

QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速筛查稻米和稻茎中 42 种农药残留

李亚辉^{1,2}, 姚春霞^{*2}, 周佳欣^{*2}, 孙小淋³, 曹月琴⁴

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海市农业科学院 农产品质量标准与检测技术研究所, 上海 201403; 3. 上海市农业科学院 生态环境保护研究所, 上海 201403; 4. 上海市闵行区农业技术服务中心, 上海 201101)

摘要: 建立了 QuEChERS 前处理技术结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 同时检测稻米和稻茎中 42 种农药残留的分析方法。样品经乙腈涡旋提取、QuEChERS 净化管净化, C₁₈ 超高效液相色谱柱分离后, 在电喷雾正离子 (ESI⁺) 模式下, 通过多反应监测正离子模式进行检测, 采用基质匹配标准曲线峰面积外标法进行定量分析。结果表明: 在 0.01~0.2 mg/L 范围内, 42 种农药的质量浓度与对应的峰面积间线性关系良好, $R^2 > 0.99$, 检出限为 0.001~0.002 mg/kg。在 0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/kg 5 个添加水平下, 42 种农药在稻米和稻茎中的平均回收率均为 70%~117%, 相对标准偏差 (RSD) 稻米为 1.5%~15% 和稻茎为 0.9%~15%。该方法具有操作简单、快速、灵敏度高、准确度高等优点, 适用于稻米和稻茎中多种类农药残留的快速筛查分析。

关键词: QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱; 稻米; 稻茎; 农药多残留; 甲胺磷; 甲霜灵; 丙草胺

中图分类号: S481.8; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)04-0483-09

Rapid screening of 42 pesticides in rice and rice stems by QuEChERS-UPLC-MS/MS

LI Yahui^{1,2}, YAO Chunxia^{*2}, ZHOU Jiaxin^{*2}, SUN Xiaolin³, CAO Yueqin⁴

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Institute for Agro-Product Quality Standards and Testing Technologies, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403, China; 3. Institute of Ecological and Environmental Protection, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403, China; 4. Minhang District Agricultural Technology Service Center, Shanghai 201101, China)

Abstract: A method for the analysis of 42 pesticide residues in rice and rice stems was developed using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) combined with QuEChERS pretreatment technology. The sample was extracted with acetonitrile vortex extraction, purified by QuEChERS purification tube and separated by C₁₈ ultra-high performance liquid chromatography column. 42 analytes were measured under multiple reaction monitoring (MRM) using

收稿日期: 2019-05-06; 录用日期: 2019-07-01.

基金项目: 沪农科推字 (2018) 第 1-5 号; 上海市科委项目 (17712400800, 16391900500); 上海市崇明区科委攻关项目 (CKS2018-12).

作者简介: 李亚辉, 女, 硕士研究生, E-mail: 1260799233@qq.com; *姚春霞, 通信作者 (Author for correspondence), 女, 副研究员, 主要从事农产品安全质量研究, E-mail: 67749801@qq.com; *周佳欣, 共同通信作者 (Co-author for correspondence), 女, 助理研究员, 主要从事农产品产地环境评价研究, E-mail: 45028338@qq.com

the electrospray positive ionization mode (ESI⁺). Quantification determination was performed by peak area external standard methods using matrix-matched calibration, which were linear in the range of 0.01-0.2 mg/L with good linear relationships. The determination coefficients (R^2) were all above 0.99. The limits of detection (LOD) were lower than 0.002 mg/kg. The average recoveries of 42 pesticides in rice and rice stems all ranged from 70%-117%, and the relative standard deviations were in the range of 1.5%-15% in rice, and 0.9%-15% in rice stems, at the spiked levels of 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 and 0.2 mg/kg. This method is simple, rapid, sensitive, accurate, which can be used in the simple and rapid screening of pesticide multi-residues in rice and rice stems.

Keywords: QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; rice; rice stems; multi-residues of pesticides; methamidophos; metalaxyl; pretilachlor

稻米是重要的主食来源, 稻茎则为饲料的主要成分, 由于杀虫剂、杀菌剂及除草剂在水稻中的超量使用和滥用, 导致稻米和稻茎中农药残留超标, 进而对人体健康产生威胁^[1-3]。因此, 建立简单、快速和高效的稻米和稻茎中农药多残留检测技术, 加强对农药残留监测, 具有重要意义。

目前, 稻米和稻茎中农药残留检测的前处理方法主要有液-液萃取、固相萃取、凝胶渗透色谱和 QuEChERS 等^[4-5], 但前 3 种方法的前处理步骤比较繁琐, 溶剂用量大, 耗时长, 不利于农药多残留的快速筛查, 而 QuEChERS 前处理方法大大简化了样品前处理过程, 适用于各种分子结构和极性农药残留的提取与净化^[6-7], 因此该方法成为农药多残留检测的首选前处理方法。针对稻米和稻茎中农药残留检测的方法有气相色谱法^[8-10]、高效液相色谱法^[11-13]、气相色谱-质谱联用法^[6, 12, 14-15]和液相色谱-串联质谱法等^[16-17]。中国国家标准^[18]采用凝胶渗透色谱进行样品净化, 经液相色谱-质谱联用技术检测粮谷中的 486 种农药; 侯志广等^[19]、葛会林等^[20]和曹俊丽等^[21]均采用液-质联用技术检测了稻米和稻茎中单一品种农药的残留。而当前, 由于液相色谱-串联质谱法较气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法具有灵敏度较高和适用范围广等优点, 被广泛用于大米、蔬菜和水果等食品中潜在危害物的检测^[22-26]。目前已有关于稻米中农药多残留检测的报道, 但关于同时检测稻米和稻茎中 42 种农药的方法尚未见报道。鉴于此, 本研究采用 QuEChERS 前处理技术, 采用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法, 建立了同时检测稻米和稻茎中 42 种农药的方法, 旨在为水稻农药残留检测提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

大米和饲草样品取自上海市郊; 42 种农药标准品纯度均为 1 000 mg/L, 购于上海安谱实验科技股份有限公司。萃取净化试剂盒购于上海磐森科学仪器有限公司; 乙腈、甲醇和甲酸均为色谱纯, 购于美国 Tedia 公司; 聚四氟乙烯 (PTFE) 离心管 (亲水性/疏水性) 和 0.22 μm 尼龙滤膜购于上海安谱实验科技股份有限公司; 超纯水由 Millipore 超纯水仪制备。

1.2 仪器与设备

Waters I-Class UPLC + AB TQ5500 液相色谱-质谱检测仪 (配 ESI 离子源), SCIEX 中国公司; 旋涡振荡器, 美国 Henry Troemner 公司; FW-100 粉碎机, 北京永光明医疗仪器有限公司; JGMJ 稻谷、精米检测机, 上海嘉定粮油仪器有限公司; JY3002 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; JYL-C022E 料理机, 九阳股份有限公司; 超纯水仪, 美国 Millipore 公司。

1.3 检测条件

色谱条件: ACQUITY BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm); 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 3 μL ; 流动相: A, 含体积分数 0.1% 的甲酸水溶液, B, 甲醇; 流速 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 90% B; > 1.0~7.0 min, 90%~5% B; > 7.0~7.2 min, 5%~90% B; > 7.2~8.0 min, 90% B。

质谱条件: 电喷雾电离方式, 正离子模式 (ESI⁺); 气帘气压力 276 kPa, 碰撞气压力 55 kPa, 离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$; 喷雾电压 5 500 V; 雾化气压力 345 kPa; 加热辅助气压力 379 kPa; 多反应监测 (MRM) 模式。具体参数见表 1。

表 1 42 种农药的质谱检测条件

Table 1 Determination of mass spectrometry conditions for 42 pesticides

农药 Pesticide	母离子 Parent ion, <i>m/z</i>	子离子 Daughter ion, <i>m/z</i>	去簇 电压 DP/V	碰撞能量 Collision energy/V
甲胺磷 methamidophos	142.0	94.0*/125.0	51	19/17
噻虫嗪 thiamethoxam	292.0	211.0*/181.0	71	17/31
霜霉威 propamocarb	189.2	102.2*/73.9	51	24/35
烯啶虫胺 nitenpyram	271.2	126.1*/237.2	71	41/21
吡虫啉 imidacloprid	256.2	209.0*/175.2	61	23/23
噻虫胺 clothianidin	250.0	169.1*/132	71	17/21
啶虫脒 acetamiprid	223.2	126.1*/99.1	56	29/47
乐果 dimethoate	230.0	125.0/199.0*	56	29/13
多菌灵 carbendazim	192.2	160.2*/132.1	56	27/41
三环唑 tricyclazole	190.0	163.1*/136.0	70	32/38
噻菌灵 thiabendazole	202.1	175.1*/131.2	76	35/43
抗蚜威 pirimicarb	225.0	72.0*/168.1	36	27/19
克百威 carbofuran	222.1	165.0*/123.1	70	17/29
异丙威 isoprocarb	211.0	95.0*/137	25	24/17
杀虫脒 chlordimeform	197.1	117.1*/89.0	75	39/71
甲霜灵 metalaxyl	280.2	220.2*/192.3	51	17/21
烯酰吗啉 dimethomorph	388.2	301.1*/165.2	66	25/45
啉菌酯 azoxystrobin	404.1	372.1*/344.1	51	19/27
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	483.9	452.9*/285.9	80	28/28
多效唑 paclobutrazol	294.0	70.0*/125.0	90	50/55
苯噻酰草胺 mefenacet	299.0	148.0*/120.0	50	20/37
辛硫磷 phoxim	299.1	129.1/77.1*	56	19/49
戊唑醇 tebuconazole	308.0	70.0*/125.0	41	39/47
三唑磷 triazophos	314.0	119.1/162*	70	47/25
己唑醇 hexaconazole	314.1	70.1*/159.0	94	45/40
氟环唑 epoxiconazole	330.0	121.0*/101.0	76	27/63
丙环唑 propiconazole	342.1	159.0*/69.1	86	43/33
虫酰肼 tebufenozide	353.1	133.1*/297.1	61	23/15
噻螨酮 hexythiazox	353.3	133.0*/297.3	73	27/10
甲氧虫酰肼 methoxyfenozide	369.2	149.1*/133.0	64	26/37
氰氟草酯 cyhalofop-butyl	375.1	256.1*/120.0	50	21/50
咪鲜胺 prochloraz	376.1	308.0*/70.1	41	17/37
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	388.1	194.0*/163.0	50	18/36
茚虫威 indoxacarb	528.1	203.0*/56.0	71	51/55
稻瘟灵 isoprothiolane	291.1	231.1/189.0*	35	16/30
丙草胺 pretilachlor	312.0	176.0/252.0*	70	22/15
丁草胺 butachlor	312.1	238.0*/162.0	54	15/32
噻嗪酮 buprofezin	306.2	201.1*/116.2	46	17/21
噁草酮 oxadiazon	345.1	308.9*/285.0	100	17/15
唑螨酯 fenpyroximate	422.2	366.2*/214.1	70	21/42
甲氨基阿维菌素 emamectin benzoate	886.5	158.1*/302.3	15	43/38
哒螨灵 pyridaben	365.3	147.3*/309.1	106	33/19

注: *定量离子。

Note: *quantitative ion.

1.4 试验方法

1.4.1 标准溶液配制与标准曲线绘制 准确量取适量 42 种农药标准品于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释, 配成质量浓度为 10 mg/L 的混合标准储备液, 于 -18 °C 贮存, 备用。试验时, 用基质空白溶液逐级稀释, 配成质量浓度为 0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 的系列基质匹配混合标准溶液, 按 1.3 节的条件测定。以目标组分的峰面积与相应的质量浓度绘制标准曲线。

1.4.2 样品处理

样品制备: 将稻谷样品脱壳, 稻茎样品剪成 1 cm 小段, 分别于高速粉碎机中研磨粉碎, 混匀, 于 -18 °C 密封贮存, 备用。

提取与净化: 准确称取 5.0 g 稻米 (2.0 g 稻茎) 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 蒸馏水, 涡旋振荡混匀 30 s; 加入直径 4 mm 瓷珠和乙腈 10 mL, 再次涡旋混匀 30 s; 加入 QuEChERS 萃取试剂 (无水 MgSO₄ 5.5 g, NaCl 1.5 g, 柠檬酸二钠 0.5 g 和柠檬酸钠 1.0 g), 迅速混匀, 于振荡器中高速振荡 10 min, 于 4 000 r/min、4 °C 下离心 5 min; 取上清液, 加入净化试剂 (稻米: PSA 0.1 g, 无水 MgSO₄ 0.6 g, GCB 10 mg; 稻茎: PSA 0.1 g, 无水 MgSO₄ 0.6 g, GCB 60 mg), 高速振荡 10 min, 于 4 000 r/min、4 °C 下离心 5 min; 取上清液 2 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 待测定。

1.5 添加回收试验

向空白样品中准确加入 0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 5 个水平的 42 种农药混合标准储备液, 每个水平重复 7 次。按 1.4 节的方法进行提取与净化, 按 1.3 节的条件测定, 并采用基质匹配外标法定量, 计算添加回收率和相对标准偏差。

2 结果与讨论

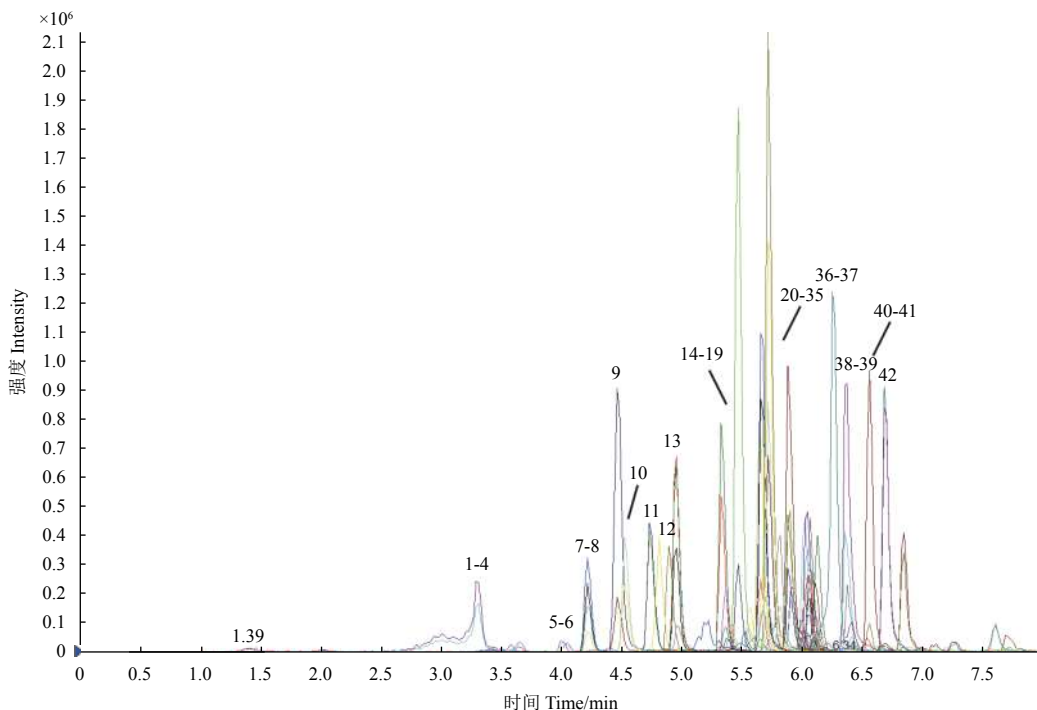
2.1 检测条件的优化

2.1.1 色谱条件优化 选用 BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm), 设定流速为 0.3 mL/min, 分别考察了以乙腈-水、甲醇-水、0.1% 甲酸水溶液-甲醇为流动相对 42 种农药检测结果的影响, 梯度洗脱程序同 1.3 节。结果表明: 选用 0.1% 甲酸水溶液-甲醇为流动相时, 42 种农药分离效果较好, 能获得更高的响应值及更好的峰形。

2.1.2 质谱条件优化 以 0.1% 甲酸水溶液-甲醇为流动相, 梯度洗脱程序同 1.3 节。取 0.1 mg/kg

42种农药的标准溶液进行正离子模式全扫描,均能获得稳定的母离子,且响应值较高;然后在扫描离子检测(SIM)模式下扫描,进一步优化裂解电压值;子离子扫描,每种化合物选择2个响应值高的子离子分别为定量离子和定性离子;最后

在多反应监测模式(MRM)下优化碰撞能和驻留时间等质谱参数(表1),在最佳条件下对42种化合物进行检测。浓度为0.01 mg/L的42种农药在多反应监测模式下的总离子流图如图1所示。



1-甲胺磷 methamidophos; 2-噻虫嗪 thiamethoxam; 3-霜霉威 propamocarb; 4-烯啶虫胺 nitenpyram; 5-吡虫啉 imidacloprid; 6-噻虫胺 clothianidin; 7-啶虫脒 acetamiprid; 8-乐果 dimethoate; 9-多菌灵 carbendazim; 10-三环唑 tricyclazole; 11-噻菌灵 thiabendazole; 12-抗蚜威 pirimicarb; 13-克百威 carbofuran; 14-异丙威 isoprocarb; 15-杀虫脒 chlordimeform; 16-甲霜灵 metalaxyl; 17-烯酰吗啉 dimethomorph; 18-啉菌酯 azoxystrobin; 19-氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole; 20-多效唑 paclobutrazol; 21-苯噻酰草胺 mefenacet; 22-辛硫磷 phoxim; 23-戊唑醇 tebuconazole; 24-三唑磷 triazophos; 25-己唑醇 hexaconazole; 26-氟环唑 epoxiconazole; 27-丙环唑 propiconazole; 28-虫酰肼 tebufenozide; 29-噻螨酮 hexythiazox; 30-甲氧虫酰肼 methoxyfenozide; 31-氰氟草酯 cyhalofop-butyl; 32-咪鲜胺 prochloraz; 33-吡唑醚菌酯 pyraclostrobin; 34-茚虫威 indoxacarb; 35-稻瘟灵 isoprothiolane; 36-丙草胺 pretilachlor; 37-丁草胺 butachlor; 38-噻嗪酮 buprofezin; 39-噁草酮 oxadiazone; 40-啉啉酯 fenpyroximate; 41-甲氨基阿维菌素 emamectin benzoate; 42-啉啉灵 pyridaben。

图1 42种农药在多反应监测模式下的总离子流图(0.01 mg/L)

Fig. 1 Total ion chromatogram of 42 pesticides in multiple reaction monitoring mode (0.01 mg/L)

2.2 样品前处理方法优化

对乙腈及酸化乙腈(含0.1%甲酸)等农药残留分析过程中常用的提取剂进行提取效果的比较。结果表明:2种溶剂对目标农药的回收率无明显差异,考虑到操作的简便性,最终选用乙腈作为提取溶剂。

2.3 方法的线性范围及检出限

结果(表2)表明:在0.01~0.2 mg/L范围内,42种农药的质量浓度与对应的峰面积间具有较好的线性关系, $R^2 > 0.99$ 。检出限为0.001~0.002 mg/kg。

2.4 方法的准确度和精密度

添加回收试验结果(表3)表明:在0.01、0.02、0.05、0.1 mg/kg和0.2 mg/kg 5个添加水平下,42种农药在稻米和稻茎中的平均回收率均为70%~

117%,相对标准偏差(RSDs)($n = 7$)稻米为1.5%~15%和稻茎为0.9%~15%。数据表明,该分析方法准确性和稳定性满足农药残留分析的要求^[27]。

2.5 实际样品测定

采用本研究建立的方法对市场采购的10份大米样品进行检测。结果表明:啶虫脒、啉菌酯和茚虫威3种农药分别有样品检出。其中:啶虫脒1份,含量为0.0013 mg/kg;啉菌酯1份,含量为0.0011 mg/kg;茚虫威2份,含量分别为0.0022和0.010 mg/kg,其他样品均无农药检出;同时对以稻茎为原料的10份饲草中的农药残留进行了筛查。结果表明也有3种农药检出,分别是稻瘟灵、茚虫威和吡蚜酮。其中,稻瘟灵2份,含量均为0.015 mg/kg;茚虫威1份,含量为0.017 mg/kg;

表 2 42 种农药的线性方程、决定系数和检出限 (线性范围: 0.01~0.2 mg/L)

Table 2 Linear equations, determination coefficients and detection limits of 42 pesticides (Linear range: 0.01-0.2 mg/L)

农药 Pesticide	稻米 Rice			稻茎 Stem		
	线性方程 Linear equations	决定系数 R^2	检出限 LOD/(mg/kg)	线性方程 Linear equations	决定系数 R^2	检出限 LOD/(mg/kg)
甲胺磷 methamidophos	$y = 37\ 645x - 141\ 662$	0.992 3	0.001	$y = 56\ 417x - 172\ 320$	0.999 7	0.001
噻虫嗪 thiamethoxam	$y = 56\ 781x + 229\ 112$	0.998 1	0.001	$y = 52\ 260x + 253\ 016$	0.995 7	0.001
霜霉威 propamocarb	$y = 168\ 100x - 689\ 438$	0.996 6	0.002	$y = 125\ 991x - 326\ 663$	0.998 3	0.001
啶啉虫胺 nitenpyram	$y = 3\ 618x - 2\ 836$	0.998 8	0.001	$y = 6\ 472x - 35\ 602$	0.999 2	0.001
吡虫啉 imidacloprid	$y = 44\ 800x + 6\ 162$	0.999 9	0.001	$y = 42\ 244x + 55\ 798$	0.999 6	0.001
噻虫胺 clothianidin	$y = 33\ 318x + 97\ 486$	0.998 6	0.001	$y = 32\ 991x - 72$	0.999 9	0.001
啶虫脒 acetamiprid	$y = 75\ 064x - 15\ 893$	0.999 9	0.001	$y = 80\ 625x + 344\ 735$	0.994 3	0.001
乐果 dimethoate	$y = 148\ 679x + 1\ 086\ 201$	0.994 7	0.001	$y = 138\ 336x + 810\ 040$	0.993 7	0.001
多菌灵 carbendazim	$y = 110\ 218x + 479\ 395$	0.996 3	0.001	$y = 119\ 436x + 246\ 697$	0.997 1	0.001
三环唑 tricyclazole	$y = 103\ 231x + 127\ 143$	0.999 3	0.001	$y = 97\ 043x + 444\ 504$	0.995 4	0.001
噻菌灵 thiabendazole	$y = 78\ 216x - 426\ 270$	0.997 6	0.001	$y = 78\ 411x - 351\ 791$	0.994 3	0.002
抗蚜威 pirimicarb	$y = 2\ 418x - 1\ 569$	0.997 8	0.001	$y = 2\ 364x + 8\ 584$	0.997 5	0.001
克百威 carbofuran	$y = 113\ 617x + 21\ 677$	0.999 7	0.001	$y = 122\ 384x + 551\ 041$	0.995 4	0.001
异丙威 isoprocarb	$y = 6\ 754x - 9\ 322$	0.999 1	0.001	$y = 6\ 192x + 7\ 707$	0.998 9	0.001
杀虫脒 chlordimeform	$y = 100\ 775x + 627\ 078$	0.996 4	0.001	$y = 100\ 775x + 627\ 078$	0.996 4	0.001
甲霜灵 metalaxyl	$y = 116\ 335x - 446\ 953$	0.997 5	0.001	$y = 195\ 256x - 765\ 035$	0.998 0	0.001
烯酰吗啉 dimethomorph	$y = 118\ 458x + 273\ 776$	0.999 1	0.001	$y = 74\ 970x + 360\ 834$	0.996 9	0.001
嘧菌酯 azoxystrobin	$y = 347\ 808x + 2\ 346\ 963$	0.996 4	0.001	$y = 398\ 213x + 2\ 041\ 772$	0.999 5	0.001
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	$y = 33\ 584x - 36\ 602$	0.999 7	0.001	$y = 41\ 894x + 64\ 713$	0.996 9	0.002
多效唑 paclobutrazol	$y = 284\ 150x + 331\ 562$	0.999 8	0.001	$y = 223\ 005x + 1\ 596\ 184$	0.995 7	0.001
苯噻酰草胺 mefenacet	$y = 317\ 618x + 3\ 719\ 769$	0.992 6	0.001	$y = 361\ 123x + 1\ 322\ 203$	0.999 3	0.001
辛硫磷 phoxim	$y = 187\ 769x - 182\ 668$	0.996 4	0.001	$y = 134\ 358x + 840\ 182$	0.994 4	0.001
戊唑醇 tebuconazole	$y = 417\ 419x + 3\ 215\ 893$	0.998 2	0.001	$y = 396\ 469x + 2\ 951\ 519$	0.998 0	0.001
三唑磷 triazophos	$y = 401\ 008x + 5\ 402\ 932$	0.991 2	0.001	$y = 492\ 932x - 309\ 801$	0.997 5	0.001
己唑醇 hexaconazole	$y = 345\ 647x - 1\ 095\ 842$	0.998 2	0.001	$y = 231\ 250x + 2\ 084\ 530$	0.992 5	0.001
氟环唑 epoxiconazole	$y = 291\ 150x + 857\ 968$	0.999 3	0.001	$y = 224\ 736x + 2\ 095\ 820$	0.991 6	0.001
丙环唑 propiconazole	$y = 230\ 595x + 1\ 097\ 378$	0.995 4	0.001	$y = 212\ 623x + 828\ 267$	0.997 9	0.001
虫酰肼 tebufenozide	$y = 115\ 939x + 394\ 007$	0.996 7	0.001	$y = 113\ 861x + 684\ 993$	0.994 1	0.001
噻螨酮 hexythiazox	$y = 339\ 657x - 382\ 504$	0.994 1	0.001	$y = 331\ 614x - 1\ 349\ 477$	0.994 3	0.001
甲氧虫酰肼 methoxyfenozide	$y = 194\ 976x + 1\ 912\ 389$	0.990 2	0.001	$y = 173\ 076x + 1\ 230\ 951$	0.993 4	0.001
氰氟草酯 cyhalofop-butyl	$y = 15\ 213x + 113\ 548$	0.996 5	0.002	$y = 12\ 189x - 3\ 424$	0.998 2	0.001
咪鲜胺 prochloraz	$y = 209\ 690x + 1\ 042\ 943$	0.997 1	0.001	$y = 180\ 538x + 771\ 133$	0.998 3	0.001
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	$y = 220\ 638x - 660\ 305$	0.999 4	0.001	$y = 145\ 924x + 1\ 024\ 547$	0.995 0	0.002
茚虫威 indoxacarb	$y = 31\ 923x + 109\ 814$	0.994 4	0.001	$y = 27\ 333x + 78\ 889$	0.999 5	0.001
稻瘟灵 isoprothiolane	$y = 286\ 214x + 1\ 402\ 303$	0.998 2	0.001	$y = 334\ 160x - 941\ 350$	0.997 6	0.001
丙草胺 pretilachlor	$y = 368\ 269x + 2\ 508\ 144$	0.995 9	0.001	$y = 399\ 234x - 613\ 990$	0.998 0	0.001
丁草胺 butachlor	$y = 75\ 702x + 210\ 290$	0.996 2	0.002	$y = 58\ 059x - 26\ 931$	0.999 5	0.001
噻嗪酮 buprofezin	$y = 624\ 811x + 13\ 342\ 305$	0.996 0	0.001	$y = 689\ 270x + 13\ 635\ 456$	0.993 0	0.001
噁草酮 oxadiazon	$y = 67\ 122x + 23\ 002$	0.999 9	0.002	$y = 55\ 134x + 390\ 554$	0.999 7	0.001
唑啉酯 fenpyroximate	$y = 568\ 406x + 4\ 062\ 683$	0.996 1	0.001	$y = 413\ 134x + 4\ 776\ 540$	0.994 4	0.001
氨基阿维菌素 emamectin benzoate	$y = 15\ 405x + 17\ 528$	0.993 4	0.002	$y = 11\ 493x + 63\ 289$	0.992 8	0.002
吡啶啉 pyridaben	$y = 444\ 858x + 1\ 208\ 119$	0.996 3	0.001	$y = 395\ 644x + 1\ 729\ 784$	0.999 8	0.001

表3 42种农药在稻米和稻茎中的平均添加回收率和相对标准偏差

Table 3 Average addition recoveries and relative standard deviations of 42 pesticides in rice and rice stems

农药 Pesticide	样品 Sample	添加水平/(mg/kg)									
		0.01		0.02		0.05		0.1		0.2	
		回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
甲胺磷 methamidophos	米 Rice	90	7.0	86	8.4	85	4.0	93	5.1	86	6.4
	茎 Stem	71	9.1	71	4.0	71	6.9	79	6.4	76	10
噻虫嗪 thiamethoxam	米 Rice	72	12	74	9.9	74	9.0	74	6.2	72	3.9
	茎 Stem	72	15	82	4.2	85	8.8	80	4.5	76	4.2
霜霉威 propamocarb	米 Rice	77	13	79	9.7	73	6.4	74	3.1	73	3.7
	茎 Stem	76	8.0	75	7.9	73	6.9	74	7.4	85	7.2
烯啶虫胺 nitenpyram	米 Rice	80	14	75	11	74	8.3	73	13	79	5.7
	茎 Stem	73	10	72	6.1	77	3.6	77	2.9	75	1.2
吡虫啉 imidacloprid	米 Rice	71	12	72	7.3	73	3.3	75	6.0	72	6.2
	茎 Stem	74	13	79	11	82	9.1	80	5.6	79	4.5
噻虫胺 clothianidin	米 Rice	71	9.8	72	11	71	4.6	72	7.0	71	6.8
	茎 Stem	75	11	77	9.3	83	7.1	72	8.3	79	2.7
啶虫脒 acetamiprid	米 Rice	82	10	85	6.5	83	1.8	89	6.0	86	8.6
	茎 Stem	72	14	86	6.4	86	7.3	87	2.6	83	2.6
乐果 dimethoate	米 Rice	72	5.1	78	5.8	71	6.0	71	6.6	70	5.0
	茎 Stem	74	14	76	12	83	8.8	85	3.5	81	9.3
多菌灵 carbendazim	米 Rice	77	13	71	7.1	71	5.8	72	3.7	70	9.0
	茎 Stem	76	12	72	7.4	71	6.4	73	12	77	11
三环唑 tricyclazole	米 Rice	70	11	74	6.9	73	6.3	73	21	72	5.2
	茎 Stem	77	14	80	8.3	73	7.9	84	2.5	75	9.7
噻菌灵 thiabendazole	米 Rice	81	9.2	73	13	80	8.4	73	3.3	71	8.8
	茎 Stem	82	3.8	71	5.9	83	5.5	85	4.4	84	7.0
抗蚜威 pirimicarb	米 Rice	85	12	80	14	77	12	83	9.2	79	8.4
	茎 Stem	80	13	78	11	81	5.5	76	10	81	7.0
克百威 carbofuran	米 Rice	86	10	91	9.2	93	6.5	94	5.2	97	5.8
	茎 Stem	79	12	87	9.8	98	6.4	80	1.5	91	8.1
异丙威 isoprocarb	米 Rice	87	8.3	85	14	83	11	82	7.9	85	9.2
	茎 Stem	75	7.4	77	8.0	83	5.4	80	5.3	82	1.7
杀虫脒 chlordimeform	米 Rice	78	15	76	15	74	14	85	7.8	76	11
	茎 Stem	73	11	72	9.3	74	9.8	76	5.3	75	10
甲霜灵 metalaxyl	米 Rice	106	10	111	8.6	114	6.6	117	4.5	107	3.0
	茎 Stem	72	9.1	74	7.4	82	9.7	84	7.4	75	8.8
烯酰吗啉 dimethomorph	米 Rice	76	7.2	74	6.2	72	4.3	77	5.6	72	6.8
	茎 Stem	73	9.3	79	4.7	82	12	80	3.9	74	3.5
啶菌酯 azoxystrobin	米 Rice	86	8.5	83	7.6	82	6.4	80	4.5	85	4.0
	茎 Stem	81	10	82	6.5	87	7.3	89	0.9	86	3.5
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	米 Rice	88	9.1	86	7.9	87	7.7	92	6.6	89	8.5
	茎 Stem	90	4.9	94	3.8	92	5.6	84	6.8	86	4.4
多效唑 paclobutrazol	米 Rice	80	5.6	80	2.9	79	3.4	82	3.8	71	3.0
	茎 Stem	84	8.9	91	6.2	90	9.8	105	9.5	85	10
苯噻酰草胺 mefenacet	米 Rice	80	5.1	78	7.6	78	5.5	77	3.8	76	4.3
	茎 Stem	78	12	80	5.7	82	14	84	2.8	92	1.3

续表 3
Table 3 (Continued)

农药 Pesticide	样品 Sample	添加水平/(mg/kg)									
		0.01		0.02		0.05		0.1		0.2	
		回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
辛硫磷 phoxim	米 Rice	83	8.1	73	3.5	71	2.5	71	2.6	72	3.3
	茎 Stem	85	8.0	92	8.6	90	13	83	8.8	84	6.3
戊唑醇 tebuconazole	米 Rice	87	5.4	88	5.2	84	5.0	77	2.6	80	20
	茎 Stem	85	11	93	2.7	92	10	95	3.0	82	1.6
三唑磷 triazophos	米 Rice	88	5.3	86	7.0	81	5.7	71	2.3	89	1.6
	茎 Stem	89	10	91	7.4	94	7.2	82	1.5	81	1.6
己唑醇 hexaconazole	米 Rice	77	6.7	81	8.6	82	6.1	78	5.7	73	6.2
	茎 Stem	81	8.6	84	5.5	89	7.4	115	3.1	86	11
氟环唑 epoxiconazole	米 Rice	79	5.8	92	7.4	85	6.0	77	4.9	73	4.2
	茎 Stem	83	9.4	82	5.7	82	8.7	92	2.5	74	4.7
丙环唑 propiconazole	米 Rice	81	4.6	83	7.1	80	6.2	81	5.4	75	5.7
	茎 Stem	81	10	83	7.7	88	6.9	97	3.6	80	6.0
虫酰肼 tebufenozide	米 Rice	86	6.3	86	6.5	88	5.3	91	4.6	82	6.0
	茎 Stem	76	13	83	7.8	85	7.3	75	5.6	70	4.6
噻嗪酮 hexythiazox	米 Rice	74	7.6	71	6.3	73	2.9	71	3.6	89	2.6
	茎 Stem	87	7.1	90	6.5	91	5.8	72	3.9	76	3.9
甲氧虫酰肼 methoxyfenozide	米 Rice	76	4.4	74	8.9	72	7.4	77	6.3	71	5.2
	茎 Stem	83	14	87	6.4	88	12	86	2.5	89	6.1
氟氰草酯 cyhalofop-butyl	米 Rice	78	8.9	78	9.5	81	4.4	78	10	87	5.0
	茎 Stem	93	9.9	90	6.5	93	7.6	84	3.1	81	12
咪鲜胺 prochloraz	米 Rice	73	5.1	74	4.7	72	4.0	76	3.6	71	3.8
	茎 Stem	71	14	76	5.4	76	15	71	3.2	74	7.1
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	米 Rice	72	4.5	74	8.9	74	6.4	75	5.7	70	5.9
	茎 Stem	80	8.2	89	10	83	6.0	83	4.0	84	2.7
茚虫威 indoxacarb	米 Rice	76	11	81	6.4	82	4.7	83	5.6	84	7.7
	茎 Stem	75	14	77	7.5	81	8.1	84	2.6	83	5.3
稻瘟灵 isoprothiolane	米 Rice	82	3.8	83	9.0	81	5.6	77	3.2	71	4.8
	茎 Stem	81	10	83	7.6	89	8.4	86	3.5	80	7.7
丙草胺 pretilachlor	米 Rice	78	6.4	78	7.3	76	5.6	74	4.6	73	4.0
	茎 Stem	80	10	83	5.4	88	9.9	86	4.2	86	13
丁草胺 butachlor	米 Rice	82	7.0	87	6.5	75	3.4	70	2.8	71	6.7
	茎 Stem	71	14	78	7.1	77	15	78	3.7	75	7.5
噻嗪酮 buprofezin	米 Rice	111	6.9	107	3.0	83	2.3	87	1.7	84	1.5
	茎 Stem	112	12	117	5.5	92	8.7	81	13	86	2.0
噁草酮 oxadiazone	米 Rice	81	6.0	77	7.7	81	6.6	77	9.8	72	3.2
	茎 Stem	114	6.8	91	2.3	75	11	77	3.7	72	2.1
唑啉酯 fenpyroximate	米 Rice	92	10	92	4.3	86	5.7	83	4.1	78	6.6
	茎 Stem	76	8.9	82	8.2	86	8.8	77	12	73	3.2
甲氨基阿维菌素 emamectin benzoate	米 Rice	92	19	94	5.6	101	9.1	102	6.1	94	5.8
	茎 Stem	85	11	88	7.3	79	12	86	7.2	82	7.0
哒螨灵 pyridaben	米 Rice	75	7.8	74	11	75	12	75	3.2	83	7.9
	茎 Stem	81	13	104	6.8	100	15	90	1.8	95	1.7

吡蚜酮 2 份, 含量分别为 0.009 6 和 0.018 mg/kg, 其他样品均无农药检出。此方法适用于稻米和稻茎中农药多残留的筛查。

3 结论与讨论

本研究建立了 42 种常用农药的超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 筛查方法。通过采用 QuEChERS 净化方法, 以乙腈作为提取溶剂, 涡旋提取 1 min, 经 $MgSO_4$ 、PSA 和 C_{18} 混合净化剂净化, UPLC-MS/MS 测定。该方法在 0.01~0.20 mg/L 范围内线性关系良好, $R^2 > 0.99$, 检出限为 0.001~0.002 mg/kg。在 0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/kg 5 个添加水平下, 42 种农药在稻米和稻茎中的平均回收率均为 70%~117%, 相对标准偏差稻米为 1.5%~15% 和稻茎为 0.9%~15%。

与传统稻米中农药残留检测方法^[8, 11, 13-14] 相比较, 本研究通过优化试验过程中的流动相、提取溶剂, 使得农药分离效果更好, 获得更高的响应值及更好的峰形; 并结合稻米和稻茎自身特点加入适量超纯水对 QuEChERS 方法加以改进, 保证了稻米和稻茎中各农药残留能够被充分提取, 并提高了提取效率。采集方法选用 UPLC-MS/MS 的多反应监测模式 (MRM), 有效排除了大量干扰离子, 实现了检测的高灵敏度和高准确度。因此, 本研究建立的方法操作过程简便快捷、实用性强, 方法回收率和精密度均符合农药残留试验准则的要求, 且同时能够满足稻米和稻茎中农药多残留的快速筛查。

参考文献 (References):

- [1] NGUYEN T D, HAN E M, SEO M S, et al. A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Anal Chimica Acta*, 2008, 619(1): 67-74.
- [2] 陈威, 吴军辉, 万娟, 等. QuEChERS-LC-ESI-Q-TOF 快速筛查稻米中 59 种农药残留[J]. *食品工业*, 2018, 39(1): 312-317.
CHEN W, WU J H, WAN J, et al. Rapid screening of 59 pesticide residues in rice by QuEChERS-LC-ESI-Q-TOF[J]. *Food Ind*, 2018, 39(1): 312-317.
- [3] 覃世民. 科学认识并有效应对稻米质量安全问题[J]. *粮食科技与经济*, 2014, 39(4): 14-17.
QIN S M. Scientific understanding and effective response to rice quality and safety issues[J]. *Grain Sci Technol Econ*, 2014, 39(4): 14-17.
- [4] 阮华, 荣维广, 马永建, 等. QuEChERS-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱法测定大米、黍子和小麦中 34 种农药残留[J]. *色谱*, 2013, 31(12): 1211-1217.
RUAN H, RONG W G, MA Y J, et al. Determination of 34 pesticides residues in rice, proso millet and wheat with QuEChERS-on line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(12): 1211-1217.
- [5] 食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法: GB 23200. 9—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National foodsafety standards—Determination of 475 pesticides and related chemicals residues in grains—Gas chromatography-mass spectrometry: GB 23200. 9—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [6] 董伟峰, 杨春光, 徐凤敏, 等. QuEChERS-气相色谱法检测大米中 28 种农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(1): 78-85.
DONG W F, YANG C G, XU F M, et al. QuEChERS-gas chromatography method for detection of 28 kinds of pesticide residues in rice[J]. *J Food Saf and Qual*, 2015, 6(1): 78-85.
- [7] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(9): 285-289.
LIU Y W, DONG Y W, SUN B L, et al. Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food[J]. *Food Sci*, 2009, 30(9): 285-289.
- [8] 何娜. 气相色谱法对测定大米中的有机磷农药残留含量测定[J]. *江西农业*, 2018(12): 41.
HE N. Determination of organophosphorus pesticide residues in rice by gas chromatography[J]. *Jiangxi Agric*, 2018(12): 41.
- [9] 苏春燕. 气相色谱法测定大米中 8 种有机磷农药残留量[J]. *粮食科技与经济*, 2018, 43(3): 61-62.
SU C Y. Determination of 8 organophosphorus pesticide residues in rice by gas chromatography[J]. *Grain Sci Technol Econ*, 2018, 43(3): 61-62.
- [10] 于飞飞, 邹鹏, 周宏霞, 等. 基于 QuEChERS 净化-气相色谱法检测樱桃中 16 种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. *农药*, 2018, 57(5): 340-342.
YU F F, KUAI P, ZHOU H X, et al. Determination of 16 organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides in cherry using QuEChERS purification and gas chromatography[J]. *Pesticides*, 2018, 57(5): 340-342.
- [11] 乙小娟, 朱加叶, 丁萍, 等. 高效液相色谱法快速测定大米中的 4 种烟碱农药残留量[J]. *食品科学*, 2011, 32(6): 169-172.
YI X J, ZHU J Y, DING P, et al. Determination of 4 neonicotinoid residues in rice by HPLC[J]. *Food Sci*, 2011, 32(6): 169-172.
- [12] 秦德萍. QuEChERS-气相色谱法测定大米中 7 种有机磷农药残留[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(12): 121-125.
QIN D P. Determination of 7 organophosphorus pesticide residues in rice by QuEChERS-gas chromatography[J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2017, 32(12): 121-125.
- [13] 李国烈, 覃明丽, 苏旭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱测定桑葚中醚菌酯残留量[J]. *农药*, 2017, 56(12): 905-907.
LI G L, QIN M L, SU X, et al. Determination of kresoxim-methyl residues in mulberry by UPLC-MS/MS[J]. *Pesticides*, 2017, 56(12): 905-907.
- [14] 谢建军, 陈捷, 李菊, 等. 改良 QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱测定果蔬中 20 种杀菌剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(1): 82-88.
XIE J J, CHEN J, LI J, et al. Determination of 20 kinds of fungicide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry combined modified QuEChERS method[J]. *J Food Saf*

- Qual, 2013, 4(1): 82-88.
- [15] 高阳, 徐应明, 秦旭, 等. 分散固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定水稻中嘧菌酯和戊唑醇含量[J]. 环境化学, 2014, 33(3): 464-469.
GAO Y, XU Y M, QIN X, et al. QuEChERS cleanup and gas chromatography-mass spectrometry determination of azoxystrobin and tebuconazole in *Oryza sativa*[J]. Environ Chem, 2014, 33(3): 464-469.
- [16] 唐俊, 曾凯, 张敏, 等. 基于 QuEChERS-液质联用法同时测定大米中五种新型农药残留[J]. 食品工业, 2016, 37(3): 276-279.
TANG J, ZENG K, ZHANG M, et al. Determination of 5 new generation pesticides residues in rice based on QuEChERS and liquid chromatography tandem mass spectrometry method[J]. Food Ind, 2016, 37(3): 276-279.
- [17] 王晓晗, 李漫, 周原, 等. 固相萃取-超快速液相色谱-串联质谱法同时测定大米中 25 种农药残留[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2288-2291.
WANG X H, LI M, ZHOU Y, et al. Determination of 25 pesticides residues in rice by solid phase extraction-ultra fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environ Chem, 2017, 36(10): 2288-2291.
- [18] 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T20770—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in grains—LC-MS-MS method: GB/T20770—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [19] 侯志广, 李闯, 刘晓旭, 等. 仲丁灵在水稻植株、稻田水及糙米中的残留分析方法[J]. 农药, 2017, 56(5): 354-356.
HOU Z G, LI C, LIU X X, et al. Analysis of butralin residues in rice plant, field water and rough rice[J]. Pesticides, 2017, 56(5): 354-356.
- [20] 葛会林, 谢德芳, 郑雪虹, 等. 呋虫胺及其代谢物在水稻生态系统中的残留检测与消解动态[J]. 农药学学报, 2019, 21(2): 211-218.
GE H L, XIE D F, ZHENG X H, et al. Residues determination and dissipation dynamics of dinotefuran and its metabolites in rice ecosystem[J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(2): 211-218.
- [21] 曹俊丽, 郭平毅, 宋喜娥. 稻田环境中嘧菌酯的消解动态[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2017, 37(5): 335-339.
CAO J L, GUO P Y, SONG X E. Degradation dynamics of azoxystrobin in rice field[J]. J Shanxi Agric Univ (Nat Sci Ed), 2017, 37(5): 335-339.
- [22] 刘洪波. 气质联用测定杭白菊等 3 种中药中 5 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(1): 110-115.
LIU H B. Determination of 5 pyrethroid pesticide residues in 3 traditional Chinese medicines such as chrysanthemum morifolium by GC-MS[J]. J Zhejiang For Coll, 2015, 32(1): 110-115.
- [23] 李蓉, 储大可, 张朋杰, 等. QuEChERS/HPLC-MS/MS 法测定黄瓜、菜心、葡萄、香蕉中 127 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(5): 502-511.
LI R, CHU D K, ZHANG P J, et al. Determination of 127 pesticides residues in cucumber, flowering cabbage, grape and banana by QuEChERS method coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. J Instrum Anal, 2015, 34(5): 502-511.
- [24] 王纯强, 钱永忠, 章程辉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-QDa 质谱法快速测定白菜与油菜中 15 种氨基甲酸酯类农药及代谢物残留[J]. 农药学学报, 2018, 20(4): 459-467.
WANG C Q, QIAN Y Z, ZHANG C H, et al. Residue determination of 15 carbamates and their metabolites in Chinese cabbages and pakchoi by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-QDa mass spectrometry[J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(4): 459-467.
- [25] 黄兰淇, 陈秀, 张正炜, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大米中 15 种常用农药的残留[J]. 农药学学报, 2018, 20(3): 354-362.
HUANG L Q, CHEN X, ZHANG Z W, et al. Determination of 15 pesticides residues in rice by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(3): 354-362.
- [26] 高尧华, 滕爽, 宋卫得, 等. 大豆、花生及粮油中 56 种农药残留量的检测方法[J]. 大豆科学, 2018, 37(2): 284-294.
GAO Y H, TENG S, SONG W D, et al. Detection methods of 56 pesticides residues in soybean, peanut and grain oil[J]. Soybean Sci, 2018, 37(2): 284-294.
- [27] 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
Guideline for the testing of pesticide residues in crops: NY/T 788—2018[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2018.

(责任编辑: 曲来娥)