

QuEChERS—超高效液相色谱—串联质谱法 测定葡萄中 388 种农药残留

兰 岚,周 恒,李雯婷,袁佳佳,苗 水,陈 铭,季 申*

(上海市食品药品检验所,上海 201203)

摘 要:目的:建立了同时测定葡萄中 388 种农药残留量的方法。方法:样品经 1% 冰醋酸乙腈振荡提取后,加入无水醋酸钠、无水硫酸镁,提取液经 300 mg 硅胶、300 mg C₁₈、600 mg N-丙基乙二胺(PSA)和 900 mg 无水硫酸镁分散固相萃取吸附剂净化,上清液经氮吹浓缩,以乙腈-0.1 mol/L 乙酸铵溶液(1:1)溶解进样,采用超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)测定,分析物均采用电喷雾离子源,正离子扫描,多反应监测(MRM)模式,基质匹配内标法定量。结果:388 种农药在 0.005~0.4 mg/L 浓度范围内线性关系良好,相关系数(*r*)在 0.99 以上,方法检出限均为 0.005 mg/kg,3 个加标水平的回收率为 60%~120%,相对标准偏差均小于 20% (*n* = 7)。结论:该方法可同时测定 388 种农药残留,耗时较短,灵敏度高,分析物出峰均匀稳定,适用于葡萄中多农药残留的日常检测。

关键词:葡萄, QuEChERS, 超高效液相色谱-串联质谱, 农药残留

Determination of 388 Kinds of Pesticide Residues in Grape by QuEChERS/UPLC-MS/MS

LAN Lan, ZHOU Heng, LI Wen-ting, YUAN Jia-jia, MIAO Shui, CHEN Ming, JI Shen*

(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

Abstract: Objective: A method for simultaneous determination of 388 kinds of pesticide residues in grapes was established. Method: The tested sample was extracted with 1% glacial acetic acid acetonitrile. A mixture of anhydrous magnesium sulfate and anhydrous sodium acetate was added, and then purified with 300 mg silica gel, 300 mg C₁₈, 600 mg N-propyl ethylenediamine (PSA), and 900 mg anhydrous magnesium sulfate. The supernatant was concentrated under nitrogen. The analytes were dissolved in acetonitrile-0.1 mol/L ammonium acetate solution (1:1) and analyzed by UPLC-MS/MS with positive ion mode of electrospray ionization (ESI) under multiple reaction mode (MRM). Matrix matching internal standard method was used for the quantitative analysis. Results: The linearity was satisfied with the correlation coefficients more than 0.99. The recoveries of three spiked levels were 60%~120% with the standard deviations (RSD) less than 20% (*n* = 7). The limits of detection (LOD) were 0.005 mg/kg. Conclusion: This sensitive, reliable and accurate method can be applied for the determination of 388 kinds of pesticide residues in grape and is suitable for the multi-pesticide residues in the routine analysis.

Key words: grape; QuEChERS; UPLC-MS/MS; multi-pesticide residues

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)21-0256-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.21.042

引文格式: 兰岚,周恒,李雯婷,等. QuEChERS—超高效液相色谱—串联质谱法测定葡萄中 388 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2019, 40(21): 256-261, 267.

随着农药种类的扩增,使用范围的日益扩大,水果蔬菜等农产品在种植和保存过程中常常受到农药污染,如果人或动物摄入的农药量超过每日允许摄入量(ADI),则可能产生毒性反应,因此亟需建立完善、通用性的农残检测平台以解决这个日益突出的食品安全问题^[1-4]。QuEChERS 前处理方法结合气质

联用法或液质联用法测定农药残留量具有节约溶剂、操作简单、检测灵敏度高、选择性好、定性定量同时进行、结果可靠等优点,已广泛应用于水果蔬菜的农药残留分析中^[5-10]。

QuEChERS 法经过十几年的发展,衍生出多种精简的样品制备方式。Anastassiades 等^[11]于 2003 年首

收稿日期: 2019-01-22

作者简介: 兰岚(1986-),女,博士,主管药师,研究方向:食品和药品分析研究, E-mail: bluepearl1896@aliyun.com。

* 通讯作者: 季申(1963-),女,博士,主任药师,研究方向:食品和药品分析研究, E-mail: jishen2013@163.com。

基金项目: 上海市科技计划项目(18395810300);上海市科技人才计划项目(17YF1417100);2018 上海科委研发平台专项(18DZ2292200);国家中药标准化项目(ZYBZH-C-GX-09)。

次提出采用 QuEChERS 前处理法测定果蔬中多农药残留,第一次使用了 N-丙基乙二胺(PSA)和无水硫酸镁作为组合吸附剂。Li 等^[12]使用改良的 QuEChERS 方法,首次增加了石墨化碳作为净化填料,采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定了菠菜中 66 种农药残留量,证实了石墨化碳可有效净化含色素较多的食品基质,减少仪器的维护频次。Lehotay 等^[13]和 Wilkowska 等^[14]总结和比较了各种改良的 QuEChERS 前处理方法,针对不同食品基质的特性,以 GC-MS、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)为分析仪器,从提取溶剂、缓冲盐体系和净化填料的种类和组合效果等进行了研究。由于 QuEChERS 法是通用型快速样品前处理技术,制备得到的样品成分仍较复杂,在农药多残留研究中,常采用 GC-MS 法、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)、LC-MS/MS 法和高分辨质谱法分析样品,LC-MS/MS 以其适用范围较广、在复杂基质下能完成痕量目标化合物定性定量分析等优点,现已广泛用于多农残检测中。

葡萄是浆果类农产品中贸易量最大的品种^[15],种植范围大,来源广泛,种类多样,易受多种农药污染,常呈现多残留趋势,且易超过 GB 2763-2016 规定的限度,亟需建立通用性的检测方法获得准确的结果^[16-18]。葡萄富含果酸、糖类和风味物质,基质较为复杂。本研究在前人研究基础上,进一步优化 QuEChERS 方法,在净化体系中引入硅胶,以有效去除葡萄中强极性成分对目标农药测定的干扰。同时,针对联合国公约和我国规定的禁限用农药、对人类存在“致癌、致畸、致突变”风险的农药以及水果蔬菜样品中检出频率高的农药共计 388 种,采用 UPLC-MS/MS 法在电喷雾正离子模式下进行 MRM 分析,建立了操作简便、高效,灵敏度和准确度高的分析检测平台,以满足国内外相关法规对葡萄中多农药残留检测的技术要求。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

388 种农药标准品和同位素内标氘代莠去津 德国 Dr. Ehrensterfer GmbH 公司;甲酸、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、甲醇 色谱纯,德国 Merck 公司;10 mol/L 甲酸铵、5 mol/L 乙酸铵 分析纯,德国 Sigma 公司;无水硫酸镁、无水醋酸钠 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Zorbax C₁₈ 色谱柱、核壳柱 Poroshell 120 EC-C₁₈ 安捷伦;硅胶(40~60 μm, 60 Å)、C₁₈ 填料(50 μm, 60 Å)和 PSA 填料(40~63 μm, 60 Å) 天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1290 超高效液相色谱仪 美国 Agilent 公司;API 6500 三重四极杆串联质谱仪 美国 AB SCIEX 公司,配置 AB SCIEX 数据处理软件、电喷雾源;Sartorius MSU225P-ICE-DU 型电子天平 德国 Sartorius;KS 260 basic 型振荡仪 德国 IKA;MS 3 digital 型涡旋仪 德国 IKA;Milli-Q 型超纯水系统 美国 Milipore 公司;MULTIVAP 113 型氮气吹干仪 美国 OI-SYS;0.22 μm 滤膜 美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 提取:按 GB 2763《食品中农药最大残留限量》规定的可食用部位^[19],取葡萄样品适量,粉碎,取约 15.0 g(精确至 0.01 g),于 50 mL 塑料离心管中,精密加入内标溶液(15 mg/L)100 μL,分别精密加入 15 mL 乙腈-0.1 mol/L 乙酸铵溶液,涡旋使混匀,置于振荡器上剧烈振荡 5 min(500 次/min),以 4000 r/min 的转速离心 5 min;再加入无水硫酸镁与无水醋酸钠的混合粉末(4:1, m/m)7.5 g,立即摇散,置于振荡器上剧烈振荡 3 min(500 次/min),置于冰浴中冷却 10 min,以 4000 r/min 的转速离心 5 min,上清液待净化。

净化:取上清液 9 mL,置于已预先装有 300 mg 硅胶、300 mg C₁₈ 填料、600 mg PSA 填料、和 900 mg 无水硫酸镁净化材料的 15 mL 离心管中,涡旋 30 s 使充分混匀,再置振荡器上剧烈振荡 5 min(500 次/min)使净化完全,以 4000 r/min 的转速离心 5 min,精密吸取上清液 5 mL,氮吹浓缩至约 2.5 mL,以 0.1 mol/L 乙酸铵水溶液定容至 5 mL,涡旋混匀,滤过(0.22 μm 滤膜),取续滤液,待检测。

1.2.2 标准溶液的配制及标准曲线的绘制 标准储备溶液:准确称取适量标准物质,用乙腈或丙酮配制成 1000 mg/L 的标准储备溶液,-20 ℃ 保存。

内标溶液:准确称取适量氘代莠去津,用乙腈逐级稀释成 15 mg/L 的内标溶液。

基质混合标准使用液:分别移取一定体积的各标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,得到 1 mg/L 的混合标准溶液。取混合均匀的空白葡萄样品 15.0 g(精确至 0.01 g),按 1.2.1 项下方法制备至净化步骤的“以 4000 r/min 的转速离心 5 min”,精密吸取上清液 1 mL,氮吹浓缩至约 0.4 mL,将适量混合标准溶液加入空白基质溶液并以 0.1 mol/L 乙酸铵水溶液定容至 1 mL,得到 5、10、50、100、200 和 400 μg/L 的基质混合标准使用液。以 388 种农药的标准使用液的质量浓度为横坐标,各物质的定量离子对峰面积为纵坐标,绘制基质匹配标准曲线。

1.2.3 液相色谱条件 色谱柱:Poroshell 120 EC-C₁₈ 液相色谱柱(2.7 μm, 3.0 mm × 150 mm, 美国 Agilent 公司);流动相:A 为水(含 0.05% 甲酸、5 mmol/L 甲酸铵),B 为甲醇(含 0.05% 甲酸、5 mmol/L 甲酸铵)。梯度洗脱程序:0~1.00 min, 95% A~95% A;1.01~4.00 min, 95% A~40% A;4.01~8.00 min, 40% A~36% A;8.01~8.50 min, 36% A~32% A;8.51~9.00 min, 32% A~25% A;9.01~16.00 min, 25% A~5% A;16.01~20.00 min, 5% A~5% A;20.01~20.10 min, 5% A~95% A;流速:0.40 mL/min;柱温:35 ℃;进样量:5.0 μL。

1.2.4 质谱条件 离子源:电喷雾离子源;扫描方式:正离子扫描;检测方式:多反应监测模式;电喷雾电压:5500 V;雾化气(氮气)压力:50.0 psi;辅助气压力:50.0 psi;气帘气(氮气)压力:20.0 psi;碰撞气(氮气)压力:7.0 psi;离子源温度:350 ℃;扫描时间:

50 ms;碰撞室入口电压:10 V;碰撞室出口电压:12 V;本研究仅列出135种代表性农药参数的监测离子对其相关质谱参数(见表1)。

1.3 数据处理

分别利用Analyst Software和MutlQuant 3.0.2软件(AB SCIEX)进行数据采集及处理,Excel 2013进行数据汇总和分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

实验对比了2种色谱柱,安捷伦 Zorbax C₁₈ 色谱柱(3.5 μ m, 2.1 mm $\times$ 150 mm)和核壳柱安捷伦 Poroshell 120 EC-C₁₈ (2.7 μ m, 3.0 mm $\times$ 150 mm);2种流动相体系:乙腈(含0.05%甲酸,5 mmol/L 甲酸铵)-水(含0.05%甲酸,5 mmol/L 甲酸铵)体系和甲醇(含0.05%甲酸,5 mmol/L 甲酸铵)-水(含0.05%甲酸,5 mmol/L 甲酸铵)体系。结果显示,使用核壳柱和甲醇-水体系,适用性好,在该梯度洗脱条件下农药出峰均匀,峰形尖锐,分离度好,保留时间适中。388种农药及内标的混合标准品溶液总离子流图见图1。

2.2 提取条件的优化

根据果蔬中农残研究常用的提取溶剂,比较了乙腈、1%冰醋酸乙腈、甲醇、丙酮、乙酸乙酯的提取效率。结果显示,选用乙腈作为提取溶剂,对各农药均有较好的提取效果,对葡萄基质有较强的渗透作用,提取的色素等杂质较少,与甲醇、丙酮的提取液相比,乙腈提取液颜色更浅更澄清,LC-MS/MS在m/z 50~1000范围内全扫描得到的总离子图显示,乙腈提取液的共萃物更少(图2)。加入1%冰醋酸酸化,避免碱性或中性环境不稳定的农药的降解和损失,甲草胺、敌瘟磷、辛硫磷和灭线磷的回收率提高

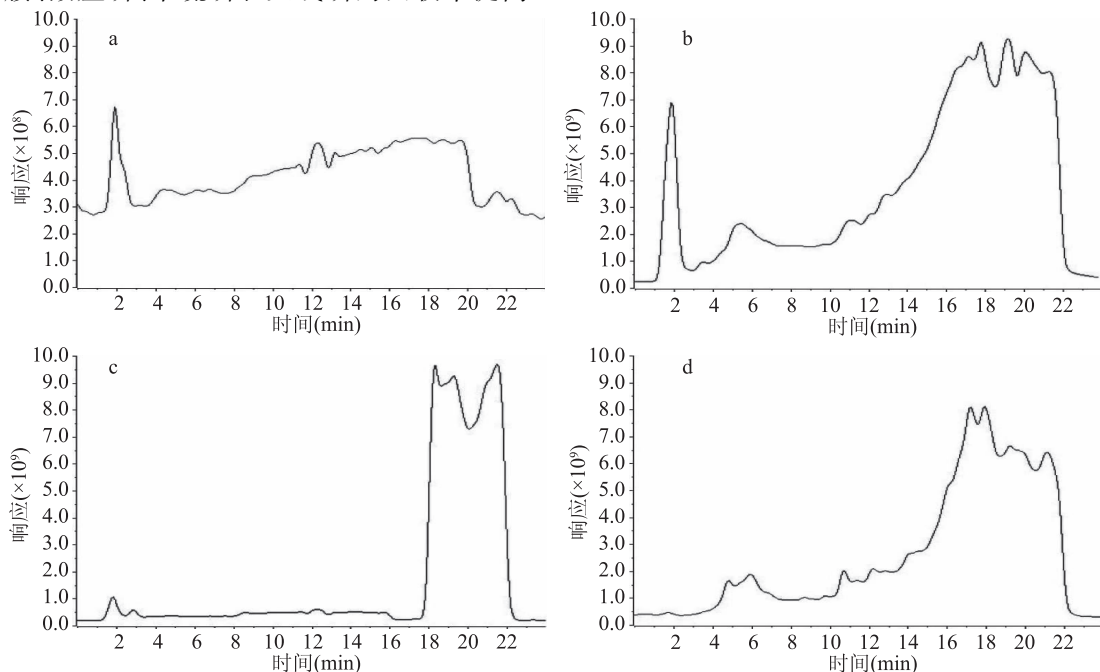


图2 乙腈(a)、甲醇(b)、丙酮(c)和乙酸乙酯(d)作为提取溶剂的总离子流图

Fig.2 TIC of the acetonitrile(a), methanol(b), acetone(c) and ethyl acetate(d) as solvents for extraction

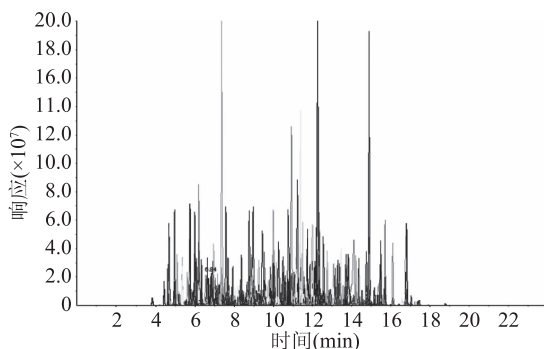


图1 388种农药及内标的混合标准品溶液总离子流色谱图

Fig.1 TIC of 388 kinds of pesticides and internal

standard mixed standard solutions

了5%~9%。综合考虑本实验选择1%冰醋酸乙腈为提取溶剂。

2.3 净化条件的优化

净化可以减少共提取基质干扰物对定量准确度和仪器灵敏度的影响,对于多农药残留分析显得更为重要。QuEChERS方法采用分散固相萃取(d-SPE)净化技术,本研究中无水硫酸镁的用量为900 mg,旨在除去乙腈提取液中的水,保证其他净化填料的吸附效果,此外还比较了不同配比硅胶、C₁₈、PSA的净化效果。本试验在50 mL塑料离心管中准确加入1.5 mL 1 mg/L的388种混合标准溶液,室温下氮吹至近干,称取15 g葡萄空白样品,按样品同法制备,改变净化填料配比,在0.10 mg/kg加标水平下对净化条件进行了优化。引入硅胶作为净化填料,可以去除容易沉积在进样口和色谱柱上的糖类及强极性物质,有利于数据的稳定性及仪器的维护。固定PSA用量为100 mg,分别考察了硅胶添加量为100、200、300、400 mg的回收率,在硅胶添加量为

300 mg 时,平均农药回收率(86.3%)最佳。 C_{18} 可有效去除基质中的脂类、脂肪类等非极性杂质,固定 PSA、硅胶用量分别为 100、300 mg,比较了 C_{18} 添加量为 100、200、300、400 mg 的回收率,在 C_{18} 添加量为 300 mg 时,平均农药回收率(85.2%)达到最佳,但 C_{18} 的用量对农药回收率影响较小。PSA 对色素、脂肪酸、有机酸、酚类的净化效果最好,固定硅胶、 C_{18} 用量分别为 300、300 mg,比较了 PSA 添加量为 200、400、600、800 mg 的回收率,在 PSA 添加量为 600 mg 时,平均农药回收率(90.2%)最佳,回收率在 70%~110% 的农药比例最大,达到 94.3%。硅胶和 PSA 两种固相净化吸附剂的净化效果见图 3~图 4。最终净化配比确定为硅胶 300 mg、 C_{18} 300 mg、PSA 600 mg。

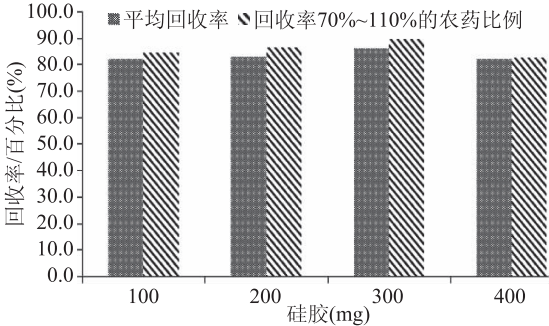


图3 硅胶用量对 388 种农药平均回收率的影响
Fig.3 Effect of the amount of silica
on the average recoveries of 388 kinds of pesticides

2.4 基质效应

基质效应(Matrix effect)是指样品中的其他成分对目标分析物离子响应强度的影响,即基质对分析方法准确性的干扰,在 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 法测定农药残留的分析中,基质效应已得到系统研究^[20-23]。388 种农药在葡萄基质中,61.9% 的农药表现为基质抑制效应。以公式 $Mi(\%) = [(基质匹配$

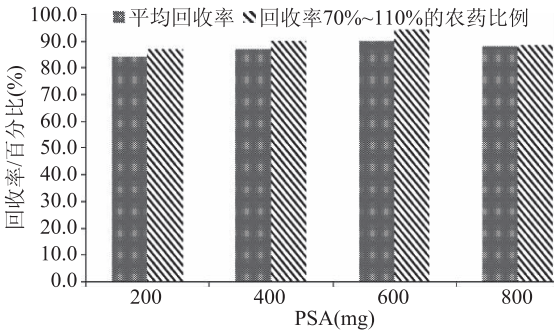


图4 PSA 用量对 388 种农药平均回收率的影响
Fig.4 Effect of the amount of PSA
on the average recoveries of 388 kinds of pesticides

标准曲线的斜率/溶剂标准曲线的斜率)-1] × 100 来量化评价基质效应,34.8% 的农药基质效应明显($Mi > 30\%$),推荐使用基质匹配标准曲线法测定以保证结果的准确性。

2.5 线性关系、相关系数和检出限

按优化的实验条件,测定浓度范围为 5、10、50、100、200 和 400 $\mu\text{g/L}$ 的葡萄基质混合标准使用液,以氘代莠去津为内标,绘制标准曲线。结果表明,388 种目标化合物在 5~400 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内线性良好,相关系数(r)均大于 0.99,见表 1。由于各农药添加回收率均高于 60%,采用最低线性浓度水平测定检出限,以实际检测到各农药 2 个 MRM 反应的最低浓度作为最低检出浓度,折算各农药检出限均为 0.005 mg/kg。该方法灵敏度较高,可以较好地满足农药残留测定的检测限要求。

2.6 方法的回收率和精密度

以空白葡萄基质样品中添加回收实验确定化合物的加标回收率,3 个加标水平分别为 0.01、0.05、0.10 mg/kg,每个加标水平平行测定 7 组,加标回收率均在 60%~120% 范围内,相对标准偏差均小于

表1 葡萄中代表性农药(135 种)的 MRM 质谱参数、线性方程、相关系数和添加回收率

Table 1 The Multi-reaction monitoring mass spectrometry parameters, regression equation, correlation coefficients and recoveries of typical analytes(135 kinds) in grape

实验号	农药名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	去簇电压 (V)	线性回归方程	相关系数 r	添加回收率(RSD)(%)		
									0.01 mg/kg	0.05 mg/kg	0.10 mg/kg
1	Acephate(乙酰甲胺磷)	4.2	184	143*,125	13,24	120	$y = 7.08082E-5x + 3.10913E-4$	0.9986	82.9(12.9)	85.4(7.1)	79.8(6.8)
2	Acetamidiprid(啉虫脒)	5.8	223.5	126*,90	17,43	120	$y = 9.23190E-4x + 0.10522$	0.9939	105.7(5.6)	90.4(7.0)	88.9(6.5)
3	Acetochlor(乙草胺)	11.7	270.1	224.1*,148.1	14,30	70	$y = 0.00108x + 0.00270$	0.9956	96.8(12.1)	87.0(4.7)	89.7(8.1)
4	Akton(硫虫畏)	15.1	375	153*,346.8	18,15	50	$y = 4.20150E-4x + 6.24576E-4$	0.9984	93.8(10.2)	84.0(7.9)	92.6(9.6)
5	Azamethiphos(甲基吡啶磷)	6.8	325	183.1*,139	21,32	140	$y = 8.00395E-4x - 8.00246E-4$	0.9994	91.7(10.7)	85.9(7.5)	89.9(8.8)
6	Azinphos-methyl(保棉磷)	9.7	318	160.1*,132	9,20	130	$y = 6.33435E-5x - 3.14413E-4$	0.9907	95.0(12.4)	90.4(9.9)	96.0(5.6)
7	Benalaxyl(苯霜灵)	12.9	326.2	294.2*,208.1	14,21	110	$y = 0.03971x + 0.11598$	0.9943	96.3(6.3)	107.0(8.2)	103.3(3.5)
8	Benazolin-ethyl(草除灵)	10.2	272.1	198*,170	22,31	130	$y = 0.00280x - 0.00155$	0.9971	97.1(5.8)	83.6(3.4)	87.0(3.2)
9	Bendiocarb(噁虫威)	7.0	224.2	108.9*,167	23,11	55	$y = 1.58512E-4x + 0.00121$	0.9943	100.8(6.5)	91.8(4.8)	91.2(3.5)
10	Benodanil(麦锈灵)	8.3	323.9	230.9*,105	30,27	160	$y = 0.00151x + 0.00117$	0.9993	105.2(7.1)	90.3(3.5)	94.6(6.0)
11	Benoxacor(解草酮)	9.8	260	149.1*,134.1	24,39	150	$y = 3.42490E-4x + 3.38961E-4$	0.9988	100.3(9.9)	93.8(7.6)	96.5(5.1)
12	Boscalid(啉酰菌胺)	11.0	343	307.1*,140	26,25	190	$y = 0.00861x + 0.00248$	0.9987	94.0(5.3)	88.1(4.3)	91.4(3.6)
13	Bromuconazole(糠菌唑)	11.3,12.3	376	173*,159	38,37	140	$y = 3.17010E-4x + 0.00100$	0.9936	89.3(8.5)	94.1(6.4)	94.4(5.7)
14	Buprofezin(噁嗪酮)	14.8	306.2	201.1*,116.1	15,20	120	$y = 0.05825x + 0.29935$	0.9938	105.3(9.2)	99.8(8.6)	96.9(8.2)
15	Butachlor(丁草胺)	15.1	312	238.1*,162.2	17,33	61	$y = 0.00935x + 0.02100$	0.9979	101.3(6.0)	99.4(2.6)	99.0(5.7)
16	Carbaryl(甲萘威)	7.8	202.1	145.1*,127.1	13,39	110	$y = 2.81889E-5x + 0.00127$	0.9973	96.6(13.4)	98.5(15.0)	101.6(11.5)
17	Carbendazim(多菌灵)	9.0	192.1	160.1*,132.1	21,40	130	$y = 0.01605x + 0.03005$	0.9979	92.8(7.9)	106.0(4.3)	104.9(7.0)
18	Carbofuran(克百威)	7.3	222.1	165.1*,123	16,27	130	$y = 0.00371x - 0.00154$	0.9986	104.1(7.7)	102.9(4.8)	105.6(6.4)
19	Carbofuran-3-hydroxy (3-羟基克百威)	5.8	238.1	181.1*,163.1	14,23	120	$y = 4.80188E-4x - 4.19611E-4$	0.9975	99.3(17.6)	89.5(15.1)	78.2(6.1)
20	Carbosulfan(丁硫克百威)	17.5	381.2	118.1*,160.1	26,18	150	$y = 7.37872E-5x + 1.14046E-4$	0.9971	64.0(10.0)	67.2(4.4)	69.1(5.3)
21	Carboxin(萎锈灵)	7.5	236.1	143*,87	21,32	110	$y = 0.00583x + 0.00187$	0.9996	99.5(3.3)	89.9(4.7)	90.8(4.3)
22	Chlorbromuron(氯溴隆)	10.8	293.3	203.9*,182.1	25,21	175	$y = 2.96651E-5x + 1.43401E-4$	0.9923	96.8(15.8)	92.5(10.1)	90.2(6.2)

续表

实验号	农药名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	去簇电压 (V)	线性回归方程	相关系数 r	添加回收率(RSD) (%)		
									0.01 mg/kg	0.05 mg/kg	0.10 mg/kg
23	Chlorfenvinphos(毒虫畏)	12.9	359	155 * , 127	16, 22	130	$y = 0.00948x + 0.02529$	0.9920	92.4(12.8)	103.7(7.2)	111.0(7.4)
24	Chlorpyrifos-methyl(甲基毒死蜱)	13.6	321.9	125 * , 289.9	27, 20	120	$y = 0.00127x + 0.00154$	0.9991	91.8(12.5)	89.7(6.2)	87.6(7.7)
25	Chlorpyrifos-oxon(氧毒死蜱)	12.0	334	277.9 * , 306	30, 16	120	$y = 0.00128x + 0.00646$	0.9904	85.8(12.7)	82.5(5.0)	99.5(7.6)
26	Clethodim(烯草酮)	11.3, 14.2	360.1	268.1 * , 164.1	14, 23	120	$y = 7.08540E-4x - 0.00180$	0.9989	98.7(7.9)	80.5(8.1)	80.6(7.9)
27	Clofentezine(四螨嗪)	13.2	303	138 * , 102	21, 49	100	$y = 2.75917E-4x - 1.85452E-6$	0.9953	94.8(6.4)	89.1(5.4)	95.5(5.6)
28	Clothianidin(噻虫胺)	5.5	250	169.1 * , 132	17, 20	80	$y = 2.93127E-4x + 1.41870E-5$	0.9932	91.3(16.1)	100.5(11.2)	99.2(9.2)
29	Coumaphos(蝇毒磷)	12.9	363	307 * , 227	22, 35	200	$y = 0.00235x + 0.01164$	0.9904	90.1(5.9)	89.2(2.3)	86.9(6.5)
30	Cyanofenphos(苯腈磷)	12.5	304.1	276 * , 157	18, 31	170	$y = 0.00414x + 0.00125$	0.9953	90.5(9.2)	80.6(8.2)	89.4(4.2)
31	Cyazofamid(氟霜唑)	11.8	325	107.8 * , 260.9	29, 15	76	$y = 3.76332E-4x - 1.17908E-4$	0.9927	102.9(5.5)	82.0(5.4)	96.9(3.7)
32	Cycloxydim(噻草酮)	14.1	326.2	280.1 * , 180.1	18, 28	100	$y = 6.37444E-5x + 4.05300E-4$	0.9901	86.6(9.4)	87.9(12.0)	77.4(7.2)
33	Cycluron(环锈隆)	9.2	198.8	88.9 * , 71.9	21, 37	100	$y = 6.18804E-4x + 4.75948E-4$	0.9973	87.5(11.2)	83.8(5.7)	86.7(11.5)
34	Cymoxanil(霜脲氰)	6.0	199.1	110.9 * , 128	22, 13	70	$y = 1.17744E-4x + 0.00808$	0.9919	90.3(7.4)	93.7(6.0)	96.5(5.7)
35	Cyprazine(环丙津)	8.7	228.1	186 * , 108.1	24, 32	130	$y = 0.00351x + 0.00501$	0.9993	89.2(5.1)	97.9(5.3)	94.6(5.8)
36	Cyprodinil(啉菌磺胺)	12.5	226.1	108.1 * , 93.1	35, 44	180	$y = 0.00702x + 6.94941E-4$	0.9967	78.9(5.0)	71.8(5.8)	75.6(5.3)
37	Cyprofuram(酯菌胺)	7.6	280.1	252.2 * , 183.8	14, 23	100	$y = 2.39655E-4x + 4.34183E-4$	0.9954	103.5(13.7)	84.3(6.8)	90.1(6.0)
38	Demeton (O + S) (内吸磷)	10.3	259	88.9 * , 60.9	20, 50	80	$y = 1.04018E-4x + 2.71285E-4$	0.9964	96.7(14.0)	100.4(5.7)	93.0(4.4)
39	Demeton-S-methyl-sulfoxide(磺吸磷)	4.8	247	168.9 * , 104.9	18, 17	80	$y = 0.00940x + 0.00278$	0.9984	82.6(8.9)	75.2(5.1)	79.9(5.4)
40	Demeton-S-methylsulfone(磺吸磷)	5.0	263	169 * , 109	21, 38	100	$y = 0.00127x + 0.00356$	0.9970	95.9(10.6)	93.9(6.9)	98.7(10.6)
41	Desmetryn(敌草净)	8.1	214.1	90.9 * , 124	45, 45	82	$y = 2.96530E-4x - 3.55636E-4$	0.9938	97.6(11.0)	79.4(4.5)	84.0(4.7)
42	Diafenthiuron(丁醚脲)	16.0	385.2	328.9 * , 278.2	28, 41	130	$y = 7.60020E-6x + 2.19424E-4$	0.9972	98.0(17.0)	84.8(12.1)	79.9(9.1)
43	Dichlofenthion(除线磷)	11.4, 15.3	314.9	258.9 * , 286.9	23, 17	61	$y = 6.00031E-4x + 0.00361$	0.9959	88.3(5.6)	84.1(3.1)	85.5(2.7)
44	Dicrotophos(百治磷)	5.4	238.1	112.1 * , 193	19, 15	106	$y = 0.01154x + 0.00257$	0.9958	84.9(9.6)	80.7(17.3)	89.1(11.4)
45	Diethofencarb(乙霉威)	10.2	268.1	226.1 * , 180.1	14, 25	80	$y = 7.05752E-4x + 0.00118$	0.9943	83.8(10.1)	78.1(12.2)	79.7(9.2)
46	Difenoxyuron(枯荣隆)	8.8	287.1	122.9 * , 214	27, 32	100	$y = 0.00456x + 0.00419$	0.9995	88.4(10.4)	89.6(3.7)	91.4(4.8)
47	Diffubenzuron(除虫脲)	12.3	311	158 * , 141	21, 45	120	$y = 0.00253x - 0.00349$	0.9976	85.9(5.6)	82.2(3.7)	91.1(4.2)
48	Dimethametryn(阔草净)	12.1	256.1	186.1 * , 138.1	28, 37	100	$y = 0.02137x - 0.00779$	0.9981	95.8(4.3)	85.7(8.3)	85.1(7.8)
49	Dimethenamid(二甲酚草胺)	10.9	276.1	244.1 * , 168.1	20, 33	100	$y = 0.05828x + 0.04213$	0.9985	100.6(5.6)	96.0(5.8)	95.3(6.3)
50	Dimethoate(乐果)	5.9	230	199 * , 125	13, 29	110	$y = 0.00186x - 0.00184$	0.9960	98.3(5.1)	89.6(6.6)	92.0(7.4)
51	Dimethylvinphos(甲基毒虫畏)	11.3	331	127 * , 204.9	16, 23	110	$y = 8.60116E-4x + 9.30058E-4$	0.9984	109.7(3.6)	96.2(9.7)	99.1(6.2)
52	Dimiconazole(啶虫脒)	13.7	326.1	159 * , 70	42, 53	120	$y = 0.00368x - 0.00282$	0.9980	69.6(7.1)	64.8(5.6)	66.4(7.7)
53	Dipropetryn(杀草净)	12.2	256.2	214 * , 143.9	27, 39	115	$y = 0.00810x + 0.00777$	0.9983	95.8(6.7)	86.8(5.9)	86.7(7.7)
54	Ditalifos(灭菌磷)	11.5	299.9	148 * , 243.9	26, 16	137	$y = 8.62611E-4x + 7.88001E-4$	0.9999	89.7(12.6)	81.3(7.8)	85.6(13.8)
55	DMST(N,N-二甲基氨基-N-甲苯)	7.3	215.1	106 * , 151	20, 11	100	$y = 0.00109x + 0.00299$	0.9984	83.1(13.1)	97.8(4.6)	90.0(11.9)
56	Edifenphos(敌瘟磷)	12.7	311	172.9 * , 282.9	25, 16	200	$y = 4.09675E-4x + 5.90767E-4$	0.9968	113.5(3.2)	106.1(7.7)	109.1(5.6)
57	EPN(苯硫磷)	13.9	324.1	296 * , 157	18, 30	120	$y = 0.00521x + 0.00559$	0.9902	75.5(6.8)	79.3(7.2)	89.4(6.3)
58	Ethiofencarb(乙硫苯威)	8.2	226.1	106.9 * , 164.1	21, 11	81	$y = 2.07837E-4x + 7.87899E-4$	0.9915	98.3(16.4)	106.7(15.3)	106.7(7.8)
59	Ethiofencarb-sulfone(乙硫苯威磺)	5.3	258	201.1 * , 107	9, 21	120	$y = 4.72969E-6x + 4.72210E-5$	0.9901	89.7(9.2)	92.5(4.3)	94.8(11.1)
60	Ethofumesate(乙氧呋草黄)	10.3	287.1	259.1 * , 121.1	14, 24	130	$y = 2.51935E-4x + 0.00294$	0.9964	96.0(13.2)	87.6(12.1)	94.9(8.5)
61	Ethoprophos(灭线磷)	11.9	243.1	215 * , 130.9	17, 29	140	$y = 0.00319x + 0.01439$	0.9973	97.3(8.7)	102.7(7.8)	111.3(9.8)
62	Fenamiphos(苯线磷)	12.2	304.1	276.1 * , 217	19, 31	160	$y = 0.00647x + 0.00677$	0.9988	80.2(4.7)	81.8(6.2)	91.6(8.8)
63	Fenamiphos sulfone(苯线磷磺)	7.3	336.1	308.1 * , 266	21, 28	180	$y = 0.00392x + 0.03284$	0.9973	95.9(6.7)	100.2(5.3)	98.4(6.2)
64	Fenamiphos sulfoxide(苯线磷亚磺)	7.1	320.1	292.1 * , 233	21, 34	160	$y = 0.01275x + 0.06253$	0.9969	82.5(4.1)	74.8(8.9)	76.8(2.8)
65	Fenothiocarb(苯硫威)	12.2	254.1	160 * , 71.7	13, 50	60	$y = 0.00145x + 0.00145$	0.9937	96.1(9.9)	87.2(11.4)	94.8(9.1)
66	Fenoxycarb(苯氧威)	12.1	302.1	116.1 * , 256.1	16, 19	130	$y = 6.80259E-4x + 4.70748E-4$	0.9952	94.5(14.0)	82.2(4.6)	89.3(10.9)
67	Fenpropimorph(丁苯吗啉)	10.5	304.3	130.1 * , 116.1	29, 31	180	$y = 0.00188x - 0.00117$	0.9948	63.7(4.7)	61.5(3.7)	65.4(8.4)
68	Fensulfothion(苯索磷)	8.9	309	281 * , 253	20, 25	160	$y = 0.01058x + 0.02356$	0.9980	93.4(1.4)	90.5(5.0)	93.2(3.6)
69	Fensulfothion-oxon(氧苯索磷)	6.2	293.1	265 * , 237	20, 21	160	$y = 0.00886x + 0.03089$	0.9978	98.6(5.5)	93.6(3.8)	89.9(5.6)
70	Fensulfothion-oxon-sulfone(氧苯索磷磺)	8.9	309.1	281 * , 253	15, 23	150	$y = 0.00158x + 9.69364E-4$	0.9982	96.3(4.3)	89.1(3.6)	92.3(4.1)
71	Fluazifop-P-butyl(精吡氟禾草灵)	14.5	384.1	328.1 * , 282.1	24, 29	180	$y = 0.01173x + 0.01477$	0.9973	106.4(6.3)	98.3(8.4)	93.8(7.5)
72	Flufenoxuron(氟虫脲)	15.6	489.1	158.1 * , 141.1	25, 69	36	$y = 0.00235x - 0.00394$	0.9955	79.6(6.1)	85.8(4.0)	88.7(5.5)
73	Fluquinconazole(氯唑啉)	11.4	376.1	306.9 * , 348.8	37, 27	145	$y = 0.00121x - 0.00265$	0.9967	98.9(11.3)	78.7(4.9)	80.8(6.5)
74	Fluridone(氟啶草酮)	9.7	330	308.8 * , 290.1	56, 43	180	$y = 0.00348x - 0.00103$	0.9941	97.5(5.7)	80.6(4.1)	83.1(8.6)
75	Flusilazole(氟硅唑)	12.2	316.1	247.1 * , 165.1	25, 37	100	$y = 0.03549x + 0.04499$	0.9990	95.5(4.8)	86.4(7.1)	95.2(7.4)
76	Forchlorfenuron(氯吡脲)	9.2	245.9	126.6 * , 90.9	24, 25	110	$y = 0.00175x + 6.89996E-4$	0.9978	65.2(9.2)	66.1(10.1)	65.2(13.2)
77	Fuberidazole(麦穗灵)	6.1	185.1	157.1 * , 156.1	31, 39	160	$y = 0.00142x + 0.01059$	0.9927	85.9(12.4)	78.0(9.8)	80.0(5.3)
78	Furalaxyl(呋霜灵)	10.1	302.1	242.1 * , 95.1	20, 35	112	$y = 0.00840x - 0.00451$	0.9961	102.5(6.3)	80.8(5.7)	86.0(7.1)
79	Furmecycloz(拌种胺)	12.6	252.1	170 * , 138	19, 20	100	$y = 0.00344x + 0.00902$	0.9939	82.0(12.7)	99.8(9.5)	99.3(11.9)
80	Haloxypor-methyl(精氟吡甲禾灵)	13.8	376.1	316 * , 288	25, 35	180	$y = 0.00554x + 0.04092$	0.9927	85.7(9.1)	87.7(7.2)	92.0(9.5)
81	Heptenophos(庚磷)	8.9	251	126.9 * , 125.1	17, 19	100	$y = 0.00104x - 2.29217E-4$	0.9983	101.0(6.7)	89.8(5.0)	87.1(6.2)
82	Imazalil(抑霉唑)	8.2	297.1	255 * , 159	25, 30	170	$y = 0.00277x + 0.15083$	0.9947	74.2(6.7)	75.4(5.6)	77.3(5.8)
83	Imidacloprid(吡虫啉)	5.6	256	209.1 * , 175.1	23, 28	130	$y = 0.00146x + 0.00338$	0.9995	98.8(11.1)	98.5(15.3)	109.0(8.2)
84	Indoxacarb(啉虫威)	13.7	528.1	293 * , 249	19, 23	180	$y = 4.74944E-4x - 0.00102$	0.9915	93.5(18.1)	96.6(14.4)	108.2(5.9)
85	Iprodione(异菌脲)	12.3	332	244.9 * , 247	20, 20	120	$y = 0.00782x - 0.00199$	0.9996	101.4(5.7)	79.7(4.4)	88.9(5.6)
86	Iprovalicarb(螺霉威)	11.3	321.2	119.1 * , 203.1	20, 12	100	$y = 0.00126x + 6.30022E-4$	0.9941	80.2(12.1)	79.9(14.5)	100.5(6.1)
87	Isocarboxphos(水胺硫磷)	8.8	290.1	231.1 * , 121	15, 37	70	$y = 1.57999E-4x + 6.94944E-4$	0.9957	90.4(18.7)	107.2(7.9)	107.0(7.0)
88	Malathion(马拉硫磷)	11.1	331	285 * , 127	10, 17	130	$y = 1.49909E-4x + 7.26979E-4$	0.9906	93.5(10.6)	94.5(8.0)	102.4(14.7)
89	Metalaxyl(甲霜灵)	9.0	280.2	248.1 * , 220.1	14, 19	120	$y = 0.02501x + 0.06177$	0.9978	101.3(6.7)	99.0(2.7)	101.6(6.5)
90	Methacrifos(吡虫啉)	9.8	241	209 * , 125	12, 26	120	$y = 5.11192E-4x + 8.27471E-4$	0.9948	96.1(13.7)	89.2(10.7)	100.5(11.0)
91	Methamidophos(甲胺磷)	3.8	142	125 * , 94	19, 21	120	$y = 0.00123x - 7.89658E-4$	0.9981	87.8(10.5)	77.8(2.5)	71.4(8.0)
92	Methidathion(杀扑磷)	15.0	303	145 * , 85	13, 30	140	$y = 1.20126E-5x + 1.53663E-4$	0.9918	87.5(6.3)	96.2(10.7)	89.2(9.3)
93	Methomyl(灭多威)	5.1	163.1	106 * , 88	13, 12	100	$y = 3.46389E-5x + 0.00293$	0.9960	95.5(12.5)	100.0(8.3)	93.4(6.8)
94	Metolcarb(速灭威)	6.9	166	109.1 * , 94	17, 43	66	$y = 0.00180x - 0.00225$	0.9971	101.5(5.4)	83.9(9.9)	94.3(7.9)
95	Monocrotophos(久效磷)	5.3	224.1	193 * , 127	11, 22	140	$y = 3.89524E-4x + 2.19803E-4$	0.9943	94.5(16.4)	83.6(9.5)	89.1(5.4)

续表

实验号	农药名称	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	去簇电压 (V)	线性回归方程	相关系数 <i>r</i>	添加回收率(RSD) (%)		
									0.01 mg/kg	0.05 mg/kg	0.10 mg/kg
96	Monolinuron (绿谷隆)	7.9	215.1	148.1 * , 126	25, 25	40	$y = 1.23550E-5x + 1.23528E-4$	0.9909	94.5 (15.2)	90.9 (11.3)	97.7 (12.5)
97	Monuron (灭草隆)	7.0	199.1	72 * , 126	21, 34	60	$y = 0.00240x + 0.00567$	0.9983	87.1 (17.7)	104.5 (3.5)	106.0 (5.2)
98	Myclobutanil (腈菌唑)	11.3	289.1	125 * , 70	50, 24	150	$y = 0.00215x - 0.00326$	0.9982	95.5 (6.9)	81.8 (4.8)	85.0 (5.6)
99	Omethoate (氧乐果)	4.4	214	183 * , 155	15, 21	110	$y = 0.00593x + 0.00561$	0.9976	89.8 (3.0)	75.6 (3.5)	75.2 (4.7)
100	Oxadiazon (噁草酮)	15.1	345.1	303 * , 220	19, 28	180	$y = 7.03887E-4x + 0.00343$	0.9905	104.1 (11.7)	99.2 (9.1)	100.9 (10.9)
101	Oxadixyl (噁霜灵)	6.6	279.1	219.1 * , 132.1	16, 43	120	$y = 0.00312x + 0.00311$	0.9965	99.3 (8.6)	101.5 (9.5)	97.2 (9.2)
102	Oxamyl (杀线威)	4.8	237.1	220.1 * , 90.1	7, 12	90	$y = 1.46247E-5x + 2.08167E-5$	0.9934	92.6 (14.1)	98.3 (8.6)	102.5 (13.8)
103	Paclobutrazol (多效唑)	11.1	294.1	165 * , 125	31, 52	120	$y = 5.88936E-4x + 0.00126$	0.9989	104.8 (11.3)	94.4 (6.3)	90.5 (4.0)
104	Penconazole (戊菌唑)	12.5	284.1	159 * , 173	42, 26	110	$y = 0.00127x + 3.66407E-5$	0.9968	93.9 (9.1)	83.7 (7.9)	86.9 (8.5)
105	Pethoxamid (噻霜胺)	11.6	296.1	131.1 * , 250.1	28, 17	80	$y = 0.00830x - 0.01430$	0.9976	95.9 (6.9)	81.7 (5.7)	90.0 (10.8)
106	Phoxim (辛硫磷)	13.1	299.1	153.1 * , 129	11, 16	120	$y = 9.85027E-4x + 0.00290$	0.9939	91.6 (14.6)	90.1 (7.7)	103.0 (8.4)
107	Pirimicarb (抗蚜威)	7.3	239.1	182.1 * , 137.1	22, 32	150	$y = 0.00966x + 0.02450$	0.9984	79.6 (6.0)	96.1 (5.5)	89.2 (3.4)
108	Pirimiphos-ethyl (啉啉磷)	14.9	334.1	306.1 * , 198.1	23, 21	180	$y = 0.00515x + 0.00400$	0.9974	89.8 (9.8)	85.1 (4.9)	87.1 (7.5)
109	Pirimiphos-methyl (甲基啉啉磷)	13.4	306.1	164.1 * , 108.1	30, 39	160	$y = 0.01701x + 0.01697$	0.9970	87.7 (6.8)	89.4 (8.2)	91.3 (9.7)
110	Pretilachlor (丙草胺)	14.2	312	252.1 * , 132.1	23, 63	66	$y = 0.10208x + 0.18611$	0.9988	98.6 (5.1)	86.0 (7.2)	85.2 (10.3)
111	Primisulfuron-methyl (氟啶磺隆)	10.9	491	264.1 * , 250	25, 25	55	$y = 2.79484E-4x - 3.56960E-4$	0.9949	82.1 (15.7)	70.4 (6.7)	70.6 (7.0)
112	Prochloraz (咪鲜胺)	13.2	376	308 * , 70	17, 45	86	$y = 0.00227x + 0.04661$	0.9902	88.7 (8.2)	90.7 (12.3)	91.8 (11.1)
113	Propomet (扑灭通)	8.9	226.1	184.1 * , 142.3	36, 46	120	$y = 0.00200x - 9.21843E-4$	0.9977	97.8 (9.9)	93.8 (5.2)	91.5 (5.2)
114	Propaphos (丙虫脒)	12.4	305.1	220.8 * , 202.9	21, 32	100	$y = 0.00408x + 5.93962E-4$	0.9954	87.4 (7.7)	82.7 (6.7)	83.0 (10.1)
115	Propargite (炔螨特)	15.8	368.2	231.2 * , 175.1	14, 23	80	$y = 0.00168x + 0.00172$	0.9933	92.8 (14.6)	102.1 (10.7)	93.3 (17.2)
116	Propiconazole (丙环唑)	13.0	342.1	205 * , 159	25, 35	170	$y = 8.94008E-4x + 0.00125$	0.9901	96.9 (8.6)	88.6 (4.8)	92.0 (6.2)
117	Propoxur (残杀威)	7.2	210.1	168.1 * , 111	11, 19	130	$y = 2.18090E-5x + 2.49594E-4$	0.9935	104.8 (11.9)	105.2 (11.3)	91.5 (10.4)
118	Pyridaben (啉啉灵)	16.8	365	147 * , 309	31, 19	86	$y = 0.00636x - 9.42760E-4$	0.9959	86.2 (12.4)	92.0 (4.9)	93.2 (11.2)
119	Resmethrin (苯呋菊酯)	17.0	339.2	171 * , 143	19, 32	175	$y = 8.16670E-5x - 5.33860E-5$	0.9960	96.7 (15.8)	78.3 (6.0)	79.9 (6.1)
120	Rotenone (鱼藤酮)	12.0	395.1	213.1 * , 203.1	32, 34	200	$y = 1.14298E-4x + 4.06014E-4$	0.9952	104.4 (16.7)	88.3 (12.9)	89.3 (13.5)
121	Spirodiclofen (螺螨酯)	16.0	411.1	313 * , 295	17, 35	140	$y = 4.05387E-6x + 3.91129E-5$	0.9917	89.2 (11.6)	94.9 (15.7)	96.5 (10.8)
122	Sulfotep (治螟磷)	12.6	323	295 * , 170.9	14, 20	150	$y = 0.00135x - 7.46373E-5$	0.9968	110.6 (3.3)	98.9 (3.7)	99.2 (7.0)
123	Sulprofos (硫丙磷)	15.4	323	218.9 * , 247	22, 16	180	$y = 4.25443E-5x - 1.75129E-5$	0.9937	108.9 (4.9)	109.9 (6.2)	101.9 (13.0)
124	Tau-Fluvalinate (氟胺氟菊酯)	17.0	520.1	208.1 * , 181.1	23, 35	91	$y = 1.70590E-5x - 4.83548E-5$	0.9976	95 (16.4)	75.3 (18.4)	82.5 (19.4)
125	Tebuconazole (戊唑醇)	12.8	308.1	125 * , 70	55, 27	190	$y = 2.10193E-4x + 3.53076E-4$	0.9973	104.5 (15.4)	91.4 (12.9)	94.9 (9.6)
126	Tricycloprid (啉虫啉)	6.1	253	186 * , 126	20, 30	140	$y = 0.00130x - 1.28725E-4$	0.9988	102.3 (8.3)	93.1 (7.6)	94.3 (11.6)
127	Thiamethoxam (啉虫啉)	5.2	292	211.1 * , 181.1	18, 31	110	$y = 0.00109x - 7.18823E-4$	0.9900	87.3 (15.9)	97.6 (13.6)	110.4 (6.2)
128	Triazophos (三唑磷)	11.5	314.1	178 * , 162.1	29, 25	100	$y = 0.00979x + 0.01774$	0.9993	88.3 (7.0)	89.5 (3.9)	90.5 (5.2)
129	Tribufos (脱叶磷)	16.6	315.1	169 * , 225.1	21, 16	120	$y = 0.00401x - 4.18227E-4$	0.9990	91.1 (6.2)	83.1 (2.5)	85.7 (5.7)
130	Tricyclazole (三环唑)	6.3	190	163 * , 136	28, 34	200	$y = 0.01002x + 0.03878$	0.9958	62.2 (7.0)	62.8 (7.2)	63.3 (7.2)
131	Triflumizole (氟菌唑)	13.8	346.1	278.1 * , 73.1	14, 22	110	$y = 5.52318E-5x + 0.00148$	0.9901	97.3 (18.2)	94.5 (13.1)	97.9 (13.5)
132	Triticonazole (灭菌唑)	10.1, 11.6	318.1	125 * , 191.2	44, 28	60	$y = 2.09534E-4x + 0.00143$	0.9960	106.6 (8.9)	75.6 (7.9)	82.1 (11.1)
133	Valifenalate (维菌胺)	10.9, 11.2	399.1	214.1 * , 144	16, 20	73	$y = 0.00107x - 8.40816E-4$	0.9973	93.7 (11.0)	77.1 (11.3)	83.3 (7.9)
134	Vamidothion (啉灭磷)	5.6	288	146.1 * , 118	17, 33	80	$y = 0.00156x + 2.51287E-4$	0.9963	92.0 (8.5)	87.1 (9.0)	92.2 (12.1)
135	Vernolate (灭草敌)	13.4	204.2	128.1 * , 85.9	15, 19	120	$y = 0.00215x - 4.00349E-4$	0.9959	91.9 (5.0)	81.6 (2.4)	80.6 (7.0)

注：* 为定量离子。

20% (n = 7), 部分代表性农药的回收率和精密度数据见表 1。方法的准确度和精密度均符合农药残留分析要求, 方法重现性良好。

3 结论

本研究采用 QuEChERS 方法进行前处理, 引入同位素内标, 以超高效液相色谱-串联质谱为检测仪器, 建立了葡萄中多农药残留的快速筛查检测方法, 388 种农药在 3 个添加水平下的回收率为 60% ~ 120%, 检出限均为 0.005 mg/kg。在方法的建立过程中, 重点比较了不同净化条件下农药的总体回收率水平, 确定净化填料的配比为 300 mg 硅胶、300 mg C₁₈、600 mg PSA 和 900 mg 无水硫酸镁, 其中硅胶、PSA 对含糖、果酸较多的葡萄的净化效果较为明显。该方法简便、灵敏度高, 结果稳定可靠, 经方法学验证, 满足葡萄中多农药残留的日常检测要求, 且对其它具有相似化学成分的食品中的多农药残留研究具有参考意义。

参考文献

[1] Dipakshi S, Nagpal A, Pakade Y B, et al. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review [J]. Talanta, 2010, 82(4): 1077-1089.

[2] 王继红. 农药残留对人体的危害及预防措施[J]. 农业与技术, 2018, 38(16): 29.

[3] 孙玲, 黄健祥, 邓义才, 等. 广东省主要叶菜农药残留膳食暴露风险评估研究[J]. 食品科学, 2017, 38(17): 223-227.

[4] 赵彦涛. 蔬菜农残检测中的问题及其对策分析[J]. 南方农业, 2018, 12(14): 154-156.

[5] 王炼, 朱作芳, 羊雨婷. 同位素内标-液相色谱-串联质谱法测定水果中 11 种农药残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(2): 209-214.

[6] 张爱芝, 王全林, 曹丽丽, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(2): 158-164.

[7] 马琳, 黄兰淇, 陈建波, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定草莓中 19 种农药残留量[J]. 分析测试学报, 2016, 35(6): 698-703.

[8] 邓慧芬, 张建莹, 黄科, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 105 种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1211-1222.

[9] 张建莹, 邓慧芬, 李月梅, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 122 种香港规例农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(7): 849-857.

(下转第 267 页)

- [12] 李幼筠. “郫县豆瓣酱”剖析[J]. 中国酿造, 2008, 27(11): 19-23.
- [13] 关统伟, 向慧平, 王鹏昊, 等. 基于高通量测序的郫县豆瓣酱不同发酵期细菌群落结构及其动态演替[J]. 食品科学, 2018, 39(4): 106-111.
- [14] Frias J, Martinezvillaluenga C, Gulewicz P, et al. Biogenic amines and HL60 cytotoxicity of alfalfa and fenugreek sprouts[J]. Food Chemistry, 2007, 105(3): 959-967.
- [15] Tao T, Kun Q, Tianyu S, et al. Monitoring the contents of biogenic amines in sufu by HPLC with SPE and pre-column derivatization[J]. Food Control, 2011, 22(8): 1203-1208.
- [16] Ladero V, Calles-Enriquez M, Maria F, et al. Toxicological effects of dietary biogenic amines[J]. Current Nutrition & Food Science, 2010, 6(2): 145-156.
- [17] Claudia R-C, Mehdi T, Cristina D L H, et al. Essay of different extraction procedures in capelin fish meal for biogenic amine determination by HPLC[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2015, 24(5): 443-453.
- [18] Shalaby A. Significance of biogenic amines to food safety and human health[J]. Food Research International, 1996, 29(7): 675-690.
- [19] al-Gaby A M. Amino acid composition and biological effects of supplementing broad bean and corn proteins with *Nigella sativa* (black cumin) cake protein[J]. Nahrung, 1998, 42(5): 290-294.
- [20] Mcdermott E E, Pace J. Comparison of the amino-acid

(上接第 261 页)

- [10] 周霞, 陈万勤, 陈晶燕, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定春笋中 4 种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(5): 486-490.
- [11] Anastassiades M, Lehotay S J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431.
- [12] Li L, Li W, Qin D, et al. Application of graphitized carbon black to the QuEChERS method for pesticide multiresidue analysis in Spinach[J]. Journal of AOAC International, 2009, 92(2): 538-547.
- [13] Lehotay S L, Son K A, Kwon H, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(16): 2548-2560.
- [14] Wilkowska A, Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology[J]. Food Chemistry, 2011, 125(3): 803-812.
- [15] 吕捷, 孙彩霞, 戴芬, 等. 我国葡萄农药登记情况及残留限量要求[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(7): 1258-1260.
- [16] 庞国芳, 常巧英, 范春林. 农药残留监测技术与监控体系构建展望[J]. 中国科学院院刊, 2017(10): 1083-1089.
- [17] 王娇, 齐沛沛, 刘之炜, 等. 液相色谱-串联质谱法分析葡

- composition of the protein in flour and endosperm from different types of wheat, with particular reference to variation in lysine content[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1960, 11(2): 109-115.
- [21] 张帅, 张其圣, 陈功, 等. 自然发酵豆瓣后熟期微生物多样性及高产蛋白酶菌株的初探[J]. 食品发酵科技, 2018, 54(1): 39-44.
- [22] 蒯辉, 朱林江, 刘春风, 等. 蚕豆酱传统酿造过程中细菌菌群的动态变化[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(3): 271-276.
- [23] Ah Ran J, Jae Hoan L and Jae-Hyung M. Biogenic amine formation and bacterial contribution in Cheonggukjang, a Korean traditional fermented soybean food[J]. LWT- Food Science and Technology, 2018, 92: 282-289.
- [24] Zaman M Z, Bakar F A, Selamat J, et al. Occurrence of biogenic amines and amines degrading bacteria in fish sauce[J]. Czech Journal of Food Sciences, 2010, 28(5): 440-449.
- [25] Qi W, Hou L H, Guo H L, et al. Effect of salt-tolerant yeast of *Candida versatilis* and *Zygosaccharomyces rouxii* on the production of biogenic amines during soy sauce fermentation[J]. J Sci Food Agric, 2014, 94(8): 1537-1542.
- [26] 朱永清, 李治华, 李华佳, 等. 基于 PCR-DGGE 分析不同品牌郫县豆瓣酱真菌多样性[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 104-108.

- 菊中农药残留的基质效应[J].浙江农业科学,2018,59(10):1750-1759.
- [18] 马敬中,肖国斌,张涛,等.我国果蔬农药残留研究现状及安全措施[J].化学世界,2015(2):20-124.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB 2763-2016 食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [20] Erney D R, Gillespie A M, GilVydys D, et al. Explanation of the matrix - induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with spitless or hot on - column injection and flame photometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 1993, 638(1): 57-63.
- [21] 赵金利,王成龙,刘佳,等.基于 QuEChERS-液质联用法测定蔬菜中农药多残留的基质效应[J].农药,2018,57(10):742-746.
- [22] Besil N, Cesio V, Heinzen H, et al. Matrix effects and interferences of different citrus fruits co-extracts in pesticide residue analysis using ultra high - performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2017, 65(23): 4819-4829.
- [23] Patel D. Matrix effect in a view of LC-MS/MS: An overview [J]. International Journal of Pharma and Bio Sciences, 2011, 2(1): 559-564.