

快速滤过型净化法结合高效液相色谱-串联质谱 同时检测人参中的 5 种农药残留

郝东宇^{1,2}, 席兴军², 初 侨², 于聪聪², 王 婷², 兰 韬^{*2}, 潘灿平^{*3}

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 中国标准化研究院, 北京 100191; 3. 中国农业大学 理学院, 北京 100193)

摘 要: 基于人参样品基质特点, 采用快速滤过型净化法 (m-PFC) 结合高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS), 建立了人参中嘧菌酯、苯醚甲环唑、吡虫啉、茚虫威和噻嗪酮 5 种农药残留同时检测的分析方法。该方法具有较低的检出限 (0.03~0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和定量限 (0.11~0.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 其定量限较中国国家标准 GB 2763—2016 中规定的对人参中苯醚甲环唑和嘧菌酯的最大残留限量 (MRL) (0.5~1 mg/kg) 低 3 个数量级, 5 种农药的线性范围在 1~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。在 2、10、50、100 和 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的添加水平下, 方法的平均回收率均在 76%~115% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 11%, 回收率较好且方法稳定。与传统样品前处理方法相比, 该方法具有操作简单、省时省力和灵敏度高优点。将该方法应用于市售 6 份人参样品中 5 种农药残留的检测, 结果未检出相应的农药残留。该方法为研发建立更快速、准确地检测人参中农药残留的方法提供了思路, 也为后续中国国家标准修订人参中农药最大残留限量提供了参考。

关键词: 快速滤过型净化 (m-PFC); 高效液相色谱-串联质谱; 人参; 苯醚甲环唑; 嘧菌酯; 多残留

中图分类号: O657.63; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)01-0082-07

Simultaneous detection of five pesticide residues in ginseng by multi-plug filtration cleanup method combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HAO Dongyu^{1,2}, XI Xingjun², CHU Qiao², YU Congcong²,
WANG Ting², LAN Tao^{*2}, PAN Canping^{*3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang Province, China; 2. China Institute of Standardization, Beijing 100191, China; 3. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Based on the characteristics of ginseng samples matrix, a method for simultaneous determination of azoxystrobin, difenoconazole, imidacloprid, indoxacarb and thiazinone residues in ginseng was established by multi-plug filtration cleanup (m-PFC) method combined with high

收稿日期: 2018-11-13; 录用日期: 2019-01-01.

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFF0207800); 中央级公益性科研院所基本科研业务费 (562017Y-5284); 科技部“十三五”农药化肥减量课题 (2017YFD0800701).

作者简介: 郝东宇, 男, 硕士研究生, E-mail: 695890381@qq.com; *兰韬, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事农药残留检测研究, E-mail: lantao@cnis.gov.cn; *潘灿平, 共同通信作者 (Co-author for correspondence), 男, 博士, 教授, 主要从事农药残留与环境毒理研究, E-mail: canpingp@cau.edu.cn

performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). A low detection limits (LOD, 0.03-0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and quantitative limits (LOQ, 0.11-0.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$) were obtained. The LOQ is three orders lower than the limit for azoxystrobin (1 mg/kg) and difenoconazole (0.5 mg/kg) in ginseng in GB 2763—2016. The linear range for five pesticides can reach to 1-500 $\mu\text{g}/\text{L}$. The average recovery rate of the method was between 76% and 115%, with RSD less than 11% at the spiking levels of 2, 10, 50, 100 and 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Compared with the traditional sample pretreatment method, the new method has the advantages of simple operation, time-saving, labor-saving, and high sensitivity. The method was successfully applied to the detection of five pesticides in six ginseng samples. No corresponding pesticide residues were detected. This method provides a direction for rapid and accurate detection of pesticide residues in ginseng. It also provides a reference for revising the maximum residue limits of pesticides in ginseng in the national standard.

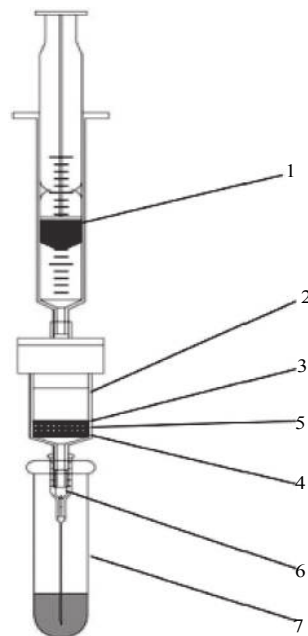
Keywords: multi-plug filtration cleanup (m-PFC); high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; ginseng; difenoconazole; azoxystrobin; multi-residues

人参为名贵中药材,具有抗肿瘤、保护心脑血管系统、神经系统、降低肝损伤、抗病毒及辅助免疫作用^[1-2]。随着人们对保健需求的日趋增多,也极大的刺激了人参消费,但野山参产量远远满足不了市场需求,大部分人参还需依赖人工栽培。为保证人参质量和提高产量,在人参种植过程中不可避免的需要使用各种类型的农药^[3]。人参中较常见的农药有苯醚甲环唑和嘧菌酯,根据中国国家标准 GB2763—2016《食品安全国家标准——食品中农药最大残留限量》规定^[4],要求苯醚甲环唑在人参中的最大残留限量(MRL值)在0.5 mg/kg以下,嘧菌酯的MRL值在1 mg/kg以下。

目前,在进行人参中农药残留检测时,样品的前处理方法主要有固相萃取法^[5-6]、固相微萃取法^[7]、加速溶剂萃取法^[8]、液液萃取法^[9]、QuEChERS法^[10]和基质固相分散法^[11]等,快速滤过型净化法(m-PFC, multi-plug filtration cleanup)是一种基于QuEChERS法发展起来的对基质中干扰物质进行净化的方法^[12]。该方法如图1^[13]所示,将填料装于注射器中,使用时将提取液通过抽提或推送方式通过含有多壁碳纳米管、*N*-丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 和无水硫酸镁的填料层,使填料与基质中的色素、脂类、部分糖类、甾醇类、茶多酚、有机酸和生物碱等干扰物作用或吸附,但不与目标物反应,从而完成基质的净化。与传统方法相比,该方法无需称量吸附剂,从而大大缩短了净化时间,同时能够与液相色谱-质谱法(LC-MS)、气相色谱-质谱法(GC-MS)等在线或离线联用,可大幅

度提高前处理速率和效率。目前该方法已成功应用于水果^[14-15]、蔬菜^[16-18]等农药的多残留检测中,但尚未见用于人参中农药的多残留检测中。

针对人参样品中富含纤维素和多糖等特点,笔者对m-PFC前处理技术进行了改进和优化,选取在中国国家标准GB2763—2016中对人参样品有限量要求的苯醚甲环唑和嘧菌酯,以及在中药材种植中广泛应用的吡虫啉、茚虫威和噻嗪酮为



1-注射器, 2-净化柱, 3-上筛板, 4-下筛板, 5-吸附填料, 6-针头, 7-离心管。

1-syringe, 2-purification column, 3-upper sieve plate, 4-lower sieve plate, 5-adsorption packing, 6-needle head, 7-centrifuge tube.

图1 m-PFC净化小柱示意图^[13]

Fig. 1 Diagram of m-PFC purification column^[13]

研究对象,结合高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)检测技术,建立了人参中5种农药残留同时检测的方法。旨在为快速、准确检测人参中的农药多残留提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ACCELA 高效液相色谱仪和 TSQ Quantum Access MAX 三重四极杆质谱仪(赛默飞世尔科技有限公司);高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);VM200 旋涡振荡仪(托摩根生物科技有限公司);YP3002 电子天平(上海佑科仪器仪表有限公司)。

人参样品:白参1等、白参2等样品,红参1等、红参2等样品,高丽参1等、高丽参2等(市售);吡虫啉(imidacloprid)、啞菌酯(azoxystrobin)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、茚虫威(indoxacarb)和噻嗪酮(buprofezin)标准品的质量浓度均为100 μg/mL(北京坛墨质检科技有限公司),于4℃冰箱保存;乙腈(色谱纯,德国默克公司);甲酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);m-PFC小柱(北京绿绵科技有限公司);0.22 μm有机相微孔滤膜(天津市津腾实验设备有限公司);固相萃取柱(ENVI-Carb, PSA, C₁₈)(西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

空白基质溶液:称取1g(精确至0.01g)空白人参样品于5mL离心管中,加入3mL乙腈,旋涡振荡2min,于5000r/min下离心5min。取上清液2mL,过0.22 μm有机滤膜后,移入m-PFC小柱上端,缓慢推动注射杆,用液相小瓶承接流出液,即为空白基质溶液,将该溶液置于4℃冰箱保存,备用。

标准储备液:将100 μL各标准品溶液移入10mL容量瓶中,用乙腈定容,配制成1000 μg/L的5种农药混合标准储备液,于4℃冰箱保存。

标准工作液:用V(乙腈):V(水)=40:60的混合溶液将标准储备液稀释成质量浓度分别为1、5、10、50、100、250和500 μg/L的系列标准工作液,使用前配制。

基质标准储备液:将100 μL各标准品溶液移入10mL容量瓶中,用空白基质溶液定容,配制成1000 μg/L的基质标准储备液,于4℃冰箱

保存。

基质标准工作液:用空白基质溶液将基质标准储备液稀释成质量浓度分别为1、5、10、50、100、250和500 μg/L的系列基质标准工作液,使用前配制。

1.3 m-PFC 样品前处理方法

1.3.1 人参储备样品的制备 分别取白参1等、白参2等样品,红参1等、红参2等样品、高丽参1等、高丽参2等样品各50g,经铡刀切片后,于40℃烘箱中烘干,72h后取出,经高速万能粉碎机粉碎,过筛孔直径为180 μm的筛子,装袋密封,于4℃保存,备用。

1.3.2 样品的提取及 m-PFC 净化方法

提取方法:称取1g(精确至0.01g)人参储备样品于5mL离心管中,加入3mL乙腈,旋涡振荡2min,于5000r/min下离心5min。

净化方法:取上清液2mL,过0.22 μm有机滤膜后,移入m-PFC小柱上端,缓慢推动注射杆,液相小瓶承接流出液,待检测。

1.4 人参中农药残留检测的地方标准前处理方法

提取方法^[19]:称取人参储备样品1g于50mL离心管中,加入丙酮20mL,高速匀浆1min后,于8000r/min下离心5min。取上清液,移至浓缩瓶中,再向残渣中加入20mL丙酮,重复提取1次。合并上清液,于35℃下旋转蒸发浓缩至近干,加入5mL乙腈溶解残渣,待净化。

净化方法^[19]:以10mL乙腈预淋洗固相萃取柱,弃去流出液。将5mL提取液移入固相萃取柱中,用20mL乙腈洗脱,收集洗脱液于250mL浓缩瓶中,于35℃下旋转蒸发浓缩至近干。用乙腈溶解并定容至1mL,经0.22 μm滤膜过滤后,待检测。

1.5 检测条件

1.5.1 液相色谱条件 Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),柱温25℃。流动相A为体积分数为0.1%的甲酸水溶液,流动相B为乙腈,进样量10 μL,流速1.8 mL/min。梯度洗脱程序:0~4 min,40%~75%的B;>4~10 min,75%~100%的B。

1.5.2 质谱条件 采用电喷雾正离子源(ESI⁺)模式,雾化气为液氮,多反应监测(Multi reaction monitoring, MRM)模式,毛细管温度为320℃,雾化气温度为300℃,鞘气压力为6125 kPa,辅助气压力为875 kPa,离子喷雾电压为3200 V, CID

压力为 0.2 kPa。

1.6 样品中农药残留计算

实际样品中农药的残留量 (X) 为待测液检测结果 (C) 的 3 倍, 即 $X = 3C$ 。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

为了最大程度地提高目标物的离子化程度, 选择向流动相中添加体积分数为 0.1% 的甲酸。以啞菌酯为例, 仪器校准后, 用流动相初始比例溶液将啞菌酯标准品稀释成 500 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,

经蠕动泵注入质谱仪中, 当得到稳定的母离子信号后, 选择相对丰度较高且有文献记载的一个母离子, 调节离子源参数, 使母离子响应强度在 $10e^7$ 以上, 选择 MS/MS 模式, 输入所选母离子荷质比、期望子离子的携带电荷数和期望子离子个数, 点击开始后系统会自动给出相对丰度由大到小排列的子离子的荷质比。选择 SRM 模式, 输入所选的 2 对子母离子对, 系统自动优化碰撞能和套管透镜补偿电压。其余 4 种农药标准品均用此方法分别优化碰撞能和补偿电压并记录优化结果。5 种农药的质谱参数见表 1。

表 1 5 种农药的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 5 pesticides

农药 Pesticide	定性离子对及碰撞能 Qualitative ion pairs and collision energy/eV	定量离子对及碰撞能 Quantitative ion pair and collision energy/eV	套管透镜补偿电压 Tube lens/V
啞菌酯 azoxystrobin	404.2 > 372.1 (15)	404.2 > 344.1 (24)	51
苯醚甲环唑 difenoconazole	406 > 251 (24)	406 > 337 (16)	82
吡虫啉 imidacloprid	256.1 > 209.1 (17)	256.1 > 175.2 (16)	60
茚虫威 indoxacarb	528.1 > 203 (40)	528.1 > 249 (18)	50
噻嗪酮 buprofezin	306 > 201.1 (8)	306 > 116.2 (13)	53

2.2 色谱条件的优化

所选用的色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm), 其流速应在 1.0~2.0 mL/min 之间为最佳, 为了既能满足色谱柱的最佳流速范围又尽可能满足质谱所需的最佳流速范围 (0.2~0.4 mL/min), 本研究采用三通管路分流。经实际测量, 在柱流速为 1.8 mL/min 时, 选择流入质谱端的流速为 0.39 mL/min, 既满足了色谱柱和质谱端对流速的要求, 又满足了快速分离和基线分离。所以后续试验流速均选用 1.8 mL/min。

2.3 提取与净化条件优化

采用 m-PFC 法提取时, 通常需要根据试验对象的差异, 选择是否需要添加无水硫酸钠进行干燥以及加入氯化钠促进有机相和水相的分离, 同时需选择不同填料的 m-PFC 净化柱, 以促进样品中多残留的充分溶出。在本研究中, 鉴于市售人

参样品含水量较低, 未添加无水硫酸钠和氯化钠, 选择吸附填料为多壁碳纳米管的 m-PFC 小柱对人参的乙腈提取液进行净化, 得到了较好的净化效果。

2.4 基质效应

基质效应普遍存在于农药残留检测中, 容易引起分析结果的误差。基质效应为基质校准曲线的斜率与溶剂标准校准曲线的斜率之比, 比值越接近 1, 则基质效应越小^[12]。本研究以不含基质的标准工作溶液和基质 (质量浓度 1 g/mL) 标准工作溶液, 通过拟合标准曲线比较二者斜率, 计算结果见表 2。发现啞菌酯和吡虫啉几乎不受基质效应影响, 而苯醚甲环唑、茚虫威和噻嗪酮存在明显的基质增强效应。鉴于有些农药存在明显的基质效应, 因此后续试验的混合标准工作液用空白基质溶液配制。

表 2 5 种农药的基质效应对比

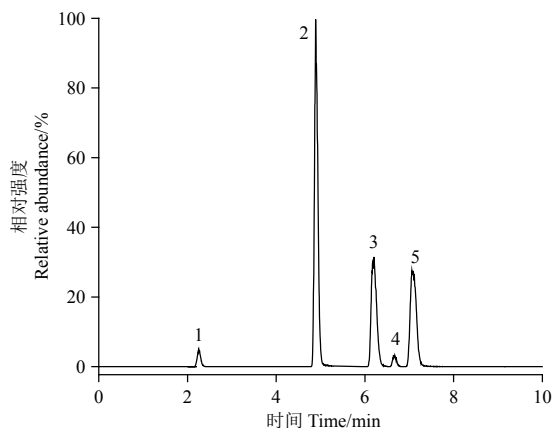
Table 2 Comparison of matrix effects of 5 pesticides

农药 Pesticide	标准溶液线性方程 Linear equation of standard solution (A)	基质溶液线性方程 Linear equation of matrix solution (B)	斜率比值 Slope ratio, B/A
啞菌酯 azoxystrobin	$y = 22\ 534.1 + 51\ 959.6x$	$y = 47\ 249.5 + 53\ 329.8x$	1.03
吡虫啉 imidacloprid	$y = -1\ 200.7 + 2\ 563.5x$	$y = -293.1 + 2\ 665.1x$	1.04
茚虫威 indoxacarb	$y = -1\ 211.6 + 1\ 648.7x$	$y = -1\ 088.8 + 2\ 194.3x$	1.33
噻嗪酮 buprofezin	$y = 8\ 680.8 + 28\ 065.9x$	$y = 9\ 246.5 + 31\ 100.2x$	1.11

2.5 方法的线性范围、重现性、灵敏度和检出限

5种农药在最佳条件下的总离子流图见图2。可见,在最佳条件下5种农药的分离度良好,在10 min内可完成5种农药的基线分离。

由表3可知:5种农药的线性范围均在1~500 $\mu\text{g/L}$ 之间,色谱峰面积与对应的质量浓度之间的线性关系良好, R^2 在0.995 4~0.999 6之间。经计算,5种农药的检出限(LOD, $S/N=3$)均在0.03~



1-吡虫啉, 2-啉菌酯, 3-苯醚甲环唑, 4-茚虫威, 5-噻嗪酮。
1-imidacloprid; 2-azoxystrobin; 3-difenoconazole; 4-indoxacarb;
5-buprofezin.

图2 5种农药在300 $\mu\text{g/L}$ 时的总离子流图

Fig. 2 Total ion outflow diagram of 5 pesticides at a concentration of 300 $\mu\text{g/L}$

0.18 $\mu\text{g/kg}$ 之间,定量限(LOQ, $S/N=10$)均在0.11~0.59 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

2.6 农药添加条件优化

在人参空白样品中添加10 $\mu\text{g/kg}$ 的农药混合标准品,比较了添加后立即进行提取净化 and 静置2 h后再提取净化对添加回收率的影响,每个添加水平重复5次。由表4可知:2种提取净化方法的平均回收率均在80%~120%之间,RSD均小于10%,无显著差异。该结果表明,该方法可以在农药添加后立即进行提取净化。对5种农药添加水平为10 $\mu\text{g/kg}$ 的空白基质溶液和未添加农药的空白基质溶液进行检测,结果如图3所示。从图中可以看出,空白基质溶液中无杂质,添加的5种农药也得到了较好的基线分离。

2.7 方法的准确度与精密度

对人参空白样品进行添加回收试验,添加水平分别为2、10、50、100和300 $\mu\text{g/kg}$ 的混合标准溶液,每个水平重复5次。由表5可知,在不同的添加水平下,方法的平均回收率在76%~115%之间,RSD均小于11%,表明所开发的方法准确度较好。

2.8 m-PFC方法与地方标准方法的比较

以白参样品为例,当添加水平为50 $\mu\text{g/kg}$ 时,采用m-PFC方法和DB 22/T 1848—2013地方

表3 5种农药的线性关系、检出限和定量限

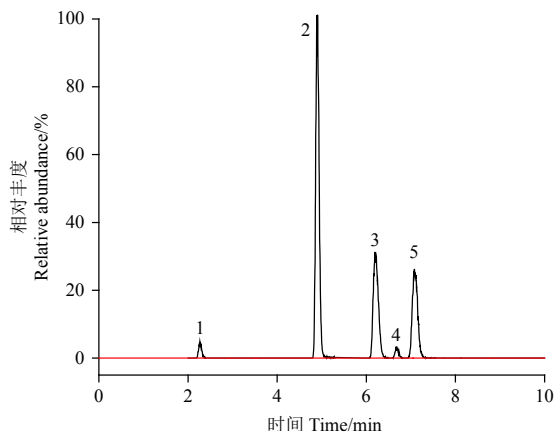
Table 3 Linear relationships, detection limits and quantitation limits of 5 pesticides

农药 Pesticide	保留时间 Retention time/min	线性方程 Linear equation	R^2	线性范围 Linear range/ $(\mu\text{g/L})$	检出限 LOD/ $(\mu\text{g/kg})$	定量限 LOQ/ $(\mu\text{g/kg})$
啉菌酯 azoxystrobin	4.9	$y = 47\ 249.5 + 53\ 329.8x$	0.995 4	1~500	0.04	0.13
苯醚甲环唑 difenoconazole	6.2	$y = 7\ 309.1 + 47\ 968.3x$	0.999 5	1~500	0.03	0.11
吡虫啉 imidacloprid	2.3	$y = -293.1 + 2\ 665.1x$	0.999 6	1~500	0.16	0.52
茚虫威 indoxacarb	6.7	$y = -1\ 088.8 + 2\ 194.3x$	0.999 1	1~500	0.18	0.59
噻嗪酮 buprofezin	7.1	$y = 9\ 246.5 + 31\ 100.2x$	0.998 9	1~500	0.05	0.15

表4 人参中添加混合农药后立即提取净化 and 静置2 h后提取净化对回收率的影响 ($n=5$)

Table 4 Comparison of recoveries between extraction and purification immediately after pesticides addition and 2 hours after adding pesticides ($n=5$)

农药 Pesticide	添加农药后立即提取净化 Extraction and purification immediately after pesticide addition		添加农药2 h后提取净化 Extraction and purification 2 hours after adding pesticides	
	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%
啉菌酯 azoxystrobin	115	8	111	6
苯醚甲环唑 difenoconazole	113	2	87	2
吡虫啉 imidacloprid	96	4	83	1
茚虫威 indoxacarb	107	10	80	5
噻嗪酮 buprofezin	96	8	115	8



1-吡虫啉, 2-啉菌酯, 3-苯醚甲环唑, 4-茚虫威, 5-噻嗪酮。

1-imidacloprid; 2-azoxystrobin; 3-difenoconazole; 4-indoxacarb; 5-buprofezin.

图3 5种农药添加水平为10 μg/kg的空白基质溶液(黑色)和未加农药(红色)的总离子流图

Fig. 3 Total ion outflow diagram of 5 pesticides at the spiking level of 10 μg/kg (black) and the blank (red)

标准方法^[19]分别对5种农药的回收率进行了检测,结果列于表6中。通过比较可以看出:采用m-PFC法,5种农药的回收率在89%~113%之间,RSD小于9%;采用地方标准方法,5种农药的回收率在78%~104%之间,RSD小于8%。2种方法的回收率差异较小,准确度也接近,但m-PFC法对每个样品的前处理时间可控制在10 min以内,而地方标准方法由于涉及旋转蒸发,通常每个样品的前处理时间需要2.5~3.0 h。由此可见,m-PFC法可以在较短的时间内准确地完成人参样品中农药残留的提取净化工作。

2.9 实际样品检测结果

以本研究所建立的m-PFC小柱结合HPLC-MS/MS法,对市售的白参、高丽参、红参一等品和二等品共6份人参样品中本文所述的5种农药进行定性定量检测,结果均为未检出。

表5 5种农药的添加回收率及相对标准偏差(n=5)

Table 5 Recoveries and RSD of 5 pesticides (n=5)

农药 Pesticide	添加水平 Spiking level/(μg/kg)									
	2		10		50		100		300	
	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%
啉菌酯 azoxystrobin	96	5	115	8	89	3	113	3	108	6
苯醚甲环唑 difenoconazole	81	4	113	2	109	2	80	5	84	5
吡虫啉 imidacloprid	90	5	96	4	102	3	93	3	93	3
茚虫威 indoxacarb	92	11	107	10	113	1	100	5	104	6
噻嗪酮 buprofezin	76	2	96	8	97	9	102	8	100	7

表6 采用m-PFC方法和地方标准方法对5种农药净化的回收率与RSD对比(n=5)

Table 6 The recovery and RSD differences of 5 pesticides between the methods of m-PFC and the local standards (n=5)

农药 Pesticide	m-PFC法 m-PFC method		地方标准方法 Method of local standards	
	平均回收率 Recovery/%	RSD/%	平均回收率 Recovery/%	RSD/%
啉菌酯 azoxystrobin	89	3	78	8
苯醚甲环唑 difenoconazole	109	2	90	2
吡虫啉 imidacloprid	103	3	84	5
茚虫威 indoxacarb	113	1	104	3
噻嗪酮 buprofezin	97	9	96	6

3 结论

针对人参样品富含纤维素和多糖等特点,对

m-PFC前处理技术进行了改进和优化,结合HPLC-MS/MS法,建立了人参中啉菌酯、苯醚甲环唑、吡虫啉、茚虫威和噻嗪酮5种农药残留同时检测的分析方法。该方法可将前处理时间控制在10 min以内,整个样品的前处理及分析时间能够在20 min内完成。5种农药的线性范围在1~500 μg/L之间,检出限为0.03~0.18 μg/kg,定量限为0.11~0.59 μg/kg,其定量限较GB 2763—2016规定的人参中苯醚甲环唑和啉菌酯的MRL值(0.5~1 mg/kg)低3个数量级。在2、10、50、100和300 μg/kg 5个添加水平下,方法平均回收率均在76%~115%之间,RSD均小于11%,回收率较好且方法稳定。与传统样品前处理方法相比,所建立的新方法具有操作简单、省时省力、普适性好和灵敏度高优点。该方法为研发更为快速、准确的人参

中农药残留检测方法提供了思路,也为后续国家标准修订人参中农药最大残留限量提供参考。

参考文献 (Reference):

- [1] 张彩, 史磊. 人参化学成分和药理作用研究进展[J]. 食品与药品, 2016, 18(4): 300-304.
ZHANG C, SHI L. Progress on chemical constituents and pharmaceutical effects of ginseng[J]. Food and Drug, 2016, 18(4): 300-304.
- [2] 路放, 杨世海, 孟宪兰. 人参药理作用研究新进展[J]. 人参研究, 2013, 25(1): 46-52.
LU F, YANG S M H, MENG X L. Research progress on pharmacological actions of *Panax ginseng*[J]. Ginseng Res, 2013, 25(1): 46-52.
- [3] 施晓宇, 苏蕊. 高分辨液相色谱串联质谱法测定人参中四种有机磷农药[J]. 人参研究, 2017, 29(1): 18-20.
SHI X Y, SU R. UPLC/ESI Q-Orbitrap detect four organophosphorus pesticides in ginseng[J]. Ginseng Res, 2017, 29(1): 18-20.
- [4] 食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [5] 陈一鑫, 冯清胜, 王晓中, 等. 离子液体-基质固相分散-超声雾化-固相萃取结合高效液相色谱法检测人参中三嗪类除草剂[J]. 分析化学, 2016, 44(7): 1106-1111.
CHEN Y X, FENG Q S, WANG X Z, et al. Determination of trzaine herbicides in *Panax ginseng* C. A. Mey by silica supported ionic liquid-matrix solid phase dispersion-ultrasonic-assisted nebulization extraction-solid phase extraction followed by high-performance liquid chromatography[J]. Chinese J Anal Chem, 2016, 44(7): 1106-1111.
- [6] 吴加伦, 王怀昌, 武秀婷, 等. 啮菌酯在人参和西洋参中的残留监测及其膳食风险评估[J]. 农药学报, 2012, 14(1): 67-73.
WU J L, WANG H C, WU X T, et al. Determination of azoxystrobin residue in *Panax ginseng* and *Panax quinquefolium* and dietary intake risk assessment[J]. Chin J Pestic Sci, 2012, 14(1): 67-73.
- [7] 吴丽苹, 曾宪录, 卢任杰, 等. SPME-GC-MS法测定人参中6种有机氮农药残留[J]. 食品工业, 2018, 39(1): 286-289.
WU L P, ZENG X L, LU R J, et al. Determination of six kinds of organic nitrogen pesticide residues in ginseng by SPME-GC-MS[J]. The Food Industry, 2018, 39(1): 286-289.
- [8] 张晓婷, 潘建君, 钟芸, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气质联用法测定稻谷中18种农药残留[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(1): 39-46.
ZHANG X T, PAN J J, ZHONG Y, et al. An accelerated solvent extraction-solid phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry method for determination of 18 pesticides in paddy[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2018, 24(1): 39-46.
- [9] 方明, 邹吉伟, 吴加伦, 等. 高效液相色谱法检测申嗪霉素在人参及其土壤中的残留[J]. 农药学报, 2016, 18(3): 358-366.
FANG M, ZOU J W, WU J L, et al. Determination of phenazino-1-carboxylic acid residue in *Panax ginseng* and soil by high performance liquid chromatography[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(3): 358-366.

- [10] 梁利鹏, 赖青海, 丁辉, 等. QuEChERS法结合气相色谱-质谱快速测定人参中33种农药残留[J]. 辽宁中医药大学学报, 2017, 19(9): 63-67.
LIANG P, LAI H Q, DING H, et al. Fast pesticide multiresidue analysis in ginseng (*Panax ginseng* C. A. Mey) by gas chromatography with QuEChERS[J]. J Liaoning Univ Traditional Chinese Medicine, 2017, 19(9): 63-67.
- [11] 谭君, 刘小叶, 赵柳蔓, 等. 人参中有机磷农药的基质固相分散-HPLC同时快速分析[J]. 化学学报, 2009, 67(20): 2385-2389.
TAN J, LIU X Y, ZHAO L M, et al. Simultaneous and double-quick analysis of organophosphorus pesticide residues in ginseng by matrix solid-phase dispersion and high pressure liquid chromatography[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(20): 2385-2389.
- [12] 马立利, 贾丽, 周欣燃, 等. 多壁碳纳米管滤过型净化柱净化-超高效液相色谱串联质谱法同时测定生姜中的涕灭威及其代谢物[J]. 色谱, 2014, 32(6): 635-639.
MA L L, JIA L, ZHOU X R, et al. Analysis of aldicarb and its metabolites in ginger using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multiplug filtration clean up with multiwalled carbon nanotubes[J]. Chinese J Chromatog, 2014, 32(6): 635-639.
- [13] 潘灿平, 赵鹏跃. 一种农药残留的净化方法及其专用净化器: CN 103055540 B[P/OL]. 2012-12-28[2015-03-11].
PAN C P, ZHAO P Y. A Purification method for pesticide residues and its special purifier: CN 103055540 B [P/OL]. 2012-12-28[2015-03-11].
- [14] ZHAO P Y, FAN S F, YU C S, et al. Multiplug filtration clean-up with multiwalled carbon nanotubes in the analysis of pesticide residues using LC-ESI-MS/MS[J]. J Sep Sci, 2013, 36(20): 3379-3386.
- [15] QIN Y H, ZHAO P Y, FAN S F, et al. The comparison of dispersive solid phase extraction and multi-plug filtration cleanup method based on multi-walled carbon nanotubes for pesticides multi-residue analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2015, 1385: 1-11.
- [16] ZHAO P Y, HUANG B Y, LI Y J, et al. Rapid multiplug filtration cleanup with multiple-walled carbon nanotubes and gas chromatography-triple-quadruple mass spectrometry detection for 186 pesticide residues in tomato and tomato products[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(17): 3710-3725.
- [17] QIN Y H, HUANG B Y, ZHANG J R, et al. Analytical method for 44 pesticide residues in spinach using multi-plug-filtration cleanup based on multiwalled carbon nanotubes with liquid chromatography and tandem mass spectrometry detection[J]. J Sep Sci, 2016, 39(9): 1757-1765.
- [18] ZOU N, HAN Y T, LI Y J, et al. Multiresidue method for determination of 183 pesticide residues in leeks by rapid multiplug filtration cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(31): 6061-6070.
- [19] 人参及其制品中啮菌酯等 11 种农药残留量的检测方法: DB 22/T 1848—2013[S]. 2013.
The method of determining azoxystrobin and 11 other pesticide residues in ginsengs and its productions: DB 22/T 1848—2013[S]. 2013.

(责任编辑: 金淑惠)