

QuEChERS-气相色谱串联质谱法测定香菇中 13种农药残留

任金萍¹, 赫嘉伟²

(1. 平凉市农产品质量安全与检验检测中心, 甘肃 平凉 744000; 2. 陕西理工大学数学与计算机科学学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 建立基于 QuEChERS-气相色谱串联质谱法 (GC-MS/MS) 快速检测香菇中 13 种农药残留的分析方法。香菇样品经前处理后, 气相色谱分离, 多反应离子监测模式 (MRM) 进行质谱检测, 用外标法定量。结果表明, 在 0.01、0.10、0.50 mg/kg 三个添加水平下, 回收率范围为 75.4%~110.6%。用重复性限反映精密度, 均符合标准 GB 23200.113—2018 的要求。QuEChERS-气相色谱串联质谱法快速、高效、可靠, 适用于香菇样品中的农药残留检验检测。

关键词: 香菇; 农药残留; QuEChERS; 气相色谱串联质谱法

中图分类号: S481 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2021)09-0046-05

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2021.09.011](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2021.09.011)

Determination of 13 Pesticide Residues in *Lentinus edodes* by QuEChERS-GC-MS/MS

REN Jinping¹, HE Jiawei²

(1. Pingliang Center for Quality and Safety of Agricultural Products, Pingliang Gansu 744000; 2. School of Mathematics and Computer Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong Shaanxi 723000, China)

Abstract: A rapid method for the determination of 13 pesticide residues in *Lentinus edodes* was established based on QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/MS). After pretreatment, the *Lentinus edodes* samples were separated by gas chromatography, detected by mass spectrometry in the multi-reaction ion monitoring mode (MRM), and quantitatively analyzed with the external standard method. The results showed that the 13 pesticides had good linearity in the range from 0.01 $\mu\text{g/mL}$ to 0.8 $\mu\text{g/mL}$, and the correlation coefficients $R^2 > 0.99$. The average recovery ranges were mainly from 75.4% to 110.6% at the three spiked

收稿日期: 2021-02-25; 修订日期: 2021-06-16

作者简介: 任金萍(1986—), 甘肃靖远人, 农艺师, 主要从事农产品质量安全与检验检测工作。联系电话: (0)15249343657。Email: 784209489@qq.com。

- 2012, 20(6): 1112-1116.
- [6] 毕盛楠, 兰 剑. 6个饲用高粱品种在宁夏隆德地区的比较试验[J]. 南方农机, 2019, 50(5): 66-67.
- [7] 陈东明, 艾 辛, 全妙华, 等. 四棱豆在湖南怀化地区的引种试验[J]. 作物研究, 2005(1): 35-37.
- [8] HUGH DOGGETT. Sorghum[M]. New York: Longman Scientific & Technical, Second edition, 1995, 417-423.
- [9] 王国栋, 贺春贵, 何振富, 等. 6个高丹草新品系在甘肃半干旱区筛选试验研究[J]. 中国草食动物科学, 2020, 40(1): 76-79.

(本文责编: 郑立龙)

concentration levels (0.01、0.10、0.50 mg/kg). The repeatability limit is used to reflect the precision, which all were accepted the requirements of standard GB 23200.113—2018. The method is rapid, efficient and reliable, which is suitable for the detection of pesticide residues in *Lentinus edodes* samples.

Key words: *Lentinus edodes*; Pesticide residues; QuEChERS; GC-MS/MS

香菇又称“中国蘑菇”，是我国著名的食用菌之一，被誉为“菇中皇后”，兼具食用和药用价值^[1-4]，是目前市场上主要的食用菌品种。香菇从生产到餐桌，可能会产生农药残留问题^[5-8]。常用的农药残留分析前处理技术主要有固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、凝胶渗透色谱(GPC)、微波辅助萃取(MAE)、超临界流体萃取(SFE)等^[9-12]，但这些方法费时费力，不适合大批量样品的快速检测。而 QuEChERS 法作为近些年来被广泛推广应用的农残前处理技术，因其快速、简单、高效、环保等优势，得到检验检测工作者的一致认可。平凉市农产品质量安全与检验检测中心科技人员以 QuEChERS 方法作为前处理手段，采用多反应监测模式(MRM)，建立了鲜香菇中 13 种残留农药快速、准确的分析方法，现报道如下。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 试剂耗材 提取包(4.0 g MgSO₄、1.0 g NaCl、1.0 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠)、陶瓷均质子、净化管(150 mg PSA、900 mg MgSO₄)，均购于深圳逗点生物公司；乙腈、乙酸乙酯均为色谱级试剂，0.2 μm 有机相微孔滤膜(美国安捷伦)。

1.1.2 仪器设备 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪(美国安捷伦7000C)、高速冷冻离心机(湖南赫西HR/T20MM)、水浴氮吹仪(美国Organomation公司N-EVAP7M112)、天平(梅特勒PL602E)、漩涡混合器(宁波新芝生物XW-80A)。

1.1.3 标准物质 13 种农药标准品均购于农业农村部环境保护科研监测所(天津)，浓度均为 100 μg/mL。

1.1.4 检测对象 试验选取的香菇样品来源于例行监测中未检出农药残留的样品。

1.2 试验方法

1.2.1 样品的前处理 称取 10 g 香菇样品于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈、提取包和 1 粒陶瓷均质子，盖上离心管盖，剧烈振荡 1 min 后 4 200 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到净化管中，涡旋混匀 1 min，4 200 r/min 离心 5 min，准确吸取 1 mL 上清液于 10 mL 试管中，40 ℃水浴中氮气吹至净干。加入 1 mL 乙酸乙酯复溶，过微孔滤膜，用于测定。

1.2.2 仪器条件 色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)；色谱柱温度先以 40 ℃保持 1 min，然后以 40 ℃/min 程序升温至 120 ℃，再以 5 ℃/min 升温至 240 ℃，再以 12 ℃/min 升温至 300 ℃，保持 6 min；载气为氦气，纯度 ≥ 99.999%，流速 1.0 mL/min；进样口温度为 280 ℃；进样量为 1 μL；进样方式为不分流进样；电子轰击源为 70 eV；离子源温度为 280 ℃；传输线温度为 280 ℃；溶剂延迟 3 min；采用多反应监测(MRM)模式。13 种农药的保留时间、定性离子对、定量离子对等见表 1。

1.2.3 标准曲线 把香菇未检出农药残留样品按 1.2.1 进行前处理，得到香菇空白基质溶液，配制成系列农药基质标，得到峰面积与质量浓度进行线性回归。结果表明，在 0.01 ~ 0.80 μg/mL 线性范围内，相关系数均大于 0.99。设置 3 个添加水平，分别为 0.01、0.10、0.50 mg/kg，在香菇空白样品中添加 13 种农药混合标准溶液，同样按照 1.2.1 对每个水平进行平行试验测定，分别计算得到回收率平均值。在重复性条件下，精密度用

表 1 13 种农药的保留时间和质谱条件

序号	农药名称	保留时间 /min	定量离子对	碰撞电压 /V	定性离子对	碰撞电压 /V
1	五氯硝基苯	15.544	294.8–237.0	20	236.8–142.9	30
2	对硫磷	19.775	291.0–109.0	10	139.0–109.0	5
3	三氯杀螨醇	19.778	139.0–111.0	15	250.0–139.0	15
4	三唑酮	19.868	208.0–181.1	5	208.0–111.0	20
5	甲基异柳磷	20.739	199.0–121.0	10	241.0–199.0	10
6	氟虫腈	21.449	366.8–212.9	35	368.8–214.9	35
7	联苯菊酯	27.983	181.1–165.2	25	181.1–166.2	10
8	甲氰菊酯	28.138	208.0–181.0	5	265.0–210.0	10
9	高效氯氟氰菊酯-1	29.190	197.0–141.0	10	197.0–161.0	5
	高效氯氟氰菊酯-2	29.320	197.0–141.0	10	197.0–161.0	5
10	氟氯氰菊酯-1	31.017	226.0–206.0	25	198.9–170.1	25
	氟氯氰菊酯-2	31.117	226.0–206.0	25	198.9–170.1	25
	氟氯氰菊酯-3	31.203	226.0–206.0	25	198.9–170.1	25
	氟氯氰菊酯-4	31.246	226.0–206.0	25	198.9–170.1	25
11	氟氰戊菊酯-1	31.591	157.0–107.1	15	199.0–157.0	10
	氟氰戊菊酯-2	31.792	157.0–107.1	15	199.0–157.0	10
12	氰戊菊酯-1	32.307	167.0–125.1	5	224.9–119.0	15
	氰戊菊酯-2	32.531	167.0–125.1	5	224.9–119.0	15
13	氟胺氰菊酯-1	32.527	250.0–55.0	20	250.0–200.0	20
	氟胺氰菊酯-2	32.592	250.0–55.0	20	250.0–200.0	20

重复性限(r)表示, 获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过重复性限(r), r 值由标准 GB 23200.113—2018 附录 D 中查询而得^[13]。

2 结果与分析

2.1 前处理过程及质谱条件优化

试验前处理方法参考 GB 23200.113—2018 中 QuEChERS 前处理的步骤^[13], 样品加入乙腈后, 先超声 5 min, 使得目标物与乙腈充分接触以增加提取率, 随后加入提取包按 1.2.1 进行前处理。由于香菇中色素较少, 使用浅色净化管(不含 GCB 粉末), 以避免石墨炭黑对目标物的吸附作用而降低回收率。氮吹过程也是影响回收率的关键步骤, 氮气缓缓通入, 蒸发净干后盖上塞子, 放置至室温后迅速用乙酸乙酯定容, 及时装

瓶上样。

质谱条件的优化主要包括母离子、子离子、碰撞能量、扫描时间的选择和优化。本研究在 GB 23200.113—2018 的基础上, 对个别农药离子对和碰撞能量进行了优化, 以进一步增加农药灵敏度, 降低干扰因素, 提高检测效率。

2.2 香菇空白基质和香菇空白基质中 13 种农药总离子流色谱

从图 1、图 2 可以看出, 香菇空白样品中的基质干扰较大, 有较多的杂峰。用香菇空白基质配制的 13 种农药混合标准溶液峰型较好, 各农药化合物均分离。

2.3 回收率与精密度

由表 2 可知, 13 种农药在香菇中的平均回收率为 75.4%~110.6%, 3 个添加水平

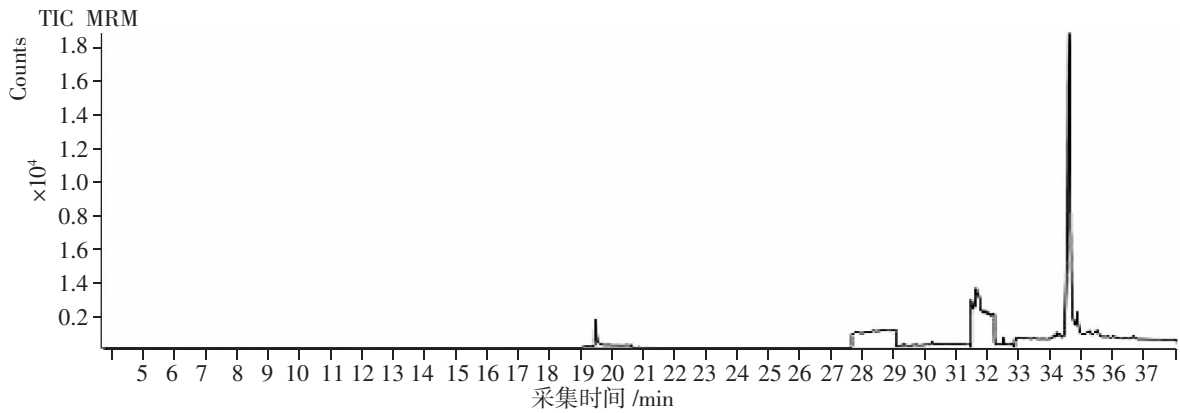


图 1 香菇空白样品总离子流色谱图

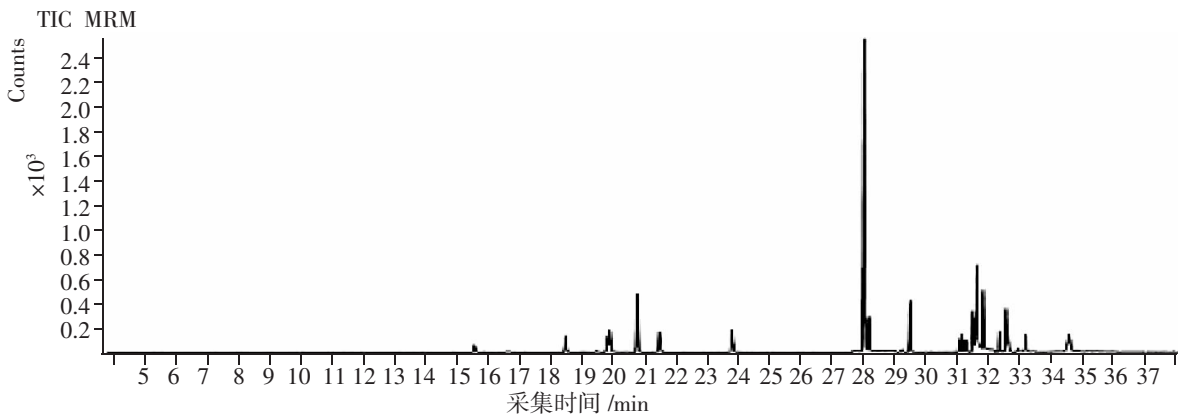


图 2 香菇空白基质中 13 种农药混合标准溶液总离子流色谱图

表 2 回收率与精密度试验结果

序号	农药	添加水平/(mg/kg)								
		0.01			0.10			0.50		
		平均回收率 /%	结果绝对差值 / (mg/kg)	重复性限 r / (mg/kg)	平均回收率 /%	结果绝对差值 / (mg/kg)	重复性限 r / (mg/kg)	平均回收率 /%	结果绝对差值 / (mg/kg)	重复性限 r / (mg/kg)
1	五氯硝基苯	84.0	0.001 4	0.003 4	78.4	0.001 1	0.033 0	92.0	0.067 4	0.170 0
2	对硫磷	83.0	0.001 2	0.003 4	89.5	0.005 3	0.038 0	82.5	0.005 8	0.190 0
3	三氯杀螨醇	81.5	0.002 5	0.004 7	110.6	0.006 5	0.059 0	101.7	0.010 8	0.290 0
4	三唑酮	80.0	0.000 4	0.003 1	89.9	0.001 8	0.024 0	98.7	0.011 7	0.120 0
5	甲基异柳磷	76.5	0.000 5	0.002 6	88.3	0.001 4	0.024 0	91.6	0.036 7	0.290 0
6	氟虫腈	89.0	0.000 2	0.003 1	90.2	0.002 0	0.031 0	90.6	0.018 6	0.140 0
7	联苯菊酯	78.0	0.000 6	0.003 0	86.2	0.004 9	0.035 0	98.4	0.020 6	0.120 0
8	甲氰菊酯	86.0	0.000 8	0.011 0	86.8	0.003 5	0.031 0	80.3	0.014 1	0.120 0
9	高效氯氟氰菊酯	97.5	0.001 1	0.003 8	86.8	0.002 0	0.031 0	81.1	0.032 0	0.130 0
10	氟氯氰菊酯	78.5	0.000 3	0.004 0	84.0	0.001 6	0.037 0	77.9	0.024 7	0.210 0
11	氟氰戊菊酯	82.0	0.001 2	0.003 3	87.3	0.002 0	0.030 0	81.2	0.018 7	0.190 0
12	氰戊菊酯	82.5	0.000 7	0.004 1	80.4	0.001 4	0.035 0	82.2	0.016 9	0.170 0
13	氟胺氰菊酯	75.5	0.000 3	0.004 6	75.4	0.000 2	0.048 0	76.4	0.014 6	0.180 0

下 2 次结果的绝对差值均小于其对应的重复性限 r , 符合标准 GB 23200.113—2018 的要求^[13]。

2.4 基质效应

香菇样品中含有大量的多糖、嘌呤、核酸等物质, 基质比较复杂, 定量时用基质标定量, 13 种农药的回收率均在正常范围内。基质配制的混标有一些杂峰的干扰, 若只用气相色谱分析会影响定性定量的准确性^[14-16]。本研究采用多反应离子监测模式(MRM)进行质谱检测, 有效地避免了香菇基质中的假阳性。

3 结论与讨论

13 种农药在香菇中的平均回收率为 75.4%~110.6%, 均符合方法要求。在 3 个添加水平重复性条件下, 2 次平行结果的绝对值差均小于相对应的重复性限(r)。日常检测工作中不可能每一个样品去做 6 个以上的重复性检测, 本研究采用重复性限表示精密度, 方便准确, 有效地提高了工作效率。在农药残留检测工作中, 最重要的环节就是样品前处理过程, 直接影响结果的准确性^[17], QuEChERS 法快速、简单、准确、高效, 适合大批量样品的检测。采用 QuEChERS 方法与气相质谱联用仪相结合, 运用多反应监测(MRM)模式, 可有效地降低香菇中的基质干扰, 定性准确, 检测效率进一步提高。

参考文献:

[1] 薛艳蓉, 梁茂文, 王 呈, 等. 香菇的价值及系列食品的生产工艺[J]. 甘肃农业科技, 2011(10): 44-47.

[2] 张桂香, 杨建杰, 刘明军, 等. 不同出菇温度下香菇各潮次菇产品的品质变化[J]. 甘肃农业科技, 2020(10): 28-31.

[3] 李 玉, 吕景东, 尚晓冬, 等. 一种适宜于北方地区的香菇高产栽培技术[J]. 甘肃农业科技, 2017(6): 91-92.

[4] 陶名熏. 香菇的药效和食品开发[J]. 食品科

学, 1986, 7(1): 11-13.

- [5] 唐 俊. 食用菌中农药多残留分析方法研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
- [6] 管道平, 胡清秀. 食用菌药残留限量与产品质量安全[J]. 中国食用菌, 2008, 27(2): 3-6.
- [7] 肖炜华. 食用菌供应链质量安全管理体系构建及应用分析[J]. 中国食用菌, 2019, 38(12): 147-149.
- [8] 董士雪, 葛颜祥. 食用菌质量安全问题成因与对策[J]. 中国食物与营养, 2017(10): 20-24.
- [9] 曾祥斌. 农药残留检测前处理方法初探[J]. 农业科技与装备, 2011(2): 47-49.
- [10] 李玉美. 农产品中农药残留检测前处理方法的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2020(12): 103.
- [11] 姚 勇. 浅谈蔬菜样品中农药残留检测前处理方法原理[J]. 湖北植保, 2020(2): 8-9.
- [12] 于 辉. 农产品中农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 淮阴工学院学报, 2020, 29(3): 66-70.
- [13] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准: 植物源食品中 208 种农药及其代谢物残留的测定气相色谱—质谱联用法: GB23200.13—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [14] 韩 梅, 侯 雪. 气相色谱串联质谱法测定香菇中几种氨基甲酸酯农药残留量[J]. 中国测试, 2013, 39(1): 52-55.
- [15] 王会锋, 冯书惠, 贾 斌. 香菇中 40 种农药残留量的气相色谱法测定[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 335-341.
- [16] 吴延灿, 商鲁宁, 戚传勇, 等. QuEChERS—气相色谱—串联质谱法测定香菇中 29 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3593-3600.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定: GB 20769—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

(本文责编: 郑立龙)