

基于保留指数的草莓中杀菌剂快速测定方法建立

姚雪漫, 张秋萍, 蒋建荣, 罗佳, 吴春霞, 马晓艳

Establishment of Method for the Rapid Determination of Fungicides in Strawberry Based on Retention Index

YAO Xueman, ZHANG Qiuping, JIANG Jianrong, LUO Jia, WU Chunxia, and MA Xiaoyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040280>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

气相色谱-三重四级杆串联质谱同时测定香精中22种邻苯二甲酸酯

Determination of 22 Phthalate Esters in Essence by Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

食品工业科技. 2018, 39(22): 235-240,246

QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定枸杞中46种农药残留

Simultaneous Determination of 46 Pesticide Residues in *Lycium barbarum* by QuEChERS Method Combined with Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(10): 244-249

利用高效液相色谱-飞行时间质谱和高效液相色谱-三重四级杆质谱检测南美白对虾的过敏原

Determination of Allergens of *Litopenaeus vannamei* by HPLC-QTOF and Triple Quadrupole Mass Spectrometer

食品工业科技. 2019, 40(4): 232-237,244

超高效液相色谱-三重四极杆质谱法快速测定煎炸过程用油中的苯并[a]芘

Rapid Determination of Benzo[a]Pyrene in Deep Frying Oil by Ultra Performance Liquid Chromatography-triple Quadrupole Mass Spectrometry

食品工业科技. 2018, 39(19): 248-251,257

$^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线对草莓贮藏过程中色香味形的影响

Effect of $^{60}\text{Co}-\gamma$ irradiation treatment on color, flavor and firmness of strawberry fruit during storage

食品工业科技. 2018, 39(4): 254-259

不同贮藏保鲜条件和加工过程对草莓及其加工产品中粉唑醇残留的影响

Effect of Storage and Preservation and Processing on the Flutriafol Residues in Strawberry and Processed Products

食品工业科技. 2018, 39(14): 219-222



关注微信公众号，获得更多资讯信息

姚雪漫, 张秋萍, 蒋建荣, 等. 基于保留指数的草莓中杀菌剂快速测定方法建立 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 279–285. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040280

YAO Xueman, ZHANG Qiuping, JIANG Jianrong, et al. Establishment of Method for the Rapid Determination of Fungicides in Strawberry Based on Retention Index[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 279–285. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040280

基于保留指数的草莓中杀菌剂快速测定方法建立

姚雪漫^{1,2,*}, 张秋萍^{1,2,*}, 蒋建荣^{1,2}, 罗佳^{1,2}, 吴春霞^{1,2}, 马晓艳^{1,2}

(1. 苏州市疾病预防控制中心, 江苏苏州 215004;

2. 江苏省食品安全风险监测重点实验室(非法添加领域), 江苏苏州 215004)

摘要: 基于保留指数原理, 利用正构烷烃 C₉~C₃₃ 标准溶液和智能农药数据库 (Smart Database Pesticides), 建立草莓中 32 种杀菌剂的快速分析方法。采用 QuEChERS 前处理方法, 对草莓中杀菌剂残留进行提取、净化, 使用气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 仪进行定性、定量检测。结果表明, 32 种杀菌剂在 5~200 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.9982, 在 10、50、100 μg/kg 三个添加水平下, 加标回收率在 70.3%~117.8% 之间, 相对标准偏差在 0.01%~8.50% 之间, 方法的检出限为 0.01~2.91 μg/kg, 定量限为 0.04~9.71 μg/kg。该方法快捷、简便、准确、稳定, 在草莓样品的分析中取得了较好的效果, 对监测草莓中杀菌剂的使用情况, 同时测定多组分农药残留提供了可靠有效的数据和技术支持。

关键词: 保留指数, 正构烷烃, 气相色谱-三重四级杆串联质谱 (GC-MS/MS), 杀菌剂, 草莓

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)02-0279-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040280

本文网刊:



Establishment of Method for the Rapid Determination of Fungicides in Strawberry Based on Retention Index

YAO Xueman^{1,2}, ZHANG Qiuping^{1,2,*}, JIANG Jianrong^{1,2}, LUO Jia^{1,2}, WU Chunxia^{1,2}, MA Xiaoyan^{1,2}

(1. Suzhou Center for Disease Control and Prevention, Suzhou 215004, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Food Safety Risk Monitoring (Illegal Addition Field), Suzhou 215004, China)

Abstract: C₉~C₃₃ n-alkane standard solution and Smart Database Pesticides database were used to establish a rapid analytical method for the determination of 32 fungicides in strawberry based on retention index. Thirty-two fungicides were selected as the target, the samples were extracted and purified by QuEChERS method. Gas chromatography tandem mass spectrometry was used for qualitative and quantitative analysis. Results showed that, the 32 fungicides showed good linear relationship in the range of 5~200 μg/L, and the correlation coefficients were greater than 0.9982. The recoveries of 32 fungicides spiked at 10, 50, 100 μg/kg were 70.3%~117.8% and therelative standard deviations were 0.01%~8.50%. The limits of detection were 0.01~2.91 μg/kg, and the limits of quantitative were 0.04~9.71 μg/kg. This method was rapid, simple, accurate, steady, and achieved good performance in strawberry sample analyses, and was suitable for monitoring fungicides using in strawberry, and provided reliable date and technical support for determination of multi-component pesticide residues studies.

Key words: retention index; n-alkane; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry(GC-MS/MS); fungicides; strawberry

草莓外观靓丽、香味诱人、口感酸甜多汁, 富含氨基酸、胡萝卜素、维生素、钙、铁等营养素, 广受消

费者的喜爱。草莓种植周期短、经济效益大, 为我国“三农”发展做出了巨大贡献, 自 2003 年起, 中国的

收稿日期: 2021-04-27

基金项目: 江苏省食品安全风险监测重点实验室(非法添加领域)。

作者简介: 姚雪漫(1993-), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 食品理化分析, E-mail: xueman_yao@163.com。

* 通信作者: 张秋萍(1979-), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品理化分析, E-mail: 913934436@qq.com。

草莓种植面积、草莓产量均位居世界第一^[1]。但是在草莓栽培过程中,病害问题易发,如:炭疽病、白粉病、灰霉病、轮纹病、黑斑病等,杀菌剂的使用无可避免^[2-3]。截止 2021 年 6 月 24 日,国内登记在草莓上使用的有效期内杀菌剂共有不同企业生产的 90 个农药制剂^[4],涉及 30 余种农药有效成分,其中嘧菌酯、嘧霉胺、异菌脲、苯醚甲环唑、啶酰菌胺等在多地的草莓农残监测中检出率较高,在登记范围之外的腐霉利、异菌脲、甲霜灵等农药残留亦有较多检出^[5-6]。草莓无果皮保护,其果肉会与杀菌剂直接接触,从而导致草莓膳食风险增大,食品安全问题引发多方关注^[7-8]。于今年 9 月 3 日实施的最新版《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》GB2763-2021 规定了 100 余项草莓相关农药的最大残留限量,均为国家监管部门抽查监督时重点关注对象。本文综合考虑近年来农药残留监测中检出率较高、GB2763-2021 标准涉及、以及国外农残限量要求等多重因素,筛选出 32 种草莓常用杀菌剂建立快速检测方法,为监管部门准确发现食品中存在的安全隐患提供有力的技术支持,保障人民群众“舌尖上的安全”。

已有研究中,采用气相色谱单级质谱检测方法能够实现草莓中数十种杀菌剂同时测定,但方法定量限普遍较高,崔淑华等^[9]建立了大葱及草莓中 49 种杀菌剂残留量的气相色谱-质谱法测定方法,此方法中部分杀菌剂定量限超过 20 μg/kg; Yang 等^[10]采用气相色谱-质谱法测定了浆果中 88 中农药残留,其方法定量限在 15~20 μg/kg 之间,高于日本肯定列表“一律标准”的 0.01 mg/kg(10 μg/kg),且单级质谱的分别率较低,易受相近离子干扰;侯雪等^[11]报道了 21 种草莓杀菌剂残留的气相色谱-串联质谱检测方法,其通过对各标准品的全扫描来锁定母离子、子离子,并逐一优化碰撞能量等质谱参数,方法建立过程较为繁琐、耗时,限制了杀菌剂检测的数量,且个别杀菌剂的相对标准偏差接近 18%;齐沛沛等^[12]采用超高液相色谱-串联质谱方法检测了草莓中腈菌唑、苯醚甲环唑等九种常见杀菌剂,该定量方法的建立亦需单独优化各农药分析条件,限制了杀菌剂的检测数量和效率,且液相色谱串级质谱仪器成本较高,普适性略差。

现有国内外文献及国家标准规范中,在建立多农残同时测定方法时,大多需要使用单组分标准品对化合物的质谱参数进行逐一优化和选择^[12-17],人员的工作量大,且测定的农残数量被限制,难以适应安全监管、风险监测等规模大、时间紧的检测工作要求。对此,气相色谱的保留指数原理可以被合理利用以提高工作效率。保留指数(retention index)是指用于气相色谱法的一种定性参数,表示物质在固定液上的保留行为,且设定正构烷烃的保留指数为其碳数的 100 倍。理论上,化合物的保留指数只和化合物本身的性质以及色谱柱的固定相有关,与色谱条件以及色

谱柱的长度、内径均没有关系,发展至今,各种气相色谱保留指数通用数据库资源丰富^[18-19],可应用于不同气相色谱仪器上。基于保留指数原理,目前已建立起了在复杂基质中定性目标化合物^[20]的方法,比如酸奶^[21-22]、豆浆^[23]、调料^[24]等食品中挥发性成分鉴定,香精香料^[25]中香气成分分析,中药^[26]挥发油成分定性等。然而,农残检测不仅需要定性,更要求获得准确的定量结果以示权威,文献中利用保留指数原理所建立起的定量检测方法有蔬菜中有机磷^[27]、植物性食品中部分农残^[28]、八角茴香中菊酯^[29],所测定的目标化合物存在种类单一,且草莓中常用杀菌剂腐霉利、啶酰菌胺、腈菌唑等尚未有保留指数方法建立。

本研究利用正构烷烃标准溶液的全扫描数据和待测化合物的保留指数,计算出待测化合物的当前保留时间,以快速建立起草莓中 32 种杀菌剂的气相色谱-串联质谱定量检测方法,为草莓质量安全风险监测提供技术支持。本方法旨在建立一种无需逐一扫描单组分标准品进行离子确认和参数优化,较常规方法更为高效、简便、快速,且目标化合物的检出限和定量限能够完全满足国内国际各项标准要求的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

QuEChERS 耗材包 包括盐包($MgSO_4/NaCl/Na Citrate/Sodium dihydrogen citrate$, 4000 mg/1000 mg/1000 mg/500 mg)、15 mL 塑料管($MgSO_4/PSA$, 900 mg/150 mg)、石墨碳黑, BESEP 公司;陶瓷均质子 CNW 公司;1000 μg/mL $C_9 \sim C_{33}$ 正构烷烃混标 Bepure 公司;100 μg/mL 环氧七氯 B、50 μg/mL 杀菌剂混合标准品 Bepure 公司;乙腈、乙酸乙酯、正己烷 色谱纯,默克公司;供试草莓样品 分别自路边水果店、农贸市场、超市、网购四种渠道采购,在-4~0 ℃ 环境中冷藏保存。

GCMS-TQ8040 气相色谱-三重四级杆串联质谱仪 岛津公司;八孔台式离心机 热电公司;N-EVAP112 自动氮吹浓缩仪 Capiler Life Science 公司;KB-5010 试管振荡器 中国其林贝尔有限公司;QT-1 涡旋混合器 上海琪特分析仪器有限公司;HR2195 搅拌机 飞利浦公司;AX204 电子分析天平 Mettler-Toledo 公司;各量程移液枪 Gilson 公司;Milli-Q 纯水仪 Millipore 公司。

1.2 溶液配制

1.2.1 标准溶液配制 用乙酸乙酯将 50 μg/mL 杀菌剂混合标准品稀释成 500 μg/L 混合标准储备液,并进一步稀释成 100 μg/L 和 1 μg/L 混合标准液,用乙酸乙酯将环氧七氯 B 稀释至 5 μg/mL 作为内标溶液,用正己烷将 $C_9 \sim C_{33}$ 正构烷烃混标稀释至 5 μg/mL,均保存于 0~4 ℃ 冰箱中;综合考虑仪器的灵敏度、待测杀菌剂的限量及报道检出浓度^[5-6]等,用空白草

莓基质配成浓度为 5、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作溶液, 所购杀菌剂混合标准溶液包含本研究涉及的 32 种目标成分; 待检溶液中加内标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2.2 样品溶液配制 用搅拌机将草莓样品粉碎并搅拌均匀, 取粉碎过的草莓样品 10 g 于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈、QuEChERS 耗材包的盐包、1 颗陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 在试管振荡器上剧烈振荡 30 min, 以 4500 r/min 常温离心 5 min; 吸取 6 mL 上清液至 QuEChERS 耗材包的 15 mL 塑料管中, 并加入 15 mg 石墨炭黑, 剧烈振荡 30 min, 以 4500 r/min 常温离心 5 min; 吸取 2 mL 上清液至 10 mL 试管中, 氮吹至近干, 加入 20 μL 内标溶液、1 mL 乙酸乙酯复溶, 涡旋 2 min, 转移至 2 mL 离心管中, 以 10300 r/min 常温离心 5 min, 吸取上清液至进样瓶。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: Rtx-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 1.0 μL , 不分流进样, 载气为高纯氮气, 高压进样压力为 49.7 kPa, 载气控制方式为恒线速度模式, 色谱柱流量为 1.0 mL/min, 线速度为 36.1 cm/s; 升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 再以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min。

1.3.2 质谱条件 正构烷烃扫描时采用 Q3 SCAN 模式, 其余全部采用多反应监测模式 (multiple reaction monitoring, MRM); 离子源为电子轰击源, 离子化能量 7 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 质谱传输接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 碰撞气为氩气, 检测器电压相对于调谐结果+0.6 V, 溶剂延迟时间为 3 min; 定量参考离子允许偏差<30%。

1.4 数据处理

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 气相色谱-三重四级杆串联质谱仪的实时分析软件和再解析软件分别进行数据谱图的采集和处理。在 2.1 中的方法建立后, 首先, 将混合标准工作溶液各浓度点由低到高顺次进样, 采集数据后, 在再解析软件中建立各杀菌剂的标准曲线, 并自动计算各相关系数; 随后, 进行方法验证相关实验, 通过低浓度混合标准溶液重复进样计算检出限定量限、空白溶液加标重复实验进行精密度准确度验证实验等, 所涉及实验数据的统计和计算在 Excel 2017 版本软件中进行。

2 结果与分析

2.1 方法建立

将 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ C₉~C₃₃ 正构烷烃混标在 1.3 仪器条件下进样并采集数据, 在再解析软件中识别 C₉~C₃₃ 正构烷烃各自的峰并保存数据文件, 将该数据文件导入 Smart Database Pesticides 数据库, 自动计算并生

成含目标化合物预测保留时间及质谱分析参数等信息的方法文件, 使用该方法对 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 混合标准液进行检测, 获得各组分的实际保留时间, 详细信息见表 1, 无需使用单组分标准品即可确定方法参数。32 种杀菌剂的预测保留时间和实测保留时间非常接近, 时间差均小于 0.05 min, 在仪器数据分析软件中可以进行定性识别。

2.2 方法的线性范围和定量限

将草莓样品按 1.2.2 中方法制备成样品溶液, 选用空白草莓基质配成系列浓度的混合标准工作溶液, 以目标化合物峰面积对其浓度作线性回归, 各杀菌剂在所分析的浓度范围具有良好的线性关系, 相关系数 $r>0.9982$; 将 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 低浓度混合标准液重复进样 10 次, 所测得信号平均值进行计算, 以三倍信噪比 ($S/N \geq 3$) 确定方法检出限 (LOD) 为 0.01~2.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以十倍信噪比 ($S/N \geq 10$) 确定方法定量限 (LOQ) 为 0.04~9.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (见表 2), 低于国标方法 GB23200.113《食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留的测定气相色谱-质谱联用法》中的定量限 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 能满足国内外对草莓中相应农药残留测定的要求。尽管国内登记在草莓上使用的杀菌剂涉及 30 余种农药成分, 但在国内报道文献中, 采用气相色谱-串联质谱法所建立起的草莓中多种杀菌剂同时检测的方法较少^[11,16], 同时测定的杀菌剂数量也较少; 而采用高效液相色谱-串联质谱法所建立的方法^[12,30~31], 所用仪器设备昂贵, 实验成本高, 且与本研究中涉及的杀菌剂种类有所差异。

2.3 方法的准确度和精密度

采用空白样品添加标准溶液的方法, 分别对 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个水平进行加标回收率实验, 每个添加水平测定 6 次, 得到该方法三个水平的回收率分别在 73.3%~115.9%、70.4%~113.4%、70.3%~117.8% 之间, 相对标准偏差分别在 1.4%~8.1%、0.05%~7.0%、0.01%~8.5% 之间, 方法的准确度和精密度在可接受范围内, 稳定性和重复性良好 (见表 2)。

2.4 草莓样品测定

分别从 A 路边水果店、B 农贸市场、C 超市、D 网购四种渠道采购草莓样品, 各均分两份。通过简单调查, 选择两种最常用的方式对所购草莓进行清洗, 操作如下: 方式一, 用自来水冲洗表面后, 去除草莓蒂; 方式二, 用自来水冲洗表面并去除草莓蒂后, 自来水浸泡 10 min, 再冲洗一遍。依次将样品编号 A1、A2、B1、B2、C1、C2、D1、D2, 所有样品均取平行样检测, 按照 1.2.2 中方法制备样品溶液, 上机测试, 结果见表 3。其中, 有检出的杀菌剂为腐霉利、啶酰菌胺、腈菌唑、四氟醚唑, 但均未超过国家限值 (见表 4)。相比于仅用自来水冲洗, 经过 10 min 浸泡的草莓所检出杀菌剂的浓度减少 20% 以上, 图 1 为 B1 和 B2 两个样品的 TIC 对比图, 经过 10 min 自来水的浸泡, 草莓中腐霉利、啶酰菌胺和腈菌唑的含量

表1 32种杀菌剂的定量离子对、定性离子对、碰撞电压、预测保留时间和实际保留时间
Table 1 Quantitative ion pair, qualitative ion pair, collision voltage, the predicted retention time and the actual measured retention time of 32 fungicides

杀菌剂	定量离子对	碰撞电压(V)	定性离子对	碰撞电压(V)	预测保留时间(min)	实际保留时间(min)	时间差(min)
土菌灵	210.90>182.90	10	182.90>139.90	18	10.155	10.113	0.042
嘧霉胺	198.10>183.10	14	198.10>118.10	28	17.071	17.044	0.027
甲霜灵	249.20>190.10	8	206.10>132.10	20	19.328	19.289	0.039
三唑酮	208.10>181.00	10	208.10>111.00	22	20.985	20.955	0.030
四氟醚唑	336.00>204.00	28	336.00>218.00	14	21.027	21.003	0.024
嘧菌环胺	224.10>208.10	16	224.10>197.10	22	21.862	21.840	0.022
戊菌唑	248.10>157.10	26	159.10>123.10	22	22.056	22.020	0.036
腐霉利	283.00>96.00	10	285.00>96.00	10	22.572	22.541	0.031
三唑醇-1	168.10>70.00	10	128.10>65.00	22	22.581	22.567	0.014
三唑醇-2	168.10>70.00	10	128.10>65.00	22	22.871	22.851	0.020
嘧菌胺	222.10>221.10	6	223.10>222.10	10	23.601	23.579	0.022
己唑醇	214.00>159.00	20	214.00>172.00	20	23.988	23.962	0.026
咯菌腈	248.00>127.00	26	248.00>154.00	20	24.023	24.007	0.016
腈菌唑	179.10>125.00	14	179.10>152.00	8	24.511	24.489	0.022
醚菌酯	116.00>89.00	15	116.00>63.00	30	24.754	24.721	0.033
环氟菌胺	118.10>90.00	10	118.10>89.00	25	25.093	25.060	0.033
环丙唑醇-1	139.10>111.10	16	222.10>125.10	24	25.077	25.050	0.027
环丙唑醇-2	222.10>125.10	24	139.10>111.10	16	25.130	25.116	0.014
烯唑醇	268.00>232.00	12	270.00>234.00	10	25.746	25.722	0.024
苯霜灵	148.10>105.10	16	148.10>79.10	24	26.795	26.767	0.028
肟菌酯	116.00>89.00	15	131.00>89.00	30	27.105	27.068	0.037
丙环唑-1	173.00>145.00	16	259.00>69.00	14	27.059	27.031	0.028
丙环唑-2	173.00>145.00	16	259.00>69.00	14	27.273	27.248	0.025
戊唑醇	250.10>125.10	22	125.10>89.00	18	27.735	27.727	0.008
氟环唑	192.00>138.00	14	192.00>111.00	26	28.191	28.171	0.020
异菌脲	187.00>124.00	25	243.90>187.00	5	28.576	28.560	0.016
咪唑菌酮	238.00>237.20	10	268.10>180.10	16	29.099	29.076	0.023
吡菌磷	221.10>193.10	12	221.10>149.10	14	30.390	30.375	0.015
氟喹唑	340.00>298.00	20	340.00>313.00	14	31.276	31.257	0.019
腈苯唑	198.10>129.10	10	129.10>102.10	18	31.687	31.675	0.012
啶酰菌胺	140.10>112.10	12	140.10>76.00	14	32.139	32.127	0.012
苯醚甲环唑	323.00>265.00	14	265.00>202.00	20	33.689	33.667	0.022
环氧七氯B	352.80>262.90	14	354.80>264.90	20	22.107	22.064	0.043

表2 32种杀菌剂相关系数(r)、检出限、定量限、回收率及相对标准偏差(n=6)
Table 2 Correlation coefficient (r), LODs, LOQs, recoveries and RSDs of the 32 fungicides (n=6)

杀菌剂	相关系数 r	检出限(μg/kg)	定量限(μg/kg)	10 μg/kg		50 μg/kg		100 μg/kg	
				回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
土菌灵	0.9999	0.06	0.18	87.6	2.8	102.7	3.0	103.5	4.1
嘧霉胺	0.9995	0.31	1.03	73.3	7.8	76.2	1.4	83.3	4.7
甲霜灵	0.9999	0.06	0.18	115.9	5.7	96.3	1.6	102.6	4.5
三唑酮	0.9998	0.13	0.45	98.3	5.0	84.5	0.05	91.1	4.1
四氟醚唑	0.9996	0.11	0.36	83.8	6.9	94.8	0.73	99.0	0.12
嘧菌环胺	0.9997	0.13	0.42	92.9	5.8	80.1	4.9	86.4	5.4
戊菌唑	0.9992	0.11	0.37	109.4	3.7	91.0	4.0	92.8	4.9
腐霉利	0.9998	0.10	0.33	71.7	2.1	94.3	1.9	101.8	1.3
三唑醇-1	0.9988	0.44	1.47	82.6	8.0	89.6	0.9	94.3	4.3
三唑醇-2	0.9997	2.91	9.71	106.5	2.3	91.9	0.38	83.7	0.28
嘧菌胺	0.9994	0.26	0.85	102.8	1.9	71.3	2.0	70.3	2.6
己唑醇	0.9998	0.17	0.56	92.8	7.9	87.4	0.79	103.1	0.52
咯菌腈	0.9997	0.06	0.19	102.3	5.4	71.5	4.6	79.5	6.6
腈菌唑	0.9997	0.05	0.17	84.4	4.2	91.1	1.0	98.0	3.0

续表 2

杀菌剂	相关系数 r	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
				回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
醚菌酯	0.9998	0.14	0.46	88.9	2.6	90.1	1.2	98.8	1.4
环氟菌胺	0.9996	0.60	2.02	96.3	1.4	97.2	7.0	100.6	3.4
环丙唑醇-1	0.9995	0.62	2.05	81.8	7.8	84.6	5.7	104.0	1.5
环丙唑醇-2	0.9993	0.26	0.85	96.9	5.3	96.0	2.7	102.0	5.4
烯唑醇	0.9984	0.06	0.20	81.9	3.5	88.5	2.7	98.7	2.8
苯霜灵	0.9999	1.41	4.69	96.0	6.5	100.8	4.3	102.1	2.2
肟菌酯	0.9999	0.14	0.48	85.4	5.1	77.5	6.3	89.3	2.6
丙环唑-1	0.9996	1.88	6.25	109.2	7.1	90.1	0.64	100.2	0.01
丙环唑-2	0.9998	0.75	2.51	111.5	6.5	90.7	1.0	98.2	2.0
戊唑醇	0.9992	0.06	0.19	93.4	3.1	76.2	4.3	97.1	4.9
氟环唑	0.9999	0.03	0.10	97.5	5.6	71.0	0.80	91.9	7.9
异菌脲	0.9982	0.36	1.19	101.9	5.4	113.4	2.2	117.8	2.6
咪唑菌酮	0.9999	0.21	0.70	92.5	6.2	79.0	1.1	92.1	3.3
吡菌磷	0.9987	0.34	1.12	106.0	3.5	74.5	1.5	80.3	0.31
氟喹唑	0.9999	0.01	0.04	97.3	1.4	73.7	3.0	92.3	5.5
腈苯唑	0.9998	0.11	0.36	79.7	8.1	72.8	1.6	87.3	2.0
啶酰菌胺	0.9998	0.10	0.32	110.1	7.9	70.4	0.30	82.0	1.8
苯醚甲环唑	0.9992	0.20	0.66	96.3	7.2	96.4	2.5	109.4	8.5

表 3 草莓样品中 32 种杀菌剂残留测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$, n=3)Table 3 Determination results of 32 fungicides in strawberry samples ($\mu\text{g}/\text{kg}$, n=3)

样品	腐霉利	啶酰菌胺	腈菌唑	四氟醚唑
A1	922.8	58.4	143.5	35.7
A2	708.6	37.3	102.7	17.5
B1	1142.9	118.8	177.9	ND
B2	285.5	66.1	57.9	ND
C1	335.9	44.7	ND	24.7
C2	157.8	ND	ND	ND
D1	24.1	26.6	ND	ND
D2	ND	ND	ND	ND

注: 1. ND代表未检出或低于检出限; 2. 其余杀菌剂由于未检出或低于检出限, 未在表格中列出。

表 4 草莓中腐霉利、啶酰菌胺、腈菌唑、四氟醚唑四种杀菌剂的国内外最大残留限量^[32]Table 4 Procymidone, boscalid, myclobutanil, tetrkonazole maximum residue limits of strawberry in China, EU and US^[32]

杀菌剂	中国GB2763-2021(mg/kg)	欧盟(mg/kg)	美国(mg/kg)
腐霉利	10.0	0.01	-
啶酰菌胺	3.0	6.0	4.5
腈菌唑	1.0	1.0	0.5
四氟醚唑	3.0	-	-

明显减少。基于上述对比实验结果, 消费者清洗草莓时, 去蒂后用清水浸泡一段时间再冲洗能够减少杀菌剂残留, 可避免一定膳食风险。

3 结论

本研究采用 QuEChERS 前处理方法, 并基于保留指数原理建立起气相色谱-三重四级杆质谱联用的快速测定方法, 可以同时完成草莓中 32 种常见杀菌剂残留的定性定量分析。在方法建立时, 通过正构烷烃混合标准溶液和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 杀菌剂混合标准溶液两次进样即可获取各组分保留时间并生成质谱参数方法文件, 快速、高效, 应用潜力大; 方法验证实验中, 各杀菌剂在所分析的浓度范围内相关系数 $r>0.9982$,

检出限为 0.01~2.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.04~9.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个水平的加标回收率分别在 73.3%~115.9%、70.4%~113.4%、70.3%~117.8% 之间, 相对标准偏差分别在 1.4%~8.1%、0.05%~7.0%、0.01%~8.5% 之间, 准确度和精密度在可接受范围内; 在草莓样品测定中, 腐霉利、啶酰菌胺、腈菌唑、四氟醚唑四种杀菌剂有检出, 均未超过国家限值; 通过简单对比实验比较了两种草莓清洗方式, 发现去蒂后用自来水浸泡一段时间再冲洗能够减少杀菌剂残留, 避免一定膳食风险。本研究所建立方法的灵敏度、准确度及精密度良好, 适用于市售草莓 32 种常见杀菌剂检测, 较现有文献报道^[11,16], 扩大了草莓中

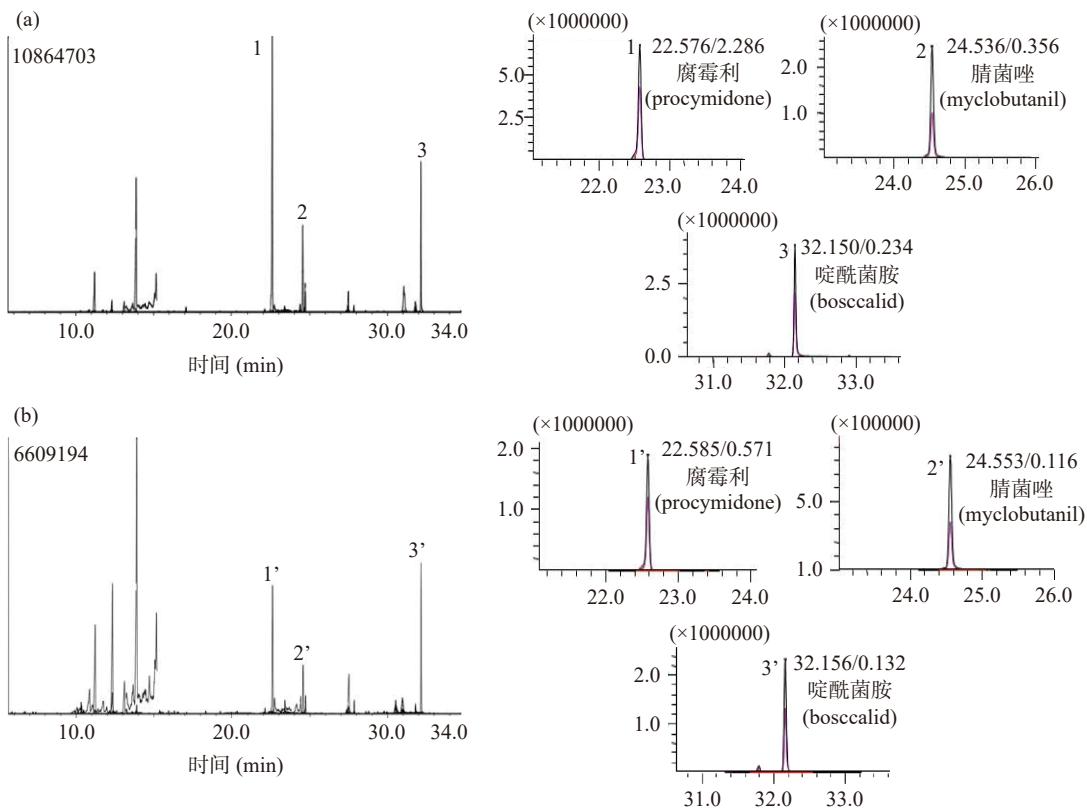


图 1 B1(a) 和 B2(b) 供试样品溶液 TIC 图
Fig.1 TIC chromatograms of B1(a) and B2(b) test solution

杀菌剂的同时测定数目,有效降低了工作量,提升检测效率,在农残检测中具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] 王雯慧.中国草莓产业的今生前世[J].中国农村科技,2016,257(10):74-77. [WANG W H. The present and past life of China's strawberry industry[J]. China Rural Science & Technology, 2016, 257(10): 74-77.]
- [2] 忻雅,肖文斐,阮松林,等.不同杀菌剂和诱导剂对草莓病害及产量的影响[J].江西农业学报,2021,33(1):28-32. [XIN Y, XIAO W F, RUAN S L, et al. Effects of different fungicides and inducers on strawberry diseases and yield[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2021, 33(1): 28-32.]
- [3] WEBER R. Ten years of botrytis fungicide resistance monitoring in northern german strawberry production[J]. Erwerbsobstbau, 2020, 62(2): 155-161.
- [4] 中华人民共和国农业农村部农药检定所.农药登记数据[EB/OL].[2021-06-23].<http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>. [China pesticide information network[EB/OL]. [2021-06-23].<http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.]
- [5] 罗振玲,杨挺,夏慧丽.台州市种植草莓主要农药残留评价[J].浙江农业科学,2020,61(6):1176-1180. [LUO Z B, YANG T, XIA H L. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2020, 61 (6): 1176-1180.]
- [6] 班思凡,李春梅,贺青华,等.设施栽培草莓中农药残留膳食风险评估[J].食品工业科技,2020,41(3):212-220. [BAN S Y, LI C M, HE Q H, et al. Dietary risk assessments of pesticide residues in greenhouse-grown strawberry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 212-220.]
- [7] 李祥洲,邓玉.使用农产品质量安全问题的国民心态分析——以北京市“草莓农残超标致癌”舆情事件为例[J].中国食物与营养,2015,21(6):5-9. [LI X Z, DENG Y. Analysis of national mentality on the quality and safety of agricultural products-Taking the public opinion event of “excessive pesticide residues and carcinogenesis of strawberries” in Beijing as an example[J]. Food and Nutrition in China, 2015, 21(6): 5-9.]
- [8] LOZOWICKA B, MOJSAK P, JANKOWSKA M, et al. Toxicological studies for adults and children of insecticide residues with common mode of action(MOA) in pome, stone, berries and othersmall fruit[J]. Science of the Total Environment, 2016: 566-567.
- [9] 崔淑华,郭庆龙,刘润珠,等.大葱及草莓中 49 种杀菌剂残留的气相色谱-质谱法测定[J].分析测试学报,2012,12(31):24-28. [CUI S H, GUO Q L, LIU R Z, et al. Determination of 49 bactericids residues in welsh onion strawberry GC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 12(31): 24-28.]
- [10] YANG X, ZHANG H, LIU Y, et al. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 855-865.
- [11] 侯雪,韩梅,邱世婷,等.改进的 QuEChERS 气相色谱-串联质谱法测定草莓中 21 种杀菌剂残留[J].农药学报,2017,19(1):46-52. [HOU X, HAN M, QIU S T, et al. Residues of 21 fungicides in *Fragaria ananassa* by modified QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(1): 46-52.]

- [12] 齐沛沛, 范旭, 周莉, 等. 基于超高液相色谱-串联质谱快速测定草莓中典型杀菌剂[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(6): 871-874. [QI P P, FAN X, ZHOU L, et al. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2015, 56(6): 871-874.]
- [13] BI S Y, ZHU Z, CHI W, et al. Determination of eight organophosphorus pesticide residues in pepper by QuEChERS-gas chromatography[J]. Agricultural Biotechnology, 2018, 7(1): 126-128.
- [14] SUSANA G, PIETER D. Review of analytical methods for the determination of pesticide residues in grapes[J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1443: 1-23.
- [15] COSTA A I, QUEIROZ M E, NEVES A A, et al. Determination of pesticides in lettuce using solid-liquid extraction with low temperature partitioning[J]. Food Chem, 2015, 181(16): 64-71.
- [16] 孟晓萌, 潘少香, 谭梦男, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 276-281. [MENG X M, PAN S X, TAN M N, et al. Determination of pesticide residues in strawberry by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(8): 276-281.]
- [17] ANA M, CRISTINA B, YOLANDA P. Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2014(2): 135.
- [18] 林杰, 陈莹, 施元旭, 等. 保留指数在茶叶挥发物鉴定中的应用及保留指数库的建立[J]. 茶叶科学, 2014, 34(3): 261-270.
- [LIN J, CHEN Y, SHI Y X, WANG X C. Application of retention index on volatile compound identification of tea and development of retention index database[J]. Journal of Tea Science, 2014, 34(3): 261-270.]
- [19] 杜一平, 梁逸曾, 武成军. 构建色谱保留指数数据库及数据错误查找[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(4): 464-466. [DU Y P, LIANG Y Z, WU C J. Database construction of GC retention index and correction of mistakes in database[J]. Computers and Applied Chemistry, 2002, 19(4): 464-466.]
- [20] KOO I, SHI X, KIM S, et al. Compound identification using retention index for analysis of gas chromatography-mass spectrometry data[J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1337: 202.
- [21] 刘南南, 郑福平, 张玉玉, 等. SAFE-GC-MS 分析酸牛奶挥发性成分[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 150-153. [LIU N N, ZHENG F P, ZHANG Y Y, et al. Analysis of volatiles in yogurt by solvent-assisted flavor evaporation and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2014, 35(22): 150-153.]
- [22] BAO Z, XIONG J, LIN W, et al. Profiles of free fatty acid, free amino acids, and volatile compounds of milk bases fermented by GBHM-21 with different fat level[J]. Journal of Food, 2015, 14(1): 1-8.
- [23] 杨蕊莲, 蒋和体. SDE-GC-MS 结合保留指数分析不同预处理的豆浆风味[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 185-189. [YANG R L, JIANG H T. Analysis of aroma components in soybean milk with different pretreatments by SDE-GC-MS based on retention index[J]. Food Science, 2015, 36(20): 185-189.]
- [24] 周天明, 孙长海, 方洪壮. 化学计量学与保留指数辅助十三香挥发成分的 GC-MS 分析[J]. 中国调味品, 2015(12): 109-113. [ZHOU T M, SUN C H, FANG H Z. GC-MS analysis of volatile components from thirteen-spices by chemometrics and chromatographic retention index[J]. China Condiment, 2015(12): 109-113.]
- [25] 王昊阳, 郭寅龙, 张正龙. 自动化静态顶空-气相色谱-质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 9-13. [WANG H Y, GUO Y L, ZHANG Z L. Fast analysis of volatile compounds in natural essences by automatic static-headspace-GC-MS[J]. J Instru Anal, 2004, 23(1): 9-13.]
- [26] 梁晟, 李雅文, 赵晨曦. GC-MS 结合保留指数对中药挥发油的定性[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 84-87. [LIANG S, LI Y W, ZHAO C X. Qualitative analysis of the essential oils of traditional Chinese medicines using GC-MS and retention indices[J]. J Instrum Anal, 2008, 27(1): 84-87.]
- [27] 高会兰, 潘帆, 韩叶, 等. 基于保留指数原理结合气相色谱-三重四级杆质谱法快速筛查蔬菜中农药残留的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 822-826. [GAO H L, PAN J, HAN Y, et al. Rapid screening of pesticide residues in vegetables by gas chromatography tandem mass spectrometry based on retention index[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(2): 822-826.]
- [28] 房宁, 李倩, 王海云, 等. 气相色谱-串联质谱法测定植物性食品中 50 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 10(13): 4394-4400. [FANG N, LI Q, WANG H Y, et al. Determination of 50 kinds of pesticide residues in plant foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 10(13): 4394-4400.]
- [29] 谭鹏, 张海珠, 张定堃, 等. 中药材农药残留快速分析新策略: 基于保留指数的八角茴香中 12 个菊酯类农药 GC-QQQ-MS/MS 测定方法的建立[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(7): 1256-1266. [TAN P, ZHANG H Z, ZHANG D K, et al. New strategy for analysis of pesticide residues in Chinese medicinal material: Development of a GC-QQQ-MS/MS method of pyrethroid pesticides in Anisi Stellati Fructus based on retention index[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2019, 39(7): 1256-1266.]
- [30] 陈楠, 马世柱, 黎小鹏, 等. QuEChERS 前处理-三重四级杆液质联用仪检测草莓中多种农药残留[J]. 现代农业科技, 2018, 12: 115-117. [CHEN N, MA S Z, LI X P, et al. Multi-residues analysis of pesticides in strawberry using the QuEChERS method & UPLC-MS QQQ[J]. XianDai NongYe KeJi, 2018, 12: 115-117.]
- [31] 王姗姗, 王莉, 程媛媛, 等. QuEchERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定草莓中 85 种农药残留[J]. 浙江农业科技, 2018, 59(9): 1584-1591. [WANG S S, WANG L, CHENG Y Y, et al. Multi-residues analysis of pesticides in strawberry using the QuEChERS Method & UPLC-MS QQQ[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2018, 59(9): 1584-1591.]
- [32] WU S G, GUAN W B, LIU X J, et al. Comparison on maximum residue limits standards of pesticides in strawberry[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2017, 29(3): 460-468.