

DPX-Q 萃取吸管结合气相色谱/串联质谱法 同时检测水果蔬菜中 102 种农药残留

李 凯* ,刘永强 张金玲 潘玉香 田国宁 孙 军
(潍坊出入境检验检疫局 潍坊 261041)

摘 要: 基于 QuEChERS 的半自动 DPX 萃取吸管(内含 150 mg $MgSO_4$, 50 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA), 50 mg C_{18} , 7.5 mg 石墨化炭黑(GCB))技术结合 GC-MS 对菠菜、西红柿、黄桃、大豆、西兰花等 5 种水果蔬菜中的 102 种农药残留含量进行检测。与 SPE 方法相比,DPX 方法在短时间内就可净化大量样品。在 5 种空白水果蔬菜基质中添加 3 个浓度等级的农药标准(0.1, 0.2, 0.5 mg/kg), 102 种农药的回收率为 60.1% ~ 125.8%, RSD 为 3.3% ~ 15%。

关键词: GC-MS, DPX 萃取吸管, 水果蔬菜, 农药残留

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2015)02-0236-07

对于水果蔬菜基质来说,常用的提取净化水果蔬菜的方法有很多^[1],例如液液萃取法^[2]、固相萃取法^[3]、固相微萃取^[4]、单液滴微萃取^[5]、搅拌棒固相萃取^[6]、基质固相分散萃取^[7]、微波辅助萃取^[8]以及加压溶剂萃取^[9]等。DPX-Q 萃取吸管技术是在 QuEChERS^[10]方法的基础上开发出的新型技术^[11],与经典 QuEChERS 或 SPE 方法相比,DPX 方法操作更便捷,净化速度更快,有机溶剂消耗量更小,在农、兽药残留检测方面有着非常广阔的应用前景^[12]。

本研究采用 DPX-Q 萃取吸管对 5 种水果和蔬菜基质进行净化,结合配套的半自动装置,可在 3 min 内完成几十个样品的同时净化,此技术结合气相色谱-串联质谱法对水果和蔬菜中的 102 种农药残留进行检测,均得到满意结果。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

TSQ-Quantum GCTM 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪,配 NCI 源(美国 Thermo 公司); DPX 48 通道半自动前处理仪(可同时对 48 个样品进行净化)(美国 DPX 公司)。

农药标准品均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度 $\geq 95\%$; 乙腈、丙酮、正己烷(色谱纯),水为 Milli-Q 超纯水,使用前过 0.45 μm 滤膜过滤;无水

$MgSO_4$, NaCl 均为分析纯,用前在 500 $^{\circ}C$ 马弗炉内烘 5 h, 200 $^{\circ}C$ 时取出贮存于干燥器中。DPX-Q 萃取吸管(含 150 mg $MgSO_4$, 50 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA), 50 mg C_{18} , 7.5 mg 石墨化炭黑(GCB))购于美国 DPX 公司。蔬菜和水果样品为潍坊本地出口产品。

1.2 标准溶液配制

称取 10 mg(精确至 0.1 mg) 各农药标准物质分别于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容配制成为 1.0 mg/mL 的标准储备溶液,置于 -18 $^{\circ}C$ 避光保存,有效期为 3 个月。按照农药的性质和保留时间将 102 种农药分成 P1, P2, P3 3 个组,对 102 种农药的分组参见表 1。依据每种农药的分组号,移取一定量的单个农药标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, P1, P3 组用丙酮, P2 组农药用丙酮加正己烷混合溶剂定容至刻度(表 1)。混合标准溶液避光 4 $^{\circ}C$ 保存,可使用 30 d。

1.3 样品处理

称取 50 g 水果蔬菜样品,放入粉碎机中粉碎 1 min。取粉碎后的样品 5.0 g 置于 50 mL 具塞四氟乙烯离心管中,加入 10 mL 水和 10 mL 乙腈(含 1% 乙酸)在涡混器上涡混 3 min 后静置 1 h。以 10000 r/min 均质 5 min。加入 1.5 g 无水乙酸钠和 4 g $MgSO_4$ (无水),涡混 1 min。立刻将离心管置于

收稿日期: 2014-10-17

E-mail: likai1022@icloud.com

冰浴上冷却 5 min。以 10000 r/min 离心 5 min, 将 1.5 mL 上清液转移至试管中。

1.4 样品净化

将装有样品的试管置入 DPX 48 通道半自动前处理仪中, 使用 5 mL DPX-Q 萃取试管对样品抽吸 3 次(整个过程耗时约 3 min)。

1.5 色谱条件

色谱柱: 弹性石英毛细管柱 Rtx-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 色谱柱温度: 50℃ 保持 2 min 然后以 25℃/min 程序升温至 170℃, 再以 2℃/min 升温至 230℃, 再以 10℃/min 升温至 280℃, 保持 8 min; 进样体积: 1 μL; 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度: 270℃; 进样方式: 不分流进样; NCI 源: 温度 200℃; 反应气: 甲烷, 流速 2.0 mL/min; GC-MS 接口温度: 250℃; 测定方式: 选择离子监测模式 (MRM), 每种化合物分别选择一个定量离子, 1~3 个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序, 分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子丰度比值参见表 1。

1.6 方法验证

使用 5 种蔬菜基质(菠菜、西红柿、黄桃、大豆、西兰花)对 DPX 方法进行验证。每种蔬菜基质分别添加 3 个等级的混合农药标准, 分别为 0.1, 0.2 和 0.5 mg/kg。回收率如表 2。

2 结果与讨论

2.1 DPX 净化方法

由于蔬菜水果基质中含有大量的色素、脂肪酸等化合物, 这些化合物的存在会严重影响到检测结果。C₁₈, PSA, 以及 GCB 的组合常被用来去除叶绿素、脂肪酸以及甾醇类化合物。本研究使用的 DPX-Q 萃取试管中含有的吸附剂组分为: 150 mg MgSO₄, 50 mg PSA, 50 mg C₁₈, 以及 7.5 mg GCB, 实验结果表明经过 3 次抽吸之后, 样品中的叶绿素等杂质得到了较好的去除。与传统的 SPE 方法相比, DPX 方法最大的优点是不需要活化或者平衡步骤, 有效减少了有机溶剂的使用量, 萃取管末端的 0.2 μm 的滤膜可以过滤掉颗粒物, 从而缩减了离心等去除颗粒物的过程。利用 DPX 公司配套的半自动萃取装置, 同时处理 48 个样品的时间约为 3 min, 具有较高的净化效率。

2.2 DPX 方法的回收率

用空白样品加标方法进行回收率和精密度实验。分别对菠菜、西红柿、黄桃、大豆、西兰花等 5 种空白基质添加相当于样品含 0.1, 0.2 和 0.5 mg/kg 的混合标准溶液, 每个加标水平分别进行 6 次平行分析, 计算平均回收率和相对标准偏差, 其中加标量为 0.1 mg/kg 的结果见表 2。3 种添加水平下, 102 个农药在 5 种水果蔬菜基质中的回收率在 60.1%~125.8% 之间, 相对标准偏差 3.3%~15%, 满足食品检测实验室的日常检测需求。

表 1 102 种农药的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值及溶剂选择

Tab.1 Retention time, selected ions, abundance of ions and solvents of 102 pesticides

农药	保留时间 <i>t</i> /min	监测离子 <i>m/z</i> (丰度/%)				混合标准 溶液分组	溶剂
		定量离子	定性离子 1、2、3				
敌敌畏	6.99	125(100)	134(33)	170(7)	—	P3	丙酮
四氯硝基苯	10.46	215(100)	213(80)	231(30)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
丙线磷	10.75	199(100)	200(12)	201(15)	—	P3	丙酮
氟草胺	11.39	335(100)	305(45)	336(15)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
硫线磷	11.60	213(100)	215(9)	214(9)	211(2)	P1	丙酮
α-六六六	12.02	71(100)	73(58)	35(21)	255(20)	P3	丙酮
甲基乙拌磷	12.14	157(100)	159(8)	158(4)	—	P1	丙酮
氯硝胺	12.40	206(100)	208(60)	190(10)	210(9)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
噻节因	12.82	128(100)	64(28)	210(22)	91(8)	P1	丙酮
β-六六六	12.99	71(100)	73(57)	35(51)	255(9)	P3	丙酮
γ-六六六	13.23	71(100)	73(55)	35(39)	255(39)	P1	丙酮
杀螟腈	13.34	134(100)	141(41)	135(10)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
五氯硝基苯	13.39	249(100)	247(67)	265(47)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
戊炔草胺	13.43	255(100)	257(62)	188(8)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
二嗪农	13.79	169(100)	170(5)	171(5)	—	P1	丙酮
δ-六六六	14.25	71(100)	73(55)	35(26)	255(18)	P3	丙酮

续表 1(Continued Tab. 1)

农药	保留时间 <i>t</i> /min	监测离子 <i>m/z</i> (丰度/%)				混合标准 溶液分组	溶剂
		定量离子	定性离子 1、2、3				
七氟菊酯	14.24	241(100)	243(47)	205(24)	—	P3	丙酮
野麦畏	14.40	160(100)	161(12)	162(7)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
敌稗	15.54	217(100)	219(66)	221(11)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
溴丁酰草胺	15.68	81(100)	79(98)	—	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
乙烯菌核利	16.01	241(100)	243(67)	245(13)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
甲基毒死蜱	16.05	141(100)	212(91)	214(83)	216(35)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
甲基立枯磷	16.26	250(100)	141(62)	95(28)	264(26)	P3	丙酮
杀螟硫磷	17.51	168(100)	277(23)	141(18)	—	P1	丙酮
灭藻醌	17.79	207(100)	208(13)	209(31)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
马拉硫磷	18.14	172(100)	157(60)	173(11)	—	P3	丙酮
Z-甲基毒虫畏	18.64	125(100)	35(4)	126(4)	—	P3	丙酮
毒死蜱	18.71	313(100)	212(72)	95(19)	—	P1	丙酮
对硫磷	18.77	154(100)	291(29)	155(8)	—	P1	丙酮
三唑酮	18.91	127(100)	166(57)	129(31)	68(6)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
敌草索	18.99	332(100)	330(91)	334(54)	300(8)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
酞菌酯	19.26	295(100)	296(19)	279(5)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
四氯苯酞	19.54	272(100)	228(85)	226(67)	274(50)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
溴磷松	19.71	257(100)	225(64)	81(22)	141(19)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
二甲戊乐灵	20.69	281(100)	251(10)	219(8)	188(7)	P1	丙酮
Z-啶斑肟	20.96	226(100)	228(34)	35(5)	—	P1	丙酮
丙烯菊酯-1、2	21.12	167(100)	134(16)	168(11)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
Z-杀螟威	21.31	153(100)	154(5)	35(2)	—	P3	丙酮
丙烯菊酯-3、4	21.40	167(100)	134(13)	168(11)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
啶硫磷	21.43	169(100)	298(16)	171(7)	—	P3	丙酮
氟虫腈	21.49	384(100)	386(38)	331(17)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
稻丰散	21.49	157(100)	159(9)	158(5)	—	P1	丙酮
杀扑磷	22.30	157(100)	159(13)	156(10)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
E-啶斑肟	22.66	226(100)	228(34)	261(12)	—	P1	丙酮
α-硫丹	22.83	242(100)	240(81)	244(49)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
杀虫畏	23.10	125(100)	222(41)	224(39)	220(10)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
甲基咪草酯	23.45	256(100)	257(19)	258(2)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
氟担菌宁	24.27	303(81)	39(100)	322(10)	—	P3	丙酮
丙硫磷	24.27	237(100)	301(46)	269(34)	199(15)	P1	丙酮
稻瘟灵	24.48	262(100)	263(17)	264(13)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
pp'-滴滴依	24.72	35(100)	37(39)	318(2)	—	P3	丙酮
脱叶磷	24.78	257(100)	259(14)	258(14)	225(4)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
恶草酮	25.29	267(100)	344(98)	346(61)	42(22)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
麦草伏-甲酯	25.55	248(100)	249(16)	250(33)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
乙氧氟草醚	25.78	296(100)	361(14)	332(11)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
乙嘧酚磺酸酯	25.98	208(100)	124(68)	209(13)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
苯氧菊酯	26.17	107(100)	174(20)	108(8)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
恶唑磷	26.27	169(100)	170(14)	171(13)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
β-硫丹	26.80	242(100)	240(82)	336(49)	406(42)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
溴虫腈	26.89	349(100)	347(86)	269(94)	271(29)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
pp'-滴滴滴	27.75	35(100)	248(76)	71(29)	250(50)	P1	丙酮
乙硫磷	28.28	185(100)	187(10)	186(7)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
啞磷酯	29.92	221(100)	222(12)	—	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)

续表 1(Continued Tab. 1)

农药	保留时间 <i>t</i> /min	监测离子 <i>m/z</i> (丰度/%)				混合标准 溶液分组	溶剂
		定量离子	定性离子 1、2、3				
唑草酮	30.37	375(100)	288(85)	355(40)	314(21)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
氟草敏	30.50	267(100)	268(14)	—	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
丙环唑-2	30.86	256(100)	220(71)	258(63)	218(32)	P3	丙酮
肟菌酯	31.35	190(100)	202(46)	174(16)	301(14)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
禾草灵	32.14	217(100)	219(33)	35(13)	218(14)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
苯硫磷	34.65	138(100)	154(27)	323(5)	201(4)	P1	丙酮
派草磷	35.17	213(100)	214(9)	215(8)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
联苯菊酯	35.30	205(100)	241(35)	386(29)	190(25)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
甲氰菊酯	35.71	141(100)	142(9)	—	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
咪唑菌酮	35.92	296(100)	297(18)	298(6)	219(6)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
三氯杀螨砜	36.66	318(100)	320(97)	245(33)	243(32)	P2	丙酮/正己烷(50/50)
伏杀硫磷	37.38	185(100)	187(10)	186(8)	—	P3	丙酮
氯氟氰菊酯-1	38.52	241(100)	205(99)	187(44)	243(32)	P3	丙酮
氯苯嘧啶醇	38.88	276(100)	277(37)	278(39)	294(8)	P3	丙酮
氯氟氰菊酯-2	39.06	241(100)	205(89)	187(34)	243(32)	P3	丙酮
吡菌磷	39.50	169(100)	236(21)	373(23)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
氟丙菊酯	39.68	333(100)	167(40)	305(9)	—	P1	丙酮
哒螨酮	40.7	217(100)	183(40)	219(39)	197(36)	P3	丙酮
氟氯氰菊酯-1	41.73	207(100)	209(62)	171(45)	173(13)	P1	丙酮
氟氯氰菊酯-2	41.9	207(100)	209(61)	171(49)	173(13)	P1	丙酮
氟氯氰菊酯-3	42.04	207(100)	209(61)	171(29)	173(8)	P1	丙酮
氟氯氰菊酯-4	42.11	207(100)	209(60)	171(31)	173(9)	P1	丙酮
氯氰菊酯-1	42.26	207(100)	209(67)	171(46)	173(17)	P3	丙酮
溴氟醚菊酯	42.30	81(100)	79(95)	—	—	P1	丙酮
氯氰菊酯-2	42.46	207(100)	209(65)	171(50)	173(19)	P3	丙酮
氯氰菊酯-3	42.59	207(100)	209(63)	171(29)	173(10)	P3	丙酮
氯氰菊酯-4	42.67	207(100)	209(63)	171(32)	173(17)	P3	丙酮
氟氰戊菊酯-1	42.67	243(100)	199(16)	244(13)	—	P3	丙酮
氟氰戊菊酯-2	43.06	243(100)	199(17)	244(13)	—	P3	丙酮
氰戊菊酯-1	44.06	211(100)	213(33)	167(14)	—	P1	丙酮
丙炔氟草胺	44.19	354(100)	355(20)	356(4)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)
氰戊菊酯-2	44.54	211(100)	213(33)	167(16)	—	P1	丙酮
氟胺菊酯-1	44.55	294(100)	296(33)	295(15)	258(8)	P3	丙酮
氟胺菊酯-2	44.71	294(100)	296(34)	295(14)	258(7)	P3	丙酮
苯醚甲环唑-1	45.01	310(100)	126(45)	312(40)	—	P1	丙酮
苯醚甲环唑-2	45.17	310(100)	312(87)	348(80)	350(16)	P1	丙酮
溴氰菊酯-1	45.34	81(100)	79(97)	137(38)	297(19)	P3	丙酮
溴氰菊酯-2	45.89	81(100)	79(97)	137(39)	297(21)	P3	丙酮
氟亚胺草酯	46.33	423(100)	424(23)	425(34)	—	P2	丙酮/正己烷(50/50)

表 2 蔬菜基质中农药 GC-MS 检测的回收率和相对标准偏差(*n* = 6)Tab. 2 Mean recoveries and RSDs of 102 pesticide residues by GC-MS in 5 different fruits and vegetables (*n* = 6)

农药	菠菜		西红柿		黄桃		大豆		西兰花	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
敌敌畏	68.1	13	82.5	5.2	83.1	7.6	90.6	11	115	12
四氯硝基苯	82.8	7.7	98.9	8.2	78.3	6.8	94	11	64.5	11
丙线磷	68.9	11	92.7	5.4	81.8	11	93.7	9.2	62.8	13
氟草胺	80.4	11	87.3	11	91.4	8.5	80.9	12	69.8	13
硫线磷	92.8	8.3	84.7	11	76.8	4.2	64.6	9	96.5	5.2

续表 2(Continued Tab. 2)

农药	菠菜		西红柿		黄桃		大豆		西兰花	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
α-六六六	67.2	8.8	85.8	6.2	90.4	11	78.9	13	88.1	13
甲基乙拌磷	74.4	11	92.9	5.8	83.3	12	76.7	14	100.6	8.7
氯硝胺	97.6	7.6	82	13	65.9	7.5	103.2	12	88.6	11
噻节因	87.6	8.6	68.7	7	85.9	8	89.1	11	61.6	11
β-六六六	70.8	10	91.4	6.8	98.2	11	74.5	11	114.8	7
γ-六六六	78.6	12	74.4	7.6	76.4	6.8	70.2	6.1	98.6	8.7
五氯硝基苯	75.9	13	89.2	9.5	82.9	15	85.4	6.6	118.9	15
杀螟腈	105.4	7.6	76.7	13	63.5	8.8	77.7	9	74	9.2
戊炔草胺	100.6	6.8	86.3	6.7	120.3	11	80.8	11	83.5	12
二嗪农	67.4	7.7	95.7	6.7	76.2	9.4	106.3	8	67.1	8.6
δ-六六六	115.1	9.3	88.1	4.5	75.9	9.6	101	8.6	104.4	8
七氟菊酯	62.6	6.4	92.4	7.9	92.4	9.4	71.5	11	100.9	11
野麦畏	78.2	5.2	81.5	7	85.9	9.8	72.3	9.5	81.6	13
敌稗	60.3	13	93.9	13	75	9.6	78	11	112.7	9.8
溴丁酰草胺	102.8	11	91.5	9.1	74	5.5	82.5	9.6	90.5	9
乙烯菌核利	117.9	8.3	79.6	9.3	87.8	6.8	63.7	5.1	93.8	12
甲基毒死蜱	92.1	11	77.1	9.3	103.4	6.2	116.9	14	80.7	6.7
甲基立枯磷	97.3	12	108.5	11	79.4	9.6	118	9.6	89.4	12
杀螟硫磷	95.7	8	88.6	12	70.6	11	95.7	6.3	79.6	9.6
灭藻醌	75.5	8.3	106.3	6.9	71.8	7.7	78.8	9.1	88	8
马拉硫磷	92.1	9.4	69.2	9.8	86.9	3.6	77.5	9	77.2	8.5
Z-甲基毒虫畏	95.8	11	95.3	8.7	81.4	8	98.6	9.5	68.5	12
毒死蜱	69.9	9.7	103.1	12	89.6	4.9	68.4	9.7	85.9	7.7
对硫磷	66.1	14	121.6	6.9	80.1	12	78.2	15	102.5	12
三唑酮	76.7	11	91.3	6.2	93.9	9.8	97.8	11	123.5	11
敌草索	102.6	7	81.4	15	76.7	7.7	102.1	15	80.2	9.8
酞菌酯	70.7	13	70.2	5.7	82.8	13	90.5	11	64.9	11
四氯苯酚	64.4	11	84.3	12	82.2	11	78.9	9.4	75.8	11
溴磷松	74	12	84.9	9.5	90.2	5.3	76.4	4.4	82.5	11
二甲戊乐灵	70.8	8	97	6.9	81.4	9.3	96	11	67.8	11
Z-啶斑肟	77.1	9.8	74.2	8.5	71.3	5.2	90.1	7.3	91.8	6.7
丙烯菊酯-1 2	96.9	9.5	103.3	4.8	64.3	8.3	95.3	15	80.1	11
Z-杀螟威	75.5	14	84	11	72.8	7.5	92.8	11	73.3	6.9
丙烯菊酯-3 4	66.8	11	116.5	9.1	75.6	5.4	66.2	8.3	68.3	6.3
啶硫磷	89.6	9.3	87.9	12	73.7	7.9	96.8	12	80.8	9.5
氟虫腈	95.2	8.4	103.8	11	77	8.7	85.3	7.7	87.2	8
稻丰散	88	12	98.9	9.9	79.2	7.4	69.9	8.7	73.7	13
杀扑磷	116	8.4	93.1	9.6	80.8	8.3	91.5	15	110.3	7.5
E-啶斑肟	82.2	11	69.4	7.7	93.9	7.9	78.2	6.6	106.1	9.6
α-硫丹	67.5	11	63.1	13	93	12	73.8	11	66.5	9.7
杀虫畏	69.1	11	107.1	7.5	90.9	5.6	77.7	11	77.9	7.6
甲基咪草酯	98.3	13	72.5	9.3	88.4	8	83.1	11	69.2	7.5
氟担菌宁	90.6	9.8	105.2	12	90.7	9.8	91.1	8.6	69.7	9.3
丙硫磷	70.4	9.6	104.3	7	75.2	4.3	78.4	9.3	86.5	13
稻瘟灵	60.1	8.3	89.6	9.3	68.1	8.2	63.8	8.4	97.6	7.7
p p'-滴滴依	65.4	9.8	110.4	12	80.5	11	77.9	9.5	73	7.4
脱叶磷	90.1	14	80.4	6.2	97.7	8.1	76.3	12	90.5	11

续表 2(Continued Tab. 2)

农药	菠菜		西红柿		黄桃		大豆		西兰花	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
恶草酮	101.5	11	85.5	13	93.2	4.8	77.6	8.7	78.5	7.2
麦草伏-甲酯	95.1	9.4	82.9	9.8	64.4	7.1	104.6	12	74.7	13
乙氧氟草醚	66	6.7	98.2	7.9	85.8	11	83.7	14	66.2	12
乙噻酚磺酸酯	94.5	12	75	7.4	64.4	8.2	110.2	11	69.6	13
苯氧菊酯	85.1	8.7	95.1	6.8	89.9	8.6	76.3	7.3	84.5	11
恶唑啉	67.7	7.1	79.5	7.9	89.5	12	68.2	8.6	65.1	8.3
β-硫丹	78.2	6.8	77.1	6.5	78.4	12	87.4	9.5	69.7	9.1
溴虫腈	97.3	12	89.5	12	69.8	9.5	114.8	8.7	77.3	9.9
p,p'-滴滴涕	77	9.6	76.1	8.1	84.7	11	78.1	9.3	98.7	8.2
乙硫磷	85.3	11	105.9	8	78.9	4.9	101	11	67.6	12
啶螨酯	79.5	11	69.7	8.7	80.9	9.4	96	9.5	98.9	9.4
唑草酮	69.2	12	78.5	12	75.9	6.4	68.1	11	78.2	8.8
氟草敏	90.5	9.2	80	7.5	98.2	12	98.3	13	65	8.1
丙环唑-2	66.3	11	108.4	13	84.9	6.8	94.4	11	93.3	8.3
肟菌酯	73.1	9.4	76.4	13	73.6	6.3	106.7	9	109.9	14
禾草灵	68.5	8.6	84.7	6.4	73.1	5.6	90.1	6.9	103.1	9.7
苯硫磷	124.1	8.4	87.9	9.2	63.8	8.3	80.3	12	101.7	7.2
吡草磷	90.4	15	96.2	7.9	78.7	7.5	73.2	7.7	82.5	7.1
联苯菌酯	89.2	11	102	5.9	80.6	8.4	72.9	9.3	116.3	12
甲氰菊酯	79.2	11	78.2	12	74.2	8.3	69.3	12	115.2	9.3
咪唑菌酮	66.2	11	122.6	7.3	93.1	7.2	77.9	9.4	77.3	7
三氯杀螨砜	65.6	12	98.7	13	87.3	6.7	70.4	6	76.2	9.1
伏杀硫磷	63.6	6.3	60.7	12	95.4	12	91.1	7.6	67.6	8.9
氯氟氰菊酯-1	88.9	8.6	85.7	9.4	95.6	7.4	85.5	8.2	77.2	11
氯苯啶啉醇	91	8.1	72.9	11	93.9	8.7	77.7	7.2	71.7	9.1
氯氟氰菊酯-2	79.8	12	82.7	11	87.2	8	80.5	3.9	94.7	6.4
吡菌磷	64.4	11	98.2	5.5	72.6	12	76.3	8.4	76	9.2
氟丙菊酯	102.5	12	99.3	15	82.4	6.3	104.5	6.4	66.9	12
啶螨酮	63.7	3.3	81	6.1	81.4	8.6	77.4	11	94.1	9.8
氟氯氰菊酯-1	83.5	7.1	85.1	5.2	66.6	7.7	65.9	8.9	109.6	9.3
氟氯氰菊酯-2	90.5	9.2	77.9	7.5	84.2	7.1	81	11	78.2	8.2
氟氯氰菊酯-3	87.9	8.5	90.1	9.7	94.8	8.3	111.7	3.9	93.8	7.3
氟氯氰菊酯-4	125.8	11	68.7	8.5	70.4	6.7	84.8	9.5	82.1	11
氯氰菊酯-1	63.7	11	95.2	6.6	86.8	11	80.6	13	87.6	12
溴氰菊酯	62.5	7.6	86.3	5.8	75.7	9.7	88.9	14	88.7	15
氯氰菊酯-2	81.2	12	81.8	8.2	108.9	9.2	71.4	7.1	81.1	8.5
氯氰菊酯-3	97.5	9.6	93.4	11	69.5	7.9	79.7	5.7	63.3	6.8
氯氰菊酯-4	75.7	12	79.2	5.9	79.5	11	68.6	13	106.4	8.7
氟戊菊酯-1	79.1	8.3	83.5	7.2	69	8.4	63.1	9.9	95.8	3.3
氟戊菊酯-2	67.1	12	95.8	13	69.3	13	64.3	5.4	60.4	8.5
氟戊菊酯-1	71.6	7.3	87.5	7.1	68.9	14	88.1	9.9	117.1	7.3
丙炔氟草胺	69.4	14	88.3	12	72.5	7.6	90.5	6.5	87.6	13
氟戊菊酯-2	105.5	12	90.2	8.3	85.6	12	107.6	9.2	120.9	11
氟胺氰菊酯-1	88.7	5.6	90.8	12	74.1	11	71.3	8.7	76.8	9.3
氟胺氰菊酯-2	87.2	9	70.3	6.7	77.3	14	89.5	11	74.4	11
苯醚甲环唑-1	66.9	9.5	95.6	5.7	80.9	12	85	10	80.2	9.8
苯醚甲环唑-2	84	12	107.1	7.3	73.2	7.8	111.7	8	70.8	11
溴氰菊酯-1	65.6	8	85.7	9.8	69.2	12	90.9	11	63.2	11
溴氰菊酯-2	62.3	11	70.1	7.2	79.8	11	99.4	7.6	70.8	7.9
氟亚胺草酯	74.3	13	71.5	7.1	90.6	11	85.9	9.8	68.1	7.9

参考文献

- [1] Torres C M , Picó Y , Mañes J. J Chromatogr A , 1996 , 754: 301
- [2] Navickiene S , Polese L , Minelli E V , Ribeiro M L , Chromatogr , 1999 , 49: 212
- [3] 郭 藤 , 李 娜 , 张洋 , 等. 分析实验室 , 2014 , 33(6) : 860
- [4] Lambropoulou D A , Albanis T A. J Chromatogr A , 2003 , 993: 197
- [5] Fernandes V , Subramanian V , Mateus N , *et al.* Microchim Acta , 2012 , 178: 195
- [6] Ochiai N , Sasamoto K , Kanda H , *et al.* J Sep Sci , 2005 , 28: 1083
- [7] Menezes Filho A , Navickiene S , Dórea H S. J Brazil Chem Soc , 2006 , 17: 874
- [8] Barriada-Pereira M , González-Castro M J , Muniategui-Lorenzo S , *et al.* Talanta , 2007 , 71 , 1345
- [9] Garrido Frenich A , Martínez Salvador I , Martínez Vidal J L , *et al.* Anal Bioanal Chem , 2005 , 383: 1106
- [10] Anastassiades M , Lehotay S J , Štajnbaher D , Schenck F J. J AOAC Int , 2003 , 86: 412
- [11] Guan H , Brewer W E , Morgan S L. J Agric Food Chem , 2009 , 57: 10531
- [12] Podhorniak L V. J AOAC Int , 2014 , 97: 942

Application of DPX-Q tips for analysis of 102 pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS

LI Kai* , LIU Yong-qiang , ZHANG Jin-ling , PAN Yu-xiang , TIAN Guo-ning and SUN Jun(Weifang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau , Weifang 261041) , Fenxi Shiyanshi 2015 34(2) : 236 ~ 242

Abstract: This paper reports the development of a semi - automated method of QuEChERS using DPX tips (containing 150 mg MgSO₄ , 50 mg PSA , 50 mg C₁₈ and 7.5 mg GCB) combined with GC - MS/MS to detect 102 pesticides in spinaches , tomatoes , yellow peaches , beans and broccolis. Compared with the traditional SPE method , this DPX technology is far more convenient , and it needs less time , consumes less organic solvent and can avoid activation and centrifugation steps. To evaluate the performance of this method , validation experiments were carried out on 5 different vegetables and fruits at three spiking levels (0.1 , 0.2 , 0.5 mg/kg) . The average recoveries range between 60.1% and 125.8% with relative standard deviations (RSD) of 3.3% ~ 15% . This method can be successfully applied in the food analysis labs.

Keywords: GC-MS; DPX tips; Vegetables and fruits; Pesticides