气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定蔬菜水果中
129 种农药的残留量

马智玲, 赵 文, 李凌云, 郑姝宁, 林 桓, 张延国, 高青珍, 刘 肃*
(中国农业科学院蔬菜花卉研究所 农业部蔬菜品质监督检验测试中心, 北京 100081)

摘要:采用 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)建立了蔬菜、水果中 129 种农药残留同时检测的分析方法。试样用 1% 乙酸乙腈均质提取,采用混合型固相分散萃取剂净化后,用 GC-MS/MS 在多反应离子监测(MRM)模式下进行检测,外标法定量。结果表明,129 种药物在一定的含量范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均大于 0.98;不同基质在 10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下大部分农药的平均回收率为 66.2%~124.7%,相对标准偏差(RSD)为 0.9%~24.4%;方法的定量限(LOQ)为 0.03~16.7 $\mu\text{g/kg}$ 。结果表明,该方法简便快速、灵敏可靠、经济有效,适用于蔬菜、水果中农药多残留的同时快速筛查测定。

关键词:气相色谱-三重四极杆串联质谱;QuEChERS;农药残留;蔬菜;水果

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2013)03-0228-12

Rapid determination of 129 pesticide residues in vegetables
and fruits by gas chromatography-triple
quadrupole mass spectrometry

MA Zhiling, ZHAO Wen, LI Lingyun, ZHENG Shuning, LIN Huan,
ZHANG Yanguo, GAO Qingzhen, LIU Su*

(Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Supervision and Testing
Center for Vegetable Quality, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: An analytical method for the simultaneous determination of 129 pesticides in vegetables and fruits was established based on optimized QuEChERS with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The samples were extracted with acetonitrile (containing 1% (v/v) acetic acid), then the extracts were determined by GC-MS/MS in multi-reaction monitoring (MRM) mode after being cleaned up with mixed solid-phase dispersion, and the external standard method was applied to quantify the pesticides. The results showed that all the 129 pesticides had good linearity in certain ranges with the correlation coefficients (r^2) higher than 0.98. The average recoveries of the most of 129 pesticides in different matrices were in the range of 66.2%–124.7% at the spiked level of 10 $\mu\text{g/kg}$, with relative standard deviations (RSDs) of 0.9%–24.4%. The limits of quantification (LOQs) of the method were 0.03–16.7 $\mu\text{g/kg}$. The results demonstrated that the developed method is simple, rapid, sensitive and high efficient for screening multiple pesticide residues in vegetables and fruits.

Key words: gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS); QuEChERS; pesticide residues; vegetables; fruits

据统计,目前全球范围内施用在农作物上的农药超过 1 000 种,而我国作为农业大国,每年用于防治病虫害的农药消耗量极大,加上不合理使用农药及病虫抗药性增强等问题,使农药残留问题凸显,

* 通讯联系人. Tel: (010)82109532, E-mail: liusu@mail.caas.net.cn.
基金项目:国家农产品质量安全风险评估专项(农办质[2012]42).
收稿日期:2012-11-01

尤其是在蔬菜、水果中。随着消费者食品安全意识的不断提高,消费者对食品安全提出了更高的要求。为保证消费安全,国家加大了对蔬菜、水果中农药残留的监测力度,不断增多的检测项目和日益严格的限量要求使农药残留检测工作面临更加严峻的考验。传统的提取净化以及检测技术,已远远满足不了现代农药残留分析的要求。为此建立一种简便快速、准确高效、价格低廉的前处理技术和更加灵敏准确的检测技术相结合的农药残留检测方法,更能满足食品安全检测的需要。

国内外学者研究了多种农药残留检测的净化方法,如当前国内实验室普遍采用的固相萃取法(SPE)。但SPE实验过程繁琐耗时,且需要大量柱活化和洗脱溶剂,造成实验成本较高,对环境污染也较为严重。现已报道的新型样品前处理技术如固相微萃取(SPME)、超临界流体萃取(SFE)、微波辅助萃取(MAE)、分子印迹合成受体技术(MISR)等虽然具有高效、快速、安全、简便、对环境污染较少的特点,却仍然无法满足对绝大多数农药同时检测且有较低定量限的技术要求。2003年,Lehotay和Anastassiadas等提出应用于果蔬上的QuEChERS农药多残留检测技术^[1,2]。该方法是将样品提取后,用多种净化剂进行分散固相萃取,最后通过离心将农药与样品基质分离。如今,QuEChERS方法已发展成为一套根据样品基质不同而灵活改变的系列多残留前处理方法,其应用也延伸到环境、畜产品、茶叶、中草药等分析领域^[3-8]。QuEChERS方法是一种简单、省时、省力、廉价、成本低、试剂用量小、检测范围广、高效的样品前处理技术。目前该方法已被国内外农药残留分析机构广泛采纳,其试剂包也已商品化。

在蔬菜、水果中多农药残留分析中,色谱-质谱联用技术因具有高效的分离能力、定性及定量能力,而成为国际上普遍采用的分析方法。2005年,Lehotay^[9]和Nguyen等^[10]基于QuEChERS-GC-MS技术建立了蔬菜中同时检测多种农药残留的方法。在国内,潘灿平工作组^[11]较早引进QuEChERS-色谱-质谱联用检测农药多残留技术,应用GC/SIM-MS测定了果蔬中45种农药残留。现已形成AOAC 2007.01^[12]和NY/T 1380-2007^[13]标准方法。然而,用分散性SPE粉末去除干扰物质的能力并不如用SPE小柱好^[14],用单极质谱检测仍然会对一些农药的定性和定量结果造成偏差。与GC-MS相比,三重四极杆串联质谱的优势在于其具有极高的选择性、极强的抗干扰的能力、高灵敏度和高通量离子传

输效率及准确定量的特点,这使得该技术在复杂基质背景下仍能完成目标化合物的准确鉴定。采用多反应监测(MRM)模式的串联质谱仪(MS/MS)正在迅速地成为复杂食品基质样品中多残留目标化合物筛查分析的理想技术^[15],在食品安全分析中具有非常广泛的应用。目前,相对于液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)^[16-18],我国气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)^[19-21]联用技术在多组分农药残留分析中的应用还较少。

本实验在AOAC 2007.01方法的基础上进行样品前处理的优化,并结合应用GC-MS/MS完成了多农药残留的定性定量分析。该方法具有简单、用时短、成本低、灵敏度可靠的特点,提高了实验室检测效率,并满足蔬菜、水果中农药残留检测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(451GC-Scion TQ,美国Bruker公司),带有化合物筛选技术(CBS技术)软件;高速离心机(美国Thermo公司);IKAT18均质器(德国IKA公司);振荡器(上海沪西分析仪器厂)。

129种农药标准物质(购于Dr. Ehrenstorfer公司和Sigma公司);乙腈、丙酮(色谱纯);冰乙酸、无水乙酸钠(分析纯);无水硫酸镁(分析纯,用前在500℃马弗炉内烘5h,冷却后放入干燥器中备用);PSA粉、C18粉、石墨化炭黑粉(GCB,购于Agela Technologies公司)。

1.2 标准溶液的配制

农药单标准储备溶液:分别准确称取一定量标准品,置于5 mL的小烧杯中,用丙酮溶解后转移到10 mL容量瓶中,用丙酮定容,配制成质量浓度为1 000 mg/L的单标准储备液,贮存在-20℃冰箱中备用。

混合标准储备溶液:先分组配制,然后分别准确吸取一定体积的分组标准储备液于25 mL容量瓶中,用丙酮稀释定容,配制成各农药组分质量浓度均为10 mg/L的混合工作溶液,于-20℃冰箱中保存。使用时用丙酮稀释混合工作储备液至一定浓度进行实验条件的优化;用空白样品基质作为溶剂,制备标准工作曲线溶液。

1.3 样品前处理

精确称取15.0 g匀浆好的试样于100 mL聚乙烯离心管中,加入3.0 g氯化钠,1.5 g无水乙酸钠及15.0 mL 1% (体积分数。以下未做说明者均同

此) 乙酸乙腈溶液, 高速均质 1 min 后, 以 5 000 r/min 高速离心 2 min。取 2.0 mL 上清液转入装有 100 mg PSA、100 mg C18、300 mg 无水硫酸镁和适量 GCB (GCB 的用量根据样品基质提取液颜色的深浅而定) 的 5 mL 离心管中, 涡旋混匀后, 以 5 000 r/min 离心 2 min, 上清液过 0.22 μm 微孔滤膜后, 收集于自动进样瓶中, 供 GC-MS/MS 测定。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: VF-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); 载气: 氦气 (纯度 99.999%); 恒流模式, 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 250 ℃; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 不分流时间: 1.2 min。柱温箱升温程序: 初始温度 70 ℃ (保持 1 min), 以 20 ℃/min 升温至 190 ℃, 再以 5 ℃/min 升温至 290 ℃ (保持 2 min); 总运行时间为 29 min。传输线温度: 270 ℃。

1.4.2 质谱条件

离子源温度: 230 ℃; 电离模式: 电子轰击电离 (EI); 轰击能量: 70 eV; 灯丝电流: 80 μA; Q2 碰撞气: 氦气 (纯度 ≥ 99.999%); 碰撞池压力: 0.27 Pa (2 mTorr); 腔体温度: 40 ℃; 溶剂延迟时间: 4 min; 数据采集模式: MRM。

2 结果与讨论

2.1 农药种类的选择

选择已登记可用于蔬菜和水果上的、并可用气相色谱法测定的农药, 其中涵盖了农业部例行监测的 39 种农药、农业部农产品质量安全风险评估中检测的农药以及一些在蔬菜、水果上禁用或常用的农药, 共筛选出 129 种农药进行测定。

2.2 QuEChERS 前处理方法的优化

2.2.1 提取溶液的选择

在提取净化分析过程中, 不同蔬菜、水果基质的 pH 值均不相同, 而某些农药对酸碱度非常敏感, 如克菌丹、百菌清、三氯杀螨醇等组分会在碱性环境中发生不同程度的降解^[22]。采用乙酸盐缓冲液提取的 QuEChERS 方法^[12], 可使样品提取液处于 pH 约等于 5 的平衡缓冲状态, 从而提高并稳定对酸碱敏感农药的回收率。

本文考察了两种提取方法: 方法一直接用乙腈提取, 方法二以 1% 乙酸乙腈和 1.5 g 乙酸钠组成的乙酸-乙酸钠缓冲液 (pH 5.5) 体系提取。在空白芹菜基质中添加 50 μg/kg 的 129 种农药, 采用上述两种方法提取, 对回收率进行对比, 结果见表 1。

表 1 两种提取方法对 129 种农药添加回收率的统计结果 (n = 3)
Table 1 Statistical results of spiked recoveries of the 129 pesticides with two extraction methods (n = 3)

Recovery range/%	Number of pesticides (percentage of the total no.)	
	Method 1	Method 2
< 70	15 (12%)	0 (0)
70 ~ 120	103 (80%)	122 (95%)
> 120	11 (8%)	7 (5%)

Method 1: QuEChERS without buffer. Method 2: QuEChERS with buffer.

从表 1 可以看出, 采用方法一, 回收率在 70% ~ 120% 之间的农药组分占总数的 80%, 方法二中回收率在 70% ~ 120% 的农药组分占总数的 95%。进一步对方法一、二中回收率有显著差异的 26 种农药组分进行具体对比分析, 结果见图 1。从图 1 可以看出, 方法二可以有效防止或减少酸碱敏感型农药如苯线磷、异菌脲、克菌丹等的降解而获得满意的回收率。因此, 本文采用 1% 乙酸乙腈和乙酸钠组成的乙酸-乙酸钠缓冲液 (pH 5.5) 体系进行提取。

图 1 两种提取方法对芹菜样品中 26 种农药 (添加 50 μg/kg) 回收率的影响 (n = 5)

Fig. 1 Influences of two extraction methods on recoveries of the 26 pesticides spiked with 50 μg/kg in celery samples (n = 5)

2.2.2 脱水剂的选择

一般在 QuEChERS 中使用无水硫酸镁脱水萃取,而在 NY/T 761-2008^[23]与 GB/T 19648-2006^[24]的提取中均使用氯化钠作为脱水剂,其原理是通过盐析加速水相与有机相的分层。

本实验采用蔬菜中含水量较大的黄瓜来确定氯化钠的使用量。当氯化钠用量为 3 g 时,离心管的底部已有少量的氯化钠析出,此时水相中的盐分达到饱和,有机相与水相能够有效分层。本文分别使用 3 g 氯化钠和 AOAC 2007.01 中使用的 6 g 无水硫酸镁作为脱水剂,对空白芹菜基质添加 50 μg/kg 含量水平的回收率进行对比试验,经过 3 次重复测定,结果表明二者没有明显差异。由于无水硫酸镁在使用前需要烘干处理且使用量较大、成本相对高,因此本实验采用氯化钠作为脱水剂。

2.2.3 净化剂石墨化炭黑的用量

AOAC 2007.01 方法使用 PSA 去除糖类、脂肪酸和亲脂性色素等极性物质,C18 粉去除维生素、色素、甾醇等非极性物质。但它们对色素的净化效果均不理想。尤其是某些蔬菜样品中色素含量较大,若不在提取过程中去除干净,就会在仪器进样口处聚集,导致基质干扰严重、仪器状态异常,增加仪器损耗及维护频率。石墨化炭黑粉虽然可以有效地去除色素,但由于其表面的正六元环结构会吸附一些平面及对称结构的农药(如六氯苯、五氯硝基苯、噻菌灵、蝇毒磷、百菌清、特丁硫磷等)^[25],导致这些组分回收率降低。所以石墨化炭黑用量要根据样品色素含量的多少决定,使其既能起到净化作用又不降低这类农药的回收率。

本文将蔬菜、水果样品按提取液颜色深浅分成 3 大类,即无色类:茄子、紫甘蓝、萝卜、花椰菜、土豆、苹果、桃等;浅色类:甘蓝、黄瓜、辣椒、番茄、菜豆、柑橘等;深色类:菠菜、油菜、韭菜等。试验选择了茄子(无色类)、黄瓜(浅色类)、油菜(深色类)3 种不同类颜色样品加入不同量的 GCB 进行优化,3 次重复测定。

对不同基质中 GCB 有强烈保留的农药进行分析,结果如图 2~4 所示。从图 2 可知,在茄子所代表的无色类样品基质中,氟铃脲、啶螨酯等 12 种农药随 GCB 使用量的加大,响应值逐渐降低。因为这类样品基质中色素含量较少,对目标物及仪器的影响很小,所以这类基质可以不使用 GCB 净化。从图 3 可知,在黄瓜所代表的浅色类样品基质中,氧乐果、氟铃脲等 24 种农药在 GCB 用量大于 15 mg 时,响应值明显降低;当 GCB 用量为 15 mg 时溶液澄

图 2 茄子基质中 GCB 用量对分析物的影响
Fig. 2 Influences of dosage of GCB on analytes in eggplant matrix

图 3 黄瓜基质中 GCB 用量对分析物的影响
Fig. 3 Influences of dosage of GCB on analytes in cucumber matrix

图 4 油菜基质中 GCB 用量对分析物的影响
Fig. 4 Influences of dosage of GCB on analytes in rape matrix

清透明,回收率也符合要求,所以这类基质选择使用 15 mg GCB 净化。从图 4 可知,在油菜所代表的深色基质中,噁霉胺、氟虫脲等 8 种农药在 GCB 使用量大于 30 mg 时,响应值明显降低;当 GCB 用量为 30 mg 时溶液澄清透明,回收率符合要求,所以这类基质选择使用 30 mg GCB 净化。由上述结果可知,同一目标物在不同基质中所受 GCB 的影响不同,这可能是由于样品基质本身所含的不同物质与 GCB 间的相互作用造成的。

2.3 基质效应的考察

基质效应是指样品基质中的某些共提取物组分对待测物浓度或质量测定精确度的影响。用一种简单的比值法来评价基质效应:基质效应(matrix effect) = $B/A \times 100\%$,其中, A 为纯溶剂中农药的响应值, B 为空白样品基质中添加相同含量农药的响应值。

本文通过测定基质匹配标准溶液的平均响应值($B, n=3$)和分析物在纯溶剂中的平均响应值($A, n=3$)的比值来获得基质效应的大小,结果如图 5 所示。图 5 清楚地说明了基质效应对分析物响应信号的影响大小。可以看出,在不同样品基质中,至少有 60% 的分析物的响应信号增强,而且不同基质在同一基质效应范围内化合物的数量不同,这是由于同一目标物在不同基质中所受的基质效应的大小不同造成的,因此需使用与测定的样品基质相一致的品种基质配制标准溶液进行校正。由于基质效应的产生原因复杂、来历多样,因而难以根本清除基质效应的影响。据报道,用以清除或补偿基质效应的方法有:基质净化法、同位素内标法、空白基质配制标准溶液等^[26,27]。为了能较好地减小基质效应的影

图 5 桃、芹菜样品基质中 129 种农药(50 μg/kg)在 GC-MS/MS 分析中的基质效应

Fig. 5 Matrix-effects of the 129 pesticides (50 μg/kg) in extracts of peach and celery during GC-MS/MS analysis

响,本实验采用基质匹配标准溶液进行校正。

2.4 GC-MS/MS 条件的优化

三重四极杆质谱条件的优化主要包括选择母离子、子离子、碰撞能量、扫描时间等几个方面。在全扫描色谱图中记录化合物的保留时间并选择信号强度高且质荷比较大的特征离子作为母离子,然后采用子离子扫描,将化合物的母离子打碎,并选择 2 或 3 个离子作为子离子,最后在 MRM 模式下,优化所选子离子的最佳碰撞能量,优化结果见表 2。本实验使用的仪器带有 CBS 技术软件,它能够自动整合数据采集和数据处理方法(二者之间可以自动更新保留时间和离子比率),可以同时进行数据的采集和处理,并优化每个化合物的 MRM 驻留时间;且不需要使用色谱分段法,可自动分段。图 6 为桃空白基质中匹配含量为 50 μg/kg 的 129 种农药混合标准溶液的 MRM 总离子流色谱图。

图 6 桃空白基质匹配含量为 50 μg/kg 时 129 种农药混合标准溶液的 MRM 总离子流色谱图

Fig. 6 MRM total ion chromatogram of blank peach matrix spiked with the 129 pesticide mixed standard solution at 50 μg/kg

2.5 方法学验证

2.5.1 方法的线性范围和定量限

本实验采用空白的芹菜、桃、韭菜、番茄样品基质的提取液(按 1.3 节制备),准确配制含量分别为 0.005、0.01、0.02、0.03、0.05 和 0.1 mg/kg 的系列混合标准溶液,按照 1.4 节的条件进行测定,以峰面积(y)对含量(x)做标准曲线,129 种农药在 4 种蔬菜基质中其响应值与含量均呈良好的线性关系。在桃基质中除杀虫脒、西玛津、乙酰甲胺磷、啶螨酯的线性范围为 10 ~ 100 μg/kg,狄氏剂、乐果的线性范围为 20 ~ 100 μg/kg,克菌丹的线性范围为 30 ~ 100 μg/kg 外,其余农药的线性范围均为 5 ~ 100 μg/kg。在相应的含量范围之内,其线性相关系数(r^2)均大于 0.98。

表 2 129 种农药的保留时间及优化的质谱分析参数、定量限以及分别在桃、芹菜基质中 3 个水平添加的回收率和 RSD
Table 2 Retention times and optimized mass spectrometric parameters, limits of quantification (LOQs), recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the 129 pesticides in peach or celery spiked at three levels

No.	Pesticide	t_R / min	Parent ion (m/z)	Daughter ions (m/z) (collision energies/eV)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recoveries (RSD) in peach/%			Recoveries (RSD) in celery/%		
						10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	δ -HCH (δ -六六六)	10.51	219	183 [*] , 147 (10, 20)	0.67	102.1 (0.9)	106.0 (6.7)	93.5 (5.1)	111.1 (8.1)	121.9 (11.9)	120.5 (5.4)
2	α -HCH (α -六六六)	9.38	219	183 [*] , 147 (10, 20)	0.04	104.7 (0.9)	108.9 (3.3)	99.4 (5.0)	116.4 (7.8)	122.2 (12.1)	118.1 (3.5)
3	β -HCH (β -六六六)	9.90	219	183 [*] , 147 (10, 20)	0.10	100.2 (0.9)	107.7 (6.2)	98.8 (5.9)	112.3 (24.4)	109.2 (26.5)	111.3 (5.7)
4	2,4'-DDD (o,p' -滴滴滴)	15.42	212	212 [*] , 176 (5, 25)	3.57	98.2 (5.3)	104.4 (3.7)	95.2 (6.5)	120.4 (8.4)	124.3 (9.3)	121.8 (3.1)
5	2,4'-DDE (o,p' -滴滴伊)	14.24	246	176 [*] , 175 (30, 30)	0.17	102.4 (1.2)	107.6 (3.5)	97.7 (5.4)	107.7 (7.4)	108.6 (13.2)	110.8 (4.1)
6	2,4'-DDT (o,p' -滴滴涕)	16.54	246	176 [*] , 211 (25, 20)	2.00	102.8 (3.7)	101.7 (4.8)	98.5 (7.0)	97.9 (12.7)	106.0 (14.3)	108.6 (6.5)
7	4,4'-DDD (p,p' -滴滴滴)	16.42	212	212 [*] , 176, (5, 25)	5.00	105.0 (3.1)	108.4 (3.7)	98.9 (5.0)	108.2 (7.1)	117.8 (11.2)	117.3 (2.9)
8	4,4'-DDE (p,p' -滴滴伊)	15.17	246	176 [*] , 175 (30, 30)	0.25	100.3 (1.5)	106.1 (3.6)	94.7 (4.3)	110.1 (8.0)	105.7 (13.3)	105.1 (4.1)
9	4,4'-DDT (p,p' -滴滴涕)	17.58	246	176 [*] , 211 (25, 20)	1.25	92.4 (5.0)	77.9 (18.9)	75.6 (9.6)	93.3 (10.5)	105.2 (14.8)	112.1 (6.2)
10	γ -HCH (γ -六六六)	10.03	219	183 [*] , 147 (10, 20)	0.20	100.6 (1.0)	106.8 (7.6)	98.7 (6.1)	110.5 (8.4)	118.7 (12.3)	116.7 (4.6)
11	aldrin (艾氏剂)	12.45	263	193 [*] , 228 (30, 20)	1.67	101.4 (0.6)	102.7 (2.5)	93.0 (4.5)	78.5 (14.2)	106.4 (17.2)	110.0 (2.2)
12	chlorothalonil (百菌清)	10.60	266	133 [*] , 231 (35, 20)	2.50	84.4 (4.4)	76.9 (16.0)	74.3 (11.0)	172.9 (17.9)	227.6 (34.9)	180.2 (26.1)
13	dicrotophos (百治磷)	8.95	237	127 [*] , 110 (20, 10)	0.33	80.4 (3.4)	84.5 (15.6)	84.1 (11.0)	77.7 (10.3)	102.7 (3.6)	97.5 (7.2)
14	fenpiclonil (拌种咯)	18.97	236	201 [*] , 174 (15, 20)	0.05	98.5 (7.0)	93.9 (9.3)	90.0 (3.8)	118.2 (8.8)	120.7 (12.9)	120.0 (4.1)
15	fenthion (倍硫磷)	12.46	278	109 [*] , 125 (20, 20)	0.25	96.6 (0.8)	99.7 (3.3)	90.3 (4.1)	120.7 (8.1)	114.5 (11.6)	119.3 (3.9)
16	fenothiocarb (苯硫威)	14.24	160	72 [*] , 106 (10, 10)	0.05	97.1 (0.9)	96.0 (3.9)	89.6 (4.4)	113.3 (9.8)	117.6 (11.2)	112.8 (4.8)
17	difenoconazole (苯醚甲环唑)	26.69	323	265 [*] , 202 (15, 30)	0.14	74.9 (13.0)	80.8 (19.8)	79.1 (8.4)	85.6 (19.4)	120.9 (15.3)	114.2 (6.3)
18	fenamiphos (苯线磷)	14.67	303	195 [*] , 260 (10, 15)	0.25	97.3 (1.2)	93.5 (7.3)	83.5 (4.5)	115.9 (7.8)	114.6 (12.0)	116.3 (6.1)
19	fenoxycarb (苯氧威)	19.22	255	186 [*] , 158 (10, 15)	0.33	99.2 (12.6)	80.2 (9.0)	73.0 (5.5)	120.4 (3.4)	110.0 (11.8)	113.5 (5.3)
20	pyriproxyfen (吡丙醚)	20.54	226	186 [*] , 197 (15, 10)	0.42	96.0 (8.0)	88.9 (6.4)	80.1 (3.5)	108.9 (8.4)	112.8 (11.4)	114.5 (4.3)
21	pretilachlor (丙草胺)	15.09	162	132 [*] , 147 (20, 10)	1.11	94.7 (1.7)	93.4 (4.5)	86.5 (3.8)	116.8 (8.8)	123.0 (12.0)	120.5 (4.8)
22	propiconazole (丙环唑)	17.56	263	69 [*] , 177, (10, 15)	0.08	66.2 (21.2)	83.3 (14.0)	71.9 (9.4)	95.5 (8.2)	113.9 (8.2)	118.0 (5.5)
23	profenofos (丙溴磷)	15.02	339	269 [*] , 251 (15, 30)	0.14	95.9 (1.0)	89.6 (6.6)	86.5 (4.1)	111.6 (10.7)	115.0 (14.3)	120.1 (7.9)
24	pyridaben (哒螨灵)	22.62	309	147 [*] , 132, (15, 30)	0.04	95.7 (0.9)	91.1 (5.0)	86.0 (3.1)	101.0 (9.8)	113.4 (14.9)	120.1 (6.3)
25	pyridaphenthion (哒嗪硫磷)	19.02	340	199 [*] , 109 (10, 20)	0.20	96.0 (0.5)	92.7 (5.7)	86.1 (4.0)	116.2 (11.0)	121.8 (15.5)	113.6 (6.3)
26	phenthoate (稻丰散)	14.47	277	148 [*] , 174 (10, 10)	2.50	102.9 (3.2)	90.3 (4.8)	84.6 (7.1)	118.8 (10.4)	111.8 (14.0)	119.3 (3.6)

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	t_{R}/min	Parent ion (m/z)	Daughter ions (m/z) (collision energies/eV)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recoveries (RSD) in peach/%			Recoveries (RSD) in celery/%		
						10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
27	isoprothiolane (稻瘟灵)	14.95	290	204 [*] , 118 (10, 15)	0.20	96.6 (1.6)	96.5 (5.7)	90.0 (4.0)	115.1 (8.2)	117.1 (12.5)	117.5 (3.8)
28	dieldrin (狄氏剂)	15.28	277	241 [*] , 206, (10, 20)	16.70	101.6 (4.2)	97.6 (6.4)	100.3 (4.2)	122.3 (7.5)	117.6 (10.6)	120.1 (2.6)
29	napropamide (敌草胺)	14.78	271	72 [*] , 128 (10, 5)	0.14	97.2 (1.6)	95.6 (4.4)	91.0 (4.7)	113.1 (7.5)	122.3 (12.4)	120.1 (4.3)
30	dichlorvos (敌敌畏)	5.80	185	93 [*] , 109 (10, 15)	1.00	92.4 (2.7)	93.9 (5.9)	84.9 (6.2)	109.9 (7.6)	112.3 (11.5)	103.4 (4.8)
31	chlorethoryfos (地虫硫磷)	10.11	246	109 [*] , 137 (20, 5)	0.14	100.1 (1.0)	103.9 (3.0)	94.5 (5.0)	118.0 (7.6)	127.5 (11.6)	119.9 (3.9)
32	butachlor (丁草胺)	14.49	237	160 [*] , 188 (10, 10)	1.11	96.3 (0.6)	95.3 (3.8)	86.6 (3.3)	118.3 (9.6)	121.5 (10.7)	115.3 (3.1)
33	acetamiprid (啉虫脒)	15.37	152	125 [*] , 117 (10, 15)	5.00	96.4 (2.2)	94.1 (3.7)	86.5 (6.0)	120.6 (11.1)	129.5 (14.1)	116.1 (3.1)
34	clorpyrifos (毒死蜱)	12.50	314	258 [*] , 286 (15, 10)	0.08	96.5 (0.9)	97.7 (3.7)	91.8 (4.3)	104.7 (8.4)	117.7 (13.5)	117.0 (4.3)
35	parathion (对硫磷)	12.53	291	109 [*] , 137 (15, 10)	0.17	95.7 (4.1)	98.0 (6.1)	91.9 (6.5)	115.1 (10.4)	112.6 (14.8)	144.0 (4.8)
36	paclobutrazol (多效唑)	14.26	236	125 [*] , 132 (10, 20)	0.13	97.1 (1.5)	96.4 (4.5)	89.2 (3.4)	115.3 (8.7)	122.0 (12.4)	114.6 (3.3)
37	oxadiazon (恶草酮)	15.20	258	175 [*] , 112 (10, 25)	0.17	100.1 (1.4)	102.3 (4.4)	96.3 (5.0)	119.5 (7.2)	120.5 (11.7)	110.3 (3.9)
38	oxadixyl (恶霜灵)	16.56	163	132 [*] , 117 (10, 25)	0.17	92.7 (2.9)	88.6 (9.0)	80.5 (4.6)	97.8 (8.9)	114.7 (12.5)	120.5 (5.0)
39	pendimethalin (二甲戊乐灵)	13.37	252	162 [*] , 191 (10, 10)	0.07	96.3 (3.6)	96.3 (2.7)	90.8 (4.3)	113.9 (11.1)	118.0 (14.7)	112.4 (6.3)
40	diazinon (二嗪磷)	10.17	304	179 [*] , 162 (15, 15)	0.20	100.6 (2.0)	103.7 (3.9)	95.6 (5.8)	115.7 (8.0)	130.2 (12.2)	118.0 (3.4)
41	phosalone (伏杀硫磷)	20.40	367	182 [*] , 111 (10, 30)	0.17	92.6 (4.4)	90.2 (7.4)	85.8 (5.4)	110.1 (11.6)	122.0 (15.5)	120.6 (6.1)
42	tau-fluvalinate (氟胺氰菊酯)	26.27	250	250 [*] , 200 (5, 20)	2.00	106.9 (15.8)	96.9 (12.0)	91.6 (7.3)	106.5 (9.7)	122.8 (15.3)	121.1 (9.3)
43	fipronil (氟虫腈)	13.61	367	213 [*] , 178, (30, 45)	0.20	96.3 (0.4)	98.0 (3.5)	93.0 (5.0)	118.3 (8.7)	113.6 (12.7)	115.9 (3.4)
44	flufenoxuron (氟虫脒)	10.60	305	126 [*] , 98 (20, 30)	0.03	106.9 (5.6)	104.7 (4.0)	93.4 (5.5)	116.9 (8.0)	113.9 (16.1)	112.8 (9.8)
45	chlorfluazuron (氟啉脒)	14.65	356	321 [*] , 304 (15, 30)	0.13	102.4 (4.8)	100.3 (4.0)	95.3 (7.3)	—	100.0 (18.6)	77.5 (19.6)
46	flusilazole (氟硅唑)	15.43	315	233 [*] , 206 (15, 10)	0.33	97.9 (2.0)	92.1 (7.6)	91.0 (3.1)	119.6 (6.2)	126.7 (9.4)	135.8 (4.9)
47	epoxiconazole (氟环唑)	18.58	192	138 [*] , 111 (10, 10)	0.14	90.8 (7.9)	91.0 (11.5)	86.1 (4.9)	117.1 (8.0)	116.9 (13.2)	118.8 (4.8)
48	trifluralin (氟乐灵)	8.93	306	264 [*] , 206 (10, 15)	0.10	98.5 (0.7)	100.1 (1.8)	90.7 (4.3)	117.6 (8.0)	116.3 (12.6)	120.9 (4.5)
49	hexaflumuron (氟铃脒)	8.54	277	176 [*] , 148 (15, 30)	0.03	115.7 (7.6)	117.6 (4.0)	100.6 (7.1)	134.8 (7.8)	121.9 (23.3)	135.3 (9.0)
50	cyfluthrin (氟氯氰菊酯)	23.72	206	151 [*] , 177 (20, 25)	1.25	83.3 (9.2)	84.1 (7.1)	86.0 (8.1)	72.6 (12.8)	97.4 (21.2)	118.0 (9.8)
51	flucythrinate (氟氰戊菊酯)	24.62	225	119 [*] , 147 (15, 10)	1.43	95.5 (14.5)	87.7 (13.2)	82.7 (11.0)	110.1 (15.1)	132.4 (15.3)	136.8 (7.9)
52	procymidone (腐霉利)	13.89	283	96 [*] , 67 (10, 25)	0.10	104.0 (3.2)	109.7 (4.2)	99.2 (5.2)	118.4 (6.8)	122.9 (11.1)	120.6 (2.6)

表 2 (续)											
Table 2 (Continued)											
No.	Pesticide	<i>t</i> _R / min	Parent ion (<i>m/z</i>)	Daughter ions (<i>m/z</i>) (collision energies/eV)	LOQ (μg/ kg)	Recoveries (RSD) in peach/%			Recoveries (RSD) in celery/%		
						10 μg/kg	30 μg/kg	50 μg/kg	10 μg/kg	30 μg/kg	50 μg/kg
53	methamidophos (甲胺磷)	5.69	141	95 [*] , 94 (5, 5)	1.09	74.0 (10.4)	73.5 (14.6)	71.5 (13.2)	92.6 (20.9)	72.2 (12.6)	73.0 (9.7)
54	phorate (甲拌磷)	9.18	260	75 [*] , 231 (5, 5)	0.09	101.9 (1.6)	96.0 (2.0)	91.4 (5.2)	116.7 (8.9)	121.8 (11.3)	117.9 (4.2)
55	alachlor (甲草胺)	11.48	188	160 [*] , 130 (10, 30)	1.00	98.9 (1.7)	96.1 (4.1)	93.7 (1.9)	115.9 (6.6)	118.3 (11.2)	118.7 (4.9)
56	chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	11.34	286	271 [*] , 241 (15, 25)	0.33	96.5 (1.3)	96.5 (3.9)	89.0 (3.6)	107.3 (8.7)	123.1 (12.8)	118.1 (5.1)
57	parathion-methyl (甲基对硫磷)	11.33	263	109 [*] , 127 (15, 10)	1.00	87.9 (7.6)	90.9 (9.2)	84.1 (8.5)	119.1 (11.6)	131.0 (16.0)	139.6 (4.9)
58	pirimiphos-methyl (甲基嘧啶磷)	11.93	290	125 [*] , 233 (15, 25)	0.10	95.5 (1.9)	93.0 (3.7)	87.3 (3.1)	100.5 (6.6)	119.8 (14.1)	113.5 (3.6)
59	isofenphos-methyl (甲基异柳磷)	13.17	241	121 [*] , 199 (20, 5)	0.08	97.2 (1.1)	97.3 (3.0)	90.7 (3.2)	119.0 (9.3)	118.1 (12.4)	118.3 (4.4)
60	fenpropathrin (甲氰菊酯)	19.47	265	210 [*] , 181 (10, 25)	0.33	93.1 (5.3)	91.2 (3.7)	87.5 (3.5)	115.8 (9.2)	121.1 (13.1)	118.8 (6.2)
61	metalaxyl (甲霜磷)	11.60	206	105 [*] , 121 (25, 10)	1.67	99.9 (4.4)	100.1 (7.7)	88.5 (5.0)	79.9 (16.2)	103.3 (13.0)	110.3 (9.1)
62	fenbuconazole (腈苯唑)	23.53	198	129 [*] , 128 (10, 10)	0.08	91.6 (2.3)	91.5 (14.3)	83.1 (5.6)	113.4 (9.5)	128.4 (13.1)	119.8 (3.7)
63	myclobutanil (腈菌唑)	15.31	179	125 [*] , 90 (15, 25)	0.03	97.9 (2.0)	94.3 (4.2)	87.6 (3.3)	120.4 (9.6)	126.2 (12.9)	120.9 (4.3)
64	monocrotophos (久效磷)	9.10	127	109 [*] , 95 (10, 15)	0.04	82.9 (3.2)	69.0 (14.5)	66.0 (10.7)	92.0 (8.3)	100.7 (17.7)	100.6 (7.9)
65	pirimicarb (抗蚜威)	10.78	166	96 [*] , 83 (15, 15)	3.85	97.3 (1.0)	99.9 (3.2)	91.4 (4.7)	115.7 (7.5)	121.5 (12.4)	118.1 (3.4)
66	captan (克菌丹)	13.71	149	79 [*] , 105 (15, 5)	50.00	—	73.4 (18.1)	73.6 (15.6)	86.7 (8.2)	97.2 (12.4)	102.0 (7.6)
67	propargite (克螨特)	18.10	350	201 [*] , 173 (10, 20)	1.11	93.1 (9.5)	106.8 (11.0)	92.5 (6.1)	98.4 (13.6)	126.2 (17.3)	117.0 (7.2)
68	quinalphos (啞硫磷)	13.70	298	156 [*] , 190 (15, 15)	0.33	97.3 (0.6)	96.3 (3.2)	93.6 (7.0)	124.2 (11.8)	125.5 (12.0)	120.3 (4.4)
69	fenazaquin (啞螨醚)	19.71	160	145 [*] , 117 (10, 20)	0.37	88.6 (12.4)	84.0 (5.3)	77.1 (3.2)	92.3 (8.5)	99.2 (15.8)	102.3 (10.1)
70	dimethoate (乐果)	9.58	125	125 [*] , 79 (5, 10)	19.80	86.0 (11.9)	91.3 (6.9)	80.4 (6.4)	119.0 (8.1)	97.8 (15.5)	116.6 (2.2)
71	bifenthrin (联苯菊酯)	19.26	181	165 [*] , 166 (25, 10)	1.00	98.7 (5.9)	92.6 (4.9)	86.2 (3.3)	106.1 (8.3)	114.3 (12.1)	114.3 (5.7)
72	phosphamidon (磷胺)	10.25	264	127 [*] , 193 (10, 5)	0.07	78.2 (2.0)	77.3 (10.0)	76.0 (11.3)	108.5 (11.6)	121.4 (13.4)	119.0 (8.0)
73	thiosulfan (硫丹)	16.20	241	206 [*] , 171 (15, 25)	0.11	103.0 (3.9)	100.5 (6.0)	97.3 (6.7)	116.8 (10.2)	115.4 (13.6)	120.2 (4.6)
74	cadusafos (硫线磷)	9.11	213	89 [*] , 97 (15, 25)	0.33	98.6 (2.4)	102.6 (4.9)	92.5 (6.5)	114.7 (9.6)	121.4 (11.5)	119.2 (3.7)
75	fludioxonil (咯菌腈)	15.13	248	127 [*] , 182 (25, 15)	0.09	96.5 (1.1)	98.0 (4.9)	92.0 (3.6)	124.0 (7.6)	124.2 (12.4)	120.3 (2.6)
76	fenarimol (氯苯嘧啶醇)	21.34	330	139 [*] , 111 (10, 30)	0.05	91.1 (7.4)	91.7 (6.6)	82.9 (4.7)	115.9 (8.9)	124.5 (12.9)	117.0 (4.8)
77	cyhalothrin (氯氟氰菊酯)	21.09	208	181 [*] , 153 (10, 25)	0.17	95.2 (4.9)	96.9 (3.7)	90.4 (3.1)	109.8 (10.8)	126.2 (13.7)	116.0 (7.1)
78	permethrin (氯菊酯)	22.55	183	153 [*] , 168 (15, 10)	5.00	82.1 (16.7)	82.5 (9.0)	78.1 (4.0)	102.4 (9.3)	109.9 (14.2)	113.0 (5.2)

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	t_{R}/min	Parent ion (m/z)	Daughter ions (m/z) (collision energies/eV)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recoveries (RSD) in peach/%			Recoveries (RSD) in celery/%		
						10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
79	β -cypermethrin (氯氰菊酯)	24.37	181	127 [*] , 152 (30, 25)	4.17	96.5 (5.6)	93.1 (8.1)	86.0 (5.4)	127.8 (22.8)	78.2 (17.9)	117.0 (6.3)
80	isazophos (氯唑磷)	10.48	257	119 [*] , 161 (20, 10)	0.33	96.8 (0.9)	98.2 (3.4)	93.2 (4.9)	122.8 (7.2)	119.3 (11.5)	112.7 (3.5)
81	spirodiclofen (螺螨酯)	22.42	312	259 [*] , 109 (10, 15)	1.11	73.1 (2.0)	73.4 (14.3)	71.6 (7.9)	84.4 (15.3)	107.7 (23.9)	78.9 (7.9)
82	malathion (马拉硫磷)	12.17	173	99 [*] , 127 (15, 5)	0.02	96.6 (0.3)	95.2 (3.2)	87.3 (3.6)	116.8 (10.4)	111.9 (9.2)	112.7 (3.9)
83	prochloraz (咪酰胺)	22.96	310	308 [*] , 310, 85 (5, 5, 10)	3.33	76.6 (18.8)	73.7 (13.2)	71.0 (13.5)	96.4 (15.1)	107.1 (11.8)	116.3 (6.5)
84	ethofenprox (醚菊酯)	24.65	376	163 [*] , 135 (15, 30)	0.14	92.0 (3.7)	85.6 (6.5)	83.8 (4.1)	103.4 (11.2)	112.2 (15.6)	113.7 (7.0)
85	pyrimethanil (嘧霉胺)	10.20	198	183 [*] , 118 (20, 30)	1.43	102.2 (1.8)	107.2 (3.6)	96.6 (6.2)	99.7 (8.8)	104.0 (13.3)	108.7 (4.2)
86	ethoprophos (灭线磷)	8.63	158	97 [*] , 114 (20, 10)	0.13	97.9 (0.3)	101.3 (3.0)	91.1 (4.9)	118.5 (6.9)	123.1 (10.9)	119.8 (3.9)
87	prometryn (扑草净)	11.55	242	184 [*] , 199 (15, 10)	0.77	97.8 (1.9)	100.0 (4.2)	92.5 (4.3)	124.2 (5.6)	124.5 (9.4)	143.6 (6.6)
88	phenvalerate (氰戊菊酯)	26.00	419	225 [*] , 125 (10, 25)	0.09	94.9 (1.2)	94.1 (6.9)	86.5 (6.8)	108.4 (10.5)	123.9 (14.7)	117.1 (8.9)
89	thiamethoxam (噻虫嗪)	13.04	247	212 [*] , 182 (5, 10)	0.17	95.8 (3.1)	83.9 (15.6)	88.6 (8.3)	106.8 (10.0)	120.9 (14.2)	113.7 (6.2)
90	fosthiazate (噻唑磷)	12.99	195	103 [*] , 139 (10, 10)	1.43	83.5 (2.1)	73.7 (16.5)	74.7 (9.3)	92.0 (20.2)	122.1 (14.8)	106.6 (9.0)
91	dicofol (三氯杀螨醇)	12.64	251	139 [*] , 111 (10, 30)	0.09	100.9 (1.1)	99.9 (4.7)	94.3 (4.5)	113.0 (6.8)	112.1 (12.3)	111.3 (4.7)
92	tetradifon (三氯杀螨砜)	20.12	229	201 [*] , 166 (15, 20)	0.67	93.1 (1.2)	95.4 (7.2)	87.1 (4.6)	112.3 (7.7)	119.7 (12.0)	112.4 (4.8)
93	triadimenol (三唑醇)	13.78	168	168 [*] , 70 (5, 10)	0.56	96.8 (1.8)	95.8 (4.1)	94.2 (11.8)	95.2 (3.3)	119.5 (9.9)	118.0 (3.9)
94	triazophos (三唑磷)	16.95	257	162 [*] , 119 (10, 25)	0.10	96.2 (0.3)	92.7 (5.3)	86.9 (3.8)	113.3 (10.5)	118.4 (14.2)	112.7 (4.9)
95	triadimenol (三唑酮)	12.60	208	181 [*] , 127 (10, 15)	0.10	97.9 (1.1)	99.8 (3.4)	91.0 (3.5)	111.2 (8.5)	119.6 (12.7)	112.7 (3.8)
96	chlordimeform (杀虫脒)	8.89	197	196 [*] , 181 (5, 5)	7.14	96.9 (8.4)	99.1 (8.4)	86.7 (4.9)	124.7 (17.0)	98.0 (9.7)	103.0 (6.2)
97	fenitrothion (杀螟硫磷)	11.98	260	125 [*] , 109 (15, 15)	0.17	94.6 (3.6)	94.6 (4.8)	85.5 (5.0)	118.9 (10.8)	112.7 (12.9)	116.5 (4.5)
98	methidathion (杀扑磷)	14.14	145	85 [*] , 58 (10, 15)	0.14	95.6 (0.7)	91.9 (6.4)	86.7 (4.7)	118.1 (9.8)	117.9 (13.9)	119.8 (4.9)
99	isocarbofos (水胺硫磷)	12.70	230	212 [*] , 155 (10, 15)	2.50	98.0 (0.8)	93.8 (4.0)	84.4 (5.2)	106.6 (11.4)	116.2 (12.2)	116.9 (7.6)
100	tetraconazole (四氟醚唑)	12.68	336	218 [*] , 204 (15, 25)	0.09	97.4 (1.3)	97.5 (4.9)	89.6 (4.7)	124.4 (9.5)	113.9 (11.1)	111.6 (3.4)
101	terbufos (特丁硫磷)	9.99	231	175 [*] , 157 (10, 15)	0.77	97.8 (0.8)	97.0 (2.5)	88.5 (3.8)	117.0 (8.4)	116.5 (12.5)	119.2 (3.8)
102	quintozine (五氯硝基苯)	10.12	295	237 [*] , 143 (15, 20)	0.07	94.6 (2.9)	95.1 (2.1)	90.1 (5.1)	99.4 (8.7)	110.1 (16.7)	115.4 (5.9)
103	penconazole (戊菌唑)	13.42	248	157 [*] , 192 (25, 15)	0.11	96.1 (1.7)	94.0 (4.6)	87.3 (3.9)	116.9 (7.3)	114.0 (11.4)	117.4 (5.0)
104	tebuconazole (戊唑醇)	18.00	250	125 [*] , 153 (20, 10)	0.05	98.8 (0.8)	97.8 (5.3)	85.9 (1.5)	109.3 (10.1)	112.9 (12.0)	117.9 (3.5)

表 2 (续)

Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	t_{R}/min	Parent ion (m/z)	Daughter ions (m/z) (collision energies/eV)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recoveries (RSD) in peach/%			Recoveries (RSD) in celery/%		
						10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
105	simazine (西玛津)	9.61	201	172 [*] , 186 (10, 5)	8.33	99.8 (2.5)	102.1 (5.1)	94.9 (5.0)	114.3 (12.9)	127.3 (4.2)	103.8 (5.3)
106	clethodim (烯草酮)	16.82	205	176 [*] , 190 (15, 10)	1.00	95.8 (3.1)	72.6 (8.7)	66.7 (8.3)	117.4 (9.5)	115.3 (14.6)	114.0 (6.6)
107	uniconazole (烯效唑)	15.15	234	165 [*] , 137 (10, 15)	0.91	98.3 (1.8)	96.0 (4.8)	92.1 (3.7)	112.8 (7.0)	118.9 (12.1)	113.6 (5.3)
108	diniconazole (烯啶唑)	16.31	268	232 [*] , 136 (10, 30)	0.04	98.1 (2.1)	95.9 (5.8)	89.4 (3.5)	108.9 (8.6)	116.2 (12.2)	120.3 (6.0)
109	bromopropylate (溴螨酯)	19.19	341	185 [*] , 183 (20, 20)	0.50	94.4 (3.1)	95.2 (5.3)	87.8 (2.7)	116.5 (8.2)	121.3 (13.0)	115.5 (4.5)
110	decamethrin (溴氰菊酯)	27.11	253	93 [*] , 172 (15, 5)	1.67	84.3 (6.3)	86.3 (8.9)	86.6 (8.2)	111.4 (10.9)	112.7 (14.6)	112.2 (11.1)
111	phosmet (亚胺硫磷)	19.16	160	77 [*] , 133 (25, 15)	0.33	89.4 (9.6)	88.6 (10.8)	85.2 (7.7)	104.9 (12.6)	117.8 (16.4)	112.4 (8.2)
112	omethoate (氧乐果)	8.36	156	110 [*] , 79 (10, 20)	1.00	67.6 (21.0)	70.5 (9.9)	78.6 (6.2)	85.3 (20.9)	62.5 (15.8)	87.9 (11.9)
113	acetochlor (乙草胺)	11.26	223	132 [*] , 146 (20, 10)	0.03	99.8 (0.9)	98.6 (3.8)	90.3 (4.7)	113.8 (8.4)	115.8 (11.9)	119.2 (3.9)
114	diethofencarb (乙霉威)	12.28	267	267 [*] , 225 (5, 10)	1.43	71.3 (13.4)	73.8 (7.9)	75.8 (19.1)	118.0 (5.9)	118.8 (12.5)	114.3 (5.7)
115	vinclozolin (乙炔菌核利)	11.32	212	172 [*] , 145 (15, 25)	0.17	100.8 (1.4)	107.1 (3.5)	98.0 (5.0)	117.1 (7.5)	115.1 (12.4)	120.5 (3.8)
116	acephat (乙酰甲胺磷)	7.15	136	42 [*] , 94 (5, 10)	7.69	—	71.6 (20.1)	73.9 (1.9)	86.7 (7.3)	96.0 (12.6)	101.3 (7.9)
117	oxyfluorfen (乙氧氟草醚)	15.37	300	223 [*] , 132 (15, 35)	0.83	92.6 (8.4)	94.6 (10.9)	88.5 (9.5)	118.7 (3.2)	119.1 (16.2)	118.4 (6.6)
118	propisochlor (异丙草胺)	11.59	162	120 [*] , 147 (15, 15)	0.33	97.2 (0.8)	100.3 (2.5)	91.7 (4.8)	119.5 (9.1)	115.9 (9.7)	113.6 (4.2)
119	isoprocab (异丙威)	7.88	136	121 [*] , 103 (10, 20)	3.33	97.7 (0.7)	101.6 (4.9)	90.9 (6.0)	118.3 (6.1)	121.2 (11.9)	119.1 (6.6)
120	iprobenfos (异稻瘟净)	10.67	204	91 [*] , 121 (10, 25)	0.13	91.3 (0.8)	88.1 (6.3)	79.9 (4.7)	114.1 (10.0)	118.0 (12.4)	113.8 (4.1)
121	endrin (异狄氏剂)	15.92	281	245 [*] , 209 (10, 20)	0.25	90.7 (3.2)	90.1 (11.5)	87.5 (11.3)	114.6 (9.1)	117.9 (12.7)	113.4 (4.9)
122	clomazone (异恶草酮)	9.79	240	204 [*] , 125 (10, 20)	0.91	99.8 (2.1)	108.7 (10.3)	91.2 (4.9)	102.4 (21.9)	119.5 (12.9)	111.5 (5.9)
123	iprodione (异菌脉)	18.89	314	245 [*] , 271 (10, 10)	0.33	94.3 (14.5)	84.9 (10.8)	81.1 (5.9)	119.0 (13.7)	115.5 (17.9)	108.0 (15.0)
124	imazalil (抑霉唑)	14.96	215	173 [*] , 145 (5, 25)	2.50	99.9 (6.6)	85.8 (11.0)	76.3 (6.6)	91.6 (8.6)	117.3 (13.1)	120.7 (9.0)
125	atrazine (莠去净)	9.69	216	215 [*] , 173 (5, 5)	2.00	95.3 (4.7)	108.8 (4.3)	96.1 (4.5)	100.3 (11.5)	109.5 (7.9)	103.9 (2.0)
126	sulfotepp (治螟磷)	9.04	322	202 [*] , 266 (15, 10)	0.08	97.4 (2.7)	101.3 (4.4)	87.6 (7.2)	120.5 (8.7)	116.7 (12.2)	114.0 (2.6)
127	butralin (仲丁灵)	12.92	266	174 [*] , 220 (20, 20)	0.17	94.6 (2.4)	98.4 (3.0)	89.3 (3.4)	116.7 (11.0)	115.1 (15.4)	119.7 (5.8)
128	fenobucarb (仲丁威)	8.43	207	121 [*] , 150 (15, 5)	0.17	115.9 (20.5)	104.8 (10.7)	97.3 (8.6)	—	116.1 (16.5)	116.7 (8.3)
129	fenpyroximate (啞螨酯)	9.67	213	212 [*] , 77 (10, 25)	8.33	121.4 (13.1)	112.1 (4.5)	97.1 (6.2)	115.6 (4.7)	116.1 (5.2)	96.8 (7.5)

* Quantitative ion. — : not detected.

本实验通过向芹菜空白基质中添加多个较低水平的农药混合标准溶液分别进行基质加标试验,所得溶液经 GC-MS/MS 分析,取各农药的信噪比最接近 10 时的浓度来推测计算该农药的定量限(LOQ, $S/N=10$)。结果见表 2,本方法的定量限范围是 0.03 ~ 16.7 $\mu\text{g/kg}$ 。除狄氏剂、克菌丹、乐果外其余农药的定量限均小于 10 $\mu\text{g/kg}$,符合国内法规对农药残留量的要求。

2.5.2 添加回收率和精密度

本文采用基质匹配标准溶液-外标法定量,在芹菜、桃、韭菜、番茄 4 种空白基质中添加 129 种混合农药进行回收率试验。

准确称取 15.0 g 蔬菜、水果匀浆试样于 100 mL 离心管中,添加水平分别为 10、30 和 50 $\mu\text{g/kg}$,涡旋后静置 30 min。分别按照 1.3 节和 1.4 节所述进行样品前处理和测定,每个添加水平重复 6 次。

表 2 为桃、芹菜基质 3 个添加水平的回收率及相对标准偏差(RSD)。除百菌清、氟啶脲、仲丁威的回收率在不同基质中不稳定外,10 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下大部分农药的平均回收率为 66.2% ~ 124.7%,RSD 为 0.9% ~ 24.4%。

2.6 实际样品的测定

应用所建立的分析方法对黄瓜、韭菜、茄子、番茄、普通白菜、豇豆 6 个蔬菜品种以及草莓、桃 2 个水果品种共 87 份样品进行农药残留的快速筛查检测,筛查出氟铃脲、治螟磷、稻瘟灵、三唑酮、百治磷、啉霉胺、腐霉利、三唑磷等农药在上述蔬菜、水果中的残留。其中部分农药采用 GB/T 19648-2006 中的样品前处理方法,在 GC-MS/MS 上进行确证,结果表明所检出的农药确实存在,且各农药含量基本相符,图 7 所示为韭菜中检出的百治磷、苹果中检出的氟铃脲以及桃中检出的三唑磷的色谱图。

图 7 两种方法对一样品检出农药的 MRM 色谱图对照

Fig. 7 Comparison of MRM total ion chromatograms of tested pesticides in the same actual sample with the two methods
a. dicotophos in chive; b. hexaflumuron in apple; c. triazophos in peach.
Methods: 1. GB/T 19648-2006; 2. QuEChERS-GC-MS/MS.

3 结论

本文建立了对蔬菜、水果中的 129 种农药残留进行快速检测的 QuEChERS-GC-MS/MS 方法。该方法简便快速、灵敏可靠、经济有效,同时提高了实验室的检测速度和检测通量,为蔬菜、水果中多种农药残留的例行检测、风险评估等研究提供了一种高效、可靠的分析手段。

参考文献:

[1] Lehotay S J, Mastovská K, Yun S J. J AOAC Int, 2005, 88 (2): 630
[2] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412
[3] Paya P, Anastassiades M, Mack D, et al. Anal Bioanal Chem, 2007, 389(6): 1697
[4] Zhang Z Y, Gong Y, Shan W L, et al. Chinese Journal of Chromatography (张志勇, 龚勇, 单炜力, 等. 色谱), 2012,

30(1): 91
[5] Zhao J, He Q, Yao B H, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (赵洁, 何强, 姚秉华, 等. 分析试验室), 2012, 31(2): 33
[6] Mei M, Du Z X, Chen Y. Chinese Journal of Analytical Chemistry (梅梅, 杜振霞, 陈芸. 分析化学), 2011, 39(11): 1659
[7] Bu M N, Shi Z H, Kang J, et al. Journal of Instrumental Analysis (卜明楠, 石志红, 康健, 等. 分析测试学报), 2012, 31(5): 552
[8] Norli H R, Christiansen A, Deribe E. J Chromatogr A, 2011, 1218(41): 7234
[9] Lehotay S J. J AOAC Int, 2007, 90(2): 485
[10] Nguyen T D, Yu J E, Lee D M, et al. Food Chem, 2008, 110(1): 207
[11] Huang B Y, Pan C P, Zhang W, et al. Journal of Instrumental Analysis (黄宝勇, 潘灿平, 张微, 等. 分析测试学报), 2006, 25(3): 11
[12] AOAC 2007. 01
[13] NY/T 1380-2007
[14] Herczegova A, Domotorova M, Kruzlicova D, et al. J Sep

- Sci, 2006, 29(8): 1102
- [15] Sun Y Z, Gong W D, Zhang S X, et al. Academic Periodical of Farm Products Processing (孙亚真, 巩卫东, 张淑霞, 等. 农产品加工), 2012(2): 89
- [16] Sun B X, Guo D H, Ding Z P, et al. Journal of Instrumental Analysis (孙碧霞, 郭德华, 丁卓平, 等. 分析测试学报), 2010, 29(10): 1017
- [17] Wang L Z, Zhou Y, Chen Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (王连珠, 周昱, 陈泳, 等. 色谱), 2012, 30(2): 146
- [18] Guo L Q, Xu J, Dong F S, et al. Chinese Journal of Pesticide Science (郭立群, 徐军, 董丰收, 等. 农药学学报), 2012, 14(2): 177
- [19] Huang J R, Kong X H, Yao B H, et al. Chinese Journal of Chromatography (黄江锐, 孔祥虹, 姚秉华, 等. 色谱), 2011, 29(10): 974
- [20] Shen W J, Yu K Y, Gui Q W, et al. Chinese Journal of Chromatography (沈伟健, 余可珪, 桂茜雯, 等. 色谱), 2009, 27(4): 391
- [21] Shi J W, Li J G, Wang Y F, et al. Chinese Journal of Chromatography (施家威, 李继革, 王玉飞, 等. 色谱), 2012, 30(6): 602
- [22] Lu D S, Xiong L B, Wen Y M, et al. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (卢大胜, 熊丽蓓, 温忆敏, 等. 质谱学报), 2011, 32(4): 229
- [23] NY/T 761-2008
- [24] GB/T 19648-2006
- [25] Song S L, Li C J, Ma X D, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (宋淑玲, 李重九, 马晓东, 等. 分析化学), 2008, 36(11): 1526
- [26] Lehotay S J, Ae Son K, Kwon H, et al. J Chromatogr A, 2010, 1217(16): 2548
- [27] He L M, Liu X G, Zeng Z L. Chinese Journal of Chromatography (贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 色谱), 2008, 26(1): 98