蔬菜中农药残留状况调查及膳食摄入风险评估[J]. 现代预防医学, 2022, 49(21):3913-3917, 3950.  
Zhao Y, Wang W, Qiao HO, et al. Pesticide residues in commercially available vegetables and risk assessment of dietary intake, Shaanxi, 2019-2021 [J]. Modern Preventive Medicine, 2022, 49(21): 3913-3917, 3950.
- [4] Tang FHM, Lenzen M, Mcbratney A, et al. Risk of pesticide pollution at the global scale [J]. Nature Geoscience, 2021, 14(4): 206-210.
- [5] Perestrelo R, Silva P, Porto-Figueira P, et al. QuEChERS - fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1070: 1-28.
- [6] Santana-Mayor Á, Socas-Rodríguez B, Herrera-Herrera AV, et al. Current trends in QuEChERS method. A versatile procedure for food, environmental and biological analysis [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 116: 214-235.
- [7] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 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 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.  
National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. GB 23200.113-2018 National food safety standard. Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin. Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [8] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 23200.121-2021 食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.  
National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. GB 23200.121-2021 National food safety standard. Determination of 331 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [9] 常波, 王艳萍, 杨帆, 等. 气相色谱法同时测定果蔬中常见有机磷农药残留量 [J]. 化学研究与应用, 2021, 33(8): 1626-1632.  
Chang B, Wang YP, Yang F, et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography [J]. Chemical Research and Application, 2021, 33(8): 1626-1632.
- [10] 李婷婷, 王蓉, 任兴权, 等. 气相色谱法同时测定小麦胚片中 26 种有机磷农药残留 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 307-315.  
Li TT, Wang R, Ren XQ, et al. Determination of 26 kinds of organophosphorus pesticide residues in wheat germ by gas chromatography method simultaneously [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 307-315.
- [11] Wondimu KT, Geletu AK. Residue analysis of selected organophosphorus and organochlorine pesticides in commercial tomato fruits by gas chromatography mass spectrometry [J]. Heliyon, 2023, 9(3): e14121.
- [12] 封利会, 王硕, 刘焯, 等. 分散固相萃取-气相色谱串联质谱法测定菊花茶中的 56 种农药残留 [J]. 现代预防医学, 2021, 48(8): 1457-1461, 1467.  
Feng LH, Wang S, Liu Y, et al. Determination of 56 pesticide residues in chrysanthemum tea by dispersive solid-phase extraction and GC-MS/MS [J]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48(8): 1457-1461, 1467.
- [13] 韩世明, 李志, 王月霞, 等. 基于 QuEChERS-GC-MS/MS 法同时测定猕猴桃中 15 种有机磷农药残留 [J]. 中国酿造, 2022, 41(5): 223-228.  
Han SM, Li Z, Wang YX, et al. Simultaneous determination of 15 kinds of organophosphorus pesticides residues in kiwifruit based on QuEChERS-GC-MS/MS [J]. China Brewing, 2022, 41(5): 223-228.
- [14] 陈华. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 测定辛辣蔬菜中 18 种有机磷农药 [J]. 福建农业科技, 2022, 53(10): 66-72.  
Chen H. Determination of 18 kinds of organophosphorus pesticides in pungent vegetables by QuEChERS combined with GC-MS/MS [J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 2022, 53(10): 66-72.
- [15] 吴洁珊, 倪清泉, 徐日文, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中 7 种新烟碱类农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4622-4627.  
Wu JS, Ni QQ, Xu RW, et al. Determination of 7 kinds of neonicotinoid pesticide residues in pericarpium citri reticulatae by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(11): 4622-4627.
- [16] 陈慧斐, 阳曦, 刘玮, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞干果中新烟碱类农药残留 [J]. 食品安全导刊, 2022, (28): 62-64.  
Chen HF, Yang X, Liu W, et al. Simultaneous determination of neonicotinoid pesticide residues in dried lycium by QuEChERS-liquid Chromatography-Tandem mass spectrometry [J]. China Food Safety Magazine, 2022, (28): 62-64.
- [17] Yang BX, Ma W, Wang S, et al. Determination of eight neonicotinoid insecticides in Chinese cabbage using a modified QuEChERS method combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132935.
- [18] Yang BX, Wang S, Ma W, et al. Simultaneous determination of neonicotinoid and carbamate pesticides in Freeze-Dried cabbage by modified QuEChERS and Ultra-Performance liquid Chromatography-Tandem mass spectrometry [J]. FOODS, 2023, 12(4): 699.