

菠菜中 208 种农药及其代谢物残留的分析方法

AF10204

应用及技术服务部

摘要: 本实验参照 GB 23200.113-2018, 建立了菠菜中农药残留的前处理方法, 样品经乙腈和提取盐包 (MS-NMS5050) 提取, QuEChERS 净化管 (MS-PP1513) 净化, GC-MS/MS 检测, 外标法进行定量, 结果表明, 当加标量为 0.01 mg/kg、0.02 mg/kg、0.05 mg/kg 时, 回收率在 60% ~ 120% 之间, 可以满足检测要求。

关键词: 农药残留; 菠菜; GB 23200.113-2018; QuEChERS; GC-MS/MS;

实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

GC-MS/MS (气相色谱串联三重四级杆质谱仪);

试剂材料

乙腈、乙酸乙酯均为色谱纯;

农药混合标准品 (纯度 > 99%), 正己烷稀释;

QuEChERS 提取包: MS-NMS5050;

QuEChERS 净化管: MS-PP1513, 内含 150 mg PSA, 15 mg 石墨化碳, 885 mg 无水硫酸镁。

样品制备

样品提取

称取 10 g 均质后的菠菜样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 4 颗玻璃珠均质, 加入提取包 (MS-NMS5050), 剧烈振摇 1 min, 4200 r/min 离心 5

min，上清液待净化。

样品净化

取上述待净化液 6 mL 置于 QuEChERS 净化管（MS-PP1513）中，涡旋振荡 1 min，4200 r/min 离心 5 min，准确移取 2 mL 上清液，于 40℃下氮吹至近干，1 mL 乙酸乙酯定容，涡旋溶解，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，待检测。

基质标准工作溶液

取高浓度农药混合标准溶液，用空白样品基质溶液分别稀释成 0.02 μg/mL、0.04 μg/mL、0.06 μg/mL、0.1 μg/mL、0.2 μg/mL 的基质混合标准工作溶液。

色谱条件

- 色谱柱：ZB-1701P，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm；
- 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速1.0 mL/min；
- 进样口温度：280℃；
- 进样量：1 μL；
- 进样方式：不分流进样；
- 程序升温：40℃保持1 min，然后以40℃/min升至120℃，再以5℃/min升温至240℃，再以12℃/min升温至300℃，保持6 min；
- 溶剂延迟：3 min。

结果与讨论

实验结果

由表 1 可知，采用 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 检测菠菜中的多农残，当添加水平分别为 0.01 mg/kg、0.02 mg/kg、0.05 mg/kg 时，回收率均为 60% ~ 120%，满足检测要求。

表 1. 菠菜基质加标回收实验结果

物质名称	回收率/%		
	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	0.05 mg/kg
乙酰甲胺磷	87.4	92.2	113.1

乙草胺	86.5	97.0	89.6
苯草醚	73.2	94.1	99.5
甲草胺	104.4	103.8	98.9
烯丙菊酯	87.7	96.5	99.3
α -六六六	102.2	110.7	93.5
α -硫丹	85.7	96.1	93.8
莎稗磷	87.8	96.0	88.8
脱乙基莠去津	76.3	86.2	96.8
β -硫丹	81.7	94.8	90.7
联苯菊酯	97.8	104.8	102.1
啶酰菌胺	96.9	86.7	95.4
除草定	77.5	81.4	105.6
溴苯烯磷	87.3	98.5	96.7
溴硫磷	69.1	86.2	91.5
溴螨酯	76.4	93.6	106.0
乙嘧酚磺酸酯	98.7	92.4	107.5
三硫磷	93.4	87.8	86.4
虫螨磷	104.7	112.5	107.9
环草敌	93.1	86.7	94.7
环氟菌胺	86.3	93.3	107.6
氯氰菊酯	96.1	91.5	104.7
脱叶磷	76.7	88.4	95.1
溴氰菊酯	86.0	97.7	95.8
除线磷	86.2	87.4	93.1
敌草腈	70.4	87.5	95.7
敌敌畏	112.7	108.5	114.4
氯硝胺	98.8	106.9	118.5

三氯杀螨醇	76.3	81.7	93.5
乐果	85.7	86.1	94.7
敌噁磷	74.7	81.8	96.1
灭菌磷	69.2	96.9	97.9
敌瘟磷	78.7	83.8	96.8
异狄氏剂	75.4	78.6	96.1
苯硫磷	109.2	93.7	117.5
氟环唑	67.2	78.4	87.0
乙丁烯氟灵	69.8	96.9	88.5
灭线磷	112.8	98.5	106.6
咪唑菌酮	73.5	94.1	93.7
氯苯嘧啶醇	88.5	77.4	94.1
苯硫威	80.7	96.1	102.0
丰索磷	99.1	103.4	100.7
倍硫磷	72.9	78.8	93.1
氰戊菊酯	91.1	96.0	101.3
氟酰胺	111.2	89.3	93.8
地虫硫磷	88.1	92.7	103.6
安硫磷	88.5	94.1	108.4
噻唑膦	76.9	93.1	112.5
六氯苯	93.5	92.7	108.7
环嗪酮	86.8	90.7	96.8
抑霉唑	82.4	93.0	108.1
异稻瘟净	94.5	88.6	107.1
异柳磷	79.2	83.7	111.2
甲基异柳磷	67.2	78.1	81.3
异丙威	81.3	97.7	92.5

噁唑啉	76.1	83.5	102.0
醚菌酯	83.5	89.4	90.8
啉菌胺	86.4	97.1	94.7
地胺磷	66.0	81.7	87.3
甲霜灵	82.5	91.2	96.0
虫螨畏	74.9	91.7	83.6
甲胺磷	93.5	89.2	104.1
异丙甲草胺	88.6	87.1	102.5
噻草酮	94.6	98.1	106.3
速灭磷	73.8	91.6	94.2
禾草敌	86.3	87.0	102.2
久效磷	91.4	93.7	108.5
2,4'-滴滴滴	112.1	108.4	113.5
2,4'-滴滴涕	117.1	96.8	105.5
噁草酮	86.3	90.1	96.9
乙氧氟草醚	105.2	97.1	101.1
4,4'-滴滴滴	91.4	99.3	111.7
4,4'-滴滴伊	116.2	108.5	104.8
对氧磷	96.6	87.8	94.3
甲基对氧磷	91.3	82.5	90.9
对硫磷	109.1	98.7	93.5
戊菌唑	79.7	83.8	96.8
氯菊酯	88.7	99.2	92.9
甲拌磷砒	65.6	96.0	109.6
甲拌磷亚砒	66.1	73.1	76.4
增效醚	85.7	101.7	96.4
哌草磷	101.7	106.3	107.5

抗蚜威	87.9	92.0	88.0
甲基嘧啶磷	83.5	97.4	108.4
丙草胺	91.8	87.2	111.0
环丙氟灵	76.3	91.9	96.7
扑灭津	96.3	98.9	100.2
胺丙畏	76.4	89.8	96.7
残杀威	103.5	117.6	105.1
吡菌磷	68.2	85.1	78.1
哒螨灵	73.5	93.6	107.9
吡丙醚	96.4	82.7	91.8
啶硫磷	89.5	102.8	97.3
啶氧灵	71.7	89.5	104.2
治螟磷	85.1	96.1	112.9
戊唑醇	73.3	94.7	103.1
吡螨胺	85.5	98.7	104.4
丁基嘧啶磷	76.3	98.1	99.6
特丁硫磷	77.3	96.1	85.2
特丁硫磷砒	82.1	87.5	91.6
三氯杀螨砒	93.7	85.3	90.1
胺菊酯	102.9	117.4	105.5
禾草丹	91.5	87.6	106.3
三唑酮	75.2	100.1	93.3
三唑醇	68.2	87.2	112.7
野麦畏	77.9	65.3	93.8
三唑磷	86.8	97.5	114.2
肟菌酯	87.6	97.5	101.6
乙烯菌核利	71.6	77.9	82.5

氟丙菊酯	91.6	107.4	110.3
艾氏剂	108.6	113.2	105.8
莠灭净	98.0	115.6	98.7
阿特拉通	91.8	93.9	106.2
莠去津	90.4	112.7	106.5
益棉磷	68.5	72.3	91.8
氟丁酰草胺	85.8	93.1	118.1
苯霜灵	112.6	93.7	99.0
乙丁氟灵	72.4	92.8	113.7
β-六六六	98.4	102.6	97.5
甲羧除草醚	86.5	89.1	95.5
联苯	90.8	112.4	107.5
乙基溴硫磷	78.3	96.1	89.7
丁草胺	82.8	91.7	104.6
抑草磷	85.3	97.4	90.7
克百威	66.2	78.3	79.5
反式-氯丹	91.7	81.4	93.5
杀螨酯	67.5	82.8	90.1
毒虫畏	101.4	105.2	103.3
乙酯杀螨醇	91.8	86.7	99.2
氯苯甲醚	82.8	93.7	102.9
氯苯胺灵	115.6	107.4	108.2
毒死蜱	91.2	98.3	112.5
甲基毒死蜱	118.7	116.2	103.8
异噁草酮	69.3	72.4	97.9
蝇毒磷	82.4	90.0	97.7
氟氯氰菊酯	92.0	88.5	92.6

环丙唑醇	106.8	112.3	104.5
噻菌环胺	83.6	83.4	84.7
δ-六六六	106.7	112.8	93.8
敌草净	92.3	98.6	96.9
二嗪磷	83.5	97.7	91.7
禾草灵	85.0	88.0	93.1
百治磷	92.8	99.9	103.6
狄氏剂	102.7	112.2	100.1
苯醚甲环唑	91.5	105.7	95.0
烯唑醇	72.5	87.6	91.1
二苯胺	102.4	108.1	95.5
异丙净	91.0	99.7	108.2
硫草敌	81.6	85.4	86.3
乙硫磷	97.1	89.9	93.8
乙氧呋草黄	79.1	102.5	114.6
乙螨唑	74.0	92.2	104.9
土菌灵	81.0	96.8	99.5
乙嘧硫磷	102.7	111.0	106.8
伐灭磷	68.5	62.4	71.3
腈苯唑	82.4	84.9	96.9
杀螟硫磷	81.5	82.4	88.9
仲丁威	69.1	72.0	83.3
甲氧菊酯	102.1	111.3	105.8
倍硫磷砒	91.2	97.7	97.3
倍硫磷亚砒	63.6	77.9	82.4
氟虫腈	92.1	89.7	97.1
吡氟禾草灵	73.3	90.4	86.0

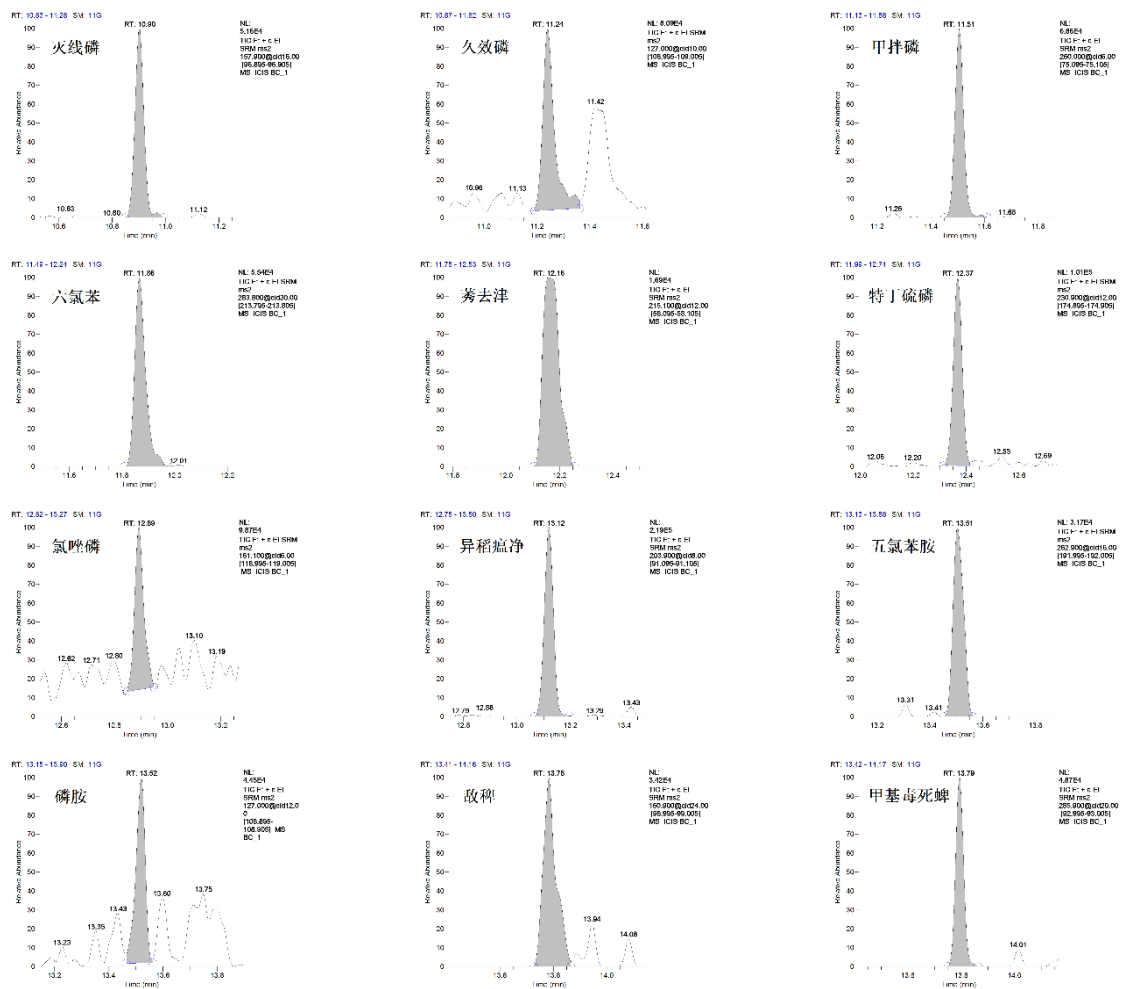
氟氰戊菊酯	95.8	113.6	104.1
咯菌腈	69.0	77.4	77.7
三氟硝草醚	82.6	93.0	78.0
氟啶唑	85.1	88.1	99.3
氟胺氰菊酯	82.7	93.9	104.7
γ-六六六	91.6	103.8	101.2
己唑醇	67.3	90.7	109.6
异菌脲	85.7	76.1	96.7
氯唑磷	81.7	92.6	113.5
水胺硫磷	94.6	98.7	99.1
氧异柳磷	82.6	91.8	92.5
稻瘟灵	103.1	95.2	98.5
高效氯氟氰菊酯	91.6	98.4	102.7
溴苯腈	86.5	93.7	99.8
马拉氧磷	81.2	82.1	85.5
马拉硫磷	90.0	93.9	106.1
苯噻酰草胺	95.7	101.0	108.3
杀扑磷	68.7	91.7	103.8
烯虫酯	85.2	100.2	111.1
甲氧滴滴涕	89.9	98.9	103.3
绿谷隆	93.6	95.8	89.7
腈菌唑	90.6	91.4	105.6
二溴磷	92.3	91.7	99.8
敌草胺	89.5	76.4	93.1
除草醚	101.7	118.4	109.0
2,4'-滴滴伊	107.2	106.1	97.5
氧乐果	81.2	97.1	102.6

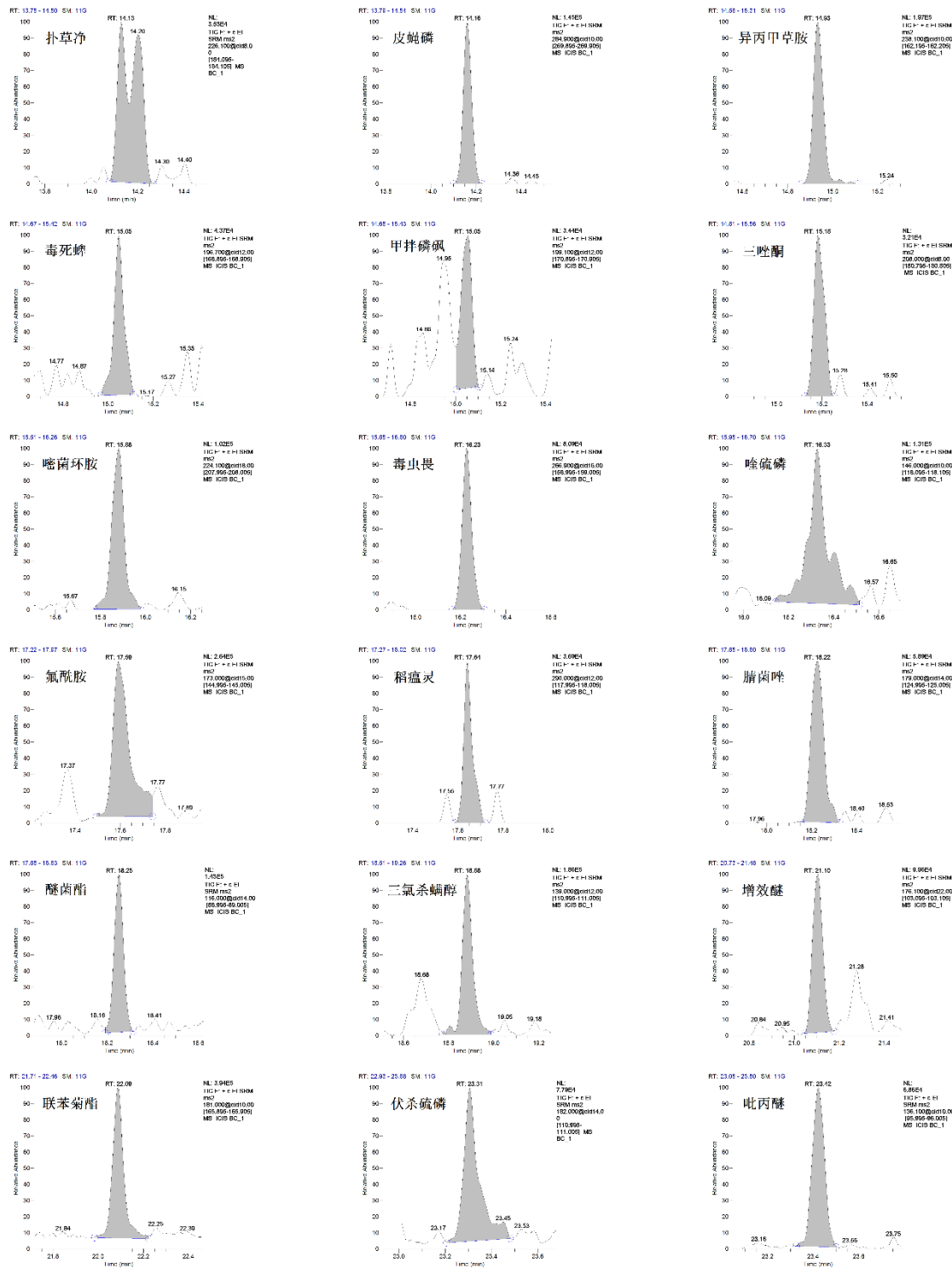
噁霜灵	93.1	89.7	90.3
4,4'-滴滴涕	114.8	107.6	110.3
多效唑	80.1	86.3	92.8
甲基对硫磷	98.1	95.3	91.2
二甲戊灵	95.0	101.5	95.7
五氯苯胺	91.8	89.9	96.8
五氯硝基苯	90.1	86.2	93.7
甲拌磷	77.1	107.4	95.8
伏杀硫磷	71.8	78.9	89.2
硫环磷	68.9	72.4	78.1
亚胺硫磷	88.6	95.6	91.7
磷胺	112.4	118.7	108.5
嘧啶磷	102.2	109.1	107.3
腐霉利	77.8	101.1	94.1
丙溴磷	74.8	89.6	88.6
扑草净	115.0	104.1	103.5
炔苯酰草胺	89.5	86.2	97.4
敌稗	82.6	97.3	107.1
丙环唑	85.1	89.1	93.8
丙硫磷	76.4	72.4	90.0
哒嗪硫磷	66.5	98.1	93.6
嘧霉胺	85.3	90.2	84.5
皮蝇磷	86.3	92.0	92.1
西玛津	103.4	112.6	115.8
四氯硝基苯	106.5	92.1	93.6
特丁津	94.1	91.2	103.3
特丁净	91.7	82.7	103.6

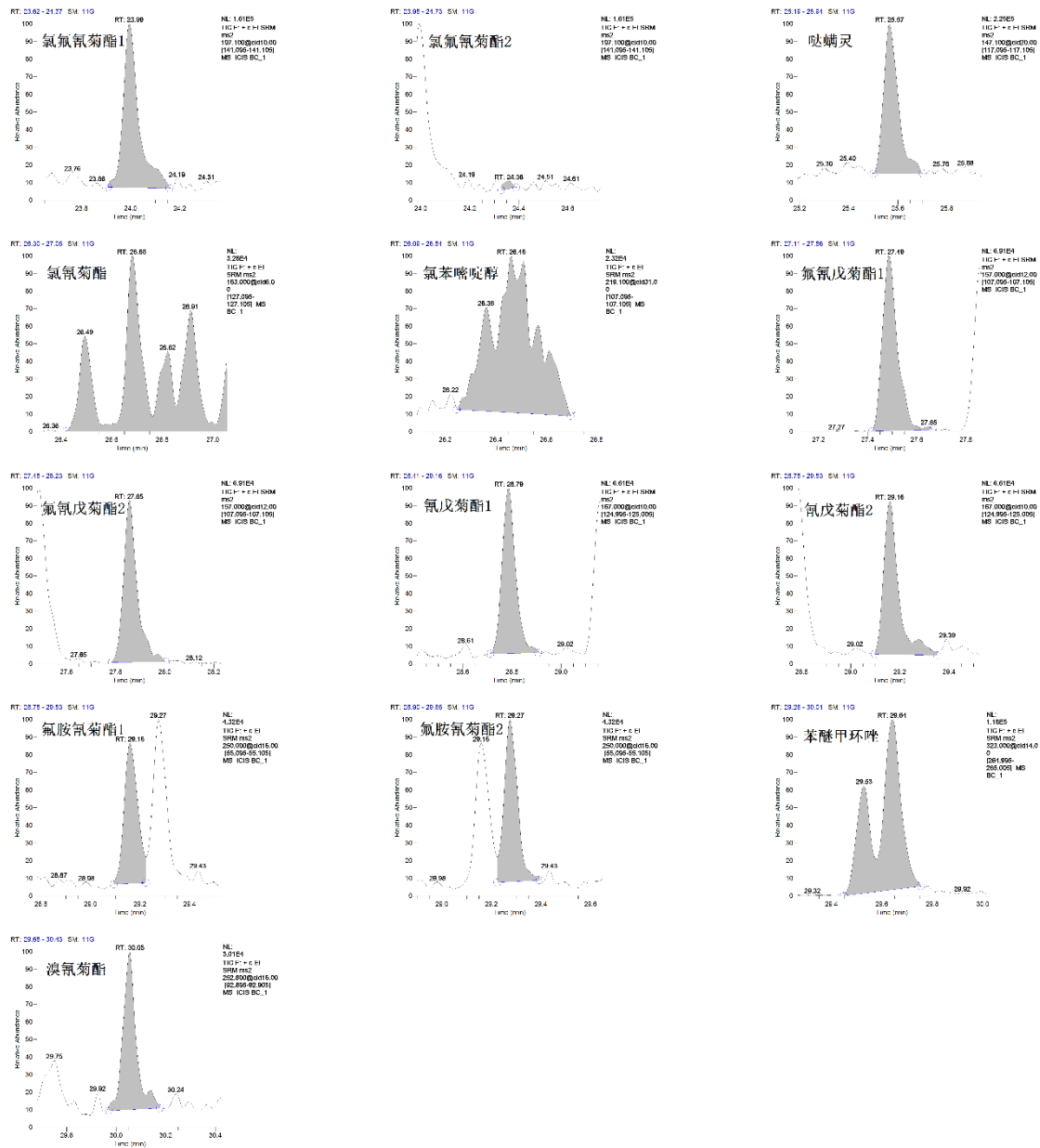
杀虫畏	68.5	81.4	98.3
四氟醚唑	76.3	89.2	101.0
虫线磷	92.4	100.2	110.3
甲基立枯磷	87.1	91.5	88.2
毒壤磷	72.3	86.4	81.7

实验谱图

图 1. 0.01 mg/kg 菠菜基质部分目标物加标色谱图







结论

本实验依据 GB 23200.113-2018，建立了菠菜中 208 种农残及其代谢物的前处理方法，并结合 GC-MS/MS 对菠菜中的多农残进行了测定。结果表明，当加标量为 0.01 mg/kg、0.02 mg/kg、0.05 mg/kg 时，加标回收率在 60% ~ 120%，能够满足检测要求。说明该方法可用于菠菜中多农残的检测。