

# 加速溶剂萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱测定枸杞中有机磷农药多残留

冯春<sup>1,2</sup>, 石志红<sup>1\*</sup>, 吴兴强<sup>1,2</sup>, 胡雪艳<sup>2</sup>, 范春林<sup>2\*</sup>

(1. 河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

**摘要:** 建立了加速溶剂萃取与气相色谱-三重四极杆质谱联用(GC-MS/MS)法对枸杞中20种有机磷农药残留进行测定。样品经酸化乙腈-二氯甲烷(体积比4:1)提取, Cleanert TPH 固相萃取柱净化, 旋转蒸发浓缩后氮吹至干, 采用GC-MS/MS检测, 并对萃取溶剂、温度、冲洗体积等实验条件进行了优化。结果表明, 20种药物在1~500 μg/kg范围内线性良好, 相关系数( $r^2$ )为0.999 0~0.999 8; 在20、40、100 μg/kg 3个加标水平下的回收率为70.0%~82.9%, 相对标准偏差(RSD,  $n=5$ )为0.6%~8.5%, 定量下限为1~15 μg/kg。该方法样品前处理简单、定量准确, 适用于枸杞中有机磷农药残留的检测。

**关键词:** 加速溶剂萃取; 有机磷农药; 固相萃取(SPE); 气相色谱-三重四极杆质谱

中图分类号: O656.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)04-0417-06

## Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Chinese Wolfberry by Gas Chromatography - Triple Quadrupole Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction

FENG Chun<sup>1,2</sup>, SHI Zhi-hong<sup>1\*</sup>, WU Xing-qiang<sup>1,2</sup>, HU Xue-yan<sup>2</sup>, FAN Chun-lin<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

**Abstract:** A gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) with accelerated solvent extraction was developed for the determination of 20 organophosphorus pesticides residues in Chinese wolfberry. The samples were first extracted with acidified acetonitrile-dichloromethane (4:1, by volume), then purified on a Cleanert TPH solid phase extraction column, next concentrated by rotary evaporation and dried with nitrogen, and finally analyzed by GC-MS/MS. The experimental conditions such as extraction solvent, temperature and rinse volume were optimized. Results showed that the calibration curves for 20 pesticides were linear in the range of 1-500 μg/kg with their correlation coefficients( $r^2$ ) of 0.999 0-0.999 8. The spiked recoveries at three levels of 20, 40 and 100 μg/kg were in the range of 70.0% - 82.9% with the relative standard deviations (RSDs,  $n=5$ ) of 0.6% - 8.5%. The limits of quantitation of the method ranged from 1.0 μg/kg to 15.0 μg/kg. The method is simple and accurate, and is suitable for the determination of organophosphorus pesticide residues in Chinese wolfberry.

**Key words:** accelerated solvent extraction; organophosphorus pesticides; solid-phase extraction (SPE); gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS)

枸杞, 又名枸杞子, 果实橘红色, 味道甜美, 通常在夏末秋初收获后晒干, 是茄科植物的一个属<sup>[1]</sup>。由于枸杞具有潜在的药理活性, 已有报道多是对其中多糖和类胡萝卜素2种主要成分进行研究<sup>[2]</sup>。多糖已被报道具有保护眼部神经及肝脏<sup>[3]</sup>、抗氧化和免疫调节的作用<sup>[4]</sup>; 类胡萝卜素中玉米黄素占60%, 玉米黄素具有保护视力、抗癌<sup>[5]</sup>等作用。枸杞中还含有锌、铁、铜、钙、硒和锗<sup>[6]</sup>等微量元素。因此枸杞既是一种中药材, 也可作为保健品, 并日益受到人们的青睐。枸杞主要生长在我国中部和中

收稿日期: 2018-12-25; 修回日期: 2019-01-23

基金项目: 特色高值农产品新型甄别检测关键技术研究(2017YFF0211300)

\* 通讯作者: 石志红, 教授, 研究方向: 色谱分析, E-mail: shizhihong6276@sina.com  
范春林, 研究员, 研究方向: 食品安全, E-mail: caiqfel@163.com

北部的宁夏、青海、山东等地<sup>[7]</sup>,其在种植过程中需施用啉啉磷、毒死蜱、甲基毒死蜱<sup>[8-9]</sup>等有机磷类农药杀灭蚜虫、锈螨、木虱、实蝇等害虫。有机磷农药因具有药效高、选择性强等优点,在全世界范围内广泛使用<sup>[10]</sup>,但其可致畸、致癌、破坏神经系统而致人死亡,因此有必要对枸杞中有机磷农药残留进行监测。

目前,枸杞中有机磷农药残留的检测方法主要有气相色谱法<sup>[11-12]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[9,13]</sup>、高效液相色谱-质谱联用法<sup>[14-15]</sup>。其中,气相色谱法对该类农药的检测灵敏度较低,在日常农药残留检测中使用相对较少;高效液相色谱-质谱联用法应用面较广但其有机溶剂消耗量大;而气相色谱-质谱联用法具有定量准确、灵敏度高优点,对枸杞等复杂基质检测具有一定优势。枸杞中有机磷农药残留提取多采用均质法<sup>[13,15]</sup>、分散固相萃取法<sup>[16]</sup>、基质固相萃取法(MSPD)<sup>[11]</sup>、超声提取法<sup>[9,11]</sup>,但实践中发现,由于枸杞含糖量极高,粘度大,采用上述方法提取时,极易造成粘均质刀头和样品结块等现象,从而降低提取效率。加速溶剂较其他提取方法具有自动化程度高、重现性好、提取效率高优点,已用于枸杞中农药残留的提取<sup>[17]</sup>,但所报道的方法使用了大量的含氯提取溶剂,且检测灵敏度低。为此,本文建立了加速溶剂萃取结合固相萃取净化的新方法对枸杞样品进行前处理,采用气相色谱-三重四极杆串联质谱对20种有机磷农药进行测定,方法较已有文献具有溶剂消耗少且定量下限低等优点,已成功应用于实际枸杞样品中有机磷农药残留的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Dinoex ASE350 加速溶剂萃取仪(美国 Thermo Fisher 公司), Agilent 7890A-7000 气相色谱-三重四极杆质谱仪(美国 Agilent 公司), Rotavapor R-215 旋转蒸发器(Bucci 公司), N-EVAP112 型氮吹浓缩仪(美国 Organomation Associates 公司), PL602 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司), AH-30 全自动均质仪(睿科仪器有限公司), SR-2DS 水平振荡器(日本 Taitec 公司), KQ-600B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Cleanert TPH 柱(美国 Agilent 公司)。

20 种农药标准品(纯度 $\geq 95\%$ )及内标环氧七氯(见表1)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ )、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、正己烷( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) (美国 Honeywell 公司)和甲苯(美国 Fisher 公司)均为色谱纯;无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 分析纯);甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 色谱-质谱条件 色谱柱: DB-1701(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度: 250  $^\circ\text{C}$ ; 载气: 高纯氮气(纯度 99.999%); 流速: 1.2 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 溶剂延迟: 6 min。扫描模式: 多重反应监测(MRM)。升温程序: 初始温度 40  $^\circ\text{C}$  保持 1 min, 以 30  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 130  $^\circ\text{C}$ , 再以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 250  $^\circ\text{C}$ , 最后以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 300  $^\circ\text{C}$ , 保持 7 min。离子源: EI 源; 离子源电压: 70 eV; 离子源温度: 280  $^\circ\text{C}$ ; 四极杆温度: 150  $^\circ\text{C}$ ; 传输线温度: 280  $^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 样品的制备 称取 400 g 枸杞、400 g 硅藻土置于 -40  $^\circ\text{C}$  冰箱中冷冻过夜,然后用中药材粉碎机混匀打碎,制备成混合物粉末试样,置于 -20  $^\circ\text{C}$  冰箱中冷藏,备用。

1.2.3 标准溶液的配制 分别准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg) 20 种农药标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(色谱纯)溶解并定容,得到 1 g/L 单标储备液。根据需要移取一定体积的 20 种有机磷农药的单标储备液,配制混合标准溶液,于 4  $^\circ\text{C}$  环境下避光保存,备用。

1.2.4 样品的提取与净化 装好 11 mL 加速溶剂萃取池,底部加入垫片,装入 0.5 g 硅藻土,准确称取 4 g(精确至 0.01 g) 制备好的试样加入萃取池,上层填满硅藻土,拧紧萃取池盖。以酸化乙腈(含 1% HAc)-二氯甲烷(体积比 4:1)为提取溶剂,萃取温度为 70  $^\circ\text{C}$ 、冲洗体积为 40%、循环萃取 3 次,每次萃取 5 min。提取液超声后,转入 80 mL 鸡心瓶中,用 2.5 mL 乙腈润洗收集瓶 2 次,合并全部收集液于 40  $^\circ\text{C}$  水浴旋转蒸发至约 2 mL,待净化。Cleanert TPH 固相萃取柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠和 6 mL 乙腈-甲苯(体积比 3:1)活化萃取柱,弃去流出液。下接 50 mL 鸡心瓶收集洗脱液,加入待净化样品,用 2 mL 乙腈-甲苯(3:1)洗涤鸡心瓶 3 次,依次加入萃取柱,待液体接近硫酸钠面时,上接贮液器,加入 25 mL 乙腈-甲苯(3:1)进行洗脱。收集流出液,于 40  $^\circ\text{C}$  水浴旋转蒸发至 0.5

mL, 加入 40  $\mu$ L 环氧七氯内标溶液(用于校正回收率), 氮吹浓缩至干, 用 1 mL 正己烷复溶, 过 0.22  $\mu$ m 滤膜, 上机待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱参数的优化

将 20 种农药稀释至 2 mg/L, 在  $m/z$  50 ~ 550 范围内进行全扫描, 根据谱图确定各农药的保留时间, 以质荷比较大、丰度较高的特征离子作为前级离子, 对其进行碎裂离子扫描, 使碰撞电压在 5 ~ 40 eV 范围内每隔 5 eV 碰撞 1 次, 每种碰撞能下选出丰度较高的 2 个特征产物离子作为碎裂离子, 其中丰度较高的用于定量分析, 另一个用于定性分析。20 种农药的 CAS、保留时间、离子信息、碰撞能量列于表 1, 总离子流色谱图见图 1。

表 1 20 种农药及内标的 CAS、保留时间、离子信息、碰撞能  
Table 1 CAS, retention times(RT), ion pairs information, collision energy(CE) for 20 pesticides and internal standard

No.	Compound	CAS	RT/min	Quantitative ion pair (CE/eV)	Qualitative ion pair (CE/eV)
1	Dioxabenzofos(蔬果磷)	3811-49-2	16.40	216.0/200.9(10)	216.0/183.0(10)
2	Fonofos(地虫磷)	944-22-9	17.37	246.0/137.0(5)	246.0/109.0(15)
3	Tebupirimfos(丁基嘧啶磷)	96182-53-5	17.56	318.0/276.0(5)	318.0/152.0(10)
4	Dichlofenthion(除线磷)	97-17-6	18.86	279.0/223.0(10)	279.0/205.0(25)
5	Cyanophos(杀螟腈)	2636-26-2	19.05	243.0/109.0(15)	243.0/79.0(25)
6	Formothion(安果)	2540-82-1	19.27	124.9/47.0(15)	170.0/93.0(5)
7	Chlorpyrifos-methyl(甲基毒死蜱)	5598-13-0	19.46	286.0/93.0(15)	286.0/271.0(15)
8	Pirimiphos-methyl(甲基嘧啶磷)	29232-93-7	20.37	290.0/125.0(15)	290.0/233.0(5)
9	Chlorpyrifos(毒死蜱)	2921-88-2	21.00	314.0/258.0(10)	314.0/286.0(5)
10	Trichloronat(毒壤磷)	327-98-0	21.20	297.0/269.0(15)	297.0/223.0(25)
11	Pirimiphos-ethyl(嘧啶磷)	23505-41-1	21.66	333.0/168.0(25)	333.0/180.0(15)
12	Bromophos-methyl(溴磷松)	2104-96-3	21.83	331.0/315.8(15)	331.0/92.9(25)
13	Heptachlor-exo-epoxide(环氧七氯)	1024-57-3	22.15	353.0/283.0(11)	353.0/263.0(15)
14	Parathion-ethyl(对硫磷)	56-38-2	22.56	138.9/109.0(5)	290.9/109.0(10)
15	Bromophos-ethyl(乙基溴磷松)	4824-78-6	23.12	359.0/331.0(10)	359.0/303.0(10)
16	Prothiofos(丙硫磷)	34643-46-4	24.09	309.0/239.0(15)	309.0/221.0(25)
17	Iodofenphos(碘硫磷)	18181-70-9	24.44	376.8/361.8(15)	125.0/47.0(10)
18	Isoxathion(噁唑磷)	18854-01-8	26.41	313.0/177.0(5)	313.0/130.0(15)
19	Chlorthiophos(氯甲基硫磷)	60238-56-4	26.66	360.0/325.0(5)	360.0/297.0(10)
20	Cyanofenphos(苯腈磷)	13067-93-1	28.73	157.0/110.0(15)	157.0/77.0(25)
21	Pyrazophos(吡菌磷)	13457-18-6	31.75	221.0/193.0(10)	221.0/149.0(15)

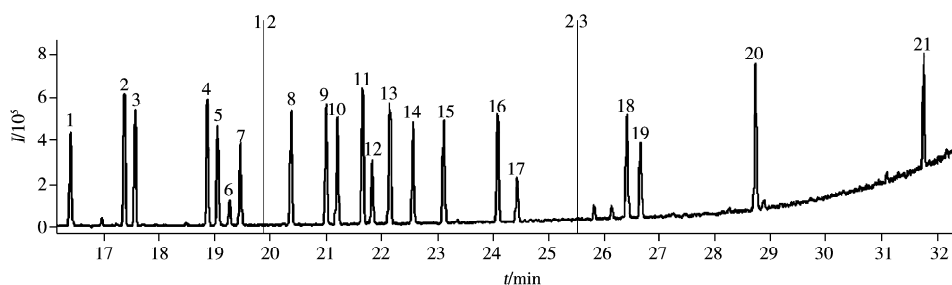


图 1 20 种农药及内标的混标溶液(2 mg/L)总离子流色谱图

Fig. 1 TIC chromatogram of 20 pesticides and IS standard solution(2 mg/L)

the peak numbers 1-21 are the same as those in Table 1, other numbers represent segmentation method of MRM(峰上所表示的数字与表 1 中的数字相同, 其他数字表示 MRM 分段方法)

### 2.2 萃取方法的优化

2.2.1 萃取溶剂的选择 萃取溶剂是影响目标物回收率的重要因素之一, 因此实验考察了酸化乙腈(1% HAc)、乙腈-二氯甲烷(体积比 4 : 1、3 : 2)、酸化乙腈(1% HAc)-二氯甲烷(体积比 4 : 1) 4 种萃取溶剂对 20 种农药回收率的影响。结果显示, 采用酸化乙腈提取时, 20 种农药回收率合格(在 70% ~ 120% 范围内)的仅 1 个, 占比 5%; 以乙腈-二氯甲烷(体积比 4 : 1)提取时, 回收率合格的农

药有13个,占比65%;调节乙腈-二氯甲烷的体积比为3:2时发现,95%(19个)的农药回收率满足要求;而采用酸化乙腈(1% HAc)-甲烷(体积比4:1)时20种农药的回收率均合格。这是因为枸杞中的糖和油脂使其基质粘性较大,仅采用乙腈提取时,基质在乙腈表面形成不可逆包覆等因素阻碍了乙腈与基质的有效接触而使部分农药回收率较低<sup>[18]</sup>。另外,实验还发现酸性溶剂有利于有机磷的提取,但二氯甲烷比例过高会导致共萃物增加,因此选择酸化乙腈(1% HAc)-二氯甲烷(体积比4:1)作为提取剂。

**2.2.2 萃取温度的考察** 实验考察了不同萃取温度(50、60、70、80℃)对20种有机磷农药回收率的影响。结果显示,当萃取温度升高时,20种农药的回收率均明显提高,在70℃时大部分农药回收率达到最高,继续升高温度,部分农药的回收率反而下降,其原因可能是温度过高导致基质效应增强,使得部分农药回收率减小,因此选择70℃为最佳萃取温度。

**2.2.3 冲洗体积** 冲洗体积是影响加速溶剂萃取的条件之一,因此实验考察了冲洗体积(20%、30%、40%、50%)对回收率的影响。结果表明,当冲洗体积为40%时,全部农药的回收率最佳,均在70%~120%范围内。因此冲洗体积选择40%。

**2.2.4 循环次数** 实验考察了循环次数为1、2、3次的萃取效率。结果显示,循环次数为3次时,20种农药的回收率达到最佳,为75%~100%。因此设置循环次数为3次。

**2.2.5 萃取时间** 考察了萃取时间为1、3、5、7 min时20种农药的提取效率。结果显示,当萃取时间为1、3 min时,回收率合格的农药占比不足25%;萃取5 min时,回收率均合格;但萃取时间为7 min时,反而有3种药物的回收率不合格。究其原因,萃取时间过短时,部分药物被洗脱下来;萃取时间过长会导致基质效应增强,对药物的吸附作用增强,因此选择最佳萃取时间为5 min。

## 2.3 净化条件优化

**2.3.1 固相萃取柱的选择** 实验考察了Cleanert TPH柱、C<sub>18</sub>柱、Carbon-NH<sub>2</sub>柱、PSA柱4种固相萃取柱的净化效果(图2)。结果显示,Cleanert TPH柱的萃取效率最高,与文献报道<sup>[19]</sup>一致,这源自于Cleanert TPH柱中填料可以去除提取物中的色素、酸性干扰物质、糖分以及酯溶性物质,并且不会干扰目标物的提取。因此选择Cleanert TPH柱作为萃取柱。

**2.3.2 淋洗液的选择** 实验考察了正己烷-丙酮(体积比4:6)和乙腈-甲苯(体积比3:1)为淋洗液时对药物回收率的影响。结果发现,后者对药物洗脱更完全,因此确定淋洗液为乙腈-甲苯(体积比3:1)。

## 2.4 基质效应

基质效应(Matrix effect, ME)是样品中非目标分析物使目标分析物检测信号增强或者抑制的现象<sup>[20]</sup>。实验分别测定0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 μg/kg的基质标准溶液和溶剂标准溶液并建立各自的标准曲线,并计算基质效应 $ME = (\text{基质标准曲线斜率}/\text{溶剂标准曲线斜率} - 1) \times 100\%$ 。结果发现,嘧啶磷(53%)、对硫磷(65%)、噁唑磷(183%)存在强基质效应,需对其补偿基质效应以确保实验结果的准确性。因此,本实验使用基质匹配标准曲线对20种农药进行定量分析<sup>[21]</sup>。

## 2.5 线性范围、检出限与定量下限

以枸杞空白样液配制1、2、5、10、20、50、100、200、500 μg/kg的20种农药标准溶液,在优化条件下测定,以各农药的定量离子对峰面积为纵坐标,对应浓度为横坐标,绘制标准曲线。结果表明,20种农药在一定的浓度范围内线性良好,相关系数( $r^2$ )为0.999 0~0.999 8;分别以3倍和10倍信噪比计算得20种农药的检出限(LOD)为0.2~5.0 μg/kg,定量下限(LOQ)为1.0~15.0 μg/kg(见表2)。该方法检出限较低,表明加速溶剂萃取效果较好,适用于枸杞基质中有机磷农药残留的检测。

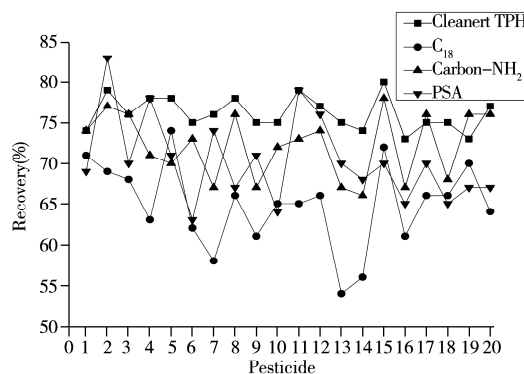


图2 固相萃取柱的选择

Fig. 2 Selection of solid phase extraction cartridge  
the pesticide numbers 1-20 are the same as those in Table 1

## 2.6 加标回收率与精密度

向空白样品中添加一定浓度的20种农药标准溶液,使其含量分别为20、40、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,每个水平平行5个样品,在优化条件下测定,计算加标回收率与相对标准偏差(RSD)。结果表明,20种农药在3个加标水平下的平均回收率分别为70.0%~80.9%、70.8%~82.9%、70.1%~81.0%,RSD均不高于8.5%。表明该方法的准确度和精密度较高,可用于实际样品中农药残留的定量分析。

表2 枸杞中20种农药的回收率、相对标准偏差、线性范围、相关系数、检出限及定量限

Table 2 Recovery, relative standard deviation, linear range, correlation coefficients( $r^2$ ), limits of detections(LODs) and limits of quantitation(LOQs) of 20 pesticides in Chinese wolfberry

No.	Pesticide	Spiked ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery/%	RSD ( $n=5$ )	Linear range ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	Dioxabenzofos	20, 40, 100	72.1, 72.1, 72.7	8.1, 0.9, 2.3	1~500	0.999 5	0.5	1.5
2	Fonofos	20, 40, 100	74.0, 70.8, 75.4	7.3, 2.8, 2.0	1~500	0.999 6	0.5	1.5
3	Tebupirimfos	20, 40, 100	72.7, 74.1, 74.9	6.0, 4.8, 1.1	1~500	0.999 2	0.5	1.5
4	Dichlofenthion	20, 40, 100	72.0, 71.2, 70.1	2.0, 0.6, 6.5	1~500	0.999 4	0.2	1.0
5	Cyanophos	20, 40, 100	73.8, 74.0, 73.2	3.5, 6.3, 3.9	1~500	0.999 2	1.0	5.0
6	Formothion	20, 40, 100	79.6, 81.4, 73.9	2.5, 2.3, 3.0	1~500	0.999 3	0.5	2.0
7	Chlorpyrifos-methyl	20, 40, 100	71.6, 82.9, 76.6	3.2, 8.5, 7.3	1~500	0.999 1	1.0	5.0
8	Pirimiphos-methyl	20, 40, 100	70.9, 71.4, 77.8	6.7, 4.5, 2.2	2~500	0.999 1	1.0	3.0
9	Chlorpyrifos	20, 40, 100	77.3, 72.8, 72.9	7.1, 2.3, 1.0	1~500	0.999 4	0.2	1.0
10	Trichloronat	20, 40, 100	72.2, 72.5, 77.1	4.9, 6.1, 3.2	5~500	0.999 1	5.0	15.0
11	Pirimiphos-ethyl	20, 40, 100	76.1, 71.0, 73.5	4.3, 4.6, 2.6	5~500	0.999 0	3.0	10.0
12	Bromophos-methyl	20, 40, 100	70.0, 72.2, 72.6	5.3, 4.3, 3.8	2~500	0.999 1	0.5	2.0
13	Heptachlor-exo-epoxid	20, 40, 100		Internal standard				
14	Parathion-ethyl	20, 40, 100	78.1, 75.5, 74.9	7.0, 5.4, 1.9	2~500	0.999 2	1.5	5.0
15	Bromophos-ethyl	20, 40, 100	75.7, 72.9, 75.7	7.3, 2.5, 6.2	1~500	0.999 5	0.3	1.0
16	Prothiofos	20, 40, 100	71.8, 71.5, 79.0	2.0, 4.7, 1.1	1~500	0.999 3	0.5	1.5
17	Iodofenphos	20, 40, 100	73.6, 73.6, 76.9	5.3, 6.1, 1.9	2~500	0.999 4	0.5	2.0
18	Isoxathion	20, 40, 100	74.8, 75.2, 81.0	4.0, 8.5, 8.0	10~500	0.999 8	5.0	15.0
19	Chlorthiophos	20, 40, 100	77.4, 71.4, 76.6	5.6, 3.2, 3.8	2~500	0.999 3	1.0	5.0
20	Cyanofenphos	20, 40, 100	80.9, 78.9, 74.5	5.1, 3.3, 2.8	2~500	0.999 6	1.0	5.0
21	Pyrazophos	20, 40, 100	70.6, 72.7, 75.7	5.5, 3.1, 1.6	1~500	0.999 6	1.0	3.0

the number denoted was the same as that in Table 1(所表示的数字与表1中的数字相同)

## 2.7 实际样品检测

购买青海等地枸杞样品10例,在优化条件下采用本方法检测,结果发现其中2例样品分别检出毒死蜱和丁基嘧啶磷,含量分别为293.6、2.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。阳性样品的MRM图见图3。

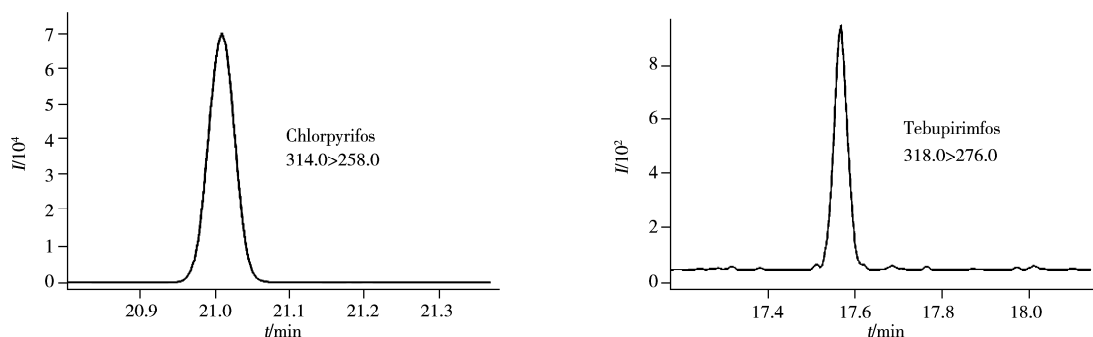


图3 实际样品MRM图

Fig. 3 MRM chromatograms of 2 actual samples

## 3 结论

本文通过优化加速溶剂萃取条件和SPE净化条件,建立了GC-MS/MS测定枸杞中20种有机磷农药残留的分析方法。该方法定量准确、检出限低,适用于枸杞中有机磷农药残留的检测。

## 参考文献:

- [1] Qian D, Zhao Y X, Yang G, Huang L Q. *Molecules*, **2017**, 22(6): 911–961.
- [2] Bondia – Pons I, Savolainen O, Törrönen R, Martinez J A, Poutanen K, Hanhineva K. *Food Res. Int.*, **2014**, 63: 132–138.
- [3] Cheng D, Kong H. *Molecules*, **2011**, 16(3): 2542–2550.
- [4] Amagase H, Farnsworth N R. *Food Res. Int.*, **2011**, 44(7): 1702–1717.
- [5] Bi M C. *The Effect and Mechanism of Zeaxanthin Induces apoptosis and Inhibit Cell Migration, Invasion in Human Uveal melanoma Cells*. Changchun: Jilin University(毕明超. 玉米黄素对人葡萄膜黑色素瘤细胞凋亡和迁移的作用及其机制研究. 长春: 吉林大学), **2016**.
- [6] Jeszka – Skowron M, Zgoła – Grzeskowiak A, Stanisiz E, Waskiewicz A. *Food Chem.*, **2017**, 221: 228–236.
- [7] Fu Y, Yang T, Zhao J, Zhang L, Chen R X, Wu Y L. *Food Chem.*, **2017**, 218: 192–198.
- [8] Ren Y P, Hu Z Q. *J. Ningxia Agr. College*(任月萍, 胡忠庆. 宁夏农学院学报), **2004**, (3): 88–91.
- [9] Liu D J. *Study on Determination of 100 Pesticide Residues in Fructus Lunch by Gas Chromatography – Mass and Three Aromatic Tradition Chinese Medicine Quality Research*. Beijing: Chinese Union Medical University(刘东静. 枸杞药材中100种农药多残留GC – MSn测定方法研究及三种芳香类药材质量研究. 北京: 中国协和医科大学), **2010**.
- [10] Zhou W N. *Agr. Inf. Chin.* (周维娜. 中国农业信息), **2013**, (15): 164.
- [11] Lu L L. *Study on Analysis of Pesticides Multiresidues in Ephedrae and Medlar*. Shihezi: Shihezi University(鲁立良. 麻黄和枸杞中农药多残留分析方法研究. 石河子: 石河子大学), **2007**.
- [12] Wang J, Cao S R, Zhang L, Xu F, Wang G M, Li X L. *J. Instrum. Anal.* (王均, 曹淑瑞, 张雷, 徐芬, 王国民, 李贤良. 分析测试学报), **2013**, 32(11): 1309–1315.
- [13] Cao D J. *J. Chifeng Univ.* (曹殿洁. 赤峰学院学报), **2013**, 29(11): 6–7.
- [14] Zheng Z T, Gong Y, Sun F S, Cui K, Pu X Y, Li F G. *Pesticides*(郑尊涛, 龚勇, 孙丰收, 崔凯, 朴秀英, 李富根. 农药), **2018**, 57(11): 826–828, 839.
- [15] Liang Y X, Wang X J, Jiang R, Wu Y, Niu Y. *Shandong Forestry Sci. Technol.* (梁月香, 王晓菁, 姜瑞, 吴燕, 牛艳. 山东林业科技), **2011**, 41(6): 1–4.
- [16] Li L, Jiang S R, Pan C P, Zhou Z Q, Qian C F, Liu F M. *J. Pestic.* (李莉, 江树人, 潘灿平, 周志强, 钱传范, 刘丰茂. 农药学报), **2006**, (4): 371–374.
- [17] Li L Q. *Analy of Pesticide Multiresidues in Chinese Medicinal Herbs*. Hangzhou: Zhejiang University(李丽青. 中药材中农药多残留分析方法研究. 杭州: 浙江大学), **2005**.
- [18] Zhang T T. *Determination of Multi-pesticide Residues in Dried Fruits and Nuts by UPLC – MS/MS*. Urumqi: Xinjiang University(张婷婷. 新疆干坚果品中农药多残留的前处理和UPLC – MS/MS分析方法的研究. 乌鲁木齐: 新疆大学), **2016**.
- [19] National Standards of the People's Republic of China. GB 23200.10—2016. Food Safety National standard; Determination of 488 Pesticides and Related Chemicals Residues in Mulberry Branch, Honeysuckle, Wolfberry and Lotus Leaf by Gas Chromatography – Mass Spectrometry(中华人民共和国国家标准. GB 23200.10—2016. 食品安全国家标准: 桑枝、金银花、枸杞子和荷叶中488种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱 – 质谱法).
- [20] Yang D F, Liu T F, Fan J, Sun X L, Lu H Q, Qian H. *Env. Sustainable Dev.* (杨代凤, 刘腾飞, 范君, 孙灵湘, 陆皓茜, 钱辉. 环境与可持续发展), **2018**, (6): 219–221.
- [21] Zhang B L, Pang G F, Feng C, Li J X, Wu X Q, Hu X Y, Fan C L. *J. Instrum. Anal.* (张博伦, 庞国芳, 冯春, 李建勋, 吴兴强, 胡雪艳, 范春林. 分析测试学报), **2018**, 37(6): 653–659.

(责任编辑: 周启动)