

# 葱中农药残留检测方法分析

李淑静\*, 王春雷, 杨 凯

聊城市检验检测中心, 山东 聊城

收稿日期: 2022年1月22日; 录用日期: 2022年2月16日; 发布日期: 2022年2月23日

## 摘 要

葱是一种基质复杂的含硫蔬菜, 在农药残留检测中严重干扰测定准确性, 解决基质干扰是测定葱中农药残留的关键。本文从样品前处理方法、仪器分析及试验设计方面对葱中农药残留检验技术进行了分析总结, 样品前处理方法有磷酸酸化法、微波法、提取溶剂选择、凝胶渗透色谱法、固相萃取法、分散固相萃取法, 仪器分析法有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、气相色谱-质谱/质谱法、液相色谱法、液相色谱-串联质谱法, 试验设计有添加内标物质法、基质匹配标准曲线法。本文为今后葱中农药残留分析研究提供参考。

## 关键词

葱, 农药残留检测, 前处理, 仪器分析, 试验设计

# Analysis of Pesticide Residue Detection Method in Scallion

Shujing Li\*, Chunlei Wang, Kai Yang

Liaocheng Inspection and Testing Center, Liaocheng Shandong

Received: Jan. 22<sup>nd</sup>, 2022; accepted: Feb. 16<sup>th</sup>, 2022; published: Feb. 23<sup>rd</sup>, 2022

## Abstract

Scallion is a kind of vegetable with complex matrix containing sulfur, which seriously interferes with the accuracy of pesticide residue detection. Solving matrix interference is the key to determining pesticide residue in scallion. This paper analyzes and summarizes the detection techniques of pesticide residues in scallion from the aspects of sample pretreatment methods, instrument analysis and test design. Sample pretreatment methods include phosphoric acid acidification method, microwave method, extraction solvent selection, gel permeation chromatography, solid phase

\*通讯作者。

extraction method, dispersed solid phase extraction method. Instrumental analysis methods include gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-mass/mass spectrometry, liquid chromatography, liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Experimental design includes adding internal standard substance method and matrix matching standard curve method. This paper provides reference for the analysis of pesticide residues in scallion in the future.

## Keywords

Scallion, Pesticide Residue Detection, Pretreatment, Instrumental Analysis, Experiment Design

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

葱作为一类较为特殊的蔬菜，含有大量的烷基硫代半胱氨酸、亚砷类化合物及其活性酶，在样品制备过程中释放出硫化物，这些硫化物一方面在前处理过程中难以去除；另一方面，由于其相对分子质量与大多数农药接近，色谱分析时易对目标农药造成干扰，是公认的农残分析领域中最难分析的样品[1] [2] [3] [4]。

我国目前还没有制定专门针对葱进行农药残留检测的国家标准，关于葱中农药残留的测定方法大多套用其他方法。这些方法主要适用于基质简单的蔬菜，对基质复杂蔬菜的适用性有待研究。如 GB/T 20769-2006《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留的测定液相色谱 - 串联质谱法》[5]明确适用对象为苹果、橙子、洋白菜、芹菜和西红柿，对其他蔬菜并未作规定。葱在种植过程中，地蛆危害严重，致使菜农大量使用内吸性强、残留高的剧毒或高毒农药，对产品造成严重污染。

本文对国内外葱的农药残留检测技术进行总结和归纳，以期对今后葱中的农残检测提供参考。

## 2. 样品前处理

### 2.1. 磷酸酸化法

磷酸可以钝化葱中的活性酶，从而抑制硫化物的产生，实现降低基质干扰的目的[6] [7]。磷酸法避免了微波消解的影响因素，使农药回收率高且稳定，相比较而言，磷酸法比微波法略优。潘玉香等[8]选择磷酸处理检测有机氯和菊酯类农药，23 种农药的回收率都达到了 80%以上。王祥云[9]等用磷酸处理，检测葱中百菌清和三唑酮，背景干扰基本消除且回收率高。但磷酸是一种黏稠的，不挥发的中强酸，磷酸过多可能造成部分农药分解，还会对仪器带来影响，在 230℃以上会脱水而形成焦磷酸，对气相色谱仪的进样口和毛细管柱产生损伤，并影响进样重复性。

### 2.2. 微波法

由于葱被搅碎的过程中，其细胞中的活性酶会促使硫化物释放，而这些硫化物一旦释放出来就难以除去，严重干扰测定，所以样品必须在搅碎前进行微波热处理，才可以有效地钝化样品中的活性酶，降低因硫化物引起的高本底干扰[10]。姜俊等[11]认为在测定大葱中有机磷农药时，用功率为 800 W 的微波炉于 80%功率下 30 S 就足以去除硫化物的干扰，25 种有机磷加标回收率为 85.2%~119.6%。王建华等[2]

综合考虑了含硫蔬菜中有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的微波处理效果,在 0~50 S 之间,农药的峰高无显著变化,60 S 后峰高减少,说明对不同种类农药微波功率和时间都有很大的影响。微波法相对简单,只能用于未被破坏的样品,对已经捣碎或匀浆的样品不适用。从效果来看,只能减少硫化物对农药的影响,并不能完全消除。同时,使用微波处理,待测物的回收率受样品状态、待测物自身性质、微波消解时间和功率等因素影响较大,特别是检测有机磷和菊酯类农药,在实际工作中不易控制[12]。

### 2.3. 提取溶剂选择

乙腈极性极强,能溶解多种物质,干扰物质较少。大部分农药在 pH 4~5 之间具有良好的稳定性,因此在提取溶液中加入适量冰醋酸、醋酸钠形成缓冲盐,可以有助于提高农药的稳定性,并且可以通过盐析较易与水形成分层,进而提高农药的提取效率[13]。

### 2.4. 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)因其简便、快捷、优良的耐用性在农药残留分析中有着广泛的应用。高美佳等[14]采用乙腈提取、凝胶渗透色谱与 Carb/NH<sub>2</sub> 柱净化,建立了葱中敌敌畏等 41 种农残的检测方法。

### 2.5. 固相萃取法

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是农药残留分析中常用的样品净化方法,它利用固相填料对目标物的吸附作用,使目标物与基质及干扰物分离,达到除杂净化的目的。常用的固相萃取柱有石墨化炭黑柱(graphitized carbon blacks, GCB)、Oasis-MCX 柱、HLB 柱、C<sub>18</sub> 柱、硅胶柱、Carb/NH<sub>2</sub> 柱,也可将两种柱串联使用。梅文泉等[15]采用氟罗里硅土固相萃取小柱净化,然后用气相色谱-质谱联用法对葱中的 12 种农药进行定量分析,结果表明,采用氟罗里硅土固相萃取小柱净化,能有效去除葱姜蒜样品中的色素、油脂等杂质,净化后得到的样液清亮、透明。12 种农药在 0.005~0.22 mg/kg 添加水平下的回收率为 81.0%~120%,相对标准偏差为 2.33%~16.2%,12 种农药检出限为 0.003~0.05 mg/kg。钱家亮等[16]用 PSA/SAX 复合柱对大葱乙腈提取液进行净化,采用气相色谱-负离子离子源/质谱法(GC-NCI/MS)的选择离子监测方式对 28 种农药进行分析,在 0.01~0.1 mg/kg 添加水平,平均回收率为 71.6%~116.8% [17]。

### 2.6. 分散固相萃取法

分散固相萃取技术(dispersive solid phase extracion, DSPE)是在基质固相分散基础上发展起来的一种新的样品前处理净化技术,它具有两种形式,一种是将固体吸附剂直接加入到样品中,固体吸附剂和样品充分接触,吸附其中的杂质。另一种是将固体吸附剂加入到提取液中,吸附提取液中的共提杂质而达到净化的目的。后者由于固相萃取剂在提取溶剂中,比前者接触更充分,净化效果更好,在农药残留分析中得到广泛应用,尤其是典型的 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)方法具有高质量、快速、简便、污染小、价格低廉等特点,近年来在农药多残留分析的前处理方面得到了广泛应用[18] [19] [20]。苏建峰等[21]建立了葱中 66 种有机磷农药多残留的快速分析方法,样品提取液经 Carb、C<sub>18</sub> 和 PSA 粉末分散固相萃取后,采用 UPLC-MS/MS 进行分析,在 0.01~0.1 mg/kg 添加水平下,方法回收率为 52%~117%,其中回收率在 70%~110%之间的占 92%,相对标准偏差为 4.7%~16.9%。黄宝勇等[22]使用分散固相萃取方法对蔬菜中农药多残留分析进行前处理,对近 60 种农药进行定性定量分析。

## 3. 仪器分析

样品通过前处理虽然一定程度上降低了干扰,但由于严苛的条件,操作不当会影响部分农药的提取,

甚至造成部分农药的降解。随着色谱技术的发展,液相色谱、气相色谱以及色谱-串联质谱的应用越来越多。

### 3.1. 气相色谱法

气相色谱法具有分离效率高、分析速度快、选择性优越、检测灵敏度很高、定性较准确等优点,已成为农药残留分析中最常用也是最主要的方法,适合检测气体、易挥发或易气化而又不分解的液体样品。葱中农药残留的检测通常采用气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)和火焰光度检测器(GC-FPD)。杨小红等建立了 GC-ECD 江永香姜中有机氯农药残留的分析方法,有机氯农药的检出限 0.028~0.500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,加标回收率 96.4%~100.2%,相对标准偏差 1.3%~3.5%,回收率在 96.4%~100.2%。该方法具有溶剂使用量少、回收率高、净化效果好、操作简单、快速、准确等特点[23]。Ueno 等[24]检测大葱中有机磷农药时,选用 FPD 检测器有效去除了复杂基质的干扰。

### 3.2. 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)是利用气相色谱对混合物的高分离能力和质谱对纯物质的准确鉴定能力而发展的一种技术,有灵敏度高、准确度强的特点,是最常见的农残检测分析设备之一[25]。气相色谱-电轰击电离离子源/质谱法(GC-EI/MS)是目前蔬菜中农药多残留的常用检测方法,但此方法在分析复杂成分样品时易受基质的影响,导致分析过程中存在干扰或者灵敏度较低,使部分农药的检测限难以满足国内外限量要求。而负化学电离源(NCI)是化学电离的一种,属于反应质谱的范畴,它通过高纯甲烷反应气的引入,使离子在源内通过离子之间的反应产生大量的负离子碎片,这种反应本身只对电负性较强的有机物发生作用。与传统的 GC-EI/MS 相比,GC-NCI/MS 在检测含有电负性基团的化合物时具有极高的选择性、极强的抗干扰能力及高灵敏度的特点,使得该技术在复杂基质背景下仍能完成目标物的准确定量,目前应用已日趋广泛[26] [27] [28]。刘瑜等[29]采用气相色谱-串联质谱法建立了葱中甲胺磷等 120 种农药同时检测的方法。

### 3.3. 气相色谱-质谱/质谱法

串联质谱法在单质谱的基础上,增加碰撞池,选择某一个或几个碎片离子作为母离子,设定适宜的碰撞能量,产生二级离子,据此进行定性和定量分析。经过二级碰撞的碎片信息更加充分,定性更加可靠,二次碰撞之前已经对离子碎片进行过选择,故定量背降低,干扰基本排除,灵敏度大幅提高[30]。高尧华等[31]采用气相色谱/串联三重四级杆质谱法检测葱中甲胺磷等 25 种有机磷农药残留,采用 MRM 模式中最佳碰撞能量和选择离子,方法选择性好、灵敏度高,降低了检出限,有效地提高了检测的准确度。

### 3.4. 液相色谱法

液相色谱技术复兴弥补了气相色谱检测范围的不足,对难挥发、难气化、热不稳定、强极性、大分子化合物的检测上,液相色谱法显示出了突出的优势。例如 NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》[32]中氨基甲酸酯类农药、GB 23200.19-2016《食品安全国家标准水果和蔬菜中阿维菌素残留量的测定液相色谱法》[33]中阿维菌素的测定均采用液相色谱法。

### 3.5. 液相色谱-串联质谱法

色谱串联质谱中液相色谱-串联质谱的应用更为广泛,发布的标准也较多,如 GB/T20769-2008 规定了水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定的液相色谱串联质谱法。刘永强等[34]建立了超高



效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱快速筛查葱中 44 种农药残留的方法。该法仅采集一次数据,并通过谱库检索,可同时完成目标物的定性筛查和确证,并能对确证的化合物进行准确定量,有效地提升了农药多残留筛查的检测效率。

## 4. 试验设计

### 4.1. 添加内标物质法

内标物可以在测定敏感化合物的过程中抵消一部分质谱离子化的基质效应,这有助于消除样品前处理过程中产生的差异。陈健航等[13]采用三苯基磷酸酯作为内标物克服 GC/MS 基质效应,建立了葱中 28 种农药多残留的气相色谱-质谱分析方法,28 种化合物的相关系数均高于 0.995,检出限为 0.1~20.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。需要注意的是,该技术的应用需要确保和待测物相近的物理化学性质和出峰时间,不妨碍其他待测物测定。同时,同位素内标面临很大的购置难度,且存在极性差异,可能面临同类物的同位素内标无法有效消除基质效应的现象,导致检测结果不够客观、可靠[35]。

### 4.2. 基质匹配标准曲线法

基质指的是样品中除分析物以外的组分,常常对分析物的分析过程有显著的干扰,并影响分析结果的准确性,这些影响和干扰被称为基质效应[36]。葱的基质成分复杂,基质效应可能会造成检测结果的假阳性和定量的不准确。在 GC-MS/MS 检测中,大部分农药表现出明显的基质增强效应,在 UPLC-MS/MS 检测中绝大部分农药表现出基质抑制效应。补偿基质效应最有效的方法是基质匹配标准溶液法[37]。在实际检测工作中,需筛选出对应的空白样品基质,必然大幅增加检测工作量,检测人员面临过高的工作负担和压力。同时,有的基质曲线不同浓度标准物质基质干扰差异较大,线性相关性和可操作性不强。

## 5. 结语

简便、低成本、友好的分散固相萃取和固相微萃取法是发展趋势之一,串联质谱技术以其定性可靠、定量准确、分离能力强、灵敏度高,能检测痕量水平的残留而成为葱中农残的首选分析方法。新的分离材料、分离技术、多手段联用在复杂基质样品检测中有着举足轻重的作用,也是检测工作中亟待解决的问题之一。

## 参考文献

- [1] 肖珊珊,董振霖,代弟,庞艳华,徐静,李军.等.辛辣食物中农药残留检测方法研究-第 1 部分:研究进展[J].食品安全质量检测学报,2016,7(11):4542-4549.
- [2] 王建华,张艺兵,汤志旭,刘心同.微波处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多类农药残留[J].分析测试学报,2005,24(1):100-102.
- [3] 佟玲,李重九.含硫蔬菜中 50 种农药多残留的气相色谱-串联质谱检测技术研究[J].分析测试学报,2008,27(9):930-935.
- [4] 罗俊霞,符建伟,崔洁,段鹿梅,李晓臣,赵建波.不同的微波处理时间对蒜薹中 9 种含氯农药残留测定的影响[J].陕西农业科学,2008,54(5):21-23+26.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 20769-2006 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [6] 王璐,罗铭,贺泽英,彭祎,刘潇威.液相色谱-串联质谱法测定大蒜中 40 种农药残留[J].理化检验-化学分册,2015,51(12):1702-1707.
- [7] 于猛,王敬,段文仲,艾连峰,马育松,李玮.GC-NCI/MS 法测定含硫蔬菜中 86 种农药残留[J].食品工业,2016,37(9):246-252.
- [8] 潘玉香,董静,朱莉萍,孙军,张靖.磷酸处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多种有机氯及拟除虫菊酯类农药

- 残留[J]. 分析科学学报, 2007, 23(5): 575-578.
- [9] 王祥云, 章虎, 何红梅, 钱鸣蓉, 李锐, 吴俐勤. 气相色谱法测定葱中百菌清和三唑酮残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(8): 919-921.
- [10] 纪淑娟, 刘长江, 佐藤元昭, 李冬秀, 李俊奇. 用气-质联用技术检测葱、蒜、韭菜中多种农药残留量时试样预处理方法[J]. 理化检验-化学分册, 2006(11): 914-917.
- [11] 姜俊, 李安, 李海燕, 佟克兴, 周丽丽, 周慧敏, 等. 大葱中 25 种有机磷农药多残留的微波净化-气相色谱测定[J]. 色谱, 2007, 25(3): 395-398.
- [12] 陈健航, 叶瑜霏, 程雪梅, 李亮, 吴春梅. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测葱、韭菜和姜中多种农药残留[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 341-349.
- [13] 夏鸣, 蒋施, 徐宜宏. GC-MS/MS 同时检测圆葱、辣根中 122 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6): 94-99+122.
- [14] 高美佳, 李晔, 蔡亦军, 石嵘. 气相色谱-质谱法测定葱中的 41 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(5): 631-635.
- [15] 梅文泉, 陈兴连, 汪禄祥, 邵金良, 耿慧春, 王丽. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定葱姜蒜中 12 种农药残留量[J]. 西南农业学报, 2016, 29(9): 2138-2143.
- [16] 钱家亮, 孔菲. 气相色谱-负化学离子源质谱法分析大葱中 28 种农药残留[J]. 福建分析测试, 2011, 20(3): 44-48.
- [17] 钱鸣蓉, 章虎, 吴俐勤, 陈志民, 王祥云. 高效液相色谱-串联质谱法测定葱中 5 种双酰胺农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(9): 854-858.
- [18] 石杰, 龚伟, 程玉山, 刘惠民, 蔡君兰. 基质固相分散技术在农药残留分析中的应用[J]. 化学通报(印刷版), 2007, 70(6): 467-470.
- [19] 赵祥梅, 董英, 王和生. QuEChERS 法在农产品农药残留物检测中的应用研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(5): 952-954.
- [20] 王亮. 基质固相分散萃取测定蔬菜中多种农药残留[J]. 温州农业科技, 2007(4):27-29.
- [21] 苏建峰, 赵建晖, 熊刚, 陈燕雯, 陈劲星, 刘建军. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱中的 66 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1094-1099.
- [22] 黄宝勇, 潘灿平, 王一茹, 曹喆, 张微, 李文明, 等. 气质联机分析蔬菜中农药多残留及基质效应的补偿[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(2): 227-232.
- [23] 杨小红, 任红英, 谭小林, 谭德明. GC-ECD 测定江永香姜中有机氯农药残留[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(34): 69-71+108.
- [24] Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. and Nakazawa, H. (2003) Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Onion and Welsh Onion by Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detector. *Journal of Pesticide Science*, 28, 422-428. <https://doi.org/10.1584/jpestics.28.422>
- [25] 丁文波. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱净化-气相色谱-质谱法测定辣椒粉中 38 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(11): 1292-1298.
- [26] 沈伟健, 林宏, 赵增运, 丁涛, 徐锦忠, 沈崇钰. 固相分散萃取与气相色谱-负化学离子源质谱联用法测定食品中三唑醇的残留量[J]. 色谱, 2008, 26(4): 515-518.
- [27] 董静, 潘玉香, 秦亚萍, 吕建霞, 余琼卫. 程序升温大体积进样气相色谱-负化学离子源质谱法测定白菜和苹果中 103 种农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(7): 654-663.
- [28] 吕冰, 朱盼, 李荷丽, 杜晓林, 赵云峰, 苗虹. QuEChERS-气相色谱-质谱法测定土豆中 109 种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(3): 238-244.
- [29] 刘瑜, 蒋施, 徐宜宏, 赵颖, 金雁, 李晓东, 等. 气相色谱-串联质谱法测定葱、姜、蒜中 120 种农药残留量[J]. 化学通报, 2012, 75(12): 1132-1139.
- [30] 田相旭. 微波加热-气相色谱串联质谱法检测葱蒜类蔬菜中农药多残留技术研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [31] 高尧华, 滕爽, 周婷婷, 宋卫得, 刘冰. 气相色谱/串联三重四级杆质谱法测定辛辣食品中 25 种有机磷农药残留[J]. 化学试剂, 2017, 39(10): 1083-1087.
- [32] 中华人民共和国农业部. NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.

- 
- [33] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 23200.19-2016. 食品安全国家标准 水果和蔬菜中阿维菌素残留量的测定液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [34] 刘永强, 刘胜, 许文娟, 田国宁, 张金玲. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查姜和葱中 44 种农药残留[J]. 色谱, 2017, 35(9): 941-948.
- [35] 史君, 吕永恒. 如何消除食品质谱分析的基质效应[J]. 食安科普, 2022(1): 54-55.
- [36] 林静, 张顺, 蔡挺, 曹慧, 刘鹏, 荀凯, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱技术同时测定大蒜中 10 种农药残留[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(1): 159-166.
- [37] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, 26(1): 98-104.